

Aus dem Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität zu Köln
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
Direktorin: Univ.-Prof. Dr. med. dent. Anja Liebermann

**Einfluss unterschiedlicher Reinigungsstrategien auf
die Geometrie, Lichttransmission,
Oberflächenparameter und Biegefestigkeit 3-D-
gedruckter Zirkondioxidkeramik**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Alina Schultheis
aus Köln

promoviert am 21. Februar 2025

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität zu Köln
2025

Dekan: Universitätsprofessor Dr. med. G. R. Fink

1. Gutachterin: Privatdozentin Dr. med. Dr. med. dent. S. Rink-Notzon
2. Gutachter: Privatdozent Dr. med. Dr. med. dent. O. Thiele

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Frau Univ.-Prof. Dr. med. dent. Anja Liebermann

Frau Priv.-Doz. Dr. med. Dr. med. dent. Svenja Rink-Notzon

Weitere Personen waren an der Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer Promotionsberaterin/eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertationsschrift stehen.

Die Dissertationsschrift wurde von mir bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die verwendeten Prüfkörper wurden ohne meine Mitarbeit in der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Mund-, Zahn- und Kieferklinik des Universitätsklinikums Heidelberg hergestellt, gereinigt sowie gesintert und mir zur Verfügung gestellt.

Die in dieser Arbeit angegebenen Experimente und Auswertungen sind nach entsprechender Anleitung durch Frau Univ.-Prof. Dr. med. dent. Anja Liebermann und Dr. rer. medic. Franz-Josef Faber von mir selbst ausgeführt worden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden durch Frau Susanne Knof durchgeführt und mir zur Verfügung gestellt.

Die biaxiale Biegefestigkeitsprüfung wurde unter Anleitung von Herrn Univ.-Prof. Dr. med. dent. Sebastian Schwindling und Herrn Clemens Schmitt durch mich durchgeführt.

Zusammen mit Herrn Dr. rer. biol. hum. Dipl.-Ing. (Univ.) Kurt-Jürgen Erdelt wurde die statistische Auswertung der biaxialen Biegefestigkeit durchgeführt.

Erklärung zur guten wissenschaftlichen Praxis

Ich erkläre hiermit, dass ich die Ordnung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und zum Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten (Amtliche Mitteilung der Universität zu

Köln AM 132/2020) der Universität zu Köln gelesen habe und verpflichte mich hiermit, die dort genannten Vorgaben bei allen wissenschaftlichen Tätigkeiten zu beachten und umzusetzen.

Köln, den 27.07.2024

Alina Schultheis

Danksagung

Zunächst gilt mein besonderer Dank meiner Doktormutter Frau Univ.-Prof. Dr. med. dent. Anja Liebermann, die das Forschungsprojekt realisiert hat und mich zu jeder Zeit unglaublich motiviert betreut hat. Ohne ihre große Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich herzlichst bedanken!

Frau Priv.-Doz. Dr. med. Dr. med. dent. Svenja Rink-Notzon gilt ebenfalls ein besonderer Dank für die Betreuung und die Unterstützung während der Erstellung der Dissertation. Vielen Dank für die hilfreichen Tipps!

Für die Hilfe bei der Durchführung der praktischen Versuche im Labor, sowie die Einweisung in die verwendeten Geräte, möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. medic. Franz-Josef Faber, Herrn Markus Müller-Krott und Frau Susanne Knof bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. med. dent. Peter Rammelsberg, Herrn Univ.-Prof. Dr. med. dent. Sebastian Schwindling, Herrn Dipl.-Ing. Stefan Rues, Herrn Ali Ilani und Herrn Clemens Schmitt, welche mich herzlich am Universitätsklinikum Heidelberg empfangen haben. Vielen Dank für die Bereitstellung der Prüfkörper und die Einführung in die verwendeten Geräte.

Für die Unterstützung während der statistischen Auswertung möchte ich mich gerne bei Herrn Dr. rer. biol. hum. Dipl.-Ing. (Univ) Kurt-Jürgen Erdelt bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinem Verlobten Thilo für die Geduld, hilfreichen Tipps und stets aufmunternden Worte bedanken. Vielen Dank!

Widmung

Meine Doktorarbeit widme ich von ganzem Herzen meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	7
1 ZUSAMMENFASSUNG	11
2 EINLEITUNG	12
2.1 Eigenschaften von Zirkondioxid	13
2.2 Umwandlungsverstärkung von 3Y-TZP	15
2.3 Subtraktive CAD/CAM-Herstellung von Zirkondioxid	17
2.4 Additive Herstellungsprozesse in der Zahnmedizin	18
2.5 Direkte 3-D-Druckverfahren	20
2.5.1 Selective Laser Sintering (SLS)	20
2.5.2 Selective Laser Melting (SLM)	21
2.5.3 Direct Energy Deposition (DED)	22
2.6 Indirekte 3-D-Druckverfahren	22
2.6.1 Binder Jetting (BJ)	22
2.6.2 Direct Ink-Jet Printing (DIP)/ Material Jetting (MJ)	23
2.6.3 Robocasting (RC)/ Material Extrusion (ME)/ Direct Ink Writing (DIW)	24
2.6.4 Fused Deposition Modeling (FDM)	25
2.6.5 Sheet Lamination (SHL)	26
2.6.6 Gefäßpolymerisation mittels SLA und DLP	27
2.7 Additive Herstellung dentaler Keramiken	32
2.8 Pre-Processing und Post-Processing (PP)	32
2.9 Vergleich der subtraktiven und additiven Herstellung von Zirkondioxid	38
2.10 Materialprüfverfahren	40
2.10.1 Materialeigenschaft Lichttransmission	40
2.10.2 Lichttransmissionsmessung	41
2.10.3 Materialeigenschaft Oberflächenrauigkeit	42
2.10.4 Oberflächenprofilmessung	44
2.10.5 Materialeigenschaft Biegefestigkeit	45
2.10.6 Weibullstatistik	47
2.11 Zielsetzung	47
3 MATERIAL UND METHODEN	49
3.1 Herstellung der Prüfkörper	49

3.2	Reinigung nach dem 3-D-Druck, Post-Printing Cleaning (PPC)	53
3.3	Methode	57
3.3.1	Geometrie	57
3.3.2	Lichttransmission	57
3.3.3	Oberflächenbeschaffenheit	60
3.3.4	Biaxiale Biegefestigkeit	61
3.3.5	REM-Analyse	63
3.3.6	Statistische Auswertung	64
4	ERGEBNISSE	66
4.1	Statistische Auswertung der Geometrie	66
4.2	Statistische Auswertung der Lichttransmission	69
4.3	Statistische Auswertung der Oberflächenparameter - R_a und R_z	71
4.4	Statistische Auswertung der biaxialen Biegefestigkeit	77
4.5	REM-Analyse	81
4.6	Korrelationen	84
5	DISKUSSION	85
5.1	Diskussion der Materialien und Methodik	85
5.2	Diskussion der Ergebnisse	91
5.2.1	Geometrie	92
5.2.2	Lichttransmission	93
5.2.3	Oberflächenbeschaffenheit	93
5.2.4	Biaxiale Biegefestigkeit	95
5.2.5	Weibull-Modul und charakteristische Festigkeit	97
5.3	Empfehlung und Schlussfolgerung	98
6	LITERATURVERZEICHNIS	99
7	ANHANG	112
7.1	Abbildungsverzeichnis	112
7.2	Abbildungsanhang	115
7.3	Tabellenverzeichnis	118
7.4	Tabellenanhang	119
8	VORABVERÖFFENTLICHUNG VON ERGEBNISSEN	142

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
3/4/5Y-TZP	3/4/5 mol% Ytria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals / 3/4/5 mol% Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkondioxid
3-D	Dreidimensional
3DSP	„3-D-Slurry Printing“ / dreidimensionales Drucken mittels Suspension
Abb.	Abbildung
AM	Additive Manufacturing / additiver Herstellungsprozess
b	Dicke
BFS	Biaxiale Biegefestigkeit
BJ	Binder Jetting / Freistrah-Bindemittelauftrag
bzw.	Beziehungsweise
C ₃ H ₈ O	Summenformel von Isopropanol
CA	Kalifornien
CAD	Computer-Aided Design / rechnerunterstütztes Konstruieren
CAM	Computer-Aided Manufacturing / rechnerunterstützte Herstellung
CAM-LEM	Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials / rechnerunterstützte Herstellung laminiertes technischer Materialien
CaO	Calciumoxid
CeO ₂	Ceriumoxid
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscope / konvokale Laserscanning-Mikroskopie
cm ²	Zentimeterquadrat
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CR	Contrast Ratio / Kontrastverhältnis
CT	Connecticut
DED	Direct Energy Deposition / Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIP	Direct Ink-Jet Printing / Freistrah-Materialauftrag
DIW	Direct Ink Writing
DLP	Digital Light Processing / Maskenbelichtungsverfahren
DMD	Digital Micromirror Device
EN	Europäische Norm
et al.	Et Alia
etc.	Et Cetera
FDM	Fused Deposition Modeling
Fmax	Maximale Kraft

hh:mm	Stunden:Minuten
I	Intensität nach Durchtritt durch die Probe
I_0	Intensität vor Durchtritt durch die Probe
IPA	Isopropanol
IQR	Interquartilbereich
ISO	International Organization for Standardization
kHz	Kiloherz
LCD	Liquid Crystal Display
LCM	Lithography Based Ceramic Manufacturing / Lithografie-basierte Keramikherstellung
LED	Lichtemittierende Diode
LOM	Laminated Object Manufacturing / Schichtlaminiierung
Lot Nr.	Lotnummer
m	Weibull-Modul
MA	Massachusetts
Max.	Maximum
ME	Material Extrusion / Materialextrusion
Mg-PSZ	Magnesia Partially Stabilized Zirconia / Magnesiumoxid-teilstabilisiertes Zirkondioxid
MgO	Magnesiumoxid
Min.	Minimum
mJ	Millijoule
MJ	Material Jetting / Freistrahlmateriale Auftrag
mm	Millimeter
mol%	Molprozent
MPa	Megapascal
MPSL	Mask Projection Stereolithography
MPSS	Maskless Projection Slurry Stereolithography
mW	Milliwatt
N	Gesamtanzahl der Grundgesamtheit
n	Größe der Stichprobe
NC	Nord-Carolina
NDT	Non-destructive Testings / zerstörungsfreie Prüfungen
nm	Nanometer
NY	New York
p	p-Wert
PK	Prüfkörper

PP	Post-Processing / Nachbearbeitung nach dem 3-D-Druck
PPC	Post-Printing Cleaning / Reinigung nach dem 3-D-Druck
r	Radius
r ₁	Auflageradius
R _a	Durchschnittliche Oberflächenrauheit
RC	Robocasting
REM	Rasterelektronenmikroskop
R _z	Mittlere arithmetische Höhe des Oberflächenprofils
SC	Süd-Carolina
SD	Standardabweichung
Sek.	Sekunden
SLM	Selective Laser Melting / selektives Laserschmelzen
SLS	Selective Laser Sintering / selektives Lasersintern
SM	Subtractive Manufacturing / subtraktiver Herstellungsprozess
STL	Standard Triangulation (Tesselation) Language
T	Transmissionsgrad
t → m	Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline Phase
Tab.	Tabelle
US	Ultraschallbad
USA	United States of America / Vereinigte Staaten von Amerika
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
Vol. %	Volumenprozent
WA	Washington
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
YB	Schwarzer Referenzhintergrund
YW	Weißer Referenzhintergrund
z.B.	Zum Beispiel
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Zirkondioxid
ZTA	Zirkondioxidverstärkte Aluminiumoxidkeramik
α	Signifikanzniveau
μm	Mikrometer
σ ₀	Charakteristische Festigkeit

1 Zusammenfassung

Additiv hergestelltes Zirkondioxid (LithaCon 3Y 210®, Lithoz, Wien, Österreich) muss nach dem 3-D-Druckprozess (CeraFab 7500, Lithoz, Wien, Österreich; vor dem Entbinderungs- und Sinterbrand) gereinigt werden. Dadurch werden anhaftende Harzüberschüsse entfernt. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, den Einfluss verschiedener Reinigungsstrategien auf die Geometrie, Lichttransmission, Oberflächenbeschaffenheit und biaxiale Biegefestigkeit 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik zu untersuchen.

Zylindrische Prüfkörper ($N = 115$; $r = 6,2$ mm, $b = 1,2$ mm) wurden aus 3 mol% Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkondioxid (LithaCon 3Y 210®, Lithoz, Wien, Österreich) 3-D-gedruckt und durch fünf verschiedene Methoden gereinigt ($n = 23$): (A) „Airbrushing“-Methode (25 Sek.) mit spezieller Reinigungslösung (Lithasol30®, Lithoz, Wien, Österreich) und einwöchiger Lagerung in einem Trockenofen (40°C); (B) „Airbrushing“ (25 Sek., Lithasol30®) ohne Lagerung im Trockenofen; (C) Ultraschallbad kurz (US, 30 Sek.) gefüllt mit Lithasol30®; (D) US lang (300 Sek.) gefüllt mit Lithasol30®; (E) US kurz (30 Sek.) gefüllt mit Lithasol30® gefolgt von „Airbrushing“ (40 Sek., Lithasol30®). Im Anschluss an das „Post-Printing Cleaning“ folgte der Entbinderungs- und Sinterbrand. Ohne weitere Veränderung der Oberflächen wurden Geometrie, Lichttransmission, Oberflächenbeschaffenheit und biaxiale Biegefestigkeit (BFS) sowie charakteristische Festigkeit σ_{θ} und Weibull-Parameter m mittels Kolmogorov-Smirnov-, t -, Kruskal-Wallis- und Mann-Whitney-U-Test untersucht ($\alpha < 0,05$).

Die Prüfkörper der PPC-Methode C (US kurz) wiesen die größte mittlere Dicke und den größten Durchmesser auf. Die höchste Lichttransmission wurde für US kurz in Kombination mit „Airbrushing“ gefunden (Methode E, $p \leq 0,004$), gefolgt von Methoden D und B ($p = 0,070$). Die niedrigste Oberflächenrauigkeit konnte durch das US kurz kombiniert mit „Airbrushing“ (Methode E, $p \leq 0,039$), gefolgt von Methoden A und B ($p = 0,172$) festgestellt werden. Die Methoden A ($\sigma_{\theta} = 1030$ MPa, $m = 8,2$), B ($\sigma_{\theta} = 1165$ MPa, $m = 9,8$) und E ($\sigma_{\theta} = 1146$ MPa, $m = 8,3$) zeigten signifikant höhere Biegefestigkeiten ($p < 0,001$) sowie eine größere Zuverlässigkeit als C ($\sigma_{\theta} = 480$ MPa, $m = 1,9$) und D ($\sigma_{\theta} = 486$ MPa, $m = 2,1$).

Das „Post-Printing Cleaning“ beeinflusst die Materialeigenschaften 3-D-gedruckten Zirkondioxids. „Airbrushing“ (B) und kurzes US in Kombination mit „Airbrushing“ (E) waren vor allem hinsichtlich Oberflächenrauigkeit und biaxialer Biegefestigkeit vorteilhaft. Die alleinige Ultraschallreinigung war unwirksam (C) oder nachteilig (D). Für die Reinigung hohler oder poröser Strukturen könnte Methode E vielversprechend sein.

2 Einleitung

Zahnfarbene Restaurationen werden schon lange konventionell im Rahmen des digitalen CAD/CAM-Workflows hergestellt. Dabei werden die Restaurationen aus einem Materialblock oder einer Scheibe gefräst. Dieser Prozess wird subtraktive Herstellung genannt. Seit einigen Jahren gewinnt die additive Fertigung mittels 3-D-Druck zunehmend an Popularität in der Forschung. In Fachartikeln wurde angemerkt, dass die additive Fertigung von Objekten die Fähigkeit hat eine neue industrielle Revolution auszulösen ^{1,2}.

Bislang werden in der Zahnmedizin im Rahmen der additiven Fertigung überwiegend Kunststoffe für die Herstellung provisorischer Versorgung verwendet ³. Jedoch sind immer mehr Materialien für den definitiven Einsatz auf dem Dentalmarkt verfügbar ³. Seit einiger Zeit können Objekte aus Zirkondioxid im 3-D-Druckverfahren hergestellt werden ^{3,4}. Aktuell werden an die additive Fertigung 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramiken hohe Erwartungen gestellt ⁵. Vielversprechend ist vor allem, dass bei der additiven Fertigung komplexere Strukturen als bei der subtraktiven Fertigung erzeugt werden können und sie gleichzeitig einen geringeren Materialverbrauch aufweist ⁶. Man erhofft sich Herausforderungen wie den zunehmenden Mangel an Arbeitskräften, Zeitmangel der Patienten und die steigende Nachfrage nach ästhetischem, kostengünstigem Zahnersatz durch die additive Herstellung von Versorgung aus Zirkondioxidkeramik zu bewältigen ³. Jedoch ist die additiv hergestellte Zirkondioxidkeramik aktuell klinisch noch nicht als Werkstoff zugelassen, da die Datenlage noch nicht umfassend genug ist, klinische Studien fehlen und der 3-D-Druck in der Zahnmedizin noch immer zu den neuen Technologien zählt ^{4,6}. Die additive Herstellung von Objekten aus Zirkondioxidkeramik benötigt weitere Forschung, um abschließend über ihre Verwendung in der Zahnmedizin urteilen zu können ⁶.

Die geometrischen, optischen und mechanischen Materialparameter und Oberflächenparameter subtraktiv hergestellter Zirkondioxidkeramik werden durch Nachbearbeitungsprozesse, wie das Schleifen, Polieren, Glasieren und die Wärmebehandlung, beeinflusst ^{7,8}. Bei additiv gefertigten Werkstoffen auf Polymerbasis wirken sich die Nachbearbeitungs- und Reinigungsmethoden nach dem 3-D-Druck ebenfalls signifikant auf die Dimensionsstabilität, Biokompatibilität, den Verschleiß, die Oberflächenrauigkeit und die mechanischen Eigenschaften aus ⁹⁻¹⁵. Daher kann bei 3-D-gedrucktem Zirkondioxid davon ausgegangen werden, dass die Reinigung nach dem 3-D-Druck die Materialeigenschaften beeinflusst.

Alle mittels Gefäßpolymerisation hergestellten keramischen Objekte müssen im Grünkörperzustand (ungesinterter Rohling) im Rahmen des PPC gereinigt werden. Aufgrund der Funktionsweise des 3-D-Druckers befindet sich bei Entnahme auf ihrer Oberfläche eine Schicht nicht gehärtetes Harz ¹⁶. Die Entfernung dieser Schicht ist notwendig, um die finale Form, eine hohe geometrische Genauigkeit und biologische Verträglichkeit zu erreichen ⁹⁻¹¹. Darüber hinaus kann es durch eine unvollständige Entfernung von nicht gehärtetem Material während des nachfolgenden Sinterbrands zu Rissbildung im Material kommen ¹⁶. Die Rissbildung wird durch Spannungen verursacht, die durch die thermische Polymerisation des Restmonomers beim Erhitzen auf 200°C entstehen ¹⁷.

Bei der Betrachtung unterschiedlicher PPC-Reinigungsprotokolle 3-D-gedruckter Polymere wurde nachgewiesen, dass sich diese hinsichtlich Dauer, Methode (Ultraschall, Zentrifugalreinigung, etc.) und Lösungsmittel (Isopropanol, Ethanol, etc.) stark unterscheiden ⁹⁻¹³. Das liegt mitunter daran, dass jeder Hersteller unterschiedliche Reinigungsprotokolle für sein spezifisches Material angibt ¹³. Außerdem führen die empfohlenen Reinigungsprotokolle nicht unbedingt zu zufriedenstellenden Ergebnissen in Bezug auf die Reinigungskraft und mechanischen Eigenschaften ⁹.

Nach aktuellem Kenntnisstand der Autorin gibt es bisher keine Literatur, die die Auswirkungen verschiedener Reinigungsmethoden nach dem 3-D-Druck auf die Geometrie, Lichttransmission, Oberflächenbeschaffenheit, sowie mechanischen Eigenschaften additiv hergestellter Zirkondioxidkeramik untersucht. Außerdem ist bisher noch nicht ausführlich geklärt, welche Nachbearbeitungsmethode für 3-D-gedruckte Zirkondioxidkeramik am besten geeignet ist. Diese Fragestellung wurde daher als Grundlage der vorliegenden Untersuchung genutzt. Die Nullhypothese besagt, dass verschiedene PPC-Methoden keinen Einfluss auf die Geometrie, Lichttransmission, Oberflächenbeschaffenheit und biaxiale Biegefestigkeit haben.

2.1 Eigenschaften von Zirkondioxid

Zirkonium (Zr) ist ein in der Natur vorkommendes, formbares, silbernes Metall, welches mittels aufwendiger und kostenintensiver Bearbeitung gewonnen wird ^{18,19}. In der Technik und der Medizin wird hauptsächlich das Oxid dieses Metalls verwendet ¹⁹. Dieses wird aus Sandstein oder Schiefer gewonnen und liegt im Anschluss als helles, kristallisches Pulver vor ^{19,20}. Sein Schmelzpunkt liegt bei 2680 °C und sein Siedepunkt bei 5500 °C ^{19,20}. Reines Zirkondioxid kann aufgrund seiner polymorphen Struktur in drei Phasen vorliegen: in der monoklinen Phase (m, P2₁/c) bei Raumtemperatur bis 1170°C, in der tetragonalen Phase (t, P4₂/nmc) von 1170 - 2370 °C und in der kubischen Phase (c, Fm3m) über 2370 - 2680 °C ^{18,20-23} (Abb. 1).

Die Umwandlung der tetragonalen zur monoklinen Struktur wird als „martensitische Umwandlung“ bezeichnet und geschieht während der Abkühlung des Zirkondioxids nach Erhitzung von über mindestens 1170 °C^{19-21,23}. Während dieser Phasenumwandlung kommt es zu einer drei- bis vierprozentigen Volumenzunahme bei der Mikrorisse entstehen^{18,22,23}. Diese Mikrorisse führen zu einem Materialversagen des Zirkondioxids^{22,23}. Durch die Volumenzunahme bei der Abkühlung und der einhergehenden Bruchentstehung ist eine Herstellung von Sinterkeramik aus reinem Zirkondioxid unmöglich¹⁹.

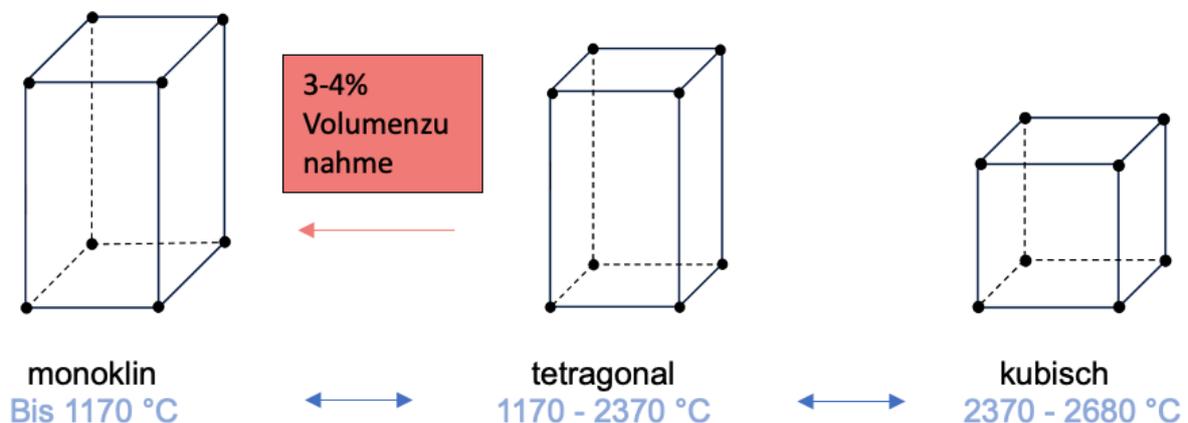


Abbildung 1 Unterschiedliche Kristallstrukturen von Zirkondioxid.

Die monokline Phase (m, $P2_1/c$) liegt bei Raumtemperatur bis 1170 °C vor (links). Die tetragonale Phase (Mitte) besteht von 1170 - 2370°C, sowie die kubische Phase (rechts) über 2370 - 2680 °C^{18,20-23}. Bei der $t \rightarrow m$ Umwandlung kommt es zu einer 3-4%igen Volumenzunahme^{18,22}.

Durch die Volumenzunahme während der Abkühlung und die einhergehende Rissbildung reinen Zirkondioxids, bedarf es den Zusatz von Stabilisierungsoxiden (CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2)²¹⁻²³. Durch die Zugabe der Stabilisierungsoxide von unter 9 mol% wird die martensitische Phasenumwandlung der tetragonalen Phase zur monoklinen Phase verhindert und die Hochtemperatur-Polymorphe werden bei Raumtemperatur stabilisiert^{19,23,24}. Die mit Yttriumoxid-stabilisierte tetragonale polykristalline Zirkondioxidkeramik (Y-TZP, yttrium-stabilized tetragonal polycrystals) ist im Vergleich zu Magnesiumoxid-teilstabilisiertem Zirkondioxid (Mg-PSZ) und Zirkondioxidverstärkter Aluminiumoxidkeramik (ZTA) die

beliebteste stabilisierte Zirkondioxidkeramik im dentalen Umfeld ^{18,19,22}. Sie wird für die Herstellung von Kronen, Brücken, Implantaten und Abutments verwendet ²⁴.

Neben seiner hohen Stabilität, welche den Zirkondioxidkeramiken den Spitznamen "keramischer Stahl" verleiht, ist eine weitere beliebte Eigenschaft dieser Keramiken ihre Biokompatibilität. Seit mehr als 20 Jahren wird die Biokompatibilität und die biologische Verträglichkeit von keramischen Werkstoffen untersucht ²⁵.

ICHIKAWA et al. zeigten bereits 1992, dass 3Y-TZP besonders biokompatibel ist ²⁶. Nach subkutaner Implantation von Zylindern aus 3Y-TZP-Keramik in Ratten konnte nach 3, 6 und 12 Monaten keine signifikante inflammatorische Reaktion festgestellt werden ²⁶. Es bildete sich eine dünne, fibröse Schicht um das Implantat ²⁶. Dieses zeigte nach Explantation keine signifikanten Veränderungen des Gewichts und der Festigkeit, was darauf schließen lässt, dass 3Y-TZP nicht nur besonders biokompatibel, sondern auch inert ist ²⁶. COVACCHI et al. untersuchten den karzinogenen Effekt von Zirkondioxid ²⁷. Das Ergebnis dieser Untersuchungen lautete, dass 3Y-TZP keinen onkogenen Effekt auf die untersuchten Zellen ausübte und demnach für die biomedizinische Anwendung geeignet ist ²⁷. Zudem rief durch 3Y-TZP verstärktes Komposit in einer Studie von KIM et al. keinen signifikanten Abwehrmechanismus der Weichgewebszellen hervor ²⁸. Dies bestätigte eine Studie von UO et al. ²⁹.

Zusammenfassend zeigt 3Y-TZP neben exzellenten mechanischen Eigenschaften eine hohe Biokompatibilität, was es im biomedizinischen und dentalen Bereich zu einem äußerst beliebten Material macht. Ob das Zirkondioxid gefräst oder 3-D-gedruckt hergestellt wurde, hat dabei keinen Effekt auf die biologischen Charakteristika der Zirkondioxidkeramik ³⁰.

2.2 Umwandlungsverstärkung von 3Y-TZP

Im Folgenden soll der chemische Stabilisierungsmechanismus durch Zugabe von Stabilisierungsoxiden anhand von Y_2O_3 erläutert werden. Durch den Zusatz von Y^{3+} -Ionen zu reinem Zirkondioxid entsteht ein Mischkristall. Bei einer Konzentration von 3 mol% Yttriumoxid (3Y-TZP) liegt die Zirkondioxidkeramik bemerkenswerterweise bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase vor, was bei reinem Zirkondioxid erst bei Erhitzung über 1170 °C möglich ist ^{19,23}. Die tetragonale Struktur hat eine metastabile Eigenschaft und es können spontane tetragonal → monoklin Transformationen stattfinden ²³. Diese t → m Transformation wird unter

anderem durch externen Stress in Form von Sandstrahlen, Schleifen und thermischer Alterung hervorgerufen^{24,31}.

Metalloxide als wesentliche Bestandteile keramischer Werkstoffe wie Zirkondioxid bilden zwischenatomare Kräfte in Form von ionischen Bindungen zwischen den positiv geladenen Metall Ionen und negativ geladenen Sauerstoff Ionen aus. Die Verschiebung eines Ions von seiner Gitterposition erfordert Energie. Wenn in 3Y-TZP-Keramik durch externen Stress ein Riss entsteht, werden die ionischen Bindungen des Metalloxidgitters aufgebrochen und auseinandergeschoben. Es bildet sich an der Risssspitze ein Bereich hoher Energie aus²³. Die Freisetzung von Energie durch die Aufspaltung der ionischen Bindungen ist ausreichend, um die tetragonale Struktur bei Raumtemperatur in eine monokline Struktur umzuwandeln²³. Es kommt zu einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung. Durch diese Phasenumwandlung kommt es zu einer 3 - 5%igen Volumenausdehnung an der Risssspitze²⁴. Lokal entsteht auf diese Art ein hoher Druck und die Risssspitze wird zusammengedrängt^{19,20,23,24,32}. So wird einer weiteren Rissausbildung im 3Y-TZP-Material entgegengewirkt (Abb. 2).

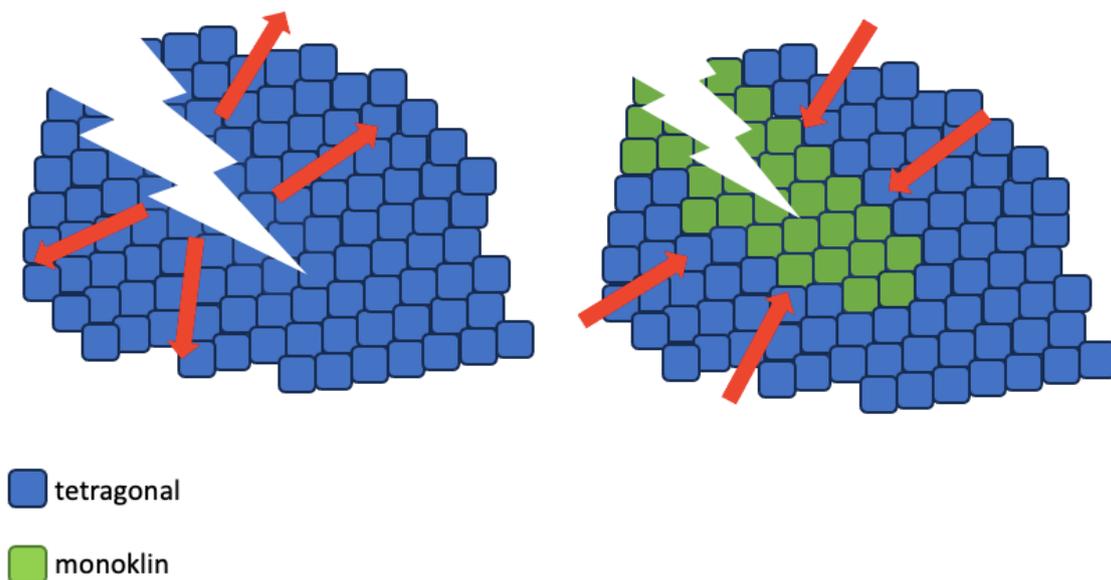


Abbildung 2 Hemmung der Ausbreitung eines Risses in 3Y-TZP-Keramik durch die Umwandlungsverstärkung der Phasentransformation $t \rightarrow m$.

An der Risssspitze werden die Kristallgitter durch die Rissformation auseinandergedrängt²³. Die dadurch freigesetzte Energie sorgt für eine $t \rightarrow m$ Phasentransformation²³. Durch die 3-4%ige Volumenzunahme der $t \rightarrow m$ Transformation wird die Risssspitze zusammengedrängt. Die Rissausbreitung wird verhindert^{19,20,23}.

2.3 Subtraktive CAD/CAM-Herstellung von Zirkondioxid

Francois DURET, welcher zu den Begründern der dentalen CAD/CAM-Herstellung zählt, führte 1971 erste Versuche zur Herstellung maschinengefertigter Kronen durch ²⁰. CAD beschreibt den Herstellungsprozess eines Objekts mit Hilfe eines Computers sowie Softwares, um digitale Modelle herzustellen. Dies ermöglicht die 3-D-Darstellung eines Objekts noch bevor es physisch hergestellt wird. CAM ist die durch Computer und Softwares unterstützte Herstellung des zuvor designten Objekts. Der digitale Herstellungsprozess dentaler Restaurationen und Objekte kann sowohl mittels konventioneller, subtraktiver Herstellung als auch mittels additiver Herstellung erfolgen ^{15,33}.

Aus den physikalischen Eigenschaften der Y-TZP-Keramik ergeben sich Konsequenzen für die Bearbeitung des Materials im klinischen Alltag. Durch die hohen Verarbeitungstemperaturen ist die Verwendung herkömmlicher Sinter-, Guss-, und Presstechnologien erschwert ¹⁹. Daher werden Objekte aus Zirkondioxid bisher üblicherweise durch einen subtraktiven CAD/CAM-Fräsprozess hergestellt, welcher seit dem letzten Jahrzehnt stetig weiterentwickelt wurde ^{24,30}. Subtraktiv steht dabei für den Vorgang des Abtragens von Material bis zur Erlangung des Endprodukts. Die subtraktive CAD/CAM-Bearbeitung wird laut DIN EN ISO 6872:2015 in drei Abschnitte gegliedert ³⁴:

1. Bereitstellung relevanter Informationen durch das digitale Scanverfahren, bei dem das Modell, Wachsmoell oder die intraorale Situation digital abgetastet wird,
2. das Design des Objekts in einer passenden Software (CAD) und
3. die Herstellung des Endprodukts mittels computergesteuerter Fräseinheit aus einem Blockmaterial (CAM) ^{20,34}.

Die herzustellenden Objekte werden aus industriellem Rohmaterial gefräst, welches in Form von Blöcken oder Scheiben bereitgestellt wird ³⁰. Das Fräsen kann vor oder nach dem endgültigen Sintern durch mehrachsige Frässysteme durchgeführt werden. Im Anschluss an das Sintern gefräste Objekte bezeichnet man als dichtgesinterte Rohlinge („Hartbearbeitung“) ^{19,20}. Nachteil dieser Bearbeitungsmethode ist die hohe Festigkeit des Materials und eine dadurch erschwerte Fräsung ¹⁹. Daraus resultiert ein massiver Verbrauch an Schleifkörpern und ein erhöhter Zeitaufwand ²⁰. Nach dem Fräsen der dichtgesinterten Objekte erfolgt ein Korrekturbrand, um beim Schleifen entstandene Materialfehler zu beheben ²⁰.

Rohlinge, die vor dem letzten Sinterprozess bereits in ihre finale Form gefräst werden, bezeichnet man als Weißlinge ¹⁹. Dies sind vorgesinterte Keramikrohlinge, deren Bearbeitung deutlich leichter ist („Weißbearbeitung“) ²⁰. Das Material ist weich und es kommt zu einem

geringeren Verschleiß der Fräswerkzeuge¹⁹. Bei diesen Objekten muss eine 25 - 30%ige Sinterschrumpfung berechnet werden, welche durch den abschließenden Sinterprozess erzeugt wird¹⁹. Durch eine Software wird die Sinterschrumpfung kalkuliert und das Objekt in vergrößerter Form gefräst, sodass eine optimale Passung garantiert wird²⁰.

2.4 Additive Herstellungsprozesse in der Zahnmedizin

Die additive Herstellung ist definiert als schichtweiser Prozess des Verbindens von Materialien zur Herstellung von Teilen aus 3-D-Modelldaten³⁵. Umgangssprachlich wird der offizielle Begriff „Additive Manufacturing“ (AM) als 3-D-Drucken übersetzt³⁶. „Additive Manufacturing“ ist außerdem ein Synonym für „Rapid Prototyping“ und „Solid Freeform Fabrication“³⁶.

Charles W. HULL druckte erstmals 1983 mittels Stereolithographie eine Teetasse³⁵. Daraufhin entwickelte Carl DECKARD an der Universität Texas das „Selective Sintering“³⁵. Zwei Jahre später, 1988, entwarf Michael FEYGIN das „Laminated Manufacturing“³⁵. 1989 wurde durch Scott S. CRUMP das „Fused Deposition Modeling“ (FDM) entwickelt³⁵. Zunächst waren diese Maschinen industrielle Drucker, welche durch technologische Überarbeitung mehr Relevanz im Bereich der Zahnmedizin erhielten³.

Es existieren unterschiedliche additive Herstellungsprozesse, welche sich vor allem im Aufbau des 3-D-Druckers unterscheiden. Bei allen Herstellungsprozessen wird zunächst mittels Software ein digitales Design des gewünschten Objekts hergestellt^{5,35,37}. Die Informationen über das zu druckende Objekt werden in einer STL-Datei („Standard Triangulation/Tessellation Language“) gespeichert^{1,5,6}. Die Oberfläche des Objekts wird in der STL-Datei in Dreiecke unterteilt. Je höher die Anzahl der Dreiecke ist, desto genauer kann die Oberfläche dargestellt werden³⁸. Diese Datei sowie das in ihr entstandene Volumenmodell des Objekts werden vor dem 3-D-Druck von einer entsprechenden Software in bis zu tausend Schichten zerlegt, was auch „Slicen“ genannt wird³⁵. Jede Schicht trägt eine spezifische Konturinformation und kann von der Maschine verarbeitet werden. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten ist variierbar. Diese verschmelzen im Herstellungsprozess miteinander. Zudem werden vor dem 3-D-Druck bestimmte Druckparameter festgelegt. Zu diesen zählen die Druckrichtung und die Ausrichtung des Objekts auf der Druckplattform³⁹. Danach erfolgt der Druckprozess mittels 3-D-Drucker. Im Anschluss an den Druck wird das Objekt gereinigt, von den Stützstrukturen befreit, final bearbeitet und inspiziert³⁶.

Additive Druckverfahren können in zwei Kategorien aufgeteilt werden: die direkten und die indirekten Verfahren (Abb. 3)²⁴. Letzteres benötigt im Anschluss an den Druckprozess weitere Nachbearbeitung beispielsweise die Entfernung des Bindemittels und den Sinterprozess, während es bei dem direkten Verfahren keiner Nachbearbeitung in Form einer Entfernung des Bindemittels bedarf²⁴.

Bei der direkten Methode, bei der das Material von einer Energiequelle verflüssigt wird, können unkontrollierbare Temperaturschwankungen und eine rapide Abkühlung Probleme darstellen. Es ist daher in Bezug auf die Herstellung von Zirkondioxidkeramik besonders schwierig mit diesem Verfahren defektfreie Objekte zu generieren²⁴. Die Nachbearbeitung nach den indirekten Methoden umfasst eine stufenartige Erhitzung während der Entfernung des Bindemittels und des Sinterns, sodass ein thermischer Schock vermieden wird²⁴. Unabhängig von der Herstellungsart werden beide Druckverfahren durch eine Vielzahl von Faktoren (Rohmaterial, Bindemittel, Größe der Druckschicht, Nachbearbeitung nach dem Druck, Sintern) beeinflusst, welche sich auf die Präzision, Auflösung und die mechanischen sowie ästhetischen Eigenschaften des Endprodukts auswirken²⁴.

Die additive Herstellung von Objekten kann durch sieben verschiedene Prozesse erfolgen. Zu diesen Prozessen zählen „Powder Bed Fusion“, „Direct Energy Deposition“ (DED), „Binder Jetting“ (BJ), „Material Jetting“ (MJ), „Material Extrusion“ (ME), „Sheet Lamination“ (SHL) und „Vat-Photopolymerization“ (Abb. 3). Diese Herstellungsmethoden bestehen aus Prozessen basierend auf Verfestigung von flüssigem Material, auf Sintern oder Verschmelzung von Pulver oder Abscheidung von Material³⁶. Zu den druckfähigen Materialien zählen Kunststoffe und Komposite, Metalle, Keramiken und Gläser^{5,36,40,41}. Im Folgenden soll eine Übersicht verschiedener 3-D-Druckverfahren vor allem in Bezug auf die Herstellung keramischer Objekte gegeben werden.

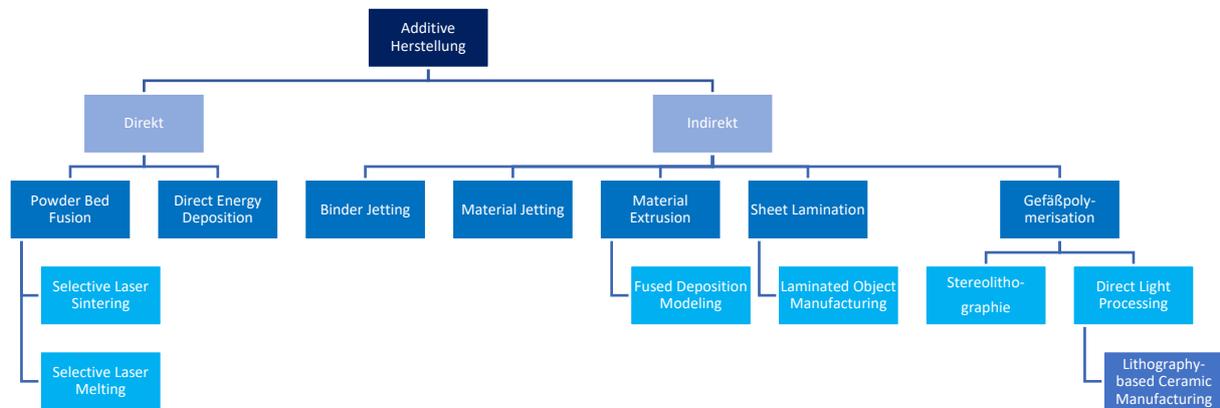


Abbildung 3 Einteilung der unterschiedlichen additiven Herstellungsverfahren.

2.5 Direkte 3-D-Druckverfahren

2.5.1 Selective Laser Sintering (SLS)

Das direkte, selektive Lasersintern („Direct Selective Laser Sintering“, SLS) ist eine pulverbasierte AM-Methode nach dem Prinzip der „Powder Bed Fusion“⁶. Die Technologie nutzt Pulverbetten, in denen sich lose Keramikpartikel befinden, welche durch einen Hochleistungslaserstrahl abgetastet werden (Abb. 4)^{6,33,35}. Durch den Laser wird das Pulver bis kurz vor seinen Schmelzpunkt erhitzt, wodurch ein Sinterprozess hervorgerufen wird. Das Material verbindet sich folglich⁶. Daraufhin wird eine neue Schicht Pulver durch eine walzenähnliche Rolle aufgetragen. Das SLS kann in zwei verschiedene Arten aufgeteilt werden: das indirekte und das direkte SLS^{6,42}. Während des indirekten SLS wird dem Pulver ein Bindemittel hinzugefügt, welches durch den Laser geschmolzen wird und somit das Keramikpulver verbindet^{6,42}. Während der Nachbearbeitung muss das Bindemittel entfernt werden⁶. Bei dem direkten SLS sintert der Laser das Keramikpulver direkt und es wird kein Bindemittel eingesetzt⁶. Da Keramik erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt, ist das direkte SLS ein sehr energieaufwendiger und langwieriger Prozess^{6,42}.

