

AUS DEM LEHRSTUHL
FÜR ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK
PROF. DR. GERHARD HANDEL
DER FAKULTÄT FÜR MEDIZIN
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

CHARAKTERISIERUNG DER RAUHEIT, OBERFLÄCHENENERGIE UND
OBERFLÄCHENSCHÄDEN VON CAD/CAM-MATERIALIEN NACH DER
OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Thomas Martin Strasser

2018

AUS DEM LEHRSTUHL
FÜR ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK
PROF. DR. GERHARD HANDEL
DER FAKULTÄT FÜR MEDIZIN
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

CHARAKTERISIERUNG DER RAUHEIT, OBERFLÄCHENENERGIE UND
OBERFLÄCHENSCHÄDEN VON CAD/CAM-MATERIALIEN NACH DER
OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Thomas Martin Strasser

2018

Dekan: Prof. Dr. Dr. Torsten E. Reichert
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dipl.-Ing. (FH) Martin Rosentritt
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. med. dent. habil.
Helmut Schweikl

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2018

meinen Lieben

Hinweis

Die im nachfolgenden Text genannten Handelsnamen, Warenbezeichnungen und Gebrauchsbezeichnungen sind teilweise patent- und urheberrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines besonderen Hinweises bzw. des Zeichens ® darf nicht geschlossen werden, dass kein patent- oder urheberrechtlicher Schutz besteht.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Zusammenfassung	4
Publikation	19
Literaturverzeichnis	31

Vorwort

Die vorliegende Dissertation gründet auf einer Originalpublikation, die 2018 in der Fachzeitschrift ***Clinical Oral Investigations*** veröffentlicht wurde. Im Folgenden ist dem Abdruck des englischsprachigen Originals eine Zusammenfassung in deutscher Sprache vorangestellt.

Der Titel der Publikation lautet folgendermaßen:

Strasser T¹, Preis V¹, Behr M¹, Rosentritt M¹:
Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment.
Clin Oral Investig. 2018 Feb 5. doi: 10.1007/s00784-018-2365-6.
[Epub ahead of print]

¹Department of Prosthetic Dentistry, UKR University Hospital Regensburg, 93042, Regensburg, Germany

Zusammenfassung

Ziel dieser Studie war es, die Auswirkungen der Oberflächenvorbehandlung auf CAD/CAM-Materialien wie Keramik, Zirkonoxid, Kunststoff-infiltrierte Keramik und Komposit zu untersuchen.

Aus zehn CAD/CAM-Materialien (Celtra Duo, Degudent, D; Vita Suprinity, Vita, D; E.max CAD, Ivoclar-Vivadent, FL; E.max ZirCAD, Ivoclar-Vivadent, FL; Vita Enamic, Vita, D; Cerasmart, GC, B; LAVA Ultimate, 3M, D; SHOFU Block HC, SHOFU, US; Grandio Blocs, VOCO, D; BRILLIANT Crios, Coltene, CH) wurden Proben hergestellt und vorbehandelt zur Darstellung klinischer Verfahren (Hf (20 s / 5%); Phosphorsäure (20 s / 37%); Monobond Etch & Prime (Ivoclar-Vivadent, FL); wassergekühlter Diamantbohrer (80 µm; 4 µm); Al₂O₃ Strahlen (50 µm / 1 bar, 50 µm / 2 bar, 120 µm / 1 bar, 120 µm / 2 bar); unbehandelt; Anweisungen des Herstellers). Eine REM-Analyse (Phenom, FEI, NL) der Oberflächen wurde durchgeführt (Vergrößerungen ≤ 10.000×).

Die Rauheitswerte Ra, Rz (KJ 3D, Keyence, J) und Oberflächenenergie SE (OCA15 plus, SCA20, DataPhysics, D) wurden ermittelt. (Statistik: nicht-parametrischer Mann-Whitney U-Test / Kruskal-Wallis-Test für unabhängige Proben, $\alpha = 0,05$).

Der Kruskal-Wallis-Test zeigte signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede für alle Materialien mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen. Die Rauheit variierte von Ra 0,05 µm (VS; D4)/Rz 0,41 µm (VS; D4) bis Ra 1,82 µm (EMA; SB120/2)/Rz 12,05 µm (CS; SB 120/2). Oberflächenenergien SE von 22,7 mN/m (VE; M) bis 52,8 mN/m (CD; M) wurden bestimmt. Die REM-Analyse zeigte materialabhängige Schäden nach der Vorbehandlung. Es hat sich gezeigt, dass unterschiedliche CAD/CAM-Materialien eine individuelle Vorbehandlung zur optimierten und schützenden Oberflächenaktivierung erfordern.

Die Befestigung ist ein Schlüsselfaktor für den klinischen Erfolg der Restauration. Aufgrund der Vielfalt der verfügbaren CAD/CAM-Materialien sind spezifische Vorbehandlungsverfahren notwendig.

Einleitung

Da die Herstellung indirekter Restaurationen mittels CAD/CAM-Technologie vielseitige Vorteile wie Zeitersparnis und den Wegfall potentieller Fehlerquellen bietet, ist eine zunehmende Verbreitung digitaler dentaler Arbeitsabläufe zu erwarten [1, 2]. Derzeit ist die Entwicklung neuer CAD/CAM-Materialien einer der aktivsten Bereiche innerhalb der Dentalindustrie, und ein breites Spektrum dieser Materialien steht bereits für die klinische

Anwendung zur Verfügung. Aktuelle zahnfarbene CAD/CAM-Materialien können unterteilt werden in Silikat- und Oxidkeramiken, Komposite und Hybridkeramiken [3 - 5]. Nur die Klassifikation nach Mikrostruktur und Zusammensetzung wird den Materialien gerecht und sie ist daher anderen Bezeichnungen, wie sie z.B. zur Vermarktung genutzt werden, vorzuziehen [6].

Der Erfolg der CAD/CAM-Technologie ist abhängig von der Zuverlässigkeit der damit hergestellten und klinisch eingesetzten Restaurationen. Dabei spielt die Befestigung eine wichtige Rolle [7]. Hochfeste Keramiken wie Lithiumdisilikat und Zirkonoxid können bei retentiver Präparation konventionell zementiert werden. Komposite und weniger stabile keramische Restaurationen erfordern einen kraftschlüssigen, adhäsiven Verbund von Zahn und Restauration. Entsprechend den Herstellerangaben wird daher für die meisten in dieser Studie untersuchten Materialien das adhäsive Befestigen empfohlen. Klinische Ergebnisse mit konventionell zementierten, festsitzenden Restaurationen aus hochfesten Keramiken zeigen, dass Retentionsverlust hier eine wesentliche Versagensursache darstellt [8].

Für unterschiedliche Materialklassen werden spezifische Vorbehandlungsverfahren empfohlen, um deren Benetzbarkeit und folglich deren Haftverbund zu Befestigungskomposit zu verbessern. Bei Glaskeramiken hat sich Ätzen mit Flusssäure und ein anschließendes Silanisieren bewährt [9]. Für Kompositmaterialien wird Sandstrahlen oder Ätzen und ebenfalls Silanisieren empfohlen [10]. Für die Hybridkeramik wird ein Silanisieren nach COJet / Al_2O_3 Sandstrahlen oder Flusssäureätzen angeraten [5]. Für Zirkonoxidkeramiken gibt es bisher kein einheitliches Befestigungskonzept, welches eine langfristig verlässliche Verbindung zu Befestigungskompositen ermöglicht [11]. Die Kombination von mechanischer (Sandstrahlen) und chemischer (phosphathaltige Monomere) Vorbehandlung oder das Silikatisieren und anschließende Silanisieren wurden vorgeschlagen [12, 13]. Meist folgt also die Applikation eines chemischen Haftvermittlers auf Maßnahmen zur Reinigung und zum Aufrauen der Oberfläche. Einige der hier untersuchten Materialien müssen sich noch langfristig unter klinischen Bedingungen bewähren. Daher werden die jeweiligen Vorbehandlungsverfahren sowie die dazu optimalen Parameter wie beispielsweise Ätzdauer oder Strahldruck noch kontrovers diskutiert. Wie am Beispiel von Komposit CAD/CAM-Kronen gezeigt wurde, kann eine unzureichende Vorbehandlung und Befestigung einen Retentionsverlust unter in-vitro Bedingungen begünstigen [14].

Diese Studie sollte die Auswirkungen verschiedener Vorbehandlungsverfahren auf eine repräsentative Auswahl an CAD/CAM-Materialien hinsichtlich Benetzungsverhalten, Rauheit, Topographie und Zusammensetzung bestimmen. Resultierende Schäden wurden

untersucht, um Auswirkungen auf die langfristige Stabilität der Materialien abzuschätzen. Die Hypothese dieser Studie war, dass verschiedene Materialien individuelle Vorbehandlungsverfahren erfordern, um eine optimierte und dabei langanhaltende Oberflächenaktivierung zu erzielen.

Material und Methode

Von zehn zur Verarbeitung im CAD/CAM-Verfahren (CAD/CAM; Cerec Omnicam, MCXL, Sirona, D) vorgesehenen Restaurationsmaterialien wurden Probekörper hergestellt. Die untersuchten Materialien waren Silikatkeramiken, Oxidkeramik, Hybridkeramik und Komposite (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Materialien, Hersteller, Spezifikationen

Kürzel	Material, Hersteller	Kommentar	Biegefestigkeit (MPa)	E-Modul (GPa)	Herstellerempfehlung zur Oberflächenaktivierung		
					Sandstrahlen	Ätzen	Primer
CD	Celtra Duo, Degudent, D	Zirconia-reinforced lithium silicate ceramic (ZLS)	210 (poliert) / 370 (glasiert)	ca. 70		5% hf, 30s	Silan, 60s (Calibra)
VS	Vita Suprinity, Vita, D	Zirconia-reinforced (approx. 10% by weight) lithium silicate ceramic (ZLS)	ca. 420	ca. 70		5% hf, 20s	Silan, 60s (Vitasil)
EMA	E.max CAD, Ivoclar-Vivadent, FL	Lithiumdisilicate (LiSi_2), crystallized	360±60	95±5		5% hf, 20 s	Universal-Primer, 60 s (Monobond Plus)
EMZ	E.max ZirCAD, Ivoclar-Vivadent, FL	Yttrium-stabilized zirconium oxide	>900	205.2*	Al_2O_3 , $\leq 1\text{bar}$		Universal-Primer, 60s (Monobond Plus)
VE	Vita Enamic, Vita, D	Resin-infiltrated ceramic (ceramic/polymer dual- network)	150-160	30		5% hf, 60s	Silan, 60s (Vitasil)
CS	Cerasmart, GC, B	Resin-based composite	231	12.1±0.8**	Al_2O_3 , $25-50\mu\text{m}$, $\leq 1\text{bar}$		Silan (Ceramic Primer II)
LU	LAVA Ultimate, 3M, D	Resin Nano Ceramic (approximately 80% by weight nanoceramic particles bound in the resin matrix)	204±19	12.77±0.99	Al_2O_3 , $\leq 50\mu\text{m}$, 2bar		Universal-Adhäsiv 20s (Scotchbond)
SH	SHOFU Block HC, SHOFU, US	Resin-based composite	191	9.5***	Al_2O_3 , $50\mu\text{m}$, 2-3bar		Opt. Silan (SHOFU Porcelain Primer)
VO	Grandio Blocs, VOCO, D	Resin-based composite	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
BC	BRILLIANT Crios, Coltene, CH	Resin-based composite	198±14	10.3±0.5	Al_2O_3 $25-50\mu\text{m}$, 1.5bar		one-bottle-Adhäsiv (One Coat 7 Universal)

Daten entsprechend Herstellerangaben ausser *[1], **[2], *** Biegemodul (GPa) [3]
hf= Flusssäure; n.i.= keine Information vorhanden

Mit einer zu den CEREC Schleifkörpern vergleichbaren Diamantkörnung (mittlere Korngröße 60 μm ; S35D-206-83-0.26-0.1-0.1 *D46 G820 S33, Saint-Gobain Diamantwerkzeuge, D) wurden Plättchen (14 mm x 14 mm x 2 mm) unter Wasserkühlung zurechtgeschnitten (Leica SP1600). Anschließend wurden die EMZ Probekörper gesintert (Cercon heat plus, Degudent, D) und die EMA, CD (Programat EP5000, Ivoclar Vivadent, FL) sowie VS (Vacumat 6000M,

Vita, D) Probekörper entsprechend den Herstellerangaben kristallisiert. Nach dem Reinigen mit Alkohol wurden die Oberflächen behandelt, um die folgenden klinischen Verfahren zu simulieren: Diamantschleifer (Einschleifen; 4 µm / 80 µm Imago Fig.C 0°, Durchmesser: 1.2 mm, Setco Systemtechnik, D; Winkelstück mit Übersetzung 1:5, 20.000 U/min, wassergekühlt), Ätzen (Flusssäure; 5%, 20 s; IPS ceramic etching gel, Ivoclar Vivadent, FL), Reinigen (Phosphorsäure; 37%, 20 s; total etch, Ivoclar Vivadent, FL), Konditionieren (Monobond Etch & Prime, Ivoclar Vivadent, FL) und Sandstrahlen (Auffrauen; Al_2O_3 50 / 120 µm, 1 / 2 bar, Abstand: 1 cm, Winkel: 90°, 5 s). Als Referenz dienten jeweils unbehandelte Oberflächen. Bei CD, VE, CS und BC entsprach keine dieser Behandlungen den Herstellerempfehlungen. Hier wurden zusätzliche Probekörper hergestellt und entsprechend den Herstellerempfehlungen behandelt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Oberflächenbehandlung

Kürzel	Behandlung
HF	20 s 5% Flusssäureätzen
P	20 s 37% Phosphorsäureätzen
EP	Monobond etch & prime (Ivoclar Vivadent, FL)
D80	wassergekühlter Diamantschleifer (80 µm)
D4	wassergekühlter Diamantschleifer (4 µm)
SB50/1	Sandstrahlen mit Al_2O_3 (50 µm; 1 bar)
SB50/2	Sandstrahlen mit Al_2O_3 (50 µm; 2 bar)
SB120/1	Sandstrahlen mit Al_2O_3 (120 µm; 1 bar)
SB120/2	Sandstrahlen mit Al_2O_3 (120 µm; 2 bar)
U	Unbehandelt
M	Herstellerangaben*

*CD: Flusssäureätzen (30 s; 5%); VS/EMA: HF; EMZ: SB120/1; VE: Flusssäureätzen (60 s; 5%); CS/BC: Sandstrahlen mit Al_2O_3 (50 µm; 1.5 bar); LU/SH: SB50/2; VO: n.i. (SB50/1 verwendet)

Die Rauheit (Ra ; Rz ; $n=6$) wurde mit einem 3D Laserscannermikroskop (50x Vergrößerung; KJ 3D, Keyence, J) an 6 geraden Strecken je Probekörper (jeweils 200 µm Länge) mit einem Profilfilter mit den Grenzwellenlängen $\lambda_s = 0.8 \mu\text{m}$ / $\lambda_c = 0.08 \text{ mm}$ gemessen. Innerhalb eines 5 x 5 mm großen Bereichs der Oberflächen wurden zwei gleichmäßig verteilte Abschnitte mit einer Größe von 215 x 280 µm (die Größe ist durch konstante 50x Vergrößerung und Autofokus des Mikroskops definiert) gescannt. Innerhalb dieser Bereiche wurde die Rauheit jeweils an drei Strecken gemessen.

