

Aus der Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde
(Direktor: Prof. Dr. M. Kern)
im Universitätsklinikum Schleswig-Holstein, Campus Kiel
an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

**BESTÄNDIGKEIT DES KLEBEVERBUNDES ZWEIER SILIKATKERAMIKEN
NACH KLEBEFLÄCHENKONDITIONIERUNG MIT TITANTETRAFLUORID UND
EINEM SILAN**

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der medizinischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
INEKE LAWRENZ
aus Cuxhaven

Kiel 2012

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Kern

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Fischer-Brandies

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Juni 2013

Zum Druck genehmigt, Kiel, den:

27. Juni 2013

gez.:

Prof. Dr. Baron

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1. Überblick	1
2. Keramische Restauration	1
3. Adhäsiver Verbund	2
4. Flusssäure	4
5. Titantetrafluorid	4
6. Reparatur von Keramikrestaurationen	4
7. Bisherige Studien	5
8. Fragestellung	7
II. Material und Methoden	8
1. Voruntersuchung: Rautiefenmessung	8
2. Herstellung der Probekörper	8
3. Herstellung der Acrylglastuben	9
4. Herstellung des Ätzmittels	10
5. Versuchsgruppen	10
6. Kontrollgruppen	10
7. Verklebung	11
7.1 Befüllen der Acrylglastuben	11
7.2 Vorbereiten der Klebefläche	11
7.3 Klebevorrichtung	11
7.4 Klebevorgang	13
8. Lagerung	13
9. Axialer Zugversuch	14
10. Übersicht über den Versuchsaufbau	16
11. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse	16
12. Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse	17
13. Statistische Auswertung	17
III. Ergebnisse	18
1. Vorversuch: Rautiefenmessung	18
1.1 Einfache Silikatkeramik	18
1.2 Lithiumdisilikatkeramik	19
2. Hauptversuch	20
2.1 Einfache Silikatkeramik	20
2.2 Lithiumdisilikatkeramik	23
2.3 Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse	25
2.4 Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse	28

IV. Diskussion	30
1. Methodik	30
1.1 Verwendete Materialien	30
1.2 Rautiefenmessung	30
1.3 Oberflächenkonditionierung	30
1.4 Verklebung	32
1.5 Lagerungsbedingungen	32
1.6 Axialer Zugversuch	33
1.7 Bruchflächenanalyse	34
2. Vorversuch: Rautiefenmessung	34
2.1 Einfache Silikatkeramik	34
2.1.1 Vergleich der Positiv- mit der Negativkontrolle	34
2.1.2 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen	34
2.1.3 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen	35
2.1.4 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten	35
2.2 Lithiumdisilikatkeramik	36
2.2.1 Vergleich der Positiv- mit der Negativkontrolle	36
2.2.2 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen	36
2.2.3 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen	36
2.2.4 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten	37
3. Hauptversuch	37
3.1 Einfache Silikatkeramik	37
3.1.1 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen	37
3.1.2 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen	38
3.1.3 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten	39
3.2 Lithiumdisilikatkeramik	39
3.2.1 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen	39
3.2.2 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen	40
3.2.3 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten	41
3.3 Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund	41
3.4 Bruchflächenanalyse	42
4. Schlussfolgerungen und klinische Empfehlung	44
4.1 Einfache Silikatkeramik	44
4.2 Lithiumdisilikatkeramik	44
V. Zusammenfassung	45
VI. Summary	46

VII. Literaturübersicht	47
VIII. Danksagung	52
IX. Lebenslauf	53

I. Einleitung

1. Überblick

In der Zahnmedizin ist die Versorgung von teilweise oder stark zerstörten Zähnen mit Keramikrestorationen von großer Bedeutung. Das adhäsive Befestigen von Keramiken erfordert gute theoretische und praktische Kenntnisse des Behandlers. Bereits kleine Variationen des Vorgehens können den Klebeverbund beeinträchtigen [38].

Die Oberflächen von Silikatkeramiken werden üblicherweise mithilfe eines Flusssäuregels, der Zahn mit Phosphorsäure konditioniert. Auf die Keramik wird ein Silan aufgetragen. Anschließend wird die Keramik mit einem kunststoffhaltigen Kleber an dem zu rekonstruierenden Zahn befestigt. Der Klebeverbund ist von der Eigenfestigkeit des Klebers sowie von dem Verbund zwischen Zahn und Kleber und dem Verbund zwischen Kleber und Keramik abhängig [40, 65].

Bei nicht korrekt konditionierten oder anschließend kontaminierten Keramikrestorationen sinkt die Verbundfestigkeit zwischen der Keramik und dem Kleber [30, 33]. Dies führt insbesondere durch die starken Temperatur- und Kaubelastungen bei der Nahrungsaufnahme sowie durch Hydrolyseprozesse zu Randspalten. Diese können Sekundärkaries, Gingivitis und andere Misserfolge wie Frakturen der Keramik verursachen [5]. Eine korrekte Konditionierung der Keramikoberfläche ist daher für die Überlebensdauer der Restauration besonders wichtig.

2. Keramische Restauration

Keramiken bestehen zu einem großen Anteil oder komplett aus kristallinen Stoffen oder Stoffgemischen, die durch Sintern hergestellt werden [52].

Im Bereich der Zahnmedizin unterteilt man die Keramiken in Oxidkeramiken und Silikatkeramiken. Diese unterscheiden sich unter anderem in ihrer Zusammensetzung, der Biegefestigkeit, der Risszähigkeit, der Ästhetik und in der unterschiedlichen Befestigung am Zahn.

Oxidkeramiken werden aufgrund ihrer besonders hohen Stabilität für Gerüste von vollkeramischen Restaurationen, für enossale Implantate und deren Aufbauten, sowie für Retentionselemente von herausnehmbarem Zahnersatz eingesetzt [26].

Die Silikatkeramiken weisen eine amorphe Glasphase und eine ausgeprägte Porenstruktur auf [11]. Im Wesentlichen bestehen sie aus Kristallen, die vielfach von der Glasphase umgeben sind [53]. Die Gruppe der Silikatkeramiken lässt sich noch weiter unterteilen in Feldspatkeramiken, Glaskeramiken und Lithiumdisilikatkeramiken [26]. Glaskeramiken werden auch als einfache Silikatkeramiken bezeichnet.

In der Zahnmedizin kommen keramische Werkstoffe neben der Verblendung von metallischen Restaurationen auch als alleinige Werkstoffe zur Anwendung. Silikatkeramiken werden vor allem für Inlays, Onlays, Kronen und Veneers eingesetzt. Lithiumdisilikatkeramiken werden aufgrund ihrer erhöhten Biegefestigkeit bei entsprechender Gerüstdimensionierung auch für dreigliedrige Brücken verwendet [26].

Die einfache Silikatkeramik Empress Esthetic (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) ist eine Weiterentwicklung der Keramik Empress 1. Den Herstellerangaben zufolge konnte die verbesserte Zusammensetzung der Glas- und der Kristallphase (Leuzit) bei Empress Esthetic zu einer Festigkeitssteigerung führen, sodass Empress Esthetic eine Biegefestigkeit von 160 MPa aufweist [23]. Empress Esthetic wird dank der hohen Transluzenz und damit der sehr guten Ästhetik besonders zur Herstellung von Veneers und Inlays im sichtbaren Bereich verwendet.

Die Lithiumdisilikatkeramik e.max Press ist die Weiterentwicklung der Keramik Empress 2 (Ivoclar Vivadent). Durch die verbesserte Homogenität der Keramik besitzt e.max Press laut Herstellerangaben eine gleichbleibend hohe Biegefestigkeit von 400 MPa und kann daher ebenso für Seitenzahnkronen und kleine Brücken eingesetzt werden [22].

3. Adhäsiver Verbund

Durch eine adhäsive Befestigung von Keramikrestaurationen wird ein kraftschlüssiger Verbund zwischen dem Zahn und der Restauration erzielt, sodass eine Stabilisierung des Restzahnes erreicht werden kann [26].

Um einen festen Verbund zwischen dem Zahn und dem Befestigungskomposit zu erzielen, muss der Zahn speziell vorbehandelt werden. Für die Konditionierung des Zahnschmelzes hat sich seit vielen Jahren die Schmelz-Ätz-Technik (SÄT) bewährt. Mit dieser Technik lassen sich Haftkräfte zwischen Schmelz und Kunststoff von etwa 28 MPa (N/mm²) erzielen. Die Haftkräfte sind limitiert, da bei höheren Kräften Schmelzausrisse auftreten [27]. Bei der Schmelz-Ätz-Technik wird Phosphorsäure (in der Regel in einer Konzentration von 37%) auf den Schmelz aufgetragen und nach einer kurzen Einwirkzeit mit Wasserspray abgesprüht. Im Schmelz werden durch diese Ätzung Schmelzprismen freigelegt, sodass ein Mikrorelief entsteht. Dieses Relief wird anschließend mit einem Kleber benetzt. Durch die anschließende Polymerisation kommt es zu einer mikromechanischen Verankerung [26].

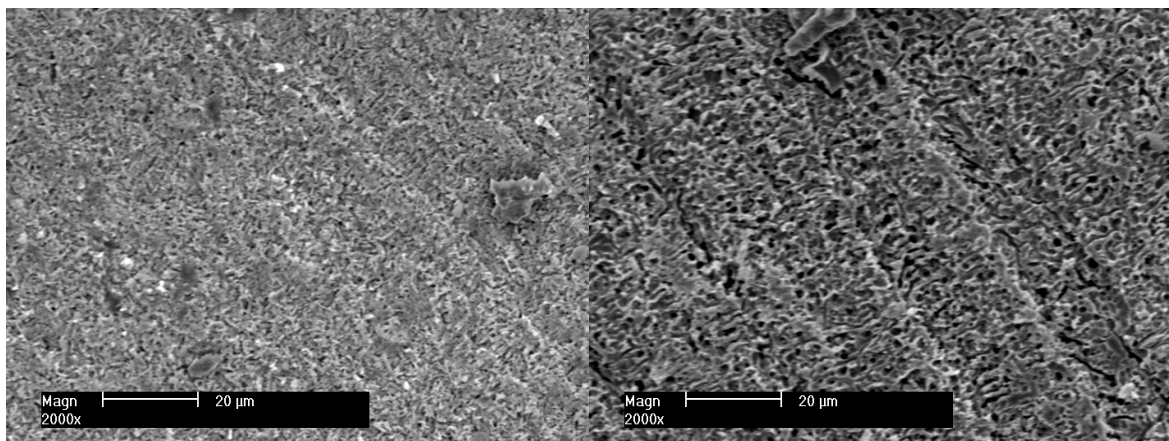
Im Vergleich zum Schmelz enthält das Dentin einen erhöhten organischen Anteil, ist wasserhaltiger und besitzt keine Prismenstruktur. Dadurch ist eine Haftung zum Dentin schwieriger zu erzielen als zum Schmelz. Das Dentin wird ebenso wie Schmelz mit 37%iger Phosphorsäure vorbehandelt. Durch diese Ätzung werden Dentinkanälchen und Kollagenfasern freigelegt. Es wird ein Primer aufgetragen, der in das Kollagengeflecht

eindringt. Anschließend kann das Dentinadhäsiv aufgetragen werden und durch die abschließende Polymerisation wird das gesamte System stabilisiert [13].

Die Haftverbundwerte für die Haftung von Dentin am Kunststoff sind jedoch geringer als die von Schmelz zum Kunststoff. Die Werte betragen etwa 13 MPa (N/mm²) abhängig von den verwendeten Dentinhaftvermittlern und der Messmethode [10].

Bevor die keramische Restauration mit dem Zahn verklebt wird, muss die Keramikoberfläche konditioniert werden. Seit vielen Jahren wird für diesen Vorgang 5%iges Flusssäuregel eingesetzt. Das Ätzelgel wird gleichmäßig auf die Keramik aufgetragen, die keramikspezifische Ätzzeit abgewartet und anschließend mit Wasser abgesprüht. Für eine einfache Silikatkeramik beträgt die Ätzzeit 60 Sekunden, im Falle der Lithiumdisilikatkeramik wird für 20 Sekunden geätzt [22-23].

Diese Flusssäure-Ätzung bewirkt eine teilweise Auflösung der Glasmatrix, sodass ein mikroretentives Muster entsteht, welches zu einer Oberflächenvergrößerung führt [26]. Dies verdeutlichen die Abbildungen 1 und 2, welche REM-Aufnahmen von Keramikoberflächen nach Flusssäure-Ätzung zeigen.



Abbildungen 1 und 2: REM-Bilder von Keramikoberflächen nach Flusssäure-Ätzung (Vergrößerung 2000 fach), links eine Lithiumdisilikatkeramik nach 20s Ätzung, rechts eine einfache Silikatkeramik nach 60s Ätzung

Nach der Flusssäureätzung wird ein Silan auf die Keramikoberfläche aufgetragen. Das Silan wirkt als Brücke zwischen der Silikatoberfläche und dem Kleber. Nach dem Auftragen auf die Keramik verdunstet das Lösungsmittel, sodass die Silanmoleküle an die OH-Gruppen der Silikatoberfläche binden können. Die dadurch entstandene freie Methacrylatgruppe reagiert anschließend bei der Polymerisation mit den Methacrylatgruppen des Klebers. So entsteht neben der durch die Flusssäureätzung entstandene mikromechanische Haftung ebenso eine chemische Haftung zwischen der Keramik und dem Kleber [26].

4. Flusssäure

Flusssäure (HF) findet seine Anwendung zum Beispiel in der Computerchipindustrie, der Erdölindustrie und in der Glasmalerei. In der Zahnmedizin wird Flusssäure zum Konditionieren von Keramikoberflächen verwendet.

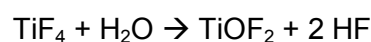
Die Anwendung von Flusssäure birgt verschiedene Gefahren. Bei der Reaktion mit Wasser zerfällt die Flusssäure zu F^- und H_3O^+ . Bei Haut- oder Schleimhautkontakt diffundiert die Flusssäure in tiefere Hautschichten [2]. Dort führt sie zu starken Verätzungen. Bereits bei einer 0,3%igen Konzentration wirkt Flusssäure ätzend. Die Knochenstruktur wird angegriffen, da Kalzium aus dem Knochen gelöst wird. Die Verätzung wird oft erst nach 7-10 Tagen sichtbar, wenn der Gewebsdefekt sich nach außen hin öffnet. Aufgrund der stark erhöhten Kalziumausscheidung kann eine Flusssäureverätzung zu Hypokalzämie führen und sich negativ auf den gesamten Organismus auswirken. Leitsymptome der Hypokalzämie sind Krampfanfälle. Im Extremfall kann ein Kalziummangel eine Herzinsuffizienz auslösen [29, 64]. Beim Absprühen des Ätzmittels von der Keramikoberfläche kann dieses durch den auftreffenden Wasserspraystrahl in andere Richtungen abgelenkt werden. Bei der extraoralen Anwendung von Flusssäure besteht so die Gefahr, dass das Ätzel auf die Hände, Arme oder das Gesicht des Anwenders gelangt [47]. Bei der intraoralen Anwendung ist die Gefahr einer Schädigung aufgrund der Nähe zu den Schleimhäuten besonders groß. Für die Konditionierung von Keramiken ist die intraorale Anwendung von Flusssäure daher immer risikobehaftet.

5. Titantetrafluorid

Titantetrafluorid (TiF_4) wird in der Zahnmedizin seit einigen Jahren als intraorales Fluoridierungsmittel getestet und verwendet [1, 15, 32, 45].

Laut Herstellerangaben kann der Kontakt zu TiF_4 zu Verätzungen der Haut und der Augen führen. Außerdem ist das Einatmen des Pulvers schädlich. Bisher sind jedoch noch keine Berichte bekannt, die gesundheitliche Schäden durch TiF_4 -Kontakt dokumentieren.

Reagiert Titantetrafluorid mit Wasser, wird Flusssäure (HF) gebildet [7].



Beim Zerfall der Flusssäure in ihre Bestandteile werden die Radikale von dem $TiOF_2$ abgepuffert, sodass das TiF_4 nicht in die tieferen Hautschichten diffundieren kann.

6. Reparatur von Keramikrestaurationen

Durch hohe Kaubelastungen, Fehlbelastungen, Designfehler oder Materialermüdung kann es zu Frakturen und Abplatzungen innerhalb von Keramikverblendungen oder vollkeramischen

Restaurationen kommen. Ebenso können bei keramisch verblendeten Metallrestaurationen durch unzureichende Metallunterstützung komplette Anteile der Keramik abplatzen, sodass das Metall sichtbar wird [26]. Um die Restauration nicht komplett austauschen zu müssen, kann die betroffene Restauration repariert werden, indem die fehlende Keramik durch Kompositkunststoff ersetzt, die abgesplitterte Keramik wieder angeklebt oder neue Verblendschalen herstellt und diese angeklebt werden [33].

Im Falle freiliegenden Metalls wird die Metalloberfläche intraoral mit Aluminiumoxidpartikeln abgestrahlt und in einem zweiten Schritt mit einer Silikatschicht überzogen. Anschließend kann ein Silan aufgetragen werden, welches einen chemischen Verbund zwischen Metall und Kompositkunststoff herstellt [26]. Eine weitere Möglichkeit sieht vor, das freiliegende Metall abzustrahlen und anschließend mit einem Metall- oder Universalprimer zu konditionieren. Nach der Vorbehandlung kann dann die frakturierte Keramik mit Kompositkunststoff repariert werden [4].

Für die intraorale Reparatur von Silikatkeramiken kann man ebenfalls ein solches Strahlgerät verwenden [43]. Eine Arbeitsgruppe testete verschiedene Reparaturmethoden [36]. Bei einer Gruppe wurde die Keramik mit Diamantbohrern aufgeraut und anschließend mit Phosphorsäure geätzt. Die zweite Gruppe wurde tribochemisch silikatisiert und die dritte Gruppe wurde mit Flusssäure vorbehandelt. Die gemessenen Haftverbundwerte zeigten, dass die Flusssäure-Ätzung die stärkste Verklebung erzielte. Die Konditionierung von Silikatkeramiken mit Flusssäure erzielte darüber hinaus in weiteren Studien bessere und langzeitstabilere Haftverbundwerte zwischen Keramik und Kompositkunststoff als andere Verfahren [33, 36, 62].

Aufgrund dieses starken Haftverbundes verwenden einige Autoren Flusssäure für die intraorale Konditionierung. Es wird jedoch empfohlen, erhöhte Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen [25]. Grundlegende Sicherheitsmaßnahmen sind das Tragen von Handschuhen, Mundschutz und Schutzbrille bzw. einem Gesichtsschutz. Außerdem wird empfohlen am Arbeitsplatz für eine gute Belüftung zu sorgen [20]. Andere Autoren raten grundsätzlich von der intraoralen Anwendung von Flusssäure ab, da diese zu erheblichen gesundheitlichen Schäden führen kann [33].

7. Bisherige Studien

Es wurden in den letzten Jahren zahlreiche Studien durchgeführt, die den Haftverbund von dentalen Kunststoffen zu Keramik untersuchten.

Eine Studie untersuchte verschiedene Vorbereitungsmaßnahmen unterschiedlicher Keramiken (Silikatkeramik und Zirkonoxidkeramik) und Metalllegierungen (Goldlegierung und Palladiumlegierung). Die verwendete Silikatkeramik wurde nach Flusssäure-Ätzung mit

einem Universal-Primer bzw. einem Silan beschickt und anschließend verklebt. Die Proben wurden für 167 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert. Diese Lagerung wurde durch Thermozyklen (5°C auf 55°C) unterbrochen. Die Silikatkeramikgruppe erzielte nach der Lagerung Haftverbundwerte von 37 MPa bzw. 40 MPa [3].