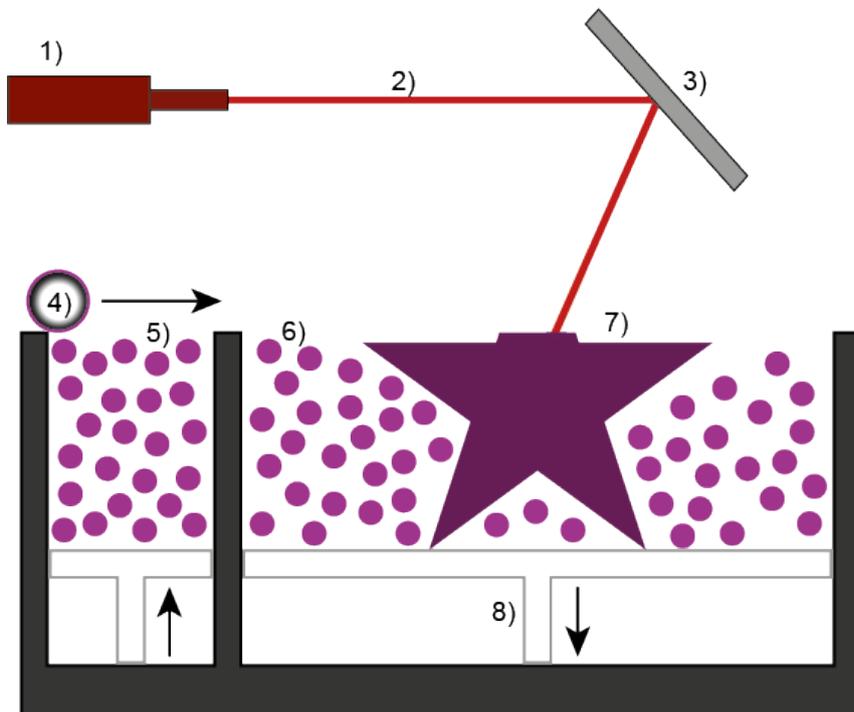


Abbildung 4 Schematischer Herstellungsprozess des „Selective Laser Sintering“.

Pulver in einem Pulverbett wird selektiv durch einen Hochleistungslaser bis kurz vor den Schmelzpunkt erhitzt. Es kommt zu einer Verschmelzung des Pulvers. Eine neue Schicht Pulver wird durch eine automatisierte Walze aufgetragen und der Prozess des Laserns beginnt erneut. 1) Laserquelle; 2) Laserstrahl; 3) Umlenkspiegel; 4) Pulverwalze; 5) Pulverreservoir; 6) ungesintertes Pulver; 7) Bauteil (lila Stern); 8) Bauplattform.

2.5.2 Selective Laser Melting (SLM)

Selektives Laserschmelzen („Selective Laser Melting“, SLM) ist dem SLS ähnlich und zählt ebenfalls zu den „Powder Bed Fusion“-Methoden ⁴². Hier wird das Material mittels Laser mit hoher Energiedichte bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt ^{6,42}. Das Pulverbett muss bei hohen Temperaturen vorgeheizt werden, um die Größe und Länge von Mikrorissen zu kontrollieren sowie zu reduzieren ³³. Eine komplette Vermeidung der Entstehung von Mikrorissen ist durch die Vorwärmung jedoch nicht zu erreichen ³³. Diese entstehen während des Herstellungsprozesses durch eine unregelmäßige Verteilung der Energie im Laserstrahl und durch Volumenausdehnung während des Erhitzens und des Abkühlens ³³.

2.5.3 Direct Energy Deposition (DED)

Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung („Direct Energy Deposition“, DED) wird auch als „Laser Cladding“ bezeichnet ³³. Der DED-Prozess ähnelt der SLM-Technologie. Konzentrierte Wärmeenergie wird genutzt, um das Material durch Schmelzen zu verbinden, während es aus einer Düse extrudiert wird ³³. Das geschmolzene Material fällt auf die Druckplattform.

2.6 Indirekte 3-D-Druckverfahren

2.6.1 Binder Jetting (BJ)

Der Freistrah-Bindemittelauftrag („Binder Jetting“, BJ) arbeitet mit dem Prinzip die Keramikpulverpartikel zu verkleben. Eine Beschichtungsklinge oder Walze streicht eine dünne Schicht Keramikpulver über die Druckplattform (Abb. 5) ⁴². Daraufhin wird über einen Druckkopf ein flüssiges Bindemittel selektiv und tröpfchenartig auf die dünne Schicht Pulver abgegeben ^{6,33,35}. Nachdem sich die Partikel verbunden haben, senkt sich die Druckplattform ab und der Prozess des Aufschichtens beginnt erneut. Das Bindemittel sowie ungebundenes Keramikpulver können in der Nachbearbeitung entfernt werden.

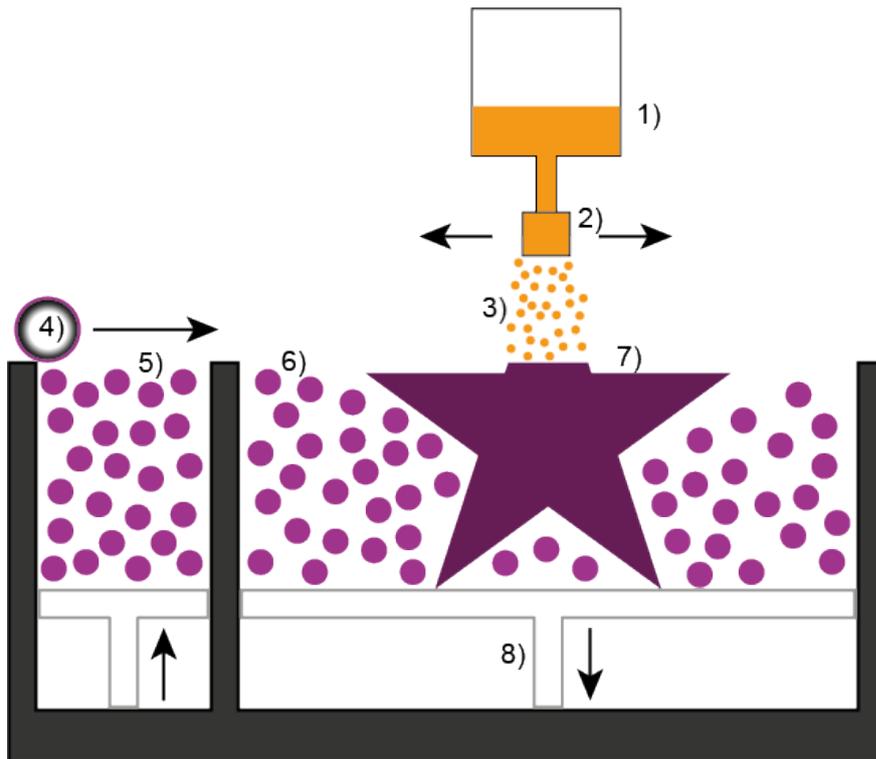


Abbildung 5 Schematischer Herstellungsprozess des „Binder Jetting“.

Während des BJ wird selektiv Bindemittel auf zuvor positioniertes Pulver abgegeben. Das Pulver verklebt und die Druckplattform senkt sich ab, um Platz für ungebundenes Material zu schaffen. Ungebundenes Rohmaterial wird durch eine Rolle/Klinge aufgetragen und der Prozess beginnt erneut. 1) Bindemittelreservoir; 2) Druckdüse; 3) flüssige Bindemitteltropfen; 4) Pulverwalze; 5) Pulverreservoir; 6) ungehärtetes Pulver; 7) Bauteil (lila Stern); 8) Bauplattform.

2.6.2 Direct Ink-Jet Printing (DIP)/ Material Jetting (MJ)

Im Vergleich zu den anderen 3-D-Druckverfahren ist der Freistrah-Materialauftrag („Direct Ink-Jet Printing“, DIP) dem zweidimensionalen Druck am ähnlichsten (Abb. 6) ^{24,35}. Das Material wird zunächst in einem Druckkopf erhitzt. Im Falle von druckfähigen Polymeren liegt die Temperatur bei 30 - 60 °C ²⁴. Die Erhitzung des Materials sorgt für die notwendige Viskosität ²⁴. Während sich der Druckkopf horizontal über eine Druckplattform schiebt, fallen mehrere hundert kleine Tröpfchen des Materials in eine Stützvorrichtung auf der Druckplattform ²⁴. Durch eine am Druckkopf befestigte UV-Lichtquelle wird das abgesetzte Material umgehend ausgehärtet ²⁴. So entsteht die erste Schicht des Objekts. Nach der Verfestigung jeder Schicht senkt sich die Druckplattform um eine Schichtdicke ab und generiert so neuen Platz für die

nächste Schicht. Im Anschluss an den 3-D-Druck muss die, in bestimmten Medien lösliche, Stützvorrichtung entfernt werden ²⁴.

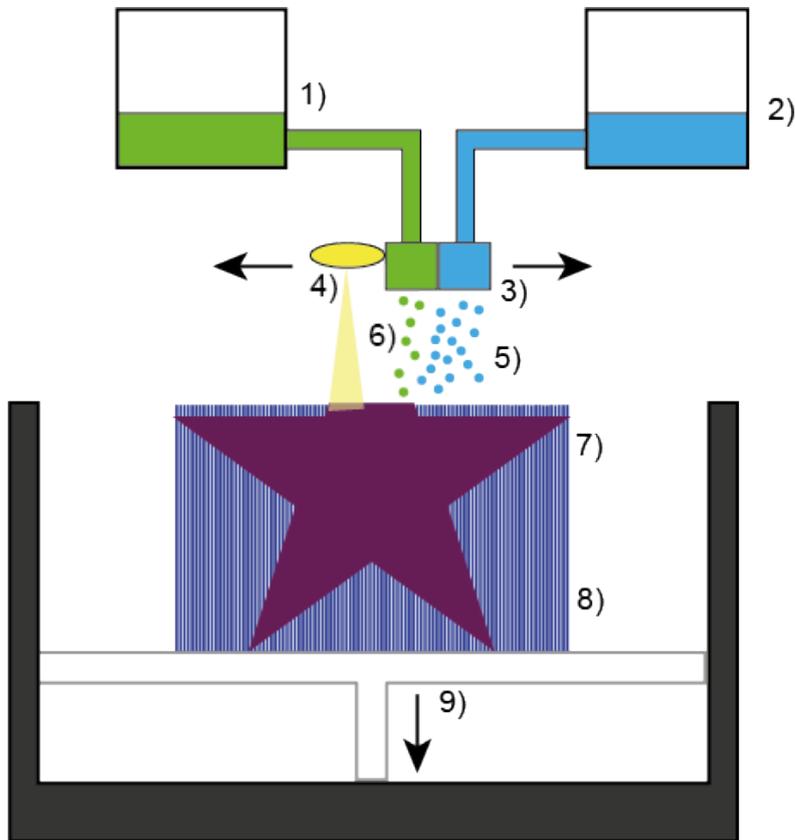


Abbildung 6 Schematischer Herstellungsprozess des „Material Jetting“.

Material wird in einer Düse erhitzt und über diese auf eine Druckplattform abgegeben. Im Anschluss wird das Material durch eine Lichtquelle ausgehärtet. Zeitgleich wird lösliches „Support“-Material aus einer zweiten Düse abgegeben. 1) Polymermaterialreservoir; 2) „Support“-Materialreservoir; 3) Druckdüse; 4) Lichtquelle; 5) „Support“-Material; 6) Polymermaterial; 7) „Support“-Strukturen (blau); 8) Bauteil (lila Stern); 9) Bauplattform.

2.6.3 Robocasting (RC)/ Material Extrusion (ME)/ Direct Ink Writing (DIW)

Das „Robocasting“ (RC) wird auch als „Material Extrusion“-Methode (ME) oder „Direct Ink Writing“-Methode beschrieben ²⁴. 3-D-Gedruckt wird über eine Düse, die schichtweise eine visköse Paste auf eine Plattform extrudiert. Vergleichbar ist dieser Prozess mit dem Arbeitsprozess einer Heißklebepistole ³⁵. Die Düse „schreibt“ das Objekt Schicht-für-Schicht

(Abb. 7) ²⁴. Nach Extrusion einer Schicht ist es nicht nötig einen Aushärtungs- oder Trocknungsprozess abzuwarten ²⁴. Hauptschwierigkeit im Zusammenhang mit dem RC ist, geeignete druckfähige Materialien zu finden ²⁴. Die Materialien sind thermoplastisch und müssen eine geringe Viskosität unter Belastung sowie gleichzeitig eine gewisse Formstabilität besitzen ³⁵. Während des Schichtprozesses muss die zuvor abgegebene Schicht dem Gewicht der neuen Schicht standhalten, ohne sich zu verformen ^{24,35}.

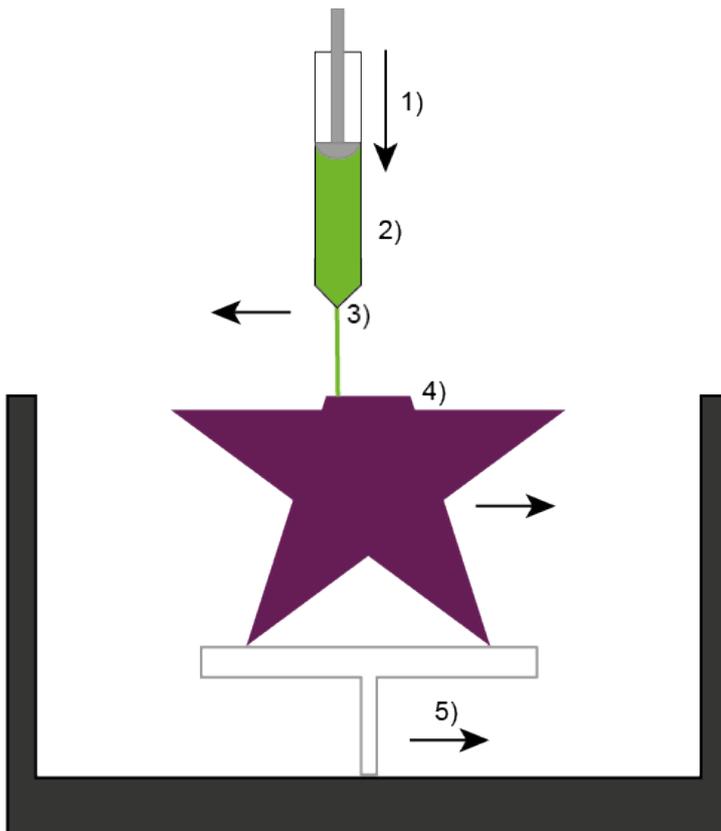


Abbildung 7 Schematischer Herstellungsprozess des „Robocasting“.

Durch Druckluft wird ein Gemisch aus Bindemittel und Herstellungsmaterial aus einer Düse auf die Druckplattform extrudiert. Die Plattform senkt sich danach ab und generiert Platz für eine neue Schicht von Material. 1) Druckluft-Kolben, 2) Materialreservoir; 3) Druckdüse; 4) Bauteil (lila Stern); 5) Druckplattform.

2.6.4 Fused Deposition Modeling (FDM)

Das „Fused Deposition Modeling“ (FDM) ist ein geschütztes Markenzeichen der Firma Stratasys und zählt aufgrund der Art des Herstellungsprozesses zum „Robocasting“ (RC) ³⁵.

Der Herstellungsprozess des FDM besteht aus der Erhitzung des Materials bis zu seinem Schmelzpunkt in der Druckdüse ⁶. Die geschmolzene Keramik wird dann über die Druckdüse extrudiert ³³. Die Schichtdicke und Qualität des Endprodukts werden durch die Größe und Form der Druckdüse bestimmt ^{6,33}.

2.6.5 Sheet Lamination (SHL)

Die Schichtlaminiierung („Sheet lamination“, SHL) wird auch als „Laminated Object Manufacturing“ (LOM) bezeichnet ³³. Bei diesem additiven Verfahren werden Grünkörper-Keramikplatten auf eine Arbeitsfläche abgerollt und durch ein Bindemittel miteinander verbunden (Abb. 8) ³³. Das Bindemittel besteht entweder aus einem doppelseitigen Klebeband oder einer verdünnten Binderlösung ³³. Auf der Arbeitsfläche werden die Platten durch einen CO₂-Laser in die gewünschte Form geschnitten ³³. Um das Bindemittel zwischen den Schichten zu aktivieren und die einzelnen Platten zu verbinden wird eine erhitzte Walze über die Platten abgerollt und die Schichten so aneinander laminiert ³³. Anschließend kann das Bindemittel lichtpolymerisiert oder durch einen Laser aktiviert werden. Das „CAM of laminated engineering materials“ (CAM-LEM) ist eine „Sheet Lamination“-Methode, bei der die Form des Endprodukts mittels CAM vorab designt wird ³³. Bei dieser 3-D-Druckmethode werden die einzelnen Grünkörper-Platten in Form geschnitten, anschließend geschichtet und zu einem dreidimensionalen Objekt zusammengefügt ³³. Anschließend wird das Objekt in einem Brennofen vom Bindemittel befreit sowie gesintert.

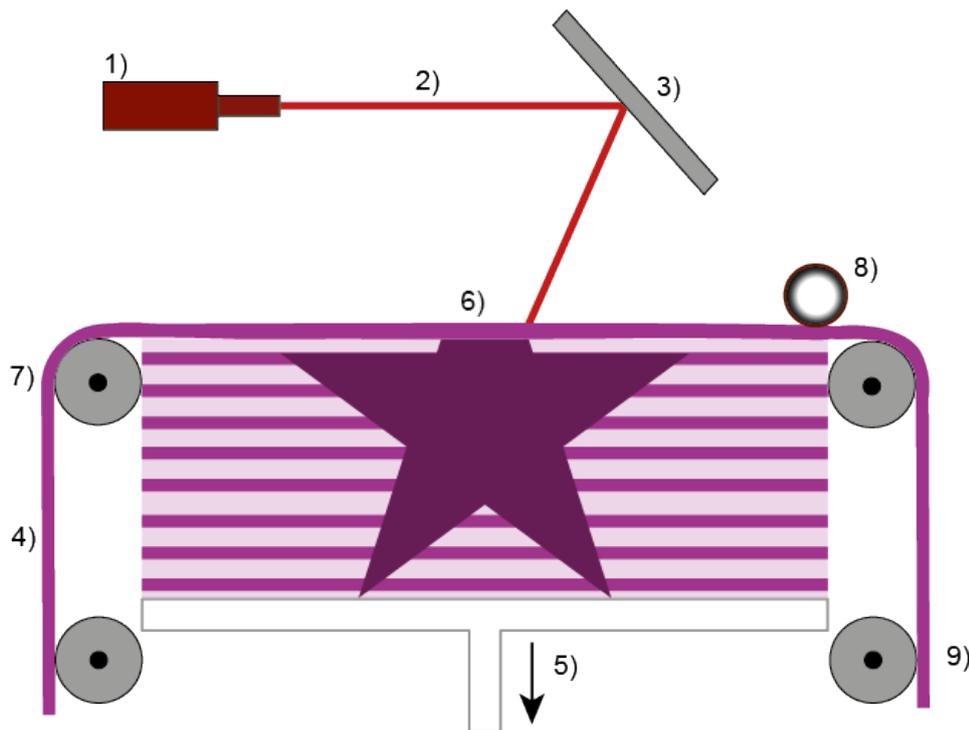


Abbildung 8 Schematischer Herstellungsprozess der „Sheet Lamination“.

Mittels Spulen werden die Keramikplatten auf die Druckplattform gezogen. Zwischen den Platten wird Bindemittel aufgetragen. Dieses wird durch eine erhitzte Walze und eine Licht-/Laserquelle aktiviert. Die Druckplattform senkt sich anschließend ab und eine neue Keramikplatte kann aufgerollt werden. 1) Laserquelle; 2) Laserstrahl; 3) Umlenkspiegel; 4) Druckmaterial; 5) Druckplattform; 6) Bauteil (lila Stern); 7) Materialspule; 8) erhitzte Laminierwalze; 9) Spule mit ungebundenem Material.

2.6.6 Gefäßpolymerisation mittels SLA und DLP

Die Gefäßpolymerisation („Vat-Polymerization“) ist ein AM-Herstellungsprozess bei dem eine lichtsensible Matrix in einem Becken schichtweise durch Lichtpolymerisation ausgehärtet wird^{16,35}. Dies ist eine chemische Reaktion, im Vergleich zu der thermischen Reaktion wie beispielsweise bei der „Powder Bed Fusion“. Die Lichtquelle besteht entweder aus einem UV-Laser von 380 – 405 nm, einem DLP-Projektor oder einem LCD-Display^{3,24}. Die Oligomere oder Monomere vernetzen sich schichtweise in der Flüssigkeit durch den Einsatz von Photoinitiatoren²⁴. Von einer Druckplattform ausgehend wird so Schicht für Schicht das Objekt aufgebaut. Je nach Ausrichtung der Bauplattform spricht man von einer „top-down“ oder „bottom-up“-Funktionsweise (Abb. 9)²⁴. Die „bottom-up“-Funktionsweise erlaubt ein

preiseffizienteres Vorgehen durch vermehrte Materialeinsparung ²⁴. Andererseits können mit einem „top-down“-Drucker größere Bauteile hergestellt werden ²⁴.

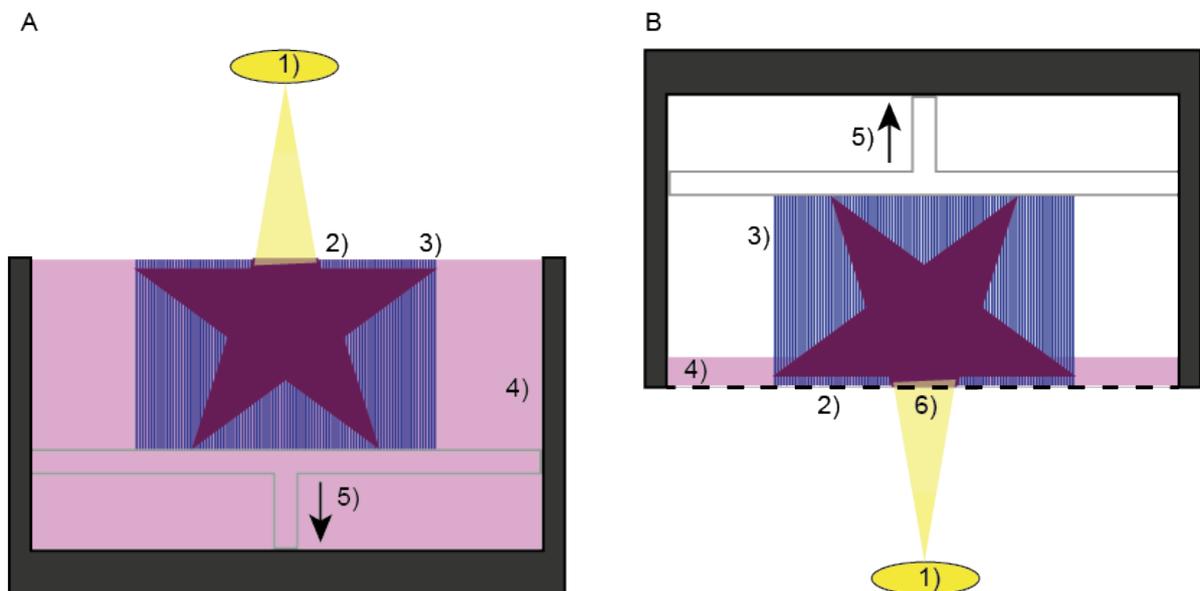


Abbildung 9 Schematische Darstellung des Unterschieds der „top down“ (links) und „bottom up“ (rechts) -Druckmethode.

Beide Herstellungsmethoden unterscheiden sich durch die Positionierung der Lichtquelle und der Bewegungsrichtung der Druckplattform. 1) Lichtquelle; 2) Bauteil (lila Stern); 3) „Support“-Strukturen (blau); 4) flüssiges Druckmaterial; 5) Bauplattform; 6) lichtdurchlässiges Druckgefäß.

Nach Aushärtung jeder Schicht wird die Bauplattform erneut in die druckfähige Matrix getaucht oder angehoben, sodass sich die Flüssigkeit verteilen kann. Somit wird Material für einen neuen Aushärtungszyklus bereitgestellt. Dieser Prozess läuft weiter, bis das Objekt fertiggestellt wurde. Am Ende des Prozesses wird das Objekt mittels PPC von überschüssigem, noch flüssigem Harz befreit ¹. Zu der Gefäßpolymerisation zählen die Stereolithographie (SLA) und das „Direct Light Processing“ (DLP) ⁶. Beide Verfahren gelten als die am häufigsten genutzten Methoden im Zusammenhang mit 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik und sind daher die erforschtesten 3-D-Druckverfahren ^{14,24,41}. Sie unterscheiden sich vor allem durch die genutzte Lichtquelle ²⁴.

Während des Stereolithografie-Druckprozesses wird das Material Schicht für Schicht aufgetragen (Abb. 10) ⁴². Durch Bewegung der Bauplattform verteilt der 3-D-Drucker eine dünne Schicht flüssigen Harzes, welche durch einen computergesteuerten UV-Laser

ausgehärtet wird ⁶. Der Laser wird durch zwei motorisierte Spiegel (Galvanometer) auf den auszuhärtenden Bereich im Gefäß geleitet ³³. Durch die Verwendung eines Lasers kommt es zu einer lokalisierten Polymerisation der photosensitiven Flüssigkeit. Daher gilt dieses Verfahren als genau und stellt Objekte mit hoher Oberflächenqualität her ^{24,35}. Nachdem der Laser eine Schicht auspolymerisiert hat, senkt sich die Druckplattform ab oder hebt sich an und eine neue Schicht Material kann durch den Laser auspolymerisiert werden ⁶. Dieser Prozess wird bis zur Fertigstellung des Objekts weitergeführt.

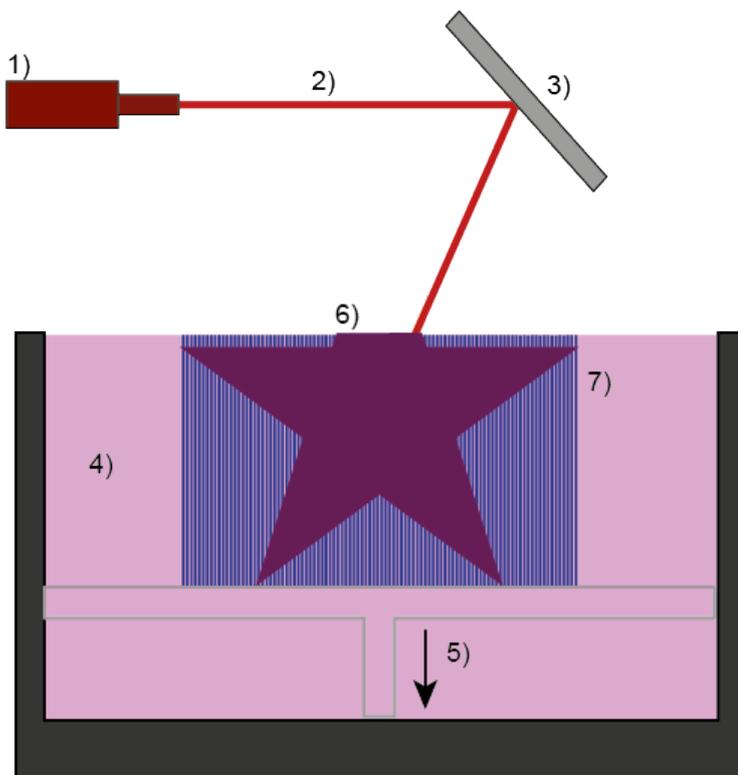


Abbildung 10 Schematischer Herstellungsprozess der „Stereolithographie“.

Über einen Spiegel kann die Stellung des Lasers verstellt werden. Dieser härtet selektiv eine lichtsensible Masse in einem Gefäß aus. Auf der Druckplattform entstehen ausgehärtete Strukturen, die von ungehärtetem Material umgeben sind. 1) Laserquelle; 2) Laserstrahl; 3) Umlenkspiegel; 4) flüssiges Druckmaterial; 5) Bauplattform; 6) Bauteil (lila Stern); 7) „Support“-Strukturen (blau).

Die DLP-Technologie (Maskenbelichtungsverfahren) entstand im Jahre 1980 aus der „Image Projecting Technology“ der Firma Texas Instruments ⁴³. DLP zählt ebenfalls zu den Gefäßpolymerisations-Methoden zur Herstellung 3-D-gedruckter Gegenstände (Abb. 11)

^{6,24,33}. Weitere verwendete Begriffe sind „Mask Projection Stereolithography (MPSL), „Maskless Projection Slurry Stereolithography (MPSS) oder „3-D-Slurry Printing“ (3DSP) ²⁴. Der Drucker enthält einen Drucktisch und ein Gefäß, welches mit lichtpolymerisierender Flüssigkeit gefüllt ist. Die Lichtquelle des DLP-Druckers besteht aus einem DLP-Projektor oder LCD-Display. Dies sind UV-LED-Lichtquellen, welche Licht der Wellenlängen von 380 – 405 nm ausstrahlen ³. Die Lichtquelle ist so ausgerichtet, dass sie Licht auf ein „Digital Micromirror Device“ (DMD) wirft ⁴³. Das DMD besteht aus kleinen, verstellbaren Spiegeln, welche das eingestrahlte Licht reflektieren. Jeder Spiegel arbeitet als einzelnes Pixel des herzustellenden Objekts ³³. Die Menge an Spiegeln bestimmt demnach die Auflösung ⁴³. Das DMD leitet die Lichtimpulse weiter. Diese treffen auf den mit einer Schicht lichtpolymerisierender Flüssigkeit bedeckten Drucktisch. Durch die Lichtenergie polymerisiert die oberste Schicht der Flüssigkeit. Die Intensität der Lichtquelle und ihre Auswirkung auf die Harzmatrix ist regulierbar ²⁴. Im nächsten Schritt senkt sich der Drucktisch um einige Zentimeter ab oder hebt sich, je nach Druckaufbau, an. Neue Flüssigkeit fließt über die bereits ausgehärteten Anteile des Objekts. Nun härtet die Lichtquelle die neue Flüssigkeitsschicht aus. DLP-Drucker sind als „top-down“ und „bottom-up“-Modelle verfügbar (Abb. 9). Objekte, die durch den DLP-Druck hergestellt wurden, zeigten in Untersuchungen eine zufriedenstellende Auflösung bis zu wenigen Mikrometern und eine gute Genauigkeit ²⁴. Die Lithografie-basierte Keramikherstellung („Lithography Based Ceramic Manufacturing“, LCM), ein Patent der Firma Lithoz, basiert auf dem Prinzip des DLP-Drucks ^{3,42,44}.

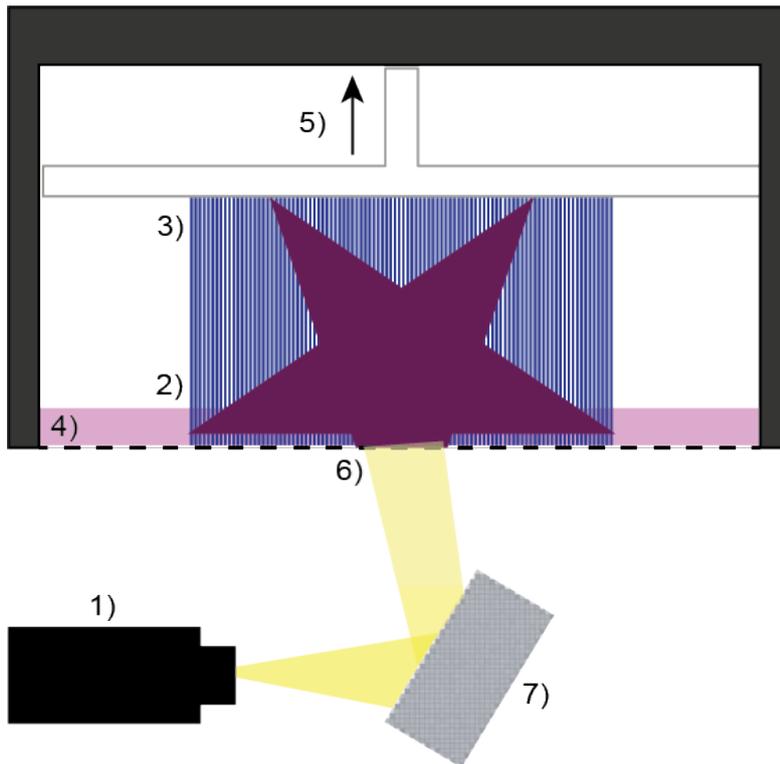


Abbildung 11 Schematischer Herstellungsprozess des „Direct Light Processing“.

In der Abbildung ist die „bottom up“-Technik dargestellt. Über eine Lichtquelle wird lichthärtendes Material in einem Gefäß verfestigt. Die Druckplattform hebt sich nach Aushärtung einer Druckschicht nach oben an, sodass unter die letzte ausgehärtete Schicht unausgehärtetes Material fließen kann. 1) Lichtquelle; 2) Bauteil (lila Stern); 3) „Support“-Strukturen (blau); 4) flüssiges Druckmaterial; 5) Bauplattform; 6) lichtdurchlässiges Druckgefäß; 7) DMD-Vorrichtung.

Neben den für alle additiven Herstellungsverfahren geltenden Vorteile, wie vermehrte Materialeinsparung und die Möglichkeit des Druckens komplexer Objekte, bietet die DLP-Technik gegenüber anderen Arten des AM einige Vorteile ⁶. Durch die „Digital Micromirror Device“-Vorrichtung (DMD) bietet DLP eine gute Präzision der 3-D-gedruckten Objekte, eine gute Oberflächenbeschaffenheit und hohe Schnelligkeit des Fertigungsprozesses ^{43,45}. Aufgrund der größeren Fläche, die die DMD-Lichtquelle im Vergleich zu einem Laser auspolymerisieren kann, benötigt die DLP-Methode weniger Druckzeit im Vergleich zur Laser-Stereolithographie ^{14,15}. Das bedeutet, dass Objekte zeitsparender hergestellt werden können ^{14,24}.

2.7 Additive Herstellung dentaler Keramiken

Um Objekte aus Keramik mittels SLA oder DLP zu drucken, wird eine Keramiksuspension hergestellt, indem einem UV-polymerisierenden Medium (Photopolymer) verschiedene Keramikpulver beigemischt werden^{6,33}. Die druckfähige Matrix besteht aus einem anorganischen (keramischen) und einem organischen Anteil¹⁶. Die organische Matrix setzt sich aus Lösungsmittel, reaktiven Monomeren, Photoinitiatoren und Additiven zusammen^{46,47}. Die reaktiven Monomere können aus Acrylaten, Methacrylaten und Acrylamiden bestehen^{16,47}. Für den LCM-Druckprozess eignen sich Acrylate, da sie eine hohe Reaktivität und Umsatzschnelligkeit aufweisen⁴⁷. Zu den Additiven zählen Dispergiermittel und Färbemittel⁴⁶.

Die keramischen Anteile inhibieren die chemische Reaktion durch Verdünnung der photosensitiven Masse sowie durch Abschwächung des UV-Lichts durch Streuung¹⁶. Dabei beeinflussen vor allem die Größe der keramischen Partikel und der Feststoffanteil der Harzmatrix die Aushärtungsqualität. 3-D-gedrucktes Zirkondioxid besitzt einen hohen Brechungsindex von 2,1²⁴. Dies führt zu einer Auslenkung des einfallenden Lichts²⁴. Ein hoher Feststoffanteil führt demnach zu einer geringen Aushärtungstiefe, was den Anteil an nicht ausgehärteten Bereichen im Endprodukt erhöht²⁴. Dieser beeinflusst außerdem die Viskosität der Harzmatrix, welche für das Verhalten während des Druckprozesses ausschlaggebend ist²⁴. Ein hoher keramischer Anteil ist jedoch wichtig, um die benötigte Dichte während des Sinterns zu erreichen⁴⁶.

Folglich müssen die für das SLA und DLP verwendeten keramischen Suspensionen homogen gestaltet sein. Der keramische Anteil muss möglichst effektiv innerhalb der photoaktiven Matrix verteilt werden, um eine Sedimentation zu vermeiden. Um diese Eigenschaften zu garantieren, können Dispergiermittel, Partikelbeschichtung, Vakuumtrocknung, Ultraschalldispersion und Säurebehandlung sowie mechanische Vermengung eingesetzt werden²⁴.

2.8 Pre-Processing und Post-Processing (PP)

Die Arbeitsprozesse rund um den 3-D-Druckvorgang werden in ein „Pre-Processing“ (Vorbereitung des 3-D-Drucks) und ein „Post-Processing“ (Nachbearbeitung nach dem 3-D-Druck, PP) eingeteilt. Sowohl das „Pre-Processing“, als auch das „Post-Processing“ beeinflussen die Materialeigenschaften 3-D-gedruckter Objekte^{9-15,37,39,41,48-51}.

Das „Pre-Processing“ umfasst alle Maßnahmen und Einstellungen, welche vor dem 3-D-Druck getätigt werden müssen. Dazu zählen die Wahl der Schichtstärke, das digitale Design des

Objekts, Design und Anbringen der Stützstrukturen („Supports“), die Wahl der Druckrichtung, die Zusammensetzung des druckfähigen Materials und adjustierbare Druckeinstellungen des jeweiligen 3-D-Druckers ^{46,50}. PARK et al. untersuchten den Effekt unterschiedlicher Druckschichtstärken und Druckausrichtungen auf 3-D-gedruckte, implantatgestützte Interimsversorgungen und stellten fest, dass unterschiedliche Druckparameter die Passgenauigkeit beeinflussten ³⁹. ALHARBI et al. verglichen die Genauigkeit von 3-D-gedruckten Interimskronen in Abhängigkeit von der Größe der Supportstrukturen und dem Bauwinkel und stellten ebenfalls eine Beeinflussung fest ⁴⁹. ALSHAMRANI et al. zeigten, dass eine Druckschichtstärke von 100 µm im Vergleich zu einer Druckschichtstärke von 25 und 50 µm eine höhere Biegefestigkeit druckfähiger Polymere generierte ¹⁴. Die parallele Ausrichtung der Druckschichten von Objekten aus Zirkondioxidkeramik zur Prüfstempelfläche während der mechanischen Testung zeigte in Untersuchungen von LU et al. eine deutlich höhere Ermüdungsfestigkeit als eine rechtwinklige Ausrichtung ^{41,48}. Folglich können die Voreinstellungen die Eigenschaften des 3-D-gedruckten Objekts beeinflussen.

Die Nachbearbeitung („Post-Processing“, PP) ist notwendig und wird durchgeführt, um sicherzustellen, dass das 3-D-gedruckte Objekt in Bezug auf seine strukturellen, ästhetischen, biologischen und mechanischen Eigenschaften bestimmten Qualitätsmerkmalen entspricht ^{9,35,36,40,52}. Trotz der vielen Vorteile, die die additive Herstellung vereint, entsprechen die Objekte unmittelbar nach dem 3-D-Druck nicht den Qualitätskriterien und müssen daher durch die Nachbearbeitung angepasst werden ³⁶. Vor allem die Oberflächenrauigkeit und die mechanischen Eigenschaften sind nach dem 3-D-Druck durch die Nachbearbeitung zu verbessern ³⁶.

Der Überbegriff PP beschreibt jegliche Bearbeitung des 3-D-gedruckten Objekts nach Entnahme aus dem 3-D-Drucker. Dies umfasst die Entfernung des Objekts von der Druckplattform, das Entfernen der unterstützenden Strukturen („Supports“), die Reinigung nach dem 3-D-Druck („Post-Rinsing“), die finale Aushärtung („Post-Curing“), die Entfernung des Bindemittels, das Sintern und die Oberflächenbearbeitung ^{11-13,24}.

Das PP kann in einen primären und einen sekundären Arbeitsabschnitt aufgeteilt werden ^{35,36}. Der primäre Prozess der Nachbearbeitung umfasst Arbeitsschritte, die unabhängig vom verwendeten Material und Druckprozess durchgeführt werden müssen ³⁵. Zu diesen primären Prozessen zählen die Entnahme des Objekts aus dem 3-D-Drucker und das Entfernen von der Druckplattform oder dem Druckteller, die chemische sowie mechanische Befreiung des Objekts von Stützstrukturen und die Reinigung der inneren und äußeren Flächen des Objekts von überschüssigem Material ^{35,36}.

Nachbearbeitungsprozesse, die durchgeführt werden, um material- oder einsatzspezifische Eigenschaften herbeizuführen, zählen zu den sekundären Prozessen ³⁵. Diese Prozesse sind nicht unbedingt nötig, um ein funktionelles Objekt zu generieren und hängen stark von den Ansprüchen des Nutzers, den Druckeinstellungen, der Materialwahl und dem Einsatzbereich des Produkts ab ³⁶. Diese Prozesse umfassen unter anderem Schleifen, Strahlen, Glätten mit Hilfe von Lösungsmitteln, Lackieren, Färben und Beschichten ³⁶.

Die Nachbearbeitungsprozesse sind komplex und machen circa 30 % der gesamten Produktionszeit aus ^{35,36,52}. Daher kann eine Optimierung des Nachbearbeitungsprozesses sowohl Kosten als auch Arbeitszeit sparen ³⁵. Die Durchführung der Nachbearbeitungsprozesse und deren Kontrolle ist bisher noch hauptsächlich ein rein manuelles Verfahren, bei dem die durchführende Person eine besonders wichtige Rolle einnimmt ³⁶. Erfahrene Operateure können während des Arbeitsprozesses mögliche Irregularitäten erkennen und Nachbearbeitungsprotokolle flexibel anpassen ³⁶. Jedoch besteht bei der manuellen Durchführung von Prozessen durch einen menschlichen Operateur immer die Gefahr von menschlichen Fehlern ¹¹. Daher muss die Nachbearbeitung bei jedem Herstellungsprozess durch den Operateur mit genauester Konsistenz durchgeführt werden, um einen hohen Standard der Qualitätskontrolle zu garantieren und die gewünschten mechanischen Eigenschaften, Dimensionstreuung und Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen. Zudem wird bei der Herstellung von größeren Chargen von über hundert oder tausend Objekten die Notwendigkeit einer Automatisierung der Nachbearbeitung deutlich ³⁶.

Das Stütz-/ „Support“-Material ist die Struktur, die für eine verbesserte Stabilität sorgt, das Hauptmaterial stützt und vor allem bei komplexen Strukturen besonders wichtig ist. „Supports“ vermeiden, dass ein Objekt während des Drucks aufgrund der Schwerkraft kollabiert, halten das Objekt während des 3-D-Drucks in einer reproduzierbaren Position und erlauben die Herstellung von Überhängen, sowie von Hohlräumen und komplexen Strukturen ³⁶. Die Stützstrukturen können aus demselben Baumaterial oder einem separaten (sekundären) Material bestehen ³⁶. Die Entfernung der „Support“-Strukturen ist einer der häufigsten Nachbearbeitungsprozesse im Rahmen der additiven Herstellung, welcher vor allem bei besonders filigranen Objekten sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst ^{15,35,36}.