Die Oberflächenenergie wurde mit der „sessile drop“ Methode untersucht. Die Kontaktwinkelmessung erfolgte mit Hilfe eines Kontaktwinkelgoniometers (OCA 15 plus,

DataPhysics, D). Je Probekörper wurden mit H₂O, Dijodmethan und Ethylenglykol jeweils vier Messungen vorgenommen und anschließend die Oberflächenenergie berechnet (SCA 20, DataPhysics, D; Modell von Owns, Wendt, Rabel und Kaelble). Die Tropfen für diese Messungen wurden innerhalb der Bereiche, in denen zuvor die Rauheit gemessen wurde, gleichmäßig verteilt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM Phenom, FEI, NL, Vergrößerung $\leq 10000\times$, „full“ und „topographic b“ Modus) aller Probekörperoberflächen wurden erstellt und ausgewertet. Es wurden Aufnahmen in zwei verschiedenen Aufnahmemodi angefertigt, um die Oberflächentopographie und die Oberflächenzusammensetzung darzustellen. Als Kriterien bei der Auswertung dienten Rissbildung, Verlust von Materialanteilen (z.B. das Herauslösen von Füllerpartikeln), Aussprengungen (oberflächliches Abplatzen von Fragmenten, welche nicht nur aus einer Materialkomponente bestehen) und Ätzmuster sowie retentive Muster. Mittelwerte und Standardabweichungen (SD) wurden mittels parameterfreiem Mann-Whitney U-Test / Kruskal-Wallis-Test für unabhängige Proben (SPSS 23; IBM, USA; $\alpha = 0.05$) berechnet und analysiert.

Um anhand der erhaltenen Daten spezifische Vorbehandlungsverfahren vorzuschlagen, wurde für jedes Material die Vorbehandlung ermittelt, welche die höchste Rauheit und Oberflächenenergie erzielte und dabei in der SEM Analyse keine oder möglichst wenig Schäden zeigte.

Ergebnisse

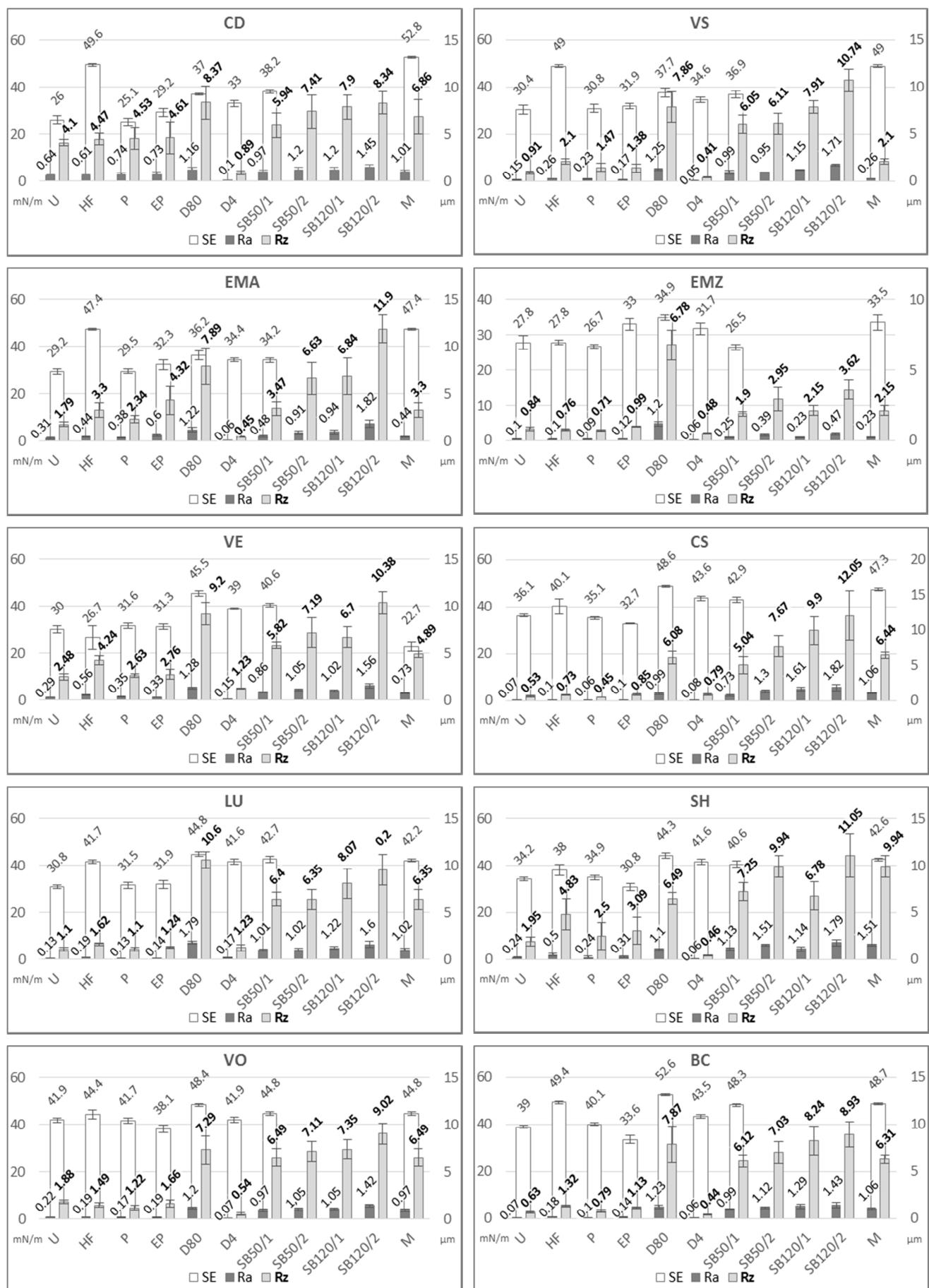
Die gemessenen Werte für Ra reichten von $0,05 \pm 0,00 \mu\text{m}$ (VS; D4) bis $1,82 \pm 0,40 \mu\text{m}$ (EMA; SB120/2) (Bild 1). Die Rz Werte variierten zwischen $0,41 \pm 0,06 \mu\text{m}$ (VS; D4) und $12,05 \pm 3,58 \mu\text{m}$ (CS; SB120/2). Für die Oberflächenenergie wurden Werte zwischen $22,7 \pm 1,9 \text{ mN/m}$ (VE; M) und $52,8 \pm 0,3 \text{ mN/m}$ (CD; M) gefunden. Der Kruskal-Wallis-Test zeigte für alle Materialien bei unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede (Tabelle 3). Eine detaillierte Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen befindet sich in Tabelle 4.

Tabelle 3 Signifikanz

	CD	VS	EMA	EMZ	VE	CS	LU	SH	VO	BC
Ra	2, 3, 4	4	3	2, 3, 4	4	3	3, 4	3, 4	4	
Rz	2, 3, 4			2, 3, 4	3, 4	3	3, 4, 6	3, 4, 6	4	
SE	2	3, 4	3	2, 3, 7	2, 3, 4	2	3, 4	3	2, 3, 6	

Für das jeweilige Material besteht kein signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied zwischen U und:
2=HF; 3=P; 4=EP; 5=D80; 6=D4; 7=SB50/1; 8=SB50/2; 9=SB120/1; 10=SB120/2; 11=M;

Bild 1 Ra (μm), Rz (μm), SE (mN/m)



Silikatkeramik (CD, VS, EMA): Ätzen mit Flusssäure führte zu ausgeprägten, homogenen Ätzmustern. Durch das Herauslösen der ätzbaren Bestandteile entstand eine poröse Oberfläche mit feinen Hohlräumen in der glaskeramischen Matrix und die Kristalle traten hervor. Verglichen mit U waren die Änderungen von Ra und Rz bei VS und EMA signifikant ($p \leq 0,0150$) (Tabelle 3) und SE wurde bei VS und EMA signifikant ($p \leq 0,0210$) gesteigert. Von den untersuchten Vorbehandlungsverfahren erreichte Flusssäureätzen bei allen Silikatkeramiken die höchsten SE Werte. Verlängertes Ätzen (30 s) führte bei CD zu einer zusätzlichen Steigerung von SE. Durch P zeichneten sich weder elektronenmikroskopische Veränderungen ab, noch kam es zu signifikanten ($p \geq 0,4680$) Änderungen von SE. Jedoch änderten sich Ra und Rz geringfügig. Nach EP verblieb Primer auf der Oberfläche. Nur leichte Änderungen von Ra und Rz, aber gesteigerte SE waren die Folge. Durch D80 wurde die Oberfläche stark aufgeraut, SE aber nur mäßig gesteigert. Aussprengungen, tiefe Furchen und Rissbildung traten auf (Bild 2a). D4 führte zu einer homogenen Oberflächentopographie mit sanften Furchen und verringerten Ra und Rz, jedoch hoher SE. Nach SB50/1 zeigte sich ein mäßiger Anstieg von Ra, Rz und SE. Sandstrahlen verursachte Rissbildung und Aussprengungen. Die Schäden nach Sandstrahlen mit hohem Druck waren gravierend (Bild 2b).

Zirkonoxid (EMZ): HF und P erzielten keine signifikanten ($p \geq 0,1490$) Änderungen von Ra, Rz oder SE. Die Primerschicht von EP verursachte einen minimalen Anstieg von Ra und Rz sowie deutlich gesteigerte SE. Nach D80 traten sich schuppenartig überlagernde Oberflächenveränderungen auf (Bild 2c). Diese Oberflächenbehandlung erreichte die höchsten Werte für Ra ($1,20 \pm 0,18 \mu\text{m}$), Rz ($6,78 \pm 1,05 \mu\text{m}$) und SE ($34,9 \pm 0,8 \text{ mN/m}$). Bei D4 zeigten sich nur leichte Furchen. Trotz verminderter Rauheit wurde SE gesteigert. Vereinzelt fanden sich schuppenartig veränderte Bereiche. SB50/1 führte zu einem scharfkantigen Oberflächenrelief. Es resultierten geringfügig gesteigerte Werte für Ra und Rz, aber keine signifikante ($p = 0,5640$) Änderung von SE. SB120/1 zeigte ein ähnliches Oberflächenrelief und erzielte signifikant ($p = 0,0140$) gesteigerte SE. SB50/2 und SB120/2 erreichten höhere Rauheit, jedoch traten entlang der Ränder der Einschlagkrater vereinzelt Risse zwischen den Kristallen auf (Bild 2d).

Hybridkeramik (VE): HF löste bestimmte keramische Anteile an. Das polymere Netzwerk wurde teilweise freigelegt, die Oberfläche zeigte sich porös (Bild 2e). Es resultierte ein signifikanter Anstieg von Ra und Rz ($p = 0,0040$), aber verringerte SE. Nach verlängertem Ätzen mit Flusssäure (M: 60 s) war SE signifikant ($p = 0,0210$) vermindert. P und EP

änderten Rauheit und SE geringfügig. D80 verursachte leichte Schäden und hohe Werte für Ra, Rz und SE. Verringerte Ra und Rz Werte, aber gesteigerte SE resultierten von D4. Durch das Sandstrahlen wurde ein scharfkantiges, aufgerautes Relief erzeugt. SB50/1 erreichte einen signifikanten ($p \leq 0,0210$) Anstieg von Rauheit und SE. Nach SB50/2 und SB120/1 war die zusätzliche Steigerung der Rauheit gering. SB120/2 verursachte Risse, welche sich durch den keramischen und polymeren Anteil erstrecken (Bild 2f).

