

**Untersuchungen an Gläsern des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und daraus hergestellten
Glasionomerzementen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Niels Friede

geb. am 27.09.1971 in Halle

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. techn. hab. R. Csuk

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. H. Roggendorf
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Grellmann
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Ch. Kaps

Halle (Saale), 14.02.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003127

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003127>]

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Roggendorf für die Überlassung der interessanten Thematik, die stets gewährte Hilfe und die ständige Ansprechbereitschaft. Die Diskussion mit ihm und seine fachlichen Beiträge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Professor Grellmann für die gewährte Arbeitsmöglichkeit an der Universalprüfmaschine Z 020 und Frau Sachse für die Durchführung und Auswertung der Druckfestigkeitsuntersuchungen.

Herrn Dr. Trempler danke ich herzlich für die Hilfestellung bei der Erstellung von licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen und bei der Ermittlung der Brechzahlen. Weiterhin danke ich ihm für die wertvollen Hinweise zur Probenpräparation, deren teilweise Durchführung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Bei Frau Dr. Böschel bedanke ich mich für die Anregungen bei der Diskussion von chemischen Fragestellungen und ihr Engagement in der Endphase dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Professor Michler und seiner Arbeitsgruppe für die gewährte Hilfestellung bei der Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und besonders bei Herrn Henning für die Durchführung der Untersuchungen im ESEM bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Frau Schwalbe und Frau Brinke für die Mitarbeit bei den Experimenten.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir die Möglichkeit gaben, die Voraussetzungen für diese Arbeit zu erlangen.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Sylvia. Durch ihre Rücksichtnahme schuf sie wesentliche Voraussetzungen zum Gelingen dieser Arbeit.

Abkürzungsverzeichnis

a	=	Variable
A	=	Fläche in m^2
a_L	=	Abstand der Ladungsschwerpunkte
a_M	=	Aktivität des Messions (mol/l)
b	=	Variable
B	=	Beugungsordnung (1, 2...)
C	=	Druckfestigkeit in MPa
c	=	Konzentration in mg/l
c_p	=	spezifische Wärmekapazität in $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
d	=	Schichtdicke in mm
d_p	=	Durchmesser der Querschnittsfläche der Prüfkörper in mm
E	=	Elementarladung
E_P	=	Potential der Elektrode
E_0	=	Nullpotential
f_c	=	Druckfestigkeit des Composites
f_0	=	Druckfestigkeit des festen Materiales
F	=	Faradaykonstante (96496 Coulomb/mol)
F_{Max}	=	Maximalkraft in N
I	=	Intensität
K	=	Wechselwirkung zwischen einem Anion und Kation
$m_{\text{Probe in Luft}}$	=	Masse der Probe in Luft in g
$m_{\text{Sieb in Ethanol ohne Probe}}$	=	Masse des Siebes in Ethanol ohne Probe in g
$m_{\text{Probe in Ethanol auf Sieb}}$	=	Masse der Probe auf Sieb in Ethanol in g
\bar{M}	=	Molgewicht in g/mol
m	=	Masse in kg
n	=	Brechzahl des Glases
n_i	=	Brechzahlkoeffizienten der Glaskomponenten ($i = 1, 2, \dots$)
n_Z	=	Ladungszahl des Messions
P	=	Porosität
P_L	=	Kraftwirkung zwischen zwei elektrischen Ladungen
$P_{1,2,3}$	=	Massenanteile der Glaskomponenten 1, 2, 3 in %
p_i	=	Prozentgehalte der Glaskomponenten in Mol-% ($i = 1, 2, \dots$)
PAA	=	Polyacrylsäure
Q	=	Ladung
R	=	allgemeine Gaskonstante ($8,3143 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
R_M	=	Molrefraktion in cm^3
r_A	=	Radius des Anions
r_K	=	Radius des Kations
t	=	Zeit in s
T	=	Temperatur (K)
T_S	=	Starttemperatur in $^{\circ}\text{C}$
T_U	=	Umgebungstemperatur in $^{\circ}\text{C}$
V	=	Volumen
Z_A	=	Wertigkeit des Anions
Z_K	=	Wertigkeit des Kations

	= Dichte in g/cm^3
ρ_{Ethanol}	= Dichte des Ethanols in g/cm^3
ρ_i	= Dichtefaktoren der Glaskomponenten
ν	= Winkel zwischen einfallendem bzw. gebeugtem Strahl und Netzebene
α	= Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
ε	= Extinktionskoeffizient
ε_1	= Dielektrizitätskonstante
λ	= Wellenlänge der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	3
2.1	Entwicklung von Füllungsmaterialien in der Zahnheilkunde	3
2.2	Die Verwendung von Glasionomerzementen	4
2.3	Glasionomerzemente	6
2.3.1	Die Zusammensetzung der Glasionomerzemente	6
2.3.1.1	Das Glas	6
2.3.1.1.1	Historische Entwicklung	6
2.3.1.1.2	Entwicklung der Glasstrukturtheorie	8
2.3.1.2	Chemische Beständigkeit von Gläsern	12
2.3.1.3	Entwicklung der Dentalgläser	13
2.3.1.4	Polyelektrolyte (Polycarbonsäuren)	15
2.3.1.5	Wasser	15
2.3.1.6	Weitere Zusatzstoffe	15
2.3.1.7	Abbindereaktion	16
2.3.2	Defizite der bisherigen Erkenntnisse	17
2.4	Zur Festigkeit von Mörteln	17
3	EXPERIMENTELLES	19
3.1	Herstellung der Gläser	19
3.2	Untersuchungen an Gläsern	22
3.2.1	Bestimmung der Dichte	22
3.2.2	Bestimmung der Brechzahl	22
3.2.2.1	Theorie	22
3.2.2.2	Messung der Brechzahl	23
3.2.3	Röntgenfluoreszenzanalyse	24
3.2.4	Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung	24
3.2.5	Korrosionsversuche in wässrigen Lösungen	25
3.2.6	Nachweis mittels chemischer Analyse	26
3.2.6.1	Ionenselektive Messung in Korrosionslösungen	26
3.2.6.1.1	Die ionenselektive Elektrode	27
3.2.6.1.2	Die Referenzelektrode	27
3.2.6.1.3	Fluoridbestimmung	27
3.2.6.1.4	Calciumbestimmung	28
3.2.6.2	UV-VIS Spektroskopie	28
3.2.7	Thermische Analyse	29
3.2.7.1	Thermogravimetrie	29
3.2.7.2	Differenzthermoanalyse	29
3.2.7.3	Simultane thermische Analyse	30
3.3	Untersuchungen an Glasionomerzementen	31
3.3.1	Zusammensetzung und Herstellung der Glasionomerzemente	31
3.3.2	Druckfestigkeitsmessung	32
3.3.3	Temperaturmessung während der Abbindereaktion von Glasionomerzementen	33
3.3.4	Theoretische Auswertung der Abkühlkurve der Glasionomerzemente	34
3.3.5	Mikroskopie	36
3.3.6	Bilderzeugung im Rasterelektronenmikroskop	36
3.3.7	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie	37
3.3.8	Transmissionselektronenmikroskopie	37

4	ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG	38
4.1	Untersuchungen an Gläsern des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	38
4.1.1	Optisches Erscheinungsbild	38
4.1.2	Chemische Zusammensetzung der Gläser	38
4.1.3	Basiseigenschaften der Gläser (Dichte und Brechzahl)	40
4.1.4	Lichtmikroskopische Untersuchungen	42
4.1.5	Transmissionselektronenmikroskopie	44
4.1.6	Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung	45
4.1.7	Thermische Analyse der Gläser	49
4.1.7.1	Versuchsreihe 1	49
4.1.7.2	Versuchsreihe 2	51
4.1.8	Korrosionsversuche in wässrigen Lösungen	53
4.1.8.1	Korrosionsversuche in destilliertem Wasser	54
4.1.8.1.1	Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 1 in H_2O	54
4.1.8.1.2	Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 2 in H_2O	56
4.1.8.2	Korrosion von Gläsern in 0,5 M Salzsäure	59
4.1.8.2.1	Zeitabhängigkeit der Korrosion von ausgewählten Gläsern in 0,5 M HCl	59
4.1.8.2.2	Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 1 in 0,5 M HCl	60
4.1.8.2.3	Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 2 in 0,5 M HCl	64
4.1.8.3	Korrosion in 0,5 M Polyacrylsäure (PAA)	66
4.1.8.3.1	Zeitabhängigkeit der Korrosion von ausgewählten Gläsern in 0,5 M PAA	66
4.1.8.3.2	Korrosion von Gläsern der Versuchsreihen 1 und 2 in 0,5 M PAA – Kurzzeitversuche	67
4.1.8.3.3	Korrosion der Gläser der Versuchsreihe 1 in 0,5 M PAA – Korrosionszeit 2 h	68
4.1.8.3.4	Korrosion der Gläser der Versuchsreihe 2 in 0,5 M PAA – Korrosionszeit 2 h	71
4.1.9	Auswertung der Korrosionsergebnisse	73
4.1.10	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie	75
4.2	Untersuchungen an Glasionomerzementen	77
4.2.1	Kommerzielle Glasionomerzemente	77
4.2.1.1	Druckfestigkeit	77
4.2.1.2	Temperaturverlauf während der Abbindereaktion	78
4.2.1.3	Rasterelektronenmikroskopie an kommerziellen Glasionomerzementen	80
4.2.1.4	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie an kommerziellen Glasionomerzementen	82
4.2.2	Laborprodukte	83
4.2.2.1	Druckfestigkeit der Laborprodukte	83
4.2.2.2	Temperaturverlauf der Laborprodukte während der Abbindereaktion	88
4.2.2.2.1	Versuchsreihe 1	88
4.2.2.2.2	Versuchsreihe 2	90
4.2.2.3	Druckfestigkeit in Abhängigkeit von inerten chemischen Zusätzen	92
4.2.2.4	Lichtmikroskopische Untersuchungen der Labormaterialien	94
4.2.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	94
4.2.2.6	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie	95
4.2.2.7	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	97
5	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	99
6	ZUSAMMENFASSUNG	105
7	SUMMARY	107
8	LITERATUR	109

1 Einleitung und Problemstellung

Karies und entzündliche Erkrankungen des Zahnhalteapparates (Gingivitis und Parodontitis) sind die häufigsten Erkrankungen der Zähne. Der Prozentsatz der betroffenen Erwachsenen in Deutschland beträgt über 99 %. Aus diesem Grund ist die volkswirtschaftliche Bedeutung der Zahnerkrankungen erheblich. Im Jahr 1995 gaben die gesetzlichen Krankenkassen für Zahnersatz und zahnärztliche Behandlungen 21,2 Milliarden DM aus. Dies sind ca. 10 % der Gesamtausgaben der gesetzlichen Krankenkassen [1].

Im allgemeinen entstehen Zahnkrankheiten als Folge der bakteriellen Besiedelung der Zähne. An der Zahnoberfläche siedeln sich die Bakterien an und bilden einen Zahnbelag (Plaque). Die von Ihnen abgegebenen Stoffwechselprodukte (organische Säuren) greifen die Zahnhartsubstanz und den Zahnhalteapparat an. Zur Entstehung von Karies kommt es, wenn ein oberflächlicher Mineralverlust des Zahnschmelzes (Demineralisation) eintritt. Die Krankheit schreitet fort, indem das Zahnbein (Dentin) erreicht wird. Hier bildet sich dann der eigentliche kariöse Defekt, durch den die organischen und anorganischen Bestandteile zerstört werden. Die Zerstörung läuft umso schneller ab, je häufiger zuckerhaltige Nahrungsmittel aufgenommen werden.

Ist die Schmelz-Dentin-Grenze überschritten, kann die Karies nicht mehr ausheilen. In diesem Fall muss der Zahnarzt die kariösen Bereiche entfernen und zur Wiederherstellung der Zahnfunktion die Kavität befüllen. Dies kann heute mit verschiedenen Materialien durchgeführt werden:

- Amalgam,
- Phosphatzement,
- verschiedene Kunststoffe,
- verschiedene Composite-Systeme,
- Carboxylatzemente und
- Glasionomerezemente.

In den letzten Jahren sorgte Amalgam immer wieder für Negativschlagzeilen. Dieser Werkstoff der restaurativen Zahnmedizin ist eine Legierung, die aus Kupfer, Silber, Zinn und gegebenenfalls aus Zink sowie Quecksilber besteht. Werden diese Zutaten vermischt, so bildet sich eine plastische Masse, die sehr gut formbar ist, aber dann schnell abbindet und aushärtet. Der Quecksilbergehalt einer ausgehärteten Amalgamfüllung beträgt zwischen 46 und 50 % [2]. Jahrelang herrschte die Meinung vor, dass Amalgam ohne Bedenken verwendet werden kann. Aber schon 1927 berichtete El Cheikh [3] über Studien, die eine Hg-Freisetzung aus Silberamalgamfüllungen ergeben hatten. 1971 wurde durch eine Studie des Zahnmediziners Motsch [4] nachgewiesen, dass die Applikation einer Amalgamfüllung eine Erhöhung der Quecksilberaufnahme beim Patienten nach sich zieht. Vor allem beim Kauen von Kaugummi wurde ein 120facher Anstieg der Quecksilberbelastung gegenüber einer quecksilberfreien Person [5] nachgewiesen. Dies entspricht einer Quecksilberkonzentration im Speichel von 190 µg/l und wurde bei Testpersonen mit neun Amalgamfüllungen gemessen. Zum Vergleich: der Grenzwert für Quecksilber im Trinkwasser liegt bei 1 µg/l [6]. Auch durch häufiges Kauen, Zähneknirschen, Zähnebürsten und ein saures Mundmilieu erhöht sich die Hg-Freisetzung drastisch [7].

Andere Autoren gehen davon aus, dass Amalgamfüllungen, die schon oberflächenkorrodiert und mit einem Feuchtigkeitsfilm überzogen sind, weniger Quecksilber abgeben [8].

Zwei Wege, auf denen das Quecksilber von den Amalgamfüllungen in den menschlichen Organismus gelangt sind heute anerkannt:

1. Hauptursache für die erhöhte Quecksilberkonzentration bei Testpersonen mit Amalgamfüllungen sind Quecksilberdämpfe, die aus den Füllungen entweichen. Diese können durch ihre Fettlöslichkeit und hohe Diffusionsfähigkeit nahezu vollständig über die Atemorgane resorbiert werden. Laut WHO gelangen so fast 80 % des Quecksilberdampfes über die Lunge ins Blut. Das resorbierte elementare Quecksilber kann dann die Blut-Hirn-Schranke durchdringen und reichert sich im Gehirn an [8].
2. Weiterhin gelangt das Quecksilber in ionisierter Form in den Organismus. Seine hohe Affinität zu Proteinen bewirkt eine starke Anreicherung in den parenchymatösen Organen (z. B.: Leber oder Niere) [2].

Durch das Verschlucken von groben Amalgampartikeln kommt es zu keiner nennenswerten Resorption von Quecksilber. Dies kann nur bei kleinen Amalgampartikeln mit Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ geschehen [2].

In Dänemark ist Amalgam seit dem 01.01.1999 verboten. In Deutschland gibt es noch kein generelles Verbot von Amalgam. In einem Konsenspapier vom 01.07.1997 wird lediglich empfohlen, bei Schwangeren, bei Personen mit Nierenfunktionsstörungen und bei Kindern keine Amalgamfüllungen zu legen [9]. Trotzdem werden Amalgamfüllungen noch zum Teil angewendet.

Aus diesen Gründen gewinnen alternative Füllungsmaterialien immer mehr an Bedeutung. Vor allem Glasionomerzemente sind in der Zahnmedizin eine Alternative zu Amalgam als Zahnrestaurationsmaterial. Sie weisen folgende Vorteile auf:

- gute Bioverträglichkeit,
- natürliche Haftung und dichten Randschluss und
- optimale Kariesprophylaxe.

Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht ist wenig über die Glasionomerzemente bekannt. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher den Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Calciumaluminumfluorosilicatgläser, dem typischen Ausgangsmaterial der Glasionomerzemente und ihrer Reaktion mit Polymersäuren zu Glasionomerzementen.

2 Literaturübersicht

2.1 Entwicklung von Füllungsmaterialien in der Zahnheilkunde

Im Römischen Reich kam es bereits 451 v. Chr. zum Einsatz von Gold als Zahnersatz [9]. Erst viel später, wahrscheinlich im 7. Jahrhundert n. Chr., wurde in China Amalgam als Füllungsmaterial verwendet. Es wurde aus 100 Teilen Quecksilber, 45 Teilen Silber und 900 Teilen Zinn hergestellt [10]. Diese Rezeptur geriet später wieder in Vergessenheit.

Giovanni D'Arco (1412-1484) beschrieb erste Goldfüllungen, medikamentöse Therapien bei Zahnschmerzen und entwickelte Ansätze der Endodontie (Einlage von Ätzmitteln ins Zahninnere). Im Jahre 1553 stellte P. Forrest einen Zusammenhang zwischen Zuckerkonsum und der Kariesentstehung her. Der Chirurg A. Paré (1510-1590) führte Schienungen bei Frakturen, Zahnsteinentfernungen und Extraktionen durch. Im Jahre 1528 wurde eine Rezeptur zur Amalgamherstellung von J. Stocker veröffentlicht. In das Jahr 1593 wird der Fund einer Goldkrone zurückdatiert. Diese wurde bei einem schlesischen Jungen gefunden [10].

Im 17. Jh. gab der Chirurg und Anatom A. Nuck Empfehlungen, künstliche Zähne aus Flusspferdzähnen herzustellen. Weiterhin wurden durch A. Leeuwenhoek die Dentinfasern entdeckt. Ab dem 18. Jh. wurden Füllungen aus Gold und Wachs angefertigt (L. Heister). Im Jahre 1746 setzte C. Mouton erste Hohlkronen zur Wiederherstellung stark zerstörter Molaren ein [10].

Im 19. Jahrhundert wurde Goldfolie als Wurzelfüllungsmaterial eingesetzt (1809). In Amerika wurden 1833 erstmals kritische Äußerungen gegenüber dem Amalgam durch die Gebrüder Crawcour in Umlauf gebracht. Trotzdem wird vom Anfang des 20. Jahrhunderts an Amalgam als ideales Füllungsmaterial angesehen. Dies wurde auch durch einige Fehlschläge mit anderen Füllungsmaterialien (z. B.: 1856 Zinkoxidchloridzement von Sorel oder 1879 Translucent Cement von Fletcher) verstärkt [10, 11].

Im Jahre 1879 wurden Zinkphosphatzemente, die überwiegend aus Zinkoxid bestanden und mit einer verdünnten Phosphorsäure aushärteten, als Dentalmaterial beschrieben. Steenbock entwickelte diese Materialien zu Silicatzementen (1904) weiter, indem er konventionelle Glaspulver und Zinkoxid mischte. Damit hatte sich ein Grundprinzip der Zahnreparatur etabliert: basische Pulver reagieren mit sauren Lösungen zu einer festen Masse.

Diese Materialien wurden bis zur Mitte der sechziger Jahre des 20. Jh. weitgehend unverändert verwendet. Am Anfang der siebziger Jahre stieg die Forschungsintensität auf dem Gebiet der Zahnmaterialien deutlich an, vor allem weil Materialeigenschaften wie Biokompatibilität und Adhäsionseigenschaften zunehmend an Bedeutung gewannen.