Eine weitere Studie testete unterschiedliche Primer nach der Flusssäure-Ätzung der Feldspatkeramik Vita Mark II. Die Proben wurden für 30 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert, wobei die Lagerung von 7000 Thermozyklen (5°C auf 55°C) unterbrochen wurde. Die Gruppe, die mit 10%iger Flusssäure geätzt und anschließend silanisiert wurde, erreichte Haftverbundwerte von 29,6-33,7 MPa. Die Gruppen, bei denen anstelle des Silans ein anderer Primer verwendet wurde, erzielten geringere Haftverbundwerte (11-19,4 MPa) [42].

Eine weitere Studie befasste sich mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen von IPS Empress 2 vor der Verklebung. Nach einer Ätzung mit 9,6%iger Flusssäure und anschließender Silanisierung konnten die Proben bis auf eine Zugspannung von 24,7 MPa belastet werden bis es zum Bruch kam [37].

Titantetrafluorid ist seit einigen Jahren Gegenstand vieler Studien. Die meisten Studien testeten die kariesprotektive Wirkung des TiF_4 auf Zahnhartsubstanzen. Die in den Studien verwendeten TiF_4 -Konzentrationen lagen zwischen 0,4% und 4% [32, 60]. Die Ergebnisse der Studien zeigten, dass TiF_4 den Schmelz vor Demineralisationen schützt und so die Kariesentstehung vermindert [9]. Außerdem hat es einen positiven Effekt bei der Behandlung von Dentin- und Schmelzerosionen [58-59]. Eine weitere Studie testete den Einfluss von TiF_4 auf die Plaqueentwicklung bei Patienten mit Multibandapparaturen. TiF_4 konnte in den ersten 24 Stunden die Plaqueentwicklung um die Brackets herum reduzieren [46].

Da Titantetrafluorid beim Kontakt mit Wasser Flusssäure freisetzt, ist prinzipiell auch die Anwendung von Titantetrafluorid als alternatives Konditionierungsmittel von Keramiken denkbar. Im Vergleich zur Verwendung reiner Flusssäure bietet TiF_4 den entscheidenden Vorteil, dass die abgespaltene Flusssäure durch $TiOF_2$ abgepuffert wird. Daher besteht die Gefahr von schweren Verätzungen nicht. Das Gefährdungspotenzial von TiF_4 ist somit deutlich geringer als das der reinen Flusssäure. Dies ist besonders für die intraorale Anwendung eines Konditionierungsmittels von entscheidender Bedeutung.

Trotz dieser Erkenntnis wurde bisher nur eine Pilotstudie durchgeführt, die TiF_4 als alternatives Ätzmittel zur Flusssäure untersucht hat. In der Studie wurde Lithiumdisilikatkeramik verwendet. Die verwendeten Konzentrationen der TiF_4 -Lösung waren 2,5% und 5%. Die Keramikprobekörper wurden für jeweils 60 und 120 Sekunden geätzt. Nach einer Kurzzeitlagerung von 24 Stunden in 37°C warmen Wasser erhielten sie Verbundfestigkeitswerte von 16,8-25,3 MPa. Bei der Ätzung für 20 s mit Flusssäure wurde ein Haftverbund von 28,7 MPa erreicht [7].

Wie die Literaturübersicht zeigt, fehlen bisher Untersuchungen, die die Langzeitbewährung des Haftverbundes nach TiF_4 -Konditionierung bei unterschiedlichen Silikatkeramiken untersuchen.

8. Fragestellung

Ziel dieser Untersuchung ist es daher, den Haftverbund von einer einfachen Silikatkeramik sowie einer Lithiumdisilikatkeramik nach Konditionierung mit Titantetrafluorid als alternatives Ätzmittel zu Flusssäure zu evaluieren.

Es ergeben sich folgende Fragen:

1. Ist der Klebeverbund nach Ätzung mit Titantetrafluorid vergleichbar mit dem Klebeverbund nach Ätzung mit Flusssäure?
2. Welchen Einfluss haben die Konzentrationen und die Ätzzeiten auf den Klebeverbund nach TiF_4 -Ätzung?
3. Welchen Einfluss haben die Lagerungsbedingungen auf den Haftverbund?

II. Material und Methoden

1. Voruntersuchung: Rautiefenmessung

Anhand der Gruppeneinteilung in den Tabellen 1 und 2 wurde von jeder Gruppe ein Keramikprobekörper mit dem jeweiligen Ätzmittel und der jeweiligen Ätzzeit vorbehandelt. Nach dem Ätzvorgang wurden die einzelnen Proben einer 3D-Topografie-Analyse im Laseroberflächenscanner NanoFocus (NanoFocus AG, Oberhausen) nach DIN 4762 (trennt einen Gegenstand von seiner Umgebung) unterzogen, um die jeweiligen Rautiefen der Keramikoberflächen zu bestimmen. Hierzu wurden je 18 Linien á 5mm pro Probekörper vermessen. Anschließend wurde verglichen, ob sich die Rautiefen bei verschiedenen Konzentrationen und nach den unterschiedlichen Ätzzeiten statistisch signifikant voneinander unterscheiden. Die statistische Auswertung erfolgte mithilfe des Wilcoxon-Rangsummentests.

2. Herstellung der Probekörper

Es wurden 256 Scheiben mit einer Dicke von 3,4 mm und einem Durchmesser von 8 mm aus Acrylglasrundstäben geschnitten. Diese wurden anhand der Herstellerrichtlinien für die einfache Silikatkeramik IPS Empress Esthetic (Chargennummer M15471) bzw. die Lithiumdisilikatkeramik IPS e.max Press (Chargennummer M48247) angestiftet und eingebettet. Empress Esthetic besteht zu über 59 Gewichtsprozent aus SiO_2 , weitere Komponenten sind K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , B_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 und Pigmente [23]. E.max Press besteht zu über 57 Gewichtsprozent aus SiO_2 . Weitere Komponenten sind Li_2O , K_2O , MgO , ZnO , Al_2O_3 , P_2O_5 und andere Oxide [22]. Anschließend wurden die Scheiben ausgebrannt und im Pressofen in 128 Keramikkörper aus IPS Empress Esthetic und 128 Keramikkörper aus IPS e.max Press überführt. Nach dem Auskühlen wurden die Keramikproben ausgebettet und mithilfe eines Glanzstrahlmittels die Reaktionsschicht entfernt. Anschließend wurden die Presskanäle mithilfe von rotierenden Instrumenten unter Wasserkühlung abgetrennt [22-23].

Um eine einheitliche Kleboberfläche zu erlangen, wurden die Probekörper mit einer Probenschleifmaschine (Metaserv Universal Polisher, Buehler GmbH, Düsseldorf) mit Schleifscheiben (SiC Grinding Paper, Durchmesser 200 mm, Grit P600, Buehler GmbH, Düsseldorf) bei 100 Umdrehungen pro Minute unter Wasserkühlung auf beiden Seiten planparallel zueinander geschliffen.

3. Herstellung der Acrylglastuben

Um eine einheitlich große Klebefläche zu erlangen wurde mithilfe einer CNC-Maschine 256 Acrylglastuben hergestellt. Der Innendurchmesser der Tuben betrug 3,2 mm, sodass sich eine Klebefläche von 8,04 mm² ergab. Die Tubenenden schlossen beide in einem Winkel von 90° zu der Längsachse ab, sodass die Tuben und Keramikprobekörper axial verklebt und anschließend auf Zug belastet werden konnten. Um eine gerichtete Abbindekontraktion des dualhärtenden Komposits zu erreichen, mussten die Tuben vorweg mit Retentionen versehen werden. Hierzu wurde ein Rosenbohrer mit einem Durchmesser von 2 mm gewählt, um zwei sich gegenüberliegende Mulden in einem Abstand von etwa 3 mm zur Tubenbasis anzulegen.

Folgende Abbildung zeigt die genauen Maße der verwendeten Acrylglastuben.

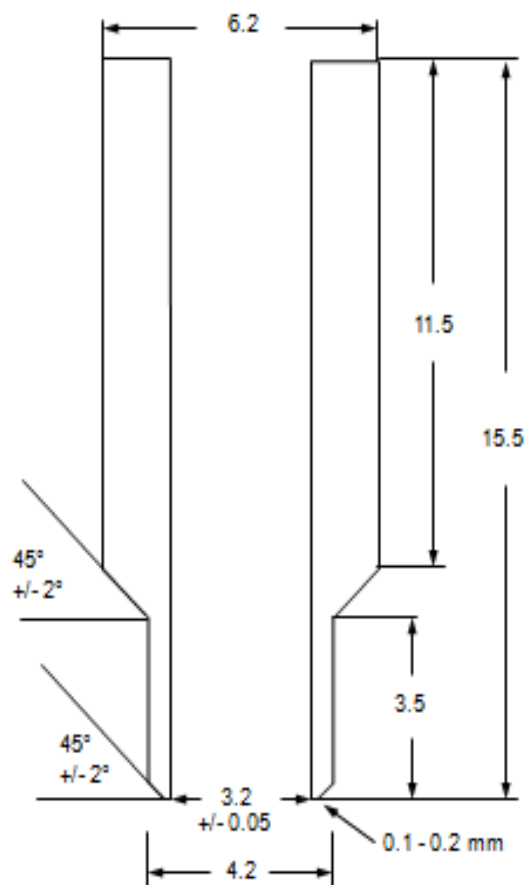


Abbildung 3: Querschnittszeichnung einer Acrylglastube

4. Herstellung des Ätzmittels

Das Titantetrafluoridpulver (Charge 54267, MP Biomedicals, LLC, Illkirch, Frankreich) wurde mit destilliertem Wasser auf eine 2,5%ige und eine 5%ige Lösung verdünnt. Die Lösungen wurden in spezielle Applikationsflaschen gefüllt, sodass eine definierte Menge der Flüssigkeit auf die Probekörper appliziert werden konnte.

5. Versuchsgruppen

Die Versuchsgruppen wurden anhand der Tabelle 1 mit wässriger Titantetrafluoridlösung konditioniert, danach für 15 Sekunden mit Wasserspray abgesprüht und abschließend für 15 Sekunden mit dem Luftbläser getrocknet.

Tabelle 1: Kodierung der Versuchsgruppen

Versuchsgruppe	Titantetrafluoridätzung
EE1 und EP1	2,5% Titantetrafluoridlösung für 60s
EE2 und EP2	5% Titantetrafluoridlösung für 60s
EE3 und EP3	2,5% Titantetrafluoridlösung für 120s
EE4 und EP4	5% Titantetrafluoridlösung für 120s
EE5 und EP5	2,5% Titantetrafluoridlösung für 240s
EE6 und EP6	5% Titantetrafluoridlösung für 240s

EE: IPS Empress Esthetic, EP: IPS e.max Press

6. Kontrollgruppen

Die Proben der Positivkontrollgruppe wurden mit 5%iger Flusssäure (Charge N04047, IPS Ceramic Etching-gel, Ivoclar Vivadent) geätzt. Die Einwirkzeit der Flusssäure betrug entsprechend der Herstellerangaben für IPS Empress Esthetic 60 Sekunden und für IPS e.max Press 20 Sekunden. Anschließend wurden die Proben für 15 Sekunden mit Wasserspray abgesprüht und danach für 15 Sekunden mit dem Luftbläser getrocknet.

Die Negativkontrollen wurden vor Verklebung nicht geätzt.

Tabelle 2: Kodierung der Kontrollgruppen

Kontrollgruppe	Procedere
EE pos	Flusssäureätzung für 60s
EP pos	Flusssäureätzung für 20s
EE neg	Keine Ätzung vor Silanisierung und Verklebung
EP neg	Keine Ätzung vor Silanisierung und Verklebung

EE: IPS Empress Esthetic, EP: IPS e.max Press

7. Verklebung

7.1 Befüllen der Acrylglastuben

Das nicht konisch zulaufende Ende der Tube wurde mit Klebeband verschlossen und mit dem konischen Ende nach oben gerichtet in eine Halterung eingespannt. Danach wurde die Tube von der Basis her im Überschuss mit MultiCore Flow (Ivoclar Vivadent) blasenfrei aufgefüllt. Multicore Flow ist ein Füllungskomposit, dessen organische Matrix aus Bis-GMA, Urethandimethacrylat und Triethylenglycoldimethacrylat besteht. Die anorganischen Füllstoffe bestehen aus Bariumglas, Ytterbiumtrifluorid, Ba-Al-Fluorosilikatglas und Siliziumdioxid. Weitere Inhaltsstoffe sind Katalysatoren, Stabilisatoren und Pigmente [18]. Die hier verwendete Charge war M43997.

Der entstandene Überschuss wurde mithilfe eines Anmischblockblattes an der konisch zulaufenden Seite der Tube plan abgestreift. Nach einer Aushärtezeit von 5 Minuten waren die Tuben für die Verklebung mit den Keramikproben bereit. Das Aushärten des Komposits erfolgt mittels Verknüpfung der Kompositbestandteile untereinander. Dadurch kommt es zu einer Polymerisationsschrumpfung des Komposits. Durch diese Schrumpfung zieht sich das Komposit in die Tube zurück und es kommt an dem Ende der Tube zu einem Spalt, der bei der Verklebung als „Zementspalt“ dient. Die Polymerisation findet nur unter anaeroben Bedingungen statt. Daher erfolgt an der Kompositoberfläche, die in Kontakt mit dem Luftsauerstoff steht, keine Polymerisation. Hier entsteht die sogenannte Sauerstoffinhibitionsschicht. In dieser Schicht befinden sich unverkettete Monomere, mit denen sich der zu verwendende Bis-GMA-Kleber verknüpfen kann [13].

7.2 Vorbereiten der Klebefläche

Nachdem die Keramikproben wie in den Tabellen 1 und 2 geschildert mit dem jeweiligen Ätzmittel vorbehandelt wurden, wurde ein silanhaltiger Universalprimer (Monobond Plus, Ivoclar Vivadent) im Überschuss auf die Keramikkörper aufgetragen. Verwendet wurde Monobond Plus (Ivoclar Vivadent) der Charge M37209. Monobond Plus ist eine alkoholische Lösung von Silanmethacrylat, Phosphorsäuremethacrylat und Sulfidmethacrylat [17]. Nach der Einwirkzeit von 60 Sekunden wurden die Probekörper mit einem Luftbläser für 15 Sekunden trocken geblasen.

7.3 Klebevorrichtung

Für die Verklebung wurde eine spezielle Klebevorrichtung (Abbildung 4) verwendet, um eine definierte axiale Verklebung durchführen zu können [27]. An der Basis der Vorrichtung befand sich eine Silikonscheibe auf der die Keramikprobe mit der Klebefläche nach oben

positioniert wurde. Die Silikonscheibe konnte während des Klebevorgangs leichte Unebenheiten ausgleichen. Am oberen Teil der Klebevorrichtung befand sich ein Schlitten, der mittels zweier Linearführungen mit der Basis verbunden war. Der Schlitten konnte mit einer Feststellschraube (M4) gelöst und in Richtung Basis verschoben werden. Am Unterrand des Schlittens befand sich ein Einschub zur Befestigung der Acrylglastube, die mit der Feststellschraube (M2) in Position gehalten wurde. Der konisch zulaufende Teil der Tube befand sich in dieser Position parallel zu der Klebefläche des Probekörpers. Aufgrund dieser Konstruktionsmerkmale konnte beim Herabgleiten des Schlittens eine verkantungsfreie Verklebung erfolgen. Die Verklebung erfolgte außerdem mit einem definierten Anpressdruck von 750 Gramm, was dem Gewicht des Schlittens entsprach. So wurde jede Probe unter standardisierten Bedingungen verklebt.

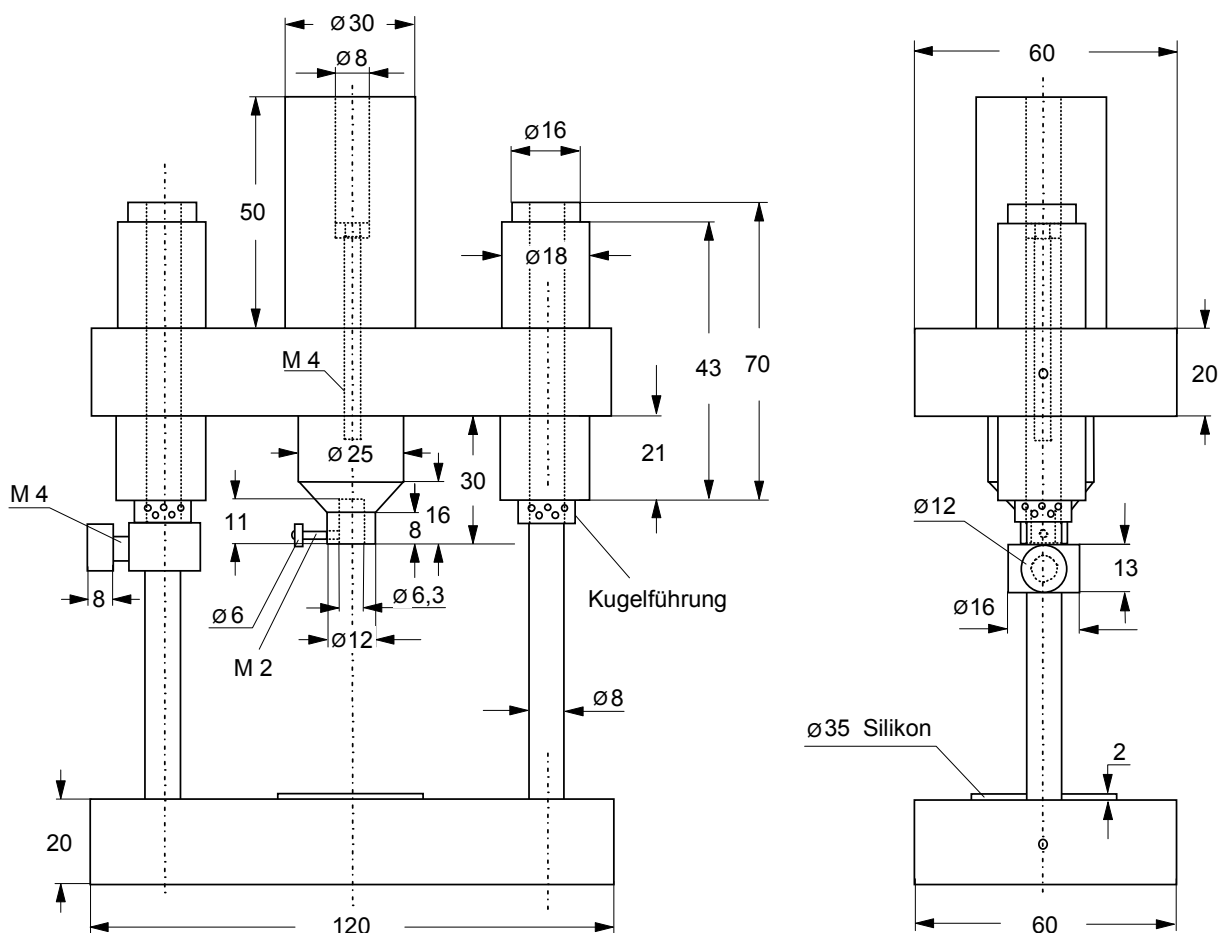


Abbildung 4: Konstruktionszeichnung der in dieser Untersuchung verwendeten Klebevorrichtung. Alle Angaben in mm.