Komposit (CS, LU, SH, VO, BC): HF verursachte eine oberflächliche Verminderung der silikatischen Füllstoffanteile. Das hatte einen signifikanten ($p \leq 0,0370$) Anstieg von Ra und Rz zur Folge. Die Steigerung von SE war allerdings nur bei LU, SH und BC signifikant ($p \leq 0,0430$). P verursachte nur minimale Veränderungen. Durch die EP Behandlung verringerte sich SE. D80 erzielte einen signifikanten ($p \leq 0,0210$) Anstieg von Ra, Rz und SE. D4 erreichte nur leichte Änderungen von Ra und Rz, aber bei CS, LU, SH und BC signifikant ($p \leq 0,0210$) gesteigerte SE. Abgesehen von geringfügigem Materialverlust bei LU nach D80, wurden nach dem Aufrauen mit Diamantschleifern keine Schäden beobachtet. Sandstrahlen verursachte ein scharfkantiges Oberflächenrelief. SB50/1 steigerte Ra ($p = 0,0040$), Rz ($p = 0,0040$) und SE ($p \leq 0,0210$) signifikant. SB50/2 verstärkte diese Effekte leicht, aber alle Materialien zeigten initiale Defekte (Bild 2g). SB120/1 führte zu Rissbildung bei CS und LU. Nach SB120/2 traten bei allen Materialien Risse auf. Gegenüber SB50/1 erzielte Sandstrahlen mit hohem Druck (M; Tabelle 2) nur wenig höhere Ra, Rz und SE Werte.

Diskussion

Die Hypothese dieser Studie, dass unterschiedliche Materialien für optimale und dabei schützende Oberflächenaktivierung individuelle Vorbehandlungsverfahren erfordern, konnte bestätigt werden. Die verschiedenen Oberflächenbehandlungen erzielten materialabhängig individuelle Ra, Rz und SE Werte sowie signifikant unterschiedliche Oberflächenveränderungen und Schäden. Die ausgeprägtesten Beschädigungen fanden sich nach dem Einschleifen (80 µm) oder Sandstrahlen mit 120 µm / 2 bar.

Die Oberflächenrauheit ist ein wesentlicher Aspekt zur Beschreibung der Effektivität von Vorbehandlungsverfahren. Zu ihrer Quantifizierung werden die Rauheitsparameter Ra und Rz bevorzugt [15, 16]. Allerdings sind für diese Parameter bisher keine klinisch relevanten Idealwerte bekannt. Spitznagel zeigte die besondere Relevanz der Rauheit für Komposite. Er kam zu dem Ergebnis, dass für indirekte Kompositrestaurationen starke Rauheit durch mechanische Behandlung sogar größeren Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat als das chemische Konditionieren [10].

Die zur Rauheitsmessung verwendeten Oberflächenbereiche wurden im Rahmen der Kontaktwinkelmessung weiter untersucht. Um Veränderungen an diesen Oberflächen vorzubeugen und die Effektivität zu steigern, erfolgte die Rauheitsmessung mittels eines 3D Laserscannermikroskopes. Optische Rauheitsmessungen ermöglichen es, geringere Oberflächenunebenheiten zu messen als Verfahren, bei denen die Oberfläche mechanisch abgetastet wird und wiederholte Messungen können erfolgen, ohne die Oberfläche zu zerkratzen. Allerdings können Reflexionen die Messung beeinflussen und die Ergebnisse können von denen durch Messungen mit Oberflächenkontakt abweichen.

Die Stabilität einer Restauration ist abhängig von ihrer Oberflächenstruktur und Rauheit. Mit größerer Rauheit können oberflächliche Risse entstehen und sich ausbreiten, was die Widerstandsfähigkeit der Restauration mindert [17]. Sandstrahlen und Diamantschleifen verursachten Rz Werte, welche teils fünfmal höher waren als die durch empfohlene Vorbehandlungen erzielten Werte. Abhängig von den jeweiligen Parametern verursachten mechanische Behandlungen Schäden, welche im Rahmen der rasterelektronenmikroskopischen Analyse untersucht wurden. Um hierbei möglichst objektiv vorzugehen, wurden die im Material- und Methodenteil aufgeführten Kriterien zugrunde gelegt. Füllerpartikel lösten sich aus Kompositmaterialien (LU, SH). Nach dem Sandstrahlen traten Risse und Abplatzungen auf. Diamantschleifen verursachte Furchen, Risse, Abplatzungen und, bei EMZ, schuppenartige Oberflächenveränderungen mit feinen, quer zu den Furchen verlaufenden Rissen. Daher scheint es, dass für optimale klinische Leistungsfähigkeit alternative Behandlungsverfahren benötigt werden.

Neben den mechanischen Aspekten ist die Verbundfestigkeit von oberflächenchemischen und oberflächenenergetischen Faktoren abhängig. Die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adhäsiv [18] errechnet sich aus der Oberflächenspannung des Adhäsivs und der Oberflächenenergie des Substrats [19]. Während in der klinischen Anwendung keine Möglichkeit besteht, die Oberflächenspannung des Bondings oder des Befestigungskomposit zu ändern, kann durch Vorbehandlungsverfahren die Oberflächenenergie der Restauration beeinflusst werden. Um eine optimale Benetzung und folglich hohe Verbundfestigkeit zu erzielen, sollte die Grenzflächenenergie minimal sein [18]. Dies kann durch eine Steigerung der Oberflächenenergie erzielt werden. Della-Bona zeigte die praktische Relevanz dieser Erwägung, indem er den Zusammenhang von hoher Adhäsionsarbeit, und somit hoher Oberflächenenergie [19], und hoher Zugfestigkeit aufzeigte [20]. Dabei besteht allerdings kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Rauheit [21].

Die Oberflächenenergie wurde mit Hilfe der „sessile drop“ Methode gemessen, da dieses Verfahren bereits in mehreren Studien erfolgreich zur Analyse von chemischen und energetischen Oberflächenveränderungen angewandt wurde [21 - 25]. Einige dieser Studien nutzten H₂O zur Kontaktwinkelmessung. Um demgegenüber die Validität zu verbessern, wurde in dieser Studie mit drei Flüssigkeiten gemessen, welche unterschiedliche Viskosität, Oberflächenspannung und Hydrophobie aufweisen. Anschließend wurde anhand des OWRK-Modells die Oberflächenenergie errechnet. Durch die Verwendung von drei Flüssigkeiten ist die Messung weniger fehleranfällig und die höhere Anzahl vermessener Tropfen ermöglicht es, heterogene Oberflächen besser zu erfassen. Um dabei ein konstantes Vorgehen zu gewährleisten, wurden sämtliche Messungen von derselben, geschulten Bedienperson vorgenommen.

Tabelle 4 rasterelektronenmikroskopische Analyse

Material	CD				VS				EMA				EMZ				VE							
	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M
Vorbe handlung																								
Riss bildung			1			1	1	3			1	1	1	2	3			2						
Material verlust																		2						
Abplatz ungen		3	1	1	2	3				3	1	1	3	3			3	1	2	3				
Ätzmuster	2	1				3	3		1			3	2	1			2				2	1	3	
retentives Muster			2 *	1	2	2	3			2 *	1	1	2	3			2 *	1	1	1	1	3	*	
Negativ**	0	0	0	4	1	0	2	3	6	0	0	0	4	0	2	2	5	6	0	0	0	3	4	
Positiv**	2	0	1	2	0	1	2	2	3	3	0	1	2	0	1	1	2	3	3	2	0	1	3	
Material	CS				LU				SH				VO				BC							
Vorbe handlung	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	M
Riss bildung				SB120/1	SB120/2							1	2					1						
Material verlust				1	1	3	1					1	1	1	1			1						
Abplatz ungen												1	1	1	1									
Ätzmuster	1					1																		
retentives Muster			2 *	1	2	3	3	2		3 *	1	1	2	3	1		2 *	2	3	1	3		1	
Negativ**	0	0	0	0	0	1	1	5	1	0	0	1	0	2	3	1	0	0	0	2	0	0	1	
Positiv**	1	0	0	2	0	1	2	3	3	2	1	0	0	3	0	1	1	2	3	1	0	0	1	

Ausmaß der Oberflächenveränderung: 1=gering; 2=moderat; 3=erheblich;

*= nur minimale Oberflächenveränderung oder geglättete Oberfläche; **=Summe positiver / negativer Kriterien;

vorgeschlagene Oberflächenbehandlung Grau hinterlegt

Die statistische Analyse erfolgte für Ra / Rz mit sechs Messwerten, für SE mit vier Werten je Probe. Dabei wurden die Werte für SE zuvor aus jeweils zwölf einzelnen Kontaktwinkelmessungen errechnet.

Bei der Interpretation der Ergebnisse sollte bedacht werden, dass angesichts zehn untersuchter Materialien und elf untersuchter Vorbehandlungsverfahren die statistische Analyse mit einer angemessen geringen Zahl an Proben erfolgte.

Je Materialklasse zeigten spezifische Vorbehandlungsverfahren optimale Ergebnisse. Um aber eine dringende Empfehlung für ein bestimmtes Vorbehandlungsverfahren zu geben, sind weitere Untersuchungen nötig, da der Haftverbund von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst wird. Neben Oberflächenrauheit und Oberflächenenergie sollten auch Aspekte wie etwa die Art des Zements Beachtung finden.

Silikatkeramik (CD, VS, EMA): Die übliche Vorgehensweise, um eine verlässliche Verbindung zwischen Befestigungskomposit und Silikatkeramiken zu erzielen, ist das Flusssäureätzen und anschließende Silanisieren [9, 26]. Die Ergebnisse dieser Studie unterstützen dies auch für neue, zirkonverstärkte Lithiumsilikatkeramiken. Sämtliche Silikatkeramiken zeigten geringe Toleranz gegenüber mechanischer Vorbehandlung. Nach dem Korundstrahlen wie auch nach dem Einschleifen mit grober Körnung traten Rissbildung und Sprünge auf (Bild 2a, 2b). Korundstrahlen (Al_2O_3 , 30 µm, 1 bar) verringert die Biegefestigkeit von zirkonverstärkter Lithiumsilikatkeramik signifikant [27]. Flusssäureätzen erzielte den höchsten Anstieg der Oberflächenenergie, die Rauheit wurde für VS und EMA signifikant gesteigert. Ramakrishnaiah et al. veröffentlichten entsprechende Ergebnisse [22]. Die Anwendung höher konzentrierter Flusssäure führte zu kleineren Kontaktwinkeln und somit höherer Oberflächenenergie [24]. Aus Sicherheitsgründen sollten aber geringe Flusssäurekonzentrationen bevorzugt werden [28]. Im klinischen Gebrauch ist die Konzentration der Säure nicht variierbar, da hier vorgefertigte Präparate zum Einsatz kommen. Daher muss die Ätzdauer angepasst werden, um das gewünschte Ausmaß der Oberflächenveränderung zu erreichen. Bei CD steigerte längeres Ätzen (30 s) die Oberflächenenergie um 100%, demgegenüber wurden nach 20 s 90% Steigerung erzielt. Hooshmand et al. zeigten aber, dass zu starkes Ätzen mit Flusssäure Lithiumdisilikat schwächen kann [29]. Deshalb ist eine spezifische Ätzdauer erforderlich, um eine adäquate Oberflächenaktivierung zu erzielen, ohne dabei das Material zu beschädigen. Diese Erkenntnisse unterstützen die Herstellerempfehlungen zur Vorbehandlung von CD, VS und EMA. Obgleich klinisch fraglich, scheint das Flusssäureätzen von Silikatkeramiken sogar für intraorale Reparaturen angemessen [28] und Reparatursysteme enthalten teils gepufferte

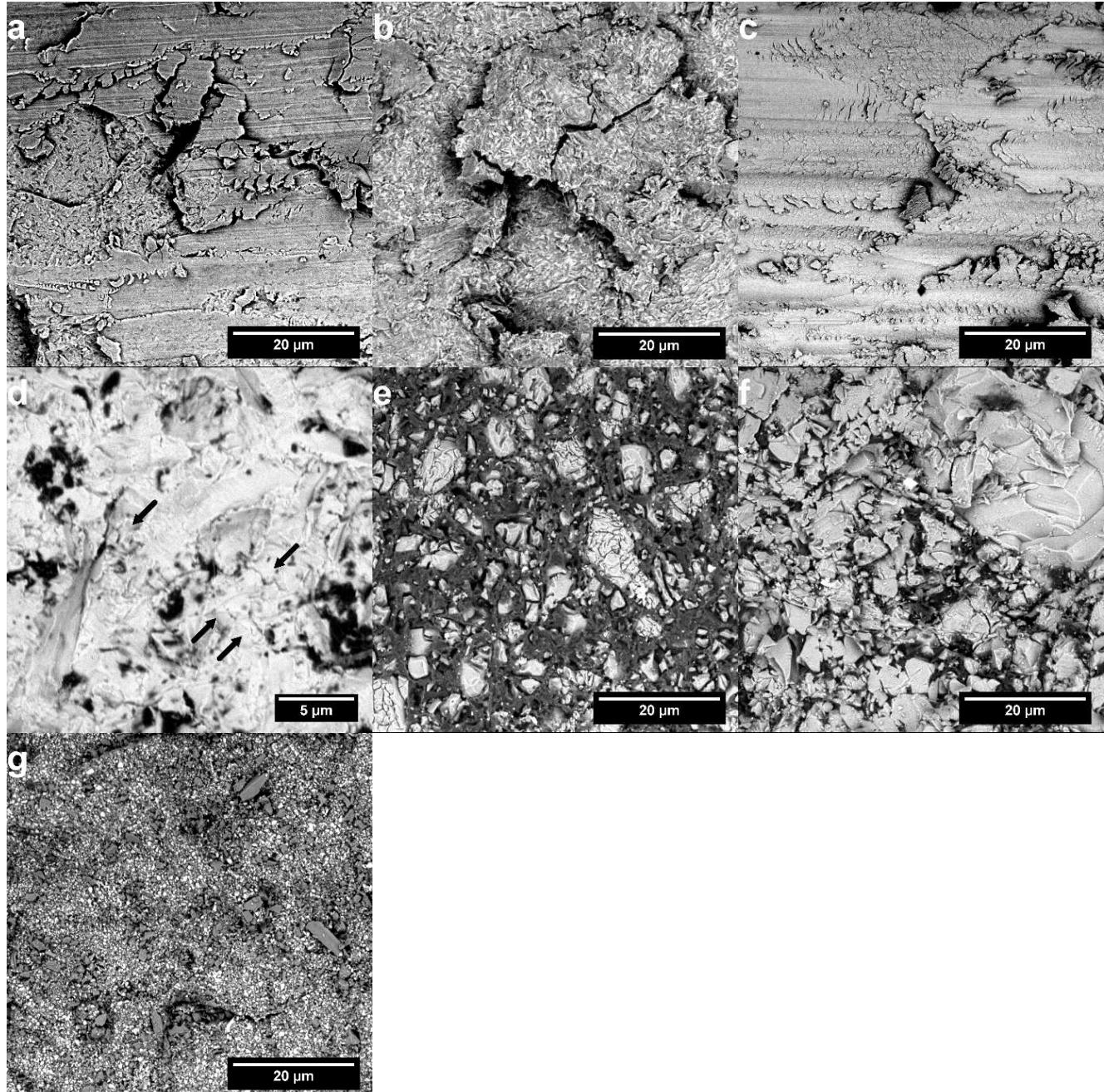
Flusssäure [30]. Im Gegensatz zum Ätzen mit Flusssäure ist beim Ätzen mit Phosphorsäure keine adäquate Oberflächenaktivierung zu erwarten. Jedoch kann Phosphorsäure wahlweise zur Reinigung nach der Einprobe dienen [23].