Als ein erstes Ergebnis dieser Bemühungen wurde der Zink-Polycarboxylatzement von Smith (1967) entwickelt, bei dem erstmals organische Säuren verwendet wurden. Dieser Materialtyp hatte zwar niedrige Festigkeiten aber verbesserte biologisch-medizinische Eigenschaften: Pulpasensibilitäten treten nicht auf. Außerdem gehen diese Zink-Polycarboxylatzemente eine chemische Haftung mit der Zahnhartsubstanz ein [12].

Der Grundgedanke, dass basische Gläser in Kontakt mit wässrigen organischen Säuren basische Ionen abgeben können, führte zur Entwicklung der Glasionomerezemente, die 1969 zum Patent angemeldet wurden. Der Name leitet sich vom Reaktionsmechanismus ab: Ein Glas gibt Ionen ab, die ein Polymer aushärten. Die ersten wissenschaftlichen Berichte über Glasionomerezemente stammen aus dem Jahre 1971 [13].

Die weitere Entwicklung der Glasionomerezemente verlief folgendermaßen:

1. Verbesserung der Materialeigenschaften, um ein für Restaurationszwecke im Frontzahnbereich verwendbares Material zu erhalten.
2. Veränderung der Materialeigenschaften, um die Anwendungsbreite zu erhöhen.

Wilson untersuchte zunächst herkömmliche dentale Silicatgläser in Kombination mit verschiedenen organischen Säuren. Diese Gläser waren aber für dentale Zwecke noch ungeeignet, da sie überwiegend Alkalien an die Lösung abgaben, die nicht zu einer ausreichenden Verfestigung des Zements führten. 1968 fand man heraus, dass das Verhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2 in der Glaskomponente entscheidend auf die Abbindereaktion des Zementes einwirkt. Dies führte zur Entwicklung von Gläsern des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ als basischer Komponente der Glasionomerezemente.

Folgende weitere Entwicklungen trugen zur Akzeptanz der Glasionomerezemente bei:

- Durch Zusätze von Weinsäure oder Polyphosphaten konnte die Verarbeitungszeit den Bedürfnissen der Zahnarztpraxis angepasst werden [14].
- Der Einsatz eines Copolymeres aus Acrylsäure und Itaconsäure verkürzte die Aushärtung der Glasionomerezemente entscheidend.
- Durch die Entwicklung von Cermet-Glaspulvern, die Edelmetalle wie Gold oder Silber enthalten, konnte die Festigkeit verbessert werden.

Ein typischer Glasionomerezement der ersten Zeit war ASPA I (Aluminiumsilicat-Polyacrylat) der zu je 50 % aus einem Glaspulver (Zusammensetzung: 29,0 % SiO_2 , 16,5 % Al_2O_3 , 7,3 % AlF_3 , 34,4 % CaF_2 , 3,0 % NaF , 9,9 % AlPO_4) und wässriger Polyacrylsäure (50 M.-%; durchschnittliches Molgewicht: 23000) bestand. Seit einigen Jahren werden den Zementen auch UV-härtende Polymere zugesetzt [15, 16].

2.2 Die Verwendung von Glasionomerezementen

Die ab den 70er Jahren zunehmende Verwendung von Glasionomerezementen erstreckt sich heute über einen großen Bereich. Die wichtigsten Anwendungsgebiete sind:

- Füllungen bei Milchzähnen,
- Füllungen bei kleinen kariösen Läsionen im Seitenzahnbereich,
- Stumpfaufbauten (1 in Abb. 1),
- Semipermanente Füllungen,
- Unterfüllungen,
- Fissurenversiegelung,
- Zementierung von Bändern und Brackets,
- Verschluss offenliegender Furkationen,
- Wurzelfüllungen (2 in Abb. 1) und als
- definitiver Befestigungszement für Kronen und Brücken (3 in Abb. 1).

Aufgrund der sehr guten Bioverträglichkeit sind auch Anwendungen im nichtdentalen Bereich denkbar. So wurden Glasionomerezemente versuchsweise als Knochenzemente in der Orthopädie eingesetzt [17]. Ein konkretes Beispiel ist der Einsatz von Glasionomerezementen in der Gelenkendoprothetik (Kniegelenkersatz) [18]. Auch in der veterinärmedizinischen

Forschung werden Glasionomerzemente eingesetzt. Mit diesem Material wird speziell die Therapie bei „neck lesions“¹ von Katzen untersucht [19].

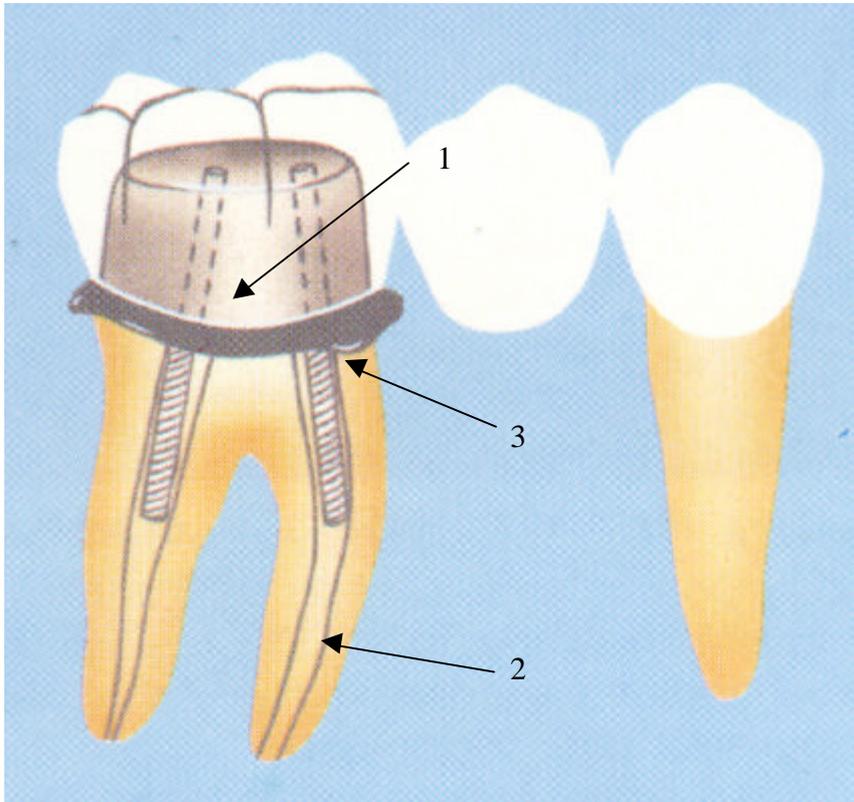


Abbildung 1: Einbauzonen von Glasionomerzementen im Zahn (1 = Stumpfaufbau; 2 = Wurzelfüllung; 3 = Befestigungszement für Krone)

¹ Als „neck lesions“ werden nicht kariöse, lakunäre Zerstörungen der Zahnhartsubstanz der Katze ungeklärter Genese verstanden.

2.3 Glasionomerzemente

2.3.1 Die Zusammensetzung der Glasionomerzemente

Alle in der Zahnmedizin verwendeten Glasionomerzemente bestehen aus den folgenden drei essentiellen Bestandteilen:

- Glas,
- Polycarbonsäure und
- Wasser [12].

Glasionomerzemente gehören zu den Zementen, die aufgrund einer Säure-Base-Reaktion [20, 21] abbinden. Als Produkt dieser Reaktion entsteht ein Hydrogelsalz, das als bindende Matrix fungiert. Auch der schon seit fast 100 Jahren verwendete Phosphatzement gehört zu dieser Art von Zementen. Der Glasionomerzement ist aber ein wesentlich komplexeres Material, dessen Grundbestandteil ein Aluminiumsilicatglas ist. Dieser und die weiteren Bestandteile werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.3.1.1 Das Glas

Der Werkstoff Glas wird schon seit mehr als 4000 Jahren hergestellt und verarbeitet. Auch heute ist die Herstellung, Verarbeitung und Eigenschaftsvariation dieses Werkstoffes ohne das empirische Wissen vergangener Jahrtausende nicht vorstellbar. Um den heutigen Stand des Wissens aufzuzeigen, ist ein Blick in die Geschichte des Glases unumgänglich.

2.3.1.1.1 Historische Entwicklung

Über die Anfänge der Glaserzeugung kann man in der Literatur sehr widersprüchliche Angaben finden [22, 23], wahrscheinlich können sie auf das 15. Jahrhundert v. Chr. datiert werden.

Der eigentlichen Glasherstellung ist die Erzeugung von Glasuren auf Keramiken vorausgegangen. Diese Glasuren sind der Zusammensetzung nach im Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ einzuordnen. Schon im 5. Jahrtausend v. Chr. finden sich Glasuren, die zum Überzug von Gegenständen aus Speckstein dienten. Deren Zusammensetzung weicht nicht stark von der späterer Gläser ab. Ab 1700 v. Chr. wurden schon kompliziertere Mehrkomponentensysteme (meist mit Bleioxid) zur Herstellung von Glasuren (Bleiglasur) verwendet. Als ideale Glasurträger erwiesen sich Kieselkeramiken aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. In Tabelle 1 ist ein Überblick über die verschiedenen Zusammensetzungsbereiche der Kieselkeramiken, Glasuren und Gläser der Frühzeit dargestellt.

Tabelle 1: Überblick über die Zusammensetzungsbereiche der Kieselkeramiken, Glasuren und Gläser der Frühzeit [24]

Zusammensetzungsbereiche	SiO ₂ [M.-%]	Na ₂ O [M.-%]	CaO [M.-%]
Kieselkeramiken	92-97	1-6	2-6
Glasuren	68-77	8-18	9-21
Gläser	60-71	12-27	8-20

Die Glaserzeugung ab dem 15. Jh. v. Chr. ist eine logische Weiterentwicklung der bereits bekannten silicatischen Erzeugnisse dar. Die erforderlichen Rohstoffe, wie Sande und Trona (Alkaliträger) standen in den Ursprungsgebieten des Glases (Ägypten, Mesopotamien) ausreichend zur Verfügung. Die Schwankung des Wirkstoffgehaltes in den Rohstoffen war ein Hauptproblem der damaligen Glaserzeugung.

Die ersten Berichte über die Methoden der Glasherstellung und –verarbeitung stammen aus dem Jahre 700 v. Chr. (Assurbanipal). Anfangs war die Glasherstellung ein Privileg der Priester und wurde folgendermaßen beschrieben:

1. Sintern der zerkleinerten und gemischten Glasrohstoffe in Tonschalen.
2. Herausschlagen der abgekühlten Fritte aus den Tonschalen. Trennung von den unaufgeschmolzenen Bestandteilen.
3. Zusatz von gegebenenfalls farbgebenden Stoffen oder weiteren Alkalien.
4. Schmelzen des Glases bei Temperaturen von maximal 1100 °C über Zeiträume von bis zu 7 Tagen.

Bei dieser Herstellung wurde kein klares Produkt erzielt, sondern ein opakes, farbiges Trübglass.

Anfangs wurde die Schmelze im Tiegel belassen und kühlte dort ab. Später fand man heraus, dass man das noch heiße Glas gut in Formen pressen und somit erwünschte Körper einfacher herstellen konnte. Später entwickelte man sogenannte Sandkerngefäße, die durch Auftragen von Glasschmelze auf einen Sandkern hergestellt wurden. Durch Entfernen des Sandkerns entsteht ein Hohlgefäß. Bis zum heutigen Zeitpunkt sind ca. 400 solcher Gefäße in teilweise gutem Zustand gefunden wurden.

Aber auch in Europa nördlich der Alpen wurden Gläser erzeugt. Vor allem zwischen 400-50 v. Chr. wurden die sogenannten keltischen Gläser hergestellt, die meist klar und durchsichtig waren. Die Zusammensetzung lag ebenfalls im Dreistoffsystem Na₂O-CaO-SiO₂.

Etwa zu Beginn des 2. Jahrhunderts v. Chr. gelang es erstmals Glas durch Blasen im zähflüssigen Zustand zu verformen. Dadurch konnten auf einfache Art Hohlkörper hergestellt werden. Diese Erfindung ging auch mit einer Verbesserung der Schmelztechnologie einher. Durch den Einsatz von reineren Rohstoffen erzielte man auch im Mittelmeerraum klare Gläser.

Durch die am Ende des 4. Jh. n. Chr. einsetzende Völkerwanderung und die damit einhergehende Zerstörung des römischen Reiches wurde die Glasherstellung in Westeuropa weitgehend zum Erliegen gebracht.

Etwa im 9. Jh. n. Chr. beginnt die Geschichte des Glashandwerkes des nachrömischen Europas. Im Gegensatz zum Mittelmeerraum, wo es ausschließlich Natronkalkgläser gab, wurden in Nord-, Mittel-, und Osteuropa Kalikalkgläser hergestellt. Dafür wurde Pottasche, ein durch Auslaugen von Holzasche gewonnenes Kaliumcarbonat, als Alkalirohstoff verwendet. Das Verfahren der Herstellung unterschied sich kaum von dem der Frühzeit der Glasproduktion (Erzeugung einer Fritte, die dann im zweiten Schmelzprozess zum Feinglas

aufgeschmolzen wurde.). Dieses über Jahrhunderte unverändert hergestellte Glas nannte man auch „Waldglas“. Es hatte ein grünliches Aussehen und eine schlechte Qualität.

Die bis zum Ende des 15. Jh. anhaltende Stagnation in der Weiterentwicklung des Glases wurde durch die Eroberung Konstantinopels, einem Zentrum der oströmischen Glasmacher, durch die Osmanen beendet. Viele Glasmacher verließen die Stadt und siedelten sich in Venedig an. Hier wurde eine neue Art des Glasdekors entwickelt. Es war das weiße Filigranglas, welches in seiner Vielfalt dem venezianischen Glas fast 200 Jahre lang eine Monopolstellung bescherte. Bei der Herstellung wurden Glasstäbchen aus Milchglas in einer bestimmten Weise mit farblosem Glas verschmolzen. Durch weiteres Zusammenschmelzen und Ausziehen wird es zu einem filigranen Gewebe von feinsten weißen Glasfäden in einer farblosen Glasmatrix. Die daraus hergestellten Gefäße sehen aus, als ob in ihrer hauchdünnen Wandung ein feines Stoffgewebe eingeschlossen wäre. Aber auch in den anderen Regionen Europas kam es zur Verbesserung der Glasqualität (durch bessere Rohstoffe) oder zur Erfindung neuer Gläser („Bleikristallglas“ in England). Als bevorzugte Produkte wurden Glasscheiben, Flaschen, Trinkgefäße, Spiegelglas und Gläser für Apotheken hergestellt.

1550 führte der Engländer Charnock das Glasblasen vor der Lampe ein und konnte somit auch komplizierte Gefäße herstellen. 1686 entdeckte Heinrich Schwanhardt die Möglichkeit des Glasätzens mit Fluorwasserstoffsäure. Johann Kunckel erfand 1697 das Goldrubinglas und 1764 gelang es erstmals Natriumsulfat für die Glasherstellung zu nutzen. Dadurch konnte man auf teuer importiertes Natron verzichten. Durch den Einsatz des Guinandschen Rührverfahrens war es Joseph v. Fraunhofer gelungen, optisches Glas nahezu schlierenfrei herzustellen.

Am Anfang des 20. Jh. entstanden erste wissenschaftlich fundierte Glaskataloge. Da die große Nachfrage durch die manuelle Verarbeitungstechnik nicht mehr gedeckt werden konnte, wurden zunehmend Maschinen in den Produktionsprozess einbezogen. So gelang es 1905 dem Belgier Fourcault und dem Amerikaner Colburn ein Flachglas-Ziehverfahren zu entwickeln. 1907 führte Owens in England den ersten Flaschenblasautomaten ein und Danner entwickelte 1914 das maschinelle Rohrziehverfahren.

2.3.1.1.2 Entwicklung der Glasstrukturtheorie

Anfang des 20. Jh. war G. Tammann [25-27] der erste Wissenschaftler, der sich mit der Konstitution der Gläser näher beschäftigte. Er ging davon aus, dass Gläser eine unterkühlte Flüssigkeit darstellen. Seine Aussagen, nach denen die Struktur einer Flüssigkeit bei starker Unterkühlung weitestgehend erhalten und eingefroren wird, waren noch sehr allgemein. Seine Untersuchungen führte er an organischen Gläsern durch. Diese erhielt er durch schnelle Unterkühlung von Zuckerschmelzen und anderen organischen Verbindungen. Sie hatten den Vorteil, dass sie bei relativ niedrigen Temperaturen erzeugt werden konnten. So konnten schon grundlegende Erkenntnisse über das Kristallisations- und Keimbildungsverhalten von Gläsern gewonnen werden.

In den 20er Jahren des 20. Jh. beschäftigte sich V. M. Goldschmidt [28] mit umfangreichen kristallchemischen Arbeiten. Dadurch war er in der Lage, erste empirische Regeln für die Glasbildung abzuleiten. Nach seiner Meinung sollen die Größenverhältnisse der Ionen eine ausschlaggebende Rolle für die Glasbildungstendenz haben. Ein Oxid oder eine Verbindung sollen nur dann zur Glasbildung fähig sein, wenn das Verhältnis der Radien von Kat- zu Anion im Bereich von 0,2 bis 0,4 liegt. Dies trifft bei den Hauptglasbildnern (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 usw.) zu.

Während man anfangs versuchte, die gemessenen Glaseigenschaften qualitativ zu deuten, entstanden zu Beginn der 20er und 30er Jahre des 20. Jh. erste Strukturhypothesen, die durch die Fortschritte der Strukturanalyse mittels Röntgenbeugungsverfahren angeregt wurden, die Kristallit- und die Netzwerktheorie.

A. A. Lebedew [29] entwickelte 1921 die Kristallittheorie. Diese wurde aus röntgenographischen Untersuchungen abgeleitet, indem die unscharfen Beugungsreflexe als Linienverbreiterung der Beugungsreflexe sehr kleiner Kristallite gedeutet wurden. So soll die Struktur der Gläser aus mikrokristallinen Bereichen bestehen. Damit sind Unstetigkeiten in Eigenschaftskurven von Glassystemen zu erklären, die mit der Netzwerktheorie nicht vollständig zu erklären sind. So machte Tudorowskaja [30] α - β -Modifikations-Umwandlungen der SiO_2 -Kristallite von Natriumsilicatgläsern für die unstete Änderung der Brechzahl dieses Glases verantwortlich.

Einen Fortschritt gegenüber dem bis dahin erreichten Kenntnisstand brachte die 1932 von Zachariasen [31] aufgestellte und 1933 von Warren [32] durch röntgenographische Untersuchungen untermauerte Netzwerkhypothese. In ihr werden als kleinste Baueinheit der Gläser Anionpolyeder zugrundegelegt. So ist die kleinste Baueinheit eines B_2O_3 -Glases die planare $[\text{BO}_3]$ -Gruppe und die eines SiO_2 -Glases das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Diese $[\text{BO}_3]$ -Gruppen oder $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind aber nicht wie in kristallisierten Verbindungen symmetrisch miteinander zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft, sondern sie bilden ungeordnete unendliche räumliche Netzwerke.