7.4 Klebevorgang

Wie bereits beschrieben wurde die kompositgefüllte Tube in der Klebevorrichtung fixiert. Nach Einsetzen einer Mischkanüle wurde ein kleiner Teil des zuerst austretenden Kompositklebers Multilink Automix der Charge M55053 (Ivoclar Vivadent) verworfen, um ein homogenes Klebergemisch zu erhalten. Die Monomermatrix besteht aus Dimethacrylat und HEMA. Die anorganischen Füllstoffe bestehen aus Bariumglas, Ytterbiumtrifluorid und Mischoxid [19]. Anschließend wurde der Kleber im Überschuss auf das bereits in der Tube befindliche Füllkomposit langsam blasenfrei aufgetragen. Aufgrund der nach dem Befüllen der Tube zurückgebliebenen Sauerstoffinhibitionsschicht kann sich der Kleber nun chemisch mit dem Komposit in der Tube verbinden. Darauf folgte das Lösen der Feststellschraube des Schlittens und der Schlitten wurde vorsichtig in Richtung des auf der Basis befindlichen Probekörpers bewegt. So kam die mit Kleber bestückte Tube mittig auf dem Probekörper zu liegen. Der überschüssige Kleber wurde vorsichtig mit einem Schaumstoffpellet entfernt und anschließend wurde die Klebefuge mithilfe eines Glyceringels (Charge M32317, Liquid Strip, Ivoclar Vivadent) vor Sauerstoffeinwirkung geschützt. Nach einer Aushärtezeit von 5 Minuten bei Zimmertemperatur wurde die Probe von zwei Seiten für jeweils 20 Sekunden mit einer Halogenpolymerisationslampe (Optilux 500, Kerr, Danbury, USA) lichtgehärtet. Abschließend wurde die Probe für 90 Sekunden im Lichtpolymerisationsgerät (UniXS, Heraeus Kulzer, Hanau) endpolymerisiert.

8. Lagerung

Jede Versuchsgruppe (n=16) wurde randomisiert in zwei Untergruppen geteilt. Die eine Untergruppe (n=8) wurde für 3 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert bevor der axiale Zugversuch (siehe Kapitel 2.9) durchgeführt wurde. Die andere Untergruppe (n=8) wurde für 150 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert, wobei die Lagerungszeit fünf Mal im Abstand von jeweils drei Wochen durch jeweils 7.500 Thermozyklen unterbrochen wurde. Daraus ergab sich eine Gesamtzahl von 37.500 Thermozyklen. Die Temperaturlastwechsel wurden in einer speziellen Thermocycling-Testapparatur (Willytec, München, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden in der Zeit in einem speziellen Drahtgeflecht aufbewahrt um mechanische Belastungen zu vermeiden. Jeweils ein Zyklus beinhaltete zwei Wechsel von 5°C auf 55°C und von 55°C auf 5°C. Die Proben wurden in jedem Wasserbad für 30 Sekunden belassen, der Wechsel in das andere Wasserbad dauerte 6 Sekunden.

9. Axialer Zugversuch

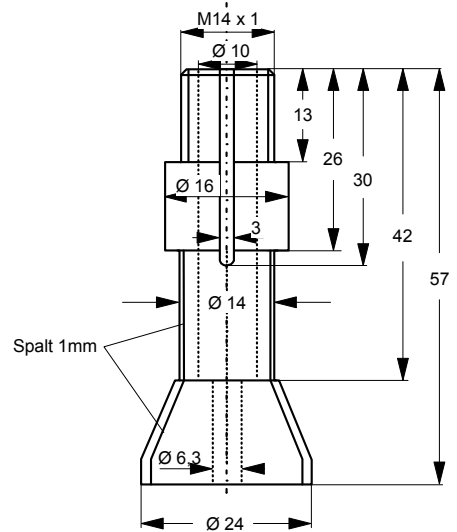
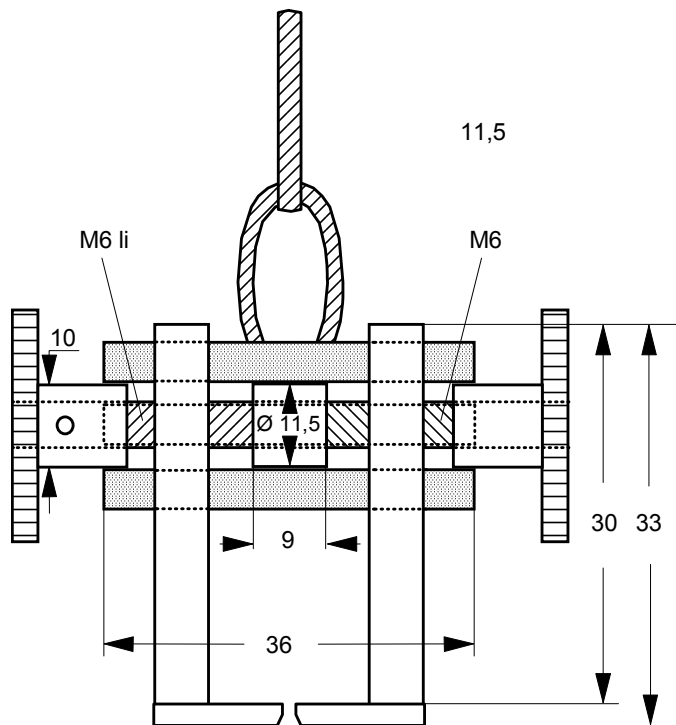
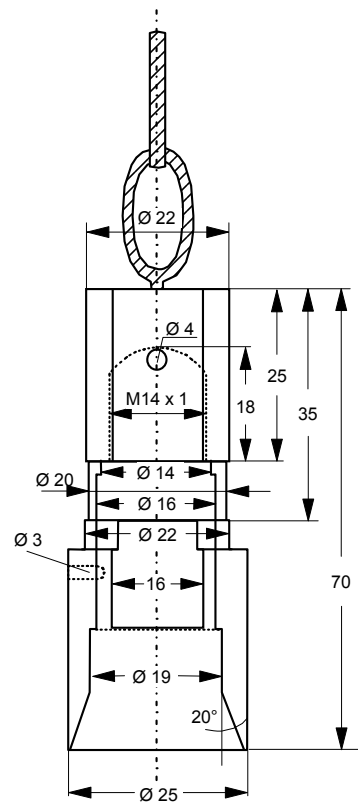
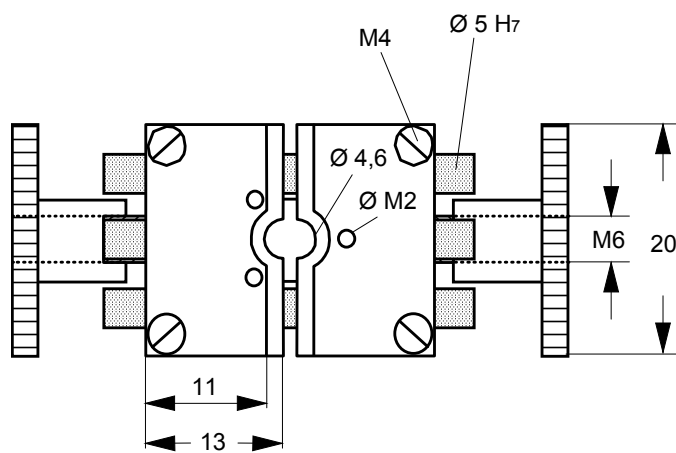
Entsprechend DIN 53288 (Lösen der Klebung mittels Zugkraft axial senkrecht zur Klebefläche) wurde der Klebeverbund nach Ablauf der jeweiligen Lagerungszeiten der Probekörper mithilfe eines axialen Zugversuches gelöst. Hierzu wurde die verklebte Probe senkrecht zur Klebefläche in eine Abzugsvorrichtung einer Universalprüfmaschine (Zwick Z010/TN2A, Ulm, Deutschland) eingespannt.

Die folgenden

Abbildungen 5 und 6 zeigen Konstruktionszeichnungen der Abzugsvorrichtung. Die linke Abbildung zeigt den unteren Teil der Abzugsvorrichtung. Auf der linken oberen Zeichnung sind Metallplatten zu erkennen. Die halbkreisförmigen Einkerbungen fassen während des Abzugsvorganges den Hals der Acrylglastube. Der Probekörper liegt hierbei plan auf den Metallplatten auf. Die rechte Abbildung zeigt den oberen Anteil der Vorrichtung. Das Innenteil besteht aus drei Spannbacken, die sich gegeneinander festschrauben lassen. Der dicke Anteil der Acrylglastube wird in dieses Element eingeführt. Durch das Einschrauben des Innenteils in das konische Außenteil werden die Spannbacken gegen die Tube gedrückt und diese wird so in Position gehalten.

Nach sachgemäßer Fixierung der Tube kann nun eine axiale Belastung auf die Klebefuge ausgeübt werden. Diese axiale Belastung wird durch Zug auf die ebenfalls in den Abbildungen zu sehenden und selbstausrichtenden Halteketten erreicht. Die Proben wurden mit einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min belastet, bis es zum Bruch kam.

Das die Maschine steuernde Computerprogramm testXpert in der Version v7.3 errechnete anschließend die Verbundfestigkeit der Verklebung als Quotient der Gesamtkraft (N) und der Gesamtklebefläche (mm^2). Die hieraus resultierenden Werte wurden in MPa (Kraft/Klebefläche entspricht N/mm^2) angegeben.



Abbildungen 5 und 6:

Konstruktionszeichnung der in diesem Versuch verwendeten zweiteiligen Abzugsvorrichtung. Alle Angaben in mm, sofern nicht in Grad angegeben.

10. Übersicht über den Versuchsaufbau

Abbildung 7 zeigt noch einmal den oben ausführlich beschriebenen Versuchsaufbau in einer Übersichtszeichnung. Der Versuchsaufbau basiert auf einem im Jahr 1993 vorgestellten Verfahren [27].

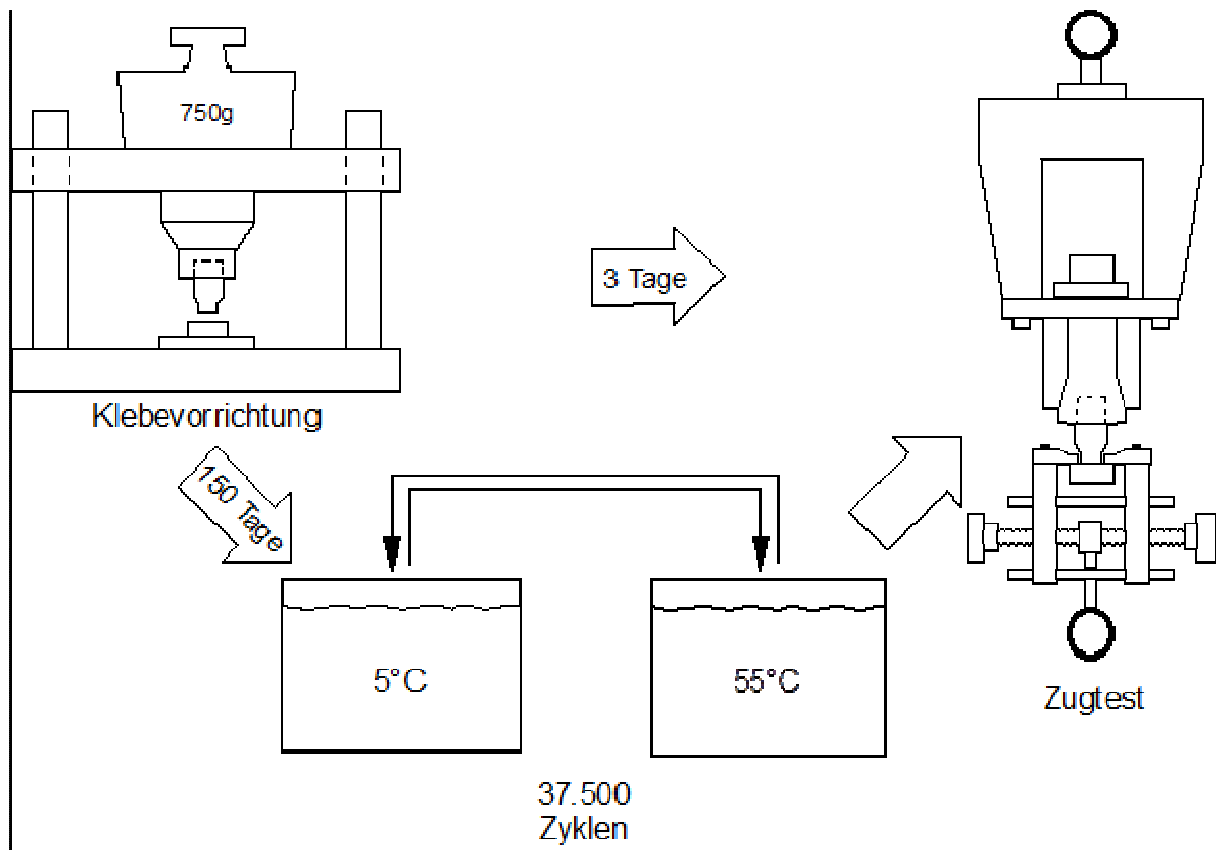


Abbildung 7: Übersicht über den Versuchsaufbau

11. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse

Die Beurteilung des Bruchmodus erfolgte von jeder Probe bei 30-facher Vergrößerung unter einem Stereomikroskop (Zeiss S7, Carl Zeiss AG, Oberkochen). Als adhäsiv wurde ein Bruch bezeichnet, wenn sich der Kleber von der Keramik gelöst hatte. Ein kohäsiver Bruch entsprach dem Verbleiben von Kleber und/oder Tubeninhalte auf der Keramik. Bei kombiniert adhäsiv-kohäsivem Versagen wurde der Anteil des Bruchmodus prozentual in 5%-Schritten abgeschätzt und im Ergebnisteil tabellarisch festgehalten.

Anschließend wurden die Werte für die jeweiligen Versuchs- und Kontrollgruppen zusammengefasst und das arithmetische Mittel bezüglich des Bruchmodus (adhäsiv bzw. kohäsiv) errechnet.

12. Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse

Nach der lichtmikroskopischen Beurteilung wurden aus jeder Gruppe drei repräsentative Proben ausgewählt und diese rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Hierfür wurde eine ca. 15nm dicke Goldschicht auf die Proben aufgesputtert. Anschließend wurden die REM-Bilder bei einer Spannung von 15 keV in einem Abstand von 10 mm angefertigt (XL 30 CP, Philips, Kassel, Germany). Die hierbei verwendeten Vergrößerungen waren 50-fach, 250-fach, 500-fach, 1000-fach und 2000-fach (bezogen auf das Computerdisplay).

13. Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der aus den axialen Zugversuchen erhaltenen Daten erfolgte mit dem Programm „Gnu R“ in der Version 2.0.1 (<http://www.r-project.org>).

Zu Beginn wurde jede Gruppe mithilfe des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung hin überprüft. Da nicht jede Gruppe normalverteilt war, wurde daraufhin der nichtparametrische Kruskal-Wallis-Test über die Grundgesamtheit durchgeführt. Durch diesen Test konnten statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen aufgedeckt werden. Anschließend wurden einzelne Gruppen paarweise mithilfe des Wilcoxon-Rangsummentests miteinander verglichen, um statistisch signifikante Unterschiede zu ermitteln. Mit der Prozedur nach Bonferroni-Holm wurde das Risiko eines Alpha-Fehlers minimiert [14].

III. Ergebnisse

1. Vorversuch: Rautiefenmessung

1.1 Einfache Silikatkeramik

Die Ergebnisse der Rautiefenmessung an der einfachen Silikatkeramik sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Bei der einfachen Silikatkeramik erzielte die Positivkontrollgruppe, die mit Flusssäure vorbehandelt wurde, die höchste Rautiefe von 5,0 μm . Die nicht geätzte Negativkontrollgruppe erzielte eine signifikant geringere Rautiefe von 3,4 μm ($p \leq 0,0001$). Die Rautiefen der mit Titantetrafluorid geätzten Versuchsgruppen waren signifikant geringer, als die Rautiefen der mit Flusssäure geätzten Positivkontrolle ($p \leq 0,001$). Die Gruppen EE1, EE3 und EE6 wiesen signifikant geringere Rautiefen auf, als die nicht geätzte Negativkontrollgruppe ($p \leq 0,05$). Die Gruppen EE4 und EE5 unterschieden sich von der Negativkontrolle nicht statistisch signifikant ($p > 0,05$). Nur die Gruppe EE2, die für 120 Sekunden mit 5% TiF_4 geätzt wurde, erzielte eine signifikant höhere Rautiefe als die nicht geätzte Negativkontrolle ($p \leq 0,05$).

Bei einer Ätzung mit 2,5% TiF_4 , erhöhte sich die Rautiefe bei zunehmender Ätzzeit. Nach einer Ätzzeit von 60 Sekunden (EE1) wurde eine Rautiefe von 2,5 μm , nach 120 Sekunden (EE3) von 2,8 μm und nach 240 Sekunden (EE5) von 3,7 μm erzielt. Die Rautiefe nach 240 Sekunden Ätzung unterschied sich statistisch signifikant von den Rautiefen der Proben der kürzeren Ätzzeiten ($p \leq 0,05$). Der Vergleich der kürzeren Ätzzeiten von 60 und 120 Sekunden miteinander wies keinen statistisch signifikanten Unterschied auf ($p > 0,05$).

Nach einer Ätzung mit 5% TiF_4 , erzielte die Gruppe, die für 60 Sekunden (EE2) geätzt wurde, mit 3,9 μm den höchsten Rautiefenwert. Nach einer Ätzzeit von 120 Sekunden (EE4) fiel die Rautiefe auf 3,4 μm ab. Nach 240 Sekunden Ätzung (EE6) wurde lediglich eine Rautiefe von 3,0 μm erreicht. Die Rautiefen der unterschiedlichen Ätzzeiten unterschieden sich statistisch signifikant voneinander ($p \leq 0,05$).

Die Ätzung mit der 5%igen TiF_4 -Konzentration erzielte bei den kürzeren Ätzzeiten von 60 und 120 Sekunden signifikant höhere Rautiefen, als nach Ätzung mit der 2,5%igen TiF_4 -Konzentration ($p \leq 0,05$). Nach einer Ätzzeit von 240 Sekunden erzielte die 5%ige Konzentration eine signifikant geringere Rautiefe, als die 2,5%ige Konzentration des Titantetrafluorids ($p \leq 0,0001$).

Tabelle 3: Mediane der Rautiefen der einfachen Silikatkeramik-Proben

	Rautiefen (μm)
EEpos	5,0
EEneg	3,4
EE1	2,5
EE3	2,8
EE5	3,7
EE2	3,9
EE4	3,4
EE6	3,0

EEpos: HF, 60sek; EEneg: keine Ätzung; EE1: 2,5% TiF₄, 60sek; EE3: 2,5% TiF₄, 120sek; EE5: 2,5% TiF₄, 240sek; EE2: 5% TiF₄, 60sek; EE4: 5% TiF₄, 120sek; EE6: 5% TiF₄, 240sek

1.2 Lithiumdisilikatkeramik

Die Ergebnisse der Rautiefenmessung an der Lithiumdisilikatkeramik sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Bei der Lithiumdisilikatkeramik erzielte die Positivkontrollgruppe, die mit Flusssäure vorbehandelt wurde, eine Rautiefe von 3,3 μm . Diese unterschied sich nicht statistisch signifikant von der nicht geätzten Negativkontrolle, die eine Rautiefe von 2,9 μm erzielte ($p > 0,05$).

Bei einer Ätzung mit 2,5% TiF₄ erzielte die Gruppe, die für 60 Sekunden (EP1) geätzt wurde, eine Rautiefe von 3,1 μm . Nach einer Ätzzeit von 120 Sekunden (EP3) wurde eine Rautiefe von 3,0 μm , nach 240 Sekunden (EP5) von 2,9 μm erreicht. Die Rautiefen unterschieden sich nicht statistisch signifikant voneinander ($p > 0,05$).