Aufgrund des Herstellungsaufbaus verbleibt nach dem 3-D-Druck mittels SLA und DLP auf der Oberfläche des 3-D-gedruckten Objekts eine ungehärtete Schicht aus Harz- und Monomer. Im ersten Schritt des „Post-Printing Cleaning“ (Reinigung nach dem 3-D-Druck, PPC) kann diese

Schicht mittels Lösungsmittel entfernt werden, um die finale Dimension, mechanische Kraft und Biokompatibilität zu erreichen^{9-11,15,36}. Zudem können keramische Grünkörper nach dem 3-D-Druck zwischen den Härtungsschichten geringe Mengen an ungehärtetem, organischem Material ohne keramischen Anteil enthalten¹⁶. Zu große Mengen von diesem residuellen Monomer können während des Entbinderns, der Entfernung des Bindemittels, zu Rissen und schließlich zu Materialversagen führen¹⁶. Deshalb ist es besonders wichtig das Vorkommen von ungehärtetem Monomermaterial nach dem 3-D-Druck zu vermeiden, indem dieses entfernt wird.

Das am häufigsten genutzte Reinigungsmittel für das PPC von Polymeren ist Isopropanol (IPA)³⁷. Daher empfehlen viele Hersteller IPA als Goldstandard und geeignetes Material für die Reinigung von 3-D-gedruckten Objekten auf Polymerbasis^{11,12}. Isopropanol oder 2-Propanol ist ein Alkohol mit der Summenformel C_3H_8O . Eine Konzentration des Isopropanols von 90 % oder mehr ist laut Literatur effektiv um überschüssiges Harz zu entfernen und verdampft zudem schnell, was für einen raschen Trocknungsprozess sorgt³⁶. Weitere PPC-Untersuchungen wurden an reinem Ethanol, Triethylenglycolmonoethylether bzw. Tripropylenglycolmonoethylether, Aceton, Butylenglykol und Natriumhydroxid, sowie wasserbasierten Lösungsmitteln durchgeführt^{9,11,13,35,37,47,52,53}. Die 3-D-gedruckten Objekte werden im Rahmen des Reinigungsprozesses in ein Lösungsmittelbad getaucht, durch Schütteln gewaschen, durch Ultraschall aktiviert oder für eine bestimmte Zeitspanne in das Lösungsmittel eingelegt, durch bestimmte Reinigungsvorrichtungen sowie durch Zentrifugalkraft gereinigt^{9-11,13,35,37,47,52,53}. Dieser Prozess hängt sehr vom Material ab und sollte nach Befolgung der Herstellerangaben in Bezug auf Lösungsmittel und Zeitspanne stattfinden, da Polymere das Lösungsmittel bei zu langer Exposition absorbieren und anschwellen oder angelöst werden^{36,47,53}.

Die Reinigung durch Ultraschallaktivierung in einem Ultraschallbad (US) ist eine gebräuchliche Methode 3-D-gedruckte Objekte zu reinigen⁵². Das Ultraschallbad nutzt Schallwellen hoher Intensität und hoher Frequenz in einer Flüssigkeit, um die Reinigung zu vereinfachen und die Befreiung kontaminierter Objekte zu garantieren. Die Ultraschallenergie sorgt dafür, dass sich in der Flüssigkeit kleine Blasen, die sogenannten „Kavitationen“, bilden und rasch wieder zerfallen³⁶. Bei größerer Ultraschallenergie bilden sich größere Blasen, die erst bei Zusammenstoß mit einer Oberfläche zerbersten³⁶. Bei dieser Oberfläche kann es sich um ein Objekt, welches im US zu liegen kommt, handeln. Durch das Zerbersten der Blasen im US entsteht ein effektiver Reinigungseffekt, der alle Oberflächen und Hohlräume erreicht³⁶. VERHAAGEN et al. wogen 3-D-gedruckte Objekte vor und nach der Reinigung im US⁵². Sie

dokumentierten einen 20 % höheren Gewichtsverlust der US-gereinigten Objekte durch die Reinigung im Vergleich zu den nicht ultraschallgereinigten Objekten.

Eine Schwierigkeit der Reinigung durch das US ist, dass die Objekte und Materialien widerstandsfähig genug sein müssen den Abläufen und Kräften des US standzuhalten, ohne zu brechen, Risse zu bilden oder zu splintern. Eine verlängerte Einwirkung des US kann Erosionen und Zerstörungen der Oberflächenintegrität verursachen ⁵². Zusätzlich zu einer verlängerten Einwirkzeit, kann eine hohe Energie Oberflächendefekte hervorrufen ³⁶. Vor allem dünne Wände und filigrane Strukturen sind gefährdet ³⁶. Daher muss der Operateur bei Einstellung des US besonders auf Komponenten wie Frequenz, Druck, Amplitude und die Waschzeit Acht geben. Es muss garantiert werden, dass das Objekt suffizient gereinigt wird, ohne es zu beschädigen ⁵².

Ein großer Anteil der Berichte über das korrekte PPC und Vergleiche verschiedener Lösungsmittel und Reinigungsprotokolle wurde an polymerbasierten Materialien durchgeführt ^{9-13,15,37}. LEE et al. untersuchten den Effekt unterschiedlicher Reinigungszeiten auf die Präzision DLP-hergestellter, polymerbasierter Interims-Kronen ¹⁵. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Reinigungszeit die Präzision signifikant beeinflusst. HWANGBO et al. prüften unterschiedliche Reinigungszeiten und verschiedene Lösungsmittel und beschrieben, dass die Biokompatibilität und die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper durch längere Reinigungszeit beeinflusst wurden ¹³. MOSTAFAVI et al. erforschten den Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Reinigungszeiten auf die Dimensionsstabilität von 3-D-gedruckten Polymeren für die dentale Anwendung ³⁷. Zusammenfassend können gewünschte Materialparameter 3-D-gedruckter Biopolymere durch die korrekte und angemessene Anwendung des PPC-Protokolls optimiert werden. Ferner können die Oberflächenbeschaffenheit, die Dimensionsstabilität, der chemische Widerstand, die biologische Verträglichkeit und sogar elektrische Charakteristika durch das PPC beeinflusst und verbessert werden ^{9,10,12,13,15,36,37}.

SCHWARZER et al. untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Reinigungsmittel und Reinigungsprotokolle auf die Reinigungsqualität im LCM-Herstellungsprozess keramischer Würfel ⁴⁷. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Wahl des Reinigungsmittels, des Reinigungsprotokolls und des Reinigungszeitpunkts nach dem 3-D-Druck die Reinigungs- und Materialqualität beeinflusst. Die Reinigung mit reinem Ethanol führte zwar zu den insgesamt gründlichsten Ergebnissen, rief jedoch Materialfehler hervor und ist demnach nicht optimal für die Reinigung 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik im Grünkörperzustand geeignet. Die

Reinigung im Ultraschallbad mit Ethanol produzierte deformierte Prüfobjekte aufgrund von Delaminationen und war daher zu aggressiv und nicht zufriedenstellend.

Da das PP vor allem im Zusammenhang mit keramischen Materialien fälschlicherweise als Synonym für die Oberflächenbearbeitung genutzt wird, wird die Relevanz des vorangehenden Waschens und Trocknens unterschätzt ⁴⁷. Häufig wird im Zusammenhang mit der Nachbearbeitung 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramiken das Entfernen des Bindemittels, das Sintern und die Oberflächenbearbeitung, jedoch nicht die Reinigung nach dem 3-D-Druck genannt ^{24,40,54,55}. Das „Debinding“, die Entfernung des Bindemittels, besteht aus der Elimination der organischen Komponente im keramischen Druckmaterial, die während des Druckprozesses zur Verbindung der anorganischen Komponente dient. Dies geschieht durch Erhitzung des 3-D-gedruckten Objekts in einem Brennofen auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des Bindemittels. Diese kann bis zu 600 °C betragen und variiert je nach verwendetem Polymer ^{56,57}. Das Ausbrennen des Bindemittels ist ein komplizierter Prozess und zählt zu den kritischsten Arbeitsschritten des 3-D-Drucks keramischer Materialien ⁵⁶. Das anschließende Sintern wird bei deutlich höheren Temperaturen von 1400 - 1600 °C durchgeführt ^{55,57}. Die Biegefestigkeit von 3Y-TZP kann unter anderem durch die Sintertemperatur beeinflusst werden ³². Dies zeigte eine Studie von ALVES et al., in der unterschiedliche Werte der BFS von 3Y-TZP nach verschiedenen Sinterprotokollen festgestellt wurden ³².

Die Reinigungsprotokolle 3-D-gedruckter Materialien variieren stark in Bezug auf die Länge der Reinigung, den Reinigungsmodus (Ultraschall, Zentrifugal, etc.) und die Reinigungslösung (Isopropanol, Ethanol, etc.) ^{9-11,13,15,53}. Bei größeren oder komplexen Objekten empfehlen die Hersteller eine längere Reinigungsdauer ohne genauere Angaben zu hinterlegen ¹³. Jeder Hersteller gibt für das bestimmte Material unterschiedliche Reinigungsprotokolle an, weswegen ein einheitliches Protokoll nicht einfach zu erstellen ist ¹³. Zudem wurde beschrieben, dass die von den Herstellern empfohlenen Reinigungsprotokolle unzufriedenstellende Ergebnisse in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften erzielen ^{9,10,37}. Außerdem wird das PPC manuell durchgeführt und ist daher fehleranfällig ^{11,36}. Ein geeignetes, einfaches und zeitsparendes Reinigungsprotokoll mit kompatiblen, leistungsfähigen Lösungsmitteln ist unumgänglich, um die optimalen Materialeigenschaften 3-D-gedruckter Objekte zu garantieren ^{11,12}.

2.9 Vergleich der subtraktiven und additiven Herstellung von Zirkondioxid

Sowohl das Fräs- als auch das 3-D-Druckverfahren haben Vor- und Nachteile. Durch die vorgegebene Geometrie der Fräsen ist die subtraktive Herstellung unempfindlich gegenüber Oberflächenfehlern in der STL-Datei³⁰. Mittels „CAD/CAM-Workflow“ können vor allem bei der subtraktiven Herstellung durch Menschen verursachte Produktionsfehler vermieden werden, da ein Großteil des Produktionsverfahren maschinell durchgeführt wird³⁰. Dem Behandler stehen durch eine Vielzahl an fräsbaren zahnmedizinischen Restaurationsmaterialien eine Reihe von Werkstoffen zur Verfügung³⁰. Insgesamt ist die subtraktive Herstellung bisher kostengünstiger als additive Verfahren³⁰. Durch Einführung des „Speed-“ und des „High-Speed-Sinterns“ wird die Sinterzeit von 3Y-TZP-Keramik drastisch gekürzt. 3Y-TZP-Keramik ist durch die Anwendung des „Speed-“ und „High-Speed-Sintern“ anstatt in 12 Stunden in 60–120 Minuten („Speed-Sintern“) oder in 10 Minuten („High-Speed-Sintern“) vollständig dichtgesintert^{58,59}.

Ein Nachteil des AM stellt die Anfälligkeit für Oberflächenfehler mit Ursache der verwendeten Datensätze dar³⁰. Durch die hochpräzise Umsetzung der STL-Datei während des Druckvorgangs, werden auch kleinste Fehler des Designs übertragen³⁰. Durch das Auftragen der verschiedenen Schichten während der additiven Herstellung kann es zu einem Stufeneffekt kommen³⁰. Diese im Mikrometerbereich befindlichen Versätze des Materials beeinflussen die Oberflächenrauigkeit und die Dimensionsstabilität³⁰. Im Anschluss ist eine Korrektur der Oberfläche durch die Nachbearbeitung und Politur nötig, um eine akzeptable Oberflächenkonfiguration zu erreichen³⁰. Alternativ kann die Schichtdicke verringert werden, wodurch sich der Herstellungsprozess deutlich verlängert³⁰. Insgesamt scheint das additive Verfahren noch keine Vorteile bezüglich einer verbesserten Produktionsgeschwindigkeit zu zeigen^{33,35}. Vor allem durch die Notwendigkeit das Bindemittel besonders schonend auszubrennen, um ein Materialversagen zu verhindern, handelt es sich bei der additiven Herstellung um sehr lange Entbinderungs- und Sinterzeiten von über 49 - 100 Stunden^{46,55,56}. Die Nachbearbeitung, vor allem in Form von Reinigungsprozessen, erfolgt bei 3-D-gedruckten Objekten meist analog. Das bedeutet, dass die Nachbearbeitung stark vom Behandler abhängig ist und die endgültige Reinigungsqualität je nach dessen Erfahrung variiert. Bisher stehen dem Anwender nur eine limitierte Anzahl an Materialien zur Verfügung, da nicht alle in der Zahnmedizin verwendeten Werkstoffe mit den heutigen Technologien 3-D-gedruckt werden können^{1,30}. Außerdem ist die Schichtdicke 3-D-gedruckter Objekte welche einen Entbinderungsprozess durchlaufen müssen zur Zeit noch auf 15 – 20 mm begrenzt⁴⁶. Je nach Druckprozess und Nachbearbeitungsdurchführung ist die additive Herstellung im Vergleich zur

subtraktiven Herstellung zurzeit durch Anwendung teurer Maschinen und Softwares kostenaufwendiger^{3,30}.

Die Geometrie, die Größe des Schneidwerkzeugs und die Drehgeschwindigkeit, die die minimale Größe des herzustellenden Objekts und die Qualität der Oberfläche bestimmen, werden bei der subtraktiven Herstellung durch die Freiheitsgrade der Fräswerkzeuge eingeschränkt^{30,45,48}. Es wurden Limitationen in Bezug auf die Erreichbarkeit einer organischen Form und Präzision aufgrund von Winkellimitationen der Fräswerkzeuge beschrieben^{24,30,48}. Vor allem bei besonders harten Werkstoffen verschleifen die Fräsen regelmäßig^{30,60,61}. Da es sich um einen aktiven Bearbeitungsprozess der Oberfläche handelt, kann es vor allem bei keramischen Materialien zu Oberflächenbearbeitungsfehlern kommen, die wiederum die mechanische Festigkeit und Verlässlichkeit des Materials beeinträchtigen^{60,62}. Zudem ist es eine Herausforderung eine individuelle Farbgebung einzuarbeiten. Diese kann erst nach dem Fräsvorgang in einem aufwendigen Bemalungsprozess erfolgen³⁰.

Ein großer Vorteil der additiven Herstellung ist die unlimitierte Flexibilität der Form, welche nicht durch Winkellimitationen der Fräswerkzeuge begrenzt wird^{35,48}. Sogar hohle Objekte können hergestellt werden^{30,61}. Daher können durch die additive Fertigung detailreiche und filigrane Gegenstände entstehen. Die einzige Limitation der herzustellenden Objekte stellt die Größe der Druckplattform und der Baukammer dar³⁰. Komplexe Objekte können in einem einzigen Herstellungszyklus hergestellt werden. Zudem ist die additive Fertigung besonders nutzerfreundlich und flexibel³⁰. Obwohl die meisten Druckverfahren durch die aufwendige Nachbearbeitung insgesamt nicht kostengünstiger als das subtraktive Verfahren sind, zeigte eine detaillierte Kostenaufstellung, dass der additive Herstellungsprozess mittels DIW 34,07 € günstiger war als sein subtraktives Pendant⁶³. Ein weiterer wichtiger Vorteil für die Herstellung von spröden Materialien ist, dass es sich bei der additiven Herstellung um eine passive Produktion handelt. Demnach wird das Entstehen oberflächlicher Mikrorisse durch das Schleifen mittels Fräswerkzeugen, wie es bei dem subtraktiven Verfahren der Fall ist, vermieden^{30,60}. Insgesamt verbraucht die additive Fertigung deutlich weniger Rohmaterial^{24,35,61}. Bei der additiven Herstellung von Objekten können 95 - 98 % des Verbrauchsmaterials recycelt werden⁶⁴. Das während des subtraktiven Herstellens abgetragene Material wird verworfen^{24,33,60}. Es besteht daher die Hoffnung, dass das additive Verfahren in Zukunft kosteneffizienter wird und somit das Gesundheitssystem entlastet²⁴. Es besteht die Möglichkeit die Materialeigenschaften wie Farbverläufe während des Herstellungsprozesses anzupassen³. Außerdem können nicht nur Farben, sondern auch Materialien während des Druckprozesses kombiniert werden³⁰. Die Verbindung verschiedener Materialien und Farben innerhalb einer Restauration erlaubt dem Behandler eine Versorgung herzustellen, welche an

die Patientensituation optimal angepasst ist. Die additive Fertigung lässt demnach die unkomplizierte Herstellung patientenindividueller, digital-gefertigter Restaurationen zu ⁴⁶.

2.10 Materialprüfverfahren

2.10.1 Materialeigenschaft Lichttransmission

Das für das menschliche Auge sichtbare Lichtspektrum liegt bei einer Wellenlänge von 400 - 700 nm ⁶⁵⁻⁶⁸. Am sensibelsten sieht das menschliche Auge bei einer Wellenlänge von 555 nm ⁶⁸. Wenn Licht aus einem Medium (z.B. Luft) auf ein anderes Medium (z.B. Zahnschmelz, Keramik) trifft, kann dieses entweder reflektiert, absorbiert oder transmittiert werden ⁶⁷⁻⁶⁹. Innerhalb eines Lichtstrahls können sich die einzelnen Wellenlängen unterschiedlich verhalten. Dabei können einige Strahlen reflektiert, einige absorbiert und wieder andere transmittiert werden ⁶⁷. Es kann zudem zu Streuung, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und der photochemische Reaktion kommen ⁶⁷. Durch das Verhalten des Lichtstrahls wird dem Material seine Tiefenwirkung und Farbe verliehen ⁷⁰.

Das Wort Lichttransmission (kurz: Transmission) setzt sich aus den lateinischen Wörtern „*trans*“ und „*mittere*“ zusammen. Diese bedeuten *durch* und *schicken*. Demnach beschreibt die Transmission die physikalische Eigenschaft von Wellen ein Material zu passieren. Umgangssprachlich wird die Transluzenz als Synonym für die Transmission verwendet. Jedoch beschreibt die Transluzenz eine optische Eigenschaft eines Materials, wobei die Transmission ein physikalischer Terminus ist, der beschreibt, inwiefern Licht ein Material durchdringen kann ⁶⁹. Der Transmissionsgrad T beschreibt das Verhältnis der Wellenintensität vor dem Objekt und der Wellenintensität nach dem Passieren des Objekts ⁶⁷. Er ist als der Quotient aus beiden Intensitäten definiert ⁶⁷.

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ oder } \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) 100$$

Die Ergebnisse der Transmission liegen zwischen 0, wenn kein Licht die Prüfkörper durchdringt und 1, wenn alles eingetroffene Licht durch den Prüfkörper dringt ⁶⁷. Die Ergebnisse können alternativ in Prozent angegeben werden ⁶⁷.

Eine Restauration wirkt besonders ästhetisch und natürlich, wenn sie ähnliche optische Eigenschaften wie die natürlichen Zähne aufweist ⁷¹. KELLY et al. stellten fest, dass die

Transmission eines Materials eine der wichtigsten Faktoren für die Ästhetik dieser ist und die Farbe der Restauration stark beeinflusst ⁷².

2.10.2 Lichttransmissionsmessung

Um die Transmission eines Materials zu quantifizieren, stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Es kann die Berechnung der Transmission in Prozent oder die Darstellung des Kontrastverhältnis („Contrast Ratio“, CR) durchgeführt werden ^{68,73,74}. Die CR beschreibt das Verhältnis der Lichtreflexion eines transluzenten Materials auf einem schwarzen Hintergrund und einem weißen Hintergrund ^{68,73}. Es werden zwei Messungen der Reflexion gegen einen weißen Referenzhintergrund (YW) und anschließend zwei Messungen der Reflexion gegen einen schwarzen Referenzhintergrund (YB) durchgeführt ⁶⁸. Anschließend wird die durchschnittliche CR durch folgende Formel berechnet ⁶⁸:

$$CR = \frac{YB}{YW}$$

Während das Kontrastverhältnis durch den Vergleich des Materials auf weißem und schwarzem Hintergrund mit einem Kontrastmessungsfähigen Gerät berechnet wird, wird bei der Transmissionsmessung die Intensität des durchgetretenen Lichts quantitativ erhoben ⁷⁴. Während der Transmissionsmessung wird das Licht registriert, welches nach Durchtritt durch die Prüfkörper an einem Detektor gemessen werden kann.

Die Transmission eines Materials in Prozent wird mit einem Spektralradiometer oder Spektralphotometer gemessen ⁶⁷. Die UV-Vis-Spektralphotometrie zählt zu den „non-destructive testings“ (NDT). Sie ist ein Testverfahren bei dem die Matrix des Prüfkörpers nicht beschädigt wird ⁶⁶. UV-Vis-Spektralphotometrie ist demnach eine kosteneffektive, simple, versatile, nicht destruktive, analytische Technik, die für die Messung der Absorption und Transmission anorganischer und organischer Prüfkörper genutzt werden kann ⁶⁶.

Während der Untersuchung eines Prüfkörpers mittels UV-Vis-Spektralphotometer kann die Eigenschaft von Licht in einem Wellenlängenbereich von 190 - 900/1100 nm untersucht werden ⁶⁶. Spektralphotometer können entweder vorher festgelegte Bereiche oder variable Wellenlängen untersuchen und liegen als Einzel- oder Doppelstrahlspektralphotometer vor ⁶⁶.

Das Spektralphotometer ist üblicherweise aus mehreren Komponenten zusammengesetzt. Ein Spektralphotometer verwendet eine Lichtquelle, um den zu messenden Prüfkörper

auszuleuchten. Diese Lichtquelle muss ein Licht mit konstanter Intensität über mehrere Wellenlängen mit möglichst geringen Störgrößen und langer Laufzeit generieren können ⁶⁷. Eingesetzt werden Xenon-Lampen sowie Tungsten- und Halogen-Glühbirnen. Im Vergleich sind Xenon-Lampen teurer und weniger verlässlich, generieren jedoch hochintensives UV-, sowie sichtbares Licht ⁶⁶. Häufig wird in Geräten mit zwei Lampen eine Kombination aus Tungsten-/Halogen- und Deuterium-Lampen genutzt ^{66,67}. Tungsten-Lampen emittieren große Mengen an rotem Licht im Wellenlängenbereich von 375 nm und höher ⁶⁶. Deuterium-Lampen emittieren hingegen Licht der Wellenlängen unter 375 nm im UV-Bereich ⁶⁶. Zusammengenommen kann durch die Kombination von Tungsten- und Deuterium-Lampen das UV-Vis-Spektrum abgedeckt werden ⁶⁶.

Ein Monochromator teilt polychromatisches Licht mehrerer Wellenlängen in einen Bereich von Einzelwellenlängen (monochromatisches Licht) auf ⁶⁶. Dies erlaubt die gezielte Analyse des Verhaltens einzelner Wellenlängen zusammen mit dem Prüfkörper. Zudem können Filter wie Absorptionsfilter, Interferenzfilter, Sperrfilter und Bandpassfilter angewandt werden ⁶⁶. Ein einstellbarer Filter ermöglicht die Kontrolle des Lichtstrahls, der durch den Prüfkörper fällt. Abschließend misst der Detektor die Intensität des Lichts, welches mit dem Prüfkörper interagiert ⁶⁶. Dieser überträgt das Lichtsignal in ein elektrisches Signal ⁶⁷. Photodioden-Detektor oder Photomultiplier-Röhren-Detektor sind häufig verwendete Detektoren für UV-Vis-Spektralphotometer ⁶⁶.

Ein Zweistrahl-UV-Vis-Spektralphotometer arbeitet mit in zwei Strahlen aufgeteiltem Licht ^{66,67}. Ein Strahl wird als Referenzstrahl verwendet ⁶⁶. Dieser wird ohne einen zwischengeschalteten Prüfkörper auf einen Detektor (Fotodiode) geleitet ⁶⁶. Die Intensität dieses Strahls beschreibt die 100%ige Transmission. Der zweite Strahl wird durch den zu vermessenden Prüfkörper geleitet ⁶⁶. Die Lichtintensität hinter dem Messprüfkörper wird ebenfalls durch einen Detektor (Fotodioden) vermessen ⁶⁶. Das Messergebnis gibt das Verhältnis der beiden Strahlintensitäten an.

2.10.3 Materialeigenschaft Oberflächenrauigkeit

Rauheit kann definiert werden als ein Komplex von Unregelmäßigkeiten oder kleinen Vertiefungen, die eine Oberfläche charakterisieren ⁷⁵. Die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst die Genauigkeit, Anfälligkeit für Verfärbungen, die mikrobielle Adhäsion und die Struktur von dentalen Restaurationen ¹¹. Die Mundhöhle ist dauerhaft besiedelt durch eine komplexe Diversität mikrobieller Spezies, die eine starke Tendenz zeigen Oberflächen zu

besiedeln ⁷⁶. An rauen Oberflächen akkumuliert Plaque deutlich leichter als an glatten Oberflächen ^{76,77}. Untersuchungen von BOLLEN et al. ⁷⁸ und SONG et al. ⁷⁹ bestätigten eine kritische Rauheitsgrenze von 0,2 μm R_a intraoral harter Oberflächen, unter der keine weitere Reduktion der Plaqueakkumulation durch weitere Glättung der Oberfläche zu erwarten ist.

Eine raue Oberfläche hat zudem den Nachteil einer verstärkten Antagonisten- und Restaurationsschädigung ⁸⁰. Zudem wird die Lichtstreuung und Lichtreflexion durch die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst ⁶⁵. Durch anschließende Glasur oder Politur der Keramik kann die Lichtstreuung minimiert und die Transluzenz erhöht werden ⁶⁵. Außerdem konnten die mechanischen Eigenschaften CAD/CAM-hergestellter, keramischer Materialien durch eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit verbessert werden ⁸¹.

Die beiden Parameter „durchschnittliche Oberflächenrauheit“ R_a (μm) und „mittlere arithmetische Höhe des Oberflächenprofils“ oder „mittlere Rautiefe“ R_z (μm) werden in der Profilometrie häufig als aussagekräftige Parameter für die Analyse von Oberflächen angewandt ^{75,81,82}. Je höher R_a ausfällt desto rauer ist eine Oberfläche ⁷⁵. Er ist als arithmetischer Mittelwert aller absoluten Distanzen des Rauheitsprofils von der Mittellinie in einer Messlänge definiert ⁸². R_z ist die Summe der durchschnittlichen Höhen der fünf höchsten Spitzen und der durchschnittlichen Tiefe der fünf tiefsten Einsenkungen innerhalb der Messlänge ^{75,82}. Da R_a ein reiner Amplitudenparameter ist und daher nur Aussage über den größten Ausschlag, nicht aber über die eigentliche Form des vermessenen Oberflächenprofils trifft, ist eine zusätzliche dreidimensionale Darstellung der Oberfläche sinnvoll ⁸².

In Bezug auf eine Aussage bezüglich der Reinigungskraft eines Reinigungsverfahrens können die beiden Parameter R_a und R_z Auskunft über die mögliche Reinigungstiefe tiefer gelegener Strukturen geben ¹¹. Mehr verbliebenes, unausgehärtetes Harz in den Einsenkungen der Oberfläche der Prüfkörper kann zu niedrigeren R_a und R_z Ergebnissen führen ¹¹. Gleichzeitig können sie ein Vorhersagewert für den Grad der mikrobiellen Adhäsion an Oberflächen sein ¹¹. Andererseits kann eine erhöhte Rauigkeit 3-D-gedruckter Prüfkörper durch Auflagerung ungehärteter Harzmatrix oder Oberflächendefekten entstehen, was auf eine insuffiziente Reinigung zurückzuführen ist ⁹.

Die Oberflächenrauigkeitswerte von Zirkondioxidkeramikronen verschiedener Hersteller lagen in einer Untersuchung von WALIA et al. im Bereich von 0,28 – 1,04 μm R_a und 0,86 - 4,97 μm R_z ⁷⁵. In einer anderen Studie konnte bei der Dokumentation der Oberflächenrauigkeit konventionell hergestellter Zirkondioxidkeramik nach verschiedenen Nachbearbeitungsmethoden in der Kontrollgruppe R_a -Messwerte von 0,221 μm vermerkt

werden. In den übrigen Prüfgruppen lagen die R_a -Messwerte bei 0,335 - 0,753 μm nach unterschiedlichen Nachbearbeitungsmethoden ⁸³.

MAYER et al. untersuchten verschiedene Reinigungsstrategien und deren Einfluss auf die geometrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften von additiv hergestellten Polymerobjekten ⁹. Sie fanden heraus, dass die Reinigungsmethode einen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit hatte. Die Oberflächenrauigkeitswerte lagen bei 0,86 – 3,38 μm .

3-D-gedruckte Implantate aus Zirkondioxid wiesen R_a -Werte von 1,59 μm auf ⁸⁴. Vergleichende Untersuchungen der durchschnittlichen R_a -Messwerte subtraktiv- und additiv hergestellter Zirkondioxidkeramik ergaben R_a -Werte von $0,350 \pm 0,07 \mu\text{m}$ für die subtraktiv hergestellte Zirkondioxidkeramik und $1,060 \pm 0,49 \mu\text{m}$ für die additiv hergestellte Zirkondioxidkeramik ⁸⁵. Im Gegensatz dazu kamen KIM et al. zu dem Ergebnis, dass sich die Oberflächenrauigkeit von additiv und subtraktiv hergestellter Zirkondioxidkeramik nach unterschiedlichen Nachbearbeitungsmethoden nicht signifikant unterschied ⁸⁶. Die R_a -Mittelwerte der Kontrollgruppen lagen nach vorangegangener Politur bei $0,40 \pm 0,09 \mu\text{m}$ in der AM-Gruppe und $0,57 \pm 0,08 \mu\text{m}$ in der SM-Gruppe. Diese Ergebnisse konnten YOO et al. nach Vergleich der Oberflächenrauigkeit von additiv und subtraktiv hergestellter Zirkondioxidkeramik bestätigen ⁸⁷. ABUALSAUD et al. verglichen ebenfalls die Oberflächenrauigkeit gefräster und 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik ⁵¹. Sie kamen zu dem Schluss, dass sich die Oberflächenrauigkeit horizontal- und vertikal-gedruckter Zirkondioxidkeramik nicht signifikant von der Oberflächenrauigkeit subtraktiv hergestellter Keramik unterscheidet.

2.10.4 Oberflächenprofilmessung

Die für die Dokumentation der Oberflächenrauigkeit genutzten Messverfahren können die „contact type“ Kontaktmessungen, die die Messung unter Kontakt durchführen und die kontaktlosen „non contact type“-Techniken, welche ohne physische Berührung der zu untersuchenden Prüfkörper ablaufen, eingeteilt werden ⁸⁸.

Bei der Kontaktmessung wird ein Tastschnittgerät verwendet ^{82,88}. Der Taststift des Tastschnittgeräts wird an die zu untersuchende Oberfläche angelegt und daraufhin bei gleichbleibender Geschwindigkeit über die Prüfkörper bewegt ⁸⁸. Dies war in der Vergangenheit eine sehr beliebte Messmethode, um das Rauheitsprofil eines Werkstoffs zu charakterisieren ⁸⁸.

Bei der konfokalen Laserscanning-Mikroskopie (CLSM, Laserrastermikroskop) handelt es sich um ein kontaktloses, tomographisches Verfahren ⁸⁹. Als Tomographie (altgriechisch: tomos = Schnitt, Scheibe) wird ein Bildgebungsverfahren bezeichnet, welches durch Kombination vieler einzelner Tomogramme eine dreidimensionale Darstellung einer Oberfläche ermöglicht ⁸⁹. CLSM ist zerstörungsfrei und wird in der Materialkunde als flexible und versatile Methode der Charakterisierung von Oberflächen beschrieben ^{90,91}.

Das CLSM arbeitet mit einem die Prüfkörper ausleuchtenden Laser. Das vom Laser erzeugte Licht wird durch eine Lochblende (Quellpinhole) auf einen kardanisch aufgehängten Spiegel (Galvanospiegel) geleitet ^{89,92}. Die kardanische Aufhängung ermöglicht eine Bewegung des Spiegels in alle Richtungen. Über Verstellung des Spiegels kann der Laserstrahl die Prüfkörper abtasten. Die elektronische Steuerung erlaubt einen rasterartigen, zeilenweisen Scan eines bestimmten Bereichs der Prüfkörper ⁸⁹. Das Licht des Lasers wird von dem Prüfkörper reflektiert und trifft zurück auf den Spiegel ^{89,92}. Von dort aus tritt es durch eine zweite Lochblende (Detektorpinhole) auf einen Detektor (Photomultiplier) ^{89,92}. Nur das Licht im Mittelpunkt der Detektorlochblende wird vom Detektor wahrgenommen, wobei außenliegende Strahlen diskriminiert werden. Dadurch entsteht ein störungsfreies Bild ⁹³. Da sich Beleuchtungs- und Detektionsebene auf derselben Brennebene befinden, nennt man das Verfahren konfokal (= „den gleichen Brennpunkt besitzend“) ⁹³.

2.10.5 Materialeigenschaft Biegefestigkeit

In der Mundhöhle wird keramischer Zahnersatz durch Kaukräfte, wechselnde Temperaturen und den Speichel beansprucht ⁹⁴. Die auf die Restauration wirkenden Kräfte sind Kompressions-, Zug- und Scherkräfte ⁹⁵. Durch Überbelastung und Materialfehler können Defekte wie Risse, Chipping (Abplatzung der Verblendkeramik vom Gerüst), Frakturen, Brüche und der Verlust der Restauration zu einem Versagen der keramischen Versorgung führen ^{94,96}. Klinische Frakturen durch repetitive okklusale Kaukraftbelastung sind der häufigste Grund für ein Materialversagen CAD/CAM-hergestellter 3Y-TZP-Restaurationen ⁹⁷.

Um die in der Mundhöhle herrschenden Belastungen zu simulieren und Werkstoffe auf ihre mechanischen Eigenschaften zu untersuchen gibt es verschiedene Testmethoden: die Dehnungsprüfung, Druckversuche, Biegeversuche, Härteprüfungen und Bruchfestigkeitsprüfungen ⁹⁸. Dentalkeramiken zählen zu den spröden Materialien ⁹⁹. Spröde Materialien halten Kompressionsbelastungen deutlich besser aus als Zugbelastungen ^{31,97,98}. Daher ist die Testung des Widerstands spröder Materialien gegen Zugkräfte besonders

wichtig. ^{98,99}. Es ist jedoch schwierig einen Versuchsaufbau zu generieren durch den eine isolierte Art von Belastung oder Kraft auf ein Material wirkt ⁹⁵. Eine weitere Schwierigkeit stellt der Versuchsaufbau und die Prüfkörperherstellung für Zugversuche an spröden Materialien dar ⁹⁷. Besonders beliebt in der zahnmedizinischen Erprobung von Dentalkeramiken ist daher die Biegefestigkeitsprüfung ⁹⁸. Neben der Tatsache, dass Versuchsaufbau und Prüfkörperherstellung verhältnismäßig unkompliziert zu gestalten sind, wirkt während der Biegefestigkeitsprüfung auf die Unterseite des Prüfkörpers eine reine Zugkraft ^{95,98,99}. Die Biegefestigkeitsprüfung kann eine Vorhersage treffen, wie gut ein keramisches Material mechanische Belastungen im klinischen Umfeld aushalten und überstehen kann ⁹⁴. Darüber hinaus können die Biegefestigkeitswerte die mögliche Spannweite von Brücken sowie die Lokalisation der Restauration beeinflussen ⁹⁴.

Laut DIN EN ISO 6872:2015 sind drei verschiedene Prüfmethode zugelassen, um einen keramischen Werkstoff auf seine Biegefestigkeit hin zu untersuchen ³⁴: die uniaxiale drei-Punkt-Biegeprüfung, die uniaxiale vier-Punkt-Biegeprüfung und die biaxiale Biegeprüfung (Stempel-auf-drei-Kugeln). Für jede dieser Prüfmethode gibt es in der Norm festgelegte Versuchsaufbauten und Prüfkörpergeometrien ³⁴. Bei den uniaxialen Methoden werden Prüfkörper von stäbchenförmiger Geometrie genutzt, bei der biaxialen Methode benötigt man scheibenförmige Prüfkörper, um den Versuch durchzuführen. Bei der 3-Punkt-Biegefestigkeitsprüfung liegt der stäbchenförmige Prüfkörper auf zwei an den Enden des Prüfkörpers platzierten Metallrollen. Seine Oberfläche wird von einer dritten, mittig platzierten Metallkugel belastet. Die Belastung findet statt bis der Prüfkörper bricht. Ähnlich aufgebaut ist die 4-Punkt-Biegefestigkeitsmessung, bei welcher der stäbchenförmige Prüfkörper ebenfalls auf zwei, an den Enden des Prüfkörpers platzierten Metallrollen liegt. Seine Oberfläche wird von zwei um die Mitte des Prüfkörpers platzierten Metallrollen belastet, bis es zum Bruch kommt. Beide Prüfmethode können mit der gleichen Prüfmaschine durchgeführt werden, sodass sich die Methoden nur gering in Bezug auf den Versuchsaufbau unterscheiden.

Innerhalb der biaxialen Biegefestigkeitstestung gibt es unterschiedliche Versuchsaufbauten: die Stempel-auf-drei-Kugeln-Methode, die Stempel-auf-Ring-Methode, die Ball-auf-Ring-Methode und die Ring-auf-Ring-Methode ⁹⁷. Die Prüfkörperscheibe wird bei der Stempel-auf-drei-Kugeln-Prüfung auf drei im Kreis angeordneten Stahlkugeln platziert. Auf die Oberseite der Scheibe wird die Kraft mittels eines zylindrischen Stempels aufgebracht.

2.10.6 Weibullstatistik

Da kein Material völlig homogen ist und alle Materialien in einem bestimmten Maße Diskontinuitäten aufweisen, ist im Anschluss an die Testung mechanischer Eigenschaften von Werkstoffen eine Analyse der Variabilität dieser Eigenschaften zu empfehlen ¹⁰⁰. Bei Diskontinuitäten kann es sich um Poren, Einschlüsse, Mikrorisse, Phasenumwandlung, dislozierte Anteile und chemische Variationen handeln ¹⁰⁰.

Die Weibull-Methode ist in der Zahnmedizin die geläufigste Prüfung um die Variabilität der mechanischen Eigenschaften keramischer Materialien statistisch zu analysieren ¹⁰¹. Sie wurde 1951 von Waloddi WEIBULL vorgestellt und liefert eine Aussage über die Fehlergrößenverteilung von Werkstoffen ^{98,102}. Die Weibull-Theorie stützt sich auf das Konzept des Versagens eines Materials aufgrund seines schwächsten Glieds ¹⁰². Es handelt sich um eine universelle Verteilung, die für die unterschiedlichsten Fragestellungen angewandt werden kann ¹⁰². Sie ist in der DIN EN ISO 6872:2015 als eigenständiges Kapitel beschrieben ³⁴.

Die Untersuchung der Festigkeitszuverlässigkeit und Festigkeitsvariabilität ist besonders wichtig bei spröden Materialien wie den Keramiken, da ihre Festigkeitswerte häufig nicht um den Mittelwert verteilt sind ³¹. Der Weibull-Modul beschreibt die Variation der Kraft, beziehungsweise der asymmetrischen Kraftverteilung als Ergebnis von Defekten, welche sich in der Mikrostruktur entwickeln können ³¹.

2.11 Zielsetzung

Im Zuge dieser experimentellen, in vitro Studie soll der Einfluss verschiedener Nachbearbeitungsprozesse auf die geometrischen, optischen und mechanischen Materialparameter sowie Oberflächenparameter von 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik untersucht werden. Folgende konkrete Fragen sollen durch die Untersuchungen beantwortet werden:

1. Wie beeinflusst die Nachbearbeitung (Reinigung nach dem Druck, „Post-Printing Cleaning“) die Materialeigenschaften 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik?
2. Welche Art der Reinigung verbessert, oder verschlechtert die Materialeigenschaften?
3. Lässt sich eine Empfehlung aussprechen, welche Art des PPC für 3-D-gedruckte Keramik am geeignetsten ist?

Ziel dieser Forschungsarbeit ist es den Einfluss verschiedener Nachbearbeitungsprozesse auf die geometrischen, optischen und mechanischen Materialparameter sowie

Oberflächenparameter von additiv hergestellter Zirkondioxidkeramik zu untersuchen. Ferner soll dadurch ein geeignetes Reinigungsprotokoll ermittelt und eine Empfehlung bezüglich der vorteilhaftesten Nachbearbeitungsmethode für additiv hergestellte Keramik ausgesprochen werden. Die Nullhypothese besagt, dass die unterschiedlichen Nachbearbeitungsprozesse keinen Einfluss auf die Dimensionsstabilität, Lichttransmission, Oberflächenrauigkeit sowie die Biegefestigkeit von 3-D-gedruckten Zirkondioxidkeramiken haben. Die Beeinflussung der Dimensionsstabilität, Lichttransmission, Oberflächenrauigkeit und Biegefestigkeit durch die Nachbearbeitung wurde bereits ausführlich an konventionell hergestellten Zirkondioxidkeramiken untersucht ¹⁰³⁻¹⁰⁶. Dabei wurde die Relevanz des Nachbearbeitungsprotokolls auf die Performance der Keramik unterstrichen ⁷. Zudem wurde die Beeinflussung 3-D-gedruckter Kunststoffe durch das Reinigungsprotokoll diskutiert ⁹⁻¹³. Jedoch fehlt für additiv hergestellte Zirkondioxidkeramiken die entsprechende, relevante Literatur. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine 3Y-TZP-Keramik nach unterschiedlicher Nachbearbeitung auf ihre Dimensionsstabilität, Lichttransmission, Oberflächenprofil und die Biegefestigkeit untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Herstellung der Prüfkörper

Für die Untersuchungen wurden scheibenförmige Prüfkörper ($N = 115$) mittels LCM-Technologie hergestellt. Verwendet wurde eine lichthärtende Suspension aus 3 mol% Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkondioxid (3Y-TZP) (LithaCon 3Y 210, Lithoz, Wien, Österreich). Die Dimensionen der Prüfkörper betragen 1,2 x 12,4 mm (Abmessungen nach der Sinterung), um anschließend eine dem Standard entsprechende Biegefestigkeitsprüfung durchführen zu können³⁴.

Die Prüfkörper wurden zunächst digital entworfen (Design X Geomagic, 3D Systems, Rock Hill, SC, USA) (Abb. 12). Die daraus resultierenden STL-Dateien wurden Schicht für Schicht in die einzelnen Druckschichten aufgeteilt. Diese Schichten entsprachen den einzelnen Ebenen, in denen der 3-D-Drucker die Keramiksuspension aushärtete und den Grünkörper erzeugte. Es wurde eine Schichtstärke von 25 μm gewählt.