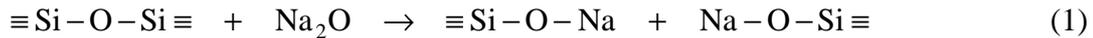
Für die Ausbildung von Glasnetzwerken (Glasbildung einfacher Verbindungen) gelten nach Zachariasen folgende Regeln:

- 1) Es besteht eine Neigung zur Glasbildung, wenn die kleinste Baueinheit des Oxids oder der Verbindung leicht polyedrische Baugruppen bildet.
- 2) Zwei dieser Polyeder dürfen maximal eine Ecke gemeinsam haben.
- 3) Die Anionen (O^{2-} , S^{2-} oder F) dürfen maximal mit 2 Zentralatomen eines Polyeders in Verbindung stehen. Somit bilden in allen einfachen Gläsern die Anionen Brücken zwischen je zwei Polyedern.
- 4) Die Eckenanzahl eines Polyeders muss kleiner als 6 sein, und
- 5) mindestens 3 Ecken eines Polyeders müssen über Brückenanionen mit Nachbarpolyedern verknüpft sein.

Nach Zachariasen gibt es drei Gruppen von Kationen mit unterschiedlicher Wirkung auf die Glasstruktur:

- 1) Netzwerkbildner, die meist die Koordinationsszahl 3 oder 4 besitzen (z. B.: Si, B, P, Ge, As, Be usw.),
- 2) Netzwerkwandler, die meist die Ordnungszahl 6 und höher besitzen (z. B.: Na, K, Ca, Ba usw.) und
- 3) Zwischenoxide, die vorwiegend eine Koordinationszahl von 4 bis 6 besitzen (z. B.: Al, Mg, Pb, Nb usw.). Diese können sowohl das Glasgerüst verfestigen als auch als Netzwerkwandler die Glasstruktur auflockern. Sie sind nicht in der Lage selbstständig ein Glas zu bilden.

Netzwerkwandler unterbrechen die polymere Glasstruktur, wie am Beispiel der Silicatgläser gezeigt werden soll:



Das Na_2O spaltet die $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ -Bindung. Der brückenbildende Sauerstoff des Netzwerkes wird strukturell zu einem nichtbrückenbildenden Sauerstoff umgewandelt, eine Trennstelle des polymeren Netzwerkes entsteht.

Einige Eigenschaften (Maxima oder Minima bei der Dichte- oder Brechzahlfunktion) von Glassystemen sind mit den Vorstellungen von Zachariasen und Warren nicht zu erklären, was Weiterentwicklungen erforderte.

Dietzel [33] berücksichtigte zusätzlich zu den Größenverhältnissen der Ionen auch deren Ladung. Dabei ging er vom Coulombschen Gesetz aus:

$$P_L = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_1} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{a_L^2} \quad (2)$$

Werden nicht die Wechselwirkungen zwischen Ladungen betrachtet, sondern die zwischen einem Anion und einem Kation, so geht (2) über in:

$$K = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_1} \cdot \frac{Z_K \cdot Z_A}{(r_K + r_A)} \quad (3)$$

Dietzel führte für die von einem Ion ausgehende Kraftwirkung die Feldstärke F ein:

$$F = \frac{Z_K}{a_L^2} \quad (4)$$

Dabei handelt es sich um eine relative Kraftwirkung eines Kations auf ein Sauerstoffion ($a_L = r_K + r_{\text{O}^{2-}}$). In Analogie zu den Betrachtungen von Zachariasen lassen sich die beim Glasaufbau beteiligten Ionen nach der Feldstärke klar in drei Gruppen einteilen. Bei den Netzwerkbildnern beträgt die Feldstärke 1,4 bis 2,0, bei den Zwischenoxiden liegt sie im Bereich von 0,5 bis 1,0 und bei den Netzwerkwandlern hat sie einen Wert zwischen 0,1 und 0,4. Dietzel stellte für das Verhalten einer Schmelze beim Abkühlungsprozess mehrere Regeln auf. Damit lassen sich Erscheinungen erläutern, die nach den Zachariasen-Warrenschen Hypothesen nicht zu klären waren. So lässt sich auch erklären, warum beim gemeinsamen Schmelzen von SiO_2 und P_2O_5 (zwei der besten Glasbildner) die Tendenz zur Glasbildung stark abnimmt, obwohl die Zachariasen-Warrenschen Bedingungen voll erfüllt sind. Nach Dietzel treten erst dann stabile Verbindungen auf, wenn der Feldstärkeunterschied zwischen zwei Kationen eines binären Systems größer als 0,3 wird. Liegt der Wert über 0,3 so nimmt die Zahl der stabilen Verbindungen und die Tendenz zur Glasbildung zu. Zur Ausscheidung von kristallinem $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ kommt es, da die Feldstärkedifferenz zwischen Phosphor- und Siliciumion 0,53 beträgt und den Grenzwert von 0,3 überschreitet. Es gab aber auch jetzt noch Erscheinungen, die mit den Theorien von Dietzel nicht erklärt werden konnten. So hätte im System $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ eigentlich eine Entmischung stattfinden sollen. Aber bei fast allen Mischungsverhältnissen lässt sich eine gute Glasbildung beobachten.

In der Folgezeit kam es zur Entwicklung weiterer ergänzender Strukturvorstellungen. Smekal (1949) [34] berücksichtigte zusätzlich die Auswirkungen des Wechselspiels der Feldstärkekräfte mit Polarisations- und Deformationserscheinungen der Ionen im Glas. Er sah

eine Verbindung zwischen der Glasbildung und der chemischen Bindung. Für ihn ist das Charakteristikum für die Bindeverhältnisse in den Gläsern die Mischbindung.

Weyl (1958) [35] postulierte eine Abschirm- oder Screening-Theorie. Sie berücksichtigt die durch Polarisierung und Deformation auftretenden Restvalenzkräfte, die für die Polymerisation der Koordinationsgruppen (SiO_4 , BO_3 , PO_4 und BeF_4) zu unregelmäßigen Netzwerken verantwortlich sind. Bei der vollständigen Abschirmung eines hochgeladenen Ions geht die Fähigkeit zur Bildung polymerer Netzwerke deutlich zurück. Mit Hilfe dieser Theorie konnten mechanische Eigenschaften von Gläsern aus den atomaren Beziehungen der Ionen erklärt werden.

Stevens (1948) [36] entwickelte eine Theorie für die Existenz von sogenannten Invertgläsern. Er führte einen Strukturparameter Y ein, der ein Maß für die im Glas mögliche mittlere Anzahl von Brückensauerstoffionen pro $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder darstellt.

Tilton (1957) [37] war der Meinung, dass sich die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu 5er-Ringen zusammenschließen, die aus 29 Tetraedern bestehen und Pentagondodekaeder bilden. Dies wurde auch „Vitronen Theorie“ genannt. Diese, wie auch die „Struktonen-Theorie“ von Huggins, (1955) [38] erlangten keine weitere Bedeutung.

Durch neuere Strukturuntersuchungsmethoden (EXAFS) konnte Greaves (1985) [39] nachweisen, dass es keine gleichmäßige Verteilung der Netzwerkbildner (wie SiO_2) um die Netzwerkwanler gibt. Die modifizierte Netzwerktheorie sagt aus, dass Gebiete des Netzwerkes von Kanälen der Netzwerkwanler unterbrochen werden. Das bedeutet, dass einige Bereiche des Netzwerkes keine Netzwerkwanler enthalten und andere wiederum nur Bindungen zwischen Netzwerkwanler- und Sauerstoffatomen aufweisen.

Eine charakteristische Eigenschaft der Gläser ist der Glasübergang. Unter dem Glasübergang versteht man in erster Hinsicht einen fest-flüssig-Übergang oder umgekehrt. Dabei wird eine fließfähige Substanz ohne Strukturänderung in einen festen Zustand überführt. Geht man bei den Betrachtungen vom festen Zustand aus, so wird eine feste Substanz durch Temperaturerhöhung ohne Strukturänderung in eine fließfähige Substanz überführt. Als Voraussetzung dafür muss eine gewisse molekulare Beweglichkeit, sowohl in positioneller als auch in orientierungsmäßiger Hinsicht existieren. Glasübergänge sind nicht nur in silicatischen Gläsern zu finden, sondern auch in teilkristallinen und amorphen Polymeren, anorganischen und metallischen Gläsern, Salzschnmelzen und in einigen niedermolekularen Flüssigkeiten. Dabei ändern sich die Reaktionen der Substanz auf äußere Störungen. Besonders deutlich ändert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient α und die Wärmekapazität c_p . Häufig nimmt α ab. Diese Veränderung vollzieht sich nicht sprunghaft, sondern stets in einem Übergangsintervall (auch Transformationsintervall genannt). Die Glastransformation erfolgt in einem Temperaturbereich, der zudem von der Abkühl- und Aufheizrate der thermischen Vorgeschichte abhängig ist. Zum Fixpunkt wird T_g durch Spezifizierung der Messbedingungen. T_g wird in der Regel durch Messung der relativen Längenänderung eines Glaskörpers in Abhängigkeit von einer kontinuierlich ansteigenden Temperatur bestimmt. Zur Ermittlung von T_g können auch andere Größen, wie zum Beispiel der elektrische Widerstand, der thermische Ausdehnungskoeffizient u. a. in Abhängigkeit zur Temperatur gemessen werden [40].

2.3.1.2 Chemische Beständigkeit von Gläsern

Unter der chemischen Beständigkeit versteht man in der Regel das Verhalten von Glas gegenüber Wasser und wässrigen Lösungen. Dieses Verhalten kann in erster Näherung auf die beiden Grundreaktionen der Auflösung und der Auslaugung zurückgeführt werden.

Es ist bekannt, dass alle SiO_2 -Modifikationen eine zwar geringe, aber messbare Löslichkeit in Wasser besitzen. Durch H_2O wird das Si-O-Netzwerk aufgespalten, das man folgendermaßen darstellen kann:



Haben alle vier Bindungen des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders nach diesem Schema reagiert, so liegt monomere Kieselsäure vor [41].

Die Erscheinung, dass sich Silicatgläser in alkalischen Lösungen leichter auflösen, kann durch die katalytische Spaltung von $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Bindungen durch OH-Gruppen gedeutet werden:

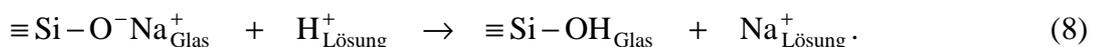


Letztere Gruppe kann in Gegenwart von H_2O weiter reagieren zu:



Durch diese Reaktion wird das Netzwerk des Glases aufgelöst. Hier liegt eine echte chemische Reaktion vor, was unter anderem auch heißt, dass die Löslichkeit des Glases mit steigendem pH-Wert stärker wird. Die gelöste Glasmenge steigt linear mit der Zeit an. In Gegenwart von Erdalkalien sowie Zn und Al kann der alkalische Angriff auf Kieselglas verringert werden [42]. Es kann sich eine Schutzschicht auf der Glasoberfläche bilden, welche die Glasauflösung verzögert.

Im Gegensatz dazu bleibt das Netzwerk beim Kontakt von Silicatgläsern mit sauren Lösungen zunächst unverändert. Es findet ein Ionenaustausch statt, der durch folgendes Reaktionsschema verdeutlicht werden soll:



Das Glas verarmt vorzugsweise an Alkalien, weshalb auch von Auslaugung gesprochen wird. Eine quantitative Analyse des Ionenaustausches ergab, dass die beim Säureangriff in Lösung gehenden Alkaligehalte proportional der Wurzel der Zeit sind. Dabei kommt es bei dem ausgelaugten Glas zur Bildung einer besonderen Schicht. Die dabei entstehende Schicht wird auch Gelschicht genannt [43].

Wird die Korrosion durch H_2O genauer betrachtet, so findet zu Beginn der Ionenaustausch (Alkaliion gegen H^+ -Ion) statt. Dadurch nimmt die Konzentration von H^+ -Ionen in der Lösung ab und H_2O wird alkalisch. Durch die alkalische Lösung wird aber das Netzwerk gespalten. Allgemein wird also davon ausgegangen, dass bei kurzen Zeiten der Ionenaustausch vorherrscht, ehe die Netzwerkauflösung maßgebend wird.

Conradt [44] geht davon aus, dass die thermodynamische Betrachtung der Glaskorrosion zur Vorhersage von quantitativen Ergebnissen geeignet ist. Das Grundmodell stammt von Paul [45]. Er betrachtete das Glas als eine feste Lösung aus Silicaten und Oxiden. Die wässrige

Lösung stellt eine stark verdünnte Lösung mit veränderlichem pH-Wert dar. Die Hydratationsenergie der Reaktion:



ist ein Maß für die chemische Beständigkeit eines speziellen Glases. Es existiert eine Korrelation zwischen der Hydratationsenergie und der Auflösungsrate. Dies wurde erfolgreich angewendet, um Vorhersagen zur Beständigkeit von Gläsern aufgrund ihrer Oxidzusammensetzung zu treffen [46].

Conradt ist der Meinung, dass das komplexe Problem der chemischen Beständigkeit von Glas in Teilprobleme aufgespalten werden sollte. Die beste Lösung jedes Teilproblems sollte ausgewählt und dafür verwendet werden, eine zuverlässige Voraussage des Korrosionsverhaltens des Glases zu erstellen.

Ein weiteres Modell basiert auf der Monte Carlo Simulation der Reaktionsvorgänge [47]. Es wird ein Satz von Elementarreaktionen für die Glaskorrosion aufgestellt, deren zeitlicher Ablauf mit einem statistischen Rechenverfahren simuliert wird.

2.3.1.3 Entwicklung der Dentalgläser

Die drei wichtigsten Komponenten der sogenannten dentalen Ionomergläser sind Siliciumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Calciumfluorid (CaF_2). Verantwortlich für das Auflösungsverhalten dieser Gläser sind hohe Anteile an Al_2O_3 und CaF_2 , welche die Ausbildung eines durchgehenden silicatischen Netzwerkes verhindern. Bei der Auflösung geben diese Gläser rasch Erdalkalien ab, die die Lösung basisch einstellen. Fluorfreie Gläser des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ werden auch als Schlackengläser bezeichnet und können aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit als latent hydraulische Bindemittel verwendet werden. Das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist von großer Bedeutung für die Zementherstellung und die Eisenmetallurgie, das Phasendiagramm wird in Abbildung 2 dargestellt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen von Hill und Wilson lag jedoch bei der Ermittlung der Eigenschaften der aus den Gläsern hergestellten Glasionomermemente. Es wurde beispielsweise herausgefunden, dass ab einem Massenverhältnis von SiO_2 zu $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2,0$ im Glas keine Abbindereaktion mehr stattfindet. Weiterführende Untersuchungen zu diesen Gläsern wurden bis zum heutigen Zeitpunkt nicht veröffentlicht.

2.3.1.4 Polyelektrolyte (Polycarbonsäuren)

Polyelektrolyte, die für Glasionomermemente verwendet werden, sind gleichzeitig Elektrolyte und Polymere. Man kann sie auch als ungesättigte Polycarbonsäuren bezeichnen. Diese Polycarbonsäuren bestehen aus Homo- oder Copolymeren von ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren (z. B.: Acryl-, Malein- und Itaconsäure), die sich in Reaktionsverhalten und Säurestärke unterscheiden. In Tabelle 2 werden die Formeln der häufig verwendeten Polyacrylsäuren angegeben.

Es gibt zwei Möglichkeiten die Säure in das Ausgangsgemisch zu bringen. Entweder die Säure liegt in einer wässrigen Lösung vor oder sie wird in trockener Form dem Glaspulver zugegeben.

Tabelle 2: Überblick über die am häufigsten verwendeten Polycarbonsäuren

Name der Säure	Synonyme	Formel
Acrylsäure	Propensäure, Ethencarbonsäure	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Maleinsäure		$\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Itaconsäure	Methylbernsteinsäure, Propen-(2)-dikarbonsäure-(1,2)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$

2.3.1.5 Wasser

Wasser hat als Bestandteil des Glasionomermementes eine große Bedeutung. Durch die Reaktion mit Wasser geben die Gläser Ionen ab, die für das Aushärten der Polymermatrix sorgen [50]. Dabei existiert ein optimales Verhältnis von Wasser zu den übrigen Komponenten des Systems. Wird dem System zuviel Wasser zugeführt, so bindet der Zement langsamer ab und seine Eigenschaften werden schlechter. Eine Verschlechterung der Eigenschaften tritt auch ein, wenn zu wenig Wasser zugesetzt wird und dadurch eine unzureichende Hydratation stattfindet und somit die Säure-Base-Reaktion nicht vollständig ablaufen kann. Versuche mit anderen Lösungsmitteln (z. B.: Alkohol [51]) schlugen fehl.

2.3.1.6 Weitere Zusatzstoffe

Als Zusätze können Weinsäure, Polyphosphate (z. B.: Natriumsalze der Polyphosphorsäure) oder einige Metallsalze verwendet werden. Die Weinsäure spielt bei der Abbindereaktion eine entscheidende Rolle, so dass diese Säure bei allen zur Zeit kommerziell verwendeten Glasionomermementen zugesetzt wird. Studien von Cook, Hill und Wilson [52; 53] zeigten,

dass durch den Zusatz der Weinsäure ein Verzögerungseffekt beim Anstieg der Viskosität auftritt. Dies ist auch in der Abbildung 3 veranschaulicht.

Eine Ausdehnung der Verarbeitungszeit kann auch durch den Zusatz von Polyphosphaten erreicht werden. Diese Zusätze wirken nur in Kombination mit Weinsäure. Somit lässt sich, über den Zusatz von Weinsäure und Polyphosphaten, der Verlauf der Erhärtung einstellen. Dies kann durch eine Komplexbildung der Weinsäure und Polyphosphaten mit den zu Beginn der Abbindereaktion in Lösung gehenden Ca-Ionen erklärt werden. Bei modernen Glasionomermzementen beträgt die Zeitspanne vom Anrühren bis zu einem Aushärtungsgrad, bei dem der Zement unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit wird, maximal 10 min. Bei UV-härtenden Zementen beträgt die Aushärtzeit nur 30 - 40 s [54]. Die Aushärtung erfolgt mit einer Halogenlampe oder einem Polymerisationsgerät.

