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 der Vorbehandlungsmethoden und Befestigungsmaterialien auf die Scherhaftfestigkeit von gedrucktem und gefrästem Zirkonoxid

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

> vorgelegt von Maximilian Czaja aus Frankfurt am Main

promoviert am 26. März 2025

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität zu Köln

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

- 1. Gutachter: Universitätsprofessor Dr. med. B. Braumann
- 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. Anja Liebermann, M.Sc. Herr Dr. Franz-Josef Faber

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 dieser Arbeit zugrunde liegenden Prüfkörper aus additiv gefertigtem Zirkonoxid wurden ohne meine Mitarbeit in der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik der Uniklinik Heidelberg hergestellt und von Herrn Univ.-Prof. Dr. Sebastian Schwindling zur Verfügung gestellt.

Die weiteren dieser Arbeit zugrunde liegenden Prüfkörper und Proben wurden von mir selbst im zahntechnischen Labor der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik der Uniklinik Köln hergestellt.

Die in dieser Arbeit angegebenen Experimente und die Auswertung sind nach entsprechender Anleitung durch Herrn Dr. Faber von mir selbst im werkstoffkundlichen Labor der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik der Uniklinik Köln ausgeführt worden.

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 28.08.2024

Unterschrift: .....

## Danksagung

Mein großer Dank gilt zunächst Frau Univ.-Prof. Dr. Anja Liebermann für die Überlassung meines Themas und die sehr nette und gute Betreuung in der Anfangsphase meiner Doktorarbeit.

Frau Oberärztin Dr. Maria Di Gregorio-Schininà und Herrn Oberarzt Dr. Axel Schulz möchte ich besonders für die äußerst hilfreiche Korrektur des Manuskriptes und gleichzeitig deren fortwährende Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Frau Priv.-Doz. Dr. Dr. Svenja Rink-Notzon danke ich herzlich für ihren stets positiven Zuspruch und Hilfe bei wissenschaftlichen Fragen.

Mein Dank geht darüber hinaus an Herrn Dr. Franz-Josef Faber für seine stets hilfreiche Unterstützung bei der Umsetzung des Versuchsaufbaus sowie seiner Hilfe bei der Erstellung und Auswertung der Statistik. Zudem möchte ich Herrn Markus Müller-Krott ebenfalls für seine stets hilfreiche technische Unterstützung und Hilfe bei der Umsetzung des Versuchsaufbaus danken.

Ein ganz besonders großer Dank gilt meiner Familie, die mich wären meines gesamten Studiums stets liebevoll unterstützt und motiviert hat.

Meinen Eltern

## Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 8		
1.	ZUSAMMENFASSUNG	9
2.	EINLEITUNG	11
2.1.	Geschichte des 3D-Drucks	11
2.1.	1. Anwendung in der Zahnmedizin	13
2.1.	2. Additiv gefertigte Keramik	16
2.1.	3. Das LCM-Verfahren	16
2.2.	Keramiken	18
2.2.	1. Silikatkeramiken	19
2.2.	2. Nicht-silikatische Keramiken	20
(1)	Aluminiumoxid (Al₂O₃)	20
(2)	Zirkoniumoxid (ZrO <sub>2</sub> )	20
2.3.	Vorbehandlungsmethoden	23
2.4.	Kompositmaterialien	25
2.4.	1. Befestigungskomposite	25
2.5.	Künstliche Alterung	28
2.5.	1. Wasserlagerung	28
2.5.	2. Thermocycling	29
2.6.	Prüfung des Haftverbundes	31
2.7.	Fragestellungen und Ziel der Arbeit	33
3.	MATERIAL UND METHODEN	34
3.1.	Studiendesign	34
3.2.	Materialien	35
3.2.	1. Restaurationsmaterialien	35
(1)	Zirkonoxid zur additiven Fertigung	35
(2)	Zirkonoxid zur subtraktiven Fertigung	35
(3)	Nanokeramisches Hybrid CAD/CAM Komposit zur subtraktiven Fertigung	36
3.2.	2. Befestigungsmaterialien	37

3.3.	Methoden	44	
3.3	3.1. Herstellung der Prüfkörper	44	
(1)	LithaCon 3Y210 (additive Fertigung)	44	
(2)	Katana™ Zirconia HTML PLUS (subtraktive Fertigung)	45	
(3)	Grandio <sup>®</sup> Disc (subtraktive Fertigung)	45	
3.3	3.3.2. Prüfkörpervorbereitung		
3.3	3.3. Herstellung des Klebeverbundes	47	
3.3	8.4. Künstliche Alterung	48	
(1)	Wasserlagerung	48	
(2)	Temperaturlastwechsel	48	
3.3	5.5. Scherversuch	48	
3.3	8.6. Bruchflächenanalyse	50	
3.3	8.7. Statistische Auswertung	50	
4.	ERGEBNISSE	51	
4.1.	Normalverteilung und Varianzhomogenität	51	
4.2.	Scherhaftfestigkeit	53	
4.2	2.1. Vergleich gefräste und additiv gefertigte Prüfkörper aus Zirkonoxid	56	
4.2	2.2. Einfluss der Haftvermittler auf die Scherhaftfestigkeit	57	
4.3.	Bruchbildanalyse	59	
4.3	8.1. Restaurationsmaterial	62	
4.3	8.2. Befestigungssystem	63	
5.	DISKUSSION	64	
5.1.	Materialauswahl und Methodik	64	
5.2.	Ergebnisse	68	
5.2	2.1. Verbundfestigkeit	68	
5.2	2.2. Bruchanalyse	73	
5.3.	Schlussfolgerung	74	
6.	LITERATURVERZEICHNIS	75	
7.	ANHANG	83	
7.1.	Abbildungsverzeichnis	83	

## 7.2. Tabellenverzeichnis

## 8. VORABVERÖFFENTLICHUNGEN VON ERGEBNISSEN 85

84

# Abkürzungsverzeichnis

3DZr	LithaCon 3Y 210
AM	Additive Manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
BJ	Binder Jetting
са	circa, circa
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
CPP	Clearfil™ Ceramic Primer Plus
DED	Direct Energy Deposition
DIN	Deutsche Industrie-Norm
DLP	Digital Light Processing
DMA	Dimethylacetamid
EN	Europäische Norm
ESG	Einstückgussprothese
FDA	Food and Drug Administration
FDM	Fused-Deposition-Modeling
FFF	Fused-Filament-Fabrication
HV	Härte Vickers
ISO	International Organization for Standardization
LCM	Lithographie based Ceramic Manufacturing
Lot	Abkürzung für Chargennummer
MBP	Monobond <sup>®</sup> Plus
MCp	Grandio <sup>®</sup> Disc
MDP	Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat
ME	Material Extrusion
MEX	Materialextrusionsverfahren
MJ	Material Jetting
MW	Mittelwert
MZr	Katana Zirconia HTML PLUS
P21	Panavia™ 21
PBF	Powder Bed Fusion
PSA	Panavia™ SA Cement Universal
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
PV5	Panavia™ V5
SBS	shear bonding strength (Scherhaftfestigkeit)
SCP	SpeedCem <sup>®</sup> Plus
SL	Sheet Lamination
SLA	Stereolithografie
SLS	Selektives Laser Sintern
TC	Thermocycling
TZP	Tetragonal Zirconia Polycristals
UDMA	Urethandimethacrylat
VLE	Variolink <sup>®</sup> Esthetic DC Cement
VP	VAT Polymerisation
YTZP	Yttrium Stabilized Tetragonal Zirconia

## 1. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Einfluss der Vorbehandlungsmethoden und Befestigungsmaterialien auf die Scherhaftfestigkeit von gedrucktem und gefrästem Zirkonoxid zu untersuchen. Der Versuchsaufbau und die Parameter wurden an der DIN EN ISO 10477, die Anforderungen und Prüfverfahren für Kronen- und Verblendwerkstoffe regelt, orientiert. Zunächst wurden Prüfkörper aus gefrästem (Katana™ Zirconia HTML plus, Kuraray Noritake) und gedrucktem (LithaCon 3Y210, Lithoz) Zirkonoxid sowie gefrästem CAD/CAM-Komposit (Grandio<sup>®</sup>Disc, VOCO) gefertigt. Diese wurden anschließend bis auf 3 µm hochglanzpoliert, um eine einheitliche Ausgangsoberfläche zu schaffen. Vor Herstellung des Klebeverbundes wurden alle Prüfkörper mit 50 µm Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei 1 bar abgestrahlt und im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt. Daraufhin wurden Zylinder aus unterschiedlichen Befestigungskompositen, teilweise nach vorheriger Primeranwendung, auf den Prüfkörpern verklebt. Es kamen selbstadhäsive Befestigungskomposite (Panavia™ SA Cement Universal, Speed Cem Plus), konventionelle Befestigungskomposite mit MDP-Primer (Panavia<sup>™</sup> V5, Variolink<sup>®</sup> esthetic DC) und das anaerob härtende Befestigungskomposit Panavia<sup>™</sup> 21 zur Anwendung. Die selbstadhäsiven Befestigungskomposite wurden in verschiedenen Gruppen mit und ohne Primer des jeweiligen Herstellers angewendet. Die Herstellung des Zylinders aus Befestigungskomposit erfolgte drucklos und normiert mit einer teflonbeschichteten Form. Im Anschluss wurden alle Prüfkörper zunächst bei 37 °C für 30 Tage in destilliertem Wasser und anschließend für 7500 Zyklen (5 °C/55 °C) im Thermolastwechsler künstlich gealtert. Nach der künstlichen Alterung wurde der Scherversuch mittels einer Universalprüfmaschine und einer speziellen Vorrichtung durchgeführt und die Scherhaftfestigkeit berechnet. Die Bruchflächen wurden abschließend unter dem Mikroskop analysiert.

Insgesamt erreichten 9 von 21 Gruppen nicht die von der DIN EN ISO geforderten 5 MPa. Die höchsten Scherhaftfestigkeitswerte auf allen drei Restaurationsmaterialien erzielte SpeedCem<sup>®</sup> Plus mit Monobond<sup>®</sup> Plus mit mittleren Scherfestigkeiten von 13,1-19,9 MPa. Panavia<sup>™</sup> 21 erreichte auf allen Restaurationsmaterialien Werte zwischen 8,1 und 12 MPa. Auf dem CAD/CAM-Komposit lagen alle Werte zwischen 7,5 und 19,9 MPa. Auf den gefrästen und gedruckten Proben aus Zirkonoxid wurden bei allen Gruppen, außer bei SpeedCem® Plus ohne Monobond® Plus, ähnlich hohe Werte erreicht. Die Scherhaftfestigkeitswerte fielen bei 6 von 7 Befestigungsprotokollen geringfügig höher auf Seiten der gedruckten Proben aus Zirkonoxid aus. Die Anwendung eines Primers bei den selbstadhäsiven Befestigungskompositen erzielte nur bei Speed Cem Plus auf gefrästem Zirkonoxid eine deutliche Verbesserung der Scherhaftfestigkeitswerte.

Somit erscheinen die 9 Materialkombinationen mit Scherhaftfestigkeitswerten unter 5 MPa als ungeeignet. Alle anderen Materialkombinationen können laut DIN EN ISO 10477 als geeignet gewertet werden.

Die unterschiedlichen Herstellungsverfahren für Zirkonoxid haben einen Einfluss auf die Scherhaftfestigkeitswerte. Dennoch scheinen Befestigungskomposite und Primer, die für die definitive Befestigung von gefrästen Restaurationen aus Zirkonoxid geeignet sind, auch für die definitive Befestigung von additiv gefertigten Restaurationen aus Zirkonoxid geeignet zu sein. Die Anwendung eines Primers bei selbstadhäsiven Befestigungskompositen bewirkt bei einzelnen Restaurationsmaterialien eine Verbesserung der Scherhaftfestigkeitswerte.

Die Ergebnisse dieser in-vitro-Untersuchung bedürfen allerdings einer klinischen Überprüfung, um eine Aussage über die Verwendbarkeit der unterschiedlichen Befestigungsmaterialien und Vorbehandlungen der Restaurationen am Patienten treffen zu können.

## 2. Einleitung

#### 2.1. Geschichte des 3D-Drucks

Die additive Fertigung (Additive Manufacturing, AM), allgemein auch besser bekannt als 3D-Druck, ist noch eine verhältnismäßig neue Fertigungstechnologie, bei der ein dreidimensionales Werkstück durch schichtweises Auftragen von Material erstellt wird.

Die ersten industrietauglichen Geräte für die additive Fertigung kamen Anfang der 1980er Jahre auf den Markt. Zu den Pionieren des 3D-Drucks gehören Charles W. Hull (Gründer 3D Systems), S. Scott Crump (Gründer von Startasys) und Hans J. Laner und Hans Steinbichler (Gründer von EOS). Der erste 3D-Drucker wurde 1986 von Charles W. Hull patentiert<sup>1</sup>.

In den darauffolgenden Jahren machte die Technologie rasante Fortschritte. Nach dem Auslaufen des Patents für das FDM-Verfahren (Fused-Deposition-Modeling)<sup>2</sup> im Jahr 2009 nahm die Verbreitung der 3D-Drucker im Privat-und Endkundenbereich enorm zu. Durch eine einfachere Handhabung, sowie kleinere und preisgünstigere Geräte, übertrug sich diese Entwicklung schließlich auch auf die Zahnmedizin. Die Palette der druckbaren Materialien erweiterte sich auf Kunststoffe, Metall, Keramik und sogar menschliches Gewebe<sup>3</sup>.

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren, die von der ASTM International (American Society for Testing and Materials) in die Bereiche Bindemittelausstoßverfahren (Binder Jetting; BJ), direkte Energieabscheidung (Direct Energy Deposition, DED), Materialextrusion (Material Extrusion, ME), Materialausstoß (Material Jetting, MJ), Pulverbettfusion (Powder Bed Fusion, PBF), Schichtlaminierung (Sheet Lamination, SL), VAT-Polymerisation (VAT Polymerisatzion, VP) eingeteilt werden<sup>4</sup>. Viele dieser Verfahren ähneln sich stark und unterscheiden sich nur durch kleine, vom Unternehmen patentierte Abänderungen. Grob kann man die Verfahren anhand der Ausgangsmaterialien in folgende Gruppen einteilen: 3D-Druck mit Pulver, 3D-Druck mit flüssigen Materialien und 3D-Druck mit geschmolzenen Materialien. Jede dieser Technologien hat spezifische Vor- und Nachteile.

Grundsätzlich liegt zu Beginn eine digitale Datei mit einem 3D-Modell des zu druckenden Objektes vor. Diese muss vor dem Druckvorgang in einzelne, Schichten aufgeteilt werden, das sogenannte Slicing. Die Schichtstärke ist vom Druckverfahren und der gewünschten Auflösung abhängig. Aus der Summe dieser 2D-Schichten kann jeder aktuelle 3D-Drucker ein Objekt aufbauen.

Beim 3D-Druck mit Pulver wird das Ausgangsmaterial in Pulverform in einer dünnen Schicht auf die Bauplattform des Druckers aufgebracht. Das pulverförmige Ausgangsmaterial wird zum Beispiel mittels Laserstrahlung punktuell aufgeschmolzen und bildet nach der Erstarrung eine feste Materialschicht<sup>5</sup>. Alle pulverförmigen Materialien, die durch Laserstrahlung gesintert oder verschmolzen und durch Abkühlung verfestigt werden können, könnten für das Lasersintern oder -schmelzen geeignet sein<sup>6</sup>. Andere Geräte härten oder verkleben das Pulver mit einem Bindemittel.

Die zweite Gruppe ist der 3D-Druck mit flüssigen Materialien. Dazu zählt auch das von Charles W. Hull entwickelte Verfahren der Stereolithographie. Hierbei wird flüssiges Photopolymer durch UV-Licht ausgehärtet, um ein dreidimensionales Objekt zu formen. Die Fertigung findet in einem Bad des Photopolymers statt. Die oberste Schicht wird durch einen von einem Computer über bewegliche Spiegel gesteuerten Laser ausgehärtet. Die Aushärtung des flüssigen Materials kann je nach Verfahren auch über einen Beamer oder Display erfolgen. Die Genauigkeit des Drucks ist hierbei von der Auflösung der jeweiligen Aushärtemethode abhängig.

Sowohl bei Verfahren mit Pulver, als auch bei Verfahren mit flüssigen Materialien, wird nach jeder Schicht das Werkstück einige Millimeter in die Flüssigkeit/Pulver abgesenkt und mit neuem Polymer/Pulver benetzt. Anschließend wird das Werkstück wieder so weit angehoben, bis es eine Schichtstärke unter der vorherigen Position liegt. Vor allem bei Verfahren mit Photopolymeren müssen die Werkstücke abschließend von überschüssigem Photopolymer gewaschen und getrocknet werden.

Zu den populärsten und auch im privaten Bereich weit verbreiteten Verfahren zählt der 3D-Druck mit geschmolzenen Materialien. Dies ist die vergleichsweise kostengünstigste 3D-Drucktechnologie.

Zu Beginn liegt das Ausgangsmaterial als aufgewickelter Strang verschiedener Durchmesser, auch Filament genannt, vor und befindet sich bei Raumtemperatur in festem Zustand. Es passiert den Druckkopf, bestehend aus einem Kühlkörper, "Heatbreak", Heizblock und Düse. Der Kühlkörper dient dazu, die Wärme vom "Heatbreak", einer thermischen Barriere, abzuleiten, um die Übergangsfläche zwischen dem festen und geschmolzenen Filament möglichst klein zu halten. Das "Heatbreak" ist ein Rohrstück mit einem Gewinde an der Außenseite, das an einem Ende schmaler ist, um den Durchmesser so weit wie möglich zu minimieren. Dadurch wird weniger Wärme in Richtung des Bereichs abgegeben, in dem das Filament festbleiben soll. Das Material wird im Heizblock geschmolzen und anschließend kontinuierlich durch die Düse herausgepresst. Die Düse kann unterschiedliche Durchmesser aufweisen, die bei vielen Druckern je nach Anforderung ausgetauscht werden kann. Während des schichtenweisen Auftragens auf das Werkstück verfestigt sich das Material bei Raumtemperatur erneut. Bei diesem Verfahren existieren verschiedene Druckermodelle, die sich hauptsächlich in der Art und Weise unterscheiden, in der die Düse über das Werkstück bewegt wird. Im Gegensatz zu pulverförmigen oder flüssigen Ausgangsmaterialien sind Filamente leicht und sicher handhabbar. Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass die Schichten auf den gedruckten Objekten mit bloßem Auge erkennbar sind.

Es hat sich gezeigt, dass der 3D-Druck Eigenschaften und Funktionen aufweist, die mit denen traditioneller Fertigungsverfahren vergleichbar oder ihnen sogar überlegen sind. Die wesentlichen Nachteile der subtraktiven Fertigung liegen in der geringen Materialausnutzung, dem großen Anteil an Abfallprodukten und den damit verbundenen negativen Umwelteinflüssen. Die herstellbaren Geometrien sind durch das Ausgangsmaterial, die Fräseinheit und die Werkzeuggeometrien limitiert. Der Fertigungsprozess ist schwierig an neue Geometrien anzupassen. Zudem ist der Verschleiß der Fräs- oder Schleifwerkzeuge ein weiterer Kostenfaktor. Die additive Fertigung hat das Potenzial, die Nachteile der subtraktiven Produktionsverfahren zu überwinden<sup>7</sup>.

Die zunächst hauptsächlich für die Fertigung von Prototypen genutzte Technik, wurde weiterentwickelt und wird in der Industrie und Medizintechnik mittlerweile standartmäßig für die Fertigung komplexer Geometrien eingesetzt. Vor allem in der Automobilindustrie, der Luftund Raumfahrtindustrie, der Medizintechnik und bei Konsumgütern können so individuelle Einzelteile gefertigt oder in kürzester Zeit Prototypen erstellt werden, die die Produktentwicklung beschleunigen.

Die Vorteile des 3D-Drucks sind vor allem die hohe Materialausnutzung und die Möglichkeit komplexe Geometrien aus einem einzigen Teil herzustellen. Die Nachteile liegen vor allem in den hohen Kosten und der zeitaufwendigen Nachbearbeitung. Der zukünftige Trend des 3D-Drucks in der Zahnmedizin wird die Entwicklung neuer Materialien und Technologien sein<sup>8</sup>.

## 2.1.1. Anwendung in der Zahnmedizin

Die additive Fertigung ist heute in den verschiedenen Bereichen der Zahnmedizin angekommen. Von der Herstellung von Operationssplints in der zahnärztlichen Chirurgie, über die Herstellung gedruckter Modelle, Metallbasen für Prothesen und gedruckten Kronen in der zahnärztlichen Prothetik, findet die Technik die unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten. Hierbei kommt eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien, wie zum Beispiel Wachse, Harze (Photopolymerisate), Thermoplaste, Metalllegierungen und neuerdings Keramiken zum Einsatz<sup>9,10</sup>. Wie bereits beschrieben existiert auch in der Zahnheilkunde ein breites Spektrum an additiven Technologien. Nicht alle eignen sich für den Einsatz im Dentallabor oder der Praxis. Hauptsächlich werden das Digital Light Processing (DLP) die Stereolithographie (SLA), das selektive Lasersintern (SLS), das Material Jetting (MJ) und das Fused Layer Manufacturing (FLM) angewendet<sup>11</sup>.

Besonders in der Zahnmedizin und Zahntechnik erfordert die Anwendung der additiven Fertigung fundierte Kenntnisse auf dem Gebiet der Werkstoffkunde. Der Arbeitsablauf beginnt, vergleichbar zur subtraktiven Arbeitsweise, mit einer Digitalisierung der klinischen (intraoralen) Situation. Dies kann im Rahmen des digitalen Workflows über einen Intraoralscan am Patienten oder über einen Modellscan des aus einer konventionellen Abformung hergestellten Modells erfolgen. Anschließend erfolgt die Gestaltung und das Design des Objektes auf Basis der digitalisierten klinischen Situation (computer aided design, CAD) und die digitale Positionierung im dreidimensionalen Raum für die Überführung der Daten in den Fertigungsprozess (computer aided manufacturing, CAM). Nach der additiven Fertigung müssen die gedruckten Objekte (Modelle, Gerüste, Restaurationen, etc.) oftmals bis zu ihrer Fertigstellung noch nachbearbeitet werden. Die Nachbearbeitungsschritte unterscheiden sich je nach verwendetem Material und können unter anderem das Entfernen von Stützstrukturen, mechanische Nachbearbeitung (Glätten, Politur, Schleifen, Sandstrahlen) und chemische Nachbearbeitung (Waschen, Trocknen, Härten, Sintern) einschließen.

Seit 2002 wird die additive Fertigung von Metalllegierungen bereits erfolgreich im Dentalsektor eingesetzt. Das Lasersintern revolutionierte damals die Verarbeitung von Nichtedelmetallegierungen<sup>12</sup>. Durch die Optimierung der Nachbearbeitung nach dem eigentlichen Fertigungsprozess ist es nun möglich, absolut spannungsfreie und passgenaue Nichtedelmetallgerüste auch für größere Brückenspannweiten herzustellen. Das Verfahren ist äußerst kostengünstig und hat sich bei der Herstellung von festsitzenden Versorgungen aus Nichtedelmetall-Legierungen bewährt<sup>3</sup>.

Das Lasersintern ist mittlerweile ein Standardverfahren für die Herstellung von CoCr-Kronen und -Brücken<sup>13</sup>. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften lasergesinterter Kronenund Brückengerüste aus Nichtedelmetallegierungen sind mit denen von gegossenen Restaurationen vergleichbar<sup>14,15</sup>.

