Aus dem Institut für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen der Verbundfestigkeit zwischen experimentellen Metall-Kunststoff-Verbundsystemen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité– Universitätsmedizin Berlin

von

Amina-Roxane Fielitz

aus Berlin

Gutachter: 1. Priv.-Doz. Dr. R. Strietzel

2. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. W.-D. Müller

3. Prof. Dr. M. Gente

Datum der Promotion: 20.11.2009

Meinen Eltern und meinem Sohn Joos Milan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	6
2	Schrifttum	7
2.1	Historische Entwicklung von Verblendungen in der Zahnmedizin	7
2.2	Verbundsysteme auf der Basis von Silanhaftvermittlern	10
2.2.1	Das Abstrahlen	11
2.2.2	Das Silicoater-Verfahren	12
2.2.3	Das Silicoater-MD-Verfahren	13
2.2.4	Das Rocatec-Verfahren	14
2.3	Verbundsysteme auf der Basis von Adhäsion	15
2.3.1	Das SR-Isosit-Spectra-Link-Verfahren	15
2.3.2	Das Sebond-MKV-Verfahren	16
2.3.3	Das 4-Meta-Verfahren	16
2.4	Kombinierte Verbundsysteme	17
2.5	Alterungs- und Ermüdungserscheinungen der Kunststoffe und des Kunststoff-Metall-Verbundes	17
2.6	Legierungen	19
2.6.1	Einteilung der Legierungen	19
2.6.2	Die Kobalt-Chrom-Legierung	20
2.6.3	Die Zusammensetzung der Kobalt-Chrom-Legierung	20
2.6.4	Allergenität von Cobalt-Chrom-Legierungen	22
2.6.5	Verbund zwischen Cobalt-Chrom-Legierung und Kunststoff	23
2.7	Prüfmethoden für Verbundsysteme	24
2.7.1	Voraussetzungen der Prüfverfahren	24
2.7.2	Prüfnormen	24
2.7.3	Prüfmethoden	25
2.7.3.1	Biegeversuch nach SCWICKERATH	25
2.7.3.2	Scherversuch nach SCHMITZ und SCHULMEYER	26
2.7.3.3	Biege-Druckversuch nach VOSS	27
2.7.3.4	Andere Verfahren	27

2.7.4 Wertung der Prüfmethoden 28

3 Material und Methoden 29
3.1 Material 29
3.1.1 Metall, Kunststoff, Haftvermittler, Opaker, Silane 29
3.1.2 Herstellung der Prüfkörper 30
3.1.3 Konditionierung der Prüfkörper 31
3.1.4 Herstellung der Prüfkörper nach dem Silicoater-MD-Verfahren 31
3.1.5 Herstellung der Prüfkörper nach dem VITA ZETA-Verfahren..... 32
3.2 Prüfbedingungen 33
3.3 Verwendete Prüfvorrichtung 34
3.4 Statistische Methoden 35

4 Ergebnisse 38
4.1 Vorversuch für Silicoater-MD-Verfahren 38
4.2 Hauptversuch 39
4.2.1 Ergebnisse nach Trockenlagerung 40
4.2.2 Lagerung in destilliertem Wasser 43
4.2.3 Lagerung in 50 %igem Ethanol 46
4.2.4 Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung 51
4.2.5 Kochen 54
4.2.6 Temperaturwechsel-Belastung 57
4.3 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Verbundfestigkeiten beider Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen …. 61
4.3.1 Vorbemerkung zur Zeitreihenanalyse …… 61
4.3.2 Zeitreihen und deren Auswertung …….. 63
4.3.3 Kurzer Vergleich des Silicoater-MD-Verfahrens mit dem VITA ZETA-Verfahren anhand von Abbildung 23……. 64

5 Diskussion 66
5.1 Fragestellung 66
5.2 Diskussion der Messfehler 66
5.2.1 Prüfkörperherstellung 66

5.2.2 Haftvermittlung (Konditionierung) 68
5.2.3 Verblendung 69
5.2.4 Prüfverfahren 71
5.2.5 Eignung der Messmethode 71
5.3 Diskussion der Messwerte 72
5.3.1 Trockenlagerung 72
5.3.2 Lagerung in destilliertem Wasser 73
5.3.3 Lagerung in 50 %igem Alkohol 74
5.3.4 Lagerung in Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung 74
5.3.5 Kochen 75
5.3.6 Temperaturwechsel-Versuch 76
5.3.7 Vergleich der Einflüsse der Lagerungsbedingungen 77
5.4 Klinische Bedeutung…….. 79

6 Zusammenfassung……. 80

7 Summary…… 82

8 Literaturverzeichnis 84

1 Einleitung und Fragestellung

In der Zahnmedizin sind heute Metall-Kunststoff-Verbundsysteme nicht mehr wegzudenken. Sie werden in der Prothetik für Kronen und Brücken-Restaurationen in Form von Verblendungen verwendet oder z. B. zur adhäsiven Befestigung von Klebebrücken an den Zahnhartsubstanzen. Die Kunststoffverblendung hat gegenüber Keramikverblendungen den Vorteil, dass sie jederzeit, auch im Mund, reparabel und sehr viel leichter zu verarbeiten ist. Außerdem ist sie günstig polierbar und auch im Mund nachpolierbar. Ein entscheidender Vorteil für den Patienten ist die Kostenreduktion von Kunststoffverblendungen gegenüber Keramikverblendungen. Dies gilt auch für die verwendete Legierung.
Dem Vorurteil, Kunststoffe verfärbten sich schneller als Keramik, kann durch einer guten Mundhygiene entgegen gewirkt werden. Keramik hat den Vorteil, dass sie die Gerüstfarbe stärker abdeckt als Kunststoffverblendungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der vergleichenden Untersuchung eines Metall-Kunststoff-Systems, wobei zwei verschiedene Haftmechanismen eingesetzt werden. Zur Anwendung gelangt einerseits das Silicoater-MD-Verfahren, bei welchem der Verbund der Materialien über eine Silanschicht erreicht wird, sowie andererseits das von der Firma Vita seit dem Jahr 1993 bereitgestellte Zeta HCL Bond, bei dem es sich um einen Opaker handelt, in dem der Haftvermittler bereits integriert ist.
Die Prüfkörper wurden verschiedenen Lagerungsbedingungen unterzogen, welche eine klinisch-realistische orale Situation widerspiegeln sollten, um festzustellen, ob man von einem dauerhaften Verbund ausgehen kann. Als Messparameter zur Beurteilung dieses Verbundes wird die Haftfestigkeit bzw. die Scherspannung eines Kunststoffzylinders auf ein Plättchen aus Cobalt-Chrom-Legierung mittels eines Abscherversuchs gemessen. Anschließend wurden unter einer Stereolupe der jeweilige Prüfkörper bzw. die Verbundflächen betrachtet und es wurden Bruchbilder aufgenommen. Diese sollten es gegebenenfalls ermöglichen zu erkennen, welche Probe an welcher Stelle gerissen war. Daran schloss sich eine Flächenauswertung der freiliegenden Metalloberfläche an.
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, herauszufinden, welchem der beiden Verbundverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus Zeta HLC Bond) in Abhängigkeit verschiedener Lagerungsbedingungen der Vorzug zu geben ist.

2 Schrifttum

2.1 Historische Entwicklung von Verblendungen in der Zahnmedizin

Die Aufgabe des Zahnarztes ist es häufig, verloren gegangene Zähne zu ersetzen. Dies geschieht in Form von Brücken und Prothesen sowie durch Stift-Stumpfaufbauten und Kronen.
In der Renaissance löste man das Problem mittels Goldschmiedekunst und zur Verblendung wurde entweder die Emailliertechnick eingesetzt [18] oder man verwendete Elfenbeinschnitzwerk [71,72].
Heute ist naheliegenderweise der Anspruch an die Qualität von Zahnersatz erheblich höher. Der Patient strebt eine möglichst weitgehende Funktionstüchtigkeit und biologische Verträglichkeit sowie eine gute farbliche Abstimmung des Zahnersatzes mit dem Restgebiss an. Der Patient muss auch ästhetisch zufrieden gestellt werden. Zur Verblendung des Zahnersatzes boten sich drei Möglichkeiten an:

1) vestibuläre Zahnflächen bleiben durch Fensterung der Metallkrone erhalten, so dass im sichtbaren Bereich die Zahnhartsubstanz zu sehen ist.
2) Verblendung der metallischen Hülsenkronen mit zahnfarbenem Material.
3) Substitution zahnärztlicher Legierungen durch gleich stark belastbare, nichtmetallische, zahnfarbene Materialien.

Ab den 1940iger bis in 1960iger Jahre hinein spielte die kunststoffverblendete Krone eine Rolle beim Zahnersatz. Diese wurde jedoch nur als brauchbare, aber nicht als optimale Lösung eingestuft.
Bereits in den 1930iger Jahren gelang die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters (MMA) zu Polymethacrylsäuremethylester (PMMA). Diese Methode war die Grundlage eines Patentes der Fa. Kulzer & Co im Jahre 1936, welches als Paladon-Verfahren bekannt wurde. Durch die Verarbeitung von PMMA-Kunststoffen gelang die Verbindung zur Prothetik in der Zahnmedizin. Der Vorteil des PMMA waren Transparenz, Porenfreiheit, Gewebeverträglichkeit, Formbeständigkeit, chemische Resistenz und gute Polierbarkeit.
1940 wurde das Palapont entwickelt, so dass der Kunststoff auch zahnfarben gemacht werden konnte. 1943 entwickelte man das Rapid-Palapont als einen Autopolymerisationskunststoff. Mit dem im Jahre 1949 erfundenen Palavit begann die

Entwicklung zahnfarbener Füllungswerkstoffe, wodurch nun auch ein Reparaturmaterial für den Mundbereich zur Verfügung stand [25]. Bereits STRACK [90] entdeckte jedoch, dass es an der Grenzzone zwischen Kunststoff und Metall zu einer Spaltbildung kam.
Während der Entwicklungsphase der Verblendkrone in den 1970iger Jahren kam es zur Entwicklung der Aufbrennkeramik mit sehr günstigen Ergebnissen bei der Verbundgüte.
Die Bandhülsenkronen-Gerüste wurden von Gusskronen abgelöst, die von JESENSKY [31] bereits als stufenlose Krone mit Perforation und aufgelötetem Rahmen zur Kunststoffretention ausgeführt wurden, gefolgt von der Greifswälder Facettenkrone [88], die den Übergang zur verblendeten Gusskrone aus Blech-Guss-Hybride darstellte. SENDTNER [83] beeinflusste die Entwicklung, in dem er aus einer konfektionierten Stahlkrone vestibulär eine zervikal gestielte Zunge herausschnitt, diese dreiteilte und umbog, darunter Retentionslöcher anbrachte und die Seitenbahnen auf-bördelte. Der Nachteil seines Vorgehens war, dass der Kunststoff nun direkt dem Zahn auflag und somit die Haftfähigkeit und die Belastbarkeit schlechter waren als bei der Metallkrone [83].
Die Facettenkrone wurde von MATHÉ [52] fortentwickelt. Der Kunststoff wurde zwischen Stumpfkappe und Rückenschale eingeschlossen und durch ein bis zur Schneidkante hochgeführtes Metallgerüst gegen Belastung geschützt. Vestibulär wurde eine Stufe präpariert, um Platz für den Kunststoff zu schaffen. Es gab allerdings Schwierigkeiten mit der Abdeckung des Gerüstes. Nach ungünstigen Erfahrungen mit Abdecklacken empfahl MATHÉ [52] Zink-Phosphat-Zementpulver zu gleichen Teilen mit Kunststoffpulver zu mischen und mit Zementflüssigkeit einzurühren. In der Gebrauchsperiode des Zahnersatzes zeigten sich aber Randverfärbungen, die auf den sich bildenden Mikrospalt zwischen Kunststoff und Metall zurückzuführen waren. Es entwickelte sich eine Vielzahl von Verblendkronen, welche Modifikationen der von MATHÉ vorgeschlagenen Technik waren.
Erst SINGER [85] beendete diese Modifikationen in Europa durch die Entwicklung der Facettenkrone nach US-amerikanischer Standardmethode. Die Krone wies zusätzlich Retentionen in Form der Uhrglasfassung und 0,2 mm starken Feingolddrähten auf. Diese Entwicklung setzte sich fort und weitere Retentionshilfen entstanden. Man arbeitete mit Zapfen, Rillen, Unterschnitten, Haken, retentiven Räumen, Schlaufen, Netze, Geflechte und Retentionsperlen, wobei sich die letztgenannten wegen einfacher Applikation und günstigem Masse-Oberfläche-Verhältnis durchgesetzt haben. MARXKORS erkannte außerdem, dass ein Abschleifen der oberen Perlenhälfte nach

dem Guss dazu führt, dass die Schrumpfungstendenz des Kunststoffes zum Metall hin verstärkt wird [53,54].

ROSSBACH [74] sowie PETSCHAUER [68] stellten fest, dass es Nachteile bei opakerbeschichteten Retentionsperlen gab, denn deren Haftkraft nahm ab. Weitere Nachteile der Retentionshilfen waren ihr größerer Platzbedarf und eine ästhetisch inhomogene Farbgestaltung. ROSSBACH [73] stellte bereits fest, dass Kunststofffacetten, die mit Hilfe von Retentionsperlen verankert wurden, den mit Golddrähten verankerten Facetten überlegen waren.

Beim Vergleich der Haftfestigkeit von Retentionsperlen verschiedener Größe und Anordnung erkannte NICHOLLS, dass kleine Perlen mit einem Durchmesser von 266,9 µm die besten Ergebnisse erzielten [66,67]. Daraufhin versuchte man aus großen Retentionen Mikroretentionen zu machen und mit Kavernen sowie Rillen zu arbeiten. Dies wurde mittels chemischem bzw. elektrolytischem Ätzen oder Abstrahlen möglich [3,4,24,27,28,29,42,43,56,94,102]. Auf diese Weise wurden Lakunensysteme geschaffen, die zur mechanischen Retention herangezogen werden konnten.

Die Arbeitsgruppe um TANAKA beschäftigte sich ab dem Jahre 1979 mit elektrokorosiven Verfahren zur Retention von Verblendmaterial [92,93]. Durch elektrolytisches oder chemisches Ätzen der Metalloberfläche konnten aber auch andere Autoren mikrochemisch erzeugte Lakunensysteme, die retentiv wirksam sind, mikroskopisch nachweisen [42,69,79,94]. Ein weiteres mikroretentives Verbundsystem wurde von BENZER [5] eingeführt. Es handelte sich um die Herstellung von Negativretentionen auf der Metalloberfläche mit Hilfe sogenannter Waschkristalle (bonding traps), die zur Kavernenbildung mit einem Durchmesser von 0,2 mm in der Kronenwandung führten.

Trotz einer Fortentwicklung der mechanischen Retentionen konnten aber Polymerisationsschrumpfung, Abkühlungsschrumpfung, thermische Ausdehnung und Quellung wegen Wasseraufnahme nicht verhindert werden. Die Folge war, dass sich in den Spalträumen Fremdstoffe wie Mikroorganismen oder Speisereste über einen Pumpeffekt einlagern konnten und es auf diese Weise zu Randverfärbungen und Spaltkorrosion kam.

SCHWICKERATH [79] definierte Kriterien für die Verbundgüte: Annäherung der Ausdehnungskoeffizienten des Kunststoffes an den Koeffizienten der verwendeten Legierung, Vergrößerung der Oberfläche durch Schaffung von Rautiefen oder Zusatzretentionen, Aufhebung der Polymerisationsschrumpfung des Kunststoffes,

Nutzung von Haftvermittlern, Säuberung der Metalloberfläche sowie Fernhalten von Feuchtigkeit. Diese Bedingungen führten zur Entwicklung chemischer Haftvermittler. Adhäsive Kräfte sollten einen spaltfreien Verbund ermöglichen. Man verwendete zunächst Kleber auf der Basis von Epoxidharz, Cyanoacrylat, Polyurethan oder Bis-GMA. Allerdings stellte sich schnell heraus, dass diese Kleber im Mundmilieu versagten [26,39,40,48,49,50,68]. In den 1980iger Jahren wurde dann von der Arbeitsgruppen um MUSIL [59,61,62,64,96,97] ein neues Verfahren vorgestellt. Durch eine spezielle Konditionierung der Metalloberfläche sollten Reaktionsbindungen geschaffen werden, die chemisch eine stabile Bindung eingehen, um auf diese Weise eine stabile und wasser-resistente Verbindung zwischen dem Kunststoff und der Legierung zu schaffen.
LINDEMANN [40] teilte die verschiedenen neuen Verbundmöglichkeiten nach der Art der chemischen Bindung in drei Gruppen ein: Verbundsysteme auf der Basis von Silanhaftvermittlern, Verbundsysteme auf der Basis von Haftkunststoffen und kombinierte Verbundsysteme.

2.2 Verbundsysteme auf der Basis von Silanhaftvermittlern

Silane nehmen als substituierte Silizium-Kohlenwasserstoffe eine Mittelstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen ein.
Verbundsysteme, die mit Hilfe einer Silanhaftschicht eine chemische Bindung zwischen Metall und Kunststoff eingehen, sind z. B. das Silicoater-Verfahren, das Silicoater-MD-Verfahren (eine Weiterentwicklung der von der Fa. Heraeus Kulzer entwickelten Silicoater-Verfahrens) und das Rocatec-Verfahren (Fa. Espe) [40,63]. Bei diesen Verfahren kann die Silan-Schicht einen randspaltfreien Verbund im feuchten Mundmilieu herstellen. Dies konnte auch rasterelektronen-mikroskopisch bei Feuchtlagerung oder längerer Tragedauer nachgewiesen werden.
Eine wichtige Voraussetzung bei den oben genannten Verbundsystemen und anderen Verblendsystemen ist das Abstrahlen der Metalloberfläche mit Korund.

2.2.1 Das Abstrahlen

Das Abstrahlen der Metalloberfläche ermöglicht eine mechanische Reinigung von Fett- oder Zunderschichten auf der Legierungsoberfläche. Außerdem entsteht eine Oberflächenvergrößerung, die Herstellung von Mikroretentionen, durch Aufrauhung sowie eine chemische Aktivierung der Oberflächen, was deren Benetzbarkeit erhöht.
Das am häufigsten eingesetzte Strahlmittel ist Korund (α-Al_2O_3) - ein modifiziertes Aluminiumoxid in verschiedenen Korngrößen. Die Geschwindigkeit, mit der die Partikel auf die Oberfläche der Legierung treten, beträgt je nach Strahldruck ca. 130 m/s und ist bis zu einem Abstand von 10 cm von der Düse konstant. Die Effektivität des Strahlens ist abhängig von Abstand und Winkel der Strahldüse zum Objekt und von der eingesetzten Korngröße, die die Rautiefe beeinflusst. Beim Aufschlag eines Strahlkorns auf die Metalloberfläche wird Energie gemäß folgender Formel umgewandelt:

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{KD} + E_{MD}$$

mit:
E_{ges} = Gesamtenergie
E_{kin} = Energie des reflektierten Kornes
E_{KD} = Deformations- und Schmelzenergie des Korns
E_{MD} = Deformations- und Schmelzenergie der Metalloberfläche

Die kinetische Energie des auftreffenden Strahlkornes wird in die Deformations- und Schmelzenergie umgewandelt, so dass es im Festkörper zu einer Gefügestörung und an der Aufschlagstelle zu einem lokalen Schmelzprozess kommt, der letztendlich für eine nachweisbare Krateraufwölbung und für eine plastische Verformung der Oberfläche verantwortlich ist. Der Schmelzprozess gilt aber auch für das Korn und somit für beide Reaktionspartner. Bei "weichen" Legierungen (z. B. Silber-Palladium-Legierungen) ist die Schmelzzone größer als bei "harten" Nichtedelmetall-Legierungen (z. B. Cobalt-Chrom-Legierungen). Die Temperaturen, die im Aufschlagsbereich entstehen, können mehrere 1000 ^{o}C betragen [99].
TILLER et al. [98] stellten rasterelektronenmikroskopisch fest, dass Aluminiumoxid in die Metalloberfläche eingeschmolzen und auch mechanisch eingeklemmt wird. Das bedeutet, dass Korundkörner auf der Legierungsoberfläche fest verbleiben. Der nachweisbare Sauerstoffgehalt in der Oberfläche liegt relativ zum Aluminiumanteil im stöchiometrischen Verhältnis des Aluminiumoxids vor.

Die gesamten Veränderungen der Oberfläche, die durch das Auftreffen des Strahlkorns im Aufschlagbereich ausgelöst werden (z. B. Reinigung, Entmischungserscheinungen und Gefügestörung der Legierung, Einlagerung von Korund an der Oberfläche), führt zu einer Zunahme der Oberflächenenergie und somit zu einer Erhöhung der Benetzbarkeit. Um diese positive Eigenschaft für die nachfolgende Beschichtung verwenden zu können, muss mit der Weiterverarbeitung sofort begonnen werden, da die Benetzbarkeit nach längerer Lagerdauer wieder abnimmt [62,63,99].

2.2.2 Das Silicoater-Verfahren

Das Silicoater-Verfahren wurde von MUSIL und TILLER [61] entwickelt und von der Firma Heraeus Kulzer eingeführt. Mit Hilfe der Oberflächensilikatisierung entstand ein Verbundprinzip in Form einer glasartigen, dünnen Zwischenschicht, die einen dauerhaften und feuchtigkeitsstabilen Verbund zwischen Kunststoff und Metall gewährleistet [61,96].

Abbildung 1a

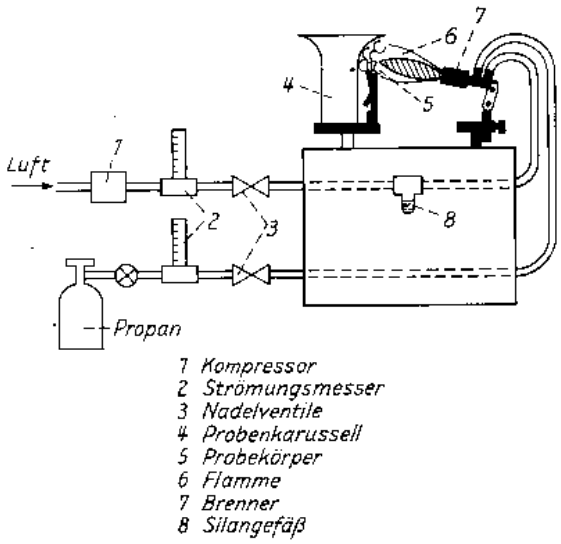

Abbildung 1b

Abbildung 1: Abbildung 1a zeigt das Silicoater-Gerät® der Firma Kulzer. Abbildung 1b ist die schematische Darstellung der Wirkungsweise des Silicoater-Gerätes®. Beide Abbildungen sind dem Buch Musil R, Tiller H J [63], S. 50 entnommen.

Die Pyrolyse der in die Flamme gesprühten Silane führt zum Aufbringen einer 100 nm dicken Silikatschicht auf das Metallgerüst. Die Erzeugung der Silikatschicht erfolgt im Silicoater-Gerät [61]. Die voranstehende Abbildung 1 gibt einen Überblick.

Das Funktionsprinzip des Gerätes ist wie folgt: Über einen Flammenstrom, der aus einem gezündeten Gemisch aus Propan/Raumluft bzw. Butan/Raumluft besteht, wird eine siliziumorganische Verbindung (Tetraethoxisilan) eingespeist. Die erzeugten Temperaturen für die Pyrolisation liegen bei 1200 bis 1500 °C. Das Tetraethoxisilan wird auf diese Weise in mehreren Schritten durch Aufbrechen von Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen und Silizium-Sauerstoff-Verbindungen zu Siliziumdioxid umgesetzt. Es entsteht aber keine reine Siliziumoxidschicht auf der Legierungsoberfläche, sondern eine Schicht, die Kohlenstoffreste und oberflächliche Hydroxidgruppen enthält. Dies führt zu einer porösen und elastischen Schicht, die aufgrund ihres Kohlenstoffanteils auch als Silizium-Oxid-Kohlenstoff (SiO_x-C)-Schicht bezeichnet wird. Die Schichtstärke sollte kleiner als 0,1 mm sein, da mit zunehmender Porosität die Schichten ihre mechanische Festigkeit verlieren [63]. Die Silizium-Oxid-Kohlenstoff-Schicht ist durch Adhäsionskräfte an die Metalloberfläche gebunden. Zusätzlich findet noch eine chemische Bindung zwischen Metalloxiden und der Silikatschicht statt.
Die an der Oberfläche liegenden, hydrolysierten, anorganischen Silangruppen können keine Verbindung mit den Endgruppen der organischen PMMA- und Bis-GMA-Verblendkunststoffe eingehen. Um dies zu ermöglichen, muss ein bifunktioneller Haftvermittler auf Silan-Basis verwendete werden (sog. Silicoup). Dieser reagiert unter Abspaltung von Methanol und bildet eine Silizium-Sauerstoff-Silizium-Brücke aus, wodurch sich eine dicke Kiesel-Gel-Schicht bildet [23,61,63]. Mit dem Kunststoff bindet das Silicoup über einen organischen Rest, der eine Methacrylatgruppe enthält, in Form einer Kopolymerisation [60].

2.2.3 Das Silicoater-MD-Verfahren

Dieses Verfahren ist eine praxisorientierte Fortentwicklung des Silicoater-Verfahrens der Fa. Heraeus Kulzer [60,65,101]. Die Vorbehandlung des Metallkörpers erfolgt mittels des gleichen Strahlprozesses, wie er auch im Silicoater-Verfahren zur

Anwendung gelangt. Es schließt sich ebenfalls wie im vorherigen Verfahren eine Reinigung der Oberfläche mit einer Flüssigkeitslösung (Siliclean) an. Danach unterscheidet sich das Silicoater-MD-Verfahren jedoch vom konventionellen Silicoater-Verfahren, da nun ein Haftvermittler (Silimin) aufgetragen wird. Er besteht aus Tetraethoxysilan und einer Chrom-III-Verbindung. Das Sililink wird in einem speziellen Ofen (Silicoater-MD-Gerät) auf die Metalloberfläche eingebrannt. Der Ofen ermöglicht drei Einstellungen, die sich auf den Legierungstyp beziehen und sich in ihrer Brenndauer unterscheiden. Die Brenntemperatur liegt bei allen drei Einstellungen bei 320 ^{o}C. Die zwei bedeutsamsten Einstellungen des Silicoater-Gerätes sind das Programm 2 (4 Minuten Dauer für Edelmetall-Legierungen oder für edelmetallreduzierte Legierungen) und das Programm 3 (8 Minuten Dauer für Nichtedelmetall-Legierungen oder für kombinierte Arbeiten aus Nichtedelmetall- und Edelmetall- bzw. edelmetallreduzierten Legierungen).
Durch den Einbrennvorgang mit dem Haftvermittler wird die Legierungsoberfläche mit einer Schicht Chromoxid angereichert, die eine sogenannte Gradientenschicht bildet und 1-2 nm dick ist. Durch das Tetraethoxysilan wird eine Silikatschicht mit organischen Gruppen gebildet. Chrom ist in der Lage, mit dieser Schicht eine feuchtigkeitsstabile Bindung einzugehen. Die Chromoxide können aber auch mit Oxidschichten auf der Legierungsoberfläche eine Verbindung eingehen (z. B. mit Kupferoxid). Das Metallgerüst muss nun fünf Minuten abkühlen, um dann mit dem Haftvermittler Siliseal bestrichen zu werden, der den Verbund zwischen der Silikatschicht auf dem Metall und dem Kunststoff gewährleistet. Der gesamte Vorgang, beginnend mit dem Strahlen bis zum Auftrag des Opakers, soll innerhalb einer halben Stunde abgeschlossen sein. Kann dies nicht realisiert werden, muss der gesamte Vorgang wiederholt werden.
Der große Vorteil des Silicoater-MD-Verfahrens gegenüber dem konventionellen Silicoater-Verfahren liegt in der visuellen Kontrollmöglichkeit, da nach dem Einbrennen das Metallgerüst schwarz eingefärbt ist und somit die Silikatzwischenschicht erkennbar wird. Auch muss nicht mit einer offenen Flamme und Gasflaschen gearbeitet werden.

2.2.4 Das Rocatec-Verfahren

Diese Methode wurde von der Firma Espe entwickelt. Das Verfahren erzeugt durch tribochemische Beschichtung eine siliziumreiche Glasschicht auf der Metalloberfläche.

Es werden mittels mechanischer Energie chemische Bindungen erzeugt [22,57,104,107].
Während des Abstrahlprozesses der Legierungsoberfläche mit Korund entstehen im Aufschlagsbereich hohe Energien, da die Strahlkörner mit einer Geschwindigkeit von mehr als 100 km/h auf die Metalloberfläche treffen. Diese Energie führt zu einem Schmelzprozess auf dem Metall und es kommt zu chemischen Reaktionen zwischen dem Strahlgut und der Legierungsoberfläche. Die entstehende Beschichtung ist in kurzer Zeit mit dem bloßen Auge zu erkennen [22,70,106].
Das für das Verfahren eingesetzte Gerät (Rocatector) verwendet zwei Strahlmittel. Zunächst wird das Metallgerüst mit Rocatec-Pre (Druck: 2,5 bar; Korngröße: 110 µm) vorgestrahlt. Dies dient der Reinigung und der Aktivierung der Legierungsoberfläche [98]. Danach schließt sich der Strahlprozess mit Rocatec-Plus an. Dieser verwendet Aluminiumoxidpartikel, die mit einem Spezialglas beschichtet sind. Beim Auftreffen dieser Partikel entsteht eine oberflächliche, glasartige Schicht auf der Legierung. Da sich bei diesem Vorgang die Metalloberfläche dunkler verfärbt, ist auch bei diesem Verfahren eine visuelle Kontrolle möglich. Um den Verbund zum Opaker und dem Kunststoff zu erreichen, wird Silanlösung aufgetragen. Diese führt zu einem chemischen Verbund zwischen Silikatschicht und Verblendkunststoff.