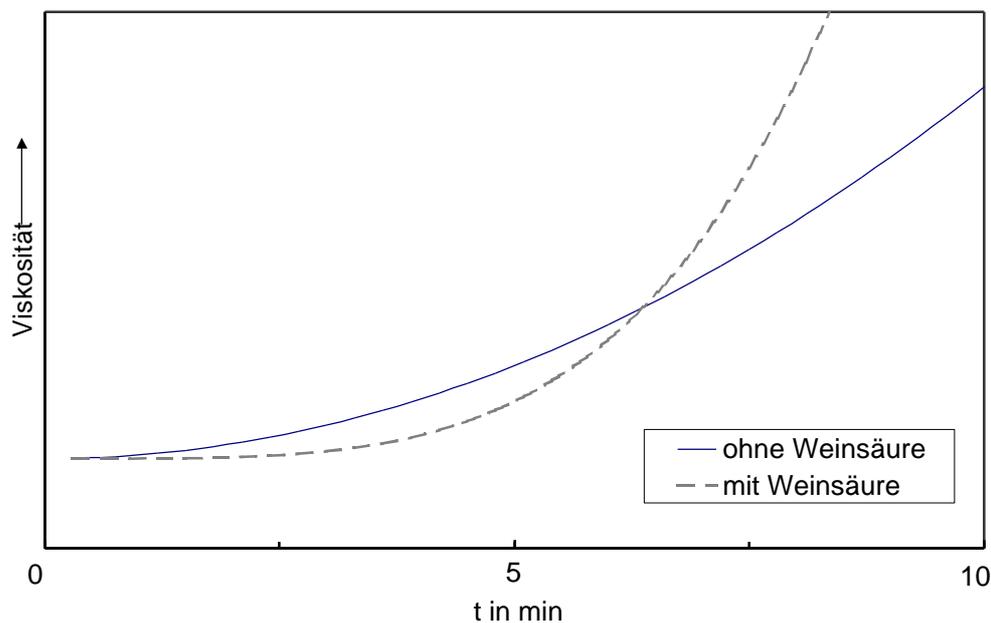


Abbildung 3: Viskosität abbindender Glasionomermzemente mit und ohne Weinsäure als Funktion der Zeit [20]

2.3.1.7 Abbindereaktion

Mischt man das Glaspulver mit der wässrigen Lösung der Polyacrylsäure, reagieren die Ionen des Glaspulvers, die durch den Säureangriff frei werden, und die ungesättigte Polycarbonsäure miteinander. Abbindung und Aushärtung erfolgen durch den Einbau von Metallionen des Glases in die Polycarbonsäureketten, die diese elektrostatisch fixieren. Infolge der Säure-Base-Reaktion bildet sich ein Hydrogelsalz als bindende Matrix:



Grundsätzlich verläuft die Abbindereaktion in folgenden Schritten:

- 1) Teilweises Auflösen des Glases durch die Säure. Dadurch werden zementbildende Metallionen (vermutlich Al und Ca) frei.
- 2) Diffusion der freigewordenen Metallionen in die wässrige Phase.

- 3) Unter dem Einfluss der Metallionen wird die Polycarbonsäure fest. Dadurch wird die Abbindung eingeleitet.
- 4) Durch die Zunahme der Bindung der Metallionen an die Polycarbonsäureketten kommt es zur Aushärtung des Zementes. Diese Reaktion verläuft schwach exotherm. Der Temperaturanstieg beträgt nur wenige Kelvin.
- 5) In den folgenden Monaten nach Anmischen des Zementes laufen zusätzliche Erhärtungsvorgänge ab, da sich weitere mehrkomponentige Verbindungen bilden [55; 56]. Der Zement gewinnt noch an Festigkeit.

2.3.2 Defizite der bisherigen Erkenntnisse

Materialien, die der Zahnrestauration dienen, haben eine große Bedeutung in der Zahnmedizin. Sie sollen folgende Anforderungen erfüllen:

- zahnähnliches Aussehen,
- hohe Festigkeit,
- Säurebeständigkeit,
- Biokompatibilität,
- gute Adhäsion und
- einfache Verarbeitung.

Diesen Anforderungen kommen moderne Glasionomerzemente nach, jedoch bieten sie auch heute noch Entwicklungsmöglichkeiten, z. B. hinsichtlich Druckfestigkeit, Härte und Abrasionsbeständigkeit. Tabelle 3 gibt einen Überblick über durchschnittliche Druckfestigkeiten häufig verwendeter Dentalwerkstoffe.

Tabelle 3: Druckfestigkeit verschiedener Dentalwerkstoffe [57-59; 12]

Dentalwerkstoff	Anwendung	Druckfestigkeit in MPa
Amalgam	großflächige Kavitäten	300-500
Phosphatzement	Befestigung/Unterfüllung	70-100
Glasionomerzement	Befestigung	70-100
Glasionomerzement	Liner/Unterfüllung	70-100
Glasionomerzement	kleine Kavitäten	130-250

2.4 Zur Festigkeit von Mörteln

Als Zement im ursprünglichen Sinne wird ein hydraulisches Bindemittel (kann an der Luft sowie unter Wasser er härten) für Mörtel und Beton bezeichnet. Dieses anorganisch nichtmetallische Bindemittel wird üblicherweise aus natürlichen Rohstoffen durch Brennen und anschließendem Mahlen erzeugt. Weitere wichtige Bindemittel sind Kalk und Gips.

Unter Mörtel versteht man Bindemittel mit Zuschlägen mit einer maximalen Korngröße von 8 mm. Liegen die Korngrößen des Zuschlages über 8 mm, so spricht man von Beton.

Die Verfestigung zum Baustoff erfolgt durch Reaktion mit Wasser oder CO₂. Dabei werden die pulverförmigen Bindemittel mit Wasser gemischt. Die sich bildende Suspension ist

rheologisch verformbar. Der dann einsetzende Abbindeprozess kann durch Verzögerer oder Beschleuniger zeitlich beeinflusst werden [60].

Die Druckfestigkeit solcher Systeme oder zementähnlicher Systeme wird laut Henning/Knöfel [61] durch Kräfte zwischen den Feststoffen maßgeblich bestimmt. Weiterhin bedeutet steigende Porosität (die eine Inhomogenität der Matrix darstellt) abfallende Festigkeit. Das bedeutet, dass die Matrixfestigkeit und nicht die Festigkeit des Zuschlages die Festigkeit des zementähnlichen Systems bestimmt.

Auch Brandt [62] geht davon aus, dass die Existenz einer Porenstruktur in dem zementähnlichen Material dessen Festigkeit reduziert. Es existiert folgende Beziehung zwischen beiden Größen:

$$f_c = f_0 \cdot (1 - 1,2 \cdot P^{2/3}) \quad (11)$$

Die Brucheinleitung beginnt in den Porositäten und ist abhängig von der Art der Beanspruchung und der Form der Porositäten.

Weiterhin wurden bei gefüllten Polymeren intensive Zähigkeitsuntersuchungen durchgeführt [63].

3 Experimentelles

Zur Untersuchung der Abbindereaktion von Glasionomern wurden verschiedene Verfahren der Ermittlung von Glaseigenschaften und zur Bestimmung von Kennwerten der Glasionomern angewendet. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert. Die Ziele dieser Arbeit waren ein besseres Verständnis der Abbindemechanismen zu erhalten und Klarheit über die festigkeitsgebenden Einflüsse zu schaffen.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Gläser erschmolzen, deren Zusammensetzungen sich in den Grenzen, die aus Abbildung 4 ersichtlich sind, bewegen. Die Gläser des dargestellten Systems sind anfällig gegen Entmischung [64] (Phasentrennung in der Schmelze) und Kristallisation. An den erschmolzenen Gläsern wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Ermittlung von Basiseigenschaften wie Dichte und Brechzahl,
- Ermittlung des thermischen Verhaltens (Glastransformation, Kristallisation),
- Strukturanalysen mittels Mikroskopie, ESEM und Röntgenbeugung,
- Korrosionsverhalten der Gläser in verschiedenen Lösungen und
- Ermittlung von Festigkeitswerten an daraus hergestellten Glasionomern.

3.1 Herstellung der Gläser

Die drei wesentlichen Rohstoffe der dentalen Gläser sind Siliciumdioxid, Calciumfluorid und Aluminiumoxid. In kommerziell verwendeten Gläsern werden noch weitere Rohstoffe zugesetzt (z. B.: Kryolith oder Aluminiumphosphat). Um die experimentellen Parameter übersichtlich zu halten, beschränkten sich die Untersuchungen auf das System $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [49; 65]. In diesem System wurden verschiedene Gläser erschmolzen, ihre Eigenschaften charakterisiert und ihre Verwendung in Glasionomern im Labor untersucht.

Bei der Herstellung der Gläser wurde wie folgt vorgegangen:

- Einwaage der entsprechenden Komponenten (Bosch Präzisionswaage SAE 80/200).
- Homogenisieren des Gemenges in einem Trommelmischer (1 h bei ca. 120 min^{-1}).
- Vorschmelzen des Gemenges bei ca. 1500 °C im Elektroofen (Gero).
- Homogenisieren der Glasschmelze bei 1500 °C (1 h).
- Als Tiegelmateriale wurde Pt/Rh 80/20 verwendet.
- Abschrecken der Glasschmelze auf einer Metallplatte (350 °C) und
- Tempern im Muffelofen (Model N7/H, Nabertherm) 10 min bei 600 °C .

In der Versuchsreihe 1 wurde das Massenverhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2 im Gemenge konstant bei 0,75:1 und in der Versuchsreihe 2 wurde das Massenverhältnis von Al_2O_3 zu CaF_2 im Gemenge konstant bei 1:1 gehalten. Diese Verhältnisse wurden von Wilson und McLean als idealer Ausgangspunkt zur Herstellung eines Dentalglases angesehen [20].

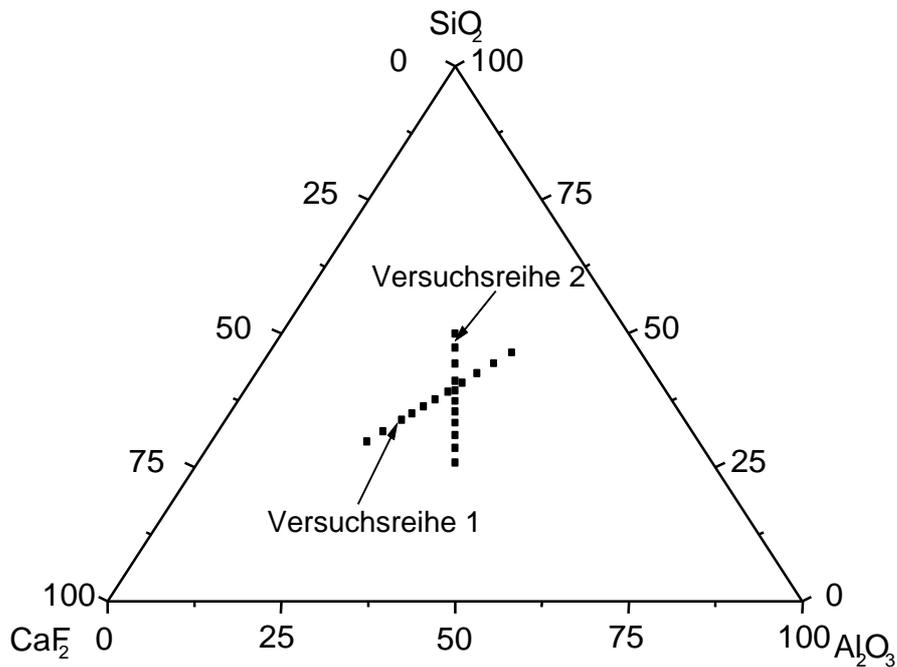


Abbildung 4: Darstellung der Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser im Dreistoffsystem $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; Angaben in M.-%

In Tabellen 4 und 5 sind die genauen theoretischen Zusammensetzungen aufgeführt. Die Glasbezeichnung setzt sich wie folgt zusammen: Iogl bedeutet Ionomerglas; v1 entspricht Versuchsreihe 1; aa bis al sind die Glasbezeichnungen entsprechend der Zusammensetzung.

Tabelle 4: Theoretische Zusammensetzung der Gläser der Reihe 1 und deren Bezeichnung (Iogl = Ionomerglas; v1 = Versuchsreihe 1; aa – al = Glasbezeichnung entsprechend der Zusammensetzung)

Massenanteile			Massenanteile in %			Glasbezeichnung
Al_2O_3	SiO_2	CaF_2	Al_2O_3	SiO_2	CaF_2	
0,75	1	0,4	34,9	46,5	18,6	Ioglv1aa
0,75	1	0,5	33,3	44,4	22,2	Ioglv1ab
0,75	1	0,6	31,9	42,6	25,5	Ioglv1ac
0,75	1	0,7	30,6	40,8	28,6	Ioglv1ad
0,75	1	0,8	29,4	39,2	31,4	Ioglv1ae
0,75	1	0,9	28,3	37,7	34,0	Ioglv1af
0,75	1	1,0	27,3	36,4	36,4	Ioglv1ag
0,75	1	1,1	26,3	35,1	38,6	Ioglv1ah
0,75	1	1,2	25,4	33,9	40,7	Ioglv1ai
0,75	1	1,4	23,8	31,7	44,4	Ioglv1ak
0,75	1	1,6	22,4	29,9	47,8	Ioglv1al

Tabelle 5: Theoretische Zusammensetzung der Gläser der Reihe 2 und deren Bezeichnung (Iogl = Ionomerglas; v2 = Versuchsreihe 2; a – k = Glasbezeichnung entsprechend der Zusammensetzung)

Al ₂ O ₃	Massenanteile		Massenanteile in %			Glasbezeichnung
	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	
1	0,7	1	37,0	25,9	37,0	Ioglv2a
1	0,8	1	35,7	28,6	35,7	Ioglv2b
1	0,9	1	34,5	31,0	34,5	Ioglv2c
1	1,0	1	33,3	33,3	33,3	Ioglv2d
1	1,1	1	32,3	35,5	32,3	Ioglv2e
1	1,2	1	31,3	37,5	31,3	Ioglv2f
1	1,3	1	30,3	39,4	30,3	Ioglv2g
1	1,4	1	29,4	41,2	29,4	Ioglv2h
1	1,6	1	27,8	44,4	27,8	Ioglv2i
1	1,8	1	26,3	47,4	26,3	Ioglv2j
1	2,0	1	25,0	50,0	25,0	Ioglv2k

Die wichtigsten Kennwerte der eingesetzten Rohstoffe zur Glasherstellung sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Kennwerte der zur Glasherstellung eingesetzten Rohstoffe (Merck; pa außer SiO₂); Verunreinigungen: Cl ≤ 0,015 %; As ≤ 0,0005 %; SO₄ ≤ 0,05 %; Fe ≤ 0,02 %

Rohstoff	Molare Masse in g/mol	Korngröße in µm	Reinheit in %
γ - Al ₂ O ₃	101,94	63-200	99,9
CaF ₂	78,08	< 20	99,9
SiO ₂	60,08	< 20	99,9

Hergestellt wurden Glaskörper mit den Abmessungen 25 mm • 25 mm • 10 mm, die für weitere Untersuchungen zu:

- Scheiben der Größe 25 mm • 10 mm • 1 mm (Low Speed Säge (Isomet, Buehler)) gesägt und
- Glaspulver 90 min gemahlen (Fliehkraft-Kugelmühle; Retsch) und 120 min gesiebt (Analysensieb DIN 4188, w = 0,063 mm)

wurden. Von den Pulvern wurde lediglich die Kornfraktion < 63 µm verwendet.

3.2 Untersuchungen an Gläsern

3.2.1 Bestimmung der Dichte

Die Dichte der hergestellten Gläser wurde nach der Auftriebsmethode (Archimedisches Prinzip) mit einem Wägesystem von Bosch durchgeführt.

Die Dichte der Gläser wurde aus den ermittelten Werten nach folgender Formel berechnet:

$$\rho = \frac{m_{\text{Probe in Luft}} - m_{\text{Sieb in Ethanol ohne Probe}}}{m_{\text{Probe in Luft}} - m_{\text{Probe in Ethanol auf Sieb}}} \cdot \rho_{\text{Ethanol}} \quad (12)$$

Um die ermittelten experimentellen Daten zu überprüfen, kann die Dichte auch aus den Dichtefaktoren der einzelnen Glaskomponenten berechnet werden [66]:

$$\rho = \frac{\sum M_i \cdot p_i}{\sum \mu_i \cdot p_i} \quad (13)$$

Zur Bestimmung der Dichte wurde eine 1 mm starke Scheibe des hergestellten Glaskörpers verwendet. Als vorbereitende Maßnahme musste sie lediglich mit Ethanol vom wasserfreien Sägeöl gereinigt werden.

3.2.2 Bestimmung der Brechzahl

3.2.2.1 Theorie

Tritt ein Lichtstrahl aus der Luft (wo er annähernd Lichtgeschwindigkeit hat) in ein Glas ein, so wird seine Geschwindigkeit verringert. Dies geschieht durch die Wechselwirkungen des Lichtes mit den Bestandteilen des Glases. Im Vakuum ist die Geschwindigkeit des Lichtes für alle Wellenlängen gleich. In einem Medium ist dies aber nicht der Fall, so dass die Brechzahl von der Wellenlänge abhängig wird. Dies wird Dispersion bezeichnet. Im Normalfall nimmt die Brechzahl mit steigender Wellenlänge ab. Zur Glascharakterisierung werden drei bestimmte Wellenlängen verwendet (Tabelle 7).

Tabelle 7: Wellenlänge zur Charakterisierung von optischen Gläsern laut DIN 58 925

Wellenlänge in nm	Bezeichnung	Spektrallinie
479,99	$n_{F'}$	blaue Cd-Linie
546,07	n_e	grüne Hg-Linie
643,85	$n_{C'}$	rote Cd-Linie

Zur Berechnung der Brechzahl eines Glases gibt es verschiedene Modellansätze. Da für die meisten Glaskomponenten die Brechzahlkoeffizienten bereits experimentell ermittelt und in Tabellen zusammengefasst wurden, gibt es folgenden Ansatz [67]:

$$n = n_1 \cdot p_1 + n_2 \cdot p_2 + n_3 \cdot p_3 \dots \quad (14)$$

Durch A. Appen [68] wurde dieser Ansatz etwas modifiziert:

$$n = \frac{1}{100} \cdot \sum n_i \cdot p_i \quad (15)$$

Tabelle 8: Koeffizienten zur Berechnung der Brechzahlen von Gläsern aus deren Zusammensetzung [69; 70]

Komponente	Brechzahlkoeffizient in (Mol-%) ⁻¹
Al ₂ O ₃	1,520
CaF ₂	1,434
SiO ₂	1,475

Die Molrefraktion R_M hat die Eigenschaft einer additiven Größe, das heißt sie lässt sich für eine Verbindung oder ein Glas aus den Beträgen der einzelnen Ionen berechnen. Damit besteht die Möglichkeit, bei bekannter Dichte auch die Lichtbrechung zu berechnen. Die Molrefraktion kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \bar{M} \quad (16)$$

Das Glied $(n^2-1)/(n^2+2)$ stellt den optischen Raumerfüllungsgrad dar.

3.2.2.2 Messung der Brechzahl

Zur Messung der Brechzahl wurde ein Abbe Refraktometer (Model G, Carl Zeiss Jena GmbH) eingesetzt. Dabei sind zwei Messmethoden zu unterscheiden. Es gibt die Messung mit durchfallendem Licht bei streifendem Einfall und die Messung mit reflektiertem Licht bei Totalreflektion.

Zur Brechzahlbestimmung wurde die Messung mit reflektiertem Licht verwendet, da es sich bei den Probekörpern um feste Glasscheiben handelte. Hierbei tritt das Licht direkt durch eine Öffnung in das Messprisma ein. Ein Teil davon wird an der Berührungsfläche von Messprisma und Probe total reflektiert. Dieser zeigt sich im Fernrohr als heller Streifen. Mit Hilfe des Kompensators lässt sich die Schärfe dieser Grenzlinie durch Kompensation der Dispersion noch optimieren. Diesen Hell-Dunkelübergang stellt man dann auf den Schnittpunkt des Strichkreuzes ein und liest die gesuchte Brechzahl ab.

Der Messbereich der Brechzahl liegt zwischen 1,3 und 1,7 und die Messgenauigkeit liegt bei $\pm 0,0001$.

Zur Vorbereitung der Messung wurden die Glasscheiben (Beschreibung der Herstellung in 3.1) einseitig angeschliffen. Dies erfolgte mit Schleifpapier unter Wasserkühlung (feinste Körnung: Grit P 4000, Korngröße 3 mm SiC Grinding Paper, Buehler).