Nach einer Ätzung mit 5% TiF₄ wurde die höchste Rautiefe von 3,9 μm bei der für 120 Sekunden geätzten Gruppe (EP4) gemessen. Die Rautiefe nach 60 Sekunden Ätzung (EP2) belief sich auf 3,1 μm und nach 240 Sekunden (EP6) auf 2,4 μm . Die Rautiefen der unterschiedlichen Ätzzeiten bei einer Konzentration von 5% Titanetrafluorid unterschieden sich statistisch signifikant voneinander ($p \leq 0,05$).

Bei einer Ätzzeit von 60 Sekunden unterschieden sich die Rautiefen bei den unterschiedlichen Konzentrationen nicht statistisch signifikant ($p > 0,05$). Nach einer Ätzzeit von 120 Sekunden wurde für die Gruppe der 5%igen Konzentration ein signifikant höherer Rautiefenwert vermerkt, als für die Gruppe der 2,5%igen Konzentration ($p \leq 0,001$). Nach Ätzung für 240 Sekunden wies jedoch die Gruppe mit der geringeren Konzentration die statistisch signifikant höhere Rautiefenmessung auf ($p \leq 0,001$).

Die für 240 Sekunden vorbehandelten Gruppen (EP5 und EP6) wiesen sowohl bei der 2,5%igen, als auch bei der 5%igen TiF_4 -Konzentration signifikant geringere Rautiefen auf, als die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe ($p \leq 0,05$). Die übrigen Versuchsgruppen unterschieden sich von der Positivgruppe nicht statistisch signifikant ($p > 0,05$). Eine signifikant höhere Rautiefe als die nicht geätzte Negativkontrolle erreichte nur die Gruppe EP4, die für 120 Sekunden mit 5% TiF_4 geätzt wurde ($p \leq 0,05$). Die Gruppe, die mit 5% TiF_4 für 240 Sekunden (EP6) geätzt wurde, erreichte eine signifikant geringere Rautiefe, als die nicht geätzte Gruppe ($p \leq 0,05$). Die übrigen Gruppen wiesen keinen statistisch signifikanten Unterschied zu der nicht geätzten Negativkontrolle auf ($p > 0,05$).

Tabelle 4: Mediane der Rautiefen der Lithiumdisilikatkeramik-Proben

	Rautiefen (μm)
EPpos	3,3
EPneg	2,9
EP1	3,1
EP3	3,0
EP5	2,9
EP2	3,1
EP4	3,9
EP6	2,4

EPpos: HF, 20sek; EPneg: keine Ätzung; EP1: 2,5% TiF_4 , 60sek; EP3: 2,5% TiF_4 , 120sek; EP5: 2,5% TiF_4 , 240sek; EP2: 5% TiF_4 , 60sek; EP4: 5% TiF_4 , 120sek; EP6: 5% TiF_4 , 240sek

2. Hauptversuch

2.1 Einfache Silikatkeramik

Die Ergebnisse des axialen Zugversuchs auf einfacher Silikatkeramik sind in Tabelle 5 und Abbildung 8 zusammengefasst. Nach einer Lagerung von 3 Tagen wurde der höchste Haftverbundwert von 40,4 MPa für die Gruppe EE3 erreicht, die mit einer Konzentration von 2,5% Titantetrafluorid für 120 Sekunden geätzt wurde. Die mit der gleichen Konzentration für 60 Sekunden (EE1) und 240 Sekunden (EE5) geätzten Gruppen erreichten, ebenso wie die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe, ähnlich hohe Haftverbundwerte zwischen 38,2 und 38,9 MPa. Die mit der 5%igen TiF_4 -Konzentration geätzten Gruppen erreichten nach 3 Tagen Haftverbundwerte zwischen 35,1 und 37,6 MPa. Die nicht geätzte Negativkontrollgruppe konnte bereits nach der Lagerung von 3 Tagen nur einen geringen Haftverbundwert von 19,4 MPa erreichen.

Nach einer Lagerung von 150 Tagen erreichte die Negativkontrollgruppe nur noch einen Haftverbund von 2,5 MPa. Die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe erzielte nach 150 Tagen die höchsten Haftverbundwerte von 29,8 MPa. Ähnlich hohe Werte erzielten die Gruppen der 5%igen TiF₄-Konzentration nach Ätzzeiten von 60 Sekunden (EE2: 28,8 MPa) und 120 Sekunden (EE4: 28,7 MPa). Nach 240 Sekunden Ätzung sank der Haftverbundwert auf 27,4 MPa ab. Die Gruppen, die mit der Konzentration von 2,5% TiF₄ vorbehandelt wurden, erreichten im Vergleich zu der höheren Konzentration geringere Haftverbundwerte zwischen 19,0 MPa und 24,7 MPa.

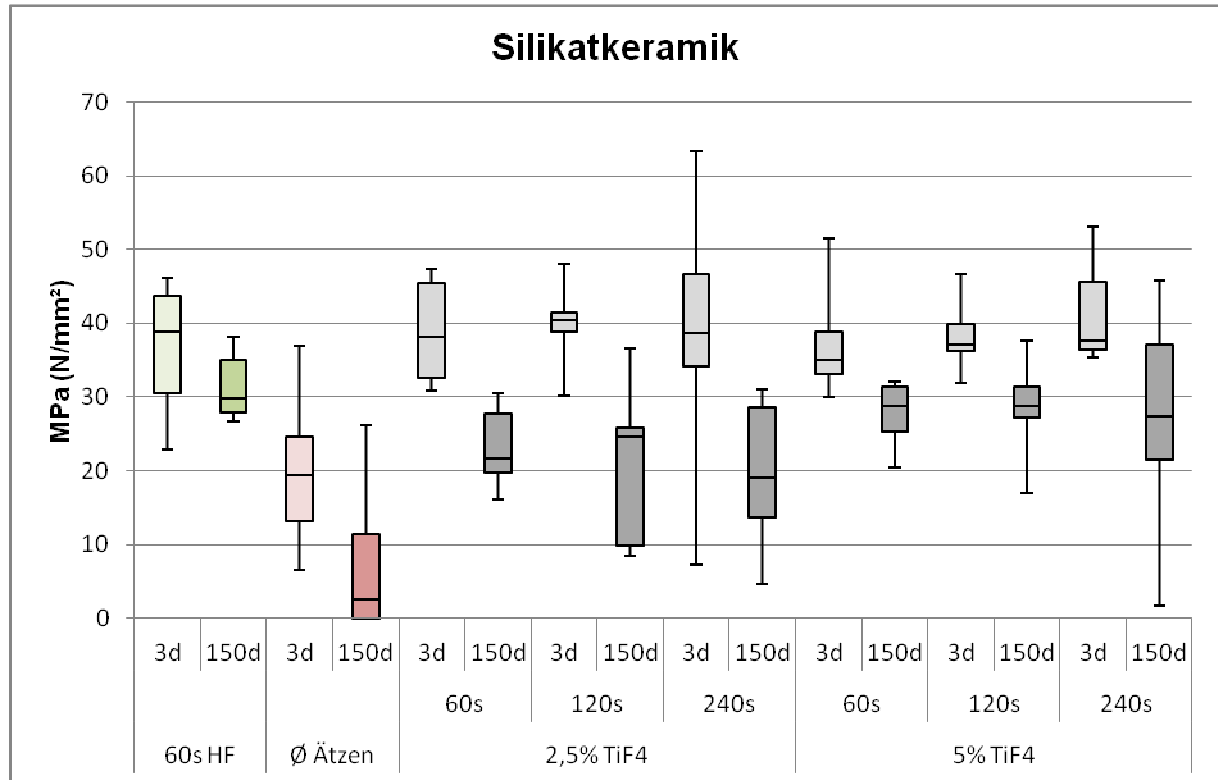
Tabelle 5: Haftverbundwerte der einfachen Silikatkeramik nach 3 Tagen und 150 Tagen

Gruppe	Lagerung	MIN	P25	MED	P75	MAX
EEpos	3 Tage	22,9	30,6	38,9	43,7	46,2
	150 Tage	26,6	27,9	29,8	35,0	38,2
EEneg	3 Tage	6,5	13,2	19,4	24,6	37,0
	150 Tage	0	0	2,5	11,5	26,1
EE1	3 Tage	30,8	32,5	38,2	45,4	47,3
	150 Tage	16,2	19,7	21,7	27,8	30,5
EE3	3 Tage	30,1	38,8	40,4	41,4	48,1
	150 Tage	8,4	9,8	24,7	25,8	36,6
EE5	3 Tage	7,3	34,1	38,7	46,6	63,3
	150 Tage	4,6	13,7	19,0	28,6	31,1
EE2	3 Tage	30,1	33,2	35,1	38,8	51,5
	150 Tage	20,5	25,3	28,8	31,4	32,1
EE4	3 Tage	31,9	36,2	37,1	39,9	46,7
	150 Tage	17,0	27,1	28,7	31,3	37,6
EE6	3 Tage	35,3	36,4	37,6	45,5	53,1
	150 Tage	1,6	21,4	27,4	37,1	45,7

Auflistung der Minima (MIN), 25sten Perzentilen (P25), Mediane (MED), 75sten Perzentilen (P75) und der Maxima (MAX) der einfachen Silikatkeramik-Versuchsgruppen aus den Zugversuchen nach einer Lagerung von 3 Tagen und 150 Tagen

EEpos: HF, 60sek; EEneg: keine Ätzung; EE1: 2,5% TiF₄, 60sek; EE3: 2,5% TiF₄, 120sek; EE5: 2,5% TiF₄, 240sek; EE2: 5% TiF₄, 60sek; EE4: 5% TiF₄, 120sek; EE6: 5% TiF₄, 240sek

Abbildung 8: Boxplot der Haftverbundwerte zu Silikatkeramik nach 3 und nach 150 Tagen Lagerung



Gruppenbezeichnungen: siehe Tabelle 5.

Sowohl nach einer Lagerung von 3 Tagen als auch nach 150 Tagen erreichte die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe signifikant größere Haftverbundwerte als die nicht geätzte Negativkontrollgruppe ($p \leq 0,05$).

Alle mit Titan tetrafluorid geätzten Versuchsgruppen unterschieden sich weder nach 3 Tagen noch nach 150 Tagen Lagerung statistisch signifikant von der mit Flusssäure geätzten Positivkontrollgruppe ($p > 0,05$). Nach 3 Tagen Lagerung unterschied sich die Gruppe EE5, die mit 2,5% TiF_4 für 120 Sekunden geätzt wurde, nicht statistisch signifikant von der nicht geätzten Gruppe. Die übrigen Versuchsgruppen wiesen statistisch signifikant höhere Haftverbundwerte als die Negativkontrolle auf ($p \leq 0,05$). Nach der Lagerung von 150 Tagen erzielten nur noch die Gruppen, die mit 5% TiF_4 für 60 und 120 Sekunden geätzt wurden statistisch signifikant höhere Haftverbundwerte, als die nicht geätzte Kontrollgruppe.

Bei jeweils gleichbleibender TiF_4 -Konzentration haben die unterschiedlichen Ätzzeiten keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Haftverbundwerte ($p > 0,05$). Die Haftverbundwerte der unterschiedlichen TiF_4 -Konzentrationen bei jeweils gleichbleibender Ätzzeit unterschieden sich ebenfalls nicht statistisch signifikant voneinander ($p > 0,05$).

2.2 Lithiumdisilikatkeramik

Die Ergebnisse des axialen Zugversuchs auf Lithiumdisilikatkeramik sind in Tabelle 6 und Abbildung 9 zusammengefasst. Nach einer Lagerung von 3 Tagen erreichte die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe den höchsten Haftverbundwert von 40,2 MPa. Die nicht geätzte Negativkontrollgruppe erreichte den geringsten Haftverbundwert von 10,0 MPa. Für die Gruppen, die mit der 2,5%igen TiF_4 -Konzentration für 60 Sekunden (EP1) und 120 Sekunden (EP3) vorbehandelt wurden, konnten hohe Haftverbundwerte von 34,1 MPa bzw. 33,9 MPa dokumentiert werden. Nach einer Ätzzeit von 240 Sekunden (EP5) wurde ein geringerer Haftverbundwert von 28,2 MPa erzielt.

Bei der 5%igen Konzentration erzielte die Gruppe mit einer Ätzzeit von 240 Sekunden (EP6) den höchsten Haftverbundwert von 32,9 MPa. Für die Ätzzeit von 60 Sekunden (EP2) wurde ein geringerer Wert von 29,2 MPa erreicht. Nach 120 Sekunden Ätzzeit (EP4) wurde der geringste Haftverbundwert der TiF_4 -Versuchsgruppen mit 22,8 MPa aufgezeichnet.

Nach einer Lagerung von 150 Tagen konnte nur für die mit Flusssäure geätzte Positivkontrolle ein Haftverbundwert ermittelt werden. Dieser lag bei 20,9 MPa. Die Verklebungen sowohl der nicht geätzten Proben, als auch der Proben die mit Titanetrafluorid behandelt wurden, lösten sich spontan bevor die Lagerungszeit von 150 Tagen abgelaufen war. Für diese Gruppen konnte daher kein Haftverbundwert gemessen werden.

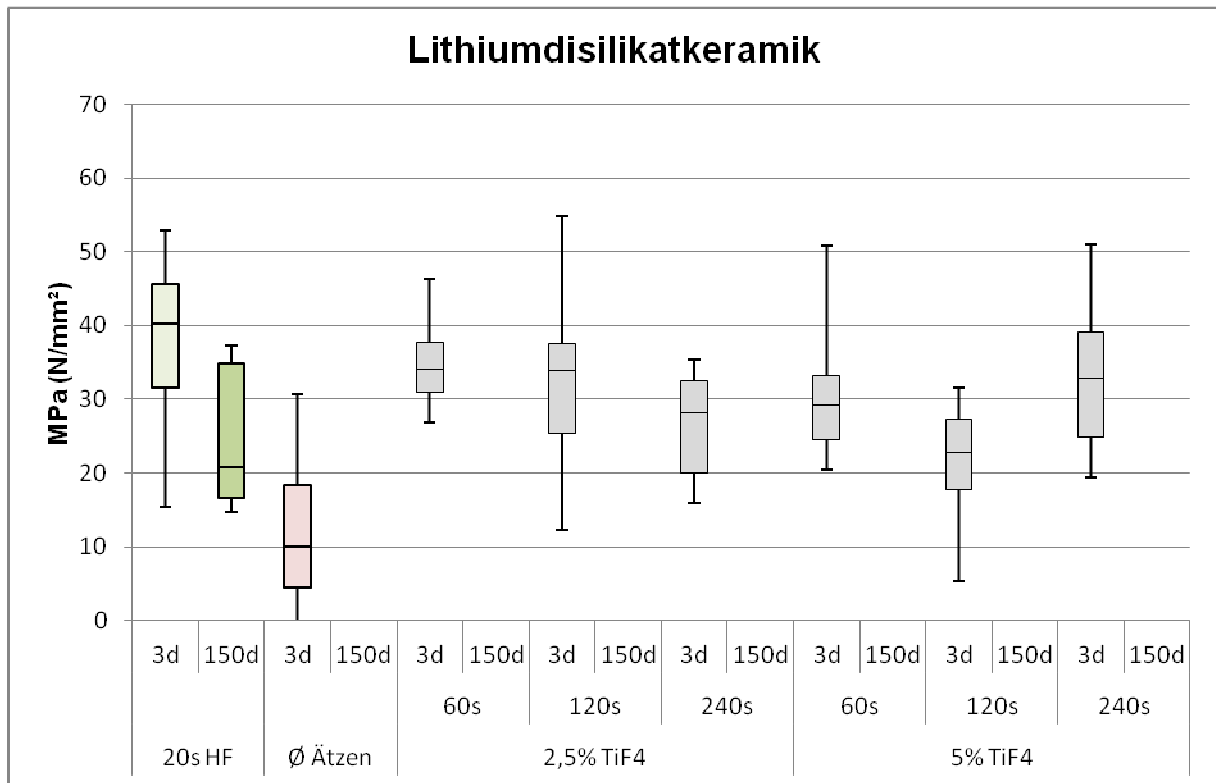
Tabelle 6: Haftverbundwerte der Lithiumdisilikatkeramik nach 3 Tagen und 150 Tagen

Gruppe	Lagerung	MIN	P25	MED	P75	MAX
EP pos	3 Tage	15,4	31,5	40,2	45,5	52,9
	150 Tage	14,7	16,6	20,9	34,8	37,3
EP neg	3 Tage	0	4,4	10,0	18,3	30,8
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP1	3 Tage	26,8	30,9	34,1	37,8	46,4
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP3	3 Tage	12,4	25,4	33,9	37,5	54,8
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP5	3 Tage	16	20,1	28,2	32,5	35,4
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP2	3 Tage	20,4	24,5	29,2	33,3	50,8
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP4	3 Tage	5,4	17,7	22,8	27,4	31,6
	150 Tage	0	0	0	0	0
EP6	3 Tage	19,4	24,9	32,9	39,0	51,0
	150 Tage	0	0	0	0	0

Auflistung der Minima (MIN), 25sten Perzentilen (P25), Mediane (MED), 75sten Perzentilen (P75) und der Maxima (MAX) der Lithiumdisilikatkeramik-Versuchsgruppen aus den Zugversuchen nach einer Lagerung von 3 Tagen und 150 Tagen

EPpos: HF, 20sek; EPneg: keine Ätzung; EP1: 2,5% TiF₄, 60sek; EP3: 2,5% TiF₄, 120sek; EP5: 2,5% TiF₄, 240sek; EP2: 5% TiF₄, 60sek; EP4: 5% TiF₄, 120sek; EP6: 5% TiF₄, 240sek

Abbildung 9: Boxplot der Haftverbundwerte zu Lithiumdisilikatkeramik nach 3 und nach 150 Tagen Lagerung



Gruppenbezeichnungen: siehe Tabelle 6.

Sowohl nach 3 Tagen als auch nach 150 Tagen erzielte die mit Flusssäure geätzte Gruppe signifikant höhere Haftverbundwerte, als die nicht geätzte Negativkontrollgruppe ($p \leq 0,05$).

Die Haftverbundwerte der mit TiF_4 vorbehandelten Gruppen wiesen nach 3 Tagen keine statistisch signifikanten Unterschiede zu der mit Flusssäure geätzten Gruppe auf ($p > 0,05$).

Nach 150 Tagen war der Haftverbundwert aller TiF_4 -Versuchsgruppen und der nicht geätzten Negativkontrollgruppe statistisch signifikant geringer, als der Haftverbund der Positivkontrolle ($p \leq 0,001$).