2.3 Verbundsysteme auf der Basis von Adhäsion

2.3.1 Das SR-Isosit-Spectra-Link-Verfahren

Das SR-Isosit-Spectra-Link-Verfahren der Firma Ivoclar stellt zwischen dem Metall und dem Kunststoff mittels Pyromellitsäuredihydroxyethylmethacrylaten einen Verbund her. Die Carboxylatgruppe (-COOH) geht durch ihre Polarität eine chemische Bindung mit den auf der Metalloberfläche vorhandenen Hydroxiden und Oxiden ein. Diese Bindungen beruht auf Ionenbindungen (Salzbildung), Wasserstoffbrückenbindungen und polare Wechselwirkungen. Die verschiedenen Bindungsarten weisen verschiedene Bindungsenergien auf. Der Opaker wird durch radikalische Polymerisation mit der Methacrylatgruppe verbunden [44].

2.3.2 Das Sebond-MKV-Verfahren

Bei diesem Verfahren der Firma Schütz Dental ist der Haftvermittler zwischen dem Metall und dem Kunststoff ein hydrophobes Adhäsiv. Die ursprüngliche chemische Struktur dieser Zusammensetzung (Dihydropentadecafluorooctymethacrylat) zeigt die Abbildung 2 [110]. Das Verfahren wird von der Firma Schütz Dental nach wie vor in etwas veränderter Form angeboten.

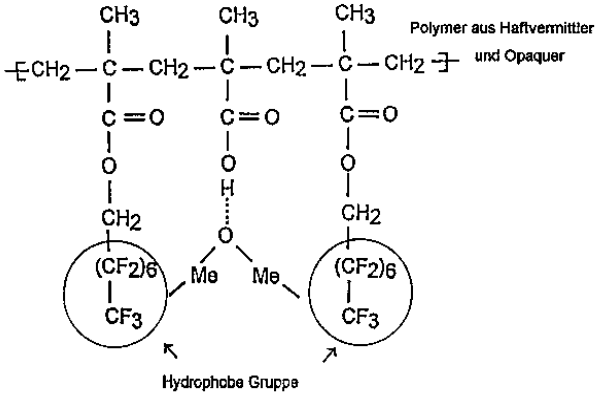

Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Methacrylates mit polyfluorierten Gruppen

2.3.3 Das 4-Meta-Verfahren

Dieses Verfahren der Firma Sun Medical Co. schafft die Verbindung zwischen Metall und Kunststoff mittels Salzbildung. Die Salze bilden sich zwischen den Metalloxiden und der Anhydrid-/Carboxylgruppe des Haftvermittlers (siehe Abbildung 3).

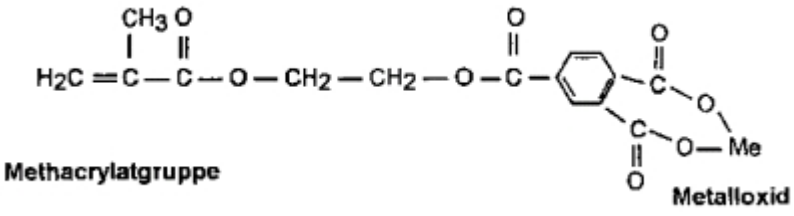

Abbildung 3: Strukturformel des Haftvermittlers des 4-Meta-Verfahrens

Auch bei diesem Verfahren werden hydrophobe Gruppen an das Kunststoffmolekül gekoppelt, um eine Hydrolyse (eine durch Wasser bewirkte Veränderung, nämlich eine

Spaltung chemischer Verbindungen) zu verhindern. Der Verbund zum Opaker erfolgt wieder über eine radikalische Polymerisation der Methacrylatgruppen [7,40,91].

2.4 Kombinierte Verbundsysteme

Ein kombiniertes Verbundsystem ist beispielsweise das Opaker-Verbund-System. Es ist eine Kombination aus chemischem und mechanischem Verbundsystem (Fa. De Trey).
Bei diesem System wird eine Zinnschicht elektrolytisch auf die Legierungsoberfläche aufgebracht. Daraufhin erfolgt eine Oxidierung der Zinnschicht mittels Wasserstoffperoxid. Nun erfolgt ein Prozess, der Mischoxide zwischen Zinnoxid und den silikatischen Gruppen zur Folge hat. Der Opaker wird durch radikalische Polymerisation an die Silanschicht gebunden.

2.5 Alterungs- und Ermüdungserscheinungen der Kunststoffe und des Kunststoff-Metall-Verbundes

Es gibt verschiedene Einflussfaktoren auf die Alterungs- und Ermüdungserscheinungen des Kunststoffes und des Kunststoff-Metall-Verbundes.
Veränderungen durch Alterung des Kunststoffes sind u. a. Verlust des Glanzes, Verlust der Transparenz, Kreiden, Versprödung, Oberflächenrisse, Vergilben/Verfärben und Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.
Veränderungen des Kunststoffes oder des Kunststoff-Metall-Verbundes entstehen durch mechanische (Spannungen, Wechsel-, Druck-, Zug- und Abscherbelastung), biologische (Bakterien, Enzyme), chemische (Säuren, Basen, Wasser, Fette, Öle, Oxidations- und Reduktionsmittel) sowie physikalische Einflüsse (Wärme, UV-Licht).
In der Gebrauchsphase kommt es außerdem zur Quellung des Kunststoffes durch Wasseraufnahme oder auch zur Schrumpfung durch Austrocknung, was den Verbund zusätzlich belastet. Das Ausmaß der Quellung und der damit verbundenen Volumenausdehnung ist je nach Kunststoff sehr verschieden. Eine intra- und intermolekulare Wassereinlagerung führt jedoch nicht immer zu Volumenänderungen, da es zum Ausgleich zwischen Expansion und Schrumpfung kommen kann [100].

Im Mund treten Spannungen durch unterschiedliche Ausdehungskoeffizienten der verschiedenen restaurativen Materialien auf. Entscheidende Faktoren für die Haltbarkeit des Kunststoff-Metall-Verbundes sind nach TILLER et al. [100] die Hydrolyse und die Grenzflächenkorrosion sowie die Spannung an der Grenzfläche. Bei Metall-Keramik-Verbundsystemen ist die Zwischenschicht (bei Nichtedelmetallschichten ist es die Interdiffusionsschicht und bei goldhaltigen Legierungen die Schicht der Haftoxide) im feuchten Mundmilieu nahezu stabil. Dies ist aber bei Metall-Kunststoff-Verbundsystemen nicht der Fall. Hier steht die Bindung zwischen Metalloxiden und Sauerstoff-Silizium-Gruppen (der sog. Silane) im Gleichgewicht zu den Hydrolyseprodukten (Metallhydroxide und Alkohole) über die in Abbildung 4 dargestellte Hydrolysereaktion.

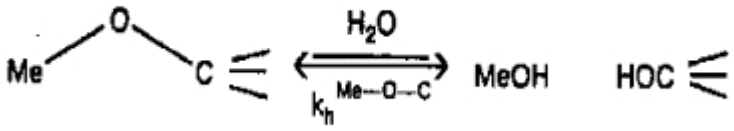

Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Hydrolysegleichgewichts einer Metallorganischen Verbindung zu einem Metallhydroxid und einem Alkohol; Kn = Hydrolysekonstante (abhängig von Temperatur und dem pH-Wert des Mundmilieus)

Im sauren Milieu verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts auf die Seite der Hydrolyseprodukte, so dass die Metall-Silikat-Bindung fast vollständig gespalten wird. Durch zunehmende Wassereinlagerung bildet sich an der Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff eine Oxid-Hydrat-Schicht aus. Diese verleiht zuerst elastische Eigenschaften, wird aber mit der Zeit durch Eindringen von Fremdionen irreversibel verbreitert (Spaltbildung) und kann somit zu einem Verlust des Verbundes und zur Korrosion des Metallgerüstes führen.

Aber auch Verbundsysteme, bei denen nicht Silikate, sondern Carboxylate verwendet werden, können solche unerwünschten Veränderungen eintreten (z. B. beim SR-Isosit-Spectra-Link-Verfahren) [44]. Zur Verhinderung der Degradation versucht man über den Einbau hydrophober Gruppen und Polymermodifizierung (Fluoridierung) den Feuchtigkeitszutritt im Grenzgebiet zu verkleinern.

Im sauren Milieu kann außerdem über die Bildung von Oxiden und Metallsalzen durch Korrosion das Metall in Struktur und Morphologie verändert werden und sogar über

wasserlösliche Reaktionsprodukte aufgelöst werden. Dieser Vorgang wird vom Legierungstyp und von der Zutrittsmöglichkeit des Wassers und den darin enthaltenen Fremdsubstanzen bestimmt. Die Fremdstoffe diffundieren durch den Kunststoff und zwar entlang der Grenzfläche zwischen Metall und Kunststoff [100].

2.6 Legierungen

2.6.1 Einteilung der Legierungen

Zur Herstellung abnehmbaren und festsitzenden Zahnersatzes können verschiedene Dentallegierungen verwendet werden, die in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Die Einteilung erfolgt nach dem Basismetall der Legierung, wobei innerhalb einer Gruppe nach fallendem Gewichtsprozent eingeteilt wird [84].

1. Edelmetall-Legierungen (EM = Edelmetall)
    a) hochgoldhaltige Legierungen
    b) goldreduzierte Legierungen (edelmetallreduzierte Legierungen)
    c) Silber-Palladium-Legierungen
    d) Palladium-Basis-Legierungen
2. Edelmetallfreie Legierungen (NEM = Nichtedelmetall)
    a) Nickel-Chrom-Legierungen
    b) Kobalt-Chrom-Legierungen
    c) Eisen-Legierungen
    d) Titan und Titan-Legierungen

Es soll nachfolgend vor allem die für die in der vorliegenden Studie durchgeführten Versuchsreihen benutze Kobalt-Chrom-Legierung (NEM-Legierung) betrachtet werden.

2.6.2 Die Kobalt-Chrom-Legierung

Die Hauptbestandteile dieser Legierung sind, wie der Name bereits aussagt, Kobalt und Chrom. Beide Bestandteile sind für die der Legierung zugrundeliegenden mechanischen und chemischen Eigenschaften verantwortlich.

Kobalt:
Es ist ein dem Nickel ähnliches Element (Ordnungszahl 27, Massengewicht 59). Sein Schmelzpunkt liegt bei 1492 °C. Kobalt, ein graues, glänzendes Metall, ist härter als Eisen, schmiedbar und magnetisch. Die wichtigsten Vorkommen von Kobalt finden sich in Finnland, Kanada, dem Kongo, Marokko und Sambia. Die Metallgewinnung erfolgt aus verschiedenen Erzen (v.a. Skutterudit (Speiskobalt), Glanzkobalt, Kobaltnickelkies, Kobaltmanganerz). Zur Gewinnung des Metalls werden die Erze geröstet und die Oxide in Salzsäure gelöst. Nach Entfernung der Fremdmetalle scheidet man das Kobalt als Oxid oder als Kaliumkobaltnitrit ab und führt dieses durch Glühen im Wasserstoffstrom in Metall über.
Chrom:
Das Metall (griechisch: Chroma = Farbe) hat die Ordnungszahl 24 und die Massenzahlen 50, 52, 53 und 54. Es ist sehr hartes, silberweißes Metall mit einem Schmelzpunkt von 1766 °C. Man findet es nur in Form von Verbindungen. Das wichtigste Chromerz ist Chromat oder Chromeisenstein. Das Chrom wird durch Retention von Chromoxyd mit Hilfe von Aluminium hergestellt. An der Luft ist Chrom vollkommen beständig, während es sich mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen zu Chromkarbiden verbindet.
Die Kobalt-Chrom-Legierung wird in der Zahnheilkunde vielseitig angewendet. Es sind auch aufbrennfähige Kobalt-Chrom-Legierungen erhältlich. Diese haben ein hohes Schmelzintervall (1250-1500 °C). Sie erfordern eine gipsfreie Einbettmasse.

2.6.3 Die Zusammensetzung der Kobalt-Chrom-Legierung

Die Anforderungen an Kobalt-Chrom-Gußlegierungen für die Verwendung als Modellguß-Legierungen werden in der 1996 erschienenen internationalen Norm DIN 13912 geregelt, die im Dezember 2003 durch die Veröffentlichung der ISO 16744

(Nicht-Edelmetallwerkstoffe für festsitzenden Zahnersatz) abgeschlossen wurde [11]. Seit dem Jahre 2006 gilt die EN ISO 22674, die für alle nichtaufbrennfähigen Legierungen gilt.

Kobalt-Chrom-Legierungen können in zwei Gruppen unterteilt werden. Man unterscheidet zwischen Modellguß-Legierungen und Legierungen für die Kronen- und Brückentechnik. Letztere sind im Gegensatz zu ersteren mit Keramik verblendet. Aufbrennfähige Kobalt-Chrom-Legierungen fallen in den Bereich der DIN EN ISO 9696.

Kobalt-Chrom-Legierungen sind besonders korrosionsbeständig. Durch ihren höheren Chromanteil im Vergleich zu Chrom-Nickel-Stählen haben sie ein höheres Widerstandsvermögen gegenüber reduzierten Säuren. Der optimale Chromgehalt liegt nach ISO 5832/12 bei 28 %.

Kobalt-Chrom-Legierungen sind sehr gewebefreundlich, da sie eine ausgeprägte Oberflächenpassivität aufweisen. Sie werden daher auch in der Implantologie bzw. der Chirurgie verwendet. Bei hohen Temperaturen bilden Kobalt und Chrom nach dem Erstarren einen homogenen Mischkristall. Beim Abkühlen des Mischkristalls bildet sich die hexagonale ε-Phase, die auch für die besondere Härte der Legierung verantwortlich ist.

Das in den Kobalt-Chrom-Legierungen enthaltene Molybdän (i.d.R. etwa 5 % Anteil) wird verwendet, um das Gefüge zu stabilisieren, die Lochfraßbeständigkeit zu erhöhen und die Wirkung des Chroms zu unterstützen. Außerdem erhöht Molybdän die Dehnbarkeit des Metalls. Die Legierung wird durch Molybdän auch noch gegen eine Aufkohlung geschützt, in dem es sich gegebenenfalls mit Kohlenstoff zu Molybdän-Karbid verbindet [38,76].

Weitere sonstige Elemente im Gefüge sind Metalle oder Halbmetalle. So beeinflusst Silizium beispielsweise die Vergießbarkeit bzw. das Fließverhalten und ermöglicht das Ausfließen graziler Teile. Kohlenstoff verbindet sich mit Chrom zu Chromkarbiden, die entscheidend die mechanischen Eigenschaften (z. B. Härte) verbessern und den Schmelzpunkt erhöhen. Für eine Steigerung des Dehnungswertes und eine bessere Verarbeitung sorgt Mangan. Geringe Mengen von Tantal oder Niob machen das Gefüge feinkörniger und verbessern so ebenfalls die mechanischen Eigenschaften. Zu starke Veränderungen der Legierungseigenschaften durch Zusätze müssen aber vermieden werden, damit es nicht zu einer Erhöhung der Sprödigkeit des Metalls kommt, wenn beispielsweise zu viel Silizium beigemischt wird. Daher sollte der Siliziumanteil bei 1 % liegen. Der Chromgehalt der Legierung muss mindestens 25 % betragen. Man arbeitet

überwiegend mit einem Anteil von 28 %, da es beim Abkühlen zu einer Anreicherung von Chrom an der Metalloberfläche kommt und Chrom beim Ausarbeiten des Gusskörpers abgeschliffen wird [16,84].

2.6.4 Allergenität von Cobalt-Chrom-Legierungen

Bei Zusätzen von Nickel kann es bei Menschen mit Nickelallergie bzw. Modeschmuckallergie zu allergischen Reaktionen kommen. Diese entstehen zumeist durch Korrosion, da Legierungsanteile z. B. über den Hautschweiß in Lösung gehen. Obwohl in der Fachliteratur Fälle von Personen (Dentalassistenten, Zahnärzte, Zahnarzthelferinnen, Assistenten in einer Dentalklinik) beschrieben sind, die beruflich Umgang mit Nickelsulfat, Cobaltchlorid oder anderen Substanzen hatten und ein allergisches Kontaktekzem entwickelten [10], bedeutet dies nicht automatisch ein Allergierisiko für den das Metallimplantat tragenden Patienten. Es existieren aber vereinzelt Fallberichte über lokale allergische Reaktionen nach Cobalt-Chrom-Molybdän-Zahnersatz [17,45].

Eine Studie von MEHULIC M et al. [55] untersucht mittels Patch-Test eine Gruppe von 32 Probanden mit Lichen, Stomatitis und Stomatopyrosis, die einen festen oder herausnehmbaren Zahnersatz tragen. Als Vergleichsgruppe werden 7 Probanden ohne Zahnersatz mit einer der obigen Erkrankungen herangezogen. Die erste Gruppe von Probanden zeigt eine höhere Frequenz von positiv allergischen Reaktionen insbesondere gegenüber Chrom, Nickel und Cobalt als die nachgenannte.

Ob dies gegen eine Basislegierung mit Cobalt-Chrom spricht, ist zweifelhaft.

Wie schon angesprochen, kann Metallstaub, der bei der Verarbeitung von Metallen freigesetzt wird, bei beruflich Exponierten Allergien erzeugen. Jedoch konnte nach SECTOS et. al. [81] bisher kein Nachweis geführt werden, dass Patienten mit Metallimplantaten auf Cobalt-Chrom-Basis allergische Reaktionen entwickeln. Insbesondere stellt damit auch eine Nickelallergie (Schmuckallergie) keine Kontraindikation für den Einsatz einer Cobalt-Chrom-Basislegierung dar.

2.6.5 Verbund zwischen Cobalt-Chrom-Legierung und Kunststoff

Kombinationen zwischen Metallen und Kunststoffen werden in sehr vielen Bereichen der Technik (z. B. Fahrzeug- oder Flugzeugbau) seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt. Diese Erfahrungen lassen sich aber nicht ohne Einschränkungen auf den dentalen Bereich übertragen, da dort an den Metall-Kunststoffverbund in der Mundhöhle andere Anforderungen gestellt werden und dieser Verbund extremen Beanspruchungen ausgesetzt ist. Die Verbundsysteme müssen in der zahnmedizinischen Anwendung eine hohe Bruch- und Verbundfestigkeit aufweisen, höchsten ästhetischen Ansprüchen gerecht werden und biokompatibel sein [77].

Die Schwierigkeiten bei den Verbundpartnern Metall und Kunststoff liegen in den großen Unterschieden ihrer physikalischen Eigenschaften (Wärmeausdehnungskoeffizient/WAK, Quellverhalten, Elastizität). Ein Beispiel für die Diskrepanzen zwischen einer Cobalt-Chrom-Legierung und Kunststoffen ist der Wärmeausdehnungskoeffizient. Bei Cobalt-Chrom-Legierungen liegt er bei (13,8 - 16,3) 10^{-6} K^{-1}, während er für Kunststoffe (55-100) 10^{-6} K^{-1} beträgt und damit 3-5fach größer ausfällt [100]. Diese müssen ausgeglichen werden, um ein Versagen des Verbundes zu vermeiden [58]. Geschieht dies nicht, so entstehen bei jeder Temperaturveränderung Spannungen an der Grenzfläche zwischen Cobalt-Chrom-Legierung und dem Kunststoff, die den Verbund schwächen. Analoge Probleme kann auch die Aufnahme von Wassermolekülen verursachen. Dentale Kunststoffe sind in der Lage, bis zu 2 % ihres Volumens an Wasser aufzunehmen und es intra- und intermolekular in die Polymatrix einzulagern. Die resultierende Quellung führt zu Volumenänderungen, die ebenfalls Grenzflächenspannungen erzeugt [20].

Verschiedene Verbundsysteme zwischen Cobalt-Chrom-Legierungen und Kunststoff sind veröffentlicht worden und es wurden Vergleiche dieser Systeme angestellt. Nach DREWNIOK [15] bietet das Silicoater-Verfahren (10,5 MPa) eine ähnlich hohe Verbundfestigkeit wie das Sebond-Verfahren (10,3 MPa), jedoch schneidet das Ecobond-Verfahren etwas günstiger ab (13,2 MPa). Nach MATHEY et al. [46] erbringt das Silicoater bei Cobalt-Chrom-Legierungen eine Haftfestigkeit von 20 MPa. YILMAZ und DEMIRAL [109], SEIFFERT [82] sowie DREHER [14] beschrieben Haftfestigkeiten unter Verwendung des Silicoater-MD-Verfahrens von 16 MPa, 18 MPa bzw. 25 MPa.

2.7 Prüfmethoden für Verbundsysteme

2.7.1 Voraussetzungen der Prüfverfahren

Die Voraussetzungen, bei einem Prüfverfahren belastbare Werte zu erreichen, ist u. a. die sorgfältige Herstellung der Prüfkörper.

- Prüfkörper müssen innerhalb einer Serie möglichst identisch sein.
- Prüfkörper müssen unter gleichen klimatischen Bedingungen hergestellt werden, d. h. die Raumtemperatur und die Luftfeuchtigkeit dürfen nur um $\pm$ 1 % schwanken. Deshalb ist es angeraten, Prüfkörper an einem Tag hintereinander herzustellen.
- Die Reproduktion der Prüfkörper durch Dritte muss möglich sein, um eine Überprüfung oder Wiederholung des Versuches vornehmen zu können.
- Der technische Aufwand zur Herstellung der Prüfkörper sollte nicht zu umfangreich sein, um eine breite Anwendung der Technik zu ermöglichen und potentielle Fehler bei der Herstellung zu minimieren.
- Es muss immer eine ausreichende Anzahl von Prüfkörpern für eine Testserie hergestellt werden, um eine statistisch aussagekräftige Datenmenge zu erhalten.

2.7.2 Prüfnormen

Im wissenschaftlichen Bereich ist es sehr wichtig, von Dritten publizierte Ergebnisse nachvollziehen zu können. Die Normung im Fachgebiet der Zahnmedizin hat in den USA begonnen. Es gab jedoch schon früher Normen und Empfehlungen wie jene der American Dental Association (ADA) aus dem Jahre 1928 (List of Certified Dental Materials) sowie den British Standard oder den Australian Standard. In der Bundesrepublik Deutschland ist das Deutsche Institut für Normung e.V. (DIN) für technische Übereinkünfte auf verschiedenen Gebieten zuständig. Alle nationalen Normausschüsse arbeiten in der International Organization of Standardization (ISO) zusammen. Im Jahre 1963 wurde für Zahnärzte auf Antrag Großbritanniens ein Technisches Komitee (Technical Comites), das sog. ISO/TC 106-Dentistry, gegründet.
Untersuchungen zur Metall-Kunststoff-Verbundfestigkeit orientieren sich an denjenigen Verfahren, die für den Verbund von Keramik und Metall gelten, nämlich der

internationalen Norm EN ISO 9693. Zur Prüfung des Metall-Kunststoff-Verbundes liegt die ISO-Norm 10477 (übernommen als DIN EN ISO 10477) vor. Sie beschreiben den Verbund/Abscher-Versuch, auf den nachfolgend noch eingegangen wird und dieser Arbeit zugrundeliegt.

2.7.3 Prüfmethoden

2.7.3.1 Biegeversuch nach Schwickerath

Der Biegeversuch zur Prüfung der Festigkeit des Metall-Keramik-Verbundes erfolgt gemäß der Vorschriften der DIN EN ISO 9693 [12]. Dabei wird ein metallischer Prüfkörper von der Größe 0,5 mm x 3 mm x 25 mm mittig mit einer 8 mm x 3 mm abmessenden Keramikschicht oder auch Kunststoffschicht [36] versehen. Das entstandene Plättchen wird bei einer Auflagenweite von 20 mm in der Prüfmaschine mit der Keramikseite nach unten fixiert und mit einem Stempel (Radius 1 mm) von oben her belastet. Das Prinzip stellt Abbildung 5 dar.

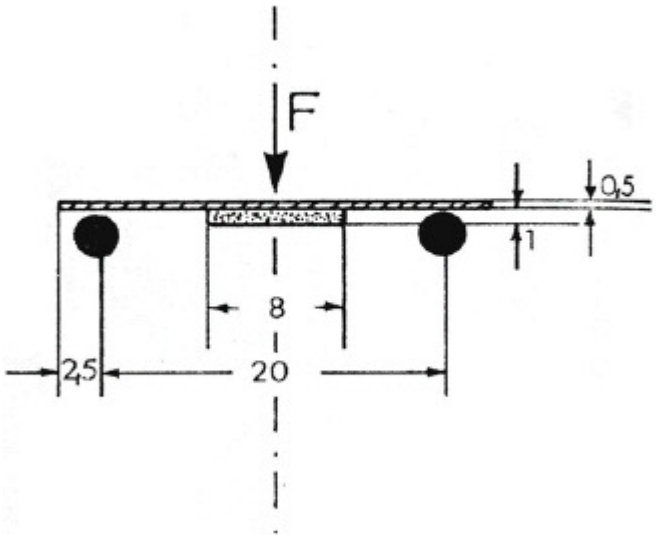

Abbildung 5: Schematische Darstellung des Drei-Punkt-Biegeversuches nach SCHWICKERATH und MOKBEL [80]

Die Biegeprüfung nach SCHWICKERATH ermöglicht es, die Dynamik von Bruchvorgängen zu untersuchen. Bei Ausbildung von Primärrissen im Randbereich wird das Prüfresultat jedoch erheblich beeinflusst [100].

Der Biegeversuch nach SCHWICKERATH erlaubt aber auch Aussagen über die technische Verarbeitung des Prüfkörpers, in dem Aussagen über den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenverarbeitungen (Polieren, Schleifen, Abstrahlen, Oxidieren) auf die Verbundfestigkeit getroffen werden können [84].
Da der Biegebeanspruchung der Widerstand der Steifigkeit des Metallprüfkörpers, die Steifigkeit des Keramikteils und die Haftung beider Werkstoffe entgegenwirkt, kann es zu Prüfresultaten kommen, dass bei einer schwächeren Haftung/Verbundfestigkeit und einer starken Steifheit des Metalls (wie bei Nichtedelmetall-Legierungen) letztlich ein günstigeres Ergebnis erhalten wird als bei einem Metallprüfkörper, der eine geringe Steifigkeit und eine höhere Verbundfestigkeit aufweist (z. B. bei Edelmetalllegierungen) [34,84].

2.7.3.2 Scherversuch nach SCHMITZ und SCHULMEYER

Diese von SCHMITZ und SCHULMEYER [78] vorgeschlagene Methode verwendet quaderförmige Keramikprüfkörper (3 mm Dicke x 3 mm Länge x 6 mm Breite). Dieser Prüfkörper wird durch Scherung bis zum Bruch belastet (siehe Abbildung 6).

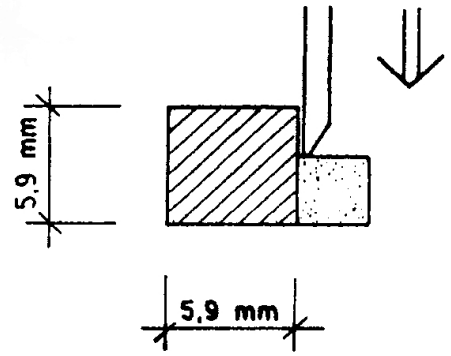

Abbildung 6: Schematische Darstellung des Scherversuchs von SCHMITZ und SCHULMEYER [78]

Die maximale Scherspannung wird dann als Quotient aus dem Kraftwert bei der Bruchbelastung und der Haftfläche des Metallkeramikverbundes berechnet. Das spezielle Problem solcher Scherversuchs-Vorrichtungen ist, dass der Kraftangriffspunkt stets mehr oder weniger extraaxial der Verbundfuge liegt, so dass stets auch ein mehr oder weniger großes Drehmoment entsteht [48]. Weiterhin ist auf ein großflächiges Aufsetzen des Kraftstempels zu achten, um eine lokale Überbelastung des Kunststoffes und damit einen vorzeitigen Materialbruch zu verhindern [100].

2.7.3.3 Biege-Druckversuch nach VOSS

Der von VOSS [105] entwickelte Test soll ebenfalls Verbundeigenschaften prüfen. Zunächst werden keramikverblendete Einzelkronen hergestellt, die dann auf polierte Metallstümpfe zementiert und anschließend nach Fixierung mit einem ebenen Druckstempel im 45-Grad-Winkel zur Achse des Stumpfes belastet werden. Die Abbildung 7 zeigte den Versuchsaufbau schematisch.