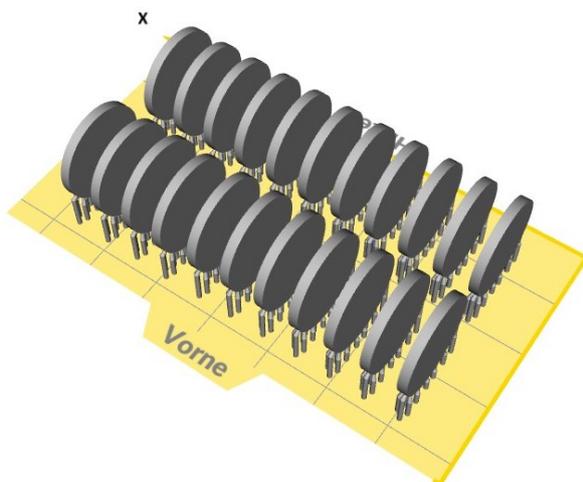


Abbildung 12 3-D-Modelle der Prüfkörper auf der digitalen Druckplattform.

Die Prüfkörper wurden designt und anschließend 3-D-gedruckt. Sie wurden senkrecht auf der Druckplattform angeordnet. An ihrer Unterseite wurden „Supports“ angebracht, um die Prüfkörper während des 3-D-Drucks zu stabilisieren.

Die Suspension (LithaCon 3Y 210®, Lithoz, Wien, Österreich) bestand aus lichtpolymerisierender Harzmatrix, 3 mol% Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkondioxid-Keramikpulver (3Y-TZP) und Additiven. Der Polymeranteil betrug circa 60 Vol%. Alle verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Abbildung 13 fasst den Versuchsaufbau zusammen.

Tabelle 1 Überblick über die verwendeten Materialien mit Material, Firma, Lot. Nr., und Zusammensetzung.

Material	Firma	Lot. Nr.	Zusammensetzung
LithaCon 3Y 210	Lithoz, Wien, Österreich	AB0722063	Lichthärtende Kunststoffmatrix, 3 mol% Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid (3Y-TZP): Keramikpulver und Additive; Polymergehalt circa 60 vol%
Lithasol30®- Spray	Lithoz, Wien, Österreich	EC0022060	Isopropanol, weitere ungenannte Zusätze

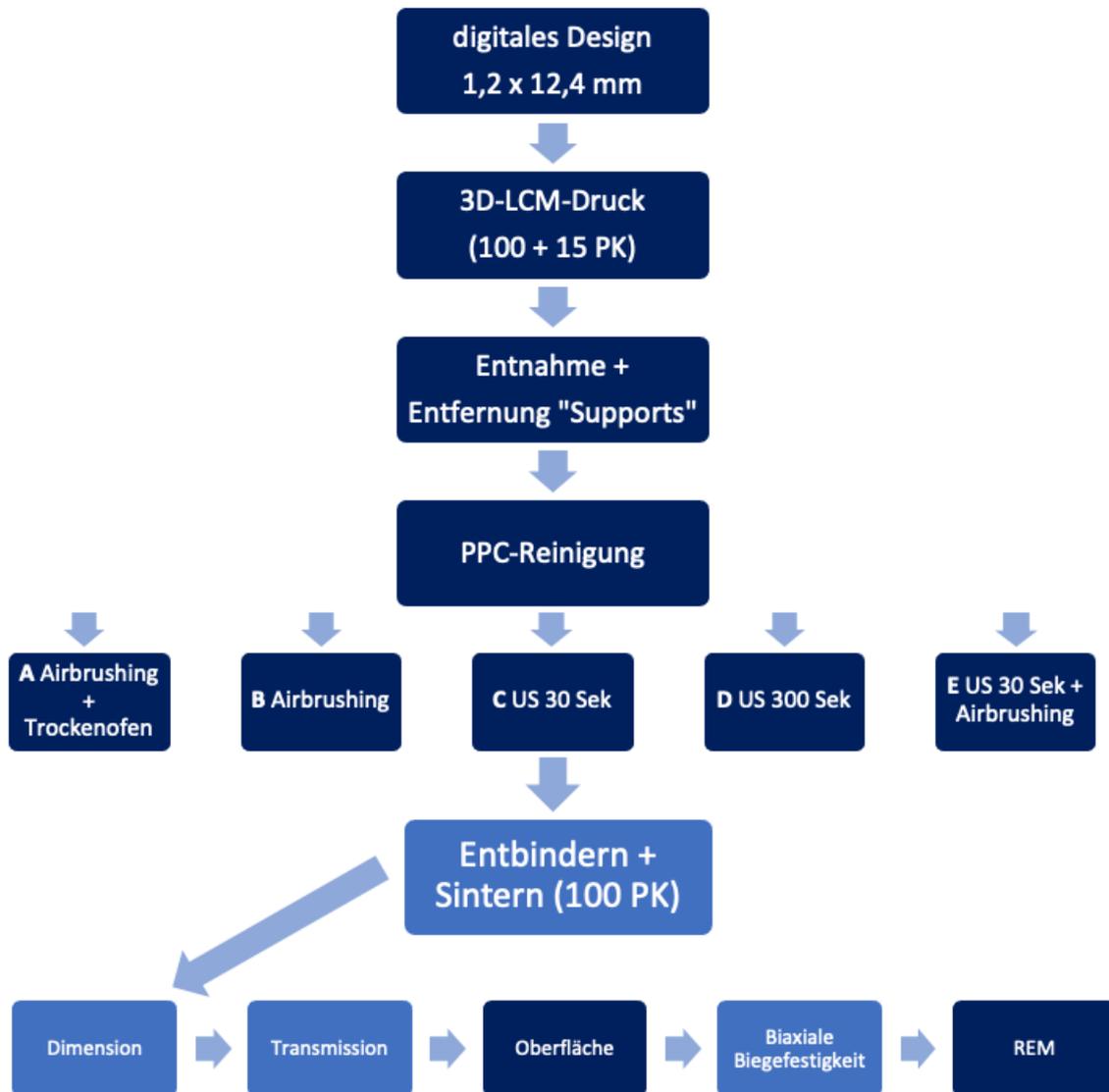


Abbildung 13 Übersicht über das Studiendesign.

Dunkelblaue Kästen stellen Versuchsschritte dar, welche für die gesinterten und ungesinterten Prüfkörper (100 + 15 PK) durchgeführt wurden. Hellblau gekennzeichnete Versuchsschritte wurden nur für gesinterte Prüfkörper (100 PK) durchgeführt.

Die Prüfkörper wurden mit einem LCM 3-D-Drucker (CeraFab 7500, Lithoz, Wien, Österreich) (Abb. 14) mit den folgenden Einstellungen hergestellt: DLP-Intensität = 55 mW/cm²; DLP-Energie = 70 mJ/cm². Die Lichtquelle war eine UV-LED-Lampe. Die Größe der Druckplattform betrug 76 mm x 43 mm. Die maximale Bauhöhe des Geräts betrug 170 mm. Die Prüfkörper wurden senkrecht zur Druckplattform gedruckt. Während des Druckvorgangs wurde kontinuierlich ein automatisierter Rechen durch die Suspension gezogen. Dies diente der gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Materialanteile und verhinderte ein Sedimentieren der Keramikpartikel am Boden des Gefäßes. Die Prüfkörper konnten direkt während des 3-D-Drucks in die gewünschte Form gebracht werden. Eine Herstellung von zylindrischen Rohlingen, von denen die Prüfkörper mittels Diamantscheibe abgetrennt wurden, war daher nicht nötig.

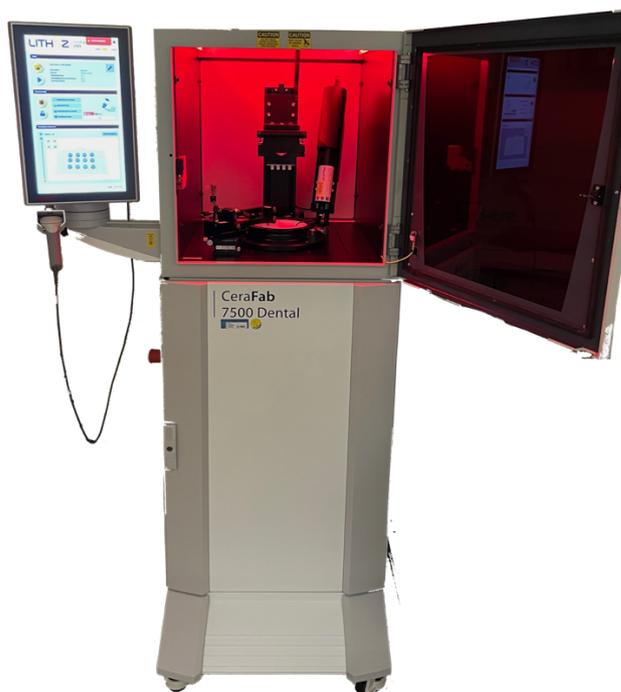


Abbildung 14 LCM 3-D-Drucker (CeraFab 7500, Lithoz, Wien, Österreich).

Die Prüfkörper wurden pro PPC-Gruppe mit dem CeraFab 7500 gedruckt. Ein automatisierter Rechen wurde in regelmäßigen Zeitabständen durch die Keramiksuspension gezogen, um einer Sedimentation der Keramikpartikel entgegenzuwirken.

3.2 Reinigung nach dem 3-D-Druck, Post-Printing Cleaning (PPC)

Nach dem 3-D-Druck wurden die Prüfkörper mitsamt der Druckplattform aus dem 3-D-Drucker entnommen. Die Prüfkörper wurden mit einem Skalpell von der Druckplattform gelöst und die Stützstrukturen wurden entfernt. Anschließend erfolgte eine Unterteilung der Prüfkörper in fünf Reinigungsgruppen (A - E) (n = 23). Jede Reinigungsgruppe wurde durch ein unterschiedliches Reinigungsprotokoll (PPC) nachbearbeitet:

1. **PPC-Methode A (Kontrollgruppe):** Reinigung durch 25 Sekunden „Airbrushing“ mit einer isopropanolhaltigen Reinigungslösung (Lithasol30® Spray, Lithoz, Wien, Österreich) und einwöchige Lagerung in einem 40 °C warmen Trockenofen (U 26, Memmert, Schwabach, Deutschland) gemäß den Anweisungen des Herstellers.
2. **PPC-Methode B:** Reinigung durch 25 Sekunden „Airbrushing“ mit Lithasol30®-Spray, ohne anschließende Lagerung im Trockenofen.
3. **PPC-Methode C:** Reinigung durch Ultraschallaktivierung (Sonorex RK255, BANDELIN electronic, Berlin, Deutschland) bei einer Frequenz von 35 kHz für 30 Sekunden. Zu diesem Zweck wurden die Prüfkörper in ein mit Lithasol30® gefülltes Glas getaucht, welches anschließend in das Ultraschallbad gestellt wurde.
4. **PPC-Methode D:** Reinigung durch Ultraschallaktivierung (Sonorex RK255, BANDELIN electronic, Berlin, Deutschland) bei einer Frequenz von 35 kHz für 300 Sekunden, während die Prüfkörper in ein mit Lithasol30® gefülltes Glas getaucht wurden.
5. **PPC-Methode E:** Reinigung durch Ultraschallaktivierung (Sonorex RK255, BANDELIN electronic, Berlin, Deutschland) bei einer Frequenz von 35 kHz in einem Glas mit Lithasol30® für 30 Sekunden. Die Prüfkörper wurden anschließend 40 Sekunden lang mittels „Airbrushing“ mit Lithasol30®-Spray gereinigt.

Alle Nachbearbeitungsschritte wurden bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 40 % durchgeführt. Für das Auftragen des Lithasol30®-Sprays wurde eine speziell angefertigte Reinigungsstation (CeraCleaning Station Ultra, Lithoz, Wien, Österreich) verwendet (Abb. 15). Diese Station ermöglichte es, die Objekte mit fünf Bar Druck und einem Abstand von 15 mm mit dem Spray zu reinigen (Abb. 16).



Abbildung 15 Reinigungsstation (CeraCleaning Station Ultra, Lithoz, Wien, Österreich).

Die Reinigungsstation CeraCleaning hat zwei Öffnungen, sodass der Anwender seine Hände und Unterarme in die Reinigungsstation einführen kann.

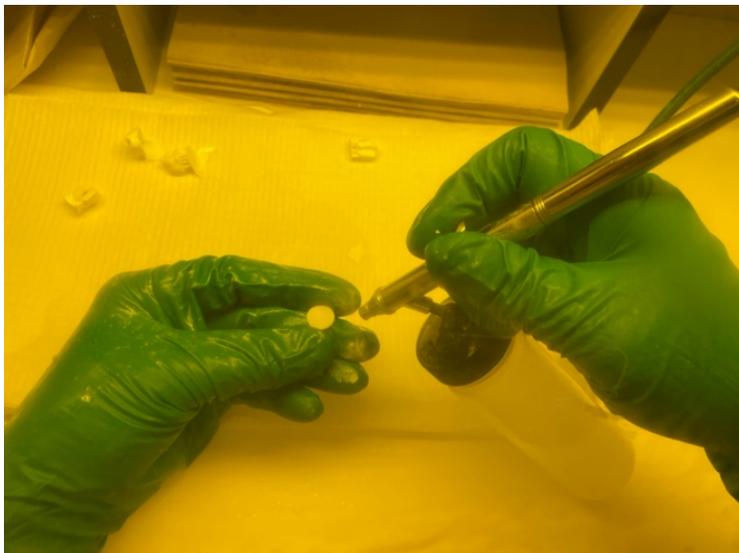


Abbildung 16 Reinigung von Prüfkörpern in der CeraCleaning Reinigungsstation.

Das Reinigungsspray wurde mit fünf Bar Druck in einem Abstand von 15 mm aufgetragen. Der Anwender trug während der Reinigung Einmalhandschuhe.

Während der Ultraschallreinigung wurden alle Prüfkörper gleichzeitig gereinigt, um einen einheitlichen Zeitabstand zwischen der Entnahme von der Druckplattform und der Reinigung im Ultraschallbad zu gewährleisten. Dieses Zeitintervall sowie das Zeitintervall zwischen Reinigung und Entbinderung bzw. Sinterung betrug jeweils zwei Stunden. Es gab nur eine Ausnahme: Bei Methode A wurde der Zeitraum zwischen Reinigung und Überführung in den Ofen entsprechend der Herstellerangaben auf eine Woche verlängert.

Nach der Reinigung und vor dem Sinterbrand wurden die Prüfkörper ohne weitere Trocknungsmethoden an der Luft getrocknet. Zum Trocknen wurden alle Prüfkörper außer die der Gruppe A auf Zellulosetüchern gelagert. Gruppe A wurde in Polymerschalen gelagert und in einem Trockenofen getrocknet. Eine abschließende Aushärtung, wie sie bei 3-D-gedruckten Polymeren üblich ist, fand nicht statt. Das Entbindern sowie das Sintern erfolgte nach den verschiedenen Reinigungsmethoden für die Prüfkörper (A – E, n= 20) in einem Sinterofen (HTCT 08/16, Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) (Abb. 17) gemäß dem Sinterprotokoll (bei Luftdruck, Atmosphäre) (Tab. 2)⁵⁵. Nach dem Sintern wurden die Oberflächen der Prüfkörper nicht poliert.



Abbildung 17 Entbinder- und Sinterofen.

Das Entbindern sowie das Sintern erfolgte für alle Prüfkörper im Anschluss an die verschiedenen Reinigungsmethoden in einem Sinterofen (HTCT 08/16, Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) gemäß dem Sinterprotokoll (Tab. 2).

Tabelle 2 Sinterprotokoll der additiv hergestellten Zirkondioxidkeramik.

In der ersten Spalte ist die Temperatur zu Beginn des Entbinderungs- oder Sinterzyklus angegeben, welche schrittweise erhöht oder erniedrigt wurde, um die Endtemperatur (in der zweiten Spalte angegeben) zu erreichen. In der dritten Spalte ist die Aufheizgeschwindigkeit in °C pro Minute angegeben. Wurde die Temperatur für einen Zyklus gehalten liegt die Aufheizgeschwindigkeit bei 0 °C/min und wurde in der Tabelle mit einem Bindestrich gekennzeichnet. Die Zeit in Stunden und Minuten wurde in der letzten Spalte angegeben und beläuft sich insgesamt auf 49 Stunden und 37 Minuten.

Starttemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Aufheizgeschwindigkeit [°C/min]	Zeit [hh:mm]
40	120	0,20	08:00
120	120	-	04:00
120	130	0,30	00:33
130	130	-	02:00
130	140	0,45	00:22
140	140	-	01:30
140	170	0,45	01:06
170	170	-	02:00
170	200	0,50	01:00
200	200	-	04:00
200	250	0,56	01:30
250	250	-	02:00
250	350	0,56	03:00
350	600	1,00	04:10
600	1250	1,67	06:29
1250	1450	3,51	00:57
1450	1450	-	02:00
1450	25	4,07	05:00

3.3 Methode

3.3.1 Geometrie

Für die Untersuchung der Dimensionstreuung wurden der Durchmesser und die Dicke der Prüfkörper nach dem Sinterprozess mit einer digitalen Bügelmessschraube (MDC-Lite, Mitutoyo, Kawasaki, Japan) gemessen. Die Referenzgrößen waren die während der Herstellung angegebenen Maße der Prüfkörper (Dicke 1,2 mm x Durchmesser 12,4 mm). Die Dicke wurde in drei Messwiederholungen an jeweils 4 Messpunkten bestimmt. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen erfasst, wiederum mit jeweils drei Messwiederholungen. Das Gewicht der Prüfkörper wurde mit einer hochpräzisen Feingoldwaage (MC1 Analytic AC 120 S, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) gemessen.

3.3.2 Lichttransmission

Die Transmissionswerte der Prüfkörper wurden ermittelt, um die Auswirkung der Reinigung auf die Lichtdurchlässigkeit der Prüfkörper festzustellen. Die Transmissionsmessungen wurden an einem Zwei-Strahl-UV-Vis-Spektralphotometer (Lambda 365+, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) (Abb. 18) durchgeführt.



Abbildung 18 Zwei-Strahl-UV-Vis-Spektralphotometer (Lambda 365+, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) mit eingesetztem Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel.

Die geöffnete, grüne Klappe musste während den Messungen dauerhaft geschlossen bleiben.

Für die Messungen mit dem Zwei-Strahl-UV-Vis-Spektralphotometer wurden die Prüfkörper in das Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel eingespannt. Die Prüfkörperdimensionen der vorliegenden Arbeit waren jedoch zu klein, um nur durch die vorgefertigte Halterung an dem Kugelmodul des Spektralphotometers zu halten. Daher musste zunächst eine Halterung entwickelt werden, die die Prüfkörper während der Messungen fixiert. Es wurde sich für eine zweiteilige, 3-D-gedruckte Konstruktion entschieden. Mittels DLP 3-D-Drucker (Way2Production Engineering, VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) wurden die zwei Halterungselemente gedruckt. Diese wurden zuvor mittels 3-D-Design-Software (SolidWorks Version 20, Dassault Systèmes SolidWorks Corp., Waltham, MA, USA) virtuell designt. Durch die Software Autodesk Netfabb 2022 (Netfabb GmbH, San Rafael, CA, USA) wurden Stützen („Supports“) angebracht und die STL-Datei für den 3-D-Druck vorbereitet. Daraufhin wurde die STL-Datei mittels USB-Datenträger (Way2Production Engineering, VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) vom Computer auf den 3-D-Drucker übertragen. Die Halterungen wurden aus lichtpolymerisierendem Kunststoff (V-Print® model beige, VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) gedruckt. Nach Entnahme aus dem 3-D-Drucker erfolgte die Reinigung gemäß der Herstellerangaben in Isopropanol (2-Propanol ROTIPURAN 99,8 %, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) sowie im Ultraschallbad (Branson® Ultrasonic cleaner B-220 E4, Branson cleaning equipment company, Shelton, CT, USA). Die Nachhärtung wurde mit einem Otofash G171 (NK-OPTIK, Baierbrunn, Deutschland) durchgeführt. Um ideale Lichtverhältnisse während der Transmissionsmessung zu erreichen, wurden beide Elemente mit schwarzer Sprayfarbe (Dupli Color Tuning Supertherm, MOTIP DUPLI GmbH, Haßmersheim, Deutschland) eingefärbt. Daraufhin wurden die Prüfkörper in die Halterung eingesetzt und in das Kugelmodul eingespannt (Abb. 19).



Abbildung 19 Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel und eingespannter 3-D-gedruckter Halterung (rechte Transmissionsprobennahmestelle).

Da die Transmissionsprobennahmestelle für deutlich größere Prüfkörper bestimmt war, musste eine Halterung gedruckt werden, um die Prüfkörper in diese einsetzen zu können.

Zunächst wurde das Zwei-Strahl-UV-Vis-Spektralphotometer angeschaltet. Vor diesem Schritt wurde die Halterung und das Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel aus dem Spektralphotometer entnommen, sodass eine Kalibrierungsmessung durchgeführt werden konnte. Im Anschluss wurde das Kugelmodul eingesetzt. Zudem wurden auf beide Reflexionsprobennahmestellen Weiß-Standards aufgelegt. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Reflexionsprobennahmestellen vollständig von den „Weiß-Standards“ bedeckt waren und sich diese während den Messungen nicht bewegten. Es wurde eine weitere Messung ohne Prüfkörper durchgeführt. Daraufhin wurde die Halterung mit dem Prüfkörper eingesetzt. Die Messungen der Prüfkörper konnten für das festgelegte elektromagnetische Spektrum begonnen werden. Die Intensität des Lichts I_0 und die des durch die Prüfkörper gestrahlten Lichts I zwischen 400 und 700 nm wurden auf weißem Hintergrund gemessen und in der Ulbricht-Kugel erfasst. Die Transmission T beschreibt das Verhältnis der Wellenintensität vor dem Objekt und die Wellenintensität nach dem Passieren des Objekts. Sie ist definiert als der Quotient der beiden Intensitäten:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

mit

I_0 : Intensität des Lichts als Basislinie ohne Prüfkörper zwischen 400 und 700 nm,

I : durch den Prüfkörper gestrahltes Licht zwischen 400 und 700 nm.

Die Ergebnisse wurden in die UV WinLab Software 7.2 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA) übertragen und gespeichert.

3.3.3 Oberflächenbeschaffenheit

Mikroskopische Übersichtsaufnahmen beider Seiten der Prüfkörper wurden mit einem 3-D-Digitalmikroskop (VHX 5000, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) erstellt. Die Übersichtsaufnahmen wurden untersucht. Unregelmäßigkeiten und Risse wurden vermerkt.

Die Oberflächenrauheit wurde gemäß DIN EN ISO 4287¹⁰⁷ mit einem 3-D-Laser-Scanning-Mikroskop (VK-X3100, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) (Abb. 20) unter Verwendung der VK-Aufzeichnungsmodul-Software (KEYENCE Corporation, Osaka, Japan; Messbereich: 4000 µm x 543,12 µm; verwendete Optiken: CF IC EPI Plan ELWD 20x; Auflösung: 505 nm; Methode: Sparrow-Criterion) dargestellt. Sieben Einzelbilder wurden nebeneinander bei 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Diese Einzelbilder konnten von der VK-Aufzeichnungsmodul-Software zu einem Panoramabild zusammengesetzt werden. Anschließend erfolgte die Auswertung der Panoramabilder in einer Analysesoftware (VK-X3000 MultiFileAnalyzer, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan). Anhand des Panoramabildes wurden fünf horizontale Analyselinien senkrecht zur Druckrichtung gezeichnet. Über diese fünf Linien konnten die Werte R_a und R_z bestimmt werden. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde durch die Bestimmung des arithmetischen Mittelwertes der Rauheit R_a und der maximalen Profiltiefe R_z dargestellt. Im Anschluss konnten die gemessenen Werte für R_a und R_z der Analysesoftware entnommen und übertragen werden. Dies wurde jeweils für beide Prüfkörperoberflächen durchgeführt. Für jede Gruppe wurde zur visuellen Darstellung des Rauheitsprofils ein Graph (Rauheitsprofil in µm gegen die gesamte Messstrecke in µm) dargestellt, Messausschnitte der Prüfkörper (4000 µm x 543,12 µm) gezeichnet und eine Farbskala mit Höhenprofil erstellt. Für einen Vergleich zwischen den PPC-Gruppen A - E wurden die repräsentativsten Oberflächenprofile der jeweiligen Gruppe ausgewählt und in einer Übersicht zusammengestellt.



Abbildung 20 3-D-Laser-Scanning-Mikroskop (VK-X3100, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) mit einem Prüfkörper auf der Scanplattform.

Die Prüfkörper wurden zentral auf die Scanplattform gelegt. Nachträglich konnte die Position der Prüfkörper durch die automatisierte Scanplattform korrigiert werden, ohne die Prüfkörper berühren zu müssen.

3.3.4 Biaxiale Biegefestigkeit

Die BFS (Stempel-auf-drei-Kugeln-Methode) wurde nach DIN EN ISO 6872:2015³⁴ mit einer Universalprüfeinrichtung (Z005, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) durchgeführt. Zuvor wurden Höhe und Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben. Die Prüfkörper wurden auf drei Kugeln (Kugeldurchmesser: 3 mm, Auflageradius: $r_1 = 5$ mm) in einem Messingblock mit rundlicher Aussparung positioniert (Abb. 21). In diese Aussparung passten die Prüfkörper exakt hinein.



Abbildung 21 Messingblock der Universalprüfeinrichtung (Z005, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) mit drei Kugeln ohne Prüfkörper (links) und mit Prüfkörper (rechts).

In der linken Abbildung sind die drei Kugeln, auf denen der Prüfkörper während des Versuchs zu liegen kam, erkennbar. Die rechte Abbildung zeigt die Passgenauigkeit des Prüfkörpers in die vorgesehene Aussparung im Messingblock. Über dem Prüfkörper befand sich während des Versuchs der Prüfstempel, welcher zu Beginn des Versuchs abgesenkt wurde, bis er Kontakt mit dem Prüfkörper erhielt.

Polyethylenfolien wurden sowohl zwischen Stempel und Prüfkörper als auch zwischen Prüfkörper und Kugeln positioniert (Dicke der Polyethylenfolie: 50 μm). Der Prüfungsvorgang wurde über das Programm (testXpert®III Version 1.4, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) gestartet. Die Prüfkraft wurde durch einen zylindrischen Prüfstempel (Stempeldurchmesser: 1,2 mm) mit einem Radius von 0,6 mm und einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min aufgebracht. Der Stempelabstand in der Startposition betrug 1 mm. Die Kraft wurde in der Mitte des Prüfkörpers aufgebracht und mit einer Vorkraft von 0,1 MPa bei einer Geschwindigkeit der Vorkraft von 3 mm/min angesetzt.

Die Prüfung wurde beim Versagen des Materials durch Bruch der Prüfkörper beendet. Die erzwungene Kraftabschaltschwelle wurde bei 50 % F_{max} (maximale Kraft) erreicht. Gleichzeitig wurden die Ergebnisse in der Software (testXpert®III Version 1.4, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) gespeichert. Die Bruchstücke wurden mit einer Pinzette entnommen, auf Vollständigkeit untersucht und einzeln in einem Sortierbehälter gesammelt, um weitere Versuche durchzuführen. Sowohl der Messingblock als auch der Prüfstempel wurden nach

einem Versuchsdurchlauf gereinigt und von Prüfkörpersplintern befreit. Die BFS in MPa wurden mittels folgender Formel berechnet:

$$\sigma = -0.2387 F \frac{(X - Y)}{b^2}$$

mit

σ : maximale Zugspannung in der Mitte [MPa] und

F : Gesamtkraft [N] beim Bruch, und

$$X = (1 + \nu) \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2}\right] \cdot \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2$$
$$Y = (1 + \nu) \cdot \left[1 + \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2\right] + (1 - \nu) \cdot \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2$$

mit

ν : Poissonscher Querkontraktionskoeffizient,

r_1 : Radius des Stützkreises [mm],

r_2 : Radius der belasteten Fläche [mm],

r_3 : Radius des Prüfkörpers [mm] und

b : Dicke des Prüfkörpers [mm].

Anschließend wurde die Anzahl der Frakturteile pro Prüfkörper in Excel Version 16.64 (Microsoft, Redmond, WA, USA) dokumentiert.

3.3.5 REM-Analyse

Die qualitative Analyse der Oberfläche der verschiedenen PPC-Gruppen im Grünkörper- und gesinterten Zustand wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM; Amray 1610 T, Bedford, MA, USA) nach der Sputterbeschichtung (Agar Sputter Coater, Agar Scientific LTD, Essex, Großbritannien) durchgeführt. Es wurden für die gesinterten Prüfkörper Aufnahmen in 200- und 500-facher Vergrößerung, sowie für die Prüfkörper im Grünkörper-Zustand Aufnahmen in 200-facher Vergrößerung erstellt.

3.3.6 Statistische Auswertung

Die ermittelten Daten wurden zunächst in Excel Version 16.64 (Microsoft, Redmond, WA, USA) dokumentiert. Sie wurden mit der Statistiksoftware SPSS 28 für Windows (IBM, Armonk, NY, USA) auf einem Signifikanzniveau von $p = 0,05$ analysiert.

Die Normalverteilung der Stichproben wurde mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test analysiert. Für die deskriptive Statistik wurden Mittelwerte und Standardabweichungen für die analysierten parametrischen Parameter sowie Median, Minimum, Maximum und Interquartilbereich für nicht-parametrische Parameter berechnet. Statistische Unterschiede wurden jeweils mittels t-Test, Kruskal-Wallis- und Mann-Whitney-U-Test berechnet.

Um die Verlässlichkeit des Materials zu ermitteln, wurde zusätzlich die charakteristische Festigkeit und der Weibull-Modul m nach DIN EN 6872:2015 analysiert³⁴. Dafür wurde folgende Formel genutzt:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta} \right)^m \right]$$

Dabei ist

P_f : kumulative Versagenswahrscheinlichkeit,

σ : Frakturspannungsvariable [MPa],

σ_θ : charakteristische Weibullfestigkeit [MPa], abhängig von Stresskonfiguration und Prüfkörpergröße,

m : Weibull-Modul.

Es wurde daraufhin ein Diagramm erstellt, bei dem auf der x-Achse der natürliche Logarithmus $\ln(\sigma/1MPa)$ und auf der y-Achse der doppelte natürliche Logarithmus $\ln \ln(1/(1-P_f))$ aufgetragen wurden. Der Parameter P_f wurde durch folgende Gleichung bestimmt:

$$P_f = \frac{i - 0,5}{n}$$

Dafür wurden die Festigkeitswerte innerhalb einer PPC-Gruppe (Tab. 32 - 36) in aufsteigender Reihenfolge geordnet. Dabei ist

i : 1,2,3,4...^{te} Rang und

n : Anzahl der Prüfkörper innerhalb einer untersuchten PPC-Gruppe.

Die Streuung der Festigkeit legte die Steigung der Kurve im Diagramm fest, aus der wiederum der Weibull-Modul m abgeleitet wurde. Die charakteristische Festigkeit σ_θ wurde bei einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 63,2 % oder $\ln \ln(1(1-P_f)) = 0$ identifiziert. Somit beschreibt sie die Festigkeit, bei der ein Prüfkörper bei einer bestimmten Belastung und einer Wahrscheinlichkeit von 63,2 % bricht³⁴.

Anschließend wurde ein Zusammenhang der Parameter untereinander mittels Pearson-Korrelation ermittelt.

4 Ergebnisse

4.1 Statistische Auswertung der Geometrie

Die gemessenen Werte der Dicke und des Gewichts zeigten im Kolmogorov-Smirnov-Test keine Abweichung der Normalverteilung ($p = 0,069 - 0,200$). Die statistische Auswertung erfolgte daher mittels parametrischer Berechnung. Die Stichprobenwerte des Durchmessers zeigten im Kolmogorov-Smirnov-Test eine Abweichung der Normalverteilung ($p = 0,019 - 0,200$). Dementsprechend wurde die statistische Auswertung mittels nicht-parametrischer Berechnung durchgeführt.

Tabelle 3 stellt die deskriptive Statistik der Geometrieergebnisse einschließlich Durchmesser, Gewicht und Dicke der Prüfkörper mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR), Mittelwert und Standardabweichung (SD) dar. Die hochgestellten Kleinbuchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten PPC-Gruppen hin. Zudem erfolgte die graphische Darstellung der Mittelwerte der Dicke und des Gewichts über Balkendiagramme, bei denen die Werte der Standardabweichung mittels Spannweite dargestellt werden (Abb. 22, 23). Die Messwerte des Durchmessers werden in Abbildung 24 mittels Box-Plots dargestellt, bei denen der Median durch einen schwarzen Strich gekennzeichnet ist. Das obere und untere Quartil wird durch einen farbigen Kasten dargestellt. Zusätzlich wurden die unteren und oberen „Whiskers“ gezeichnet, welche die Spannweite des höchsten und niedrigsten Wertes darstellen. Ausreißer wurden mit einem Punkt und extreme Ausreißer mit einem Stern gekennzeichnet.

Die mittlere Dicke war in den Gruppen A, B, D und E ähnlich (maximaler mittlerer Unterschied: $20 \mu\text{m}$). Gruppe C war signifikant dicker ($40 \mu\text{m}$ mittlerer Unterschied, $p \leq 0,009$) (Tab. 3, Abb. 22). Insgesamt lagen die Messwerte der Dicke in den Gruppen A, B und E näher an den Voreinstellungen des Designs der Prüfkörper (Dicke $1,2 \text{ mm}$) als die Messwerte der Gruppen C und D. Für den Parameter Gewicht wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Das mittlere Gewicht war bei den Gruppen A, B und E vergleichbar. Die Prüfkörper der Gruppe C waren signifikant schwerer ($p \leq 0,001$), aber nicht signifikant schwerer als die der Gruppe D (Tab. 3, Abb. 23). Beim Prüfkörperdurchmesser wurden die signifikant niedrigsten Mittelwerte für die Gruppen A, B und E gemessen ($p \leq 0,006$) (Tab. 3, Abb. 24). Zwischen diesen Gruppen wurden keine Unterschiede festgestellt ($p \geq 0,357$). Für die Gruppen C und D konnten die signifikant höchsten Durchmesserwerte gemessen werden ($p \leq 0,001$), wobei keine Unterschiede zwischen C und D festgestellt wurden ($p = 0,088$).

Tabelle 3 Deskriptive Statistik der Geometrieergebnisse einschließlich Durchmesser, Gewicht und Dicke der Prüfkörper mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR), Mittelwert und Standardabweichung (SD) der gesinterten Gruppen.

^{abcd} hochgestellte Buchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten Gruppen hin.

Reinigungsmethode/ Parameter	Min	Median	Max	IQR	Mittelwert	SD
Durchmesser [mm]						
A	12,06	12,09 ^a	12,14	0,025	-	-
B	12,07	12,09 ^a	12,13	0,023	-	-
C	12,08	12,11 ^b	12,13	0,020	-	-
D	12,10	12,13 ^b	12,15	0,025	-	-
E	12,06	12,09 ^a	12,18	0,020	-	-
Gewicht [g]						
A	-	-	-	-	0,861 ^b	0,003
B	-	-	-	-	0,858 ^a	0,004
C	-	-	-	-	0,872 ^c	0,004
D	-	-	-	-	0,869 ^c	0,004
E	-	-	-	-	0,858 ^{a,b}	0,004
Dicke [mm]						
A	-	-	-	-	1,27 ^{b,c}	0,005
B	-	-	-	-	1,27 ^{a,b}	0,005
C	-	-	-	-	1,31 ^d	0,018
D	-	-	-	-	1,28 ^c	0,006
E	-	-	-	-	1,26 ^a	0,008

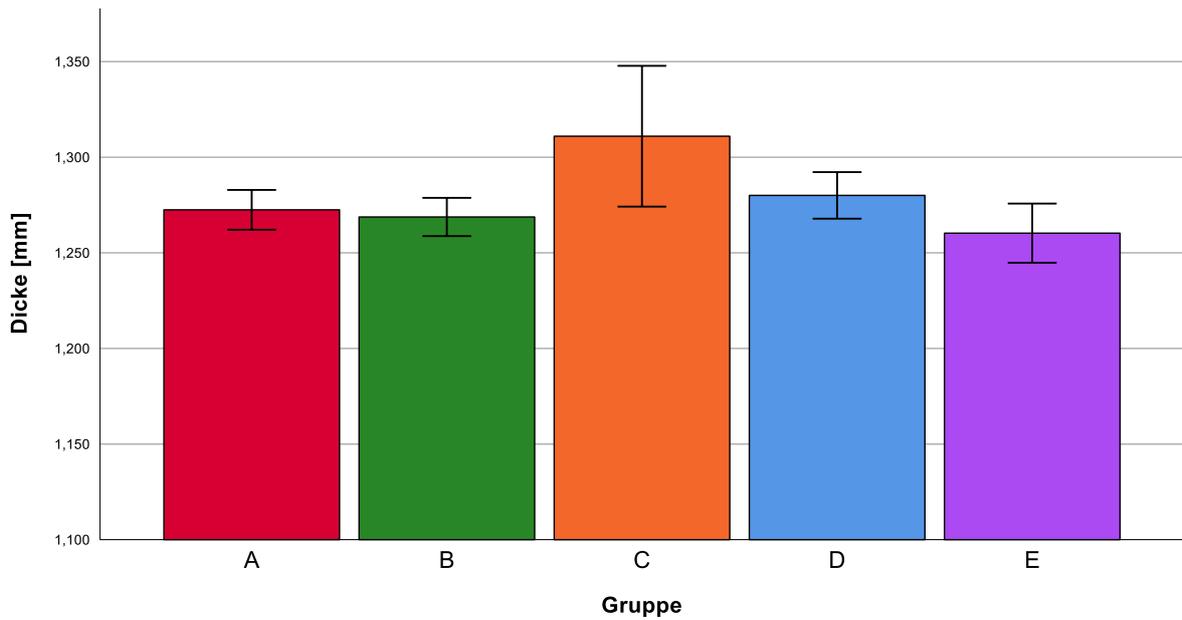


Abbildung 22 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Dicke in mm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.

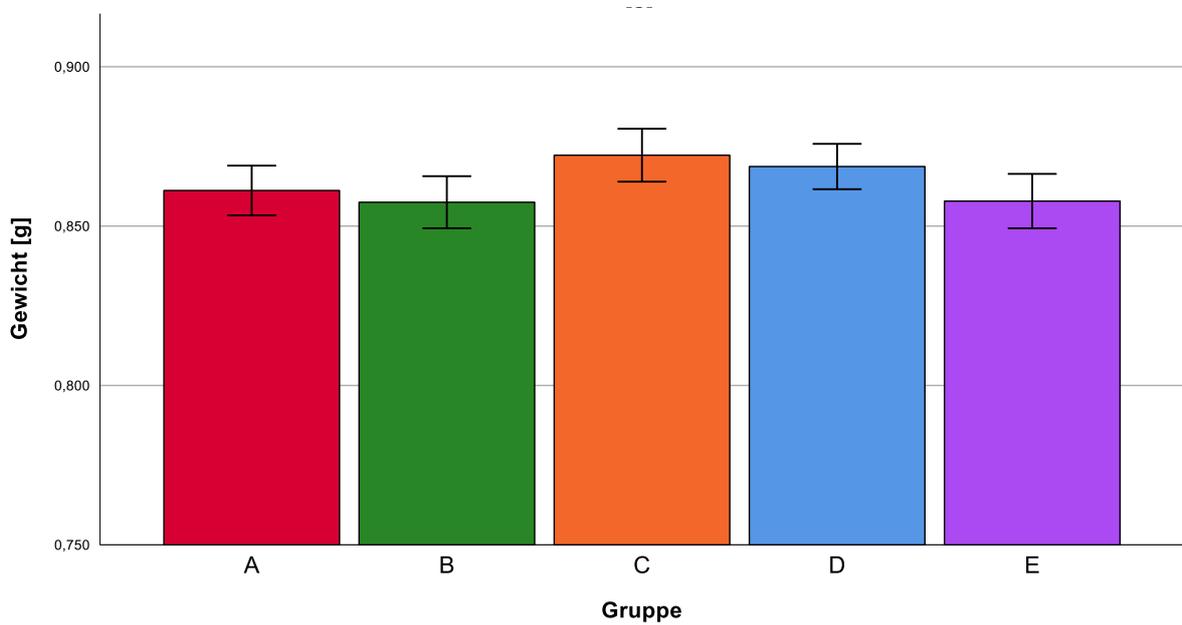


Abbildung 23 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Gewichts in g aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.

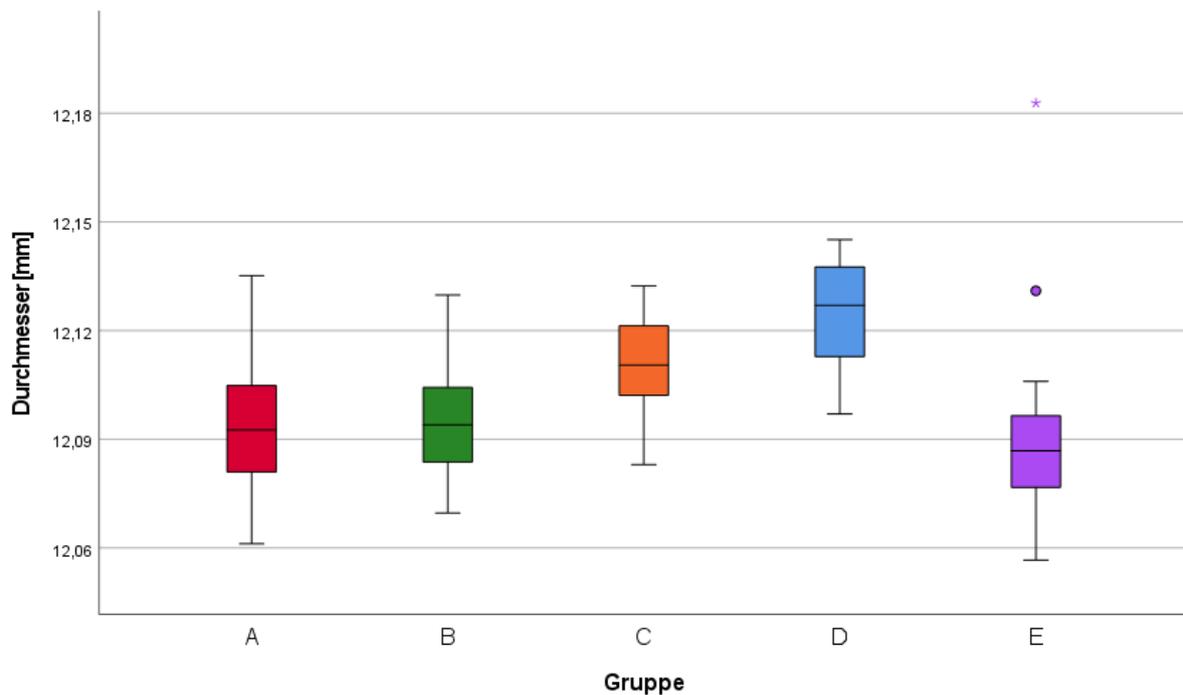


Abbildung 24 Vergleich der Medianwerte des Durchmessers in mm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern. Punkte zeigen Ausreißer an. Extreme Ausreißer sind mit einem * markiert.