Als Kontaktflüssigkeit kam 4-Chlorstyrol (C₈H₇Cl) zur Anwendung. Diese Flüssigkeit besitzt eine Brechzahl von 1,5566 ($\lambda = 589,3$ nm und T = 20 °C). Die Messungen wurden bei einer

Temperatur von 20 °C durchgeführt und jeweils fünf mal wiederholt. Sie erfolgten ebenfalls bei einer Wellenlänge von 589,3 nm (gelbe Na-Linie). Bei der Auswertung der Brechzahlen muss beachtet werden, dass bei Trübgläsern die Glasmatrix gemessen wird.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gehört zu den Methoden der zerstörungsfreien Multielementanalytik. Durch Bestrahlung mit Elektronen-, Röntgen- oder Gammastrahlen werden die Atome oder Ionen (Lösungen) in der zu untersuchenden Probe zur charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt. Da zwischen der chemischen Zusammensetzung der Probe und dem Spektrum der angeregten Fluoreszenzstrahlung ein direkter Zusammenhang besteht, sind diese Methoden zur chemischen Analyse geeignet [71, 72].

Die Primärstrahlung einer Röntgenröhre regt die Elemente einer Probe zur Röntgenfluoreszenz an. Die Wellenlänge der Röntgenfluoreszenzstrahlung ist typisch für das Element. Die Intensität der Strahlung ist nach Korrektur von Matrixeinflüssen proportional zur Konzentration des Elementes und wird mit einer wellendispersiven Röntgenfluoreszenz analytisch gemessen. Dazu wird die Strahlung mittels eines Analysatorkristalls mit bekanntem d_{hkl} -Wert in ein Zählrohr abgelenkt. Über den Reflexionswinkel wird nach der Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (17)$$

die Wellenlänge gemessen, das Zählrohr misst die Intensität der Strahlung.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde mit dem Gerät SRS 3000 RFA (Siemens) durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit dem Programm Semiquant. Es wurde die Default-Auswerte-Routine verwendet. Zur Messung wurde Glaspulver (Herstellung siehe Abschnitt 3.1) und Wachs zu Tabletten gepresst. Das Masseverhältnis Glaspulver zu Wachs betrug 4:1.

3.2.4 Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung

Das Zählrohrgoniometer kann als Weiterentwicklung des Debye-Scherrer-Verfahrens angesehen werden. Auch hier werden die Interferenzen von vielkristallinen Substanzen aufgenommen. Die beim Zählrohrgoniometer verwendete Grundausrüstung und der Strahlengang ähnelt dem im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Röntgenfluoreszenzspektrometer. Die Auswertung der Röntgenreflexe, die vom Zählrohrgoniometer erhalten werden, ermöglicht die Identifizierung von Substanzen [71].

Die Röntgenuntersuchungen wurden mit dem Gerät XRD 3000 PTS (Seifert) durchgeführt. Bei der Auswertung der Messergebnisse kam das Programm Rayflex zum Einsatz. Ca. 0,3 g der Glaspulver (maximale Korngröße 63 µm) wurden in Probehaltern vermessen.

In der Tabelle 9 sind die Intensitäts- und Winkelwerte von CaF₂ angegeben. Mit diesen Werten wurden die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen verglichen.

Tabelle 9: Intensitäts- und Winkelwerte von Calciumfluorid (JCPDS-Karte: 35-0816)

$2 \cdot \theta$ in $^\circ$	d_{hkl}	relative Intensität in %	(h k l)
28,27	3,1546	92	(1 1 1)
32,76	2,7314	1	(2 0 0)
47,00	1,9316	100	(2 2 0)
55,76	1,6471	33	(3 1 1)
58,47	1,5771	1	(2 2 2)
68,67	1,3656	10	(4 0 0)
75,84	1,2533	9	(3 3 1)
78,18	1,2216	1	(4 2 0)
87,37	1,1152	17	(4 2 2)
94,21	1,0514	7	(3 3 3)

3.2.5 Korrosionsversuche in wässrigen Lösungen

Die Versuche zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens wurden mit den folgenden Lösungen durchgeführt:

- Destilliertem Wasser,
- 0,5 M HCl und
- 0,5 M Polyacrylsäure (PAA).

Das Ergebnis der pH-Wert Bestimmung der Ausgangslösungen wird in Tabelle 10 gezeigt. Durch Vorversuche wurde die Korrosionsdauer in H₂O festgelegt. Dafür wurden einige Glastypen Korrosionszeiten von 1 d, 3 d, 5 d und 10 d ausgesetzt. Bei Zeiten unter 10 d lagen die Ionenkonzentrationen der Korrosionslösungen unter den Nachweisgrenzen der verwendeten Analyseverfahren.

Tabelle 10 pH-Werte der Lösungen zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens der Gläser der beiden Versuchsreihen

Lösung	pH-Wert
H ₂ O	6,56
0,5 M HCl	1,4
0,5 M PAA	3,11

Die verwendeten Glaspulver wurden nach dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Korrosionsversuche wurden wie folgt durchgeführt:

- Einwaage von 0,1 g Pulver des jeweiligen Glastyps mit einer Präzisionswaage (Bosch SAE 80/200).
- Mischen des Glases mit 50 ml des Lösungsmittels.
- Rühren der Lösung bei 600 min⁻¹ und einer Temperatur von 20 °C in einem geschlossenen Behälter (Material: Polypropylen).
- Die Rührdauer betrug mit H₂O 10 d und mit PAA und HCl 15 min. Bei der Festlegung der Korrosionszeiten in den wässrigen Säuren wurde eine recht kurze Dauer gewählt, da in der Praxis Glasionomere in wenigen Minuten

ausgehärtet sein sollten. Ein weiterführender Korrosionsversuch in PAA betrachtete die Ergebnisse nach einer Rührdauer von 2 h.

- Abfiltrieren (Filtrak 390 für feinste Niederschläge) der Lösung nach Beendigung des Korrosionsversuches.

Die jeweiligen Ionenkonzentrationen der Korrosionslösungen wurden immer nach Versuchsende und nach den in den Abschnitten 3.2.6.1 und 3.2.6.2 genannten Verfahren bestimmt. Zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit der Korrosion in Säuren wurden ausgewählte Glaspulver (0,5 g) verschiedene Zeiten den Korrosionslösungen ausgesetzt und die Lösung nach Versuchsende charakterisiert.

Die Löslichkeitsversuche wurden in Anlehnung an die Veröffentlichungen von Hattab und Verbeeck [73; 74] durchgeführt. Besonders die Auswahl der Konzentration der Korrosionslösung und die der Einwaage orientieren sich an diesen Versuchen.

3.2.6 Nachweis mittels chemischer Analyse

Folgende zwei chemische Analyseverfahren wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um die Ionenkonzentrationen in den Lösungen nach Ende der Korrosionsversuche zu bestimmen:

- ionenselektive Messung und
- UV-VIS Spektroskopie.

Diese Verfahren werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

3.2.6.1 Ionenselektive Messung in Korrosionslösungen

Die ionenselektive Messung gehört zu den Verfahren der Potentiometrie. Mittels ionenselektiver Messung wurden die Konzentrationen von Ca- und F-Ionen in wässriger Lösung bestimmt.

Bei den Messungen werden eine Referenzelektrode und eine ionenselektive Elektrode benötigt. Man bezeichnet dies als Messkette. Die Funktionsweise ist folgendermaßen: Die Aktivität der Messionen in der zu analysierenden Lösung bestimmt das Potential einer ionenselektiven Elektrode. Die Ursache der Potentialbildung zwischen Glas und Lösung ist das Phasengleichgewicht zwischen den funktionellen Gruppen des Glases und den Kationen der Lösung [75]. Die Glasmembran weist einen Alkalifehler auf, der es ermöglicht, Kationen (z. B.: Na) zu erfassen.

Das Elektrodenpotential kann wie folgt bestimmt werden:

$$E_P = E_0 + \frac{R \cdot T}{n_Z \cdot F} \cdot \ln a_M \quad (18)$$

Das Bezugspotential wird durch die Referenzelektrode geliefert. Die Differenz zwischen beiden Potentialen wird vom Messgerät als Messkettenspannung angezeigt.

3.2.6.1.1 Die ionenselektive Elektrode

Die eingesetzte Membran ist das Kernstück der ionenselektiven Elektrode. Sie ist mit dem Messgerät über ein Ableitungssystem verbunden. Die Membran besteht aus einer schwerlöslichen, anorganischen Verbindung des zu bestimmenden Ions. Es gibt drei Möglichkeiten dies zu realisieren:

- durch ein anorganisches Salz (Festkörperelektroden),
- durch ein Spezialglas (Glaselektroden) oder
- durch einen organischen Ionenaustauscher (Matrixelektroden).

Taucht man eine dieser Elektroden in die Messlösung, so geht entsprechend dem Löslichkeitsprodukt Membransubstanz in Lösung. Es kommt zur Einstellung eines Gleichgewichtes mit den gelösten Ionen. Mit steigender Aktivität der Ionen der Messlösung steigt auch die Anzahl der Ionen, die sich an der Membranoberfläche anlagern. Dadurch wird die Membran positiv aufgeladen, wenn die zu messenden Ionen Kationen sind. Sie wird negativ aufgeladen, wenn Anionen gemessen werden.

3.2.6.1.2 Die Referenzelektrode

Die Referenzelektrode bildet den Bezugspunkt der Messung. Sie sollte möglichst wenig auf Störionen reagieren. Häufig werden einfach zu handhabende Silber/Silberchlorid-Elektroden verwendet. Diese bestehen aus einem mit Silberchlorid beschichteten Silberdraht, der in einer konzentrierten Chloridlösung hängt. Diese Chloridlösung enthält auch noch Natrium-, Kalium-, Silber- und Nitrationen, um kurze Ansprechzeiten und stabile Bezugspotentiale zu erzielen. Die Chloridlösung wird als Bezugs elektrolyt bezeichnet und steht über ein Diaphragma mit der Messlösung in Verbindung. Dies ermöglicht den Ladungstransport zwischen den Elektroden. Es kann aber auch Elektrolytlösung in die Messlösung gelangen, was die Messung stören kann. Um dies zu vermeiden, wird eine Elektrolytbrücke zwischengeschaltet, die eine inerte Salzlösung enthält. Diese sorgt für den Ladungstransport ohne die Messung zu beeinflussen und verhindert zusätzliche, störende Diffusionspotentiale (nicht alle inerten Salzlösungen sind geeignet).

3.2.6.1.3 Fluoridbestimmung

Wie bei den meisten ionenselektiven Elektroden, handelt es sich auch bei der Fluorelektrode um eine Festkörperelektrode. In diesem Fall besteht der Membrankörper aus einem schwerlöslichen, anorganischen Salz (speziell einem Lanthanfluorid-Einkristall). Das OH^- tritt als Störion auf, daher wird die Messung bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt. Liegt der pH-Wert darunter, kann Fluorid teilweise als undissoziierter Fluorwasserstoff vorliegen, der von der Elektrode nicht erfasst wird. Das Einstellen des pH-Wertes und der Ionenstärke erfolgte mit einer speziellen Probenkonditionierungslösung TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Dieser Puffer besteht aus konzentrierten Kaliumnitrat- oder Ammoniumsulfatlösungen.

3.2.6.1.4 Calciumbestimmung

Die Calciumelektrode ist eine Matrixelektrode. Ihre Membran besteht aus Polyvinylchlorid, in die ein ionenselektiver Ionenaustauscher (ein in H₂O schwer, aber in organischen Lösungsmitteln gut löslicher Komplexbildner) einpolymerisiert ist. Als Ableitungssystem fungiert wiederum eine Elektrolytlösung [76].

3.2.6.2 UV-VIS Spektroskopie

Der Begriff Spektroskopie bezeichnet im Allgemeinen die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. So kommt es zur Schwächung eines Lichtstrahls, wenn dieser durch ein Medium geleitet wird. Diese Absorption in verdünnten Lösungen kann im allgemeinen mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (19)$$

Die UV-VIS Spektroskopie wurde zur quantitativen Analyse der Al- und Si-Konzentration von Korrosionslösungen verwendet. Es wurde das Spektroskop UV-2102 PC von Shimadzu eingesetzt. Für die Konzentrationsbestimmung der Siliciumionen wurde das Set Spectroquant 14794 (0,03-8,0 ppm) und für die der Aluminiumionen das Set Spectroquant 1.14825 (0,05-1,5 ppm) verwendet. Silicium wurde über das Molybdän-Blau-Verfahren bei 650 nm und Aluminium durch Komplexbildung mit Chromazurol S bei 545 nm gegen eine Blindprobe nachgewiesen. Bei der Herstellung der Messlösung wurden die Hinweise für das jeweilige Set beachtet.

Zur leichteren Interpretation der ermittelten Ionenkonzentrationen soll in Tabelle 11 ein Überblick über die Nachweisgrenzen der einzelnen Sets oder ionenselektiven Elektroden gegeben werden.

Tabelle 11: Überblick über die Nachweisgrenzen der einzelnen Sets oder ionenselektiven Elektroden

Analyseverfahren	Ion	Nachweisbarkeitsgrenze in mg/l
ionenselektive Elektrode	Ca	0,02
ionenselektive Elektrode	F	0,03
UV-VIS Spektroskop	Al	0,05
UV-VIS Spektroskop	Si	0,03

Da die Konzentrationen von Aluminium- und Siliciumionen in den Korrosionslösungen bei den Korrosionsversuchen mit 0,5 M HCl und 0,5 M PAA zu hoch waren, um die jeweiligen Sets einsetzen zu können, wurden die Korrosionslösungen in diesen Fällen mit destilliertem Wasser zur Aluminiumbestimmung 1:500 und zur Siliciumbestimmung 1:100 verdünnt. Dies wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

3.2.7 Thermische Analyse

Die wichtigsten Methoden der Thermischen Analyse sind:

- Thermogravimetrie (TG),
- Differenzthermoanalyse (DTA),
- Dilatometrie (DIL) und
- dynamische Differenzkalorimetrie (DDK).

Von diesen Verfahren wurde die Kombination von DTA und TG genutzt, um die Glastransformationstemperatur (T_g) und das Kristallisationsverhalten der erschmolzenen Gläser zu ermitteln.

3.2.7.1 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um ein Messverfahren, bei dem die Massenänderung einer Probe, die einem Temperaturprogramm unterworfen ist, gemessen wird (DIN 51 005). Die Messapparatur besteht aus einem Ofen und einer Waage. Momentan verfügbare Systeme können selbst Masseänderungen im μg -Bereich noch wahrnehmen.

3.2.7.2 Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz gemessen, die sich aufgrund verschiedener Wärmeströme einstellt (DIN 51 005). Dadurch können:

- charakteristische Temperaturen (z. B.: Schmelztemperatur, Glastemperatur),
- kalorische Größen (z. B.: spezifische Wärme) und
- daraus abgeleitete Größen (z. B.: Aktivierungsenergie) ermittelt werden.

Verfeinert man das Messprinzip der DTA so, dass durch die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz eine quantitative Erfassung der Wärmestromdifferenz möglich wird, spricht man von dynamischer Differenzkalorimetrie, die auch als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bekannt ist. Im folgenden sollen einige Anwendungsgebiete genannt werden:

- Identifikation von Materialien,
- Erstellung von Phasendiagrammen,
- Erkennung von Kristallübergängen und
- Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.

3.2.7.3 Simultane thermische Analyse

Da in der vorliegenden Arbeit mit einer simultanen Thermoanalyse (STA) gearbeitet wurde, soll diese hier näher beschrieben werden. Werden gleichzeitig zwei oder mehrere thermische Analysemethoden an derselben Probe durchgeführt, spricht man von einer simultanen thermischen Analyse. Am verbreitetsten sind Anlagen, die den Masseverlust und das DTA- bzw. DSC-Signal gleichzeitig aufnehmen. Diese kombinierten Systeme erreichen zwar nicht die Empfindlichkeit von Einzelsystemen, aber die parallele Ermittlung der Messdaten an einer Probe lässt oft bessere Aussagen treffen.

Die Funktionsweise wird anhand des Gerätes Simultane-Thermo-Analyse (STA) 409 C (Netzsch) erläutert. In der Abbildung 5 ist das Messteil der STA 409 C, das in dieser Arbeit eingesetzt wurde, abgebildet.

Probe und Referenz werden mit bekannter Heizrate erhitzt. Die Analysenwaage (9) bestimmt die Änderung der Probenmasse. Sie arbeitet nach dem Prinzip einer Substitutionswaage mit elektromagnetischer Gewichtskompensation. Die Waage befindet sich in einem vakuumdichten Gehäuse (8), das die Anschlüsse zur Evakuierung (11) und Gaseinleitung enthält. Der Hochtemperaturofen (1) erlaubt eine Arbeitstemperatur bis ca. 1550 °C. In dem Ofen sind entsprechende Heizelemente (2) integriert. Das Probenträgersystem (3) ist über eine Steckverbindung mit der Analysenwaage verbunden.

Um eine Wärmestrahlung in Richtung des Wägesystems zu verhindern, ist ein Strahlungsschutz (5) am Probenträgersystem angebracht und wird der Kreuzkopf (6) thermostatisiert. In unmittelbarer Nähe des Heizelementes ist das Regelthermoelement (10) angebracht.

An den im Labor erschmolzenen Gläsern wurden Differenzthermoanalysen mittels STA 409 (Netzsch) durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software Netzsch Analysis Version 3.2 verwendet. Die Untersuchungen erfolgten an Glaspulvern, die nach dem in Abschnitt 3.1 genannten Verfahren hergestellt wurden.

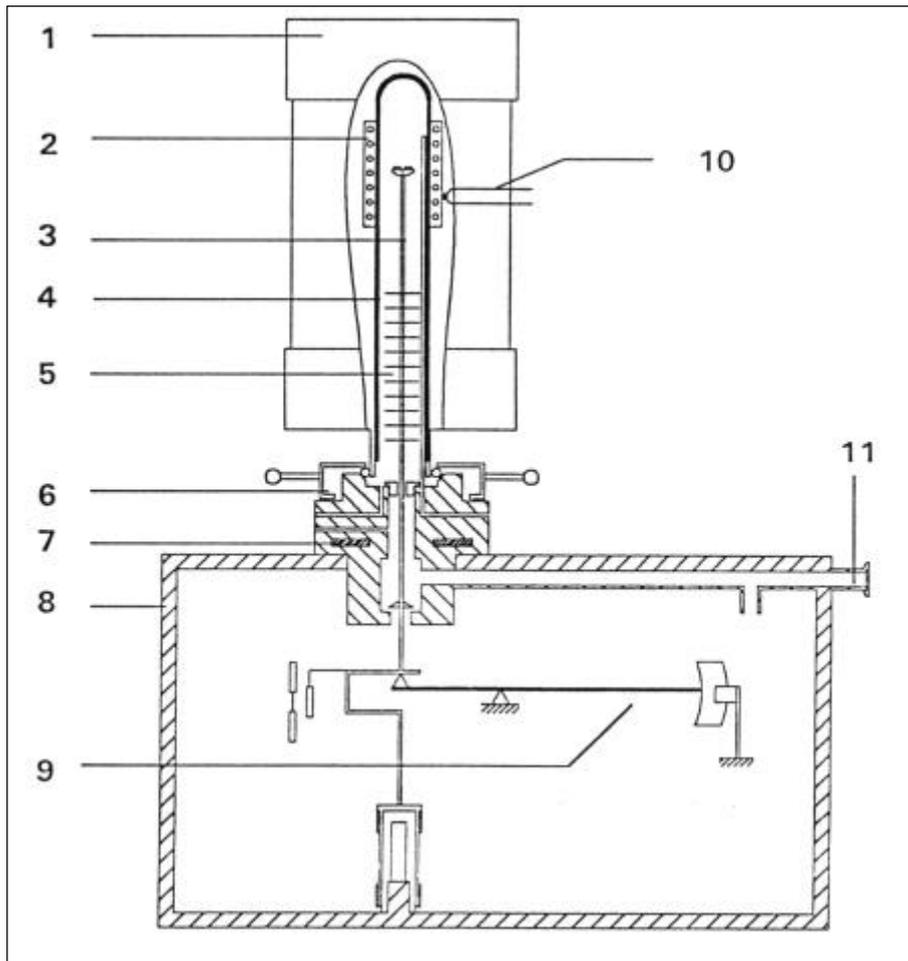


Abbildung 5: Schnittdarstellung des Messteils der STA 409 C [77]; Hochtemperaturofen (1); Heizelemente (2); Probenträgersystem (3); Strahlungsschutz (5); Kreuzkopf (6); vakuumdichtes Gehäuse (8); Analysenwaage (9); Regelthermoelement (10)

3.3 Untersuchungen an Glasionerzementen

Untersucht wurden Glasionerzemente eigener Herstellung sowie kommerzielle Produkte zum Vergleich.