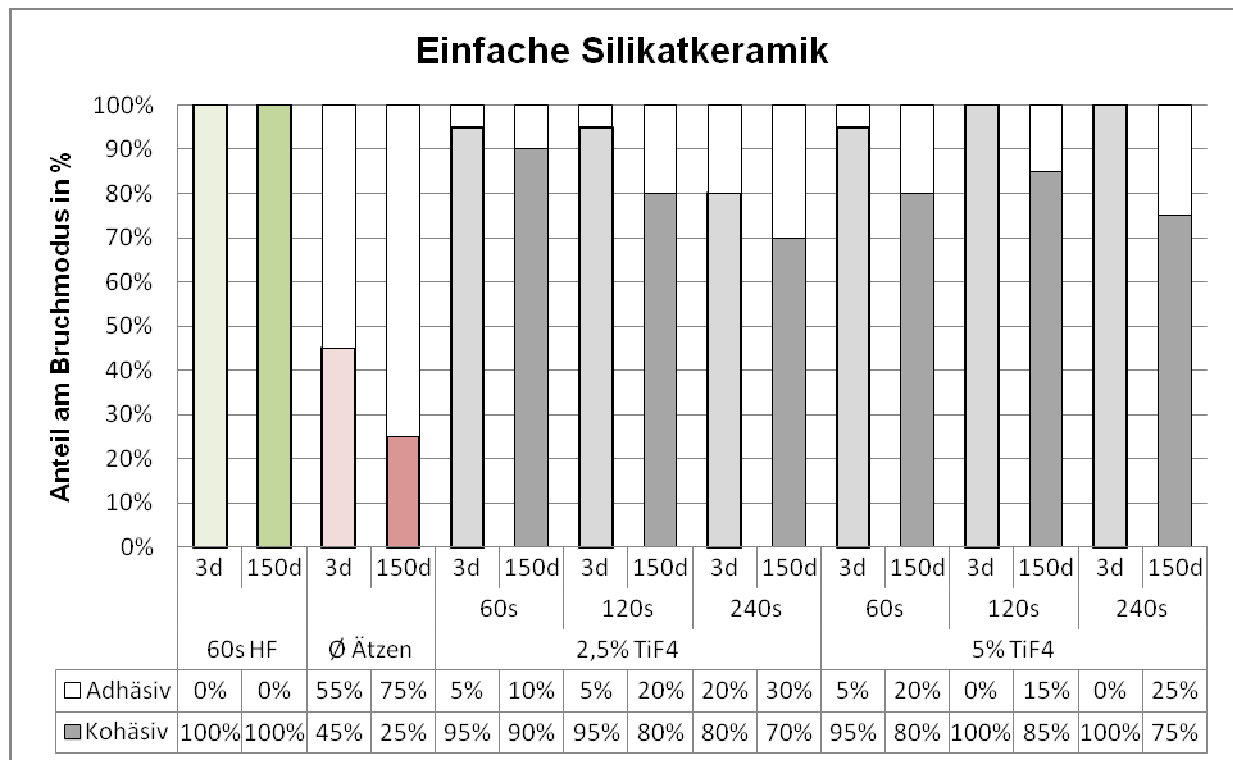
Nach 3 Tagen zeigte der Vergleich der unterschiedlichen Ätzzeiten bei jeweils gleichbleibender TiF_4 -Konzentration keine statistisch signifikanten Unterschiede, ebenso wie der Vergleich der unterschiedlichen Konzentrationen bei jeweils gleichbleibender Ätzzeit ($p > 0,05$).

2.3 Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse

Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Bruchflächenanalyse sind in den Abbildungen 10 und 11 zusammengefasst. Die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe der einfachen Silikatkeramik versagte sowohl nach 3 Tagen als auch nach 150 Tagen zu 100% kohäsiv.

Die nicht geätzte Negativkontrollgruppe zeigte nach beiden Lagerungszeiten zu mehr als 50% adhäsive Bruchmodi. Die mit TiF_4 geätzten Versuchsgruppen versagten zum größten Teil kohäsiv. Nach der Lagerung von 150 Tagen nahm der Anteil an adhäsiven Bruchmodi jedoch zu. Der Anteil an kohäsiven Brüchen lag auch nach 150 Tagen noch bei über 80%.

Abbildung 10: Darstellung der Bruchmodi der einfachen Silikatkeramik-Proben nach 3 Tagen und nach 150 Tagen

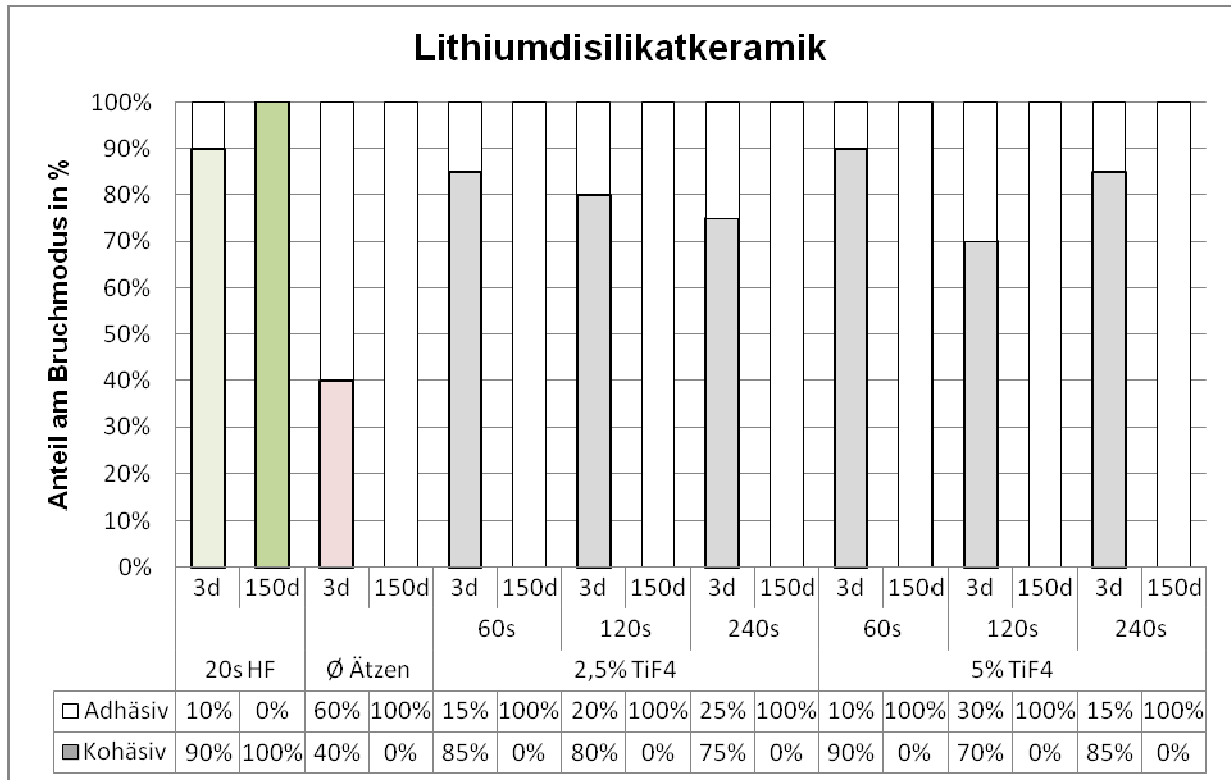


EEpos: HF, 60sek; EEneg: keine Ätzung; EE1: 2,5% TiF_4 , 60sek; EE3: 2,5% TiF_4 , 120sek; EE5: 2,5% TiF_4 , 240sek; EE2: 5% TiF_4 , 60sek; EE4: 5% TiF_4 , 120sek; EE6: 5% TiF_4 , 240sek

Im Falle der Lithiumdisilikatkeramik lag der Anteil an kohäsiven Brüchen der mit Flusssäure geätzten Positivkontrollgruppe nach 150 Tagen Lagerung ebenfalls bei 100%. Die Proben der nicht geätzten Negativkontrollgruppe versagten nach 3 Tagen bereits zu 60% adhäsiv. Bei den mit TiF_4 geätzten Versuchsgruppen zeigte sich nach 3 Tagen ein kohäsiver Bruchmodus von 70 bis 90%. Der Anteil an adhäsiven Bruchmodi lag somit nur zwischen 10 und 30%.

Die Verklebungen der Proben der nicht geätzten Negativkontrollgruppe und der mit TiF_4 behandelten Gruppen lösten sich spontan bevor die Lagerung von 150 Tagen verstrichen war. Die Bruchflächenanalyse zeigte, dass all diese Proben zu 100% adhäsiv versagten.

Abbildung 11: Darstellung der Bruchmodi der Lithiumdisilikatkeramik-Proben nach 3 Tagen und nach 150 Tagen



EPpos: HF, 20sek; EPneg: keine Ätzung; EP1: 2,5% TiF₄, 60sek; EP3: 2,5% TiF₄, 120sek; EP5: 2,5% TiF₄, 240sek; EP2: 5% TiF₄, 60sek; EP4: 5% TiF₄, 120sek; EP6: 5% TiF₄, 240sek

2.4 Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse

Die Ergebnisse der REM-Untersuchung korrelierten mit den Ergebnissen der lichtmikroskopischen Beurteilung. In den folgenden Abbildungen 12-17 sind nur die 50-fachen (Übersichtsaufnahmen) und die 2000-fachen Vergrößerungen (Detailaufnahmen) dargestellt.

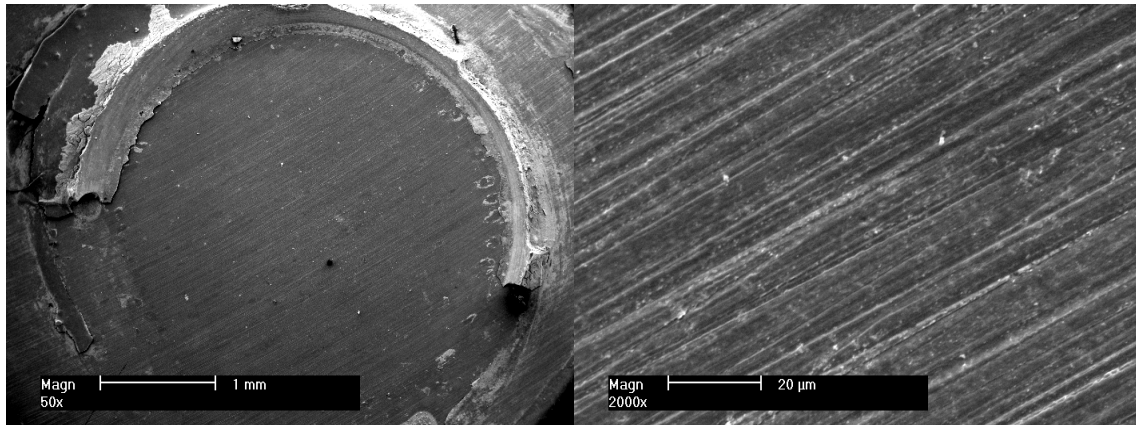


Abbildung 12 (links) und 13 (rechts): REM-Bilder in 50-facher (links) und 2000-facher Vergrößerung eines rein adhäsiven Bruches aus der Gruppe EP2 nach 150 Tagen Lagerung. Die Lösung des Klebeverbundes erfolgte bereits vor Ablauf der Lagerungszeit. Man erkennt auf den Bildern keine Kleberreste, die auf der Oberfläche der Lithiumdisilikatkeramik zurückgeblieben sind. Rechts sind die Schleifspuren aus der Probenschleifmaschine zu erkennen, mit der die Probekörper vor der Verklebung aufgeschliffen wurden, sodass eine einheitliche Oberfläche zustande kam.

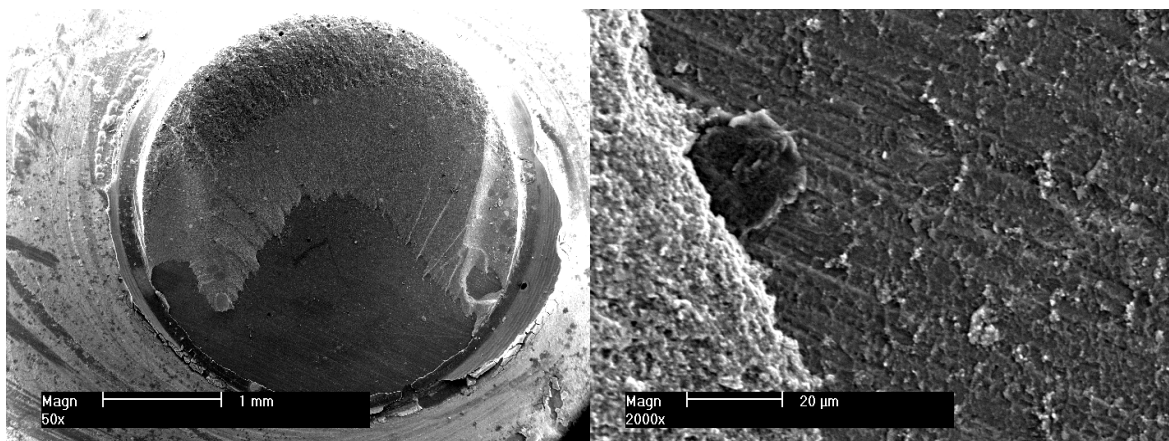


Abbildung 14 (links) und 15 (rechts): REM-Bilder in 50-facher (links) und 2000-facher (rechts) Vergrößerung eines gemischt adhäsiven und kohäsiven Bruches aus der Gruppe EP5 nach 3 Tagen Lagerung. In der linken Abbildung ist zu erkennen, dass der Bruch vermutlich von dem unteren Anteil der Klebefläche ausging und sich von da aus in einen kohäsiven Bruch im oberen Bereich fortsetzte. Rechts sieht man den Übergang zwischen adhäsivem und kohäsivem Bruch in Detailvergrößerung. Außerdem erkennt man feine Kleberreste, die auf der Keramikoberfläche zurückgeblieben sind.

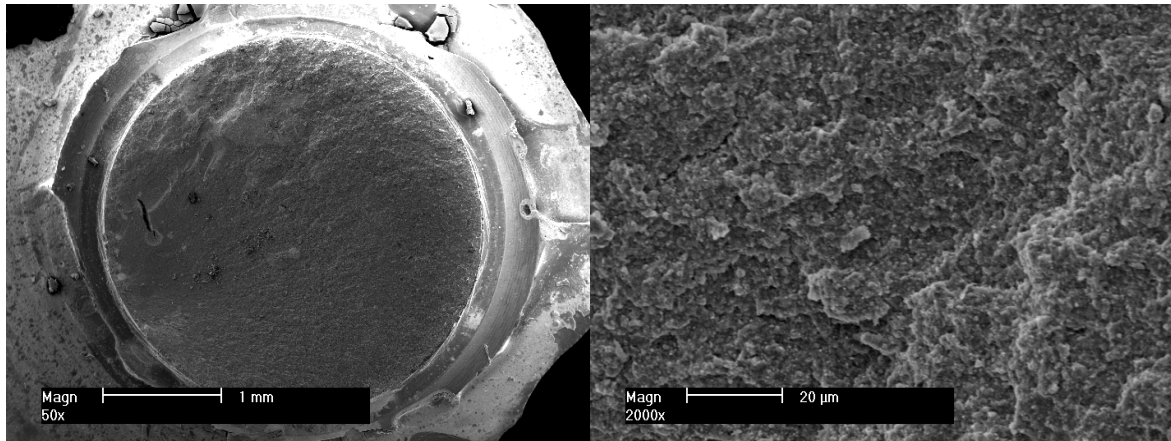


Abbildung 16 (links) und 17 (rechts): REM-Bilder in 50-facher (links) und 2000-facher (rechts) Vergrößerung eines rein kohäsiven Bruches aus der Gruppe EE6 nach 3 Tagen Lagerung. In der linken Abbildung kann man aufeinander zulaufende Linien erkennen, die vermutlich den Ablauf des kohäsiven Bruches widerspiegeln. Auf der linken Seite des linken Bildes erahnt man einen Lufteinschluss im Komposit, von dem vermutlich der Bruch ausging. In der rechten Abbildung erkennt man Kompositreste, die auf der Keramikoberfläche zurückgeblieben sind.

IV. Diskussion

1. Methodik

1.1 Verwendete Materialien

In dieser Untersuchung wurden eine einfache Silikatkeramik und eine Lithiumdisilikatkeramik verwendet. Beide Keramiken stellen Materialien dar, aus denen vollkeramische Restaurationen gefertigt werden. Intraorale Keramikfrakturen gehen allerdings nicht nur von vollkeramischen Restaurationen aus, sondern auch von mit Keramik verblendeten Metallkronen. Die Verblendkeramiken, die in einem solchen Falle zu reparieren sind, sind Feldspatkeramiken. Ebenso kommen Fluor-Apatit-Leuzit Glaskeramiken für die Verblendung von Metallgerüsten zum Einsatz. Diese sind der in dieser Studie verwendeten einfachen Silikatkeramik strukturell sehr ähnlich [21]. Die für diesen Versuchsaufbau benötigten Keramikrohlinge lassen sich aus Feldspatkeramik nur schwer herstellen. Daher wurde in dieser Untersuchung auf Probekörper aus Feldspatkeramik verzichtet. Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit sollten sich die in dieser Studie erhaltenen Ergebnisse der Silikatkeramikgruppen auf Verblendkeramiken übertragen lassen.

1.2 Rautiefenmessung

Bevor der Hauptversuch durchgeführt wurde, wurden die Rautiefen aller Versuchsgruppen gemessen. Diese Rautiefenmessung hatte den Zweck, vorab zu untersuchen, welchen Einfluss die unterschiedlichen Ätzmittel und Ätzzeiten auf die Oberfläche der Keramikprobekörper haben. Von der Flusssäureätzung weiß man, dass sie aufgrund der dadurch entstehenden Oberflächenvergrößerung zu einem starken Haftverbund zwischen Keramik und Komposit beiträgt [33, 44, 48]. Aus diesem Grund sollte festgestellt werden, welche Rautiefe die Flusssäureätzung auf der Keramikoberfläche erzielt. Diese Messung diente als Referenz für die Rautiefenmessung nach Titantetrafluoridätzung. Durch die Rautiefenmessung sollte getestet werden, welche Konzentration der Titantetrafluoridlösung die größte Erfolgsaussicht hinsichtlich des erzielbaren Klebeverbundes aufweist.

1.3 Oberflächenkonditionierung

Die gängigste Art der Oberflächenkonditionierung vor Silanisierung ist derzeit die Ätzung mit 5%iger Flusssäure. In mehreren Studien konnte gezeigt werden, dass sich mit dieser Vorbehandlung die höchsten Haftverbundwerte gegenüber anderen Konditionierungsmaßnahmen erzielen lassen [33, 44, 48].

Flusssäure führt jedoch bei Kontakt mit Haut zu schweren Verätzungen und anderen Erkrankungen, wie zum Beispiel Hypokalzämie [29, 50, 64]. Daher ist die intraorale

Reparatur von Keramikabplatzungen und -frakturen noch immer ein Problem in der Zahnmedizin. Mit verschiedenen Methoden, wie z.B. tribochemischen Verbundverfahren lassen sich klinisch akzeptable Werte erreichen. Dieses Verfahren ist jedoch mit einem erhöhten - vor allem apparativen - Aufwand verbunden und erzielt weniger starke Haftverbundwerte als die Ätzung mit Flusssäure [33]. Aus diesen Gründen findet dieses Verfahren in der zahnärztlichen Praxis keine häufige Anwendung. Es ist also von großem Interesse, ein geeignetes Ätzmittel zur intraoralen Konditionierung von Keramik zu finden, mit dem ähnlich gute Haftverbundwerte erreicht werden wie nach Flusssäure-Ätzung. Die Anwendung sollte jedoch keine gesundheitliche Gefahr für den Patienten darstellen. Zusätzlich sollte die Anwendung nicht wesentlich anspruchsvoller sein oder mehr Zeitaufwand benötigen.

Titantetrafluorid (TiF_4) wird seit einigen Jahren als Fluoridierungsmaterial zur Behandlung von Demineralisationen und anderen Zahndefekten untersucht [32, 45, 56, 58-61]. In den Studien wurden Konzentrationen von 1-4% TiF_4 verwendet, um die kariesprotektive Wirkung zu testen. Die Studienergebnisse zeigen, dass Titantetrafluorid durchaus in der Lage ist den Zahnschmelz vor Demineralisation und somit vor Karies zu schützen [9, 55, 60].

Laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers wirkt das Titantetrafluorid ätzend und gesundheitsschädigend auf den Organismus. Bisher sind noch keine Fallberichte bekannt, in denen eine der Flusssäureverätzung vergleichbare Schädigung durch Kontakt mit Titantetrafluorid beschrieben wurde. Es wird angenommen, dass dieser Zustand mit dem chemischen Verhalten von Titantetrafluorid zu erklären ist. Wenn Flusssäure mit Wasser reagiert, zerfällt diese zu F^- und H_3O^+ . Die Radikale diffundieren in tiefere Hautschichten und führen dort zu den gefährlichen Verätzungen der tiefen Gewebe [28]. Beim Zerfall von TiF_4 in Wasser werden TiOF_2 und HF gebildet [7]. Die entstehende Flusssäure zerfällt wiederum zu F^- und H_3O^+ . Es wird vermutet, dass diese Radikale sofort durch das TiOF_2 abgepuffert werden, sodass die Bestandteile nicht in tiefere Hautschichten diffundieren können. Demnach kommt es bei Hautkontakt nicht zu den schädlichen tiefen Verätzungen, wie nach Kontakt mit Flusssäure.

