

**Aus der Universitätsklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
Tübingen
Sektion für Medizinische Werkstoffkunde und Technologie
Leiter: Professor Dr. J. Geis-Gerstorfer**

**In-vitro-Untersuchung des Langzeithaftverbundes
zwischen konditionierten Titanoberflächen und
verschiedenen Befestigungszementen**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizin**

**der Medizinischen Fakultät
der Eberhard Karls Universität
zu Tübingen**

**Vorgelegt von
Ingar Jelena Abelia Runte
aus
Filderstadt**

2009

Dekan: Professor Dr. med. Ingo B. Autenrieth

1.Berichterstatter Professor Dr. J. Geis - Gerstorfer

2.Berichterstatter Dr. G. Götz

**Für meine lieben Eltern Helge und Angela Runte,
meine Brüder
Emanuel, Simon und David
und meinen lieben Markus
In Dankbarkeit für liebevolle Unterstützung und Kraft**

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IV
1 Begriffserklärungen.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 <i>Oberflächenkonditionierung</i>	5
2.2 <i>Verwendete Materialien</i>	9
2.2.1 Befestigungszemente.....	9
2.2.2 Titan	11
2.3 <i>Ziel der Studie</i>	20
3 Material und Methode.....	21
3.1 <i>Vorversuche</i>	21
3.1.1 Kennzeichnung der Proben Vorversuche.....	22
3.1.2 Oberflächenkonditionierung Vorversuche.....	22
3.1.3 Lagerung	23
3.1.4 Messung.....	23
3.2 <i>Hauptversuche</i>	23
3.2.1 Prüfkörperaufteilung	24
3.2.2 Datenerhebung Versuchsgruppe V.....	59
3.2.3 Datenerhebung Prüfgruppe K.....	64
3.2.4 Datenverarbeitung	67
3.2.5 Umrechnung der Zyklenzahl	67
3.2.6 Makroskopische Kontrolle	69
4 Ergebnisse.....	70
4.1 <i>Vorversuche</i>	70

4.2	<i>Hauptversuche</i>	70
4.3	<i>Teil 1 Prüfgruppe K</i>	71
4.3.1	Daten	71
4.4	<i>Teil 2 Versuchsgruppe V</i>	79
4.4.1	Daten	79
5	Interpretation	118
5.1	<i>Statistische Auswertung</i>	118
6	Diskussion	122
6.1	<i>Zementauswahl</i>	123
6.2	<i>Entfernung der Zementreste</i>	126
6.3	<i>Prüfverfahren</i>	127
6.4	<i>Kontaktfläche</i>	130
6.5	<i>Vergleich mit anderen Studien</i>	130
6.6	<i>Chemische Oberflächenkonditionierung</i>	132
6.7	<i>Haftverbund</i>	139
6.8	<i>Vergleich Haftverbund Prüfung</i>	144
6.9	<i>Zink – Phosphat – Zement</i>	145
6.10	<i>Schlussfolgerung</i>	145
7	Zusammenfassung	148
8	Literaturverzeichnis.....	150
9	Danksagung.....	162
10	Lebenslauf	163

1 Begriffserklärungen

Me = Meron Plus®

HA = Harvard Zement® (Harvard Universal – Phosphat – Zement®)

RX = RelyX Unicem®

WM = Unbehandelt

WL = Hydrophil

Ti = Titan

2 Einleitung

Karies ist eine der häufigsten Ursachen für den Verlust von Zahnhartsubstanz. Diese kann je nach Ausmaß des Defektes auf unterschiedliche Weise ersetzt werden. Bei kleineren Defekten eignen sich **konservierende** Maßnahmen im Sinne von Kunststofffüllungen. Bei größeren Verlusten der Zahnhartsubstanz müssen hingegen prothetische Restaurationen zu deren Ersatz hergestellt werden. Zunächst erfolgt die **Präparation** des betreffenden Zahnes um Platz für die Restauration zu schaffen. Der so vorbereitete Zahnstumpf wird mit einem Abdruckmaterial **abgeformt**, um ihn als **Modell** zu duplizieren. Dieses wird im zahntechnischen Labor durch Ausgießen des Abdruckes gewonnen und darauf wiederum der **Zahnersatz** hergestellt. Dieser wird anschließend auf dem präparierten Zahnstumpf befestigt. Ist ein ganzer Zahn oder sind mehrere Zähne verloren gegangen, so kann dieser heutzutage durch ein **Implantat** ersetzt werden. Nach einer Einheilphase dient ein Metallabutment zur Aufnahme der Restauration, das in diesem Fall durch Verschraubung oder einen Zement auf dem Implantat befestigt wird. Den Vorgang der Befestigung mit Hilfe eines Befestigungszementes bezeichnet man auch als „**Zementieren**“. Durch die Klebstoffschicht zwischen den zwei Festkörpern Restauration und Zahnstumpf / Abutment entsteht ein **Haftverbundsystem**. Die **Retention** zementierter Restaurationen, also der Widerstand gegen abziehende Kräfte, wird dabei durch mehrere Faktoren beeinflusst:

- Die Präparations-/ Abutmentgeometrie
- Konvergenzwinkel von Zahnstumpf/Abutment
- Höhe des Zahnstumpfes/Abutments
- Größe der Oberfläche
- Oberflächenrauigkeit des präparierten Zahnes/Abutments
- Oberflächenrauigkeit der Kronenunterseite
- Passgenauigkeit der Restauration auf dem Zahnstumpf/Abutment
- Materialeigenschaften der Restauration
- Zementzusammensetzung

- Zementeigenschaften
- Technik des Zementierens
- Dicke der Zementschicht

[12][14] [50].

Die Anwendung der Befestigungszemente bietet dabei eine Möglichkeit, durch eine Verbindung zwischen Zahnhartsubstanz / Implantatabutment und Restauration die Retention unabhängig von der Geometrie der Präparation zu steigern, indem er als Haftvermittler zwischen diesen dient [75]. Grundlage der verbesserten Retention sind die Adhäsionskräfte, die wiederum von einem guten Kontakt und einer guten Benetzbarkeit der Oberflächen abhängig sind [131].

In welchem Ausmaß das Haftverbundsystem mechanisch belastbar ist, hängt von der Wahl des Werkstoffes und dessen Eigenschaften ab. Werden Feststoffe durch einen Klebstoff miteinander Verbunden, so spricht man von einem **adhäsiven Haftverbund**. Dieser setzt sich aus zwei Komponenten zusammen:

- a) Der **Kohäsion**, was der Verankerung und Verbindung innerhalb der Klebstoffschicht entspricht.
- b) Der **Adhäsion**, also der Verankerung und Verbindung zwischen der Feststoffoberfläche und der Oberfläche des Klebstoffs.

Des Weiteren unterscheidet man bei der Adhäsion zwischen einem **mechanischen** Haftverbund und einem **chemischen** Haftverbund. Der mechanische Haftverbund beruht auf einer physikalischen Verankerung des Klebstoffes auf der Oberfläche des Festkörpers. Diese kann durch Anrauen, Anätzen oder Sandstrahlen der Oberfläche gezielt vergrößert werden [112]. In die so vergrößerte Oberfläche kann der Befestigungswerkstoff seiner Benetzungsfähigkeit entsprechend einfließen und nach seiner Aushärtung sogenannte Mikro-Retentionen bilden.

Der chemische Haftverbund erklärt sich durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen reaktiven Gruppen des Klebstoffes und reaktiven Gruppen der Festkörperoberfläche.

Die relevanten Parameter, welche zu einem Versagen des Haftverbundes führen können, sind zum einen die **Temperaturwechselbelastung** und zum ande-

ren die **Kaubelastung**. So können beim Genuss kalter und warmer Speisen Temperaturschwankungen zwischen 9°C und 52°C auftreten. Dies führt im Laufe der Zeit zu einer Ermüdung/ Alterung der Haftverbundfestigkeit und im äußersten Falle zu dessen Versagen. Diese Form der Stressung kann in Laboratorien durch die Thermozyklierung nachgeahmt werden. Bei dieser künstlichen Form der Alterung entsprechen 15.000 Wechselbadzyklen einer Alterung von 3 Jahren in vivo. Die Temperatur der Wechselbäder sollte dabei 5°C und 55°C betragen [130].

Eine Simulation der Kaubelastung kann mit Hilfe eines Kausimulators erfolgen. Ein mechanisches Versagen des Haftverbundes tritt nach Angaben klinischer Studien erst nach 5-10 Jahren auf. Werden 240.000 Kauzyklen pro Jahr als üblich angenommen, entspräche das einer Zyklenzahl von 1,2 bis 2,4 Millionen, wodurch nach einer DGZMK-Stellungnahme von 1999 dieser Klebstoff/Zement die Praxisreife erlangt hätte.

Der in dieser Studie angewendeten Prüfmethode liegt ein Verfahren für die Prüfung des Haftverbundes zwischen Zirkoniumdioxid (Y-TZP) und Befestigungszementen zugrunde. Das Verfahren wurde auf der Grundlage der Zug- und Scherversuche entwickelt mit dem Ziel eine praxisnahe In-vitro-Methode zu gewinnen, um damit verschiedene Befestigungszemente vergleichen zu können. So entstand der „Druck-Scherversuch“, bei dem die Probengeometrie mit der üblichen klinischen Situation vergleichbar ist. Der Versuchsaufbau ermöglicht gleichzeitig die Wirkung von **Druck-, Zug-, und Scherkräften** [59]. Auf den genauen Aufbau dieses Ausstoß - Prüfverfahrens wird im Abschnitt Material und Methode detailliert eingegangen.

Der Widerstand gegen diese Belastungen führt zu Zug- und Scherspannungen im System. Die vom Haftverbund-System maximal absorbierbare Spannung entspricht demnach der **Haftverbund-Festigkeit**. Wird diese Grenzspannung überschritten, so kommt es zum Bruch des Haftverbund-System. Dabei kann man zwei Bruchmechanismen unterscheiden. Zum einen den **Adhäsiven Bruch**, der sich an der Grenzfläche zwischen Befestigungszement und Restau-

rationsoberfläche ereignet und zum anderen den **Kohäsiven Bruch**. Dieser verläuft in der Zement-/Klebstoffschicht selbst. Da die Adhäsion von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche abhängig ist, besteht die Möglichkeit, die Haftverbundfestigkeit durch chemische, mechanische oder kombinierte Vorbehandlungen der Oberfläche zu steigern [92]. Den Vorgang bezeichnet man als **Oberflächenkonditionierung**.

2.1 Oberflächenkonditionierung

Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächengestalt und Oberflächenverhalten sind die wichtigsten Einflussfaktoren für eine objektive Betrachtung einer Oberfläche [120].

Chemische, physikalische, technologische und mechanische Eigenschaften, also die Rauigkeit, charakterisieren die Oberflächenbeschaffenheit. Als entsprechende Parameter sind die **Härte** der Oberfläche, das **Lichtreflexionsvermögen** d.h. der Glanz, ihre **Farbe** und die **Korrosionsbeständigkeit** sowie die **Oberflächenenergie** zu nennen.

Die Oberflächenenergie spielt auch für deren **Benetzbarkeit** eine entscheidende Rolle. Darunter versteht man das Verhalten von Flüssigkeiten zu einer Festkörperoberfläche. Diese ist abhängig von den beteiligten Oberflächenspannungen der Flüssigkeit und des Festkörpers. Als Maß für die Benetzbarkeit gilt der **Kontaktwinkel**. Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffs zu dieser Oberfläche bildet (siehe Abbildung 1).

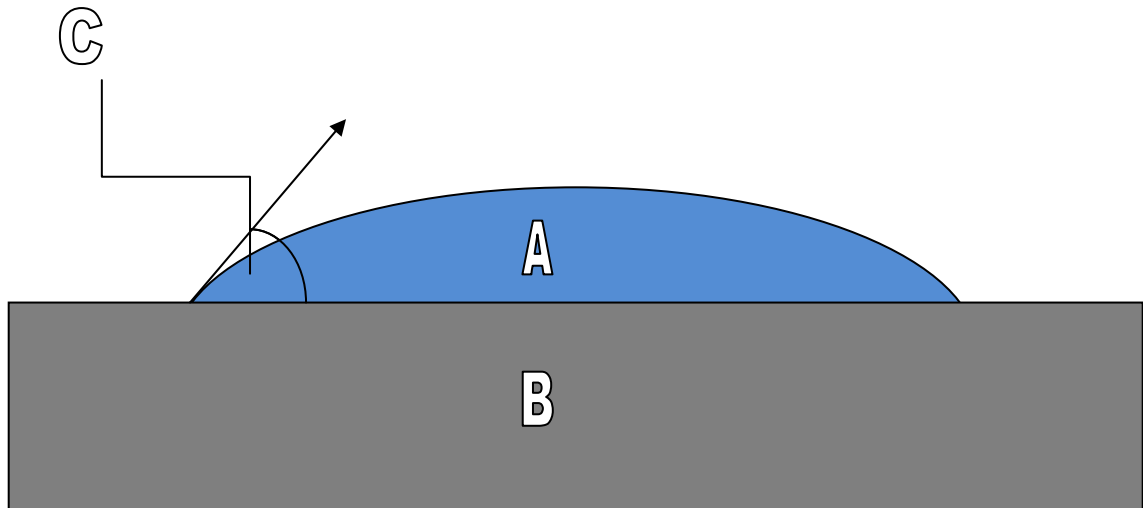


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels (C) zwischen einer Flüssigkeit (A) und einem Feststoff (B).

Den Kontaktwinkel beeinflussende Größen sind zum einen die **Kohäsionskräfte** innerhalb des Tropfens sowie die **Adhäsionskräfte** gegenüber der Oberfläche. Überwiegen die Adhäsionskräfte gegenüber den Kohäsionskräften, so breitet sich die Flüssigkeit vollständig auf der Oberfläche aus, benetzt diese also vollständig – das entspräche einem kleinen Kontaktwinkel. Die Ursache für eine gesteigerte Adhäsion ist durch einen Mangel an gleichwertigen Nachbarmolekülen, die im Inneren einer Materie zu einem Ausgleich der Wechselwirkungen führen, zu sehen. Die senkrecht zur Oberfläche auftretende Kraft wird als (freie) **Oberflächenenergie** bezeichnet. Sie stellt eine materialspezifische Größe dar. Dabei haben weiche Materialien wie z.B. Kunststoffe geringere Oberflächenenergien, während harte Werkstoffe mit einem hohen Schmelzpunkt hohe Werte aufweisen [43]. Die Benetzbarkeit und auch die Adhäsion organischer und anorganischer Bestandteile unterschiedlicher Materialien werden folglich durch die an Ihrer Oberfläche wirkenden molekularen Kräfte bestimmt. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer wird der Kontaktwinkel. Im Spezialfall der Verwendung von **Wasser** als Flüssigkeit bezeichnet

man bei geringen Kontaktwinkel $<90^\circ$ (Bild 2) die Oberfläche als **hydrophil**, bei Winkeln $>90^\circ$ (Bild 3) als **hydrophob**.

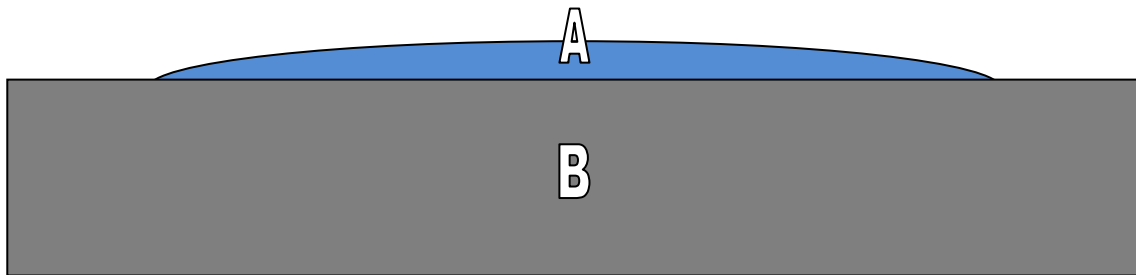


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit (A) und einer hydrophilen Oberfläche (B).

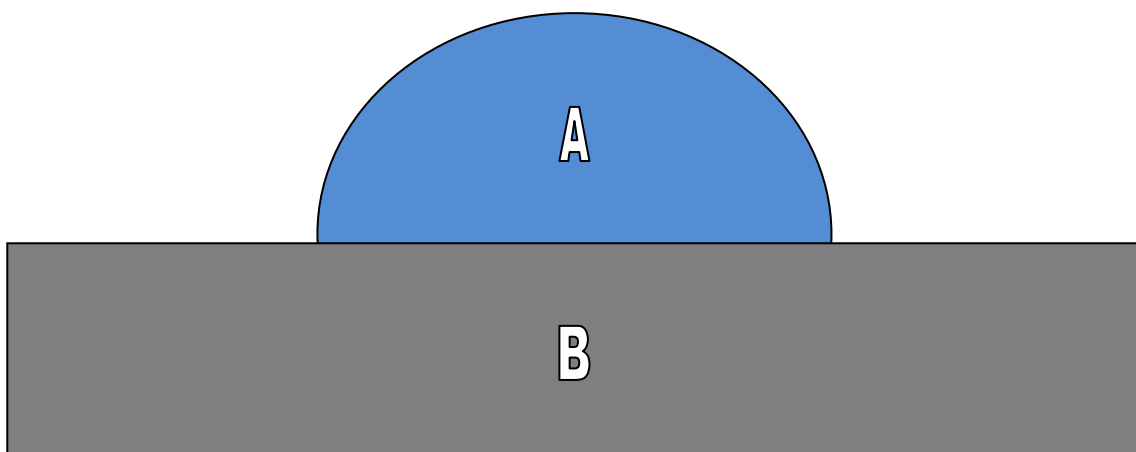


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit (A) und einer hydrophoben Oberfläche (B).

Die Energie der Oberfläche kann u.a. durch deren mechanische Bearbeitung beeinflusst werden [98].

Die **Oberflächengestalt** umfasst deren Rauigkeit und Welligkeit im Sinne der geometrischen Form. Diese wird durch eine mechanische Oberflächenbearbeitung vorgegeben. Als mögliche Untersuchungsmethoden der Oberflächengestalt sind zum Beispiel die Profilmessung, eine taktile Methode, die objektive Daten liefert und die mikroskopische Untersuchung als visuelle Methode zu nennen. Daneben gibt es weitere optische Methoden.

Die mechanische Oberflächenkonditionierung besteht in einer mikroretentiven Strukturierung des Oberflächenprofils, die - wie bereits erwähnt - zu einem mikromechanischen Haftverbund führt.

1. Mechanische Oberflächenmodifizierung

Unter dem **Schleifen** versteht man einen mechanischen Abtrag der Werkstoffoberfläche durch abrasive Partikel, die in unterschiedlicher Korngröße zur Anwendung kommen. Durch diesen Vorgang können sich zum einen Partikel in die Oberfläche einlagern, wodurch sich ein Schmierfilm bildet, der anschließend chemisch oder elektrochemisch entfernt werden muss, zum anderen kommt es zu einer plastischen Verformung der Oberfläche.

Wird eine Oberfläche **abgestrahlt**, so bedeutet dies, dass sie mit harten Partikeln aus Glas, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder anderen Materialien beschossen wird, woraus ein Reinigungseffekt und eine raue Oberfläche sowie eine Oberflächenvergrößerung resultieren [89]. Dabei kommt es zu einem Volumenverlust [51], ein Grund dafür, dass die beim Titanguss auftretende α -case durch den Vorgang des Sandstrahlens entfernt wird [28]. Auch bei diesem Verarbeitungsverfahren können sich Partikel in die Oberfläche einlagern und es kommt zu Druckspannungen auf der Titanoberfläche. Was auch hier eine chemische Reinigung und Dekontaminierung erforderlich macht [89]. Als ein weiterer Nebeneffekt des Sandstrahlens ist die Aufhärtung der Titanoberfläche zu nennen [28].

2. Chemische Oberflächenmodifizierung

Zur **Entfettung** der Titanoberflächen werden organische oder verschiedene alkalische Lösungsmittel angewendet. Diese Art der Oberflächenbehandlung berührt die darunter liegende Oxidschicht nicht.

Durch **Ätzen** können Titanoxide von der Oberfläche entfernt werden, und so eine reine und regelmäßige Oberfläche geschaffen werden [92]. Hierzu kommen unterschiedliche Ätzlösungen zum Einsatz:

1. Mischungen aus Salpetersäure-Flusssäure
2. Mischungen aus Salzsäure-Schwefelsäure
3. Alkalische Ätzlösungen (eher ungebräuchlich)

Um eine gleichmäßige, stabile und dichte Oxidschicht zu erhalten, kann die Titanoberfläche **passiviert** werden. Im Unterschied zu der Oxidschicht, die Titan spontan bildet, wird die Oberfläche gleichzeitig dekontaminiert und es entsteht eine reine Oxidschicht, die den Korrosionswiderstand erhöht und die Ionenbildung an der Oberfläche senkt. Als Lösungsmittel kommen 20-40%ige Salpetersäuren zum Einsatz, in denen während einer 30-minütigen Passivierungsphase bei Raumtemperatur eine Oxidschicht von 2-6 nm gebildet wird [89].

Die chemische Oberflächenkonditionierung hat eine chemische Aktivierung der Festkörperoberfläche zum Ziel, die durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen reaktiven Gruppen des Klebstoffs und der Festkörperoberfläche die Ausbildung eines chemischen Haftverbundes ermöglicht. Neben den in der Implantologie eingesetzten Verfahren sei hier beispielhaft das Silanisieren silikahaltiger Oberflächen angeführt, wie es u.a. bei der Gerüstverblendung eingesetzt wird [130] sowie die Verwendung eines Metallprimers beim adhäsiven Einsetzen von Wurzelstiften [92].

2.2 Verwendete Materialien

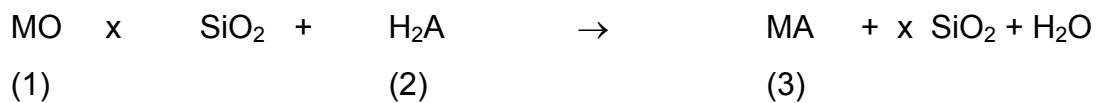
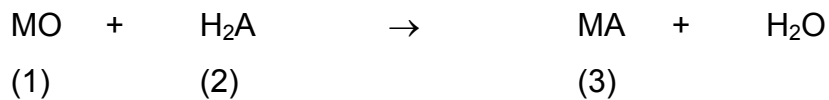
2.2.1 Befestigungszemente

Man kann die Zemente grob in fünf Materialklassen einteilen:

- Zinkoxid-Phosphat-Zemente

- Carboxylat-Zemente
- Glas-Ionomer-Zemente
- Kunststoff-modifizierter Glas-Ionomer-Zemente
- Kunststoff-Zementee

Hauptbestandteile zahnärztlicher Zemente sind Pulver und Flüssigkeit, bei deren Mischung eine visköse Paste entsteht, die anschließend zu einem festen Stoff aushärtet. Dabei entspricht der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus der Wechselwirkung zwischen einer Lauge und einer Säure, woraus als Produkt ein Salzgel hervorgeht. Die folgende Gleichung stellt eine vereinfachte Form der Reaktion dar:



(1) = Protonen-Akzeptor

(2) = Protonen-Donator

(3) = Salzgel

Übernommen aus [14].

Neben der Aufgabe, als Befestigungsmittel zu dienen, haben Zemente in der Zahnmedizin weitere Anwendungsbereiche. So kommen sie als Füllungswerkstoff aber auch als Isolatoren zwischen Zahn und Füllungswerkstoff zum Einsatz. Um allen Einsatzgebieten gerecht zu werden, ist eine Vielzahl unterschiedlicher Zementarten entwickelt worden. Eine Übersicht zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 1: Indikation für die verschiedenen Zemente [115]

	Unterfüllung	Befestigung		Deckfüllung	provisorischer Verschluss
		dauerhaft	provisorisch		
Zinkphosphatzement	+	+			+
Silikatzement				+	
Siliko-Phosphat-Zement				(+)	
ZnO-Eugenol-Zement	+		+		+
EBA-Zement	+	+			+
Carboxylatzement	+	+			
Glasionomierzement				+	

Obwohl Zinkoxid-Phosphatzement keine adhäsiven Eigenschaften aufweist, gilt er als der Goldstandard unter den Befestigungszementen und wird von zahlreichen Zahnärzten eingesetzt [17]. Demgegenüber steigern adhäsive Befestigungszemente nach Literaturangaben nicht nur die Retention, sie reduzieren zudem sowohl die Bruchgefahr der Zahnstümpfe als auch die der Restaurationen [10] und reduzieren zudem das Auftreten von Randundichtigkeiten [87]. Trotz zahlreicher Studien, in denen die Retention gegossener Restaurationen mit unterschiedlichen Befestigungszementen untersucht wurde, liegen bis heute keine einheitlichen Ergebnisse und Empfehlungen vor [6][23][78].

2.2.2 Titan

Die metallischen Werkstoffe stehen im Mittelpunkt der verwendeten Materialien, auch wenn es aufgrund der Verbesserung verschiedener Technologien und Werkstoffe - darunter **Hochleistungskeramiken** und verschiedene **CAD/CAM-Verfahren** - heutzutage Alternativen gibt. Entscheidend für die wichtige Rolle, die Metalle in der Zahnheilkunde spielen, sind die für ihre Materialgruppe spezi-

fischen Eigenschaften. Hohe Werte der **Zugfestigkeit** sowie des **Elastizitätsmoduls** und der **Dehngrenze** kennzeichnen die Steifigkeit, Elastizität und Festigkeit dieser Materialgruppe. Insbesondere gegenüber Keramik sind die **Verwindungsstabilität**, die **Widerstandsfähigkeit** gegenüber mechanischen Belastungen und ihre Reaktion auf Überbelastung im Sinne einer **plastischen Verformung** und der Steigerung ihrer Festigkeit zu nennen. Keramik hingegen ist spröder und hält derartigen Belastungen nicht gleichermaßen stand, was zum Bruch der Keramik führen kann. Zudem fordern Keramikrestorationen mehr Platz in der Präparation und führen somit zu einem erhöhten Verlust an Zahnhartsubstanz [49] [100].

Ausschlaggebend für die Auswahl eines dentalen Werkstoffes ist neben oben genannten Kriterien bezüglich der **Materialeigenschaften** deren **biologische Verträglichkeit**. Der Werkstoff, der dem physiologischen Milieu der Mundhöhle ausgesetzt ist, muss unter anderem die Forderung nach geringer Löslichkeit ohne Freisetzung toxischer Legierungselemente erfüllen. Durch den auf der Zahn- oder Zahnersatzoberfläche entstehenden Biofilm und dessen Stoffwechsel sinkt der pH-Wert dort auf Werte von bis zu 4,0. Durch diesen niedrigen pH-Wert wird die Metallionen- und Elektronenbildung (Biokorrosion) gefördert [63][117]. Derartige Legierungselemente können unterschiedliche Wirkmechanismen entfalten: Zum einen kann sich eine **lokal toxische** Wirkung ergeben, zum anderen kann es zu **systemischen** Einflüssen im Sinne einer Sensibilisierung (Allergisierung) führen.

Aufgrund zahlreicher Studien zu den verschiedenen metallischen Werkstoffen, lassen sich In-, Cu- und Ga- freie hochgoldhaltige Legierungen, CoCrMo- Legierungen und Titan als biologisch unbedenklich einstufen und werden für die klinische Anwendung empfohlen [60][125][127].

2.2.2.1 Chemische Eigenschaften von Titan

Man findet Titan in der Natur als Bestandteil verschiedener Mineralien (Rutil TiO_2 , Ilmenit- Fe TiO_3 , Anatas TiO_2 und Sphen- CaTiSiO_5). TiO_6 -Oktaeder bilden dabei die Grundbausteine des Metallgitters [31]. Aus seiner ursprünglichen

Form muss über mehrere Verarbeitungsschritte Titan zu technischer Reinheit reduziert werden, um in dieser Form in der Industrie oder der dentalen Verarbeitung genutzt werden zu können. Dabei unterscheidet man nach DIN vier Grade des Titans technischer Reinheit. Die prozentualen Massenanteile von Fe (0,15 - 0,3%) und Sauerstoff (0,12 - 0,35%) stellen dabei die Unterscheidungskriterien dar. Diese Massenanteile sind immer mit gleichen prozentualen Anteilen an Titan kombiniert (99%). Der Einfluss der Fremdelemente auf die werkstoffkundlichen Eigenschaften des Titans zeigt sich in einer zunehmenden Härte und Sprödigkeit bei steigendem Anteil der Fremdelemente. Eine Übersicht zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Einteilung der Titantypen nach DIN 17851 (aus [25])

Titan		Chemische Zusammensetzung (m%)					Zug- festig- keit [MPa]	Bruch- deh- nung [%]	Härte [HV 0,1]
Kurz- zei- chen, Grad	Werk- stoff- Nr.	Fe	C	N	O	H			
Ti1	3.7025	0,20	0,08	0,05	0,12	0,013	350	45	120
Ti2	3.7035	0,25	0,08	0,05	0,18	0,013	470	35	150
Ti3	3.7055	0,30	0,10	0,05	0,25	0,013	560	25	170
Ti4	3.7065	0,35	0,10	0,05	0,35	0,013	640	25	200

Für die Verarbeitung in der dentalen Technologie wird Titan des Reinheitsgrades 1 empfohlen. Dieses hat den geringsten Anteil an Fremdelementen.

Betrachtet man die Gitterstruktur des Titans näher, so lassen sich zwei Phasen unterscheiden: Bei hohen Temperaturen liegt Titan in der kubisch raumzentrierten **β -Phase** vor. Diese wandelt sich bei 882°C in die hexagonale **α -Phase** um.

Durch diese Umwandlung kommt es zu einer Volumenkontraktion sowie zu Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Materials. Die Titanlegierungen lassen sich in α -, α/β - und β - Legierungen einteilen. Die einzelnen Phasen können durch den Zusatz unterschiedlicher spezifischer Elemente stabilisiert werden, was eine Veränderung der vorherrschende Struktur sowie der mechanischen und metallurgischen Eigenschaften der Legierungen und somit die Bildung von α/β - Mischkristalllegierungen ermöglicht. So stabilisiert Aluminium die α -Phase, während Vanadium die Ausbildung der β -Phase begünstigt. Ein Beispiel für eine Mischung der beiden Phasen stellt die für künstliche Knie- und Hüftgelenke in der Orthopädie eingesetzte Legierung Ti6Al4V dar [8][60][70][88][101][111].

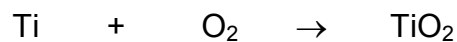
Die geringe **Dichte** des Titans von $4,5 \text{ g/cm}^3$ (Titan ist viermal leichter als Gold) bietet den Patienten insbesondere bei der Versorgung mit großvolumigen Arbeiten einen besonderen Tragekomfort. Das geringe **spezifische Gewicht** ermöglicht die Herstellung leichter Restaurationen bei gleichzeitig geringerem Materialverbrauch. Seine geringe **Wärmeleitfähigkeit** ermöglicht eine pulpaschonende Versorgung vitaler Zähne und die **Röntgentransluzenz** aufgrund der niedrigen Kernladungszahl begünstigt die Früherkennung von Sekundärkaries. Als weitere wesentliche Materialeigenschaft ist die hohe **Schmelztemperatur** (1688°C) anzuführen, die sich positiv auf den Keramikbrand auswirkt [41][47][58][63][68][88][101].

Eine Übersicht über die Materialeigenschaften stellt Tabelle 3 dar.

Tabelle 3: Die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von reinem Titan (aus [46])

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl(Übergangsmetall)	22
Atomgewicht	47,8
Dichte (g/cm ³)	4,51
Schmelzpunkt (°C)	1688
Siedepunkt (°C)	3260
Härte (n. Vickers)	80-105
Elastizitätsmodul (MPa)	100000
Zugfestigkeit (MPa) kaltverformt	450
Guss	bis 850
Bruchdehnung (%)	15-20
Wärmeausdehnungskoeffizient (1/K)	9,6*10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	21,4

Als Übergangselement steht das Element Titan in der vierten Gruppe des Periodensystems. Es weist eine sehr hohe Reaktivität insbesondere gegenüber Sauerstoff auf, was bei freiem Angebot von Sauerstoff innerhalb weniger ns zur Ausbildung einer schützenden Oxidschicht führt. Den energetisch günstigsten Zustand stellt dabei die Oxidationsstufe +IV dar, wodurch Titan an seiner Oberfläche hauptsächlich als Titandioxid vorliegt:



Die natürliche Oxidschicht ist je nach Alter und Lagerbedingungen 3-7 nm dick [58][121]. Diese Schicht ist nicht leitfähig und chemisch inert. Infolgedessen resultiert die **elektrochemische Passivität** und mit ihr die ausgesprochen gute **Bioverträglichkeit** dieses Materials. So ist die Menge an herausgelöstem Titan in einem biologischen Milieu sehr gering [67]. Der dieser Tatsache zugrunde liegende Mechanismus ist ebenso in der hohen Affinität zu Sauerstoff begrün-

det, infolge derer Titan sich nicht als Titanion im Elektrolyt bewegen kann, sondern selbst in wässriger Lösung mit Sauerstoff umgeben ist und ein stabiles Hydroxid bildet $Ti(OH)_4$. Dieses Molekül ist neutral, kann somit nicht gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden und es kann sich folglich auch nicht an Proteine anhängen. Dies wiederum hat zur Folge, dass Titan nicht im Verbund eines Makromoleküls in den Körper eindringen und somit auch keine toxischen Reaktionen hervorrufen kann. Insbesondere für Allergiepazienten stellt Titan in diesem Zusammenhang eine sehr positiv zu wertende Alternative dar und kam bei diesen daher auch erfolgreich zum Einsatz [26][27][34][40] [60][68][127].

2.2.2.2 Verarbeitung von Titan

Leider ergeben sich aus der großen Oxidationsbereitschaft auch negative Auswirkungen, wodurch besonders in der zahntechnischen Verarbeitung Probleme auftreten können. Diese liegen in der zunehmenden Reaktionsbereitschaft des Titans mit dem umgebenden Milieu bei steigender Temperatur begründet, was zu einer vermehrten Einlagerung von Sauerstoff in die obersten Schichten führen kann [47]. Zur Herstellung von Zahnersatz aus Titan stehen die **Gießtechnik** und die **Frästechnik** [96] zur Verfügung. Beide Verfahren heben ihre Vor- und Nachteile [58][88].

Beim Schmelzen und Gießen kommt es zu einer Gasaufnahme (u.a. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Halogene) aus der Restatmosphäre des Gießgerätes und zu Reaktionen mit der Einbettmasse und ggf. auch mit dem Tiegelmaterial [60][62]. Darüber hinaus kann es beim Aufbrennen einer Keramikverblendung zu einer Reaktion mit den Oxiden der keramischen Masse kommen. Während der Oberflächenbearbeitung von Restaurationen von Titan besteht die Gefahr einer Diffusion von Sauerstoff in die bearbeiteten Stellen sowie die Möglichkeit einer Reaktion mit Bestandteilen der Schleifkörper.

Ergebnis aller Reaktionsmöglichkeiten ist die so genannte „ **α -case**“, eine Reaktionsschicht, die durch Sprödigkeit, Härte, Inhomogenität, Mikrorisse und unerwünschte Verfärbungen und Lunken charakterisiert ist [2][70][88]. Für den klassischen Guss eignet sich Titan aus oben genannten Gründen nicht. Die Weiterentwicklungen in der Gusstechnologie (Vakuum - Druckgussverfahren

unter Schutzgasatmosphäre) ermöglichte es, den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Titanschmelze auszuschließen, um so die bewährten Eigenschaften des Titans zu erhalten. Zusätzlich kann durch die Verwendung von Kupfertiegeln eine Reaktion des Titans mit dem Tiegelmateriale ausgeschlossen werden. Neben diesen spezifischen Verarbeitungsschritten ermöglichen titanspezifische Einbettmassen eine Reduktion der ursprünglich 200-500 µm dicken α -case auf eine Schichtstärke von 50 µm [54][70][88]. Dennoch ist bezüglich der Oberflächenbearbeitung in der Entfernung dieser harten Schicht eine weitere Schwierigkeit zu sehen. So bleibt die Optimierung der Oberflächenbearbeitung von Titan bis heute Ziel zahlreicher Studien [26][60][97].

Das **Laserschweißen** stellt zum Einsatz mit Titan eine gute Fügetechnik dar, die neben einer guten Biokompatibilität fast keine Deformationsgefahr mit sich bringt. Darüberhinaus geht die Korrosionsresistenz des Grundwerkstoffes nicht verloren [9][65].

Die hohen ästhetischen Ansprüche der Patienten erfordern die Möglichkeit der Verblendung eines Restaurationswerkstoffes insbesondere im sichtbaren Bereich. Dabei ergeben sich für die **Keramikverblendung** der Titangerüste - wie oben kurz angeführt - durch spezielle Faktoren einige Besonderheiten. Grund dafür ist zum einen die bereits erwähnte α -case. Des Weiteren ist die beschriebene Phasenumwandlung bei $T_c = 882^\circ\text{C}$ zu berücksichtigen. Diese kann bei Brenntemperaturen über T_c während der Abkühlung zu einer Umordnung der Metalloberfläche führen, was Spannungen an der Grenzfläche Metall-Keramik hervorrufen und somit die Haftfestigkeit der Verblendung vermindern kann. Um unterhalb des kritischen Temperaturbereichs für Titan zu bleiben, war für das Aufbrennen der Keramik auf Titan die Entwicklung von spezifischen Keramikmassen erforderlich [28][55][56][68]. Durch diese Massen und die Anwendung von Bondern kann heute trotz der starken Bildung von Oxidschichten ein sicherer Titan/Keramik-Verbund erzielt werden. Dies bietet die Möglichkeit dem Anspruch höchster Ästhetik auch bei der Verwendung von Titan gerecht zu werden.

Für die **Kunststoffverblendung** der Titangerüste kommen unterschiedliche Oberflächenkonditionierungsverfahren zum Einsatz, denen als Resultat eine

Silikatisierung der Oberfläche gemeinsam ist. Die Silikatschicht kann durch Flammenpyrolyse (Silicoater®-Verfahren), durch Einbrennen (Silicoater-MD®-Verfahren) oder durch eine tribochemische Beschichtung mittels Abstrahlen mit SiO₂-maskierten Teilchen (Rocatec®-Verfahren) auf die Titanoberfläche aufgebracht und diese wiederum durch ein Adhäsiv mit dem Kunststoff verklebt werden. Des werden sogenannte Metal Primer eingesetzt. Alle Verfahren ergeben eine ausreichende Verbundfestigkeit der Materialien [28][47][68][80][118].

2.2.2.3 Der Stellenwert von Titan

Hohe Festigkeit, geringes Gewicht und hohe Korrosionsfestigkeit machen Titan zu einem idealen Werkstoff, nicht nur in der Technik, auch in der Medizin. So profitiert insbesondere die Medizin von der exzellenten Biokompatibilität und den multiindikativen Möglichkeiten dieses Werkstoffes. Darauf basieren die Bestrebungen, diesen Werkstoff auch für individuell gefertigte prothetische Restaurationen in der Zahnmedizin einzusetzen.

Als Bestandteil der Festigkeitsklasse 4 nach der standardisierten Klassifikation von Dentalmaterialien für festsitzende Restaurationen eignet sich Titan für die Anwendung in all den Bereichen, die sehr hohen Belastungen ausgesetzt sind. Dazu zählen verblendete **Einzelkronen** und weitspannige **Brücken** ebenso wie Brücken mit geringen Querschnitten, **Stege**, **Attachments**, **implantatgetragene** Suprakonstruktionen, **Klammern** und **Modellgussgerüste**. Damit wird Titan dem gesamten Indikationsbereich des festsitzenden, herausnehmbaren und kombinierten Zahnersatzes gerecht [19][40][41][57][65][66][124]. Auch in der **Adhäsiv-Prothetik** hat es seinen Platz gefunden, wenngleich in diesem Bereich noch Probleme bezüglich eines dauerhaften Verbundes zwischen Titan und dem Befestigungsmaterial gelöst werden müssen [95]. Auch für **Stifte** und **Schrauben** eignet sich Titan und gilt als führendes Material in der **Implantologie**. Insbesondere im Zusammenhang mit der Implantatprothetik bietet Titan die Möglichkeit der Umsetzung des **Ein-Legierungs-Konzeptes**, mit dem Ziel, nur ein Metall bzw. eine Legierung in der Mundhöhle einzusetzen. Somit werden durch die Anwendung von Titan für die Suprastrukturen in der Implantologie

Gefahren bezüglich kontaktkorrosionsbedingter Unverträglichkeiten vermieden [26][27][47][119]. Bei der Verwendung anderer Metalle als Suprakonstruktion konnten deutlich Korrosionsvorgänge gemessen werden [79][114]. Tabelle 4 stellt eine Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten von Titan im Vergleich mit anderen Legierungen dar.

Tabelle 4: Indikation und Eignungsbewertung von Prothetikwerkstoffen nach Lenz [61]

Indikation	Titan	Co-Basis	Au-Basis
Füllungen, Teilkronen	+	-	++
Vollkronen	++	+	++
Verblendkronen	++	++	++
Brücken	++	++	++
Adhäsiv-Brücken	+	++	-
Gussprothesen mit Klammern	++	++	-
Geschiebe-, Steg-Prothesen	++	++	+
Teleskop-Prothesen	++	++	+
Implantat-Suprakonstruktionen	++	+	+
Endodontische Stifte	++	+	++

Aufgrund des zuvor gesagten empfiehlt die DGZMK (Deutsche Gesellschaft für Zahn- Mund- und Kieferheilkunde) Titan als Reinform in ihrer Patienteninformation zum Thema Legierungsauswahl [73].

2.3 Ziel der Studie

Das Ziel dieser Studie ist es, anhand eines Ausstoß - Prüfverfahrens die Bruchfestigkeit ausgewählter Befestigungszemente für die Anwendung mit Titan zu vergleichen.

Die Auswahl fiel auf drei Zemente unterschiedlicher Stoffgruppen, die einen repräsentativen Überblick über die derzeit auf dem Markt befindlichen und in der Praxis verwendeten Materialien geben.

Hierzu wurden ein Zinkoxid-Phosphat-Zement (Harvard Zement®) [33], ein Kompomer Meron Plus® [72] und ein selbst konditionierender, dualhärtender Kunststoffzement (Rely X Unicem®) [91] gegenüber gestellt.

Zum Vergleich der Haftverbundwerte werden ein statisches Prüfverfahren und ein dynamische Stufenlastverfahren eingesetzt. Grundlage beider Untersuchungsmethoden ist ein von Lange et. al entwickeltes Ausstoß - Prüfverfahren, das eine praxisnahe und standardisierte Durchführung ermöglicht [59].

Dabei wurde folgenden Fragen nachgegangen:

1. Kann durch das kochen von Titankörpern in einer Lösung aus NH_4OH (25%): H_2O_2 (30%): H_2O (1:1:5 v/v) eine hydrophile Oberfläche erzeugt werden?
2. Kann durch die Hydrophilierung der Titanoberfläche der Haftverbund der ausgewählten Zemente signifikant gesteigert werden?
3. Beeinflusst die Hydrophilierung der Titanoberfläche den Bruchmodus der einzelnen Zemente?
4. Unterscheidet sich der Einfluss der Oberflächenhydrophilie bei unterschiedlichen Zementen?
5. Hat das Prüfverfahren (statisch/ dynamisch) einen Einfluss auf die Haftverbundwerte der Zemente?
6. Entsteht bei den jeweiligen Zementen unter Anwendung des statischen Prüfverfahrens ein anderer Bruchmodus als bei dem Stufenlastverfahren?
7. Werden die verschiedenen Zemente durch das jeweilige Prüfverfahren auf unterschiedliche Weise beeinflusst?

3 Material und Methode

Dieser Abschnitt wird in Vor- und Hauptversuche unterteilt. Die Vorversuche dienen der Überprüfung des Konditionierungsverfahrens.

3.1 Vorversuche

Im Rahmen der Vorversuche wurde das Verfahren einer Studie von **Eriksson et al.** überprüft, dessen Anwendung die Erzeugung sowohl einer hydrophilen als auch einer hydrophoben Titanoberfläche ermöglichen sollte [20].

Die Vorversuche durchliefen folgenden Prozess:

Die **Vorbereitung der Proben** beinhaltet das Schleifen der Oberfläche, deren Reinigung sowie die Kennzeichnung der einzelnen Proben. Die **Datenerhebung** umfasst die Konditionierung der Proben, die Lagerung und die Bestimmung der Kontaktwinkel. Die **Datensicherung** stellt den letzten Schritt des Prozesses dar.

Zunächst wurden alle Proben konditioniert, um anschließend den Kontaktwinkel zwischen einem Wassertropfen und der konditionierten Titanoberfläche zu bestimmen.

Als Proben dienten Titanplättchen, die ca. 8×8mm mit einer Höhe von 2mm maßen. Die Proben wurden **vorbereitet**, indem die Oberfläche dieser Plättchen zunächst auf einem Nassschleifgerät [METASERV; Bühler Wirz, Düsseldorf] geschliffen wurden. Auf die Scheibe wurden die verwendeten Schleifpapiere (Silicon Carbide Grinding 600 und 1200) aufgeklebt. Der Schleifvorgang dauerte für jedes Papier 5 min pro Probe, wobei mit dem gröberen Papier (600) begonnen wurde und das feine Papier (1200) als zweites eingesetzt wurde. Dadurch ergab sich ein gleichmäßiges Oberflächenprofil.

Darauf folgte die **Reinigung** der Proben in 99,9% Ethanol (Merck KGaA; Charge/Lot K36880583 701) in einem Ultraschallbad für 5 min.

Um eine Verwechslung der Proben zu vermeiden, wurden sie in Kästchen aus

Kunststoff gelagert, die sechs Kammern hatten, von denen jede **beschriftet** wurde. In diese Kammern wurden zurechtgeschnittene Papierservietten gelegt, auf welchen wiederum die Proben bis zur Messung/ Konditionierung gelagert wurden.

3.1.1 Kennzeichnung der Proben Vorversuche

Die Proben wurden mit einem Code gekennzeichnet. Die erste Position gab das Material Titan an (Ti), darauf folgte die Ziffer für die Art der Konditionierung (Hydrophob = WM, Hydrophil = WL).

Wurden die Proben zusätzlich sandgestrahlt, so erhielten sie die Ziffer Sg.

Des Weiteren wurden die Proben durchnummeriert (P1- Px).

Die darauf folgende Position ergab sich aus der Lagerung in 70% Ethanol und deren Dauer.

So ergab sich für eine Probe, die zunächst hydrophiliert und dann für 2 Tage in 70% Ethanol gelagert wurde folgender Code: Ti WL P4-1-2dEth

3.1.2 Oberflächenkonditionierung Vorversuche

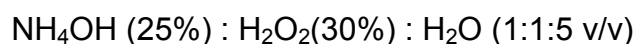
Alle Proben wurden zunächst sandgestrahlt. Das Sandstrahlen der Oberfläche erfolgte mit Al_2O_3 (50 μm) und einem Druck von 2,8 bar aus einer Entfernung von ca. 1cm. Alle Bereiche der Oberfläche wurden für ca. 2 sec. abgestrahlt.

3.1.2.1 Hydrophobe Oberfläche

Für die Herstellung einer *hydrophoben* Titanoberfläche wurden die Titanplättchen in einer Lösung, bestehend aus 9 Teilen 1-Butanol und 1 Teil H_2O , für 30 min. in ein Ultraschallbad gelegt. Im Anschluss daran folgte eine Behandlung für 3 *10 min. im Ultraschallbad in 99,9% Ethanol. Die Lösung wurde nach jeweils 10 min. erneuert.

3.1.2.2 Hydrophile Oberfläche

Die Proben wurden *hydrophiliert*, indem sie in einer Lösung aus



für 5 min gekocht und darauf folgend 10 sec. mit destilliertem Wasser abge-

spült wurden.