3.3.1 Zusammensetzung und Herstellung der Glasionerzemente

Zur Vereinfachung der Auswertung wurde für die Herstellung von Glasionerzementen auf der Basis der hier erschmolzenen Laborgläser eine einkomponentige Polymersäure verwendet. Dadurch können - im Unterschied zu den komplexeren kommerziellen Systemen - nicht die Festigkeiten kommerzieller Produkte erreicht werden.

Eine geeignete Zusammensetzung der Säurekomponente wurde durch Vorversuche ermittelt. Dazu wurden Polyacrylsäuren mit verschiedenen Molmassen in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Weinsäure getestet. Ungeeignete Polyacrylsäuren oder Mischungsverhältnisse sorgten für zu geringe Festigkeiten oder zu schnelles Abbinden. Die günstigste

Variante, bei der die Verarbeitungszeiten mindestens 3 min betragen und die angemischten Zemente eine brauchbare Druckfestigkeit erreichten, wurde in der Arbeit verwendet. Dieses Ergebnis wurde mit Polyacrylsäure (25 M.-% in Wasser) mit einer Molmasse von 90000 erreicht. Die wässrige Lösung der Polyacrylsäure wurde im Verhältnis 2:1 mit Weinsäure (55 M.-% in Wasser) gemischt und mit dem Glaspulver versetzt.

Um den Einfluss der Lagerung auf die Struktur der ausgehärteten Glasionomerzemente zu untersuchen, wurden ausgewählte Materialien 100 d ohne Wasserkontakt aufbewahrt.

3.3.2 Druckfestigkeitsmessung

Die kommerziellen Glasionomerzemente wurden nach den Herstellerangaben angemischt.

Die eigenen Zemente wurden wie in Abschnitt 3.3 erläutert hergestellt. Insgesamt wurden für einen Ansatz 1 g Lösung mit 2 g Glaspulver vermischt. Die Prüfkörper hatten einen Durchmesser von 4 mm bei einer Höhe von 6 mm [78]. Die Herstellung erfolgte nach folgendem Schema:

1. Anmischen des Glasionomerzementes innerhalb von maximal 60 s.
2. Befüllung von Formen mit einem leichten Überschuss an Glasionomerzement. Die Formen bestehen aus Kunststoff (Teflon) und können zum Entnehmen der Proben geteilt werden.
3. Nach maximal 3 min werden die befüllten Formen in eine klimatisierte Kammer gebracht und bei einer Temperatur von 37 °C und einer Luftfeuchtigkeit von mindestens 30 % eine Stunde gelagert.
4. Entnahme der Prüfkörper und Entfernen des überschüssigen Zementes.
5. Lagerung in Wasser bei einer Temperatur von 37 °C. Die Zeit der Lagerung betrug mindestens 23 h.
6. Messung des Durchmessers der Prüfkörper und Durchführung des Druckfestigkeitstestes.

Die Druckfestigkeit wurde in Anlehnung an ISO 9917 (1991)² gemessen [78]. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung (20), durch Division der auf den Prüfkörper aufgetragenen Kraft durch die Querschnittsfläche des Prüfkörpers. Von jedem Glasionomerzement wurden mindestens 5 Prüfkörper hergestellt. Zur Mittelwertbildung wurden die besten vier Werte verwendet.

$$C = \frac{4 \cdot F_{\text{Max}}}{p \cdot d_p^2} \quad (20)$$

Die Druckprüfung wurde mit der Universalprüfmaschine Z 020 (Zwick) durchgeführt. Die Bearbeitung der Messergebnisse erfolgte mit dem Programm Testexpert.

In einer kurzen Versuchsreihe sollte untersucht werden, welchen Einfluss inerte, mechanisch harte Zusätze wie Korund auf die Festigkeit der Glasionomerzemente haben. Die Versuchsreihe sollte zeigen, wie weit die ebenfalls harten, nicht aufgelösten Glaspartikel ersetzt werden können. Dazu wurden Korundpulver in zwei verschiedenen Korngrößen verwendet. Es wurden zwei Testreihen mit einer groben (63-200 µm) und einer feinen

² Diese Norm wurde im Dezember 2001 in überarbeiteter Form als ISO/DIS 9917-1 veröffentlicht.

Fraktion von Korundpulver (<12 µm) durchgeführt. Zur Durchführung des Experimentes wurden die Glaspulver schrittweise durch das Korundpulver ausgetauscht. Tabelle 12 nennt die Mischungsverhältnisse der Versuchsreihe (Austausch Korund – Glas).

Tabelle 12: Mischungsansätze für die Beimischung von Korundpulver zum Glas der Glasionomerzemente beider Versuchsreihen

Masse an Al ₂ O ₃ (grob bzw. fein) in g	Masse des Glaspulvers in g
2	0
1.8	0.2
1.6	0.4
1.4	0.6
1.2	0.8
1	1
0.8	1.2
0.6	1.4
0.4	1.6
0.2	1.8
0	2

Als mechanische Eigenschaften wurden gemessen:

- Druckfestigkeit (nach ISO 9917) und
- Mikrohärt.

Zur Messung der Mikrohärt wurden Prüfkörper mit folgender Abmessung hergestellt: Durchmesser = 13 mm und Höhe = 2,9 mm. Sie wurden nach dem gleichen Verfahren gefertigt wie die Prüfkörper zur Druckfestigkeitsmessung. Bei den ermittelten Härten handelt es sich um Durchschnittswerte. Als Messgerät wurde ein Fischerscope H100 verwendet. Zur Auswertung wurde das Programm H100V-HCU in der Version 2.1 verwendet.

3.3.3 Temperaturmessung während der Abbindereaktion von Glasionomerzementen

Das thermische Verhalten der Abbindereaktion der Glasionomerzemente sollte in den ersten Minuten nach Beginn des Zusammenmischens untersucht werden. Da die Abbindereaktion exotherm verläuft, wurde eine einfache thermoanalytische Methode entwickelt.

Die Temperatur der Glasionomerzemente wurde als Funktion der Zeit gemessen und die Messwerte mit einem Datenlogger (Almemo[®] 2290-8) aufgezeichnet, der alle 2 s die Temperatur und Zeit aufzeichnete. Die dafür konstruierte Messzelle erlaubt den Beginn der Temperaturmessung unmittelbar nach Befüllen (etwa 30 - 40 s nach Beginn des Anmischens) der Form, was mit konventioneller Thermoanalyse nicht möglich wäre. Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 6 dargestellt. Als Temperatursensor wurde ein Platin-Widerstandssensor (Typ: Pt 100-2 von Almemo[®]) eingesetzt. Mit diesem Bauteil können Temperaturunterschiede von 1/10 Kelvin ermittelt werden.

Die Messung verlief folgendermaßen:

- Anmischen von 1 g Glasionomerzement.

- Einbringen des Glasionomerzementes in eine Form.
- Einführen des Temperaturfühlers in den Zement bis zu einer bestimmten Höhe (5 mm über dem Boden der Form).
- Messung der Zeit zwischen Beginn des Anmischens und der Temperaturmessung mit Stoppuhr.
- Temperaturmessung mit einer Dauer von mindestens 20 min.

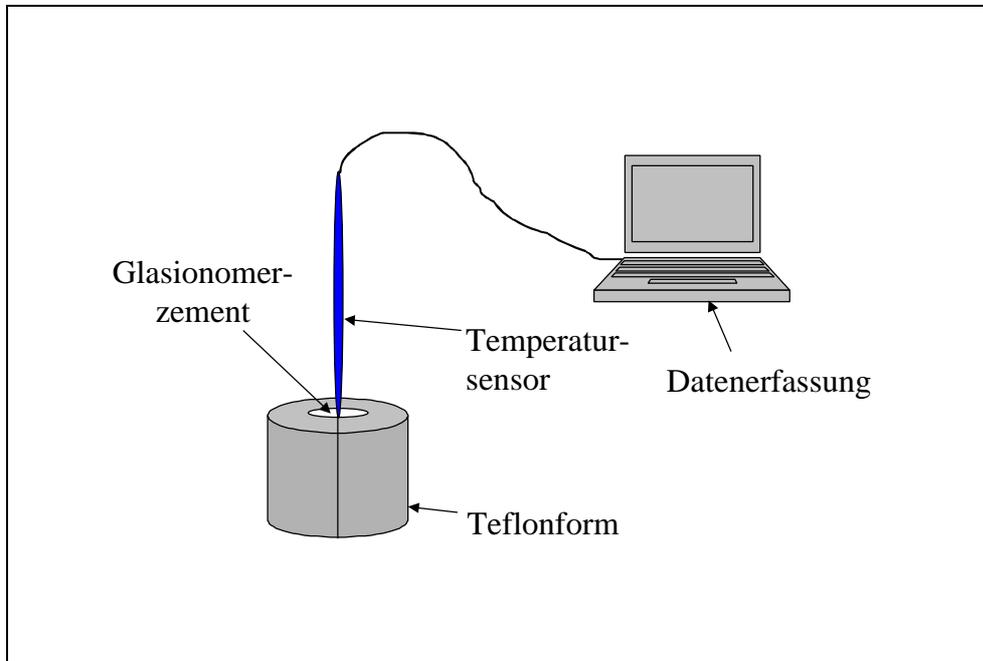


Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Temperaturverlaufes beim Abbinden der Glasionomerzemente

Mit diesem Verfahren wurde folgendes gemessen:

1. Aufheizen der Probe durch die exotherme Abbindereaktion.
2. Maximale Abbindetemperatur. Da stets die gleiche Messvorrichtung verwendet wurde, können die Messwerte der unterschiedlichen Glasionomerzemente vergleichbar bewertet werden.
3. Abkühlkurve des Glasionomerzementes.

Zur Auswertung der Messdaten wurde das Programm Almemo-Control 3 Version 2.3 der Firma Ahlborn genutzt.

3.3.4 Theoretische Auswertung der Abkühlkurve der Glasionomerzemente

Aus der allgemeinen Enthalpiebilanz [79] am infinitesimalen Volumenelement folgt unter Vernachlässigung der Konvektion und der axialen und radialen Dispersion:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = -a \cdot A \cdot (T - T_U) \quad (21)$$

Durch Trennung der Variablen erhält man:

$$\frac{dT}{T - T_U} = \frac{-\mathbf{a} \cdot A}{m \cdot c_p} dt \quad (22)$$

$$\int_{T_S}^T \frac{dT}{T - T_U} = \frac{-\mathbf{a} \cdot A}{m \cdot c_p} \int_0^t dt \quad (23)$$

Durch Integration folgt:

$$\ln(T - T_U) \Big|_{T_S}^T = \frac{-\mathbf{a} \cdot A}{m \cdot c_p} \cdot t \Big|_0^t \quad (24)$$

$$\ln(T - T_U) - \ln(T_S - T_U) = \frac{-\mathbf{a} \cdot A}{m \cdot c_p} \cdot t - 0 \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{T - T_U}{T_S - T_U}\right) = \frac{-\mathbf{a} \cdot A}{m \cdot c_p} \cdot t \quad (26)$$

$$\frac{T - T_U}{T_S - T_U} = \exp\left(\frac{-\mathbf{a} \cdot A \cdot t}{m \cdot c_p}\right) \quad (27)$$

Nach T umgestellt, folgt die in den Berechnungen verwendete Formel:

$$T(t) = \left(\exp\left(\frac{-\mathbf{a} \cdot A \cdot t}{m \cdot c_p}\right) \right) \cdot (T_S - T_U) + T_U \quad (28)$$

Die Frage nach dem Ende der Abbindereaktion wurde durch Vergleich der gemessenen Abbindekurve mit einer theoretisch berechneten Kurve beantwortet. Solange die Abkühlung langsamer verläuft als eine theoretisch berechnete Abkühlung, die von der gleichen Maximaltemperatur ausgeht, trägt die Abbindereaktion messbar zum Wärmehaushalt bei. Das Ende der Abbindereaktion wird zu dem Zeitpunkt angesetzt, an dem gemessene und berechnete Abkühlkurve gleich verlaufen.

3.3.5 Mikroskopie

Mit Hilfe der Mikroskopie können innerhalb kurzer Zeit viele visuelle Informationen über einen Werkstoff gewonnen werden. Es ist neben der klassischen beobachtenden Mikroskopie möglich, im polarisierten Licht optische Daten der zu untersuchenden Werkstoffe zu ermitteln.

Im Rahmen der experimentellen Arbeit wurde die Durchlichtmikroskopie verwendet. Hierbei wurden unterschiedliche Untersuchungsmethoden angewendet. Diese sind in Tabelle 13 näher erläutert.

Tabelle 13: Vergleich der verwendeten Durchlichtuntersuchungsmethoden [80]

	Hellfeld	Dunkelfeld	Polarisation	Phasenkontrast
Anwendung und Besonderheiten	bei kontrastreichen Amplitudenobjekten (optisch dichtere und dünnere Strukturen), bedingt bei sehr dicken Phasenobjekten (mehrfasige Objekte mit unterschiedlichen Brechungsindizes)	bei kleinen Phasenbestandteilen mit scharfen Brechzahlgrenzen in geringer Konzentration	bei anisotropen Strukturen (fast alle Kunststoffe) geeignet für messende Mikroskopie (Doppelbrechung, optisches Vorzeichen und Indikatrixbestimmung)	bei Mehrstoffsyste men mit Brechzahlunterschieden der einzelnen Phasen kein Azimuteffekt, als Bildstörung immer ein Halo
Voraussetzung für Anwendung	Brechzahl von Objekt und Medium kann bei gefärbten Proben gleich sein	Brechzahl von Objekt und Medium muss unterschiedlich sein	Brechzahl von Objekt und Medium kann gleich oder unterschiedlich sein	Brechzahl von Objekt und Medium sollen sich nur wenig unterscheiden

Zur Untersuchung der Glasionomermemente im Lichtmikroskop (Jenapol u, Carl Zeiss Jena GmbH) wurden Dünnschliffe hergestellt. Diese wurden unter Zusatz von Wasser auf eine Dicke von ca. 10 µm geschliffen, mit Immersionsmittel ($n = 1,515$) versehen und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Bei Verwendung von Wasser als Kühlmittel konnten keine negativen Einflüsse auf die Glasstruktur nachgewiesen werden.

3.3.6 Bilderzeugung im Rasterelektronenmikroskop

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) dient im wesentlichen dazu, die Topographie von rauen Oberflächen, bzw. bei entsprechenden Proben Kristallorientierungen, Materialunterschiede, elektrische Potentiale oder Magnetfelder abzubilden. Durch die Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung durch die Elektronen, bietet sich die Möglichkeit zur lokalen Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX).

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probenoberfläche mit einem gebündeltem Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) abgerastert. Mit Hilfe der dort entstehenden

Sekundärsignale wie Sekundär- und Rückstreuelektronen wird die Helligkeitsmodulation einer Bildschirmröhre gesteuert, auf der ein Abbild der Probenoberfläche entsteht [81].

Um eine elektrostatische Aufladung der Probe zu vermeiden, werden die Probekörper meist mit einer dünnen Kohle-, Gold-, Kupfer- oder Aluminiumschicht bedampft.

Die untersuchten Gläser und Glasionomerzemente wurden bei Raumtemperatur gebrochen. Jeweils eine der entstandenen Bruchstellen wurde im Vakuum mit Kohlenstoff (Dicke: ca. 12 nm) bedampft. Die so präparierten Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM-35C und Joel JSM 6300) untersucht.

3.3.7 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie

Für einige Untersuchungen wurde die atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) Philips XL 30 FEG) eingesetzt. Bei diesem neuen Typ eines Rasterelektronenmikroskopes ist es möglich, Dielektrika (Polymere, Keramiken, Gesteine und Gläser) ohne Bedampfung sowie biologische und medizinische Präparate unter Wasserdampfatmosphäre bei geringem Vakuum (ca. 650 Pa) zu untersuchen. Damit können auch feuchte Proben analysiert werden, deren Austrocknung durch das Vakuum konventionelle REM Untersuchungen beeinträchtigt.

Zur Probenvorbereitung wurden die Prüfkörper unter Wasser auf eine Dicke von 0,5 mm geschliffen und anschließend in Wasser gelagert, um das Austrocknen zu vermeiden.

3.3.8 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Transmissionselektronenmikroskopie werden die Proben durchstrahlt. Sie müssen daher so dünn sein, dass sie für die Elektronen transparent sind. Dies wird bei Probendicken < 100 nm erreicht. Durch Absorption von Elektronen, die von der Dicke und Zusammensetzung des Präparates abhängig ist, werden Amplitudenkontraste erzeugt, die zur Bilderzeugung genutzt werden.

Die Probenvorbereitung ist im Folgenden beschrieben:

- Anätzen eines Glasbruchstückes (20 min in 2,5 %er wässriger Flusssäure unter ständiger leichter Bewegung bei 25 °C).
- Spülen in technischem Alkohol und Trocknung an Luft.
- Anlösen der Abdruckfolie (Triafol) in Aceton (0,5 s). Diese wurde auf die Bruchfläche gedrückt und 24 h getrocknet.
- Bedampfung der Folie mit Kohle – Platin.
- Abziehen der Folie und auflösen in Aceton (zu Beginn mehrfaches Ersetzen des Acetons).
- Aufschwimmen der Kohle – Platin – Filme auf TEM – Netze (Old 400, Kupfer, Plano). Diese werden in reines Aceton übertragen und 24 h gelöst.
- Abtupfen der Flüssigkeit auf Papierfilter und trocknen der Netzen (24 h).

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Untersuchungen an Gläsern des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

4.1.1 Optisches Erscheinungsbild

Die hergestellten Gläser können optisch in zwei Gruppen eingeteilt werden: Es wurden klare und trübe Gläser erhalten. Dies wurde in beiden Versuchsreihen beobachtet. Wie zu erwarten, waren die jeweils fluorreichen Gläser getrübt. Die Trübglassbereiche beider Reihen sind in Abbildung 7 eingezeichnet.