Um eine klinische Akzeptanz der TiF_4 -Anwendung für die Keramikconditionierung zu erreichen, wurden mit 60s und 120s relativ kurze Ätzzeiten gewählt. Diese Ätzzeiten, sowie die Konzentrationen von 2,5% und 5% TiF_4 -Lösung wurden bereits in einer anderen Studie zur Conditionierung von Keramik verwendet [7], sodass die Ergebnisse aus dieser Studie mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Untersuchung direkt verglichen werden können. Außerdem wurde diese Studie durch eine Ätzzeit von 240s erweitert. Der Hintergrund dieser Überlegung war, dass eine Ätzung von 60s oder 120s eventuell nicht ausreicht, um einen akzeptablen Klebeverbund zu erzielen.

1.4 Verklebung

Es ist von großer Bedeutung für die Vergleichbarkeit der gemessenen Werte innerhalb einer Untersuchung, ein standardisiertes Verfahren zur Verklebung der Probekörper zu verwenden. Bereits geringe Abweichungen in der Durchführung können die Aussagekraft einer Studie gefährden [35, 49, 54]. Daher erfolgte hier die Verklebung nach einem standardisierten Verfahren mit einer speziellen Klebevorrichtung, die eine axiale, verkantungsfreie Fügung mit einem Anpressdruck von 7,5 N gewährleistete [27]. Dieses Klebeverfahren hat sich bereits in mehreren Studien bewährt [16, 30, 41, 57, 63, 66]. Der Kleber wurde nach Herstellervorgaben verarbeitet. Nach Fügung der Probekörper wurde die Klebefuge mit einem Glyzeringel versiegelt, um das Ausbilden einer den Klebeverbund beeinträchtigenden Sauerstoffinhibitionsschicht zu verhindern. Der Kleber wurde noch in der Klebevorrichtung mit einer mobilen Polymerisationslampe ausgehärtet und anschließend in einem Lichtpolymerisationsgerät endgehärtet. Die Wartezeit von 5 Minuten nach Anmischen des Klebers bis zur ersten Lichthärtung sollte den klinischen Ablauf simulieren. Außerdem sollte eine langsame Autopolymerisation erfolgen, um die Spannung im Bereich der Klebefuge möglichst gering zu halten. Die anschließende Lichtpolymerisation sollte die maximale Aushärtung des Klebers sicherstellen. Durch die Wärme im Lichtofen wurde die Polymerisation ebenfalls begünstigt.

1.5 Lagerungsbedingungen

Alle Gruppen dieser Studie wurden in zwei Untergruppen aufgeteilt. Die Proben der einen Untergruppe wurden für 3 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert und danach im axialen Zugversuch bis zum Bruch belastet. Die so gewonnenen Ergebnisse des Klebeverbundes stellen den initialen Haftverbund nach Verklebung dar und lassen nur wenige Rückschlüsse auf eine Langzeitbewährung zu.

Intraoral befestigte Restaurationen sind erheblichen chemischen und physikalischen Belastungen ausgesetzt, die in einer In-vitro-Studie nur näherungsweise simuliert werden können. Einer der wichtigsten Faktoren, die auf die Klebefuge einwirken ist die Temperaturbelastung, die während der Aufnahme von kalten und heißen Getränken und Speisen auftritt. Bei gewöhnlicher Nahrungsaufnahme treten im Durchschnitt Temperaturen zwischen 5°C und 55°C auf, die auf die Klebefuge einwirken [39].

In dieser Studie wurde daher für die zweite Untergruppe der Proben genau dieser Temperaturbereich gewählt, um die Langzeitbelastungen in der Mundhöhle zu simulieren. Die Proben der zweiten Untergruppe wurden für 150 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert. In diesem Zeitraum wurde die Lagerung fünf Mal durch jeweils 7.500 Thermozyklen

zwischen 5°C und 55°C unterbrochen. Diese Vorgehensweise entspricht in etwa einer Langzeitbelastung von 4 bis 5 Jahren unter intraoralen Bedingungen [24].

Einen besonderen Einfluss auf den Klebeverbund unter Temperaturbelastungen haben die Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) der verwendeten Materialien. Der WAK des verwendeten Klebers wurde von Seiten des Herstellers nicht getestet, der WAK eines vergleichbaren Klebers (Panavia F, Kuraray, Frankfurt) liegt jedoch bei $35 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [30]. Der WAK von e.max Press liegt bei $10,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und der WAK von Empress Esthetic liegt bei $16,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [22-23].

Bei Wärmezufuhr expandiert der Stoff mit dem höheren WAK mehr als der mit dem niedrigeren WAK, bei Temperaturabfall verhalten sich die Stoffe entsprechend reziprok. Dieses Verhalten führt bei Temperaturänderungen zu Spannungen, die auf die Klebefuge einwirken und diese entsprechend schwächen [39]. Die Matrix und die Füllstoffe innerhalb des Klebers haben ebenfalls unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten, welche bei Temperaturbelastungen zu einer Schwächung des inneren Verbundes des Klebers führen. Diese Schwächung kann neben hydrolytischen Vorgängen ebenfalls zu einem Versagen der Klebung führen, welches sich in adhäsiven Brüchen widerspiegelt [6]. Andere Studien zeigten, dass die Unterbrechung der Lagerung durch Thermozyklen einen negativeren Einfluss auf den Klebeverbund hat als die Lagerung bei konstanter Temperatur [30, 57].

Der Einfluss des Lagerungsmediums auf die Haftverbundwerte ist gering [8]. Daher wurde in dieser Untersuchung auf die Lagerung in Speichel bzw. speichelisotoner Lösung verzichtet und Leitungswasser verwendet. Um die intraoralen Belastungen noch näher zu simulieren, hätte man einen Kausimulator verwenden können, in dem während der Temperaturlastwechsel dynamische Belastungen auf die Proben ausgeübt werden. Doch auch auf dieses Verfahren wurde aufgrund des stark erhöhten apparativen Aufwands verzichtet. Es ist anzunehmen, dass nach einer solchen Untersuchung die Ergebnisse des Klebeverbundes geringer ausgefallen wären.

1.6 Axialer Zugversuch

In dieser Untersuchung wurden die Proben mithilfe einer Materialprüfmaschine mit einer definierten Geschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Bruch belastet. Die bereits beschriebene Abzugsvorrichtung ist an Ketten aufgehängt, um eine eventuell vorhandene Rotation der Probekörper auszugleichen. So kann die Klebefuge drehmomentfrei rein axial belastet werden [27]. Durch die Einhaltung dieser Kriterien konnte eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Haftverbundwerte sichergestellt werden.

1.7 Bruchflächenanalyse

Um Erkenntnisse über den Bruchmodus der unterschiedlich konditionierten Gruppen zu gewinnen, wurde jede einzelne Probe lichtmikroskopisch auf den Anteil an adhäsiven und kohäsiven Brüchen untersucht. Die Beurteilung erfolgte mit dem menschlichen Auge, sodass die Werte näherungsweise in 5%-Schritten angegeben werden konnten. Es wurden pro Gruppe 8 Proben beurteilt und diese Werte gemittelt, sodass von einer hohen Genauigkeit ausgegangen werden kann. Aus jeder Gruppe wurden zusätzlich drei repräsentative Proben ausgewählt und im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf ihren Bruchmodus hin überprüft. Durch diese REM-Analyse war es möglich, zunächst adhäsiv wirkende Brüche doch als gemischt adhäsiven und kohäsiven Bruch einzustufen, da man erst in der starken Vergrößerung des REM verbliebene Kleberreste auf der Keramikprobe erkannt hat. Ebenso konnten für lichtmikroskopisch rein kohäsiv ausgewertete Brüche anhand der REM-Aufnahmen kleine adhäsive Brüche als Ursprung identifiziert werden. Die lichtmikroskopische Beurteilung des Bruchmodus allein ist folglich nicht ausreichend, um eindeutige Schlussfolgerungen auf den tatsächlichen Bruchmodus und seine Ursache zuzulassen.

2. Vorversuch: Rautiefenmessung

2.1 Einfache Silikatkeramik

2.1.1 Vergleich der Positiv- mit der Negativkontrolle

Die mit Flusssäure geätzte Positivkontrolle erzielte eine statistisch hochsignifikant ($p \leq 0,0001$) größere Rautiefe ($5,0 \mu\text{m}$) als die nicht geätzte Negativkontrolle ($3,4 \mu\text{m}$). Dieser deutliche Unterschied in der Rautiefe zeigt dass die Flusssäure ein klares Ätzmuster in der Keramik verursacht. Eine gewisse Rautiefe in der Keramikoberfläche ist auch ohne Ätzzvorgang bereits vorhanden, da die Keramikproben mit einem Schleifpapier plangeschliffen wurden. Die Oberfläche der Negativprobe wurde nach dem Aufschleifen nicht behandelt, sodass man die Rautiefe als Ausgangswert betrachten kann. Wenn man von der These ausgeht, dass eine höhere Rautiefe mit einer höheren Verbundfestigkeit korreliert, kann man die Rautiefe der mit Flusssäure geätzten Probe als Anhalt für eine ausreichende Oberflächenkonditionierung betrachten.

2.1.2 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen

Alle Versuchsgruppen, die mit TiF_4 angeätzt wurden, ergaben deutlich geringere Rautiefen als die Probe, die mit Flusssäure geätzt wurde.

Da die Rautiefen der meisten mit TiF_4 geätzten Proben geringer waren als die mit Flusssäure geätzten Proben bzw. vergleichbar waren mit den Rautiefen der nicht geätzten Proben, scheint es als hätte die Ätzung mit Titantetrafluorid keinen Einfluss auf die Keramikoberfläche. Die Rautiefen sind mit Werten von 2,5-3,7 μm nicht deutlich tiefer als nach dem Aufschleifen. Nur die Ätzung mit 5%iger TiF_4 -Lösung für die kurze Ätzzeit von 60 Sekunden ergab eine signifikant höhere Rautiefe als die der nicht geätzten Proben, ist jedoch ebenfalls signifikant geringer als die Rautiefe der mit Flusssäure geätzten Proben.

2.1.3 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen

Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Konzentrationen bei gleicher Ätzzeit waren die Rautiefen der Proben, die mit 5%iger TiF_4 -Lösung für 60s bzw. 120s geätzt wurden statistisch signifikant höher, als die Rautiefen der Proben, die mit der 2,5%igen Lösung geätzt wurden.

Es scheint, als würde eine höhere Konzentration ein stärkeres Retentionsrelief in der Keramik verursachen. Allerdings zeigt sich dieses Phänomen nur im Bereich der kürzeren Ätzzeiten. Bei der Ätzzeit von 240 Sekunden ist die Rautiefe nach Ätzung mit der höheren Konzentration geringer als nach Verwendung der geringeren Konzentration. Die Kombination aus der höheren Konzentration und der längeren Ätzzeit hat keinen positiven Einfluss auf die Keramikoberfläche. Möglicherweise wird das Ätzmuster durch die zu lange bzw. zu starke Penetration mit Titantetrafluorid wieder zerstört. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass nur bei kürzeren Ätzzeiten durch eine Erhöhung der Konzentration ebenfalls eine erhöhte Rautiefe erzielt werden kann. Ob mit einer noch höheren Konzentration eine noch stärkere Rautiefe erzielt werden könnte, müsste in weiteren Studien geklärt werden.

2.1.4 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten

Bei der Ätzung mit der 2,5%igen TiF_4 -Lösung steigt die Rautiefe mit der verlängerten Ätzzeit an. Je länger die Ätzzeit, desto höher ist die erzielte Rautiefe der Keramikproben. Anscheinend benötigt man bei der geringeren Konzentration eine längere Penetration mit dem Ätzmittel, um eine Strukturveränderung auf der Keramik zu erlangen. Eine statistische Signifikanz wird erst bei der Ätzzeit von 240 Sekunden im Vergleich mit den kürzeren Ätzzeiten erreicht.

Bei der Ätzung mit 5%iger TiF_4 -Lösung wurde genau die entgegengesetzte Beobachtung gemacht. Je länger geätzt wurde, desto geringer war die Rautiefe der Probekörper. Die höhere Konzentration scheint allein schon einen Effekt auf die Keramikstruktur zu haben. Bei zu lang gewählten Ätzzeiten wird die Oberfläche wieder zerstört. Eine statistische Signifikanz wurde bei dem Vergleich aller Ätzzeiten miteinander erreicht.

Aus diesen Dokumentationen ließe sich die Regel festlegen: Je geringer die Konzentration des TiF_4 , desto länger muss die Ätzzeit gewählt werden und umgekehrt.

2.2 Lithiumdisilikatkeramik

2.2.1 Vergleich der Positiv- mit der Negativkontrolle

Im Falle der Lithiumdisilikatkeramik wurde für die Gruppe, die mit Flusssäure geätzt wurde eine höhere Rautiefe ($3,3 \mu\text{m}$) erzielt, als für die nicht geätzte Gruppe ($2,9 \mu\text{m}$). Dieser Unterschied war allerdings nicht statistisch signifikant.

Sowohl bei der Positiv- als auch der Negativkontrolle liegt die Rautiefe in einer Größenordnung, die mit der Negativprobe der einfachen Silikatkeramik ($3,4 \mu\text{m}$) vergleichbar ist. Die Rautiefen beider Gruppen sind sehr gering. Die Rautiefen scheinen die ohnehin vorhandene Tiefe nach dem Aufschleifen zu besitzen. Es konnte durch die TiF_4 -Ätzung kein wesentlicher Effekt auf die Rautiefe der Lithiumdisilikatkeramik nachgewiesen werden.

2.2.2 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen

Die Messungen nach Ätzung mit der 5%igen Titantetrafluoridkonzentration für 120 Sekunden erzielten statistisch signifikant höhere Rautiefen als die Messungen der nicht geätzten Proben. Die Proben die für 240 Sekunden geätzt wurden, erzielten statistisch signifikant geringere Rautiefen als die mit Flusssäure geätzte Positivkontrolle. Die Proben, die für 240s mit 5% TiF_4 geätzt wurden, wiesen sogar als einzige Gruppe eine statistisch signifikant geringere Rautiefe als die Negativkontrolle auf. Die übrigen Proben unterschieden sich nicht statistisch signifikant von den Positiv- und Negativproben.

Die gemessenen Rautiefen der Lithiumdisilikatkeramikproben, die mit TiF_4 geätzt wurden, lassen sich von den Größenverhältnissen mit den Rautiefen der einfachen Silikatkeramikproben vergleichen. Es ist anzunehmen, dass Titantetrafluorid auf beide Keramiken einen vergleichbaren Einfluss hinsichtlich der Rautiefe ausübt.

2.2.3 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen

Bei einer geringen Ätzzeit von 60 Sekunden wurden mit beiden Konzentrationen der Titantetrafluoridlösung vergleichbare Rautiefen erzielt. Nach 120 Sekunden Ätzzeit erzielte die 5%ige Konzentration eine statistisch signifikant höhere Rautiefe, als die 2,5%ige Konzentration. Es ist denkbar, dass die Ätzzeit von 120 Sekunden für die geringe Konzentration von 2,5% zu kurz gewählt wurde und die höhere Rautiefe somit durch die höhere Konzentration von 5% TiF_4 herbeigeführt wurde.

Im Falle der langen Ätzung von 240 Sekunden hatte die höhere Konzentration wiederum einen negativen Einfluss auf die Rautiefe der Keramikoberfläche. Die Ätzzeit von 240s erzielte mit keiner der Konzentrationen eine akzeptable Rautiefe und scheint daher zu lang gewählt zu sein. Womöglich wird das Mikroretentionsrelief der Keramikoberfläche durch die zu lange Ätzzeit wieder zerstört.

2.2.4 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten

Bei einer Konzentration von 2,5% TiF_4 sanken die gemessenen Rautiefen mit der erhöhten Ätzzeit zwar ab, unterschieden sich statistisch allerdings nicht signifikant voneinander. Bei der 5%igen Konzentration sanken die Rautiefenwerte von der Ätzzeit von 60s bis zu den 240s ebenfalls ab. Der Wert, der nach 240s Ätzzeit erreicht wurde, war statistisch signifikant geringer als der nach 60s Ätzung. Die Rautiefe der 5%igen Ätzung für 120s war statistisch signifikant größer als die der beiden anderen Ätzzeiten. Daraus ließe sich schließen, dass bei der Ätzung mit der 5%igen Konzentration die längere Ätzzeit von 120s einen deutlich positiven Einfluss auf die Keramikoberfläche ausübt. Die Ätzung für 240s könnte einfach zu lang gewählt sein, sodass die Oberfläche der Keramik zu lange mit Titanetrafluoridlösung benetzt wurde und somit das Ätzmuster wieder zerstört wurde. Eine andere denkbare Erklärung wäre, dass Titanoxid auf der Keramikoberfläche ausgefällt hat und somit den Haftverbund beeinträchtigt.

Verglichen mit den Ergebnissen der einfachen Silikatkeramik könnte man davon ausgehen, dass eine Konzentration von 2,5% TiF_4 für die Lithiumdisilikatkeramik ohnehin zu gering ist. Daher hat die längere Ätzzeit auch keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Keramik. Im Falle der Lithiumdisilikatkeramik scheint es, als würde eine Ätzung mit 5% TiF_4 von 60s nicht ausreichen, um eine hohe Rautiefe zu erzielen. Mit der längeren Einwirkzeit von 120s kann jedoch ein deutlicher Effekt auf die Keramikoberfläche erzielt werden. Die Ätzung für 240s scheint wie bei der Silikatkeramik wiederum einen negativen Einfluss auf die Keramikoberfläche zu haben.

3. Hauptversuch

3.1 Einfache Silikatkeramik

3.1.1 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen

Für die klinische Praxis ist die Beständigkeit des Klebeverbundes von großem Interesse. Daher wird im Folgenden auf die Werte der 150-Tages-Serien (150d) eingegangen.

Der Haftverbund der Positivkontrolle ist mit einem Medianwert von 29,8 MPa deutlich höher als der Haftverbundwert der Negativkontrolle, der bei 2,5 MPa liegt. Andere Studien zeigten

bereits, dass eine Verklebung von Keramik ohne Vorbehandlung zu keinem ausreichenden Haftverbund führt [31, 37]. Es ist deutlich, dass das alleinige Silanisieren von Keramik zur Verklebung mit Kunststoff keinen ausreichend guten Haftverbund erzielt. Dies wurde bereits durch andere Studien dokumentiert. Eine Studie testete zwei unterschiedliche Systeme zur Reparatur von Keramikverblendungen. Die eine Versuchsreihe sah vor, die Keramik vor der Verklebung zu silanisieren. Die Keramik wurde allerdings nicht mit Flusssäure geätzt. Die Haftverbundwerte, die nach Silanisierung und Thermocycling erreicht wurden, lagen bei der verwendeten Feldspatkeramik bei etwa 18,3 MPa. In der anderen Versuchsreihe wurde die Keramik mit einem Sandstrahlgerät vorbehandelt. Nach der jeweiligen Lagerung erzielte diese Gruppe Haftverbundwerte von etwa 22,4 MPa [12]. Bei konventioneller Keramikverklebung mit Flusssäure wurden deutlich höhere Haftverbundwerte erzielt (29-40 MPa) [3, 42]. Aus den unterschiedlichen Haftverbundwerten wird deutlich, dass für eine Keramikreparatur eine alleinige Vorbehandlung mit Silan oder einem Sandstrahlgerät nicht ausreichend ist.