Auch bei der Herstellung von definitivem herausnehmbarem Zahnersatz werden additive Fertigungstechnologien eingesetzt. Klammerprothesen, auch als Einstückgussprothesen (ESG) bezeichnet, sind eine einfache und sehr variable Form der Versorgung, was sie universell einsetzbar macht<sup>16</sup>. Die Einführung digitaler Techniken für die Herstellung von Zahnersatz ermöglicht es, einteilige Prothesen digital zu planen und subtraktiv mit CNC-Fräsmaschinen oder additiv mit 3D-Druck herzustellen<sup>17</sup>. Hierbei muss zwischen der direkten und indirekten Fertigung unterschieden werden. Bei der indirekten Methode werden die Gerüste zunächst in Wachs oder Kunststoff gedruckt. Anschließend werden sie wie händisch aufgewachste Restaurationen eingebettet und konventionell gegossen. Bei der direkten Methode wird der CAD-Datensatz durch Lasersintern direkt in ein Objekt aus einer CoCr-Legierung umgesetzt<sup>18-20</sup>. Auch die additive Fertigung von Polymeren findet Anwendung in der Zahnmedizin. Sie kann vor allem zur Herstellung von Modellen, individuellen Abformlöffeln, Schienen, Implantat-Bohrschablonen, Provisorien und Positionierungshilfen eingesetzt werden. Auch Totalprothesen können additiv aus Polymeren hergestellt werden. Für die additive Fertigung von Kunststoffobjekten existieren mehrere 3D-Druckverfahren<sup>11,21,22</sup>. Diese unterscheiden sich in Geschwindigkeit, Größe, Auflösung und Prozesssicherheit. Derzeit werden in der Zahnmedizin vor allem die stereolithografischen Verfahren, die klassische Stereolithografie mit Laserquelle (SLA) und die sogenannten Maskenbelichtungsverfahren (digital light processing, DLP) angewandt. Die Verfahren haben gemeinsam, dass das Objekt durch Lichteinwirkung in einer Wanne mit Photopolymer verfestigt wird.

Auch direkte Verfahren wie das Material Jetting (MJ) existieren. Besondere Beachtung findet hierbei der Multimaterial-3D-Druck, der es ermöglicht, verschiedene Farben und Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem einzigen Druckvorgang zu verarbeiten<sup>23</sup>. Materialextrusionsverfahren (MEX) wie Fused-Filament-Fabrication (FFF) oder Fused-Deposition-Modelung (FDM) sind derzeit auf dem Dentalmarkt von geringer Relevanz, da sie lange Druckzeiten benötigen und auf geringere Auflösungen beschränkt sind<sup>3</sup>. Bislang findet der Multimaterialdruck vor allem in der Herstellung von Trainingszähnen und Modellen Anwendung. Beispiele sind hier naturidentische Simulationszähne für endodontische Übungen<sup>24</sup> bis hin zu mehrschichtigen Modellen des gesamten Kiefers für chirurgische Simulationen und Trainings<sup>25</sup>. Auch Modelle, die die Farbinformationen eines intraoralen Scans wiedergeben, können mittels Multimaterialdrucks hergestellt werden.

Ein zukünftiges Ziel ist es, definitiven mehrschichtigen Zahnersatz aus unterschiedlichen Materialien herzustellen. Mit Hilfe von Zahnstrukturdatenbanken soll es möglich werden, den mehrschichtigen Aufbau natürlicher Zähne zu kopieren und additiv herzustellen. Bislang ist dies nur subtraktiv aus vorgefertigten CAD/CAM-Blöcken möglich. Der Zahnersatz kann anhand eines vorgefertigten Farbverlaufs positioniert werden und nur teilweise auf die Patientensituation angepasst werden. Um die individuelle Patientensituation bestmöglich nachzuahmen, wird noch ein erfahrener Zahntechniker benötigt, der mit bestimmten Techniken und seiner Erfahrung den Zahnersatz individuell aufbaut und gestaltet.

In Zukunft sollen im Rahmen des digitalen Workflows die Struktur vorher gescannter und in Datenbanken gesammelter Zähne auf die individuelle Patientensituation angepasst und additiv gefertigt werden. So soll es möglich werden, biomimetischen Zahnersatz maschinell herzustellen, der die vielschichtige Struktur sowie die komplexen mechanischen und optischen Eigenschaften natürlicher Zähne nachempfindet.

Aktuell können bereits ästhetische Try-in-Kronen und -Brücken aus lichtpolymerisierenden Kunststoffen additiv hergestellt werden. Diese sind für die Verwendung im Mund bis zu 24 Stunden zugelassen und erlauben die Bewertung funktioneller und ästhetischer Kriterien<sup>3</sup>.

Ziel soll sein, festsitzende Restaurationen zukünftig im 3-D-Druckverfahren herstellen zu können, die den materiologischen, biologischen, funktionellen und ästhetischen Ansprüchen von konventionell hergestellten Restaurationen entsprechen. Jedoch ist eine Weiterentwicklung der 3D-Drucker und der Materialien, die zur Fertigung eingesetzt werden sollen, erforderlich.

## 2.1.2. Additiv gefertigte Keramik

Vergleichbar mit der additiven Fertigung von Zahnersatz aus Nichtedelmetall existieren auch für die Fertigung von Kronen und Brücken aus Keramik direkte und indirekte Techniken.

Das indirekte Verfahren funktioniert über die Herstellung eines additiv gefertigten Wax-UP aus Kunststoff oder Wachs. Dieses wird anschließend in eine Muffel eingebettet und gepresst. Nach dem Pressen wird der Zahnersatz nach dem Standartverfahren fertiggestellt.

Das direkte Verfahren funktioniert durch den additiven Auftrag spezieller keramischer Massen. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze, die auf den oben beschriebenen additiven Fertigungsverfahren basieren. Die keramischen Massen bestehen typischerweise aus einer keramischen Basis (Zirkonoxid, Silikatkeramik, Lithium-Silikatkeramik), organischen Bindemitteln, Monomeren, Photoinitiatorsystem und weiteren Additiven<sup>26</sup>. Die Bindemittel sorgen für den Verbund des Druckobjektes, welches nach dem Druck im sogenannten Grünlingszustand vorliegt und erst durch Wärmebehandlung und Sinterung seine endgültige Form und Eigenschaften erhält.

Objekte aus gedrucktem Zirkonoxid zeigen Härtewerte von 12,5-12,8 GPa, Bruchzähigkeiten von 3,8-3,9 MPa\*m1/2 und Festigkeiten zwischen 400 und 1000 MPa<sup>26</sup>.

Für die direkte additive Fertigung von Keramikrestaurationen existieren im Dentalbereich jedoch keine marktreifen Anwendungen. Aktuell ist die Prozessicherheit noch nicht ausreichend gewährleistet. Zudem fehlt eine klare Indikationsempfehlung. Führen ist hier die Firma Lithoz (Wien, Österreich) mit dem patentierten LCM-Verfahren<sup>27,28</sup>.

## 2.1.3. Das LCM-Verfahren

Das Verfahren für das Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) nutzt die digitale Lichtverarbeitung (digital light processing, DLP), um einen lichtempfindlichen Keramikschlamm selektiv zu härten. Hierbei wird eine Bauplattform in eine rotierende Wanne abgesenkt die mit dem lichtempfindlichen Keramikschlamm gefüllt ist. Dabei wird sie von unten durch ein Projektionssystem belichtet und der zu druckende Körper schichtweise polymerisiert. In diesem Stadium sind die Keramikpartikel über ein Polymernetzwerk miteinander verknüpft. Dadurch entsteht ein hoher Gehalt an Füllstoffen und eine enge Anordnung der Keramikpartikel in dem vorgesinterten Block, was zur Herstellung von fehlerfreien und dichten Keramikprodukten notwendig ist. Für den zahnmedizinischen Einsatz hat Lithoz den 3D-Drucker "CeraFab 7500 Dental" entwickelt.

Nach dem additiven Herstellungsverfahren sind die Kronen als "Grünkörper" verfügbar, die noch das organische Bindemittel enthalten. Im nächsten Schritt – dem thermischen Entbinden bei 1000°C über mehrere Stunden – muss das Bindemittel entfernt werden. Der danach vorliegende, sogenannte "Weißkörper" enthält kein Bindemittel mehr. Stattdessen stabilisieren bereits wenige feste Sinterbrücken das Werkstück. An diesem Punkt kann das individuelle Färben mit Farblösungen erfolgen<sup>27</sup>.

Drei Optionen stehen zur Verfügung: Eintauchen der Krone in die Farblösung, individuelles Bemalen der Krone mit einem Pinsel und einer Beizlösung oder eine Kombination beider. Die Kombinationsmethode hat sich als das bevorzugte Verfahren erwiesen<sup>3</sup>. Hier wird eine Grundfärbung durch Eintauchen erreicht, gefolgt von einer individuellen Charakterisierung mit verschiedenen Intensivfarblösungen, insbesondere am Rand der Krone und im inzisalen/okklusalen Bereich. Nach dem Färben ist es wichtig, dass die Kronen vor dem finalen Sinterprozess getrocknet werden (idealerweise mit Infrarotlicht)<sup>3</sup>.

Die LCM Technologie hat zu großen Fortschritten bei der additiven Herstellung keramischer Restaurationen geführt, deren mechanische Eigenschaften mit denen von konventionell hergestellten keramischen Restaurationen vergleichbar sind<sup>29</sup>.

Mit diesem Verfahren lassen sich besonders gut scharfkantige Kronenränder und eine exakte Wiedergabe der Kaufläche mit einer gut definierten und natürlichen Darstellung der Fissuren realisieren. Die bei der subtraktiven Herstellung nötige Verdickung der Kronenränder und die aufgrund der Durchmesser der Fräser abgerundeten Fissuren sind hierbei nicht relevant.

#### 2.2. Keramiken

Bis zur zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts waren Elfenbein, Knochen oder menschliche Zähne die gängigen Materialien für Zahnersatz. Damit konnte jedoch keine ideale zahnärztliche Versorgung realisiert werden, weshalb sich ein wachsender Bedarf an besseren, dauerhaften und ästhetisch ansprechenden Alternativen entwickelte.

Der Ursprung der heute in der Zahnmedizin verwendeten Keramiken liegt im ca. 700 n.Chr. in China endeckten Porzellan<sup>30</sup>. In Europa gelang jedoch erst im Jahr 1709 die Herstellung von Porzellan durch J.F. Böttger<sup>30-32</sup>. Der erste Bericht über den Einsatz in der Zahnmedizin wurde von dem französischen Apotheker Alexis Duchâteau erfasst, als er sich eine komplette Prothese aus Porzellan herstellen lies. Später wurde diese Erfindung von dem französischen Zahnarzt Nicolas Dubois de Chémant in seiner "Dissertation sue les avantages de nouvelles dents et rateliers artificiels incorruptibles et sans odeur" ("Vorteile haltbarer und geruchloser neuer Zähne und künstlicher Gebisse") festgehalten und veröffentlicht. Das war zur damaligen Zeit ein bedeutender Fortschritt, stellte jedoch noch keine zufriedenstellende Behandlung dar. Auf Grundlage der Porzellanherstellung wurden im Laufe der Zeit keramische Massen entwickelt. Während der Begriff "Keramik" ursprünglich aus dem altgriechischen Wort "Keramos" für Ton stammt, definiert man ihn heute als ein Produkt aus Feldspat, Quarz und Kaolin<sup>33,34</sup>.

Als wichtiger Meilenstein keramischer Technologie in der Zahnmedizin gilt die Entwicklung der ersten Vollkeramikkrone, der sogenannten Jacketkrone, durch Charles Land im Jahr 1889. Zur Herstellung wurde zunächst eine Platinfolie an den Stumpf angepasst, auf die dann Feldspatkeramik aufgebrannt wurde<sup>35,36</sup>. Auf Grund hoher Frakturanfälligkeit kam es bei diesem System jedoch gehäuft zu klinischem Versagen<sup>35-38</sup>.

Einen bedeutenden Fortschritt verzeichnete McLean im Jahre 1965<sup>39</sup>. Er untersuchte in seiner Arbeit, wie eingelagerte Aluminiumoxidkristalle das Feldspatglas beeinflussen. Ein erhöhter Anteil von Aluminiumoxid erhöht die Bruchfestigkeit, beeinträchtigt aber die Transluzenz und damit die Ästhetik. Daher versuchte McLean den Aluminiumoxidgehalt für optimale Festigkeit bei gleichzeitigem Beibehalten der Ästhetik anzupassen. Eine seiner weiteren Entwicklungen ist das vollkeramische Verbindungssystem. Dieses System kombiniert ein Aluminiumoxid verstärktes Gerüst mit einer Verblendung aus Keramik<sup>39,40</sup>.

In dem Versuch immer festere Keramiken herzustellen, stieß die Wissenschaft schließlich auf Zirkoniumdioxid. Dieses wurde 1789 von Martin Heinrich Klaproth, einem deutschen Chemiker, entdeckt und zunächst nur als Farbzusatz in Keramiken genutzt<sup>41</sup>. Gegen Ende der 60er Jahre diskutierten Helmer und Driskell die biomechanischen Anwendungen von Zirkoniumdioxid<sup>42</sup>. Ron Garvie trieb die weitere Forschung durch die Beigabe stabilisierender Oxide voran und schuf das *Partially Stabilized Zirconia* (PSZ)<sup>43</sup>. Besonders die Zugabe von Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wirkte sich auf die Erhaltung der tetragonalen Phase aus.

Die ersten Berichte über TZP (Tetragonal Zirkonia Polycristals) kamen von Rieth et al.<sup>44</sup> und Gupta et al.<sup>45</sup>. Dieses Material zeichnete sich durch verbesserte Biokompatibilität<sup>46,47</sup> und Bruchfestigkeit<sup>46,48</sup> aus. Anfang der 80er Jahre führte die Einführung der CAD/CAM-Technologie zu effektiven Verarbeitungsmethoden dieses Materials<sup>31,49</sup>.

Die heutigen Keramiken zeichnen sich durch zahlreiche positive Eigenschaften aus, darunter Gewebefreundlichkeit, natürliches Aussehen, hohe Biokompatibilität, Farbbeständigkeit, Härte und chemische Widerstandsfähigkeit. Trotz dieser Vorteile gibt es immer noch Herausforderungen und Weiterentwicklungspotenzial, wie zum Beispiel die Verringerung der Frakturgefahr bei gleichzeitig hoher Ästhetik. Daher sind ständige Innovationen und Weiterentwicklungen in der Zusammensetzung keramischer Werkstoffe und deren Befestigungstechniken unerlässlich.

Die Vielzahl der heute in der Zahnmedizin nutzbaren Keramiken kann man anhand ihrer Zusammensetzung in verschiedene Kategorien unterteilen. Dazu zählen Silikatkeramiken, Aluminiumoxidkeramiken, glasinfiltrierte Aluminiumoxidkeramiken, Zirkoniumoxid-verstärkte glasinfiltrierte Aluminiumoxidkeramiken und YTZP (Yttrium-stabilized tetragonal zirconia polycristals) - Zirkoniumoxidkeramiken.

## 2.2.1. Silikatkeramiken

Keramiken auf Silikatbasis werden aufgrund ihres hohen Glasanteils als Glaskeramiken bezeichnet. Liegt ein Glasanteil von über 95 Prozent vor, spricht man von Gläsern. Die am häufigsten verwendeten Glaskeramiken sind die Feldspat-, Leuzit-, Lithiumsilikat-, Lithiumdisilikat- oder Litihium-Aluminosilikat-Keramiken. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, sowie in den sich daraus ergebenden Eigenschaften und Indikationen.

Auf Grund der unterschiedlichen Festigkeiten von ca. 150-700 MPa und einem E-Modul zwischen 40-100 GPa haben Glaskeramiken ein breites Indikationsspektrum in der Herstellung von Zahnersatz<sup>50</sup>.

Auf Silikaten basierende Gläser und Keramiken unterscheiden sich in ihrer Struktur. Gläser besitzen eine amorphe und Keramiken eine kristalline Struktur. Durch das Einbetten oder durch Züchtung von kristallinen Strukturen in der amorphen Glasmatrix entstehen daraus Keramiken. Das weitere Wachstum und die Ausbildung der Kristalle können durch den Fertigungsprozess und die in der keramischen Masse enthaltenen Komponenten gezielt gesteuert werden. Als Endprodukt entstehen unterschiedliche Keramiken, deren kristalline Strukturen sich in Form und Größe und damit in den daraus resultierenden Eigenschaften, wie Festigkeit und Transluzenz deutlich unterschieden<sup>51</sup>. Die kristallinen Anteile beeinflussen die Lichtbrechung, Transmission und Absorption und lassen dadurch ästhetische Eigenschaften

entstehen, die dem natürlichen Zahn ähnlich sind. Das Risswachstum kann ebenfalls durch entsprechende Kristalle oder keramische Zusätze, wie zum Beispiel Zirkonoxid, reduziert und dadurch die Festigkeit gesteigert werden. Je nach Indikation und Einsatzgebiet, können die Form, Größe und Anteile der Kristalle in der Keramik optimiert werden.

Einfache Glaskeramiken mit einer Festigkeit von unter 150 MPa haben häufig Kristalle aus Fluorapatit und Leuzit als Grundlage. Verstärkte Glaskeramiken mit Festigkeiten von über 350 MPa stammen hauptsächlich aus der Gruppe der Lithiumsilikate.

Das Verhältnis von Lithiumoxid zu Siliziumoxid ist dabei von entscheidender Bedeutung. Es beeinflusst die Kristallbildung und damit die Struktur und die Eigenschaften der Lithiumsilikatkeramik<sup>52</sup>. Weitere Möglichkeiten die finale Festigkeit zu steigern sind die Zugabe von Zirkonoxid oder das Cokristallisieren zum Beispiel mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die meisten Glaskeramiken zeichnen sich durch eine hervorragende Transluzenz und Ästhetik aus, weisen jedoch im Vergleich mit den Zirkonoxidkeramiken eine vergleichsweise geringe Festigkeit auf<sup>50</sup>.

## 2.2.2. Nicht-silikatische Keramiken

## (1) Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Mit einem Anteil von ca. 85% ist Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der wichtigste Vertreter der Oxidkeramiken. Es ist auch unter dem Namen "Korund" bekannt und wird überwiegend als Schleifmittel, als Strahlgut zum Vorkonditionieren von Oberflächen zahnmedizinischer Restaurationen und als feuerfestes Material eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften von dichtgesintertem Aluminiumoxid übertrafen bei Einführung in der Zahnmedizin (1990er) die aller anderen Keramikmaterialien auf dem Markt. So wurde erstmals die Anfertigung von Brücken aus Keramik mit mehr als einem Brückenglied möglich. Die spätere Einführung von Zirkonoxid in den frühen 2000er Jahren führte zu einem signifikanten Einbruch des Absatzes von Aluminiumoxid in der Zahnmedizin, da beide Materialien hinsichtlich ihres klinischen Indikationsspektrums konkurrierten. Zirkonoxid weist jedoch bessere mechanische Eigenschaften und eine höhere Transluzenz und dadurch ein höheres ästhetisches Potenzial auf<sup>53</sup>. Aktuell findet Aluminiumoxid nur eine geringe Verwendung, zum Beispiel als Gerüstmaterial und Strahlgut.

## (2) Zirkoniumoxid (ZrO<sub>2</sub>)

Im Vergleich zu den bekannten Keramiken auf Silikatbasis und den Oxidkeramiken, unterscheiden sich die Zirkonoxidkeramiken deutlich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften. Auf Grund der breiten Variationsbreite ihrer Biegebruchfestigkeit besitzen die Zirkonoxide ein weites Indikationsspektrum. Von dünnen Veneerschalen oder Kronen bis hin zu hochfesten, mehrgliedrigen Brücken können Zirkonoxide eingesetzt werden<sup>50</sup>. Die klinische Datenlage zeigt für mehrgliedrige/-spannige Brücken vielversprechende Ergebnisse, ist jedoch für eine Empfehlung laut S3-Leitlinie noch nicht ausreichend. Zirkonoxid kann zudem für eine verbesserte Ästhetik verblendet werden. Auch in der Praxis werden von den Patienten zunehmend metallfreie Restaurationen nachgefragt, da sie sich optisch sehr gut in die Zahnreihe einfügen lassen, hervorragende ästhetische Ergebnisse erzielen und sehr gut verträglich sind<sup>54</sup>.

Die Möglichkeit den Werkstoff mittels CAD/CAM-Technologie zu verarbeiten, ermöglicht es prothetische Restaurationen in großem Umfang kostengünstig zu realisieren<sup>55</sup>. Das Zirkonium ( $Zr_2$ ) ist als Rohmaterial ein verhältnismäßig weiches, biegsames, silbrig glänzendes Metall. In der Zahnmedizin wird das Oxid dieses Metalls, das Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>) verwendet. Nach einem aufwendigen Herstellungsprozess liegt es als weißes, hochschmelzendes und kristallines Pulver vor. Da Zirkonoxide polymorphe Materialien sind, können sie in drei verschiedenen Phasen auftreten. Diese sind monoklin (m), tetragonal (t) und kubisch (k). Die Umwandlungen zwischen den verschiedenen Phasen der Zirkonoxide sind in bestimmten Temperaturbereichen reversibel. Die Konfiguration der Phasen beeinflusst die Eigenschaften dieser Materialien<sup>50</sup>. Beim Abkühlvorgang der reinen Zirkonoxid-Schmelze kristallisiert zunächst die kubische Phase bei 2680 °C aus. Diese wandelt sich bei 2370 °C in die tetragonale Phase um. Bei 1170 °C findet schließlich die Umwandlung in die monokline statt, bei der das Zirkonoxid auch bei Raumtemperatur vorliegt. Phase Die Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase ist zudem durch eine Volumenzunahme von ca. 4 % charakterisiert und wird auch als martensitische Umwandlung bezeichnet<sup>56</sup>.

Die sprunghafte Volumenzunahme führt zu hohen Spannungen und unerwünschten Rissbildungen im Keramikgefüge. Somit ist die Herstellung von Sinterkeramiken aus reinem Zirkonoxid nicht möglich.

Um die martensitische Umwandlung in der Abkühlphase zu vermeiden, werden Stabilisierungsoxide hinzugegeben, die in das Kristallgitter des Zirkonoxids eingebaut werden<sup>56</sup>. Das Gefüge liegt dadurch nun bei Raumtemperatur im gewünschten tetragonalen bzw. im kubisch-tetragonalen Zustand vor. Das auf dem Markt gängigste Zirkonoxid ist mit Yttriumoxid stabilisiert (Y-TZP).

Bei Zirkonoxiden der ersten und zweiten Generation handelt es sich um mit 3 Mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>dotiertes tetragonales polykristallines Zirkonoxid. Der tetragonale Anteil macht ca. 98 % aus. Diese Keramiken haben eine hohe Biegefestigkeit von ca. 1000 – 1200 MPa. Die Oberflächen erscheinen jedoch matt und opak, da viel Licht reflektiert wird<sup>57</sup>. Um die Lichtdurchlässigkeit zu verbessern wurden 2012 in der zweiten Generation Anzahl und Größe der Aluminiumoxidkörner reduziert und auf den Korngrenzen positioniert. Die Positionierung auf den Korngrenzen veränderte zudem den Brechungsindex des Materials. Dies ermöglichte bei einer Biegefestigkeit von 900-1000 MPa eine Lichttransmission von ca. 35 %.