3.1.3 Lagerung

Die Proben wurden für 1-11 Tage in 70% Ethanol gelagert. Die Dauer der Lagerung wurde unterschiedlich gewählt um die Lagerstabilität zu beobachten.

Unmittelbar vor der Messung erfolgte die Trocknung der Proben mit N₂.

3.1.4 Messung

Die Bestimmung des Kontaktwinkels wurde mit einer PC-gesteuerten Vorrichtung [DROP SHAPE ANALYSIS SYSTEM DAS 10 Mk2, Firma Krüss Hamburg] vorgenommen.

Das Tropfenvolumen betrug 2µl. Der Tropfen wurde mit einer Geschwindigkeit von 49,79µl/min aus der Nadel gepresst. Der sich auf diese Weise bildende Tropfen wurde dann PC-gesteuert auf der Probe abgesetzt.

Datensicherung

Alle Kontaktwinkel wurden in das Tabellenkalkulationsprogramm **Windows® Excel 2007** von Microsoft Corporation eingegeben und in Gruppen zu übersichtlichen Tabellen zusammengefasst.

3.2 Hauptversuche

Das Ausstoß - Prüfverfahren setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen: Die **Aufteilung der Prüfkörper**, die die Bereitstellung der Prüfkörper-Einzelteile und deren Kennzeichnung beinhaltet. Die **Datenvorbereitung** umfasst die Oberflächen-Konditionierung, die Zementierung der Prüfkörper-Einzelteile zu einem Prüfkörper, die 24h-Lagerung aller Prüfkörper, deren Thermozyklierung sowie die Kausimulation der Versuchsgruppe. Im Anschluss erfolgt die **Datensicherung** mit der Erhebung und Sicherung der Messwerte, der Makroskopische Dokumentation und der Rasterelektronische Dokumentation. Die **Datenverarbeitung** setzt sich dann aus der Statistische Aufbereitung Interpretation und Berichterstattung zusammen.

3.2.1 Prüfkörperaufteilung

3.2.1.1 Bereitstellung der Prüfkörpereinzelteile

Zur Versuchsdurchführung wurden mit Hilfe eines Y-TZP verarbeitenden CAD/CAM-Systems 105 Prüfkörper durch den Dentalproduzent Degu Dent GmbH Dental (Hanau-Wolfgang, Deutschland) hergestellt. Aufgrund der CAD/CAM-Fertigung war die Abmessung aller Prüfkörper identisch. Der Hersteller informierte jedoch über Schwierigkeiten während der Anfertigung, die zu einem geringen Höhenunterschied der Prüfkörper führten, auf den in der Beschreibung der Prüfkörpereinzelteile näher eingegangen wird.

Die Abbildung 4 zeigt schematisch die Aufteilung der Prüfkörper in die Versuchs- und Zementgruppen:

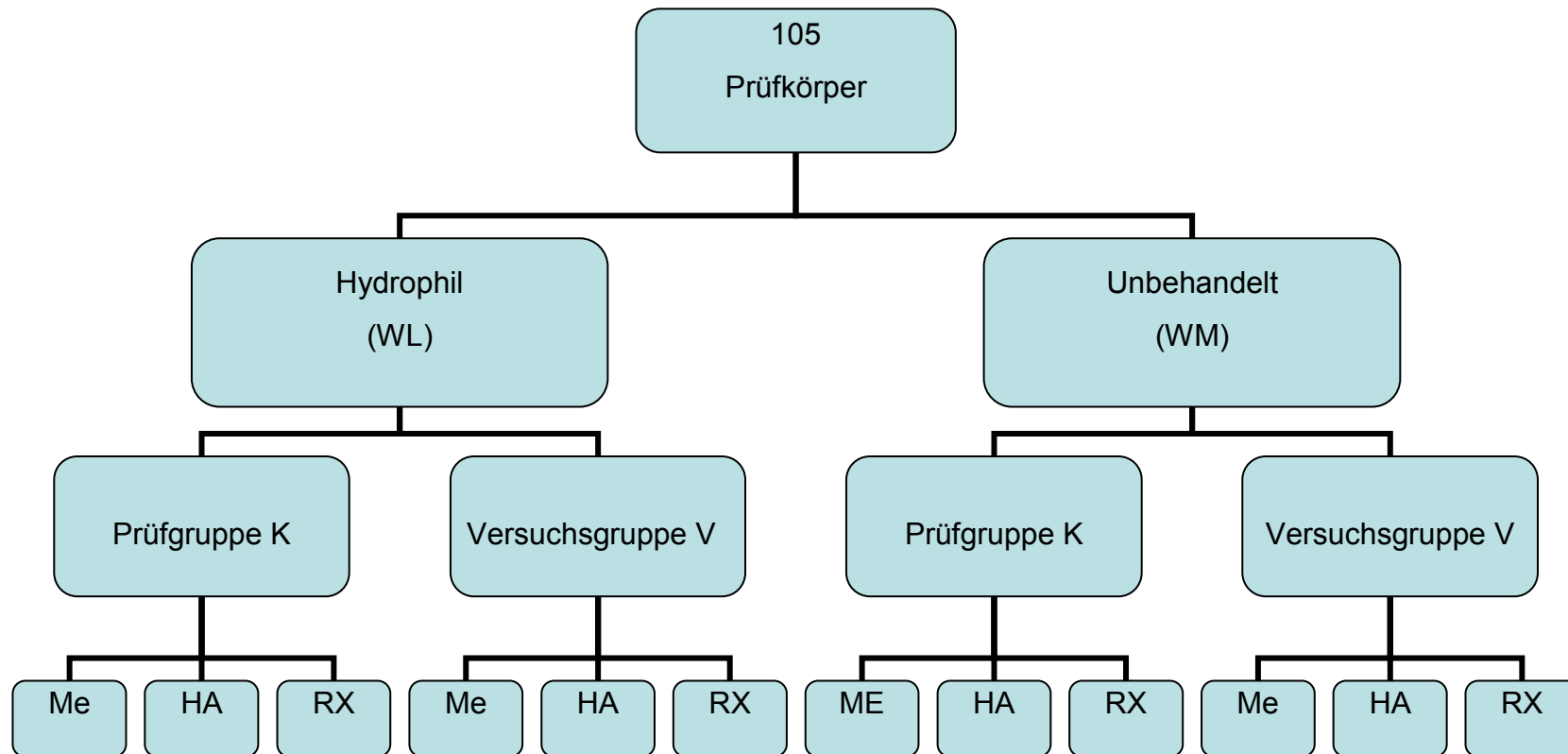


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Aufteilung der Prüfkörper. Prüfgruppe K= statisches Ausstoß - Prüfverfahren, Versuchsgruppe V = Stufenlastverfahren; Me = Meron Plus®; HA = Harvard Zement®; RX = RelyX Unicem®

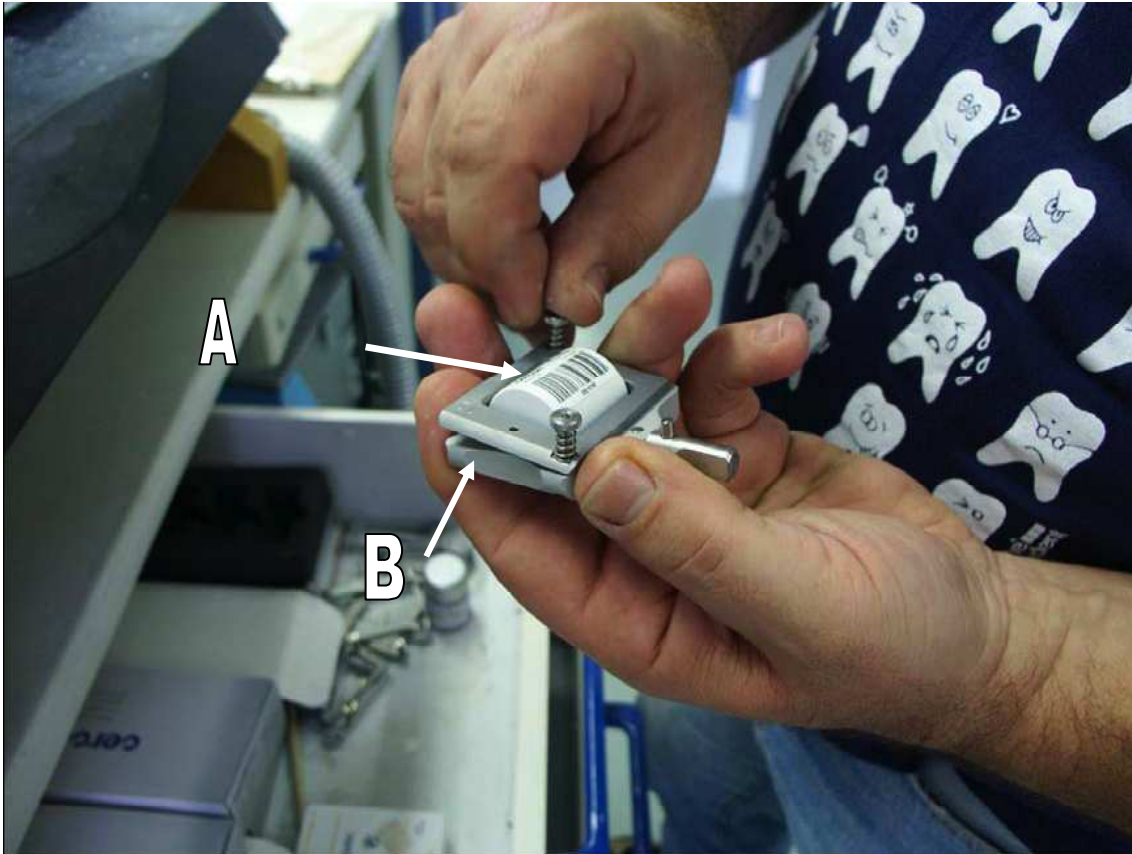


Abbildung 5: Die Abbildung 5 zeigt das Einspannen des **cercon®base-3cm-**Rohlings (**A**) (hier exemplarisch an einem Rohling aus Zirkoniumdioxid dargestellt) in den vom Hersteller systemisch vorgesehenen Rahmen (**B**). Der **Strich-Code** auf dem Rohling verschlüsselt alle fertigungsrelevanten Daten der Rohlings-Charge, darunter auch den chargenspezifischen WAK (= **Wärmeausdehnungskoeffizient**) [130].

Der Rohling wurde mitsamt dem Rahmen in die dafür vorgesehene Haltevorrichtung der Scan- und Fräseinheit **cercon®brain** eingesetzt. Die Prüfkörper-Einzelteile wurden entlang eines für alle Prüfkörper gleichen Prototyps ausgefräst, so dass alle produzierten Teile identische Abmessungen aufwiesen.

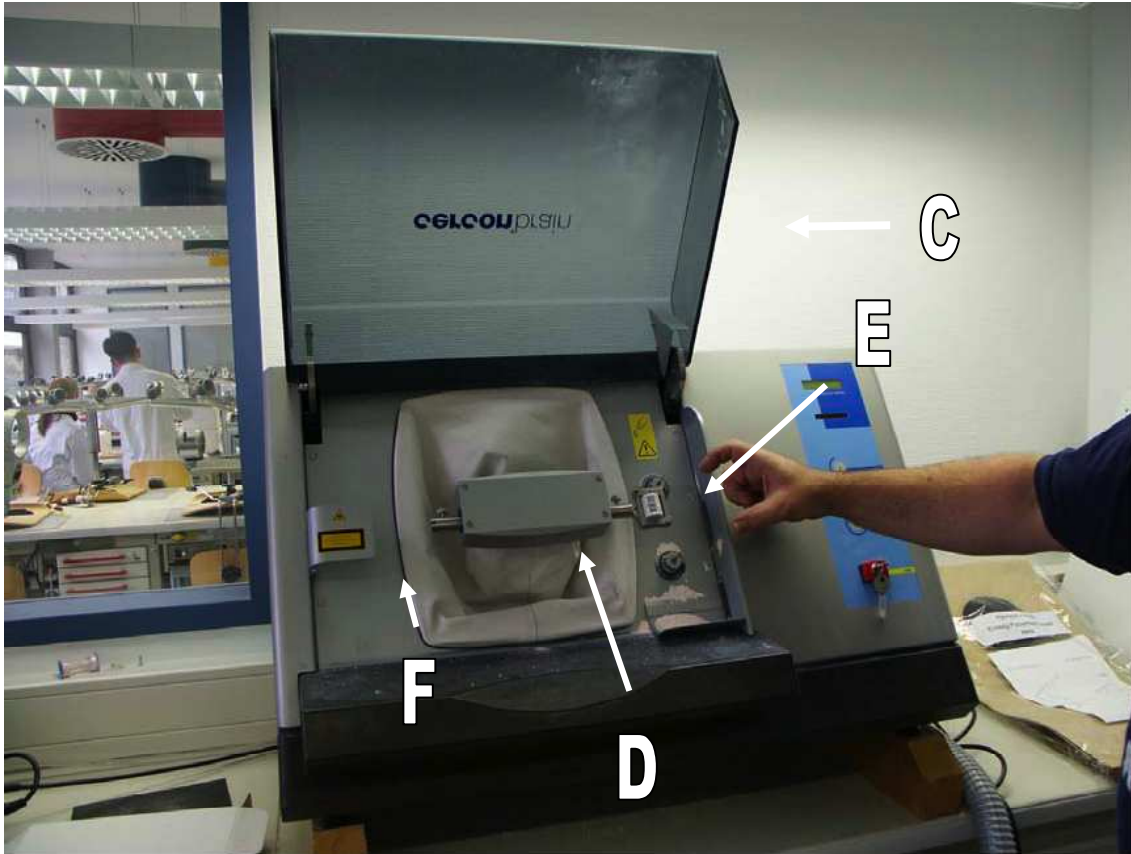


Abbildung 6: Darstellung der Scan- und Fräseinheit **cercon@brain** des Systems cercon@smart ceramics. Man erkennt das hochgeklappte **Schuttdach (C)** mit der Aufschrift „cerconbrain“, darunter einen horizontal ausgerichteten, grauen **Quader (D)** mit dem eingesetzten **Rohling (E)** und der **Scan-Vorrichtung (F)**. Die vorgehaltene Hand verdeutlicht die Abmessungen des Gerätes[130].

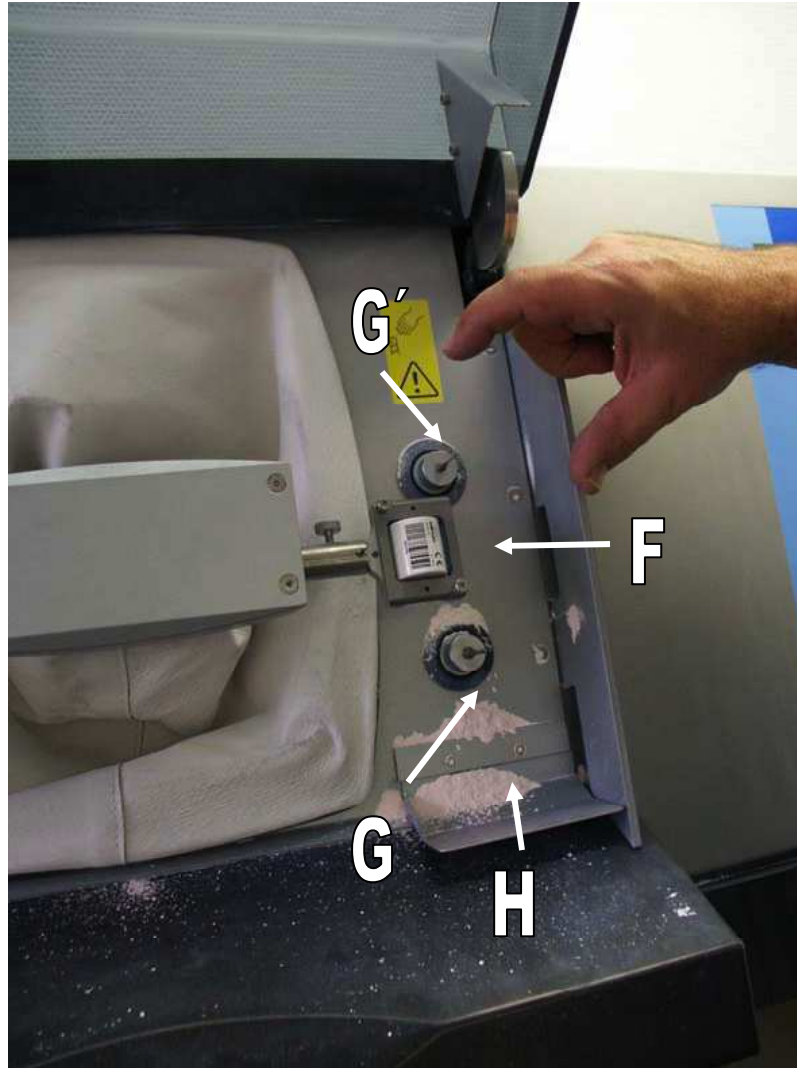


Abbildung 7: Detailaufnahme des mit einem Rohling beschickten **Rahmens (F)** in der Fräs-Haltevorrichtung der Scan- und Fräseinheit cercon®brain. Über und unter dem Rohling erkennt man die Zylinder mit eingespannten, diamantierten **Fräsen (G, G')** sowie **Rest-Stäube (H)** aus vorhergegangenen Fertigungsgängen [130].

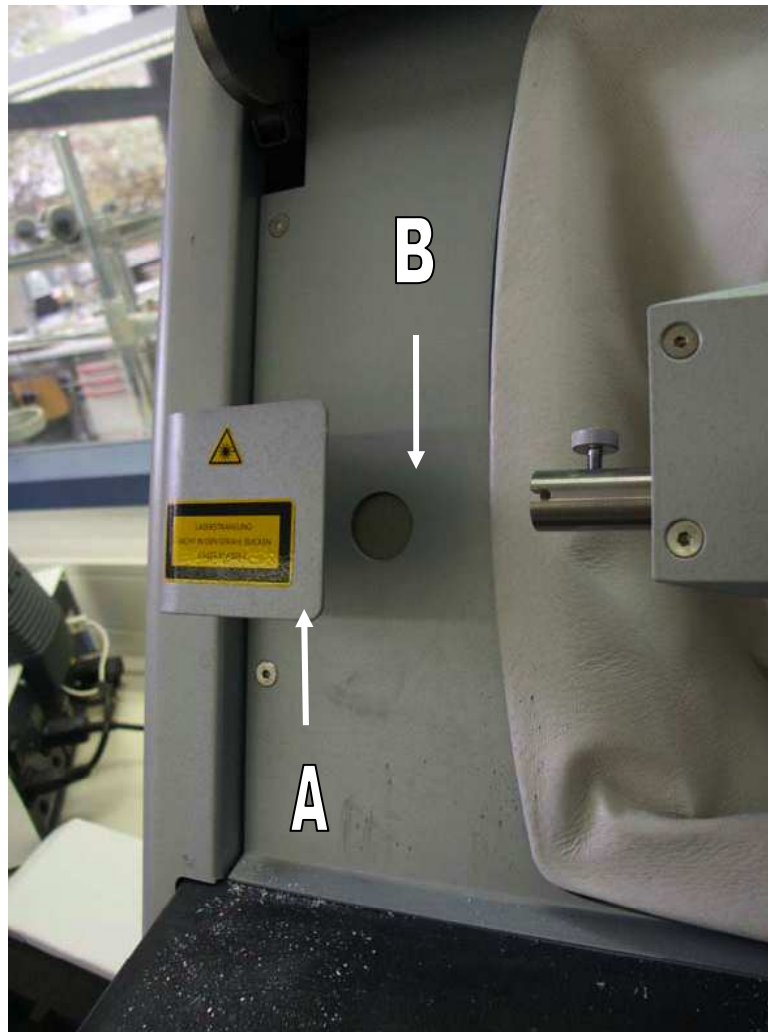


Abbildung 8: **Scan-Bereich** der Scan- und Fräseinheit cercon®brain. Der Fertigungsroboter brachte den zu reproduzierenden Prototyp in den Bereich zwischen **Schutzschild (A)** und **Laseraustrittsfenster (B)** und tastete ihn mit einem **Laserstrahl** ab. Auf der gegenüberliegenden Seite (s. Abb. 6 und 7) wurde der Prüfkörper dann entlang der Scan-Daten in vergleichsweise kurzer Zeit (rund 15 min) gefräst [130].

Aus Titan Typ II wurden zylindrische Scheiben gefräst die alle einen identischen Durchmesser aufwiesen. Die Höhe der Scheiben konnte aufgrund von Schwierigkeiten während des Herstellungsverfahrens nicht identisch gefertigt werden sodass 45 Scheiben 2,8 mm und 60 Scheiben 3,0 mm hoch waren. In die Mitte der Scheiben wurde eine Konus mit einen Winkel von 3° ein gefräst. Zusätzlich wurden 105 weitere Koni aus einem Titanstab gefräst, deren Winkel und Durchmesser auf die in die Scheiben gefrästen Koni abgestimmt war.

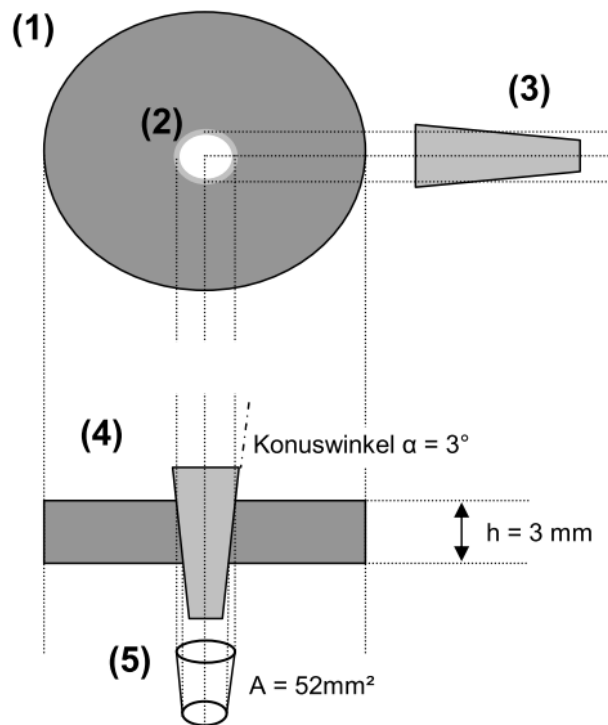


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Prüfkörpers bestehend aus der **Scheibe** (1), der „in die Scheibe eingefrästen **Profilbohrung** (2) und dem **Konus** (3). Wurden Scheibe und Konus durch Zement miteinander verbunden, so entstand ein **Prüfkörper** (4). (5) kennzeichnet die **Kontaktfläche A** zwischen der Fläche der Profilbohrung und dem mittleren Drittel des Konus [130].

Die Abbildung 9 stellt den schematischen Aufbau eines Prüfkörpers dar. Ein Prüfkörper besteht aus der **Scheibe** (1) mit einer Höhe von 3,0 mm bzw. 2,8 mm, einem Außendurchmesser von 30 mm und der in die Scheibe eingefrästen **Profilbohrung** (2), die als sich verjüngender Kanal mit einer Konizität von 6° im Zentrum der Scheibe verlief. Der Durchmesser des Kanaleinganges betrug 3,0 mm, der des Kanalausganges 2,4 mm. Die 105 **Koni** (3) hatten allesamt einen Konvergenzwinkel von 3°, wodurch sich eine Konizität von 6° ergab. Wurden Scheibe und Konus durch Zement miteinander verbunden, so entstand ein **Prüfkörper** (4). Die **Kontaktfläche A** (5) zwischen der Fläche der Profilbohrung und dem mittleren Drittel des Konus betrug aufgrund der Prüfkörpergeometrie 52 mm² für die Scheiben mit einer Höhe von 3,0 mm und 49 mm² für die

2,8 mm hohen Scheiben. Diese Fläche entsprach der Kontaktfläche zwischen Befestigungszement und Prüfkörper (Übernommen aus[130]).

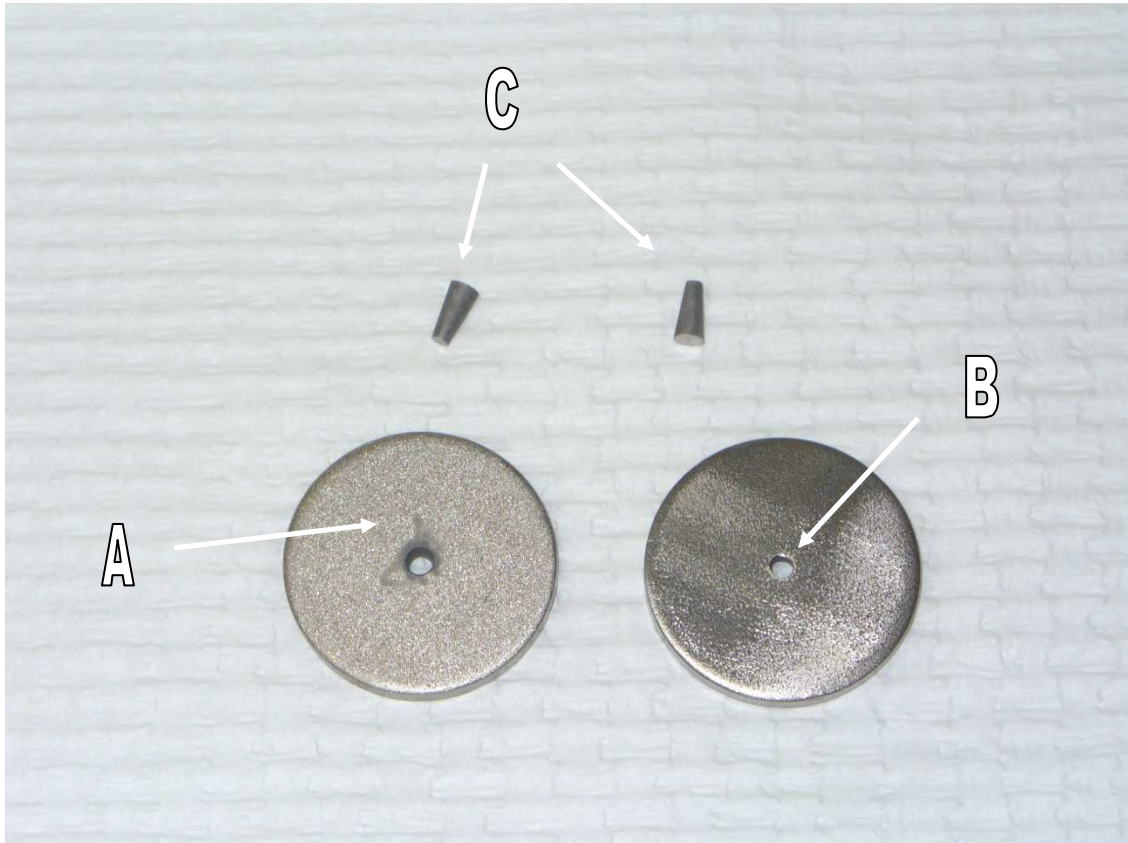


Abbildung 10: Die Prüfkörper-Einzelteile. An der linken Scheibe ist die größere Öffnung zu erkennen sowie Spuren der Oberflächenkonditionierung im Sinne des Sandstrahlens (A). Der rechte Prüfkörper ist mit der kleineren Öffnung nach oben dargestellt (B). Im Oberen Drittel der Abbildung sind die dazugehörigen Koni zu sehen (C).

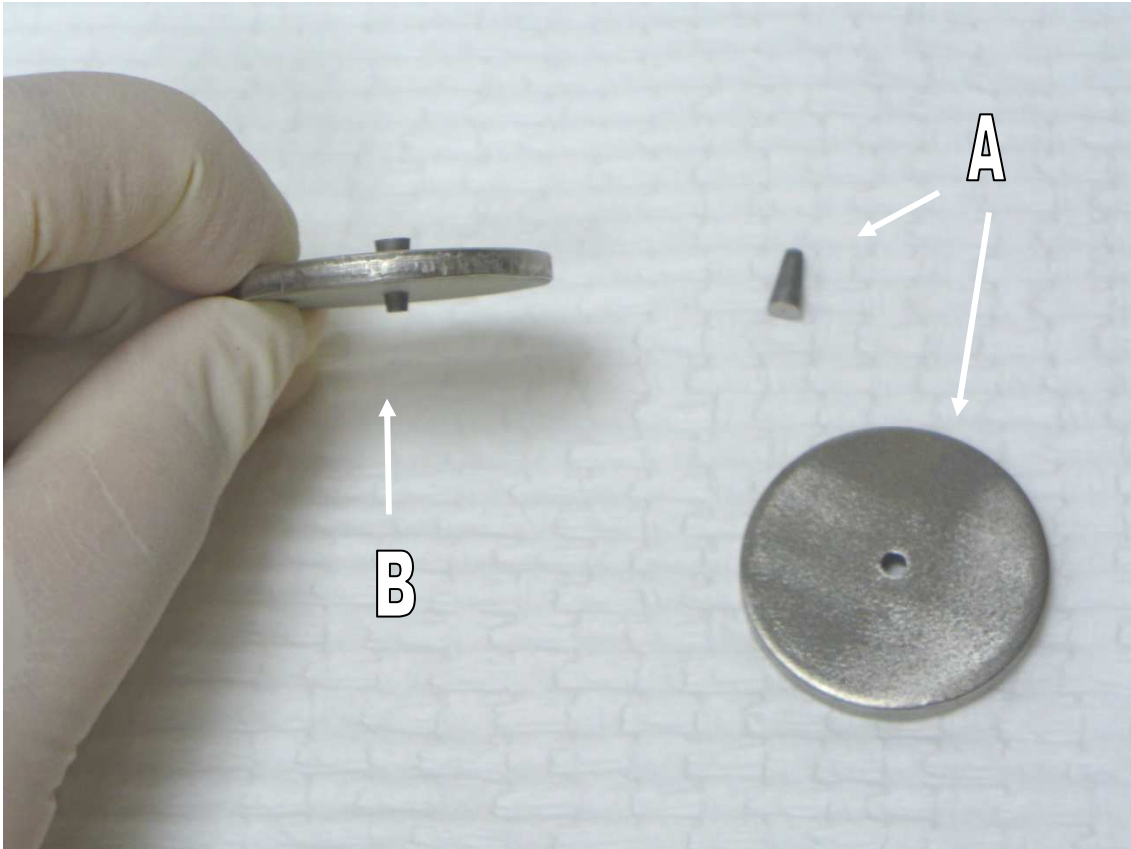


Abbildung 11: Prinzip des Zusammenfügens der Prüfkörpereinzerteile (A) zu einem Prüfkörper (B), der im linken Anteil der Abbildung dargestellt ist.

3.2.1.2 Oberflächenkonditionierung Hauptversuche

Alle Scheiben und Koni wurden zunächst mit Al_2O_3 [Firma Harnisch und Rieth; 46397 Spezial-Edelkorund Klasse 30B/50 μm ; Set Nr. 354693] mit einem Druck von 2,8 bar aus einer Entfernung von ca. 1cm sandgestrahlt. Alle Bereiche der Oberfläche wurden für ca. 2 sec. abgestrahlt. Die Korngröße betrug 50 μm .

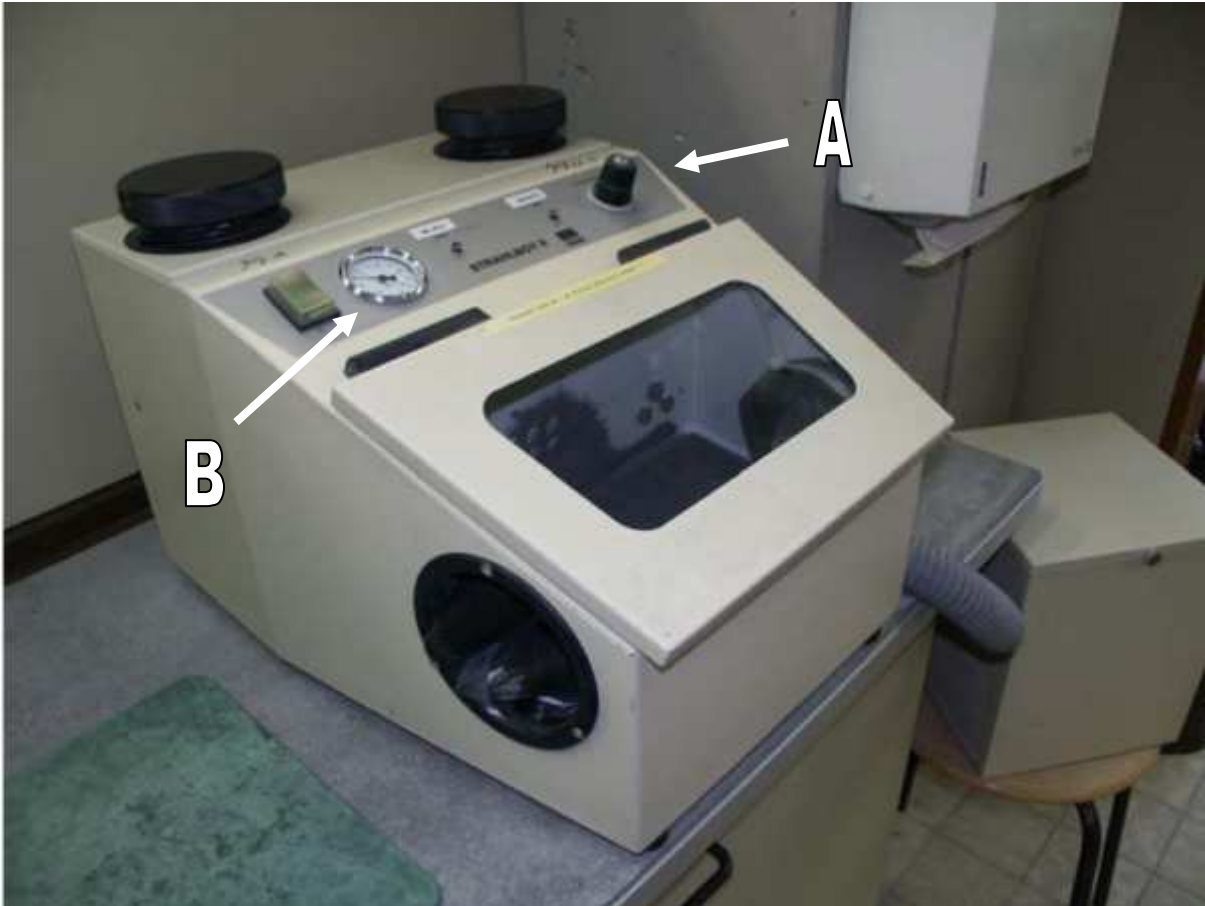


Abbildung 12: Strahlboy II® (Leleux Dental, Mülheim an der Ruhr, Deutschland). Mit ihm wurde die Oberfläche der Prüfkörper sandgestrahlt. Der Druck wurde am dafür vorgesehenen **Regler** (A) eingestellt und während der Anwendung an der **Anzeige** (B) kontrolliert.

Anschließend erfolgte eine Reinigung der Prüfkörper in 99,5% Ethanol für 5 min in einem Ultraschallbad [SONOREX RK 52 H; Firma Badelin]. Alle Prüfkörper wurden dann mit N_2 bei 2,5 bar getrocknet und bis zur Weiterverarbeitung an Luft gelagert.

In Abhängigkeit der gewünschten Oberflächen-Hydrophilie, durchliefen die Proben dann unterschiedliche Konditionierungsprozesse.

Unbehandelte Oberfläche

Die Prüfkörper dieser Gruppe wurden sofort nach der Reinigung in 99,5% Ethanol (wie auf der vorherigen Seite beschrieben) zementiert.

Hydrophile Oberfläche

Eine Lösung aus 1 Teil NH_4OH 25% [FLUKA, LOT: 50550 1], 1 Teil H_2O_2 (30%) [FLUKA, LOT/ Filing code:128445 34305039] und 5 Teilen destillierten Wassers wurde hergestellt. Die Abmessung der Flüssigkeit erfolgte mit zwei Messzylindern, die 100 ml und 25 ml Volumen fassten. Die auf diese Weise abgemessenen Volumina wurden in einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 600 ml vermischt. Die so entstandene Lösung wurde dann auf einer Heizplatte [Firma Heidolph; Type Nr. 82] zum Kochen gebracht. Sobald die Lösung kochte, kamen die Prüfkörpereinzerteile in die Lösung und wurden für 5 min darin gekocht. Dabei wurde darauf geachtet, dass alle Prüfkörpereinzerteile großzügig von der Lösung bedeckt waren. Anschließend wurden die Prüfkörpereinzerteile mit einer Kunststoffpinzette aus der Lösung entnommen und für ca. 10 sec gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und danach mit N_2 mit 2,5 bar getrocknet. Die Konditionierung erfolgte immer an 5 Scheiben und 5 Koni gleichzeitig. Die so konditionierten Prüfkörper wurden anschließend nach einer Kennzeichnung sofort zementiert.



Abbildung 13: Darstellung des verwendeten Ultraschallgerätes, in dem sich das mit Ethanol gefüllte Becherglas mit den Prüfkörpereinzerteilen befindet. A = Temperaturregler; B = Zeiteinstellung (5min.)

Die Reinigung der Prüfkörpereinzerteile erfolgte in dem in Abbildung 13 dargestellten Ultraschallgerät.

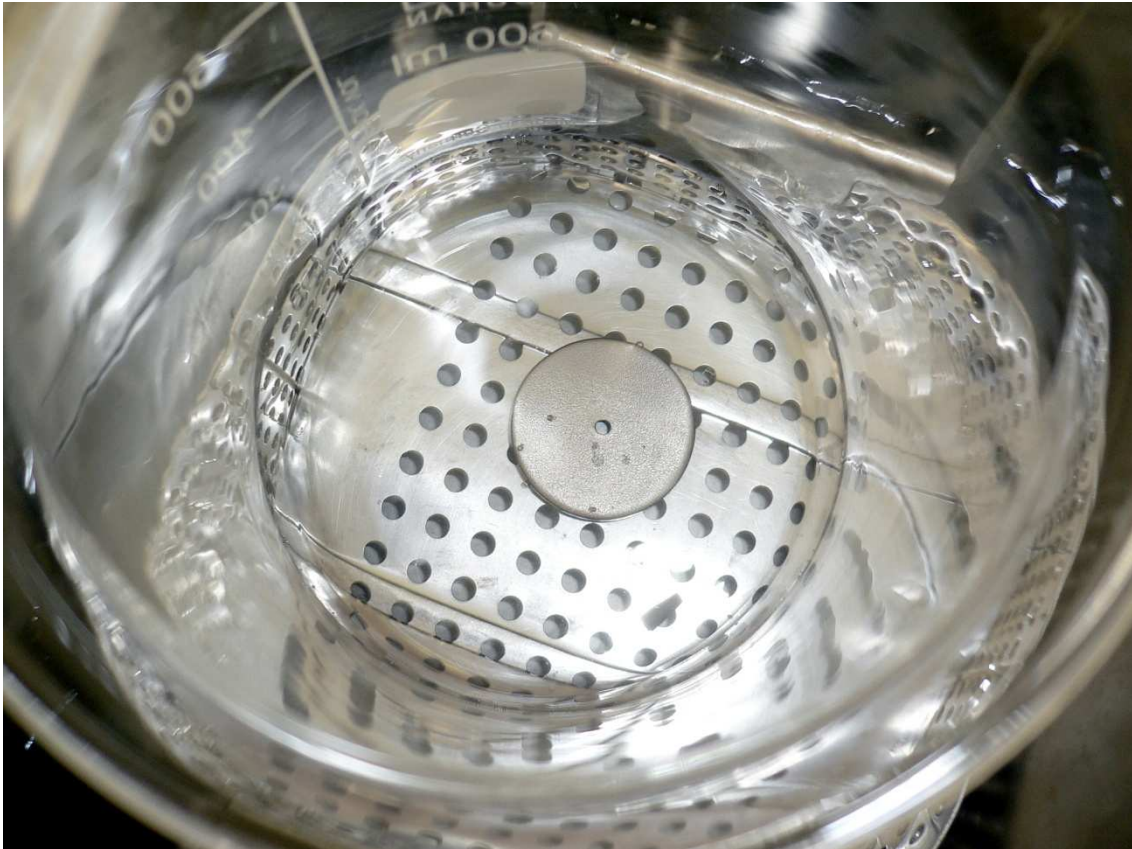


Abbildung 14: Dargestellt ist die Aufsicht auf die Reinigungslösung und die darin befindlichen Prüfkörpereinzerteile während der Ultraschallbehandlung.



Abbildung 15: Die zur Konditionierung der Prüfkörpereinzerteile verwendeten Flüssigkeiten.



Abbildung 16: Der zur Abmessung der Flüssigkeiten verwendeten Messzylinder sowie das Becherglas mit der Flüssigkeitsmischung.

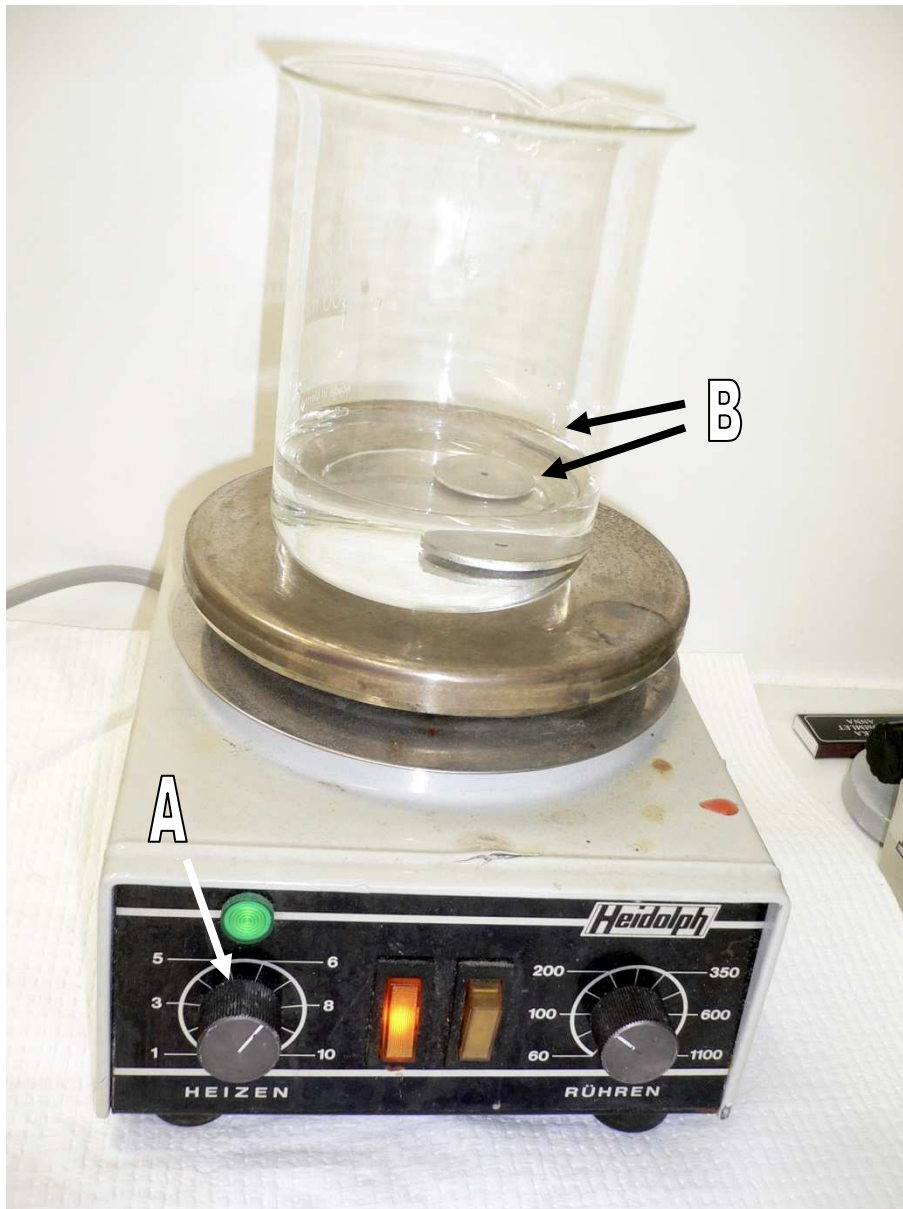


Abbildung 17: Prüfkörperkonditionierung; Hier ist die Heizplatte abgebildet, auf der das Becherglas mit einer Scheibe und einem Konus in der verwendeten Flüssigkeit zu sehen ist. A = Temperaturregler, B = Prüfkörpereinzelteile.

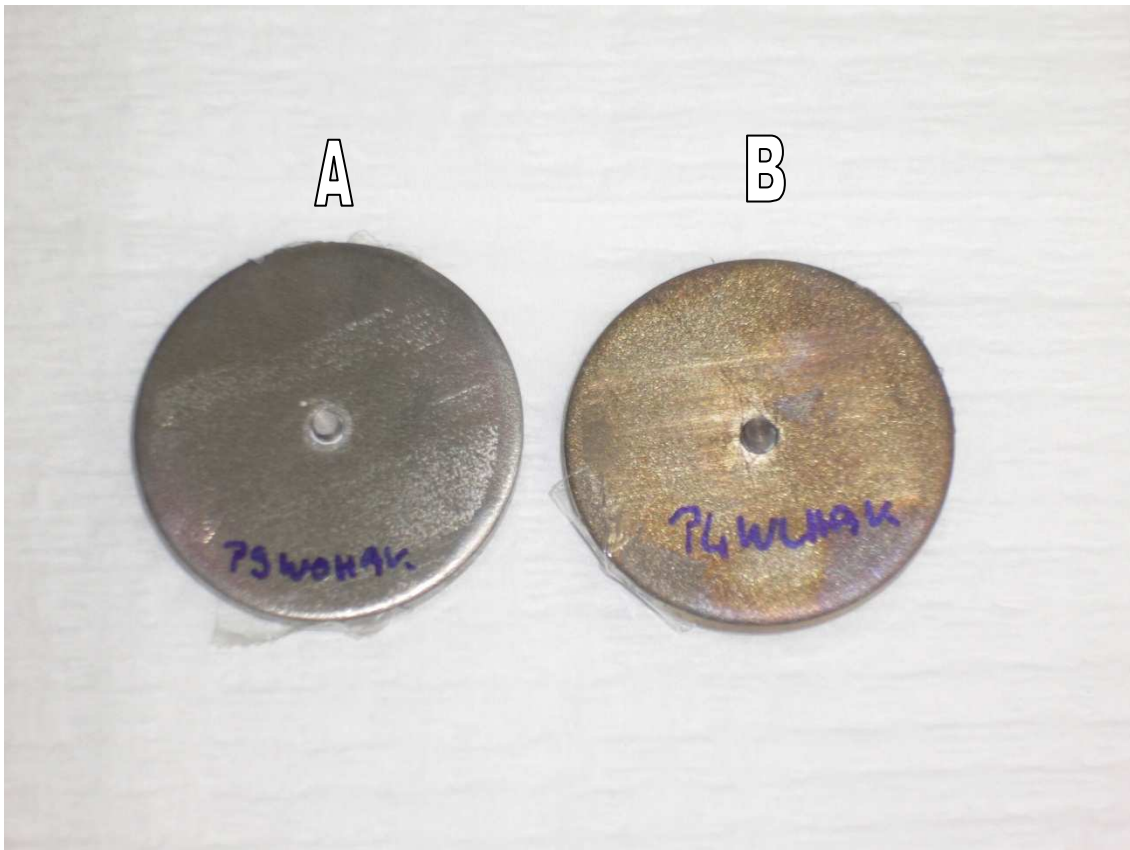


Abbildung 18: Darstellung der Farbveränderung durch die Oberflächenkonditionierung. A = nicht konditionierter Prüfkörper; B = konditionierter Prüfkörper

Die restlichen Prüfkörper behielten die sandgestrahlte und gereinigte Oberfläche bei und wurden ebenfalls direkt nach der Reinigung gekennzeichnet und anschließend zementiert.