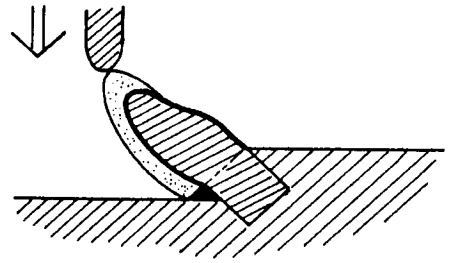

Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Druckscherversuchs nach VOSS [105]. Die Druckbelastung erfolgt im 45-Grad-Winkel.

Die maximale Druckbelastung bis zum Bruch wird als Versuchsergebnis verwendet. Die Bruchbelastung kann jedoch nicht auf eine präzise Haftfläche angewendet werden, da die Prüfkörpergeometrie unregelmäßig ist. Klinisch kann eine solche Eckzahnbelastung bei Eckzahnführung eintreten. Allerdings liegt nach COCA und SCHWICKERATH [9] die Druckbelastung nicht direkt auf der Inzisalkante, sondern 2 - 4,9 mm versetzt auf der Lingualfläche. In dieser Versuchsanordnung besteht zudem die Schwierigkeit, die Kronenprüfkörper identisch herzustellen. Es muss mit großer Sorgfalt gearbeitet werden, da sonst die Messresultate erheblich streuen können. Der folgende Versuch nach ISO 10477 [13] ist zuverlässiger. Da ISO 10477 als DIN EN ISO 10477 übernommen wurde, wird der Kürze halber im Folgenden von ISO 10477 gesprochen.

2.7.3.4 Andere Verfahren

Mittlerweile liegt ein Ergänzungsentwurf der ISO Norm 10477 [32] vor, der speziell für Verblendmaterialien aus Kunststoff ohne Verwendung von mechanischen Retentionen zur Haftung angewendet wird. Die abzuscherende Kunststoffverblendung wird in Form eines Zylinders mit den Maßen (2,5 $\pm$ 0,05) mm (Höhe), (4,9 $\pm$ 0,1) mm (Durchmesser auf der Unterseite am Metall) und (5,0 $\pm$ 0,1) mm (Durchmesser an der Oberseite) hergestellt. Der Kunststoffzylinder hat deshalb zwei Werte für seinen Durchmesser, weil

er leicht konisch geformt ist. Das verblendete Metallplättchen hat die Maße (20 ± 1) mm x (10 ± 1) mm x (2 ± 1) mm). Beide Prüfkörper werden in eine Abschervorrichtung fest eingespannt, die wiederum in eine Universalprüfmaschine gesetzt wird.
Die Universalprüfmaschine darf eine maximale Vorschubgeschwindigkeit von (1 ± 0,3) mm nicht überschreiten bzw. es darf ein Kraftvorschub von (50 ± 16) N/min nicht überschritten werden. Gemessen wird diejenige Kraft, die zum Bruch des Prüfkörpers führt. Diese angewendete Kraft greift an der Grenzfläche von Metall und Kunststoff an. Somit kann der Verbund des Verblendsystems durch tangentiale Belastung der Grenzfläche geprüft werden. Während der Scherprüfung kann es jedoch zu Deformationen des Kunststoffes durch die Krafteinwirkung kommen. Diese Krafteinwirkung führt dann zu einer Scher- und Biegebelastung. Dieses Verfahren gemäß ISO 10477 liegt auch dieser Arbeit zugrunde – Näheres findet man in Kapitel 3.3.
Der Scherversuch nach SCHWICKERATH wurde als Vorläufer zur ISO 10477 als die wichtigste Prüfmethode mit der größten klinischen Relevanz im Rahmen der Prüfung der Belastung von Verbundsystemen durch die Kaubelastung im Mund angesehen [51,100].
Es gibt jedoch noch weitere Versuchsanordnungen für Schertests. Man unterscheidet hier zwischen Druck-Scherversuchen (u. a. der bereits beschriebene Test nach SCHMITZ und SCHULMEYER [78]), Zug-Scherversuchen und Biege-Scherversuchen.

2.7.4 Wertung der Prüfmethoden

Die Testergebnisse der Prüfmethoden werden durch viele Faktoren beeinflusst, u. a. unterschiedlicher Versuchsaufbau, nicht identischer Versuchsablauf, unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen der Prüfkörper, verschiedene Materialien, unterschiedliche Probengeometrie und Prüfbedingungen, die zu unterschiedlichen Krafteinwirkungen führen können.
Dies führt zur Erkenntnis, dass man Ergebnisse unterschiedlicher Prüfverfahren nicht direkt miteinander vergleichen kann. Es können nur grobe Tendenzen erkannt werden. Somit sind vergleichbare Aussagen nur innerhalb eines Prüfverfahrens möglich. Dabei muss jedoch bedacht werden, dass selbst bei gleicher Methode die Ergebnisse verschiedener Autoren mit Vorsicht bewertet werden müssen [100].

3 Material und Methoden

Folgendes Ablaufschema illustriert die Vorgehensweise der Herstellung, Lagerung und Prüfung der Prüfkörper.

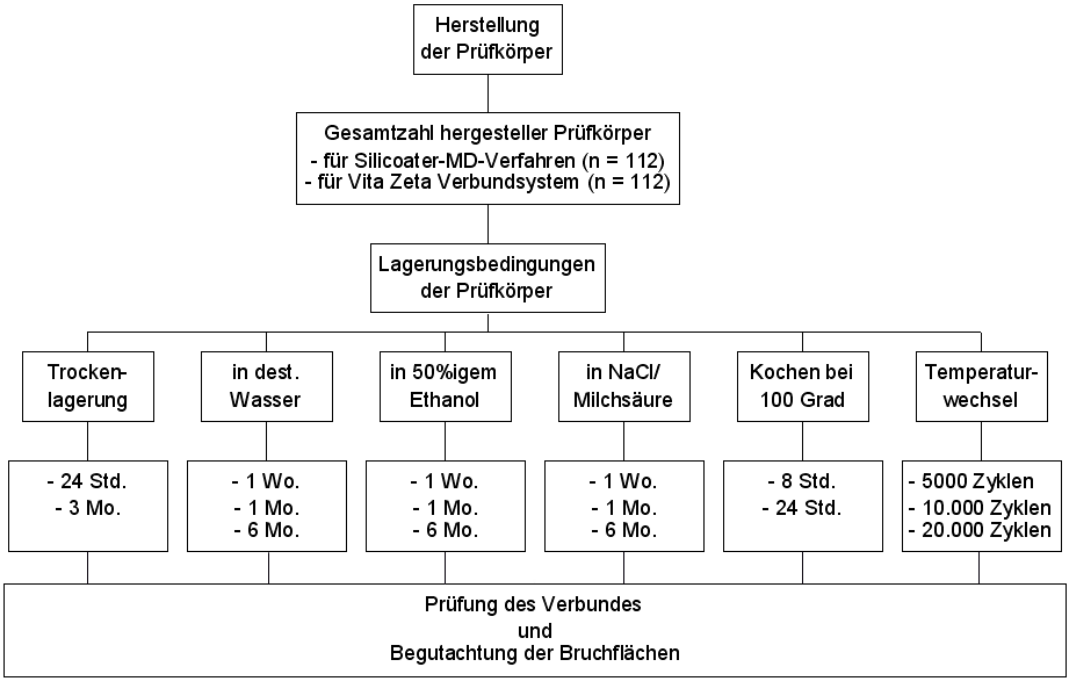

Abbildung 8: Ablaufschema der Herstelllung, Lagerung und Prüfung der Prüfkörper für das Silicoater-MD-Verfahren und das VITA ZETA-Verbundsystem im Hauptversuch

3.1 Material

3.1.1 Metall, Kunststoff, Haftvermittler, Opaker, Silane

Als Legierung wurde eine aufbrennfähige Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierung der Firma BEGO (Wirobond C; Chargen-Nr. 9944) verwendet. Die Zusammensetzung (in Massenprozent) lautet wie folgt: Cobalt 61 %, Chrom 26 %, Molybdän 6 %, Wolfram 5 %, Silizium 1 %, Eisen 0,5 %, Cer 0,5 %, Kohlenstoff < 0,02 [2].

Beim verwendeten Kunststoff handelte es sich um einen lichthärtenden Kunststoff der Firma Vita Zeta$^{(R)}$ (Light Curing Composite; Dentin A3, Artikel-Nr. C5LDA34).

Dieser Kunststoff wird sowohl beim Silicoater-MD-Verfahren (mit dem zugehörigen Opaker der Fa. Heraeus Kulzer) als auch beim VITA ZETA-Verbundsystem (mit Haftvermittler System HLC Bond) verwendet.

Verwendete Materialien:

1) Silicoater-MD-Verfahren:

- Siliclean (Fa. Heraeus Kulzer)
- Sililink (Fa. Heraeus Kulzer): Lösung zum Konditionieren von Legierungsoberflächen für den Kunststoff-Metall-Verbund (Bestandteile: Isopropanol, gelöstes Kieselgel, Wasser)
- Siliseal (Fa. Heraeus Kulzer): Haftvermittler zwischen konditionierter Legierungsoberfläche und Kunststoff (Bestandteile: Isopronalol, Aceton, Silan)
- Opaker Dentacolor (Fa. Heraeus Kulzer) gemäß ISO 9001, bestehend aus Pulver (Bestandteile: cadmiumfreie Farbpigmente, anorganische Füllstoffe, mehrfunktionelle Methacrylsäureester) und Flüssigkeit (Bestandteile: Methylmethacrylat, Dimethacrylat)
- VITA ZETA-LC-Composite Dentin A3

2) VITA ZETA-Verfahren

- Opaker (Verbundopaker-System): HCL-Bond (Haftvermittler und deckfähiger Opaker in einem)
- HCL Conditioner (Adhäsiv)
- VITA ZETA-LC-Composite Dentin A3

3.1.2 Herstellung der Prüfkörper

Es wurden für die beiden Hauptversuche insgesamt 112 Prüfkörper mit Hilfe von zwei aufeinandergelegten, rosafarbenen Wachsplatten in Rechteckform (20 mm x 10 mm x 2 mm) hergestellt. Jeweils fünf Plättchen wurden angestiftet und zusammen eingebettet (DIN 13919-2; Einbettmasse Bellavest$^{(R)}$ T, Fa. BEGO/Bremen) und in Wirobond C

gegossen (Gussmaschine Globucast, Fa. Krupp-Dental). Dazu wurde der Keramik-Schmelztiegel Globucast (Fa. Krupp Dental) verwendet.
Die Prüfkörper wurden nach Herstellerangaben in der Zahnklinik Berlin Süd nach den Vorgaben des Herstellers (Wirobond$^{(R)}$ C, Fa. BEGO) ausgearbeitet und mit einer Nassschleifmaschine (TF 250; Fa. Wirtz) und Korundpapier (Größe 320 P; Fa. Wirtz) plan geschliffen.

3.1.3 Konditionierung der Prüfkörper

Die Oberfläche der Metallprüfkörper wurde mit Hilfe eines Gerätes der Fa. BEGO Bremer Goldschlägerei Bremen mit einem Strahldruck von (4 $\pm$ 0,1) bar für 30 s abgestrahlt. Als Strahlmittel wurde Korund (α-Al_2O_3; modifiziertes Aluminiumoxid) mit Korngröße 250 µm und Korox mit Körnung 250 µm (beides Fa. BEGO) benutzt. Beide hatten einen Reinheitsgrad von 99,6 %. Die Raumtemperatur während der Herstellung betrug (23 $\pm$ 1) ^{o}C, die relative Luftfeuchtigkeit (50 $\pm$ 5) %.

3.1.4 Herstellung der Prüfkörper nach dem Silicoater-MD-Verfahren

Die abgestrahlten Metallplättchen einer Serie (7 Prüfkörper) wurden unmittelbar nach dem Abstrahlen mit Siliclean (Fa. Heraeus Kulzer) gereinigt und für 5 Minuten an der Raumluft getrocknet. Danach wurde mit einem frischen, neuen und sauberen Pinsel die silikathaltige Sililink-Lösung (Fa Heraeus Kulzer) auf die Metalloberfläche aufgetragen, um die Metalloberfläche für den Kunststoff-Metall-Verbund zu konditionieren.
Die Plättchen kamen nun in den Silicoater-MD-Ofen (der Firma Kulzer GmbH, Wehrheim) und das Sililink wurde in die Metalloberfläche eingebrannt. Dazu wurde das Temperatur-Zeit-Programm 3 (320 ^{o}C, 8 min Dauer) gewählt, welches für nichtedelmetallene Legierungen vorgesehen ist. Nach Beendigung des Programmes wurden die Plättchen aus dem Ofen genommen und fünf Minuten mit Hilfe der Raumluft abgekühlt.
Nun wurde der Haftvermittler (Siliseal, Fa. Heraeus Kulzer) auf die konditionierte Legierungsoberfläche mittels eines sauberen Pinsels aufgetragen. Danach wurde eine fünfminütige Trocknungsphase an der Raumluft angeschlossen. Im Folgenden wurde

der Opaker (Dentacolor Opaker, Fa. Heraeus Kulzer) mit dem Verhältnis Flüssigkeit zu Pulver von 1:1 in dünnsahniger Konsistenz aufgetragen. Die Anrührphase des Opakers betrug mindestens 30 s. Der Opaker wurde mit einem dünnen Pinsel in zwei dünnen Schichten aufgetragen, wobei die letzte Schicht die Deckschicht ergab. Nach dem Auftrag jeder Schicht wurden die Proben 90 s im Lichtpolymerisationsgerät (Dentacolor XS, Fa. Heraeus Kulzer) ausgehärtet.
Nun wird der Kunststoff (VITA ZETA$^{(R)}$ Light Curing Composite; Fa. Vita) mit Hilfe einer rechteckigen Messingform, die deckungsgleich mit der Form des Prüfkörpers ist und ein mittig positioniertes, konisches Loch aufweist, aufgetragen und wiederum nach Herstellerangaben (Beipackzettel LC Composite, Fa. VITA ZETA Verarbeitungsanleitung) im Dentacolor XS zweimal auspolymerisiert. Die 1. und die 2. Schicht wurden jeweils 90 s auspolymerisiert, danach erfolgte die Endpolymerisation (2 x 180 s). Dadurch entsteht auf dem Metallplättchen ein leicht konischer Zylinder mit einem Durchmesser von (5,0 $\pm$ 0,1) mm und einer Höhe von (2,0 $\pm$ 0,1) mm.

3.1.5 Herstellung der Prüfkörper nach dem VITA ZETA-Verfahren

Die Oberflächenbehandlung der Metallplättchen erfolgte analog der im Kapitel 3.1.3. beschriebenen Vorgehensweise.
Der nun verwendete Opaker (VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Bond) hat den Haftvermittler bereits integriert (Verbundopaker-System). Das Anmischen und Auftragen von VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Bond erfolgte innerhalb von 10 Minuten nach dem Abstrahlen. Die Mischung bestand aus einem kleinen Messlöffel VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Bond und zwei Teilstrichen VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Liquid, die beide mit einem Spatel angerührt wurden. Der entstandene Opaker wurde aufgetragen und mit einer Infrarot-Lampe (100-150 Watt) für 15 min. ausgehärtet, wobei der Abstand zwischen Lampe und Objekt immer ca. 8 mm betrug.
Vor dem Auftragen des Kunststoffes (VITA ZETA$^{(R)}$ Light Curing Composite) musste die VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Bond-Schicht mit VITA ZETA$^{(R)}$ HLC Bond Conditioner benetzt werden. Es wurde dazu ein sauberer Pinsel benutzt. Nach zweiminütigem Konditionieren wurde mit der Beschichtung des Kunststoffes begonnen. Diese erfolgte wie im Silicoater-MD-Verfahren.

3.2 Prüfbedingungen

Die Prüfkörper, die nach dem Silicoater-MD-Verfahren oder dem VITA ZETA-Verbundsystem hergestellt worden waren, wurden unter verschiedenen Bedingungen bzw. in verschiedenen Medien gelagert (siehe Tabelle 1).

Art der Lagerung	Zeitdauer der Lagerung
Wasser	Die Proben wurden in destilliertem Wasser (geschlossenes Gefäß) in einem Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C gelagert und nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten untersucht bzw. abgeschert.
Ethanol	Die Proben wurden in einem verschlossenen Glasgefäß in einer 50 %igen Ethanollösung in einem Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C gelagert und nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten untersucht.
Natriumchlorid/ Milchsäure	Pro Liter Prüflösung wurden 5,84 g Natriumchlorid und 10,7 ml Milchsäure (jeweils also 0,1 mol/l) eingesetzt. Der pH-Wert lag bei 2,3-2,4 und unterschritt damit jenen des Speichels (pH: 6,5-7,5). Die Proben wurden in geschlossenen Glasgefäßen in einem Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C gelagert und nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten untersucht.
Trockenlagerung	Die Prüfkörper lagerten in einer offenen Schale im Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C und wurden nach 24 Stunden sowie 3 Monaten untersucht.
Kochen	Die Prüfkörper wurden zuvor 24 Stunden im Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C getrocknet. Danach wurden sie in einer Kochvorrichtung in destilliertem Wasser bei (100 ± 1) °C unter Rückfluss gekocht. Nach Ablauf der Prüfdauer (8 h bzw. 24 h) kühlten die Proben auf die anfängliche Raumtemperatur von (20 ± 1) °C ab und wurden erst dann weiter untersucht. Der Kochvorgang musste über Nacht unterbrochen werden, so dass ein durchgehendes 24-stündiges Kochen nicht durchgeführt wurde.
Temperatur-Wechselbad	Die Prüfkörper wurden zuvor 24 Stunden im Wärmeschrank mit (35 ± 1) °C getrocknet. Danach wurden die Proben für 30 s in ein Bad mit kaltem Wasser mit (5 ± 2) °C und danach für 30 s in ein Bad mit heißem Wasser mit (55 ± 2) °C gebracht. Dieser zweimalige Vorgang von insgesamt einer Minute Dauer wurde als ein Zyklus definiert. Die Proben wurden nach 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen gemessen. Allerdings musste unter den Zyklen das verwendete Gerät mehrfach abgeschaltet werden, um verdunstetes Wasser nachzufüllen. Dieses Verfahren simuliert die künstliche Alterung der Prüfkörper.

Tabelle 1: Lagerungsbedingungen und -zeiten der mit Kunststoff verblendeten Wirobond C-Prüfkörper. Pro Serie wurden 7 Prüfkörper untersucht.

3.3. Verwendete Prüfvorrichtung

Seit dem Jahre 1998 liegt ein Normentwurf der International Organisation for Standardisation (ISO) vor, der sich speziell auf adhäsiv befestigte Kunststoffe bezieht. Der Entwurf zur Ergänzung der ISO 10 477 spezifiziert die minimale Festigkeit der adhäsiven Verbindung nach vorgeschriebener künstlicher Alterung. Er gibt genaue Anweisungen über den Versuchsaufbau (ISO 1998). Die Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau der Abschervorrichtung.

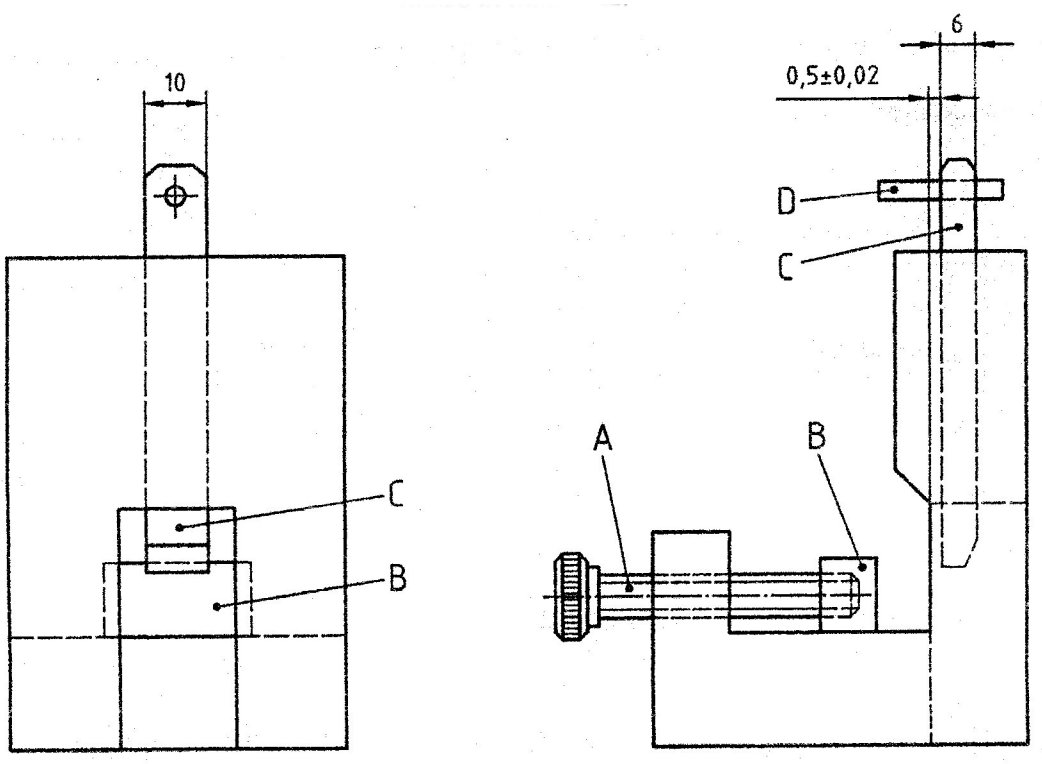

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Abschervorrichtung nach dem Entwurf zur Ergänzung von ISO 10477. Die Abmessungen sind in mm angegeben.
A = Arretierungsschraube; B = Halteplatte; C = Abscherbolzen;
D = Stopper (nach ISO 1998)

Eingesetzt wurde eine Abschervorrichtung, die in ein Universalprüfgerät (Typ 6025, Fa. Instron) eingespannt wurde.

Der Durchmesser der Kunststoffzylinder wurde mit einer Bügelfeinschraube (Messgenauigkeit 0,001 mm) bestimmt. Da der Kunststoff in Flüssigkeiten quillt, traten Differenzwerte zwischen 0,01-0,04 mm zwischen den Zeitpunkten vor und nach der Lagerung auf.

Die Prüfkörper wurden in die Abschervorrichtung so eingespannt, dass der Abscherbolzen senkrecht auf den Kunststoffzylinder traf. Die Scherspannung wurde durch den Quotienten Kraft pro Fläche ermittelt. Bei einer zunehmenden Kraft kam es zum Abscheren bzw. zum Bruch des Kunststoffzylinders, wobei diejenige maximale Kraft gemessen wurde, die zum Bruch führte.
Folgende Auswertungsparameter wurden demnach für den Abscherversuch gemessen:

a) Scherspannung (in MPa) = Kraft (F) / Fläche (A), wobei $A = \delta * r^2$
   ($\delta = 0{,}31416$)
   und
b) aufgewendete Kraft F bis zum Bruch (in N).

Die Universalprüfmaschine wurde auf folgende Parameter eingestellt:

1) Kraftmessdose: 1kN
2) Zwischenstück starr: maximal 100 kN
3) Druckaufnahmetisch: maximal 100 kN
4) Traversenvorschub: 1 mm/min
5) Abbruch der Messung bei einem Kraftabfall von 30 %
6) Krafterfassungsintervall: 0,0005 kN
7) Traversenwegerfassungsintervall: 0,01 kN
8) Prüfrahmen: 100 kN

3.4 Statistische Methoden

Die erhobenen Daten wurden in das Statistikprogramm SPSS/PC+ (Fa. SPSS GmbH, München) übertragen. Verwendet wurde die Version 9.0. für Windows.
Bei den erhobenen Parametern handelte es sich um Häufigkeitsangaben (Gruppenzugehörigkeit: Silicoater-MD-Verfahren (= 1) versus VITA ZETA-Verbundsystem (= 2)). Es wurden jedoch auch Rationalzahlen benutzt (Druckstärke in N, Scherspannung in MPa). Zur Klärung der Frage, ob für die beiden rationalskalierten Parameter parametrische oder nichtparametrische Prüfmethoden einsetzbar sind, musste zunächst das Vorliegen oder Fehlen einer Gauß'schen Normalverteilung geprüft werden. Diese wurde mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test untersucht. Fällt dieser Test

signifikant aus, liegt keine Gauß-Verteilung vor und es müssen nichtparametrische Prüfverfahren eingesetzt werden. Die Tabellen 2 und 3 zeigen jedoch das Vorliegen einer Normalverteilung für alle untersuchten rangskalierten Parameter.

Parameter	Z-Wert	p-Wert	NV
Vorversuch (Trockenlagerung):			
Kraft (N) bei Polymerisation 1 Schicht	0,731	0,659	ja
Kraft (N) bei Polymerisation 2 Schichten	0,626	0,828	ja
Scherspannung (MPa) bei P. 1 Schicht	0,736	0,650	ja
Scherspannung (MPa) bei P. 2 Schichten	0,626	0,828	ja
Hauptversuch (Trockenlagerung):			
Kraft (N) nach 24 Stunden	0,454	0,986	ja
Kraft (N) nach 3 Monaten	0,456	0,985	ja
Scherspannung (MPa) nach 24 Stunden	0,471	0,979	ja
Scherspannung (MPa) nach 3 Monaten	0,436	0,991	ja
Hauptversuch (Lagerung in destilliertem Wasser):			
Kraft (N) nach 1 Woche	0,568	0,903	ja
Kraft (N) nach 1 Monat	0,556	0,917	ja
Kraft (N) nach 6 Monaten	0,787	0,565	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Woche	0,589	0,879	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Monat	0,569	0,903	ja
Scherspannung (MPa) nach 6 Monaten	0,786	0,566	ja

Z-Wert=Prüfwert des Kolmogorov-Smirnov-Tests, NV=Normalverteilung, p-Wert=Signifikanzprüfung

Tabelle 2: Prüfung der Zielparameter (Kraft in N, Scherspannung in MPa) auf Normalverteilung (Zeitpunkte: Vorversuch und Hauptversuch) mit Hilfe des Kolmogorov-Smirnov-Tests

Demnach wurde für die Signifikanzprüfung innerhalb einer Gruppe zwischen zwei Zeitpunkten der t-Test für verbundene Stichproben und für die Signifikanzprüfung innerhalb eines Zeitpunktes zwischen zwei Gruppen der t-Test für unverbundene Stichproben eingesetzt. Für den Vergleich von drei Zeitpunkten innerhalb einer Gruppe wurde hingegen der Friedman-Test verwendet. Das Signifikanzniveau wurde jeweils auf $p \leq 0,05$ festgelegt.

Parameter	Z-Wert	p-Wert	NV
Hauptversuch (Lagerung in 50 %igem Ethanol):			
Kraft (N) nach 1 Woche	0,788	0,564	ja
Kraft (N) nach 1 Monat	0,952	0,325	ja
Kraft (N) nach 6 Monaten	1,028	0,241	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Woche	0,789	0,562	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Monat	0,954	0,322	ja
Scherspannung (MPa) nach 6 Monaten	1,028	0,241	ja
Hauptversuch (Lagerung in NaCl/Milchsäure):			
Kraft (N) nach 1 Woche	0,605	0,857	
Kraft (N) nach 1 Monat	0,612	0,849	ja
Kraft (N) nach 6 Monaten	0,823	0,507	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Woche	0,604	0,858	ja
Scherspannung (MPa) nach 1 Monat	0,603	0,860	ja
Scherspannung (MPa) nach 6 Monaten	0,821	0,510	ja
Hauptversuch (Kochen):			
Kraft (N) nach 8 Stunden	0,565	0,907	ja
Kraft (N) nach 24 Stunden	0,693	0,723	ja
Scherspannung (MPa) nach 8 Stunden	0,578	0,891	ja
Scherspannung (MPa) nach 24 Stunden	0,697	0,716	ja
Hauptversuch (Wechselbad):			
Kraft (N) nach 5000 Zyklen	0,592	0,875	ja
Kraft (N) nach 10000 Zyklen	0,828	0,500	ja
Kraft (N) nach 20000 Zyklen	0,606	0,857	ja
Scherspannung (MPa) nach 5000 Zyklen	0,593	0,874	ja
Scherspannung (MPa) nach 10000 Zyklen	0,827	0,500	ja
Scherspannung (MPa) nach 20000 Zyklen	0,606	0,857	ja

Z-Wert = Prüfwert des Kolmogorov-Smirnov-Tests, NV = Normalverteilung, p-Wert = Signifikanzprüfung

Tabelle 3: Prüfung der Zielparameter (Kraft in N, Scherspannung in MPa) auf Normalverteilung (Zeitpunkt: Hauptversuch) mit Hilfe des Kolmogorov-Smirnov-Tests

Für die beschreibende Statistik wurden Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), Median (Med), Minimum (Min) und Maximum (Max) benutzt.

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuch für Silicoater-MD-Verfahren

Im Rahmen eines Vorversuches wurde der Kunststoff bei einer Serie von 12 Prüfkörpern aufgetragen, um zu untersuchen, ob es Unterschiede zwischen der Kraft und der Scherspannung zwischen Schichten gab, bei denen die Polymerisation nach dem Auftragen von einer Schicht oder dem Auftragen von zwei Schichten durchgeführt worden war. Beim Auftrag der Schichten durfte eine Schichtstärke von 2 mm nicht überschritten werden. Die Polymerisation war nur von einer Seite des Prüfkörpers aus möglich (von oben durch die Messingringform).