Die Versuchsgruppen aus einfacher Silikatkeramik, die mit TiF_4 vorbehandelt wurden, unterscheiden sich nach einer Lagerung von 150 Tagen nicht signifikant von der mit Flusssäure geätzten Kontrollgruppe. Dies zeigt, dass nach TiF_4 -Ätzung ein ebenso starker Haftverbund erreicht werden konnte wie nach Flusssäure-Ätzung. Vergleicht man die Haftverbundwerte mit den erreichten Rautiefen aus den Vorversuchen, ist nicht davon auszugehen, dass der gute Haftverbund allein mit der Rautiefe der Keramikoberfläche zu erklären ist. Die TiF_4 -Ätzung scheint die Keramikoberfläche noch in anderer Weise positiv zu beeinflussen, denn die Rautiefen der Versuchsgruppen waren signifikant geringer als die der mit HF geätzten Positivkontrolle. Comlekoglu et al. fanden heraus, dass sich bei der Keramikätzung mit Titanetrafluorid Titandioxid auf der Oberfläche ablagert und erklärten damit eine Oberflächenvergrößerung der Keramik. Daraus könnte man auf einen höheren Haftverbund nach Verklebung schließen. Dennoch untersuchte die Arbeitsgruppe nur Lithiumdisilikatkeramik und keine einfache Silikatkeramik [7]. In der vorliegenden Versuchsreihe erzielten die TiF_4 -Ätzung und die anschließende Verklebung bei der Lithiumdisilikatkeramik keinen langzeitstabilen Haftverbund. Daher ist die Korrelation von TiO_2 -Ablagerung und einem höheren Haftverbund nicht zu belegen.

3.1.2 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen

An den Werten aus Tabelle 5 kann man erkennen, dass eine Haftverbundsteigerung mit der Erhöhung der Konzentration auf 5% TiF_4 einhergeht. Bei gleichbleibender Ätzzeit erzielten die Gruppen, die mit der höheren Konzentration vorbehandelt wurden, höhere Verbundwerte (27,4-28,8 MPa) als die Proben, die mit der 2,5%igen Konzentration (19,0-24,7 MPa) geätzt

wurden. Aus dem Vorversuch erkennt man, dass die Rautiefenmessung eine ähnliche Tendenz aufwies. Die Probe, die 240s mit TiF_4 geätzt wurde, zeigte keine Rautiefensteigerung bei der höheren Konzentration von 5%. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der Rautiefenmessung ist anzunehmen, dass bei einer Ätzung von 240s die Konzentration von 5% einen negativen Einfluss auf die einfache Silikatkeramik ausübt und somit die Ätzzeit für diese Konzentration zu lang ist. In den Hauptversuchen erreichte die Gruppe, die für 240s geätzt wurde, die geringsten Haftverbundwerte der 5%-Ätzung.

Statistisch signifikant höhere Haftverbundwerte, als die nicht geätzte Negativkontrolle, erzielten nur die Gruppen, die mit 5% TiF_4 für 60s und 120s geätzt wurden. Die übrigen mit TiF_4 vorbehandelten Gruppen wiesen keinen statistisch signifikanten Unterschied zu der Negativkontrolle auf. Daher lässt sich die Annahme bestätigen, dass für die Konzentration von 5% Titantetrafluorid Ätzzeiten von 60s und 120s zu bevorzugen sind.

3.1.3 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten

Bei beiden Konzentrationen sinkt der Haftverbund bei einer Ätzung von 240s verglichen mit den kürzeren Ätzzeiten ab. Bei der Konzentration von 5% TiF_4 sind die Haftverbundwerte der Ätzzeiten von 60s und 120s vergleichbar gut. Die Ätzzeiten haben bei gleicher Konzentration keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Haftverbundwerte. Es scheint vielmehr die Konzentration der Titantetrafluoridlösung der wichtigere Faktor zu sein, der die Verbundfestigkeit einer Verklebung beeinflusst.

Die Dauer der Flusssäure-Ätzung beträgt im Falle von einfachen Silikatkeramiken 60s. Damit es in der zahnärztlichen Praxis zu keinen unnötigen Verzögerungen kommt, ist daher die Ätzung mit 5% TiF_4 für ebenfalls 60s zu bevorzugen.

Im Falle der einfachen Silikatkeramik korreliert die durch die Ätzung erzielte Rautiefe mit den gemessenen Verbundwerten nach Verklebung und künstlicher Alterung.

3.2 Lithiumdisilikatkeramik

3.2.1 Vergleich der Versuchsgruppen mit den Kontrollgruppen

Nach einer Lagerung von 3 Tagen zeigten die Verbundwerte der mit Titantetrafluorid konditionierten Lithiumdisilikatkeramikproben vergleichbar hohe Haftverbundwerte wie die mit Flusssäure geätzte Positivkontrollgruppe. Von ihr unterschieden sich die Werte der Versuchsgruppen nicht statistisch signifikant. Die mit Flusssäure geätzte Gruppe unterschied sich statistisch signifikant von der nicht geätzten Gruppe. Für die Beurteilung der Langzeitbewahrung der Verklebung ist allerdings die Lagerung von 150 Tagen mit künstlicher Alterung entscheidend. Bei der Lithiumdisilikatkeramik haben sich während der

Temperaturlastwechsel alle Verklebungen der Versuchsgruppen und der Negativkontrollgruppe spontan gelöst. Comlekoglu et al. [7] führten ihre Versuchsreihe nur mit einer Lagerung von 24h durch und erreichten ebenfalls vielversprechende Haftverbundwerte für die Verklebung der Lithiumdisilikatproben nach Konditionierung mit TiF_4 . Die vorliegende Arbeit zeigt, wie wichtig eine künstliche Alterung der verklebten Probekörper hinsichtlich eines für die zahnärztliche Praxis verwertbaren Ergebnisses ist. Ein Komplettversagen der Verklebung war nach der Lagerung von 24h oder 3 Tagen nicht zu erwarten.

Comlekoglu et al. [7] zeigten, dass durch die TiF_4 -Ätzung Titandioxid auf der Keramikoberfläche abgelagert wird. Daraus folgte eine Oberflächenvergrößerung der Keramik und die Arbeitsgruppe erklärte damit die erzielten Haftverbundwerte. Diese Ablagerung scheint allerdings langfristig keinen positiven Einfluss auf die Verklebung zu haben, wie durch das spontane Lösen aller Verklebungen zu ersehen ist. Der Haftverbund nach Ätzung mit TiF_4 kann im Falle der Lithiumdisilikatkeramik offenbar den Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen in der Mundhöhle über einen längeren Zeitraum nicht standhalten. Weitere Untersuchungen zu der Verwendung von Titantetrafluorid als Ätzmittel auf Lithiumdisilikatkeramik wurden bisher nicht durchgeführt.

3.2.2 Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen

Bei den Ätzzeiten von 60s und 120s erzielte die höhere TiF_4 -Konzentration von 5% geringere Haftverbundwerte zu Lithiumdisilikatkeramik als die 2,5%ige Konzentration. In der Versuchsreihe von Comlekoglu et al. [7] wurde die gleiche Tendenz der Haftverbundwerte beobachtet. Zwischen den Lagerungen von 24h und 3 Tagen zeichnet sich also kein Unterschied in den Haftverbundwerten ab. Bei der Ätzzeit von 240s wurde in dieser Studie für die höhere Konzentration ein ebenfalls höherer Haftverbundwert dokumentiert. Diese Ätzzeit wurde im Versuchsdesign von Comlekoglu et al. [7] nicht gewählt und kann somit nicht verglichen werden. Der höchste Haftverbundwert wurde für die Ätzung für 60s mit 2,5% TiF_4 dokumentiert. Allerdings hat auch die Verklebung dieser Gruppe versagt, bevor die Lagerungszeit von 150 Tagen verstrichen war. Mit den hier gewählten Konzentrationen lässt sich kein langzeitstabiler Haftverbund zwischen Lithiumdisilikatkeramik und Komposit erzielen. Comlekoglu et al. [7] erklärten die ermittelten Haftverbundwerte durch eine Titandioxidablagerung auf der Keramikoberfläche. Diese scheint allerdings keinen positiven Einfluss auf die Langlebigkeit der Verklebungen zu haben. Im Gegenteil könnte genau diese Ablagerung zu einem Versagen der Verklebung führen, indem diese Zwischenschicht den direkten Kontakt zwischen der Lithiumdisilikatkeramik und dem Komposit behindert.

Da der Haftverbundwert mit der höheren Konzentration absank, ist es unwahrscheinlich, dass die Konzentrationen zu gering gewählt wurden. Vermutlich würde eine weitere Erhöhung der Konzentration noch geringere Haftverbundwerte erzielen und der Langzeitbelastung ebenfalls nicht standhalten können.

3.2.3 Einfluss der unterschiedlichen Ätzzeiten

Im Falle der 2,5%igen TiF_4 -Ätzung nehmen die Verbundwerte bei längerer Ätzzeit ab. Bei der Konzentration von 5% erreichte die Ätzung für 60s einen höheren Haftverbundwert als die Ätzung für 120s. Den stärksten Haftverbund bei der Konzentration von 5% TiF_4 erzielte die Ätzung für 240s. Die Tendenz stimmt mit den Ergebnissen von Comlekoglu et al. [7] für die Konzentration von 2,5% überein. Wie beschrieben erzielte die Gruppe, die für 60s mit der 2,5%igen Lösung geätzt wurde den höchsten Haftverbund. Daher ist es unwahrscheinlich, dass noch längere Ätzzeiten einen positiven Einfluss auf den Haftverbund erzielen. Eine Ätzzeit von mehr als 240s ist für die klinische Anwendung außerdem nicht akzeptabel.

Es ist jedoch fraglich, ob eine noch kürzere Ätzzeit als 60s einen Haftverbund erzielen kann, der den Langzeitbelastungen standhält. Durch die sehr deutlichen Ergebnisse der Langzeitproben ist es wahrscheinlicher, dass eine Ätzung mit TiF_4 unabhängig von der Konzentration oder der Ätzzeit zu keinem langzeitstabilen Haftverbund führen wird. Eine Ätzung mit Titantetrafluorid zur Konditionierung vor Verklebung scheint bei Lithiumdisilikatkeramik nicht von Nutzen zu sein.

3.3 Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund

Nach einer Lagerung von 3 Tagen konnten für die Versuchsgruppen der einfachen Silikatkeramik, die mit TiF_4 behandelt wurden, sowie für die mit HF geätzten Positivkontrollgruppe Haftverbundwerte zwischen 35,1 und 40,4 MPa erreicht werden, wohingegen nach der Langzeitlagerung von 150 Tagen für diese Gruppen nur noch Werte zwischen 19,0 und 29,8 MPa erzielt wurden. Auch anhand der nicht geätzten Negativkontrollgruppe konnte der Einfluss der Lagerungsbedingungen gezeigt werden. Nach 3 Tagen erzielte die nicht geätzte Gruppe noch einen Medianwert von 19,4 MPa, nach 150 Tagen war der Haftverbund nur noch mit 2,5 MPa zu verzeichnen. Diese Werte machen deutlich, dass der Haftverbund aller Gruppen der einfachen Silikatkeramik durch die künstliche Alterung erheblich geschwächt wird. Durch die Wasserlagerung kommt es zu hydrolytischen Prozessen an der Verklebung. Außerdem trägt die Temperaturwechselbelastung zu Spannungen auf den Klebeverbund bei [6]. Dies alles führt zu den schwächeren Haftverbundwerten nach der Lagerung von 150 Tagen mit Belastung

durch Thermozyklen. Der negative Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund wurde bereits in diversen Untersuchungen nachgewiesen [30, 34, 44, 51, 57].

Im Falle der Lithiumdisilikatkeramik ist der Einfluss der künstlichen Alterung besonders deutlich sichtbar. Nach einer Lagerung von 3 Tagen wurden noch klinisch akzeptable Haftverbundwerte zwischen 28,2 und 34,1 MPa erreicht. Lediglich eine Gruppe (EP4) wies einen Wert von 22,8 MPa auf, der unter der klinischen Akzeptanz von etwa 30 MPa liegt. Während der künstlichen Alterung löste sich jedoch spontan der Klebeverbund aller Versuchsgruppen, die mit TiF_4 konditioniert wurden, ebenso wie die Proben der Negativgruppe, die nicht geätzt wurden. Bei der Lithiumdisilikatkeramik war die Positivgruppe, die mit 5%iger Flusssäure vorbehandelt wurde, die einzige Gruppe, die der künstlichen Alterung standhielt. Die Ergebnisse dieser Studie verdeutlichen, wie wichtig die Langzeitlagerung von verklebten Probekörpern ist. Bei alleiniger Betrachtung der 3-Tages-Werte der Lithiumdisilikatkeramik besteht die Gefahr die Konditionierung mit TiF_4 für die klinische Praxis als geeignet einzustufen. Comlekoglu et al. [7] testeten die Haftverbundwerte ihrer Proben ohne künstliche Alterung und bereits nach einer Lagerung von 24h. Die Ergebnisse waren ebenso vielversprechend wie die 3-Tages-Werte aus der vorliegenden Untersuchung. Die Schlussfolgerung der Arbeitsgruppe war, dass die Konditionierung mit Titanetrafluorid eine geeignete Alternative zur Ätzung mit Flusssäure darstellt. Die Langzeitergebnisse zeigten jedoch, dass der Haftverbund von Lithiumdisilikatkeramik nach TiF_4 -Ätzung den Temperaturbelastungen der Mundhöhle nicht standhalten kann und somit keine Alternative zur Flusssäureätzung darstellt.

3.4 Bruchflächenanalyse

In Abbildung 10 sind die Bruchmodi der einfachen Silikatkeramik-Proben aufgezeigt. Die Proben der Positivkontrollgruppe lösten sich nach 3 Tagen und nach 150 Tagen vollständig kohäsiv. Anhand der anderen Gruppen ist zu erkennen, dass der Anteil der adhäsiven Brüche nach der Lagerung von 150 Tagen zugenommen hat. Die Haftverbundwerte waren nach der Lagerung von 150 Tagen geringer als die Werte nach der 3-Tages-Lagerung. Es bestand eine Korrelation zwischen dem Haftverbund der Verklebung und dem jeweiligen Bruchmodus. Je geringer die Verbundfestigkeit der Verklebung war, desto eher zeigte sich ein adhäsiver Bruchmodus. Die Negativkontrollgruppe, die bei dem axialen Zugversuch die geringsten Haftverbundwerte erreichte, zeigte auch den größten Anteil an adhäsiven Brüchen, welche nach 150 Tagen Lagerung nochmals zunahmten. Dies ist dadurch zu erklären, dass keine Oberflächenkonditionierung der Keramikproben stattgefunden hat und somit der Klebeverbund weniger stark war.

Bei den Proben der Lithiumdisilikatkeramik ist ein ähnliches Muster zu erkennen. Die Positivgruppe hatte wiederum den höchsten Anteil an kohäsiven Brüchen. Die Proben der Versuchsgruppen brachen nach 3 Tagen bereits zwischen 10% und 30% auch anteilig adhäsiv. Genau wie bei der einfachen Silikatkeramik zeigte die Negativkontrollgruppe den höchsten Anteil an adhäsiven Brüchen. Da sich der Klebeverbund aller Proben, die mit TiF_4 konditioniert wurden, ebenso wie der Klebeverbund der Proben der Negativkontrolle löste, bevor die Lagerungszeit von 150 Tagen abgelaufen war, konnte der axiale Zugversuch hier nicht durchgeführt werden. Bei diesen Proben lag ein adhäsiver Bruchmodus vor, bei dem sich der Kleber vollständig von der Keramik gelöst hat. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberflächenkonditionierung mit TiF_4 zu keinem festen Verbund zwischen der Lithiumdisilikatkeramik und dem Kleber geführt hat.

Titantetrafluorid hat einen Einfluss auf die Oberfläche der einfachen Silikatkeramik, nicht aber auf die der wesentlich festeren Lithiumdisilikatkeramik. Beide Keramiken haben eine unterschiedliche Zusammensetzung, wodurch unterschiedliche Gefüge, Materialeigenschaften und Indikationen erreicht werden. Die Lithiumdisilikatkeramik zeichnet sich durch ihre höhere Biegefestigkeit von 400 MPa aus. Dadurch ergeben sich als Indikationsbereiche zum Beispiel kleinere Brückenversorgungen. Die einfache Silikatkeramik kann diese Indikationsstellung mit ihrer Biegefestigkeit von 160 MPa nicht erreichen. Vermutlich ist genau diese unterschiedliche Zusammensetzung, die die Festigkeitssteigerung der Lithiumdisilikatkeramik bedingt, auch der Grund für das Versagen der TiF_4 -Ätzung.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse lässt sich die Regel „Je geringer der Klebeverbund, desto adhäsiver der Bruchmodus“ aufstellen.

4. Schlussfolgerungen und klinische Empfehlung

4.1 Einfache Silikatkeramik

Es konnte gezeigt werden, dass die Verbundwerte nach Ätzung mit TiF_4 -Lösungen vergleichbar mit den Haftverbundwerten nach Flusssäure-Ätzung sind.

Die höhere Konzentration von 5% TiF_4 hat einen positiven Einfluss auf den Haftverbund.

Eine Ätzzeit von 240s hat einen negativen Einfluss auf die Verbundfestigkeit und ist ebenso zu zeitaufwendig für die tägliche Anwendung in der Zahnarztpraxis. Bei den Ätzzeiten von 60s und 120s erhält man vergleichbar gute Haftverbundwerte, demnach ist die kürzere und zeitsparendere Ätzung von 60s vorzuziehen.

Fazit: Titantetrafluorid bietet sich für einfache Silikatkeramiken als alternatives Ätzmittel zu Flusssäure an. Die Keramik sollte in diesem Fall vor der Silanisierung mit 5%iger TiF_4 -Lösung für 60s geätzt werden.

4.2 Lithiumdisilikatkeramik

Klinisch relevant sind die Haftverbundwerte nach der künstlichen Alterung (150d). Im Falle der Lithiumdisilikatkeramik haben sich bis auf die Positivkontrolle, die wie üblich mit 5%iger Flusssäure geätzt wurde, alle Proben der übrigen Gruppen vorzeitig gelöst. Dies macht deutlich, dass die Ätzung mit TiF_4 für Lithiumdisilikatkeramik keine Alternative zu der HF-Ätzung darstellt.

Fazit: Für die Konditionierung von Lithiumdisilikatkeramik bleibt die Flusssäure der „Goldene Standard“. Eine Ätzung mit einer wässrigen Titantetrafluoridlösung ist keine geeignete Alternative.