3.2.1.3 Kennzeichnung Hauptversuche

Um eine Verwechslung der Proben auszuschließen wurden alle Prüfkörper nach ihrer Konditionierung mit einem Wasserfesten Stift [STADLER permanent Lumcolor, made in Germany, Art. Nr. 318-3, EAN 40 07817 30 4556] beschriftet. Die Kennzeichnung wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

Die Prüfkörper wurden von 00 bis 65 durchnummeriert:

Prüfkörper 1 = **01**

Prüfkörper 25 = **25**

Je nach Art der Konditionierung erhielten die Prüfkörper zusätzlich einen Code:

Hydrophil = **WL**

Unbehandelt = **WM**

Ein weiteres Kürzel wurde für den gewählten Befestigungszement angefügt:

HA = Harvard Zement® (Harvard Universal-Phosphat-Zement®)

Me = Meron Plus®

RX = RelyX Unicem®

Die Prüfkörper mit der Höhe 3,0mm wurden zusätzlich mit „*“ gekennzeichnet.

Kontroll- und Versuchsgruppe wurden ebenfalls unterschieden:

K = Kontrollgruppe/ Prüfgruppe K (Statisch)

V = Versuchsgruppe (Dynamisch, Dyna-Mess / Stufenlastverfahren)

Beispiel:

Der Prüfkörper Nr. 48 (Höhe 3,0mm) wurde zunächst hydrophiliert und anschließend mit Meron Plus® zementiert. Der Haftverbund wurde anschließend im Stufenlastverfahren ermittelt. Der entsprechende Code lautete demnach **P48WLMev***.

Die Beschriftung erfolgte auf der Seite der Scheibe mit der kleineren Kanalöffnung.



Abbildung 19: Fertig zementierter und beschrifteter Prüfkörper. Man erkennt die marmorierte, durch die Oberflächenkonditionierung der hydrophilen Prüfkörper hervorgerufene Oberfläche.

3.2.1.4 Zementieren

Der Zementierungsvorgang wurde in drei einzelne Abschnitte gegliedert

1. Das Anmischen der Zemente exakt nach Herstellerangaben
2. Die initiale Zementierung und Versäuberung der Prüfkörper
3. Das definitive Zementieren mittels eines vortemperierten Edelstahlzylinders und einer definierten Zementierlast

Im Rahmen der Studie wurden drei definitive Befestigungszemente verwendet. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle 5: Zementprodukte im Rahmen der Studie

Harvard Universal Phosphat-Zement®	Harvard Dental International GmbH (Dahlwitz-Hoppegarten, Deutschland) Richter & Hoffmann Harvard Dental GmbH (Berlin, Deutschland)
Meron Plus®	Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland)
RelyX Unicem® Aplicap	3M ESPE AG (Seefeld in Oberbayern, Deutschland)

Die Folgende Tabelle stellt eine Zuordnung der verwendeten Befestigungszemente zu deren Materialklassen dar. Zudem enthält sie wichtige Bestandteile sowie Angaben über die Produktnamen:

Tabelle 6: Zuordnung der Verwendeten Befestigungszemente zu deren Materialklassen.

Zement	Wichtige Bestandteile	Produkt
Zinkoxid-phosphat Zement	Phosphorsäure in Wasser, Zinkoxid, Magnesiumoxid	Harvard universal Phosphat-Zement®
Kunststoffverstärkter Glas-Ionomer-Zement	Fluoro-Si-Glas Polyacrylsäure in Wasser BisGMA, UDMA, HEMA Chemoinitiatoren	Meron Plus®
Komposit-Ionomer-Hybridzement (= Kompomer)	Basischer Füller Silanisierte basische Füller Di-Methacrylat Methacrylierter Phosphorsäureester Photo-/ Chemoinitiatoren	RelyX Unicem®

Dosieren der Komponenten und Anmischen der Befestigungszemente

Da Titan ein sehr reaktives Material ist, musste die Zementierung unmittelbar nach der Konditionierung der Oberfläche erfolgen, um eine erneute Verunreinigung der Titanoberfläche auszuschließen. Die Verarbeitung der Befestigungszemente erfolgte dabei exakt nach Angaben des Herstellers.

Meron Plus® Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland)

Meron Plus® ist ein kunststoffverstärkter, chemisch härtender **Hybrid-Ionomer-Zement** (Glaspolyalkenoatzement), der zur permanenten Befestigung von Zahnersatz eingesetzt werden kann. Das **Meron Plus® Pulver** VOCO Art.

Nr. 01731 (15 g) und die **Meron Plus® Flüssigkeit** VOCO Art. Nr. 01732 E1 (10 ml) wurden getrennt voneinander geliefert. Mit dem Pulver wurde ein Messlöffel geliefert, der zur genauen Portionierung des Pulvers dienen soll. 1 Tropfen der Flüssigkeit wog $\pm 0,03$ g.

Der Hersteller empfahl eine Verarbeitungstemperatur von 15°C - 23°C. Das Mischungsverhältnis wurde mit einem Messlöffel Pulver zu zwei Tropfen Flüssigkeit angegeben und auch so übernommen, um eine möglichst praxisnahe Handhabung anzuwenden. Pulver und Flüssigkeit wurden mit einem Metallspatel auf einer Glasplatte bei Zimmertemperatur angemischt. Nach einer Anmischzeit von 30 sec. entstand eine gelblich-weiß, milchig, cremige Paste, die innerhalb von 2-4 min verarbeitet werden sollte und bei Mundtemperatur (37°C) in einem Zeitraum von 3-5 min abbindet. Nach Herstellerangaben entwickelt das Material nach ca. 4min eine gelartige Konsistenz, so dass Überschüsse leicht entfernt werden könnten. Der chemisch härtenden Klebstoff auf kunststoff-verstärkter Glas-Ionomer-Zement-Basis enthielt eine Kombination verschiedener Monomere: **Bis-GMA** (= Bisphenol-A-Diglycidyl-Methakrylat), **UDMA** (= Di-Urethan-Di-Methakrylat), **HEMA** (= Hydroxy-Ethyl-Methakrylat) sowie **Peroxid** und **Amine**. **Fluoro-Silikate** und **Polyakrylsäure** kamen über den Glas-Ionomer-Zement-Anteil hinzu [72]. Es stand eine Schachtel der Charge Ch. B. 550698 zur Verfügung.



Abbildung 20: Der Befestigungszement **Meron Plus®**. Abgebildet sind die Behälter von Pulver und Flüssigkeit sowie der mitgelieferte Messlöffel [130].

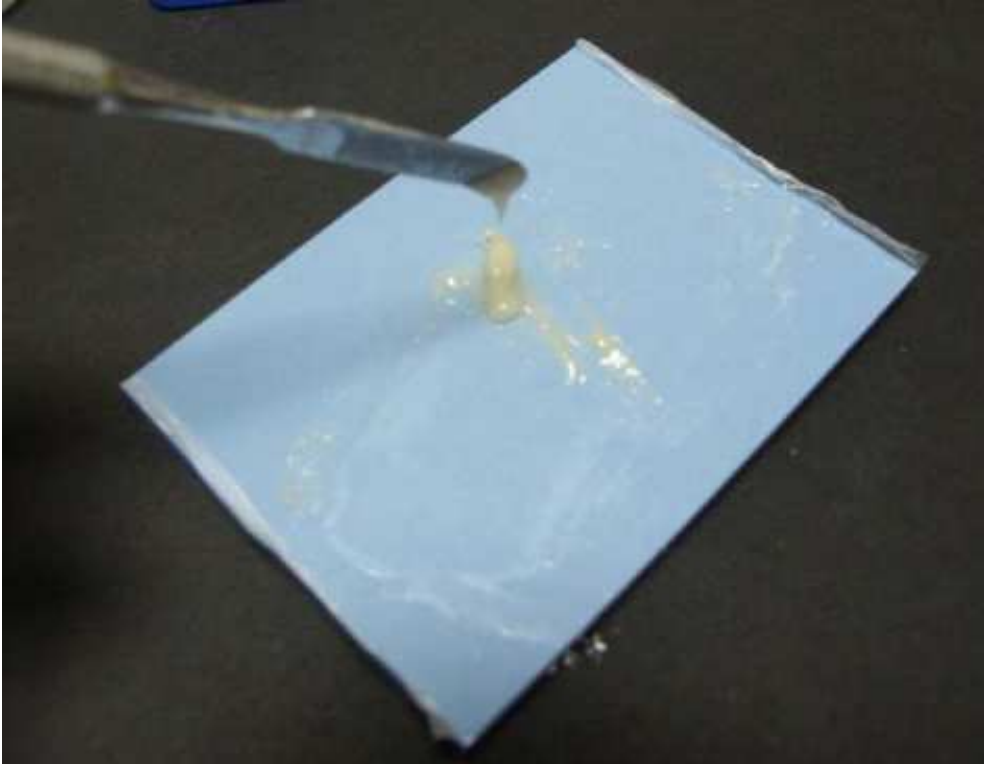


Abbildung 21: Die Abbildung zeigt den angemischten Befestigungszement und demonstriert dessen cremige Konsistenz (aus [130]).

Harvard Universal Phosphat-Zement® Richter & Hoffman Harvard Dental GmbH (Berlin, Deutschland)



Abbildung 22: Harvard Universal Phosphat-Zement®

Harvard Universal- Phosphat-Zement® ist ein **Zinkoxid-Phosphatzement**, der zur definitiven Befestigung zahnärztlicher Restaurationen eingesetzt wird. Das System besteht aus einem **Pulver** (100g) (LOT 2112397021) und der dazu gehörige **Flüssigkeit** (40g), die getrennt dazu geliefert wurde (LOT2111097009). Das Harvard-Zement-Pulver normalhärtend hatte eine naturweiße Farbe mit einer Zusammensetzung aus 84-86 m% Zinkoxid, 8-8,6 m% Magnesiumoxid, 4 m% Feldspat, 2 m% Fluss Spat, 10 m% Zink und 2 m% Aluminium [Bundeszahnärztekammer 1 und 2]. Die Harvard-Zement-Flüssigkeit normalhärtend war

durchsichtig, hochviskös und bestand zu 56-58% aus Ortho-Phosphorsäure. Ein Tropfen der Flüssigkeit wog $\pm 0,08\text{g}$.

Nach Herstellerangaben wurde ein P:L Verhältnis von 1,5:1 gefordert. Es entstand ein cremig weißer Befestigungszement, der sich zu einem stehenden Zipfel aufziehen lies. Das Abmessen von Pulver und Flüssigkeit erfolgte auf einer Präzisionswaage. Dabei befanden sich die Zementanteile auf einer im Kühlschrank gekühlten Glasplatte, die gereinigt und getrocknet war. Auf dieser wurden die beiden Komponenten anschließend mit einem sauberen Anmischspatel aus Metall vermengt. Die Verarbeitungszeit wurde mit 3 min angegeben und nicht überschritten.

Die anschließende **Aushärtephase von 5 min (4-7 min) bei 37°C** sollte ohne Flüssigkeitszutritt erfolgen und konnte aufgrund der Zementiervorrichtung auch gewährleistet werden.

RelyX Unicem® 3M ESPE AG (Seefeld in Oberbayern, Deutschland)



Abbildung 23: RelyX Unicem® Aplicap

RelyX Unicem® Aplicap^{MT}, hergestellt von 3M ESPE, ist ein dualhärtender, selbstadhäsiver **Komposite-Befestigungszement** in einer Kapsel. Er wird zur definitiven Befestigung von festsitzendem Zahnersatz aus Keramik, Komposite oder Metall empfohlen. Die Flüssigkeit und das Pulver wurden in mehreren vorportionierten Kapseln geliefert, die einzeln in einer silbrigen Folie luftdicht verpackt waren. In den Kapseln befanden sich beide Komponenten in zwei, durch eine Membran getrennten Kammern, die durch manuelle Aktivierung miteinander in Kontakt gebracht wurden. Dazu stand ein separater **Kapsel-Aktivierungs-Stempel** zur Verfügung. Zusätzlich wurde eine **Applikationspistole** geliefert, mit deren Hilfe der angerüttelte Zement durch den an der Kapsel

befindlichen, heraus klappbaren Rüssel appliziert werden konnte. Um die beiden Komponenten nach der Aktivierung der Kapsel zu vermischen, wurde ein Hochfrequenz-Mischgerät **silamat®** (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) verwendet.

In einer Kapsel waren bifunktionelle (Meth-)Acrylate mit einem Anteil anorganischer Füllkörper von ca. 72 Gew.% und einer Korngröße (D90%) von 9,5µm enthalten, woraus **0,1 ml** des cremigen Befestigungszementes gewonnen werden konnte.

Die **Aktivierung** der Kapsel erfolgte durch den oben beschriebenen Stempel, welcher für **2-4 Sekunden** herunter gedrückt wurde. Dadurch wurden die beiden Kammern im Inneren der Kapsel miteinander verbunden und die darin enthaltenen Zementbestandteile konnten dann miteinander vermischt werden. Der Mischvorgang innerhalb der Kapsel dauerte **15 Sekunden**. Anschließend wurde der Zement mit Hilfe der Applikationspistole appliziert. Die Verarbeitungszeit vom Beginn des Mischens an wurde mit **2 Minuten** angegeben, nach denen die Polymerisation begann, die nach **5 Minuten** abgeschlossen war.

Auf die initiale Lichthärtung für eine leichtere Entfernung des Überschusses wurde im Rahmen dieser Studie zur Gewährleistung der Datensicherheit verzichtet.



Abbildung 24: Das Hochfrequenz-Mischgerät **silamat®** ; Das Drehrad (A) dient der Einstellung der Zeitschaltuhr; Die Kapsel wurde in die mit einem Pfeil markierte Vorrichtung (B) eingeklemmt (aus [130])

Die Abbildung 24 zeigt das Hochfrequenz-Mischgerät **silamat®** (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). Das Drehrad (A) dient der Einstellung der Zeitschaltuhr, die manuell erfolgte und durch das Drücken des zentral der Drehscheibe gelegenen Schalters aktiviert werden konnte. Die Kapsel wurde in die mit einem Pfeil markierte Vorrichtung (B) eingeklemmt, wobei auf einen festen Sitz der Kapsel geachtet werden musste. Anschließend erfolgte dann die

Aktivierung des Gerätes und die beiden Komponenten wurden im Innern der Aplicap®-Kapsel durch die Rüttelbewegung miteinander vermengt.

Der Zementiervorgang begann nach dem korrekten Anmischen der Befestigungszemente mit dem Aufbringen des Klebstoffes in die Profilbohrung der Scheibe mittels eines Einwegpinsels, wobei die Scheibe mit der größeren Öffnung nach oben bereitgelegt wurde. Dabei musste unbedingt auf eine vollständige Benetzung der Kontaktfläche geachtet werden. Es folgte die Benetzung der Kegeloberfläche und das Einbringen des Kegels in die dafür vorgesehene Profilbohrung mit Hilfe einer Pinzette. Das initiale Anpressen wurde mit einem Finger durchgeführt während zwei weitere Finger die Scheibe in die entgegengesetzte Richtung pressten und diese Position für ca. 5 sec gehalten wurden.

Entfernung der Zementreste

Durch das Zusammenpressen der Prüfkörpereinzerteile kam es zu einem Herausquellen der Zementüberschüsse zwischen der Scheibenoberfläche und dem Konus. Diese Überschüsse wurden zunächst mit einem Skalpell grob entfernt und anschließend mit einem in einer Pinzette gehaltenen Wattepellet durch eine Wischbewegung vollständig entfernt.

Aushärtephase

Anschließend wurde der Prüfkörper in eine eigens dafür angefertigte Temperiervorrichtung eingebracht, welches eine konstante Temperatur von 37°C während der Aushärtephase gewährleistete.

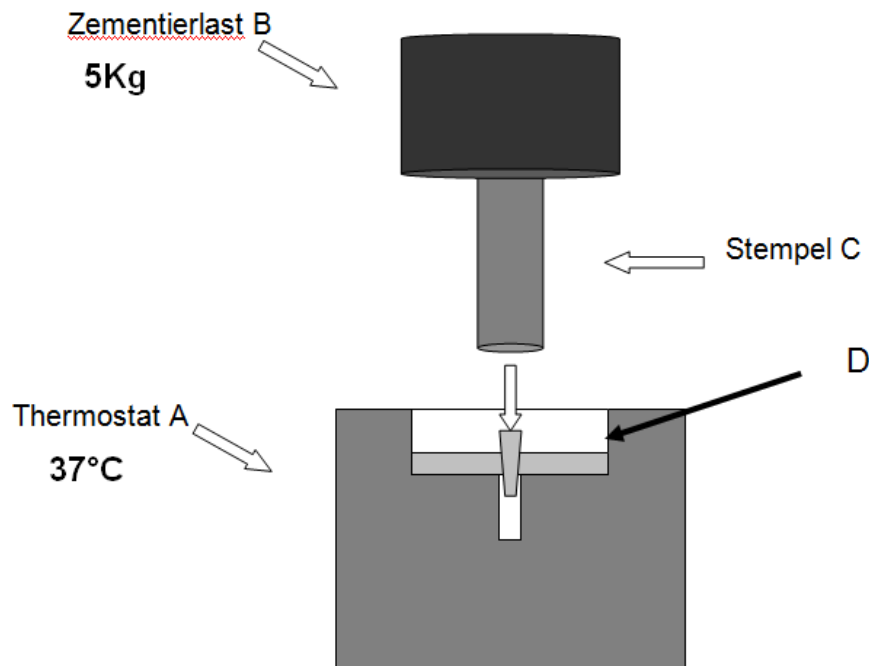


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Temperiervorrichtung mit der im Thermostat (A) eingearbeiteten Vertiefung (D) in der sich der Prüfkörper befand. Über den Stempel (C) wurde die Zementierlast (B) auf den Prüfkörper übertragen.

Die Temperiervorrichtung setzt sich aus einem **Kupferblock-Thermostat** (A) und einer in diesen eingefrästen **Vertiefung** (D) zusammen, die auf den Außendurchmesser der Scheibe abgestimmt war. Der Kupferblock erwärmte nun die mit ihm in Kontakt stehende Scheibe auf 37°C entsprechend der In-vivo-Situation im Mund des Patienten und hielt diese Temperatur konstant. Der Prüfkörper wurde mit der Kegelspitze nach unten in das eingefräste Lager hinein gesetzt und mit einem **Stempel** (C) senkrecht zu seiner Längsachse fixiert. Auf diesem Stempel konnte nun ein **Gewicht** (B) in Form eines Zylinders mit einer zentral gelegenen Bohrung aufgelegt werden, so dass alle Prüfkörper derselben Zementierlast ausgesetzt waren. Die Dauer der Belastung wurde für alle Prüfkörper auf 10 min festgelegt und mit einer Stoppuhr gemessen. Der Zeitpunkt, zu dem die 10 min gestartet wurden, fiel mit dem Auftreffen der Zemen-

terlast auf den Stempel und somit auf der Kegelbasis zusammen. In dieser Zeit konnte eine vollständige Aushärtung der verschiedenen Zemente erfolgen. Nach Beendigung der Aushärtephase wurden die Prüfkörper aus der Vorrichtung entnommen und wie unter 3.2.1.5 beschrieben gelagert (Abb.28).

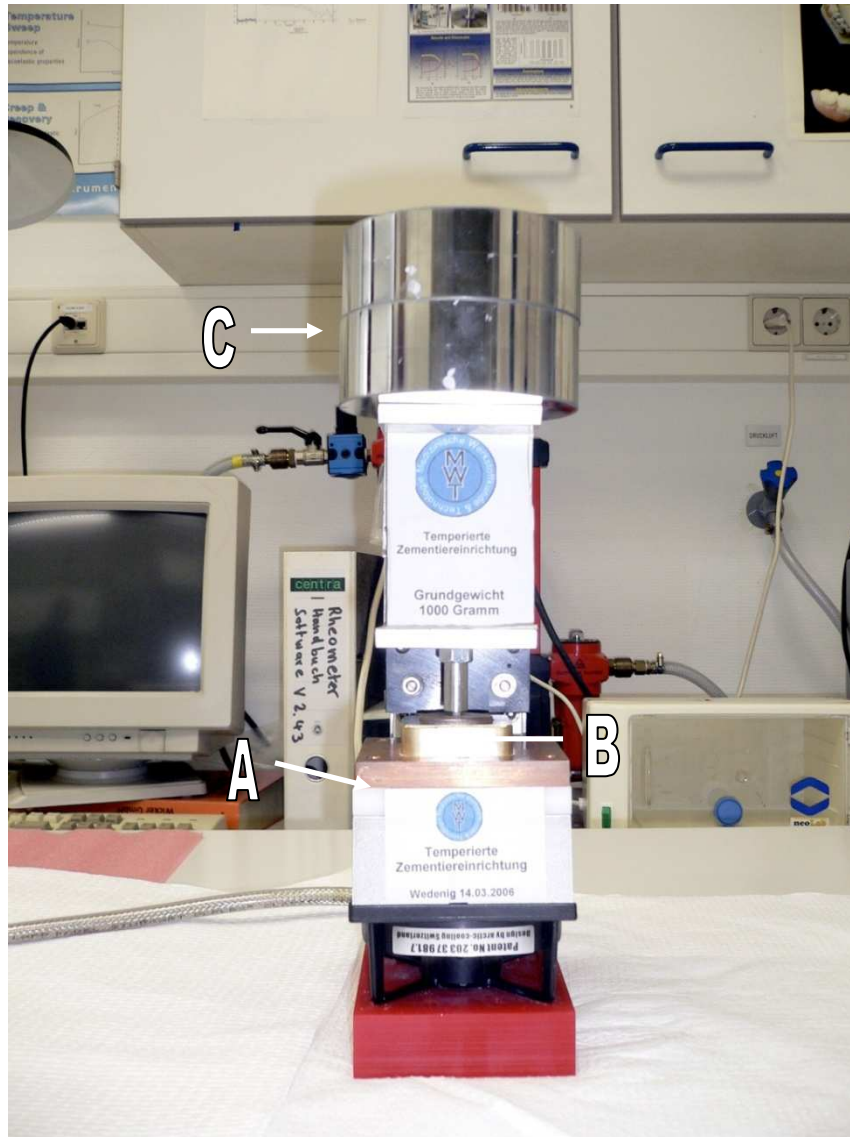


Abbildung 26: Die Zementivorrichtung mit dem Kupferblock (A) zur Temperaturregulation, dem Stempel (B), und der Zementierlast (C) (5 kg)

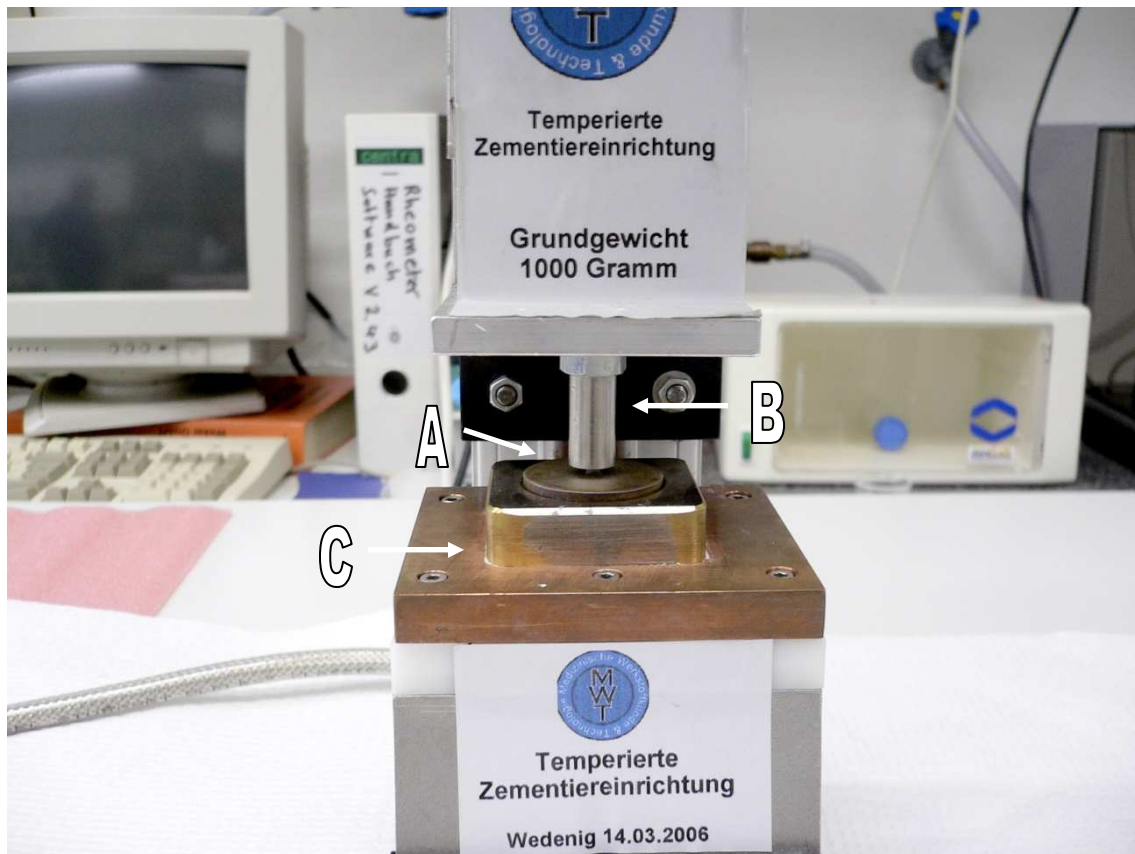


Abbildung 27: Detailaufnahme des in der Zementiereinrichtung befindlichen Prüfkörpers= A Stempel= B, Kupferblock= C

3.2.1.5 Lagerung

Die Lagerung der Prüfkörper erfolgte in Plastischälchen mit zugehörigem Deckel, wobei pro Schälchen 5 Prüfkörper zugeordnet wurden, die jeweils dieselbe Konditionierung erfahren hatten und mit identischen Zementen verarbeitet wurden. Die Plastischälchen wurden zu diesem Zwecke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend in einer Wärmekammer auf 37°C temperiert. In das vortemperierte Wasser wurden dann die zementierten Prüfkörper eingetaucht und das Kästchen mit seinem Deckel verschlossen. Nach der Beschriftung der Kästchen begann die 24h-Wasserlagerung in der Wärmekammer bei 37°C. Nach der 24-stündigen Wasserlagerung wurden alle Prüfkörper thermozykliert.



Abbildung 28: Darstellung des Plastischälchens mit beschriftetem Deckel, gefüllt mit destilliertem Wasser, in welchem 5 Prüfkörper lagern.

3.2.1.6 Thermozyklisierung

Alle Prüfkörper durchliefen nach ihrer Lagerung eine künstliche Alterung im Sinne einer Belastung durch Temperaturwechsel. Diese Stressung wurde in einem Thermozyklisierungsgerät EK20 (Willytec, München, Deutschland) durchgeführt. Das Einbringen der Prüfkörper in einen dafür vorgesehenen Tauchkorb ermöglichte die gleichzeitige Alterung mehrerer Prüfkörper. Ein Wechselbadzyklus dauerte exakt 80 sec. Im Laufe dieses Zyklus wurden die Prüfkörper zum einen in ein Kaltbad getaucht (5°C, Aqua dest.), für 30 Sekunden dort belassen und anschließend aus dem Bad hinausgehoben. Nach einer Abtropfphase von 10 Sekunden tauchte der Schwenkkorb die Prüfkörper für 30 Sekunden in ein

Warmbad (55°C, Aqua dest.). Wiederum folgte eine 10 Sekunden andauernde Abtropfphase, worauf der Zyklus von neuem begann. Der Umfang der künstlichen Alterung betrug 15.000 Zyklen und entsprach einer In-Vivo-Alterung von ungefähr 3 Jahren.

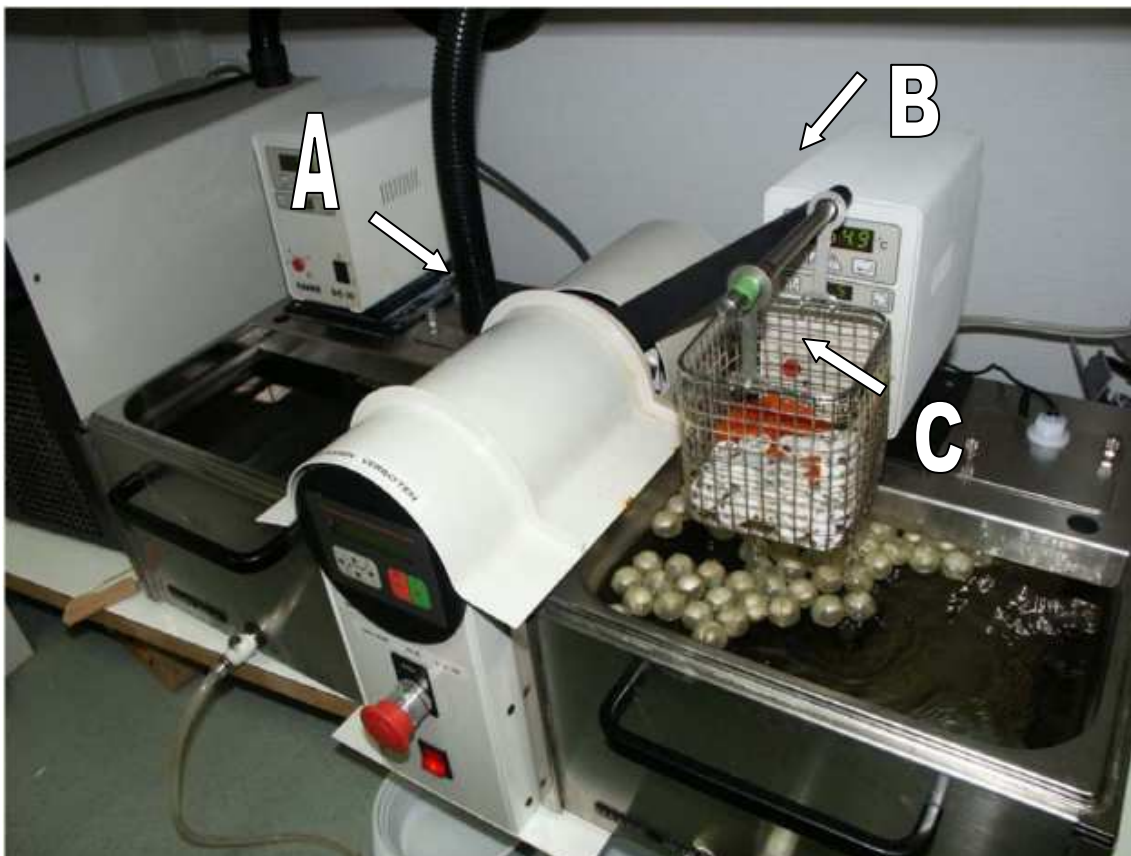


Abbildung 29: Das Thermozyklierungsgerät EK 20 (Willytec, München, Deutschland). In der Mitte befinden sich der Zähler und die **Basis** der Apparatur (A). Aus dieser ragt der **Hebelarm** (B) an dem der **Tauchkorb** (C) befestigt ist. Links und rechts der Basis sind die beiden unterschiedlich temperierten Tauchbäder sichtbar (übernommen aus[130]).

Von nun an durchliefen die beiden Versuchsgruppen unterschiedliche Prozesse. In der Prüfgruppe K erfolgte im Anschluss an die thermische Alterung die

Datenerhebung während die Versuchsgruppe V einen weiteren künstlichen Alterungsprozess durchlief.

3.2.2 Datenerhebung Versuchsgruppe V

Nach der künstlichen Alterung im Sinne des Temperaturwechselbades wurden die Prüfkörper dieser Gruppe einem dynamischen Prüfverfahren unterzogen. Dabei handelte es sich um einen Mehrstufenschwingversuch mit dem Prüfsystem DYNA-MESS, welches mit einer Kraftmessdose von 5 KN ausgestattet ist. Das Stufenlastverfahren setzte sich aus mehreren Stufen zusammen. Jede Stufe durchlief 100.000 Zyklen mit einer Frequenz von 10 Hz. Die erste Stufe startete mit einer Last von 100 N (Abb. 34). Nach 100.000 Zyklen wurde die Last um jeweils 50 N erhöht. Dieser Vorgang wiederholte sich bis es zum Versagen des Haftverbunds kam. Auch während dieses Prüfverfahrens wurde die Temperatur durch den von der Sektion MWT eigens entwickelten Temperaturregler bei 37°C konstant gehalten. Der Temperaturregler erwärmte einen Kupferblock, in den ein zylinderförmiger Schacht eingefräst war. Die Maße des Schachtes entsprachen exakt denen eines Edelstahlzylinders, der in diesen eingesetzt wurde. Am Boden dieses Edelstahlzylinders befand sich eine weitere, der Geometrie des Prüfkörpers entsprechende Ausfräsung und eine zentrale zylinderförmige Vertiefung, in die der Kegel des Prüfkörpers mit etwas Spiel hinein passte. Der Zylinder wurde zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt und dieses auf 37°C aufgeheizt. Erst dann wurde der Prüfkörper eingesetzt, wobei darauf geachtet werden musste, dass die Kegelbasis nach unten zeigte. Der Zylinder wurde daraufhin mit einem Führungsteller für den Stempel abgedeckt. Durch den Führungsteller wurde gewährleistet, dass der Stempel axial auf die Spitze des Kegels traf. Dann wurde mit der dynamischen Belastung begonnen wie oben beschrieben. Die erreichte Belastungsstufe und die erreichte Zyklenzahl in dieser Kraftstufe wurde notiert bzw. gemessen und später ausgewertet.

Nach Versagen des Haftverbundes wurden die Kegel mit der dazu gehörigen Scheibe an Luft gelagert. Dabei wurde streng darauf geachtet, dass es zu keinen Verwechslungen kam.

Elektronisch stufenweise regulierbare Last

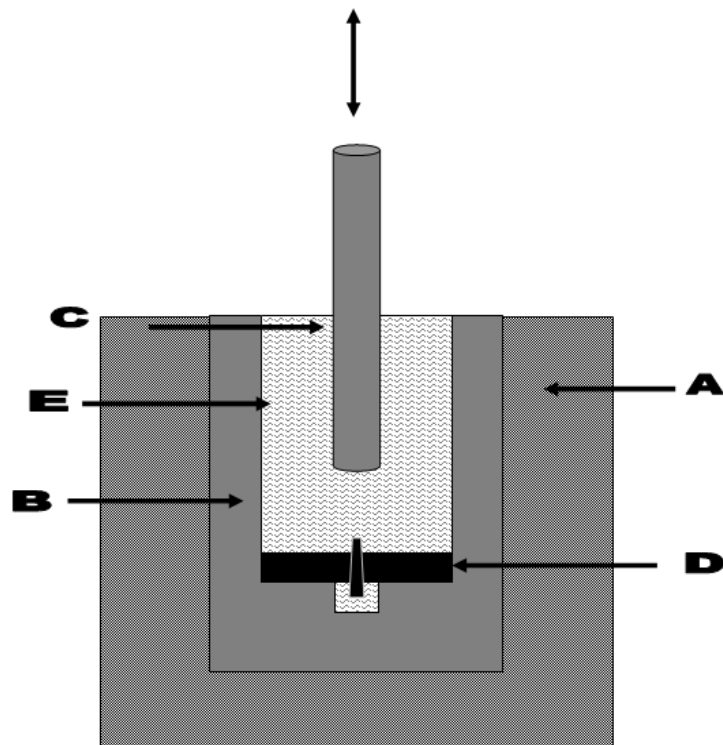


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Ausstoßversuchs. Der Kupferblock (A) überträgt die Temperatur auf den Edelstahlzylinder (B) und damit auf die in diesem befindliche Flüssigkeit (E) und den Prüfkörper (D). Der Stempel (C) trifft mit elektronisch stufenweise regulierbarer Last senkrecht auf den Kegel des Prüfkörpers und gewährleistet damit eine axiale Belastung.



Abbildung 31: Aufbau des dynamischen Prüfsystems (A). Der Temperaturregler (B) sorgte während des gesamten Versuchs für eine konstante Temperatur von 37°C, die über den Kupferblock (C) auf den Edelstahlzylinder, die darin befindliche Flüssigkeit und so auf den Prüfkörper übertragen wurde. Der Stempel (D) wurde durch den roten Führungsteller in seiner Bewegungsrichtung stabilisiert.

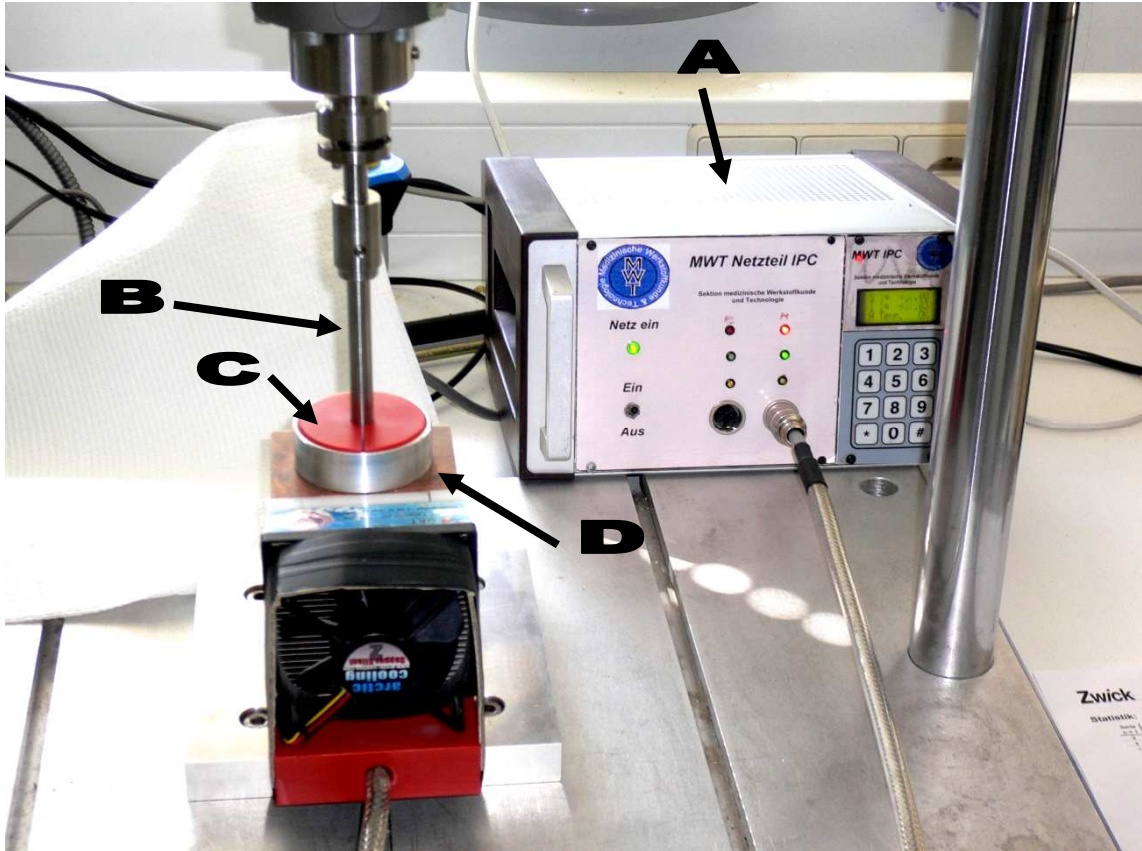


Abbildung 32: Detailaufnahme des Temperaturregelsystems (A). Der Edelstahlzylinder (D) ist durch einen roten Kunststoffführungsteller (C) abgedeckt. Dieser stabilisiert den Stempel (B) in seiner Bewegungsrichtung und ermöglichte dadurch eine axiale Belastung des Prüfkörpers.



Abbildung 33: Detailansicht des Temperaturreglers.

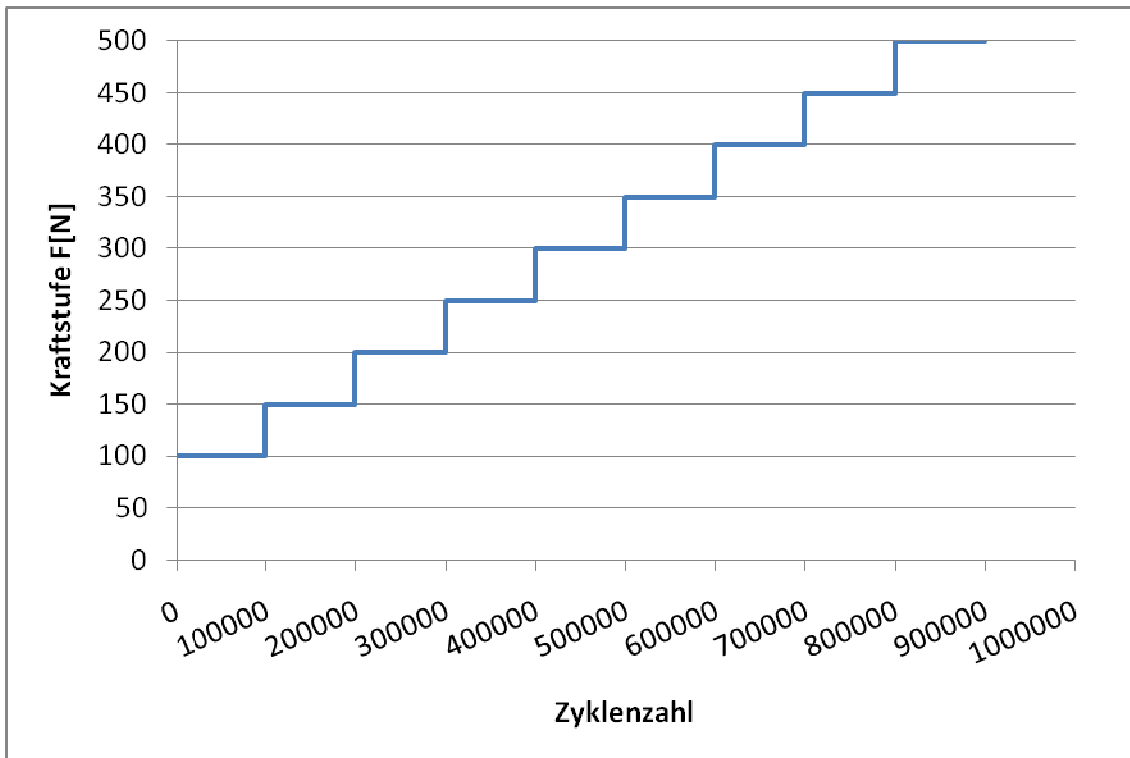


Abbildung 34: Ausschnitt aus der graphischen Darstellung des Stufenlastverfahrens. Jede Kraftstufe F (1 Stufe entspricht 50 N) durchlief 100.000 Zyklen.

3.2.3 Datenerhebung Prüfgruppe K

Die Datenerhebung erfolgte mit Hilfe der Universalprüfmaschine Zwick Z 010 (Zwick Roell, Ulm, Deutschland). In die Maschine wurde unter den Prüfstempel ein temperierbarer Kupferblock gespannt, in welchem sich eine Zylinderförmige Ausfräsung befand, in die ein innen hohler Edelstahlzylinder passgenau eingebracht werden konnte. In diesem Zylinder befand sich das exakt auf den Prüfkörper angepasste Lager. Eine weitere zylinderförmige Aushöhlung befand sich im Zentrum des oben genannten Lagers und entsprach in ihrer Ausdehnung der Kegelbasis. Der mit destilliertem Wasser gefüllte Edelstahlzylinder wurde nun in das Kupferthermostat geschoben und das darin befindliche Wasser auf 37°C erhitzt. Der Ausstoßversuch erfolgte mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min. Die aufgewandte Kraft F [N] war dabei ein indirektes Maß für die Grenzspannung σ [N/mm²]. Der Zeitpunkt, an dem der Haftverbund des Prüfkörpers der Kraft nicht mehr standhalten konnte, entsprach der prüfkörperspezi-

fischen Grenzspannung σ_{lim} und die Kraft, der maximalen Bruchfestigkeit F_{max} .

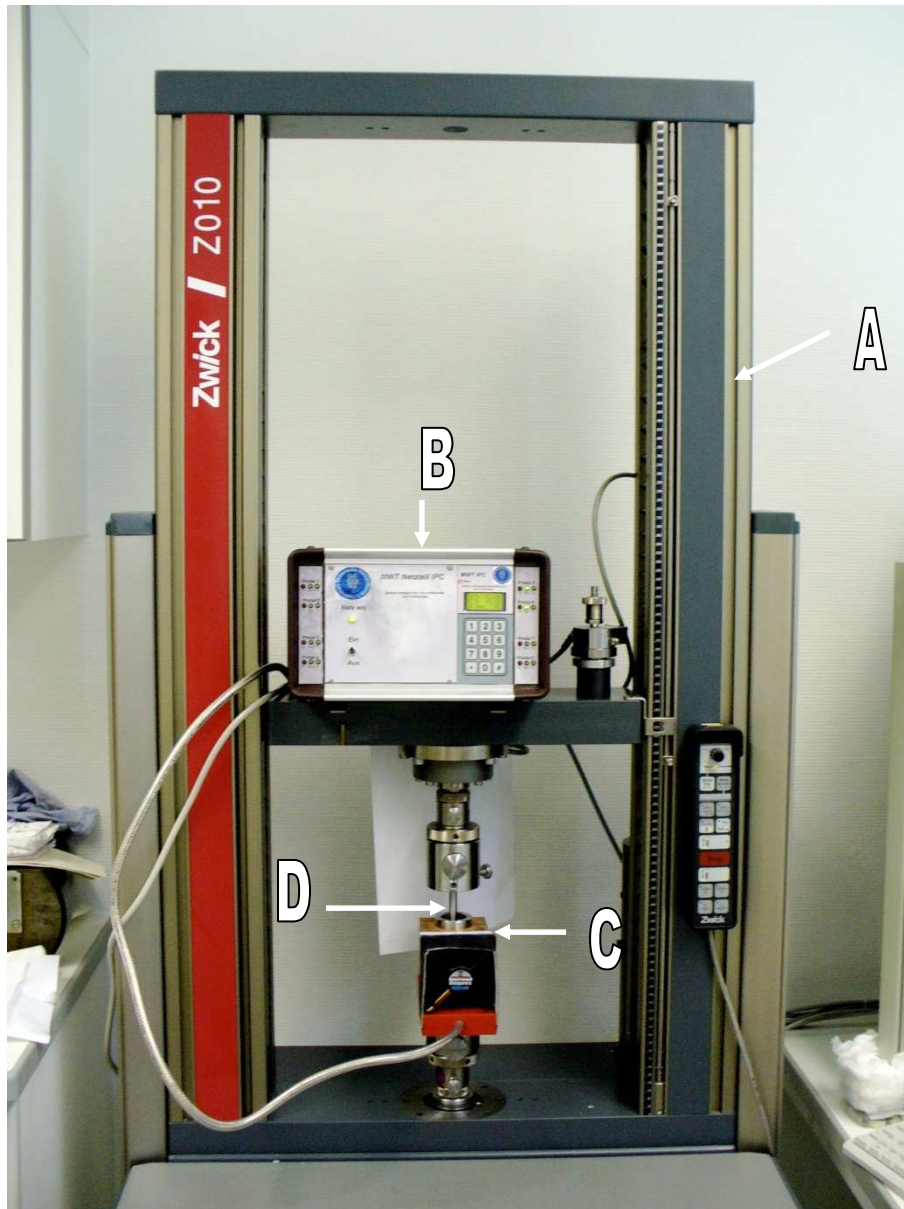


Abbildung 35: Darstellung der Universalprüfmaschine Zwick (A), mit dem daran angeschlossenen Temperaturregler (B). Im unteren Teil der Abbildung ist der Kupferblock sichtbar, in dem sich der Zylinder und der Prüfkörper befinden (C). D stellt den Stempel dar, der senkrecht auf den Prüfkörper traf.