Die im Silicoater-MD-Verfahren hergestellten ersten sechs Prüfkörper wurden nach dem Aufbringen der 2 mm-Kunststoffschicht in einem Durchgang polymerisiert, die zweiten sechs Prüfkörper erfolgte die Polymerisation in zwei Schritten. Nach 24 Stunden Lagerung im Wärmeschrank (37 °C) konnten die Proben abgeschert und ausgewertet werden.

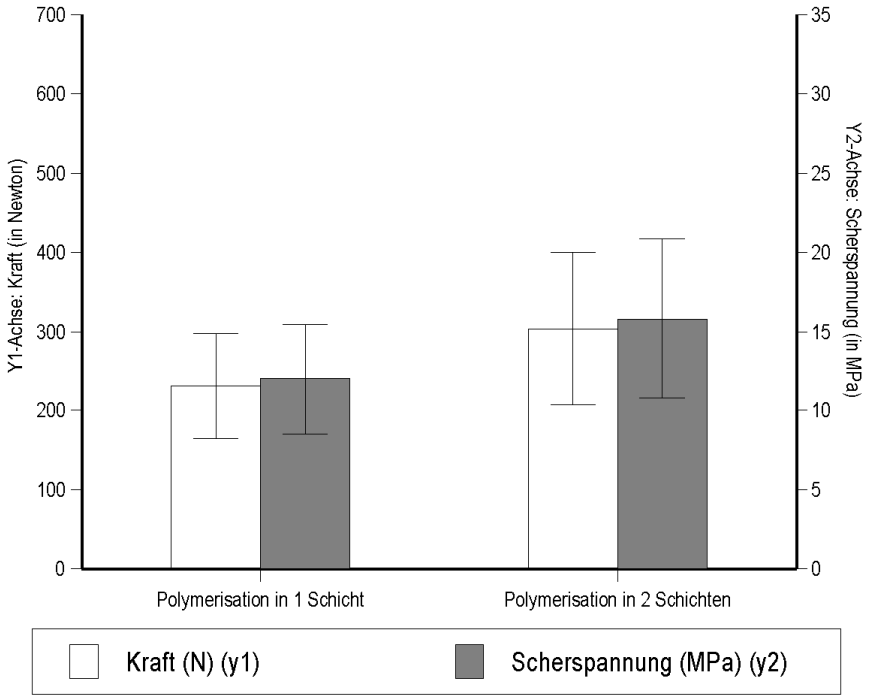

Abbildung 10: Kraft (N) und Scherspannung im Vorversuch (Silicoater-MD-Verfahren) beim Vergleich der Polymerisation in einer bzw. in zwei Schichten

Wie aus Abbildung 10 und Tabelle 4 hervorgeht, zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der ermittelten Kraft- und Scherspannungs-Mittelwerte zwischen dem Durchgang mit Polymerisation in einer bzw. zwei Schichten. Auch wenn noch kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Herstellungsmethoden bestand, zeigte sich ein deutlicher Trend hin zu höheren Kraft- und Scherspannungs-Resultaten, wenn die Polymerisation im Silicoater-MD-Verfahren in zwei Schichten erfolgte. Aus diesem Ergebnis wurde die Schlussfolgerung gezogen, alle Kunststoffzylinder im Hauptversuch in zwei Schritten zu polymerisieren.

Probe[1)]	Kraft (N)		Scherspannung (MPa)	
	bei Polymerisation in einer Schicht	bei Polymerisation in zwei Schichten	bei Polymerisation in einer Schicht	bei Polymerisation in zwei Schichten
1	207,6	282,0	10,80	14,68
2	302,5	449,4	15,71	23,40
3	205,4	393,0	10,69	20,46
4	143,1	267,8	7,45	13,94
5	208,6	228,0	10,68	11,87
6	319,5	202,6	16,63	10,54
MW $\pm$ SD	231,1 $\pm$ 66,8	303,8 $\pm$ 96,8	11,99 $\pm$ 3,48	15,81 $\pm$ 5,04
Median	208,1	274,9	10,74	14,31
Min-Max	143,1 - 319,5	202,6 - 449,4	7,45 - 16,63	10,54 - 23,40
p-Wert[2)]	p = 0,166		p = 0,162	

[1)] Die Probennummer 1-6 bezieht sich auf die jeweilige Messung (Polymerisation in einer Schicht bzw. Polymerisation in zwei Schichten) und stellt keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar
[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für verbundene Stichproben zwischen den beiden Polymerisationstechniken

Tabelle 4: Messwerttabelle der Kraft (in N) und Scherspannung (in MPa) des Vorversuchs (Silicoater-MD-Verfahren) bei Trockenlagerung. Vergleich der Daten bei Polymerisation in einer bzw. in zwei Schichten

4.2 Hauptversuch

Im Hauptversuch wurden die Ergebnisse der Kraft (N) und Scherspannung (MPa) für die insgesamt sechs verschiedenen Lagerungsbedingungen erhoben und zwischen den Herstellungsverfahren Silicoater-MD-Verfahren bzw. VITA ZETA-Verbundsystem verglichen.

4.2.1 Ergebnisse nach Trockenlagerung

Die Abscherkraft (in Newton) nach 24 h Trockenlagerung lag bei Probenkörpern, die mit dem Silicoater-MD-Verfahren behandelt worden waren, signifikant höher (28,5 %) als bei den mit dem VITA ZETA-Verbundsystem behandelten Prüfkörpern. Wurde nach einer dreimonatigen Trockenlagerung der Abscherversuch vorgenommen, war die aufzubringende Abscherkraft im Silicoater-MD-Verfahren zwar ebenfalls höher (13,3 %) als im VITA ZETA-Verbundsystem, aber ein statistisch signifikanter Unterschied der Abscherkraft konnte zu diesem Zeitpunkt nicht mehr ermittelt werden (Abbildung 11).

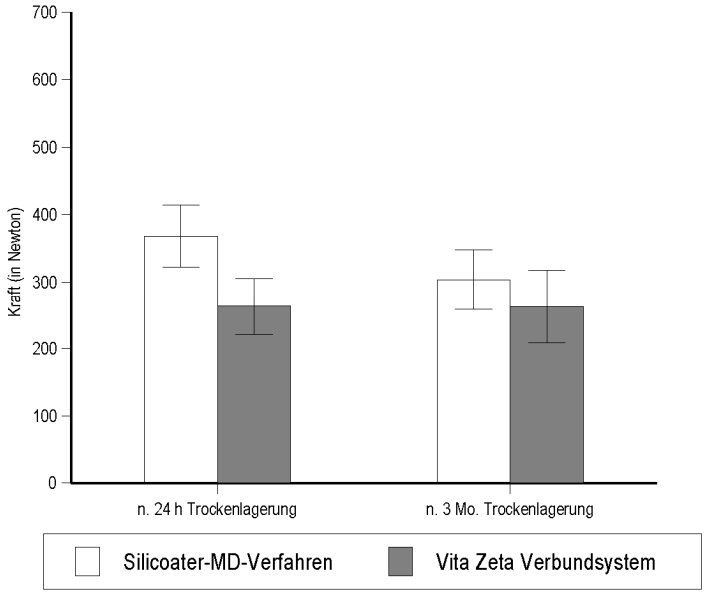

Abbildung 11: Kraft (in N) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach 24stündiger und dreimonatiger Trockenlagerung in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem)

Wie die statistische Auswertung (s. Tabelle 5) zeigt, kam es über den Beobachtungszeitraum hinweg nur bei Proben im Silicoater-MD-Verfahren ($p = 0,041$), nicht jedoch bei Proben im VITA ZETA-Verbundsystem ($p = 0,937$), zu einer statistisch signifikanten Verringerung der durchschnittlichen Abscherkraft (in Newton). Beim Silicoater-MD-Verfahren lag die Abscherkraft zum Zeitpunkt 3 Monate um 18 % niedriger als zum Zeitpunkt nach 24 Stunden, während es bei den Proben im VITA ZETA-Verbundsystem nur zu einer minimalen Reduktion der Abscherkraft um 0,1 % kam.

Hinsichtlich der Abscherkraft schnitten demnach die Prüfkörper, die im VITA ZETA-Verbundsystem hergestellt worden waren, deutlich ungünstiger als die Prüfkörper im

Silicoater-MD-Verfahren ab. Die geringere Abscherkraft von Proben im VITA ZETA-Verbundsystem war jedoch über den dreimonatigen Beobachtungszeitraum konstant, während sie bei Proben des Silicoater-MD-Verfahrens deutlich absank.

Die Scherspannung der Proben unterschied sich zum Zeitpunkt nach 24stündiger Trockenlagerung signifikant zwischen dem Silicoater-MD-Verfahrens und dem VITA ZETA-Verbundsystem ($p < 0,001$). Die Proben des VITA ZETA-Verbundsystems wiesen zu diesem Zeitpunkt eine 28 % niedrigere Scherspannung auf als die Proben, die nach dem Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren. Auch nach dreimonatiger Trockenlagerungszeit schnitten die Proben des VITA ZETA-Verbundsystems mit einer 13 % niedrigeren Scherspannung ab, aber die Differenz war nicht mehr statistisch signifikant ($p = 0,148$). Es zeigte sich ebenfalls wie bei der Abscherkraft nun auch für die Scherspannung eine statistisch signifikante Reduktion der Werte für die Proben im Silicoater-MD-Verfahren ($p = 0,039$), während die Proben nach dem VITA ZETA-Verbundsystem nur eine minimale Reduktion der Scherspannung aufwiesen, die nicht signifikant ausfiel ($p = 0,921$); vgl. Abbildung 12.

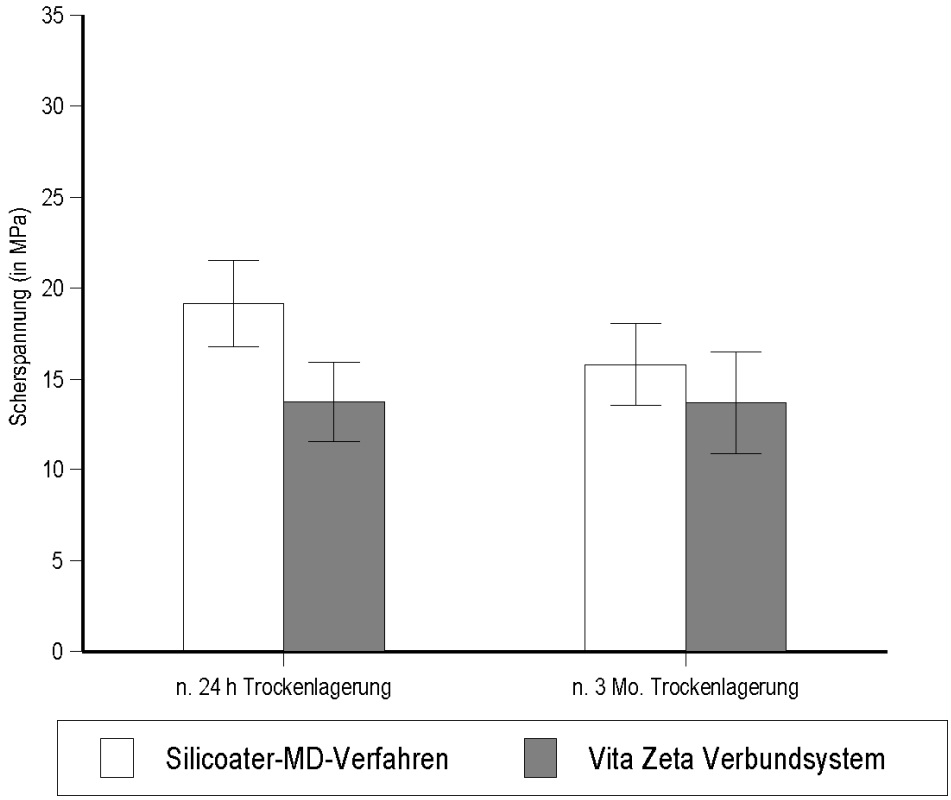

Abbildung 12: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach 24stündiger und dreimonatiger Trockenlagerung in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem)

Hinsichtlich der Scherspannung schnitten demnach die Prüfkörper, die im VITA ZETA-Verbundsystem hergestellt worden waren, deutlich ungünstiger als die Prüfkörper im Silicoater-MD-Verfahren ab. Die insgesamt geringere Scherspannung von Proben im VITA ZETA-Verbundsystem war jedoch über den dreimonatigen Beobachtungszeitraum konstant, während sie bei Proben des Silicoater-MD-Verfahrens signifikant absank (vgl. auch Tabelle 5).

Probe[1)]	Kraft (N)		Scherspannung (MPa)	
	nach 24 h	n. 3 Monaten	nach 24 h	n. 3 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren				
1	355,4	335,3	18,5	17,4
2	431,4	334,3	22,5	17,3
3	371,4	295,8	19,3	15,4
4	349,3	366,9	18,2	19,1
5	296,8	291,8	15,5	15,2
6	353,4	251,8	18,2	13,1
7	421,4	249,4	21,8	13,0
MW ± SD	368,4 ± 45,9	303,6 ± 44,3[a)]	19,2 ± 2,4	15,8 ± 2,3[b)]
Median	355,4	295,8	18,4	15,4
Min - Max	296,8 - 431,4	249,4 - 366,9	15,5 - 22,5	13,0 - 19,0
VITA ZETA-Verbundsystem				
1	223,7	237,4	11,6	12,3
2	274,3	166,5	14,3	8,6
3	266,8	334,3	13,9	17,4
4	281,8	307,8	14,6	16,0
5	209,3	272,3	10,9	14,1
6	325,3	248,0	17,0	12,9
7	ungültig[*)]	277,3	ungültig[*)]	14,4
MW ± SD	263,5 ± 41,9	263,3 ± 54,1[c)]	13,7 ± 2,2	13,7 ± 2,8[d)]
Median	270,5	272,3	14,1	14,1
Min - Max	209,3 - 325,3	166,5 - 334,3	10,9 - 17,0	8,6 - 17,4
p-Wert[2)]	0,001	0,154	0,001	0,148

1) Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweiligen Messungen (Polymerisation in einer Schicht bzw. Polymerisation in zwei Schichten) und stellen keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

2) Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

a) signifikanter Unterschied zwischen 24 h und 3 Mo. (t-Test für verb. Stichproben: p = 0,041)

b) signifikanter Unterschied zwischen 24 h und 3 Mo. (t-Test für verb. Stichproben: p = 0,039)

c) kein signifikanter Unterschied zwischen 24 h und 3 Mo. (t-Test für verb. Stichpr.: p = 0,937)

d) kein signifikanter Unterschied zwischen 24 h und 3 Mo. (t-Test: für verb. Stichpr.: p = 0,921)

*) bei der Herstellung fiel der Kunststoffzylinder einmal ab und es wurde ein zweites Mal Kunststoff appliziert; der erhaltene Wert von 182,4 N bzw. 6,7 MPa ist deshalb zweifelhaft und wird nicht zur Auswertung herangezogen

Tabelle 5: Vergleich der Kraft (in N) und Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Trockenlagerung zu den Zeitpunkten nach 24 Stunden und 3 Monaten

4.2.2 Lagerung in destilliertem Wasser

Beim Abscherversuch der Prüfkörper, die im Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, zeigte sich beim Vergleich zu den Prüfkörpern, die mittels des VITA ZETA-Verbundsystems produziert worden waren, bei der aufzuwendenden Kraft (N) für jeden der drei Prüfzeitpunkte eine signifikant höhere mittlere Abscherkraft für die Proben des erstgenannten Verfahrens. Die aufzuwendende Abscherkraft für die Proben im Silicoater-MD-Verfahren war nach 1 Woche um 32,5 %, nach einem Monat um 57,7 % und nach sechs Monaten sogar um 110 % höher als die Abscherkraft beim VITA ZETA-Verbundsystem. Während die Abscherkräfte über die drei Beobachtungszeitpunkte hinweg sich bei den Proben im Silicoater-MD-Verfahren nicht signifikant veränderten (p = 0,3679), sanken die Abscherkräfte bei den Proben im Vita Zeta Verbundsystem signifikant ab (p = 0,0183) - siehe Abbildung 13 und Tabelle 6.

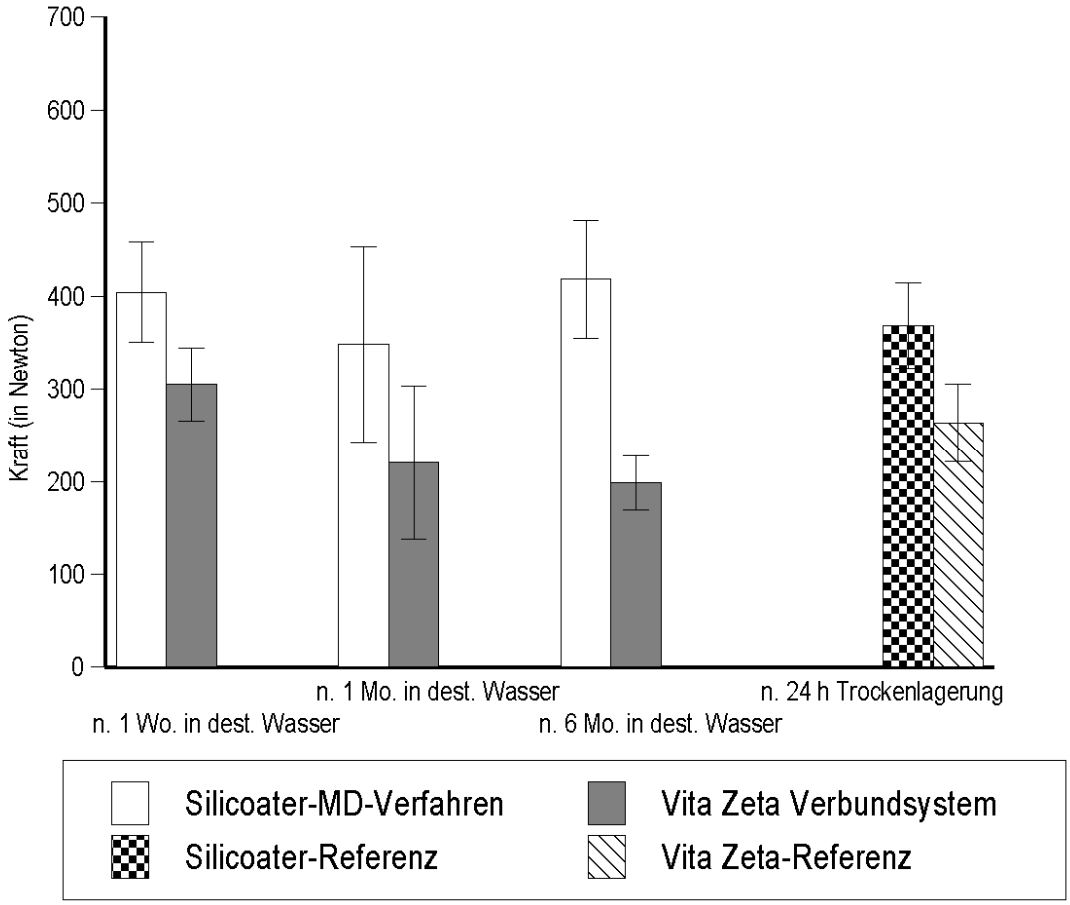

Abbildung 13: Abscherkraft (N) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in destilliertem Wasser in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbund-System); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Probe[1)]	Kraft (N)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	365,4	383,0	351,0
2	428,9	375,5	409,0
3	357,4	156,0	439,5
4	451,0	442,0	468,0
5	480,5	419,0	317,5
6	407,4	249,2	450,5
7	339,8	411,0	491,5
MW ± SD	404,3 ± 54,2	347,9 ± 105,2	418,1 ± 63,3[a)]
Median	407,4	383,0	439,5
Min - Max	339,8 - 480,5	156,0 - 442,0	317,5 - 491,5
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	251,5	201,5	239,9
2	265,0	304,3	209,5
3	309,5	169,2	152,5
4	334,0	150,1	207,7
5	286,0	113,2	193,8
6	330,5	279,8	169,3
7	359,0	325,8	217,1
MW ± SD	305,1 ± 39,2	220,5 ± 82,7	198,5 ± 29,6[b)]
Median	309,5	201,5	207,7
Min - Max	251,5 - 359,0	113,2 - 325,8	152,5 - 239,9
p-Wert[2)]	0,002	0,027	< 0,001

1) Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweilige Messung und stellen keine Stücknummern für den einzelnen Versuchszylinder dar

2) Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

a) kein signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,3679)

b) signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0183)

Tabelle 6: Vergleich der Kraft (in N) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in destilliertem Wasser zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

Bei der Untersuchung der Scherspannung war für die mit dem Silicoater-MD-Verfahren hergestellten Proben nach 1 Woche zwar eine um 14,3 % höhere Scherspannung zu beobachten als für die Proben, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem produziert worden waren; aber der Unterschied war noch nicht signifikant (p = 0,431). Zu den Zeitpunkten 1 Monat und 6 Monate jedoch lag die Scherspannung zu den Silicoater-MD-Proben jeweils signifikant um 57,9 % bzw. 110,5 % erheblich höher als jene der VITA ZETA-Verbundsystem-Probenstücke.

Die Scherspannung für die Prüfstücke, die mittels Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, blieb über die drei Versuchszeitpunkte konstant bzw. zeigte keine signifikante Veränderung (p = 0,5647). Demgegenüber sank die Scherspannung der im VITA ZETA-Verbundsystem hergestellten Prüfkörper über den sechsmonatigen Beobachtungszeitraum statistisch signifikant ab (p < 0,0183) - vgl. Abbildung 14 und Tabelle 7.

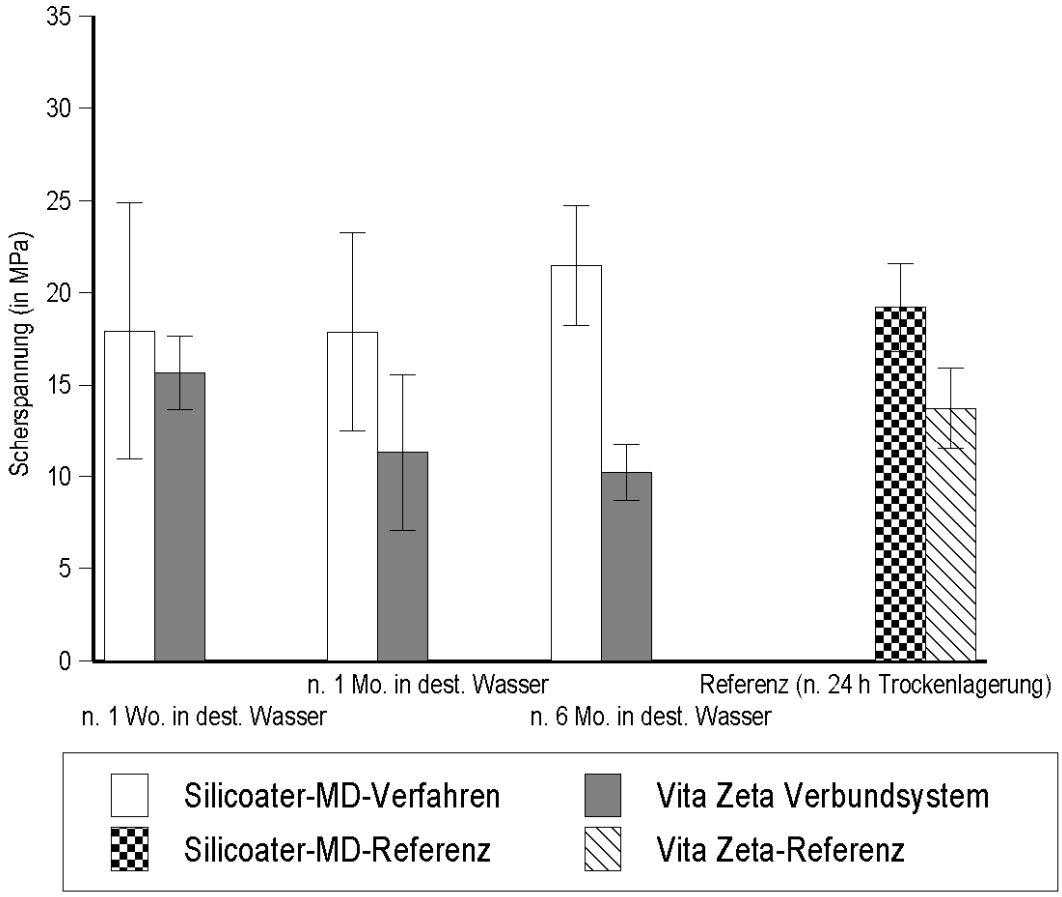

Abbildung 14: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in destilliertem Wasser in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbund-System); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Probe[1)]	Scherspannung (MPa)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	18,8	19,7	18,0
2	22,0	19,4	21,0
3	18,3	8,0	22,6
4	3,1	22,7	24,0
5	24,7	21,5	16,3
6	20,9	12,8	23,1
7	17,4	21,1	25,2
MW ± SD	17,9 ± 6,9	17,9 ± 5,4	21,5 ± 3,3[a)]
Median	18,7	19,7	22,6
Min - Max	3,1 - 24,7	8,0 - 22,7	16,3 - 25,2
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	12,9	10,3	12,3
2	13,7	15,6	10,8
3	15,9	8,7	7,8
4	17,1	7,7	10,7
5	14,7	5,8	9,9
6	16,9	14,4	8,7
7	18,4	16,7	11,1
MW ± SD	15,7 ± 2,0	11,3 ± 4,2	10,2 ± 1,5[b)]
Median	15,9	10,3	10,7
Min - Max	12,9 - 18,4	5,8 - 16,7	7,8 - 12,3
p-Wert[2)]	0,431	0,027	< 0,001

1) Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweilige Messung und stellen keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

2) Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

a) kein signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,5647)

b) signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0183)

Tabelle 7: Vergleich der Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in destilliertem Wasser zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

4.2.3 Lagerung in 50 %igem Ethanol

Die Lagerung in Ethanol führte zu den Beobachtungszeitpunkten (nach einer Woche, nach einem Monat und nach 6 Monaten) zu jeweils signifikant höheren Abscherkräften bei Proben, die im Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, im Vergleich zu denen, die mit dem VITA ZETA-Verbundsystem produziert worden waren. Insbesondere waren nach 6 Monaten fünf der sieben Proben des VITA ZETA-

Verbundsystems bereits vom Prüfplättchen abgefallen. Für diese Fälle wird die Abscherkraft mit 0 N angenommen.

Nach einer Woche bzw. einem Monat liegen die Abscherkräfte der Silicoater-MD-Proben 152 % bzw. 502 % über jenen der Proben im VITA ZETA-Verbundsystem. Nach 6 Monaten kann im Gegensatz zum Silicoater-MD-Verfahren von einer nennenswerten Haltbarkeit des VITA ZETA-Verbundes nicht mehr gesprochen werden.

Im Silicoater-MD-Verfahren wurde bei Lagerung in 50 %igem Ethanol erst nach 6 Monaten eine signifikante Reduktion der Abscherkraft von 488,4 N (1. Woche) bzw. 476,4 N (1. Monat) auf 236,4 N (6. Monat) sichtbar; das VITA ZETA-Verbundsystem zeigte bereits nach einem Monat eine signifikante Reduktion der Abscherkraft auf weniger als die Hälfte im Bezug auf die 1. Woche; nach 6 Monaten war sie nahezu 0 N (vgl. Abbildung 15 und Tabelle 8).