Das Zirkonoxid der dritten Generation, welches 2015 auf den Markt kam, ist sogenanntes 5Y-TZP mit einer erhöhten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dotierung (5 mol%). Dies bewirkt gleichzeitig zur Bildung der metastabilen-tetragonalen Phase die Entstehung von kubischen Anteilen im Gefüge. Bei diesem vollstabilisierten Zirkonoxid finden nach Pulverherstellerangaben, im Gegensatz zu den teilstabilisierten Zirkonoxiden der ersten und zweiten Generation, keine Transformationen der Gefügephasen bei induzierten Spannungen statt<sup>56</sup>. Zudem wird in diesem sogenannten Mischgefüge das Licht an den Korngrenzen und Restporositäten weniger stark gestreut. Dies hat eine erhöhte Transluzenz zur Folge. Zudem sind die kubischen Kristallstrukturen isotroper als die tetragonalen, weshalb das einfallende Licht gleichmäßiger in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird<sup>56</sup>. Die Biegefestigkeit ist jedoch im Vergleich zur vorherigen Generation mit ca. 500-650 MPa deutlich geringer.

Die vierte und jüngste Generation weist eine Transluzenz von ca. 45 % und eine Biegefestigkeit von ca. 800-950 MPa auf. Hierbei handelt es sich um sogenanntes 4Y-TZP. Ebenso wie für Restaurationen aus 5Y-TZP, wird für 4Y-TZP auf Grund der reduzierten Festigkeit häufig eine adhäsive Befestigung empfohlen, um die Gesamtstabilität zu erhöhen. Das bei Raumtemperatur stabilisierte Zirkonoxid kann sich durch die beim Schleifen oder Strahlen entstehenden Risse und die damit eingebrachte Energie an der Risspitze von tetragonal zu monoklin umwandeln. Durch die Umwandlung findet eine Volumenexpansion statt, die den Riss "zusammendrückt" und somit die Rissausbreitung stoppen kann<sup>58</sup>. Für teilstabilisierte Zirkonoxide mit kubisch-tetragonaler Phase kann eine derartige Stabilisierung nicht oder nicht in gleichem Umfang nachgewiesen werden. Deshalb hat 3Y-TZP eine höhere Festigkeit als zum Beispiel 5Y-TZP.

Da es eine Vielzahl von Zirkonoxiden mit unterschiedlichen Eigenschaften und Indikationen gibt, ist die Unterscheidung zwischen tetragonalen und kubischen/tetragonal-basierten Zirkonoxiden von großer klinischer Bedeutung<sup>50</sup>.

#### 2.3. Vorbehandlungsmethoden

Für die Anfertigung von indirekten Restaurationen stehen verschiedene Werkstoffe zur Verfügung, die unterschiedlichen Materialklassen angehören. Abhängig von der Materialklasse werden spezifische Vorbehandlungsmethoden empfohlen, die das Ziel haben, die Benetzbarkeit des Materials zu erhöhen und somit den Haftverbund zum Befestigungsmaterial zu verbessern. Auch für den Zahn gibt es spezielle Vorbehandlungsmethoden. Man unterscheidet hier die Vorbehandlung des Dentins oder Schmelzes. Dies liegt hauptsächlich an den unterschiedlichen Strukturen und Zusammensetzungen der verschiedenen Zahnhartsubstanzen.

Auf der Seite der Restauration gibt es eine große Vielfalt an verwendeten Materialien, die jeweils spezifische Vorbehandlungsmethoden erfordern. Für Glaskeramiken hat sich das Ätzen mit Flusssäure und anschließendes Silanisieren bewährt<sup>59</sup>. Auch für Kompositmaterialien wird eine Behandlung durch Sandstrahlen oder Ätzen und anschließendes Silanisieren empfohlen<sup>60</sup>. Bei Hybridkeramiken wird das Silanisieren nach Korundstrahlen oder Ätzen mit Flusssäure empfohlen<sup>61</sup>.

Es gibt jedoch kein einheitliches Befestigungsprotokoll für Zirkonoxidkeramiken, das eine langfristig zuverlässige Verbindung mit Befestigungskompositen ermöglicht<sup>62</sup>. Vorgeschlagen wird eine Kombination aus mechanischer (Korundstrahlen) und chemischer (phosphathaltige Monomere, MDP) Vorbehandlung oder die Vorbehandlung mit Silikatisieren und anschließendem Silanisieren<sup>63,64</sup>. Zunächst erfolgt eine Reinigung und Aufrauen der Oberfläche, gefolgt von der Applikation eines chemischen Haftvermittlers. Die jeweiligen Vorbehandlungsmethoden und deren bestmögliche Anwendung, wie beispielsweise die Höhe des Strahldruck, Korngröße oder die Ätzdauer, sind noch Gegenstand kontroverser Diskussionen. Bereits am Beispiel von CAD/CAM-Kronen aus Komposit konnte gezeigt werden, dass eine ungenügende Vorbehandlung und Befestigung der Restauration einen Verlust der Retention unter in-vitro-Bedingungen begünstigen kann<sup>65</sup>.

Auch für den Verbund von Zirkonoxid zu Kompositen wurde festgestellt, dass dieser langfristig eine geringe hydrolytische Stabilität zeigt<sup>63</sup>. Daher wurden in der Forschung unterschiedliche Ansätze untersucht, mit dem Ziel die Qualität des Verbundes zu verbessern. Zuerst wurde die Oberfläche mechanisch aufgeraut. Danach wurde versucht, eine chemische Bindung herzustellen, indem phosphathaltige Primer oder Bonding-Komposite verwendet wurden<sup>64,66</sup>. Die gebräuchlichste mechanische Behandlungsmethode besteht darin, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder kieselsäuremodifiziertes Strahlgut für die tribochemische Beschichtung zu nutzen<sup>66-70</sup>. Darüber hinaus wird das Korundstrahlen als wirksame Methode zur Entfernung von Verunreinigungen nach der Einprobe angesehen<sup>71</sup>. Zudem wurde nachgewiesen, dass die Verwendung eines Primers die Scherhaftfestigkeit verschiedener Befestigungskomposite nach thermischer Alterung oder Wasserlagerung verbessert. Da hierbei keine negative Auswirkung auf den Haftverbund festgestellt werden konnte, wurde die Anwendung eines Primers empfohlen<sup>72</sup>. Für CAD/CAM-gefertigtes Zirkonoxid existieren bereits Empfehlungen zur Vorbehandlung<sup>55,73</sup>. Es muss jedoch noch überprüft werden, ob sich diese Methoden auch auf additiv gefertigtes Zirkonoxid übertragen lassen und ob dabei der gleiche Erfolg erzielt wird.

#### 2.4. Kompositmaterialien

Das Wort "Komposit" leitet sich von dem lateinischen Wort "compositum" ab, das übersetzt "das Zusammengesetzte" bedeutet. Die drei zentralen Elemente zahnmedizinischer Komposite sind die organische Matrix, die disperse Phase und die Verbundphase<sup>74</sup>. In der organischen Matrix finden sich nicht nur Monomere, sondern auch Initiatoren, Stabilisatoren und andere Additive<sup>74</sup>. Die disperse Phase setzt sich aus anorganischen Füllmaterialien zusammen<sup>75</sup>. Zu diesen anorganischen Materialien gehören beispielsweise Quarz, Keramik, verschiedene Gläser und Zirkondioxid. Die Funktion der dispersen Phase ist es, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix zu optimieren. Die Bestandteile der dispersen Phase sind mit dem Ziel zusammengesetzt, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften (Druckfestigkeit, Zugfestigkeit und Abriebfestigkeit des Komposits) zu optimieren<sup>74</sup>. Eine Silanschicht, die eine chemische Verbindung zwischen der organischen Matrix und den anorganischen Füllstoffen ermöglicht, fungiert als Haftvermittler<sup>76</sup>. Seit der Markteinführung von Kompositen wurden verschiedene Klassifikationssysteme zur detaillierten Beschreibung verwendet. Die Klassifzierung der heutigen Kompositmaterialien erfolgt auf der Einteilung nach Korngröße der eingesetzten Füllstoffe. Man unterschiedet zwischen Makrofüller-, Mikrofüller- und Hybridkompositen<sup>77</sup>. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit können Komposite in verschiedensten klinischen Kontexten eingesetzt werden. Sie dienen zur Versiegelung von Fissuren, als Füllmaterial im Front- und Seitenzahngebiet, zur Therapie kariöser Läsionen und zum Wiederaufbau von Zähnen nach starkem Hartsubstanzverlust. Zudem werden sie für die definitive Befestigung von indirekten Restaurationen und zur intraoralen Reparatur von Keramik- und Kompositrestaurationen oder Verblendungen im Front- und Seitenzahnbereich genutzt.

#### 2.4.1. Befestigungskomposite

Der Begriff "Befestigungsmaterial" definiert einen Werkstoff, der zwei Flächen miteinander verbindet<sup>78</sup>. Als zahnärztliche Befestigungsmaterialien gelten alle Komposite, Zemente und Kompomere, die der Befestigung einer indirekten Restauration am Zahn dienen<sup>79</sup>. Restaurationen mit einer Biegefestigkeit von mehr als 350 MPa können konventionell mit Zementen oder adhäsiv mit Befestigungskompositen befestigt werden<sup>80</sup>. Bei Restaurationen mit einer Biegefestigkeit von unter 350 MPa sollte ausschließlich eine adhäsive Befestigung erfolgen<sup>80</sup>.

Das Funktionsprinzip konventioneller Zemente basiert auf einer retentiven Präparation mit einer ausreichend großen Haftfläche<sup>81</sup>. Hierbei spielen vor allem Konvergenzwinkel und Stumpfhöhe, Rauheit der Pfeiler und die Passgenauigkeit der Restauration eine entscheidende Rolle. Nach Abbinden des Zementes entsteht ein kraftschlüssiger Verbund zwischen Zahn und Restauration. Die Restauration wird mit dem Zahn verkeilt. Vorteile der Zementierung mit herkömmlichen Zementen sind eine gute Anwenderfreundlichkeit, geringe Kosten, sowie eine hohe Feuchtigkeitstoleranz während der Befestigung<sup>73</sup>.

Im Gegensatz dazu spielen bei der adhäsiven Befestigung die Präparationsgeometrie und die Oberflächenbeschaffenheit der Restauration eine untergeordnete Rolle. Das Befestigungsmaterial polymerisiert und bindet chemisch und/oder physikalisch an die Restauration sowie die Zahnhartsubstanz. Die Restauration wird durch einen kraftschlüssigen Verbund zuverlässig und dauerhaft an der Zahnhartsubstanz befestigt<sup>73</sup>.

Der Verbund verhindert die Entstehung rissauslösender Zugspannungen an der Innenseite der Restauration<sup>82,83</sup>. Dadurch steigt die Belastbarkeit des Gesamtverbundes von Zahn und Restauration<sup>83,84</sup> und die marginalen Adaptation wird verbessert<sup>84</sup>.

Die Befestigungskomposite weisen in ihrer Zusammensetzung starke Ähnlichkeiten zu Füllungskompositen auf. Um eine optimale Verteilung in der Klebefuge zu erreichen, sollten die Befestigungskomposite eine höhere Fließfähigkeit besitzen als Füllungskomposite. Mit steigendem Füllstoffgehalt steigt auch die Viskosität des Komposits, weshalb fließfähige Befestigungskomposite einen niedrigeren Füllstoffgehalt besitzen<sup>77</sup>.

Befestigungskomposite können anhand der erforderlichen Konditionierung der Zahnhartsubstanz in "Etch-and-rinse", "Self-etch" und selbstadhäsive Befestigungskomposite unterteilt werden. Bei "Etch-and-rinse"-Systemen ist keine Säurekomponente enthalten. Der Zahnschmelz und das Dentin müssen zunächst mit 37%-iger Phosphorsäure geätzt werden. Anschließend wird das Adhäsiv appliziert<sup>85</sup>. Erst danach wird das Befestigungskomposit aufgetragen.

Im Unterschied dazu ist bei den "Self-etch"-Systemen keine separate Ätzung erforderlich<sup>86</sup>. Vor Anwendung des Befestigungskomposites wird hier nur ein selbstätzendes Adhäsivsystem aufgetragen.

Die selbstadhäsiven Befestigungskomposite erfordern keine Vorbehandlung oder Konditionierung der Zahnhartsubstanz<sup>85</sup>. Ihre Anwenderfreundlichkeit<sup>87</sup>, die daraus folgende Zeitersparnis<sup>88</sup> und geringere Anfälligkeit für Anwendungsfehler<sup>87</sup> machen sie sehr beliebt.

Zudem kann eine Einteilung anhand der Art der Polymerisation in licht-, chemisch- und dualhärtend erfolgen. Licht-härtende Systeme sind meist Ein-Komponenten-Materialien<sup>89</sup>. In diesen sind Initiatoren enthalten, die als Starter des Polymerisationsprozesses dienen. Ausgelöst wird der Polymerisationsprozess durch eine Lichtquelle, die den Initiator anregt. entsteht ein Komplex, der Radikale zerfällt Dabei angeregter in und die startet74. Polymerisationsreaktion Die Auflösung der Doppelbindungen in den Monomermolekülen ermöglicht, dass sich diese zusammenlagern und Polymerketten entstehen<sup>90</sup>. Zur definitiven Befestigung indirekter Restaurationen werden rein lichthärtende Befestigungskomposite nur für dünne, transluzente Restauration, wie zum Beispiel Veneers,

Onlays und Adhäsivbrücken empfohlen. Bei Keramikrestaurationen mit einer Schichtstärke von mehr als 3 mm kann eine sichere Polymerisation nicht garantiert werden<sup>91</sup>, weshalb licht-härtende Befestigungskomposite für größere Restaurationen nicht empfohlen werden. Ein großer Vorteil der lichthärtenden Befestigungskomposite ist, dass der Start des Polymerisationsprozesses selbst bestimmt werden kann. Eine vorzeitige Aushärtung kann vermieden werden, womit eine korrekte Positionierung der Restauration und eine einfache und gründliche Überschussentfernung ist möglich ist<sup>91</sup>. Eine ausreichende Transluzenz der Restauration ist jedoch Voraussetzung, wenn diese nicht gewährleistet ist sind dual-härtende Komposite indiziert<sup>92</sup>.

Chemisch härtende Systeme bestehen meist aus zwei Komponenten, die nach dem Mischen von selbst aushärten. Sie können für metallische, opakere und Keramikrestaurationen höherer Materialstärke verwendet werden<sup>93,94</sup>. Nachteile sind vor allem die begrenzte Verarbeitungszeit und eine verlängerte Abbindezeit<sup>93,94</sup>. Zudem können während des Anmischens Lufteinschlüsse entstehen, die die mechanischen Eigenschaften verschlechtern<sup>95</sup>. Dual-härtende Befestigungskomposite vereinen die positiven Eigenschaften der chemisch härtenden Komposite mit denen der lichthärtenden Komposite<sup>96</sup>. Sie ermöglichen eine vollständige Polymerisation auch bei höheren Materialschichtstärken, wenn die chemische Härtung durch eine ausreichende Lichthärtung unterstützt wird<sup>91</sup>. Alle im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Befestigungskomposite sind dualhärtend.

#### 2.5. Künstliche Alterung

Für die in-vitro-Simulation der in der Mundhöhle auftretenden mechanischen und chemischen Belastungen sowie die dadurch bedingten Alterungseinflüsse, die auf Restaurationen einwirken, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Zu den am häufigsten angewendeten Alterungsmethoden zählen vor allem der Kausimulator, die Wasserlagerung und das Thermocycling. Temperaturschwankungen spielen eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Haftfestigkeit von Zahnrestaurationen. Intraorale Temperaturschwankungen in vivo werden durch Essen, Trinken und Atmen verursacht<sup>97-99</sup>. Die oben genannten Alterungsmethoden müssen individuell betrachtet werden, da sie unterschiedliche Einflüsse auf die Scherhaftfestigkeit (shear bonding strength, SBS) der Materialien nehmen können<sup>72</sup>. Es gibt aktuell keinen Konsens über die Anwendung künstlicher Alterungsverfahren, da in Laborversuchen sowohl Wasserlagerung als auch Temperaturwechsel verwendet werden<sup>100</sup>. Keul et al. stellte beispielsweise keinen Einfluss der Wasserlagerung auf die SBS fest und empfahl für zukünftige Studien das Thermocycling zur künstlichen Alterung der Proben<sup>72</sup>. Bömicke et al. stellt im Gegensatz dazu fest, dass für Langzeittests der Scherhaftfestigkeit nach ISO 11405:2015 die Anwendung von Thermocycling nicht erforderlich sein könnte. Die Abnahme der Haftfestigkeit, die nach 6 Monaten Wasserlagerung beobachtet wurde, unterschied sich nicht signifikant von der Abnahme, die bei einem alternativen Protokoll beobachtet wurde, das 150 Tage Wasserlagerung in Kombination mit 37.500 Thermocyclen umfasste<sup>101</sup>.

#### 2.5.1. Wasserlagerung

Die Wasserlagerung ist eine Alterungsmethode, die zu den Modellen der Echtzeitdegradation zählt. Im Gegensatz dazu stellt das Thermocycling ein beschleunigtes Modell dar. Im Regelfall erfolgt die Wasserlagerung analog zur Körpertemperatur des Menschen bei 37 °C. Als Lagerungsmedien stehen zur Simulation des physiologischen oralen Milieus verschiedene Medien wie künstlicher Speichel, Ethanol und Säuren zur Verfügung. Bei in-vitro-Studien wird häufig künstlicher Speichel verwendet, da der natürliche Speichel auf Grund seiner komplexen und instabilen Zusammensetzung nicht verwendet werden kann. Da der künstliche Speichel keine Enzyme aufweist, kann keine katalytische Wirkung simuliert werden<sup>102</sup>. Deshalb sind als zweite Stufe einer Bewertung in-vivo-Studien angezeigt<sup>103</sup>.

Als einheitliches, vergleichbares Medium kann destilliertes Wasser verwendet werden. Im Vergleich zu künstlichem Speichel führt destilliertes Wasser zu einer schwächeren Degradation und zu keiner Eluierung von Matrixbestanteilen<sup>104</sup>.

#### 2.5.2. Thermocycling

Die dynamisch-thermische Belastung in wässriger Umgebung des Patientenmundes wird mittels eines offenen Probenkorbs simuliert. In diesem werden die Prüfkörper abwechselnd in kaltes destilliertes Wasser bei 5 °C und in warmes destilliertes Wasser bei 55 °C eingetaucht. Die sich wiederholenden Temperaturzyklen erzeugen somit hohe Temperaturunterschiede an den Oberflächen der Prüfkörper. Die durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der am Verbund beteiligten Materialien (Zahnhartsubstanz, Befestigungskomposit, Restaurationsmaterial) verursachten Spannungen beanspruchen diesen und lassen einen Alterungsprozess des Klebeverbundes vermuten.

In früheren Studien wurden unterschiedliche Auswirkungen des Temperaturwechsels (Thermocycling, TC) beobachtet. Einerseits kann die Postpolymerisationsreaktion des Klebebereichs zu einer höheren Haftfestigkeit führen<sup>105</sup>, während thermisch bedingte volumetrische Veränderungen zu Rissen und einer geringeren Haftfestigkeit führen können<sup>106</sup>. Gale und Darvell<sup>100</sup> gaben einen Überblick über zahlreiche Studien, in denen die Forscher eine große Bandbreite von unterschiedlichen minimalen und maximalen Temperaturen während des Thermolastwechsels von mit Restaurationen versorgten extrahierten Zähnen verwendeten. Die Autoren stellten fest, dass die Zähne in der Mundhöhle einer maximalen Temperatur von 55 °C ausgesetzt sind. In allen untersuchten Studien waren 5 °C und 55 °C die mittleren Temperaturen (Bereich 0 °C - 36 °C [niedrig] und 40 °C - 100 °C [hoch]). In den untersuchten Studien wurde eine große Bandbreite an Anzahl der Temperaturzyklen und Verweilzeiten verwendet (Median 500 Zyklen und 30 Sekunden Verweilzeit)<sup>100</sup>.

Die Zyklenzahl und wie diese auf einen Zeitraum klinischer Praxis übertragen werden kann, wird kontrovers diskutiert. Die DIN:EN ISO 10477:2004 legt unter Punkt 7.7.1.4 5000 Zyklen von 30 s bis 35 s in Wasser von 5 (±1) °C und von 30 s bis 35 s in Wasser von 55 (±1) °C fest. Laut Gale und Darvell entsprechen 10.000 Zyklen im Thermolastwechsler etwa einem Jahr klinischer Funktion<sup>100</sup>. Michailesco et al.<sup>107</sup> postulierten 1995 hingegen, dass 30 dieser Thermozyklen pro Mahlzeit auftreten. Dies entspreche bei drei Mahlzeiten am Tag auf das Jahr gerechnet etwa 33.000 Zyklen. Morresi et al.<sup>108</sup> stellten in einem systematic review fest, dass sich einige Autoren an den von Gale und Darvell postulierten 10.000 Zyklen orientieren, jedoch die meisten Studien mit einer deutlich niedrigeren Zyklenzahl arbeiten und die Einschätzung, dass 10.000 Zyklen einem Jahr klinischer Praxis entsprechen, nicht teilen. Darüber hinaus ist die Durchführung von ca. 1.500 Temperaturzyklen im Thermolastwechsler an einem Tag als einschränkender Faktor zu betrachten, da diese Anzahl von Temperaturwechseln in der täglichen Routine nicht vorkommt<sup>72</sup>. Die Autoren begründen in ihren experimentellen Studien die Wahl der Temperaturbedingungen und der Zeitdauer. Die unterschiedliche Anzahl der Zyklen, Temperaturen, Verweilzeiten und Intervalle zwischen den Bädern erschweren den Vergleich zwischen den Studien und lassen keine Festlegung auf ein

einheitliches Alterungsprotokoll zu<sup>108</sup>. Der Prozess der Durchführung von Temperaturwechseln im Labor ist nur eine Simulation der sich ständig verändernden oralen Umgebung, ohne klaren Bezug zu klinischen Studien.

In dieser Studie wurde das von Bömicke et al.<sup>101</sup> verwendeten Alterungsprotokoll mit 30 Tagen Wasserlagerung (37°C) und anschließendem Thermolastwechsel mit 7.500 Zyklen angewandt, welches die Alterungsmechanismen der beiden Verfahren kombiniert.

#### 2.6. Prüfung des Haftverbundes

Bei neuen Materialien und neuer Arbeitstechnik sind Laboruntersuchungen vor der klinischen Einführung unverzichtbar um sie hinsichtlich ihrer Eignung zu überprüfen.

Laut der FDA (Food and Drug Administration) sollten die Prüfmethoden folgende Anforderungen erfüllen<sup>109</sup>:

- Die Ergebnisse müssen reproduzierbar sein. Wenn derselbe Test noch einmal unter denselben Bedingungen und unter Verwendung derselben Materialien wiederholt wird, sollten die gleichen Ergebnisse erzielt werden<sup>110</sup>.
- Die Variabilität der ermittelten Werte sollte gering und innerhalb eines annehmbaren Bereiches sein. Der Variationskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Standardabweichung zum Mittelwert, sollte unter 20 % liegen<sup>110</sup>.
- Die verwendeten Geräte und Apparturen, die für das Testverfahren selbst oder Nachprüfungen verwendet werden, müssen für den Zweck ihrer Anwendung geeignet sein. Die Eignung für den geplanten Einsatz sollte dokumentiert sein. Gegebenenfalls muss das Gerät vor der Prüfung kalibriert werden<sup>110</sup>.

Diese Bedingungen müssen alle erfüllt werden, damit die Prüfmethode als intern valide gilt. Um mit der Methode auch Aussagen über die klinische Eignung der getesteten Materialien treffen zu können, müssen die Ergebnisse mit den klinischen Befunden übereinstimmen. Trifft das zu, gilt die Prüfung auch als extern valide<sup>110</sup>.