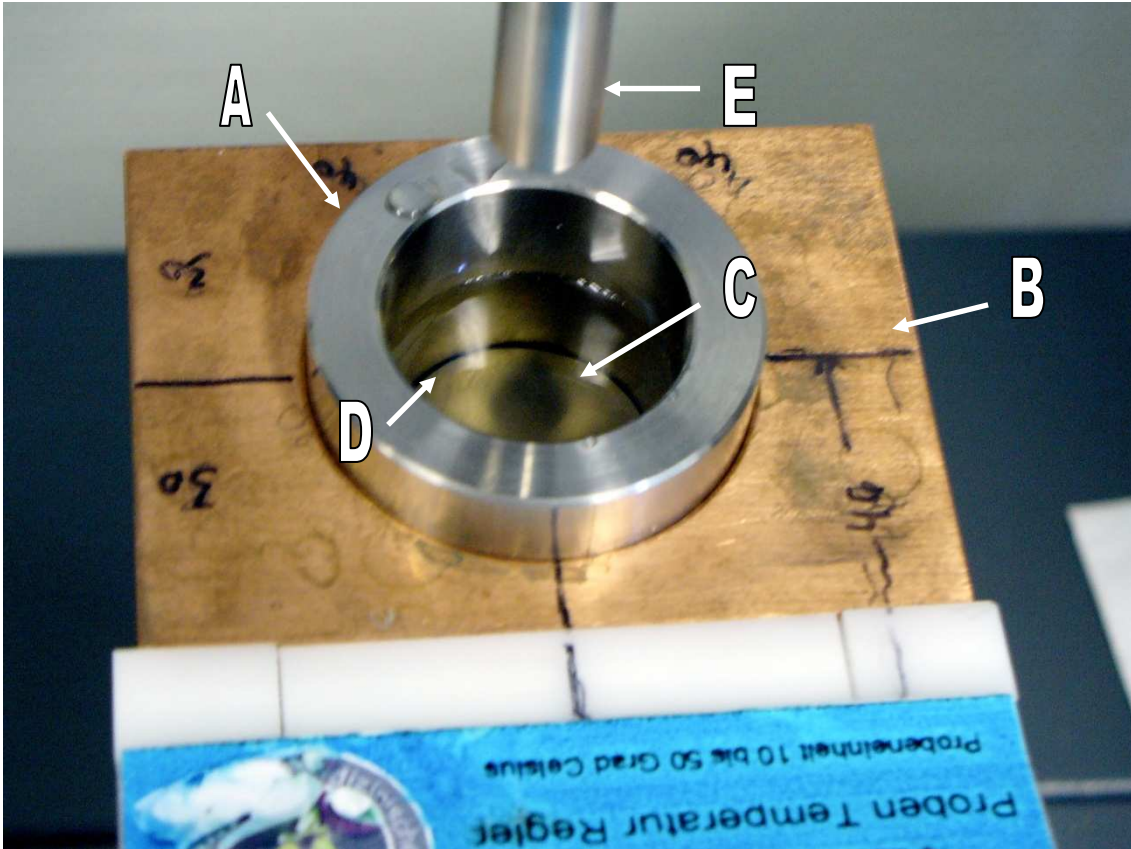


Abbildung 36: Detailaufnahme des Edelstahlzylinders (A). Er war in die zylinderförmige Ausfräsung des Proben Temperaturreglers (B) eingesetzt. Im Zylinder war am Boden der Prüfkörper (C) sichtbar sowie die temperierte Flüssigkeit (D). Der Stempel (E) näherte sich dem im Zentrum des Prüfkörpers befindlichen Kegel axial.

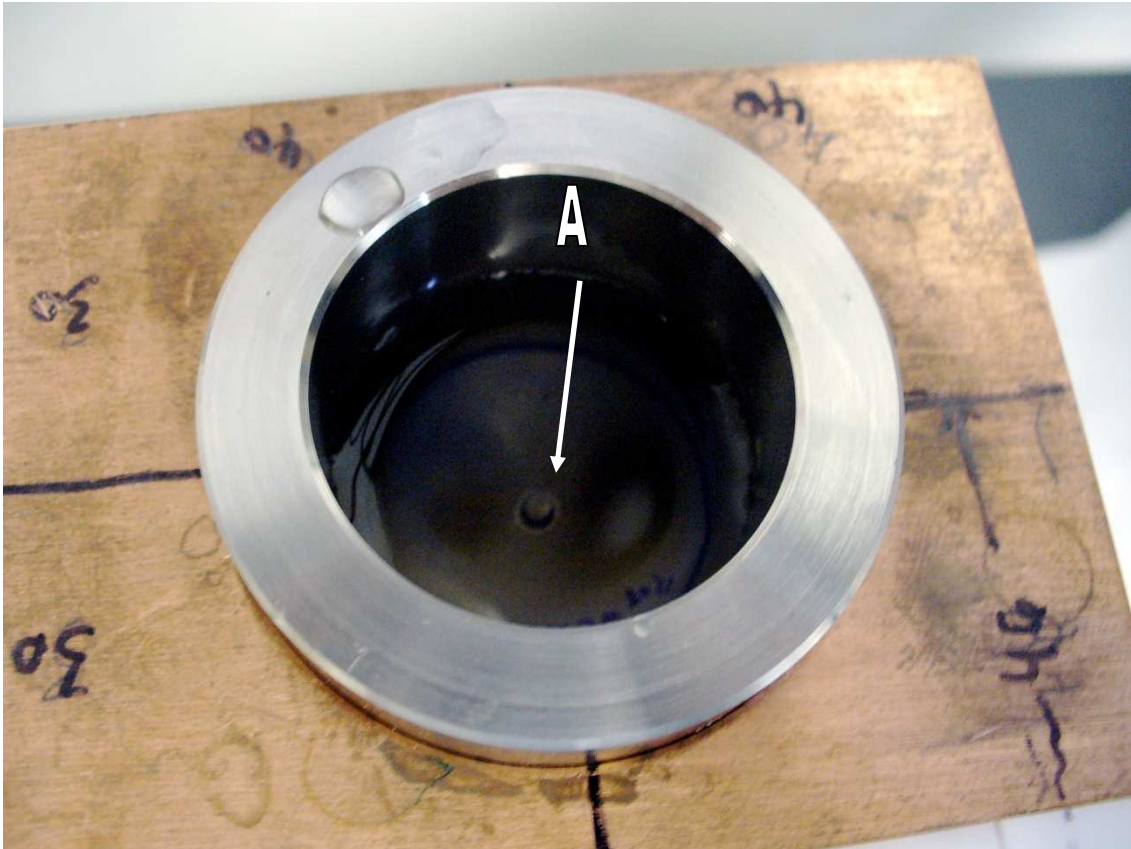


Abbildung 37: Eine weitere Detailaufnahme des Proben Temperaturreglers mit eingesetztem Edelstahlzylinder. Bei dem in der Tiefe des Zylinders sichtbaren Prüfkörper kann man den im Zentrum befindlichen Kegel erkennen (A).

3.2.4 Datenverarbeitung

3.2.5 Umrechnung der Zyklenzahl

Eine Möglichkeit, die Ergebnisse einzelner Prüfkörper des Stufenlastverfahrens untereinander und mit den Ergebnissen anderer Studien direkt vergleichen zu können, stellt die Umrechnung der Zyklenzahl in die Kraftstufe dar. Dabei könnten folgende Bestimmungen gelten:

Als statistisch relevante Differenz der Stufenlastwerte sollen folgende Kriterien gelten:

1.

Ein Prüfkörper muss die nächst höhere **Kraftstufe** erreicht haben, also einer Mehrbelastung von mindestens 50 N ausgesetzt sein. Einzelne Kraftwerte werden direkt als Differenzmerkmal übernommen und den Prüfkörpern zugeordnet.

2.

Einteilung der 100.000 Zyklen in **10 Belastungsstufen**:

Stufe 1	= bis einschließlich 10.000	→ 5N
Stufe 2	= bis einschließlich 20.000	→ 10N
Stufe 3	= bis einschließlich 30.000	→ 15N
Stufe 4	= bis einschließlich 40.000	→ 20N
Stufe 5	= bis einschließlich 50.000	→ 25N
Stufe 6	= bis einschließlich 60.000	→ 30N
Stufe 7	= bis einschließlich 70.000	→ 35N
Stufe 8	= bis einschließlich 80.000	→ 40N
Stufe 9	= bis einschließlich 90.000	→ 45N
Stufe 10	= bis einschließlich 100.000	→ 50N

Je nachdem welche Stufe ein Prüfkörper erreicht, werden der Last der bereits erreichten Kraftstufe (z.B 100 N) für jede weitere erreichte Belastungsstufe 5 N hinzuaddiert (Kennzeichnung:→). Diese Umrechnung ermöglicht es auch bei der Anwendung des Stufenlastverfahrens, die Zugspannung des Haftverbund-Systems zu errechnen und erlaubt somit einen Vergleich mit den Ergebnissen des statischen Prüfverfahrens. Als bedeutsame Differenz soll per Definition gelten:

Ein Prüfkörper, der die nächst höhere Kraftstufe erreicht (z.B 400N statt 350 N). Ist die **Kraftstufe** gleich (beide Prüfkörper 350 N), soll als bedeutsame Differenz ein Prüfkörper gelten, der innerhalb einer Kraftstufe die nächst höhere **Belastungsstufe** erreicht (für das gewählte Beispiel also mindestens 10.000 Zyklen mehr bei der Kraftstufe 350 N). Diese Bestimmungen werden zum Vergleich der Mittelwerte der drei Zemente herangezogen.

3.2.5.1 Statistische Aufbereitung

Die statistische Aufbereitung erfolgte mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogrammes **Windows® Excel 2007** von Microsoft Corporation, in das sämtliche Messwerte beider Prüfgruppen eingegeben wurden. Nach entsprechenden Versuchsgruppen eingeteilt, wurden Tabellen erstellt, aus denen im Anschluss der Mittelwert \bar{x} sowie die Standardabweichung $s(x)$ der entsprechenden Versuchsgruppe berechnet wurden. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte dann in Form von Säulendiagrammen.

Signifikante Unterschiede der Mittelwerte wurden anhand des Statistik-Programms **Microcal Origin® Version 6.0** von Microcal Software Inc. mit einem **Signifikanz-Test** (t-test Signifikanz-Niveau $p=0,05$) ermittelt und dokumentiert.

3.2.6 Makroskopische Kontrolle

Um eine Aussage über den Bruchmodus des Haftverbund - Systems machen zu können (adhäsiv oder kohäsiv), wurde eine Auswahl von Prüfkörpern unter dem Photomakroskop **M400 / Photoautomat MPS 55** (Wild Heerburg AG, Heerburg, Schweiz) untersucht. Es wurde aus jeder Prüfgruppe jeweils ein Prüfkörper jedes verwendeten Zementes jeweils in Kombination mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche für die 4 gleichen Prüfkörper ausgewählt.

Die Dokumentation der ausgewählten Prüfkörper erfolgte anhand der Software **Image Pro®Plus Version 4.5.1.29** von Media Cybernetics Inc.. Jedes Dokument wurde mit dem Code des jeweiligen Prüfkörpers verschlüsselt und als JPEG gesichert.

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche

Bei den Werten handelt es sich um die Mittelwerte mit den Standardabweichungen.

Die Kontaktwinkelmessung auf der unbehandelten Titanoberfläche ergeben einen Mittelwert von $64,75 \pm 1,89^\circ$ ($n=4$). Unmittelbar nach der Konditionierung in 1-Butanol (Hydrophobierung) stellt sich Kontaktwinkel von $31,25 \pm 4,27^\circ$ ein ($n=4$). Nach 2 Tagen Lagerung in Ethanol $21,5 \pm 4,95^\circ$ ($n=2$) und nach 4 Tagen Lagerung in Ethanol $51 \pm 17,44^\circ$ ($n=3$). Nach 4 Tagen Luftlagerung stellen sich Kontaktwinkel von $37,5 \pm 0,71^\circ$ ein ($n=2$). Die Werte nach der Hydrophilierung betragen ohne Lagerung $\leq 5^\circ$. Diese Werte werden auch 2-11 Tagen nach der Lagerung in Ethanol beobachtet ($n=4$).

Auf der sandgestrahlten Titanoberfläche werden nach der Ultraschallreinigung Werte von $14,5 \pm 9,19^\circ$ gemessen ($n=2$). Nach 4 Tagen Lagerung an der Luft steigt der Winkel auf $23 \pm 9,54^\circ$ an ($n=4$).

Wird die sandgestrahlte Oberfläche zusätzlich hydrophiliert, so ergibt sich im Mittel ein Kontaktwinkel von $\leq 5^\circ$ unmittelbar nach der Konditionierung ($n = 2$). Nach 2 Tagen Lagerung an der Luft steigt der Mittelwert auf $13 \pm 1,41^\circ$ an ($n = 2$), nach 4 Tagen Luftlagerung auf $56,5 \pm 0,71^\circ$ ($n = 2$).

4.2 Hauptversuche

Der Ergebnisteil gliedert sich in zwei Abschnitten. Um die Prüfkörper des statischen Ausstoßversuchs von denen des dynamischen Ausstoßversuchs zu differenzieren erfolgt im ersten Teil die Darstellung der Ergebnisse der Prüfgruppe K (statische Ausstoßverfahren), im zweiten Teil die der Versuchsgruppe V (dynamisches Ausstoßverfahren).

4.3 Teil 1 Prüfgruppe K

Da die genauen Maße der Prüfkörper bekannt waren, konnte die Kontaktfläche der Prüfkörper berechnet, und daraus die Bruchspannung R_m ermittelt werden. Für die Kontaktfläche A ergeben sich je nach Höhe des Prüfkörpers folgende Werte:

$$\text{Höhe 2,8 mm:} \quad A = 49\text{mm}^2$$

$$\text{Höhe 3,0 mm:} \quad A = 52\text{mm}^2$$

Über die Formel:

$$\text{Spannung} = \text{Kraft} / \text{Fläche}$$

$$R_m = F_{\max}/49 \text{ mm}^2$$

$$R_m = F_{\max}/52 \text{ mm}^2$$

können die entsprechenden Werte der einzelnen Prüfkörper ermittelt werden.

4.3.1 Daten

Tab. 7 Veranschaulicht zum einen die Rangfolge der Zemente nach Berücksichtigung der Messwerte in den Kontrollgruppen, sowie die Auswirkung der unterschiedlichen Oberflächenkonditionierung. Die Abb.38 zeigt die entsprechende Graphik.

Tabelle 7: Ranking nach statischem Prüfverfahren

	Zement	Hydrophil	Unbehandelt
1	Meron Plus®	15,09 MPa (±1,25)	14,52 MPa (±0,78)
2	Harvard Zement®	18,58 MPa (±2,87)	16,55 MPa (±1,85)
3	RelyX Unicem®	26,06 MPa (±1,83)	20,75 MPa 0,44

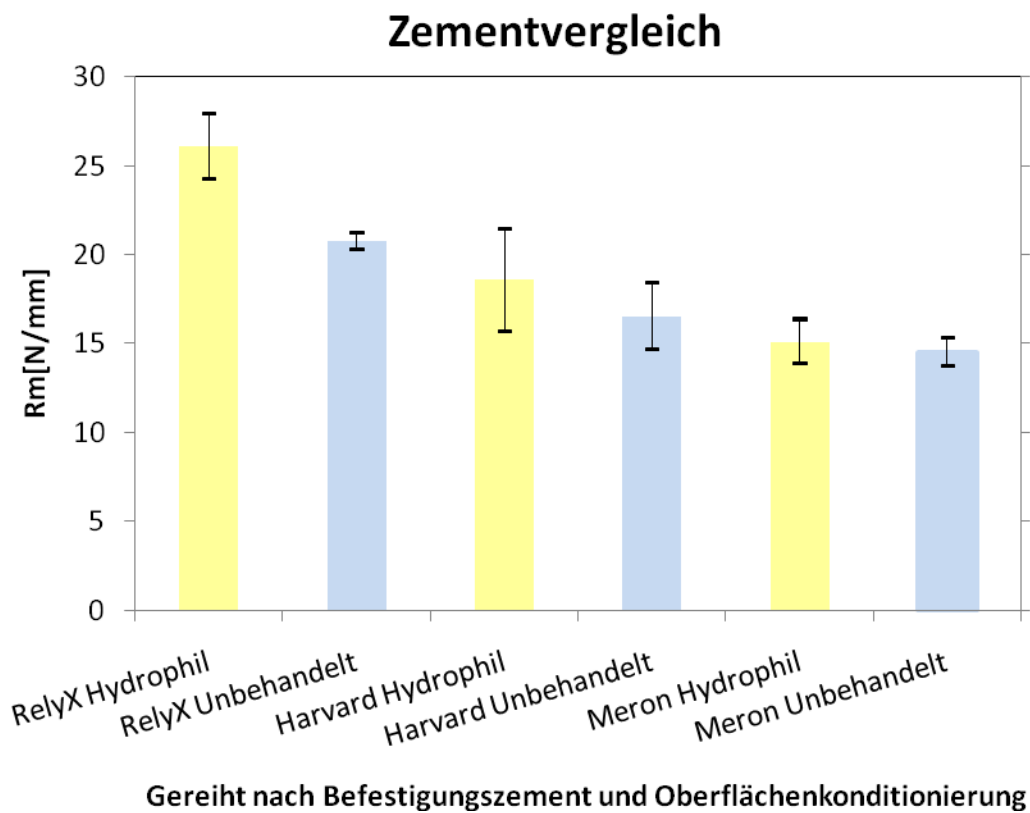


Abbildung 38: Ranking der Mittelwerte nach statischem Prüfverfahren geordnet nach Zementen unter Berücksichtigung der Oberflächenkonditionierung

Tab. 8 stellt eine Liste mit sämtlichen Prüfkörpern sowie erhobenen Messdaten (maximale Bruchfestigkeit F_{max} [N] und die daraus errechnete Bruchspannung R_m [N/mm²]) auf. Dabei folgt die Reihenfolge der Prüfkörper ihrem Code.

Tabelle 8: Gesamtübersicht Prüfgruppe K; (* = Prüfkörper mit der Höhe 3,0mm)

Code	Fmax [N]	Rm [N/mm ²] [MPa]	Bemerkungen
P1 WLHAK*	726,04	13,96	
P2 WLHAK	912,70	18,63	
P3 WLHAK	898,40	18,33	
P4 WLHAK	1.020,11	20,82	
P5 WLHAK	1.036,17	21,15	
P6 WMHAK	701,77	14,32	
P7 WMHAK	942,18	19,23	
P8 WMHAK	805,30	16,43	
P9 WMHAK	759,21	15,49	
P10 WMHAK	845,30	17,25	
P11			Die Prüfkörper P11- P15 wurden auf- grund von Verarbei- tungsfehlern nicht verwendet.
P12			
P13			
P14			
P15			
P16 WLMeK	795,12	16,23	
P17 WLMeK	727,67	14,85	
P18 WLMeK	736,91	15,04	
P19 WLMeK*	841,37	16,18	
P20 WLMeK*	684,94	13,17	
P21 WMMeK*	797,65	15,34	
P22 WMMeK*	725,57	14,81	
P23 WMMeK	657,13	13,41	
P24 WMMeK*	779,73	14,99	
P25 WMMeK	688,00	14,04	

P26 WLRXK*	1496,91	28,79	
P27 WLRXK*	1342,89	25,82	
P28 WLRXK	1174,90	23,98	
P29 WLRXK	1309,79	26,73	
P30 WLRXK	1225,15	25,00	
P31 WMRXK*	1083,47	20,84	
P32 WMRXK*	1051,75	20,23	
P33 WMRXK	1031,37	21,05	
P34 WMRXK	1041,99	21,27	
P35 WMRXK*	1059,36	20,37	

Tab. 9 – Tab. 11 listen die Prüfkörper der Prüfgruppe K des jeweiligen Zementes nach Oberflächenkonditionierung. Je Zement wurde 1 Diagramm zum graphischen Vergleich der Messergebnisse für die unterschiedliche Oberflächenkonditionierung erstellt (Abb. 39 – 41).

Datenübersicht Meron Plus® Bruchspannung

Tabelle 9: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
MeWLK	274,18	250,92	254,11	290,13	236,19	261,10	21,14
MeWMK	15,34	14,81	13,41	14,99	14,04	15,09	1,25

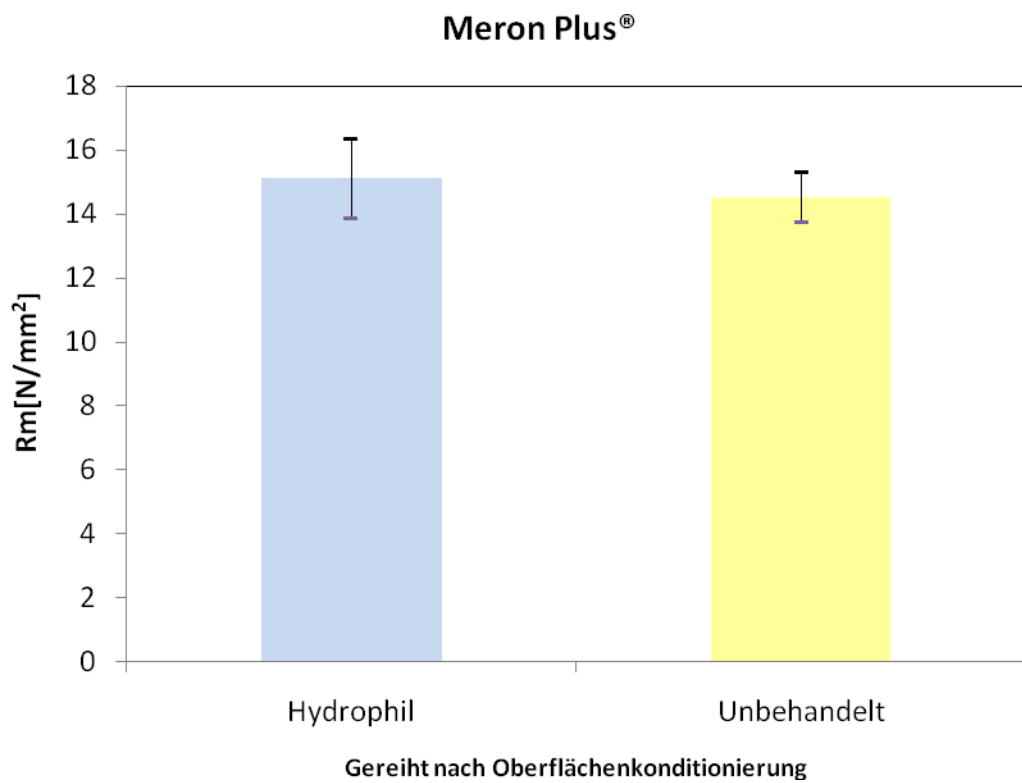


Abbildung 39: Meron Plus® Mittelwerte und Standardabweichung

Datenübersicht Harvard Zement® Bruchspannung

Tabelle 10: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
HAWLK	13,96	18,63	18,33	20,82	21,15	18,58	2,78
HAWMK	14,32	19,23	16,43	15,49	17,25	16,55	1,85

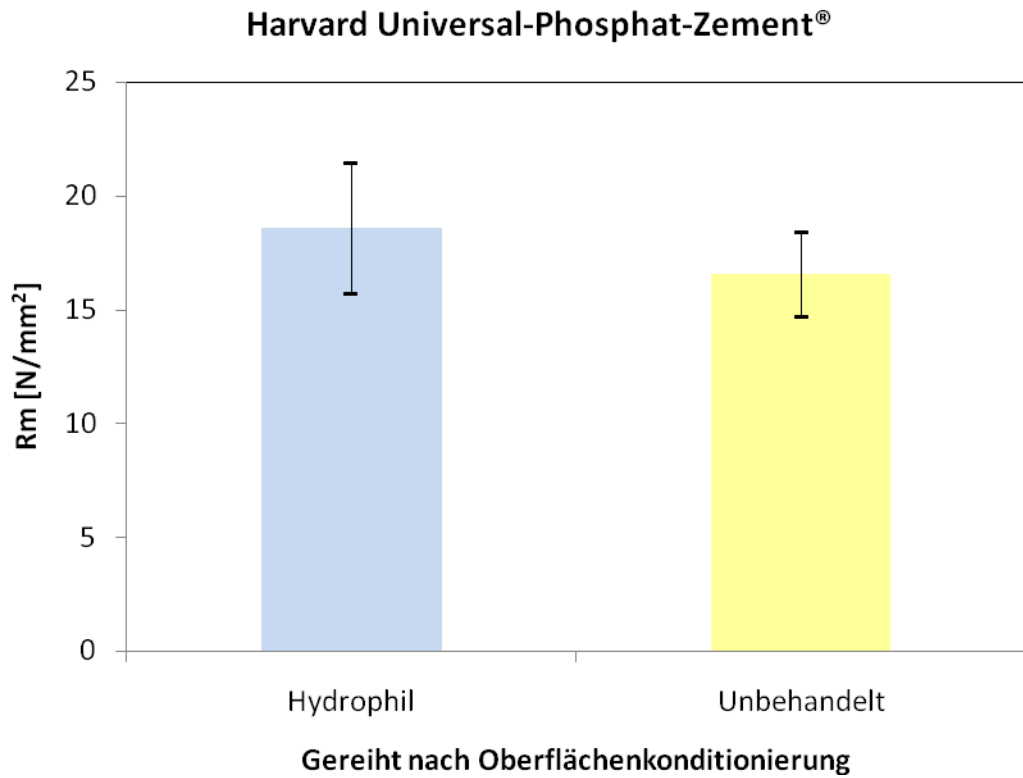


Abbildung 40: Harvard Zement® Mittelwerte und Standardabweichung

Datenübersicht RelyX Unicem® Bruchspannung

Tabelle 11: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
RXWLK	28,79	25,82	23,98	26,73	25,00	26,06	1,83
RXWMK	20,84	20,23	21,05	21,27	20,37	20,75	0,44

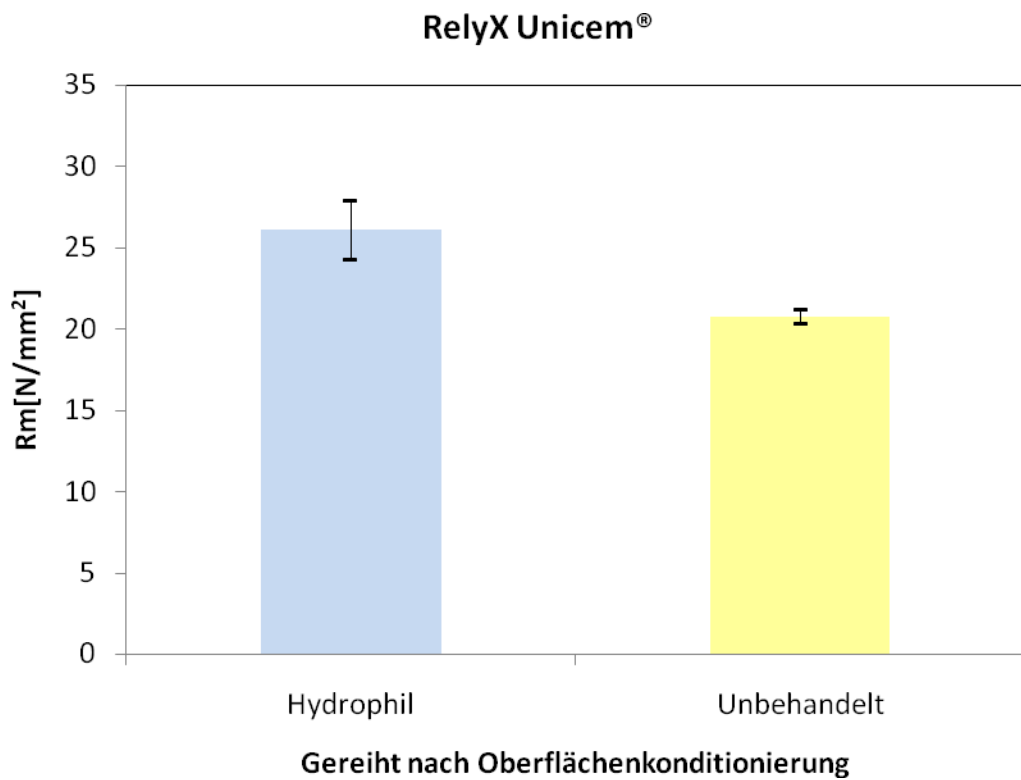


Abbildung 41: RelyX Unicem® Mittelwerte und Standardabweichung

Tabelle 12: Datenübersicht Prüfgruppe K Bruchspannung [N/mm²] mit Einzelwerten n, Mittelwerten x und Standardabweichung s nach Oberflächenkonditionierung gruppiert

Code	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
MeWLK	274,18	250,92	254,11	290,13	236,19	261,10	21,14
HAWLK	13,96	18,63	18,33	20,82	21,15	18,58	2,78
RXWLK	28,79	25,82	23,98	26,73	25,00	26,06	1,83
MeWMK	15,34	14,81	13,41	14,99	14,04	15,09	1,25
HAWMK	14,32	19,23	16,43	15,49	17,25	16,55	1,85
RXWMK	20,84	20,23	21,05	21,27	20,37	20,75	0,44

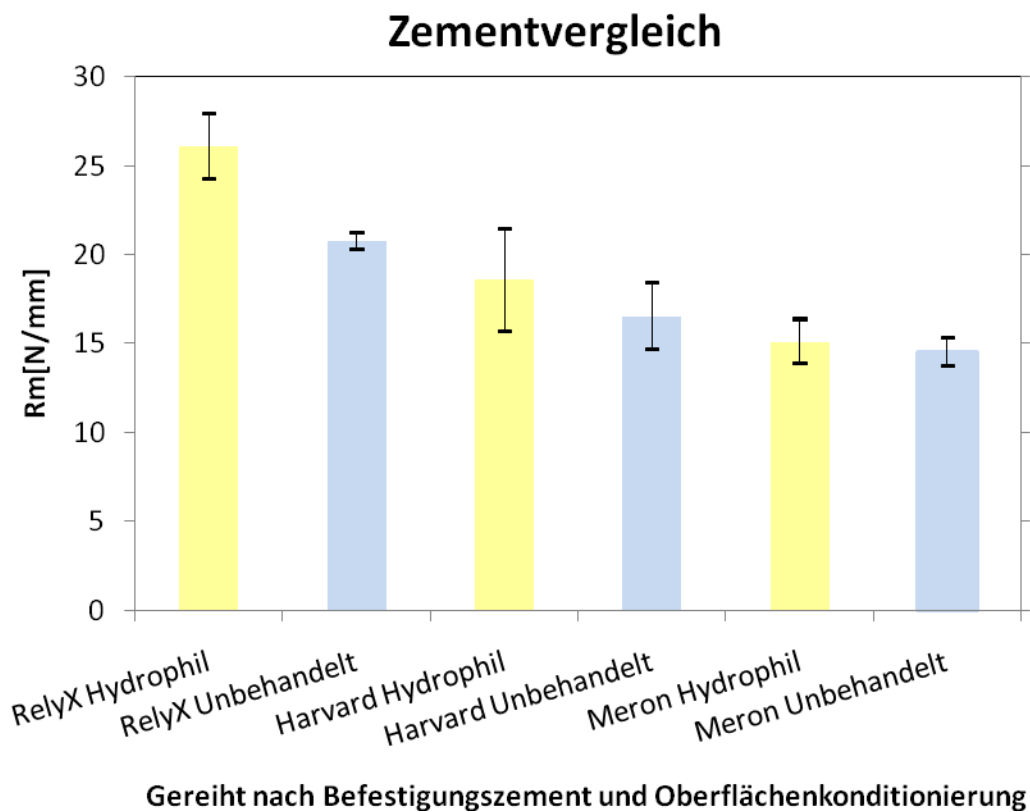


Abbildung 42: Vergleich der Bruchspannung Rm aller Befestigungszemente mit Mittelwerten und Standardabweichung

4.4 Teil 2 Versuchsgruppe V

4.4.1 Daten

Die Darstellung der Ergebnisse der Versuchsgruppe V ist wie folgt gegliedert: Abb. 43 zeigt exemplarisch den Ablauf der Messung und Datenerhebung im Stufenlastverfahren. Die Tab. 13 zeigt das Ranking der Befestigungszemente nach dem Stufenlastverfahren mit der erreichten Kraftstufe F_{min} und der insgesamt erreichten Zyklenzahl. Eine weitere Darstellung des Rankings jedoch nach Umrechnung der Zyklenzahl in die Kraftstufe, wie unter 3.2.5 im Teil Material und Methode beschrieben zeigt die Tab. 14. Eine Datenübersicht der einzelnen Zemente ist in den Tabellen 16 - 18 zu finden. Der Datenübersicht folgen graphische Darstellungen der Ergebnisse in Form von Säulendiagrammen in den Abbildungen 44 – 46.

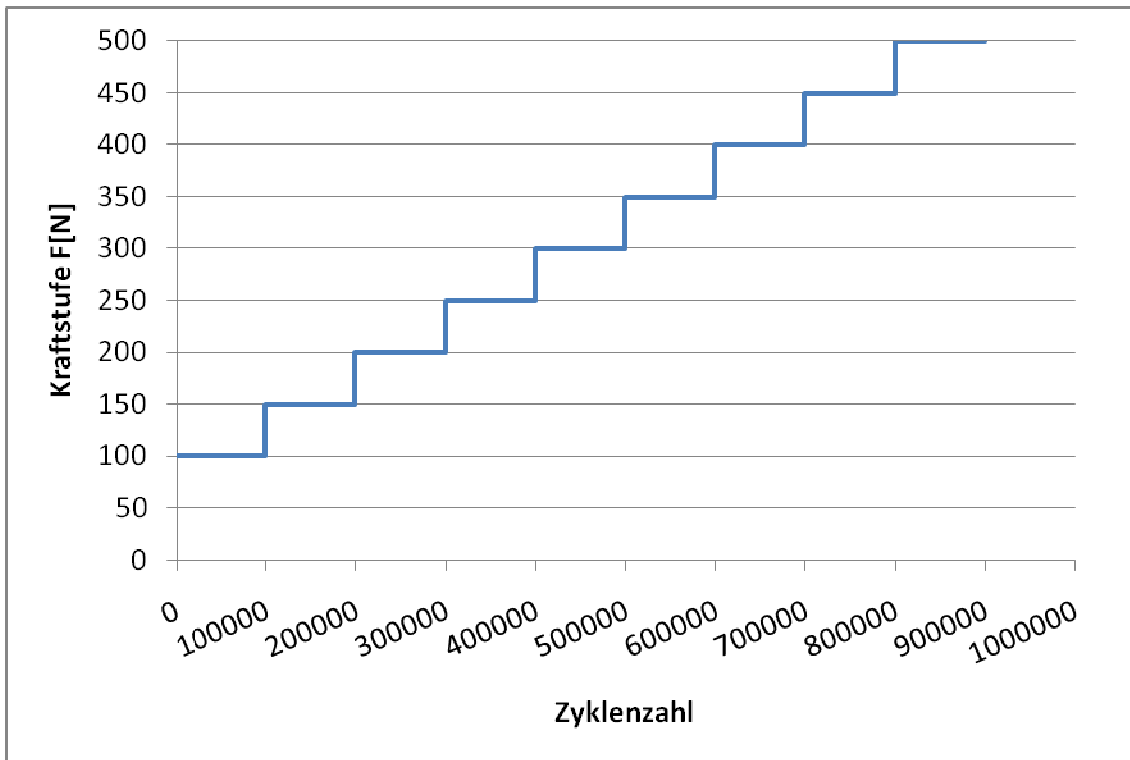


Abbildung 43

Ausschnitt aus der graphischen Darstellung der Datenerhebung des Stufenlastverfahrens (DYNA-MESS) (siehe auch Abb. 34)

Tabelle 13: Ranking der Befestigungszemente nach dem Stufenlastverfahren.

	Zement	Hydrophil		Unbehandelt	
		Kraft-Stufe	Zyklen-zahl	Kraft-stufe	Zyklen-Zahl
1	Meron Plus®	622 (±76)	1.071.861 (±134.800)	560 (±119)	841.691 (±133.924)
2	Harvard Zement®	887 N (±155)	1.681.834 (±303507)	700 N (±150)	1.247.431 (±333.051)
3	RelyX Unicem®	1.049 (±71)	1.919.989 (±109534)	830 (±27)	1.480.691 (±52751)

Tabelle 14: Ranking der Befestigungszemente nach dem Stufenlastverfahren. Darstellung nach Umrechnung der Zyklenzahl in Kraft- und Belastungsstufen.

	Zement	Hydrophil		Unbehandelt	
		Kraft-Stufe	Belaszungs - Stufe	Kraft-stufe	Belastungsstufe
1	Meron Plus®	11	8	10	5
2	Harvard Zement®	16	9	13	5
3	RelyX Unicem®	19	2	15	9

Tabelle 15: Gesamtübersicht Versuchsgruppe V; Liste sämtlicher Prüfkörper der Versuchsgruppe V mit den jeweils erhobenen Messdaten (Kraftstufe[N] , Zyklenzahl); (* = Prüfkörper mit der Höhe 3,0mm)

Code	Kraftstufe	Zyklenzahl	Bemerkungen
P36WLHAV			Während des Prüfvorganges wurde ein Fehler in der Geräteeinstellung behoben und der Wert darum nicht berücksichtigt
P37WLHAV*	800	1.502.151	
P38WLHAV*	750	1.419.801	
P39WLHAV*	1.100	2.099.981	
P40WLHAV	900	1.705.401	
P41WMHAV	650	1.204.951	
P42WMHAV	700	1.206.251	
P43WMHAV*	650	1.124.601	
P44WMHAV	550	901.351	
P45WMHAV*	950	1.800.000	
P46WLMeV*	549	949.701	
P47WLMeV*	701	1.232.501	
P48WLMeV *	700	1.202.701	
P49WLMeV	550	971.351	
P50WLMeV	609	1.003.051	
P51WMMeV	600	1.014.901	
P52WMMeV*	749	906.301	
P53WMMeV	500	713.301	
P54WMMeV	450	700.101	

P55WMMeV*	500	873.851	
P56 WLRXV*	1.100	1.999.982	
P57 WLRXV*	996	1.800.001	
P58 WLRXV*	950	1.800.000	
P59 WLRXV*	1.100	1.999982	
P60 WLRXV*	1.100	1.999.982	
P61 WMRXV*	850	1.520.201	
P62 WMRXV	850	1.508.001	
P63 WMRXV	850	1.528.001	
P64 WMRXV	800	1.417.601	
P65 WMRXV	800	1.429.651	

Datenübersicht Meron Plus® DYNA-MESS

Tabelle 16: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
MeWL	Fmin	549	701	700	550	609	622	76
	Zyklenzahl	949.701	1.232.501	1.202.701	971.351	1.003.051	1.071.861	134.800
MeWM	Fmin	600	749	500	450	500	560	119
	Zyklenzahl	1.014.901	906.301	713.301	700.101	873.851	841.691	133.924

Datenübersicht Harvard Zement® DYNA-MESS

Tabelle 17: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
HAWL	Fmin	800	750	1.100	900		887	155
	Zyklenzahl	1.502.151	1.419.801	2.099.981	1.705.401		1.681.834	303.507
HAWM	Fmin	650	700	650	550	950	700	150
	Zyklenzahl	1.204.951	1.206.251	1.124.601	901.351	1.800.000	1.247.431	333.051

Datenübersicht RelyX Unicem® DYNA-MESS

Tabelle 18: Einzelwerte n, Mittelwerte x und Standardabweichung s

Code		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	x	s
RXWL	Fmin	1.100	996	950	1.100	1.100	1.049	71
	Zyklenzahl	1.999.982	1.800.001	1.800.000	1.999.982	1.999.982	1.919.989	109.534
RXWM	Fmin	850	850	850	800	800	830	27
	Zyklenzahl	1.520.201	1.508.001	1.528.001	1.417.601	1.429.651	1.480.691	52.751

Datenübersicht Meron Plus® DYNA-MESS

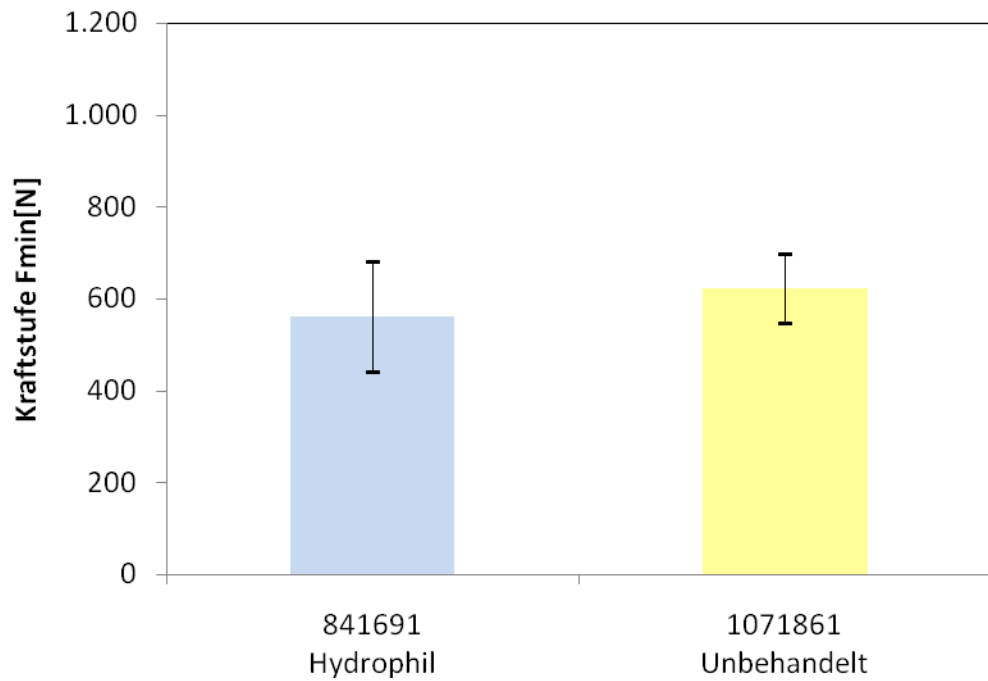


Abbildung 44: Meron Plus ® Mittelwerte und Standardabweichung gereiht nach Oberflächenkonditionierung

Datenübersicht Harvard Zement® DYNA-MESS

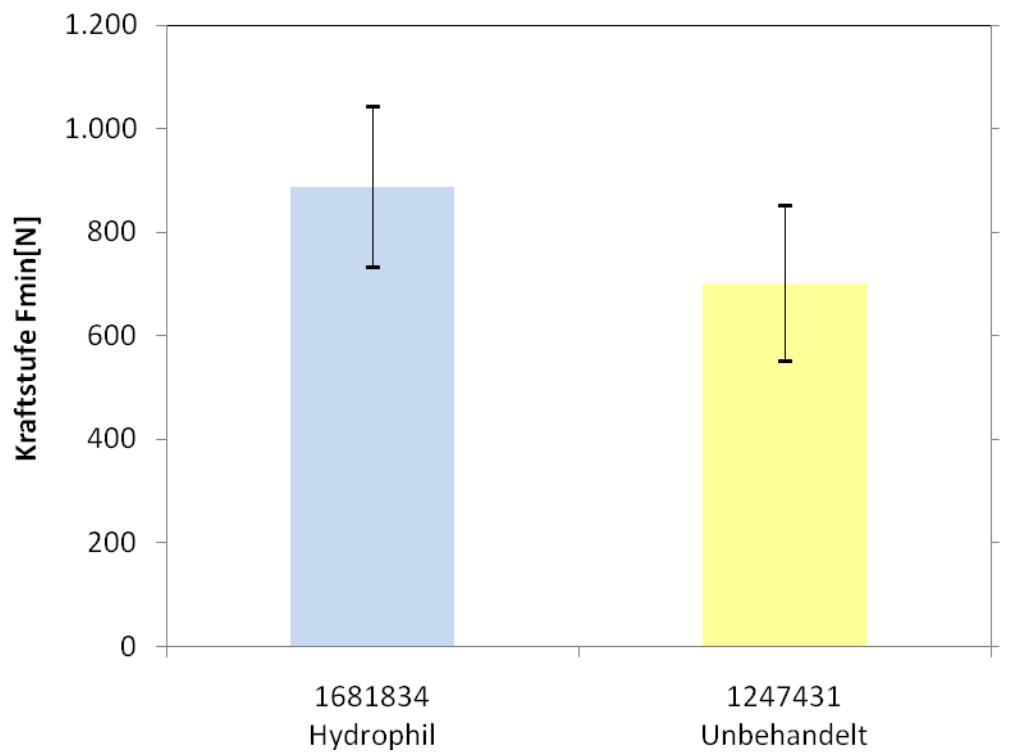


Abbildung 45: Harvard Zement® Mittelwerte und Standardabweichung gereiht nach Oberflächenkonditionierung

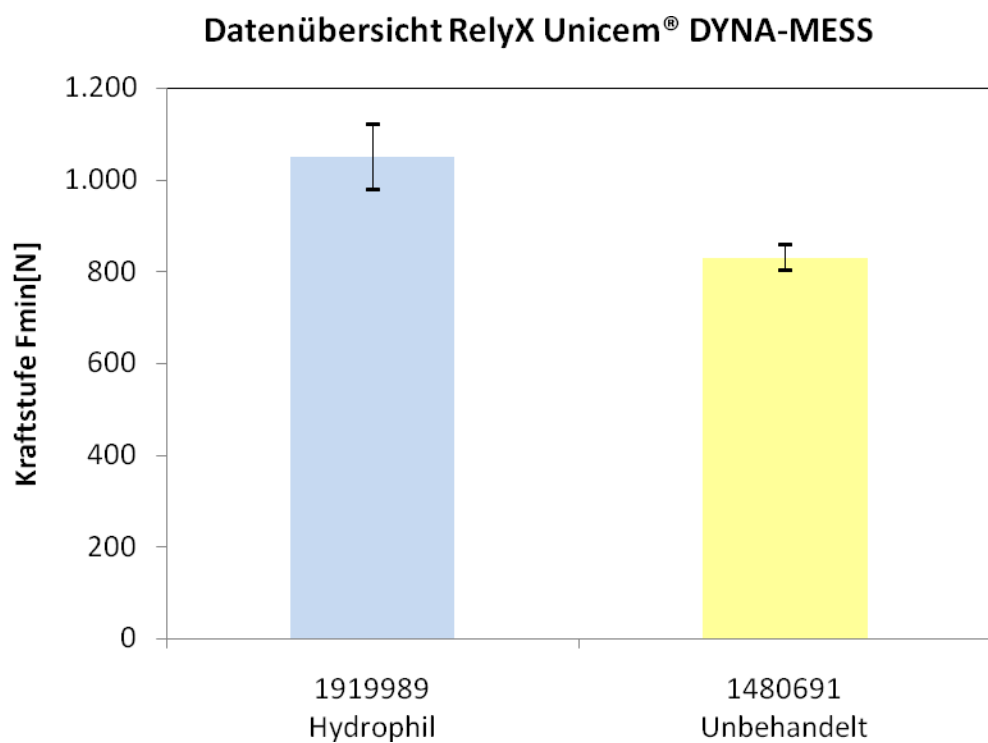


Abbildung 46: RelyX Unicem® Mittelwerte und Standardabweichung gereiht nach Oberflächenkonditionierung

Zementvergleich DYNA-MESS

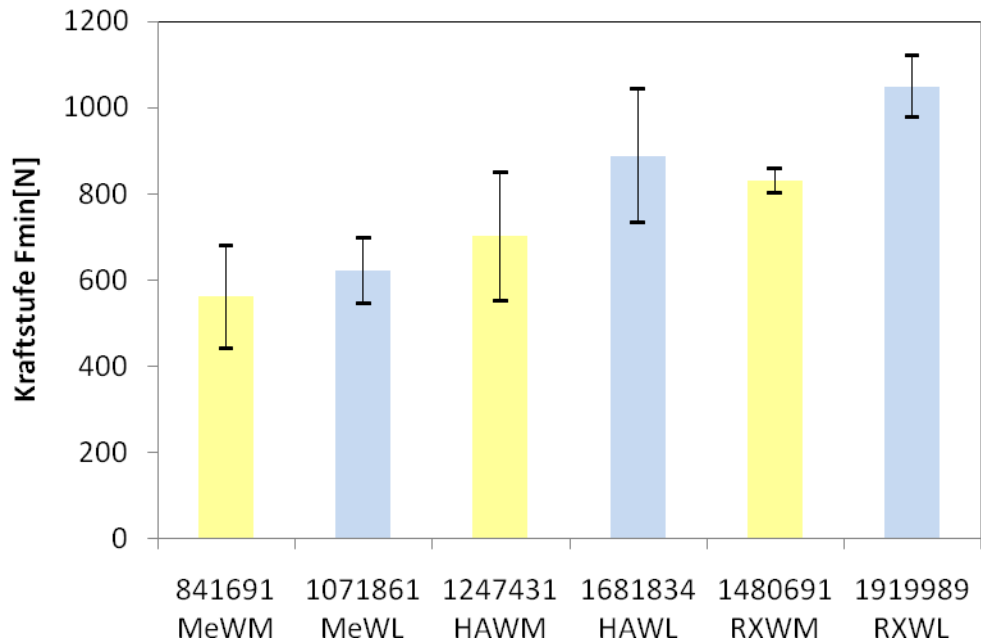


Abbildung 47: Mittelwerte und Standardabweichung, gereiht nach Oberflächenkonditionierung, gruppiert nach Befestigungszement. Die Beschriftung der primären X – Achse zeigt die Zykluszahlen sowie den Code der einzelnen Zemente.