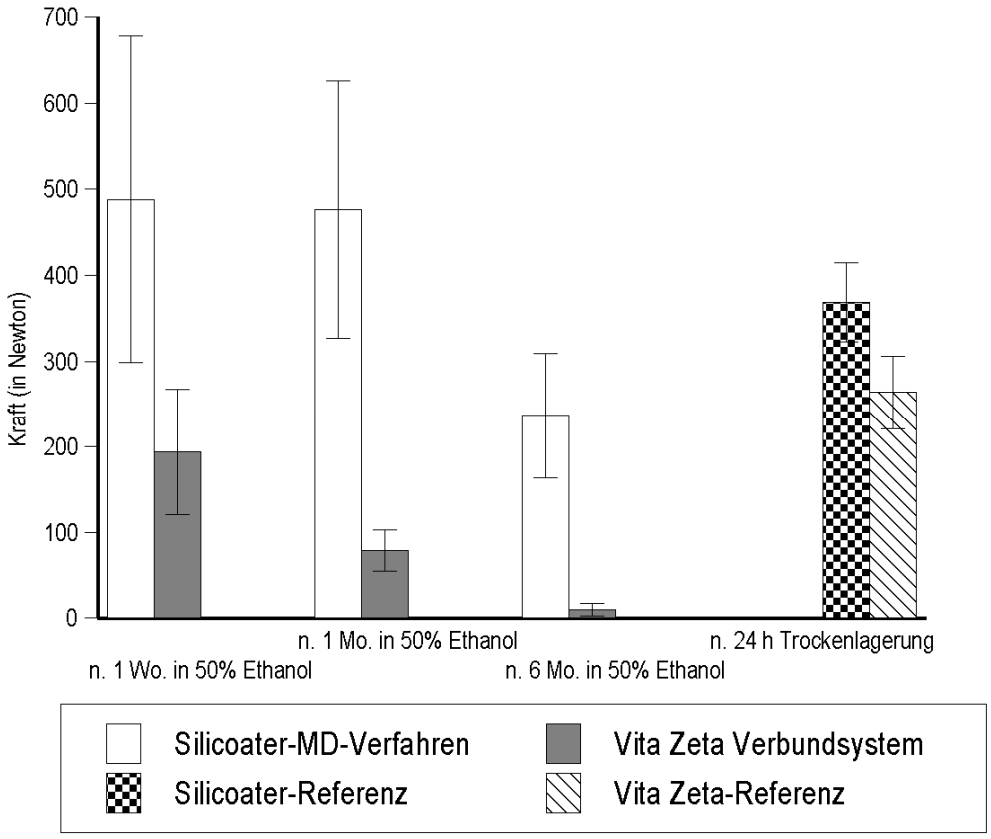

Abbildung 15: Abscherkraft (in N) im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in 50 %igem Ethanol in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Probe[1)]	Kraft (N)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	256,3	412,0[3)]	253,0
2	413,9	409,0	279,5
3	299,8	212,4[4)]	240,1
4	629,1	611,5	73,5
5	411,9	627,5	261,5
6	737,2	596,5	269,5
7	670,7	466,0	278,0
MW $\pm$ SD	488,4 $\pm$ 189,6	476,4 $\pm$ 149,4	236,4 $\pm$ 73,1[a)]
Median	413,9	466,0	261,5
Min - Max	256,3 - 737,2	212,4 - 627,5	73,5 - 279,5
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	95,37	66,25	14,90
2	175,4	73,35	4,60
3	156,5	74,5	0[5)]
4	227,5	119,1	0[5)]
5	306,0	60,0	0[5)]
6	257,0	106,5	0[5)]
7	138,9	54,44	0[5)]
MW $\pm$ SD	193,8 $\pm$ 73,2	79,1 $\pm$ 24,3 [b)]	2,78 $\pm$ 2,12
Median	175,4	73,3	0
Min - Max	95,37 - 306,0	54,44 - 119,1	0 - 14,9
p-Wert[2)]	0,002	< 0,001	< 0,001

[1)] Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweilige Messung und stellen keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

[3)] nach dem ersten Abscherversuch wurde die Probe bei einer durch das Gerät angegebenen Kraft von 326,5 N nicht abgelöst und war noch fest mit dem Metall verbunden. Der Wert von 412 N ergab sich erst beim zweiten Abscherversuch

[4)] diese Probe wurde bei einer Kraft von 212,4 N nicht vollständig abgeschert; man muss deshalb von einer für die gesamte Abscherung notwendigen größeren Kraft ausgehen

[5)] Die Kunststoffzylinder waren nach 6 Monaten vom Plättchen abgefallen, die Prüfkraft wurde mit "0 N" bewertet

[a)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0119)

[b)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo. und 1 Mo. sowie 1. Mo. und 6.Mo. (t-Test: p = 0,004)

Tabelle 8: Vergleich der Kraft (in N) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in 50 %igem Ethanol zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

Die Scherspannung unterschied sich ebenfalls zu allen drei Beobachtungszeitpunkten jeweils statistisch signifikant zwischen den Proben, die mit Hilfe des Silicoater-MD-Verfahrens und derer, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem produziert wurden.

Nach einer Woche bzw. einem Monat liegen die Scherspannungen der Silicoater-MD-Proben 152 % bzw. 502 % über jenen der Proben im VITA ZETA-Verbundsystem. Nach

6 Monaten kann im Gegensatz zum Silicoater-MD-Verfahren von einer nennenswerten Haltbarkeit des VITA ZETA-Verbundes nicht mehr gesprochen werden.

Im Silicoater-MD-Verfahren wurde bei Lagerung in 50 %igem Ethanol erst nach 6 Monaten eine signifikante Reduktion der Scherspannung von 25,0 MPa (1. Woche) bzw. 24,5 MPa (1. Monat) auf 12,1 MPa (6. Monat) sichtbar; das VITA ZETA-Verbundsystem zeigte bereits nach einem Monat eine signifikante Reduktion der Scherspannung auf weniger als die Hälfte im Bezug auf die 1. Woche; nach 6 Monaten war sie nahezu 0 MPa (vgl. Abbildung 16 und Tabelle 9).

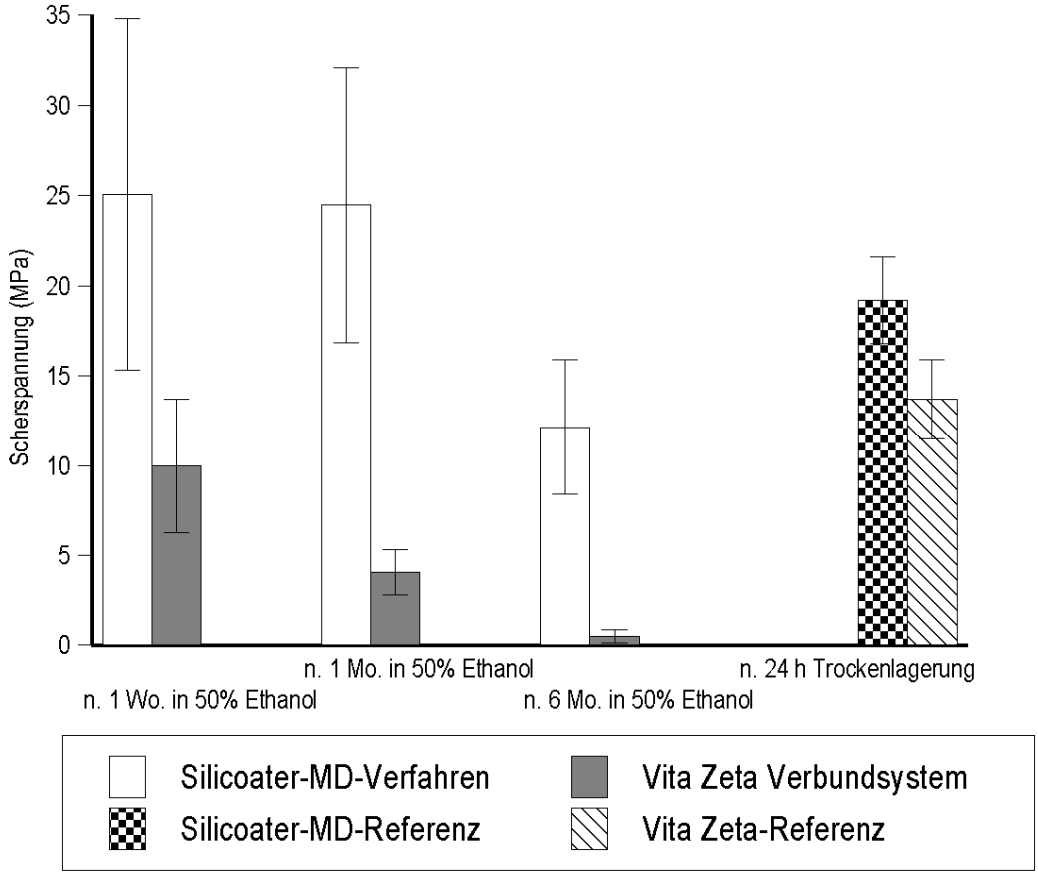

Abbildung 16: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in 50 %igem Ethanol in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Probe[1)]	Scherspannung (MPa)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	13,2	21,1	13,0
2	21,2	21,0	14,3
3	15,4	11,0	12,3
4	32,3	31,4	3,8
5	21,1	32,2	13,4
6	37,8	30,6	13,8
7	34,4	23,9	14,3
MW $\pm$ SD	25,0 $\pm$ 9,7	24,5 $\pm$ 7,6	12,1 $\pm$ 3,7[a)]
Median	21,2	23,9	13,4
Min - Max	13,2 - 37,8	11,0 - 32,2	3,8 - 14,3
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	5,0	3,4	0,8
2	9,0	3,8	0,2
3	8,0	3,8	0[3)]
4	11,7	6,1	0[3)]
5	15,7	3,1	0[3)]
6	13,2	5,5	0[3)]
7	7,1	2,8	0[3)]
MW $\pm$ SD	10,0 $\pm$ 3,7	4,0 $\pm$ 1,2[b)]	0,1 $\pm$ 0,1
Median	9,0	3,8	0
Min - Max	5,0 - 15,7	2,8 - 6,1	0 - 0,8
p-Wert[2)]	0,002	< 0,001	< 0,001

[1)] Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweilige Messung und stellen keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

[3)] Die Kunststoffzylinder waren nach 6 Monaten vom Plättchen abgefallen, die Scherspannung wurde mit 0 MPa bewertet

[a)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0119)

[b)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo. und 1 Mo. (t-Test: p = 0,002) und 6 Mo.

Tabelle 9: Vergleich der Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in 50 %igem Ethanol zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

4.2.4 Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung

Der Lagerungsversuch in einer Korrosionslösung aus Natriumchlorid und Milchsäure ergab beim Vergleich der beiden Herstellungsmethoden (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem) signifikant höhere Abscherkräfte im Silicoater-MD-Verfahren zu den Zeitpunkten 1. Woche (171 %), 3. Monat (39,8 %) und 6. Monat (135,7 %).

Innerhalb der Versuchsreihe der Proben im Silicoater-MD-Verfahren zeigte sich eine mit der Zeit erheblich abnehmende Abscherkraft (1. Woche: 468,3 N auf 6. Monat: 390 N), wobei diese Entwicklung signifikant war. Ebenfalls signifikant war die Reduktion der Abscherkraft in der VITA ZETA-Verbundsystem-Versuchsreihe (1. Woche: 273,8 N auf 6. Monat: 165,4 N). Siehe hierzu Abbildung 17 und Tabelle 10.

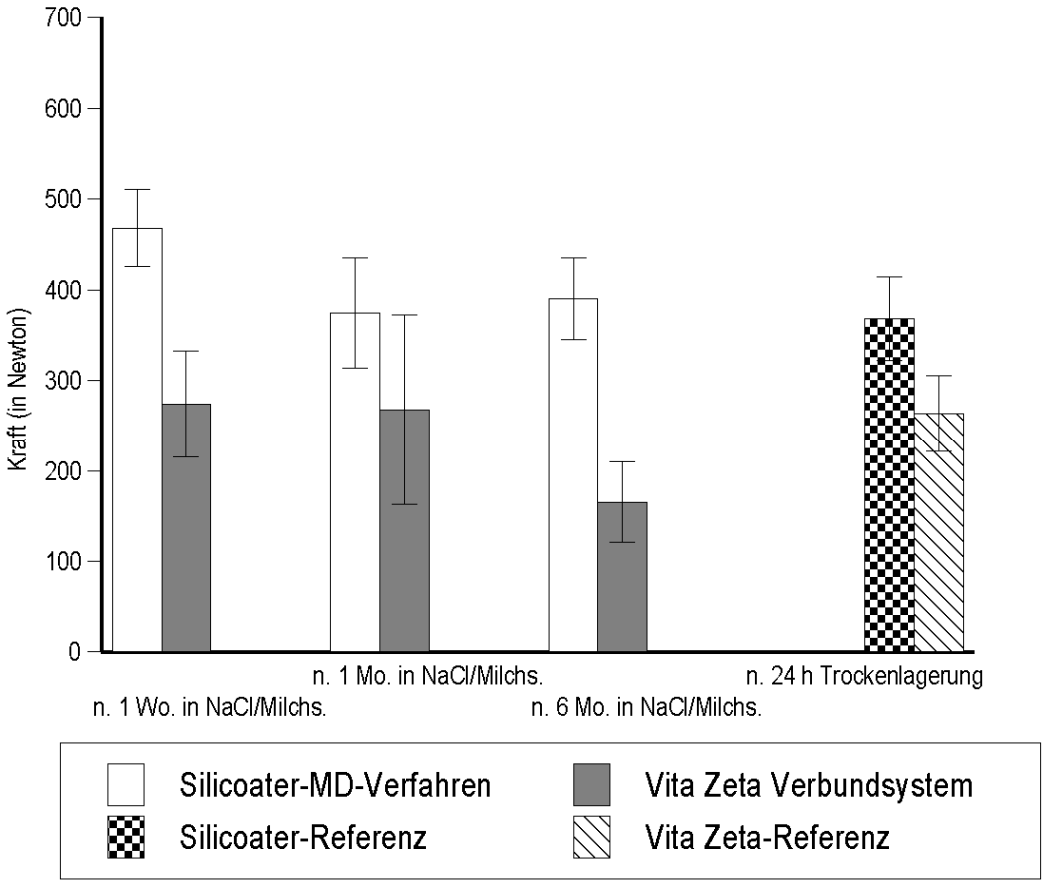

Abbildung 17: Abscherkraft (N) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in NaCl/Milchsäure in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem);Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Probe[1)]	Kraft (N)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	445,9	340,3	391,0
2	465,0	416,4	424,5
3	417,9	463,5	302,0
4	533,5	386,4	426,5
5	427,9	270,8	378,5
6	510,0	383,9	378,5
7	478,0	359,4	429,5
MW ± SD	468,3 ± 42,3	374,3 ± 60,6	390,0 ± 44,9[a)]
Median	465,0	383,9	391,0
Min - Max	417,9 - 533,5	270,0 - 463,5	302,0 - 429,5
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	159,7	393,0	219,2
2	267,5	354,5	96,7
3	292,0	308,0	191,8
4	320,5	273,5	213,2
5	259,5	189,7	143,3
6	343,0	80,0	146,5
7	274,5	275,5	147,0
MW ± SD	273,8 ± 58,5	267,7 ± 105,0	165,4 ± 44,3[b)]
Median	274,5	275,5	147,0
Min - Max	159,7 - 343,0	80,0 - 393,0	96,7 - 219,2
p-Wert[2)]	< 0,001	0,038	< 0,001

[1)] Die Probennummern 1-7 beziehen sich auf die jeweilige Messungen (Polymerisation in einer Schicht bzw. Polymerisation in zwei Schichten) und stellen keine Stücknummern für den einzelnen Versuchszylinder dar

[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

[a)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0183)

[b)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0183)

Tabelle 10: Vergleich der Kraft (in N) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäurelösung zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

Die Scherspannung von Proben, die im Silicoater-MD-Verfahren produziert worden waren, lag zu allen drei Untersuchungszeitpunkten signifikant höher als bei den Proben, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem hergestellt worden waren (1. Woche: 71 %; 3. Monat: 39,4 %; 6. Monat: 135 %).

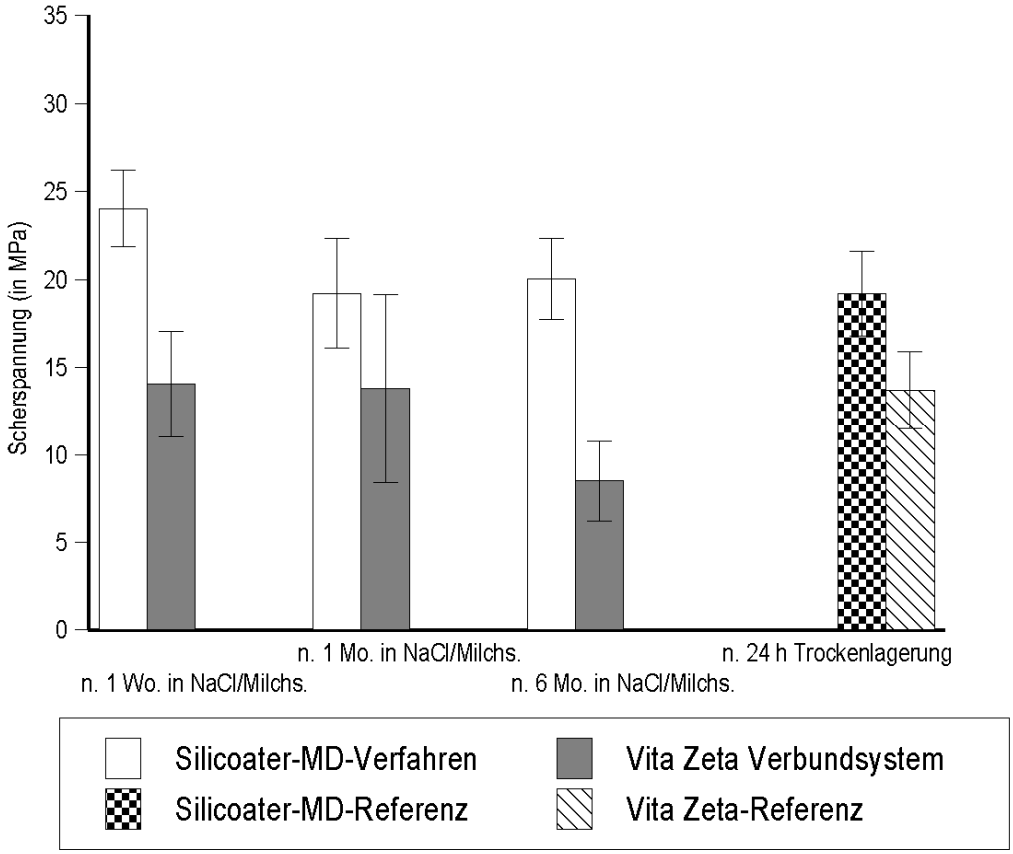

Abbildung 18: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach einwöchiger, drei- und sechsmonatiger Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus Vita Zeta-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Sowohl bei den Proben im Silicoater-MD-Verfahren als auch im VITA ZETA-Verbundsystem kam es jeweils zu einer erheblichen Absenkung der Scherspannung über den Beobachtungsverlauf hinweg.

Während die Scherspannung bei den erstgenannten Proben von 24,0 MPa (1. Woche) auf 20,0 MPa (6. Monat) signifikant ($p = 0,0183$) sank, reduzierte sich die Scherspannung der zweitgenannten Proben von 14,0 MPa nach 1 Woche) auf 8,5 MPa nach 6 Monaten noch nicht signifikant ($p = 0,0663$) – siehe Abbildung 18 und Tabelle 11.

Probe[1)]	Scherspannung (MPa)		
	nach 1 Woche	nach 1 Monat	nach 6 Monaten
Silicoater-MD-Verfahren			
1	22,89	17,47	20,07
2	23,87	21,38	21,80
3	21,45	23,80	15,50
4	27,39	19,84	21,90
5	21,97	13,90	19,43
6	26,18	19,71	19,43
7	24,54	18,45	22,10
MW $\pm$ SD	24,04 $\pm$ 2,17	19,22 $\pm$ 3,11	20,03 $\pm$ 2,31[a)]
Median	23,87	19,71	20,07
Min - Max	21,45 - 27,39	13,9 - 23,8	15,5 - 22,1
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	8,20	20,18	11,25
2	13,73	18,20	4,96
3	15,0	15,81	9,85
4	16,45	14,04	10,95
5	13,32	10,00	7,36
6	17,61	4,10	7,52
7	14,10	14,14	7,55
MW $\pm$ SD	14,05 $\pm$ 3,0	13,78 $\pm$ 5,36	8,49 $\pm$ 2,27[b)]
Median	14,1	14,14	7,55
Min - Max	8,2 - 17,61	4,1 - 20,18	4,96 - 11,25
p-Wert[2)]	< 0,001	0,039	< 0,001

1) Die Probennummer 1-7 bezieht sich auf die jeweilige Messung (Polymerisation in einer Schicht bzw. Polymerisation in zwei Schichten) und stellt keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

2) Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

a) signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0183)

b) kein signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0663)

Tabelle 11: Vergleich der Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäurelösung zu den Zeitpunkten nach 1 Woche, 1 Monat und 6 Monaten

4.2.5 Kochen

Im Kochversuch schnitten die Proben, die mittels Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, zum Beobachtungszeitpunkt nach 8 Stunden (29,5 %) und nach 24 Stunden (44,6 %) mit signifikant höheren Abscherkräften ab als die Proben, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem produziert worden waren. Allerdings fanden sich weder bei den Proben im Silicoater-MD-Verfahren noch bei den Proben im VITA ZETA-Verbundsystem signifikante Veränderungen der Scherkraft zwischen dem Zeitpunkt der

8. und der 24. Stunde (jeweils p > 0,05). Im Vergleich zum Referenzwert (24 h Trockenlagerung) kam es zu einer deutlichen Reduktion der Verbünde. Vergleiche hierzu Abbildung 19 und Tabelle 12.

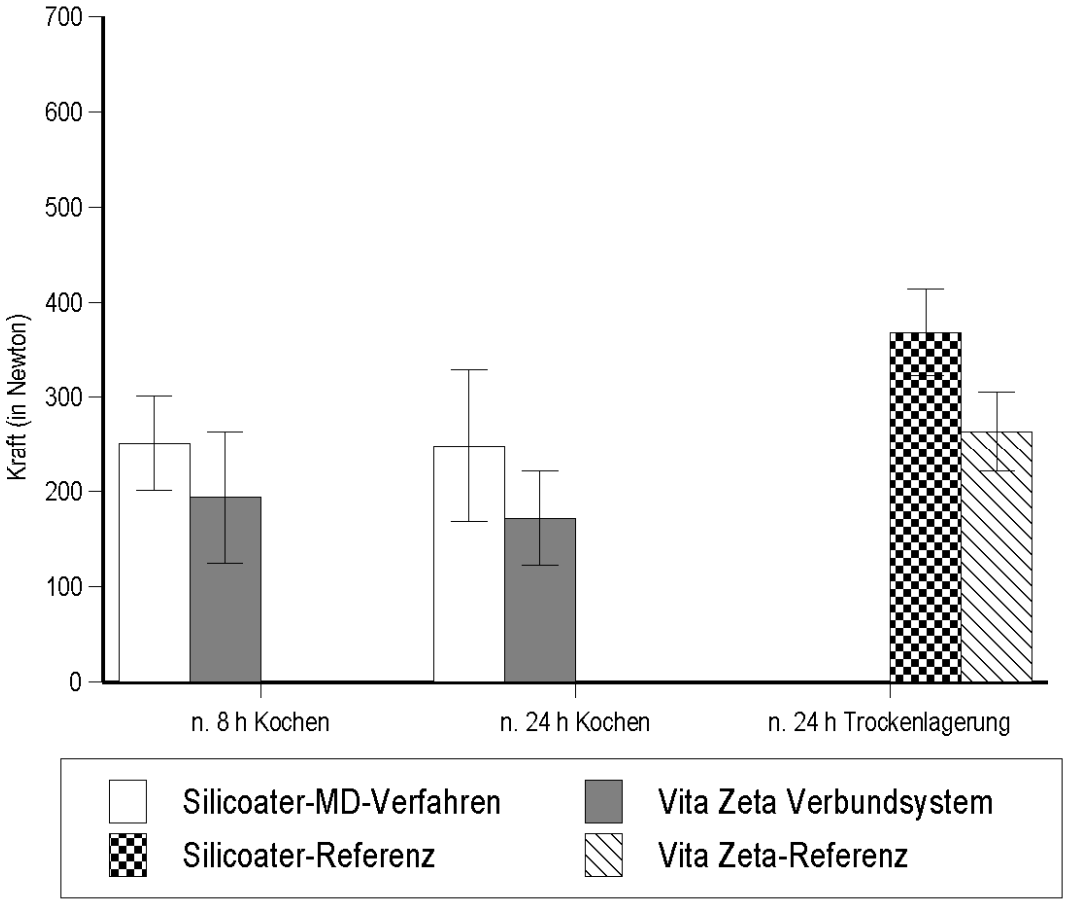

Abbildung 19: Abscherkraft (N) im Abscherversuch für Prüfkörper (n=7) nach 8- und 24-stündigem Kochen in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Auch im Kochversuch boten die Proben, die mittels Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, zum Beobachtungszeitpunkt 8. Stunde mit 29,1 % und 24. Stunde mit 44,5 % signifikant höhere Scherspannungen als die Proben, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem produziert worden waren. Es ergaben sich aber weder bei den Proben im Silicoater-MD-Verfahren noch bei den Proben im VITA ZETA-Verbundsystem signifikante Veränderungen der Abscherkraft zwischen dem Zeitpunkt 8. und 24. Stunde Kochen (jeweils p > 0,05). Vergleiche hierzu Abbildung 20 und Tabelle 12.

Probe[1)]	Kraft (N)		Scherspannung (MPa)	
	nach 8 h	nach 24 h	nach 8 h	nach 24 h
Silicoater-MD-Verfahren				
1	200,5	158,5	10,3	8,1
2	225,6	323,8	11,3	16,6
3	305,3	286,8	15,7	14,7
4	203,1	168,2	10,5	8,6
5	293,9	231,5	15,1	11,9
6	220,8	202,8	11,3	10,4
7	313,8	369,4	16,1	18,9
MW $\pm$ SD	251,8 $\pm$ 50,2	248,7 $\pm$ 80,3[a)]	12,9 $\pm$ 2,6	12,8 $\pm$ 4,1[b)]
Median	225,6	231,5	11,3	11,9
Min - Max	200,5 - 313,8	158,5 - 369,4	10,3 - 16,1	8,1 - 18,9
VITA ZETA-Verbundsystem				
1	184,2	135,6	9,5	6,9
2	202,2	132,3	10,4	6,8
3	215,8	154,7	11,1	7,9
4	265,3	204,7	13,6	10,5
5	117,6	173,9	6,0	8,9
6	93,7*)	134,9	4,8	7,0
7	281,8	267,3	14,5	13,7
MW $\pm$ SD	194,3 $\pm$ 69,9	171,9 $\pm$ 49,5[c)]	10,0 $\pm$ 3,6	8,8 $\pm$ 2,5[d)]
Median	202,2	154,7	10,4	7,9
Min - Max	93,7 - 281,8	132,3 - 267,3	4,8 - 14,5	6,8 - 13,7
p-Wert[2)]	0,103	0,052	0,107	0,052

1) Die Probennummern 1-6 bezieht sich auf die jeweilige Messung und stellt keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar.

2) Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

a) kein signifikanter Unterschied zwischen 8 h und 24 h (t-Test für verbundene Stichproben: p = 0,891)

b) kein signifikanter Unterschied zwischen 8 h und 24 h (t-Test für verbundene Stichproben: p = 0,909)

c) kein signifikanter Unterschied zwischen 8 h und 24 h (t-Test für verbundene Stichproben: p = 0,296)

d) kein signifikanter Unterschied zwischen 8 h und 24 h (t-Test für verbundene Stichproben: p = 0,303)

*) Vor dem Start des Verfahrens wurde bereits leichter Druck durch den Schlagbolzen ausgeübt.

Tabelle 12: Vergleich der Kraft (in N) und Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems nach Kochen zu den Zeitpunkten nach 8 Stunden und nach 24 Stunden

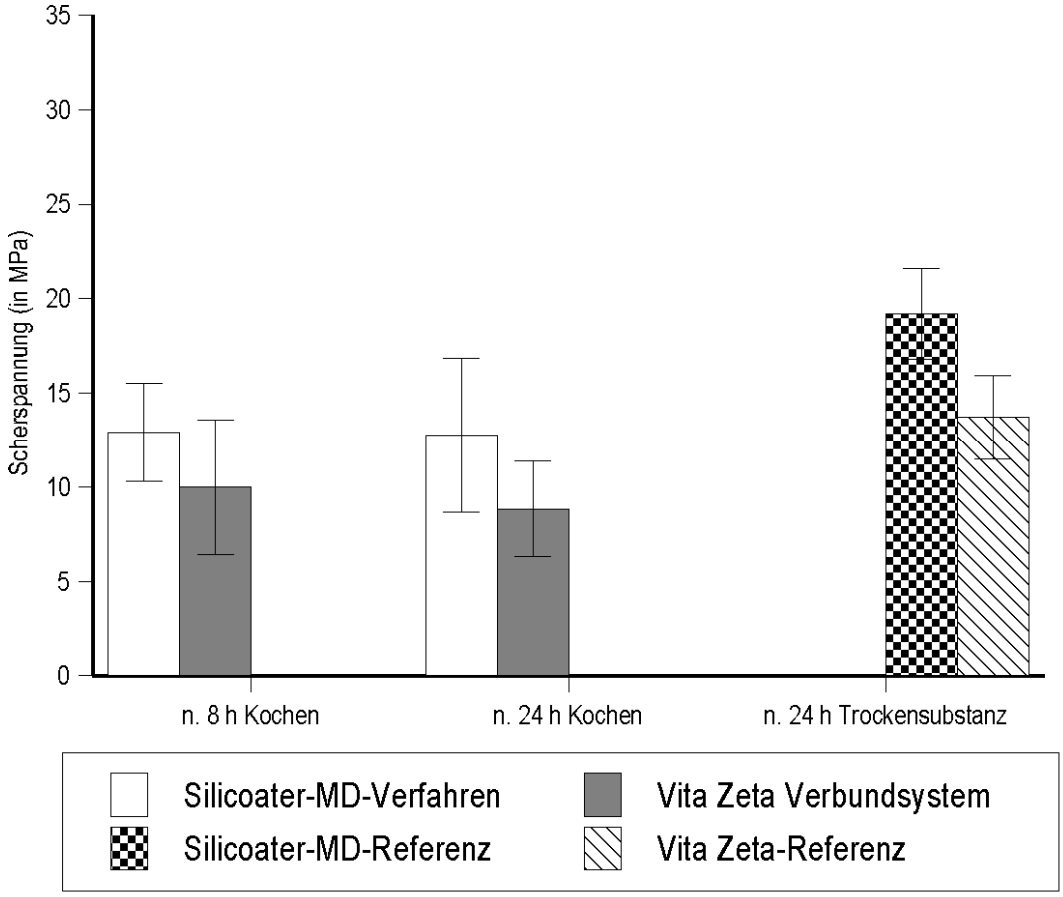

Abbildung 20: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach 8- und 24-stündigem Kochen in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

4.2.6. Temperaturwechsel-Belastung

Die Belastung im Temperatur-Wechselbad ergab für Proben, die nach dem Silicoater-MD-Verfahren hergestellt worden waren, nach 5.000 Zyklen mit 88 %, 10.000 Zyklen mit 117 % und nach 20.000 Zyklen mit 236 % signifikant höhere Abscherkräfte als für Proben, die mittels VITA ZETA-Verbundsystem produziert worden waren. Sowohl für die Proben des Silicoater-MD-Verfahrens ($p = 0{,}0021$) als auch für jene des VITA ZETA-Verbundsystems ($p = 0{,}0057$) kam es über den Beobachtungszeitraum hinweg zu einer signifikanten Reduktion der Abscherkraft. In der Silicoater-MD-Gruppe sank sie von 418,3 N (5.000 Zyklen) auf 290,2 N (20.000 Zyklen), in der VITA ZETA-Verbundsystem-Gruppe reduzierte sie sich von 222 N (5.000 Zyklen) auf 86,5 N (20.000 Zyklen). Vergleiche hierzu Abbildung 21 und Tabelle 13.