4.2 Statistische Auswertung der Lichttransmission

Die Transmissionswerte zeigten im Kolmogorov-Smirnov-Test keine Abweichung der Normalverteilung ($p = 0,060 - 0,200$). Die statistische Auswertung erfolgte daher mittels parametrischer Berechnung.

Tabelle 4 zeigt die deskriptive Statistik der Transmissionswerte mit Mittelwert und Standardabweichung (SD). Die hochgestellten Kleinbuchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten PPC-Gruppen hin. Zudem erfolgte die graphische Darstellung der Mittelwerte der Transmission über Balkendiagramme, bei denen die Werte der Standardabweichung mittels Spannweite dargestellt werden (Abb. 25).

Im Rahmen der Transmissionsanalyse konnten für die Reinigungsgruppe A die signifikant niedrigsten Transmissionswerte ($p \leq 0,010$) analysiert werden, gefolgt von den Gruppen C und B, die innerhalb eines Wertebereichs lagen ($p = 0,496$). Die signifikant höchsten Transmissionswerte konnten für Gruppe E ($p \leq 0,004$) gemessen werden, gefolgt von Gruppe

D, während Gruppe D und Gruppe B in einem Wertebereich lagen ($p = 0,070$) (Tab. 4, Abb. 25).

Tabelle 4 Deskriptive Statistik der Transmissionswerte mit Mittelwert und Standardabweichung (SD) der gesinterten Gruppen.

^{abcd} hochgestellte Buchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten Gruppen hin.

Reinigungsmethode/ Parameter	Mittelwert	SD
Transmission [%]		
A	24,31 ^a	0,07
B	24,47 ^{b,c}	0,08
C	24,43 ^b	0,13
D	24,54 ^c	0,05
E	24,67 ^d	0,06

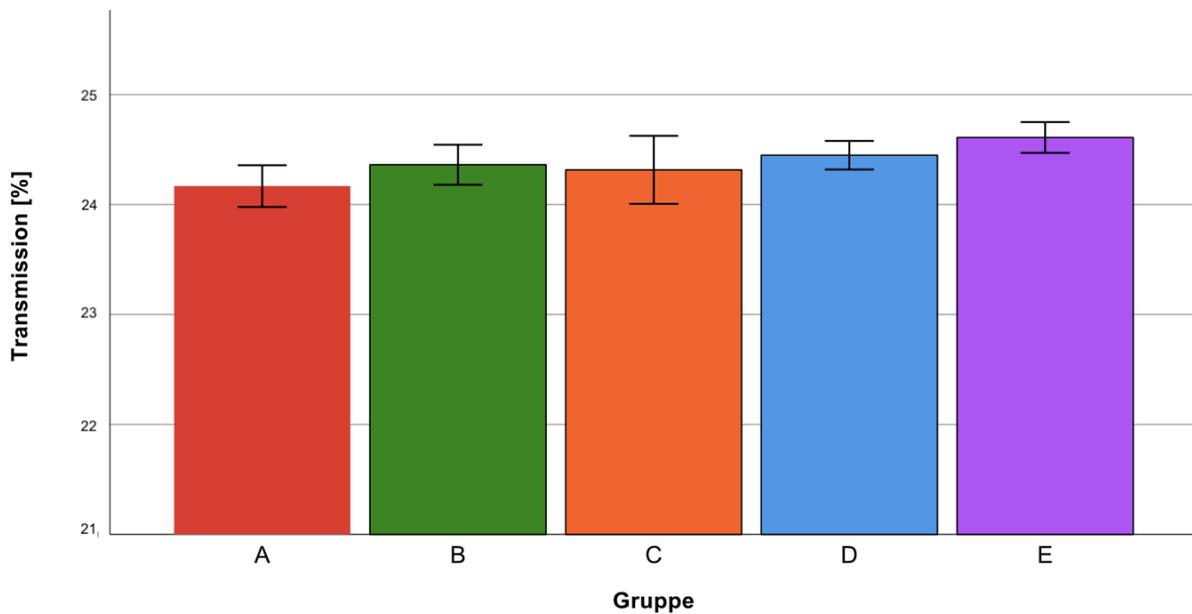


Abbildung 25 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Transmission in % aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.

4.3 Statistische Auswertung der Oberflächenparameter - R_a und R_z

Die gemessenen Werte der Rauigkeitsparameter R_a und R_z der gesinterten Gruppen A - E zeigten im Kolmogorov-Smirnov-Test eine Abweichung der Normalverteilung (R_a : $p = 0,000 - 0,390$; R_z : $p = 0,000 - 0,030$). Die statistische Auswertung erfolgte daher mittels nicht-parametrischer Berechnung.

Tabelle 5 beschreibt die deskriptive Statistik der Oberflächenparameter Rauheit R_a und Rautiefe R_z mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) der gesinterten PPC-Gruppen. Die hochgestellten Kleinbuchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten PPC-Gruppen hin. Die Messwerte von R_a und R_z sind in Abbildung 26 und 27 mittels Box-Plots dargestellt, bei denen der Median durch einen schwarzen Strich gekennzeichnet ist. Das obere und untere Quartil wird durch einen farbigen Kasten dargestellt. Zusätzlich wurden die unteren und oberen „Whiskers“ gezeichnet, welche die Spannweite des höchsten und niedrigsten Wertes darstellen. Ausreißer wurden mit einem Punkt und extreme Ausreißer mit einem Stern gekennzeichnet.

Die R_a -Werte der Reinigungsgruppe E konnten als signifikant niedrigste Werte analysiert werden ($p \leq 0,039$), gefolgt von den Gruppen A und B, die im gleichen Wertebereich lagen ($p = 0,172$). Die R_a -Werte der Reinigungsgruppe C hatten die signifikant höchsten Werte ($p \leq 0,025$), gefolgt von der Gruppe D, die sich ebenfalls von den Gruppen A, B und E unterschieden ($p < 0,001$) (Tab. 5, Abb. 26). Für R_z wurden ähnliche Ergebnisse gefunden (Tab. 5, Abb. 27).

Tabelle 5 Deskriptive Statistik der Oberflächenparameter Rauheit und Rautiefe mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) der gesinterten Gruppen.

^{abcd} hochgestellte Buchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten Gruppen hin.

Reinigungsmethode/ Parameter	Min	Median	Max	IQR
R_a [µm]				
A	0,274	0,457 ^b	0,805	0,139
B	0,267	0,402 ^b	0,752	0,151
C	0,379	0,738 ^d	2,806	0,418
D	0,346	0,586 ^c	1,390	0,219
E	0,246	0,357 ^a	0,797	0,066
R_z [µm]				
A	2,094	3,32 ^b	7,479	1,543
B	2,268	3,23 ^{a,b}	5,477	1,064
C	2,672	5,56 ^d	14,104	3,337
D	2,834	4,66 ^c	10,103	1,929
E	1,965	2,75 ^a	7,632	0,931

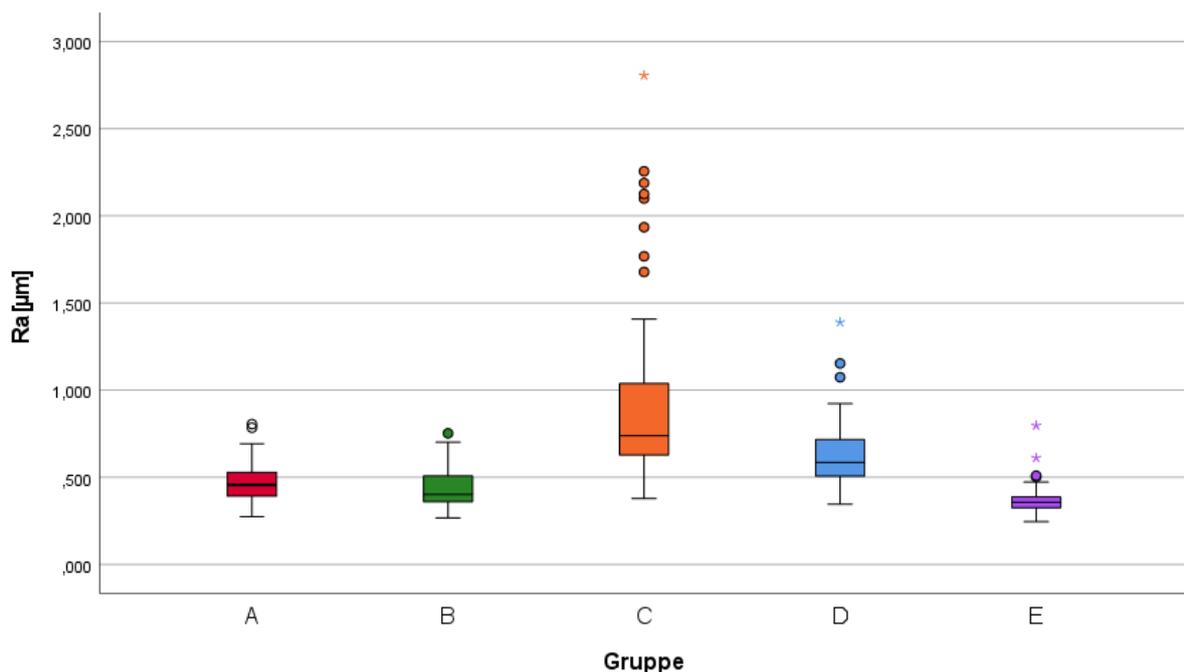


Abbildung 26 Vergleich der Medianwerte von R_a in µm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.

Punkte zeigen Ausreißer an. Extreme Ausreißer sind mit einem * markiert.

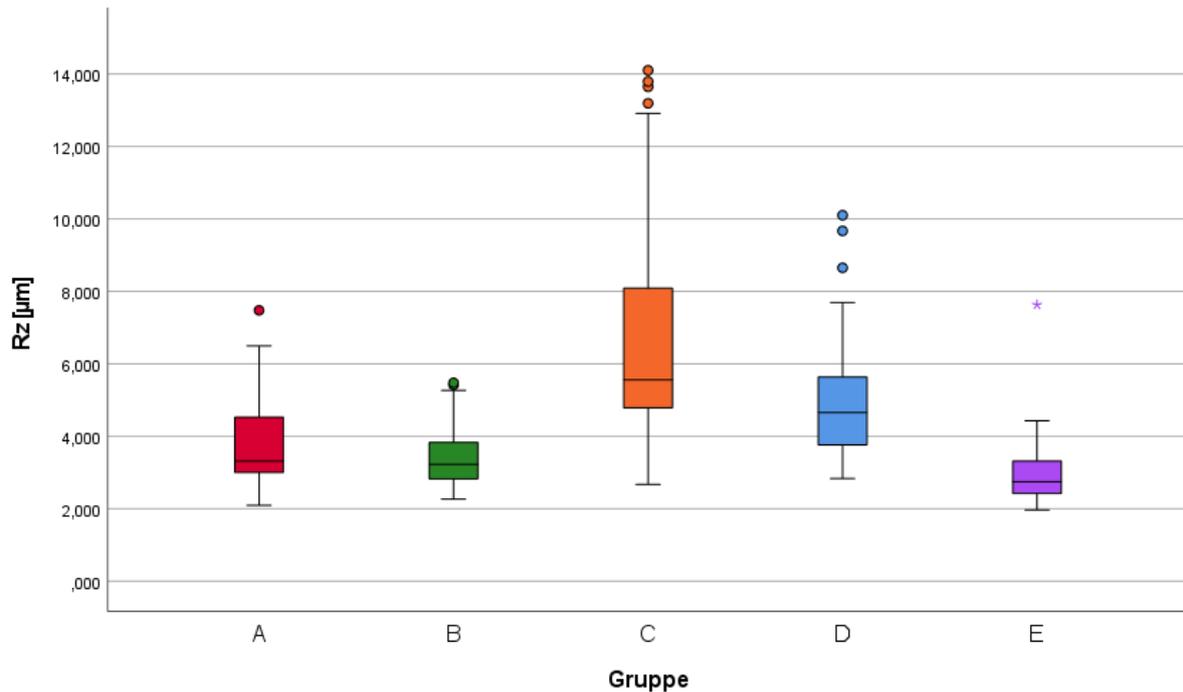


Abbildung 27 Vergleich der Medianwerte von R_z in μm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.

Punkte zeigen Ausreißer an. Extreme Ausreißer sind mit einem * markiert.

Mittels 3-D-Laser-Scanning-Mikroskop (VK-X3100, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) und VK-Aufzeichnungsmodul-Software (KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) wurden die R_a -Messwerte für ausgewählte Prüfkörper im gesinterten und ungesinterten Zustand graphisch dargestellt (Abb. 28, 29). Die PPC-Gruppen A - E wurden untereinander angeordnet. Linksseitig sind die Graphen den PPC-Gruppen durch die Buchstaben A - E zugeordnet. Ebenfalls linksseitig ist das Rauheitsprofil in μm gegen die gesamte Messstrecke in μm graphisch angegeben. Die gesamte Messstrecke ist in fünf gleich große Bereiche eingeteilt. Mittig sind die Messausschnitte der Prüfkörper ($4000 \mu\text{m} \times 543,12 \mu\text{m}$) zu sehen. Während der Messung wurde der repräsentativste Bereich des zu untersuchenden Prüfkörpers ausgewählt. Pro Messausschnitt wurden fünf Messlinien mit gleichem Abstand festgelegt. R_a und R_z wurden über fünf Messlinien ermittelt. Rechtsseitig ist eine Farbskala abgebildet, die ein Höhenprofil von $32,032 \mu\text{m}$ bis $-32,032 \mu\text{m}$ charakterisiert. Hohe Bereiche erscheinen rot und niedrige Bereiche erscheinen blau. Deckungsgleich mit den Ergebnissen des Rauheitsprofils (links) zeigt die Oberfläche der gesinterten Gruppe C starke Inhomogenitäten. Diese erscheinen in der Abbildung in den Farben Gelb bis Rot.

Die Ergebnisse der gesinterten Gruppen zeigen, dass in Gruppe E die geringsten Oberflächenunterschiede auftraten, gefolgt von A und B. In Gruppe D wurde ein im Vergleich

inhomogeneres Rauheitsprofil gemessen. Gruppe C zeigt die stärksten Rauheitsprofilunterschiede. Diese sind durch sichtbare Ausschläge an den Übergängen der Auflagerungen auf der Oberfläche zu erkennen. Diese Auflagerungen sind im mittleren Abschnitt der Abbildung ersichtlich.

Die Darstellung des Rauheitsprofils der ungesinterten Prüfkörper der Gruppe C unterscheidet sich von den Rauheitsprofilen der Grünkörper-Gruppen A, B, D und E. Sie ist deutlich inhomogener. Auch das Rauheitsprofil der Gruppe D zeigt einige Unregelmäßigkeiten. Die Gruppen A, B und E zeigten die glattesten Oberflächen. Es erscheinen wie bei den gesinterten Prüfkörpern in der Gruppe C Auflagerungen in Form von Pfützen, die das Rauheitsprofil beeinflussen.

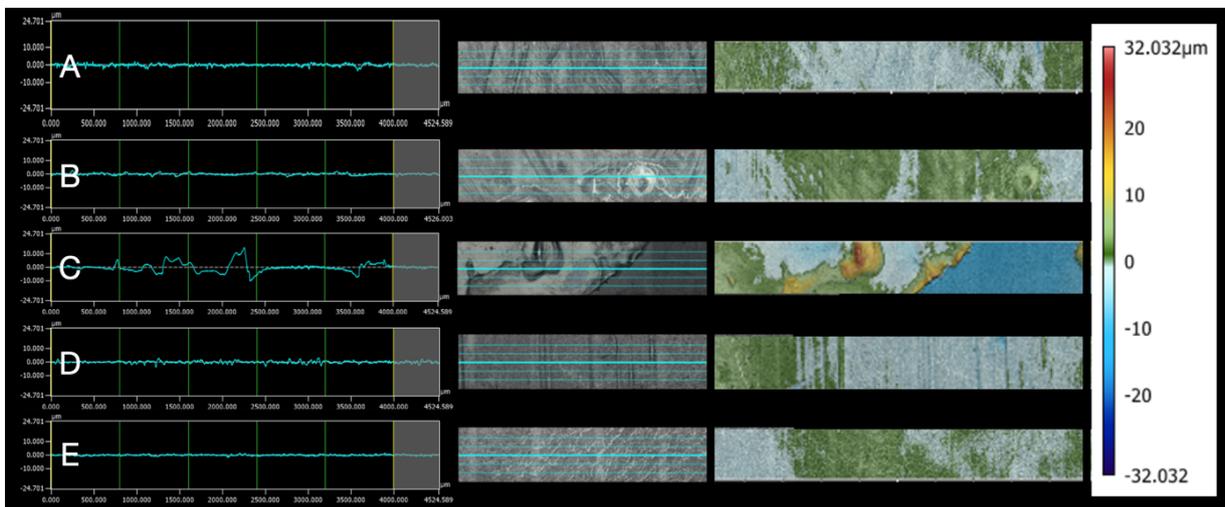


Abbildung 28 Graphische Darstellung der Oberflächenparameter R_a aller PPC-Gruppen A - E im gesinterten Zustand.

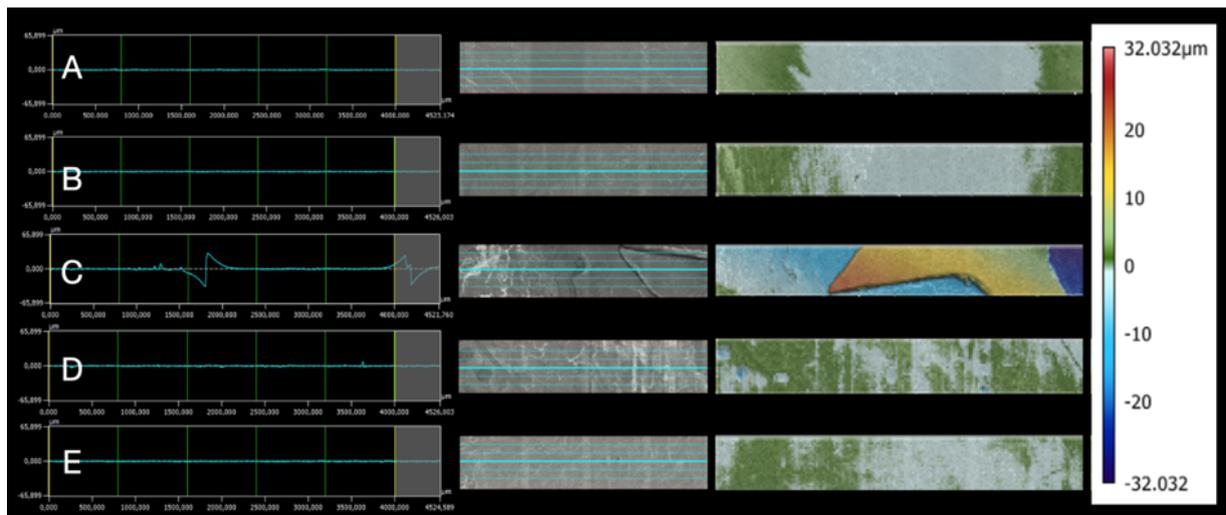


Abbildung 29 Graphische Darstellung der Oberflächenparameter R_a aller PPC-Gruppen A - E im Grünkörper-Zustand.

Während der Erstellung der Übersichtsaufnahmen zeigten die gesinterten Prüfkörper der Gruppen A, B und E keine sichtbaren, vom Rand ausgehenden Risse. In den Gruppen C und D zeigten jeweils 70 % und 65 % der gesinterten Prüfkörper sichtbare, einzelne oder doppelte, vom Rand ausgehende Risse (Abb. 30 - 32). Die ungesinterten Prüfkörper im Grünkörperzustand zeigten in keiner PPC-Gruppe vom Rand ausgehende Risse. Zudem waren vor allem auf den Prüfkörpern der Gruppen C nach dem PPC schimmernde Bereiche und pfützenartige Anordnungen zu erkennen (Abb. 31).



Abbildung 30 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe D nach dem Sintern mit einzelner, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierung).



Abbildung 31 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe C nach dem Sintern mit doppelter, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierungen). Zusätzlich sind auf der Oberfläche schimmernde Bereiche erkennbar.

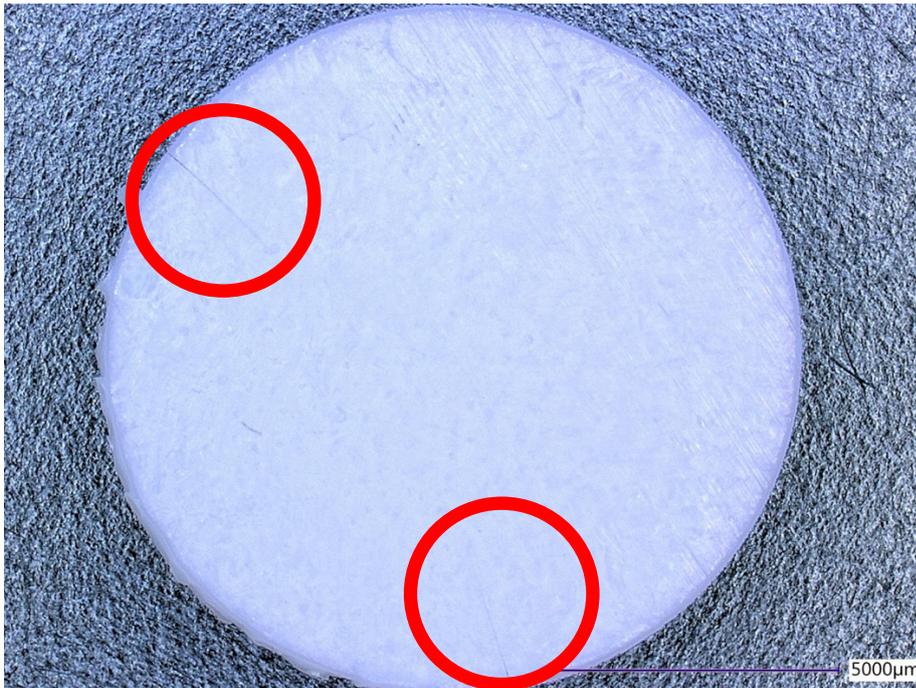


Abbildung 32 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe D nach dem Sintern mit doppelter, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierungen).

4.4 Statistische Auswertung der biaxialen Biegefestigkeit

Die gemessenen Werte der BFS zeigten im Kolmogorov-Smirnov-Test eine Abweichung der Normalverteilung ($p < 0,001$). Die statistische Auswertung erfolgte daher mittels nicht-parametrischer Berechnung.

In Tabelle 6 ist die deskriptive Statistik der BFS mit Minimalwert (Min.), Median, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) sowie charakteristischer Festigkeit und Weibull-Modul dargestellt. Die hochgestellten Kleinbuchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten Gruppen hin. Die Messwerte der BFS sind in Abbildung 33 mittels Box-Plots dargestellt, bei denen der Median durch einen schwarzen Strich gekennzeichnet ist. Das obere und untere Quartil wird durch einen farbigen Kasten dargestellt. Zusätzlich wurden die unteren und oberen „Whiskers“ gezeichnet, welche die Spannweite des höchsten und niedrigsten Wertes darstellen. Ausreißer wurden mit einem Punkt und extreme Ausreißer mit einem Stern gekennzeichnet.

Die Reinigungsgruppen C und D zeigten die signifikant niedrigsten mittleren Festigkeiten ($p < 0,001$), wobei beide Gruppen im gleichen Wertebereich lagen ($p = 0,760$). Die Gruppen A, B und E zeigten die signifikant höchsten Werte ($p < 0,001$) und lagen im gleichen Wertebereich

($p \geq 0,062$). Der höchste Wert der Biegefestigkeit wurde in Gruppe B mit $1132,6 \pm 195,2$ MPa erreicht.

Die charakteristischen Festigkeiten und Weibull-Moduln sind in Tabelle 6 und Abbildung 34 dargestellt. Die höchsten Zuverlässigkeitswerte und charakteristischen Festigkeitswerte zeigten die Prüfkörper der Gruppe A, B und E. Deutlich niedriger waren die charakteristischen Festigkeiten und Weibull-Moduln der Gruppen C und D.

Zudem zeigte die Mehrheit aller PPC-Gruppen eine ähnliche Morphologie der Frakturteile. Sie zerbrachen in keilförmige Bruchstücke, bei denen die Spitze in die Mitte zeigt (Abb. 35). Auffällig war, dass eine geringe Anzahl der Prüfkörper der Gruppen C und D in abgerundete Bruchkanten zerbrach. Prüfkörper mit einer höheren BFS zeigten eine erhöhte Anzahl an Bruchstücken.

Tabelle 6 Deskriptive Statistik der BFS mit Minimalwert (Min.), Median, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) sowie charakteristischer Festigkeit und Weibull-Modul der gesinterten Gruppen.

^{abcd} hochgestellte Buchstaben weisen auf signifikante Unterschiede zwischen den getesteten Gruppen hin.

Reinigungsmethode/ Parameter	Min	Median	Max	IQR	Charakteristische Festigkeit	Weibull- Modul
Biegefestigkeit [MPa]						
A	703,4	973,1 ^b	1236,8	230,6	1029,9	8,22
B	771,9	1132,6 ^b	1289,0	195,2	1165,4	9,77
C	141,4	308,7 ^a	996,5	402,6	480,3	1,88
D	175,0	316,8 ^a	1265,0	257,6	486,0	2,08
E	770,9	1093,4 ^b	1392,6	214,4	1145,8	8,27

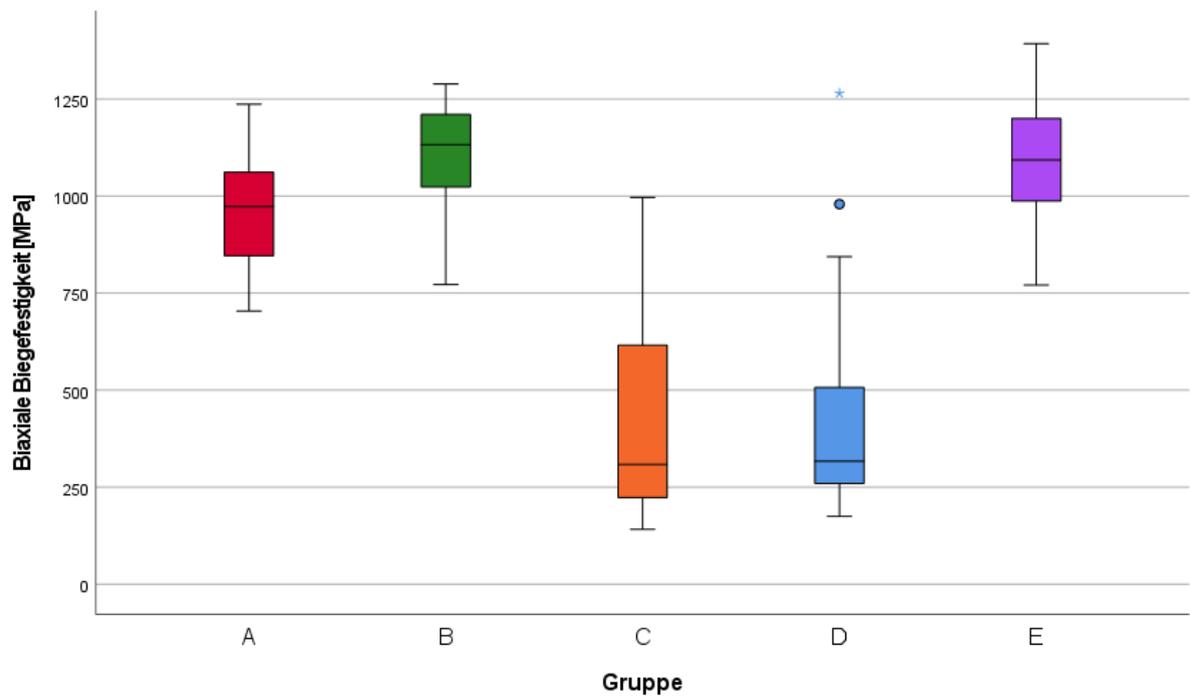


Abbildung 33 Vergleich der Medianwerte der BFS in MPa aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern. Punkte zeigen Ausreißer an. Extreme Ausreißer sind mit einem * markiert.

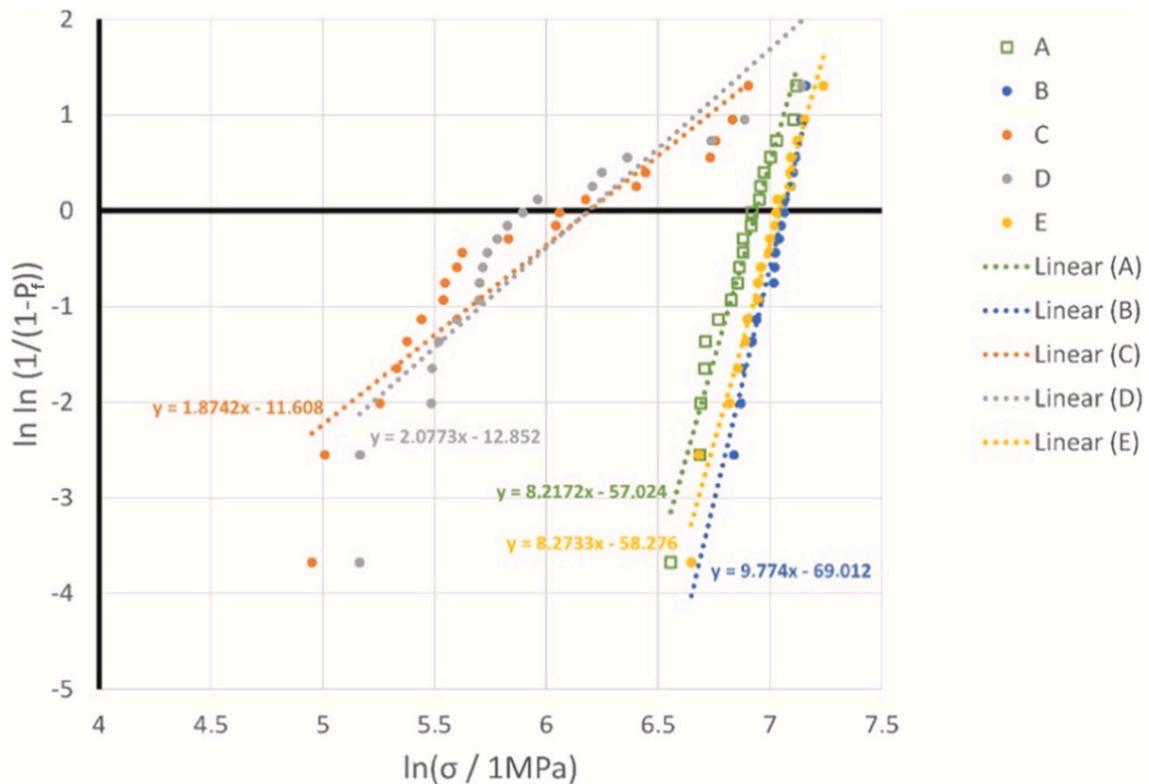


Abbildung 34 Darstellung der Weibull-Analyse aller Prüfkörper nach der Reinigung sowie dem Entbindern und Sintern.

Es wird der doppelte natürliche Logarithmus von $1/(1-P_f)$ und der natürliche Logarithmus von $\sigma/1$ MPa aller Prüfkörper pro PPC-Gruppe dargestellt. Der Parameter P_f wurde durch die Gleichung $P_f = (i - 0,5) / n$ bestimmt, wobei i für den i -ten Messwert und n für die Probengröße innerhalb der PPC-Gruppe steht. σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte der Probe in MPa. Diese sind den Tabellen 24 - 28 (siehe 7.4. Tabellenanhang) zu entnehmen. Der Weibull-Modul m wurde aus der Steigung der Kurve bestimmt, welche sich aus den Streuungswerten der Festigkeit zusammensetzt. Die Werte der charakteristischen Festigkeit σ_θ wurden bei einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 63,2 % bzw. für $\ln \ln(1/(1-P_f)) = 0$ ermittelt.

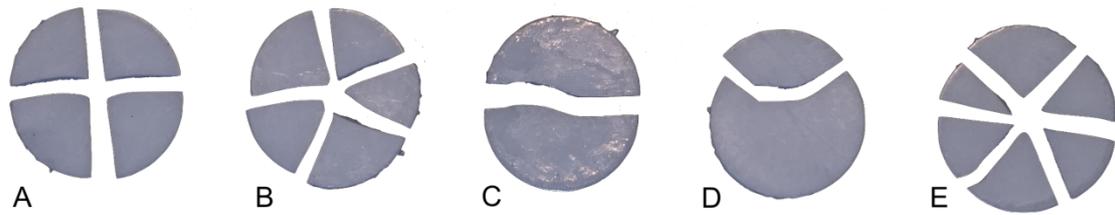


Abbildung 35 Übersicht über Bruchmuster der Prüfkörper nach der BFS innerhalb der PPC-Gruppen A - E (links nach rechts).

Die Buchstaben ordnen die Prüfkörper zu den PPC-Gruppen zu.

4.5 REM-Analyse

Die REM-Bilder zeigen, dass nach dem PPC-Verfahren (Grünkörper und Sinterzustand) in Gruppe C erhebliche Oberflächenauflagerungen sichtbar sind. D zeigt weniger Auflagerungen als Gruppe C. In Gruppe E, die die homogenste Oberfläche aufwies, sind wenige bis keine Ablagerungen sichtbar. Die Oberflächen der Gruppen A und B erscheinen homogen. Sie weisen jedoch deutlich mehr Oberflächenablagerungen auf als Gruppe E (Abb. 36 - 38).

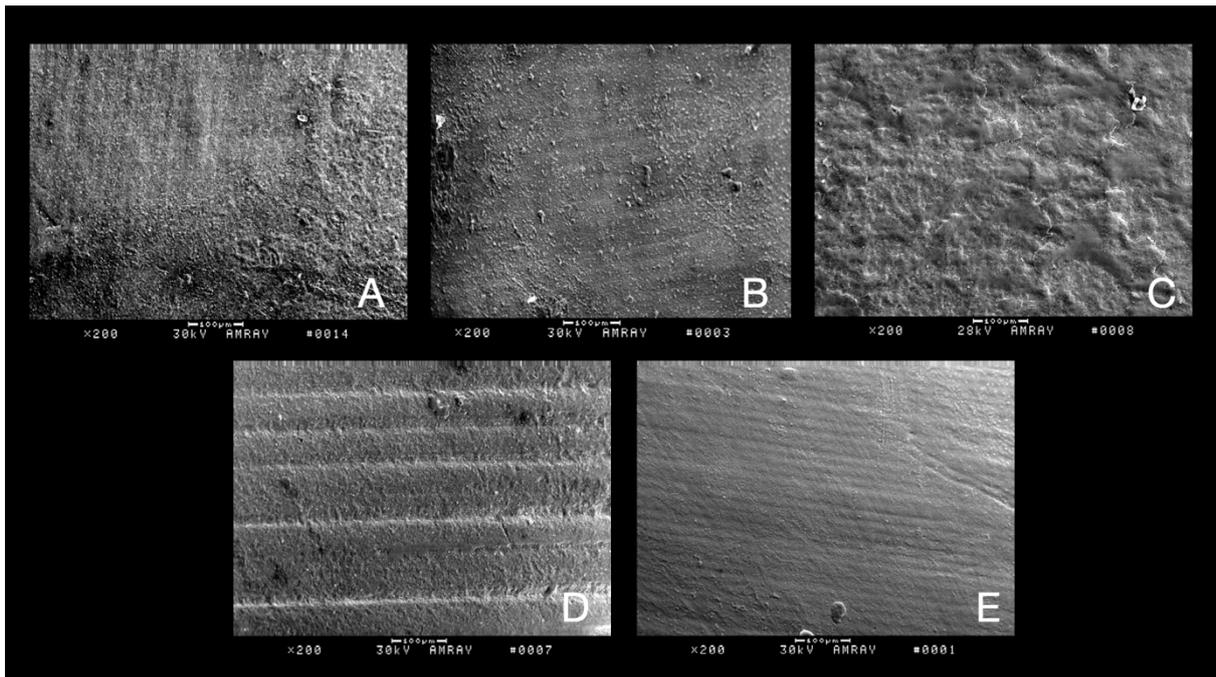


Abbildung 36 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 200-facher Vergrößerung im gesinterten Zustand.

Die Buchstaben in der unteren rechten Ecke ordnen die Aufnahmen den PPC-Gruppen A - E zu. Die Oberflächen der Prüfkörper aus Gruppe C zeigen deutliche Inhomogenitäten im Sinne von Pfützen und Auflagerungen. Die REM-Aufnahmen der Gruppen A und B zeigen mäßige Inhomogenitäten der Oberfläche. Die Oberflächen der Gruppe A und B erscheinen deutlich homogener als die der Gruppen C und D. Die Oberfläche der Gruppe E erscheint in der REM-Aufnahme im Vergleich zu den anderen Reinigungsgruppen am homogensten und glattesten. Auf den REM-Aufnahmen der Gruppe A, B, D und E sind die Druckschichten erkennbar.

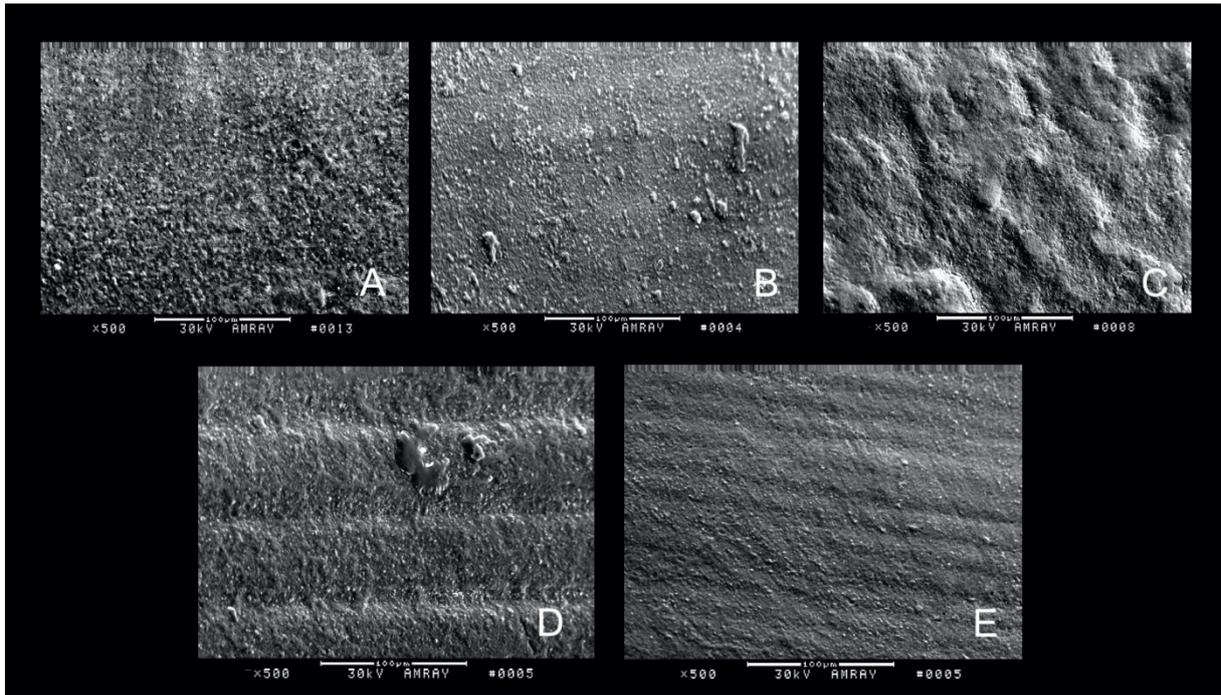


Abbildung 37 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 500-facher Vergrößerung im gesinterten Zustand.

Die Buchstaben in der unteren rechten Ecke ordnen die Aufnahmen den PPC-Gruppen A - E zu. Die Prüfkörper der PPC-Gruppe E zeigten in der 500-fachen Vergrößerung die homogenste Oberfläche. In der 500-fachen Vergrößerung sind die Auflagerungen auf der Oberfläche der Prüfkörper der PPC-Gruppe C deutlich erkennbar.

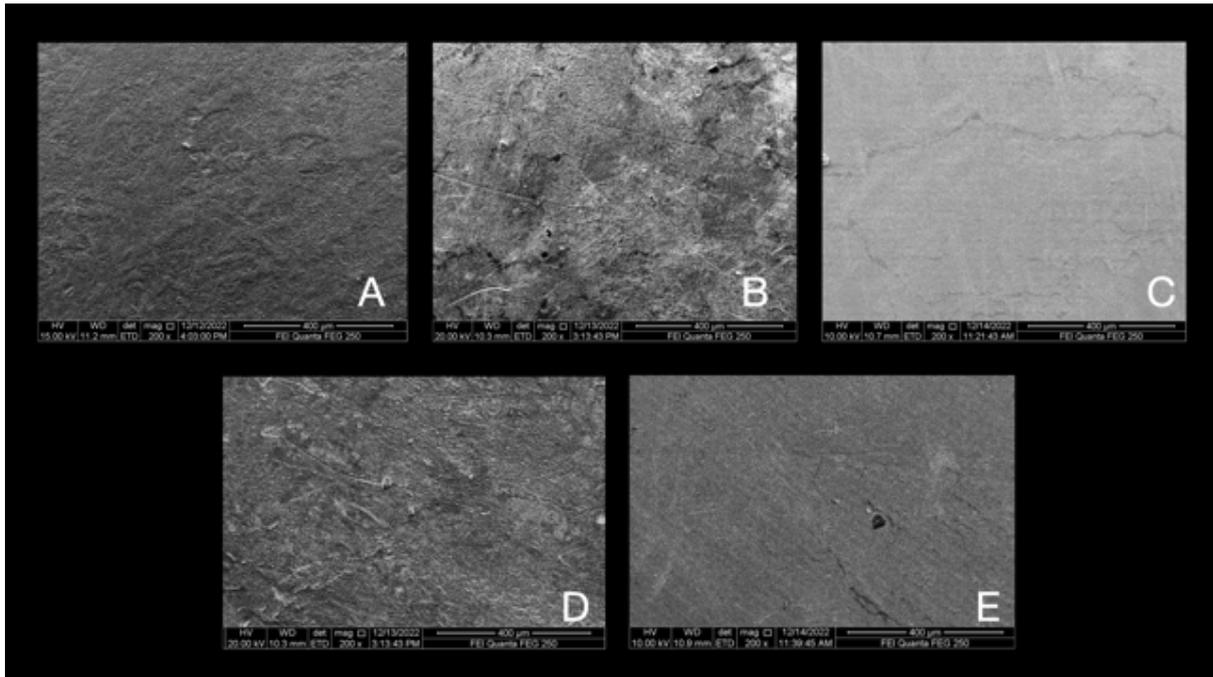


Abbildung 38 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 200-facher Vergrößerung im Grünkörper-Zustand.