Für die Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen verschieden Materialien gibt es verschiedene Versuchsaufbauten. Die Testmethoden können in Makro- und Mikroversuche unterteilt werden. Die Einteilung ist von der Größe der untersuchten Verbundfläche abhängig<sup>111</sup>. Verbundflächen mit einer Größe von mehr als 3 mm<sup>2</sup> werden zu den Makroversuchen gezählt<sup>112</sup>.

Grundsätzlich wird bei allen Methoden die auf die Verbundfläche aufgebrachte Kraft so lange erhöht, bis der Klebeverbundes versagt. Die am häufigsten in der Zahnmedizin eingesetzten Prüfmethoden zur Bestimmung der Verbundfestigkeit sind der Zug- und der Scherversuch, da diese einfach und schnell durchführbar sind<sup>113</sup>. Die Verbundfestigkeit wird aus der Kraft F [N], die für das Versagen der Klebefläche nötig ist, und der Größe der Verbundfläche A [mm<sup>2</sup>] berechnet. Sie wird in Megapascal [MPa] angegeben. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Ansätze zur Herstellung der Verbundfläche der Proben für den Scherversuch. Zum einen kann mit Hilfe einer Matrize ein Zylinder des Befestigungsmaterials auf einem Restaurationsmaterial oder einer Zahnhartsubstanzoberfläche hergestellt werden<sup>114,115</sup>.

Eine andere Möglichkeit ist die Befestigung eines anderen Objektes (z.B. Keramik, Acryl- oder Metallzylinder) mittels Befestigungskomposit auf einem Restaurationsmaterial oder einer Zahnhartsubstanzoberfläche<sup>116,117</sup>. Nachteil hierbei ist, dass zusätzlich eine weitere Verbundfläche zum Material des aufgeklebten Zylinders entsteht. Anschließend wird bei beiden Herstellungsarten der Zylinder parallel zur Verbundfläche abgeschert. Im Gegensatz dazu erfolgt beim Zugversuch die Zugbelastung in axialer Richtung. Die entstehende Spannung ist homogen über die Verbundfläche verteilt. Die Spannungsverteilung wird bei Scherversuchen als nachteilig angesehen<sup>118</sup>. Hier treten nahe der Verbundfläche hohe Spannungen auf, die zudem inhomogen verteilt sind<sup>111,119</sup>. Auf Grund der durch die Kaukräfte auftretenden Spannungen ist die Verbundfläche jedoch in vivo auch keiner homogenen Belastung ausgesetzt.

Das macht die Prüfung der Verbundfestigkeit dentaler Befestigungsmaterialien mittels Scherversuchen zu einem wissenschaftlich anerkannten und häufig angewendeten Verfahren.

## 2.7. Fragestellungen und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Dissertation ist es, die Eignung verschiedener selbstadhäsiver sowie adhäsiver Befestigungskomposite, die im klinischen Alltag zur Befestigung indirekter Restaurationen Anwendung finden, auf die Eignung zur Befestigung von 3D-gedrucktem Zirkonoxid zu untersuchen. Zudem wird der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsmethoden und Befestigungsprotokolle anhand verschiedener Befestigungskomposite und Restaurationsmaterialien überprüft.

#### Folgende Nullhypothesen wurden aufgestellt:

- 1. Die Verwendung unterschiedlicher Befestigungskomposite hat keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zu unterschiedlichen Restaurationsmaterialien.
- 2. Die Verbundfestigkeit von gefrästem und gedrucktem Zirkonoxid unterscheidet sich nicht.
- 3. Die optionale Verwendung eines Primers bei selbstadhäsiven Befestigungskompositen hat keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit.

## 3. Material und Methoden

#### 3.1. Studiendesign

Das Studiendesign wird in Abbildung 1 dargestellt. Im Rahmen der Studie werden drei verschiedene Restaurationsmaterialien untersucht. Die Materialien lagen zu Beginn mit einer auf 3µm hochglanzpolierten einheitlichen Oberfläche vor. Anschließend wurden alle Proben einheitlich mit Aluminiumoxid (Körnung 50 µm; 1,0 bar) abgestrahlt. Danach wurden die Restaurationsmaterialien im Ultraschallbad gereinigt und in je sieben Gruppen mit jeweils fünfzehn Proben aufgeteilt. Für die Durchführung der Studie wurde ein Zylinder aus Befestigungsmaterial gemäß Herstellerangaben auf den Proben hergestellt. Insgesamt wurden fünf verschiedene Befestigungskomposite sowie zwei dazugehörige Primer getestet. Da die selbstadhäsiven Befestigungskomposite (Panavia<sup>™</sup> SA Universal, SpeedCem<sup>®</sup> plus) optional mit Primer verwendet werden können, wurde jeweils eine Gruppe mit und eine Gruppe ohne Primer-Anwendung gebildet. Anschließend wurde die Proben einer in-vitro-Alterung mittels Wasserlagerung und Thermolastwechsel unterzogen. Danach wurde die Scherhaftfestigkeit überprüft und anschließend eine Bruchflächenanalyse unter dem Mikroskop durchgeführt.



Abbildung 1: Studiendesign

## 3.2. Materialien

Tab. 1 - 3 geben einen Überblick über die verwendeten Materialien der Firmen Lithoz (Wien, Österreich), Kuraray Noritake (Hattersheim am Main, Deutschland), ivoclar vivadent (Ellwangen, Deutschland), Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland) und die Art der Anwendung laut Hersteller.

## 3.2.1. Restaurationsmaterialien

## (1) Zirkonoxid zur additiven Fertigung

Handelsname	Abkürzung	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
LithaCon 3Y210	3DZr	-	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### Tabelle 1: Zirkonoxid zur additiven Fertigung

Die Firma Lithoz (Wien, Österreich) stellt verschiedenste Keramiken für hochpräzisen 3D-Druck für industrielle Anwendungen und die Medizin her. Speziell Zirkonoxid wird für Bauteile und Werkstücke mit hohen Materialanforderungen verwendet. Die Biokompatibilität des Zirkonoxids ist für die Anwendung in der Medizin unabdingbar. LithaCon 3Y210 eignet sich auf Grund seiner höheren Grünsteifigkeit besonders für sehr filigrane und komplexe Teile. Neben industriellen Anwendungen ist dies besonders in der Zahnmedizin für die Herstellung von festsitzenden Restaurationen von Vorteil. Die 3-Punkt-Biegefestigkeit der fertig gesinterten Keramik liegt bei 1000 MPa<sup>120</sup>.

## (2) Zirkonoxid zur subtraktiven Fertigung

Handelsname	Abkürzung	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
Katana™ Zirconia	MZr	EKPZK	$ZrO_2, Y_2O_3$
HTML PLUS			Typ: II/Klasse: 5 (ISO6872:2015)

Tabelle 2: Zirkonoxid zur subtraktiven Fertigung

Laut Herstellerangaben kann Katana<sup>™</sup> Zirconia HTML plus zur Herstellung vollkeramischer Restaurationen (Gerüste, Kronen, Brücken, Inlays, Onlays, Veneers) verwendet werden. Katana<sup>™</sup> Zirconia HTML plus ist die Weiterentwicklung von Katana<sup>™</sup> Zirconia HTML. Es weist im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine verbesserte Transluzenz und Festigkeit auf. Die
Biegefestigkeit beträgt 1150 MPa. Das Material kann zusätzlich zum 7-stündigen Standartsinterprogramm, auch in einem Schnellsinterprogramm von 90 oder 54 Minuten verarbeitet werden. Dies ermöglicht einen schnelleren Workflow und eine Restaurationsherstellung innerhalb eines Tages<sup>121</sup>.

### (3) Nanokeramisches Hybrid CAD/CAM Komposit zur subtraktiven Fertigung

Handelsname	Abkürzung	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
Grandio <sup>®</sup> Disc	МСр	2248463	86 Gew% anorganische
			Füllstoffe in einer Polymermatrix
			(14% UDMA+DMA)

UDMA: Urethandimethacrylat;

DMA:Dimethylacetamid

Tabelle 3: subtraktiv gefertigtes CAD/CAM-Hybridkomposit

Nach Angaben des Herstellers kann Grandio<sup>®</sup>Disc für die Herstellung von Kronen, Inlays, Onlay, Veneers und implantatgetragenen Konen eingesetzt werden. Der hohe Füllstoffgehalt von 86 Gew.-% ermöglicht die Herstellung von hochästhetischen, definitiven Restaurationen. Die biaxiale Biegefestigkeit beträgt 333 MPa<sup>122</sup>. Ein Vorteil ist die Zeitersparnis im Herstellungsprozess im Vergleich zu keramischen Werkstoffen, da die Restauration nach dem Fräsen/Schleifen nicht gesintert, sondern nur final poliert werden muss. Zudem ist intraoral eine einfache Reparatur mittels Komposit möglich<sup>123</sup>.

# 3.2.2. Befestigungsmaterialien

Handelsname	Abkürzungen	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
Clearfil™	CPP	1A0089	3-Methacryloxypropyl-Trimethoxysilan;
Ceramic			10-Methacryloyloxydecyl-
Primer Plus			Dihydrogenphosphat;
			Ethanol
Monobond <sup>®</sup>	MBP	Z04MXT	Alkoholische Lösung von Silanmethacrylat;
Plus			Phosphorsäuremethacrylat; Sulfidmethacrylat
Panavia™ 21	P21	CC0022	Catalyst Paste:
			10-Methacryloyloxydecyl-
			Dihydrogenphosphat; Hydrophobes
			aromatisches Dimethylacrylat; Hydrophobes
			aliphatisches Dimethylacrylat; Silanisierter
			Kieselerdefüller; kolloidale Kieselerde;
			Katalysatoren;
			Universal Paste:
			hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat;
			Hydrophobes aliphatisches Dimethylacyrlat;
			Hydrophiles aliphatisches Dimethylacrylat;
			Silanisiertes Titanoxid; Silanisiertes
			Bariumglas-Füllmittel; Katalysatoren;
			Beschleuniger; Pigmente;

Panavia™ SA	PSA	1HO223	Paste A:
Cement			10-Methacryloyloxydecyl-
Universal			Dihydrogenphosphat; Bisphenol A
			Diglycidylmethacrylat; Triethyleneglycol-
			Dimethylacrylat; 2-Hydroxyethylmethacrylat;
			Silanisiertes Bariumglas-Füllstoff; Silanisierte
			und kolloidale Kieselerde; dl-Kampferchinon;
			Peroxid; Katalysatoren; Pigmente;
			Paste B:
			Hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat;
			Silanhaftvermittler; Silanisiertes Bariumglas-
			Füllstoff; Aluminiumoxid-Füllstoff;
			Oberflächenbehandeltes Natriumfluorid; dl-
			Kampferchinon; Beschleuniger; Pigmente;
Panavia™ V5	PV5	1G0225	Silanisiertes Bariumglas-Füllstoff;
			Hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat;
			Bisphenol A Diglycidylmethacrylat (Bis-GMA);
			Silanisierter Flouraluminosilikat-Glasfüller;
			Hydrophiles aliphatisches Dimethylacrylat;
			Silanisiertes Titandioxid (TEGDMA);
			Oberflächenbehandelter Aluminiumoxid-
			Füllstoff; Kolloidale Kieselerde;
			Kampferchinon; Initiatoren; Beschleuniger;
			Pigment;
SpeedCem <sup>®</sup>	SCP	YM0168	Monomermatrix aus Dimethyacrylaten und
Plus			Säuremonomeren; Füllstoffe aus Bariumglas,
			Ytterbiumtrifluorid, Copolymer und
			hochdispersem Siliziumdioxid; Initiatoren,
			Stabilisatoren und Pigmente;
Variolink <sup>®</sup>	VLE	Z04VK6	Si-Zr-Mischoxid, Ytterbiumtrifluorid, UDMA,
Esthetic DC			Aromatisches Methacrylat, GDMA,
Cement			aromatisch-aliphatisches UDMA, DMA

Tabelle 4: Handelsnamen, Abkürzung, Lot-Nr., Inhaltsstoffe

Handelsname	Abkürzungen	Materialtyp
Clearfil™ Ceramic Primer Plus	CPP	Universalprimer
Monobond <sup>®</sup> Plus	MBP	Universalprimer
Panavia™ 21	P21	Dentaler Kompositzement
Panavia <sup>™</sup> SA Cement Universal	PSA	Selbstadhäsives
		Befestigungskomposit
Panavia™ V5	PV5	Adhäsives Befestigungskomposit
SpeedCem <sup>®</sup> Plus	SCP	Selbstadhäsives
		Befestigungskomposit
Variolink <sup>®</sup> Esthetic DC Cement	VLE	Adhäsives Befestigungskomposit

Tabelle 5: Materialtyp

Handelsname	Art der Anwendung
Clearfil™	Indikationen:
Ceramic	Oberflächenbehandlung, sowie intraorale Reparatur von prothetischen
Primer Plus	Restaurationen aus Keramik, Hybridkeramik, Kompositkunststoff oder
	Metall
	Anwendung:
	1. Materialspezifische Vorbehandlung der Restauration
	2. Die benötigte Menge Clearfil™ Ceramic Primer Plus unmittelbar
	vor der Verwendung in die Vertiefung einer Mischschale geben
	3. Clearfil <sup>TM</sup> Ceramic Primer Plus mit einer Applikatorbürste auf die
	Haftfläche der Restauration auftragen
	4. Die gesamte haftende Fläche nach dem Auftragen unter
	Zuhilfenahme eines leichten, ölfreien Luftstroms trocknen
Monobond®	Indikationen:

Plus Monobond<sup>®</sup> Plus dient als Haftvermittler und wird angewendet, um einen dauerhaften chemischen Verbund zwischen Befestigungskompositen und Restaurationen aus Glas-/Oxidkeramik, Metall, Komposit und Faserverstärktem Komposit herzustellen

- 1. Materialspezifische Vorbehandlung der Restauration
- Monobond<sup>®</sup> Plus mit einem Pinsel oder Microbrush auf die vorbehandelten Flächen dünn auftragen (bei Kronen Pfützenbildung vermeiden). 60 Sekunden einwirken lassen, die verbliebenen Überschüsse anschließend mit starkem Luftstrom verblasen
- Das Befestigungskomposit (z.B. Variolink<sup>®</sup> Esthetic oder Multilink<sup>®</sup> Automix) entsprechend der jeweiligen Verarbeitungsvorschrift applizieren und die Restauration einsetzen

#### Panavia<sup>™</sup> 21 Indikationen:

Befestigung von Adhäsionsbrücken oder Schienen, Inlays, Onlays, Kronen, Brücken aus Porzellan, Composite-Kunstharz oder Metall; Wurzelkanalstiften, Stümpfen aus Gussmetall oder gebondete Amalgamrestaurationen

#### Anwendung:

- 1. Materialspezifische Vorbehandlung
- Mit dem Dispenser gleiche Mengen PANAVIA<sup>™</sup> 21 Catalyst und Universal Paste ausbringen und 20-30 Sekunden lang mischen
- 3. Dünne Schicht auf die Haftflächen der Restauration aufbringen
- 4. Restauration einsetzen und Überschüsse entfernen
- 5. OXYGUARD II mit einer kleinen Bürste auftragen und 3 Minuten einwirken lassen
- 6. OXYGUARD II mit Wasserspray entfernen

#### Panavia<sup>™</sup> SA Indikationen:

CementZementierung von Kronen, Brücken, Inlays und Onlays; Zementierung vonUniversalprothetischen Restaurationen auf Implantat Abutments und Gerüsten;<br/>Zementierung von Adhäsionsbrücken und Schienen; Zementierung von<br/>Stiften und Stümpfen; Amalgambonding

- 1. Materialspezifische Vorbehandlung der Restaurationsinnenfläche
- 2. Material mit Automixspritze auf gesamte Haftfläche der Restauration auftragen
- 3. Die gesamte Restauration in situ bringen und während der gesamten Überschussentfernung fixieren
- 4. Chemische Aushärtung (2-4 min) und/oder Lichthärtung mit folgender Intensität:
  - a. >400mW/cm2 10s
  - b. 800-1200mW/cm2 10s
  - c. >1500mW/cm2 2x 3s oder 5s
- 5. Ausarbeiten und Polieren

#### Panavia<sup>™</sup> V5 Indikationen:

Zementierung von Kronen, Brücken, Inlays und Onlays, Veneers, Adhäsionsbrücken und Schienen, prothetische Restaurationen auf Implantat-Abutments und Gerüsten, Stiften und Stümpfen, Amalgambonding;

#### Anwendung:

- 1. Materialspezifische Vorbehandlung der Restaurationsinnenfläche
- 2. Pastengemisch mit Automixspritze auf der gesamten Haftfläche auftragen
- Restauration einsetzen, Überschüsse entfernen und Ränder mit Schutzgel (OXYGUARD II) abdecken
- Chemische Aushärtung (2-4 min) und/oder Lichthärtung mit folgender Intensität:
  - a. >400mW/cm2 10s
  - b. 800-1200mW/cm2 10s
  - c. >1500mW/cm2 2x 3s oder 5s
- 5. OXYGUARD II mit Wasserspray entfernen

#### SpeedCem<sup>®</sup> Indikation:

Plus

Defintive Befestigung von indirekten Restaurationen (Kronen, Brücken, Inlays, Onlays) auf natürlichen Zähnen mit ausreichender Retention aus Oxidkeramik (z.B. Zirkoniumoxid), Metall und Metallkeramik, Lithium-Disilikat-Glaskeramik, Faserverstärktem Composite, sowie Wurzelstiften

- 1. Materialspezifische Vorbehandlung der Restauration
- 2. Applikation von SpeedCem<sup>®</sup> Plus auf die Restauration
- 3. Die gesamte Restauration in situ bringen und während der gesamten Überschussentfernung fixieren
- Rein selbsthärtende Aushärtung mit optionaler Lichthärtung mit ca.
  1100 mW/cm<sup>2</sup> für 20s
- 5. Nacharbeiten und Polieren der Zementfugen

#### Indikationen:

Variolink<sup>®</sup>

Cement

**Esthetic DC** 

Definitive Befestigung von Glaskeramik-, Lithiumdisilikatkeramik und Kompositrestaurationen (Inlays, Onlays, Teilkronen, Kronen, Brücken); lichtundurchlässige Restaurationen, z.B. aus Oxidkeramik oder Metall in Kombination mit einem separat belichteten oder dualhärtendem Adhäsiv; definitive Befestigung von Wurzelstiften in Kombination mit einem dualhärtenden Adhäsiv;

- 1. Variolink<sup>®</sup> Esthetic DC aus der Automixspritze ausdrücken und die gewünschte Menge auf die Restauration applizieren
- 2. Die gesamte Restauration in situ bringen und während der gesamten Überschussentfernung fixieren
- 3. Während der Polymerisation mit Glyceringel abdecken und mit folgender Lichtintensität und Belichtungszeit polymerisieren:
  - a. 500-1000 mW/cm2 20s
  - b. mind. 1000 mW/cm2 10s
- 4. Glyceringel abspülen

Tabelle 6: Handelsname, Anwendung



Abbildung 2: Verwendete Befestigungsmaterialien und Primer

### 3.3. Methoden

### 3.3.1. Herstellung der Prüfkörper

### (1) LithaCon 3Y210 (additive Fertigung)

Die additv hergestellten Prüfkörper aus Zirkonoxid wurden aus dem in Tabelle 1 genannten Material mit einem 3D-Drucker (CeraFab 7500, Lithoz, Wien, Österreich) mit den folgenden Einstellungen im Labor der Universität Heidelberg hergestellt: DLP-Intensität = 55 mW/cm<sup>2</sup>; DLP-Energie = 70 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Schichtstärke, in der der Drucker die Keramiksuspension zur Erstellung des Grünkörpers aushärtete, betrug 25 µm.

Nach dem Druck wurden die Prüfkörper mittels eines Skalpells von der Bauplattform gelöst und die Stützstrukturen entfernt. Daraufhin erfolgte die Reinigung durch 25 Sekunden Airbrushing mit einer speziellen Reinigungslösung (LithaSol 30<sup>®</sup> Spray, Lithoz, Wien, Österreich) und eine einwöchige Lagerung in einem 40°C warmen Trockenschrank (U26, Memmert, Schwabach, Deutschland) gemäß den Herstellerangaben.

Das Sintern erfolgte anschließend in einem Sinterofen (HTCT 08/16, Nabertherm, Lilienthal, Deutschland).



Abbildung 3: additiv hergestellter und fertig gesinterter Prüfkörper 20x10x2mm

### (2) Katana™ Zirconia HTML PLUS (subtraktive Fertigung)

Die Prüfkörper wurden aus dem in Tabelle 2 genannten Material im zahntechnischen Labor der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität zu Köln gefertigt. Zunächst wurden die Prüfkörper aus einer Ronde auf der Ceramill Motion 2 (AmannGirrbach, Pforzheim, Deutschland) im sogenannten Weißzustand gefräst. Hierbei konnten aus einer Ronde 69 Prüfkörper hergestellt werden. Die Bearbeitung erfolgte ohne Wasserkühlung, weshalb die Proben ohne Trocknung direkt weiterverarbeitet werden konnten. Anschließend wurden die Stützstellen abgetrennt, die Prüfkörper ausgearbeitet und nach Herstellerangaben gesintert.



Abbildung 4: Herstellungsvorgang der Prüfkörper aus gefrästem Zirkonoxid

### (3) Grandio<sup>®</sup> Disc (subtraktive Fertigung)

Die Prüfkörper aus Hybridkeramik, wurden aus dem in Tabelle 3 genannten Material gefertigt. Die Prüfkörper wurden ebenfalls auf der Ceramill Motion 2 (AmannGirrbach, Pforzheim, Deutschland) im zahntechnischen Labor der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität zu Köln unter Wasserkühlung gefräst. Hierbei konnten aus einer Ronde 55 Prüfkörper hergestellt werden. Die Stützstellen wurden abgetrennt und die Prüfkörper abschließend ausgearbeitet.



Abbildung 5: Ronde mit gefrästen Prüfkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit

### 3.3.2. Prüfkörpervorbereitung

Um einheitliche Prüfkörperoberflächen zu gewährleisten, wurden alle Prüfkörper nach der Herstellung auf Hochglanz poliert. Die Vorpolitur erfolgte unter Wasserkühlung mit P120 Schleifpapier auf einer Poliermaschine (Phoenix Beta, Buehler, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland). Die Hochglanzpolitur erfolgte anschließend mit 9µm- und final mit 3µm-Diamantsuspension (MetaDi<sup>™</sup> Supreme, Buehler, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland) auf einer weiteren Poliermaschine (EcoMet 30, Buehler, Leinfelden-Echterdigen, Deutschland). Die Oberflächengüte wurde optisch unter dem Mikroskop geprüft. Im Anschluss daran wurden alle Prüfkörper mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 µm, 1 bar) aus ca. 10 mm Entfernung gestrahlt, mit 99% Isopropanol für 2 min in einem Ultraschallbad gereinigt und abschließend getrocknet.



Abbildung 6: Poliermaschine EcoMet30



Abbildung 7: auf dem Probenträger fixierte Prüfkörper

#### 3.3.3. Herstellung des Klebeverbundes

Gemäß der DIN EN ISO 10477 wurden Schablonen aus Teflon (Abbildung 8) angefertigt um einheitliche Zylinder aus Befestigungskomposit auf den Prüfkörpern herstellen zu können. Diese haben eine leicht konische Bohrung mit einem großen Durchmesser von 5±0,1 mm und einem kleinen Innendurchmesser von 4,9±0,1 mm. Die Höhe beträgt 2,5±0,05 mm mit scharfen Kanten. Für eine einheitliche Positionierung von Schablone und Prüfkörper wurde die Schablone exemplarisch auf dem Prüfkörper fixiert und auf dieser Basis eine Positionierungshilfe angefertigt.