Tabelle 19: Ranking der Zemente nach dem Stufenlastverfahren und nach der Umrechnung der Zykluszahl in die Kraftstufe

	Zement	Hydrophil	Unbehandelt
1	Meron Plus®	12,16 MPa (±1,15)	11,41MPa (±2,07)
2	Harvard Zement®	17,67 MPa (±3,39)	14,38 MPa (±2,84)
3	RelyX Unicem®	20,77 MPa (±1,87)	16,98 MPa (±0,53)

Tabelle 20 listet sämtliche Prüfkörper der Versuchsgruppe V mit den jeweils erhobenen Messdaten (Kraftstufe [N], Zyklenzahl und Bruchspannung [N/mm²] nach Umrechnung der Zyklenzahl in die Kraftstufe [N]; (* = Prüfkörper mit der Höhe 3,0mm)

Code	Umgerechnete Kraftstufe F _{min} [N]	Zyklenzahl in der erreichten Kraftstufe	R _m [N/mm ²] [MPa]	Bemerkungen
P36WLHAV				Während des Prüfvorganges wurde ein Fehler in der Geräteeinstellung behoben und der Wert darum nicht berücksichtigt
P37WLHAV*	805	2.151	15,48	
P38WLHAV*	760	19.801	14,62	
P39WLHAV*	1.150	99.981	22,12	
P40WLHAV	905	5.401	18,47	
P41WMHAV	655	4.951	13,37	
P42WMHAV	705	6.251	14,39	
P43WMHAV*	665	24.601	12,79	
P44WMHAV	594	901.351	12,12	
P45WMHAV*	100	0	1,92	
P46WLMeV*	574	49.701	11,04	
P47WLMeV*	721	32.501	13,87	
P48WLMeV *	705	2.701	13,56	
P49WLMeV	590	71.351	12,04	
P50WLMeV	614	3.051	12,53	

P51WMMeV	610	14.901	12,45	
P52WMMeV*	754	6.301	14,50	
P53WMMeV	510	13.301	10,41	
P54WMMeV	455	101	9,29	
P55WMMeV*	540	73.851	10,38	
P56 WLRXV*	1.150	99.982	22,12	
P57 WLRXV*	1.001	1	19,25	
P58 WLRXV*	950	0	18,28	
P59 WLRXV*	1.150	99.982	22,12	
P60 WLRXV*	1.150	99.982	22,12	
P61 WMRXV*	865	20.201	16,63	
P62 WMRXV	855	8.001	17,45	
P63 WMRXV	865	28.001	17,65	
P64 WMRXV	810	17.601	16,53	
P65 WMRXV	815	29.651	16,63	

Makroskopie

Um den Bruchmodus der Prüfkörper festzustellen, wurde aus jeder Prüfgruppe von jedem Befestigungszement und jeder Oberflächenkonditionierung ein Prüfkörper exemplarisch für seine Gruppe mit dem PHOTOMAKROSKOP M400 der Firma WILD aus Herrenburg makroskopiert. Dazu wurde von jeder ausgewählten Scheibe ein makroskopisches Foto mit einer 200-fachen Vergrößerung der größeren Perforation angefertigt sowie ein makroskopisches Foto der Seitenansicht des dazugehörigen Konus mit einer 125-fachen Vergrößerung. Die Bilddateien wurden nach folgendem Schema benannt:

1. Prüfkörper Code z.B. P5WLHAK
2. Bestandteil des Prüfkörpers
 - K = Konus
 - S = Scheibe
3. Angabe zur Vergrößerung (125x / 200x)

4. Nummerierung der Bilder eines Prüfkörper Einzelteils B1, B2

Die so benannten Bilder wurden auf einer CD-Rom gespeichert.

Die gleichzeitige Darstellung verschiedener Schärfetiefen des Kanals war nicht möglich. Außerdem ergaben die Fokussierungen auf das Kanalinnere keine verwertbaren Ergebnisse, sodass die konisch zulaufende Fläche des Kanal – Inneren nicht beurteilt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Kante des Kanaleingangs fokussiert.

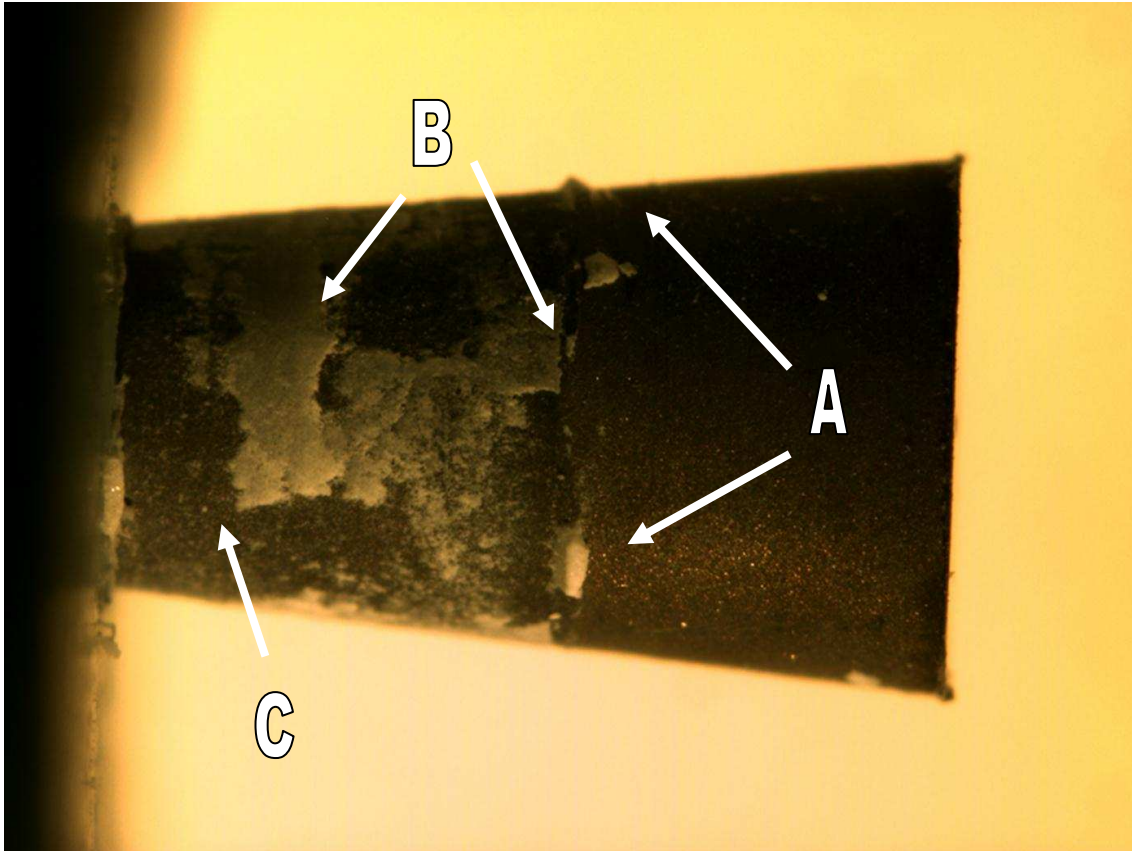


Abbildung 48: P5 WLHAK-K-125x-B1

Die Abbildung 48 lässt Reste des **Kranzes** A erkennen. Reste dieses Kranzes verteilen sich auf den gesamten Umfang des Konus und sind nur auf der zur Konus - Basis gerichteten Bruchkante zu finden. Die Reste des Bruches sind ungleichmäßig, schollenartig (B) über die Kontaktfläche verteilt. Neben diesen Schollen finden sich Bereiche, die lediglich einen Hauch von Resten des Befestigungszementes erkennen lassen (C). Diese Abbildung zeigt eine Mischung aus kohäsivem und adhäsivem Bruch.

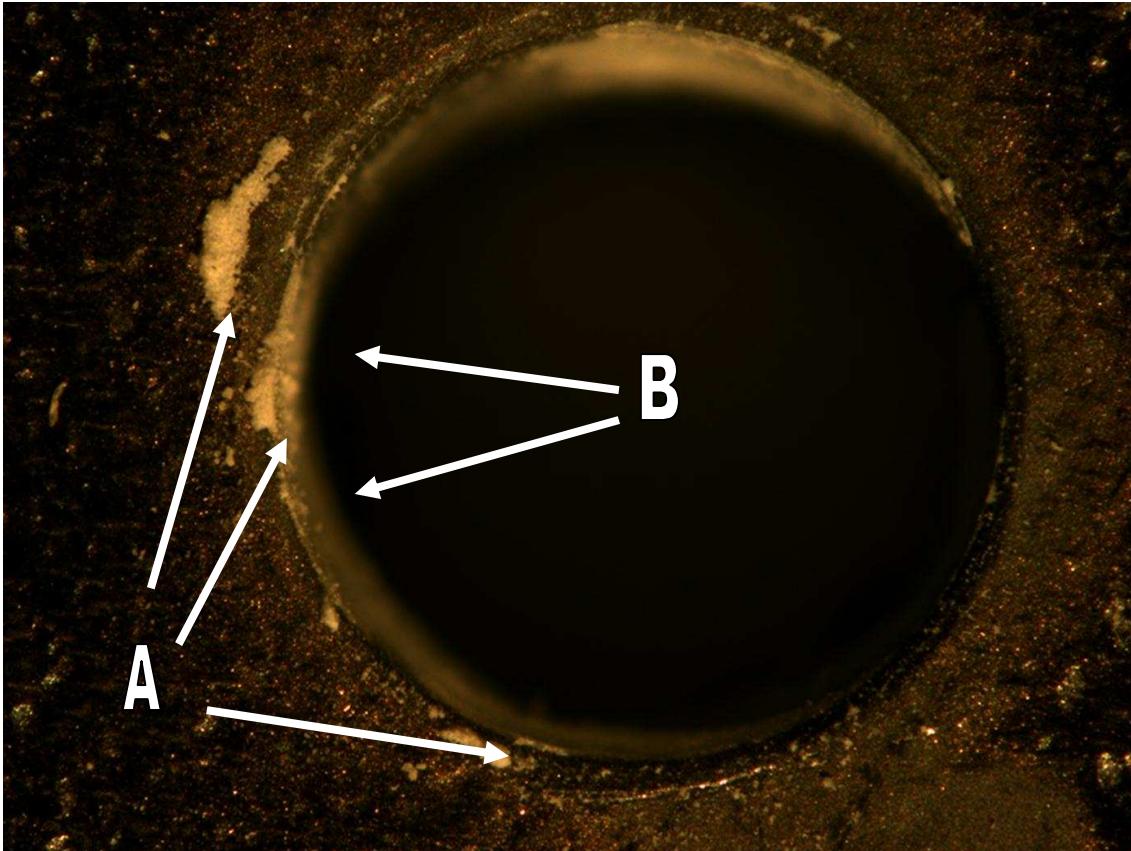


Abbildung 49: P5 WLHAK-S-200x-B1

Auf der Abbildung 49 sieht man auf der Oberfläche um die Perforation Zementreste, die nicht entfernt werden konnten. Trotz der unscharfen Darstellung der Kontaktfläche sieht man zumindest im oberen Drittel eine deutliche Schicht des Befestigungszementes, die sich -wie man mit bloßem Auge erkennen konnte- mit einzelnen Unterbrechungen über die gesamte Kontaktfläche ausbreitete. Die Bruchkante B stellte sich leicht gezackt bzw. ausgefranst dar.

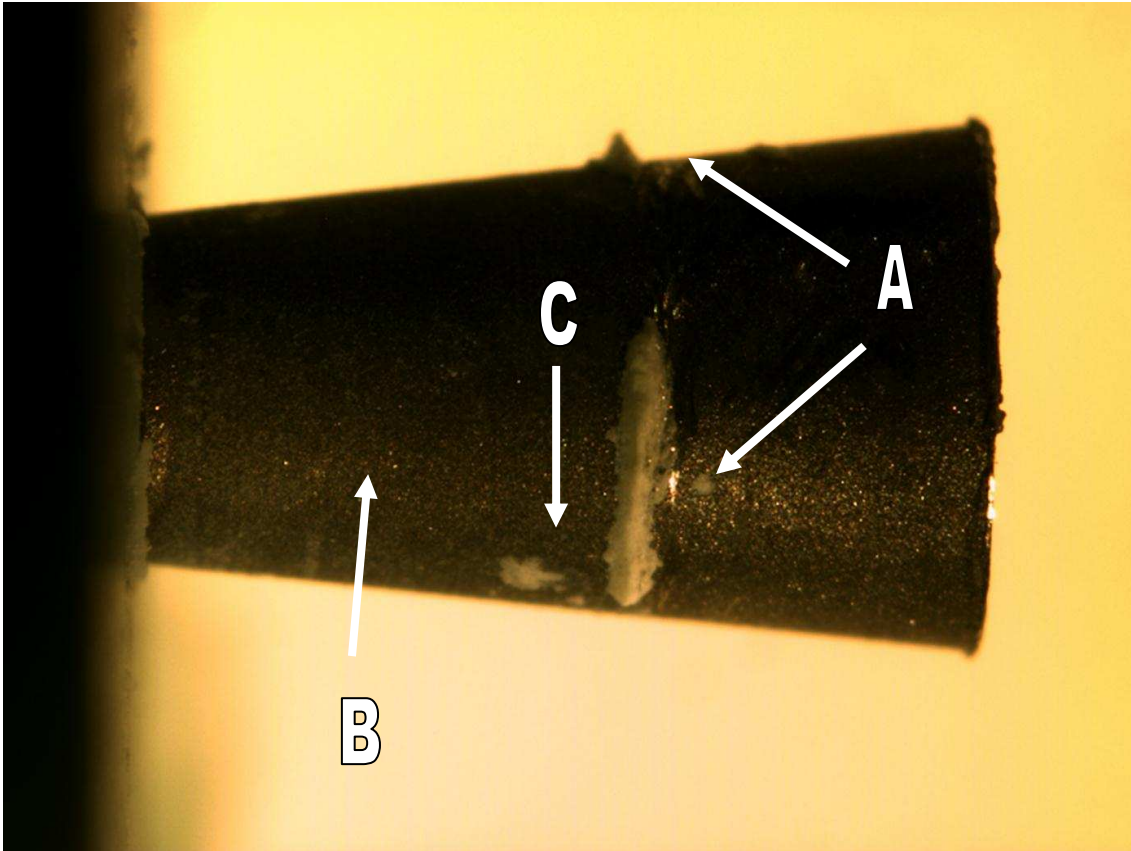


Abbildung 50: P6 WMHAK-K-125x-B1

Abbildung 50 bildet einen deutlich, dicken Kranz an der oberen Kante der Kontaktfläche ab, der nur stellenweise unterbrochen ist (A). Neben wenigen kleinen Zementschollen (C), sind auf der Kontaktfläche kaum Zementreste erkennbar (B). Dies lässt im Gegensatz zur hydrophilen Oberfläche einen adhäsiven Bruch vermuten.

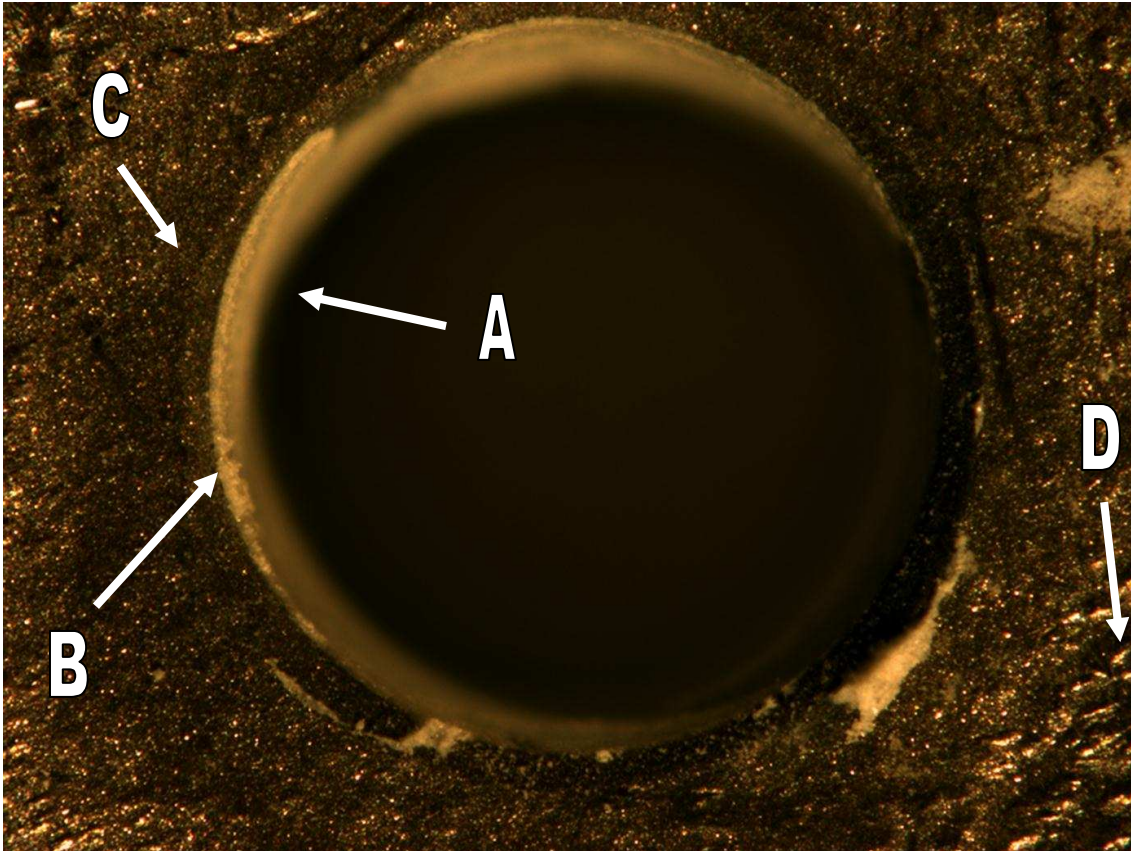


Abbildung 51: P6 WMHAK-S-200x-B1

Wieder stellt sich eine deutliche Zementschicht auf der Kontaktfläche dar (A), ein Unterschied zur hydrophilen Oberfläche ist auf dieser Abbildung nicht auszumachen. Auch hier findet man an der Bruchkante des auf dem Konus haftenden Kranzes, einen Verlauf, der mit dem von gerissenem Pergament vergleichbar gezackt ist (B). Die Unterschiede in der Oberflächenmorphologie (C+D) verdeutlichen die Oberflächenveränderung durch das Sandstrahlen (C), das sich nicht exakt auf die Kontaktfläche beschränken lies.

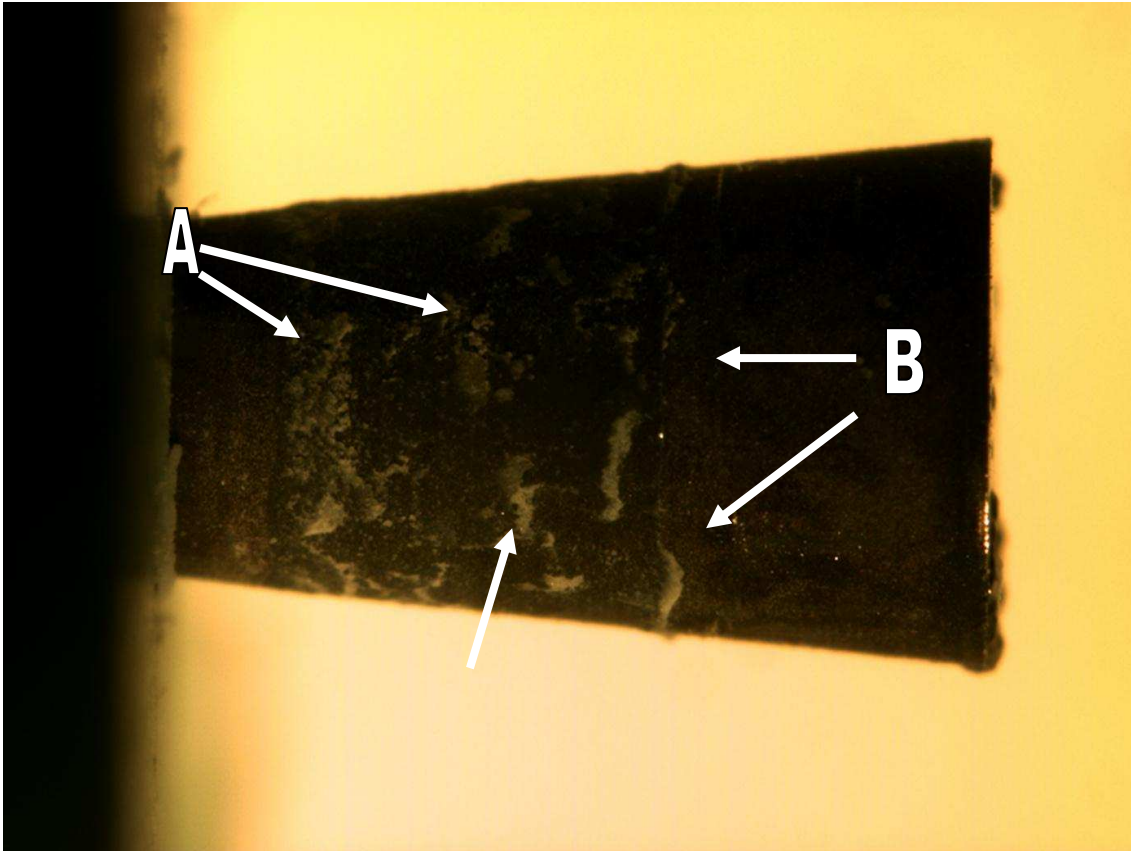


Abbildung 52: P18WLMek-K-125x-B1

Auf der hydrophilen Oberfläche hat sich ein gemischter Bruch ausgebreitet. Die Bruchfläche von Meron Plus® ist im Vergleich zu der von Harvard Zement® deutlich feiner strukturiert. Die Oberfläche weist besonders in den unteren 2/3 Bereiche mit einer feinen Körnung auf (A), die zarten Schollen (B) laufen zur Peripherie hin dünn aus. Ein Kranz (C) stellt sich an der oberen Bruchkante als sehr zarter Ring dar, der sich im Gegensatz zu seiner Gestalt bei der Verwendung von Harvard Zement® (vgl. Abb.48) nur undeutlich von den übrigen, über die gesamte Kontaktfläche verteilten Zementresten abhebt.

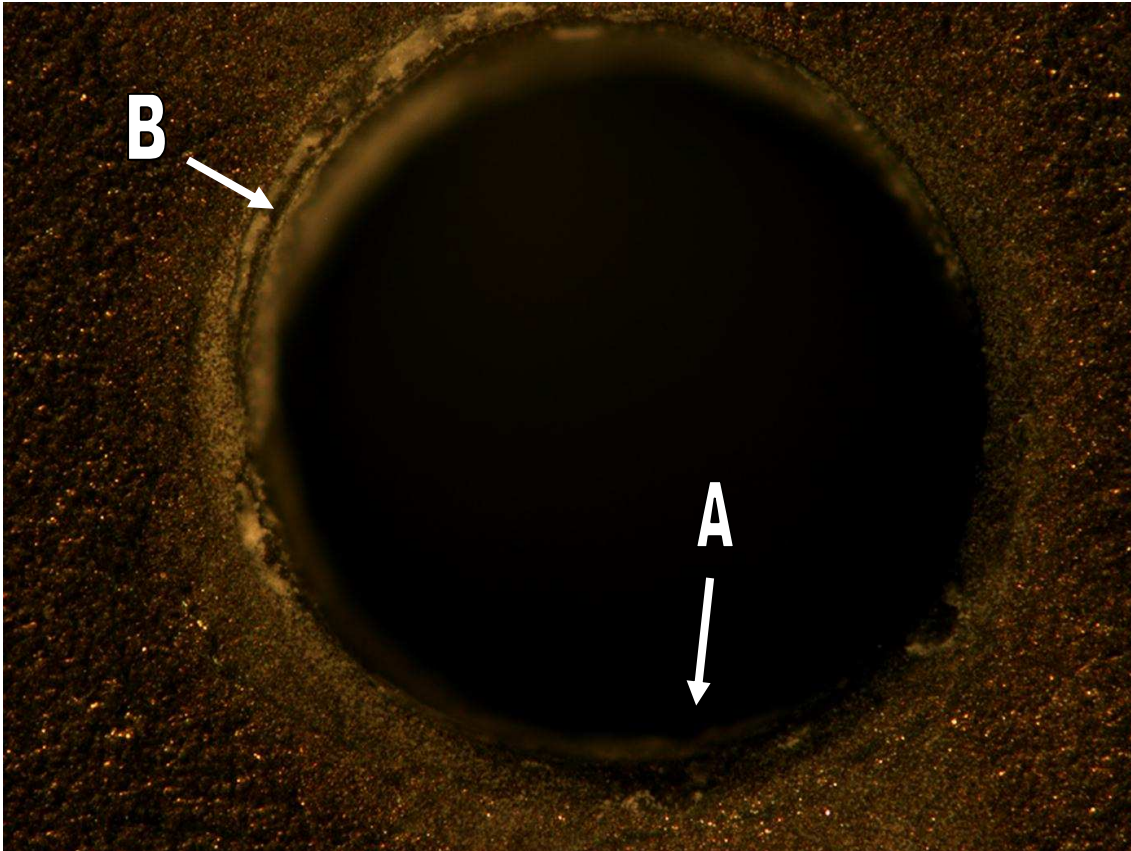


Abbildung 53: P18WLMek-S-200x-B1

Auch auf der dazugehörigen Scheibe ist keine scharfe Bruchkante zu erkennen, lediglich eine unregelmäßig strukturierte Schicht auf der Kontaktfläche (A). Durch die raue Oberfläche wurde die Entfernung der Zementreste erschwert, die sich filmartig ausgebreitet um die Perforation darstellen (C).

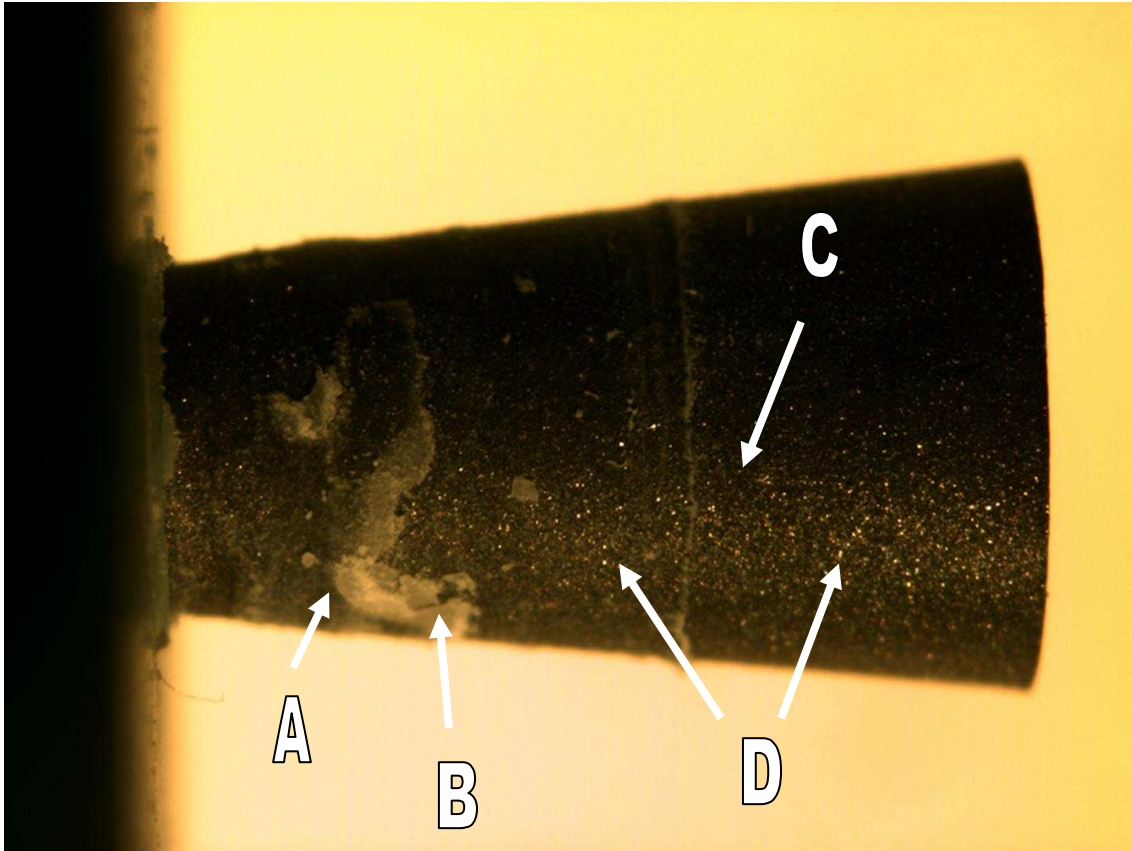


Abbildung 54: P24WMMeK-K-125x-B1

Auch auf der unbehandelten Oberfläche stellt sich ein gemischter Bruch dar, der jedoch im Vergleich zur hydrophilen Oberfläche einen großen adhäsiven Anteil hat (vgl. Abb. 52). Die noch auf dem Konus vorhandenen Zementreste (A) zeigen an der Bruchgrenze deutlich abblätternde Bereiche (B), die eine glatte Oberfläche aufweisen. Ein sehr zarter Kranz bildet sich zirkulär im Verlauf der oberen Kante der Kontaktfläche ab (C). Neben den vereinzelt Zementresten gleicht die Oberfläche derjenigen oberhalb der Kontaktfläche (D).

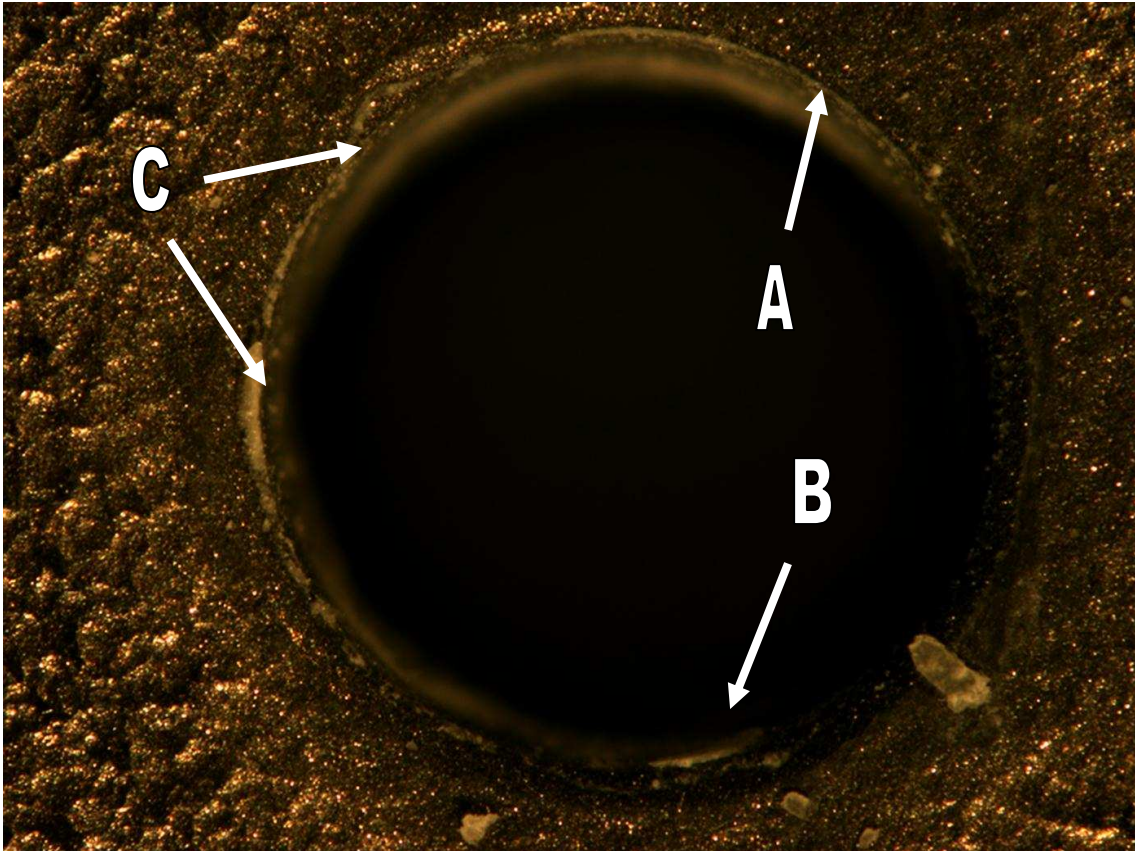


Abbildung 55: P24WMMeK-S-200x-B1

Auch in dieser Abbildung ist ein zarter Rest der oberen Bruchkante erkennbar (A). Eine abgeblätterte Schicht stellt sich auf 6 Uhr dar (B). Wieder befinden sich Zementreste zirkulär um die Perforation (C).

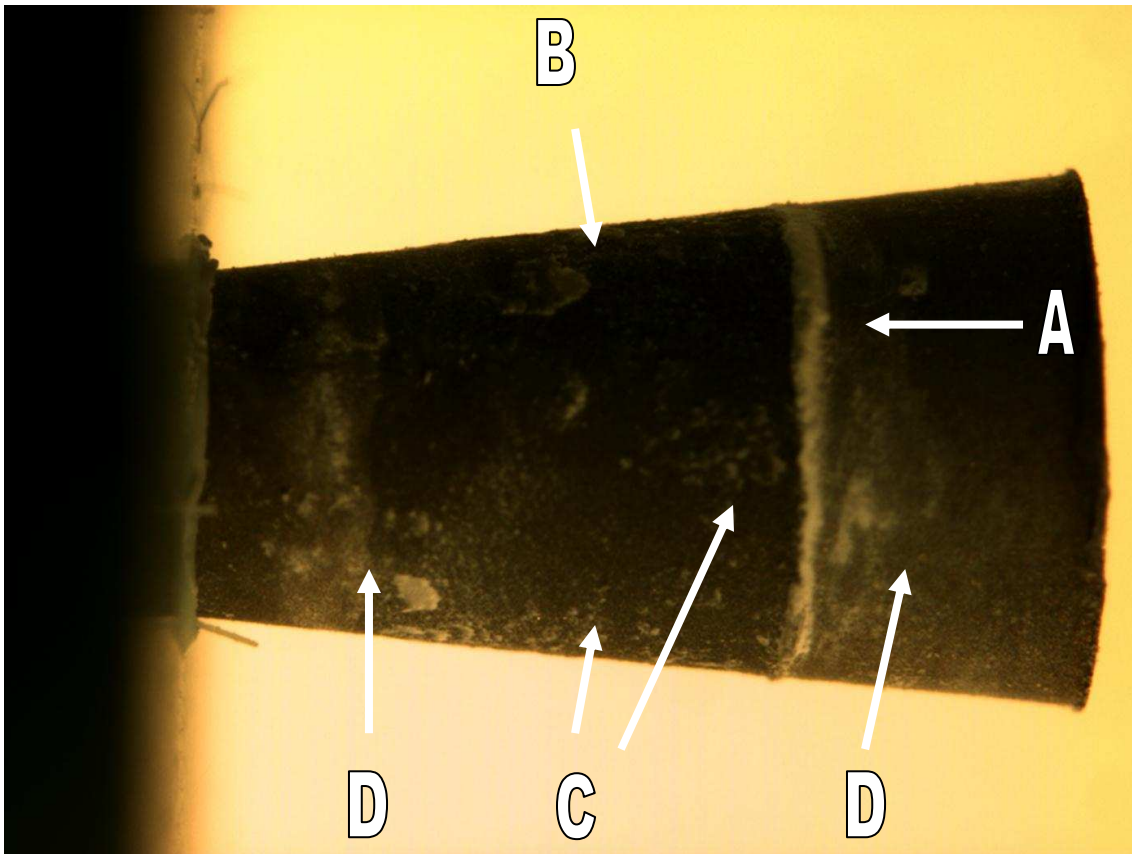


Abbildung 56: P28WLRXK-K-125x-B1

Im Unterschied zum Bruchmechanismus von Meron Plus® auf der hydrophilen Titanoberfläche zeigt sich bei RelyX Unicem® an der oberen Grenze der Kontaktfläche ein deutlicher Kranz (A) des kohäsiven Bruches (vgl. Abb.52). Das übrige Bild der Kontaktfläche ähnelt der auf Abb. 52. dargestellten. Dünn auslaufende Zementschollen (B) im Wechsel mit Bereichen leichter Körnung (C) und einem Schmierfilm (D), der auch oberhalb der Kontaktfläche eine deutliche Adhäsion des Klebstoffes auf der Titanoberfläche erkennen lässt, die eine komplette Versäuberung nach dem Zementieren erschwert hat.

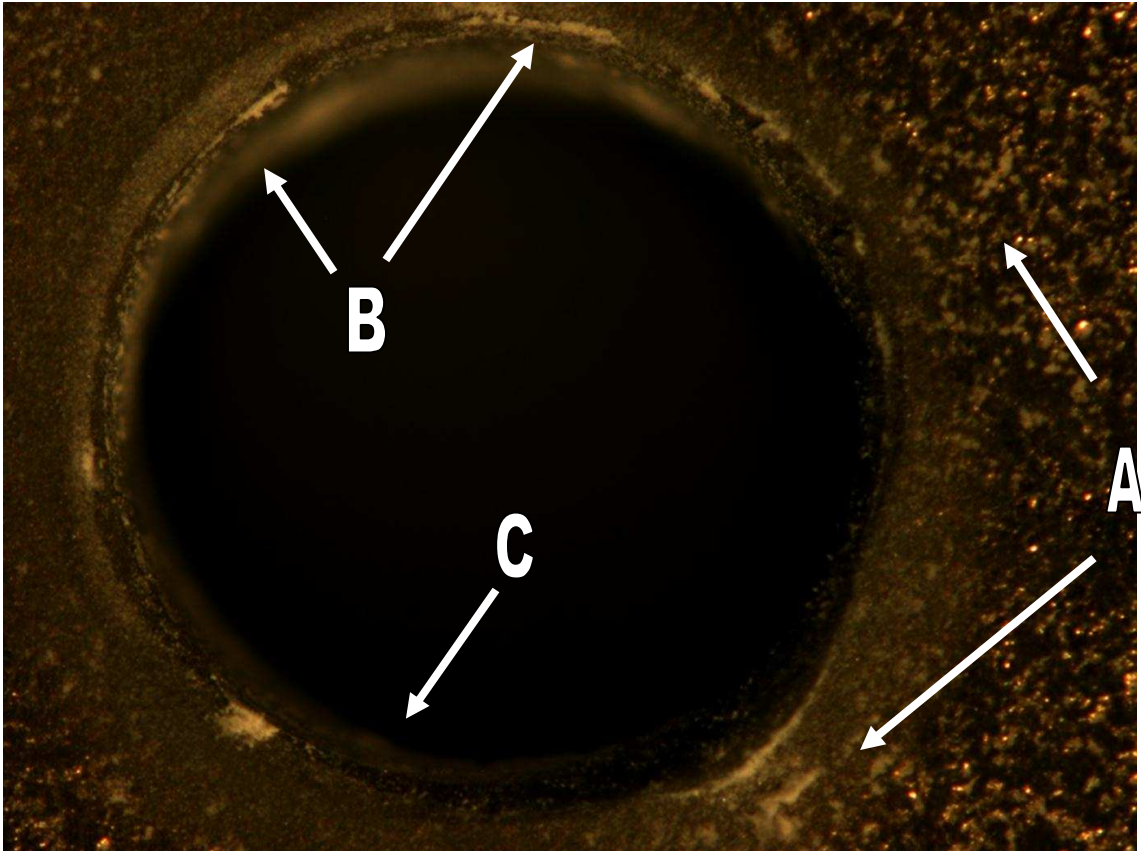


Abbildung 57: P28WLRXK-S-200x-B1

Auch auf der Scheibe zeigen sich fest mit der Titanoberfläche verbundene Zementreste um die Perforation (A). Die gezackte Bruchkante des kohäsiven Bruches ist sehr grazil (B), Reste auf der Kontaktfläche auf dieser Abbildung sind nicht beurteilbar (C).

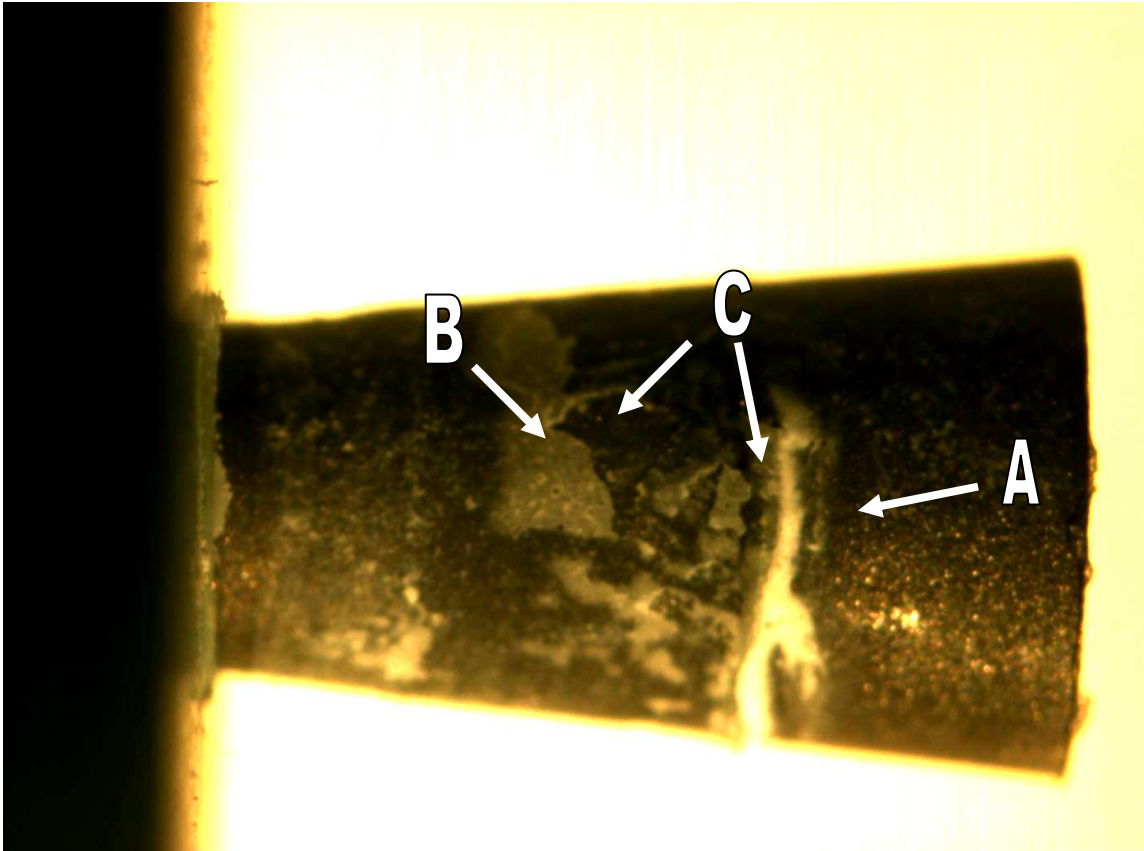


Abbildung 58: P31WMRXK-K-125x-B1

Ein gemischter Bruch stellt sich auch unter der Verwendung von RelyX Unicem® auf einer unbehandelten Oberfläche dar. Der deutlich ausgeprägte Kranz (A) verläuft um den gesamten Konus. Die Kontaktfläche ist ungleichmäßig von flächigen Zementresten bedeckt, die eine plane Oberfläche aufweisen (B). Die Bruchkanten sind deutlich zu erkennen (C).

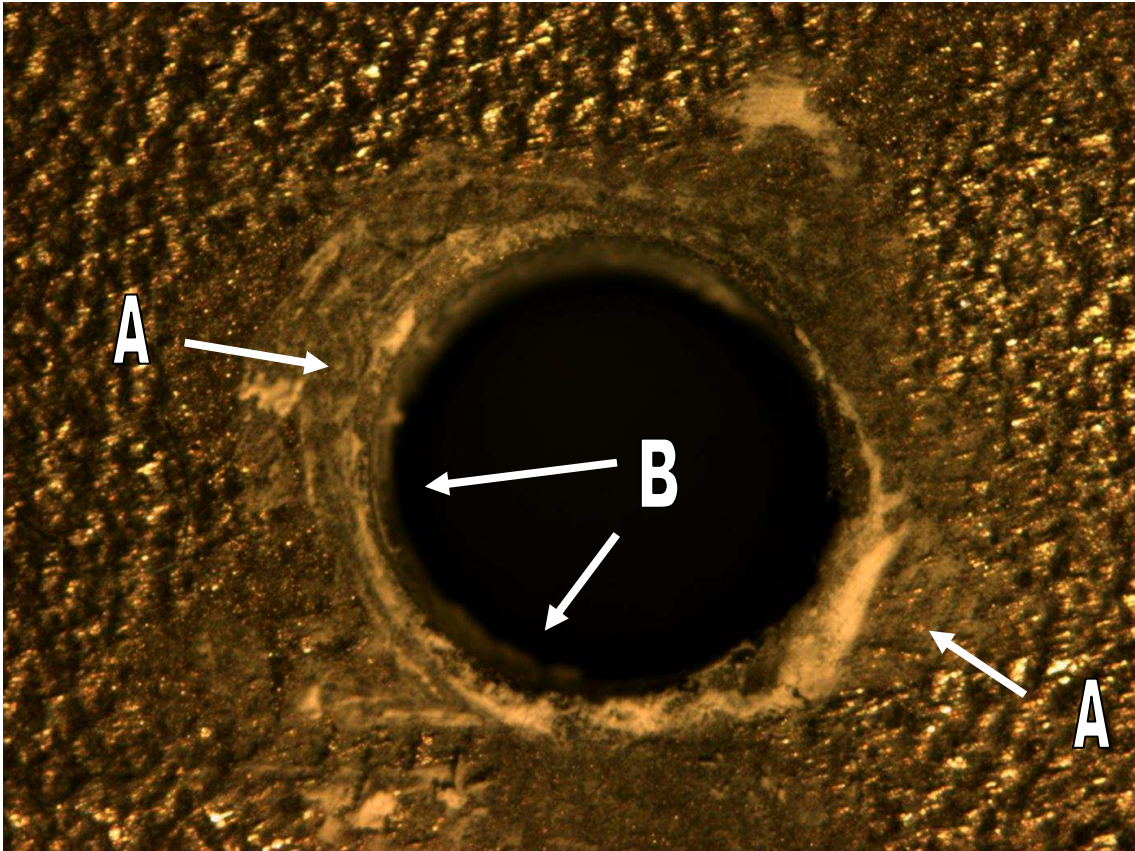


Abbildung 59: P31WMRXK-S-125x-B1

Die zu Abb. 58 gehörende Scheibe verdeutlicht die starke Adhäsion des Befestigungszementes auf der rauhen Titanoberfläche, die zu deutlichen Zementresten auch nach der Versäuberung geführt hat (A). Im Inneren der konischen Kanalöffnung sieht man dünne Schichten in ungleichmäßiger Schichtstärke (B).