Die Buchstaben in der unteren rechten Ecke ordnen die Aufnahmen den PPC-Gruppen im Grünkörper-Zustand A - E zu. Die Ergebnisse der Analyse der REM-Aufnahmen im Grünkörper-Zustand sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Analyse der REM-Aufnahmen im gesinterten Zustand. In Gruppe E konnte die glatteste und homogenste Oberfläche festgestellt werden, gefolgt von den Oberflächen der Gruppen A, B und D. Die Oberflächen der PPC-Gruppe C zeigten Inhomogenitäten und Harzrückstände in Form von Pfützen auf der Oberfläche.

4.6 Korrelationen

Die Daten erfüllten die Bedingungen der Pearson-Korrelation. Bei den Korrelationsberechnungen zwischen der Transmission und der Dicke konnte eine schwache negative Korrelation festgestellt werden (Pearson-Korrelation: -0,232). Für die Rauheitsparameter konnte keine Aussage getroffen werden (Pearson-Korrelation: -0,176).

5 Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Auswirkungen verschiedener PPC-Protokolle auf die Geometrie, die Lichttransmission, die Oberflächenparameter und die biaxiale Biegefestigkeit von 3-D-gedrucktem Zirkondioxid untersucht. Da für alle Ergebnisparameter signifikante Auswirkungen festgestellt wurden, konnte die Nullhypothese verworfen werden.

Aufgrund der rasanten Zunahme an Literatur und Forschung sowie der vielen Vorteile, die der 3-D-Druck bietet, hat dieser großes Potential mittel- bis langfristig subtraktive Fertigungsmethoden in der Zahnmedizin zu ersetzen ¹⁰⁸. Um den hohen Ansprüchen von Klinikern, Technikern und Patienten zu entsprechen, müssen 3-D-gedruckte Objekte für die Anwendung in der restaurativen Zahnmedizin dimensionstreu, ästhetisch, hygienisch und stabil sein. Neben den vielen Vorteilen, die additiv hergestellte Zirkondioxidkeramik verspricht werden für die zahnmedizinische Anwendung Passung und Materialqualität bisher kontrovers diskutiert. Zudem werden mehr Informationen bezüglich der Lichttransmission, Biokompatibilität, Rückstände des Harzmaterials und der Verbundkraft zu Verblendungen benötigt, um einen erfolgreichen klinischen Einsatz zu gewährleisten ⁶. Ebenso wird die Materialqualität aufgrund schlechterer Zuverlässigkeit und Verarbeitungsfehlern bei röntgentomographisch gemessenen Festigkeitsverhältnissen bemängelt ^{55,109}. Diese Materialfehler entstehen möglicherweise durch interne Hohlräume, oberflächliche Delaminationen und die Bearbeitung während der Herstellung. Die Gefäßpolymerisationstechnik (SLA, DLP, LCM) zeigt bis heute die beste räumliche Auflösung und besten isotropischen und mechanischen Eigenschaften innerhalb der unterschiedlichen Druckarten, jedoch gibt es in diesen Bereichen Schwierigkeiten, die verhindern, dass der 3-D-Druck im zahnmedizinischen Bereich sein volles Potential entfalten kann ⁶⁰. Mit dieser Untersuchung soll ein Beitrag zur Optimierung der Arbeitsabläufe im Bereich des 3-D-Drucks von Zirkondioxid geleistet werden. Daher wurde sich in der vorliegenden Arbeit mit einer möglichen Fehlerquelle der oben genannten Problematiken befasst: die mangelhafte Reinigung, ein Aspekt, der bisher deutlich unterschätzt und wenig untersucht wurde.

5.1 Diskussion der Materialien und Methodik

Das „Post-Processing“ konventionell hergestellter Zirkondioxid-Restaurationen umfasst hauptsächlich die Bearbeitung der Oberfläche durch verschiedene Verfahren und weniger eine Reinigung in Form eines PPC-Prozesses ^{7,8}. In diesem Punkt unterscheidet sich die Nachbearbeitung additiv hergestellter Restaurationen aus Zirkondioxid: Mittels Gefäßpolymerisationsverfahren gefertigte Objekte müssen im Anschluss an den 3-D-Druck

gereinigt werden, um unausgehärtete Matrix effektiv zu entfernen. Da der Begriff „Post-Processing“ oder „Post-Printing-Cleaning“ (PPC) häufig als Synonym für die Oberflächenbearbeitung der 3-D-gedruckten Objekte verwendet wird, ist es wahrscheinlich, dass die Wichtigkeit des PPC übersehen wird ⁴⁷. Da die Nachbearbeitung manuell durchgeführt wird, ist sie fehleranfällig ¹¹. Daher sind eine Vereinfachung und Optimierung der Reinigungsprozesse erstrebenswert, um mögliche Fehlerquellen zu vermeiden und den gesamten PPC-Prozess effizienter zu gestalten. Wie bereits in der Einleitung vermutet, zeigte dieser Prozess in der vorliegenden Untersuchung einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Parameter.

Die für die vorliegende Untersuchung genutzten Prüfkörper aus 3Y-TZP-Keramik wurden in einem einzigen LCM-Drucker hergestellt. Anschließend wurden diese durch fünf unterschiedliche Reinigungsstrategien von überschüssiger Harzmatrix befreit. Sowohl bei der Herstellung als auch bei der Reinigung wurde auf einen einheitlichen Arbeitsablauf geachtet, um einen Vergleich innerhalb und zwischen den Gruppen zu ermöglichen. Es wurde für alle Gruppen dieselbe STL-Datei verwendet. Das PPC wurde bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 40 % durchgeführt.

SCHWARZER et al. empfehlen 3-D-gedruckte Zirkondioxidkeramik ohne verlängerte Lagerungszeit nach dem 3-D-Druckprozess zu reinigen, da diese zu einer schlechteren Reinigungs- sowie Materialqualität führt ⁴⁷. Die Prüfkörper wurden daher ohne verlängerte Lagerungszeit gereinigt. Die Zeitabstände zwischen Entnahme, Reinigung sowie Entbinderungs- und Sinterbrand waren in allen Gruppen bis auf Gruppe A identisch. Es wurde auf ein einheitliches Zeitintervall von zwei Stunden zwischen Entnahme, Reinigung und Entbinderung bzw. Sinterung geachtet. Bei Methode A wurde der Zeitraum zwischen Reinigung und Überführung in den Ofen entsprechend der Herstellerangaben auf eine Woche verlängert. Um einen einheitlichen Zeitabstand zwischen der Entnahme aus dem 3-D-Drucker und der Reinigung zu gewährleisten, wurden alle im US gereinigten Prüfkörper gleichzeitig gereinigt.

Um das PPC innerhalb der Gruppen A, B und E einheitlich zu gestalten, wurde das „Airbrushing“ in einer speziellen Reinigungsstation (CeraCleaning Station Ultra, Lithoz, Wien, Österreich) durchgeführt. Diese ermöglicht eine Reinigung mit fünf Bar Druck und einem Abstand von 15 mm.

Die vorliegenden Reinigungsstrategien zur Herstellung von LCM-Zirkondioxid wurden in den vergangenen drei Jahren bereits in einem präklinischen Rahmen untersucht und entsprechen

daher den Erfahrungen und der Weiterentwicklung des 3-D-Drucks, mit Ausnahme der "Heidelberger"-Methode. Die "Heidelberger"-Methode ist eine Kombination der etablierten Reinigungsstrategien. Alle PPC-Methoden wurden zusätzlich zusammen mit der Herstellerfirma Lithoz entwickelt und sollten auf ihre Wirksamkeit hin überprüft werden.

Die Zirkondioxidkeramik ist im Grünkörperzustand besonders empfindlich. Daher müssen vor allem in diesem Stadium zwei Aspekte miteinander vereint werden: zum einen die gründliche Entfernung der unausgehärteten Suspensionsbestandteile und zum anderen der Schutz des Objekts. Reine Alkohole wie Isopropanol hatten in verschiedenen Studien einen auflösenden Effekt auf 3-D-gedrucktes, polymerbasiertes Material ¹⁰. Dies resultierte in verminderten mechanischen Eigenschaften der Materialien durch den Angriff der Polymermatrix und Auflösung der Polymerketten ¹⁰. MAYER et al. beschrieben, dass Isopropanol nicht das idealste Reinigungsmittel für 3-D-gedruckte Kunststoffe ist ¹⁰. Jedoch müssen die bei zahnärztlichen Polymeren angewandten Reinigungsprotokolle für Zirkondioxidkeramiken überdacht und angepasst werden, da ein Vergleich beider Materialien untereinander nur bedingt möglich ist.

Die untersuchten PPC-Methoden bestehen grundsätzlich aus der reinen „Airbrushing“-Behandlung, der reinen Ultraschall-Behandlung sowie der Kombination beider Verfahren. Für alle Reinigungsstrategien wird ausschließlich eine Reinigungsflüssigkeit (Lithasol 30®) benötigt, die speziell für 3-D-gedrucktes Zirkondioxid entwickelt worden ist. Sie enthält Isopropanol, um die Schicht des überschüssigen Harzes wirksam aufzulösen. Gleichzeitig werden weitere, vom Hersteller nicht genannte Inhaltsstoffe hinzugefügt, um eine Delaminierung der 3-D-gedruckten Strukturen zu verhindern. Der Hersteller gibt an, dass reines Isopropanol für das in dieser Untersuchung verwendete 3-D-gedruckte Zirkondioxid zu aggressiv ist. Die Verwendung von reinem Isopropanol könnte zu ungewollten Delaminationen der ausgehärteten Schichten während des Reinigungsprozesses führen. Auch reines Ethanol ist zu aggressiv für die Reinigung von 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik ⁴⁷. Daher ist die Zugabe von Verdünnungsmitteln sinnvoll.

Für die Analyse der Auswirkungen unterschiedlicher PPC-Protokolle im Rahmen dieser Untersuchung wurden etablierte Standardtests durchgeführt. Im Folgenden soll erläutert werden, warum sich in dieser Untersuchung für die gewählten Standardtests entschieden wurde und warum diese anderen Testmethoden vorgezogen wurden.

Für die Transmissionsmessung wurde sich für die Messung mittels UV-Vis-Spektralphotometer entschieden. Alternativ kann die Messung optischer Parameter mittels

„Contrast Ratio“-Messung erfolgen. Jedoch wurde festgestellt, dass die CR mit zunehmender Opazität weniger sensitiv ist und diese die Transmission über die Breite der untersuchten Materialien nicht ausreichend charakterisiert⁷⁴. Zudem ist die CR keine direkte Messung der Transmission und kann nicht für Materialien mit weniger als 50 % Transmissionswerten genutzt werden^{73,74}. Sie stellt somit keine lineare Messung der Transmission dar⁷⁴. Die Transmissionsmessung mittels UV-Vis-Spektralphotometer ist demnach die genaueste Messmethode, um die Lichttransmission zu bestimmen⁷⁴.

Für die Messung von Oberflächenrauheitsprofilen können Kontakttyp-Verfahren und „non-contact“-Verfahren angewandt werden. Bei der Kontakttyp-Rauigkeitsmessung besteht die Gefahr, dass der Taststift die Oberfläche der Prüfkörper während der Untersuchung beschädigt⁸⁸. Dies kann zu Messfehlern führen. Zudem ist die Messung durch die Dimension der Taststiftspitze und der Kraft, die beim Vermessen an der Spitze des Taststifts aufgebracht wird, stark beeinflussbar⁸⁸. Es kann zu einer Falschdarstellung des Rauheitsprofils kommen. Diese Nachteile werden durch Nutzung eines „non-contact“-Messgeräts wie dem Laser-Scanning-Mikroskop umgangen. Ein weiterer Vorteil des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops ist, dass durch die Zusammensetzung der einzelnen erzeugten Schichten eine dreidimensionale Aufnahme möglich ist⁹³. Es sind demnach Seitenansichten und seitliche Rauheitsprofilansichten möglich, ohne die Prüfkörper parallel zur z-Achse zerstören zu müssen⁸⁹.

Im Folgenden wird eine Einschränkung der Messung mit dem CLSM erläutert. Da der Messbereich der Oberflächenrauigkeit im Vergleich zur gesamten Oberfläche der Prüfkörper klein ist, kann mit einer Messung nicht das gesamte Oberflächenprofil einer Prüfkörperseite dargestellt werden. Es wurden für die Messungen von Rauheit und Rautiefe zufällige Bereiche ausgewählt und diese vermessen, um möglichst repräsentative Werte darzustellen. Jedoch kann die Wahl des Messbereichs das Ergebnis der Messung stark beeinflussen.

Additiv hergestellte Objekte setzen sich aus ihren einzelnen Druckschichten zusammen. Die in dieser Untersuchung verwendeten Prüfkörper wurden schichtweise und rechtwinklig zur Druckplattform hergestellt (Abb. 12). Es waren daher sowohl unter dem CLSM als auch dem REM die Herstellungsschichten erkennbar (Abb. 28 – 32, 36 – 38). Es ist davon auszugehen, dass die schichtweise Herstellung die Oberflächenrauigkeit 3-D-gedruckter Objekte beeinflusst. Damit die Messungen für jede Gruppe reproduzierbar sind, wurde der Messbereich zur Ermittlung der Oberflächenrauigkeit rechtwinklig zur Schichtungsrichtung der Druckschichten gewählt.

Die Ermittlung der Biegefestigkeitswerte erfolgte nach DIN EN ISO 6872:2015 mittels bekanntem biaxialen Biegeversuch³⁴. Bei einem Vergleich von Biegefestigkeitswerten sollte immer die verwendete Prüfmethode, sowie der Versuchsaufbau beachtet werden, da diese die Biegefestigkeitswerte beeinflussen^{94,95,98,101}. Eine Einhaltung der Norm erlaubt einen Vergleich innerhalb der gleichen Testmethode⁹⁴. Die Biegefestigkeit ist stark abhängig von Materialfehlern im Werkstoff⁹⁷. Im biaxialen Biegeversuch werden im Vergleich zur 3-Punkt- und 4-Punkt-Messung durchschnittlich die höchsten Messergebnisse für keramische Werkstoffe erreicht^{94,97}. Die unterschiedlichen Messergebnisse der drei Methoden lassen sich durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau sowie die Prüfkörpergeometrie erklären. Bei der 3-Punkt- und 4-Punkt-Messung wird ein deutlich größerer Bereich des Materials belastet⁹⁷. Die Wahrscheinlichkeit einen Fehler im Material in die Messung einzubeziehen, steigt somit. Darüber hinaus begünstigt die stäbchenförmige Geometrie der Prüfkörper die Einbeziehung von Kantendefekten^{94,97}. Runde Prüfkörper, welche bei der biaxialen Messung genutzt werden, werden nur im Zentrum des Prüfkörpers belastet⁹⁹. Unmittelbar unter dem Prüfstempel herrscht die maximale Belastung⁹⁹. Die kritischen Randbereiche, in denen häufig Kantendefekte zu vermerken sind, können bei der biaxialen Biegefestigkeitsprüfung vernachlässigt werden, da die Rissbildung in diesem Fall vom Mittelpunkt der Probe ausgeht⁹⁶. Zudem sind die Prüfkörper der biaxialen Biegefestigkeitsprüfung im Vergleich zu anderen Methoden kleiner⁹⁴. Dadurch haben sie ein günstigeres Volumen-Oberflächen-Verhältnis⁹⁴. Aus diesen Gründen kommt es bei der 3-Punkt- und 4-Punkt Biegefestigkeitstestung häufiger zu Kantenbrüchen⁹⁷. Der Einbezug der Kantenbrüche erhöht die Varianz der Messergebnisse⁹⁵. Ursprünglich wurden die 3-Punkt- und 4-Punkt Messungen für die Testung von Materialien im Ingenieurs- und Bauwesen entwickelt bei denen durchschnittlich größere Testgruppen untersucht werden und die Varianz der Messergebnisse weniger signifikant ist⁹⁵. Für die Testung spröder Dentalwerkstoffe, bei denen sich die Zahlen der Prüfobjekte nicht in industriellen Bereichen befinden, sind diese Varianzen durchaus signifikant⁹⁵. Eine korrekt durchgeführte biaxiale Biegefestigkeitsprüfung schließt das Kantenbruchrisiko aus und liefert damit im zahnmedizinischen Umfeld aussagekräftigere Messergebnisse⁹⁶⁻⁹⁸. In der klinischen Situation wird die keramische Krone am Zahn befestigt, was ihr zusätzliche mechanische Eigenschaften zukommen lässt und eine Einschränkung des biaxialen Biegeversuchs darstellt. Jedoch hat die scheibenförmige Geometrie der Prüfkörper bei der BFS ein realitätsgetreueres Oberflächen- zu Volumenverhältnis als die Prüfkörper der 3-Punkt- und 4-Punkt-Messungen. Somit simulieren Scheiben die mechanischen Verhaltensweisen der klinischen Restaurationen deutlich besser als stäbchenförmige Prüfkörper⁹⁹.

In der vorliegenden Untersuchung gab es eine Abweichung von der ISO-Norm 6872:2015³⁴: Vor der Belastung erfolgte keine Oberflächenpolitur. Dies könnte zwei Konsequenzen haben.

Durch den Verzicht des Polierens erhöhte sich die Oberflächenrauigkeit. Dies führte zu einer ungleichen Kraftübertragung des Prüfstifts zu der Prüfkörperoberfläche. Folglich wären die gemessenen Festigkeitswerte geringer als die eigentliche Biegefestigkeit des Materials. Zweitens wurden oberflächliche Defekte an den Scheiben, beispielsweise durch Herstellungsfehler, durch das fehlende Polieren nicht beseitigt. Dies könnte die Festigkeit des Materials ebenfalls verringert haben. In vorangegangenen Studien wurde eine signifikante Erhöhung der Biegefestigkeit nach Politur gedruckter Zirkondioxidkeramik festgestellt^{46,48}. Da die Auswirkungen der jeweiligen Reinigungsprotokolle durch die Politur aufgehoben worden wären, wurde sich in dieser Studie gegen das Polieren entschieden.

Zusätzlich wurden für jede PPC-Gruppe Weibull-Parameter berechnet. Die Weibull-Methode ist die gängigste Methode in der Zahnmedizin, um die Variabilität der mechanischen Eigenschaften von keramischen Materialien statistisch zu analysieren¹⁰¹. Diese Methode liefert Informationen über die Zuverlässigkeit des geprüften Materials.

Mehrere Einschränkungen der Studie müssen berücksichtigt werden. Es wurden nur scheibenförmige Objekte getestet, keine hohlen oder porösen Prüfkörper. Bei diesen Geometrien wird die Reinigung schwieriger und der Einsatz von Ultraschallbädern könnte relevanter werden. Es bleibt zu untersuchen, ob wiederholte kurze Ultraschallimpulse für solche Strukturen hilfreich oder schädlich sein könnten. Zu beachten gilt es zudem, dass die in dieser Studie untersuchte Probengröße eher klein war, was zu höheren Biegefestigkeitswerten führen kann⁴⁸.

Durch die Modifizierbarkeit mehrschrittiger Reinigungsprotokolle gibt es eine Vielzahl an individualisierten Verfahrensweisen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden fünf spezifische Reinigungsprotokolle analysiert. Es sei jedoch angemerkt, dass in der Literatur eine Diversität weiterer Reinigungsprotokolle existiert, welche in ihrem Aufbau vergleichbar sind und welche aufgrund ihrer Vielzahl nicht alle in dieser Untersuchung analysiert werden konnten. Beispielsweise reinigten KALBERER et al., MOSTAFAVI et al. und LAMBART et al. polymerbasierte Prüfkörper durch ein zweiteiliges Reinigungsprotokoll, indem sie nach 3 – 4 min US das Lösungsmittel austauschten und die Prüfkörper weitere 2 - 3 min im US reinigten^{11,37,53}. Der Austausch des Lösungsmittels könnte für eine gründlichere Reinigung sorgen.

Zudem wurden die Prüfkörper der Gruppen C und D (beide US) innerhalb ihrer Gruppe gleichzeitig gereinigt, um einen einheitlichen Zeitabstand zwischen Entnahme aus dem Drucker, Reinigung und Sinterbrand zu garantieren. Dadurch wurden die Prüfkörper nicht

einzelnen im US, sondern gleichzeitig gereinigt, was möglicherweise zu einem geringeren Reinigungseffekt führte.

Der Sinterbrand ist ein wichtiger Faktor im Arbeitsablauf des 3-D-Drucks von Zirkondioxid. Hier wurde nur ein Standardprogramm verwendet. Es wäre daher interessant, den Einfluss der Brennparameter in Kombination mit Reinigungsstrategien in weiteren Untersuchungen zu analysieren. Es könnte sein, dass ein längerer Brennprozess auch bei kritischen Reinigungsmethoden für eine höhere Materialqualität sorgt.

Da die Reinigungsprotokolle größtenteils analog durchgeführt werden, sind fähige Anwender besonders wichtig, um durch Menschen verursachte Fehler zu vermeiden. Der 3-D-Druck der Prüfkörper, sowie deren Reinigung, wurde in dieser Untersuchung nur von einem Anwender durchgeführt. Unterschiede zwischen den Anwendern wurden nicht untersucht, sollten aber in Folgeuntersuchungen berücksichtigt werden, da das PPC anfällig für anwenderverursachte Ausführungsfehler ist.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sind diskussionsbedürftig. Die Effekte der Reinigungsprotokolle unterscheiden sich signifikant. Gruppe A („Airbrushing“ und Lagerung im Wärmeschrank) zeigte eine effektive Reinigung der 3-D-gedruckten Zirkondioxidkeramik. Da die einwöchige Lagerung bei 40° C mit erhöhtem Arbeits- und Zeitaufwand verbunden ist, jedoch keinen zusätzlichen Nutzen brachte, kann in Zukunft auf sie verzichtet werden. Ein standardisierter sowie automatisierter Reinigungsprozess nach einheitlichem Protokoll kann die Produktionseffizienz und die Materialqualität erhöhen. Da das additive Verfahren vor allem in der Fehleranfälligkeit der Arbeitsabläufe, Effizienz des Herstellungsprozesses und Kosteneffektivität kritisiert wird, ist das Komprimieren und Optimieren von Arbeitsabläufen von großer Bedeutung. Statt Methode A können die deutlich zeitsparenderen Methoden der Gruppen B („Airbrushing“) und E (kurzer Ultraschallimpuls und anschließendes „Airbrushing“) empfohlen werden. Bei den Parametern Materialfestigkeit und Oberflächenrauigkeit wurden in den Gruppen B und E die günstigsten Ergebnisse erzielt. Dicke und Gewicht der Prüfkörper waren in Gruppe E am geringsten, während die Transmission die höchsten Werte aufwies. Fraglich ist daher, ob auf den kurzen Ultraschallimpuls verzichtet werden kann, da die Ergebnisse von B und E beide zufriedenstellend waren. Hierzu müssen weitere Studien durchgeführt werden, welche untersuchen, ob die Ultraschallaktivierung bei hohlen oder porösen Prüfkörpern Vorteile in der Reinigungsleistung bringt. Dennoch muss die

Ultraschallreinigung sorgfältig gewählt werden. Ein kurzer Impuls US allein, wie er in Gruppe C durchgeführt wurde, war unwirksam. Lange Ultraschallreinigung (Gruppe D) stellte sich als zu aggressiv heraus. Die Auswirkungen auf die einzelnen Parameter werden in den folgenden Abschnitten erörtert.

5.2.1 Geometrie

REVILLA-LEÓN et al. untersuchten die Passung 3-D-gedruckter Prämolaren-Kronen aus Zirkondioxid und stellten klinisch inakzeptable marginale und interne Kronendiskrepanzen fest^{33,110}. Auch KALBERER et al. beschrieben eine deutlich bessere Präzision der gefrästen Keramik im Vergleich zu 3-D-gedruckter Keramik⁵³. Im Gegensatz dazu kamen LERNER et al. zu dem Schluss, dass speziell die LCM-Technologie die Herstellung von präzisen Zirkondioxidkronen gewährleisten kann¹¹¹. Auch WANG et al. beschrieben die Maßgenauigkeit 3-D-gedruckter Objekte aus Keramik als gleichwertig zu den untersuchten gefrästen Objekten¹¹². KHANLAR et al. kamen im Rahmen ihrer Übersichtsarbeit zu dem Schluss, dass die mechanischen Parameter und die Präzision 3-D-gedruckter Keramik und konventioneller Keramik in in-vitro Studien vergleichbar waren⁶. Im Hinblick auf die Geometrie zeigte sich ein signifikanter Einfluss der PPC-Verfahren auf den Durchmesser, das Gewicht sowie die Dicke der Prüfkörper. Volumetrische Veränderungen wurden in der Literatur bereits für additiv hergestelltes Zirkondioxid beschrieben, wobei die Variation nicht auf unterschiedliche Nachbearbeitung, sondern auf die Porosität des Materials (0 %, 20 % und 40 %) zurückzuführen war¹¹³. Die beste Fertigungsgenauigkeit wurde mit dem 40%igen Material gefunden¹¹³. Jedoch kann in der vorliegenden Untersuchung davon ausgegangen werden, dass die signifikanten Unterschiede des Gewichts, der Dicke und des Durchmessers zwischen den PPC-Gruppen nicht hauptsächlich durch unterschiedliche Porosität, sondern viel mehr durch Auflagerungen unpolymersierter Harzmatrix nach der Reinigung (Gruppe C) und Verformung der Prüfkörper durch Delamination und Oberflächendefekte (Gruppe D) entstanden sind. Aufgrund dieser Auflagerungen der Oberfläche innerhalb der Gruppe C unterschied sich die Schichtdicke in dieser Gruppe am stärksten von den zuvor designten 1,2 mm. Die geometrischen Unterschiede sowie die Oberflächenrauigkeit können einen Einfluss auf andere geprüfte Parameter wie die Transmission haben, was eine Einschränkung der vorliegenden Untersuchung darstellt.

5.2.2 Lichttransmission

Es wurden signifikante Unterschiede der Transmissionswerte festgestellt, wobei alle Werte zwischen 24 - 25 % lagen und damit eine gute und teilweise vergleichbare Transmission im Vergleich zu anderen konventionell gefrästen Zirkondioxidmaterialien zeigten. In einer Untersuchung von PUTRA et al. zeigte die konventionelle Zirkondioxidkeramik eine Transmission von 6,5 – 23,4 %¹⁰³. JERMAN et al. untersuchten konventionelle 3Y-TZP, 4Y-TZP und 5Y-TZP-Keramik in Bezug auf ihre Lichttransmission¹¹⁴. Die 3Y-TZP-Keramik zeigte in diesem Versuch eine durchschnittliche Lichttransmission von 26,6 – 31,6 %. Die Zirkondioxidkeramik in einer Studie von KIM et al. erreichte Transmissionswerte von 28,09 – 34,48 %¹¹⁵. ZARONE et al. beschrieben eine Transmission von 25 % konventionell hergestellter tetragonaler Zirkondioxidkeramik¹¹⁶. Diese Ergebnisse sind teilweise mit den Transmissionswerten der untersuchten additiven Keramik vergleichbar. Zudem sind die vorliegenden Werte niedriger als die Transmissionswerte von Silikatkeramiken und können daher mit den Ergebnissen in der Literatur verglichen werden^{117,118}.

Bei Betrachtung dieser Ergebnisse muss beachtet werden, dass andere Materialparameter die Lichttransmission beeinflussen können. Vor allem die Oberflächenbeschaffenheit eines Materials kann in einem signifikanten Maße die Lichtbrechung und Transmission sowie andere optischen Eigenschaften des Materials bestimmen. Bei 3Y-TZP-Keramik sorgt ein raues Oberflächenprofil für eine verminderte Transmission und erhöhte Opazität^{68,119}. Weiterhin kann eine Beeinflussung der Transmission durch Nachbearbeitungsprozesse beeinflusst werden, auf die sich in dieser Untersuchung nicht fokussiert wurde, welche aber trotzdem betrachtungsrelevant sind und in weiteren Studien untersucht werden sollten. Durch die Optimierung der Sinterzeit und der Sintertemperatur kann die Transmission von Zirkondioxidkeramik erhöht werden, da es zu einer nahezu vollkommenden Verdichtung des Materials kommt, sich die Korngröße vergrößert und Poren eliminiert werden^{115,120,121}.

5.2.3 Oberflächenbeschaffenheit

Für die intraorale Anwendung zahnmedizinischer Restaurationen spielen die Rauheitsparameter eine große Rolle, da sie mit der Plaqueakkumulation korrelieren^{77,79}. In mehreren Studien wurde herausgefunden, dass Rauheitswerte intraoral unter 0,2 µm liegen sollten, um dieser Akkumulation entgegenzuwirken^{78,79}. In der vorliegenden Untersuchung lagen alle Rauheitsparameter über diesem geforderten Wert, was jedoch auf die fehlende Politur der Prüfkörper zurückgeführt werden kann. Vergleiche sind daher nicht aussagekräftig.

Aufgrund der schichtweisen Herstellung 3-D-gedruckter Objekte entsteht an Flächen mit Schichtgrenzen ein Stufeneffekt, daher ist eine anschließende Politur unumgänglich ⁴¹. Eine an das PPC anschließende Oberflächenpolitur zeigte in einer Studie von LU et al. eine mögliche Reduktion der Oberflächenrauigkeit 3-D-gedruckter Keramik bis unter den Schwellenwert von 0,2 µm ⁴⁸. Die Parameter der vorliegenden Untersuchung sollten zeigen, welche Reinigungsgruppe nach den verschiedenen PPC-Verfahren im Anschluss an den Sinterprozess die glatteste Oberfläche aufwies. In Gruppe E, gefolgt von A und B, wurden die geringsten Oberflächenrauigkeiten festgestellt. Die Prüfkörper mit den glattesten Oberflächen zeigten die geringsten Rückstände des Harzes und gleichzeitig die besten Analysewerte der untersuchten Parameter. Zusätzlich wurde die Rauheit an drei exemplarischen Grünkörpern (R_a : 0,339 - 1,394) gemessen und unterschied sich kaum von der Rauheit der gesinterten Prüfkörper. Daher wurde sie nicht in die endgültige Analyse einbezogen.

Vor allem auf den Prüfkörpern der PPC-Gruppe C konnten Reste des unpolymerisierten Harzes festgestellt werden. Diese fielen sowohl während der makroskopischen als auch während der mikroskopischen Untersuchung auf. Die Prüfkörper der Gruppen A, B, D und E zeigten eine matte Oberfläche im Vergleich zu den stark reflektierenden Oberflächen der Prüfkörper der Gruppe C (Abb. 28 – 31). Die schimmernde Oberfläche der Prüfkörper aus Gruppe C ist auf die langkettigen Alkohole im Reinigungsmittel sowie auf die verbleibende obere Monomerschicht aufgrund einer unzureichenden Reinigung zurückzuführen ⁹. Aufgrund der vermehrten Auflagerung von zusätzlichem Material nahm die Rauigkeit zu. Gruppe C zeigte folglich die höchste Oberflächenrauigkeit.

Zudem wurden Untersuchungen der Oberfläche der Prüfkörper mittels REM-Aufnahmen in 500-facher und 200-facher Vergrößerung durchgeführt (Abb. 36 - 38). Die REM-Aufnahmen der Prüfkörper aus Gruppe E im gesinterten und Grünkörper-Zustand zeigten die glattesten und homogensten Oberflächen. Durch das PPC-Protokoll E wurde das unpolymerisierte Harz effektiv entfernt, sodass die einzelnen Druckschichten in den REM-Aufnahmen erkennbar wurden. Die Druckschichten waren auf den REM-Aufnahmen der Gruppen A, B und D (gesintert und Grünkörperzustand) weniger ausgeprägt erkennbar. Die Druckschichten der Prüfkörper der Gruppe C waren unter dem REM sowohl im gesinterten als auch im Grünkörper-Zustand schwer bis gar nicht erkennbar, was auf eine nicht ausreichende Reinigung zurückzuführen ist.

Mikroskopische Aufnahmen der Prüfkörper in Gruppe C sowie Gruppe D zeigten im gesinterten Zustand marginale Kantenrisse (Abb. 30 - 32). Es wurden Sätze von Grünkörpern nach der Reinigung untersucht. Die Untersuchung der Grünkörper sollte helfen, die Ursache

der Rissbildung in den Gruppen C und D zu klären. Es fiel auf, dass innerhalb der Grünkörper-Gruppen keine Risse auftraten. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Risse in den Gruppen C und D während oder nach dem Brennvorgang entstanden sind.

Unpolymerisiertes Harz kann während der Erhitzung und Aushärtung im Sinterofen Stress auf das keramische Material ausüben¹⁷. Diese Rückstände waren in Gruppe C als schimmernde Pfützen sichtbar, an deren Übergängen mittels Profilometrie erhebliche Höhenunterschiede gemessen wurden. Die Rissbildung in Gruppe C ist auf Oberflächenspannungen während des Entbinderungs- und Sinterprozesses aufgrund von Harzrückständen zurückzuführen.

Des Weiteren wies Gruppe E sowohl vor als auch nach dem Sintern keine Risse auf. Die Rissbildung in der Gruppe C kann demnach nicht auf die kurze Ultraschallaktivierung zurückgeführt werden, sondern ist eher eine Folge der übermäßigen Oberflächenspannung aufgrund der nicht ordnungsgemäß entfernten Rückstände (US kurz, Gruppe C)^{17,47}. Durch den Einsatz des „Airbrushings“ im Anschluss an das kurze US kam es in Gruppe E zu einer gründlichen Reinigung und keiner Rissbildung.

Je länger 3-D-gedruckte Objekte Kontakt mit der Reinigungslösung haben, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese in den Prüfkörper diffundiert⁴⁷. Dort greift das Lösungsmittel in die Polymerverkettung ein und reagiert mit der organischen Matrix^{10,47}. Es kommt zu einer Anlösung der Polymerverkettung und Schwellung, welche internen Stress auf das gesamte Material ausübt⁴⁷. Während des Entbinderungs- und Sinterprozesses entstehen Risse im Material. Da die Übersichtsaufnahmen der Prüfkörper aus Gruppe D matte Oberflächen und weniger starke Rückstände von unausgehärtetem Material zeigten, ist davon auszugehen, dass die Ultraschallreinigung von 300 Sekunden zu lang und zu aggressiv für das untersuchte Material war. Es kam weniger durch die Auflagerung von überschüssigem Material und mehr durch Diffusion des Reinigungsmaterials, Delaminierung und Oberflächenschädigung zu der beobachteten Rissbildung.

5.2.4 Biaxiale Biegefestigkeit

Die günstigsten BFS-Werte wurden in den Gruppen A, B und E festgestellt. Im Vergleich dazu waren die BFS-Werte der PPC-Gruppen C und D deutlich niedriger. LU et al. stellten fest, dass die Oberflächenpolitur die Ermüdungsfestigkeit 3-D-gedruckter 3Y-TZP-Keramik signifikant erhöhte⁴¹. Verfrühtes Materialversagen kann durch die ungleichmäßige Kraftübertragung während der mechanischen Prüfung durch eine unebene Oberfläche entstehen. Zudem spielt

auf das Material ausgeübter Stress während des Sinterprozesses durch eine unzureichende Reinigung eine wichtige Rolle ¹⁷. Dies erläutert die niedrigen Festigkeitswerte der Gruppe C. Die längerfristige Ultraschallaktivierung in Gruppe D war zu aggressiv und führte zu einer Schädigung der Objekte, die sich in einer geringeren BFS sowie einem signifikanten Anstieg der Rauheitsparameter im Vergleich zu dem „Airbrushing“- und kombiniertem Verfahren zeigte.

ZENTHÖFER et al. beschrieb, dass die Bruchstücke 3-D-gedruckter Keramik durch biaxiale Biegebelastung in keilförmige Bruchstücke mit einer in die Mitte des Prüfkörpers zeigenden Spitze zerbrachen ⁵⁵. Dies traf bei den untersuchten Prüfkörpern in der vorliegenden Studie teilweise zu (Abb. 35). Vor allem Prüfkörper, die eine geringere Biegefestigkeit aufwiesen, zeigten abgerundete Bruchkanten. Kongruent mit der Literatur ⁵⁵ konnte in der vorliegenden Studie beobachtet werden, dass eine höhere Biegefestigkeit mit einer höheren Anzahl von Bruchteilen einherging.

In mehreren Studien waren die biaxialen Biegefestigkeitswerte additiv hergestellter Keramiken mit denen konventionell hergestellter Keramiken vergleichbar ^{55,84,122,123}. Beispielsweise lag die BFS additiv hergestellter 3Y-TZP-Keramik in einer Studie von 2022 je nach Prüfgruppe bei 1462 MPa, 1369 MPa und 1197 MPa ⁵⁵. In einer Studie von OSMAN et al. wurden Implantate aus Zirkondioxidkeramik gedruckt, welche eine Biegefestigkeit von bis zu 943 MPa aufwiesen ⁸⁴. Die in den Gruppen B und E ermittelten Biegefestigkeitswerte waren ohne Oberflächenpolitur mit den Biegefestigkeitswerten subtraktiv hergestellter 3Y-TZP-Zirkondioxidkeramik von 900 – 1200 MPa vergleichbar ^{23,25,31,32,114,124-126}.

Zusätzlich zur Reinigung kann eine Optimierung der Zusammensetzung der verwendeten Harzmatrix sowie der Abläufe vor und während der Entfernung des Bindemittels und des Sinterns zu einer Erhöhung der Biegefestigkeitswerte 3-D-gedruckter Keramiken beitragen ²⁴. In der vorliegenden Studie wurden die Prüfkörper vertikal zur Druckplattform gedruckt. Die Druckschichten befanden sich demnach während der BFS-Testung parallel zur Krafrichtung des Prüfstempels. ABUALSAUD et al. stellten fest, dass die Druckrichtung die BFS signifikant beeinflusst ⁵¹. Im Vergleich zu horizontal- und angewinkelt-gedruckter, sowie gefräster Zirkondioxidkeramik zeigte die vertikal-gedruckte Keramik die niedrigsten BFS-Werte. Dies lässt die Vermutung zu, dass die in dieser Studie erreichten BFS-Werte durch eine horizontale oder angewinkelte Druckrichtung verbessert werden könnten.

Jedoch gaben einige Quellen an, dass die Biegefestigkeit 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramiken im Vergleich zu gefrästen Keramiken signifikant niedriger ist. Die

biaxialen und 3-Punkt-Biegefestigkeitswerte lagen in diesen Fällen zwischen 206 - 845 MPa^{80,127-132}. Die Prüfkörper der PPC-Gruppen C und D zeigten aufgrund des unzureichenden PPC die niedrigsten Biegefestigkeitswerte von 308 und 316 MPa. Aufgrund der unterschiedlichen Werte und breiten Wertespanne in der Literatur sind die vorliegenden Ergebnisse der Gruppen C und D nur eingeschränkt mit der betreffenden Literatur vergleichbar^{80,127-132}. Da das additive Herstellungsverfahren ein aufwendiger und mehrschrittiger Prozess ist und die Durchführung der einzelnen Arbeitsschritte Auswirkung auf die Materialeigenschaften nimmt, können die in der Literatur beschriebenen Festigkeitsunterschiede additiv hergestellter Zirkondioxidkeramik durchaus durch Unterschiede in der Herstellung und der Nachbearbeitung sowie dem PPC entstanden sein.

Jedoch erreichte die 3-D-gedruckte Keramik abhängig von der PPC-Methode in der vorliegenden Studie Biegefestigkeitswerte von über 1100 MPa. Damit liegen ihre Biegefestigkeitswerte nach suffizienter Reinigung über 800 MPa, dem Mindestwert für die klinische Anwendung monolithischer Keramik für festsitzenden Zahnersatz mit einem Gerüst von vier oder mehr Gliedern^{34,123}. Demnach ist die mittlere Materialfestigkeit von ordnungsgemäß gereinigtem und sorgfältig gebranntem 3-D-gedrucktem Zirkondioxid mit gefräster Zirkondioxidkeramik vergleichbar, was auf sein hohes Potenzial für den klinischen Einsatz hinweist⁵⁵.

5.2.5 Weibull-Modul und charakteristische Festigkeit

Ein hoher Weibull-Modul lässt sich auf kleinere und weniger Defekte sowie eine größere strukturelle Verlässlichkeit zurückführen³¹. Dies bedeutet der Werkstoff, in diesem Falle die Keramik, ist eher homogen. Ein kleiner Weibull-Modul bedeutet eine inhomogene Verteilung der Defekte im Material und eine einhergehende verminderte Verlässlichkeit³¹. Die meisten keramischen Werkstoffe haben einen Weibull-Modul von 5 - 15^{31,32,114}. PITTAYACHAWAN et al. beschrieben einen Weibull-Modul von 9,3 – 12,9 konventionell hergestellter Zirkondioxidkeramik³¹. Die Weibull-Modul-Werte der Gruppen C und D sind deutlich niedriger und liegen bei 1,88 und 2,08. Dies deutet auf die verminderte Verlässlichkeit der Prüfkörper aufgrund reinigungsbedingter Defekte hin.

In den Gruppen A, B und E wurden die höchsten Weibullparameter und damit die höchste Zuverlässigkeit festgestellt. Diese sind höher als bisher dokumentierte Weibull-Moduln additiver Keramiken und liegen innerhalb der Spannbreite von 5 – 15, wie auch die konventionelle Zirkondioxidkeramik^{31,32,114,133}.

Trotzdem findet man in der Literatur Untersuchungen, die die Unterlegenheit 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramiken im Vergleich zu gefrästen Restaurationen bestätigen ¹²³. Dies könnte auf interne Hohlräume und Poren im 3-D-gedruckten Material sowie eine unzureichende Bearbeitung während des Herstellungsprozesses zurückzuführen sein ¹⁰⁹. Das Auftreten dieser Problematiken könnte in Zukunft durch die Verbesserung der Herstellungs- und Bearbeitungsprozesse von 3-D-gedrucktem Zirkondioxid vermieden werden.

5.3 Empfehlung und Schlussfolgerung

Wie zuvor in der Einleitung und Zielsetzung dieser Studie vermutet hatten unterschiedliche Reinigungsstrategien im Rahmen des PPC einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften Geometrie, Lichttransmission, Oberflächenrauigkeit, sowie biaxiale Biegefestigkeit 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik. Die vorliegende Untersuchung unterstreicht die Relevanz des Nachbearbeitungsprotokolls 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik, um optimale Materialparameter zu erhalten. Zudem trägt sie dazu bei die zurzeit noch komplizierten und aufwendigen Herstellungsprozesse in Bezug auf das PPC effizienter zu gestalten. Die PPC-Methoden B und E erzeugten die erfolgreichsten und günstigsten Ergebnisse. Sie sind demnach am effektivsten und zu favorisieren. Noch nicht abschließend geklärt ist, ob kürzere Ultraschallimpulse in Kombination mit der „Airbrushing“-Reinigung besonders für hohle und poröse Objekte vorteilhaft sein können.