Mit Hilfe dieser Positionierungshilfe wurden Prüfkörper und Schablone ausgerichtet und spaltfrei fixiert. Anschließend wurden die Prüfkörper, bei denen die Konditionierung mittels Primer gemäß Studienprotokoll vorgesehen war, nach Herstellerangaben konditioniert (Tabelle 6). Danach wurden die Befestigungskomposite nach Herstellerangaben gemischt (Tabelle 6), in die von der Schablone vorgegebene Form auf den Prüfkörper appliziert und nach Herstellerangaben ausgehärtet. Alle Befestigungskomposite mit optionaler Lichthärtung wurden mit einer Lichthärtelampe *Bluephase Style*<sup>®</sup> (ivoclar vivadent, Schaan, Liechtenstein) und mit einer Lichtintensität von 1.200 mW/cm<sup>2</sup> über die vom Hersteller für diese Lichtintensität angegebene Dauer ausgehärtet.



a: Teflonschablone; b: Prüfkörper in Positionierungshilfe; c: Teflonscheibe in Positionierungshilfe; d: fertige Probe in Positionierungshilfe; e: fertige Probe auf 10x10x2 mm Prüfkörper; f: fertige Probe auf 20x10x2 mm Prüfkörper;

Abbildung 8: Prüfkörperherstellung

### 3.3.4. Künstliche Alterung

### (1) Wasserlagerung

Nach Herstellung des Verbundes wurden alle Prüfkörper nach Prüfgruppen getrennt in durchsichtige Schälchen (Unipak, 120 ml) für 30 Tage bei 37 °C in entmineralisiertem Wasser in einem Brutschrank gelagert.

### (2) Temperaturlastwechsel

Gemäß der DIN EN ISO 10477 wurden die Prüfkörper anschließend thermischer Ermüdung in einem Thermolastwechsler unterzogen. Dabei wurden die Proben abwechselnd in Becken mit Warmwasser (55 °C) und Kaltwasser (5 °C) eingetaucht. Beide Wasserbecken waren mit entmineralisiertem Wasser gefüllt. Den Transfer von einem in das andere Tauchbecken, sowie die Temperaturüberwachung, übernahm ein mikroprozessgesteuertes Gerät, welches auch die Zyklenzahl aufzeichnete. Die Eintauchzeit pro Becken betrug 30 s und die Abtropfzeit 10 s. Die Transferzeit vom Becken auf Abtropfposition und umgekehrt dauerte jeweils 2,5 s. Alle Prüfkörper wurden jeweils 7.500 Temperaturlastwechseln unterzogen. Nach Abschluss des Temperaturlastwechsels wurden die Prüfkörper für eine Stunde in entmineralisiertem Wasser gelagert und auf Raumtemperatur gebracht.

### 3.3.5. Scherversuch

Die Prüfkörper wurden für die Scherversuche in einer Haltevorrichtung nach DIN EN ISO 10477 fixiert (Abbildung 9). Die Prüfkörper aus 3D-gedrucktem Zirkonoxid (20x10x2mm) wurden hierbei mittig in die Vorrichtung eingespannt. Für die Prüfkörper aus gefrästem Zirkonoxid und Hybridkeramik (10x10x2 mm) wurde eine Positionierungshilfe (Abbildung 11) verwendet. Mit Hilfe dieser wurden die Prüfkörper ebenfalls mittig in der Vorrichtung fixiert. Die Vorrichtung samt Prüfkörper wurde anschließend in die Universalprüfmaschine (Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Deutschland) montiert. Durch die Haltevorrichtung wurde sichergestellt, dass sich die Verbundfläche exakt parallel zum Stößel befand. Zudem wurde durch die Vorrichtung ein definierter Abstand des Stößels zur Verbundfläche (0,5±0,02 mm) vorgegeben, der ebenfalls konform zur DIN EN ISO 10477 gewählt wurde und gewährleistete, dass der Stößel durch den Prüfkörper oder die Führung keine Reibung erfuhr.



1: Feststellschraube 2: Feststellplatte 3: Stößel

Abbildung 9: Vorrichtung Scherversuch nach DIN EN ISO 10477

Über eine PC-gesteuerte Messelektronik und die Steuerungs- und Datenerfassungssoftware "testXpert 3" konnte der Schertest gestartet und aufgezeichnet werden. Der Stößel bewegte sich während des Scherversuches mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 1( $\pm$ 0,3) mm/min auf den Probenzylinder zu (Abbildung 10). Nach Kontakt des Stößels zum Zylinder wurde durch die fortlaufende Vorschubbewegung die auf den Verbund wirkende Kraft weiter erhöht. Die einwirkende Kraft wurde so lange weiter gesteigert, bis der Verbund versagte und der Zylinder abgeschert wurde. Nach Versagen des Klebeverbundes, wurde die zum Zeitpunkt des Versagens einwirkende Kraft als Bruchkraft (F<sub>Bruch</sub> in N) aufgezeichnet. Zur Berechnung der Scherhaftfestigkeit wurde die Bruchkraft, wie in folgender Formel dargestellt, durch die Verbundfläche (A) von 19,63 mm<sup>2</sup> geteilt:

Scherhaftfestigkeit 
$$\sigma$$
 [MPa] =  $\frac{F_{Bruch}}{A}$ 



Abbildung 10: Schema Scherversuch



### 3.3.6. Bruchflächenanalyse

Nach der Scherhaftfestigkeitsmessung wurde für alle Proben eine Bruchflächenanalyse unter dem Mikroskop durchgeführt. Hierzu wurde ein Digitalmikroskop "Keyence VHX-S550E" (Keyence, Osaka, Japan) bei 30-facher Vergrößerung genutzt. Mittels des Analysesystems "VHX-5000" (Version 1.6.1.0, System Version 1.04; Keyence, Osaka, Japan) wurden die Bruchflächen vermessen und die prozentualen Anteile adhäsiven und kohäsiven Bruchmusters für jeden Prüfkörper bestimmt. Bei den kohäsiven Brüchen wurde zwischen Brüchen im Restaurationsmaterial und Brüchen im Befestigungsmaterial unterschieden.

### 3.3.7. Statistische Auswertung

Die Daten wurden mit der Software IBM SPSS Statistik (Version 29, International Business Machines Corporation, New York, USA) analysiert. Das Signifikanzniveau aller statistischen Tests wurde auf p<0,05 festgelegt.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden berechnet. Mittels des Duncan Tests wurden die Ergebnisse miteinander verglichen. Die Ergebnisse wurden auf eine signifikante Nachkommastelle gerundet. Mit dem Kolmogorow-Smirnow-Test wurde die Normalverteilung der Mittelwerte geprüft. Um die Gleichheit der Varianzen der einzelnen Gruppen zu überprüfen wurde Levenes's Test der Varianzhomogenität durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mittels robusten HC3-Schätzers abgesichert.

## 4. Ergebnisse

Bei einem Innendurchmesser der nach DIN EN ISO 10477 angefertigten Form, ergab sich eine Klebefläche von 19,635 mm<sup>2</sup>. Für eine Vergleichbarkeit zu anderen Studien, wurden die gemessenen Werte von N/mm<sup>2</sup> auf MPa umgerechnet.

### 4.1. Normalverteilung und Varianzhomogenität

Der Kolmogorov-Smirnov-Test wurde für die 21 getesteten Gruppen angewendet, um zu überprüfen, ob die gegebenen Verteilungen der Scherhaftfestigkeitswerte innerhalb der Gruppen von der Normalverteilung abweichen (Tabelle 7). Dabei galten 4 Gruppen als nichtnormalverteilt (p<0,05).

6 von 7 Gruppen der subtraktiv gefertigten Proben aus Zirkonoxid (MZr), 6 von 7 Gruppen der additiv gefertigten Proben aus Zirkonoxid (3DZr) und 5 von 7 Gruppen der Proben aus subtraktiv gefertigtem CAD/CAM-Komposit (MCp) wiesen eine Normalverteilung auf.

Um die Gleichheit der Varianzen der einzelnen Gruppen zu überprüfen wurde Levene's Test der Varianzhomogenität durchgeführt. Die Nullhypothese des Tests, dass alle Gruppenvarianzen gleich sind, musste für alle drei Restaurationsmaterialien bezogen auf die Scherhaftfestigkeit verworfen werden (p<0,001). Ebenso musste die Nullhypothese des Levene's Test für alle Gruppen bezogen auf die Bruchflächenanalyse als abhängige Variable verworfen werden.

Da alle Gruppen gleich große Gruppengrößen vorweisen (n=15), spielt die Varianzheterogenität eine untergeordnete Rolle. Die Ergebnisse der Varianzanalyse wurden mittels robusten HC3-Schätzers abgesichert.

Gruppenbezeichnung	Gruppengröße	Signifikanz	Normalverteilt
MZr+PSA	15	0,052	ја
MZr+PSA+CPP	15	0,035	nein
MZr+SCP	15	0,200*	ја
MZr+SCP+MP	15 0,200 <sup>*</sup>		ja
MZr+PV5+CPP	15	0,200*	ja
MZr+VLE+MP	15	0,200*	ja
MZr+P21	15	0,200*	ja
3DZr+PSA	15	0,200*	ja
3DZr+PSA+CPP	15	0,034	nein
3DZr+SCP	15	0,200*	ja
3DZr+SCP+MP	15	0,184	ja
3DZr+PV5+CPP	15	0,200*	ja
3DZr+VLE+MP	15	0,200*	ja
3DZr+P21	15	0,100	ja
MCp+PSA	15	0,200*	ja
MCp+PSA+CPP	15	0,200*	ja
MCp+SCP	15	0,025	nein
MCp+SCP+MP	15	0,200*	ja
MCp+PV5+CPP	15	0,200*	ја
MCp+VLE+MP	15	0,200*	ја
MCp+P21	15	0,044	nein

\*. Dies ist eine untere Grenze der echten Signifikanz Für die Annahme der Normalverteilung wurde ein Signifikanzniveau von p<0,05 festgelegt.

Tabelle 7: Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung

#### 4.2. Scherhaftfestigkeit

In folgendem Boxplot-Diagramm (Abbildung 12) wird eine Übersicht der Scherhaftfestigkeitswerte aller Gruppen dargestellt, die alle Faktoren des Versuches einbezieht (Restaurationsmaterial, Befestigungsmaterial, Verwendung eines Haftvermittlers).



Abbildung 12: Boxplot-Diagramm: Gesamtübersicht der gemessenen Scherhaftkräfte [MPa]

Im post-hoc Test nach Bonferroni und Duncan (Tabelle 9) der univariaten Varianzanalyse zeigten sich signifikante Abhängigkeiten der Scherhaftfestigkeit vom Restaurationsmaterial, Befestigungsmaterial und Haftvermittler (p<0,001). Besonders die Prüfkörper aus gefrästem CAD/CAM-Komposit (MCp) zeigten hohe Haftwerte (MW=15,0 MPa). Die Werte der gefrästen (MZr, MW=4,4 MPa) und additiv (3DZr, MW=6,6 MPa) gefertigten Prüfkörper aus Zirkonoxid fielen im Vergleich zum CAD/CAM-Komposit deutlich ab. Eine übersichtliche Darstellung der Werte findet sich in Tabelle 8. Alle Befestigungsmaterialien erreichten mit und ohne Haftvermittler auf den Proben aus CAD/CAM-Komposit (MCp) die signifikant (p<0,005) höchsten Scherhaftfestigkeitswerte (7,5-19,9 MPa) im Vergleich zu beiden Zirkonoxiden. Auf diesem Restaurationsmaterial übertrafen alle Befestigungsmaterialien die von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa. Ebenfalls kam es bei diesem Restaurationsmaterial am häufigsten zu kohäsiven Brüchen im Restaurationsmaterial, worauf später in der Bruchflächenanalyse noch weiter eingegangen wird (siehe Kapitel 4.3). Das gefräste und additiv gefertigte Zirkonoxid erzielte jeweils ähnlich hohe Haftwerte. Bei einzelnen Gruppen des additiv gefertigten Zirkonoxids waren diese signifikant höher als bei den jeweiligen Gruppen des gefrästen Zirkonoxids (siehe Kapitel 4.2.1).

Auch zwischen den Scherhaftfestigkeitswerten der einzelnen Befestigungsmaterialien ließen sich signifikante Unterschiede feststellen. Auf alle drei Restaurationsmaterialien bezogen schnitt dabei SpeedCem<sup>®</sup> plus mit und ohne Monobond<sup>®</sup> plus (SCP, MW=11,8 MPa; SCP+MBP, MW=15,6 MPa) am besten ab. Panavia<sup>™</sup> 21 (P21, MW=9,8 MPa) erreichte ebenfalls auf allen drei Materialien die von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa.

Die adhäsiven Befestigungskomposite mit den dazugehörigen Primern erzielten in dieser Studie nur auf MCp Werte über den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5MPa. Im Mittel über alle Restaurationsmaterialien schnitt hierbei Variolink<sup>®</sup> Esthetic DC mit Monobond<sup>®</sup> plus (VLE+MBP, MW=6,1MPa) signifikant besser ab als Panavia<sup>™</sup> V5 mit Clearfil<sup>™</sup> Ceramic Primer Plus (PV5+CPP, MW=3,2 MPa).

Bei den universellen Befestigungskompositen Panavia<sup>™</sup> SA (PSA) und SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) zeigte die Verwendung eines herstellerspezifischen Primers signifikante Unterschiede in den Scherhaftfestigkeitswerten. Auffällig ist besonders die deutliche Differenz der Scherhaftfestigkeitswerte bei SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) mit und ohne Anwendung von Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) auf gefrästem Zirkonoxid.

Betrachtet man die Befestigungsprotokolle als Kombination aus Befestigungsmaterial und optionalem Haftvermittler zeigten auch diese einen signifikanten Einfluss. Gemittelt über alle Restaurationsmaterialien wurden die höchsten Scherhaftfestigkeitswerte bei SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP, MW=15,6 MPa) gemessen.

Pofostigungenrotokoll		Rest	aurati	onsma	MW und SD über alle			
Berestigungsprotokoli	N	1Zr	3D	)Zr	M	Ср	Restaurations	materialien
PSA	1,3	±0,6	2,5	±0,9	15,8	±1,0	6,5	±8,0
PSA + CPP	2,0	±0,7	2,4	±1,2	18,5	±1,4	7,6	±9,4
SCP	2,5	±0,8	14,7	±1,1	18,3	±1,5	11,8	±8,3
SCP + MBP	13,7	±1,2	13,1	±1,3	19,9	±1,2	15,6	±3,8
PV5 + CPP	0,6	±0,3	1,4	±0,3	7,5	±0,8	3,2	±3,8
VLE + MBP	2,3	±0,4	2,6	±0,6	13,3	±1,0	6,1	±6,3
P21	8,1	±1,3	9,3	±1,6	12,0	±1,9	9,8	±2,0
MW und SD über alle Befestigungsprotokolle	4,4	±0,4	6,6	±0,4	15,0	±0,4		

Tabelle 8: Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (SD) der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] nach Befestigungsprotokoll und Restaurationsmaterial

Scherhaftfestigkeit [MF Duncan <sup>a,b</sup>	[ec											
							Subset					
Gruppencodierung	z	÷	2	с	4	5	9	7	8	6	10	11
MZr+PV5+CPP	15	0,6										
MZr+PSA	15	1,3	1,3									
3DZr+PV5+CPP	15		1,4									
MZr+PSA+CPP	15		2,0	2,0								
MZr+VLE+MBP	15			2,3								
3DZr+PSA+CPP	15			2,4								
MZr+SCP	15			2,5								
3DZr+PSA	15			2,5								
3DZr+VLE+MBP	15			2,6								
MCp+PV5+CPP	15				7,5							
MZr+P21	15				8,1							
3DZr+P21	15					9,3						
MCp+P21	15						12,0					
3DZr+SCP+MBP	15							13,1				
MCp+VLE+MBP	15							13,3				
MZr+SCP+MBP	15							13,7				
3DZr+SCP	15								14,7			
MCp+PSA	15									15,8		
MCp+SCP	15										18,3	
MCp+PSA+CPP	15										18,5	
MCp+SCP+MBP	15											19,9
Sig.		0,1	0,1	0,2	0,1	1,0	1,0	0,2	1,0	1,0	0,8	1,0
Mittelwerte für Gruppe. Grundlage: beobachte	n in homoç te Mittelwe	genen Unter »rte.	gruppen we	⊧rden angezŧ	eigt							

Tabelle 9: Duncan post-hoc mit signifikanten Mittelwertunterschieden der geprüften Gruppen

55

Der Fehlerterm ist Mittel der Quadrate(Fehler) = 1,192

a. Verwendete Stichprobengröße des harmonischen Mittels = 15,000
 b. Alpha = 0,05

Pofostigungenretekell		Restauratio	Signifikanter		
Belestigungsprotokoli	Μ	lZr	30	)Zr	Unterschied
PSA	1,3	±0,6	2,5	±0,9	ја
PSA + CPP	2,0	±0,7	2,4	±1,2	nein
SCP	2,5	±0,8	14,7	±1,1	ја
SCP + MBP	13,7	±1,2	13,1	±1,3	nein
PV5 + CPP	0,6	±0,3	1,4	±0,3	ја
VLE + MBP	2,3	±0,4	2,6	±0,6	nein
P21	8,1	±1,3	9,3	±1,6	ja

### 4.2.1. Vergleich gefräste und additiv gefertigte Prüfkörper aus Zirkonoxid

Tabelle 10: Vergleich der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] der einzelnen Befestigungsprotokolle auf Proben aus gefrästem und gedrucktem Zirkonoxid

Die Mittelwerte der Scherhaftfestigkeitswerte lagen bei 5 der 7 Befestigungsprotokolle auf MZr und bei 4 der 7 Befestigungsprotokolle auf 3DZr unter den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa. Bei MZr lagen SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP, MW=13,7 MPa) und Panavia<sup>™</sup> 21 (P21, MW=8,1 MPa) darüber. Auf 3DZr lagen SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP, MW=14,7 MPa), SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SPC+MBP, MW=13,1 MPa) und Panavia<sup>™</sup> 21 (P21, MW=9,3 MPa) darüber.

Der t-test für unabhängige Stichproben zeigte bei 3 der 7 getesteten Befestigungsprotokolle keine signifikanten (p=0,005) Unterschiede zwischen den gefrästen und additiv gefertigtem Prüfkörpern aus Zirkonoxid. Panavia<sup>™</sup> SA Cement Universal (PSA), SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP), Panavia<sup>™</sup> V5 mit Ceramic Primer plus (PV5+CPP) und Panavia<sup>™</sup> 21 (P21) zeigten bei beiden Restaurationsmaterialien signifikante Unterschiede der Scherhaftfestigkeitswerte, wobei die jeweils höheren Scherhaftfestigkeitswerten von den additiv hergestellten Prüfkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) erreicht wurden.



### 4.2.2. Einfluss der Haftvermittler auf die Scherhaftfestigkeit

Abbildung 13: Vergleich Einfluss des Haftvermittlers bei selbstadhäsiven Befestigungskompositen

Die Scherhaftfestigkeitwerte lagen für Panavia™ SA Cement Universal (PSA) mit und ohne Ceramic primer plus (CPP) auf MZr und 3DZr unter den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa. Bei SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) auf MZr lagen die Werte ebenfalls unter SpeedCem® mit Monobond<sup>®</sup> 5 MPa. Bei plus plus (SCP+MBP) lagen die Scherhaftfestigkeitswerte auf MZr sowie auf 3DZr und MCp darüber. Auf dem CAD/CAM-Komposit lagen Panavia<sup>™</sup> SA Cement Universal (PSA) und SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) jeweils mit und ohne herstellerspezifischem Haftvermittler deutlich über den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa.

Der t-test für unabhängige Stichproben zeigte für Panavia<sup>™</sup> SA Cement plus (PSA) auf MZr und MCp signifikante (p<0,005) Unterschiede zwischen dem Befestigungsprotokoll mit und ohne Ceramic Primer plus (CPP). Auf 3DZr zeigte sich kein signifikanter Unterschied.

Doctourationsmatorial		Befestigun	gsprotokoll		Signifikanter
Residurationsmaterial	PS	A	PSA +	СРР	Unterschied
MZr	1,3 ±0,6		2,0	±0,7	ја
3DZr	2,5	±0,9	2,4	±1,2	nein
МСр	15,8	±1,0	18,5	±1,4	ja

Tabelle 11: Mittelwerte (MW) und Standartabweichung (SD) der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] von PSA mit und ohne CPP auf den drei Restaurationsmaterialien

Bei SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) ergaben sich für alle drei Restaurationsmaterialien signifikante Unterschiede zwischen dem Befestigungsprotokoll mit und ohne Monobond<sup>®</sup> plus (MBP). Auf MZr und MCp wurde der Scherhaftfestigkeitswert durch die Anwendung von Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) signifikant erhöht. Auf 3DZr wurden die Scherhaftfestigkeitswerte durch Anwendung von Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) signifikant erniedrigt.

Destaurationsmaterial		Befestigun	gsprotokoll		Signifikanter
Residurationsmaterial	SC	Р	SCP +	MBP	Unterschied
MZr	2,5	±0,8	13,7	±1,2	ја
3DZr	14,7	±1,1	13,1	±1,3	ја
МСр	18,3	±1,5	19,9	±1,2	ja

Tabelle 12: Mittelwerte und Standartabweichung der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] von SCP mit und ohne MBP auf den drei Restaurationsmaterialien

Der t-test zeigte jedoch für die Scherhaftfestigkeitswerte von SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP) keine signifikanten Unterschiede zwischen gefrästen (MZr) oder additiv (3DZr) gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid.

### 4.3. Bruchbildanalyse



Abbildung 14: Übersicht über die prozentuale Verteilung der Bruchfläche der untersuchten Gruppen

Abbildung 14 zeigt die prozentuale Verteilung der Bruchbilder innerhalb der Gruppen. Neun Gruppen wiesen überwiegend adhäsive Frakturen auf (>95%). Auf den gefrästen (MZr)und additiv (3DZr) gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid traten keine kohäsiven Brüche im Material auf. Die restlichen Anteile des Bruches konnten kohäsiven Brüchen im Befestigungsmaterial/Haftvermittler zugeordnet werden.



Abbildung 15: Regression Scherhaftfestigkeit [MPa] zu prozentualem Anteil adhäsiver Bruch an Gesamtverbundfläche

Eine einfach lineare Regression mit *Scherhaftfestigkeit [MPa]* als der abhängigen und *Bruchfläche adhäsiv* [%] als der erklärenden Variable ist signifikant (p < 0,001).

65,3% der Varianz von *Scherhaftfestigkeit [MPa]* kann mit der Variable *Bruchfläche adhäsiv* [%] erklärt werden. Der Regressionskoeffizient der Variable *Bruchfläche adhäsiv* ist -24,418 und ist signifikant (p<0,001). Je niedriger die Scherhaftfestigkeitswerte desto höher ist der prozentuale Flächenanteil adhäsiven Bruchmusters. Statistisch besteht hierbei mit einem R<sup>2</sup> von 0,653 ein starker Zusammenhang zwischen den beiden Variablen.



Abbildung 16: Bruchbild überwiegend adhäsiver Bruch



Abbildung 17: Regression Scherhaftfestigkeit [MPa] zu prozentualem Anteil kohäsiver Bruch im Restaurationsmaterial an Gesamtverbundfläche

Eine einfach lineare Regression mit *Scherhaftfestigkeit* [*MPa*] als der abhängigen und *Bruchfläche kohäsiv im Restaurationsmaterial* [%] als der erklärenden Variable ist signifikant (p < 0,001).