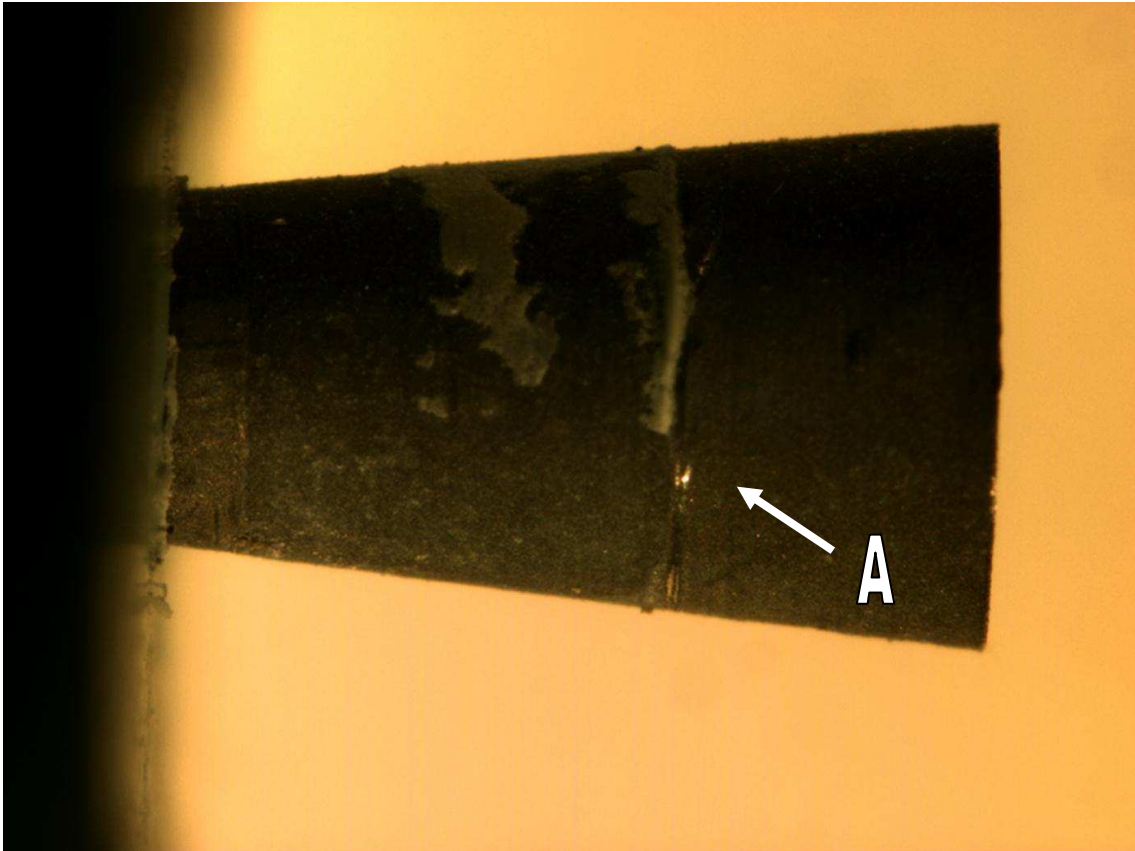


Abbildung 60: P36WLHAV-K-125-B1

Auf der Abbildung 60 erkennt man den bei der Anwendung von Harvard Zement® schon in den anderen Variationen zu beobachtenden adhäsiven Bruch (vgl. Abb. 50). Die Kratzspuren (A) stammen von der Versäuberung mit einem Scaler.

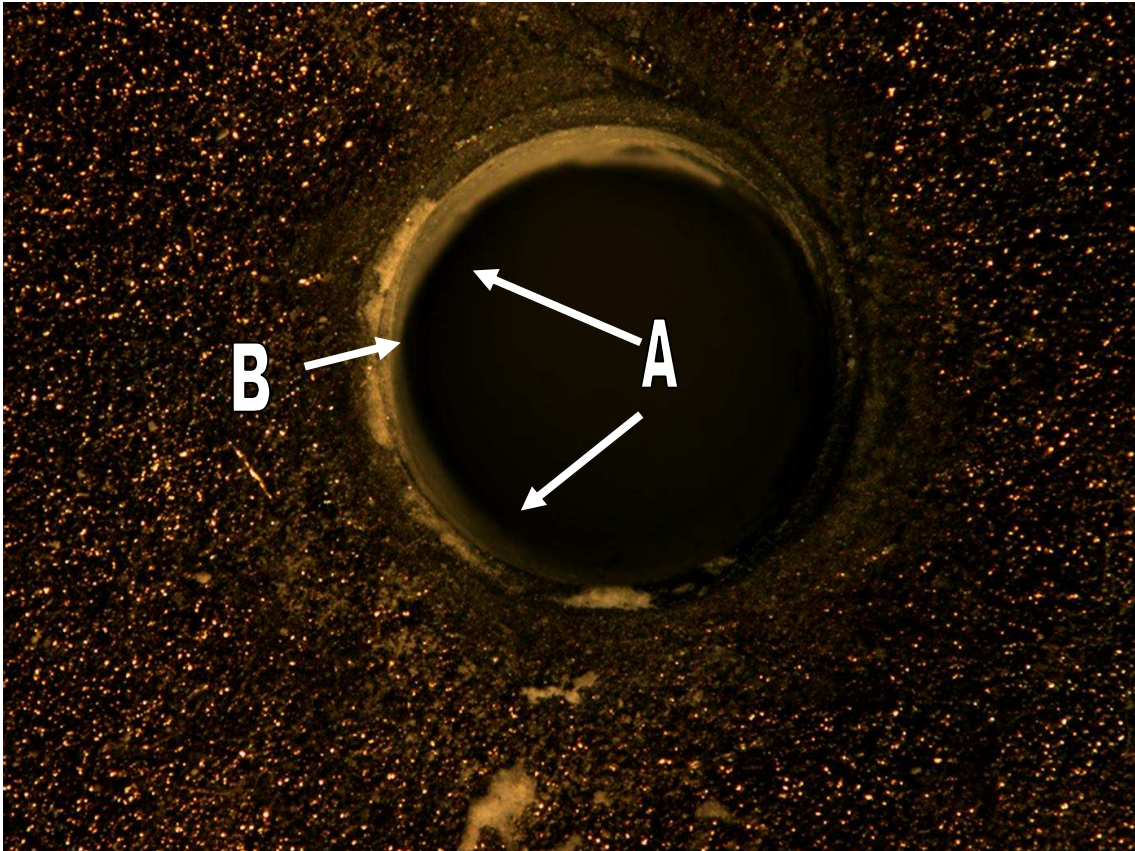


Abbildung 61: P36WLHAV-K-125-B1

In dem konischen Kanal ist wiederum eine deutliche, ziemlich gleichmäßige Zementschicht (A), sowie Teile des Kranzes an der Bruchkante (B) zu erkennen.

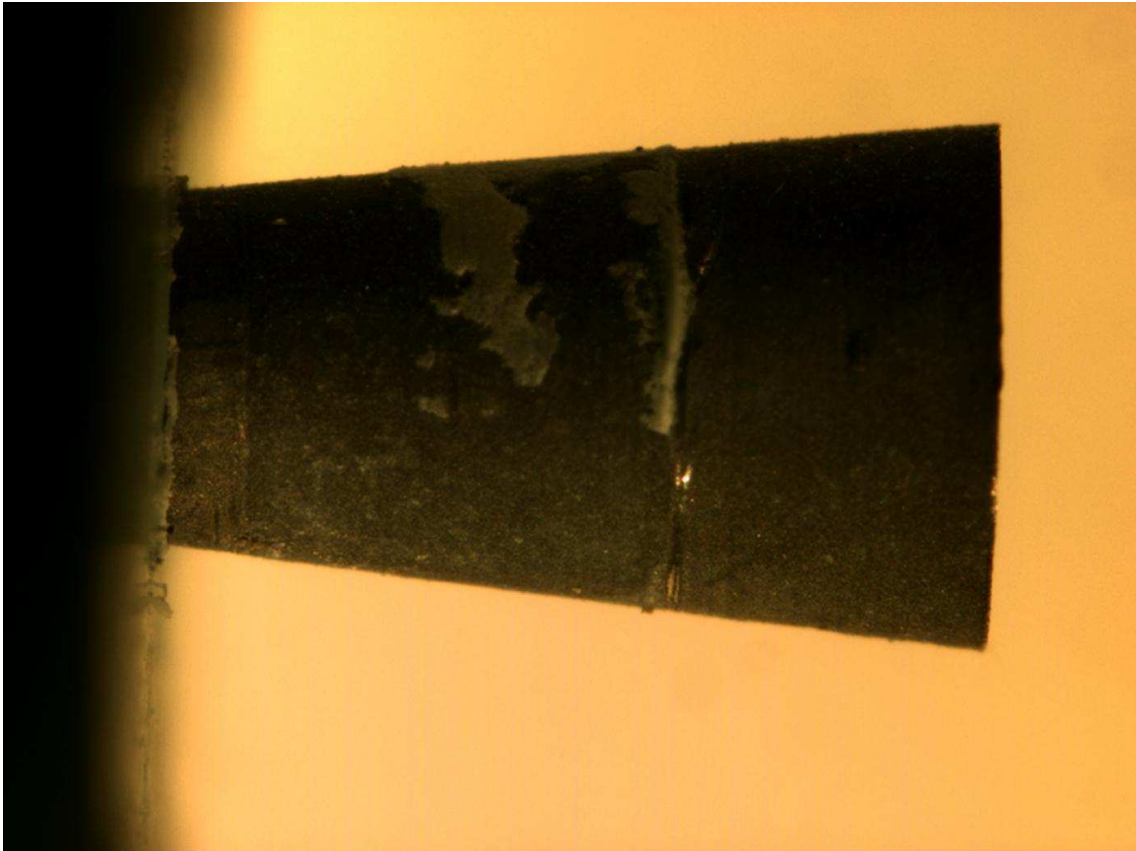


Abbildung 62: P45WMHAV-K-125x-B1

Das Bild auf der unbehandelten Oberfläche ist mit dem auf der hydrophile Oberfläche vergleichbar (vgl. Abb. 60).

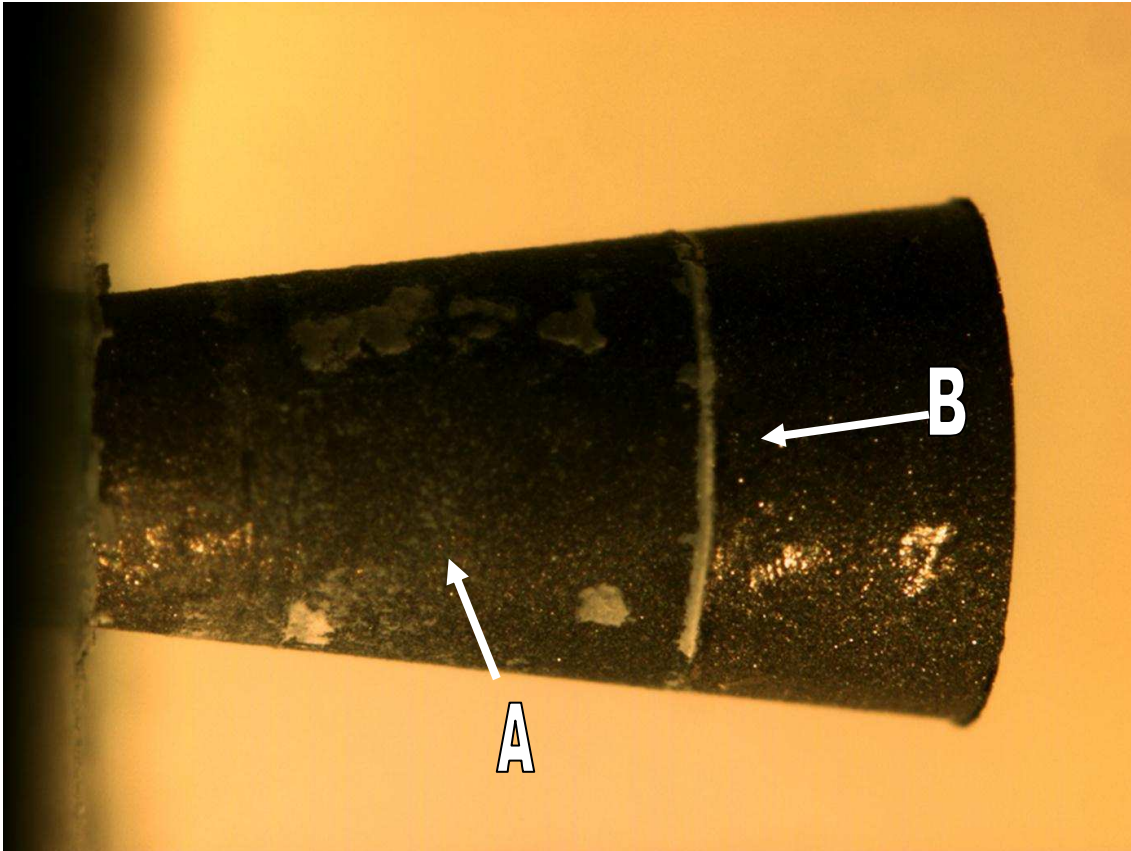


Abbildung 63:P45WMHAV-K-125x-B2

In dieser Einstellung erkennt man die mit Zementresten ausgefüllten Poren, die eine bessere Benetzung auf der Unbehandelten Oberfläche vermuten lassen (A). Im Vergleich zur Kontrollgruppe ist der Kranz (B) bei gleichem Befestigungszement und gleicher Oberflächenkonditionierung graziler (vgl. Abb. 50)

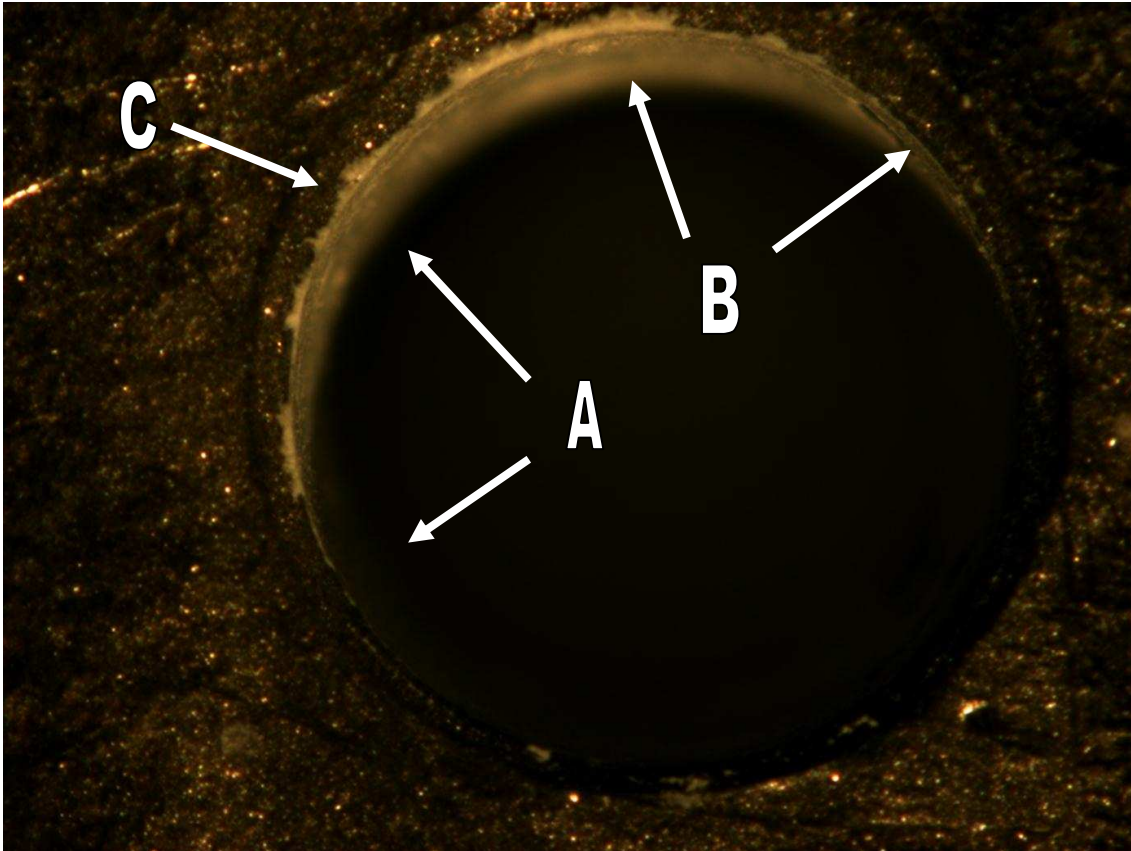


Abbildung 64: P45WMHAV-S-200x-B1

Auf dieser Abbildung sieht man deutlich eine dünne, gleichmäßige Schicht des Zementes (A), die stellenweise Einbrüche in Ihrer Oberfläche aufweist (B). Die dunklen Linien auf der Scheibenoberfläche wurden vermutlich durch das Auftreffen des Stempels auf die Scheibe nach dem Versagen des Haftverbund - Systems hervorgerufen (C).

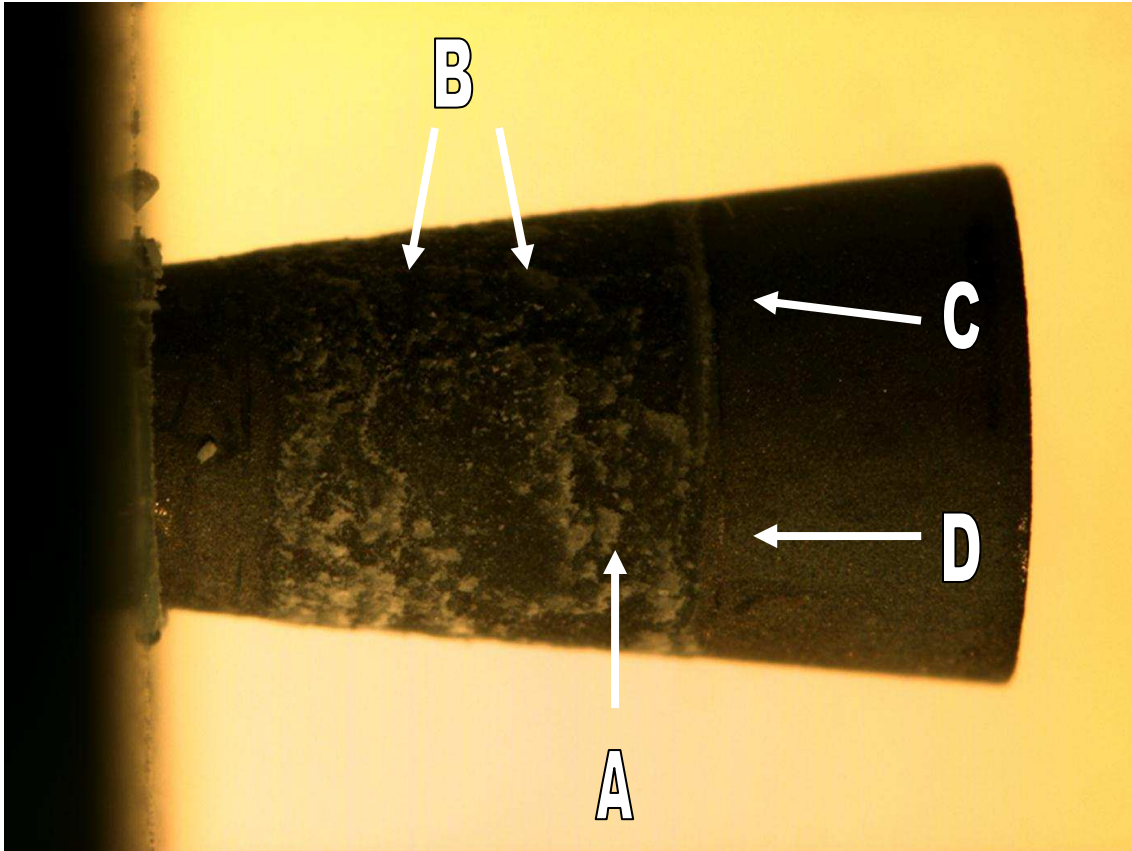


Abbildung 65: P47WLMeV-K-125x-B1

Auch in der Versuchsgruppe zeigt sich auf der hydrophilen Oberfläche unter Verwendung von Meron Plus® das für diesen Zement fast schon typische Bild einer schuppigen Zementschicht (A) (vgl. Abb. 52), mit Bereichen, die durch eine dickere Körnung imponieren (B). Die Oberfläche erscheint rau. Wieder ist der Kranz an der Oberen Kante der Kontaktfläche nur leicht angedeutet (C), so dass der Übergang zur Fläche oberhalb eher durch eine gerade Linie zu erkennen ist (D). Das Bild lässt einen kohäsiven Bruch vermuten.

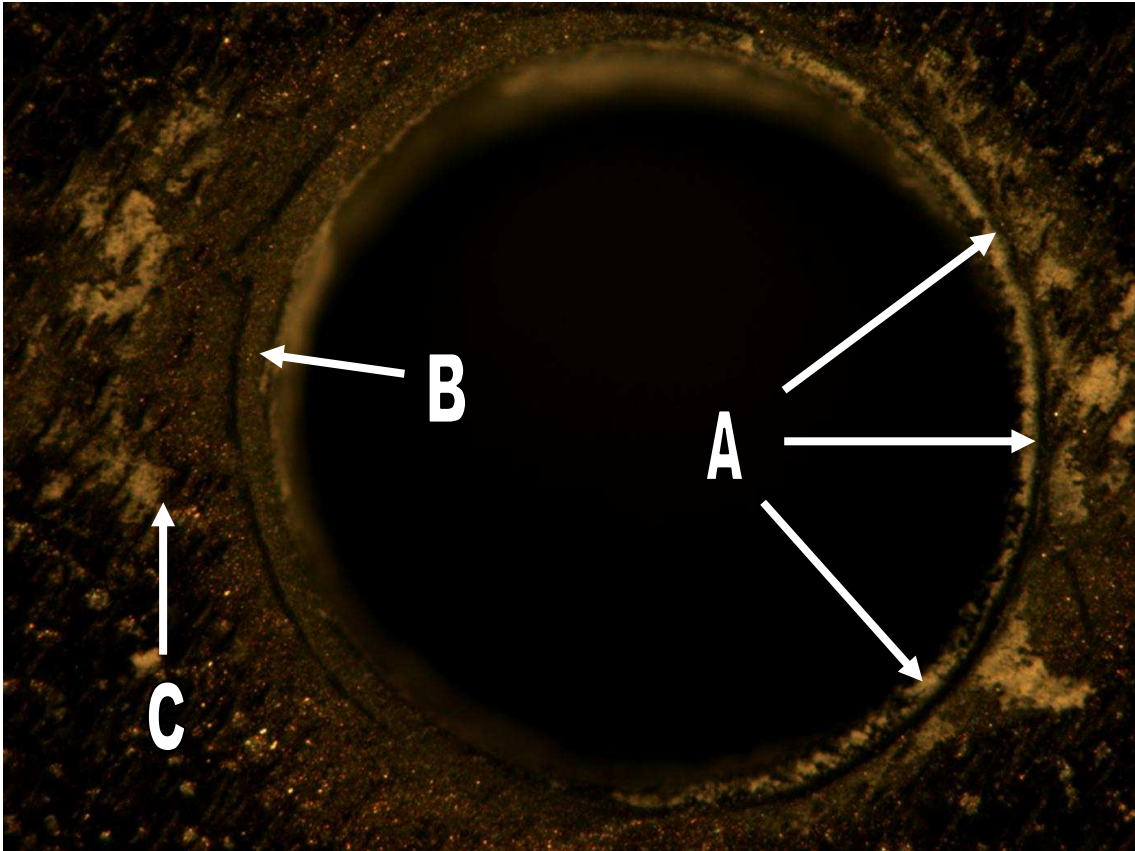


Abbildung 66: P47WLMeV-S-200x-B1

In der rechten Bildhälfte kann man den Kranz des kohäsiven Bruches mit seiner rauen Oberflächenstruktur erkennen (A). Außerdem sieht man Spuren des Sandstrahlens (B) sowie Zementreste, die auf der Oberfläche der Scheibe fest haften (C).

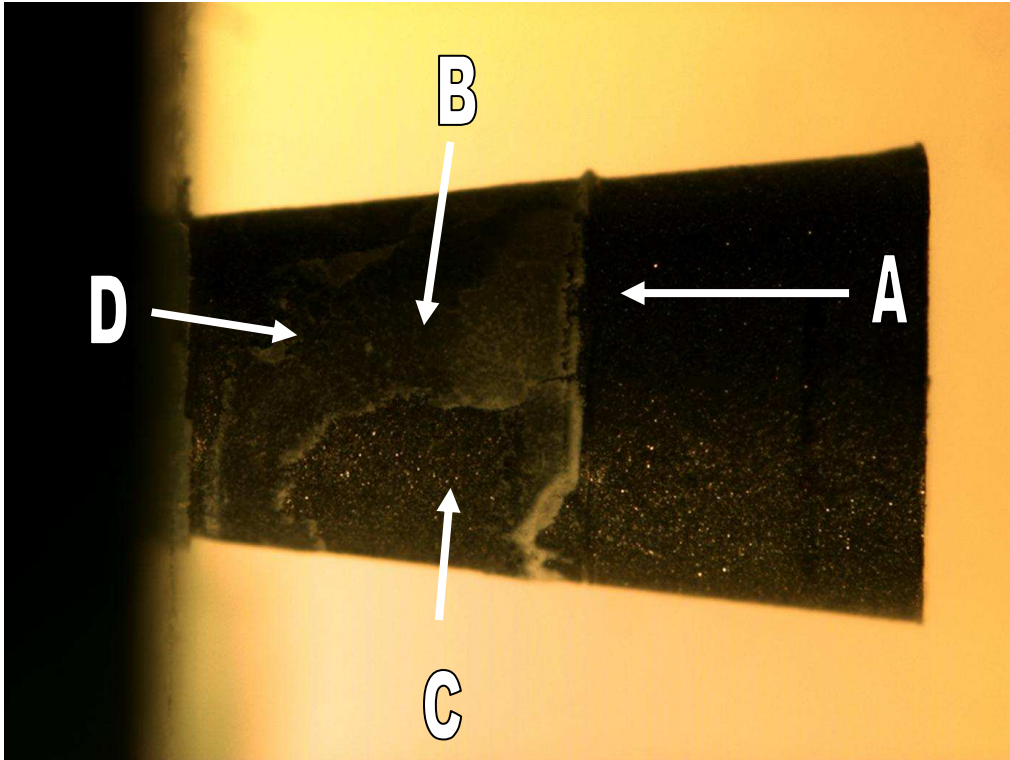


Abbildung 67: P54WMMeV-K-125x-B1

Abbildung 67 zeigt einen gemischten Bruchmodus. An der oberen Kante der Kontaktfläche ist ein Kranz ausgebildet, dessen Struktur der von zerrissenem Pergament gleicht (A). Der Zement ist in einer gleichmäßigen Schicht auf der Kontaktfläche verteilt (B) und durch deutlich erkennbare Bruchkanten von Bereichen abgegrenzt, auf denen kein Zement zu sehen ist (C). An diesen Grenzen sieht man stellenweise absplitternde Zementteilchen (D).

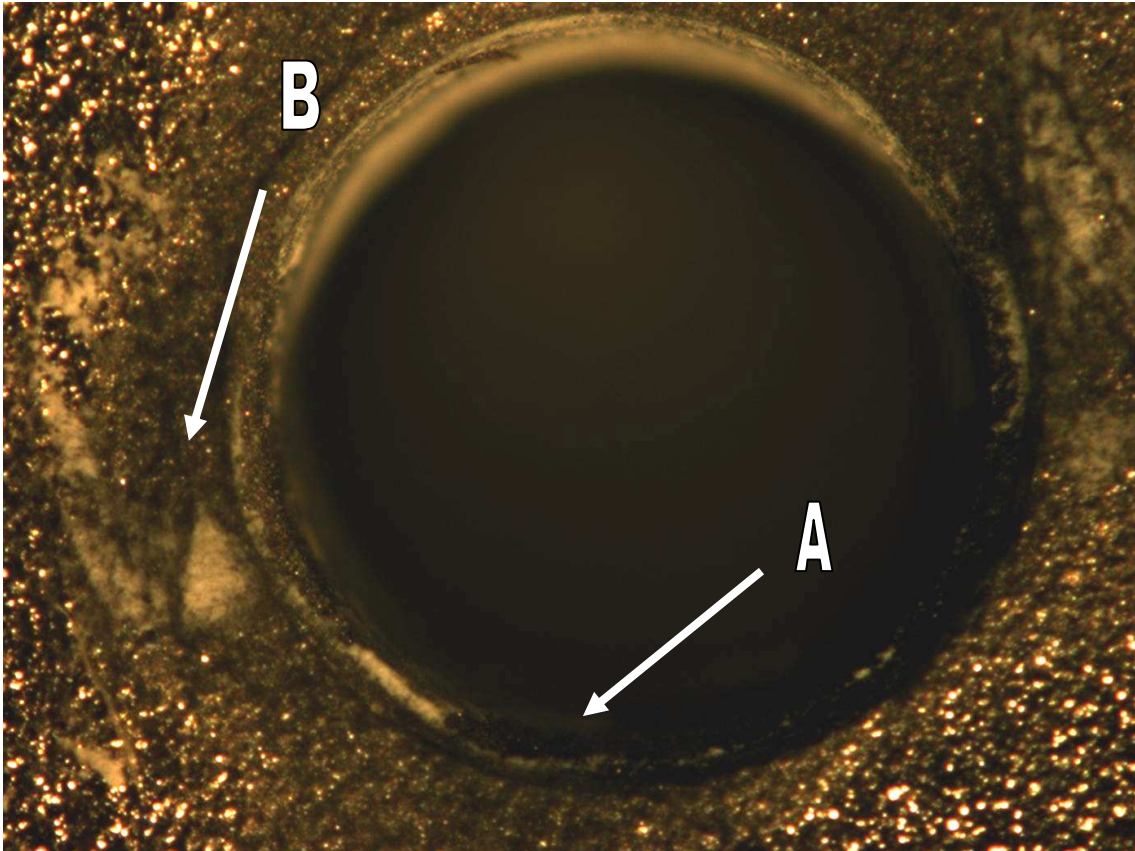


Abbildung 68: P54WMMeV-S-200x-B1

An der zu Abbildung 67 gehörenden Scheibe sieht man am Eingang in den Kanal eine Bruchkante mit ausgefranzter Struktur (A). Die schwer zu entfernenden Zementreste haften wie ein Film auf der Oberfläche der Scheibe (B).

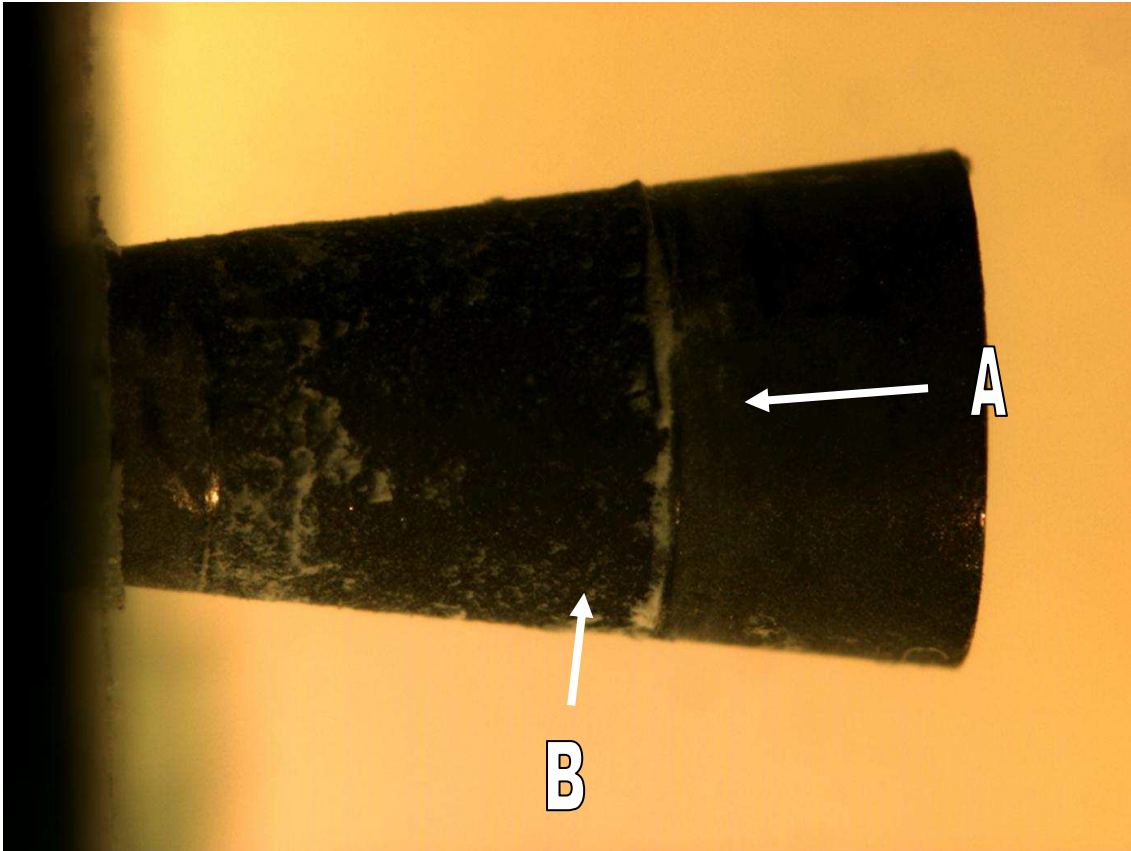


Abbildung 69: P58WLRXV-K-125x-B1

Die Struktur der Zementschicht auf der hydrophilen Kontaktfläche des mit RelyX Unicem® verarbeiteten Konus ähnelt der in Abb. 65 beobachteten. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch den hier deutlich hervortretenden Kranz (A) und die zartere Körnung (B).

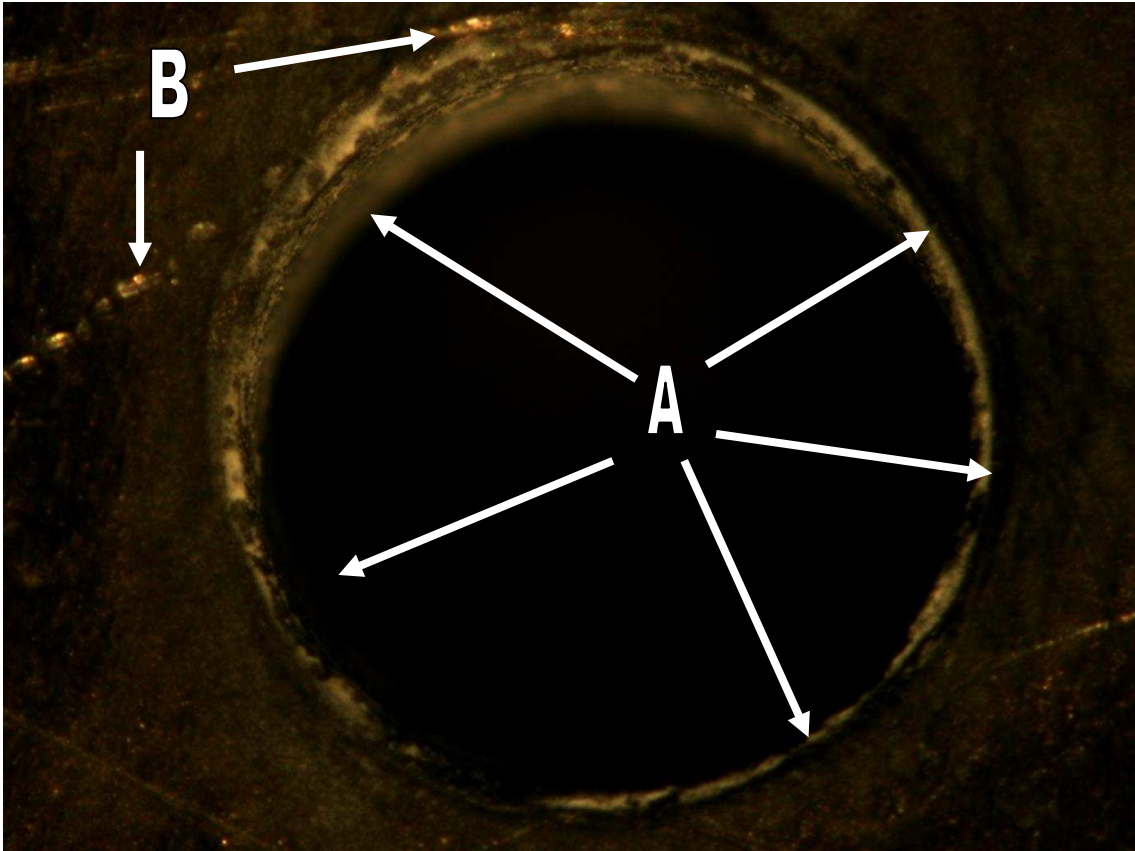


Abbildung 70: P58WLRXV-S-200x-B1

Zirkulär stellt sich am Kanaleingang ein Bruch – Kranz dar. Die glänzenden Kratzer (B) sind Spuren der Versäuberung nach dem Zementieren.

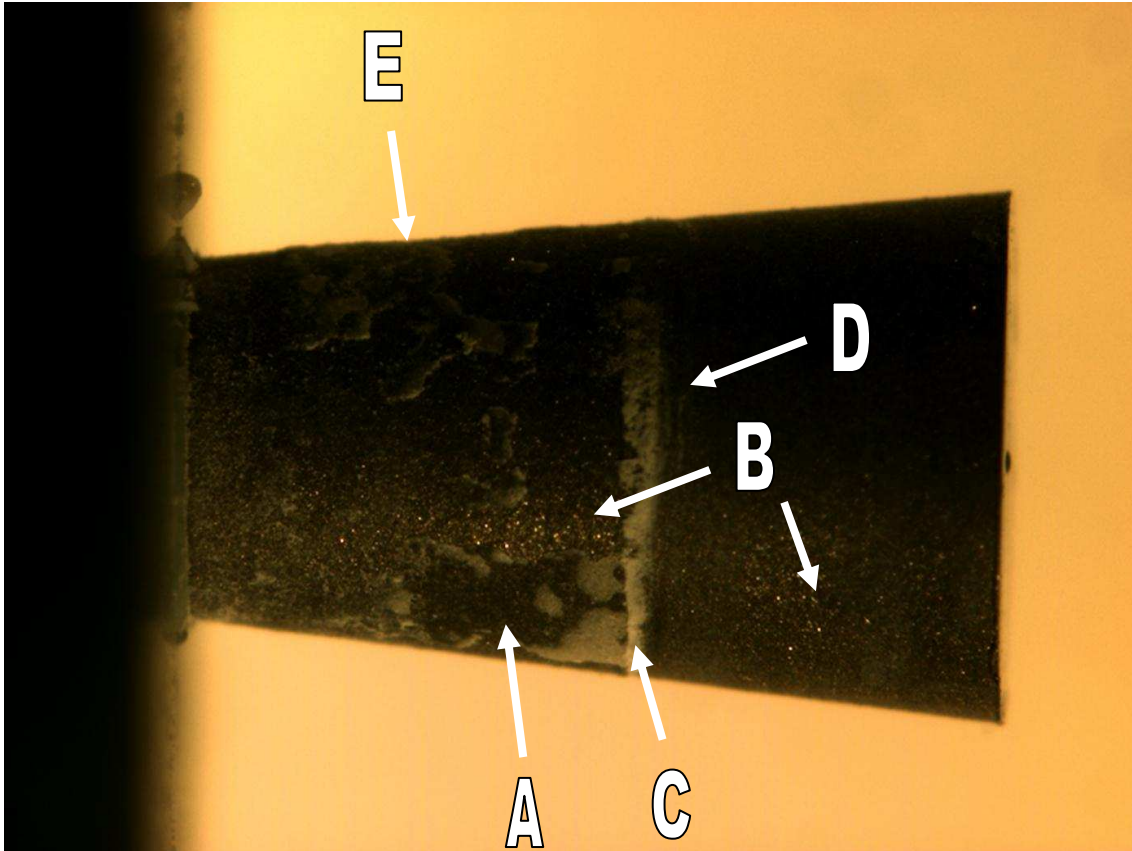


Abbildung 71: P61WMRXV-K-125x-B1

In dieser Abbildung sieht man kleine, mit Zement bedeckte Flächen (A) neben Bereichen, die bis auf einen stärkeren Glanz der Oberfläche außerhalb der Kontaktfläche gleichen (B). Der Zement hat sich stellenweise von der unbehandelten Titanoberfläche abgelöst (C). Zur Konus - Basis hin hat sich wiederum ein Bruchkranz gebildet (D), der, wie auch der mit E gekennzeichnete Bereich eine raue, gekörnte Oberflächenstruktur aufweist. Der Bruch -Kranz stellt sich als ein schmales Band dar.

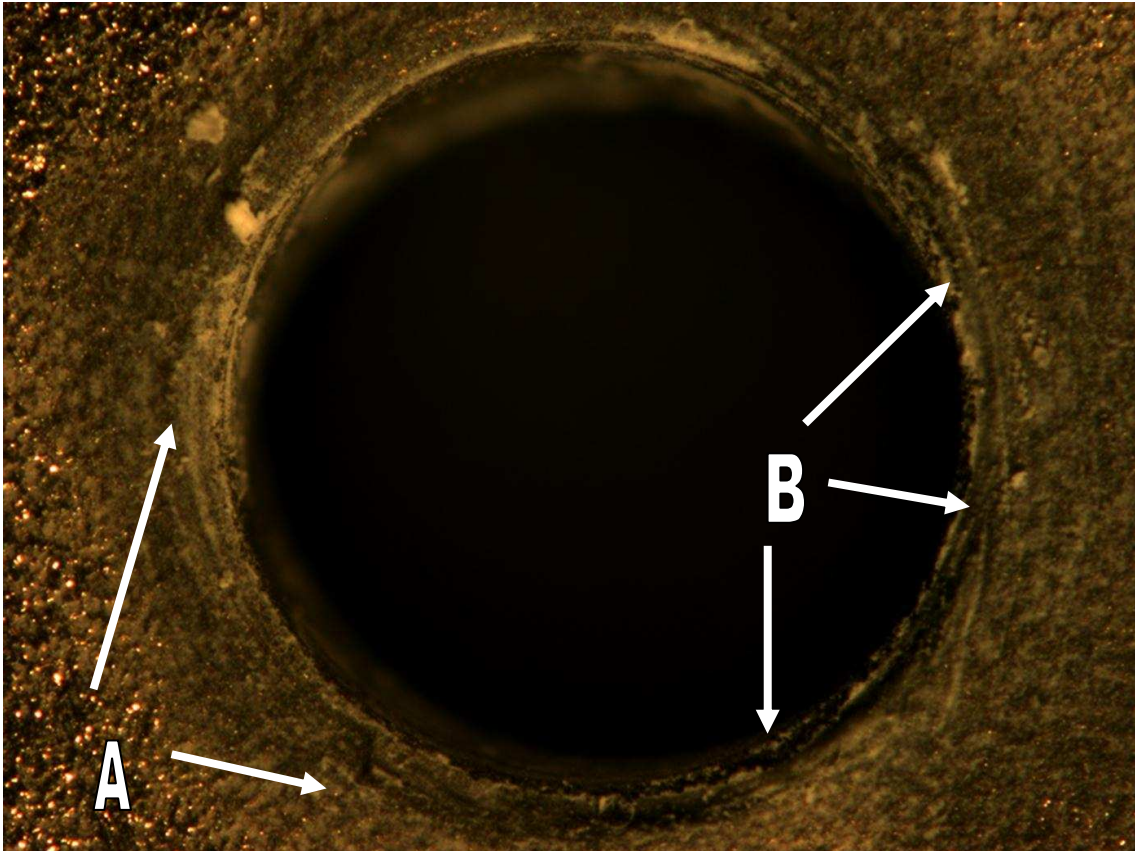


Abbildung 72: P61WMRXV-S-200x-B1

Um die Kanalöffnung sind die Zementreste als dünner Film sichtbar (A). Reste des Bruchkranzes sind mit B gekennzeichnet. Die Kontaktfläche lässt sich nicht beurteilen. Aus den Strukturen der Abbildung 71 und 72 wird ein gemischter Bruch -Modus vermutet.

5 Interpretation

5.1 Statistische Auswertung

Tab. 25 Zeigt das Ergebnis nach der statistischen Auswertung der Prüfgruppe K (also dem statischen Ausstoßversuch). Signifikante Unterschiede der Mittelwerte wurden anhand des Statistik-Programms **Microcal Origin® Version 6.0** von Microcal Software Inc. mit einem **Signifikanz-Test** (t-test Signifikanz-Niveau **p=0,05**) ermittelt und dokumentiert. Signifikante Unterschiede in den Mittelwerten wurden durch ein „+“ gekennzeichnet. Ergaben sich keine signifikanten Unterschiede, folgte die Kennzeichnung durch ein „-“. Die freien Felder entsprechen der gespiegelten Diagrammhälfte. Nicht zu vergleichende Kombinationen wurden durchgestrichen.

Tabelle 21: Übersicht der Signifikanz in der Prüfgruppe K; Me = Meron Plus® ; HA = Harvard Zement®; RX = RelyX Unicem®; WL = Hydrophil; WM = Unbehandelt. Signifikante Unterschiede in den Mittelwerten wurden durch ein „+“ gekennzeichnet, ergaben sich keine signifikanten Unterschiede, folgte die Kennzeichnung durch ein „-“. Die freien Felder entsprechen der gespiegelten Diagrammhälfte. Nicht zu vergleichende Kombinationen wurden durchgestrichen.

	MeWM	HAWL	HAWM	RXWL	RXWM
MeWL	-	+		+	
MeWM			-		+
HAWL			-	+	+
HAWM					-
RXWL					+
RXWM					

Tabelle 22: Übersicht der Signifikanz in der Prüfgruppe V. Das Ergebnis nach der statistischen Auswertung der Versuchsgruppe V nach dem Stufenlastverfahren. Signifikante Unterschiede in den Mittelwerten wurden durch ein „+“ gekennzeichnet, ergaben sich keine signifikanten Unterschiede, folgte die Kennzeichnung durch ein „-“. Die freien Felder entsprechen der gespiegelten Diagrammhälfte. Nicht zu vergleichende Kombinationen wurden durchgestrichen.