Zirkonoxid (EMZ): Der Verbund von Zirkonoxid zu Kompositen zeigt langfristig geringe hydrolytische Stabilität [12]. Daher wurden verschiedene Versuche unternommen, um diesen Verbund zu verbessern. Auf mechanisches Aufrauen folgen dabei Bemühungen, eine chemische Bindung zu erzielen (phosphathaltige Primer oder Befestigungskomposite) [13, 31]. Die gängigste mechanische Behandlung ist das Sandstrahlen mit Al_2O_3 oder kieselsäuremodifiziertem Strahlgut zur tribochemischen Beschichtung [31 - 35]. Die gewonnenen Daten bestätigten, dass Ätzen bei Zirkonoxid wirkungslos ist. Grobkörnige Diamantschleifer verursachten Oberflächenveränderungen, welche Verbundfestigkeit oder mechanische Eigenschaften des Werkstoffs beeinträchtigen könnten (Bild 2c). Diamantschleifer mit feiner Körnung erzielten keine ausreichende Rauheit. Das Sandstrahlen erwies sich als vielversprechendste Oberflächenbehandlung. Nachdem Sciasci Probekörper mit Al_2O_3 bei 2,8 bar Strahldruck behandelte, folgerte er, dass dabei die Korngröße des Strahlguts für die Scherhaftfestigkeit von geringer Bedeutung sei [36]. Allerdings zeigte sich bereits bei geringerem Strahldruck initiale Rissbildung (Bild 2d). Bei 1 bar Strahldruck wurde die Rauheit gesteigert und es traten keine Schäden auf. Dabei erzielte Al_2O_3 mit 120 μm Korngröße eine signifikante Steigerung der Rauheit und Oberflächenenergie, wogegen mit 50 μm Korngröße die Oberflächenenergie nicht signifikant gesteigert wurde. Folglich scheint das Sandstrahlen mit 1 bar Druck und 120 μm Korngröße die ideale Vorbehandlung für EMZ zu sein. Zudem gilt das Sandstrahlen als eine effektive Methode, um Verunreinigungen nach der Einprobe zu entfernen [25].

Hybridkeramik (VE): Um einen beständigen Verbund zu Hybridkeramik zu erzielen, ist Flusssäureätzen, CoJet- Sandstrahlen oder insbesondere das Sandstrahlen mit Al_2O_3 vorzuziehen [5]. Die Oberflächenaktivierung durch Flusssäureätzen kann hohe Verbundfestigkeit erzielen [37, 38]. Allerdings stellten Lise et al. fest, dass nach sechs Monaten Wasserlagerung sandgestrahlte (Al_2O_3 27 μm / 2,8 bar) und anschließend silanierte Proben die höchste Zugfestigkeit aufwiesen [39]. Aus dem Flusssäureätzen für 60 s entsprechend der Herstellerempfehlung resultierte eine Steigerung der Rauheitskennwerte von etwa 125%, aber auch eine verminderte Oberflächenenergie. Die in dieser Studie gewonnenen Daten deuten darauf hin, dass eine mechanische Vorbehandlung von Vorteil ist. Durch das Sandstrahlen konnten hohe Rauheit und hohe Oberflächenenergie erzielt werden. Sandstrahlen mit 50 μm / 2 bar führte zu einer Steigerung der Rauheitskennwerte von etwa

225%, ohne dabei nennenswerte Schäden zu verursachen. Bei 120 µm / 2 bar dagegen traten Risse auf, welche sich durch das polymere und keramische Netzwerk hindurch erstreckten. Sandstrahlen mit 50 µm / 2 bar könnte also eine Alternative zur Flusssäureätzung von VE darstellen.

Bild 2 resterelektronenmikroskopische Aufnahmen



(Phenom, FEI Company, NL, composition mode): *a* (CD, D80, 4000x): Rissbildung und Abplatzungen nach Einschleifen mit grobkörnigem Diamantschleifer unter Wasserkühlung; *(EMA, SB120/2, 4000x)*: erhebliche Rissbildung und Abplatzungen durch Sandstrahlen mit hohem Druck; *c* (EMZ, D80, 4000x): schuppenartige Oberflächenveränderungen nach Einschleifen mit grobkörnigem Diamantschleifer unter Wasserkühlung; *d* (EMZ, SB120/2, 10000x) Pfeile: initiale Rissbildung entlang der Einschlagkrater nach Sandstrahlen mit hohem Druck; *e* (VE, HF, 4000x): Lösen keramischer Anteile durch Flusssäureätzung legt das polymere Netzwerk von VE frei; *f* (VE, SB120/2, 4000x) und *g* (CS, SB50/2, 4000x): Rissbildung durch Sandstrahlen mit hohem Druck;

Komposit (CS, LU, SH, VO, BC): Für den adhäsiven Verbund zu Kompositen scheint das Aufrauen der Oberfläche vor der Applikation eines Silans von besonderer Bedeutung zu sein [10]. In Folge des Flusssäureätzens lösten sich die keramischen Komponenten oberflächlich. Trotz hoher Oberflächenenergie erzielte das Ätzen aber nur geringe Rauheit. Flusssäureätzen von LU führt zu geringer Zugfestigkeit [40]. Sandstrahlen erzielte vergleichbare SE Werte und starke Rauheit. Bereits durch SB50/1 kam es zu einer mittleren Steigerung der Rauheit von über 700% und etwa 25% gesteigerter Oberflächenenergie. Sandstrahlen mit hohem Druck entsprechend der Herstellerempfehlungen erzielte einen mittleren Anstieg der Rauheit von etwa 870% und etwa 30% gesteigerte Oberflächenenergie. In Folge der Anwendung hohen Drucks traten aber Schäden auf (Bild 2g). Dies bestätigte Daten von Yoshihara et al., weshalb bereits die Vorbehandlung von Komposit CAD/CAM-Materialien mit verringertem Druck empfohlen wurde [41]. Bei CS, LU und SH wurden die besten Ergebnisse durch das Sandstrahlen mit 50 µm / 1 bar erreicht. Für VO und BC kann Sandstrahlen mit 120 µm / 1 bar vorgeschlagen werden, da hier höhere Rauheit resultierte, ohne dass Schäden auftraten. Die höchste SE und starke Rauheit wurde durch Einschleifen mit einem grobkörnigen Diamantschleifer erreicht. Dabei entstanden keine auffälligen Schäden. Güngör et al. verglichen die Scherfestigkeit sandgestrahlter (50 µm / 4 bar) und geschliffener (125 µm) Komposit CAD/CAM-Materialien. Vor und besonders nach Temperaturwechselbadbelastung zeigten die geschliffenen Proben bessere Ergebnisse [42]. Entsprechende Ergebnisse wurden auch für LU publiziert [43]. Schleifen ist klinisch weniger praktikabel als Sandstrahlen, aber eine vielversprechende Vorgehensweise hinsichtlich intraoraler Reparaturen.

EP: Für Silikatkeramiken soll Etch & Prime Oberflächenaktivierung und Konditionierung für einen chemischen Verbund in einem Schritt kombinieren. Aufgrund der Primerauflagerung zeigten sich nach der Anwendung nur geringe Änderungen von Ra, Rz und SE. Daher war hier kein Vergleich zu den anderen untersuchten Verfahren möglich. Etch and Prime führte dazu, dass sich die SE aller Materialien zwischen $29,2 \pm 1,8$ und $38,1 \pm 1,5$ mN/m einpendelte. Die Oberflächenenergie von Materialien mit unbehandelt hoher SE (Komposite) wurde vermindert, während diese bei Materialien mit unbehandelt geringer SE (Silikat- und Oxidkeramik) gesteigert wurde.

Zusammenfassung

Die optimale Oberflächenbehandlung war stark materialabhängig. Folgende Verfahren erzielten gesteigerte Rauheit und Oberflächenenergie in Kombination mit akzeptablen Oberflächenschäden:

- Silikatkeramik (inkl. zirkonverstärktem Lithiumsilikat): Flussäureätzen mit materialspezifisch Ätzdauer.
- Zirkinoxid: Sandstrahlen mit geringer bis mittlerer Korngröße und geringem Druck.
- Hybridkeramik: Flusssäureätzen oder Sandstrahlen mit geringer Korngröße und geringem Druck.
- Komposit: Sandstrahlen mit geringer Korngröße und geringem Druck.

Schleifen unter Wasserkühlung mit Diamantschleifern mittlerer Körnung könnte für die intraorale Reparatur von Hybridkeramik und Kompositen empfohlen werden.

Publikation

Strasser T¹, Preis V¹, Behr M¹, Rosentritt M¹

Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment.

Clin Oral Investig. 2018 Feb 5. doi: 10.1007/s00784-018-2365-6.
[Epub ahead of print]

Impact Factor 2016: 2.308²

5-Year Impact Factor: 2.454²

¹Department of Prosthetic Dentistry, UKR University Hospital Regensburg, 93042, Regensburg, Germany

²© Journal Citation Reports 2016, published by Thomson Reuters

Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment

Thomas Strasser¹ · Verena Preis¹ · Michael Behr¹ · Martin Rosentritt¹

Received: 19 May 2017 / Accepted: 24 January 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Objectives The aim of this study was to examine the effects of surface pre-treatment on CAD/CAM materials including ceramics, zirconia, resin-infiltrated ceramic, and resin-based composite.

Materials and methods Specimens were made of ten CAD/CAM materials (Cela Duo, Degudent, D; Vita Suprinity, Vita, D; E.max CAD, Ivoclar-Vivadent, FL; E.max ZirCAD, Ivoclar-Vivadent, FL; Vita Enamic, Vita, D; Cerasmart, GC, B; LAVA Ultimate, 3M, D; SHOFU Block HC, SHOFU, US; Grandio Blocs, VOCO, D; BRILLIANT Crios, Coltene, CH) and pretreated to represent clinical procedures (Hf 20 s/5%; phosphoric acid 20 s/37%; Monobond etch and prime (Ivoclar-Vivadent, FL); water-cooled diamond bur (80 µm; 4 µm); Al₂O₃-blasting (50 µm/1 bar, 50 µm/2 bar, 120 µm/1 bar, 120 µm/2 bar); untreated; manufacturer's instructions). SEM-analysis (Phenom, FEI, NL) of the surfaces was performed (magnifications ≤ 10,000×). Roughness values R_a , R_z (KJ 3D, Keyence, J), and surface energy SE (OCA15 plus, SCA20, DataPhysics, D) were determined (statistics: non-parametric Mann-Whitney U test/Kruskal-Wallis test for independent specimen, $\alpha = 0.05$).

Results Kruskal-Wallis revealed significant ($p < 0.001$) differences for all materials with different surface treatments. Roughness ranged from $R_a = 0.05$ µm (VS; D4)/ $R_z = 0.41$ µm (VS; D4) to $R_a = 1.82$ µm (EMA; SB120/2)/ $R_z = 12.05$ µm (CS; SB 120/2), SE from 22.7 mN/m (VE; M) to 52.8 mN/m (CD; M). SEM analysis showed material-dependent damages after pre-treatment.

Conclusion Different CAD/CAM materials require individual pre-treatment for optimized and protective surface activation.

Clinical relevance Cementation is a key factor for clinical success. Given the variety of available CAD/CAM materials, specific procedures are needed.

Keywords CAD/CAM · Composite · Resin-based material · Ceramic · Zirconia-reinforced ceramic · Lithium silicate · Lithium disilicate · Roughness · Surface energy · Damage · Defect

Introduction

As the fabrication of indirect restorations by CAD/CAM technology offers versatile advantages such as time saving and elimination of potential error sources, the increasing dissemination of digital workflow is an upcoming trend [1, 2]. At present, the development of new CAD/CAM materials is the most active field in dental industries and there is already a wide range of these materials available. Current CAD/CAM

materials can be categorized as all-ceramic, i.e., silicate ceramic and oxide ceramic, resin composite, and hybrid ceramic [3–5]. A classification based on microstructural composition should be preferred to a terminology that is motivated by marketing concerns [6].