Probe[1)]	Kraft (N)		
	nach 5.000 Zyklen	nach 10.000 Zyklen	nach 20.000 Zyklen
Silicoater-MD-Verfahren			
1	428,4	343,8	224,5
2	469,5	320,3	219,7
3	394,9	379,9	310,3
4	362,4	342,3	324,8
5	459,0	404,4	349,8
6	438,4	379,4	268,8
7	375,9	330,8	333,3
MW ± SD	418,3 ± 41,3	357,3 ± 30,8	290,2 ± 52,8[a)]
Median	428,4	343,8	310,3
Min - Max	362,4 - 469,5	320,3 - 404,4	219,7 - 349,8
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	170,3	136,0	54,2
2	153,6	206,0	45,9
3	292,5	149,7	117,0
4	243,7	176,1	142,5
5	252,5	126,1	112,7
6	206,1	190,7	81,2
7	235,6	-[3)]	52,2
MW ± SD	222,0 ± 48,6	164,1 ± 31,7	86,5 ± 37,9[b)]
Median	235,6	162,9	81,2
Min - Max	153,6 - 292,5	126,1 - 206,0	45,9 - 142,5
p-Wert[2)]	< 0,001	< 0,001	< 0,001

[1)] Die Probennummern 1-7 bezieht sich auf die jeweilige und stellt keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

[3)] Messwert ungültig, Probe durch äußere Umstände zerstört

[a)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0021)

[b)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0057)

Tabelle 13: Vergleich der Kraft (in N) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Lagerung im Temperatur-Wechselbad zu den Zeitpunkten nach 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen

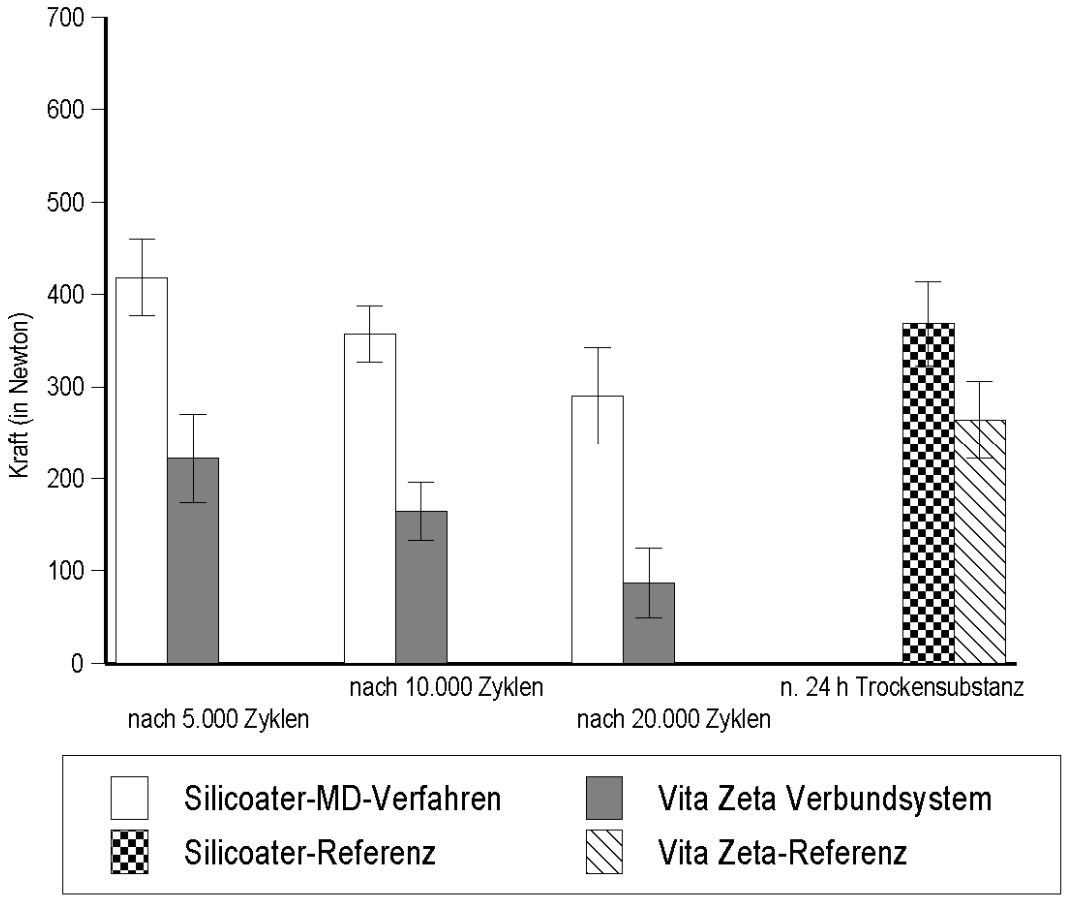

Abbildung 21: Abscherkraft in N im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach Lagerung im Temperatur-Wechselbad über 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

Auch die Scherspannung lag zu den Beobachtungszeitpunkten 5.000 Zyklen (88 %), 10.000 Zyklen (115 %) und 20.000 Zyklen (235 %) in der Silicoater-MD-Gruppe jeweils statistisch signifikant und erheblich über den Ergebnissen der VITA ZETA-Verbundsystem-Gruppe. Zwar fand sich in beiden Versuchsgruppen über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg ein signifikanter Abfall der Scherspannung (Silicoater-MD-Verfahren: $p = 0{,}0021$; VITA ZETA-Verbundsystem: $p = 0{,}0057$), aber die Reduktion der Scherspannung war in der erstgenannten Gruppe geringer (von 21,5 MPa für 5.000 Zyklen auf 14,9 MPa für 20.000 Zyklen, d. h. eine Reduktion um 30,5 %) als in der letztgenannten Gruppe (von 11,4 MPa für 5.000 Zyklen auf 4,4 MPa für 20.000 Zyklen). Hier kam es zu einer Reduktion um 61 %. Siehe auch Abbildung 22 und Tabelle 14.

Probe[1)]	Scherspannung (MPa)		
	nach 5.000 Zyklen	nach 10.000 Zyklen	nach 20.000 Zyklen
Silicoater-MD-Verfahren			
1	22,0	17,6	11,5
2	24,1	16,4	11,3
3	20,3	19,5	15,9
4	18,6	17,6	16,7
5	23,6	20,7	17,9
6	22,5	19,4	13,8
7	19,3	16,9	17,2
MW ± SD	21,5 ± 2,1	18,3 ± 1,6	14,9 ± 2,7[a)]
Median	22,0	17,6	15,9
Min - Max	18,6 - 24,1	16,4 - 20,7	11,3 - 17,9
VITA ZETA-Verbundsystem			
1	8,7	7,1	2,8
2	7,9	10,7	2,4
3	15,0	7,7	6,0
4	12,5	9,0	7,3
5	12,9	6,6	5,8
6	10,6	9,8	4,2
7	12,1	-[3)]	2,7
MW ± SD	11,4 ± 2,5	8,5 ± 1,6	4,4 ± 1,9[b)]
Median	12,1	8,4	4,2
Min - Max	7,9 - 15,0	6,6 - 10,7	2,4 - 7,3
p-Wert[2)]	< 0,001	< 0,001	< 0,001

[1)] Die Probennummern 1-7 bezieht sich auf die jeweilige und stellt keine Stücknummer für den einzelnen Versuchszylinder dar

[2)] Signifikanzprüfung mittels t-Test für unverbundene Stichproben zwischen dem Silicoater-MD-Verfahren und dem VITA ZETA-Verbundsystem

[3)] Messwert ungültig, Probe durch äußere Umstände zerstört

[a)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0021)

[b)] signifikanter Unterschied zwischen 1 Wo., 1 Mo. und 6 Mo. (Friedman: p = 0,0057)

Tabelle 14: Vergleich der Scherspannung (in MPa) zwischen den Proben des Silicoater-MD-Verfahrens und des VITA ZETA-Verbundsystems bei Belastung im Temperatur-Wechselbad zu den Zeitpunkten nach 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen

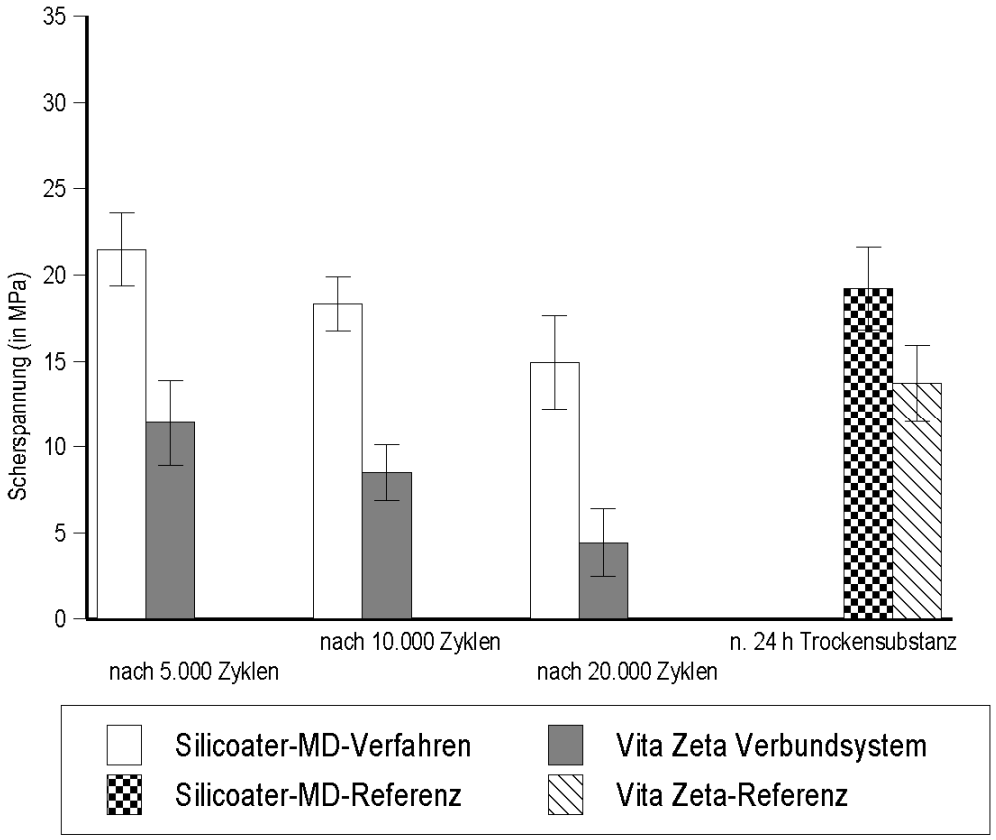

Abbildung 22: Scherspannung (MPa) im Abscherversuch für Prüfkörper (n = 7) nach Lagerung im Wechselbad über 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Silicoater-MD-Verfahren versus VITA ZETA-Verbundsystem); Gegenüberstellung zum Referenzwert nach 24 h Trockenlagerung

4.3 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Verbundfestigkeiten beider Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

4.3.1 Vorbemerkung zur Zeitreihenanalyse

Am Beispiel des Silicoater-MD-Verfahrens soll die Problematik in diesem Kapitel dargestellt werden. Zunächst muss festgehalten werden, dass die Zeitreihen zu „Kochen“ und „Temperaturwechsel-belastung“ qualitativ nicht mit den anderen vergleichbar sind. Der Zeitraum beim „Kochen“ ist im Verhältnis zu den Lagerungsbedingungen in Flüssigkeiten und der Trockenlagerung zu kurz; die

Versuchsreihe der Temperaturwechselbelastung hat als Zeiteinheit „Zyklen“. Diese Zeitreihen werden deshalb in diesem Kapitel nicht in die vergleichenden Untersuchungen einbezogen; herangezogen werden nur Trockenlagerung, Lagerung in destilliertem Wasser, in 50 %igem Ethanol und in Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung.
Untersucht man diese Zeitreihen, so muss die Abhängigkeit der Scherkraft von der Zeit deutlich werden. Für Diagramme führt dies meist zu einer linearen Normierung der Zeitachsen. Auch in dieser Arbeit wird so verfahren. Die Zeit wird in Wochen gemessen und 1 Tag zu 0,17 Wochen, 1 Monat zu 4 Wochen, 3 Monate zu 13 Wochen und 6 Monate zu 26 Wochen gerundet. Die Diagramme zu den einzelnen Lagerungsbedingungen werden dann in einem Gesamtdiagramm nebeneinander-gesetzt (siehe Abbildung 23), um den Vergleich auch optisch gut möglich zu machen.

Will man statistisch erzeugte Zeitreihen quantitativ miteinander vergleichen, so bietet sich eine Regressionsanalyse an. Das heißt, dass man zunächst für jede Lagerungsbedingung (aus einem Pool von Funktionstypen) eine auf die jeweilige Lagerungsbedingung angepasste Funktion der Zeit sucht, die das zeitliche Verhalten der Verbundfestigkeit am besten beschreibt. In einem weiteren Schritt sind dann diese Funktionen miteinander zu vergleichen. Erfolg wird dieser quantitative Vergleich z. B. auf Abnahme (Zunahme) der Verbundfestigkeit nur haben, wenn die Funktionen vom gleichen Typ sind. Für das Silicoater-MD-Verfahren ergaben sich als angemessene Funktionstypen lineare, exponentielle und rationale Funktionen. Es war auch nicht möglich einen gemeinsamen Funktionstyp festzulegen ohne R^2 (R ist der zugehörige Korrelationskoeffizient) sehr klein zu machen; d. h. bei einem fest gewählten Funktionstyp würde das zeitliche Verhalten der Verbundfestigkeit bei mindestens einer Lagerungsbedingung nicht sinnvoll genug wiedergeben werden. In dieser Arbeit werden die Zeitreihen deshalb nicht quantitativ, sondern nur qualitativ miteinander verglichen. Die konkreten Ergebnisse der Regressionsanalyse werden deshalb nicht in diese Arbeit übernommen. Dennoch kann man eine wesentliche Aussage dieser Analyse entnehmen, nämlich dass die Charakteristik der Veränderung der Verbundfestigkeit unter verschiedenen Lagerungsbedingungen sehr verschieden ist.

4.3.2 Zeitreihen und deren Auswertung

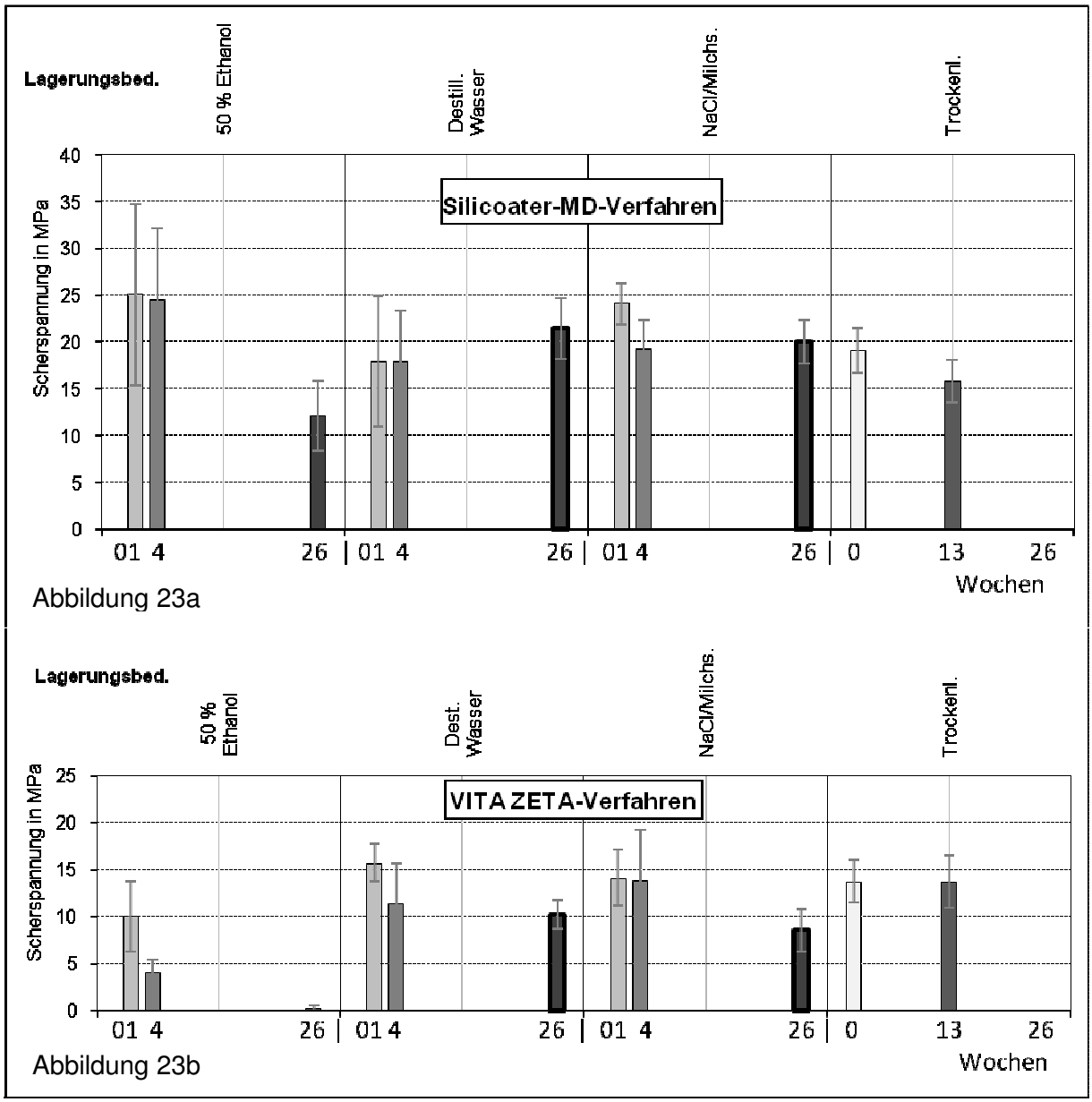

Abbildung 23: Zusammenstellung der Zeitreihen für die Scherspannungen (in MPa) unter verschiedenen Lagerungsbedingungen. Auf der Abszisse ist für jede Versuchsbedingung eine lineare Zeitskala in Wochen von 0 bis 26 angetragen. Die erste Säule der Trockenlagerung gehört zum Referenzwert nach 24 Stunden Trockenlagerung.

Vergleichende Betrachtungen zum Silicoater-MD-Verfahren anhand von Abbildung 23a:

- In 50 %igem Ethanol kommt es nach anfänglich hoher Verbundfestigkeit nach spätestens 6 Monaten zu einem deutlichen Abfall auf die Hälfte.
- In Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung beobachtet man eine anfänglich ähnlich hohe Verbundfestigkeit, doch kommt es dann zu einer Stabilisierung auf hohem Niveau.

- In destilliertem Wasser ist die Anfangsverbundfestigkeit nicht so hoch wie bei den zuvor erwähnten, doch steigt sie nach 6 Monaten auf ähnliche Werte wie bei der Lagerung in NaCl/Milchsäure an.
- Bei Trockenlagerung ist die Anfangsverbundfestigkeit vergleichbar mit der in destilliertem Wasser, sinkt dann aber ab und würde bei Unterstellung eines linearen Trends die Verbundfestigkeit bei Lagerung in Ethanol nach 6 Monaten erreichen.

Vergleichende Betrachtungen zum VITA ZETA-Verfahren anhand von Abbildung 23b:

- Bei allen Lagerungsbedingungen bis auf die Trockenlagerung kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Verbundfestigkeit.
- In 50 %igem Ethanol ist die Abnahme so stark, dass man nach 6 Monaten von der Scherkraft 0 N ausgehen muss.
- Auch bei NaCl/Milchsäure-Lösung ist die Abnahme noch sehr deutlich.
- Erst bei destilliertem Wasser kann man von einer zumindest mittelfristigen (mindestens 6 Monate) Stabilisierung der Verbundfestigkeit ausgehen.
- Bei Trockenlagerung scheint die Verbundfestigkeit i. W. stabil zu sein.

4.3.3 Kurzer Vergleich des Silicoater-MD-Verfahrens mit dem VITA ZETA-Verfahren anhand von Abbildung 23

Im Kapitel 5 wird genauer auf den Vergleich zwischen Silicoater-MD-Verfahren und VITA ZETA-Verfahren eingegangen. Dennoch bietet es sich hier an, vorab schon drei Beobachtungen anhand der Zeitreihen zu notieren.

1. Bei Lagerung in 50 %igem Ethanol fällt auf, dass bei beiden Verfahren die Verbundfestigkeit deutlich abnimmt. Die Abnahme der Werte in anderen Flüssigkeiten ist moderater oder man beobachtet gar eine Stabilisierung der Werte.
2. Bei Lagerung in Flüssigkeiten nimmt die Verbundfestigkeit beim VITA ZETA-Verfahren – im Gegensatz zum Silicoater-MD-Verfahren – deutlich ab bis hin zum Abfallen der Plättchen in 50 %igem Ethanol.

3. Die absoluten Werte der Verbundfestigkeit sind beim Silicoater-MD-Verfahren nach kurzer Zeit etwa doppelt so groß wie beim VITA ZETA-Verfahren.

Diese Beobachtungen werden bei der Diskussion in Kapitel 5.3.7 eine zentrale Rolle spielen.

5 Diskussion

5.1 Fragestellung

Der Hauptunterschied zwischen den beiden zu vergleichenden Metall-Kunststoff-Verbundsystemen liegt in der Art des eingesetzten Haftvermittlers und des Opakers. Beim Silicoater-MD-Verfahren benötigt man hierzu verschiedene Arbeitsschritte und Materialien, beim VITA ZETA-Verfahren wird der Arbeitsschritt deutlich vereinfacht, aber nicht unbedingt zeitlich verkürzt. Ansonsten wurden gleichartig produzierte und konditionierte (gestrahlte) Prüfkörper verwendet. Auch die Polymerisation war identisch. Diese Studie vergleicht die Haftfestigkeit und die Scherspannung im Abscherversuch der zwei beschriebenen zwei Metall-Kunststoff-Systeme Silicoater-MD-Verfahren und VITA ZETA-Verfahren in Abhängigkeit verschiedener Lagerungsbedingungen.

5.2 Diskussion der Messfehler

5.2.1 Prüfkörperherstellung

Verwendet wurden rechteckige Prüfkörper (20 mm x 10 mm x 2 mm), die aus einer aufbrennfähigen Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierung bestanden. Sie wurden für 30 s mit Korund und Korox bei gleichem Strahldruck von (4 $\pm$ 0,1) bar gestrahlt. Die Raumtemperatur (23 ^{o}C) und die relative Luftfeuchtigkeit (50 %) wurden konstant gehalten.

Es gibt verschiedene Fehlerquellen, die die Qualität des Prüfkörpers negativ beeinflussen können. Die Prüfkörper wurden gusstechnisch hergestellt. Damit die mechanischen Eigenschaften der Legierung nach dem Guss nicht verändert werden, ist es notwendig, sich beim Aufschmelzen und Gießen eng an die Vorgaben des Herstellers zu halten. Die Maßgaben des Herstellers (Fa. BEGO) wurden deshalb streng eingehalten. Zunächst darf beim Aufschmelzen des Metalls ein Überhitzen der Schmelze nicht erfolgen. Da das eingesetzte Schmelzverfahren nach dem Induktionsprinzip arbeitet und der Liquiduspunkt der Schmelze nur visuell kontrolliert werden kann, kann der Gusszeitpunkt nur individuell festgelegt werden. Zwar wird der Gussvorgang per Knopfdruck ausgelöst, aber ein geringfügiges Überhitzen des Metalls

kann trotz akkuraten Arbeitens nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da nicht alle Prüfkörper in einem einzigen Gussvorgang hergestellt werden können, kann die Gusstemperatur von Serie zu Serie schwanken. Wird das Aufschmelzen des Metalls über den Schmelzpunkt hinaus fortgesetzt, kann die Legierung überhitzen, was zu einer zunehmenden Kornvergrößerung während des Erstarrungsprozesses führt und die Kobalt-Chrom-Legierung schädigen kann [47]. In der Folge kann es zu einer Lunkerbildung sowie zur Entstehung kleiner Porositäten kommen, wobei diese Veränderungen das Gussobjekt unbrauchbar machen. Um dies zu vermeiden, wurde auf die Reinheit und einmalige Verwendung der Metalle geachtet. Der Erhitzungsvorgang wurde sorgfältig beobachtet und der Gussvorgang rechtzeitig ausgelöst. Mit Hilfe einer anschließenden visuellen Kontrolle wurden die Gussobjekte ausgesondert, die keine geschlossene oder porenfreie Oberfläche besaßen. Damit wird der Einfluss von fehlerhaften Güssen sehr gering gehalten.

Nach dem eigentlichen Guss können Unterschiede der Prüfkörperoberflächen einen Einfluss auf das Prüfresultat haben. Es ist deshalb notwendig, die Oberflächen vor dem Ausbetten solange zu bearbeiten, bis Riefen und Unebenheiten beseitigt sind und die Oberfläche einheitlich aussieht. Dies wurde in dieser Studie durch das Verwenden einer Nassschleifmaschine und dem Einsatz von Korundpapier gewährleistet. Die Prüfkörper wurden so lange beschliffen, bis sie plan waren. Sichergestellt wurde dies durch eine optische Kontrolle unter Vergrößerung. Auf diese Weise konnte der verfälschende Einfluss der Metalloberflächen der Prüfkörper auf die Messergebnisse minimal gehalten werden.

Das Abstrahlen der Oberflächen der Prüfkörper ist von großer Bedeutung. Bei diesem Vorgang wird der dauerhafte und stabile Klebeverbund stark beeinflusst, denn die Benetzbarkeit der Oberfläche ist eine notwendige Voraussetzung für die Beschichtung von Legierungsoberflächen. Durch den Vorgang des Sandstrahlens wird eine Zunahme der Oberflächenspannung bewirkt, die wiederum eine erhöhte Benetzbarkeit der Oberfläche erzeugt [98]. Nach TILLER [95] haben Strahlabstand und Strahlwinkel einen Einfluss auf die Aktivierung der Prüfkörperoberfläche beim Silicoater-Verfahren. In dieser Studie wurden diese Einflussmöglichkeiten möglichst konstant gehalten bzw. es wurde der jeweilige Prüfkörper in gleichem Abstand und Winkel nach Angaben des Herstellers gestrahlt. BUSCH [6] empfiehlt für Nicht-Edelmetall-Legierungen einen Strahldruck von 4 bar, der auch in der vorliegenden Arbeit mit einer Abweichung von nur 0,1 bar eingehalten wurde. Zu bedenken ist jedoch, dass die durch das Strahlen

erhöhte Benetzbarkeit nach der Oberflächenaktivierung zeitlich begrenzt ist. Verweilen die Prüfkörper zu lange an der Luft, wird durch Wasserbelegung oder Absorption organischer Komponenten aus der Raumluft die Benetzbarkeit herabgesetzt [63]. Deshalb wurde die Zeit zwischen Abstrahlen und Weiterverarbeitung der Prüfkörper in der vorliegenden Studie auf maximal 10 Minuten begrenzt (5 Minuten im Silicoater-MD-Verfahren, maximal 10 Minuten beim VITA ZETA-Verfahren). Auch wurde darauf geachtet, die bereits gestrahlten Oberflächen nicht mehr zu berühren und stets sauberes, unbenutztes Korundpulver für das Abstrahlen einzusetzen. Eine geringe Kontamination der Prüfkörperoberfläche durch die Raumluft wäre trotz dieser Arbeitsweise denkbar, aber sehr schwer zu verhindern. Die Auswirkung auf die Abscherfestigkeiten dürfte aber zu vernachlässigen sein.
Die Probekörper wurden den Güssen nach und nach entnommen. Da für jeden Teilversuch 7 Probekörper benutzt wurden, jeweils aber nur 5 aus einem Gussvorgang stammten, konnten nicht alle Probekörper eines Teilversuchs aus einem Gussvorgang stammen. Sollte versehentlich ein fehlerhafter Guss benutzt worden sein, so müssten mindestens zwei Messwerte bei mindestens zwei Versuchsreihen deutlich vom Mittelwert abweichen. Die Messgrößen zeigten aber nur in Ausnahmefällen Werte außerhalb der durch das Streumaß gegebenen Toleranz; dies macht auch ex eventu den geringen Einfluss von Fehlern beim Guss und der weiteren Verarbeitung deutlich.