V. Zusammenfassung

Ziel dieser Untersuchung war es, herauszufinden, ob der Klebeverbund eines Kompositkleber zu einfacher Silikatkeramik und Lithiumdisilikatkeramik nach Ätzung der Keramiken mit Titantetrafluorid (TiF_4) vergleichbar ist mit dem nach Flusssäure (HF)-Ätzung. Es wurden jeweils 128 Probekörper der Keramiken Empress Esthetic und e.max Press hergestellt und diese vor Silanisierung unterschiedlich konditioniert. Die Proben beider Keramiken wurden für jeweils 60s, 120s und 240s mit 2,5% TiF_4 bzw. 5% TiF_4 vorbehandelt. Die Positivkontrollgruppe wurde mit 5% HF für 60s (einfache Silikatkeramik) bzw. für 20s (Lithiumdisilikatkeramik) geätzt. Die Negativkontrolle wurde nicht vorbehandelt. Nach Auftragen des Silans (Monobond Plus), wurden mit Komposit (MultiCore Flow) gefüllte Acrylglastuben mit einem Kleber (Multilink Automix) bestückt und mithilfe einer speziellen Klebevorrichtung mit den Keramikproben verklebt. Für jede Gruppe wurden 16 Proben hergestellt, die in zwei Untergruppen ($n=8$) aufgeteilt wurden. Die eine Hälfte der Proben wurde für 3 Tage, die andere Hälfte für 150 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert. Die Langzeitlagerung wurde für die Simulation der künstlichen Alterung fünf Mal durch jeweils 7.500 Thermozyklen (5°C auf 55°C und 55°C auf 5°C) unterbrochen. Nach der Lagerung wurden alle Proben einem axialen Zugversuch in einer Materialprüfmaschine unterzogen, um den Klebeverbund zu messen. Die gewonnenen Werte wurden mithilfe des Kruskal-Wallis-Tests, des Shapiro-Wilk-Tests, sowie des Wilcoxon-Rangsummentests (korrigiert mit der Prozedur nach Bonferroni-Holm) statistisch ausgewertet. Außerdem fand eine licht- und rasterelektronenmikroskopische Beurteilung der Bruchmodi der einzelnen Gruppen statt. Nach der künstlichen Alterung zeigten die Silikatkeramik-Versuchsgruppen keinen statistisch signifikanten Unterschied gegenüber der Positivkontrolle (29,8 MPa). Die Gruppen der einfachen Silikatkeramik zeigten vorwiegend kohäsive Bruchmodi. Mit Ausnahme der Positivkontrollgruppe lösten sich alle Proben der Lithiumdisilikatkeramik vor Ablauf der Lagerung von 150 Tagen. Der Klebeverbund dieser Gruppen lag somit bei 0 MPa und war statistisch signifikant geringer als der der Positivkontrollgruppe (20,9 MPa). Die Positivkontrolle zeigte kohäsive, alle anderen Gruppen zeigten adhäsive Bruchmodi. Im Falle der einfachen Silikatkeramik erzielte die Ätzung mit TiF_4 auch nach künstlicher Alterung vergleichbare Haftwerte wie die HF-Ätzung. Der höchste Wert wurde nach 5%iger TiF_4 -Ätzung für 60s erreicht. Für die einfache Silikatkeramik erwies sich die TiF_4 -Ätzung somit als geeignete Alternative zur Flusssäure. Die TiF_4 -Ätzung erzielte bei der Lithiumdisilikatkeramik keinen klinisch akzeptablen Klebeverbund. Für diese Keramik ist die Ätzung mit Flusssäure noch immer der „Goldene Standard“ und kann nicht durch die Ätzung mit einer wässrigen Titantetrafluoridlösung ersetzt werden.

VI. Summary

The purpose of this in-vitro study was to evaluate the bond strength of a luting resin to silicate ceramic and a lithium disilicate ceramic after using titanium tetrafluoride (TiF_4) as an alternative etching agent instead of hydrofluoric acid (HF) prior to silanization.

The groups used in this study were: etching both ceramics with 5% TiF_4 for 60s, 120s and 240s, etching both ceramics with 2.5% TiF_4 for 60s, 120s and 240s, etching silicate ceramic with 5% HF for 60s, etching lithium disilicate ceramic with 5% HF for 20s, negative control group of both ceramics were not etched prior to silanization. The etched and silanized specimens were bonded in an alignment apparatus to plexiglas tubes filled with composite resin (MultiCore Flow) using a luting resin (Multilink Automix). Groups of 16 specimens were divided into two subgroups of eight specimens each. One subgroup was stored for 3 days in 37°C tap water, the other subgroup was stored for 150 days in 37°C tap water. The long-term storage was interrupted by 37,500 thermal cycles between 5°C and 55°C. After storage, the tensile bond strength was measured. The statistical analysis was performed by using the Kruskal-Wallis-test, the Shapiro-Wilk-test and the Wilcoxon rank sum test corrected by the Bonferroni-Holm-procedure for multiple testing. Also the pattern of debonding was evaluated.

After storage of 150 days only the silicate ceramic groups etched with 5% TiF_4 for 60s (28.8 MPa) and for 120s (28.7 MPa) showed statistically significantly higher bond strengths than the negative control group (2.5 MPa) and showed no statistically significant difference to the positive control group (29.8 MPa). The other groups etched with TiF_4 were statistically comparable to both negative and positive control groups. The silicate ceramic groups etched with titanium tetrafluoride showed predominantly cohesive failures.

In case of the lithium disilicate ceramic, all specimens etched with TiF_4 and the specimens that were not etched prior to silanization debonded spontaneously during long term storage. Therefore, the tensile bond strength of these groups was statistically significantly lower (0 MPa) than that of the positive control group etched with hydrofluoric acid (20.9 MPa). The positive control group showed cohesive failure modes whereas the other groups showed adhesive failure modes.

The results show that etching silicate ceramics with 5% titanium tetrafluoride for 60s prior to adhesive bonding might be a promising alternative to etching with hydrofluoric acid. Lithium disilicate ceramics still should be etched using hydrofluoric acid.

VII. Literatur

1. Alves, R.D., Souza, T.M., Lima, K.C., *Titanium tetrafluoride and dental caries: a systematic review. J Appl Oral Sci*, 2005. 13: 325-328.
2. Asvesti, C., Guadagni, F., Anastasiadis, G., Zakopoulou, N., Danopoulou, I., Zographakis, L., *Hydrofluoric acid burns. Cutis*, 1997. 59: 306-308.
3. Azimian, F., Klosa, K., Kern, M., *Evaluation of a new universal primer for ceramics and alloys. J Adhes Dent*, 2012. 14: 275-282.
4. Banerjee, S., Engelmeier, R.L., O'Keefe, K.L., Powers, J.M., *In vitro tensile bond strength of denture repair acrylic resins to primed base metal alloys using two different processing techniques. J Prosthodont*, 2009. 18: 676-683.
5. Benz, C., *Lexikon Zahnmedizin, Zahntechnik. Urban & Fischer. VIII, München [u.a.] 2000.*
6. Calais, J.G., Soderholm, K.J., *Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. J Dent Res*, 1988. 67: 836-840.
7. Comlekoglu, M.E., Dundar, M., Gungor, M.A., Sen, B.H., Artunc, C., *Preliminary evaluation of titanium tetrafluoride as an alternative ceramic etchant to hydrofluoric acid. J Adhes Dent*, 2009. 11: 447-453.
8. Douglas, W.H., Sakaguchi, R.L., DeLong, R., *Frictional effects between natural teeth in an artificial mouth. Dent Mater*, 1985. 1: 115-119.
9. Exterkate, R.A., Ten Cate, J.M., *Effects of a new titanium fluoride derivative on enamel de- and remineralization. Eur J Oral Sci*, 2007. 115: 143-147.
10. Fortin, D., Swift, E.J.Jr., Denehy, G.E., Reinhardt, J.W., *Bond strength and microleakage of current dentin adhesives. Dent Mater*, 1994. 10: 253-258.
11. Hahn, R., *Kennzeichnende Eigenschaften keramischer Restaurationswerkstoffe und deren Auswirkung auf die klinische Anwendung. Teil I: Konventionelle Dentalporzellane. Dent Labor*, 1994. 42: 51-57.
12. Haselton, D.R., Diaz-Arnold, A.M., Dunne, J.T.Jr., *Shear bond strengths of 2 intraoral porcelain repair systems to porcelain or metal substrates. J Prosthet Dent*, 2001. 86: 526-531.
13. Hellwig, E., Klimek, J., Attin, T., *Einführung in die Zahnerhaltung. 3. Auflage. Urban & Fischer, München 2003.*
14. Holm, S., *A simple sequentially rejective multiple test procedure. Scand J Statist*, 1979. 6: 65-70.
15. Hove, L., Holme, B., Ogaard, B., Willumsen, T., Tveit, A.B., *The protective effect of TiF₄, SnF₂ and NaF on erosion of enamel by hydrochloric acid in vitro measured by white light interferometry. Caries Res*, 2006. 40: 440-443.

16. *Hummel, M., Kern, M., Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. Dent Mater, 2004. 20: 498-508.*
17. *Ivoclar-Vivadent, Gebrauchsinformation Monobond Plus. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2010.*
18. *Ivoclar-Vivadent, Gebrauchsinformation MultiCore. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2007.*
19. *Ivoclar-Vivadent, Gebrauchsinformation Multilink Automix. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2010.*
20. *Ivoclar-Vivadent, Sicherheitsdatenblatt IPS Ceramic Ätzgel. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2011.*
21. *Ivoclar-Vivadent, Verarbeitungsanleitung IPS d.SIGN. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2008.*
22. *Ivoclar-Vivadent, Verarbeitungsanleitung IPS e.max Press. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2009.*
23. *Ivoclar-Vivadent, Verarbeitungsanleitung IPS Empress Esthetic. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, 2006.*
24. *Kappert, H.F., Schreck, U., Prünste, H., Barucha, A., Erpelding, E., Banholzer, M., Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z, 1989. 44: 879-881.*
25. *Kern, M., Eschbach, S., Kleben-Neue Wege in der Prothetik. Zahnärztl. Mitt., 2008. 98: 3392-3398.*
26. *Kern, M., Kohal, R.J., Mehl, A., Pospiech, P., Frankenberger, R., Reiss, B., Wiedhahn, K., Kunzelmann, K.-H., Vollkeramik auf einen Blick. Leitfaden zur Indikation, Werkstoffauswahl, Vorbereitung und Eingliederung von vollkeramischen Restaurationen. 5. deutsche Auflage. Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V., Ettlingen 2012.*
27. *Kern, M., Thompson, V.P., Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Prüfung des Klebeverbundes im axialen Zugtest. Dtsch Zahnärztl Z, 1993. 48: 769-772.*
28. *KGaA, M., Sicherheitsdatenblatt Flusssäure. 2011.*
29. *Kirkpatrick, J.J., Enion, D.S., Burd, D.A., Hydrofluoric acid burns: a review. Burns, 1995. 21: 483-493.*
30. *Klosa, K., Wolfart, S., Lehmann, F., Wenz, H.J., Kern, M., The effect of storage conditions, contamination modes and cleaning procedures on the resin bond strength to lithium disilicate ceramic. J Adhes Dent, 2009. 11: 127-135.*
31. *Kukiattrakoon, B., Thammasitboon, K., The effect of different etching times of acidulated phosphate fluoride gel on the shear bond strength of high-leucite ceramics bonded to composite resin. J Prosthet Dent, 2007. 98: 17-23.*

32. Magalhaes, A.C., Comar, L.P., Rios, D., Delbem, A.C., Buzalaf, M.A., Effect of a 4% titanium tetrafluoride (TiF₄) varnish on demineralisation and remineralisation of bovine enamel in vitro. *J Dent*, 2008. 36: 158-162.
33. Magne, P., Belser, U., *Adhäsiv befestigte Keramikrestorationen. Biomimetische Sanierungen im Frontzahnbereich. 2. deutsche Auflage.* Quintessenz-Verlag, Berlin 2004.
34. Mathey, Y., Dubied, P., Geering, A.H., Vergleich der Haftfestigkeiten von ungealterten und gealterten Metall-Kunststoff-Verbundsystemen. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 1990. 100: 401-407.
35. Oilo, G., Bond strength testing--what does it mean? *Int Dent J*, 1993. 43: 492-498.
36. Ozcan, M., Valandro, L.F., Amaral, R., Leite, F., Bottino, M.A., Bond strength durability of a resin composite on a reinforced ceramic using various repair systems. *Dent Mater*, 2009. 25: 1477-1483.
37. Panah, F.G., Rezai, S.M., Ahmadian, L., The influence of ceramic surface treatments on the micro-shear bond strength of composite resin to IPS Empress 2. *J Prosthodont*, 2008. 17: 409-414.
38. Peschke, A., Blunck, U., Roulet, J.F., Influence of incorrect application of a water-based adhesive system on the marginal adaptation of Class V restorations. *Am J Dent*, 2000. 13: 239-244.
39. Pfeiffer, P., Marx, R., *Temperaturbelastung von Adhäsivbrücken und ihre Auswirkung auf die Verbundfestigkeit der Klebeverbinding.* *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 1989. 99: 782-786.
40. Pisani-Proenca, J., Erhardt, M.C., Valandro, L.F., Gutierrez-Aceves, G., Bolanos-Carmona, M.V., Del Castillo-Salmeron, R., Bottino, M.A., Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic. *J Prosthet Dent*, 2006. 96: 412-417.
41. Quaas, A.C., Yang, B., Kern, M., Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. *Dent Mater*, 2007. 23: 506-512.
42. Queiroz, J.R., Souza, R.O., Nogueira, L. Jr., Ozcan, M., Bottino, M.A., Influence of acid-etching and ceramic primers on the repair of a glass ceramic. *Gen Dent*, 2012. 60: 79-85.
43. Robin, C., Scherrer, S.S., Wiskott, H.W., de Rijk, W.G., Belser, U.C., Weibull parameters of composite resin bond strengths to porcelain and noble alloy using the Rocatec system. *Dent Mater*, 2002. 18: 389-395.
44. Roulet, J.F., Soderholm, K.J., Longmate, J., Effects of treatment and storage conditions on ceramic/composite bond strength. *J Dent Res*, 1995. 74: 381-387.
45. Schlueter, N., Ganss, C., Mueller, U., Klimek, J., Effect of titanium tetrafluoride and sodium fluoride on erosion progression in enamel and dentine in vitro. *Caries Res*, 2007. 41: 141-145.

46. Schulte, M., Netuschil, L., Wilfart, G., Jost-Brinkmann, P., *Plaqueeentwicklung und Biofilmvitalität auf Zähnen mit Brackets*. Quintessenz Kieferorthopädie, 2007. 2: 133-140.
47. Schultz, C.H., *Hydrofluoric Acid burns of the hand*. West J Med, 1989. 151: 71.
48. Sheth, J., Jensen, M., Tolliver, D., *Effect of surface treatment on etched porcelain bond strength to enamel*. Dent Mater, 1988. 4: 328-337.
49. Sickfeld, J., *Pull-off test, an internationally standardized method for adhesion testing. Assessment of the relevance of the test results*. In: Mittal, K.L. (Hrsg.), 1983. Plenum Press, New York.
50. Stuke, L.E., Arnoldo, B.D., Hunt, J.L., Purdue, G.F., *Hydrofluoric acid burns: a 15-year experience*. J Burn Care Res, 2008. 29: 893-896.
51. Tanaka, T., Kamada, K., Matsumura, H., Atsuta, M., *A comparison of water temperatures for thermocycling of metal-bonded resin specimens*. J Prosthet Dent, 1995. 74: 345-349.
52. Tietz, H.-D., *Technische Keramik. Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung*. VDI-Verl. XII. Düsseldorf 1994.
53. Tinschert, J., Natt, G., Baltzer, A., *Oxidkeramiken und CAD/CAM-Technologien. Atlas für Klinik, Labortechnik und Werkstoffkunde*. Dtsch. Zahnärzte-Verl. XII. Köln 2007.
54. Van Noort, R., Noroozi, S., Howard, I.C., Cardew, G., *A critique of bond strength measurements*. J Dent, 1989. 17: 61-67.
55. van Rijkom, H., Ruben, J., Vieira, A., Huysmans, M.C., Truin, G.J., Mulder, J., *Erosion-inhibiting effect of sodium fluoride and titanium tetrafluoride treatment in vitro*. Eur J Oral Sci, 2003. 111: 253-257.
56. Vieira, A., Ruben, J.L., Huysmans, M.C., *Effect of titanium tetrafluoride, amine fluoride and fluoride varnish on enamel erosion in vitro*. Caries Res, 2005. 39: 371-379.
57. Wegner, S.M., Gerdes, W., Kern, M., *Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength*. Int J Prosthodont, 2002. 15: 267-272.
58. Wiegand, A., Hiestand, B., Sener, B., Magalhaes, A.C., Roos, M., Attin, T., *Effect of TiF₄, ZrF₄, HfF₄ and AmF on erosion and erosion/abrasion of enamel and dentin in situ*. Arch Oral Biol, 2010. 55: 223-228.
59. Wiegand, A., Magalhaes, A.C., Attin, T., *Is titanium tetrafluoride (TiF₄) effective to prevent carious and erosive lesions? A review of the literature*. Oral Health Prev Dent, 2010. 8: 159-164.
60. Wiegand, A., Meier, W., Sutter, E., Magalhaes, A.C., Becker, K., Roos, M., Attin, T., *Protective effect of different tetrafluorides on erosion of pellicle-free and pellicle-covered enamel and dentine*. Caries Res, 2008. 42: 247-254.
61. Wiegand, A., Waldheim, E., Sener, B., Magalhaes, A.C., Attin, T., *Comparison of the effects of TiF₄ and NaF solutions at pH 1.2 and 3.5 on enamel erosion in vitro*. Caries Res, 2009. 43: 269-277.

62. *Wolf, D.M., Powers, J.M., O'Keefe, K.L., Bond strength of composite to etched and sandblasted porcelain. Am J Dent, 1993. 6: 155-158.*
63. *Wolfart, M., Lehmann, F., Wolfart, S., Kern, M., Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. Dent Mater, 2007. 23: 45-50.*
64. *Wu, M.L., Deng, J.F., Fan, J.S., Survival after hypocalcemia, hypomagnesemia, hypokalemia and cardiac arrest following mild hydrofluoric acid burn. Clin Toxicol (Phila), 2010. 48: 953-955.*
65. *Yang, B., Ludwig, K., Adelung, R., Kern, M., Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. Dent Mater, 2006. 22: 45-56.*
66. *Yang, B., Scharnberg, M., Wolfart, S., Quaas, A.C., Ludwig, K., Adelung, R., Kern, M., Influence of contamination on bonding to zirconia ceramic. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2007. 81: 283-290.*

VIII. Danksagung

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Karsten Klosa für die Bereitstellung des Themas, die gute Betreuung während der Versuchsdurchführung, die Hilfe bei der statistischen Analyse und das Korrekturlesen der Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Matthias Kern danke ich für die sehr kompetente wissenschaftliche Mitbetreuung. Einen besonderen Dank spreche ich für die Ermöglichung der Veröffentlichung der ermittelten Daten bei der Teilnahme am 25. Dentsply-Förderpreis aus.

Für die materielle Unterstützung bedanke ich mich herzlich bei der Firma Ivoclar-Vivadent.

Herrn Frank Lehmann danke ich für die Unterstützung während der Arbeiten im wissenschaftlichen Labor und bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Vielen Dank an Herrn Rüdiger Möller und Herrn Raphael Gerhardt für die geduldige Unterstützung bei der zeitaufwendigen Herstellung der Probekörper.

Meinem Mitdoktoranden Henning Warnecke danke ich für die produktiven Diskussionen und die gegenseitige Motivation und Unterstützung während der Probenherstellung und der Versuchsdurchführung. Vielen Dank für die angenehme Gesellschaft an langen Arbeitstagen im Labor.

Meiner Familie, Freunden und vor allem meinem Ehemann Dr. Birger Lawrenz danke ich für die Geduld und die moralische Unterstützung.

IX. Lebenslauf

Name: Ineke Lawrenz, geb. Bösch
Geburtsdatum: 30.10.1986
Geburtsort: Cuxhaven
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

1992-1996	Johannes-Schule, Grundschule, Bremerhaven
1996-2002	Wilhelm-Raabe-Schule, Gymnasium, Bremerhaven
7/2002-6/2003	Fairview High School, Boulder, Colorado, USA
2003-2005	Lloyd Gymnasium, Bremerhaven
2005	Allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung:

2005-2010	Studium der Zahnheilkunde an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
12/2010	Staatsexamen
12/2010	Zahnärztliche Approbation
seit 07/2011	Weiterbildungsassistentin für Oralchirurgie in der Praxis Dr. Menke und Partner, Bremen
11/2011	Teilnahme am 25. Dentsply Förderpreis