The success of CAD/CAM technology is based on the longevity of the manufactured restorations. Here, cementation is an important aspect [7]. All high-strength ceramic materials such as lithiumdisilicate or zirconia might be cemented conventionally in indications that comprise a retentive preparation design. Composites and weaker all-ceramic restorations require an adhesive force-locking bond between tooth and restoration. According to the manufacturer's instructions, adhesive cementation is recommended for most materials examined in this study. Clinical results show that, for high-strength materials, loss of retention is a major reason for failure of conventionally luted FPDs [8].

✉ Thomas Strasser
thomasstrasser85@gmail.com

¹ Department of Prosthetic Dentistry, UKR University Hospital Regensburg, 93042 Regensburg, Germany

For different types of material, specific surface pre-treatment procedures are suggested to enhance wetting and subsequent bonding to resin cement. The most common pre-treatment for glass ceramics is hydrofluoric etching followed by silane application [9]. Recommendations for resin composite materials feature etching or sandblasting followed by the application of silane [10]. For hybrid ceramic, silane application after CoJet/Al₂O₃ sandblasting or hydrofluoric etching is endorsed [5]. Yet, for zirconia restorations, so far, there is no bonding concept that offers reliable long-term bonding to resins [11]. Suggested treatments are a combination of mechanical (sandblasting) and chemical (phosphoric monomers) treatment or the application of silica coating combined with the use of silane [12, 13]. Thus, in most applications, treatments to clean and roughen the surface are followed by the application of a chemical coupling agent. Yet, as some of the regarded materials are not clinically proven, the respective pre-treatment procedures and the optimal parameters, e.g., etching duration or sandblasting pressure, remain controversial. Insufficient treatment or bonding might support debonding under in vitro conditions as described for composite CAD/CAM crowns [14].

This investigation intended to examine the effects of different pre-treatment procedures on a representative range of different CAD/CAM materials regarding surface wettability, roughness, topography, and composition. Surface damages were investigated for estimating effects on the longevity of the pretreated restorations. The hypothesis of this study was that different materials require individual pre-treatment procedures for optimized and protective surface activation.

Materials and methods

Specimens were made of ten restorative materials intended to be processed with computer-aided design and computer-aided manufacturing (CAD/CAM; Cerec Omnicam, MCXL, Sirona, D). Materials were glass ceramics, oxide ceramics, hybrid ceramics, and composites (Table 1).

Plates ($14 \times 14 \times 2$ mm) were cut (Leica SP1600) under water cooling with diamond grit comparable to CEREC Burs (medium grain size $60 \mu\text{m}$; S35D-206-83-0.26-0.1-0.1 *D46 G820S33, Saint-Gobain Diamantwerkzeuge, D). Then EMZ specimens were sintered (Cercon heat plus, Degudent, D) and crystallization of EMA, CD (Programat EP5000, Ivoclar Vivadent, FL), and VS (Vacumat 6000M, Vita, D) specimens was made according to the manufacturer's instructions. After cleaning with alcohol, the surfaces were pre-treated to represent the following clinical procedures: diamond grinding (adjustment; $4/80 \mu\text{m}$ Imago Fig.C 0° diameter: 1.2 mm, setco system-technik, D; contra-angle handpiece 1:5 step-up gear, 20.000 rpm, water cooled), etching (hydrofluoric etching; 5%, 20 s; IPS ceramic etching gel,

Ivoclar Vivadent, FL), cleaning (phosphoric acid; 37%, 20 s; total etch, Ivoclar Vivadent, FL), conditioning (Monobond etch and prime, Ivoclar Vivadent, FL), and sandblasting (roughening; Al₂O₃ 50/120 μm , 1/2 bar, distance: 1 cm, angle: 90° , 5 s). Untreated surfaces were used as reference. In the cases of CD, VE, CS, and BC, none of these procedures matched the manufacturers' instructions for pre-treatment. Here, additional sample surfaces were manufactured according to the manufacturers' instructions (Table 2).

Roughness (R_a ; R_z) was measured with a 3-D laser scanning microscope ($50\times$ magnification; KJ 3D, Keyence, J), $n = 6$ linear tracks ($200 \mu\text{m}$ each) per specimen, profile filter: cutoff wavelength $\lambda_s = 0.8 \mu\text{m}$, $\lambda_c = 0.08 \text{ mm}$. Within a surface section of $5 \times 5 \text{ mm}$, two evenly distributed surface areas with a size of approximately $215 \times 280 \mu\text{m}$ (area size defined by constant $50\times$ magnification and autofocus using scanning microscope) were scanned. Within each scanned area, three tracks were evaluated for roughness measurement.

Specimens' surface energy was investigated using the sessile drop technique. Contact angles were measured with a contact angle goniometer (OCA 15 plus, DataPhysics, D). For every specimen, the contact angle was measured with H₂O, di-iodomethane, and ethylene glycol—each four times and calculated (SCA 20, DataPhysics, D; model of Owns, Wendt, Rabel and Kaelble). The drops for SE measurement were placed evenly distributed within the surface section where areas for roughness measurement were scanned before.

Scanning electron microscope images (SEM Phenom, FEI Company, NL, magnification $\leq 10,000\times$, "full" and "topographic b" mode) were evaluated of all the sample surfaces. Images were made in two different modes to show surface topography and composition. Criteria for the evaluation were crack formation, loss of material components (e.g., detachment of filler particles), microchipping (superficial spalling of material fragments that do not only consist of a material component like filler particles), and etching patterns/retentive patterns. Individual characteristics were listed.

Mean values and standard deviations (SD) were calculated and analyzed by means of a non-parametric Mann-Whitney *U* test/Kruskal-Wallis test for independent specimen (SPSS 23; IBM, USA; $\alpha = 0.05$).

To suggest specific pretreatment methods based on the obtained data, the pretreatment that achieved the highest roughness and SE values without showing serious damages in SEM evaluation was determined for each material class.

Results

Mean roughness R_a ranged from $0.05 \pm 0.00 \mu\text{m}$ (VS; D4) to $1.82 \pm 0.40 \mu\text{m}$ (EMA; SB120/2) (Fig. 1). R_z values varied between $0.41 \pm 0.06 \mu\text{m}$ (VS; D4) and $12.05 \pm 3.58 \mu\text{m}$ (CS; SB 120/2). SE values ranged from $22.7 \pm 1.9 \text{ mN/m}$ (VE; M)

Table 1 Materials, manufacturers, and specifications

Code	Material, manufacturer	Comment	Flexural strength (MPa)	Modulus of elasticity (GPa)	Manufacturer's instructions for surface conditioning	
					Blasting	Etching Primer
CD	Celtra Duo, Degudent, D	Zirconia-reinforced lithium silicate ceramic (ZLS)	210 (polished)/370 (glazed)	Approximately 70	5% hf, 30 s	Silane, 60 s (Calibra)
VS	Vita Suprinity, Vita, D	Zirconia-reinforced (approximately 10% by weight) lithium silicate ceramic (ZLS)	Approximately 420	Approximately 70	5% hf, 20 s	Silane, 60 s (Vitasil)
EMA	E.max CAD, Ivoclar-Vivadent, FL	Lithiumdisilicate (LiSi_2), crystallized	360 ± 60	95 ± 5	5% hf, 20 s	Universal-primer, 60 s (Monobond Plus)
EMZ	E.max ZirCAD, Ivoclar-Vivadent, FL	Yttrium-stabilized zirconium oxide	> 900	205.2*	Al_2O_3 , ≤ 1 bar	Universal-primer, 60 s (Monobond Plus)
VE	Vita Enamic, Vita, D	Resin-infiltrated ceramic (ceramic/polymer dual-network)	150–160	30	5% hf, 60 s	Silane, 60 s (Vitasil)
CS	Cerasmart, GC, B	Resin-based composite	231	12.1 ± 0.8**	Al_2O_3 , 25–50 μm , ≤ 1 bar	Silane (Ceramic Primer II)
LU	LAWA Ultimate, 3M, D	Resin Nano Ceramic (approximately 80% by weight nanoceramic particles bound in the resin matrix)	204 ± 19	12.77 ± 0.99	Al_2O_3 , ≤ 50 μm , 2 bar	Universal-adhesive 20 s (Scotchbond)
SH	SHOFU Block HC, SHOFU, US	Resin-based composite	191	9.5***	Al_2O_3 , 50 μm , 2–3 bar	Opt. Silane (SHOFU Porcelain Primer)
VO	Grandio Blocs, VOCO, D	Resin-based composite	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
BC	BRILLIANT Crios, Coltene, CH	Resin-based composite	198 ± 14	10.3 ± 0.5	Al_2O_3 , 25–50 μm , 1.5 bar	One-bottle adhesive (One Coat 7 Universal)

Data according to manufacturer's specifications, except * [1], ** [2], and ***flexural modulus (GPa) [3]

hf/hydrofluoric acid, n.i. no information available

Table 2 Surface treatment

Code	Procedure
HF	20 s 5% hydrofluoric acid
P	20 s 37% phosphoric acid
EP	Monobond etch and prime (Ivoclar Vivadent, FL)
D80	Water-cooled diamond bur (80 μm)
D4	Water-cooled diamond bur (4 μm)
SB50/1	Al_2O_3 blasting (50 μm ; 1 bar)
SB50/2	Al_2O_3 blasting (50 μm ; 2 bar)
SB120/1	Al_2O_3 blasting (120 μm ; 1 bar)
SB120/2	Al_2O_3 blasting (120 μm ; 2 bar)
U	Left untreated
M	Manufacturer's instructions ^a

^a CD: hydrofluoric acid (30 s; 5%); VS/EMA: HF; EMZ: SB120/1; VE: hydrofluoric acid (60 s; 5%); CS/BC: Al_2O_3 blasting (50 μm ; 1.5 bar); LU/SH: SB50/2; VO: n.i. (SB50/1 applied)

to 52.8 ± 0.3 mN/m (CD; M). Kruskal-Wallis revealed significant ($p < 0.001$) differences for all materials with different surface treatments (Table 3). Detailed SEM evaluation is shown in Table 4.

Glass ceramics (CD, VS, EMA): Hf etching led to strong, homogenous etching patterns. A porous surface with microcavities in the glass matrix and relative protrusion of the crystals resulted from the dissolution of the glass phase. Compared to U, R_a , and R_z changes were significant ($p \leq 0.0150$) for VS and EMA (Table 3), and SE increased significantly ($p \leq 0.0210$) for CD, VS, and EMA. Hf etching achieved the highest SE values for all glass ceramics. A prolonged etching time (30 s) for CD led to an additional increase in SE. P did not cause noticeable alteration in SEM or significant ($p \geq 0.4680$) changes of SE but slight alterations of R_a and R_z . After EP, the primer covered the surface and thus effected only slight changes of R_a and R_z and increased SE values. D80 caused a strong increase in R_a and R_z , but only a moderate increase in SE. Microchipping, deep grooves, and crack formation were found (Fig. 2a). D4 led to a homogenous surface topography with mild grooves and decreased R_a and R_z , but high SE. After SB50/1, a moderate increase in R_a , R_z , and SE was found. Sandblasting caused cracks and microchipping. The damage caused by high-pressure sandblasting was severe (Fig. 2b).

Zirconia (EMZ): HF and P did not achieve significant ($p \geq 0.1490$) changes of R_a , R_z , or SE. EPs primer layer caused a minimal increase in R_a and R_z and a distinct increase in SE. After D80 scaly, imbricated surface alterations occurred (Fig. 2c). This treatment achieved the highest values of R_a (1.20 ± 0.18 μm), R_z (6.78 ± 1.05 μm), and SE (34.9 ± 0.8 mN/m). D4 showed only light grooves. Despite lower R_a and R_z , SE increased. Isolated scaly surface areas were detected. SB50/1 led to a sharp-edged surface relief. Slightly increased R_a and R_z , but no significant ($p = 0.5640$) change of SE resulted.

SB120/1 showed an equivalent surface relief and attained a significant ($p = 0.0140$) increase in SE. SB50/2 and SB120/2 created stronger roughness, but isolated cracks in between crystals occurred along the edge of impact craters (Fig. 2d).