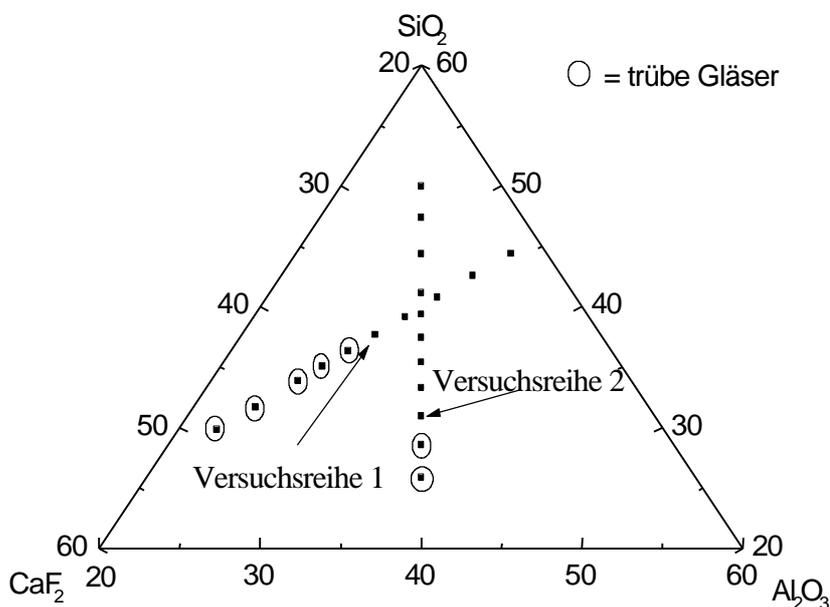


Abbildung 7: Darstellung der Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser im Dreistoffsystem $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit Kennzeichnung der optischen Erscheinung (eingerahmte Glaszusammensetzungen ergaben trübes Glas); Angaben in M.-%

4.1.2 Chemische Zusammensetzung der Gläser

Da für die Diskussion der Ergebnisse die Zusammensetzung der Gläser nach dem Schmelzvorgang wichtig ist, wurde von jedem Glas der bei dem Erschmelzen auftretende Verdampfungsverlust ermittelt.

Um zu klären welche Komponenten bevorzugt aus der Schmelze verdampfen, wurde das Glas Ioglv2d (Zusammensetzung siehe Abschnitt 3.1) mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse (Tabelle 14) zeigte, dass ca. 1 % Si und ca. 3 % F durch Verdampfung verloren wurden.

Tabelle 14: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse am Glas Ioglv2d

Rohstoff	theoretischer Gehalt (nach Einwaage)	gemessener Gehalt (nach RFA)	Differenz in M.-%
Al ₂ O ₃	33,3	33,6	0
CaF ₂	33,3	30,0	3,3
SiO ₂	33,3	32,3	1,0

Beobachtungen von anderen Autoren [82] und das Ergebnis der RFA bestätigen die Vermutung, dass aus der Glasschmelze im Wesentlichen SiF₄ verdampft. Betrachtet man das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Si- und F-Verlust, so liegt der verdampfte Fluoranteil etwas über dem, der durch das verdampfte Si gebunden werden kann. Dies kann mit dem Fehler (2 bis 3 %), der bei der Röntgenfluoreszenzanalyse auftritt und mit dem möglichen Verdampfen einer weiteren Fluorverbindung begründet werden. Der gravimetrisch ermittelte Masseverlust ist in Tabelle 15 aufgeführt. Zur Berechnung der realen Zusammensetzung wurde die Annahme getroffen, dass der aufgetretene Verdampfungsverlust als SiF₄ auftritt.

Tabelle 15: Schmelzverluste und daraus berechnete reale chemische Zusammensetzung der Gläser der Reihen 1 und 2

Glasbezeichnung	Glaszusammensetzung nach Korrektur der Verdampfung von SiF ₄ in M.-%				Schmelzverlust in M.-%
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	CaO	
Ioglv1aa	35,52	45,72	18,62	0,14	1,87
Ioglv1ab	34,01	43,61	22,11	0,27	2,13
Ioglv1ac	32,69	41,79	25,19	0,33	2,36
Ioglv1ad	31,39	39,99	28,19	0,43	2,36
Ioglv1ae	30,28	38,38	30,88	0,46	2,65
Ioglv1af	29,42	36,72	33,12	0,74	3,37
Ioglv1ag	28,42	35,52	35,42	0,64	3,37
Ioglv1ah	27,35	34,35	37,55	0,75	3,16
Ioglv1ai	26,44	33,24	39,54	0,78	3,12
Ioglv1ak	24,87	31,07	43,07	0,99	3,20
Ioglv1al	23,48	29,38	46,28	0,86	3,23
Ioglv2a	37,66	25,66	36,36	0,32	1,97
Ioglv2b	36,40	28,30	35,10	0,2	2,10
Ioglv2c	35,24	30,54	33,84	0,38	2,23
Ioglv2d	34,11	32,71	32,71	0,47	2,44
Ioglv2e	33,24	34,74	31,64	0,38	2,82
Ioglv2f	32,29	36,69	30,69	0,33	2,97
Ioglv2g	31,18	38,58	29,78	0,46	2,64
Ioglv2h	30,30	40,30	28,90	0,5	2,71
Ioglv2i	28,75	43,35	27,35	0,55	2,86
Ioglv2j	27,15	46,35	26,05	0,45	2,56
Ioglv2k	25,89	48,79	24,79	0,53	2,67

Den nachfolgenden Betrachtungen sind immer die realen Zusammensetzungen der Gläser beider Versuchsreihen zugrunde gelegt.

4.1.3 Basiseigenschaften der Gläser (Dichte und Brechzahl)

In Abbildung 8 ist die Abhängigkeit der Dichte der Gläser der ersten Versuchsreihe (Zusammensetzung siehe 3.1) vom Al_2O_3 -Gehalt dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Dichte mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser fällt. Am Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübglas kommt es zu einer Unstetigkeit. Die Standardabweichung der ermittelten Dichtewerte liegt bei $0,003 \text{ g/cm}^3$.

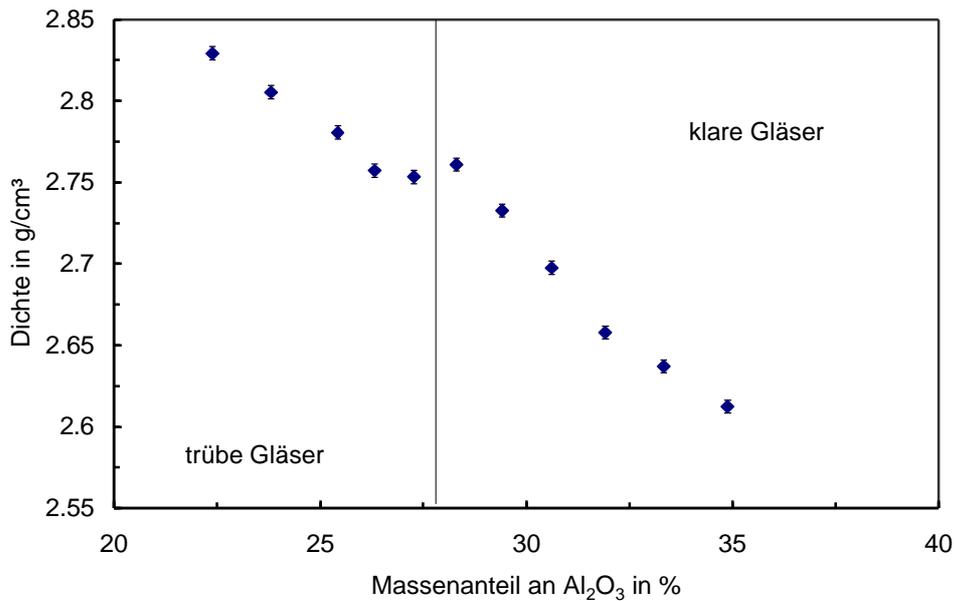


Abbildung 8: Dichte der Gläser der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Al_2O_3 -Gehalt

Der Vergleich zwischen den Brechzahlen und den Dichten der Gläser der ersten Versuchsreihe ist in der Abbildung 9 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass ein gegenläufiger Trend zwischen Dichte und Brechzahl im Trübglasbereich existiert. Die Ursache liegt in der Brechzahlermittlung. Bei den Trübgläsern wird die Brechzahl der Matrix gemessen.

Die weiteren Basiseigenschaften der Gläser der beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Dichte der Gläser der zweiten Versuchsreihe mit dem CaF_2 -Gehalt steigt. Ebenfalls nimmt die Brechzahl mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser zu. Es ist keine ausgeprägte Unstetigkeit, wie bei den Gläsern der ersten Versuchsreihe, zu beobachten.

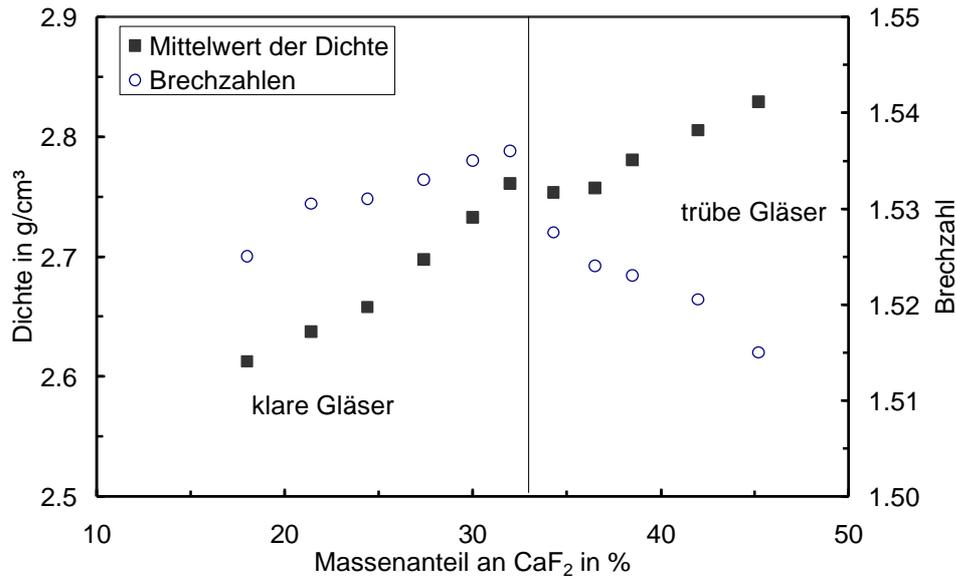


Abbildung 9: Dichte und Brechzahl der Gläser der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit vom CaF₂-Gehalt

Tabelle 16: Dichte und Brechzahl der Gläser der beiden Versuchsreihen; bei den Trübgläsern wird die Brechzahl der Matrix angegeben (*kursiv*)

Glasbezeichnung	Mittelwert der Dichte in g/cm ³	Mittelwert der Brechzahl
Ioglv1aa	2,612	1,525
Ioglv1ab	2,637	1,531
Ioglv1ac	2,658	1,531
Ioglv1ad	2,698	1,533
Ioglv1ae	2,733	1,535
Ioglv1af	2,761	1,536
Ioglv1ag	2,753	1,528
Ioglv1ah	2,757	1,524
Ioglv1ai	2,781	1,523
Ioglv1ak	2,805	1,521
Ioglv1al	2,829	1,515
Ioglv2a	2,859	1,547
Ioglv2b	2,832	1,545
Ioglv2c	2,814	1,540
Ioglv2d	2,789	1,541
Ioglv2e	2,768	1,538
Ioglv2f	2,743	1,538
Ioglv2g	2,726	1,534
Ioglv2h	2,711	1,532
Ioglv2i	2,669	1,525
Ioglv2j	2,640	1,517
Ioglv2k	2,600	1,511

Der lineare Verlauf der Dichtefunktion der klaren Gläser ist anhand der Dichtebeziehungsgleichung nach Appen [66] zu erklären.

Da sich die Massenanteile der Glaskomponenten linear ändern, muss sich Gleichung (13) zufolge auch die Dichte linear ändern. In Abbildung 10 ist zu sehen wie der theoretische Verlauf der Dichte aussieht. Zur Berechnung wurden die Faktoren verwendet, die in [66] veröffentlicht wurden. Im Bereich der klaren Gläser zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Nur im Bereich der trüben Gläser weichen die berechneten und experimentell ermittelten Werte deutlich voneinander ab.

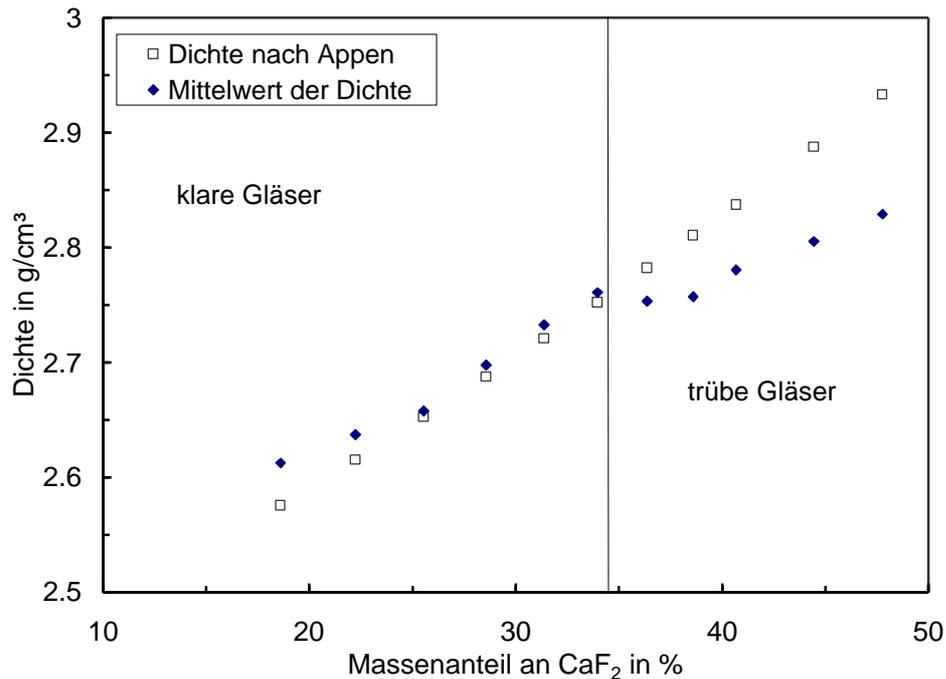


Abbildung 10: Vergleich von berechneter und gemessener Dichte der Gläser der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom CaF₂-Gehalt; Berechnung nach Appen [66]

4.1.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Ursache der Eintrübung der Gläser, wurden von den Gläsern Dünnschliffe hergestellt und im Lichtmikroskop analysiert. Dabei zeigten sich in den klaren Gläsern keine Effekte, die auf Kristalle oder Entmischung hinweisen. Erst am Übergang von Klar- zu Trübglas konnten kristalline Bereiche ermittelt werden (Abbildung 11). Diese nahmen mit zunehmendem CaF₂-Anteil und der damit verbundenen Erhöhung der Glastrübung den gesamten Materialquerschnitt ein (Abbildung 12).

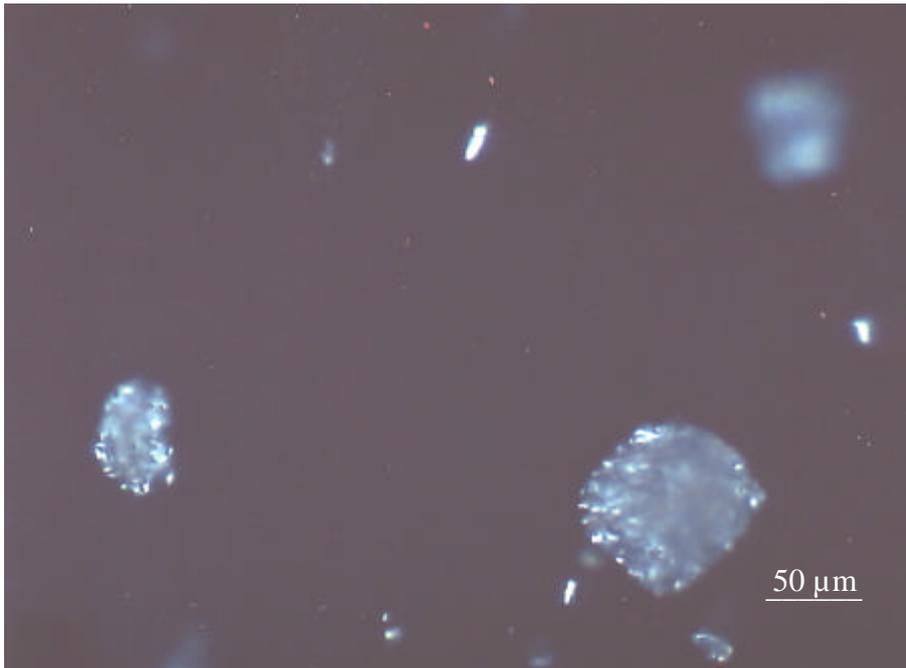


Abbildung 11: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Glases (Ioglv1af) am Übergang zwischen klarem und trübem Glas

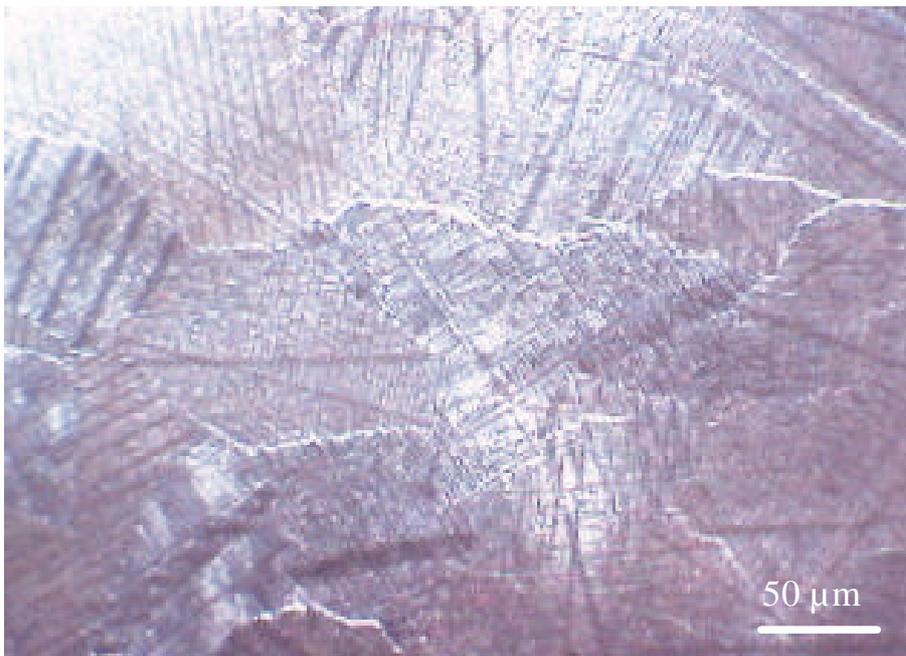


Abbildung 12: Lichtmikroskopische Aufnahme eines trüben Glases (Ioglv1j)

Die Gläser wurden auch im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Daraus konnten jedoch keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden. Lediglich bei Betrachtung von in HCl gelagerten Gläsern wurden nennenswerte Ergebnisse erzielt (siehe Abschnitt 4.1.10).