54,9% der Varianz von *Scherhaftfestigkeit [MPa]* kann mit der Variable *Bruchfläche kohäsiv im Restaurationsmaterial* [%] erklärt werden. Der Regressionskoeffizient der Variable *Bruchfläche kohäsiv im Restaurationsmaterial* ist 32,792 und ist signifikant (p<0,001). Je höher die Scherhaftfestigkeitswerte desto höher ist der prozentuale Flächenanteil kohäsiven Bruchmusters im Restaurationsmaterial. Statistisch besteht hierbei mit einem R<sup>2</sup> von 0,549 ein starker Zusammenhang zwischen den beiden Variablen.



Abbildung 18: gemischter Bruch mit kohäsivem Anteil im Restaurations- und Befestigungsmaterial

### 4.3.1. Restaurationsmaterial

In der Bruchbildanalyse der gefrästen Probenkörper aus Zirkonoxid (MZr) lagen die Anteile adhäsiver Brüche bei 61-99% der Bruchfläche. Alle Befestigungsprotokolle mit Ausnahme von Panavia<sup>™</sup> 21 (P21) zeigten auf diesem Restaurationsmaterial den höchsten Anteil adhäsiver Frakturmuster verglichen mit den anderen getesteten Restaurationsmaterialien. Die höchsten adhäsiven Anteile traten bei den Befestigungsmaterialien Panavia<sup>™</sup> SA Cement Universal mit Ceramic Primer Plus (PSA+CPP, 99%), Panavia<sup>™</sup> V5 (PV5+CPP, 99%), Panavia<sup>™</sup> SA Cement Universal (PSA, 98%) und Variolink<sup>®</sup> esthetic (VLE+MBP, 98%) auf. Die niedrigsten adhäsiven Anteile traten bei Panavia<sup>™</sup> 21 (P21, 61%) und SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP, 71%) auf. Die übrigen Anteile der Bruchfläche ließen sich jeweils kohäsiven Brüchen im Befestigungsmaterial zuordnen.

Die additiv gefertigten Probenkörper aus Zirkonoxid (3DZr) zeigten in der Bruchflächenanalyse zwischen 42% und 97% adhäsiv gebrochenen Anteil an der gesamten Bruchfläche. Die höchsten adhäsiven Anteile traten bei den Befestigungsmaterialien Panavia™ SA Cement Universal mit Ceramic Primer Plus (PSA+CPP, 97%), Panavia™ V5 (PV5+CPP, 97%), Variolink<sup>®</sup> esthetic (VLE+MBP, 97%) und Panavia™ SA Cement Universal (PSA, 96%) auf. Die niedrigsten adhäsiven Anteile traten bei Panavia™ 21 (P21, 42%) und SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP, 43%) auf. Die übrigen Anteile der Bruchfläche ließen sich jeweils kohäsiven Brüchen im Befestigungssystem zuordnen.

Die Bruchbildanalyse des CAD/CAM-Hybridkomposites zeigte für alle sieben getesteten Befestigungsprotokolle einen kohäsiv gebrochenen Anteil (2%-47%) im Restaurationsmaterial. Ein adhäsiver Bruch lag bei 43-98% der Bruchfläche vor. Eine vergleichsweise kleine Rolle spielte auf diesem Restaurationsmaterial mit 0-12% der kohäsive Bruch im Befestigungsmaterial. Den geringsten kohäsiven Bruchanteil im Restaurationsmaterial (2%) erzielte Panavia<sup>™</sup> V5 mit Ceramic Primer plus (PV5+CPP).

Der höchste Anteil kohäsiver Brüche im Restaurationsmaterial (47%) trat bei Panavia<sup>™</sup> SA mit Ceramic Primer Plus (PSA+CPP) auf. Darauf folgten Panavia<sup>™</sup> SA (PSA, 39%), SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP, 32%) und SpeedCem<sup>®</sup> plus mit Monobond<sup>®</sup> plus (SCP+MBP, 31%).

#### 4.3.2. Befestigungssystem

Panavia<sup>™</sup> SA Cement Universal (PSA) ohne Haftvermittler zeigte in der Bruchflächenanalyse mit 98% auf gefrästen Probenkörpern aus Zirkonoxid (MZr) und 96% auf additiv gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) einen signifikant größeren Anteil adhäsives Frakturmuster als auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCP, 49%). Panavia<sup>™</sup>SA Cement Universal mit Ceramic Primer plus (PSA+CPP) zeigte mit 99% auf gefrästen Probenkörpern aus Zirkonoxid (MZr), 97% auf additiv gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) und 43% auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) ähnliche Werte. Auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) stellte das kohäsive Frakturmuster im Befestigungsmaterial den höchsten Flächenanteil dar.

SpeedCem<sup>®</sup> plus (SCP) mit und ohne Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) zeigte auf gefrästen Probenkörpern aus Zirkonoxid (MZr) 71% bzw. 90%, auf additiv gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) 43% bzw. 58% und auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) 60% bzw. 62% adhäsives Frakturmuster.

Auf gefrästen (MZr) und additiv (3DZr) gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid wurde der Anteil adhäsiven Frakturmusters bei Anwendung von Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) verringert. Der Anteil kohäsiven Frakturmusters im Befestigungsmaterial stieg bei der Anwendung von Monobond<sup>®</sup> plus (MBP) auf beiden Restaurationsmaterialien. Die Anteile der Frakturmuster unterschieden sich auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) für dieses Befestigungsmaterial nur geringfügig zwischen der Anwendung mit und ohne Monobond<sup>®</sup> plus (MBP).

Panavia<sup>™</sup> V5 mit Ceramic primer plus (PV5+CPP) zeigte auf allen drei Restaurationsmaterialien ähnlich hohe Anteile (99-97%) adhäsiven Frakturmusters.

Variolink<sup>®</sup> esthetic (VLE+MBP) zeigte auf gefrästen Probenkörpern aus Zirkonoxid (MZr) 98% und auf additiv gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) 97% adhäsives Frakturmuster. Die restlichen Anteile konnten dem kohäsiven Frakturmuster im Befestigungsmaterial zugeordnet werden. Auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) konnten 86% dem adhäsiven und 14% dem kohäsiven Frakturmuster im Restaurationsmaterial zugeordnet werden.

Panavia<sup>™</sup> 21 (P21) zeigte 77% adhäsives Frakturmuster auf gefrästen Probenkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit (MCp) bei 11% kohäsivem Frakturmuster im Restaurationsmaterial und 12% kohäsivem Frakturmuster im Befestigungsmaterial. Auf gefrästen Probenkörpern aus Zirkonoxid (MZr) traten 61% adhäsives und 39% kohäsives Frakturmuster im Befestigungsmaterial auf. Auf additiv gefertigten Probenkörpern aus Zirkonoxid (3DZr) traten 42% adhäsives und 58% kohäsives Frakturmuster im Befestigungsmaterial auf.

### 5. Diskussion

Zirkonoxidkeramiken haben vor allem im Zuge der zunehmenden Fertigung von zahnmedizinischen Restaurationen im CAD/CAM Workflow an Bedeutung gewonnen. Obwohl verschiedenste etablierte Befestigungsmaterialien für die definitive Befestigung von Zirkonoxidrestaurationen zugelassen sind und entsprechende Herstelleranweisungen sind verschiedene Vorbehandlungsmethoden und die existieren. Wahl des Befestigungsmaterials weiterhin Gegenstand von Diskussionen und Untersuchungen in der Literatur<sup>124,125</sup>. Werkstoffkundliche und fertigungstechnische Fortschritte machen nun auch die additive Fertigung von zahnmedizinischen Restaurationen aus Keramik möglich. Diese Ziel Dissertation hat sich zum gesetzt, die Verbundfestigkeit verschiedener Befestigungsmaterialien auf unterschiedlichen Restaurationsmaterialien nach in-vitro-Alterung systematisch zu untersuchen. Die Restaurationsmaterialien wurden anhand eines einheitlichen Vorbehandlungsprotokolls mittels Korundstrahlen vorbehandelt. Im Folgenden sollen die Materialauswahl und Methodik, sowie die Ergebnisse der Dissertation genauer diskutiert werden.

#### 5.1. Materialauswahl und Methodik

Für die definitive Befestigung dentaler Restaurationen kann zwischen der adhäsiven Befestigung mit Befestigungskompositen und der konventionellen Befestigung mit Zementen werden. unterschieden Da die adhäsive Befestigung unabhängig von der Präparationsgeometrie und auch bei Restaurationsmaterialien mit geringen Festigkeiten (< 350 MPa) angewendet werden kann, wird diese heutzutage hauptsächlich zur Befestigung dentaler Restaurationen aus Keramik eingesetzt. Grundsätzlich wird zwischen Befestigungskompositen mit (Ätzen mit Phosphorsäure, Primer, Bonder) und ohne (selbstadhäsive Befestigungskomposite) notwendige Vorbehandlung der Restauration und Zahnhartsubstanz unterschieden. Die ausgewählten Befestigungsmaterialien dieser Dissertation sind eine Auswahl von Vertretern beider Kategorien von zwei unterschiedlichen Herstellern. Die beiden selbstadhäsiven Befestigungskomposite Panavia™ SA Cement Universal und SpeedCem<sup>®</sup> Plus können laut Hersteller optional mit einem Primer verwendet werden. Deshalb wurden diese in den Versuchsgruppen dieser Untersuchung jeweils mit und ohne Primer des jeweiligen Herstellers angewendet.

Das zu überprüfende, für die additive Fertigung geeignete Zirkonoxid Lithacon 3Y210, ist ein 3 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid mit einer 3-Punkt-Biegefestigkeit von 1000 MPa und einer Vickershärte (HV10) von 1250<sup>120</sup>. Mit Katana™ Zirconia HTML Plus wurde ein hochstabiles und durch den mehrschichtigen Aufbau gleichzeitig ästhetisches Zirkonoxid mit vergleichbaren Eigenschaften gewählt. Katana™ Zirconia HTML Plus ist

ebenfalls ein 3Y-TZP Zirkonoxid mit einer 3-Punkt-Biegefestigkeit von 1150 MPa und einer Vickershärte von 1280<sup>121</sup>. Als drittes Restaurationsmaterial wurde das CAD/CAM-Hybridkomposit Grandio<sup>®</sup>Disc gewählt. Die biaxiale Biegefestigkeit liegt bei 333 MPa, die Vickershärte bei 154,6 HV. Grandio<sup>®</sup>Disc weist mit 86% einen höheren Füllstoffgehalt auf als andere auf dem Markt erhältliche CAD/CAM-Komposite mit Füllstoffgehalten zwischen 60-80 %<sup>126</sup>. Die mechanischen Eigenschaften des CAD/CAM-Komposits werden neben Unterschieden in der Beschaffenheit der Polymermatrix wesentlich vom Füllstoffgehalt bestimmt.

Nach der Herstellung der Prüfkörper wurden diese zunächst plangeschliffen und anschließend mit 3 µm Diamantsuspension hochglanzpoliert, um eine einheitliche Ausgangsoberfläche der drei verschiedenen Restaurationsmaterialien zu erreichen. Vergleichbare Studien wenden zumeist ein Abschleifen der Prüfkörperoberfläche mit 600 grit SiC-Schleifpapier an, um die Oberfläche der Restauration nach dem Fräsvorgang zu simulieren<sup>127</sup>. Da die in dieser Studie untersuchten Restaurationsmaterialien jedoch alle auf unterschiedliche Weise hergestellt wurden, ist dieses Vorgehen nicht sinnvoll. Die Materialeigenschaften und die Oberflächenbeschaffenheit des additiv gefertigten Zirkonoxids hängen von der Baurichtung während des Druckvorgangs ab<sup>128,129</sup>. Auch die Verteilung von Materialfehlern unterscheidet sich zwischen Proben die horizontal oder senkrecht gefertigt wurden<sup>130</sup>. Bei den subtraktiv gefertigten Proben spielen vor allem die Fertigungsart, ob der Rohling gefräst oder geschliffen, trocken oder nass bearbeitet wird, eine Rolle. Grundsätzlich sind die biaxiale Biegefestigkeit und Mikrostruktur von additiv gefertigten Werkstücken aus Zirkonoxid mit denen von gefrästen Werkstücken aus Zirkonoxid vergleichbar<sup>129</sup>.

In dieser Studie wurden mit der additiven Fertigung mittels LCM-Verfahren und anschließender Sinterung (3DZr), Fräsen im "Weißling"s-Zustand und anschließender Sinterung (MZr) sowie Schleifen aus einer fertigen Ronde (MCd), drei unterschiedliche Fertigungsverfahren angewendet. Die Fertigungsverfahren werden von den angewendeten Restaurationsmaterialien vorgegeben. Hieraus ergeben sich nach Abschluss der Fertigung auch drei unterschiedliche Oberflächenqualitäten der Restaurationsmaterialien. Während die Oberflächenrauigkeit bei additiv gefertigten Objekten unter anderem von der Druckausrichtung abhängt<sup>128,129</sup>, spielt bei gefrästem Zirkonoxid der Verschleiß des Fräsers einen entscheidende Rolle<sup>131</sup>. Es ist anzunehmen, dass sich dies bei den Diamantschleifern, mit denen das CAD/CAM-Hybridkomposit beschliffen wird, ebenso verhält.

Für einen zuverlässigen Verbund zwischen Befestigungskomposit und Zirkonoxid ist ein hoher Anteil nanoskaliger Oberflächenunregelmäßigkeiten, hohe Rauigkeit und ein niedriger Oberflächenkontaktwinkel unerlässlich<sup>132</sup>. Um den Einfluss des Fertigungsverfahrens auf die Oberflächenbeschaffenheit zu minimieren wurden alle Proben auf 3 µm hochglanzpoliert. Anschließend wurden die Prüfkörper vor Herstellung des Haftverbundes mit 50 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1 bar aus 10 mm Entfernung abgestrahlt. Dies reinigt, modifiziert und aktiviert die Oberfläche und erhöht die Benetzbarkeit<sup>55</sup>. Durch das Korundstrahlen der Klebefläche, kann es bei Zirkonoxid zu einer Umwandlung von tetragonaler zu monokliner Phase kommen. Diese sogenannte Umwandlungsvestärkung kann die Biegefestigkeitswerte erhöhen<sup>133</sup>.

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zur DIN EN ISO 10477. Diese legt die Testmethoden für Kronen- und Brückenwerkstoffe und Befestigungsmaterialien fest. Hierbei wurde ein 2,5 mm hoher Zylinder aus Befestigungskomposit auf dem Prüfkörper aus dem jeweiligen Restaurationsmaterial hergestellt. Dies erfolgte mit einer Schablone, die über eine Platzierungshilfe auf dem Prüfkörper fixiert wurde. In diese wurde der optionale Primer aufgetragen. Anschließend wurde das Befestigungskomposit blasenfrei und drucklos eingefüllt. Die Risiken eines Anwenderfehlers wurden durch das vorherige Erlernen und Einüben der Methode in mehreren Vorversuchen und die Versuchsdurchführung durch einen einzigen Anwender reduziert.

Verglichen mit der klinischen Situation ist die Schichtstärke des Befestigungskomposites bei der Probenherstellung nach der DIN EN ISO 10477 deutlich größer. ISO-Standards verlangen bei Befestigungskompositen eine Filmstärke von maximal 50µm um den optimalen Sitz einer Restauration zu gewährleisten<sup>134</sup>. In der Literatur existieren verschiedene Verfahren zur Probenherstellung bei Scherversuchen. Einige Autoren verkleben Proben desselben Restaurationsmaterials unterschiedlicher Geometrien aufeinander<sup>135,136</sup>. Weitere kleben Objekte aus anderen Materialien wie zum Beispiel Kunststoffzylinder auf das Restaurationsmaterial<sup>137</sup>. Mit diesen Verfahren lässt sich die Schichtstärke des Befestigungskomposites und eine normierte Andruckkraft einhalten. Jedoch entstehen zwangsläufig eine zweite Verbundfläche und innere Spannungen, die von den Eigenschaften des aufgeklebten Materials abhängen und damit weitere Einflussgrößen, die die gemessene Scherhaftkraft beeinflussen. Die vollständige Aushärtung mittels Lichthärtung und daraus entstehende Spannungen an der Grenzfläche sind unter anderem von der Transluzenz des verwendeten Befestigungskomposites und der Schichtstärke abhängig. Die verwendeten Befestigungskomposite sind dualhärtend, was das Risiko einer unvollständigen Aushärtung minimiert. Zudem gibt die anschließende Wasserlagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser den Befestigungsmaterialien die Möglichkeit zur Nachpolymersiation<sup>138</sup>.

Ein weiterer Unterschied zur realen Befestigung einer Restauration ist das drucklose Applizieren des Befestigungskomposites. Für einzelne selbstadhäsive Befestigungskomposite konnte gezeigt werden, dass diese ein thixotropes Verhalten zeigen. Das Applizieren unter Druck verbessert bei diesen Befestigungskompositen die Adaptation an das Substrat und erzeugt damit weniger Poren an der Grenzfläche<sup>139</sup>. Da sich der angewendete Druck jedoch stark zwischen den Anwendern unterscheidet<sup>140</sup> und von weiteren Faktoren wie Form und Art der Restauration und Viskosität des Befestigungskomposites abhängt, ist der verwendete vereinheitlichte Versuchsaufbau nach DIN EN ISO 10477 gerechtfertigt.

Um eine Aussage über die Langzeitqualität des Verbundes treffen zu können, wurden die Proben künstlicher Alterung unterzogen. Zur künstlichen Alterung von Prüfkörpern existieren zahlreiche Methoden. Unter anderem haben sich Wasserlagerung und die thermische Ermüdung im Thermolastwechsler bewährt. Das Lagerungsmedium und die Dauer der Lagerung haben auf verschiedene Materialien einen unterschiedlichen Einfluss<sup>141</sup>.

Wie in Abschnitt 2.5.1 und 2.5.2. bereits beschrieben, existieren in vergleichbaren Studien eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter für die Wasserlagerung und das Thermocycling. Die Autoren geben nur selten eine begründete Erklärung für die Wahl der Temperaturbedingungen und Zeitdauer an. Die unterschiedliche Anzahl der Zyklen, Temperaturen, Verweilzeiten und Intervalle zwischen den Bädern erschweren den Vergleich zwischen den Studien und lassen keine Festlegung auf ein einheitliches Alterungsprotokoll zu<sup>108</sup>. Dennoch stellt die thermische Ermüdung eine standardisierte und reproduzierbare Stressbelastung der Proben dar, sodass Aussagen über die Langlebigkeit der untersuchten Materialien möglich sind<sup>142</sup>. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien entstehen während des Thermolastwechsels Spannungen an der Verbundfläche. Diese Spannungen können zu einem Versagen des Verbundes führen<sup>106</sup>. Während der Wasserlagerung kann zudem eine Nachpolymerisation und Einlagerung von Wasser stattfinden<sup>138</sup>. Die Einlagerung von Wasser führt wiederrum zu einer allmählichen hydrolytischen Degradation der Befestigungsmaterialien<sup>143</sup>.

In dieser Studie wurde ein Alterungsprotokoll gemäß einer Studie von Bömicke et al.<sup>101</sup> angewendet. Dieses sieht eine 30-tägige Wasserlagerung (37 °C) und anschließenden Thermolastwechsel der Prüfkörper mit 7.500 Zyklen vor. Somit werden die Alterungsmechanismen der beiden Verfahren kombiniert und die SBS signifikant reduziert. Damit werden die 5000 von der DIN EN ISO 10477 mindestens geforderten Zyklen mehr als erfüllt und zusätzlich wird eine hydrolytische Degradation berücksichtigt. Es ist anzunehmen, dass nach einer Mindestanzahl von Thermozyklen und einer Mindestzeit Wasserlagerung ein Sättigungseffekt eintritt. Da der Einfluss der Alterungsmethoden schon vielfach untersucht wurde, wurde in dieser Studie auf eine Vergleichsgruppe ohne künstliche Alterung verzichtet. Der Einfluss der angewendeten Alterungsmethode auf die gemessene Verbundfestigkeit lässt sich somit nicht genau definieren. Da ein Vergleich zwischen den verschiedenen

Befestigungsmaterialien auf unterschiedlichen Restaurationsmaterialien Gegenstand der Untersuchung war, ist der Einfluss der Alterungsmethode zu vernachlässigen.

Es existieren verschiedene Methoden zur Bestimmung der Verbundfestigkeit. Die häufigsten Methoden sind Zug- und Scherversuche, die im Makro- und Mikroverfahren durchgeführt werden können. Die Vorteile von Scherversuchen gegenüber Zugfestigkeitstests, sind die einfache Prüfkörperherstellung und das einfache Testprotokoll. Kritik an den Scherversuchen gibt es auf Grund der nicht uniformen Spannungsverteilung entlang der Grenzflächen<sup>144,145</sup>. Zudem scheint eine Abhängigkeit zwischen den Scherhaftfestigkeitswerten und Probenform und -größe, Belastungskonfiguration und Materialeigenschaften wie dem E-Modul zu bestehen<sup>145</sup>. Ein weiterer Parameter ist die Vorschubgeschwindigkeit. In dieser Studie wurde gemäß der DIN EN ISO 10477 eine Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min angewendet. Viele Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 Studien nutzen eine mm/min für Scherhaftfestigkeitsmessungen<sup>127</sup>. Demgegenüber steht eine Studie, die eine signifikant höhere Verbundfestigkeit bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5, 1 und 5 mm/min im Vergleich zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 und 10 mm/min feststellte<sup>146</sup>. Laut Yamaguchi et al.<sup>147</sup> hat die Vorschubgeschwindigkeit jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Scherhaftfestigkeitswerte.

In dieser Dissertation wurde sich wie bei anderen Parametern des Versuchs an der DIN EN ISO 10477 orientiert und die Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min gewählt.

### 5.2. Ergebnisse

### 5.2.1. Verbundfestigkeit

Grundlage für einen langfristigen klinischen Erfolg zahnärztlich-prothetischer Restaurationen ist ein zuverlässiger Verbund der Restauration mit der Zahnhartsubstanz. Die Wahl eines geeigneten Befestigungsmaterials ist hierfür essentiell. In dieser Studie zeigten sich signifikante Abhängigkeiten der Scherhaftfestigkeit von Restaurationsmaterial, Befestigungsmaterial und Haftvermittler. Die erste Nullhypothese, dass die Wahl unterschiedlicher Befestigungskomposite keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zu verschiedenen Restaurationsmaterialien hat, kann verworfen werden.

Alle Befestigungskomposite erreichten mit und ohne Primer auf MCp Haftwerte die über den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa lagen. Gleichzeitig zeigte die Bruchflächenanalyse bei allen auf MCp getesteten Befestigungskompositen einen kohäsiven Anteil. Die Regressionsanalyse belegte einen linearen Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil des kohäsiven Bruchs an der Gesamtbruchfläche und den

Scherhaftfestigkeitswerten. Allgemein sind adhäsive Brüche ein Zeichen für eine geringe Oberflächenhaftung, während kohäsive Brüche auf eine hohe Verbundfestigkeit hinweisen<sup>148</sup>.

Die Biegefestigkeit und die Härte nach Vickers des Restaurationsmaterials MCp sind im Vergleich mit MZr und 3DZr mindestens um den Faktor drei geringer. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Verbundfestigkeit zwischen den Befestigungsmaterialien und MCp im Fall des Auftretens von kohäsiven Bruchmustern höher war als die innere Festigkeit des MCp. Jedes der sieben getesteten Befestigungsprotokolle erreichte zudem seine höchsten Scherhaftfestigkeitswerte auf dem MCp. Dies könnte durch die niedrige Vickershärte begründet sein. Śmielak et al.<sup>149</sup> stellte fest, dass die Menge der herausgeschlagenen Partikel und des eingedrungenen Strahlgutes von der Härte des zu bearbeitenden Materials, der Körnung des Strahlgutes und vom verwendeten Druck abhängt. Bei den getesteten Materialien, mit Ausnahme von Zirkonoxid, zeigte die Anzahl der herausgeschlagenen Partikel einen linearen Zusammenhang zu einer Erhöhung des Drucks. Cassuci et al.<sup>150</sup> stellte anhand von drei verschiedenen Zirkonoxidkeramiken fest, dass Sandstrahlen mit 125 µm unterschiedliche Rauheiten hervorruft und es Unterschiede zwischen den Herstellern gibt. Ebenso werden die Härte der Keramik und ihre Korngröße als Einflussgrößen auf die Rauheit nach dem Abstrahlen genannt. Eine andere Erklärung ist die Entstehung einer chemischen Bindung durch den Restmonomergehalt im CAD/CAM-Komposit<sup>151</sup>. Das ist bei Zirkonoxid nicht der Fall. Dies könnte ein Grund für die geringeren Haftwerte auf MZR und 3DZr sein.