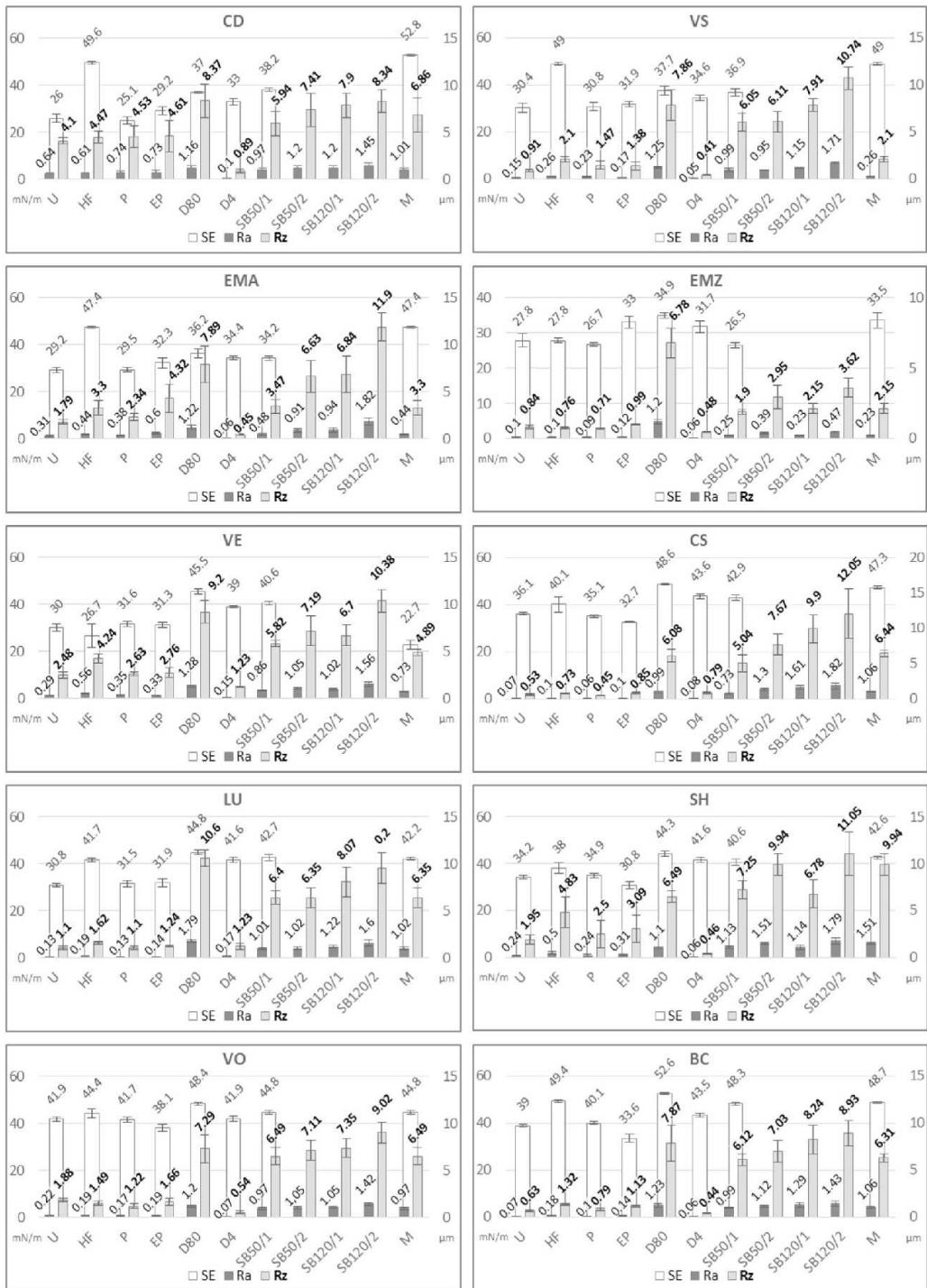
Resin-infiltrated ceramic (VE): HF caused a superficial dissolution of the ceramic component. The polymer network was revealed and a porous surface emerged (Fig. 2e). A significant increase in R_a and R_z ($p = 0.0040$) resulted, but SE decreased. After prolonged Hf etching (M: 60 s), the loss of SE was significant ($p = 0.0210$). P and EP did slightly change roughness and SE. D80 caused minor damages and high R_a , R_z , and SE. Reduced R_a and R_z values but increased SE resulted from D4. Sandblasting produced a sharp-edged, roughened relief. SB 50/1 achieved a significant ($p \leq 0.0210$) increase in roughness and SE. After SB50/2 and SB120/1, only minor additional increase in roughness resulted. SB120/2 caused crack formation throughout the ceramic and polymer components (Fig. 2f).

Resin-based composite (CS, LU, SH, VO, BC): After HF, a slight reduction of the silica-based components caused a significant ($p \leq 0.0370$) increase in R_a and R_z . The increase in SE was only significant ($p \leq 0.0430$) for LU, SH, and BC. P did only cause minor changes. SE decreased after EP. D80 achieved a significant ($p \leq 0.0210$) increase in R_a , R_z , and SE. D4 produced only slight changes of R_a and R_z , but SE increased significantly ($p \leq 0.0210$) in case of CS, LU, SH, and BC. Besides minor loss of material of LU after D80, no damages were detected after diamond bur grinding. Sandblasting caused a sharp-edged surface relief. SB50/1 significantly increased R_a ($p = 0.0040$), R_z ($p = 0.0040$), and SE ($p \leq 0.0210$). SB50/2 slightly intensified these effects, but all materials showed initial defects (Fig. 2g). SB120/1 led to crack formation in the cases of CS and LU. After SB120/2, cracks occurred in all materials. Compared to SB50/1, high-pressure sandblasting (M; Table 2) caused only minor additional increase in R_a , R_z , and SE.

Discussion

The hypothesis of this study that different materials require individual pre-treatment procedures for optimized and protective surface activation was confirmed. The different surface treatments resulted in material-dependent individual R_a , R_z , and SE values and significantly different surface changes and damages. Strongest effects were found for all materials after diamond treatment (80 μm) or sandblasting with 120 $\mu\text{m}/2$ bar.

Surface roughness is one major aspect that describes the effectivity of pre-treatment procedures. For its quantitative description, roughness parameters R_a and R_z are preferred [15, 16], but there is no ideal clinically relevant amount of roughness known so far. Spitznagel showed the particular importance of roughness for composite materials by concluding

**Fig. 1** R_a (μm), R_z (μm), and SE (mN/m)

that, for indirect composites, increasing surface roughness through mechanical treatment even has a greater impact on bond strength than chemical conditioning [10].

The surface sections utilized for roughness measurement were further investigated in contact angle measurement. To prevent alterations of the surfaces and improve effectiveness,

Table 3 Significance

	CD	VS	EMA	EMZ	VE	CS	LU	SH	VO	BC
R_a	2, 3, 4	4	3	2, 3, 4	4	3	3, 4	3, 4	4	
R_z	2, 3, 4			2, 3, 4	3, 4	3	3, 4, 6	3, 4, 6	4	
SE	2	3, 4	3	2, 3, 7	2, 3, 4	2	3, 4	3	2, 3, 6	

Numbers indicate that for the respective material, there is no significant ($p > 0.05$) difference between U and 2 = HF, 3 = P, 4 = EP, 5 = D80, 6 = D4, 7 = SB50/1, 8 = SB50/2, 9 = SB120/1, 10 = SB120/2, 11 = M

optical roughness measurement by means of a 3-D laser scanning microscope was applied. Optical roughness testing allows for measuring a smaller asperity than contact types, and repeated tests can be performed without surface scratching. It must be pointed out that surface reflection might influence the evaluation and results may differ from contact surface data.

The stability of a restoration depends on the surface topology and roughness. With a higher roughness, superficial cracks can develop and propagate, reducing the strength of a restoration [17]. Sandblasting and diamond adjustment caused R_z roughness values, which partly were five times higher than the results after the recommended treatment. Depending on pre-treatment parameters, mechanical treatment caused damages that were investigated in SEM evaluation. In order to minimize subjective aspects of SEM evaluation, criteria were given as shown in the “Materials and methods” section. Filler particles were detached from resin-based composite materials (LU, SH). After sandblasting, cracks and microchipping occurred. Diamond grinding caused grooves, crack formation, and microchipping and, in case of EMZ, imbricate surface alterations with cracks transverse to the grooves. Therefore, alternative treatments seem essentially required for guaranteeing optimal clinical performance.

Besides the mechanical aspects, bond strength depends on surface chemical and energetic factors. The interfacial tension between substrate and adhesive [18] varies as a function of the surface tension of the adhesive and the surface energy of the substrate [19]. While, in clinical application, the surface tension of the bonding or the resin cement cannot be altered, the surface energy of the restoration has to be affected by pre-treatment procedures. In order to attain high bond strength, the interfacial tension should be minimal [18], allowing a good wettability of the surface. That can be achieved by increasing the surface energy. Della Bona showed the practical relevance of these considerations by relating higher work of adhesion, and hence higher surface energy [19] to higher tensile bond strength [20]. There is no general correlation between surface wettability and surface roughness [21]. Measurement of surface energy was made by means of the sessile drop technique, as this technique has been successfully applied to evaluate chemical and energetic surface alterations in previous studies [21–25]. Several previous studies used H_2O for contact angle measurement. Yet, in this study, measurement using three liquids with different viscosity, surface

tension, and hydrophobicity and calculation of the surface energy by means of the OWRK model were utilized for improving validity. With three liquids, a realistic evaluation of involved errors is possible and the higher number of drops can better reflect the surface heterogeneity. For constant proceeding, all measurements were carried out by the same trained operator.

Statistical analysis was made with six values for R_a/R_z and four values for SE per specimen. Statistically analyzed SE values were before calculated from 12 single contact angle measurements per specimen.

For the interpretation of the results, it should be kept in mind that statistical analysis was performed with an adequate low number of specimens for keeping expenditure acceptable for the investigation of 10 different materials and 11 treatments.

Evaluating the regarded aspects, specific pretreatment methods showed optimal results for each material class. Yet, in order to give strong recommendation for one pretreatment procedure, further investigation will be needed as there are many factors influencing bond strength. Besides surface roughness and surface energy, factors such as the type and thickness of cement should be taken into account.

Glass ceramics (CD, VS, EMA): Hf etching followed by silane application is the most common approach to establish reliable resin bonding to silicate ceramics [9, 26]. The results of this study endorse that general consent even for new zirconia-reinforced lithium-silicate ceramics. All glass ceramics showed low tolerance towards other mechanical pre-treatments. After sandblasting as well as after grinding with coarse grit, crack formation and microchipping occurred (Fig. 2a, b). Sandblasting (Al_2O_3 , 30 μm , 1 bar) of zirconia-reinforced lithium-silicate ceramic was shown to significantly decrease the flexural strength [27]. HF treatment caused the highest SE increase, and the increase in roughness that occurred after HF was not significant for VS and EMA. Ramakrishnaiah et al. published corresponding results [22]. Applying a higher HF concentration resulted in smaller contact angles and hence increased SE [24]. Lower HF concentrations should be preferred for safety reasons [28], but in clinical application, acid concentration cannot be varied as the prefabricated HF-containing compounds are utilized. Therefore, the etching duration had to be adjusted to achieve a particular extent of surface alteration. In case of CD, prolonged etching (30 s) increased SE by approximately 100% towards an increase in SE of 90% after

Table 4 SEM evaluation

material	CD						VS						EMA						EMZ						VE													
	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M								
pretreatment procedure																																						
crack formation			1		1	1	3					1		1	1	2	3						2		2	2	3											
loss of filler particles																																						
microchipping		3	1	1	2	2	3					3		1	1	3	3						3		1	2	3											
etching pattern	2	1				3	3	1									3	2	1					2														
retentive relief		2	*	1	2	2	3					2	*	1	1	2	3						2	*	1	1	1	3										
negative **	0	0	0	4	1	0	2	3	6	0	0	0	4	0	2	2	5	6	0	0	0	0	5	0	0	3	4	6	0	0	0	2	0					
positive **	2	0	1	2	0	1	2	2	3	3	3	0	1	2	0	1	1	2	3	3	2	0	0	0	0	2	0	1	1	0	0	0	2	0				
material	CS						LU						SH						VO						BC													
pretreatment procedure	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M	HF	P	EP	D80	D4	SB50/1	SB50/2	SB120/1	SB120/2	M								
crack formation				1	1	3	1																2															
loss of filler particles												1		1	1	1	1						1															
microchipping						2																		1														
etching pattern	1					1																		*	*													
retentive relief		2	*	1	2	3	3	2				3	*	1	1	2	3	1				2	*	2	3	1	3					2	*	1	2	2	3	1
negative **	0	0	0	0	0	1	1	5	1	0	0	0	1	0	0	1	2	3	1	0	0	0	2	0	2	0	1	0	0	0	1	0	1	1				
positive **	1	0	0	2	0	1	2	3	3	2	1	0	0	3	0	1	1	2	3	1	0	0	0	2	0	1	2	2	3	1								

Extent of surface alteration: 1 = slight; 2 = moderate, and 3 = severe. Suggested pretreatment marked in gray

^a Only minimal surface alteration or smoothed surface

^b Total of positive/negative criteria

20 s. But Hooshmand et al. found that HF over-etching could have a weakening effect on lithium disilicate ceramics [29]. Thus, the etching duration should be balanced to achieve proper surface activation without dangerous surface damage. These findings confirm the manufacturer's instructions for pretreatment of CD, VS, and EMA. Although clinically disputable, Hf etching of glass ceramics seemed to be appropriate even for intraoral repair [28], and therefore, repair systems partly contain HF [30]. In contrast to Hf etching, etching with

phosphoric acid is unlikely to serve as an adequate pretreatment procedure but, as an optional step, it may be an effective cleaning method after try-in [23].