Im Rahmen der vorliegenden In-vitro-Untersuchung konnten daher in Bezug auf die Fragestellungen die folgenden Schlussfolgerungen ermittelt werden:

1. Die PPC-Verfahren B und E waren im Hinblick auf die getesteten Parameter am erfolgreichsten und können daher für die Reinigung 3-D-gedruckter Zirkondioxidkeramik empfohlen werden.
2. Eine kurze Ultraschallaktivierung ist ineffektiv, führte insgesamt zu den schlechtesten Ergebnissen und muss durch zusätzliche Reinigung begleitet werden.
3. Längere Ultraschallimpulse sind zu aggressiv und daher schädlich für die Objektstruktur.

6 Literaturverzeichnis

1. Berman B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus Horiz* 2012; **55**(2): 155-62.
2. Weller C, Kleer R, Piller FT. Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *Int J Prod Econ* 2015; **164**: 43-56.
3. Schweiger J, Edelhoff D, Güth JF. 3D Printing in Digital Prosthetic Dentistry: An Overview of Recent Developments in Additive Manufacturing. *J Clin Med* 2021; **10**(9).
4. Kihara H, Sugawara S, Yokota J, et al. Applications of three-dimensional printers in prosthetic dentistry. *J Oral Sci* 2021; **63**(3): 212-6.
5. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Bus Horiz* 2017; **60**(5): 677-88.
6. Khanlar LN, Salazar Rios A, Tahmaseb A, Zandinejad A. Additive Manufacturing of Zirconia Ceramic and Its Application in Clinical Dentistry: A Review. *Dent J (Basel)* 2021; **9**(9): 104.
7. Zucuni CP, Guilardi LF, Rippe MP, Pereira GKR, Valandro LF. Fatigue strength of yttria-stabilized zirconia polycrystals: Effects of grinding, polishing, glazing, and heat treatment. *J Mech Behav Biomed Mater* 2017; **75**: 512-20.
8. Wertz M, Fuchs F, Hoelzig H, et al. The Influence of Surface Preparation, Chewing Simulation, and Thermal Cycling on the Phase Composition of Dental Zirconia. *Materials (Basel)* 2021; **14**(9): 2133.
9. Mayer J, Reymus M, Mayinger F, Edelhoff D, Hickel R, Stawarczyk B. Temporary 3D printed fixed dental prosthesis materials: Impact of post printing cleaning methods on degree of conversion as well as surface and mechanical properties. *Int J Prosthodont* 2021; **34**(6): 784–95.
10. Mayer J, Stawarczyk B, Vogt K, Hickel R, Edelhoff D, Reymus M. Influence of cleaning methods after 3D printing on two-body wear and fracture load of resin-based temporary crown and bridge material. *Clin Oral Investig* 2021; **25**(10): 5987-96.

11. Lambart A-L, Xepapadeas AB, Koos B, Li P, Spintzyk S. Rinsing postprocessing procedure of a 3D-printed orthodontic appliance material: Impact of alternative post-rinsing solutions on the roughness, flexural strength and cytotoxicity. *Dent Mater* 2022; **38**(8): 1344-53.
12. Piedra-Cascón W, Krishnamurthy VR, Att W, Revilla-León M. 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review. *J Dent* 2021; **109**: 103630.
13. Hwangbo NK, Nam NE, Choi JH, Kim JE. Effects of the Washing Time and Washing Solution on the Biocompatibility and Mechanical Properties of 3D Printed Dental Resin Materials. *Polymers (Basel)* 2021; **13**(24): 4410.
14. Alshamrani AA, Raju R, Ellakwa A. Effect of Printing Layer Thickness and Postprinting Conditions on the Flexural Strength and Hardness of a 3D-Printed Resin. *BioMed Res Int* 2022; **2022**(2): 1-9.
15. Lee BI, You SG, You SM, Kang SY, Kim JH. Effect of rinsing time on the accuracy of interim crowns fabricated by digital light processing: An in vitro study. *J Adv Prosthodont* 2021; **13**(1): 24-35.
16. Deckers J, Vleugels J, Kruth J-P. Additive Manufacturing of Ceramics: A Review. *J Ceram Sci Technol* 2014; **5**(4): 245-60.
17. Bae CJ, Halloran JW. Influence of Residual Monomer on Cracking in Ceramics Fabricated by Stereolithography. *Int J Appl Ceram Technol* 2010; **8**(6): 1289-95.
18. Saridag S, Tak O, Alniacik G. Basic properties and types of zirconia: An overview. *World J Stomatol* 2013; **2**(3): 40-7.
19. Kohorst P, Stiesch-Scholz M. Zirkoniumdioxid-Eine Keramik auf dem Weg zum Goldstandard. *dentalfresh* 2007; **3**(3): 26-9.
20. Skwara S, Schmidt M, Küpper C, Gehse R. Zirkoniumdioxid als Basis für moderne CAD/CAM-gefertigte Keramikrestorationen. *ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt* 2015; **124**(3): 76-83.

21. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater* 2007; **24**(3): 289-98.
22. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2007; **24**(3): 299-307.
23. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999; **20**(1): 1-25.
24. Branco AC, Colaço R, Figueiredo-Pina CG, Serro AP. Recent Advances on 3D-Printed Zirconia-Based Dental Materials: A Review. *Materials (Basel)* 2023; **16**(5): 1860.
25. Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Jpn Dent Sci Rev* 2008; **44**(1): 3-21.
26. Ichikawa Y, Akagawa Y, Nikai H, Tsuru H. Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. *J Prosthet Dent* 1992; **68**(2): 322-6.
27. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, et al. In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials* 1999; **20**(4): 371-6.
28. Kim D-J, Lee M-H, Lee DY, Han J-S. Mechanical properties, phase stability, and biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composite abutments for dental implant. *J Biomed Mater Res* 2000; **53**(4): 438-43.
29. Uo M, Sjögren G, Sundh A, Watari F, Bergman M, Lerner U. Cytotoxicity and bonding property of dental ceramics. *Dent Mater* 2003; **19**(6): 487-92.
30. Dewan H. Clinical Effectiveness of 3D-Milled and 3D-Printed Zirconia Prosthesis-A Systematic Review and Meta-Analysis. *Biomimetics* 2023; **8**(5): 394.
31. Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava™ Y-TZP dental ceramic. *Dent Mater* 2007; **23**(8): 1018-29.
32. Alves MFRP, de Campos LQB, Simba BG, da Silva CRM, Strecker K, dos Santos C. Microstructural Characteristics of 3Y-TZP Ceramics and Their Effects on the Flexural Strength. *Ceramics* 2022; **5**(4): 798-813.

33. Revilla-León M, Meyer MJ, Zandinejad A, Özcan M. Additive manufacturing technologies for processing zirconia in dental applications. *Int J Comput Dent* 2020; **23**(1): 27-37.
34. Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe (ISO 6872:2015 + Amd.1:2018); Deutsche Fassung EN ISO 6872:2015 + A1:2018.
35. Dizon JRC, Gache CCL, Cascolan HMS, Cancino LT, Advincula RC. Post-Processing of 3D-Printed Polymers. *Technologies* 2021; **9**(3): 61.
36. Keane G, Healy A, Devine D. Chapter 9 - Post-processing methods for 3D printed biopolymers. In: Mehrpouya M, Vahabi H, eds. *Additive Manufacturing of Biopolymers: Handbook of Materials, Techniques, and Applications*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier; 2023: 229-64.
37. Mostafavi D, Methani MM, Piedra-Cascón W, Zandinejad A, Revilla-León M. Influence of the Rinsing Postprocessing Procedures on the Manufacturing Accuracy of Vat-Polymerized Dental Model Material. *J Prosthodont* 2021; **30**(7): 610-6.
38. Schweiger J. Fertigungstechnologien für den 3-D-Druck in der Zahnheilkunde. *ZM Zahnärztliche Mitteilungen* 2024; **2024**(09): 43 - 52.
39. Park GS, Kim SK, Heo SJ, Koak JY, Seo DG. Effects of Printing Parameters on the Fit of Implant-Supported 3D Printing Resin Prosthetics. *Materials (Basel)* 2019; **12**(16): 2533.
40. Tamburrino F, Barone S, Paoli A, Razionale AV. Post-processing treatments to enhance additively manufactured polymeric parts: a review. *Virtual Phys Prototyp* 2021; **16**(2): 221-54.
41. Lu Y, Wang L, Dal Piva AMO, et al. Effect of printing layer orientation and polishing on the fatigue strength of 3D-printed dental zirconia. *Dent Mater* 2023; **40**(2): 190-7.
42. Methani MM, Revilla-León M, Zandinejad A. The potential of additive manufacturing technologies and their processing parameters for the fabrication of all-ceramic crowns: A review. *J Esthet Restor Dent* 2019; **32**(2): 182-92.
43. Zhang J, Hu Q, Wang S, Tao J, Gou M. Digital Light Processing Based Three-dimensional Printing for Medical Applications. *Int J Bioprint* 2020; **6**(1): 242.

44. Mitteramskogler G, Gmeiner R, Felzmann R, et al. Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics. *Addit Manuf* 2014; **1-4**: 110-8.
45. Dawood A, Marti Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A. 3D printing in dentistry. *Br Dent J* 2015; **219**(11): 521-9.
46. Stampfl J, Schwentenwein M, Homa J, Prinz FB. Lithography-based additive manufacturing of ceramics: Materials, applications and perspectives. *MRS Communications* 2023; **13**(5): 786-94.
47. Schwarzer E, Götz M, Markova D, Stafford D, Scheithauer U, Moritz T. Lithography-based ceramic manufacturing (LCM) – Viscosity and cleaning as two quality influencing steps in the process chain of printing green parts. *J Eur Ceram Soc* 2017; **37**(16): 5329-38.
48. Lu Y, Wang L, Dal Piva AMO, et al. Influence of surface finishing and printing layer orientation on surface roughness and flexural strength of stereolithography-manufactured dental zirconia. *J Mech Behav Biomed Mater* 2023; **143**: 105944.
49. Alharbi N, Osman RB, Wismeijer D. Factors Influencing the Dimensional Accuracy of 3D-Printed Full-Coverage Dental Restorations Using Stereolithography Technology. *Int J Prosthodont* 2016; **29**(5): 503-10.
50. Sun J, Binner J, Bai J. 3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process. *J Eur Ceram Soc* 2020; **40**(15): 5837-44.
51. Abualsaud R, Abussaud M, Assudmi Y, et al. Physiomechanical and Surface Characteristics of 3D-Printed Zirconia: An In Vitro Study. *Materials (Basel)* 2022; **15**(19).
52. Verhaagen B, Zanderink T, Fernandez Rivas D. Ultrasonic cleaning of 3D printed objects and Cleaning Challenge Devices. *Applied Acoustics* 2016; **103**: 172-81.
53. Kalberer N, Mehl A, Schimmel M, Müller F, Srinivasan M. CAD-CAM milled versus rapidly prototyped (3D-printed) complete dentures: An in vitro evaluation of trueness. *J Prosthet Dent* 2019; **121**(4): 637-43.
54. Karakurt I, Lin L. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing. *Curr Opin Chem Eng* 2020; **28**: 134-43.

55. Zenthöfer A, Schwindling FS, Schmitt C, et al. Strength and reliability of zirconia fabricated by additive manufacturing technology. *Dent Mater* 2022; **38**(10): 1565-74.
56. Pfaffinger M, Mitteramskogler G, Gmeiner R, Stampfl J. Thermal Debinding of Ceramic-Filled Photopolymers. *Mater Sci Forum* 2015; **825-826**: 75-81.
57. Hofer AK, Rabitsch J, Jutrzenka-Trzebiatowska D, et al. Effect of binder system on the thermophysical properties of 3D-printed zirconia ceramics. *Int J Appl Ceram Technol* 2022; **19**(1): 174-80.
58. Al-Haj Husain N, Özcan M, Dydyk N, Joda T. Conventional, Speed Sintering and High-Speed Sintering of Zirconia: A Systematic Review of the Current Status of Applications in Dentistry with a Focus on Precision, Mechanical and Optical Parameters. *J Clin Med* 2022; **11**(16): 4892.
59. Jansen JU, Lümke mann N, Letz I, Pfefferle R, Sener B, Stawarczyk B. Impact of high-speed sintering on translucency, phase content, grain sizes, and flexural strength of 3Y-TZP and 4Y-TZP zirconia materials. *J Prosthet Dent* 2019; **122**(4): 396-403.
60. Della Bona A, Cantelli V, Britto VT, Collares K, Stansbury JW. 3D printing restorative materials using a stereolithographic technique: a systematic review. *Dent Mater* 2021; **37**(2): 336-50.
61. Gatto ML, Groppo R, Furlani M, Giuliani A, Mangano C, Mangano F. Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) versus Milled Zirconia Blocks under uniaxial compressive loading: An in vitro comparative study. *J Dent* 2022; **116**: 103886.
62. Quinn GD, Ives LK, Jahanmir S. On the nature of machining cracks in ground ceramics: Part I: SRBSN strengths and fractographic analysis. *Mach Sci Technol* 2005; **9**: 169-210.
63. Teegen I-S, Schadte P, Wille S, Adelung R, Siebert L, Kern M. Comparison of properties and cost efficiency of zirconia processed by DIW printing, casting and CAD/CAM-milling. *Dent Mater* 2023; **39**(7): 669-76.
64. Petrovic V, Vicente Haro J, Jordá O, Delgado J, Ramón Blasco J, Portolés L. Additive layered manufacturing: sectors of industrial application shown through case studies. *Int J Prod Res* 2011; **49**(4): 1061-79.

65. Shahmiri R, Standard OC, Hart JN, Sorrell CC. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. *J Prosthet Dent* 2018; **119**(1): 36-46.
66. Khalid K, Ishak R, Chowdhury ZZ. Chapter 15 - UV-Vis spectroscopy in non-destructive testing. In: Otsuki A, Jose S, Mohan M, Thomas S, eds. *Non-Destructive Material Characterization Methods*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier; 2023: 391-416.
67. Owen T. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. 1 ed. Palo Alto, CA: Hewlett-Packard; 1996: 10-14, 38-51.
68. Pekkan G, Pekkan K, Bayindir BÇ, Özcan M, Karasu B. Factors affecting the translucency of monolithic zirconia ceramics: A review from materials science perspective. *Dent Mater* 2020; **39**(1): 1-8.
69. Xiong F, Chao Y, Zhu Z. Translucency of newly extracted maxillary central incisors at nine locations. *J Prosthet Dent* 2008; **100**(1): 11-7.
70. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA. Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. *J Prosthet Dent* 2004; **91**(5): 441-6.
71. Pecho OE, Benetti P, Ruiz-López J, Furini GP, Tejada-Casado M, Pérez MM. Optical properties of dental zirconia, bovine dentin, and enamel-dentin structures. *J Esthet Restor Dent* 2023; **36**(3): 511-9.
72. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent* 1996; **75**(1): 18-32.
73. Johnston WM. Review of translucency determinations and applications to dental materials. *J Esthet Restor Dent* 2014; **26**(4): 217-23.
74. Spink LS, Rungruananut P, Megremis S, Kelly JR. Comparison of an absolute and surrogate measure of relative translucency in dental ceramics. *Dent Mater* 2013; **29**(6): 702-7.
75. Walia T, Brigi C, KhirAllah ARM. Comparative evaluation of surface roughness of posterior primary zirconia crowns. *Eur Arch Paediatr Dent* 2019; **20**: 33-40.

76. Rashid H. The effect of surface roughness on ceramics used in dentistry: A review of literature. *Eur J Dent* 2014; **08**(04): 571-9.
77. Quirynen M, Bollen CML. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. *J Clin Periodontol* 1995; **22**(1): 1-14.
78. Bollen CML, Lambrechts P, Quirynen M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: A review of the literature. *Dent Mater* 1997; **13**(4): 258-69.
79. Song F, Koo H, Ren D. Effects of Material Properties on Bacterial Adhesion and Biofilm Formation. *J Dent Res* 2015; **94**(8): 1027-34.
80. Xiang D, Xu Y, Bai W, Lin H. Dental zirconia fabricated by stereolithography: Accuracy, translucency and mechanical properties in different build orientations. *Ceram Int* 2021; **47**: 28837-47.
81. Flury S, Peutzfeldt A, Lussi A. Influence of Surface Roughness on Mechanical Properties of Two Computer-aided Design/Computer-aided Manufacturing (CAD/CAM) Ceramic Materials. *Oper Dent* 2012; **37**(6): 617-24.
82. Whitehead SA, Shearer AC, Watts DC, Wilson NHF. Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic. *J Oral Rehabil* 1995; **22**(6): 421-7.
83. Subaşı MG, Inan Ö. Evaluation of the topographical surface changes and roughness of zirconia after different surface treatments. *Lasers Med Sci* 2012; **27**(4): 735-42.
84. Osman RB, van der Veen AJ, Huiberts D, Wismeijer D, Alharbi N. 3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs. *J Mech Behav Biomed Mater* 2017; **75**: 521-8.
85. Triana FJ. Surface Roughness of Zirconia Produced by Additive and Subtractive Manufacturing [Masters Thesis]. UMB Digital Archive: University of Maryland, Baltimore; 2021; <http://hdl.handle.net/10713/15786>.

86. Kim S-H, Oh N-S, Pang N-S, Jung B-Y. The effect of surface treatment and low-temperature degradation on flexural strength of additive manufactured zirconia. *J Mech Behav Biomed Mater* 2023; **148**: 106167.
87. Yoo L-G, Pang N-S, Kim S-H, Jung B-Y. Mechanical properties of additively manufactured zirconia with alumina air abrasion surface treatment. *Sci Rep* 2023; **13**(1): 9153.
88. Poon CY, Bhushan B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler. *Wear* 1995; **190**(1): 76-88.
89. Gabriel M. Anwendung der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie zur Charakterisierung der Struktur von Zähnen und von oberflächenmodifiziertem Titan für Knochenimplantate [Dissertation]. Universitätsbibliothek Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2000; <http://doi.org/10.25358/openscience-1132>.
90. Bezák T, Kusý M, Eliáš M, Kopček M. Surface roughness determination using laser scanning confocal microscope Zeiss LSM 700. METAL 2013 - 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings; 2013; Brünn, Tschechische Republik; 2013. p. 1-6.
91. Buajareern J, Kang C-S, Kim JW. Characteristics of laser scanning confocal microscopes for surface texture measurements. *Surf Topogr: Metrol Prop* 2014; **2**(1): 014003.
92. Kino GS, Corle TR. Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems. 1 ed. Cambridge, MA: Academic Press; 1996: 68-9.
93. Chen J-T, Chen R-M, Lin Y-L, et al. Confocal laser scanning microscopy: 1. an overview of principle and practice in biomedical research. *Acta Anaesthesiol Sin* 2004; **42**(1): 33-40.
94. Jakic J, Liebermann A, Kelch M, Stawarczyk B. Vergleich von Messmethoden zur Prüfung der Festigkeit bei keramischen Werkstoffen. *Quintessenz Zahntech* 2019; **45**(12): 1476-81.
95. Ban S, Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. *J Dent Res* 1990; **69**(12): 1791-9.

96. Anusavice KJ, Kakar K, Ferree N. Which mechanical and physical testing methods are relevant for predicting the clinical performance of ceramic-based dental prostheses? *Clin Oral Implants Res* 2007; **18 Suppl 3**: 218-31.
97. Xu Y, Han J, Lin H, An L. Comparative study of flexural strength test methods on CAD/CAM Y-TZP dental ceramics. *Regen Biomater* 2015; **2**(4): 239-44.
98. Jin J, Takahashi H, Iwasaki N. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J* 2004; **23**(4): 490-6.
99. Abu-Hassan MI, Abu-Hammad OA, Harrison A. Strains and tensile stress distribution in loaded disc-shaped ceramic specimens. An FEA study. *J Oral Rehabil* 1998; **25**(7): 490-5.
100. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater* 2010; **26**(2): 135-47.
101. Zeng K, Odén A, Rowcliffe D. Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont* 1996; **9**(5): 434-9.
102. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *J Appl Mech* 1951; **18**: 293-7.
103. Putra A, Chung KH, Flinn BD, et al. Effect of hydrothermal treatment on light transmission of translucent zirconias. *J Prosthet Dent* 2017; **118**(3): 422-9.
104. Zucuni CP, Pereira GKR, Dapieve KS, Rippe MP, Bottino MC, Valandro LF. Low-fusing porcelain glaze application does not damage the fatigue strength of Y-TZP. *J Mech Behav Biomed Mater* 2019; **99**: 198-205.
105. Gehrke P, Tabellion A, Fischer C. Microscopical and chemical surface characterization of CAD/CAM zirconia abutments after different cleaning procedures. A qualitative analysis. *J Adv Prosthodont* 2015; **7**(2): 151-9.
106. Jain T, Porwal A, Babu S, Khan ZA, Kaur C, Jain RB. Effect of Different Surface Treatments on Biaxial Flexural Strength of Ytria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *J Contemp Dent Pract* 2018; **19**(3): 318-23.

107. Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1:2009.
108. OECD. The Next Production Revolution: Implications for Governments and Business. Paris: OECD Publishing, 2017; <https://doi.org/10.1787/9789264271036-en>.
109. Saâdaoui M, Khaldoun F, Adrien J, Reveron H, Chevalier J. X-ray tomography of additive-manufactured zirconia: Processing defects – Strength relations. *J Eur Ceram Soc* 2020; **40**(8): 3200-7.
110. Revilla-León M, Methani MM, Morton D, Zandinejad A. Internal and marginal discrepancies associated with stereolithography (SLA) additively manufactured zirconia crowns. *J Prosthet Dent* 2020; **124**(6): 730-7.
111. Lerner H, Nagy K, Pranno N, Zarone F, Admakin O, Mangano F. Trueness and precision of 3D-printed versus milled monolithic zirconia crowns: An in vitro study. *J Dent* 2021; **113**: 103792.
112. Wang W, Yu H, Liu Y, Jiang X, Gao B. Trueness analysis of zirconia crowns fabricated with 3-dimensional printing. *J Prosthet Dent* 2019; **121**(2): 285-91.
113. Revilla-León M, Mostafavi D, Methani MM, Zandinejad A. Manufacturing accuracy and volumetric changes of stereolithography additively manufactured zirconia with different porosities. *J Prosthet Dent* 2022; **128**(2): 211-5.
114. Jerman E, Lümke N, Eichberger M, et al. Evaluation of translucency, Marten's hardness, biaxial flexural strength and fracture toughness of 3Y-TZP, 4Y-TZP and 5Y-TZP materials. *Dent Mater* 2021; **37**(2): 212-22.
115. Kim MJ, Ahn JS, Kim JH, Kim HY, Kim WC. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont* 2013; **5**(2): 161-6.
116. Zarone F, Di Mauro MI, Ausiello P, Ruggiero G, Sorrentino R. Current status on lithium disilicate and zirconia: a narrative review. *BMC Oral Health* 2019; **19**(1): 134.

117. Harada K, Raigrodski AJ, Chung K-H, Flinn BD, Dogan S, Mancl LA. A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations. *J Prosthet Dent* 2016; **116**(2): 257-63.
118. Michailova M, Elsayed A, Fabel G, Edelhoff D, Zylla IM, Stawarczyk B. Comparison between novel strength-gradient and color-gradient multilayered zirconia using conventional and high-speed sintering. *J Mech Behav Biomed Mater* 2020; **111**: 103977.
119. Akar GC, Pekkan G, Çal E, Eskitaşçıoğlu G, Özcan M. Effects of surface-finishing protocols on the roughness, color change, and translucency of different ceramic systems. *J Prosthet Dent* 2014; **112**(2): 314-21.
120. Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W. Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *J Mater Sci: Mater Med* 2011; **22**(11): 2429-35.
121. Vult von Steyern P, Bruzell E, Vos L, Andersen FS, Ruud A. Sintering temperature accuracy and its effect on translucent yttria-stabilized zirconia: Flexural strength, crystal structure, tetragonality and light transmission. *Dent Mater* 2022; **38**(7): 1099-107.
122. Lu Y, Mei Z, Zhang J, et al. Flexural strength and Weibull analysis of Y-TZP fabricated by stereolithographic additive manufacturing and subtractive manufacturing. *J Eur Ceram Soc* 2020; **40**(3): 826-34.
123. Su G, Zhang Y, Jin C, et al. 3D printed zirconia used as dental materials: a critical review. *J Biol Eng* 2023; **17**(1): 78.
124. Lümke N, Stawarczyk B. Impact of hydrothermal aging on the light transmittance and flexural strength of colored yttria-stabilized zirconia materials of different formulations. *J Prosthet Dent* 2021; **125**(3): 518-26.
125. Zhang Y, Lawn BR. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J Dent Res* 2018; **97**(2): 140-7.
126. Kontonasaki E, Giasimakopoulos P, Rigos AE. Strength and aging resistance of monolithic zirconia: an update to current knowledge. *Jpn Dent Sci Rev* 2020; **56**(1): 1-23.

127. Hsu H-J, Lee S-Y, Jiang C-P, Lin R. A comparison of the marginal fit and mechanical properties of a zirconia dental crown using CAM and 3DSP. *Rapid Prototyp J* 2019; **25**(7): 1187-97.
128. Revilla-León M, Al-Haj Husain N, Ceballos L, Özcan M. Flexural strength and Weibull characteristics of stereolithography additive manufactured versus milled zirconia. *J Prosthet Dent* 2021; **125**(4): 685-90.
129. Jiang C-P, Hsu H-J, Lee S-Y. Development of mask-less projection slurry stereolithography for the fabrication of zirconia dental coping. *Int J Precis Eng Manuf* 2014; **15**(11): 2413-9.
130. Lian Q, Wu X, Li D, et al. Accurate printing of a zirconia molar crown bridge using three-part auxiliary supports and ceramic mask projection stereolithography. *Ceram Int* 2019; **45**(15): 18814-22.
131. Coppola B, Schmitt J, Lacondemine T, Tardivat C, Montanaro L, Palmero P. Digital light processing stereolithography of zirconia ceramics: Slurry elaboration and orientation-reliant mechanical properties. *J Eur Ceram Soc* 2022; **42**(6): 2974-82.
132. Giugliano TS, Zhang Y, Janal MN, Lim CH, Smith RM, Choi M. In vitro comparison of physical characteristics of milled versus printed zirconia discs. *J Prosthodont* 2023: 1-8.
133. Li R, Wang Y, Hu M, et al. Strength and Adaptation of Stereolithography-Fabricated Zirconia Dental Crowns: An In Vitro Study. *Int J Prosthodont* 2019; **32**(5): 439-43.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Unterschiedliche Kristallstrukturen von Zirkondioxid.....	14
Abbildung 2 Hemmung der Ausbreitung eines Risses in 3Y-TZP-Keramik durch die Umwandlungsverstärkung der Phasentransformation $t \rightarrow m$	16
Abbildung 3 Einteilung der unterschiedlichen additiven Herstellungsmethoden.....	20
Abbildung 4 Schematischer Herstellungsprozess des „Selective Laser Sintering“.....	21
Abbildung 5 Schematischer Herstellungsprozess des „Binder Jetting“.....	23
Abbildung 6 Schematischer Herstellungsprozess des „Material Jetting“.....	24
Abbildung 7 Schematischer Herstellungsprozess des „Robocasting“.....	25
Abbildung 8 Schematischer Herstellungsprozess der „Sheet Lamination“.....	27
Abbildung 9 Schematische Darstellung des Unterschieds der „top down“ (links) und „bottom up“ (rechts) -Druckmethode.	28
Abbildung 10 Schematischer Herstellungsprozess der „Stereolithographie“.....	29
Abbildung 11 Schematischer Herstellungsprozess des „Direct Light Processing“.....	31
Abbildung 12 3-D-Modelle der Prüfkörper auf der digitalen Druckplattform.....	49
Abbildung 13 Übersicht über das Studiendesign.....	51
Abbildung 14 LCM 3-D-Drucker (CeraFab 7500, Lithoz, Wien, Österreich).....	52
Abbildung 15 Reinigungsstation (CeraCleaning Station Ultra, Lithoz, Wien, Österreich). ...	54
Abbildung 16 Reinigung von Prüfkörpern in der CeraCleaning Reinigungsstation.....	54
Abbildung 17 Entbinder- und Sinterofen.....	55

Abbildung 18 Zwei-Strahl-UV-Vis-Spektralphotometer (Lambda 365+, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) mit eingesetztem Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel.	57
Abbildung 19 Kugelmodul mit 50 mm Transmissions-/Reflexionskugel und eingespannter 3-D-gedruckter Halterung (rechte Transmissionsprobennahmestelle).	59
Abbildung 20 3-D-Laser-Scanning-Mikroskop (VK-X3100, KEYENCE Corporation, Osaka, Japan) mit einem Prüfkörper auf der Scanplattform.	61
Abbildung 21 Messingblock der Universalprüfeinrichtung (Z005, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) mit drei Kugeln ohne Prüfkörper (links) und mit Prüfkörper (rechts).	62
Abbildung 22 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Dicke in mm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	68
Abbildung 23 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Gewichts in g aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	68
Abbildung 24 Vergleich der Medianwerte des Durchmessers in mm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	69
Abbildung 25 Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Transmission in % aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	70
Abbildung 26 Vergleich der Medianwerte von R_a in μm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	72
Abbildung 27 Vergleich der Medianwerte von R_z in μm aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.	73
Abbildung 28 Graphische Darstellung der Oberflächenparameter R_a aller PPC-Gruppen A - E im gesinterten Zustand.	74
Abbildung 29 Graphische Darstellung der Oberflächenparameter R_a aller PPC-Gruppen A - E im Grünkörper-Zustand.	75
Abbildung 30 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe D nach dem Sintern mit einzelner, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierung).	76

Abbildung 31 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe C nach dem Sintern mit doppelter, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierungen). .	76
Abbildung 32 Übersichtsaufnahme eines Prüfkörpers der PPC-Gruppe D nach dem Sintern mit doppelter, vom Rand ausgehender Rissformation (innerhalb der roten Markierungen). .	77
Abbildung 33 Vergleich der Medianwerte der BFS in MPa aller Reinigungsgruppen nach dem PPC, sowie nach dem Entbindern bzw. Sintern.....	79
Abbildung 34 Darstellung der Weibull-Analyse aller Prüfkörper nach der Reinigung sowie dem Entbindern und Sintern.....	80
Abbildung 35 Übersicht über Bruchmuster der Prüfkörper nach der BFS innerhalb der PPC-Gruppen A - E (links nach rechts).	81
Abbildung 36 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 200-facher Vergrößerung im gesinterten Zustand.....	82
Abbildung 37 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 500-facher Vergrößerung im gesinterten Zustand.....	83
Abbildung 38 REM-Aufnahmen aller PPC-Gruppen mit 200-facher Vergrößerung im Grünkörper-Zustand.	84

7.2 Abbildungsanhang

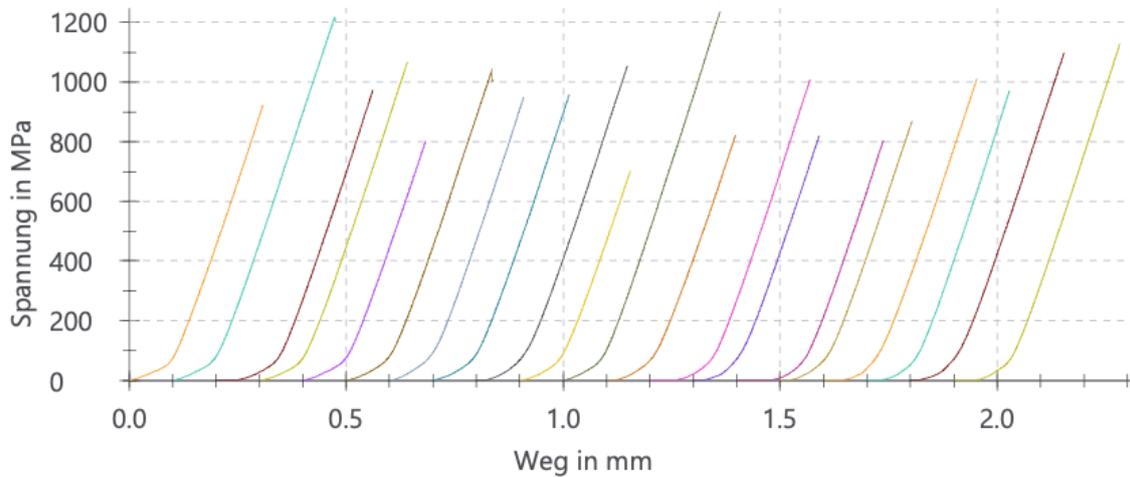


Abbildung 39 Darstellung der biaxialen Biegefestigkeitswerte pro Prüfkörper der PPC-Gruppe A.

Angegeben ist die Biegespannung in MPa und der Weg in mm. Die Kurven der Prüfkörper (von links nach rechts, 1 - 20) sind in unterschiedlichen Farben angegeben.

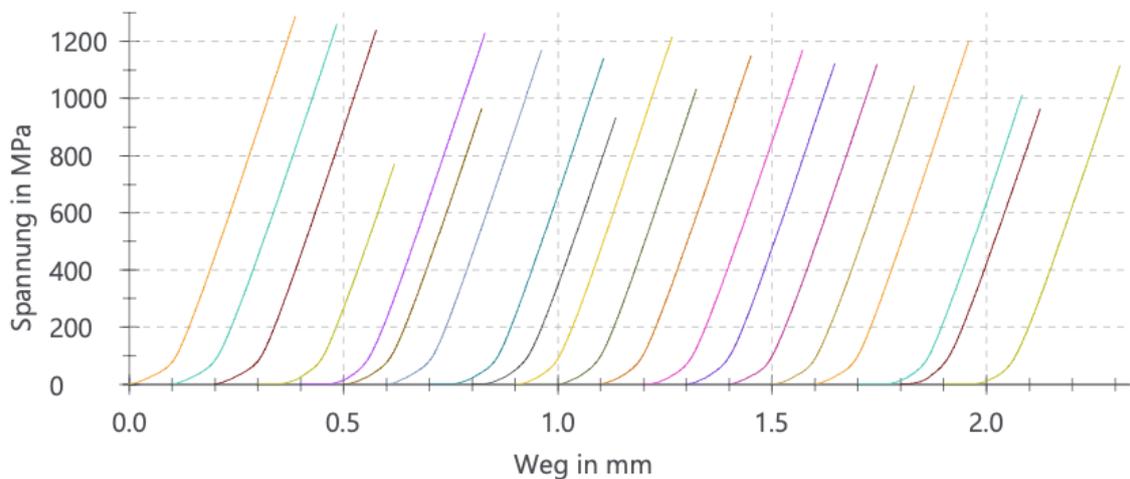


Abbildung 40 Darstellung der biaxialen Biegefestigkeitswerte pro Prüfkörper der PPC-Gruppe B.

Angegeben ist die Biegespannung in MPa und der Weg in mm. Die Kurven der Prüfkörper (von links nach rechts, 1 - 20) sind in unterschiedlichen Farben angegeben.

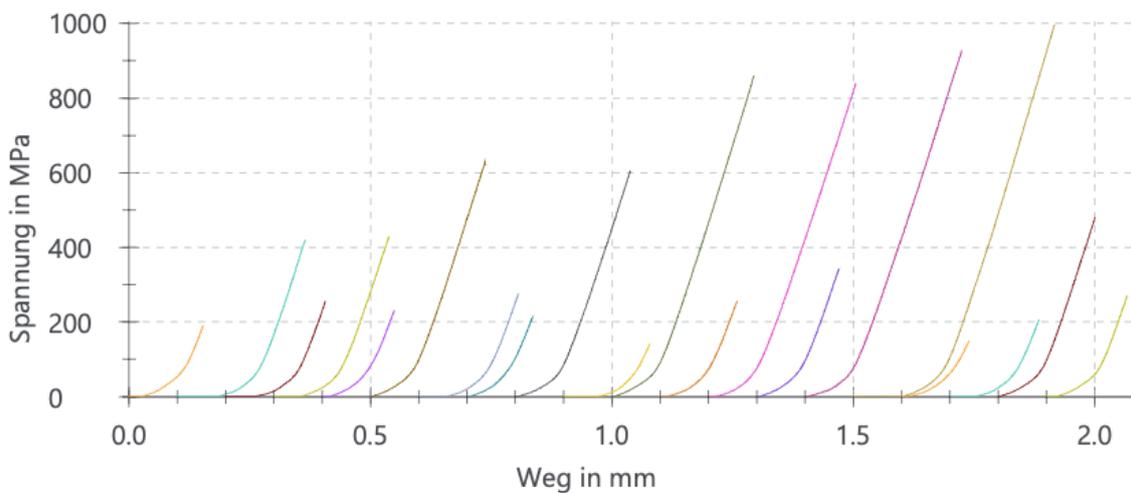


Abbildung 41 Darstellung der biaxialen Biegefestigkeitswerte pro Prüfkörper der PPC-Gruppe C.

Angegeben ist die Biegespannung in MPa und der Weg in mm. Die Kurven der Prüfkörper (von links nach rechts, 1 - 20) sind in unterschiedlichen Farben angegeben.

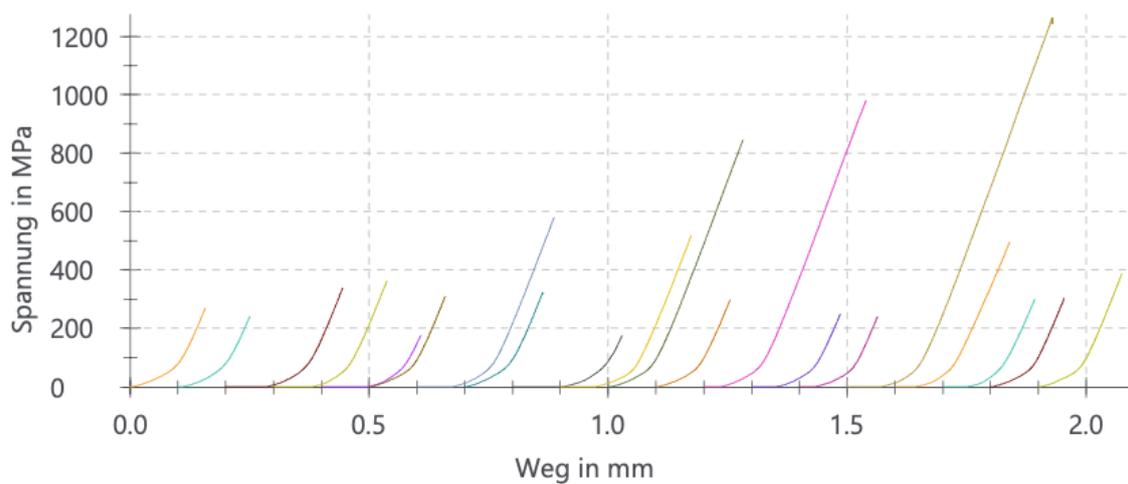


Abbildung 42 Darstellung der biaxialen Biegefestigkeitswerte pro Prüfkörper der PPC-Gruppe D.

Angegeben ist die Biegespannung in MPa und der Weg in mm. Die Kurven der Prüfkörper (von links nach rechts, 1 - 20) sind in unterschiedlichen Farben angegeben.

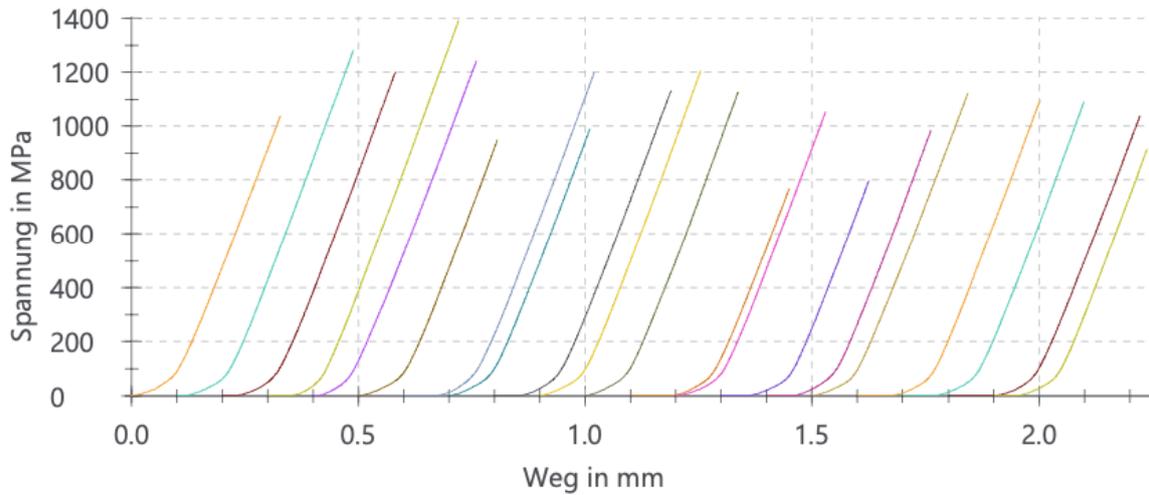


Abbildung 43 Darstellung der biaxialen Biegefestigkeitswerte pro Prüfkörper der PPC-Gruppe E.

Angegeben ist die Biegespannung in MPa und der Weg in mm. Die Kurven der Prüfkörper (von links nach rechts, 1 - 20) sind in unterschiedlichen Farben angegeben.