Auf den Zirkonoxiden MZr und 3DZr erreichten die Gruppen PSA, PSA+CPP, SCP, PV5+CPP, VLE+MBP nicht die von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa. SCP+MBP und P21 erreichten jeweils auf allen drei Restaurationsmaterialien Haftwerte deutlich über 5 MPa. Die Gruppe SCP erreichte auf MZr unter 5 MPa, auf 3DZr und MCp jedoch sogar Werte über 10 MPa. Auf MCp wurde mit einem MW von 19,9 MPa sogar der höchste MW aller getesteten Gruppen auf allen Restaurationsmaterialien erreicht. Im Vergleich dazu wurden durch die Anwendung von MBP bei SCP+MBP auf allen drei Restaurationsmaterialien Werte über 10 MPa gemessen. Eine mögliche Erklärung ist eine schlechtere Benetzbarkeit des MZr im Vergleich zum 3DZr. Auf die Gründe der schlechteren Benetzbarkeit und die Unterschiede beider Materialien soll später noch genauer eingegangen werden.

Eine Einflussgröße, die die Benetzbarkeit der Restaurationsmaterialien beeinflusst, ist die Oberflächenbeschaffenheit nach dem Abstrahlen. Die Viskosität des Befestigungskomposites kann hierbei ebenfalls eine Rolle spielen<sup>152</sup>. Dazu passend ist die Verbundfestigkeit nach Anwendung des Haftvermittlers MBP auch auf MZr signifikant erhöht und vergleichbar hoch wie auf 3DZr und MCp. Ein weiterer Grund könnte das im MBP enthaltene Silan sein, das wie bereits für Glaskeramiken beschrieben, als Haftvermittler fungiert<sup>153</sup>. Das Silan verbessert die

Benetzbarkeit der Keramik, indem es den Kontaktwinkel des Befestigungskomposits zum Restaurationsmaterial reduziert<sup>59</sup>. Die durch das Sandstrahlen auf der Restaurationsmaterialoberfläche aufgebrachten Aluminiumpartikel<sup>154</sup> können zusätzlich einen Verbund zum aufgebrachten Silan herstellen<sup>155</sup>. So könnte die Anwendung des herstellerspezifischen Primers MBP im Falle von SCp zur Erhöhung der Verbundfestigkeit, vor allem auf MZr, geführt haben. Jedoch ist festzustellen, dass die obligate Anwendung des Primers MBP zusammen mit VLE, Verbundfestigkeitswerte von unter 5 MPa auf MZr und 3DZr spricht dafür, die höheren Haftwerte dem selbstadhäsiven ergeben hat. Das Befestigungskomposit SCP zuzuschreiben, wobei in Kombination mit MBP nochmals verbesserte Werte erzielt wurden. Ob der Primer CPP in Kombination mit SCP vergleichbar hohe Haftwerte erzielen kann, wurde in dieser Studie nicht getestet, da die Systeme verschiedener Hersteller nicht kombiniert wurden. Im Gegensatz dazu erreichte das ebenfalls in der Studie getestete selbstadhäsive Befestigungskomposit PSA mit und ohne Anwendung des herstellerspezifischen Primers CPP Haftwerte unter 5 MPa. Die Anwendung von CPP führte nur auf MCp zu signifikant höheren Haftwerten.

Die beiden konventionelle Befestigungskomposite PV5 und VLE erreichten in Kombination mit ihren jeweiligen Primern Haftwerte unter 5 MPa auf MZr und 3DZr. Diese beiden Befestigungssysteme sind dennoch seit vielen Jahren im klinischen Alltag für die Befestigung von zahnärztlichen Restaurationen anerkannt<sup>156,157</sup>. Eine mögliche Begründung für die niedrigen Verbundfestigkeitswerte könnte die drucklose Applikation des Befestigungskomposites sein. Dies wurde in Abschnitt 5.1. bereits hinreichend diskutiert. Möglicherweise sind auch die niedrigen Verbundfestigkeitswerte von PSA, PSA+CPP darin begründet.

Das als Kontrollgruppe verwendete Befestigungskomposit P21 erreichte auf allen drei Restaurationsmaterialien Haftwerte, die signifikant über den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa lagen. Das zeigt, dass mit dem verwendeten Versuchsaufbau valide Verbundfestigkeiten gemessen werden können. P21 ist ein anaerob härtendes Befestigungskomposit, welches bereits seit langem klinisch erprobt ist. Es enthält zudem 10-MDP. Befestigungszemente, die 10-MDP enthalten, haben in der Vergangenheit bereits vergleichsweise hohe Verbundfestigkeitswerte mit Zirkonoxid gezeigt<sup>158</sup>. Auf Grund der unterschiedlicher Befestigungsmaterialien, Restaurationsmaterialien, Vielzahl Alterungsmethoden und -dauer, Art der Verbundherstellung und Messung der Verbundfestigkeit ist ein rein numerischer Vergleich mit Messwerten andere Studien nur begrenzt aussagekräftig.

70

Bei vier von sieben Befestigungsprotokollen unterscheiden sich die gemessenen Scherhaftfestigkeitswerte zwischen MZr und 3DZr signifikant. Somit muss die zweite Nullhypothese, dass sich die Verbundfestigkeit von gedrucktem und gefrästem Zirkonoxid nicht unterscheidet, für die Gruppen PSA, SCP, PV5 und P21 abgelehnt werden. Für dieses Befestigungsprotokoll wurde jeweils auf 3DZr ein signifikant höherer Scherhaftfestigkeitswert als auf MZr gemessen.

Die Unterschiede zwischen MZr und 3DZr lassen sich möglicherweise durch innere Materialdifferenzen begründen. Der additive Fertigungsprozess ist komplex. Verschiedene Schritte, beginnend mit dem schichtweisen Auftragen von hoch viskösem Material und anschließender Lichthärtung, gefolgt von Entbinderung und Sinterung, müssen durchlaufen werden. Dieser Prozess kann, verglichen mit industriell gefertigten Fräsrohlingen, zu mehr Fehlern im Material führen<sup>159,160</sup>. Poren sind hierbei charakteristisch für additiv gefertigtes Zirkonoxid <sup>161</sup>. Saâdaoui et al. entdeckten in Proben, die mit derselben 3D-Drucktechnologie gefertigt wurden wie in dieser Studie, Materialfehler im gesamten Volumen der Zirkonoxidproben, obwohl mit der röntgenbasierten Untersuchungsmethode nur Poren mit Durchmessern von mehr als 7 µm sichtbar gemacht werden konnten<sup>130</sup>. Die Größe der Poren lag im Allgemeinen zwischen 7 und 20 µm, mit einem Maximum von 54 µm. Nach der Politur mit 3µm können so zwar fertigungsbedingte Oberflächenrauheiten korrigiert werden, jedoch können auch Poren freigelegt werden. Mit einer maximal festgestellten Größe von 54 µm sind diese größer als die angewendete Korngröße des Korund-Strahlguts (50 µm). Daraus folgt eine mögliche zusätzliche Oberflächenvergrößerung und Schaffung von Retentionsfläche durch die im Fertigungsprozess entstandenen Poren.

Für diese Materialfehler gibt es zwei mögliche Erklärungen<sup>159,160,162,163</sup>. Zum einen könnten während des Fertigungsprozesses Luftblasen im Material eingeschlossen worden sein. Laut Harrer et al. ist dies eine Folge der hohen Viskosität des Keramikschlamms während der Herstellung<sup>159</sup>. Zum anderen könnte das Vorhandensein von Bindemittelresten die Verdichtung des Materials während des Sinterns behindern. Harrer et al. argumentierten jedoch, dass diese Defekte sich vielmehr als Risse und nicht als Poren darstellen würden<sup>159</sup>. Diese Risse sind jedoch nicht typisch.

Von Zenthöfer et al.<sup>164</sup> konnte festgestellt werden, dass die Variabilität der gemessen Werte der biaxialen Biegefestigkeit von additiv gefertigten Proben aus Zirkonoxid signifikant höher ist als die von gefrästen Proben aus Zirkonoxid. Dies konnte auf den erhöhten Anteil von Materialfehlern der additiv gefertigten Proben aus Zirkonoxid im Vergleich zu Proben, die aus industriell gefertigten Blanks gefertigt wurden, zurückgeführt werden. Um die Materialzuverlässigkeit von 3D-gedrucktem Zirkonoxid zu verbessern, ist eine Optimierung aller Verarbeitungsschritte wie 3D-Druckverfahren, Reinigung, Entbinderung und Sinterung erforderlich<sup>164</sup>.
Von Zhang et al.<sup>165</sup> wurde der Einfluss von 3D gedruckten Mikrostrukturen auf der Oberfläche des Zirkonoxids auf die Verbundfestigkeit zu Befestigungskompositen untersucht. Die Auswertung der Versuche zeigte eine signifikante Verbesserung der Verbundfestigkeit durch die Mikrostrukturen, ohne die kristalline Phase des Zirkonoxids zu beeinflussen.

Die dritte Nullhypothese, dass die Verwendung eines optionalen Primers bei selbstadhäsiven Befestigungskompositen keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, muss ebenfalls teilweise abgelehnt werden. Die Ergebnisse unterscheiden sich hier erneut abhängig vom Restaurationsmaterial. Bei PSA zeigten sich auf MZr und MCp signifikante Unterschiede zwischen der Anwendung mit und ohne CPP. Auf 3DZr zeigte sich kein signifikanter Unterschied. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die gemessenen Werte auf MZr und 3DZr unabhängig von der Anwendung von CPP unter den von der DIN EN ISO 10477 geforderten 5 MPa liegen. Auf MCp liegen die Werte unabhängig von der Anwendung von CPP deutlich (PSA=15,5 MPa, PSA+CPP=18,5 MPa) über den geforderten 5 MPa.

Auf SCP liegen die Scherhaftfestigkeitswerte mit Ausnahme von SCP ohne MBP auf MZr über 10 MPa und erfüllen somit die Anforderungen der DIN EN ISO 10477 unabhängig von der Anwendung von MBP. Auffallend ist, wie bereits oben diskutiert, vor allem die Differenz in den Scherhaftfestigkeitswerten zwischen SCP und SCP+MBP auf MZr. Diese deutliche Differenz wurde auf 3DZr und MCp nicht festgestellt. Auf MCp wurde die Scherhaftfestigkeit durch Anwendung von MBP signifikant erhöht. Auf 3DZr wurde die Scherhaftfestigkeit durch Anwendung von MBP jedoch signifikant erniedrigt. Das widerspricht der Annahme, dass die Verbundfestigkeit durch Anwendung eines Primers und der damit zu erwartenden besseren Benetzbarkeit des Restaurationsmaterials, steigen sollte. Die Bruchflächenanalyse zeigt für die Gruppe 3DZr+SCP+MBP einen höheren Anteil (57,3 %) des kohäsiven Bruchmusters im Befestigungsmaterial als für die Gruppe 3DZr+SCP (42,1 %). Die etwas niedrigeren Scherhaftfestigkeitswerte könnten somit in einer geringen Bruchfestigkeit des MBP begründet sein, welches als zusätzliche Zwischenschicht aufgebracht wurde. Dieser Annahme widerspricht wiederum die durch die Anwendung von MBP gesteigerte Verbundfestigkeit auf MCp, mit jeweils höheren Absolutwerten als auf 3DZr. Bei den Gruppen MCp+SCP+MBP und MCp+SCP zeigte die Bruchflächenanalyse jedoch eine nahezu gleiche Verteilung zwischen adhäsivem und kohäsivem Frakturmuster im Befestigungsmaterial und kohäsivem Frakturmuster im Restaurationsmaterial. Eine mögliche Erklärung ist die ungleiche Spannungsverteilung während der Scherhaftfestigkeitsmessung mit unterschiedlichen Auswirkungen Verbundfestigkeit auf die zu den verschiedenen Restaurationsmaterialien<sup>119,145,166</sup>.

#### 5.2.2. Bruchanalyse

In der Bruchflächenanalyse unter dem Mikroskop wurden die Bruchflächen vermessen und der prozentuale Anteil an der gesamten Klebefläche in drei Frakturmuster unterteilt. Diese waren der adhäsive Bruch, der kohäsive Bruch im Restaurationsmaterial und der kohäsive Bruch im Befestigungskomposit. Allgemein sind adhäsive Brüche ein Zeichen für eine geringe Oberflächenhaftung, während bei kohäsiven Brüche von einer hohen Verbundfestigkeit ausgegangen werden muss<sup>148</sup>.

Die Bruchflächenanalyse zeigte bei allen auf MCp getesteten Befestigungskompositen einen kohäsiven Anteil. Bei einzelnen Proben stellten sich Defekte als Risse im MCp dar. Diese können laut Versluis et al. nicht als kohäsive Brüche im Restaurationsmaterial klassifiziert werden, wenn die Oberfläche intakt bleibt<sup>167</sup>. Dennoch können sie eine Vorstufe von kohäsiven Brüchen sein und wirken möglicherweise durch punktuellen Verlust der Verbundfestigkeit rissauslösend. Es ist anzunehmen, dass diese Defekte zum Teil auf die Belastungsverteilung des Scherhaftfestigkeitstests zurückzuführen sind, da die beschriebenen Defekte ausschließlich in der Druckzone zu finden waren. Es konnte bereits gezeigt werden, dass der erhöhte Anteil kohäsiver Brüche beim Scherhaftfestigkeitsversuch auf die ungleichmäßige Spannungsverteilung zurückgeführt werden kann <sup>119,145,166</sup>. Da in dieser Studie die Bruchfläche prozentual ausgewertet wurde, kommt diesen Defekten nur ein Anteil am Bruchbild zu ohne dabei die anderen Bruchmodi zu vernachlässigen, selbst wenn diese nur zu geringen Anteilen im Bruchbild vorliegen. Generell sind die Bruchmodi rein adhäsiv oder gemischt adhäsiv und kohäsiv zu erwarten<sup>127</sup>.

Der Punkt der maximalen Scherspannungen liegt ca. 0,3 mm unter dem Belastungspunkt<sup>144</sup>. Unterhalb steigt die Tendenz der eingebrachten Kräfte, sich im Restaurationsmaterial zu verteilen. Somit erfährt das Befestigungsmaterial, mit Ausnahme der Zugspannungen direkt am Belastungspunkt, während des Scherversuches vorwiegend Druckspannung. Hingegen wirken auf das Restaurationsmaterial überwiegend Zugspannungen<sup>167</sup>.

Der Anteil kohäsiven Bruchs an der Gesamtbruchfläche zeigt in der Regressionsanalyse einen linearen Zusammenhang zu den Scherhaftfestigkeitswerten. Es wurde eine Tendenz zu kohäsiven Brüchen überwiegend bei mittleren und höheren Scherhaftfestigkeitswerten beobachtet<sup>167</sup>. Das hängt, wie bereits beschrieben, mit den erhöhten Verbundfestigkeiten zusammen, die punktuell die innere Festigkeit des Restaurationsmaterials übersteigen. Liegt die innere Festigkeit des Restaurationsmaterials und des Befestigungskomposites über der Verbundfestigkeit, treten adhäsive Brüche auf. Der steigende Anteil adhäsiver Bruchfläche korrelierte in der Regressionsanalyse mit abnehmenden Scherhaftfestigkeitswerten. So wurde bei niedrigen Scherhaftfestigkeitswerten ein hoher Anteil adhäsiven Bruchmusters gemessen.

#### 5.3. Schlussfolgerung

Folgende Schlussfolgerungen können basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation gezogen werden:

- Die verschiedenen Befestigungsmaterialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Verbundfestigkeit zum gefrästen Zirkonoxid, zum additv gefertigten Zirkonoxid und zum CAD/CAM-Hybridkomposit.
- Es kann angenommen werden, dass Befestigungssysteme die für die definitive Befestigung von gefrästem Zirkonoxid geeignet sind, sich ebenfalls für die definitive Befestigung von additiv gefertigtem Zirkonoxid eignen.
- Die Anwendung eines Haftvermittlers kann die Scherhaftfestigkeit selbstadhäsiver Befestigungskomposite erhöhen.
- Die Ergebnisse dieser Studie mit den verwendeten Materialien und Materialkombinationen müssen in Zukunft durch klinische Untersuchungen bestätigt und weiter untersucht werden.

### 6. Literaturverzeichnis

1. Hull CW, inventor Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Streolithography. 1984.

2. Crump S, inventor Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. 1989 5 September 1989

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. American Society for Testing and Materials WC. ISO/ASTM 52900 Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken; 2021.

5. Kruth JP, Mercelis P, Van Vaerenbergh J, Froyen L, Rombouts M. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid prototyping journal* 2005.

6. Mazzoli A. Selective laser sintering in biomedical engineering. *Med Biol Eng Comput* 2013; **51**(3): 245-56.

7. Kessler A, Hickel R, Reymus M. 3D Printing in Dentistry-State of the Art. *Oper Dent* 2020; **45**(1): 30-40.

8. Tian Y, Chen C, Xu X, et al. A Review of 3D Printing in Dentistry: Technologies, Affecting Factors, and Applications. *Scanning* 2021; **2021**: 9950131.

 Barazanchi A, Li KC, Al-Amleh B, Lyons K, Waddell JN. Additive technology: update on current materials and applications in dentistry. *Journal of Prosthodontics* 2017; **26**(2): 156-63.
 Galante R, Figueiredo-Pina CG, Serro AP. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dental materials* 2019; **35**(6): 825-46.

11. Revilla-León M, Özcan M. Additive manufacturing technologies used for processing polymers: current status and potential application in prosthetic dentistry. *Journal of Prosthodontics* 2019; **28**(2): 146-58.

12. Dolabdjian H, Strietzel R. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz und dentalen Hilfsteilen. *European Patent Application* 2000; **1**(021): 997.

13. Revilla-León M, Meyer MJ, Özcan M. Metal additive manufacturing technologies: literature review of current status and prosthodontic applications. *Int J Comput Dent* 2019; **22**(1): 55-67.

14. Fischer J, Stawarczyk B, Trottmann A, Hämmerle C. Festigkeit lasergesinterter Brückengerüste aus einer CoCr-legierung. *Quintessenz Zahntechnik* 2008; **34**(2): 140-9.

15. Rudolph M, Setz J. Ein CAD/CAM-System mit aufbauender Lasertechnologie. *Quintessenz Zahntechnik* 2007; **33**(5): 582.

16. Stark H. Ist die Modellgussprothese adäquater Zahnersatz für den älteren Menschen. *Quintessenz* 2005; **56**(4): 367-73.

17. Schweiger J, Kieschnick A. CAD/CAM in der digitalen Zahnheilkunde: teamwork media GmbH; 2017.

18. Alifui-Segbaya F, Williams RJ, George R. Additive Manufacturing: A Novel Method for Fabricating Cobalt-Chromium Removable Partial Denture Frameworks. *The European journal of prosthodontics and restorative dentistry* 2017; **25**(2): 73-8.

19. Laverty DP, Thomas MB, Clark P, Addy LD. The use of 3D metal printing (direct metal laser sintering) in removable prosthodontics. *Dental Update* 2016; **43**(9): 826-35.

20. Lima JMC, Anami LC, Araujo RM, Pavanelli CA. Removable partial dentures: use of rapid prototyping. *Journal of Prosthodontics* 2014; **23**(7): 588-91.

21. Jockusch J, Özcan M. Additive manufacturing of dental polymers: An overview on processes, materials and applications. *Dental materials journal* 2020; **39**(3): 345-54.

22. Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J, Zhu X. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioactive materials* 2020; **5**(1): 110-5.

23. Schweiger J, Edelhoff D, Stimmelmayr M, Güth J, Beuer F. Automatisierte Fertigung von mehrschichtigem Frontzahnersatz mithilfe digitaler Dentinkerne. *Quintessenz Zahntech* 2014; **40**(10): 1248-66.

24. Reymus M, Fotiadou C, Kessler A, Heck K, Hickel R, Diegritz C. 3D printed replicas for endodontic education. *International endodontic journal* 2019; **52**(1): 123-30.

25. Meglioli M, Naveau A, Macaluso GM, Catros S. 3D printed bone models in oral and cranio-maxillofacial surgery: a systematic review. *3D printing in medicine* 2020; **6**(1): 1-19.

26. Stawarczyk B, Kieschnick A, Reymus M, Rosentritt M. Werkstoffkunde-Kompendium "3D-Druckwerkstoffe". Moderne dentale Materialien im praktischen Arbeitsalltag Berlin: Apple ibook; 2023.

27. Schweiger J, Bomze D, Schwentenwein M. 3D printing of zirconia–what is the future? *Current Oral Health Reports* 2019; **6**: 339-43.

28. Geier S, Potestio I. 3D-printing: From multi-material to functionally-graded ceramic. *Ceram Appl* 2020; **8**(32): 35.

29. Schwentenwein M, Homa J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2015; **12**(1): 1-7.

30. Rech H. Keramische Prothetik. Berlin: Meusser Verlag; 2002.

31. Eichner K, Kappert H. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Hüthig Heidelberg, 6. Auflage; 1996.

32. Kern M, Propster L. Vollkeramik fur asthetische und dauerhafte Restaurationen. *Dental Praxis* 2002; **19**(9/10): 269-76.

33. Geis-Gerstorfer J. Vom Rohstoff zur Dentalkeramik. *Quintessenz J* 1997; **1**: 35-43.

34. Hennicke H. Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe. *Ber Dtsch Keram Ges* 1967; **44**: 209.

35. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *The Journal of prosthetic dentistry* 1996; **75**(1): 18-32.

36. Lässig HE, Müller RA. Die Zahnheilkunde in Kunst-und Kulturgeschichte. (No Title) 1983.

37. Banks RG. Conservative posterior ceramic restorations: a literature review. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1990; **63**(6): 619-26.

38. Hahn R, Löst C. Konventionelle Dentalporzellane versus bruchzähe Hochleistungskeramiken. *Dtsch Zahnärztl* 1992; (47): 659-64.

39. McLean JW, Hughes T. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *British dental journal* 1965; **119**(6): 251-67.

40. JW M. The future for dental porcelain. Dental ceramics: proceedings of the First International Symposium on Ceramics; 1983: Quintessence Publishing Co.; 1983.

41. Ottl P, Lauer H. Präparationstechnik für metallkeramische und vollkeramische Restaurationen. *Quintessenz* 1996; **47**(5): 623-40.

42. Helmer J, Driskell T. Research on bioceramics. Symposium on use of Ceramics as Surgical Implants; 1969: Clemson University South Carolina; 1969.

43. Garvie RC, Nicholson PS. Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO2 system. *Journal of the American Ceramic Society* 1972; **55**(3): 152-7.

44. Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia. *Am Ceram Soc Bull; (United States)* 1976; **55**(8).

45. Gupta TK, Lange F, Bechtold J. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *Journal of Materials Science* 1978; **13**: 1464-70.

46. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre J, Peille C. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *Journal of biomedical materials research* 1989; **23**(1): 45-61.