Zirconia (EMZ). The zirconia-resin bond shows a low long-term hydrolytic stability [12]. Therefore, various attempts for improving resin bond to zirconia have been provided. Procedures feature mechanical roughening followed by effort to establish chemical bonding (phosphate monomer containing primers or luting cements) [13, 31]. The most

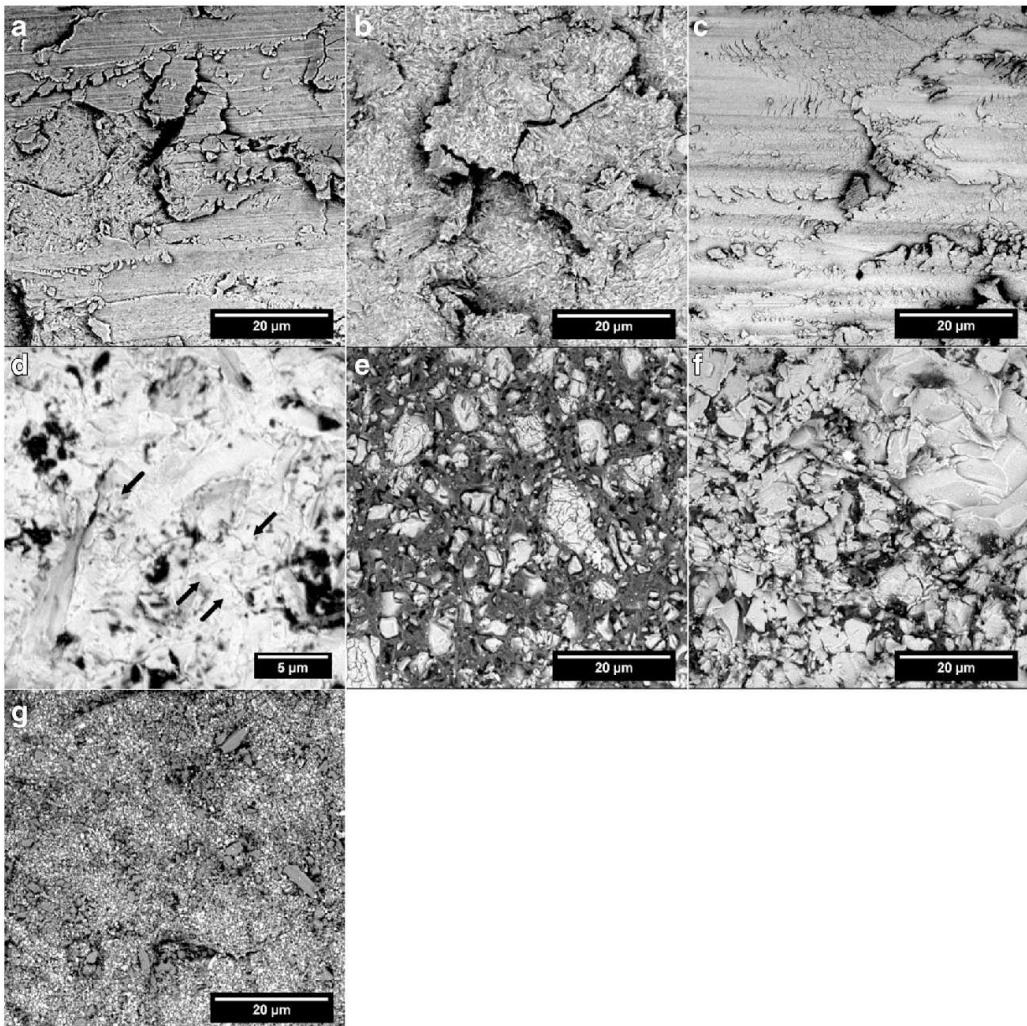


Fig. 2 SEM images (Phenom, FEI Company, NL, composition mode). **a** (CD, D80, 4000 \times) crack formation and strong microchipping after grinding with a water cooled, coarse grained diamond bur. **b** (EMA, SB120/2, 4000 \times) severe crack formation and microchipping caused by high-pressure sandblasting. **c** (EMZ, D80, 4000 \times) scaly, imbricated surface alterations after grinding with water-cooled, coarse-grained

diamond bur. **d** (EMZ, SB120/2, 10,000 \times) arrows: along the edges of impact craters, initial cracks occur in between crystals after high-pressure sandblasting. **e** (VE, HF, 4000 \times) dissolution of the ceramic phase reveals VE polymer network after hf etching. **f** (VE, SB120/2, 4000 \times), **g** (CS, SB50/2, 4000 \times) crack formation caused by high-pressure sandblasting

common mechanical treatment is sandblasting with Al_2O_3 or silica-modified blasting material for tribochemical coating [31–35].

The actual data confirmed that etching had only minor effects on zirconia. Coarse-grained diamond burs produced surface alterations that may affect bond strength or mechanical properties (Fig. 2c). Fine-grained diamond burs achieved insufficiently low roughness values. Sandblasting confirmed to be the most promising treatment. Concerning sandblasting parameters, Sciasci concluded that the grain size of the blasting material is of minor importance for shear bond strength after sandblasting specimen with Al_2O_3 at 2.8 bar

[36]. But, sandblasting on zirconia at lower pressure already caused initial cracks (Fig. 2d). After sandblasting with 1 bar, roughness increased and no damages occurred. With Al_2O_3 with a grain size of 120 μm , a significant increase in roughness and SE were achieved, whereas 50- μm grain size was not sufficient to increase SE significantly. Thus, sandblasting with 120 μm /1 bar might be optimal pre-treatment for EMZ. After try-in, sandblasting is even considered as an effective method to remove contaminants [25].

Resin-infiltrated ceramic (VE): For a firm resin bonding to the resin-infiltrated ceramic, Hf etching, CoJet sandblasting or particularly Al_2O_3 sandblasting should be preferred [5].

Surface activation by Hf etching can produce good bond strength [37, 38], but Lise et al. found that, after 6 months of water storage, sandblasted (Al_2O_3 27 μm /2.8 bar) and silanized specimens showed the highest microtensile bond strength [39]. Hf etching for 60 s as recommended by the manufacturer resulted in an average increase in roughness of about 125%, which is combined with a decrease in SE. The data obtained in this investigation indicated advantages of mechanical pre-treatment. After sandblasting, high roughness and high SE values were achieved. Sandblasting with 50 μm /2 bar attained an average increase in roughness values of approximately 225% without causing serious defects, whereas sandblasting with 120 μm /2 bar resulted in crack formation throughout the ceramic and polymer components. Hence, sandblasting with 50 μm /2 bar might be comparable to Hf etching of VE.

Resin-based composites (CS, LU, SH, VO, BC): For the resin bond strength to composites, surface roughening prior to silane application seemed particularly relevant [10]. HF caused a superficial dissolution of the ceramic components. Despite the high SE resulting from HF, low roughness was attained by etching procedures. HF etching of LU resulted in low tensile bond strength [40]. Sandblasting achieved similar SE values and strong roughness. SB50/1 was sufficient to attain an average increase higher than 700% in roughness values and 25% in SE. High-pressure sandblasting as demanded by the manufacturers achieved an average increase in roughness values of about 870 and 30% in SE. With high-pressure sandblasting, further damages occurred (Fig. 2g), confirming data from Yoshihara et al. Thus, sandblasting composite CAD/CAM materials with reduced pressure is suggested [41]. Sandblasting with 50 μm /1 bar achieved the best results for CS, LU, and SH. In the cases of VO and BC, sandblasting with 120 μm /1 bar can be suggested, as it attained stronger roughness without causing damages. Highest SE and strong roughness could be achieved by grinding with a coarse grained bur. The materials showed no considerable defects. Güngör et al. compared shear bond strength of sandblasted (50 μm /4 bar) and grinded (125 μm) composite CAD/CAM materials. Before and particularly after thermal cycling, the grinded specimen showed better results [42]. Corresponding results were published for LU [43]. However, grinding is clinically less practicable than sandblasting but a promising procedure concerning intraoral repairs.

EP: Etch and prime is intended to combine surface alteration and chemical coupling for silicate ceramics in one step. After application, only small changes of R_a , R_z , and SE were found, because priming caused surface coating. Therefore, the evaluation of the effects of etch and prime in comparison to other treatment was restricted. Etch and prime leveled SE for all materials between 29.2 ± 1.8 and 38.1 ± 1.5 mN/m. After etch and prime, materials with high SE in untreated condition

(i.e., composites) showed decreased SE, while materials with initially low SE (i.e., silicate and oxide ceramics) provided increased SE.

Conclusions

Optimal surface treatment was strongly material dependent. The following treatments caused increase in surface roughness and surface energy in combination with acceptable surface damage:

- Glass ceramics (including zirconia-reinforced lithium silicate): Hf etching with material adapted etching time.
- Zirconia: Sandblasting with small or medium grain size and low pressure.
- Resin-infiltrated ceramic: Hf etching or sandblasting with small grain size and low pressure
- Composites: sandblasting with small grain size and low pressure.

Grinding with water-cooled, medium grain diamond burs might be recommended for intraoral repair of resin-infiltrated ceramic and resin-based composites.

Funding This study was not financially supported by a third party.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Ethical approval This article does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

Informed consent For this type of study, formal consent is not required.

References

1. Baroudi K, Ibraheem SN (2015) Assessment of chair-side computer-aided design and computer-aided manufacturing restorations: a review of the literature. *J Int Oral Health* 7(4):96–104
2. Alghazzawi TF (2016) Advancements in CAD/CAM technology: options for practical implementation. *J Prosthodont Res* 60(2):72–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2016.01.003>
3. Ruse ND, Sadoun MJ (2014) Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *J Dent Res* 93(12):1232–1234. <https://doi.org/10.1177/0022034514553976>
4. Li RWK, Chow TW, Matlinlinna JP (2014) Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *J Prosthodont Res* 58(4):208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.07.003>
5. Barutçigil K, Barutçigil C, Kul E, Özarslan MM, Buyukkaplan US (2016) Effect of different surface treatments on bond strength of resin cement to a CAD/CAM restorative material. *J Prosthodont*. <https://doi.org/10.1111/jopr.12574>

6. Belli R, Wendler M, de LD et al (2017) Chairside CAD/CAM materials. Part 1: measurement of elastic constants and microstructural characterization. *Dent Mater* 33(1):84–98. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.10.009>
7. Hill EE, Lott J (2011) A clinically focused discussion of luting materials. *Aust Dent J* 56(Suppl 1):67–76. <https://doi.org/10.1111/j.1834-7819.2010.01297.x>
8. Roediger M, Gersdorff N, Huels A et al (2010) Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont* 23(2):141–148
9. Tian T, Tsai JK, Matlinlinna JP et al (2014) Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dent Mater* 30(7):e147–e162. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.01.017>
10. Spitznagel FA, Horvath SD, Guess PC, Blatz MB (2014) Resin bond to indirect composite and new ceramic/polymer materials: a review of the literature. *J Esthet Restor Dent* 26(6):382–393. <https://doi.org/10.1111/jerd.12100>
11. Behr M, Proff P, Kolbeck C et al (2011) The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 4(1):2–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.08.002>
12. Luthra R, Kaur P (2016) An insight into current concepts and techniques in resin bonding to high strength ceramics. *Aust Dent J* 61(2):163–173. <https://doi.org/10.1111/adj.12365>
13. Ozcan M, Bernasconi M (2015) Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent* 17(1):7–26. <https://doi.org/10.3290/j.ad.a33525>
14. Krejci I, Daher R (2017) Stress distribution difference between Lava Ultimate full crowns and IPS e.max CAD full crowns on a natural tooth and on tooth-shaped implant abutments. *Odontology* 105(2):254–256. <https://doi.org/10.1007/s10266-016-0276-z>
15. Borchers L, Eichner K, Kappert HF et al. (2005) Grundlagen und Verarbeitung, 8., unveränd. Aufl. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, / begri von Karl Eichner. Fortgef. von Heinrich F. Kappert; Bd. 1. Thieme, Stuttgart
16. Noppen G, Czichos H (1985) Technische Oberflächen: Teil 1: Oberflächenbeschaffenheit: Zeichnungssangaben - Erläuterungen für Konstruktion, Fertigung, Prüfung : Teil 2: Oberflächenatlas: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Profildiagramme, Aufl. 2, überarb. & erw. Beuth-Kommentare. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Köln
17. Flury S, Peutzfeldt A, Lussi A (2012) Influence of surface roughness on mechanical properties of two computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) ceramic materials. *Oper Dent* 37(6):617–624. <https://doi.org/10.2341/11-391-L>
18. Mittal KL (1977) The role of the interface in adhesion phenomena. *Polym Eng Sci* 17(7):467–473. <https://doi.org/10.1002/pen.760170709>
19. ZISMAN WA (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: Fowkes FM (ed) Contact angle, wettability, and adhesion, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol 43. WASHINGTON, D.C., pp 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043>
20. Della-Bona A (2005) Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: II- the relationship of surface treatment, bond strength, interfacial toughness and fractography. *J Appl Oral Sci* 13(2):101–109. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572005000200002>
21. Sturz CRC, Faber F, Scheer M et al (2015) Effects of various chair-side surface treatment methods on dental restorative materials with respect to contact angles and surface roughness. *Dent Mater* 34(6):796–813. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-098>
22. Ramakrishnaiah R, Alkhairif AA, Divakar DD et al (2016) The effect of hydrofluoric acid etching duration on the surface micromorphology, roughness, and wettability of dental ceramics. *Int J Mol Sci* 17(6). <https://doi.org/10.3390/ijms17060822>
23. Yoshida F, Tsujimoto A, Ishii R et al (2015) Influence of surface treatment of contaminated lithium disilicate and leucite glass ceramics on surface free energy and bond strength of universal adhesives. *Dent Mater* 34(6):855–862. <https://doi.org/10.4012/dmj.2015-123>
24. Venturini AB, Prochnow C, Rambo D, Gundel A, Valandro LF (2014) Hydrofluoric acid concentration effect on resin adhesion to feldspathic ceramic. *Dent Mater* 30:e37. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.08.075>
25. Ishii R, Tsujimoto A, Takamizawa T et al. (2015) Influence of surface treatment of contaminated zirconia on surface free energy and resin cement bonding. *Dent Mater* 34(1): 91–97. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-066>
26. Blatz MB, Sadan A, Kern M (2003) Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 89(3): 268–274. <https://doi.org/10.1067/mpr.2003.50>
27. Menees TS, Lawson NC, Beck PR, Burgess JO (2014) Influence of particle abrasion or hydrofluoric acid etching on lithium disilicate flexural strength. *J Prosthet Dent* 112(5):1164–1170. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2014.04.021>
28. Ozcan M, Allahbeikaragh A, Dundar M (2012) Possible hazardous effects of hydrofluoric acid and recommendations for treatment approach: a review. *Clin Oral Investig* 16(1):15–23. <https://doi.org/10.1007/s00784-011-0636-6>
29. Hooshmand T, Parviz S, Keshvad A (2008) Effect of surface acid etching on the biaxial flexural strength of two hot-pressed glass ceramics. *J Prosthodont* 17(5): 415–419. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2008.00319.x>
30. Koçagaoğlu H, Manav T, Albayrak H (2015) In vitro comparison of the bond strength between ceramic repair systems and ceramic materials and evaluation of the wettability. *J Prosthodont* 26(3): 238–243. <https://doi.org/10.1111/jopr.12381>
31. Inokoshi M, de Munck J, Minakuchi S et al (2014) Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res* 93(4):329–334. <https://doi.org/10.1177/0022034514524228>
32. Gomes AL, Castillo-Oyague R, Lynch CD et al. (2013) Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent* 41(1): 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.09.013>
33. Inokoshi M, Kameyama A, de Munck J et al (2013) Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *J Dent* 41(2):170–179. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.10.017>
34. Yang B, Barlo A, Kern M (2010) Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 26(1):44–50. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.08.008>
35. Attia A, Lehmann F, Kern M (2011) Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent Mater* 27(3):207–213. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.004>
36. Sciasci P, Abi-Rached FO, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG (2015) Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramic. *J Prosthet Dent* 113(3):212–219. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2014.09.012>
37. Schwenter J, Schmidli F, Weiger R et al (2016) Adhesive bonding to polymer infiltrated ceramic. *Dent Mater* 35(5):796–802. <https://doi.org/10.4012/dmj.2015-271>
38. Cekic-Nagash I, Ergun G, Egilmek F, Vallittu PK, Lassila LVJ (2016) Micro-shear bond strength of different resin cements to ceramic/glass-polymer CAD-CAM block materials. *J Prosthodont Res* 60(4):265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2016.02.003>
39. Lise DP, van Ende A, de Munck J et al (2017) Microtensile bond strength of composite cement to novel CAD/CAM materials as a function of surface treatment and aging. *Oper Dent* 42(1):73–81. <https://doi.org/10.2341/15-263-1>