	MeWM	HAWL	HAWM	RXWL	RXWM
MeWL	-	+		+	
MeWM			-		+
HAWL			+	-	+
HAWM					-
RXWL					+
RXWM					

In der folgenden Darstellung werden die signifikanten Unterschiede der einzelnen Vergleiche getrennt voneinander dargestellt. Signifikante Unterschiede werden durch einen Pfeil zwischen den beschrifteten Spalten markiert. Das farbig unterlegte Feld entspricht den höheren Mittelwerten.

5.1.1.1 Prüfgruppe K

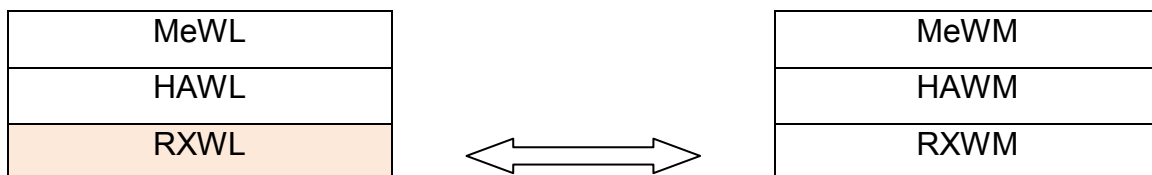


Abbildung 73: Signifikanz hydrophile - zu unbehandelter Oberfläche je Zement

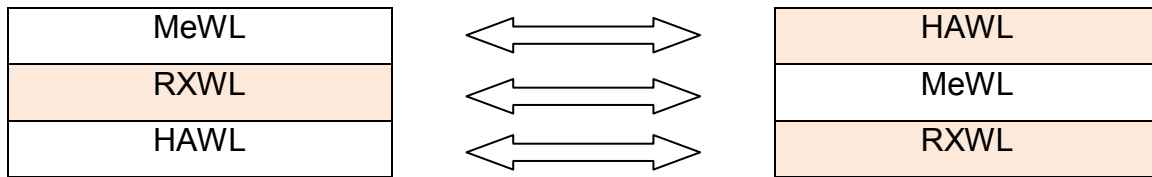


Abbildung 74: Signifikanz des Zementvergleiches auf hydrophiler Oberfläche

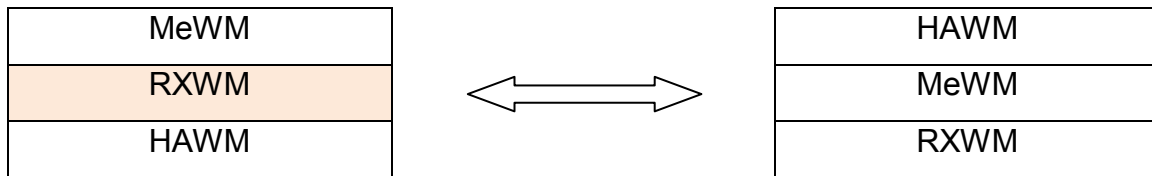


Abbildung 75: Signifikanz des Zementvergleiches auf unbehandelter Oberfläche

5.1.1.2 Prüfgruppe

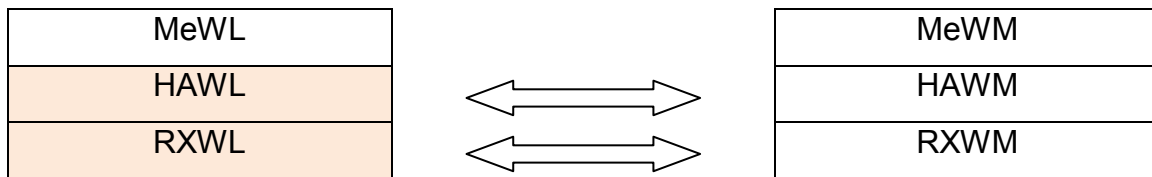


Abbildung 76: Signifikanz der hydrophilen - zur unbehandelten Oberfläche je Stufenlastverfahren

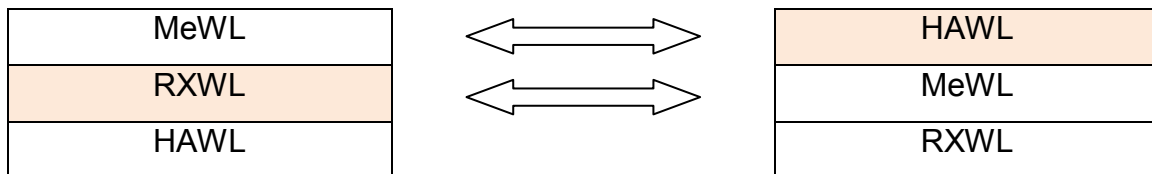


Abbildung 77: Signifikanz des Zementvergleiches auf hydrophiler Oberfläche Stufenlastverfahren

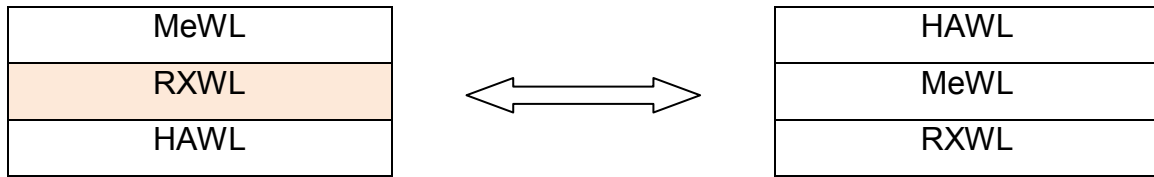


Abbildung 78: Signifikanz des Zementvergleiches auf unbehandelter Oberfläche
Stufenlastverfahren

6 Diskussion

Ziel der Untersuchung war es die Haftverbundwerte von drei ausgewählten Befestigungszementen unter der Anwendung von Titan zu vergleichen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Oberflächenhydrophilierung gelegt. Außerdem wurde der Frage nachgegangen, ob die Haftfestigkeit durch die Anwendung unterschiedlicher Prüfverfahren beeinflusst wird.

Nach dem Vergleich der drei ausgewählten Zemente ergaben sich für das Befestigungskomposit RelyX Unicem® nach dem **statischen** Prüfverfahren auf der **hydrophilen** Oberfläche signifikant höhere Haftverbund - Werte als für den Zinkoxid – Phosphat Zement Harvard Zement®, dessen Werte sich ebenfalls signifikant von den niedrigsten Werten des kunststoffverstärkten Glas – Ionomer - Zements Meron Plus® unterschieden. Demgegenüber unterschieden sich auf der **unbehandelten** Oberfläche nur die Werte zwischen dem Befestigungskomposit und dem kunststoffverstärkten Glas – Ionomer – Zement signifikant.

Stellt man diese Ergebnisse denen des **dynamischen** Prüfverfahrens gegenüber, zeigen sich auf der **hydrophilen** Oberfläche signifikante Unterschiede in den Haftverbundwerten zwischen dem Befestigungskomposit, das wiederum die höchsten Werte erreichte, und dem kunststoffverstärkten Glas – Ionomer – Zement. Dieser erreicht abermals die geringsten Werte. Dazwischen siedelte sich der Zinkoxid – Phosphat – Zement an, dessen Werte sich ebenfalls signifikant von den Ergebnissen von Meron Plus® unterschieden. Bei gleicher Rangfolge ergab sich auf der **unbehandelten** Oberfläche nur zwischen RelyX Unicem® und Meron Plus® ein signifikanter Unterschied.

Beim Vergleich der Haftverbundwerte der einzelnen Zemente auf den unterschiedlich konditionierten Oberflächen ergaben sich in der **Prüfgruppe K** für jeden Zement signifikante Unterschiede zwischen hydrophiler und unbehandelter Oberfläche.

In der **Prüfgruppe V** zeigte die Anwendung von Zinkoxid – Phosphat – Zement signifikante Unterschiede zwischen hydrophiler und unbehandelter Oberfläche. Dasselbe gilt für die Werte des Befestigungskomposits während sich die Werte

des kunststoffverstärkten Glas – Ionomer – Zements auf den unterschiedlichen konditionierten Oberflächen nicht signifikant voneinander unterschieden.

Da die Zyklenzahl des dynamischen Prüfverfahrens in den Haftverbundwerten nicht berücksichtigt wurde, konnte die Bruchspannung in der Prüfgruppe V nicht direkt errechnet werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Prüfkörper der Prüfgruppe K keiner mechanischen Alterung im Sinne einer Kausimulation ausgesetzt waren, wäre ein direkter Vergleich auch nicht unbedingt sinnvoll gewesen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der unterschiedlichen Prüfverfahren lediglich durch den Vergleich der Rangfolge und der statistischen Unterschiede in beiden Prüfgruppen beurteilt.

Sowohl nach dem statischen, als auch nach dem dynamischen Messverfahren, zeigte sich die gleiche Rangfolge der verwendeten Zemente. Auch beim Vergleich der hydrophilen mit den unbehandelten Oberflächen blieb diese Rangfolge erhalten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zemente die gleiche Reaktion im dynamischen Messverfahren zeigen und nicht ein Zement in besonderem Maße auf durch die zyklische Kaubelastung geschwächt wurde. Die Oberflächenkonditionierung nahm jedoch bei diesem Verfahren eine größere Bedeutung für die Anwendung von Harvard Zement® ein, dessen Werte beim Vergleich hydrophil zu unbehandelt im Unterschied zum statischen Verfahren signifikante Unterschiede ergaben. Zudem erreicht der Zement auf der hydrophilen und unbehandelten Oberfläche im dynamischen Prüfverfahren Werte, die sich nicht signifikant von den Werten von RelyX Unicem® unterscheiden.

6.1 Zementauswahl

Die Angaben der klinisch geforderten Haftverbundwerte reichen von 3,1 – 7,1 Mpa [129]. Aufgrund der unterschiedlichen Prüfmethode ist ein direkter Vergleich der hier ermittelten Werte mit den oben angegebenen nicht möglich. Dennoch können alle drei Zemente, deren Haftverbundwerte weit über den geforderten liegen zur Anwendung mit Ti empfohlen werden unter Berücksichti-

gung des gewünschten Retentionsmaßes, das in der Literatur insbesondere, wenn es um die Befestigung von Suprakonstruktionen auf Implantatstümpfen geht, kontrovers diskutiert wird [3] [4] [12] [19] [32] [35] [45] [90].

Da es keine eindeutige Systemempfehlung für die Zementierung des Abutments im Implantat, als auch für die Zementierung der Metallrestorationen auf dem Abutment gibt, stellt sich die Frage, welche Art von Dentalzement sich bezüglich des Haftvermögens am besten zur dauerhaften Befestigung von Restaurationen auf Titan – Implantatstümpfen eignet. Eine kurze Literaturübersicht soll die Problematik in dieser Fragestellung verdeutlichen:

Nach der Einheilung von Implantaten folgt die Herstellung von Suprakonstruktionen, die auf den Abutments befestigt werden. Diese können festsitzend oder abnehmbar gestaltet werden. Die festsitzenden Restaurationen werden in der Mehrzahl der Fälle zementiert, seltener verschraubt. Damit wird eine einfachere und preisgünstigere Herstellung erreicht. Ebenso spricht die einfachere Gestaltung der Kaufläche für diese Vorgehensweise, die ansonsten durch die Verschlusschraube beeinträchtigt werden kann. Als weiterer Vorteil der Zementierung von Suprakonstruktionen wird die Möglichkeit angegeben, minimale Gussungenauigkeiten durch den Zement ausgleichen zu können [3][8][12][29][69][90]. Bei verschraubten Suprakonstruktionen kann es zudem zu einem Verlust oder einer Fraktur der Befestigungsschraube kommen, was ein Nachteil gegenüber dem hauptsächlichen Vorteil, den Zahnersatz bei Bedarf abnehmen zu können, darstellt. So wird die Anwendung verschraubter Suprakonstruktionen und die in diesem Zusammenhang auftretenden Schwierigkeiten in zahlreichen Studien beschrieben [4][19][32][37][42]. Auf diesem Hintergrund bevorzugen heute viele Anwender die Zementierung gegenüber der Verschraubung der Suprakonstruktion [35][102][110]. Auch hier herrscht Uneinigkeit unter den Anwendern in Bezug auf die Auswahl des Befestigungszementes (definitiv oder provisorisch), insbesondere im Hinblick auf den Nachteil dieser Befestigungsweise, die ein einfaches Abnehmen der Restauration nicht erlaubt. Die Auswahl des geeigneten Befestigungszementes sollte darum auf der Basis folgender Kriterien gefällt werden:

- Die Notwendigkeit der Abnehmbarkeit

- Die zu erwartende Belastung und somit der Bedarf an Retention
- Die Entfernbarekeit des Zementes
- Die Kosten

[1] [85]

Stellt man auf Grundlage dieser Überlegungen einen Zusammenhang zu den erhobenen Ergebnissen her, so ist das Befestigungskomposit insbesondere dann zu empfehlen, wenn eine hohe Belastung zu erwarten ist und somit ein großer Bedarf an Retention vorliegt. Soll jedoch eine Abnehmbarkeit gewährleistet sein, ist dieser Befestigungswerkstoff wohl eher ungeeignet. Zum einen erschweren die guten Haftverbundwerte die Entfernung der Suprakonstruktion, zum anderen ist die Schwierigkeit der Entfernung verbleibender Reste des Zementes auf der Abutmentoberfläche und der Innenfläche der Restauration zu bedenken. Bei dem Versuch, der Entfernung dieser schwer entfernbaren Reste droht eine Beschädigung der Oberflächen, die bei einer erneuten Zementierung den sicheren Haftverbund beeinflussen könnte. Es wäre interessant festzustellen, inwieweit sich dies auf die Haftverbundwerte auswirken würde.

Im Gegensatz dazu zeigen sich auf den Kegeln, die mit dem Zinkoxid – Phosphat – Zement mit der zugehörigen Scheibe verbunden wurden, kaum Zementreste. Zudem fiel die Versäuberung bei der Anwendung dieses Zementes weitaus leichter, woraus geschlossen werden darf, dass auch die Entfernung der auf dem Implantatabutment verbleibenden Reste nach Abnahme der Suprakonstruktion ohne große Beschädigung der darunter befindlichen Oberfläche gelingen müsste. Die dennoch hohen Haftverbundwerte (vgl. Tab.7 S. 71) bei gleichzeitig leichterer Entfernbarekeit stellen einen Vorteil gegenüber dem Befestigungskomposit dar.

Meron Plus®, für den sich die geringsten Werte ergaben, zeigt bezüglich der Entfernbarekeit verbliebener Zementreste ein ähnliches Verhalten wie das Befestigungskomposit RelyX Unicem®. Es ist somit fraglich, ob dieser Zement bei gewünschter Abnehmbarkeit der Restauration zu empfehlen ist. Ist eine dauerhafte Befestigung erwünscht, so wird die Wahl wohl eher auf das Befestigungskomposit mit den höheren Haftverbundwerten und einer sehr angenehmen Verarbeitung im Bezug auf die Dosierung fallen.

Wenn es um die Entfernung verbleibender Zementreste auf der Abutmentoberfläche geht, stellt der Bruchmechanismus einen entscheidenden Faktor dar [104]. Der kohäsive Bruch würde Zementreste auf der Abutment – Oberfläche hinterlassen, die je nach Auswahl des Befestigungswerkstoffes mehr oder weniger schwer zu entfernen sind. Wie bereits oben erwähnt, könnten neben möglichen Beschädigungen der Oberfläche der Abutments beim Versuch der Entfernung dieser Reste, verbleibende Reste den Haftverbund nach erneutem Zementieren beeinflussen. Unter diesen Gesichtspunkten wäre dem Zinkoxid – Phosphatzement, bei dem ein adhäsiver Bruchmodus beobachtet wurde, gegenüber dem kunststoffverstärkten Glas – Ionomer- Zement und dem Befestigungskomposit der Vorzug zu geben, was in der Literatur bestätigt wird [104]. Der genaue Einfluss oben genannter Überlegungen bei einer erneuten Zementierung auf die Haftverbundfestigkeit wurde in dieser Studie, in der jeder Prüfkörper nur einmal verwendet wurde, nicht untersucht und könnte Bestandteil weiterer Studien sein. Die Beantwortung dieser Frage würde einen Beitrag zur Beseitigung der Unklarheiten in der Empfehlung für Befestigungszement bei der Anwendung auf Titanabutments [3] leisten.

Patyk schloss nach seinen Untersuchungen eine chemische Verbindung zwischen Zinkoxid – Phosphat – Zement und der Titanoberfläche aus. Seinen Ausführungen zur Folge kommen nur Adhäsionskräfte in Frage, die von einem engen Kontakt und der Benetzbarkeit der Oberfläche abhängen [84]. Die makroskopische Untersuchung der mit Harvard Zement® zementierten Prüfkörper mit den vorwiegend adhäsiven Bruchverläufen lässt eine Bestätigung dieser Vermutungen zu. Demgegenüber zeigen sich bei der Anwendung des Befestigungskomposits und dem kunststoffverstärkten Glas – Ionomer - Zement gemischte oder kohäsive Brüche, die eine chemische Verbindung dieser Zemente mit der Titanoberfläche vermuten lassen.

6.2 Entfernung der Zementreste

Eine schabende Entfernung der Zementreste hinterlässt auf den Implantat - Oberflächen Kratzer und Furchen. Diese begünstigen eine vermehrte Pla-

queanlagerung, die wie auch verbleibende Zementreste zu Entzündungen des umliegenden Gewebes führen können.

Agar et al. untersuchten verschiedene Verfahren zur Entfernung der Zementreste von Implantat - Oberflächen. Dabei beobachteten sie insbesondere bei der Verwendung von Instrumenten aus Edelstahl die Ausbildung tiefer Kratzer auf der Oberfläche der Implantate, die im Vergleich zur relativ weichen Titanoberfläche sehr hart sind [1]. Dieses Phänomen kann durch die vorliegende Studie bestätigt werden, in der zur Entfernung der Zementreste wie im „Teil Material und Methode“ beschrieben ein Scaler aus Edelstahl verwendet wurde (vgl. Abb. 60, 70). In deren Studie stellte die Entfernung der Überschüsse des Befestigungskomposits die größte Schwierigkeit dar [1]. Dies wurde in der Vorliegenden Studie in der gleichen Weise beobachtet (vgl. Abb. 58,59). Es bildete sich ein dünner, fest mit der Oberfläche der Prüfkörper verbundener Film, der nicht abgesprengt werden konnte. Die Versuche, diese Reste mit dem Scaler zu entfernen, führten zu Kratzern in der Oberfläche bei gleichzeitig weiterhin verbleibenden Resten. Bei der Verwendung von Befestigungskomposite muss also mit besonderer Vorsicht und Aufmerksamkeit an die Entfernung der Zementreste herangegangen werden, insbesondere bei subgingivaler Randgestaltung. Vor diesem Hintergrund ist dem Phosphat – Zement der Vorzug zu geben, bei dessen Verwendung die Versäuberung einfacher und effektiver durchgeführt werden konnte. Die Reste konnten zum einen im noch nicht ausgehärteten Stadium leichter entfernt werden, zum anderen konnten ausgehärtete Bereiche weg gesprengt werden ohne die Oberfläche der Prüfkörper in sichtbarem Maße zu verletzen.

6.3 Prüfverfahren

In der Literatur differieren die Angaben der Werte, der während des Kauvorgangs auftretenden Kräfte. Die Angaben liegen im Seitenzahnggebiet zwischen 10,5 und 22 N, die Belastung in der Front ist um ca. 50% geringer. Kommen die Zähne während des Schluckvorganges in Kontakt, so wurden Kräfte von bis zu 44 N im Seitenzahnggebiet gemessen [18]. In einer Studie von **Jorneus et al.** [44] erstreckten sich die Werte von einzelnen Patienten von **140 bis 390 N**. An-

genommen das Kauen nimmt einen Zeitraum von **20 min pro Tag** ein, so kann von **160 Zyklen pro Tag** ausgegangen werden [83]. **Pro Jahr** treten ca. **2,2 x 10⁵ Zahnkontakte** auf [93]. Parafunktionen, wie z.B. der Bruxismus führen zu weiteren Belastungen, die quantitativ nur schwer bestimmbar sind, und Kräfte bis zu 400 N ausmachen. Ein Zahnersatz, mit einer mittleren Tragezeit von 10 Jahren wird folglich ca. **2,2 x 10⁵ mal mit 10,5 – 22 N** belastet. Es kann demnach nicht davon ausgegangen werden, dass der zementierte Zahnersatz einer unendlichen Anzahl von Belastungen mit einer festen Kraft von beispielsweise 110 N ausgesetzt wird [45]. Vielmehr sollte das gesamte Spektrum der möglichen Kräfte - sowohl höhere, als auch niedrige Werte - in einem Prüfverfahren berücksichtigt werden. Das Stufenlastverfahren bietet diese Möglichkeit. Es integriert eine Dauerbelastung und somit eine Simulation der Gebrauchsphase. Im Vergleich zum Alterungsprozess in einem Kausimulator erfährt das Haftverbund - System jedoch die Stressung unter einem Anstieg der Kraft. Durch diese Vorgehensweise werden niedere Kraftwerte ebenso wie der Höchstwert berücksichtigt, gleich dem Auftreten unter physiologischen Bedingungen in der Mundhöhle, an den sich das Stufenlastverfahren über mehrere Kraftstufen herantastet. Es ermöglicht Belastungen von nahezu 0 N bis weit über 400 N und deckt somit das gesamte Kräftespektrum ab, das unter physiologischen Bedingungen in der Mundhöhle auftreten kann.

In der vorliegenden Studie wurde eine **Belastungsfrequenz** der Versuchsgruppe V von **10 Hz** gewählt. Die Kaurate ist bei jedem Menschen unterschiedlich. In Abhängigkeit von der Nahrungskonsistenz treten wiederum im Kauverhalten eines einzelnen Individuums Unterschiede auf. In einer Studie von **Okazaki et al.** wurde der Einfluss von der Frequenz der Belastungszyklen auf das Ermüdungsverhalten von Zinkoxid – Phosphat – Zement beobachtet [76]. Er stellte bei einer Steigerung der Belastungsfrequenz von 1Hz auf 20Hz eine verkürzte Zeit bis zum Bruch fest. Eine Frequenz von 10Hz stellt auf diesem Hintergrund einen angemessenen Mittelwert dar.

Zur Kraftübertragung auf den Prüfkörper wurde ein **Metallstempel** gewählt, der sich aufgrund der Prüfkörpergeometrie als der geeignetste erwies. Durch die

Prüfkörpergeometrie wurde eine Belastung auf **Druck-, Zug- und Scherkräfte** ermöglicht, was den physiologischen Belastungen näher kommt als die bei reinen Zug- und Scherversuchen auftretenden Kräfte. Leider wurden derartige Versuchsaufbauten bisher nur in Verbindung mit Zirkonoxid verwendet, was keinen direkten Vergleich der Resultate der vorliegenden Studie erlaubt [59][130]. Das Ausstoß - Prüfverfahren bietet den Vorteil einer **standardisierten Prüfkörpergeometrie**, die unter Berücksichtigung der Haftverbundfläche die Errechnung der Bruchspannung ermöglicht und somit die Angaben der pro mm^2 aufgetretenen Kraft im Moment des Bruches eines Haftverbund-Systems gewährleistet. Demgegenüber steht die Verwendung der maximalen Abzugskraft, die als Wert für die Retention in einigen Studien Verwendung findet. In diesem Wert wird die Haftverbundfläche nicht berücksichtigt. Folglich ist ein Vergleich mit diesen Studien nur unter Verwendung von Prüfkörpern mit exakt den gleichen Abmessungen möglich.

Ein **standardisiertes** Vorgehen beim **Zementieren** bietet am ehesten die Möglichkeit, eine vergleichbare Stärke der Zementschichten bei den einzelnen Prüfkörpern zu erzielen. Dabei hat sich insbesondere die Belastung mit einer konstanten Last über die Zeit des Aushärtens bewährt, was in zahlreichen Studien eingesetzt wird [59][69][104][130]. Die im Teil Material und Methode beschriebene Vorrichtung für das Zementieren der Prüfkörper gewährleistet sowohl eine gleichmäßige Last als auch eine konstante Krafrichtung und Temperatur bei allen Prüfkörpern.

Die Zementierlast wurde für alle Prüfkörper gleich gewählt aufgrund des Ergebnisses einer Studie von 2006, nach der bei Zementierlasten zwischen 2-8 kg kein signifikanter Unterschied in den Haftverbundwerten auftritt [130].

In der Literatur finden sich Studien, die einen Abzugswert von $5,5 \text{ N/mm}^2$ für eine prothetische Restauration fordern. Dieser Wert wurde von allen in dieser Untersuchung getesteten Zementen deutlich überschritten. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Werte, welche für den Haftverbund von Befestigungszementen auf der natürlichen Zahnhartsubstanz angegeben werden, deutlich von den auf Metalloberflächen ermittelten Werten abweichen können

[69][86][104]. Die Ursache dafür kann in der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der natürlichen Zahnhartsubstanz und beispielsweise Titan gesehen werden. Eine weiche Oberfläche ermöglicht eher das oberflächliche Eindringen von Partikeln als eine harte, während eine raue Oberfläche eine bessere Verteilung der Füllkörper in einem Haftverbundsystem hervorrufen kann [59].

6.4 Kontaktfläche

Die Größe der Abutments ist ein entscheidender Faktor für die Haftkraft des Haftverbundsystems bei der Verwendung von definitiven Befestigungszementen [15]. Dies beobachteten **Covey et al.** in ihrer Studie, in der Sie die Bedeutung der Abutmentgröße und des verwendeten Befestigungszementes für die Retention von implantatgetragenen Restaurationen untersuchten. Dies spricht für die Verwendung einer standardisierten Prüfkörpergeometrie, die es ermöglichen würde, die klinischen Studien untereinander vergleichen zu können. Das Ausstoß - Prüfverfahren stellt diesbezüglich eine Methode dar, die eine solche Standardisierung auf einfache Weise erlaubt. Der Konvergenzwinkel von 3° entspricht den Empfehlungen für die Präparation in vivo. Die Wahl dieses Winkels erfolgt im Sinne der Beobachtung höherer Retentionswerte bei geringeren Konuswinkeln [4].

6.5 Vergleich mit anderen Studien

Sucht man in der Literatur nach Berichten, die sich mit der Befestigung von Titanrestaurationen beschäftigen, so trifft man auf zahlreiche Studien aus dem Themenbereich der Implantologie.

Die Schwierigkeit, die Werte der eigenen Untersuchung mit denen anderer zu vergleichen beruht auf der Tatsache, dass sich sowohl die Versuchsprotokolle als auch die eingesetzten Implantatsysteme der einzelnen Studien unterscheiden, sodass ein direkter Vergleich der einzelnen Ergebnisse nicht zu realisieren ist [8][12][14][18][49][69][84][99][106][118].

Squier et al. untersuchten in ihrer Studie die Retentionswerte u.a. für einen Zinkphosphat – Zement, einen kunststoffverstärkten Glas – Ionomer - Zement und ein Befestigungskomposit. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Auswirkung einer Oberflächenanodisation auf die Retentionswerte gelegt. Die Werte wurden mit einem reinen Zugversuch nach Thermocycling erhoben. Die höchsten Haftverbundwerte ergaben sich auf beiden Oberflächen für das Befestigungskomposit, gefolgt vom Zinkoxid – Phosphat – Zement und dem kunststoffverstärkten Glas – Ionomer – Zement mit den geringsten Retentionswerten. Die Anodisierung der Oberfläche hatte keinen Einfluss auf die Haftverbundwerte [104].

Das ermittelte Ranking der Befestigungszemente kann durch die in der aktuellen Studie ermittelten Ergebnisse bestätigt werden.

Auch in einer Studie von **Mansour et al.** [69] ergaben sich für das Befestigungskomposit die höchsten Haftverbundwerte (36,53 (\pm (8,1))). Im Vergleich zu den hier verwendeten Zementen erreicht der kunststoffverstärkte Glas – Ionomer – Zement einen höheren Wert (18,98 (\pm 6,23)) als Zinkoxid – Phosphat – Zement (10,9 (\pm 6,52)). Die Werte geben die Kraft in kg an, bei der das Haftverbund – System bricht. Dabei gilt $n = 10$. Wie die vorliegende Arbeit im Gegensatz dazu zeigt, ist der Haftverbund von Harvard Zement® auf der Titanoberfläche stärker als der von Meron Plus®. Der Unterschied im Ranking der Zemente im Vergleich zur vorliegenden Studie kann im Versuchsaufbau und der Oberflächenbearbeitung der Prüfkörper begründet liegen. Durch den gewählten Versuchsaufbau können wie oben bereits beschrieben gleichzeitig Druck-, Zug- und Scherkräfte wirken. Dies bietet den Füllstoffen des Zinkoxid – Phosphat – Zementes die Möglichkeit sich zu verkeilen und sich mechanisch in der aufgerauten Oberfläche der Prüfkörper zu verankern und dadurch die Haftverbundwerte zu steigern [59]. Ist - wie in der Studie von Mansour - die Oberfläche relativ glatt, so ist eine mechanische Verankerung nur eingeschränkt möglich, was sich in geringen Retentionswerten zeigt.

Die Adhäsion von Glas – ionomer – Zementen auf der Oberfläche prothetischer Restaurationen beruht auf der molekularen Wechselwirkung von ionisierten

oder polaren Gruppen. Dementsprechend haftet dieser Zement nicht auf chemisch inerten Oberflächen von z.B. Edelmetallen. Ein Befestigungskomposit bindet mit den Phosphatestergruppen des Monomers in ähnlicher Weise direkt an die Metalloxide der Oberfläche [52]. Im Gegensatz zur Anwendung mit Edelmetallen [12] kann bei der Verwendung von Befestigungskompositen auf der oxidierten Titanoberfläche in diesem Mechanismus die Ursache für die hohen Haftverbundwerte gesehen werden, wie sie auch in den eigenen Untersuchungen beobachtet wurden.

6.6 Chemische Oberflächenkonditionierung

Titan ist aufgrund seiner sehr großen Biokompatibilität und der positiven mechanischen Materialeigenschaften das führende Material in der Implantologie. In diesem Bereich spielt die Oberflächenkonditionierung eine ganz entscheidende Rolle um eine optimale Knochenanlagerung an die Implantatoberfläche zu erzielen. So hängen der Erfolg einer Osseointegration und die Belastbarkeit eines Implantates in entscheidendem Maße von der Qualität der Grenzfläche zwischen Knochen und Implantatoberfläche ab. Je nach Art der Oberflächenkonditionierung konnten Unterschiede in der Gewebeadaptation beobachtet werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere auf den Stellenwert der Oberflächenhydrophilie hinzuweisen [126]. So haben hydrophile Titanoberflächen die Wechselwirkung zwischen Titanoberfläche und dem umgebenden biologischen Milieu verbessert [53], die Osseointegration der Implantate durch eine verbesserte Zellanlagerung beschleunigt und eine höhere Erfolgsrate der Knochenanlagerung sowie der Wundheilung ermöglicht [23][94]. Dieser Effekt der erhöhten Benetzbarkeit von Implantatoberflächen wurde in zahlreichen Studien untersucht. Die positiven Effekte der Oberflächenhydrophilie spielen dabei in der initialen Einheilphase die entscheidende Rolle [20][21].

Über den Effekt der Oberflächenkonditionierung der Implantate auf den Haftverbund zwischen der Abutmentoberfläche und dem Befestigungszement liegen derzeit kaum Studien bzw. wissenschaftliche Untersuchungen vor [118].

Um die Frage nach der Bedeutung der Oberflächenhydrophilie für die Haftverbundwerte der Befestigungszemente beantworten zu können, soll nun auf die genauen Reaktionsmechanismen der Titanoberfläche eingegangen werden.

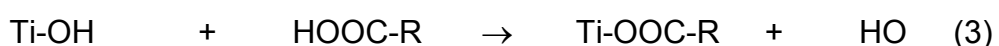
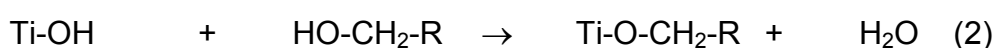
Während die natürliche Titanoberfläche unbehandelt ist, hat die oxidierte Titanoberfläche eine hohe Affinität zu Wasser, was zu einer Adsorption von Wassermolekülen aus der Luftfeuchtigkeit führt. Diesem Phänomen liegt der folgende Reaktionsmechanismus zugrunde:



Die Wassermoleküle binden bevorzugt an die nicht abgesättigten 5-fach koordinierten Titanionen an der äußeren Oberfläche. Durch die chemische Bindung wird die bevorzugte 6-fach-Koordination des Titans vervollständigt. Ein großer Teil des gebundenen Wassers dissoziiert, dadurch bleiben Hydroxid-Ionen (OH^-) an das Titan gebunden und bilden basische Hydroxylgruppen ($-\text{OH}^-$). Die Protonen (H^+) der dissoziierten Wassermoleküle werden auf Oxidionen in der Nachbarschaft übertragen und führen zur Bildung saurer Hydroxylgruppen ($-\text{OH}^+$). Die polaren Gruppen der äußeren Oxidschicht binden weitere Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken, woraus eine hydratisierte Titandioxidoberfläche ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) resultiert.

Die passivierte Titanoberfläche trägt unter physiologischen Bedingungen (pH 7,4) eine schwach negative Nettoladung [7].

Die **Hydrophobie** der unbehandelten Titanoberfläche ist durch Adsorption natürlicher Adsorbate aus der Luft an der Oberfläche zu erklären [30]. Dabei steht die Reaktion mit Kohlenwasserstoffen im Mittelpunkt, wobei auch in geringem Umfang Reaktionen mit Alkoholen unter Bildung von Alkoxiden (2), sowie mit Carbonsäuren beobachtet wurden, die zur Bildung von Carboxylaten (3) führten.



[7][102]

Auf diesem Hintergrund ist die Anwendung des beschriebenen Verfahrens zur Erzielung einer hydrophoben Oberfläche in Frage zu stellen. Durch eine 10-minütige Behandlung im Ultraschalbad in 1 – Butanol versprach die Methode die Erzielung einer hydrophoben Oberfläche mit Kontaktwinkeln von $85\pm 3^\circ$ [18]. Im Gegensatz dazu ergaben die eigenen Messungen nach diesem Konditionierungsverfahren auf der geschliffenen Oberfläche Werte von $31,25 \pm 2,27^\circ$. Ohne das Konditionierungsverfahren wurde ein Mittelwert von $46,75 \pm 1,89^\circ$ ermittelt, was der hydrophoben Titanoberfläche entspricht.

Verunreinigungen auf der Titanoberfläche können deren Modifizierung beeinträchtigen, was zu der Entwicklung spezieller Reinigungsverfahren für die Titanoberflächen geführt hat. Die organischen Verunreinigungen können durch **Säure-, Plasma- oder Wasserstoffperoxidbehandlungen** entfernt werden. Für reine Titanoberflächen wird eine **Salpetersäurepassivierung** nach einem Standard F-86 der *American Society for Testing and Materials* (ASTM) empfohlen, welche jedoch die Freisetzung von Ionen an der Oberfläche fördert und sich aus diesem Grund nicht für die Anwendung auf Legierungsoberflächen eignet [11]. Die ebenso verwendeten **Plasmabehandlungen** haben neben einer guten Reinigungswirkung den Nachteil, dass es sehr schnell zu erneuten Verunreinigungen kommen kann.

Wie die eigenen Messungen bestätigen, führt auch die in der vorliegenden Studie zur Reinigung verwendete Lösung aus $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ zu einer Zunahme der Oberflächenhydrophilie. Eine mögliche Erklärung des zugrundeliegenden Mechanismus kann anhand eines Reinigungsverfahrens mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, der so genannten Piranha-Lösung gegeben werden. Durch diese Reinigungsart der Titanoberfläche verstärkt sich deren Oxidschicht [7][82]. Die Benetzbarkeit der Titanoberfläche sowie deren Elementzusammensetzung dienen in der nun zu beschreibenden Studie als messbare Größe der Objektivierung der Effektivität des Reinigungsprozesses. Die folgende Tabelle zeigt in diesem Zusammenhang Werte der Kontaktwinkelmessung nach der *Sessile-drop*-Methode vor und nach der Reinigung der Titanoberfläche mit Piranha-Lösung.

Tabelle 23: *Sessile drop* Kontaktwinkel einer unbehandelten und einer mit Piranha-Lösung gereinigten Titanoberfläche mit Wasser (Dreifachbestimmung), übernommen aus: [7]

Probe	Kontaktwinkel [°]
Titan unbehandelt	45 ± 4
Titan gereinigt	20 ± 3

Die Oberflächenhydrophilie nimmt nach der Reinigung mit Piranha-Lösung zu, wie die eigenen Messungen mit der in dieser Studie verwendeten Lösung bestätigen. Die Erklärung ist - wie bereits oben erwähnt - in der Ausbildung einer hydratisierten Titanoxidschicht sowie der effektiven Entfernung der organischen Verunreinigungen zu finden, die zuvor die Hydrophobie auf der Titanoberfläche erzeugt haben.

In oben zitierter Studie wurde zusätzlich mittels XPS die Elementzusammensetzung der Titanoberfläche vor und nach der Behandlung mit Piranha-Lösung bestimmt. Bei dieser wurde beobachtet, dass sich der Anteil an Kohlenstoffen auf der gereinigten Oberfläche von 49,6 Atom% auf 18,1 Atom% um ca. 30 Atom% reduzierte, was den organischen Verunreinigungen entspricht. Der Anteil an Titan, der an der Oberfläche ermittelt wurde, verdreifachte sich nahezu von 5,9 Atom-% auf der unbehandelten, auf 20 Atom-% auf der gereinigten Titanoberfläche. Der Anteil des Sauerstoffs stieg nach der Reinigung von 36,4 Atom-% auf 57,4 Atom-% an und machte somit den Hauptbestandteil der mit Piranha-Lösung behandelten Oberfläche aus. Dies spricht für eine hydratisierte Titandioxidschicht auf der Oberfläche. Der Anteil der gebundenen Sauerstoffatome vor der Behandlung mit Piranha-Lösung setzt sich zum einen aus den Ionen der Oxidschicht (TiO_2), zum anderen aus den Sauerstoffatomen der sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe sowie aus gebundenem Wasser zusammen. Ebenso sind die Hydroxylgruppen der Oberfläche in diesem Spektrum enthalten [7]. Inwieweit sich die Oberflächenkonditionierung mit der

NH₄OH:H₂O₂:H₂O-Lösung auf deren Elementzusammensetzung auswirkt, bedarf weiterer Untersuchungen.

Ein, der eigenen Vorgehensweise ähnliche Reinigungsprozedur, übernommen aus einer Studie von Cecilia Eriksson et al. [20] über die Zellreaktion auf der Implantatoberfläche während der ersten drei Monate in situ, in der die Titanprüfkörper durch Kochen in einer Lösung aus NH₄OH (25%), H₂O₂(30%) und H₂O im Verhältnis 1:1:5 v/v gereinigt und damit eine hydrophile Oberfläche mit einem Kontaktwinkel < 11° erzielt wurde, wendete Martin Gutfleisch in seiner Studie in einem ganz anderen Bereich der Wissenschaft für die Entwicklung reversibel beschreibbarer Offsetdruckformen an. Die Methode zur Erzielung einer hydrophilen Oberfläche kann durch die eigenen Messungen bestätigt werden (Kontaktwinkel ≤ 5°).

Die Vorgehensweise zur Reinigung und zugleich Hydrophilierung der Titanoberfläche soll nun kurz beschrieben und mit der eigenen Vorgehensweise verglichen werden. Wie auch in der vorliegenden Studie wurden die Proben zunächst einer Vorreinigung in Ethanol unterzogen. Das Verhältnis der Reinigungslösung NH₄OH:H₂O₂:H₂O betrug 1:1:4 im Gegensatz zum Verhältnis 1:1:5 wie es in der eigenen Studie zur Anwendung kam. Gutfleisch konditionierte die Proben bei einer Temperatur von 80°C für 10 min. in dieser Lösung und erzielte nach einer Spülung mit destilliertem Wasser und anschließender Trocknung mit Stickstoffstrom dadurch eine „extrem hydrophile“ Oberfläche. Diese Vorgehensweise wurde in der Studie als „nasschemisches Reinigungsverfahren“ bezeichnet [31]. Die Konditionierungszeit entspricht der in der vorliegenden Studie, bei der jedoch lediglich darauf geachtet wurde, dass die Flüssigkeit kochte bevor mit der Konditionierung begonnen wurde, die ebenfalls 10 min. andauerte ungeachtet der dabei herrschenden Temperatur in der Lösung. Mit spezifischen Untersuchungsmethoden konnten in der verglichenen Studie an den hydrophilen Titanoberflächen eine größere Anzahl OH- Gruppen und H₂O Moleküle nachgewiesen werden, wie sie schon oben auf der gereinigten Titandioxid Oberfläche beobachtet wurde.

Photoinduzierte Hydrophilie

Titanoxid stellt einen Photohalbleiter dar. Die photoinduzierte Hydrophilie beruht auf der Ladungstrennung im Photohalbleiter, d.h. auf der Bildung von Elektronen – Loch – Paaren. Um Sauerstoff – Leerstellen zu erzeugen, müssen sowohl Löcher als auch Elektronen an die Oberfläche diffundieren. Durch die Anregung der Titanoberfläche mittels UV-A-Licht entstehen Elektronen. Diese können zu Reduktionsreaktionen führen. Dabei entstehende Löcher wiederum können Oxidationsreaktionen hervorrufen. Das dadurch an der Luft entstehende Ozon und die vorhandenen Hydroxyl-Radikale bewirken eine Zersetzung der organischen Substanzen auf der Oberfläche [27]. An die durch die Bestrahlung mit UV-A gebildeten Sauerstoffleerstellen, können Wassermoleküle binden [30]. Es entsteht eine „superhydrophile“ Oberfläche, die einen Wasserkontaktwinkel von weniger als 10° im Vergleich zu einer unbehandelten Titanoberfläche, auf der ein Wasserkontaktwinkel von 70° angegeben wird, hat. Auf den superhydrophilen Oberflächen fließen die aufliegenden Wassertropfen ineinander und bilden einen Film. Wird die Titanoberfläche an der Luft gelagert, so kommt es zu erneuten Verunreinigungen und somit zu einem Anstieg des Kontaktwinkels [30]. Dies können die eigenen Untersuchungen bestätigen, bei denen ein Anstieg des Kontaktwinkels auf der Titanoberfläche während der Lagerung an Luft beobachtet wurde. Die Messung der hydrophilierten und sandgestrahlten Oberfläche ergab einen Winkel von $\leq 5^\circ$, der sich nach 2 Tagen auf $13 \pm 1,41^\circ$ und nach 4 Tagen auf $56 \pm 0,71^\circ$ vergrößerte.

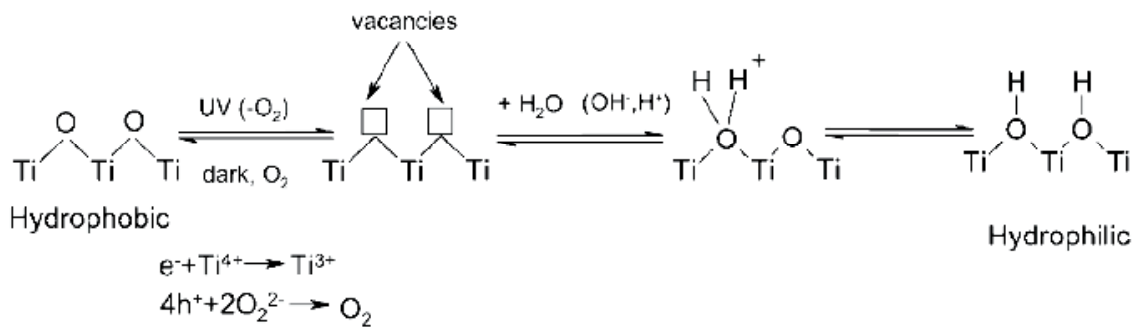


Abbildung 79: Prinzip der photoinduzierten Hydrophilie an Titanoxidoberflächen (aus [27])

Dieses Phänomen macht die Notwendigkeit der Entwicklung eines geeigneten Lagerungsmediums deutlich, die eine erneute Kontamination der gereinigten Titanoberfläche verhindert. Eine Möglichkeit könnte die Lagerung in Ethanol darstellen, in der während einer Lagerungszeit von 11 Tagen der Kontaktwinkel der hydrophilierten und geschliffenen Titanoberfläche konstant $\leq 5^\circ$ betrug. Es bedarf weiterer Untersuchungen festzustellen, welchen Einfluss das Lagerungsmedium auf den Haftverbund hat. Zudem ist die praktische Umsetzbarkeit dieser Vorgehensweise in Frage zu stellen. Ebenso könnten die konditionierten Titanoberflächen durch eine Verpackung, wie sie für Implantate zur Anwendung kommt und im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit einer weiteren Methode zur Oberflächenkonditionierung beschrieben wird [23][105], vor organischen Substanzen aus der Atmosphäre geschützt werden. Allerdings würden durch Verpackungsmaterialien und den größeren Aufwand vermehrte Kosten entstehen.

SLA- und modSLA- Oberfläche

Für diese Oberflächenmodifikation wird zunächst die Implantatoberfläche mit einer Korngröße von 0,25-0,50 mm sandgestrahlt. Es folgt eine Ätzung mit einer Lösung aus HCl und H₂SO₄. Die SLA-aktive Oberfläche kann nun durch eine anschließende Spülung mit NaCl unter N₂Schutzgas-Atmosphäre und darauf

folgender Lagerung in isotonischer Kochsalzlösung zusätzlich modifiziert werden. Diese Vorgehensweise bietet die Möglichkeit, die chemische Aktivität der Oberfläche bis zur Implantation aufrecht zu erhalten, die sich unter anderem in einer ausgeprägten Hydrophilie der Oberfläche zeigt [23]. Durch die Lagerungsweise der zusätzlich modifizierten Implantate, wird eine Kontamination der Oberfläche mit Sauerstoff und organischen Substanzen aus der Atmosphäre vermieden und dadurch die chemisch reine Oberfläche geschützt.

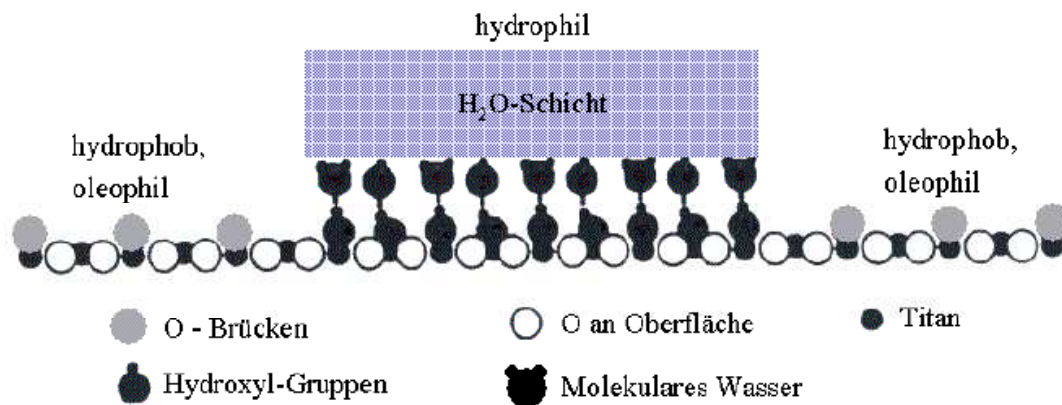


Abbildung 80: Modell der unterschiedlichen Benetzungseigenschaften von TiO_2 -Oberflächen nach Wang et al.[116]

6.7 Haftverbund

Nach der Analyse der Vorgänge auf der Oberfläche des Titans ist nun die Frage zu beantworten, wieso die Hydrophile Oberfläche zu einer Verbesserung des Haftverbundes führt. Einen sehr entscheidenden Parameter für die Beurteilung des Bindungscharakters und besonders des Haftverbundes stellt der Oberflächenkontaktwinkel dar. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto größer ist die Bindungsenergie der Oberfläche [74], die es dem Befestigungszement ermöglicht, in die Mikrorauigkeiten der Oberfläche einzudringen und so den Haftverbund zu stärken. Dies kann als Erklärung für die verbesserten Haftverbundwerte auf den hydrophilen Oberflächen in der vorliegenden Studie und den Vergleichs-

studien herangezogen werden, wie die folgenden Ausführungen näher beschreiben werden.