47. Hayashi K, Matsuguchi N, Uenoyama K, Sugioka Y. Re-evaluation of the biocompatibility of bioinert ceramics in vivo. *Biomaterials* 1992; **13**(4): 195-200.

48. Taira M, Nomura Y, Wakasa K, Yamaki M, Matsui A. Studies on fracture toughness of dental ceramics. *Journal of oral rehabilitation* 1990; **17**(6): 551-63.

49. Schmidt A, Michael W, Böning K. CAD/CAM/CIM-Systeme in der restaurativen Zahnmedizin. *Quintessenz* 1998; **49**(11): 1111-22.

50. M.Kern MOA, F.Beuer, D.Edelhoff, R.Frankenberger, P.Gierthmühlen, J.F. Güth, R.J. Kohal, B.Reiss, M.Rosentritt. Vollkeramische Therapiekonzepte: 1. Auflage 2023 deutsch - Indikation, Behandlungskonzept, Funktionsdiagnostik, Werkstoffauswahl, Vorbereitung und Eingliederung vollkeramischer Restaurationen. 1.Auflage ed. Malsch: Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V.; 2023.

51. Zimmermann M, Mehl A, Rosentritt M, Ilie N, Lohbauer U. Werkstoffkunde in der Zahnmedizin-Moderne Materialien und Technologien. 2018.

52. Rosentritt M, Hahnel S, Kieschnick A, Stawarczyk B. Werkstoffkunde-Kompendium "Dentale Glaskeramiken ". *Moderne dentale Materialien im praktischen Arbeitsalltag Berlin: Apple ibook* 2018.

53. Martin Rosentritt (Hrsg.) NI, Ulrich Lohbauer. Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Georg Thieme Verlag KG Stuttgart; 2018.

54. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999; **20**(1): 1-25.

55. Rosentritt M, Hahnel S, Kieschnick A, Stawarczyk B. Werkstoffkunde-Kompendium "Zirkonoxid". *Moderne dentale Materialien im praktischen Arbeitsalltag Berlin: Apple ibook* 2017.

56. Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümkemann N. Werkstoffkunde-Update: Zirkonoxid und seine Generationen-von verblendet bis monolithisch. *Quintessenz Zahntech* 2016; **42**(6): 740-65.

57. Savic D. Der Allrounder unter den Zirkonoxiden der 4.Generation. *Digital Dental Dagazin* 2019; **Ausgabe 4**: 62-6

58. Rosentritt M. Alternative Zirkonoxidkeramik. *Quintessenz Zahntech* 2016; **42**(6): 729-30.
59. Tian T, Tsoi JK, Matinlinna JP, Burrow MF. Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dent Mater* 2014; **30**(7): e147-62.

60. Spitznagel FA, Horvath SD, Guess PC, Blatz MB. Resin bond to indirect composite and new ceramic/polymer materials: a review of the literature. *J Esthet Restor Dent* 2014; **26**(6): 382-93.

61. Barutcigil K, Barutcigil Ç, Kul E, Özarslan MM, Buyukkaplan US. Effect of Different Surface Treatments on Bond Strength of Resin Cement to a CAD/CAM Restorative Material. *J Prosthodont* 2019; **28**(1): 71-8.

62. Behr M, Proff P, Kolbeck C, et al. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 2011; **4**(1): 2-8.

63. Luthra R, Kaur P. An insight into current concepts and techniques in resin bonding to high strength ceramics. *Aust Dent J* 2016; **61**(2): 163-73.

64. Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent* 2015; **17**(1): 7-26.

65. Krejci I, Daher R. Stress distribution difference between Lava Ultimate full crowns and IPS e.max CAD full crowns on a natural tooth and on tooth-shaped implant abutments. *Odontology* 2017; **105**(2): 254-6.

66. Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res* 2014; **93**(4): 329-34.

67. Attia A, Lehmann F, Kern M. Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent Mater* 2011; **27**(3): 207-13.

68. Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 2010; **26**(1): 44-50.

69. Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *Journal of Dentistry* 2013; **41**(2): 170-9.

70. Gomes AL, Castillo-Oyagüe R, Lynch CD, Montero J, Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *Journal of dentistry* 2013; **41**(1): 31-41.

71. Ishii R, Tsujimoto A, Takamizawa T, et al. Influence of surface treatment of contaminated zirconia on surface free energy and resin cement bonding. *Dental materials journal* 2015; **34**(1): 91-7.

72. Keul C, Liebermann A, Roos M, Uhrenbacher J, Stawarczyk B. The effect of ceramic primer on shear bond strength of resin composite cement to zirconia: a function of water storage and thermal cycling. *J Am Dent Assoc* 2013; **144**(11): 1261-71.

73. Stawarczyk B, Liebermann A, Kieschnick A, Rosentritt M. Werkstoffkunde-Kompendium "Dentale Befestigungsmaterialien ". Moderne dentale Materialien im praktischen Arbeitsalltag Berlin: Apple ibook; 2019.

74. Hellwig E, Klimek J, Attin T. Restaurationen mit plastischen Füllungsmaterialien. *Einführung in die Zahnerhaltung* 2009; **2**: 122-90.

75. Wintermantel E, Ha S-W, Faltermeier A. Werkstoffe in der Zahnmedizin. *Medizintechnik Life Science Engineering: Interdisziplinarität Biokompatibilität Technologien Implantate Diagnostik Werkstoffe Business* 2008: 1467-89.

76. Antony K, Hiebinger C, Genser D, Windisch F. Haltbarkeit von Zahnamalgam im Vergleich zu Kompositkunststoffen. *DIMDI, Köln* 2008.

77. Lenhard M. Komposit-Restaurationen. *Adhäsive Zahnheilkunde Deutscher Zahnärzteverlag, Köln,* S 2013: 84-5.

78. Dörfer C, Seidel J, Staehle H. Befestigungskunststoffe. *Klinische Materialkunde für Zahnärzte München, Wien: Hanser* 1998: 51-6.

79. Ladha K, Verma M. Conventional and contemporary luting cements: an overview. *J Indian Prosthodont Soc* 2010; **10**(2): 79-88.

80. Kunzelmann K-H. Entscheidungsweg: Befestigungstechniken für vollkeramische Systeme. *ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt* 2014; **123**(05): 220-3.

81. Kern M. Kleben oder Zementieren. ZWP extra 2008; 2: 10-3.

82. Frankenberger R. Battle of the Bottles? *Dental Magazin 2* 2006: 42-29.

83. Kunzelmann K-H, Kern, M. Das Keramik-Veneer: Kleben bringt Veneers Stabilität. *Dental Magazin* 5 2005: 51-63.

84. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 2003; **89**(3): 268-74.

85. Stamatacos C, Simon JF. Cementation of indirect restorations: an overview of resin cements. *Compend Contin Educ Dent* 2013; **34**(1): 42-4, 6.

86. Van Meerbeek B, Yoshida Y, Meyer-Lückel H, Paris S, Ekstrand KR. Grundlagen der Adhäsivtechnik. 2012.

87. Vargas MA, Bergeron C, Diaz-Arnold A. Cementing all-ceramic restorations: recommendations for success. *J Am Dent Assoc* 2011; **142 Suppl 2**: 20S-4S.

88. Oßwald-Dame U. Haftung selbst- und dualhärtender Zemente unter Thermowechselbelastung. *Dental Zeitung 4* 2015: 70-1

89. Janda R. Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe. In: Kappert HF, Eichner K, eds. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung 1 Grundlagen und Verarbeitung (8 unveränderte Auflage). Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2005: 208.

90. Bargel H-J, Schulze G. Werkstoffkunde: Springer-Verlag; 2008.

91. Jacobi A. Keramik-Inlays. In: Frankenberger R, ed. Adhäsive Zahnheilkunde. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag; 2013: 207.

92. Kilinc E, Antonson SA, Hardigan PC, Kesercioglu A. The effect of ceramic restoration shade and thickness on the polymerization of light- and dual-cure resin cements. *Oper Dent* 2011; **36**(6): 661-9.

93. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002; **29**(3): 257-62.

94. el-Badrawy WA, el-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. *J Prosthet Dent* 1995; **73**(6): 515-24.

95. Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater* 2001; **17**(6): 542-56.

96. Komori PC, de Paula AB, Martin AA, Tango RN, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L. Effect of light energy density on conversion degree and hardness of dual-cured resin cement. *Oper Dent* 2010; **35**(1): 120-4.

97. Palmer D, Barco M, Billy E. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *The Journal of prosthetic dentistry* 1992; **67**(3): 325-7.

98. CM L. Variation in temperature of the oral cavity during the imbition of hot and cold fluids. *J Dent Res* 1984; **63**: 521.

99. Boehm RF. Thermal environment of teeth during open-mouth respiration. *Journal of Dental Research* 1972; **51**(1): 75-8.

100. Gale M, Darvell B. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of dentistry* 1999; **27**(2): 89-99.

101. Bömicke W, Rammelsberg P, Krisam J, Rues S. The Effects of Surface Conditioning and Aging on the Bond Strength Between Composite Cement and Zirconia-reinforced Lithium-Silicate Glass-Ceramics. *J Adhes Dent* 2019; **21**(6): 567-76.

102. Finer Y, Santerre J. Biodegradation of a dental composite by esterases: dependence on enzyme concentration and specificity. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2003; **14**(8): 837-49.

103. Leung V-H, Darvell B. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *Journal of dentistry* 1997; **25**(6): 475-84.

104. Soderholm K-J, Mukherjee R, Longmate J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *Journal of dental research* 1996; **75**(9): 1692-9.

105. Piwowarczyk A, Lauer H-C, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *The Journal of prosthetic dentistry* 2004; **92**(3): 265-73.

106. Torstenson B, Brännström M. Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress. *Operative dentistry* 1988; **13**(1): 24-31.

107. Michailesco PM, Marciano J, Grieve AR, Abadie MJ. An in vivo recording of variations in oral temperature during meals: a pilot study. *J Prosthet Dent* 1995; **73**(2): 214-8.

108. Morresi AL, D'Amario M, Capogreco M, et al. Thermal cycling for restorative materials: does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014; **29**: 295-308.

109. FDA. Good Laboratory Practice (GLP). PART 58 FR 33780; 1978.

110. Heintze SD, Zimmerli B. Relevance of in vitro tests of adhesive and composite dental materials, a review in 3 parts. Part 1: Approval requirements and standardized testing of composite materials according to ISO specifications. *Schweizer Monatsschrift fur Zahnmedizin= Revue Mensuelle Suisse D'odonto-stomatologie= Rivista Mensile Svizzera di Odontologia e Stomatologia* 2011; **121**(9): 804-16.

111. Sirisha K, Rambabu T, Shankar YR, Ravikumar P. Validity of bond strength tests: A critical review: Part I. *J Conserv Dent* 2014; **17**(4): 305-11.

112. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, et al. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010; **26**(2): e100-21.

113. Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mater* 2010; **26**(2): e38-49.

114. Dunn WJ, Davis JT, Bush AC. Shear bond strength and SEM evaluation of composite bonded to Er: YAG laser-prepared dentin and enamel. *Dental Materials* 2005; **21**(7): 616-24.

115. Caneppele TMF, Calamari RC, Batista GR, Gutierrez NC, Torres CRG. Bond Strength of composite repairs using flowable or conventional resins or the association of both. *Brazilian Dental Science* 2012; **15**(4): 49-54.

116. Bähr N, Keul C, Edelhoff D, et al. Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials. *Dental materials journal* 2013; **32**(3): 492-501.

117. Liebermann A, Keul C, Bähr N, et al. Impact of plasma treatment of PMMA-based CAD/CAM blanks on surface properties as well as on adhesion to self-adhesive resin composite cements. *Dental materials* 2013; **29**(9): 935-44.

118. Heintze SD, Zimmerli B. Relevance of in vitro tests of adhesive and composite dental materials, a review in 3 parts. Part 3: In vitro tests of adhesive systems. *Schweizer Monatsschrift fur Zahnmedizin= Revue Mensuelle Suisse D'odonto-stomatologie= Rivista Mensile Svizzera di Odontologia e Stomatologia* 2011; **121**(9): 1024-32.

119. Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, de Souza RM, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis. *Dent Mater* 2007; **23**(9): 1086-92.

120. Lithoz. Material Übersicht. 2023. https://lithoz.com/wpcontent/uploads/2023/09/LITHOZ\_Materialfolder\_DE\_WEB.pdf (Zuletzt abgerufen am: 08.08.2024).

121. Noritake K. Katana Zirconia HTML plus. https://www.kuraraynoritake.eu/media/pdfs/KATANA\_HTML\_Plus\_DE.pdf (Zuletzt abgerufen am: 08.08.2024).

122. Lyu C, Geis-Gerstorfer J, Spintzyk S, Oldenburger D, Schweizer E. Two-body Wear Behavior of Nano-hybrid Technology Produced CAD/CAM Composite-Resin Blocks. *J Dent Res* 2017; **96**: 1002.

123. GmbH V. Grandioblocs - Grandiodisc - Informationen für Zahntechniker

. https://www.voco.dental/de/portaldata/1/resources/products/folders/de/grandio-blocs-disc-zahntechniker fol de.pdf (Zuletzt abgerufen am: 08.08.2024).

124. Scaminaci Russo D, Cinelli F, Sarti C, Giachetti L. Adhesion to Zirconia: A Systematic Review of Current Conditioning Methods and Bonding Materials. *Dentistry Journal* 2019; **7**(3): 74.

125. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 2011; **27**(1): 71-82.

126. Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al-Nasrawi S, Satterthwaite JD. Effect of the composition of CAD/CAM composite blocks on mechanical properties. *BioMed research international* 2018; **2018**.

127. Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dental materials* 2010; **26**(2): e78-e93.

128. Miura S, Shinya A, Ishida Y, Fujisawa M. Mechanical and surface properties of additive manufactured zirconia under the different building directions. *J Prosthodont Res* 2023; **67**(3): 410-7.

129. Nakai H, Inokoshi M, Nozaki K, et al. Additively Manufactured Zirconia for Dental Applications. *Materials (Basel)* 2021; **14**(13).

130. Saâdaoui M, Khaldoun F, Adrien J, Reveron H, Chevalier J. X-ray tomography of additive-manufactured zirconia: processing defects–strength relations. *Journal of the European Ceramic Society* 2020; **40**(8): 3200-7.

131. FEITOSA SA, KIMPARA ET. Influence of CAD-CAM diamond bur deterioration on surface roughness and maximum failure load of Y-TZP-based restorations. *American journal of dentistry* 2015; **28**(2).

132. Wongsue S, Thanatvarakorn O, Prasansuttiporn T, et al. Effect of surface topography and wettability on shear bond strength of Y-TZP ceramic. *Sci Rep* 2023; **13**(1): 18249.

133. Garvie RC, Hannink R, Pascoe R. Ceramic steel? Sintering Key Papers: Springer; 1990: 253-7.

134. Standard I. ISO 4049 polymer based filling, restorative and luting materials. *International Organization for Standardization* 2000; **1**: 27.

135. Steiner R, Heiss-Kisielewsky I, Schwarz V, et al. Zirconia Primers Improve the Shear Bond Strength of Dental Zirconia. *J Prosthodont* 2020; **29**(1): 62-8.

136. De Angelis F, D'Arcangelo C, Buonvivere M, Rondoni GD, Vadini M. Shear bond strength of glass ionomer and resin-based cements to different types of zirconia. *J Esthet Restor Dent* 2020; **32**(8): 806-14.

137. Lankes V, Reymus M, Liebermann A, Stawarczyk B. Bond strength between temporary 3D printable resin and conventional resin composite: influence of cleaning methods and airabrasion parameters. *Clin Oral Investig* 2023; **27**(1): 31-43.

138. Bapna MS, Gadia CM, Drummond JL. Effects of aging and cyclic loading on the mechanical properties of glass ionomer cements. *European journal of oral sciences* 2002; **110**(4): 330-4.

139. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dental Materials* 2004; **20**(10): 963-71.

140. Zortuk M, Bolpaca P, Kilic K, Ozdemir E, Aguloglu S. Effects of finger pressure applied by dentists during cementation of all-ceramic crowns. *European journal of dentistry* 2010; **4**(04): 383-8.

141. Hahnel S, Henrich A, Rosentritt M, Handel G, Bürgers R. Influence of artificial ageing on surface properties and Streptococcus mutans adhesion to dental composite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2010; **21**: 823-33.

142. Stawarczyk B, Krawczuk A, Ilie N. Tensile bond strength of resin composite repair in vitro using different surface preparation conditionings to an aged CAD/CAM resin nanoceramic. *Clinical oral investigations* 2015; **19**: 299-308.

143. Söderholm K-JM. Hydrolytic degradation of dental composites and effects of silanetreatment and filler fraction on compressive strength and thermal expansion of composites: Umeå universitet; 1984.

144. DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dental Materials* 1995; **11**(2): 126-31.

145. Van Noort R, Noroozi S, Howard I, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *Journal of dentistry* 1989; **17**(2): 61-7.

146. Lindemuth JS, Hagge MS. Effect of universal testing machine crosshead speed on the shear bond strength and bonding failure mode of composite resin to enamel and dentin. *Military medicine* 2000; **165**(10): 742-6.

147. Yamaguchi K, Miyazaki M, Takamizawa T, Tsubota K, Rikuta A. Influence of crosshead speed on micro-tensile bond strength of two-step adhesive systems. *Dental Materials* 2006; **22**(5): 420-5.

148. Behr M, Rosentritt M, Bettermann K, Handel G. Influence of electron beam irradiation on the alloy-to-resin bond strength. *European journal of oral sciences* 2005; **113**(5): 429-35.

149. Śmielak B, Klimek L, Krześniak K. Effect of Sandblasting Parameters and the Type and Hardness of the Material on the Number of Embedded Al(2)O(3) Grains. *Materials (Basel)* 2023; **16**(13).

150. Casucci A, Mazzitelli C, Monticelli F, et al. Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments. *dental materials* 2010; **26**(8): 751-60.

151. Barutcigil K, Dündar A, Batmaz SG, Yıldırım K, Barutçugil Ç. Do resin-based composite CAD/CAM blocks release monomers? *Clinical oral investigations* 2021; **25**: 329-36.

152. Dapieve KS, Pilecco RO, Temp RW, Villetti MA, Pereira GKR, Valandro LF. Adhesion to lithium disilicate glass-ceramics after aging: Resin viscosity and ceramic surface treatment effects. *J Mech Behav Biomed Mater* 2023; **142**: 105819.

153. Lung CYK, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview. *Dental materials* 2012; **28**(5): 467-77.

154. Darvell B, Samman N, Luk W, Clark R, Tideman H. Contamination of titanium castings by aluminium oxide blasting. *Journal of Dentistry* 1995; **23**(5): 319-22.

155. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dental materials* 2018; **34**(1): 13-28.

156. Maaßen M, Wille S, Kern M. Bond strength of adhesive luting systems to human dentin and their durability. *J Prosthet Dent* 2021; **125**(1): 182-8.

157. Elsayed A, Younes F, Lehmann F, Kern M. Tensile Bond Strength of So-called Universal Primers and Universal Multimode Adhesives to Zirconia and Lithium Disilicate Ceramics. *J Adhes Dent* 2017; **19**(3): 221-8.

158. Comino-Garayoa R, Peláez J, Tobar C, Rodríguez V, Suárez MJ. Adhesion to Zirconia: A Systematic Review of Surface Pretreatments and Resin Cements. *Materials (Basel)* 2021; **14**(11).

159. Harrer W, Schwentenwein M, Lube T, Danzer R. Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology. *Journal of the European Ceramic Society* 2017; **37**(14): 4331-8.

160. Lu Y, Mei Z, Zhang J, et al. Flexural strength and Weibull analysis of Y-TZP fabricated by stereolithographic additive manufacturing and subtractive manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society* 2020; **40**(3): 826-34.

161. Ebert J, Ozkol E, Zeichner A, et al. Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia. *J Dent Res* 2009; **88**(7): 673-6.

162. 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. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2017; **75**: 521-8.

163. Li H, Song L, Sun J, Ma J, Shen Z. Dental ceramic prostheses by stereolithographybased additive manufacturing: potentials and challenges. *Advances in Applied Ceramics* 2019; **118**(1-2): 30-6.

164. 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.

165. Zhang C, Meng J, Zhang L, et al. Influence of 3D printed surface micro-structures on molding performance and dental bonding properties of zirconia. *J Dent* 2024; **144**: 104937.

166. Tantbirojn D, Cheng Y-S, Versluis A, Hodges JS, Douglas W. Nominal shear or fracture mechanics in the assessment of composite-dentin adhesion? *Journal of dental research* 2000; **79**(1): 41-8.

167. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *Journal of dental research* 1997; **76**(6): 1298-307.

## 7. Anhang

## 7.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Studiendesign	34
Abbildung 2: Verwendete Befestigungsmaterialien und Primer	43
Abbildung 3: additiv hergestellter und fertig gesinterter Prüfkörper 20x10x2mm	44
Abbildung 4: Herstellungsvorgang der Prüfkörper aus gefrästem Zirkonoxid	45
Abbildung 5: Ronde mit gefrästen Prüfkörpern aus CAD/CAM-Hybridkomposit	45
Abbildung 6: Poliermaschine EcoMet30	46
Abbildung 7: auf dem Probenträger fixierte Prüfkörper	46
Abbildung 8: Prüfkörperherstellung	47
Abbildung 9: Vorrichtung Scherversuch nach DIN EN ISO 10477	49
Abbildung 10: Schema Scherversuch	50
Abbildung 11: Positionierungshilfe	
Abbildung 12: Boxplot-Diagramm: Gesamtübersicht der gemessenen Scherhaftkrä	fte [MPa]
	53
Abbildung 13: Vergleich Einfluss des Haftvermittlers bei selbsta	dhäsiven
Befestigungskompositen	57
Abbildung 14: Übersicht über die prozentuale Verteilung der Bruchfläche der unter	ersuchten
Gruppen	59
Abbildung 15: Regression Scherhaftfestigkeit [MPa] zu prozentualem Anteil adhäsiv	ver Bruch
an Gesamtverbundfläche	60
Abbildung 16: Bruchbild überwiegend adhäsiver Bruch	60
Abbildung 17: Regression Scherhaftfestigkeit [MPa] zu prozentualem Anteil kohäsiv	ver Bruch
im Restaurationsmaterial an Gesamtverbundfläche	61
Abbildung 18: gemischter Bruch mit kohäsivem Anteil im Restauratio	ns- und
Befestigungsmaterial	61

### 7.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zirkonoxid zur additiven Fertigung	35
Tabelle 2: Zirkonoxid zur subtraktiven Fertigung	35
Tabelle 3: subtraktiv gefertigtes CAD/CAM-Hybridkomposit	36
Tabelle 4: Handelsnamen, Abkürzung, Lot-Nr., Inhaltsstoffe	38
Tabelle 5: Materialtyp	39
Tabelle 6: Handelsname, Anwendung	43
Tabelle 7: Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung	52
Tabelle 8: Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (SD) der Scherhaftfestigkeitswe	rte
[MPa] nach Befestigungsprotokoll und Restaurationsmaterial	54
Tabelle 9: Duncan post-hoc mit signifikanten Mittelwertunterschieden der geprüften Grupp	en
	55
Tabelle 10: Vergleich der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] der einzeln	en
Befestigungsprotokolle auf Proben aus gefrästem und gedrucktem Zirkonoxid	56
Tabelle 11: Mittelwerte (MW) und Standartabweichung (SD) der Scherhaftfestigkeitswe	rte
[MPa] von PSA mit und ohne CPP auf den drei Restaurationsmaterialien	57
Tabelle 12: Mittelwerte und Standartabweichung der Scherhaftfestigkeitswerte [MPa] von So	СР
mit und ohne MBP auf den drei Restaurationsmaterialien	58

# 8. Vorabveröffentlichungen von Ergebnissen