5.2.2 Haftvermittlung (Konditionierung)

Im Silicoater-Verfahren wird die Silanhaftung an das Metall des Prüfkörpers dadurch gewährleistet, dass nach dem Abstrahlen der Metalloberfläche zunächst Siliziumverbindungen aufgetragen werden. Diese Silikatschicht wird im Silicoater-MD-Verfahren als eine Lösung aufgetragen, die gleichzeitig die Chromoxid-Komponente enthält. Diese wird dann bei sehr genauer Temperaturführung bzw. -konstanz eingebrannt. Bei einer Temperatur von über 250 ^{o}C entstehen dabei Chrom-Sauerstoff-Silizium-Verbindungen, die in die Metalloberfläche des Prüfkörpers eingebrannt sind und die mit dem anschließend aufgetragenen Silan reagieren können. In der vorliegenden Studie wurde ein Standard-Brennprogramm (320 ^{o}C über 8 Minuten) verwendet, dessen Temperatur und Brenndauer den notwendigen Ansprüchen genügte. Bei der Anwendung der aufzutragenden Silane wurde streng darauf geachtet, nicht

abgelaufenes Material zu verwenden. Überlagerte Silane können durch Hydrolyse der siliziumorganischen Verbindungen eine Verkieselung bewirken und damit die Haftung massiv beeinträchtigen. Um ein Abdampfen der Silane von den Prüfkörperoberflächen zu vermeiden, wurde eine fünf-minütige Wartezeit zwischen dem oben beschriebenen Brennvorgang und dem Auftragen der Silane zwischengeschaltet. Durch das Auftragen der Silanschicht mit einem Pinsel wurde das Berühren der Prüfkörper zusätzlich vermieden.

Die größte potenzielle Fehlerquelle im Herstellungsprozess des Prüfkörpers ist wahrscheinlich das Anmischen der Flüssigkeits-Pulver-Gemische sowohl im Silicoater-MD-Verfahren (Opaker im Verhältnis Flüssigkeit zu Pulver von 1:1) als auch im VITA ZETA-Verfahren (Mischung von VITA ZETA HCL Bond und VITA ZETA HLC Liquid). Dabei müssen die Mischungsverhältnisse genau eingehalten werden. NICHOLS et al. [66] konnten zeigen, dass unterschiedliche Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisse zu signifikanten Unterschieden in der Zugfestigkeit von Opaker und Kunststoff führen können. Um jedoch der üblichen labortechnischen Arbeitsweise Rechnung zu tragen, wurde in dieser Studie das Mischungsverhältnis von 1:1 zwar sorgfältig, aber bewusst nach Augenmaß gewählt. Zwar könnte durch ein exaktes Abwiegen von Pulver und Flüssigkeitsanteil vor dem Durchmischen eine weitere Standardisierung erzielt werden, jedoch würde dies zu sehr hohem zeitlichen Mehraufwand führen. Dieser Aufwand würde vor allem aber nicht der alltäglichen Arbeitspraxis im zahnärztlichen Labor entsprechen. Fehler sind zwar durch das sorgfältige Vorgehen als gering anzusetzen, die Messwerte liegen aber dadurch nah an der alltäglichen Praxis.

5.2.3 Verblendung

Der Auftrag des Kunststoffes auf den konditionierten Prüfkörper erfolgte sowohl im Silicoater-MD-Verfahren als auch im VITA ZETA-Verbundsystem mittels der im Ergänzungsentwurf zur ISO Norm 10477 [32] vorgeschriebenen Hohlform. Es handelte sich dabei um eine Messingform, die deckungsgleich mit dem Prüfkörper ist und ein mittig positioniertes, konisches Loch aufweist. Es könnte jedoch bei unsachgemäßer Handhabung (z. B. Verschieben der Hohlform nach dem Füllen mit Kunststoff) zu einem Wegfließen des Kunststoffs unterhalb der Form kommen. Da vor dem Abscherversuch die Dicke der in diesem Fall nur hauchdünnen Kunststoffschicht nicht erfasst wird, kann

dies zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde das Füllen der Hohlform mit Kunststoff in dieser Studie nur im Polymerisationsgerät durchgeführt, so dass es zu keiner Verschiebung der Metallplättchen und dem aufgetragenen Kunststoff kam und eine Vergleichbarkeit der Prüfkörper ermöglicht wurde.

In den Vorversuchen, die mittels Silicoater-MD-Verfahren an sechs Prüfkörpern vorgenommen wurden, zeigte sich, dass eine zweimalige Polymerisation einer 2 mm-Kunststoffschicht nach 24-stündiger Lagerung im Wärmeschrank bei 37 °C eine deutlich höhere Abscherkraft und Scherspannung bewirkte als eine nur einmalige Polymerisation. Zwar waren die Unterschiede noch nicht statistisch signifikant, aber die zweimalige Polymerisation führte zu einer jeweils um 31% höheren Abscherkraft bzw. Schwerspannung. Diese Ergebnisse decken sich mit Resultaten von LEISTNER et al. [37] und VIOHL [103], die eine Reduktion der auspolymerisierten Fläche im Probenquerschnitt zur Schichtunterseite feststellten. Diese Autoren konnten zeigen, dass Photopolymerisate zwar eine hohe Festigkeit an der Oberfläche aufweisen, diese aber in der Tiefe nicht mehr erreichen, weshalb sie empfehlen, in dünnen Schichten ausreichend lang zu polymerisieren. Daher wurden alle Kunststoffzylinder in der vorliegenden Arbeit sowohl im Silicoater-MD-Verfahren als auch im VITA ZETA-Verbundsystem in zwei Schritten polymerisiert und eine Endpolymerisation mit einer Dauer von zweimal 180 s vorgenommen. Auch LIUZZI [41] erreichte durch ein zweizeitiges Vorgehen bei der Polymerisation mit dem Silicoater-MD-Verfahren eine deutlich höhere Haftung als bei einmaligem Vorgehen.

Ein weiterer Punkt ist, dass die Kunststoffzylinder in Flüssigkeiten quellen. In unserer Untersuchung wurden als Lagerungsbedingungen Wasser, Ethanol, Natriumchlorid/Milchsäure, Kochen in destilliertem Wasser und ein Temperaturwechselbad in kaltem/warmem Wasser geprüft. Deshalb konnten bei der Messung der Durchmesser mit der Bügelfeinmessschraube Differenzwerte zwischen (0,01-0,04) mm gemessen werden. Diese minimalen Schwankungen dürften aber keinen relevanten Einfluss auf das Testresultat ausgeübt haben.

5.2.4 Prüfverfahren

Das in der vorliegenden Studie verwendete Prüfverfahren entsprach der ISO Norm 10477 [32]. Sie schreibt für die Untersuchung von Verblendmaterialen aus Kunststoff keine Verwendung von mechanischen Retentionen zur Haftung vor. Die Größe der verblendeten Metallplättchen entsprach den ISO-Vorgaben von (20 $\pm$ 1) mm x (10 $\pm$ 1) mm x (2 $\pm$ 1) mm. Der von der ISO-Norm geforderte maximale Vorschub von (1 $\pm$ 0,3) mm/min wurde eingehalten (Traversenvorschub 1 mm/min). Der Abbruch unserer Messung in der Universalprüfmaschine erfolgte bei einem Kraftabfall von 30 %, wobei der Kraftvorschub den von der ISO-Norm geforderten Wert von (50 $\pm$ 16) N/min nicht überschritt.
Die Prüfkörper wurden derart eingespannt, dass der Abscherbolzen senkrecht auf den Kunststoffzylinder traf. Nach KAPPERT et al. [35] sowie TILLER et al. [100] eignet sich der Abscherversuch besonders gut für die Simulation der im Mund auftretenden Kaubelastungen und besitzt deshalb aussagekräftige klinische Relevanz. Eine genaue Aussage ist aber nur möglich, wenn die einwirkende Kraft senkrecht auf den abzuscherenden Prüfkörper einwirkt, was die benutzte Einspannvorrichtung gewährleistete. Deshalb sind die Abscherkräfte und Scherspannungen des hier geprüften Silicoater-MD-Verfahrens und VITA ZETA-Verbundsystems miteinander gemäß der ISO-Norm 10477 gut vergleichbar.

5.2.5 Eignung der Messmethode

Der gewählte Abscherversuch, der auch Einzug in die internationale Normung gefunden hat, stellt ein Verfahren dar, das gut geeignet ist, um die in der Mundhöhle auftretenden Kräfte zu simulieren. Damit ist eine praxisbezogene Prüfung des Metall-Kunststoff-Verbundes in vitro möglich, der die klinische Erfahrung bestätigt.
Die Messreihen bieten eine hohe Reproduzierbarkeit sowohl bei den Proben im Silicoater-MD-Verfahren als auch im VITA ZETA-Verbundsystem. Dies zeigen die relativ niedrigen Standardabweichungen der Testreihen. Wie der nachfolgende Vergleich der Scherspannungswerte mit der Literatur zeigt, ist auch die Richtigkeit und Genauigkeit der Messwerte ausreichend.

Zusätzlich ist unser Versuchsaufbau robust gegen Verarbeitungseinflüsse, da er Prüfkörper mit einfachen Geometrien verwendet. Die Norm-Vorgaben bezüglich der Maschinenparameter (z. B. Vorschubgeschwindigkeit) wurden eingehalten. Dies ist bedeutsam, denn nach GÖBEL und WELKER [20], MARX und HAASS [51] sowie TILLER et al. [100] beeinflusst beispielsweise die Vorschubgeschwindigkeit der Prüfmaschine die Abscherfestigkeit.

5.3 Diskussion der Messwerte

Gemäß der ISO 10477 wird für einen stabilen Metall-Kunststoff-Verbund eine Mindestverbundfestigkeit von 5 MPa gefordert. Beim Vergleich von Prüfresultaten unterschiedlicher Methoden des Metall-Kunststoff-Verbundes ist zu bedenken, dass die zuerst erreichten Haftwerte, die am Anfang der Messreihe gemessen werden, keine Aussage über die zu erwartende klinische Langzeitstabilität zulassen. Beim Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur ergibt sich zusätzlich das Problem, dass es zurzeit keine allgemeingültigen und verbindlichen Normen zur Langzeitprüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen gibt. Deshalb muss bei der Gegenüberstellung von Angaben zur Scherkraft (in MPa) zwischen verschiedenen Autoren und den eigenen Resultaten auch die jeweils verwendeten Prüfmethoden erwähnt werden.
Legt man die Mindestverbundfestigkeit von 5 MPa aus der ISO 10477 als Referenz- bzw. Richtwert für die einzelnen Prüfbedingungen im Hauptversuch zugrunde, so konnte im Abscherversuch sowohl mit dem Silicoater-MD-Verfahren als auch mit dem VITA ZETA-Verbundsystem ein stabiler Metall-Kunststoff-Verbund erzielt werden. So erreichten beide Methoden bei den meisten Prüfbedingungen Scherspannungen, die erheblich über 5 MPa lagen. Stellt man jedoch die Prüfresultate des VITA ZETA-Verfahrens dem Silicoater-MD-Verfahren direkt gegenüber, zeigt sich ein weniger positives Bild.

5.3.1 Trockenlagerung

Bereits nach einer 24stündigen sowie nach dreimonatiger Trockenlagerung lag die mit dem VITA ZETA-Verbundsystem erzielbare Scherspannung mit jeweils 13,7 MPa um je

28 % unter den mittels Silicoater-MD-Verfahren erzielbaren Werten. Es fand sich allerdings auch im Silicoater-MD-Verfahren ein Scherspannungsverlust über den dreimonatigen Zeitraum von 19,2 auf 15,8 MPa, der signifikant ausfiel, während die niedrigeren Werte des VITA ZETA-Verbundsystems über die Beobachtungszeit konstant blieben. Möglicherweise liegt die Ursache für diese Resultate beim Silicoater-MD-Verfahren in einer Versprödung der Verbünde durch Austrocknung.

5.3.2 Lagerung in destilliertem Wasser

In dieser Studie zeigte sich während der Lagerung im destillierten Wasser nach sechs Monaten eine Zunahme der Abscherkräfte im Silicoater-MD-Verfahren im Vergleich zum festgestellten Wert nach einwöchiger Lagerung, obwohl es nach einmonatiger Lagerung zunächst zu einer Reduktion der Abscherkraft gekommen war. Einen analogen Effekt im Abscherversuch gemäß ISO 10477 beschrieb auch LIUZZI [41] bei mittels Silicoater-MD-Verfahren behandelten Prüfkörpern. Bei Lagerung in destilliertem Wasser sank die Verbundfestigkeit der Kobalt-Chrom-Legierung im Silicoater-MD-Verfahren von 25 MPa (1. Tag) auf 19,5 MPa (7. Tag), stieg dann wieder auf 20,8 MPa (28. Tag) an und sank am Ende des Beobachtungszeitraums auf 17,2 MPa (84. Tag). Die in dieser Untersuchung erreichten Werte betrugen nach einer Woche 17,9 MPa, blieben nach einem Monat auf diesem Niveau konstant (17,9 MPa) und stiegen nach sechs Monaten auf 21,5 MPa an. Es fand demnach ein im Vergleich zu den Resultaten von LIUZZI [41] deutlich verzögerter, allerdings ebenfalls nur geringer Anstieg der Scherspannung statt. Die verringerte Verbundfestigkeit unter der Einwirkung von Wasser wird von SÖDERHOLM [86,87] dadurch erklärt, dass es zur Einlagerung von Wasser und in der Folge zur Quellung der Silanschicht kommt. Auch JACOB und MARX [30] beschreiben eine Zunahme der Verbundfestigkeit. Eine erhebliche Zunahme fand sich in unserer Studie zwar nicht, aber die mittels Silicoater-MD-Verfahren behandelten Kunststoffzylinder zeigten eine gleichbleibende Festigkeit im Langzeitversuch.

Auch beim VITA ZETA-Verfahren wird man die Schwächung des Verbundes durch Einlagerung von Wasser erklären können. Doch kommt es vermutlich in einer zweiten Phase nicht zu einer stabilisierenden Quellung. Dies führt dann zu einer weiteren Abnahme der Verbundfestigkeit im Gegensatz zum Silicoater-MD-Verfahren.

5.3.3 Lagerung in 50 %igem Alkohol

Die Lagerung in 50 %igem Ethanol führte sowohl im Silicoater-MD-Verfahren als auch im VITA ZETA-Verbundsystem zu einer signifikanten Verringerung sowohl der Abscherkraft als auch der Scherspannung. Dabei schnitt das VITA ZETA-Verbundsystem erheblich ungünstiger ab. Bereits nach der 1. Lagerungswoche betrug im Silicoater-MD-Verfahren die Scherspannung noch 25 MPa, beim VITA ZETA-Verfahren mit 10 MPa weniger als die Hälfte. Nach einem Monat war die Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren mit 24,5 MPa kaum gesunken, während sie beim VITA ZETA-Verbundsystem auf 4 MPa gefallen war und damit bereits unter der in der ISO 10477 geforderten Mindestverbundfestigkeit von 5 MPa lag. Nach sechsmonatiger Lagerung in 50 %igem Ethanol war die durchschnittliche Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren noch 12,1 MPA, beim VITA ZETA-Verbundsystem hingegen waren die Plättchen bei 5 von 7 zu prüfenden Kunststoffzylindern bereits abgefallen und die beiden restlichen Plättchen wiesen eine mittlere Scherspannung von nur 0,5 MPa auf. Damit hatte das VITA ZETA-Verbundsystem nicht die nötigen Anforderungen für die Haftung erfüllt.
Dies ist eventuell mit der geringeren Polarität des Ethanols zu begründen. Diese verringerte Polarität begünstigt die Diffusion des Ethanols in den Raum zwischen dem Metallgerüst und dem hydrophoben Kunststoff, wodurch der adhäsive Verbund zwischen der Legierung und dem VITA ZETA-Verbundsystem geschwächt wird. Demgegenüber handelt es sich bei der Verbundzone des Silicoater-MD-Verfahrens um eine Zone, die aus vorwiegend chemischen Verbindungen aufgebaut ist. Diese Bindungen werden durch das Ethanol nicht oder nur gering beeinflusst. Inwieweit eine eventuell erhöhte Löslichkeit der Kunststoffe die Ergebnisse beeinflusst, müsste in weiteren Studien noch untersucht werden.

5.3.4 Lagerung in Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung

In einer Lösung aus Natriumchlorid und Milchsäure sank die Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren von 24,0 MPa (1. Woche) auf 19,2 MPa (1. Monat) ab, um danach wieder leicht anzusteigen (20,0 MPa nach 6 Monaten). Die korrespondierende Erniedrigung der Werte beim VITA ZETA-Verbundsystem waren signifikant niedriger

(14,0 MPa, 13,8 MPa und 8,5 MPa), erreichten aber noch den in der ISO 10477 geforderten Mindeststandard von 5 MPa. LIUZZI [41], der mit der gleichen Abschermethode wie in der vorliegenden Studie arbeitete, fand bei der Anwendung einer Natriumchlorid/Milchsäure-Lösung (je 0,1 mol/l) über einen Zeitraum von 1, 7, 28 und 84 Tagen für das Silicoater-MD-Verfahren ähnlich hohe Verbundfestigkeitswerte wie nach gleich langer Lagerung in Wasser.
Der niedrige pH-Wert der Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung greift weder die Legierung an noch kommt es zu einer übermäßigen Hydrolyse der Verbindungen des Silicoater-MD-Verfahrens. Dagegen wurde der adhäsive Verbund des VITA ZETA-Verbundsystems durch die Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung massiv geschwächt. Hier kann es entweder zur Hydrolyse der Esthergruppen gekommen sein oder es wurde eine Diffusion der Lösung in die Verbundzone begünstigt. Beide Mechanismen würden die ungünstigeren Ergebnisse des VITA ZETA-Verbundsystems bei diesem Versuch erklären.

5.3.5 Kochen

Acht- und 24stündiges Kochen reduzierte die Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren nicht signifikant (12,9 MPa versus 12,8 MPa), während sie beim VITA ZETA-Verbundsystem eine deutliche - wenn auch noch nicht signifikante - Erniedrigung der Werte ergab (10 MPa versus 8,8 MPa). Letztlich konnte auch hier das VITA ZETA-Verbundsystem die Mindestverbundfestigkeit von 5 MPa gemäß ISO 10477 gewährleisten.
GÖBEL et al. [21] untersuchten im Druck-Scher-Versuch AGC-Plättchen auf Trägern aus Wiron 88 (20 x 10 x 2 mm), die mit Silicoater-MD-Verfahren behandelt worden waren. Der experimentelle Stress wurde durch einstündiges Kochen in destilliertem Wasser ausgeübt, die Vorschubgeschwindigkeit beim Abscherversuch war 1 mm/min. Je nach eingesetztem Verblendungskunststoff betrug die Scherspannung zwischen 16-25 MPa und damit höher als in dieser Studie. Dies dürfte durch die kürzere Kochzeit in der Studie von Göbel et al. [21] bedingt sein.
Vergleicht man die Werte nach dem Kochen, so stellt man fest, dass diese bei beiden Verfahren im Bezug auf die Referenzserie um ca. 1/3 abgenommen haben. Als Mechanismen hierfür können Quellung und Löslichkeit diskutiert werden. Das Quellen

des Kunststoffes ist sehr viel größer als jene der Legierung. Dadurch kann es zu einer Verbundschwächung durch Zunahme von Spannung kommen. Durch das Quellen und die hohe Temperatur wird aber auch die Löslichkeit prinzipiell erhöht. Beide Mechanismen betreffen sowohl das VITA ZETA-Verbundsystem als auch das Silicoater-MD-Verfahren, weshalb diese Mechanismen die festgestellten Unterschiede zwischen beiden Systemen nicht erklären können.
Möglicherweise kann die Diffusion von Lösungsmittel in die Verbundzone als Erklärung dienen. Neben der Konzentration und der Zeit ist auch die Temperatur von entscheidender Bedeutung. Je höher die Temperatur ist, desto schneller laufen die Diffussionsvorgänge ab.
Die hohen Temperaturen beschleunigen Diffusionsvorgänge. Dies kann ein Grund für die beobachteten Unterschiede sein. Durch das Hineindiffundieren von Wasser wird der stark von Adhäsion getragene Verbund des VITA ZETA-Systems stark geschwächt, während der von chemischen Bindungen geprägte Silicoater-MD-Verbund weniger beeinflusst wird.

5.3.6 Temperaturwechsel-Versuch

Die Lagerung im Wechselbad über 5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen führte im Silicoater-MD-Verfahren hingegen zu einer signifikanten Reduktion der Scherspannung von 21,5 MPa über 18,3 MPA auf 14,9 MPa. Im Vergleich dazu schnitt aber das VITA ZETA-Verbundsystem jeweils signifikant ungünstiger ab mit 11,4 MPa, 8,5 MPa bzw. 4,4 MPa. Nach der längsten Prüfperiode erfüllten hier die entsprechend hergestellten Kunststoffzylinder nicht mehr die Anforderungen der ISO 10477 für die Mindestverbundfestigkeit (5 MPa).
WIRZ et al. [108] untersuchten das Silicoater-MD-Verfahren im Abscherversuch nach Thermozyklierung (Prüfkörper mit planer Verbundfläche von 6 mm Durchmesser, 100 Tage in 0,9%iger Natriumchlorid-Lösung, alle 15 Min. von 55 °C auf 0 °C und zurück, ca. 10.000 Zyklen insgesamt) und berichteten von einer Scherkraft der Prüfkörper von im Mittel 16,9 MPa. Dabei ist zu bedenken, dass der Vorschub in diesem Versuchsaufbau 5 mm (unsere Studie: 1 mm) pro Minute betrug. Das Resultat von WIRZ et al. [108] liegt erheblich unter der von uns erreichten Abscherkraft nach 10.000 Zyklen (357,3 N).

CHANG et al. [8] verglichen die Scherspannung Dentacolor-beschichteter Prüfkörper im Silicoater-MD-Verfahren nach thermaler Zyklierung (1000 Zyklen in Wasser, Zyklus zwischen 5-55 °C), wobei der Vorschub im Abscherversuch 0,5 mm/min. betrug. Dabei lag die durchschnittliche Abscherspannung bei 14 MPa.
AKISLI et al. [1] untersuchten die Abscherspannung nach thermaler Zyklierung (5000 Zyklen in Wasser, Zyklus zwischen 5 - 55 °C, Zykluszeit 30 Min.), ohne jedoch konkrete Angaben über die Vorschubgeschwindigkeit zu machen. Das Silicoater-MD-Verfahren erbrachte je nach eingesetztem Opaker Abscherspannungen zwischen
(19,08 - 22,17) MPa.
Die Reduktion der Scherspannung im Wechselbad bei beiden in der vorliegenden Studie untersuchten Verfahren kann dadurch erklärt werden, dass Wasser als reversibler Weichmacher wirkt. Es gelangt durch Diffusion selbst bei spaltfreier Klebung in das hydrophile Klebepolymer. Das Klebepolymer wird durch das absorbierte Wasser plastisch und quillt. Die Polymerketten werden bei diesem Prozess auseinandergedrängt und an wasserempfindlichen Stellen gespalten. Durch das Aufquellen der organischen Matrix kommt es zu einer Reduktion der Polymerisationsspannungen innerhalb des Kunststoffs. Dies erklärt die zeitweise Erhöhung der Verbundfestigkeit nach Wassereinlagerung in destilliertes Wasser. Bei längerer Belastung, wie sie im Wechselbad erfolgt, kommt es durch ungleichmäßige Quellung des Klebepolymers nach Wasseraufnahme zur erneuten Ausbildung von Spannungen im Kunststoff. Diese mechanischen Spannungen fördern das Entstehen von Mikrospalten und Mikrorissen. Durch die Kapillarwirkung wird das Eindringen von Wasser in den Klebeverbund beschleunigt und gefördert. Durch die Belastungen im Wärmewechselbad werden diese Spannungen im Klebepolymer durch die verschiedenen wärmebedingten Längenänderungen der miteinander verklebten Materialien verstärkt. Deshalb kommt es bei längerer Einwirkzeit zu einer Verminderung der Verbundfestigkeit im Wärmewechselbad.

5.3.7 Vergleich der Einflüsse der Lagerungsbedingungen

In diesem Abschnitt wird wesentlich auf Kapitel 4.3 (Abbildung 23) zurückgegriffen. Dort wurden die verschiedenen Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen verglichen (Abbildung 23).

Das Silicoater-MD-Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen:
Unter dem Einfluss des Lösungsmittels Ethanol ist die Verbundfestigkeit kurzzeitig höher als bei anderen Lagerungen; nimmt dann aber deutlich ab. Schreibt man die Werte für die Trockenlagerung fort, so wird man auch hier nach einem halben Jahr ähnliche Werte annehmen können. Die Bedingungen der ISO 10477 sind für diese beiden Fälle immer noch erfüllt.
Sehr viel wichtiger für die Verhältnisse in der Mundhöhle ist aber sicherlich die Lagerung in Natriumchlorid/Milchsäure bzw. destilliertem Wasser. Betrachtet man die Referenz „Trockenlagerung“, so schließt man aus den obigen Beobachtungen, dass für den Werkstoff eine feuchte Lagerung notwendig ist, um die Verbundfestigung nach der Polymerisation zu erhöhen. Ein Hintergrund könnte sein, dass der Kunststoff etwas aufquillt. In der Mundhöhle wird man damit von guten Werten der Verbundfestigkeit ausgehen dürfen.

Das VITA ZETA-Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen:
Unter dem Einfluss des Lösungsmittels Ethanol kam es hier zu einem drastischen Abfall der Verbundwerte auf nahezu 0 MPa. Sehr viel moderater war der Abfall der Verbundwerte bei den für die Mundhöhle relevanteren Flüssigkeiten wie Natriumchlorid/Milchsäure. Hier lagen die Werte immer noch über der in der ISO 10477 geforderten Norm von 5 MPa. Stabil blieben die Werte nur für die Trockenlagerung, d. h. man muss davon ausgehen, dass die Lagerung in Flüssigkeiten die Verbundfestigkeit grundsätzlich herabsetzt. In Hinsicht auf die Anwendung in der Zahnärztlichen Praxis ist dies sicher problematisch.

Vergleich von Silicoater-MD-Verfahren und VITA ZETA-Verfahren unter verschiedenen Lagerungsbedingungen:
Auffällig war, dass bei beiden Verfahren die Lagerung in 50 %igem Ethanol, einem Lösungsmittel, zu einem starken Abfall der Verbundfestigkeit führte - bis hin zum Abfallen der Plättchen beim VITA ZETA-Verfahren. Eine mögliche Erklärung findet man in Kap. 5.3.3. In allen Flüssigkeiten zeigt aber das Silicoater-MD-Verfahren seine ganze Überlegenheit. Die Werte für die Verbundfestigkeit beim VITA ZETA-Verfahren waren bei Lagerung in allen Flüssigkeiten nach sechs Monaten nicht einmal halb so groß wie die beim Silicoater-MD-Verfahren. Nur bei der Trockenlagerung waren die Werte des VITA ZETA-Verfahrens in etwa auf dem Niveau der Werte des Silicoater-Verfahrens.

Die Temperaturwechsel-Belastung ist als Zeitreihe nicht direkt mit den anderen Zeitreihen vergleichbar; sie wurde deshalb nicht in Kapitel 4.3 aufgenommen. Dennoch kann man für die thermische Belastung sagen, dass die Verbundfestigkeit ähnlich wie in 50 %igem Ethanol bei beiden Verfahren exponentiell abfällt. Doch auch hier wird beim VITA ZETA-Verfahren nach kurzer Zeit eine weniger als halb so große Verbundfestigkeit erreicht wie bei Silicoater-MD-Verfahren. Auch wenn die Werte für das VITA ZETA-Verfahren beim „Kochen“ nur um ca. 1/3 unter denen des Silicoater-MD-Verfahrens lagen, zeigt sich eine deutliche Überlegenheit des Silicoater-MD-Verfahrens gegenüber dem VITA ZETA-Verfahren bei der Lagerung in allen Flüssigkeiten. Die ähnlich gute Verbundfestigkeit bei der Trockenlagerung wird für die klinische Praxis wenig Bedeutung haben.