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Überblick über die verwendeten Materialien mit Material, Firma, Lot. Nr., und Zusammensetzung.....	50
Tabelle 2 Sinterprotokoll der additiv hergestellten Zirkondioxidkeramik.....	56
Tabelle 3 Deskriptive Statistik der Geometrieergebnisse einschließlich Durchmesser, Gewicht und Dicke der Prüfkörper mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR), Mittelwert und Standardabweichung (SD) der gesinterten Gruppen.	67
Tabelle 4 Deskriptive Statistik der Transmissionswerte mit Mittelwert und Standardabweichung (SD) der gesinterten Gruppen.	70
Tabelle 5 Deskriptive Statistik der Oberflächenparameter Rauheit und Rautiefe mit Minimalwert (Min.), Medianwert, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) der gesinterten Gruppen.....	72
Tabelle 6 Deskriptive Statistik der BFS mit Minimalwert (Min.), Median, Maximalwert (Max.), Interquartilbereich (IQR) sowie charakteristischer Festigkeit und Weibull-Modul der gesinterten Gruppen.....	78

7.4 Tabellenanhang

Tabelle 7 Messwerte des Durchmessers \varnothing für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe A. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe A Prüfkörper Nr.	\varnothing 1.1 [mm]	\varnothing 1.2 [mm]	\varnothing 1.3 [mm]	\varnothing 2.1 [mm]	\varnothing 2.2 [mm]	\varnothing 2.3 [mm]
1	12,031	12,026	12,027	12,105	12,096	12,093
2	12,037	12,04	12,041	12,186	12,244	12,263
3	12,043	12,036	12,025	12,084	12	12,091
4	12,039	12,033	12,033	12,16	12,17	12,18
5	12,03	12,029	12,028	12,162	12,159	12,16
6	12,025	12,028	12,035	12,202	12,201	12,221
7	12,035	12,029	12,023	12,158	12,141	12,161
8	12,036	12,022	12,028	12,135	12,157	12,139
9	12,034	12,025	12,024	12,097	12,118	12,108
10	12,064	12,055	12,044	12,167	12,142	12,168
11	12,03	12,024	12,029	12,118	12,16	12,151
12	12,027	12,027	12,03	12,172	12,143	12,165
13	12,031	12,038	12,039	12,092	12,101	12,1
14	12,027	12,032	12,037	12,2	12,116	12,12
15	12,042	12,032	12,031	12,13	12,13	12,13
16	12,042	12,037	12,041	12,165	12,162	12,171
17	12,043	12,037	12,026	12,173	12,173	12,237
18	12,046	12,037	12,037	12,181	12,194	12,161
19	12,041	12,029	12,03	12,105	12,122	12,15
20	12,033	12,019	12,032	12,171	12,17	12,154

Tabelle 8 Messwerte des Durchmessers Ø für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe B. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe B Prüfkörper Nr.	Ø 1.1 [mm]	Ø 1.2 [mm]	Ø 1.3 [mm]	Ø 2.1 [mm]	Ø 2.2 [mm]	Ø 2.3 [mm]
1	12,033	12,041	12,031	12,14	12,143	12,174
2	12,039	12,039	12,029	12,151	12,138	12,117
3	12,029	12,024	12,02	12,152	12,125	12,142
4	12,02	12,019	12,026	12,226	12,148	12,133
5	12,028	12,03	12,004	12,142	12,162	12,187
6	12,015	12,017	12,027	12,222	12,217	12,11
7	12,035	12,026	12,02	12,183	12,185	12,195
8	12,025	12,026	12,019	12,249	12,269	12,191
9	12,031	12,007	12,027	12,125	12,127	12,11
10	12,012	12,001	11,992	12,188	12,186	12,185
11	12,025	12,021	12,023	12,108	12,125	12,116
12	12,046	12,051	12,053	12,166	12,176	12,159
13	12,033	12,023	12,028	12,15	12,184	12,189
14	12,046	12,043	12,045	12,19	12,182	12,181
15	12,047	12,047	12,033	12,183	12,208	12,164
16	12,008	12,016	12,02	12,147	12,191	12,182
17	12,003	12,016	12,007	12,18	12,159	12,191
18	12,039	12,024	12,022	12,108	12,108	12,12
19	12,036	12,005	12,008	12,163	12,163	12,191
20	12,014	12,008	12,016	12,15	12,143	12,153

Tabelle 9 Messwerte des Durchmessers Ø für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe C. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe C Prüfkörper Nr.	Ø 1.1 [mm]	Ø 1.2 [mm]	Ø 1.3 [mm]	Ø 2.1 [mm]	Ø 2.2 [mm]	Ø 2.3 [mm]
1	12,043	12,049	12,042	12,198	12,139	12,191
2	12,046	12,055	12,052	12,142	12,095	12,108
3	12,041	12,05	12,041	12,169	12,143	12,17
4	12,065	12,052	12,047	12,166	12,158	12,159
5	12,054	12,053	12,061	12,192	12,18	12,192
6	12,041	12,036	12,038	12,183	12,175	12,178
7	12,066	12,075	12,069	12,175	12,164	12,167
8	12,049	12,036	12,035	12,194	12,191	12,194
9	12,06	12,051	12,054	12,163	12,174	12,192
10	12,07	12,066	12,064	12,19	12,194	12,187
11	12,033	12,038	12,063	12,173	12,177	12,18
12	12,07	12,063	12,068	12,198	12,2	12,195
13	12,046	12,047	12,046	12,16	12,158	12,153
14	12,054	12,036	12,043	12,201	12,199	12,202
15	12,068	12,073	12,079	12,184	12,181	12,182
16	12,044	12,041	12,038	12,127	12,135	12,134
17	12,071	12,07	12,068	12,134	12,132	12,13
18	12,055	12,053	12,064	12,175	12,183	12,194
19	12,067	12,059	12,064	12,135	12,144	12,143
20	12,052	12,049	12,044	12,159	12,165	12,167

Tabelle 10 Messwerte des Durchmessers Ø für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe D. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe D Prüfkörper Nr.	Ø 1.1 [mm]	Ø 1.2 [mm]	Ø 1.3 [mm]	Ø 2.1 [mm]	Ø 2.2 [mm]	Ø 2.3 [mm]
1	12,075	12,065	12,053	12,197	12,189	12,204
2	12,077	12,052	12,077	12,219	12,229	12,217
3	12,064	12,064	12,055	12,189	12,17	12,177
4	12,07	12,063	12,054	12,165	12,162	12,164
5	12,077	12,082	12,076	12,205	12,198	12,204
6	12,061	12,06	12,059	12,191	12,198	12,187
7	12,06	12,049	12,035	12,184	12,175	12,173
8	12,076	12,065	12,073	12,221	12,216	12,209
9	12,073	12,051	12,068	12,127	12,14	12,131
10	12,083	12,064	12,063	12,212	12,205	12,201
11	12,068	12,066	12,071	12,195	12,185	12,183
12	12,065	12,068	12,051	12,16	12,162	12,186
13	12,07	12,056	12,051	12,214	12,214	12,222
14	12,067	12,056	12,057	12,145	12,153	12,19
15	12,085	12,053	12,059	12,203	12,207	12,217
16	12,061	12,054	12,065	12,184	12,141	12,143
17	12,067	12,05	12,049	12,15	12,146	12,12
18	12,054	12,034	12,054	12,213	12,225	12,211
19	12,068	12,065	12,061	12,165	12,208	12,203
20	12,054	12,056	12,048	12,219	12,152	12,219

Tabelle 11 Messwerte des Durchmessers Ø für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe E. Der Durchmesser wurde in zwei Richtungen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe E Prüfkörper Nr.	Ø 1.1 [mm]	Ø 1.2 [mm]	Ø 1.3 [mm]	Ø 2.1 [mm]	Ø 2.2 [mm]	Ø 2.3 [mm]
1	12,174	12,168	12,205	12,124	12,212	12,214
2	12,025	12,03	12,049	12,126	12,126	12,107
3	12,026	12,028	12,038	12,161	12,16	12,113
4	12,004	12,021	12,011	12,094	12,109	12,101
5	12,036	12,013	12,021	12,165	12,174	12,172
6	12,033	12,043	12,031	12,132	12,144	12,158
7	12,019	12,015	12,029	12,118	12,148	12,147
8	12,172	12,151	12,177	12,098	12,097	12,091
9	12,024	12,024	12,033	12,119	12,134	12,151
10	12,022	12,015	12,001	12,11	12,135	12,133
11	12,033	12,01	12,029	12,161	12,148	12,146
12	12,027	12,033	12,017	12,155	12,142	12,139
13	12,015	12,025	12,019	12,136	12,129	12,126
14	12,027	12,034	12,041	12,16	12,149	12,137
15	12,027	12,019	12,028	12,185	12,197	12,18
16	12,025	12,017	12,123	12,14	12,14	12,158
17	12,023	12,024	12,031	12,12	12,124	12,136
18	12,016	12,014	12,017	12,097	12,106	12,104
19	12,029	12,024	12,025	12,197	12,163	12,139
20	12,023	12,032	12,044	12,176	12,139	12,102

Tabelle 12 Messwerte des Gewichts für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppen A - E.

PPC Prüfkörper Nr.	Gewicht Gruppe A [g]	Gewicht Gruppe B [g]	Gewicht Gruppe C [g]	Gewicht Gruppe D [g]	Gewicht Gruppe E [g]
1	0,8542	0,8585	0,8685	0,8706	0,8591
2	0,8682	0,8516	0,8648	0,8701	0,8621
3	0,8601	0,8571	0,8737	0,8692	0,8563
4	0,8631	0,8532	0,874	0,8667	0,8518
5	0,8633	0,8581	0,8708	0,8745	0,8621
6	0,8632	0,8514	0,871	0,8682	0,8614
7	0,8633	0,8598	0,8718	0,8688	0,86
8	0,8636	0,8504	0,8786	0,8706	0,8582
9	0,8586	0,8559	0,8702	0,8623	0,8584
10	0,8645	0,8579	0,8786	0,8727	0,8515
11	0,8548	0,8527	0,8753	0,8707	0,8513
12	0,8619	0,8625	0,87	0,866	0,8641
13	0,856	0,8594	0,8731	0,8723	0,8589
14	0,8617	0,8629	0,8778	0,8676	0,8622
15	0,8571	0,8602	0,8722	0,869	0,8586
16	0,8646	0,8583	0,8649	0,8634	0,8634
17	0,8669	0,858	0,8715	0,863	0,8545
18	0,859	0,8553	0,8788	0,8744	0,8534
19	0,8573	0,8614	0,8678	0,8645	0,8585
20	0,862	0,8651	0,8714	0,8691	0,851

Tabelle 13 Messwerte der Dicke für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppen A. Die Dicke wurde an vier Stellen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe A Prüfkörper Nr.	Dicke 1.1 [mm]	Dicke 1.2 [mm]	Dicke 1.3 [mm]	Dicke 2.1 [mm]	Dicke 2.2 [mm]	Dicke 2.3 [mm]	Dicke 3.1 [mm]	Dicke 3.2 [mm]	Dicke 3.3 [mm]	Dicke 4.1 [mm]	Dicke 4.2 [mm]	Dicke 4.3 [mm]
1	1,269	1,266	1,266	1,272	1,275	1,272	1,264	1,264	1,263	1,268	1,267	1,272
2	1,276	1,276	1,276	1,283	1,281	1,281	1,284	1,286	1,288	1,281	1,283	1,282
3	1,268	1,264	1,265	1,269	1,268	1,267	1,263	1,263	1,263	1,274	1,276	1,274
4	1,27	1,271	1,272	1,279	1,279	1,279	1,274	1,27	1,272	1,276	1,274	1,275
5	1,279	1,274	1,274	1,284	1,284	1,283	1,273	1,272	1,273	1,275	1,275	1,275
6	1,272	1,272	1,272	1,297	1,294	1,293	1,281	1,279	1,283	1,271	1,271	1,272
7	1,276	1,274	1,276	1,272	1,271	1,272	1,274	1,275	1,274	1,273	1,274	1,275
8	1,27	1,27	1,269	1,281	1,28	1,28	1,277	1,274	1,273	1,27	1,272	1,273
9	1,264	1,263	1,265	1,276	1,275	1,271	1,275	1,27	1,278	1,267	1,27	1,268
10	1,28	1,276	1,279	1,276	1,28	1,281	1,271	1,27	1,27	1,277	1,272	1,271
11	1,26	1,26	1,26	1,262	1,264	1,265	1,26	1,262	1,261	1,266	1,267	1,262
12	1,277	1,276	1,276	1,275	1,274	1,273	1,274	1,271	1,273	1,279	1,279	1,28
13	1,265	1,264	1,266	1,274	1,27	1,27	1,269	1,266	1,267	1,266	1,266	1,266
14	1,272	1,272	1,271	1,278	1,277	1,278	1,273	1,273	1,274	1,272	1,272	1,272
15	1,268	1,268	1,264	1,272	1,272	1,266	1,269	1,272	1,272	1,264	1,27	1,267
16	1,272	1,276	1,271	1,279	1,277	1,277	1,275	1,276	1,278	1,29	1,288	1,287
17	1,271	1,272	1,274	1,289	1,289	1,285	1,273	1,274	1,275	1,274	1,275	1,275
18	1,261	1,262	1,262	1,268	1,269	1,268	1,262	1,264	1,264	1,263	1,262	1,266
19	1,272	1,273	1,264	1,279	1,279	1,278	1,273	1,276	1,28	1,265	1,266	1,264
20	1,265	1,265	1,265	1,272	1,269	1,269	1,272	1,271	1,268	1,267	1,267	1,266

Tabelle 14 Messwerte der Dicke für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe B. Die Dicke wurde an vier Stellen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe B Prüfkörper Nr.	Dicke 1.1 [mm]	Dicke 1.2 [mm]	Dicke 1.3 [mm]	Dicke 2.1 [mm]	Dicke 2.2 [mm]	Dicke 2.3 [mm]	Dicke 3.1 [mm]	Dicke 3.2 [mm]	Dicke 3.3 [mm]	Dicke 4.1 [mm]	Dicke 4.2 [mm]	Dicke 4.3 [mm]
1	1,264	1,26	1,258	1,267	1,268	1,266	1,264	1,263	1,263	1,266	1,265	1,265
2	1,263	1,262	1,263	1,265	1,265	1,264	1,261	1,261	1,261	1,265	1,266	1,266
3	1,259	1,258	1,258	1,261	1,261	1,261	1,273	1,27	1,27	1,265	1,265	1,263
4	1,267	1,268	1,268	1,267	1,267	1,267	1,266	1,266	1,265	1,266	1,26	1,262
5	1,267	1,269	1,266	1,276	1,276	1,275	1,267	1,267	1,266	1,27	1,27	1,269
6	1,266	1,266	1,266	1,259	1,265	1,266	1,262	1,261	1,26	1,262	1,261	1,263
7	1,268	1,268	1,267	1,274	1,272	1,27	1,267	1,27	1,267	1,275	1,277	1,276
8	1,254	1,253	1,253	1,291	1,29	1,291	1,26	1,259	1,259	1,257	1,259	1,262
9	1,267	1,267	1,266	1,265	1,266	1,265	1,269	1,268	1,269	1,276	1,275	1,276
10	1,261	1,263	1,264	1,266	1,267	1,267	1,264	1,261	1,262	1,275	1,275	1,271
11	1,262	1,262	1,262	1,266	1,262	1,262	1,262	1,263	1,261	1,274	1,277	1,271
12	1,272	1,271	1,27	1,293	1,292	1,291	1,273	1,275	1,273	1,288	1,285	1,283
13	1,27	1,27	1,272	1,275	1,278	1,274	1,272	1,273	1,27	1,274	1,275	1,274
14	1,267	1,267	1,268	1,277	1,279	1,276	1,272	1,272	1,272	1,275	1,277	1,276
15	1,267	1,269	1,267	1,271	1,271	1,271	1,273	1,274	1,273	1,274	1,273	1,273
16	1,264	1,266	1,264	1,267	1,267	1,268	1,269	1,268	1,269	1,269	1,271	1,272
17	1,265	1,263	1,264	1,267	1,266	1,262	1,263	1,266	1,268	1,269	1,267	1,264
18	1,263	1,264	1,262	1,266	1,265	1,263	1,263	1,261	1,261	1,27	1,269	1,264
19	1,275	1,276	1,276	1,273	1,272	1,269	1,278	1,28	1,28	1,277	1,279	1,278
20	1,275	1,275	1,274	1,279	1,277	1,277	1,276	1,277	1,277	1,276	1,276	1,276

Tabelle 15 Messwerte der Dicke für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe C. Die Dicke wurde an vier Stellen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe C Prüfkörper Nr.	Dicke 1.1 [mm]	Dicke 1.2 [mm]	Dicke 1.3 [mm]	Dicke 2.1 [mm]	Dicke 2.2 [mm]	Dicke 2.3 [mm]	Dicke 3.1 [mm]	Dicke 3.2 [mm]	Dicke 3.3 [mm]	Dicke 4.1 [mm]	Dicke 4.2 [mm]	Dicke 4.3 [mm]
1	1,285	1,287	1,283	1,289	1,291	1,291	1,287	1,286	1,286	1,289	1,288	1,291
2	1,282	1,281	1,28	1,3	1,297	1,301	1,282	1,282	1,281	1,285	1,286	1,283
3	1,291	1,291	1,291	1,306	1,308	1,304	1,297	1,295	1,294	1,292	1,292	1,293
4	1,33	1,317	1,328	1,352	1,352	1,35	1,309	1,309	1,31	1,317	1,316	1,317
5	1,288	1,287	1,286	1,294	1,325	1,327	1,285	1,285	1,285	1,288	1,293	1,304
6	1,299	1,313	1,313	1,306	1,302	1,313	1,296	1,296	1,297	1,311	1,314	1,296
7	1,308	1,131	1,311	1,32	1,322	1,321	1,318	1,317	1,321	1,311	1,311	1,306
8	1,305	1,318	1,307	1,319	1,315	1,31	1,333	1,321	1,322	1,319	1,326	1,325
9	1,306	1,305	1,318	1,318	1,31	1,305	1,307	1,306	1,308	1,312	1,311	1,306
10	1,339	1,339	1,337	1,325	1,331	1,331	1,341	1,339	1,337	1,355	1,354	1,355
11	1,323	1,312	1,314	1,312	1,312	1,313	1,323	1,316	1,316	1,324	1,323	1,324
12	1,305	1,315	1,306	1,295	1,294	1,293	1,308	1,307	1,308	1,318	1,322	1,321
13	1,315	1,318	1,314	1,341	1,354	1,354	1,319	1,324	1,318	1,304	1,304	1,307
14	1,315	1,315	1,318	1,33	1,313	1,312	1,319	1,331	1,33	1,304	1,308	1,314
15	1,332	1,33	1,331	1,331	1,331	1,33	1,337	1,333	1,333	1,317	1,326	1,317
16	1,289	1,289	1,286	1,281	1,281	1,277	1,286	1,291	1,284	1,299	1,299	1,3
17	1,34	1,331	1,354	1,333	1,333	1,339	1,321	1,319	1,317	1,329	1,329	1,329
18	1,354	1,352	1,349	1,343	1,344	1,355	1,345	1,333	1,34	1,358	1,358	1,355
19	1,283	1,283	1,283	1,292	1,283	1,284	1,293	1,294	1,292	1,281	1,281	1,28
20	1,291	1,291	1,29	1,315	1,315	1,314	1,296	1,296	1,295	1,324	1,328	1,328

Tabelle 16 Messwerte der Dicke für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe D. Die Dicke wurde an vier Stellen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe D Prüfkörper Nr.	Dicke 1.1 [mm]	Dicke 1.2 [mm]	Dicke 1.3 [mm]	Dicke 2.1 [mm]	Dicke 2.2 [mm]	Dicke 2.3 [mm]	Dicke 3.1 [mm]	Dicke 3.2 [mm]	Dicke 3.3 [mm]	Dicke 4.1 [mm]	Dicke 4.2 [mm]	Dicke 4.3 [mm]
1	1,285	1,283	1,283	1,287	1,28	1,279	1,28	1,285	1,285	1,281	1,284	1,283
2	1,28	1,28	1,278	1,284	1,286	1,288	1,274	1,275	1,272	1,281	1,281	1,279
3	1,278	1,278	1,278	1,276	1,278	1,281	1,285	1,283	1,28	1,285	1,288	1,294
4	1,276	1,275	1,276	1,273	1,271	1,272	1,279	1,281	1,277	1,269	1,275	1,279
5	1,28	1,28	1,279	1,291	1,299	1,297	1,281	1,282	1,283	1,281	1,28	1,278
6	1,274	1,275	1,274	1,284	1,287	1,287	1,289	1,282	1,283	1,282	1,278	1,282
7	1,273	1,273	1,274	1,275	1,275	1,274	1,287	1,284	1,274	1,277	1,276	1,287
8	1,285	1,286	1,284	1,285	1,284	1,281	1,291	1,289	1,287	1,284	1,29	1,289
9	1,266	1,267	1,267	1,274	1,272	1,271	1,271	1,274	1,273	1,271	1,274	1,274
10	1,287	1,286	1,286	1,282	1,285	1,284	1,276	1,277	1,278	1,289	1,285	1,283
11	1,276	1,273	1,274	1,28	1,279	1,282	1,271	1,27	1,271	1,28	1,28	1,281
12	1,279	1,277	1,277	1,282	1,279	1,28	1,279	1,282	1,28	1,291	1,289	1,281
13	1,298	1,3	1,296	1,29	1,288	1,283	1,3	1,297	1,295	1,292	1,293	1,295
14	1,275	1,273	1,274	1,278	1,277	1,274	1,275	1,28	1,278	1,278	1,277	1,277
15	1,278	1,279	1,278	1,281	1,283	1,283	1,279	1,282	1,284	1,281	1,28	1,279
16	1,273	1,272	1,271	1,276	1,275	1,276	1,271	1,271	1,271	1,265	1,266	1,266
17	1,267	1,266	1,267	1,275	1,274	1,272	1,271	1,271	1,269	1,269	1,266	1,265
18	1,288	1,289	1,291	1,292	1,292	1,293	1,291	1,291	1,292	1,285	1,285	1,285
19	1,27	1,27	1,272	1,286	1,285	1,278	1,28	1,283	1,281	1,271	1,273	1,278
20	1,283	1,278	1,28	1,283	1,282	1,283	1,279	1,28	1,281	1,283	1,285	1,28

Tabelle 17 Messwerte der Dicke für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe E. Die Dicke wurde an vier Stellen mit jeweils drei Messwiederholungen ermittelt.

PPC Gruppe E Prüfkörper Nr.	Dicke 1.1 [mm]	Dicke 1.2 [mm]	Dicke 1.3 [mm]	Dicke 2.1 [mm]	Dicke 2.2 [mm]	Dicke 2.3 [mm]	Dicke 3.1 [mm]	Dicke 3.2 [mm]	Dicke 3.3 [mm]	Dicke 4.1 [mm]	Dicke 4.2 [mm]	Dicke 4.3 [mm]
1	1,272	1,273	1,268	1,273	1,27	1,263	1,263	1,262	1,265	1,28	1,279	1,281
2	1,263	1,262	1,26	1,265	1,263	1,262	1,261	1,259	1,261	1,267	1,266	1,266
3	1,254	1,252	1,251	1,259	1,259	1,256	1,259	1,258	1,255	1,263	1,26	1,26
4	1,249	1,244	1,246	1,261	1,256	1,253	1,248	1,247	1,248	1,252	1,249	1,25
5	1,265	1,259	1,259	1,266	1,264	1,263	1,264	1,263	1,267	1,263	1,272	1,267
6	1,262	1,26	1,258	1,262	1,258	1,259	1,255	1,257	1,256	1,26	1,26	1,259
7	1,264	1,263	1,261	1,264	1,262	1,256	1,266	1,265	1,266	1,266	1,268	1,267
8	1,259	1,258	1,259	1,265	1,262	1,261	1,261	1,259	1,261	1,259	1,263	1,262
9	1,26	1,258	1,257	1,268	1,264	1,263	1,256	1,254	1,255	1,264	1,264	1,261
10	1,249	1,247	1,25	1,251	1,249	1,246	1,257	1,248	1,249	1,25	1,255	1,251
11	1,249	1,246	1,245	1,255	1,253	1,252	1,25	1,252	1,249	1,25	1,257	1,254
12	1,268	1,261	1,267	1,269	1,268	1,267	1,265	1,265	1,261	1,272	1,273	1,268
13	1,259	1,257	1,255	1,257	1,261	1,259	1,26	1,261	1,258	1,255	1,254	1,261
14	1,269	1,269	1,262	1,272	1,268	1,268	1,261	1,267	1,265	1,271	1,271	1,263
15	1,262	1,257	1,256	1,264	1,263	1,259	1,26	1,262	1,262	1,26	1,258	1,258
16	1,305	1,288	1,269	1,304	1,278	1,269	1,274	1,276	1,277	1,274	1,269	1,271
17	1,258	1,251	1,252	1,256	1,255	1,252	1,259	1,255	1,257	1,256	1,255	1,256
18	1,249	1,244	1,244	1,251	1,253	1,249	1,247	1,248	1,246	1,252	1,256	1,254
19	1,261	1,256	1,256	1,288	1,291	1,293	1,258	1,255	1,254	1,258	1,258	1,26
20	1,252	1,249	1,248	1,267	1,265	1,249	1,248	1,248	1,256	1,252	1,254	1,252

Tabelle 18 Messwerte der Transmission für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe A - E.

PPC Prüfkörper Nr.	Lichttrans mission Gruppe A [%]	Lichttrans mission Gruppe B [%]	Lichttrans mission Gruppe C [%]	Lichttrans mission Gruppe D [%]	Lichttrans mission Gruppe E [%]
1	24,27	24,30	24,41	24,45	24,63
2	24,46	24,46	24,51	24,43	24,68
3	24,40	24,30	24,48	24,54	24,64
4	24,39	24,43	24,57	24,61	24,66
5	24,30	24,50	24,51	24,53	24,65
6	24,31	24,42	24,43	24,48	24,74
7	24,11	24,49	24,41	24,49	24,75
8	24,21	24,39	24,63	24,55	24,65
9	24,30	24,52	24,49	24,57	24,68
10	24,27	24,49	24,68	24,58	24,59
11	24,32	24,55	24,16	24,53	24,61
12	24,36	24,42	24,37	24,48	24,66
13	24,24	24,55	24,31	24,55	24,65
14	24,34	24,44	24,23	24,61	24,61
15	24,20	24,45	24,36	24,52	24,68
16	24,29	24,52	24,33	24,56	24,62
17	24,32	24,57	24,38	24,59	24,76
18	24,40	24,49	24,56	24,64	24,79
19	24,31	24,54	24,37	24,53	24,76
20	24,32	24,53	24,38	24,56	24,67

Tabelle 19 Messwerte der Parameter R_a und R_z sowie Dokumentation der optischen Beurteilung randständiger Risse für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe A.

PPC Gruppe A Prüfkörper Nr.	R_a Seite 1 [μm]	R_a Seite 2 [μm]	R_z Seite 1 [μm]	R_z Seite 2 [μm]	Optische Beurteilung Randständige Risse
1	0,638	0,577	4,539	4,395	Nein
2	0,470	0,355	3,056	2,699	Nein
3	0,406	0,473	2,949	3,249	Nein
4	0,563	0,455	4,091	3,129	Nein
5	0,395	0,585	3,351	6,497	Nein
6	0,534	0,406	4,532	2,798	Nein
7	0,460	0,516	3,704	4,756	Nein
8	0,495	0,506	4,522	4,867	Nein
9	0,805	0,379	7,479	2,870	Nein
10	0,633	0,540	4,961	4,155	Nein
11	0,352	0,378	2,737	2,968	Nein
12	0,438	0,446	3,751	3,205	Nein
13	0,785	0,396	5,208	2,872	Nein
14	0,380	0,693	3,072	5,603	Nein
15	0,435	0,476	3,280	4,246	Nein
16	0,412	0,274	3,273	2,094	Nein
17	0,524	0,506	3,950	3,552	Nein
18	0,355	0,445	3,041	3,178	Nein
19	0,492	0,391	4,689	3,067	Nein
20	0,321	0,372	2,596	2,553	Nein

Tabelle 20 Messwerte der Parameter R_a und R_z sowie Dokumentation der optischen Beurteilung randständiger Risse für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe B.

PPC Gruppe B Prüfkörper Nr.	R_a Seite 1 [μm]	R_a Seite 2 [μm]	R_z Seite 1 [μm]	R_z Seite 2 [μm]	Optische Beurteilung Randständige Risse
1	0,307	0,360	2,437	2,825	Nein
2	0,358	0,267	2,709	2,338	Nein
3	0,415	0,360	3,076	2,704	Nein
4	0,306	0,522	2,926	4,321	Nein
5	0,405	0,372	3,488	2,951	Nein
6	0,274	0,515	2,268	3,947	Nein
7	0,480	0,702	3,718	4,855	Nein
8	0,342	0,284	2,830	2,342	Nein
9	0,513	0,573	3,535	4,464	Nein
10	0,487	0,383	4,204	3,234	Nein
11	0,435	0,605	3,447	5,418	Nein
12	0,513	0,619	3,447	5,269	Nein
13	0,445	0,459	3,347	3,221	Nein
14	0,375	0,369	3,062	2,841	Nein
15	0,467	0,335	3,285	2,756	Nein
16	0,388	0,399	3,024	3,571	Nein
17	0,378	0,386	3,010	2,667	Nein
18	0,423	0,328	3,331	2,347	Nein
19	0,371	0,752	3,044	5,477	Nein
20	0,532	0,503	4,318	4,072	Nein

Tabelle 21 Messwerte der Parameter R_a und R_z sowie Dokumentation der optischen Beurteilung randständiger Risse für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe C.

PPC Gruppe C Prüfkörper Nr.	R_a Seite 1 [μm]	R_a Seite 2 [μm]	R_z Seite 1 [μm]	R_z Seite 2 [μm]	Optische Beurteilung Randständige Risse
1	1,678	0,545	10,307	3,758	Ja
2	0,524	0,613	3,742	4,763	Ja
3	0,502	0,633	3,656	4,716	Ja
4	0,857	1,054	5,674	8,131	Ja
5	0,379	0,600	2,672	3,992	Ja
6	0,841	0,628	6,345	4,648	Nein
7	1,023	0,972	7,077	6,162	Ja
8	0,940	1,768	8,053	11,176	Ja
9	2,806	0,751	13,795	5,357	Ja
10	0,726	0,712	4,883	5,437	Ja
11	2,256	0,628	13,648	4,811	Nein
12	0,777	0,836	6,211	6,447	Ja
13	0,564	2,100	4,397	13,193	Ja
14	0,714	2,125	5,395	12,914	Nein
15	1,935	0,665	11,208	5,069	Nein
16	0,677	0,982	5,475	6,686	Nein
17	2,189	0,714	14,105	5,339	Ja
18	1,408	0,881	8,774	5,645	Nein
19	0,580	0,656	4,127	5,244	Ja
20	0,585	0,721	5,246	6,079	Ja

Tabelle 22 Messwerte der Parameter R_a und R_z sowie Dokumentation der optischen Beurteilung randständiger Risse für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe D.

PPC Gruppe D Prüfkörper Nr.	R_a Seite 1 [μm]	R_a Seite 2 [μm]	R_z Seite 1 [μm]	R_z Seite 2 [μm]	Optische Beurteilung Randständige Risse
1	0,486	0,732	3,206	5,832	Ja
2	0,467	0,504	3,739	3,584	Ja
3	0,642	0,480	5,403	3,058	Ja
4	0,609	0,923	4,881	7,696	Ja
5	0,582	0,500	4,238	3,626	Ja
6	0,589	0,514	5,722	3,969	Ja
7	0,346	1,390	2,834	10,103	Nein
8	0,538	0,702	3,619	4,611	Ja
9	0,491	0,555	3,681	3,788	Ja
10	0,626	0,861	4,379	5,455	Nein
11	0,737	0,651	5,554	5,249	Nein
12	0,534	1,153	4,294	7,194	Nein
13	0,895	0,459	8,652	3,303	Ja
14	0,862	0,494	6,602	4,137	Nein
15	0,655	0,555	5,830	4,997	Ja
16	0,553	0,446	4,246	3,186	Ja
17	0,670	0,550	4,704	5,089	Nein
18	1,074	0,824	9,671	6,409	Nein
19	0,549	0,597	4,440	5,498	Ja
20	0,510	0,657	3,877	5,038	Ja

Tabelle 23 Messwerte der Parameter R_a und R_z sowie Dokumentation der optischen Beurteilung randständiger Risse für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe E.

PPC Gruppe E Prüfkörper Nr.	R_a Seite 1 [μm]	R_a Seite 2 [μm]	R_z Seite 1 [μm]	R_z Seite 2 [μm]	Optische Beurteilung Randständige Risse
1	0,370	0,373	2,755	3,077	Nein
2	0,433	0,347	3,645	2,588	Nein
3	0,345	0,301	3,265	2,402	Nein
4	0,317	0,276	2,742	2,253	Nein
5	0,372	0,379	3,008	2,966	Nein
6	0,503	0,436	3,371	3,565	Nein
7	0,465	0,473	3,136	3,389	Nein
8	0,509	0,329	3,624	2,527	Nein
9	0,327	0,358	2,392	2,734	Nein
10	0,249	0,269	1,965	2,186	Nein
11	0,258	0,335	2,182	2,486	Nein
12	0,797	0,612	7,632	4,432	Nein
13	0,324	0,246	2,269	1,981	Nein
14	0,438	0,374	4,409	2,685	Nein
15	0,339	0,366	2,692	2,679	Nein
16	0,269	0,356	2,035	2,758	Nein
17	0,340	0,331	2,532	2,893	Nein
18	0,394	0,343	3,750	2,446	Nein
19	0,367	0,359	3,173	3,103	Nein
20	0,381	0,276	3,726	2,237	Nein

Tabelle 24 Messwerte zur Berechnung der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe A. Dabei ist F die Gesamtkraft in N, welche während des biaxialen Biegeversuchs durch die universelle Prüfvorrichtung gemessen wurde. r_3 ist der Radius des Prüfkörpers in mm. Dieser wurde aus dem Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben ist. b ist die Dicke des Prüfkörpers in mm (siehe Kapitel 3.3.1). σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte des Prüfkörpers in MPa, welche im Rahmen der BFS-Testung, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, ermittelt wurde. Die optische Beurteilung der Prüfkörperbruchstücke erfolgte im Anschluss an die Testung und wurde anschließend mit einem OK in der Tabelle vermerkt.

PPC Gruppe A Prüfkörper Nr.	F [N]	σ [MPa]	b [mm]	r_3 [mm]	Optische Beurteilung
1	880,95	923,67	1,268	6,03	OK
2	1188,34	1219,8	1,281	6,07	OK
3	923,99	973,42	1,265	6,03	OK
4	1029,72	1069,0	1,274	6,05	OK
5	776,31	803,48	1,276	6,05	OK
6	1015,57	1045,9	1,279	6,06	OK
7	914,04	950,52	1,273	6,05	OK
8	921,77	957,12	1,274	6,04	OK
9	1008,56	1054,1	1,270	6,03	OK
10	679,17	703,94	1,275	6,05	OK
11	1168,73	1236,8	1,262	6,04	OK
12	793,92	823,00	1,275	6,05	OK
13	960,53	1008,7	1,267	6,03	OK
14	788,63	820,14	1,273	6,04	OK
15	768,98	806,08	1,268	6,04	OK
16	843,16	869,85	1,278	6,05	OK
17	980,09	1012,6	1,277	6,06	OK
18	922,37	972,69	1,264	6,05	OK
19	1055,48	1099,5	1,272	6,04	OK
20	1077,69	1129,5	1,268	6,05	OK

Tabelle 25 Messwerte zur Berechnung der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe B. Dabei ist F die Gesamtkraft in N, welche während des biaxialen Biegeversuchs durch die universelle Prüfvorrichtung gemessen wurde. r_3 ist der Radius des Prüfkörpers in mm. Dieser wurde aus dem Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben ist. b ist die Dicke des Prüfkörpers in mm (siehe Kapitel 3.3.1). σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte des Prüfkörpers in MPa, welche im Rahmen der BFS-Testung, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, ermittelt wurde. Die optische Beurteilung der Prüfkörperbruchstücke erfolgte im Anschluss an die Testung und wurde anschließend mit einem OK in der Tabelle vermerkt.

PPC Gruppe B Prüfkörper Nr.	F [N]	σ [MPa]	b [mm]	r_3 [mm]	Optische Beurteilung
1	1222,13	1289,0	1,264	6,05	OK
2	1193,95	1261,4	1,263	6,04	OK
3	1174,37	1240,8	1,263	6,04	OK
4	733,02	771,92	1,265	6,05	OK
5	1174,18	1228,7	1,269	6,05	OK
6	915,09	966,63	1,263	6,05	OK
7	1120,14	1170,1	1,270	6,05	OK
8	1084,71	1141,8	1,265	6,06	OK
9	892,00	933,69	1,269	6,04	OK
10	1157,45	1217,0	1,266	6,05	OK
11	981,62	1034,0	1,265	6,03	OK
12	1119,12	1150,9	1,280	6,05	OK
13	1125,91	1170,7	1,273	6,05	OK
14	1080,51	1123,3	1,273	6,06	OK
15	1073,81	1119,9	1,271	6,06	OK
16	996,46	1046,0	1,267	6,05	OK
17	1142,86	1203,5	1,265	6,05	OK
18	960,31	1013,2	1,264	6,04	OK
19	930,82	963,40	1,276	6,05	OK
20	1077,18	1115,1	1,276	6,04	OK

Tabelle 26 Messwerte zur Berechnung der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe C. Dabei ist F die Gesamtkraft in N, welche während des biaxialen Biegeversuchs durch die universelle Prüfvorrichtung gemessen wurde. r_3 ist der Radius des Prüfkörpers in mm. Dieser wurde aus dem Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben ist. b ist die Dicke des Prüfkörpers in mm (siehe Kapitel 3.3.1). σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte des Prüfkörpers in MPa, welche im Rahmen der BFS-Testung, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, ermittelt wurde. Die optische Beurteilung der Prüfkörperbruchstücke erfolgte im Anschluss an die Testung und wurde anschließend mit einem OK in der Tabelle vermerkt.

PPC Gruppe C Prüfkörper Nr.	F [N]	σ [MPa]	b [mm]	r_3 [mm]	Optische Beurteilung
1	188,34	191,58	1,287	6,06	OK
2	413,35	421,25	1,286	6,04	OK
3	253,70	254,52	1,296	6,05	OK
4	445,89	427,93	1,325	6,05	OK
5	229,60	230,64	1,295	6,06	OK
6	634,68	628,88	1,304	6,05	OK
7	277,28	276,83	1,299	6,06	OK
8	223,06	216,33	1,318	6,06	OK
9	613,51	603,21	1,309	6,06	OK
10	150,77	141,44	1,340	6,06	OK
11	885,65	860,30	1,317	6,06	OK
12	260,20	256,56	1,307	6,07	OK
13	870,59	839,38	1,322	6,05	OK
14	350,63	340,54	1,317	6,06	OK
15	972,14	927,15	1,329	6,06	OK
16	980,89	996,48	1,288	6,04	OK
17	157,33	149,64	1,331	6,05	OK
18	223,10	206,83	1,348	6,06	OK
19	471,30	480,94	1,285	6,05	OK
20	273,83	270,51	1,306	6,05	OK

Tabelle 27 Messwerte zur Berechnung der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe D. Dabei ist F die Gesamtkraft in N, welche während des biaxialen Biegeversuchs durch die universelle Prüfvorrichtung gemessen wurde. r_3 ist der Radius des Prüfkörpers in mm. Dieser wurde aus dem Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben ist. b ist die Dicke des Prüfkörpers in mm (siehe Kapitel 3.3.1). σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte des Prüfkörpers in MPa, welche im Rahmen der BFS-Testung, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, ermittelt wurde. Die optische Beurteilung der Prüfkörperbruchstücke erfolgte im Anschluss an die Testung und wurde anschließend mit einem OK in der Tabelle vermerkt.

PPC Gruppe D Prüfkörper Nr.	F [N]	σ [MPa]	b [mm]	r_3 [mm]	Optische Beurteilung
1	263,58	270,14	1,282	6,07	OK
2	234,99	241,92	1,279	6,07	OK
3	330,70	338,98	1,282	6,06	OK
4	350,28	363,02	1,275	6,06	OK
5	171,58	175,29	1,284	6,07	OK
6	301,71	309,72	1,281	6,06	OK
7	560,85	579,44	1,277	6,06	OK
8	318,06	323,91	1,286	6,07	OK
9	167,74	174,97	1,271	6,05	OK
10	505,61	517,34	1,283	6,07	OK
11	378,20	388,25	1,281	6,06	OK
12	821,96	843,89	1,281	6,06	OK
13	296,30	298,50	1,293	6,07	OK
14	946,32	979,25	1,276	6,06	OK
15	242,44	249,23	1,280	6,07	OK
16	231,15	241,09	1,271	6,05	OK
17	1208,86	1265,0	1,269	6,05	OK
18	489,55	496,30	1,289	6,07	OK
19	289,36	298,90	1,277	6,06	OK
20	295,49	303,34	1,281	6,06	OK

Tabelle 28 Messwerte zur Berechnung der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe E. Dabei ist F die Gesamtkraft in N, welche während des biaxialen Biegeversuchs durch die universelle Prüfvorrichtung gemessen wurde. r_3 ist der Radius des Prüfkörpers in mm. Dieser wurde aus dem Durchmesser der Prüfkörper ermittelt, wie in Kapitel 3.3.1. Geometrie beschrieben ist. b ist die Dicke des Prüfkörpers in mm (siehe Kapitel 3.3.1). σ ist die maximale Zugspannung in der Mitte des Prüfkörpers in MPa, welche im Rahmen der BFS-Testung, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, ermittelt wurde. Die optische Beurteilung der Prüfkörperbruchstücke erfolgte im Anschluss an die Testung und wurde anschließend mit einem OK in der Tabelle vermerkt.

PPC Gruppe E Prüfkörper Nr.	F [N]	σ [MPa]	b [mm]	r_3 [mm]	Optische Beurteilung
1	996,05	1039,6	1,270	6,09	OK
2	1210,01	1280,6	1,262	6,04	OK
3	1124,42	1199,3	1,257	6,04	OK
4	1290,63	1392,6	1,250	6,03	OK
5	1175,39	1239,7	1,264	6,05	OK
6	892,33	950,22	1,258	6,05	OK
7	1138,13	1200,6	1,264	6,04	OK
8	934,05	991,02	1,260	6,07	OK
9	1067,07	1132,8	1,260	6,04	OK
10	1116,42	1204,4	1,250	6,03	OK
11	1046,02	1126,4	1,251	6,04	OK
12	734,24	770,85	1,267	6,04	OK
13	989,01	1053,4	1,258	6,04	OK
14	759,62	797,45	1,267	6,05	OK
15	927,29	984,14	1,260	6,05	OK
16	1089,14	1121,9	1,279	6,05	OK
17	1023,98	1095,8	1,255	6,04	OK
18	1009,54	1091,0	1,249	6,03	OK
19	987,13	1039,5	1,265	6,05	OK
20	852,29	914,89	1,253	6,04	OK

Tabelle 29 Anzahl der Bruchstücke nach der BFS für die Prüfkörper 1 - 20 der PPC-Gruppe A - E.

Prüf körper Nr.	Anzahl Bruchstücke nach BFS Gruppe A	Anzahl Bruchstücke nach BFS Gruppe B	Anzahl Bruchstücke nach BFS Gruppe C	Anzahl Bruchstücke nach BFS Gruppe D	Anzahl Bruchstücke nach BFS Gruppe E
1	4	4	2	2	5
2	5	6	2	2	5
3	4	5	2	2	4
4	5	4	2	3	6
5	2	5	2	2	5
6	5	4	2	2	4
7	4	4	2	2	4
8	4	4	2	2	3
9	5	4	2	2	5
10	2	6	2	2	4
11	5	4	4	2	4
12	2	4	2	3	2
13	4	6	2	2	4
14	3	5	2	2	3
15	2	5	4	2	4
16	4	5	4	2	5
17	4	5	2	6	4
18	4	3	2	2	4
19	6	4	2	2	4
20	5	5	2	2	4

8 Vorabveröffentlichung von Ergebnissen

Die Ergebnisse dieser Dissertationsschrift wurden auf der 70. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Prothetische Zahnmedizin und Biomaterialien e.V. in Würzburg (11. - 13. 05. 2023), auf dem „Keramiksymposium“ der Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V. in Nürtingen (07.06.2023) und auf der Jahrestagung der DGCZ „Digital DGCZ Summit 2024“ in Köln (30.05 - 01.06.2024) durch einen Kurzvortrag vorgestellt.

Das wissenschaftliche Paper über die vorliegende Untersuchung wurde im Dental Materials Journal veröffentlicht:

Liebermann, A., Schultheis, A., Faber, F., Rammelsberg, P., Rues, S., Schwindling, F. S. (2023). Impact of post printing cleaning methods on geometry, transmission, roughness parameters, and flexural strength of 3-D-printed zirconia. *Dental Materials*.