Das verwendete Material, die Oberflächenbearbeitung und der Befestigungswerkstoff beeinflussen den Haftverbund von Befestigungsmaterialien zu der Oberfläche der Restauration. Dabei sind Zahlreiche Untersuchungen der **mechanischen Oberflächenbehandlung** im Sinne des Sandstrahlens der Oberfläche bekannt. So wurden auch sämtliche Prüfkörper der vorliegenden Studie nach ihrer Herstellung sandgestrahlt. Die Korngröße von 50 µm entsprach der Vorbehandlung von Titan in anderen Studien [109]. Eine Verbesserung des Haftverbundes durch das Sandstrahlen der Oberfläche konnte bereits in mehreren Studien bei der Verwendung metallischer Restaurationen beobachtet werden und ist ein anerkanntes Verfahren [37] [74] [113].

Untersuchungen über den Einfluss der **chemischen Oberflächenkonditionierung** auf die Retention von zementiertem Zahnersatz auf Implantat – Abutments sind jedoch selten. Tsuchimoto et al. untersuchten den Einfluss verschiedener **Säurebehandlungen** auf den Haftverbund von Befestigungskompositen auf Titan. Sie verwendeten Panavia Fluoro Cement für ihre Untersuchungen und empfahlen die Anwendung von konzentrierter **HCl** (1N) zur effektiven Oberflächenkonditionierung, um einen gesteigerten Haftverbund von Kompositen zu Titan zu erzielen. Die Hauptursache der verbesserten Adhäsion sehen sie in der Dekontamination der Titanoberfläche und einer Steigerung der chemischen Wechselwirkung zwischen Komposit und Titanoberfläche durch die Oberflächenkonditionierung [112].

Diese Überlegungen können auf die vorliegende Studie übertragen werden, bei der zur Dekontamination der Titanoberfläche die $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ Lösung verwendet wurde. Der Effekt dieser Reinigung kann für die höheren Haftverbundwerte auf der hydrophilen Titanoberfläche verantwortlich gemacht werden, die insbesondere für die Anwendung von RelyX Unicem®[®] zutrafen. Die Möglichkeit einer Aktivierung der Titanoberfläche mit daraus resultierender Steigerung der chemischen Wechselwirkungen insbesondere zwischen den Kunststoffbestandteilen des Zementes und der Titanoberfläche sollte dabei in Betracht gezogen werden. Wie auch die Oberflächenkonditionierung mit HCl,

kann die in der vorliegenden Studie angewendete Behandlung gut mit dem Sandstrahlen kombiniert werden, was zu einer Verbesserung sowohl des chemischen- als auch des mikromechanischen Haftverbundes führt.

Eine Ätzung der Oberfläche von Titanstiften mit **Flusssäure** führte ebenfalls zu verbesserten Haftverbundwerten [92]. Dabei soll die Flusssäure die schützende Oxidschicht auf der Titanoberfläche zerstören und die Oberfläche selbst aufrauen. Eine Retention der Füllkörper in diesen Unregelmäßigkeiten der Oberfläche soll für die Steigerung des Haftverbundes verantwortlich sein. Eine reine Ätzung der Oberfläche erreicht jedoch nicht die Steigerung des Haftverbundes wie sie durch das Sandstrahlen der Oberfläche entsteht. Des Weiteren ist der Verlust der Oxidschicht kritisch zu betrachten, da eben diese für die zahlreichen positiven Eigenschaften des Titans verantwortlich ist.

Durch den erheblichen Anstieg der Reaktionsbereitschaft von Titan gegenüber Sauerstoff und Stickstoff bei hohen Temperaturen kann es zu einer exzessiven Ausbildung dieser Oxidschicht kommen. Es wird vermutet, dass diese den Langzeithaftverbund adhäsiver Systeme negativ beeinflusst, da sie die Reaktivität der ursprünglichen Titanoberfläche mit dem Monomer des Haftvermittlers reduziert [107][109].

Kamijo et al. berichteten von einer Steigerung des Haftverbundes durch eine Oberflächenkonditionierung mit Wasserstoffperoxid (34,5%) dem eine oxidative Wirkung zugeschrieben wird [46][80][81][129]. Um eine Verkürzung der Oberflächenbearbeitungszeit zu erzielen, wurden die Prüfkörper in der Studie von **Yoshida et al.** zusätzlich mit Halogenlicht bestrahlt [129]. Diese Bestrahlung soll zur Bildung von Hydroxyl – Radikalen auf der Ti - Oberfläche führen, die wiederum die Ausbildung der Oxidschicht begünstigen. Neben der alleinigen Steigerung der Haftverbundwerte beobachteten die Wissenschaftler der eben genannten Studie einen linearen Zusammenhang zwischen diesen und der Benetzbarkeit der Oberfläche. Je besser die Oberfläche mit dem Zement benetzt werden konnte, desto höhere Werte ergaben sich.

Um die genauen Mechanismen der Oberflächenkonditionierung zu ermitteln, wurden diese nach dem Farbwechsel, der Benetzbarkeit, AC-Impedanz und TED (transmission electron diffraction) charakterisiert. Die TED wurde aufgrund

der Vermutungen, dass der entscheidende Einflussfaktor für den Haftverbund von Zementen die Oxidation der Oberfläche sei, zur Analyse des Materialinneren durchgeführt, um auf diesem Weg die Kristallstruktur der unterschiedlich konditionierten Titanoberflächen genauer zu untersuchen. Erst eine chemische Isolation der Oxidschicht durch eine 10-stündige Behandlung mit einem Säuregemisch aus HF + HNO₃ + H₂O in einem Verhältnis 1:1:10 (v/v) ermöglichte die Untersuchung. Drei Varianten der Oberflächenkonditionierungen wurden so verglichen:

1. H₂O₂ Bad für 60 min.
2. H₂O₂ + Halogenbestrahlung 160 sec
3. Erhitzung auf 600°C für 10 min.

Die Untersuchung der Kristallstrukturen zeigte für alle drei Varianten einen Oxid - Film aus Rutil Typ TiO₂. In diesem Zusammenhang erforschten Lim und Oshida et al., dass Oberflächen mit einer besseren Benetzbarkeit gegenüber einer Lösung aus künstlichem Speichel aus einer Mischung aus Rutil und Anatas TiO₂ zusammengesetzt waren. Diese Mischung bietet mehr Mikrorauheit und somit eine bessere Benetzbarkeit [64]. In der hier vorliegenden Studie wurde auf eine derartige Analyse der Oberfläche verzichtet, die Bestandteil weiterer Untersuchungen sein könnte, um die Veränderung der Oxidschicht auf dem Ti durch die hier verwendete Lösung zu ermitteln, die eine deutliche Hydrophilie der Oberfläche hervorruft.

Bis zu einer Konditionierungsdauer von 160 s stiegen die Werte des Haftverbundes an, bei längerer Behandlungszeit sanken sie wieder ab. Gleichzeitig wurde nach 160 s die beste Benetzbarkeit beobachtet. Die Wissenschaftler vermuten die Ursache in der Schichtstärke der Oxidschicht, die demnach einen Optimalwert nicht überschreiten und einen Minimalwert nicht unterschreiten sollte. Die Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlicher Konditionierungszeiten kann Bestandteil weiterer Untersuchungen mit der in der vorliegenden Studie verwendeten Methode der Oberflächenbehandlung sein.

Die Farbveränderung wurde von Yoshida et al. mit einem Photospektroskop beobachtet. Dabei zeigten sich, mit kürzerer Bestrahlungszeit und gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffperoxid hellere Oberflächen, die linear mit der

Dauer der Konditionierung dunkler wurden. Gleichzeitig nahmen die gelben und roten Farbanteile zu. Je länger die Oberflächenbehandlung andauerte, desto dunkler war das Erscheinungsbild der Proben, was vermutlich auf die Zunahme der Schichtstärke der Oxidschicht zurückzuführen ist. Auch die Prüfkörper der aktuellen Studie wiesen nach ihrer Konditionierung eine mit bloßem Auge erkennbare Farbveränderung auf. Die vor der Behandlung metallisch silbernen Prüfkörpereinzelteile zeigten nach der Konditionierung eine bräunlich schimmernde Oberfläche, die mit den von Yoshida beschriebenen Veränderungen vergleichbar zu sein scheint und vermutlich auf die Ausbildung der Oxidschicht zurückzuführen ist.

Matinlinna et al. beschäftigten sich in einer Studie von 2006 mit der Anwendung von Silanen im Zusammenhang mit Befestigungskompositen. Moderne Befestigungskomposite bestehen aus einem Dimethacrylat - Monomer – System auf der Basis von Bis - GMA und TEGDMA. Die Zemente enthalten Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, die unter der Bildung von 3 – Methacryloxypropyltrimethoxysilanen kovalente Bindungen mit den Metacrylatgruppen der Silane eingehen können [71]. Nach dem Sandstrahlen mit 50 µm Aluminiumoxid wurden die Proben in einem Ethanolbad unter Ultraschall für 10 min gereinigt. Die Silikatbeschichtung erfolgte durch ein tribochemisches Verfahren mit Rocatec Plus, einem abrasiven Strahlgut mit 110µm Korngröße Aluminium. Die Oberfläche der Körner ist chemisch mit einer gallertartigen Silizium – Dioxid – Schicht modifiziert. Die höchsten Haftverbundwerte erzielte RelyX™ Keramik Silan. Die Werte lagen bei $19,5 \pm 4,3$ MPa vor und $16,6 \pm 3,5$ MPa nach dem Thermocycling. Die Autoren selbst kamen zu dem Schluss, dass nach dieser Untersuchung keine Empfehlung für die Anwendung eines Silans in Verbindung mit einem Befestigungskomposit gegeben werden kann. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der vorliegenden Studie ($26,06 \pm 1,83$ MPa auf hydrophiler Oberfläche $20,75 \pm 0,44$ MPa auf unbehandelter Oberfläche), so kann durch den Einsatz eines Silans keine Verbesserung der Haftverbundwerte beobachtet werden und der Schlussfolgerung der Autoren zugestimmt werden.

Allerdings müssen der Unterschied im Versuchsaufbau und der Prüfkörpergeometrie bedacht werden, die den direkten Vergleich der Werte einschränkt.

Bei RelyX® Unicem handelt es sich um ein dualhärtendes Befestigungskomposit. Auf die initiale Aktivierung durch Licht wurde in der vorliegenden Studie verzichtet, da für diesen Zement keine Verbesserung der Haftverbundwerte nach Lichtaktivierung beobachtet werden konnte [86].

Dies beobachteten unter anderem **Sahafi et al.** in ihrer Studie über den Haftverbund von Befestigungskompositen zu unterschiedlichen Stiftmaterialien [92].

In anderen Untersuchungen wurden mit Erfolg unterschiedliche Metallprimer als Haftverbundvermittler zwischen Kompositzementen und der Titanoberfläche eingesetzt. Da sich in diesen Studien jedoch sowohl die Auswahl der Zemente als auch der Aufbau der Prüfkörper und die Prüfmethode unterscheiden, können die Werte der vorliegenden Untersuchung nicht mit diesen verglichen werden [108][109]. Die Haftverbundwerte wurden in diesen Studien durch das Thermocycling, die Auswahl des Primers, des Befestigungsmaterials und deren Kombination beeinflusst.

6.8 Vergleich Haftverbund Prüfung

In der Literatur werden verschiedene Verfahren für die In-Vitro-Prüfung des Haftverbundes zwischen Befestigungszementen und prothetischen Restaurationen beschrieben. Grundsätzlich wird zwischen dem **Zug-** und dem **Scher-versuch** unterschieden. Für den Zugversuch werden meist selbst hergestellte Kronen auf extrahierte, möglichst standardisiert präparierte Zähne zementiert [86]. Der natürliche Zahn kann jedoch nur eingeschränkt standardisiert werden, was wiederum die Vorhersagbarkeit der Ergebnisse erschwert. Vor diesem Hintergrund können durch die Verwendung von Metallen als Testkörper eine Reihe von Faktoren ausgeschlossen werden, die die Haftkraft beeinflussen.

Je nach Studie unterscheiden sich die dann folgenden Schritte des Prüfverfahrens, die in das Abziehen der Krone entlang der Präparationsachse und der Messung der dafür benötigten Kraft münden.

6.9 Zink – Phosphat – Zement

Zinkoxid – Phosphat – Zement gilt immer noch als Goldstandard unter den Befestigungszementen. Seine Retentionswerte wurden in zahlreichen Studien untersucht.

So verglichen **Kent et al.** in einer Studie von 1997 die Retentionswerte von Zinkoxid – Phosphat – Zement und zwei provisorische Befestigungszemente, mit denen ein Goldzylinder auf ein CeraOne Titan Abutment zementiert wurde. Die Retentionswerte wurden in einem reinen Zugversuch untersucht und waren für den Zinkoxid – Phosphat - Zement deutlich höher als für die provisorischen Befestigungsmaterialien und lagen bei 59,4 kg. Ein Vergleich dieser Werte mit der Vorliegenden Studie ist leider nicht möglich [49].

6.10 Schlussfolgerung

(1)

Das **Ausstoß - Prüfverfahren** mit der neuartigen Prüfkörper – Geometrie, sowie die mögliche Adjustierung der Prüfbedingungen stellt ein einfach zu handhabendes, sehr gutes Verfahren zur Prüfung von Haftverbund - Systemen dar.

(2)

Das **Stufenlastverfahren** ermöglicht zusätzlich eine Simulation des Alterungsprozesses unter Berücksichtigung aller unter physiologischen Bedingungen auftretenden Belastungsstufen. Es stellt also ein Prüfsystem dar, welches die in vivo auftretende mechanische Beanspruchung eines Haftverbund – Systems in einem tragbaren zeitlichen Rahmen in vitro in den Prüfvorgang integriert. Es kann als Weiterentwicklung des statischen Ausstoß - Prüfverfahrens angesehen werden und bietet sich als Ausgangspunkt für eine Prüfnorm von Haftverbundfestigkeiten an, wofür in der Zahnheilkunde Bedarf besteht.

(3)

Durch das Kochen von Titankörpern in einer Lösung aus NH_4OH : H_2O_2 : H_2O kann eine hydrophile Oberfläche erzeugt werden.

(4)

Das **Konditionierungsverfahren** eignet sich aufgrund der entstehenden Dämpfe und des Zeitaufwandes nicht für die Umsetzung in den Praxisräumen während oder parallel zur Behandlung, sodass die Konditionierung vom Hersteller/ im zahntechnischen Labor durchgeführt werden müsste. Um eine erneute Kontamination der Titanoberfläche zu verhindern, müsste jedoch nach einem Lagerungsmedium, welches die Oberflächenkonditionierung aufrecht erhält, geforscht werden.

(5)

Durch eine **hydrophile Oberfläche** können die Haftverbundwerte aller getesteten Zementklassen gesteigert werden, wenngleich die Oberflächenhydrophilie keinen entscheidenden Einfluss auf den Bruchmodus der Zemente hat.

Die Hydrophilie der Oberfläche ist nur zu empfehlen, wenn ein dauerhafter Haftverbund zwischen Restauration und Abutment erzielt werden soll. Die Steigerung des Haftverbundes würde anderenfalls eine Entfernung der Suprakonstruktion von einem Abutment erschweren und möglicherweise Schäden auf der Abutment – Oberfläche oder schlimmer noch in der Implantat - Verankerung verursachen.

(6)

RelyX Unicem® erreicht die höchsten Haftverbundwerte auf beiden Oberflächen. Positiv zu werten ist zudem die einfache Verarbeitung dieses Zementes durch das Aplicap® Kapsel – System, das eine fehlerhafte Dosierung und eine Verunreinigung während des Anmischens verhindert. Der Zement kann für die dauerhafte Befestigung von Suprakonstruktionen aus Titan auf Implantatabutments empfohlen werden, wenngleich der Entfernung der Zementreste besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht werden muss. Soll die Suprakonstruktion abnehmbar gestaltet werden, ist dieser Zement aufgrund der schweren Entfernbarkeit der Zementreste von der Titanoberfläche und der hohen Festigkeit des Haftverbund - Systems nicht geeignet.

(7)

Harvard Zement® weist insbesondere auf der hydrophilen Titanoberfläche mit RelyX Unicem® vergleichbare Haftverbundfestigkeit auf. Der gemischte Bruchmodus, der vorwiegend adhäsive Flächen aufweist, begünstigt die Entfernung der Zementreste von einem Implantatobutment und stellt somit einen Vorteil gegenüber dem Befestigungskomposit dar. Soll die Suprakonstruktion abnehmbar gestaltet werden, so stellt dieser Zement unter den hier verglichenen Befestigungsmaterialien das Mittel der Wahl dar, ist jedoch auch für den dauerhaften Haftverbund zu empfehlen.

(8)

Meron Plus® schneidet in diesem Vergleich am schlechtesten ab. Seine ungenaue Dosierbarkeit, die von der Titanoberfläche schwer zu entfernenden Zementresten und die geringsten Haftverbundwerte führen zu dieser Schlussfolgerung. Aufgrund seiner im Vergleich zur Anwendung auf Keramik (vergl. [130]) dennoch hohen Haftverbundfestigkeit (15,09 MPa \pm 1,25 auf hydrophiler Oberfläche, 14,52 MPa \pm 0,78 auf unbehandelter Oberfläche) kann auch dieser Zement zur definitiven Befestigung von Titanrestorationen eingesetzt werden.

7 Zusammenfassung

Mit einem in Ausstoß -Verfahren zur Prüfung der maximalen Zug-/ und Scherfestigkeit von Haftverbund - Systemen, wie sie zum Beispiel bei der Zementierung von Suprakonstruktionen auftreten, wurden vergleichende Untersuchungen unterschiedlicher Befestigungszemente durchgeführt. Der Haftverbund von 65 mittels CAD/CAM gefertigten Standardprüfkörpern aus Titan wurden mit zwei unterschiedlichen Techniken untersucht. Neben dem der Situation in vivo sehr nahe kommenden Alterungsprozess, den eine der Techniken ermöglicht, bieten beide Verfahren die Möglichkeit der thermischen und geometrischen Adjustierung. Ziel der Studie war der Bruchfestigkeitsvergleich a) statisch belasteter Haftverbundsysteme b) dynamisch belasteter Haftverbundsysteme, aus 3 Befestigungszementen unterschiedlicher Materialklassen (Befestigungskomposit: RelyX Unicem®, Kunststoff-modifizierter Glas – Ionomer – Zement: Meron Plus® und ein Zinkoxid – Phosphat – Zement: Harvard Zement®) und mikro-mechanisch konditionierten Titanoberflächen in Abhängigkeit von der chemischen Oberflächenkonditionierung.

65 identische CAD/CAM Titanprüfkörper wurden sandgestrahlt, die Hälfte von ihnen zur Erzielung einer hydrophilen Oberfläche chemisch konditioniert, alle unter einer konstanten Last von 5 kg zementiert und anschließend für 24h in auf 37° temperiertem Wasser gelagert. Alle Prüfkörper durchliefen anschließend eine thermische Wechselbelastung (15000 Zyklen 5°C/55°C). Die Hälfte der Prüfkörper wurde einem statischen (5mm/min), die andere Hälfte einem dynamischen Prüfverfahren (15000 je Belastungsstufe a 50 N) zur Erhebung der maximalen Bruchfestigkeit unter konstanter Temperatur (37°C) unterzogen.

Die unterschiedlichen Obeflächenkonditionierungen zeigten in beiden Prüfverfahren einen deutlichen Einfluss auf die Festigkeit mit folgendem Ranking der gemittelten Werte: Statisches Prüfverfahren: RelyX Unicem® hydrophile Oberfläche **26,06 MPa (±1,83)**, unbehandelte Oberfläche **20,75 MPa (±0,44)**; Harvard – Zement® hydrophile Oberfläche **18,58 MPa (±2,87)**, unbehandelte Oberfläche **16,55 MPa (±1,85)**; Meron Plus® hydrophile Oberfläche **15,09 MPa (±1,25)**, unbehandelte Oberfläche **14,52 MPa (±0,78)**.

Dynamisches Prüfverfahren: RelyX Unicem® hydrophile Oberfläche **1049 N (±71) 1.919.989 (±109534)**, unbehandelte Oberfläche **830 N (±27) 1.480.691 (±52751)**; Harvard Zement® hydrophile Oberfläche **887 N (±155) 1.681.834 (±303.507)**, unbehandelte Oberfläche **700 N (±150) 1247431 (±333.051)**; Meron Plus® hydrophile Oberfläche **622 N (±76) 1.071.861 (±134.800)**, unbehandelte Oberfläche **560 N (±119) 841.691 (±133.924)**.

Durch eine Hydrophilierung der Oberfläche kann die Haftverbundfestigkeit zwischen Befestigungszementen und Titan gesteigert werden. RelyX Unicem® weist für einen dauerhaften Haftverbund die höchste Haftverbundfestigkeit auf. Bei dem Wunsch nach der Abnehmbarkeit der Suprakonstruktion von einem Implantatabutment ist Harvard Zement® mit ebenfalls sehr guter Haftverbundfestigkeit, jedoch effizienterer Entfernbarkeit der Zementreste, der Vorzug zu geben.

8 Literaturverzeichnis

- [1] AGAR J, CAMERIN S., HUGHBANKS J, PARKER M: Removal from restorations luted to titanium abutments with simulated subgingival margins. *J Prosthet Dent* 1997;78:43-47
- [2] AUGTHUN M, SCHÄDLICH-STUBENRAUCH J, SAHM PR: Untersuchung zur Oberflächenbeschaffenheit von gegossenem Titan. *Dtsch Zahnärztl Z* (8) 1992;47: 505-507
- [3] BEHR M.: Zementierung von festsitzenden Restaurationen auf dentalen Implantaten. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 63 (2008); 3:160-162
- [4] BERNAL G, OKAMURA M, MUNOZ CA: The effect of abutment taper, length and cement type on the resistance to dislodgement of cement – retained, implant supported restorations. *J Prosthodont* 2003;12:111-115
- [5] BINON P: The role of screws in implant systems. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1994;9:48-63
- [6] BLACK SM, CHARLTON G: The retention of gold crowns on human dentine preparations, a comparison of eight cements. *Restorative Dentistry* (2) 1989;5:39-40
- [7] BÖING J: Modifizierung von Glas und Titanoberflächen zur Verbesserung der Biokompatibilität; Dissertation RWTH Aachen (2003)
- [8] BREEDING L, DIXON, D, BOGACKI M, TIETGE J: Use of luting agents with an implant system: Part. I *J Prosthet Dent* 1992;68:737-741
- [9] BUCH D, STRIETZEL R: Löten und Laserschweißen von Dentallegierungen, *Dentallabor* 1996 ;46: 403-409
- [10] BURKE FJ: Fracture resistance of teeth restored with dentin-bonded crowns: the effect of increased tooth preparation. *Quintessenz Int* 1996;27:115-121

- [11] CALLEN BW, LOWENBERG BF, LUGOWSKY S, SODHI NS, DAVIES JE: Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release. *J. Biomed. Mater. Res.* 1995;29:279
- [12] CHEE W, FELTON D, JOHNSON P, SULLIVAN D: Cemented versus screw -retained implant prostheses: Which is better? *Int J Maxillofac Implants* 1999; 14: 137-141
- [13] CLAYTON GH, DRISCOLL CF, HONDRUM SO: The effect of Luting Agents on Retention and marginal Adaption of the CeraOne Implant System. *Int J Maxillofac Implants* 1997;12:660-665
- [14] COMBE EC: Zemente: Anwendungsgebiete, Gruppeneinteilung und Anforderungen. In: *Zahnärztliche Werkstoffe*, Deutsche Ausgabe von K. Dermann;113ff.
- [15] COVEY D, KENT D, ST GERMAIN JR HA, KOKA S: Effects of abutment size and luting cement type on the uniaxial retention force of implant-supported crowns. *J Prosthet Dent* 2000;83:344-348
- [16] DIN EN ISO 16744, Zahnheilkunde-Nichtedelmetall-Werkstoffe für festsitzenden Zahnersatz (ISO 166744:2003), DIN Deutsches Institut für Normung e.V.,Berlin, 05/2004
- [17] DIXON D, BREEDING L, LILLY K: Use of luting agents with an implant system: Part II *J Prosthet Dent* 1992;68:885-890
- [18] EICHNER K: Messung der Kräfte bei Kauvorgängen. *Dtsch Zahnärztl. Z* 1964;18:915-924
- [19] EKFIELD A, CARLSSON GE, BORJESSON G: Clinical evaluation of single-tooth restorations supported by osseointegrated implants: a retrospective study. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1994;9:179-183
- [20] ERIKSSON C, NYGREN H, OHLSON K: Implantation of hydrophilic and hydrophobic titanium discs in rat tibia: cellular reactions on the surfaces during the first 3 weeks in bone. *Biomaterials* 2004;25:4759-4766

- [21] ERIKSSON C, NYGREN H: Polymorphonuclear leukocytes in coagulating whole blood recognize hydrophilic and hydrophobic titanium surfaces by different adhesion receptors and show different patterns of receptor expression. *J Lab Clin Med* 2001;137(4);296-302
- [22] ERNST C-P, WENZL N, STENDER E, WILLERHAUSEN B: Retentive strengths of cast gold crowns using glass ionomer, compomer or resin cement. *J Prosthet Dent* 1998;79:472-476
- [23] FREGUSON SJ, BROGGINI N, WIELAND M, DE WILD M, RUPP F, GEIS-GERSTORFER J, COCHRAN DL, BUSER D: Biochemical evaluation of interfacial strength of a chemically modified sandblasted and acid etched titanium surface. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 78 2006: 291-297
- [24] GEIS-GERSTORFER J, ECKHARDT M, WEBER H: Zur Oberflächenbearbeitung von gegossenem Titan für Kronen und Brücken. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989;44:882-884
- [25] GEIS-GERSTORFER J: Titan als Suprastrukturwerkstoff in der Implantologie. *Implantologie* 1997; 4:319-320
- [26] GEIS-GERSTORFER J: Titan und Titan – Legierungen. *Zm* 2003;93:828-832
- [27] GLÖß D: Einfluss von Beschichtungsparametern auf den Teilchen- und Energiestrom zum Substrat und Auswirkung auf ausgewählte Eigenschaften von Titanoxidschichten beim reaktiven Puls-Magnetron-Sputtern. Von der Fakultät für Naturwissenschaften der technischen Universität Chemnitz genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer nat 2006
- [28] GÜRTLER T : Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht- eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme; Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena (2004
- [29] GUICHET DL, CAPUTO AA, SORENSEN JA: Passivity of fit and marginal opening in screw-or cement-retained implant fixed partial denture designs. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 2000;15:239-245

- [30] GUILLEMOT M, POTRE C, LABBRUGERE C, BAQUEY CH: Ti^{4+} to Ti^{3+} conversion of TiO_2 uppermost layer by low-temperature vacuum annealing: interest for titanium biomedical applications. Journal of colloid and interface Science 2002;255:75-78
- [31] GUTFLEISCH M: Oberflächenanalytische Untersuchungen an nasschemisch, photochemisch und photometrisch modifizierten Titanoxidoberflächen. Dissertation RWTH Aachen (2004)
- [32] HAAS R, MENSENDORFF-POUILLY N, MAILATH G et al.: Branemark single tooth implants a preliminary report of 76 implants. J Prosthet Dent 1995;73:274-279
- [33] Harvard Cement Produkt – Information 01/00, CE 0482. Herstellungs- und Vertriebsgesellschaft Richter & Hofmann HARVARD Dental – GmbH, Johannsberger Str. 24, 14197 Berlin, Deutschland
- [34] HEALY KE, DUCHEYNE P: The mechanisms of passive dissolution of titanium in model biological environment. J. Biomed. Mater. Res. 1992;26:319-339
- [35] HEBEL K, GAJJAR R: Cement-retained versus screw-retained implant restorations: achieving optimal occlusion and esthetics in implant dentistry. J Prosthet Dent 1997;77:28-35
- [36] HENRY PJ, LANEY WR, JEMT T et al: Osseointegrated implants for single-tooth replacement: a prospective 5-year multicenter study. Int J Oral Maxillofac Implants 1996;11:450-455
- [37] ISIDOR F, HASSNA NM, JOSEPHSEN K, KAABER S: Tensile bond strengths of resin bonded non-precious alloys with chemically and mechanically roughened surfaces. Dent Mater 1991;7:225-229
- [38] ISO 1562, Dental-Goldgusslegierungen, ISO, Genf 05/2004
- [39] ISO CD 22766, Entwurf, ISO TC 106, SC 2, Dentistry
- [40] JÄGER K, JUNGO M: Festsitzender Zahnersatz aus Titan. In: Wirz/Bischoff: Titan in der Zahnmedizin. Quintessenz, Berlin (November 1998) 288ff.

- [41] JÄGER K, WIRZ J: Röntgenkontrolle beim Titanguss als Beitrag zur Qualitätssicherung. Quintessenz Zahntech 1995;21:717-723
- [42] JEMT T, LEKHOLM U, GRONDAJL K: A 3-year follow-up study of early single implant restorations ad modum Branemark. Int J Periodontics Restorative Dent 1990;10:340-349
- [43] JENDRESEN M, GLANTZ PO: Clinical adhesiveness of selected dental materials. Acta Odontol Scand 1981;39: 39-45
- [44] JORNEUS L, JEMT T, CARLSSON L: Loads and design of screw joints for single crowns supported by osseointegrated implants. Int J Oral Maxillofac Implants 1992;7:353-359
- [45] KAAR D, OSHIDA Y, ANDRES CJ, BARCO MT, PLATT JA: The effect of fatigue damage on the force required to remove a restoration in a cement – retained implant system. J Prosthodont 2006;15:289-924
- [46] KAMIJO K, YOSHIDA T, MIZOGUCHI T, NAGASAWA S, ITO M: Evolution of H₂O₂ surface treatment for the adhesion between resin cements and titanium. J Jpn Soc Dent Mater Devices 2002;21:121-124
- [47] KAPPERT HF: Titan als Werkstoff für die zahnärztliche Prothetik und Implantologie. Dtsch Zahnärztl Z 1994;4 (8):573-583
- [48] KAPPERT HF: Metalllegierungen in der Zahnheilkunde. Zahnärztl Mitt 1992;82 (7): 46-54
- [49] KENT D, KOKA S, FROESCHLE M: Retention of cemented implant-supported restorations. J Prosthodont 1997;6:193-196
- [50] KENT DK, KOKA S, BANKS SB, BEATTY MW: Factors influencing retention of CeraOne gold cylinder. Implant Dent 1996;5:96-99
- [51] KERN M, THOMPSON VP: Effect of sandblasting and silicoating procedures on pure titanium. Journal of Dentistry 1994;22:300-306
- [52] KERN M, THOMPSON V: Durability of resin bonds to pure titanium. J Prosthodont 1995;4:16-22

- [53] KIPLADIE DV, LEMONS JE: Surface energy characterization of unalloyed titanium implants. J Biomed Mater Res 1994; 28:1419-1425
- [54] KLAPPER HU, GEHRE G: Einfluss von Gussstruktur und Oberflächenvorbehandlung auf die Verbundfestigkeit bei Titankeramik. Dtsch Zahnärztl Z 1998;53:728-731
- [55] KÜPPER H.: Reintitan als Alternativmetall in der restaurativen Zahnheilkunde. I. Der Werkstoff und seine Verarbeitung. Quintessenz Zahntech 1989; 15: 963f.
- [56] KÜPPER H.: Reintitan als Alternativmetall in der restaurativen Zahnheilkunde. II. Titankeramik. Quintessenz Zahntech 1989;15:1091f.
- [57] KÜPPER H: Titanprothetik: Beispiele für die klinische Anwendung von Reintitan. Die Quintessenz 1989;10:1823-1837
- [58] KÜPPER H, SPIEKERMANN H: Titan: Ein neuer Dentalwerkstoff für prothetische Restaurationen? Zahnärztl Mitt 1992; 82: 56ff.
- [59] LANGE G, ERTEL T, VÖLKL L: Zementieren von Zahnersatz aus Zirkonoxid (System cercon®):Haftverbunduntersuchung von Zemente mit praxisnaher in-vitro Methode. Biomaterialien 2004;5 (S1):72-73
- [60] LENZ E, LENZ U, RASER G, DIETZ W: Fortschritte in der Titan-technologie - Oberflächenbearbeitung durch Mikrostrahlverfahren. Quintessenz Zahntech 2000;26(12):1303-1315
- [61] LENZ E: Titan als prothetischer Werkstoff. ZMK 1999;6:350-360
- [62] LENZ U, RASER G, LENZ E: Verbesserte Oberflächenqualität von Dentallegierungen und Titan. Dental-labor,2001; XLIX, Heft 4:685-698
- [63] LENZ E: Dentallegierungen. In: MEINERS H, LEHMANN KM: Klinische Materialkunde für Zahnärzte. Carl Hanser Verlag, München 1998
- [64] LIM YJ, OSHIDA Y: Initial contact angle measurement on variously treated dental/ medical titanium materials. J Biomed Mater Eng 2001;11:325-341

- [65] LINDIGKEIT J, SCHNEIDERBANGER T: Edelmetallfreie Legierungen und Reintitan- Alternativen mit Zukunft. Technik ZT 2006; 7/8: 8-10
- [66] LINDIGKEIT J, REISE M: Technologie nicht nur für Spezialisten. ZWL 2004;05:66-69
- [67] LONG M, RACK HJ: Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. Biomaterials 1998;19:1621-1639
- [68] LUBBERICH AC: Titantechnologie für festsitzenden und kombinierten Zahnersatz. Quintessenz Zahntech 1995;21: 585-601
- [69] MANSOUR A, ERCOLI C, GRASER G, TALLENTS R, MOSS M: Comparative evaluation of casting retention using the ITI solid abutment with six cements. Clin. Oral Impl. Res, 2002;13: 343-348
- [70] MARX R, BAUMANN W: Adhäsive Haftung von Kunststoff und Keramik auf Titan für die Verblendung und für Adhäsivrestaurationen. Quintessenz Zahntech 1992;18: 1275-1497
- [71] MATINLINNA JP, LASSILA LVJ, VALLITTU PK: Evaluation of five dental silanes on bonding a luting cement onto silica-coated titanium. Journal of dentistry (2006)721-726
- [72] Meron Plus® Produkt-Information VC 60 001731 E1 055 99, CE 0482. Voco GmbH, Postfach 767, 27457 Cuxhaven, Deutschland
- [73] Metalle im Mund, Patienteninformation der DGZMK, DGZMK.de September 1999:11-12
- [74] MILLER S, ZERNIK JH: Sandblasting of bands to increase bond strength. J Clin Orth 1996; 30:217-222
- [75] MITCHELL CA, ABBARIKI M, ORR JF: The influence of luting cement on the probabilities of survival and modes of failure of cast full-coverage crowns. Dent Mater 2000;16:198-206
- [76] O'KEEFE KL, MILLER BH, POWERS JM: In Vitro Tensile Bond Strength of Adhesive Cements to New Oost Materials. Int J Prosthodont 2000;13:47-51

- [77] OKAZAKI K, NISHIMURA F: Fatigue of dental zinc phosphate cement. (Abstract) *Shika Zairyo Kikai* 1990;9:871-877
- [78] OMAR R: A comparative Study of retentive capacity of dental luting agents. *J Prosthet Dent* 1988;60:35-40
- [79] OSHIDA Y, GARCIAL I, ITO M, MONAGHAN P: Surface area ratio on galvanic corrosion behavior of titanium couples. *J Dent Res* 2001;80(Abstract 798):135
- [80] PAN J, THIERRY D, LEYGRAF C: Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen peroxide. *J. Biomed. Mater. Res.* 1994;28:113-122
- [81] PAN J, LIAO H, LEYGRAF C, THIERRY D, LI J: Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment. *J Biomed Mater Res* 1998;40:244-256
- [82] PAN J, THIERRY D, LEYGRAF C: Hydrogenperoxide toward enhanced oxid growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance. *J. Biomed. Mater. Res.* 1996;30:393-402
- [83] PATTERSON EA, JOHNS RB: Theoretical analysis of fatigue life of fixture screws in osseointegrated dental implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1992;7:26-32
- [84] PATYK A: Befestigung von Titanwerkstücken. in: WIRZ J/BISCHOFF H: *Titan in der Zahnmedizin*, Quintessenz Verlag, Bln. 1997:349-352
- [85] PAULETTO N, LAHIFFE B, WALTON J: Complications associated with excess cement around crowns on osseointegrated implants: A clinical report. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1999;14:865-868
- [86] PIWOWACZYK A, BENDER R, OTTL P, LAUER H-C: Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dent Mater* 2007;23:211-217
- [87] PIWOWACZYK A, LAUER HG, SORENSEN JA: Mikroleakage of various cementing agents for full cast crowns. *Dent Mater* 2005;21:445-453

- [88] PRÖBSTER L, GEIS-GERSTORFER J, SIMONIS A, SETZ J, WEBER H: Titan- zum gegenwärtigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffs. Dental-labor, 1991 ;XXXIX, Heft 8: 1073ff.
- [89] PUIPPE JC: Glänzende und farbige Oberflächen für die Medizintechnik, INNOSURF, www.innosurf.ch, steiger Galvanotechnique SA, Chatel-St-Denis/Schweiz
- [90] RAMP M, DIXON D, RAMO L, BREEDING L, BARBER L: Tensile bond strengths of provisional luting agents used with an implant system. J Prosthet Dent 1999;81:510-514
- [91] RelyX® Unicem: Wissenschaftliches Produktdossier. (16.02.2006) Internet – Veröffentlichung (PDF – Format):<http://multimedia.mmm.com/mws/mediawebserver.dyn>
- [92] SAHAFI A, PEUTZFELDT A, ASMUSSEN E, GOTFREDSEN K.: Bond Strength of Resin Cement to Dentin and to Surface-treated Posts of Titanium Alloy, Glass Fiber, and Zirconia.: J Adhes Dent 2003;5:153-162
- [93] SAUERWEIN E In: Zahnerhaltungskunde. Eine Einführung. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981
- [94] SAWASE T, JIMBO R, BABA K, SHIBATA Y, IKEDA T, ATSUTA M: Photo induced hydrophilicity enhances initial cell behavior and early bone apposition.Clin. Oral Impl. Res. 2008;19: 491-496
- [95] SCHÄFFER H, DUMFAHRT H: Werkstoffkundliche Untersuchungen zur Anwendung von Titan in der Adhäsivprothetik. Dtsch Zahnärztl Z 1989;44: 884-887
- [96] SCHLEGEL A, BASIMO CH, GUGGENHEIM R, GÜGGELIN M: In-vitro-Untersuchungen zur marginalen Passgenauigkeit von computergefrästen Titankronen (I). Schweiz Monatsschr Zahnmed 1991;101: 1273
- [97] SCHMIDLI F, MEDER M, WIRZ J: Politur von Titanwerkstücken. Quinssenz Zahntech 1997;23:55-63
- [98] SCHMIDT R: Werkstoffverhalten in biologischen Systemen. VDI-Verlag, Düsseldorf 1993

- [99] SCHNEIDER R: Evaluation of the retention of castings to endosseous dental implants. *J Prosthet D* 1987;58:73-78
- [100] SCHWICKERATH H.: Die Bedeutung der mechanischen Eigenschaften von Dentallegierungen. *Quintessenz Zahntech* 1993;19: 285-291
- [101] SIMON H: Oberflächenreaktionen an Titanwerkstoffen. *Metall-oberfläche* 1982;36: 211-217
- [102] SINGER A, SERFATY V: Cemented- retained implant-supported fixed partial dentures: A 6-month to 3-year follow-up. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1996;11:645-649
- [103] SITTIG CE: Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und Titanlegierungen sowie deren Reaktionen in Kontakt mit biologische relevanten Modelllösungen. Dissertation Nr. 12657 ETH Zürich (1998).
- [104] SQUIER RS, AGAR JR, DUNCAN JP, TAYLOR TD: Retentiveness of Dental Cements Used with Metallic Implant Components. *Int Oral Maxilloac Implants* 2001;16:793-798
- [105] STEINMANN SG: Titanium- the material of choice? *Periodontol* 2000 1998; 17: 7-21
- [106] SÚAREZ JS, LOZANO JF, SALIDO MP, MARTÍNEZ F: Marginal fit of Titanium Metal-Ceramic Crowns. *Int J Prosthodont* 2005;18:390-391
- [107] TAIRA Y, MATSUMARA H, YOSHIDA T, ATSUTA M: Influence of surface oxidation of titanium on adhesion. *J. Dent.* 1998;26:69-73
- [108] TAIRA Y, YANAGIDA H, MATSUMURA H, YOSHIDA K, ATSUTA M, SUZUKI S: Adhesive bonding of titanium with thionophosphate dual functional primer and self-curing luting agents. *Eur J Sci* 2000;108:456-460
- [109] TAIRA Y, YOSHIDA K, MATSUMURA H, ATSUTA M: Phosphate and thiophosphate primers for bonding prosthodontic luting materials to titanium. *J Prosthet Dent* 1998;79:384-388
- [110] TAYLOR T: Prosthodontic problems and limitations associated with osseointegration. *J Prosthet Dent* 1998;79:74-78

- [111] THOMA M: Oberflächentechnik von Titan (1-3). Metalloberfläche 1982;36: 134-143; 218-226; 613-620
- [112] TSUCHIMOTO Y, YISHIDA Y, TAKEUCHI M, MINE A, YATANI H, TAGAWA Y-I, VAN MEERBEEK B, SUZUKI K, TAKUO K: Effects of surface pre-treatment on durability of resin-based cements bonded to titanium. Dental Materials 2006;22:545-552
- [113] VAN DER VEEN JH, BRONSDIJK AE, SLAGHTER AP, VAN DE POEL ACM, ARENDS J: Tensile bond strength of Comspan resin of six differently treated metal surfaces. Dent Mater 1988;4:272-277
- [114] VENUGOPALAN R, LUCAS LC: Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. Dent Mater 1998;14:165-172
- [115] VIOHL J: 6. Zemente in: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Berlin 77-99
- [116] WANG RR, FENTON A: Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. Quintessence Int 1996;27: 401
- [117] WATAHA JC: Biocompatibility of dental casting alloys: a review. J Prosthet Dent 2000;83: 223-234
- [118] WATANABE I, KURTZ KS, KABCENELL JK, OKABE T: Effect of sandblasting and silicoating on bond strength of polymer-glass composite to cast titanium. J Prosthet Dent 1999;82:462-467
- [119] WEBER H, PRÖBSTER L, GEIS-GERSTORFER J: Titan als prothetischer Werkstoff. Deutsche Zahnärztl Zeitschrift 1992;47:473
- [120] WEIKART P: Die Oberfläche von Metallen und ihre Abhängigkeit von der Bearbeitung. Dtsch Zahnärztl Z 1960;9: 549-561
- [121] WIRZ J, JÄGER K, GRANDE V: Kronen und Brücken mit Titangerüsten. Quintessenz 1994;45:849-860
- [122] WIRZ J: Auswirkungen restaurativer Werkstoffe auf die Mundschleimhaut. ZM 2002;92 (22): 64-69
- [123] WIRZ J: Titan- ein Werkstoff der modernen Prothetik. Quintessenz 1994;45: 731-739

- [124] WIRZ J, JÄGER K, SCHMIDLI F, MEDER M: Titan -ein Werkstoff für die Teil- und Hybridprothetik. Quintessenz Zahntech 1995;21: 567-582
- [125] WIRZ J: Materialbedingte Erkrankungen. In: WIRZ J: Klinische Material-und Werkstoffkunde. Quintessenz Verlag, Berlin 1993
- [126] WIRZ J: Zahnärztliche Legierungen. In: WIRZ J: Klinische Material-und Werkstoffkunde. Quintessenz Verlag, Berlin 1993
- [127] WIRZ J.: Basler Lehrmeinung zur Anwendung von Metallen und Legierungen in der Mundhöhle. Quintessenz 1995;46: 393-398
- [128] YAHYAPOUR N, ERIKSSON C, MALMBERG P, NYGREN H: Thrombin, kallikrein an complement C5b-9 adsorption on hydrophilic and hydrophobic titanium and glass after short time exposure to whole blood. Biomaterials 2004; 25:3171-3176
- [129] YOSHIDA T, TERASHIMA N, NIRO T, OSHIDA Y, AGARWAL P: Bond strength of resin cements to H₂O₂-treated titanium plates. Dental Materials 2005;21:1087-1097
- [130] ZOUAOUI H: In-Vitro-Haftverbund-Untersuchung definitiver Befestigungszemente zwischen konditionierten Oberflächen aus Zirkoniumdioxid (ZrO₂). Inaugural-Dissertatio. Medizinische Fakultät der Eberhard Karls Universität zu Tübingen 2006.
- [131] ZUMSTEIN TA, STRUB JR: Die Haftung von drei Befestigungszementen bei verschiedener Oberflächenrauigkeit des Dentins. Dtsch Zahnärztl Z 1982;37:16

9 Danksagung

Ich danke Herrn **Prof. Dr. Geis-Gerstorfer**, dem Leiter der Medizinischen Werkstoffkunde und Technologie (MWT Tübingen) für die Überlassung des Themas, für die freundliche und zuverlässige Unterstützung und das mir entgegen gebrachte Vertrauen.

Herzlichen Dank möchte ich auch **Chr. Schille** entgegen bringen, die mit Geduld, Ausdauer und großer Hilfsbereitschaft die Arbeit betreute.

Des Weiteren gilt mein Dank **Herrn Rupp** und **I. Staphan** für die Unterstützung während der Kontaktwinkelmessungen.

Danke auch dem Sponsor **VOCO GmbH in Cuxhaven** für die Finanzierung des Befestigungszementes Meron Plus® im Dienste der Zahnmedizinischen Forschung.

Ebenso gilt mein Dank dem Sponsor **DeguDent Dental GmbH** in Hanau für die Produktion und Bereitstellung der Prüfkörper – Einzelteile.

Ein besonderer Dank gilt zuletzt meinem **Vater** für das Korrekturlesen der Arbeit und die dafür aufgebrauchte Zeit und Mühe.

10 Lebenslauf

Name:	Ingar Runte	
Geburtsdatum:	02.05.1983	
Geburtsort:	Filderstadt	
Staatsangehörigkeit:	Deutsch	
Familienstand:	ledig	
Vater:	Dr. Helge Runte; Zahnarzt	
Mutter:	Angela Runte; Erzieherin, psychologische Lebensbe- raterin	
Geschwister:	Drei Brüder	
Beruf:	seit 09/2008	Als Vorbereitungsassistentin bei Praxis Dr. Jenz in Esslin- gen/Neckar
Studium:	10/2002-05/2008	Studium der Zahnheilkunde Eberhard Karls Universität Tü- bingen
	10/2002-02/2005	Vorklinischer Studienabschnitt in Tübingen
	09/2003	Naturwissenschaftliche Vorprü- fung in Tübingen
	03/2005	Zahnärztliche Vorprüfung in Tübingen
	04/2005-02/2008	Klinischer Studienabschnitt in Tübingen
	30.05.2008	Staatsexamen
Ausbildung:	09/1989-07/2002 07/2002	Rudolf Steiner Schule Nürtingen Abitur