5.4 Klinische Bedeutung

Betrachtet man die Ergebnisse der vorliegenden Studie, so ergeben sich insgesamt deutlich günstigere Resultate für das Silicoater-MD-Verfahren als für Prüfkörper, die mit dem VITA ZETA HLC-Bond-Verbundsystem hergestellt wurden. Nach STEINERT [89] ist das VITA ZETA HLC-Bond-Verfahren apparativ einfach in der Anwendung und das Charakteristikum, dass der Opaker gleichzeitig den Haftvermittler enthält, reduziert die Zahl der notwendigen Arbeitsschritte. Demgegenüber stehen die Nachteile, dass der Opaker rau und noppig ist und nach dem Auftragen des Conditioners die Modellation schwierig wird. Dies kann anhand der eigenen Erfahrungen bestätigt werden.
Das VITA ZETA-HLC-Bond-System ist zwar bei fast allen Prüfbedingungen in der Lage, Abscherkräfte zu produzieren, die über den in der ISO 10477 geforderten Mindestkräfte (5 MPa) liegen, aber insgesamt schneidet es deutlich ungünstiger ab als das Silicoater-MD-Verfahren, weshalb man klinisch dem Silicoater-MD-Verfahren den Vorzug geben sollte.
Eventuelle Weiterentwicklungen des VITA ZETA HLC-Bonds sind hier nicht betrachtet worden.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Studie untersucht Abscherkraft und Abscherspannung von zwei Metall-Kunststoff-Verbundsystemen (Silicoater-MD-Verfahren, VITA ZETA HLC-Bond). Die beiden Systeme unterscheiden sich dadurch, dass das letztgenannte Verfahren den Haftvermittler im Opaker integriert hat.

Es wurden rechteckige Prüfkörper von (20 x 10 x 2) mm aus Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierung verwendet, die für 30 s mit Korund und Korox (Strahlungskörnung 250 µm, Strahldruck 4 bar) gestrahlt wurden sowie bei konstanter Raumtemperatur (23 °C) und relativer Luftfeuchtigkeit (50 %) weiterverarbeitet wurden. Die Verblendung der Prüfkörper wurde zweimal polymerisiert. Es entstanden ca. 2.0 mm hohe leicht konische Zylinder mit ca. 5 mm Durchmesser (gem. ISO 10447). Die Proben wurden vor dem Abscherversuch verschiedenen Belastungsfaktoren ausgesetzt: Trockenlagerung bei 35 °C über 3 Monate; Lagerung in destilliertem Wasser bzw. in 50 % Ethanol bzw. in Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung bei 35 °C über jeweils 6 Monate; 24stündiges Kochen; Thermo-Wechselbad (5.000, 10.000 und 20.000 Zyklen, Temperaturbereich 5 °C - 55 °C, Intervalldauer pro Wärmebelastung 30 s). Pro Prüfserie wurden 7 Prüfkörper hergestellt und untersucht. Der Aufbau des Abscherversuchs entsprach den Vorgaben der ISO 10477 (Vorschubgeschwindigkeit 1 mm/min).

Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Überlegenheit des Silicoater-MD-Verfahrens hinsichtlich Abscherkraft (N) und Scherspannung (MPa) gegenüber dem VITA ZETA HLC-Bond-Verfahren, obwohl in den meisten Prüfserien die von der ISO 10477 geforderte Mindestscherspannung von 5 MPa auch von diesem System eingehalten wurde.

Die Scherspannung sank im Silicoater-MD-Verfahren bei Trockenlagerung (24 h bzw. 3 Mo.) von 19,2 MPa auf 15,8 MPa (VITA ZETA: jeweils 13,7 MPa). Die Abscherkraft blieb im Silicoater-MD-Verfahren nach 1 Woche und 1 Monat konstant (je 17,9 MPa) und stieg dann leicht auf 21,5 MPa (6 Monate) an. Die korrespondierenden Werte im VITA ZETA- Verfahren betrugen dagegen nur 15,7 MPa, 11,3 MPa und 10,2 MPa. Die Scherspannung nach Lagerung in 50 %igem Ethanol betrug im Silicoater-MD-Verfahren nach 1 Woche 25 MPa, nach 1 Monat 24,5 MPa und nach 6 Monaten 12,1 MPa, während das VITA ZETA-Verfahren (10 MPa, 4 MPa, 0,5 MPa) hier erheblich ungünstiger abschnitt und zusätzlich nach 6 Monaten 5 der 7 Kunststoffzylinder bereits

abgefallen waren. Die Lagerung in Natriumchlorid-Milchsäure-Lösung führte zu einer Reduktion der Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren von 24,0 MPa (1 Wo.), auf 19,2 MPa (1 Mo.) bis auf 20,0 MPa (6 Mo.). Die korrespondierenden Zahlen des VITA ZETA-Verfahrens betrugen 14,0 MPa, 13,8 MPa und 8,5 MPa. Nach 24stündigem Kochen betrug die Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren 12,8 MPa, im VITA ZETA-Verfahren nur 8,8 MPa. Nach 20.000 Zyklen im Thermowechselbad lag die Scherspannung im Silicoater-MD-Verfahren bei 14,9 MPa und im VITA ZETA-Verbundsystem bei nur 4,4 MPa.

Zwar produziert das VITA ZETA-Verfahren Haftwerte, die überwiegend den in der ISO 10477 geforderten Mindestdaten entsprechen und das System ist einfacher in der Anwendung als das Silicoater-MD-Verfahren, jedoch lässt sich aus den Ergebnissen dieser Studie ableiten, dass das VITA ZETA HCL-Bond-Verbundsystem dem Silicoater-MD-Verfahren bei allen durchgeführten Belastungstests eindeutig und in der Regel statistisch signifikant unterlegen ist und ihm somit nicht der Vorzug gegeben werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass das Silanisierungsverfahren dem adhäsiven System überlegen ist, da letztgenanntes deutlich anfälliger gegenüber den gewählten Lagerungsbedingungen war.

In der klinischen Praxis wird sich daraus die Frage stellen, ob man das Gewicht auf die Arbeitszeitersparnis zu Lasten der Haltbarkeit legt. Mittelfristig wird sich dies als Nachteil auswirken. Ob die Firma Vita inzwischen die Haltbarkeit verbessert hat, kann nicht beurteilt werden. Es wurden aber inzwischen von der Firma ergänzende Verfahren entwickelt wie z. B. das VITA VM-Verfahren. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass das Produkt ausschließlich lichtgehärtet wird und damit einfach handhabbar ist. In der vergleichenden Referenzstudie von RZANNY et al.[75] wird auch die Scherfestigkeit des VITA VM-Verfahrens unter z. T. dieser Arbeit vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Bei Lagerung für 24 h bei 37 °C ist in dieser Studie die Scherfestigkeit etwas größer als 20 MPa und so vermutlich in diesem Teilversuch dem VITA ZETA-Verfahren überlegen (siehe Abbildung 12). Genauere Aussagen sind hier aber sicher einer eigenen Studie vorbehalten.

7 Summary

This study examined shear force and shear stress of two metal-composite bonds (Silicoater MD, VITA ZETA-HLC-Bond). Both systems differ in the bonding agent that is only integrated in the opaque of the VITA ZETA HLC-Bond.

Rectangular solid prisms (20 x 10 x 2 mm) made of a cobalt-chrome-molybdenum alloy were used as specimens. These specimens were blasted for 30 s using corundum and korox (blast pressure 4 bar) and were manufactured at a constant temperature of 23 °C and a relative humidity of 50 %. The veneering of the figures were polymerized twice using a metal ring (h = 2 mm; Ø 5 mm). Before the solid figures were used for the shearing experiments, they were stored under several conditions: dry storage (35 °C for 3 months); storage in distilled water, in 50 % ethanol or Sodiumchloride-lactic acid-solution respectively at 35 °C for six month; in boiling water for 24 hours; thermo contrast bath (5.000, 10.000 und 20.000 cycles, temperature range 5 - 55 °C, 30 s interval per heat charging). Seven specimens were manufactured and investigated for each testing series. The composition of the shearing tests corresponded to the guidelines of the appendix draft of the ISO 10477 (automatic feed 1 mm/minute).

The results showed a remarkable advantage of the Silicoater-MD procedure with regard to shear force (in N) and shearing stress (in MPa) compared to the VITA ZETA HLC-Bond-procedure although the minimum shearing stress demanded by ISO 10477 (5 MPa) was also guaranteed by the VITA ZETA HCL-Bond system.

Shear stress was reduced in the Silicoater-MD-procedure during dry storage (24 hours and 3 months) from 19,2 to 15,8 MPa (VITA ZETA: 13,7 MPa each time). The shear force remained unchanged in the Silicoater MD-procedure after one week and one month (17,9 MPa each time) and increased to 21,5 MPa after six months. The corresponding data from the VITA ZETA procedure only reached 15,7 MPa, 11,3 MPa and 10,2 MPa respectively.

The shear stress after storage in 50 % ethanol using the Silicoater-MD procedure was 25 MPa after one week, 24,5 MPa after one month and 12,1 MPa after six months. In the same period the VITA ZETA procedure (10 MPa, 4 MPa and 0,5 MPa respectively) showed weaker results. Additionally, five of seven composite specimens fell off after six months. Storage in NaCl-lactic acid-solution showed a decrease of the shear force in the Silicoater-MD procedure from 24,0 MPa (one week) to 19,2 MPa (one month) and 20,0 MPa (six months). The corresponding data from the VITA ZETA procedure were

14,0 MPa, 13,8 MPa and 8,5 MPa respectively. After 24 hours of boiling the shear forces of the Silicoater MD procedure was 12,8 MPa. VITA ZETA only reached 8,8 MPa. After 20.000 cycles of the thermo contrast bath the shear force of the Silicoater-MD procedure was 14,9 MPa. The VITA ZETA system only reached 4,4 MPa.

Although the VITA ZETA system produced adherence values corresponding to the minimal standards of ISO 10477 and was much easier in its application compared to the Silicoater-MD procedure, our results shows that the VITA ZETA-HCL-Bond-compound system is significantly inferior in all load tests; therefore the Silicoater MD procedure should be preferred.

8 Literaturverzeichnis:

1 Akisli I, Özcan M, Nergiz I (2003): Effect of surface conditioning techniques on the resistance of resin composite core materials on titanium posts. Quintessenz Int 34: 766-771

2 Arbeitsanweisung Wirobond C, Fa. Bego, Bremen, August 1998

3 Barrack G (1985): Etched cast restorations. Quintessenz Int 16: 27-34

4 Brady T, Doukoudakis A, Rasmussen ST (1985): Experimental comparison between perforated and etched-metal resin-bonded retainers. J Prostet Dent 54: 361-365

5 Benzer E (1985): Retentionen am Maryland-Flügel durch Ätzung und Waschkristalle. Dental Lab 33: 467-473

6 Busch M (1991): Kleben in der Zahnmedizin. Quintessenz Zahntech 17: 1196-1212

7 Chang JC Scherer W, Tauk A, Martini R (1992): Shear bond strength of a 4-Meta adhesive system. J Prosthet Dent 67: 42-45

8 Chang JC, Koh SH, Powers JM, Duong JH (2002): Tensile bond strengths of com-posits to a gold-palladium alloy after thermal cycling. J Prosthet Dent 87: 271-276

9 Coca J, Schwickerath H (1987): Zur Beanspruchung von Kronen im Frontzahnbereich. Dtsch Zahnärztl Z 42: 338-340

10 De Frutos O, Vergara A, Isarria MJ et al. (2005): Occupational allergic contact eczema in a dental assistant. Actas Dermosifiliogr 96: 56-58

11 Deutsches Institut für Normung e.V. (2006): NA 014-00-17-03 AK NEM-Legierungen. http://www.nadent.din.de/sixcms/detail.php?id=7165

12 DIN EN ISO 9693:2000-12 (2001): Dentale restaurative Metallkeramiksysteme. Beuth, Berlin

13 DIN EN ISO 10477: 2005-07-01 (2005), Zahnheilkunde – Kronen – und Brückenkunststoffe. Beuth, Berlin

14 Dreher M (1992): Der Metall-Kunststoffverbund - eine vergleichende Untersuchung zu Oberflächenkonditionierungsverfahren in Abhängigkeit von Schichtdicke und Lagerungsart. Zahnmed Diss, Berlin

15 Drewniok J (1993): Vergleichende Untersuchung zum retentionslosen MetallKunststoffverbund der Haftvermittlersysteme Sebond-MKV und Silicoater. Zahnmed Diss, Universität Berlin

16 Eichner K, Kappert H F (2000): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Thieme Verlag, Stuttgart New York Band 1 und 2, 7. Auflage

17 Figgener L (1992): Dental alloys and allergy. Case report. Dtsch Zahnarztl. Z 47: 33-35

18 Fouchard P (1733): Französischer Zahnarzt, Teil 2. J.A. Rüdinger Verlag, Berlin

19 Göbel R, Welker D (1986): Legierungs-Kunststoff-Verbunde in der Zahnmedizin - experimentelle Stressung und Prüfung. Swiss Dent 17: 9-12

20 Göbel R, Welker D (1996): Metall-Kunststoff-Verbundverfahren in der Zahnmedizin. Dent Lab 34: 2045-2053

21 Göbel R, Musil R, Welker D, Liebertrau F (1992): Experimentelle Untersuchungen an Galvano-Kunststoff-Verbunden. Dtsch Zahn-Mund-Kieferheilkd. 80: 404-407

22 Guggenberger R (1989): Das Rocatec-System. Haftung durch tribochemische Beschichtung. Dtsch Zahnärztl Z 44: 874-876

23 Haas M, Wegscheider WA, Bratschiko RO, Permann R (1986): Verbessert das Silicoater-Verfahren den Kunststoff-Metall-Verbund? Quintessenz Zahntech 12: 874-876

24 Hartmann D, Renk A, Shimakura M (1984): Messungen über die Verbundfestigkeit von Adaptic an 6 verschiedenen Legierungen nach Säurevorbehandlung der Oberfläche. Dtsch Zahnärztl Z 39: 140-142

25 Herrmannsdörfer H (1954): Geschichte und Entwicklung der dentalen Kunststoffe in Deutschland. Med. Diss., München

26 Hofmann M (1980): Ästhetische Langzeitwirkung von kunststoffverblendetem Zahnersatz. Dtsch Zahnärztl Z 35: 849-858

27 Holste T (1982): Die Versorgung von Frontzahnlücken im jugendlichen Gebiss mit Hilfe der Komposit-Ätztechnik. Dtsch Zahnärztl Z 37: 302-304

28 Holste T, Berling F (1982): Vergleichende Untersuchungen zur Haftfestigkeit von Komposit-Ätzbrücken. Herkömmliche und zusätzliche Retentionshilfen. Dtsch Zahnärztl Z 37: 885-889

29 Howe DF, Denehy GE (1977): Anterior fixed partial dentures utilizing the acid-etch technique and a cast framework. J Prosthet Dent 37: 28-31

30 Jakob E, Marx R (1988): Silicoaterverfahren für die Klebebrücke. Dtsch Zahnärztl Z 43: 461-464

31 Jesensky J (1941): Facettenkrone aus Palapont. Zahnärztl Rundsch 50: 1063-1065

32 ISO 10477 (1997): ISO/DAM 10477. Dentistry-polymer-based crown and bridge materials. ISO Genf

33 ISO (1998): International Organisation of Standardization. ISO 10477 DraftAmendmend. Dentistry-Polymer-based crown and bridge material, Genf 1998

34 Kappert HF, Becker R, Pollocek W (1988): Prüfung der Biegefestigkeit von Metall-Keramik-Verbundsystemen bei Verwendung von verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 43: 445-452

35 Kappert HF, Schreck U, Prünte H, Barucha A, Erpelding E, Banholzer M (1989): Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z 44: 879-881

36 Keil H, Siebert G, Drewniok J: Vergleichende Untersuchungen zwischen Nichtmetall-Kunststoffverbund auf der Basis neuer Haftvermittler und dem Nichtmetall-Keramikverbund. Zahnäztl Welt 99, 26-31 (1990)

37 Leistner M, Viohl J, Schönamsgruber HJ (1988): Härteverlauf innerhalb des Querschnitts photopolymerisierender Verblendkunststoffe. Dtsch Zahnärztl Z 43: 1028-1031

38 Levantine AV (1974): Sensitivity to metal dental plate. Proc R Soc Med 67: 1007

39 Lindemann W (1982): Elektronenmikroskopischer und röntgenographischer Nachweis der Haftoxide auf unedlen Metallen. Dtsch Zahnärztl Z 37: 285-287

40 Lindemann W (1990): Neue Verbundsysteme zwischen Kunststoffen und Dentallegierungen. Dent Lab 28: 509-514

41 Liuzzi A (1999): Prüfung der Verbundfestigkeit zwischen zwei NEM-Legierungen und zwei Verblendkunststoffen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen. Zahnmed. Diss., Universität Berlin

42 Livadatis GJ (1986): A chemical etching system for creating micromechanical retention in resin-bonded retainers. J Prosthet Dent 56: 181-188

43 Livadatis GJ, Thompson VP (1982): Etched castings: An improved retentive mechanism for resin-bonded retainers. J Prosthet Dent 47: 52-58

44 Ludwig K (1989): Das Ivoclar-SR-Isosit-Verbundsystem. Dent Lab 37: 757- 761

45 Lyzak WA, Flaitz CM, McGuckin RS, Eichmiller F, Brown RS (1994): Diagnosis and treatment of an oral base-metal contact lesion following negative ermatologic patch test. Ann Allergy 73: 161-165

46 Mathey Y, Dubied P, Gering AH (1990): Vergleich der Haftfestigkeiten von ungealterten und gealterten Metall-Kunststoff-Verbundsystemen. Schweiz Monatsschr Zahnmed 100: 401-407

47 Marx R (1974): Zur Wiederverwertbarkeit dentaler Kobalt-Chrom-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 29: 1008-1013

48 Marx R (1988): Zur Frage der Festigkeitsprüfung des Metall-Kunststoff-Verbundes. Dtsch Zahnärztl Z 43: 1024-1027

49 Marx R, Eggert G (1986): Dentalkleber bei Wasserdiffusion und thermischer Belastung. Dtsch Zahnärztl Z 41: 490-493

50 Marx R, Eggert G (1987): Feuchtprofil für Dentalkleber. Dtsch Zahnärztl Z 42: 155-159

51 Marx R, Haaß C (1992): Zug oder Schertest - welcher Test ist für den Verbund Metall-Kunststoff aussagekräftig? Dtsch Zahnärztl Z 43: 165-168

52 Mathé G (1953): Eine neue Methode zur Anfertigung facettierter Kronen. Monatsschr Zahnheilkd 12: 1187-1202

53 Marxkors R (1972): Werkstoffe in der zahnärztlichen Praxis. J. A. Barth Verlag, Frankfurt am Main

54 Marxkors R, Meiners H, Verheyen W (1980): Vorschläge zur Verbesserung von verblendeten Kronen und Brücken durch die mechanisch-geometrische Form. Dtsch Zahnärztl Z 35: 842-848

55 Mehulic M, Mehulic K, Kos P, Komar D, Katunaric M (2005): Expression of contact allergy in undergoing prosthodontic therapy patients with oral diseases. Minerva Stomatol 54: 303-309

56 Meiers JC, Jensen ME, Mayclin T (1985): Effect of surface treatments on the bond strength of etched-metal resin-bonded retainers. J Prosthet Dent 55: 185

57 Meiners H, Hermann R, Spitzbarth S (1990): Zur Verbundfestigkeit des Rocatec-Systems. Dent Lab 38: 185-189

58 Müller WD, Schöpf C, Unger A (1995): Vita Zeta HLC Bond für sicheren Metall-Kunststoff-Verbund. Dent Lab 43: 963-967

59 Musil R (1988): Silanisierung einer Metalloberfläche. Philip J 5: 29-32

60 Musil R (1991): Das Kulzer Silicoater MD-Verfahren. Dental Echo 1: 24

61 Musil R, Tiller HJ (1984): Die molekulare Kopplung der Kunststoffverblendung an die Legierungsoberfläche. Dent Lab 32: 1584

62 Musil R, Tiller HJ (1989a): Das Silicoater-Verfahren nach fünfjähriger klinischer Bewährung. Zahnärztl Praxis 40: 124-128

63 Musil R, Tiller HJ (1989b): Der Kunststoff-Metall-Verbund: "Silicoater-Verfahren". Hüthig Verlag, Heidelberg

64 Musil R, Garschke A, Tiller HJ, Bimberg R (1982): Neue Aspekte des Kunststoff-Metall-Verbundes in der Kronen- und Brückentechnik. Dent Lab 30: 1711-1716

65 Musil R, Miek A, Beer M, Ritschel K (1990): Das Silicoater-MD-Verfahren in zweijähriger klinischer Bewährung. Dent Lab 38: 1215-1221

66 Nicholls JI, Shue SL (1987): Effect of bead spacing on the tensile strength of resin veneers to cast alloys. Quintessence Dent Tech 10: 511-515

67 Nichols JI, Chu S, Townsend JD (1987): Unterschiede der Zugfestigkeit von Opaquern in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zwischen Pulver und Flüssigkeit. Quintessenz Zahntech 13: 565-569

68 Petschauer R (1981): Klinisch-experimentelle Untersuchung mit dem Verblend-plast Superpont C+B unter besonderer Berücksichtigung der hydraulischpneuma-tischen Heißpolymerisation und des Metall-Plast-Verbundsystems. Med Diss, Berlin

69 Pfeiffer P, Schwickerath H (1991): Chemischer Verbund von Klebern und Palladium-Legierungen. Zahnärztl Welt 5: 292-298

70 Pröbster L, Kourtis S (1991): Zur Oberflächenmorphologie von mit dem Rocatec-System behandelten Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 46: 135-139

71 Prosgauer G, Witt FH (1962): Bildgeschichte der Zahnheilkunde. Du Mont Verlag, Schauenberg

72 Ring ME (1997): Geschichte der Zahnmedizin. Könemann Verlag, Köln

73 Roßbach A (1969): Vergleichende Untersuchungen zu Kunststoffretention an Verblendkronen. Dtsch Zahnärztl Z 24: 858

74 Roßbach H (1972): Vergleichende Untersuchungen über die Haftung von Kunst-stoffverblendungen an Verblendkronen mit verschiedenen Retentionselementen. Med Diss, Würzburg

75 Rzanny A, Göbel R, Küpper H: Moderne Verblendkomposite – ein werkstffkundlicher Vergleich Dt Zahnäztl Zeitschr 62 (2007) 733-746

76 Sahm PF (1985): Moderner Modellguß. Veranstaltungsunterlagen. Seminar des HdT, Essen, 27.2.1985

77 Schäfer K (2000): Vergleichende Untersuchung zur Verbundfestigkeit drei verschiedener Metall-Kunststoff-Verbundsysteme. Med Diss, Berlin

78 Schmitz KH, Schulmeyer H (1975): Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dent Lab 23: 1416-1419

79 Schwickerath H (1975): Über die Haftung von Verblendkunststoffen. Quintessenz Zahntech 1: 53-55

80 Schwickerath H, Mokbel MA (1983): Grundlagen zur Prüfung des Verbundes Metall-Keramik. Dtsch Zahnärztl Z 38: 949-952

81 Sectos JC, Babaei-Mahani A, Silvio LD, Mjor IA, Wilson NH (2006): The safety of nickel containing dental alloys. Dent Mater 4: 25-30

82 Seiffert S (1996): Dauerbiegefestigkeit des Verbundes Metall-Kunststoff. Zahnmed Diss, Berlin

83 Sendtner K (1943): Die Palapont-Verblendkrone nach meinem System. Zahnärztl Rundsch 52: 456-460

84 Siebert GK (1989): Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik. Technologie, Klinik, Biokompatibilität. Hanser Verlag, München, 34-36

85 Singer F (1961): Die amerikanische Standardmethode der Verblendkrone und ihre klinisch-ästhetische Bedeutung. Zahnmed Bild 2: 73-74

86 Söderholm KH (1988): Die hydrolytische Degradation von Komposits. Teil I: Physikalisch-chemische Grundlagen. Phillip J 6: 323-328

87 Söderholm KH (1989): Die hydrolytische Degradation von Komposits. Teil II: Physikalisch-chemische Grundlagen. Phillip J 1: 75-78

88 Staegemann G (1957): Facettenkrone nach der "Greifswälder Methode". Dtsch Stomatol 7: 500-509

89 Steinert B (2000): Die Festigkeit im Metall-Kunststoff-Verbund. Wie gut vergleichbar sind Versuchsergebnisse? Zahnmed. Diss. Universität Berlin

90 Strack R, Für und Wider den Kunststoff, Dtsch Zahnärztl. Z 2, 133-144 (1947)

91 Tanaka T, Nagata K, Takeyama M, Atsuta M, Nakabayashi N (1981): 4-Meta opaque resin. A new strongly adhesive to nickel-chromium alloy. J Dent Res 60: 1697-1706

92 Tanaka T, Fujiyama E, Shimizu H et al. (1988a): Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion-fixed partial dentures. J Prosthet Dent 58: 456-462

93 Tanaka T, Hiauo M, Kawahara M et al. (1988b): A new ion-coating surface treatment of alloys for dental adhesive resins. J Dent Res 67: 1376-1380

94 Thompson VP, Livaditis GJ, Detacstillo E (1981): Resin bond to electrolyticly etched non-precious alloys for resin-bonded prostheses. J Dent Res 60 (Suppl.): 265

95 Tiller HJ (1990): Experimente und Erfahrungen bei der Oberflächenkonditionierung von Metallen für das Silicoaterverfahren. In: Hofmann M: Silicoater Symposium. Hüthig Verlag, Heidelberg, 142-148

96 Tiller HJ, Musil R, Garaschke A, Magnus B, Göbel R, Sachse R (1984a): Eine neue Technologie zur Herstellung des Verbundes Kunststoff-Metall in der Zahnheilkunde - Teil I. Zahnärztl Welt 93: 768-779

97 Tiller HJ, Musil R, Garaschke A, Magnus B, Göbel R, Sachse R (1984b): Eine neue Technologie zur Herstellung des Verbundes Kunststoff-Metall in der Zahnheil-kunde - Teil II. Zahnärztl Welt 93: 918-922

98 Tiller HJ, Göbel R, Magnus B (1985a): Der Sandstrahlprozess und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen - Teil I. Quintessenz 10: 1927-1934

99 Tiller HJ, Göbel R, Magnus B (1985b): Der Sandstrahlprozess und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen - Teil II. Quintessenz 10: 2151-2158

100 Tiller HJ, Eichler D, Musil R (1988): Prüftests für Kunststoff-Metall-Verbunde: Bedeutung und Probleme der Anwendung. Dent Lab 36: 1425-1431

101 Tiller HJ, Göbel R, Magnus B, Musil R, Bimberg R (1990): Werkstoffkundliche Grundlagen zum Silicoater-MD-Verfahren. Dent Lab 38: 78-82

102 Twesme DA, Lacefield WR, O'Neal SJ (1986): Effect of silicoating and etching on alloy-composite bonding. J Dent Res 65: 314

103 Viohl J (1978): Wie tief polymerisieren UV-härtende Kunststoffe? Dtsch Zahnärztl Z 33: 476-478

104 Völlm L (1989): Rocatec - ein neues Verbundsystem für die Kunststoff-verblendungstechnik. Dent Lab 37: 527

105 Voß R (1969): Die Festigkeit metallkeramischer Kronen. Dtsch Zahnärztl 24: 726-729

106 Weber H (1989): Technologie und Fortschritt in der zahnärztlichen Prothetik und der Werkstoffkunde. Dtsch Zahnärztl Z 44: 572

107 Wilmshöfer B (1990): Das Rocatec-System. Nur ein weiteres Verbundsystem oder eine sinnvolle Ergänzung bestehender Systeme. Quintessenz Zahntech 16: 413-417

108 Wirz J, Müller W, Schmidli F (1992): Neue Verfahren für den Kunststoff-Metall-Verbund. Schweiz Monatsschr Zahnmed 102: 13-19

109 Yilmaz H, Demirel E (1997): Kunststoff-Metall-Verbund von gegossenem Titan und einer Cr-Ni-Legierung auf der Basis neuer Kunststoff-Metall-Verbundsysteme. Quintessenz Zahntech 23: 1137-1141

110 Zurmühl, K (1999) Vergleichende Untersuchung der Verbundfestigkeit zwischen Titan und Verblendkunststoff unter verschiedenen Lagerungsbedingungen, Zahnmed. Diss. FU Berlin, S. 48

Erklärung

Ich, Amina-Roxane Fielitz, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen der Verbundfestigkeit zwischen experimentellen Metall-Kunststoff-Verbundsystemen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe

Berlin, den 21.4.2009 Amina-Roxane Fielitz

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. R. Strietzel für seine stets nette ausdauernde und geduldige Betreuung und Unterstützung während der Erstellung der vorliegenden Arbeit.

An zweiter Stelle möchte ich Frau Bölling von der Zahnklinik der FU Berlin für die sehr gute Zusammenarbeit und die Hilfe beim Umgang mit den Geräten, insbesondere der Instron-Universalprüfmaschine, danken.

Der Firma BEGO Goldschlägerei, VITA und Heraeus Kulzer danke ich herzlich für die Überlassung der verwendeten Materialien.

Dem Statistiker-Team der Charité und meinem Vater danke ich für die Ratschläge und Hilfe bei der statistischen Aufbereitung meiner Daten.

Zudem danke ich Herrn Prof. W. Freesmeyer und Herrn Prof. Ralf-J. Radlanski für die zur Verfügung gestellten Geräte und Räumlichkeiten in der Zahnklinik Süd. Dadurch wurde mir die Durchführung der Experimente (auch am Wochenende) ermöglicht.

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.