-
40. Park J, Choi Y (2016) Microtensile bond strength and micromorphologic analysis of surface-treated resin nanoceramics. *J Adv Prosthodont* 8(4):275–284. <https://doi.org/10.4047/jap.2016.8.4.275>
 41. Yoshihara K, Nagaoka N, Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yoshida Y, van Meerbeek B (2017) Sandblasting may damage the surface of composite CAD-CAM blocks. *Dent Mater* 33(3):e124–e135. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.12.003>
 42. Gungor MB, Nemli SK, Bal BT et al (2016) Effect of surface treatments on shear bond strength of resin composite bonded to CAD/CAM resin-ceramic hybrid materials. *J Adv Prosthodont* 8(4):259–266. <https://doi.org/10.4047/jap.2016.8.4.259>
 43. Duzyol M, Sagsoz O, Polat Sagsoz N et al (2016) The effect of surface treatments on the bond strength between CAD/CAM blocks and composite resin. *J Prosthodont* 25(6):466–471. <https://doi.org/10.1111/jopr.12322>

Literaturverzeichnis

1. Baroudi K, Ibraheem SN (2015) Assessment of Chair-side Computer-Aided Design and Computer-Aided Manufacturing Restorations: A Review of the Literature. *J Int Oral Health* 7(4): 96–104
2. Alghazzawi TF (2016) Advancements in CAD/CAM technology: Options for practical implementation. *J Prosthodont Res* 60(2): 72–84. doi: 10.1016/j.jpor.2016.01.003
3. Ruse ND, Sadoun MJ (2014) Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *J Dent Res* 93(12): 1232–1234. doi: 10.1177/0022034514553976
4. Li RWK, Chow TW, Matinlinna JP (2014) Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *J Prosthodont Res* 58(4): 208–216. doi: 10.1016/j.jpor.2014.07.003
5. Barutçigil K, Barutçigil C, Kul E et al. (2016) Effect of Different Surface Treatments on Bond Strength of Resin Cement to a CAD/CAM Restorative Material. *J Prosthodont.* doi: 10.1111/jopr.12574
6. Belli R, Wendler M, Ligny D de et al. (2017) Chairside CAD/CAM materials. Part 1: Measurement of elastic constants and microstructural characterization. *Dent Mater* 33(1): 84–98. doi: 10.1016/j.dental.2016.10.009
7. Hill EE, Lott J (2011) A clinically focused discussion of luting materials. *Aust Dent J* 56 Suppl 1: 67–76. doi: 10.1111/j.1834-7819.2010.01297.x
8. Roediger M, Gersdorff N, Huels A et al. (2010) Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont* 23(2): 141–148
9. Tian T, Tsoi JK, Matinlinna JP et al. (2014) Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dent Mater* 30(7): e147-62. doi: 10.1016/j.dental.2014.01.017
10. Spitznagel FA, Horvath SD, Guess PC et al. (2014) Resin bond to indirect composite and new ceramic/polymer materials: a review of the literature. *J Esthet Restor Dent* 26(6): 382–393. doi: 10.1111/jerd.12100.
11. Behr M, Proff P, Kolbeck C et al. (2011) The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 4(1): 2–8. doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.08.002

12. Luthra R, Kaur P (2016) An insight into current concepts and techniques in resin bonding to high strength ceramics. *Aust Dent J* 61(2): 163–173. doi: 10.1111/adj.12365
13. Ozcan M, Bernasconi M (2015) Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent* 17(1): 7–26. doi: 10.3290/j.jad.a33525
14. Krejci I, Daher R (2017) Stress distribution difference between Lava Ultimate full crowns and IPS e.max CAD full crowns on a natural tooth and on tooth-shaped implant abutments. *Odontology* 105(2): 254–256. doi: 10.1007/s10266-016-0276-z
15. Borchers L, Eichner K, Kappert HF et al. (2005) Grundlagen und Verarbeitung, 8., unveränd. Aufl. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, / begr. von Karl Eichner. Fortgef. von Heinrich F. Kappert ; Bd. 1. Thieme, Stuttgart
16. Noppen G, Czichos H (1985) Technische Oberflächen: Teil 1: Oberflächenbeschaffenheit: Zeichnungsangaben - Erläuterungen für Konstruktion, Fertigung, Prüfung : Teil 2: Oberflächenatlas: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Profildiagramme, Aufl. 2, überarb. & erw. Beuth-Kommentare. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Köln
17. Flury S, Peutzfeldt A, Lussi A (2012) Influence of surface roughness on mechanical properties of two computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) ceramic materials. *Oper Dent* 37(6): 617–624. doi: 10.2341/11-391-L
18. Mittal KL (1977) The role of the interface in adhesion phenomena. *Polym. Eng. Sci.* 17(7): 467–473. doi: 10.1002/pen.760170709
19. Zisman WA (1964) Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: Fowkes FM (ed) *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, vol 43. American Chemical Society, Washington, D.C., pp 1–51
20. Della-Bona A (2005) Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: II-the relationship of surface treatment, bond strength, interfacial toughness and fractography. *J Appl Oral Sci* 13(2): 101–109
21. Sturz CRC, Faber F, Scheer M et al. (2015) Effects of various chair-side surface treatment methods on dental restorative materials with respect to contact angles and surface roughness. *Dent Mater J* 34(6): 796–813. doi: 10.4012/dmj.2014-098
22. Ramakrishnaiah R, Alkheraif AA, Divakar DD et al. (2016) The Effect of Hydrofluoric Acid Etching Duration on the Surface Micromorphology, Roughness, and Wettability of Dental Ceramics. *Int J Mol Sci* 17(6). doi: 10.3390/ijms17060822

23. Yoshida F, Tsujimoto A, Ishii R et al. (2015) Influence of surface treatment of contaminated lithium disilicate and leucite glass ceramics on surface free energy and bond strength of universal adhesives. *Dent Mater J* 34(6): 855–862. doi: 10.4012/dmj.2015-123
24. Venturini AB, Prochnow C, Rambo D et al. (2014) Hydrofluoric acid concentration effect on resin adhesion to feldspathic ceramic. *Dental Materials* 30: e37. doi: 10.1016/j.dental.2014.08.075
25. Ishii R, Tsujimoto A, Takamizawa T et al. (2015) Influence of surface treatment of contaminated zirconia on surface free energy and resin cement bonding. *Dent Mater J* 34(1): 91–97. doi: 10.4012/dmj.2014-066
26. Blatz MB, Sadan A, Kern M (2003) Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 89(3): 268–274. doi: 10.1067/mpd.2003.50
27. Menees TS, Lawson NC, Beck PR et al. (2014) Influence of particle abrasion or hydrofluoric acid etching on lithium disilicate flexural strength. *J Prosthet Dent* 112(5): 1164–1170. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.04.021
28. Ozcan M, Allahbeickaraghi A, Dundar M (2012) Possible hazardous effects of hydrofluoric acid and recommendations for treatment approach: a review. *Clin Oral Investig* 16(1): 15–23. doi: 10.1007/s00784-011-0636-6
29. Hooshmand T, Parvizi S, Keshvad A (2008) Effect of surface acid etching on the biaxial flexural strength of two hot-pressed glass ceramics. *J Prosthodont* 17(5): 415–419. doi: 10.1111/j.1532-849X.2008.00319.x
30. Kocaagaoglu H, Manav T, Albayrak H (2015) In Vitro Comparison of the Bond Strength between Ceramic Repair Systems and Ceramic Materials and Evaluation of the Wettability. *J Prosthodont*. doi: 10.1111/jopr.12381
31. Inokoshi M, Munck J de, Minakuchi S et al. (2014) Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res* 93(4): 329–334. doi: 10.1177/0022034514524228
32. Gomes AL, Castillo-Oyague R, Lynch CD et al. (2013) Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent* 41(1): 31–41. doi: 10.1016/j.jdent.2012.09.013
33. Inokoshi M, Kameyama A, Munck J de et al. (2013) Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *J Dent* 41(2): 170–179. doi: 10.1016/j.jdent.2012.10.017

34. Yang B, Barlo A, Kern M (2010) Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 26(1): 44–50. doi: 10.1016/j.dental.2009.08.008
35. Attia A, Lehmann F, Kern M (2011) Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent Mater* 27(3): 207–213. doi: 10.1016/j.dental.2010.10.004
36. Sciasci P, Abi-Rached FO, Adabo GL et al. (2015) Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramic. *J Prosthet Dent* 113(3): 212–219. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.09.012
37. Schwenter J, Schmidli F, Weiger R et al. (2016) Adhesive bonding to polymer infiltrated ceramic. *Dent Mater J* 35(5): 796–802. doi: 10.4012/dmj.2015-271
38. Cekic-Nagas I, Ergun G, Egilmez F et al. (2016) Micro-shear bond strength of different resin cements to ceramic/glass-polymer CAD-CAM block materials. *J Prosthodont Res.* doi: 10.1016/j.jpor.2016.02.003
39. Lise DP, van Ende A, Munck J de et al. (2017) Microtensile Bond Strength of Composite Cement to Novel CAD/CAM Materials as a Function of Surface Treatment and Aging. *Oper Dent* 42(1): 73–81. doi: 10.2341/15-263-L
40. Park J, Choi Y (2016) Microtensile bond strength and micromorphologic analysis of surface-treated resin nanoceramics. *J Adv Prosthodont* 8(4): 275–284. doi: 10.4047/jap.2016.8.4.275
41. Yoshihara K, Nagaoka N, Maruo Y et al. (2017) Sandblasting may damage the surface of composite CAD-CAM blocks. *Dent Mater.* doi: 10.1016/j.dental.2016.12.003
42. Gungor MB, Nemli SK, Bal BT et al. (2016) Effect of surface treatments on shear bond strength of resin composite bonded to CAD/CAM resin-ceramic hybrid materials. *J Adv Prosthodont* 8(4): 259–266. doi: 10.4047/jap.2016.8.4.259
43. Duzyol M, Sagsoz O, Polat Sagsoz N et al. (2016) The Effect of Surface Treatments on the Bond Strength Between CAD/CAM Blocks and Composite Resin. *J Prosthodont* 25(6): 466–471. doi: 10.1111/jopr.12322

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Handel danken, für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes an der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik, wo ich meine wissenschaftlichen Untersuchungen durchführte.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dipl.-Ing. Martin Rosentritt, der mich zu dem Thema dieser Studie anregte, im Praktischen wie beim Verfassen meiner Dissertation Anleitung und Unterstützung bot und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Vielen Dank für die Möglichkeit im Rahmen meiner Dissertation eine wissenschaftliche Publikation zu realisieren.

Den Mitautoren der hier vorgelegten Publikation, Frau PD Dr. Verena Preis und Herrn Prof. Dr. Michael Behr danke ich für ihre Expertise.

Für die Unterstützung bei der rasterelektronenmikroskopischen Analyse meiner Proben danke ich Frau Dipl.-Ing Sibylle Schneider-Feyrer.

Frau Christine Kröß, Frau Birgit Westphal und Herrn Hans-Jürgen Laberer sowie ZTM Martin Stemmer, ZTM Peter Höpfl und ZTM Albert Hüttner möchte ich für ihre sachkundige Unterstützung im Labor danken.

Frau Angelika Beriè gilt mein Dank für die Hilfestellung im Umgang mit den Instrumenten für die Kontaktwinkelmessungen am Lehrstuhl für pharmazeutische Technologie der Universität Regensburg.

Meinen Eltern, durch deren Unterstützung mir das Studium der Zahnmedizin ermöglicht wurde, danke ich von Herzen.