4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Glas Ioglv2a (Glas am Übergang zwischen Klar- und Trübglass) wurde auf etwaige Entmischungen im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 13 zu sehen. Es sind tropfenförmige Gebilde zu erkennen die im Größenbereich von 0,1 bis 0,2 μm liegen. Dies deutet auf Entmischungsbereiche hin, die außerhalb der Spinodalen liegen. Ähnliche Beobachtungen konnten auch schon an anderen Glassystemen gemacht werden [83]. Dies kann jedoch nicht mit bekannten Phasendiagrammen des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ belegt werden. Abbildung 14 zeigt die Mischungslücke aus dem Phasendiagramm dieses Systems mit dem Bereich der Unmischbarkeit [84]. In diesen Bereich fällt keines der Laborgläser.

Da es bei der Brechzahlermittlung der Gläser der zweiten Versuchsreihe keine ausgeprägte Unstetigkeit im Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübglass zu beobachten war, kann als Ursache angenommen werden, dass die Kristallisation von CaF_2 der beiden getrübten Gläser noch nicht genügend ausgeprägt und daher kein Effekt festzustellen ist. Dies könnte auf Entmischungen in den beiden getrübten Gläsern der zweiten Versuchsreihe hindeuten.

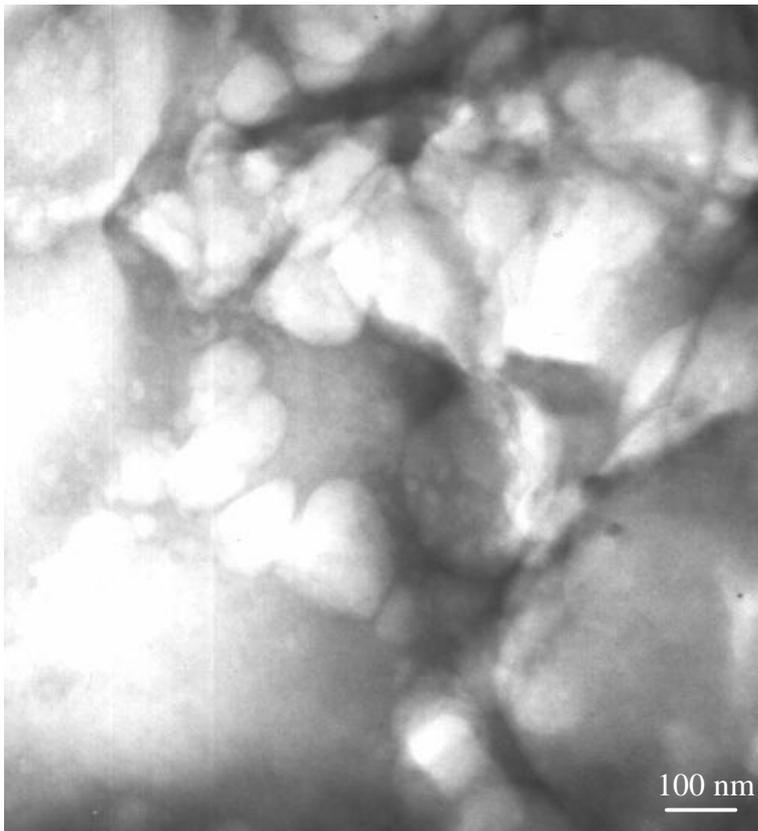


Abbildung 13: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Glases Ioglv2a; 200 kV

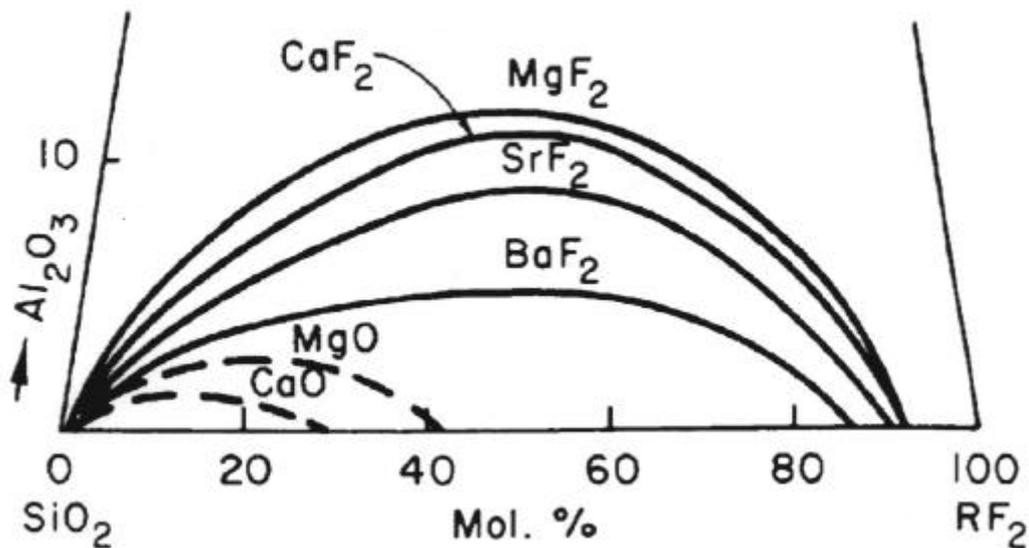


Abbildung 14: Mischungslücke im System $\text{RF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [84]

4.1.6 Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung

In Abbildung 15 ist das Ergebnis der Röntgenbeugung des klaren Glases Ioglv1ad dargestellt. In diesem Diffraktogramm sind keine Beugungsreflexe, die auf kristalline Verbindungen schließen lassen, zu erkennen. Lediglich der von der amorphen Struktur erzeugte breite Beugungshalo ist zu sehen. Aufnahmen anderer Klargläser zeigten ebenfalls die gleichen Ergebnisse. Dies bestätigt die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung, in der bei Klargläsern auch keine kristallinen Bereiche ermittelt wurden.

Am Beginn des Übergangsbereiches zwischen Klar- und Trübglass sind einige noch unscharfe Beugungsreflexe zu erkennen. Dies zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des Glases Ioglv1af (Abbildung 16). Bei diesem Glas ist auch der Beugungshalo (amorphe Struktur) zu sehen. Je weiter die Gläser im Trübglassbereich liegen, desto deutlicher sind die Beugungsreflexe ausgeprägt. Abbildung 17 zeigt das Ergebnis der Röntgenbeugung des trüben Glases Ioglv1ak. Durch den Vergleich mit Literaturdaten (Tabelle 9), konnte kristallines CaF_2 als Ursache der Peaks ermittelt werden. Dies wird durch Untersuchungsergebnisse anderer Autoren belegt [49]. Das kristalline CaF_2 ist auch ein Grund für die Eintrübung der Gläser. Ebenso kann die bei der Dichtermittlung (Versuchsreihe 1) aufgetretene Unstetigkeit am Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübglass durch die Auskristallisation von CaF_2 erklärt werden.

Bei den Gläsern der zweiten Versuchsreihe wurden die gleichen Erscheinungen beobachtet. Aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen, sowie den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse wird geschlossen, dass die Auskristallisation von CaF_2 die wesentliche Ursache der Trübung ist. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass Entmischung ebenfalls an diesem Prozess beteiligt ist.

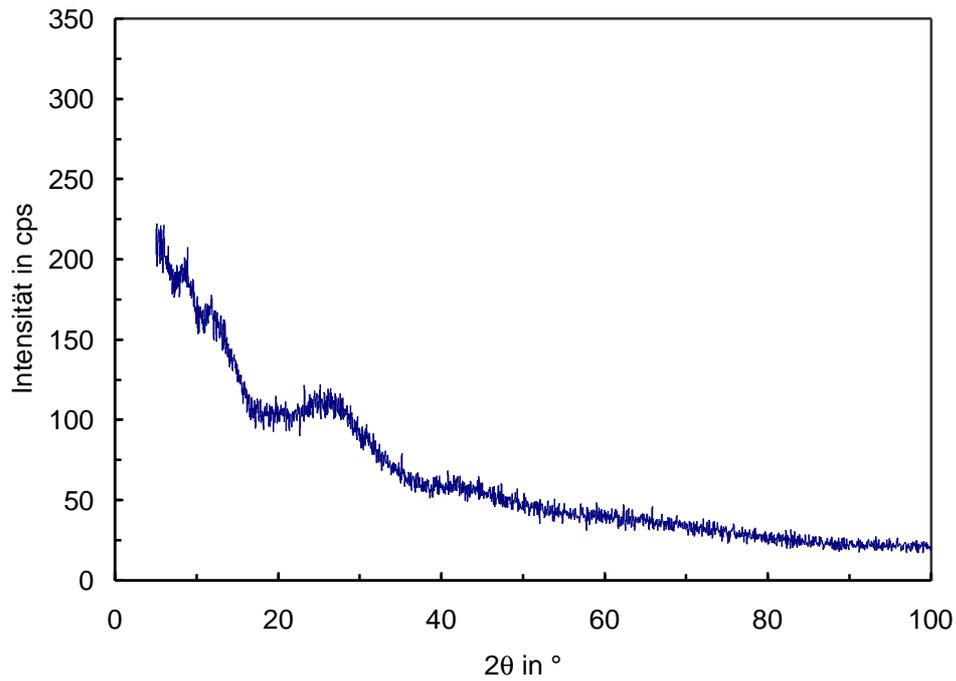


Abbildung 15: Röntgenbeugungsdiagramm des Glases Ioglv1ad der ersten Versuchsreihe; Cu-K α -Strahlung

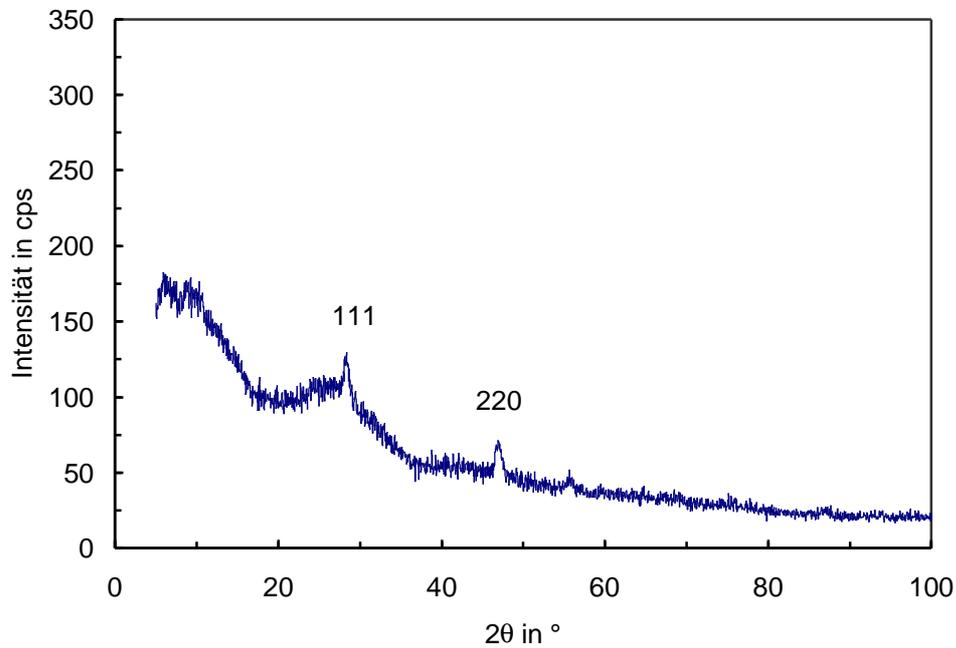


Abbildung 16: Röntgenbeugungsdiagramm des Glases Ioglv1af der ersten Versuchsreihe, Cu-K α -Strahlung

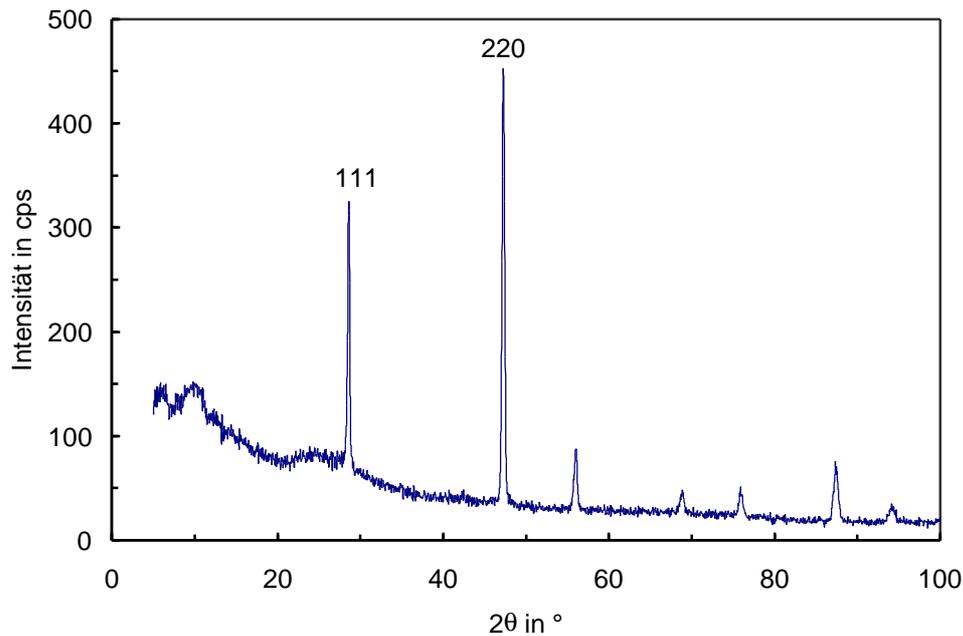


Abbildung 17: Röntgenbeugungsdiagramm des Glases Ioglv1ak der ersten Versuchsreihe; Cu-K α -Strahlung

Im Zuge der Auswertung wurde versucht, die Peakhöhen des (1 1 1)-Reflexes mit dem Anteil an kristallinem Calciumfluorid zu korrelieren. Dazu wurden definierte Mengen an Fluorit einem Glaspulver (Ioglv2d) zugemischt, das nach der Erschmelzung im Klarglasbereich lag (Tabelle 17).

Tabelle 17: Zusammensetzung der Proben zur Ermittlung einer Abhängigkeit der Peakhöhe vom CaF $_2$ -Anteil

Masse an Fluorit in g	Massenanteil in %	Gesamtmasse in g
0	0	5
0.05	1	5
0.1	2	5
0.25	5	5
0.5	10	5
1	20	5
1.5	30	5

Bei dem Vergleich der Peakhöhen der (1 1 1)-Reflexe mit der zugesetzten Fluoritmenge ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 18) mit einer guten Korrelation. Die Peakhöhe des (2 2 0)-Reflexes korreliert nicht ganz so gut mit dem vorgegebenen CaF $_2$ -Gehalt, so dass zur weiteren Auswertung der (1 1 1)-Reflex herangezogen wurde. Ebenso wurde bei dem Vergleich der Peakflächen mit dem zugesetzten kristallinen Anteil an CaF $_2$ ein schlechterer R 2 -Wert erzielt (0,904).

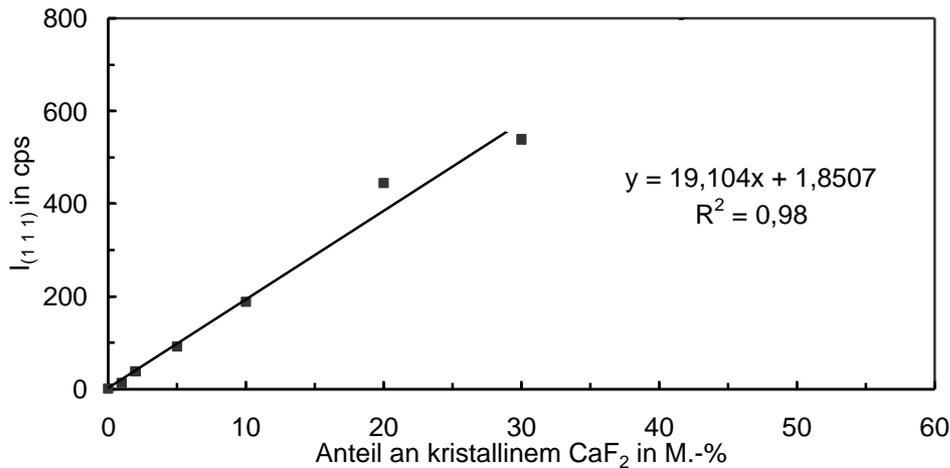


Abbildung 18: Kalibrierungsreihe zur Bestimmung des CaF₂-Anteils aus Röntgenbeugungsdaten; Mischung eines klaren Glases mit kristallinem CaF₂; Aufgetragen ist die Intensität des (1 1 1)-Reflexes als Funktion des zugesetzten CaF₂ mit Untergrundkorrektur.

Der Massenanteil an kristallinem CaF₂ (M_{kr} in %) der Trübgläser wurde daher mit folgender Formel errechnet:

$$M_{kr} = \frac{I_{(111)} - 1,8507}{19,104} \quad (29)$$

Errechnet man nun aus den experimentell erhaltenen Intensitäten der (1 1 1)-Reflexe der verschiedenen Gläser die Anteile an kristallinem CaF₂, kommt man zu dem Ergebnis, dass im Bereich der Trübgläser dieser Anteil mit dem CaF₂-Gehalt im Glas zunimmt. Dies ist aus Tabelle 18 ersichtlich. Weiterhin ist festzustellen, dass bei der Versuchsreihe 1 ab einem CaF₂-Gehalt von 40 M.-% im Glas der Anteil an kristallinem CaF₂ nicht mehr weiter ansteigt.

Tabelle 18: Ermittlung des Anteils an kristallinem CaF₂ mit Hilfe der Eichreihe zur Bestimmung des CaF₂-Anteils aus den Röntgenbeugungsdaten

Glasart	CaF ₂ -Gehalt des Glases in M.-%	I ₍₁₁₁₎ in cps	Massenanteil des kristallinen CaF ₂ in %
Ioglv1af	33,1	100	2,5
Ioglv1ag	35,4	300	13,0
Ioglv1ah	37,6	420	19,3
Ioglv1ai	39,5	430	19,8
Ioglv1al	46,3	420	19,3
Ioglv2a	36,4	220	8,8
Ioglv2b	35,1	200	7,8

4.1.7 Thermische Analyse der Gläser

Mittels DTA wurden Glastransformation und Kristallisation der Gläser untersucht.

4.1.7.1 Versuchsreihe 1

Die Ergebnisse der DTA-Messung an den Gläsern Ioglv1aa, Ioglv1ac und Ioglv1af sind in Abbildung 19 dargestellt. Alle drei Gläser waren optisch klar. Der Glasübergang von Ioglv1aa ist das einzig deutlich detektierbare thermische Ereignis bei der Untersuchung dieses Glases. Ein Kristallisationspeak deutet sich bei etwa 910 °C an. Mit steigendem CaF₂-Anteil der Gläser wird der Kristallisationspeak deutlicher ausgeprägt.

In Abbildung 20 ist am Beispiel des Glases Ioglv1af die Methode der Ermittlung der Glastransformationstemperatur T_g demonstriert. Es wurde ein Temperatureausschnitt von 400 °C bis 800 °C ausgewählt.

Die kompletten Messwerte (T_g , Maximum der Kristallisation, Fläche und Höhe des Kristallisationspeaks) für beide Versuchsreihen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Als Kristallisationstemperatur wurde die Temperatur des Peakmaximums angegeben. Sie lag bei allen Gläsern der ersten Versuchsreihe (mit Ausnahme von Ioglv1aa) bei 830 °C.

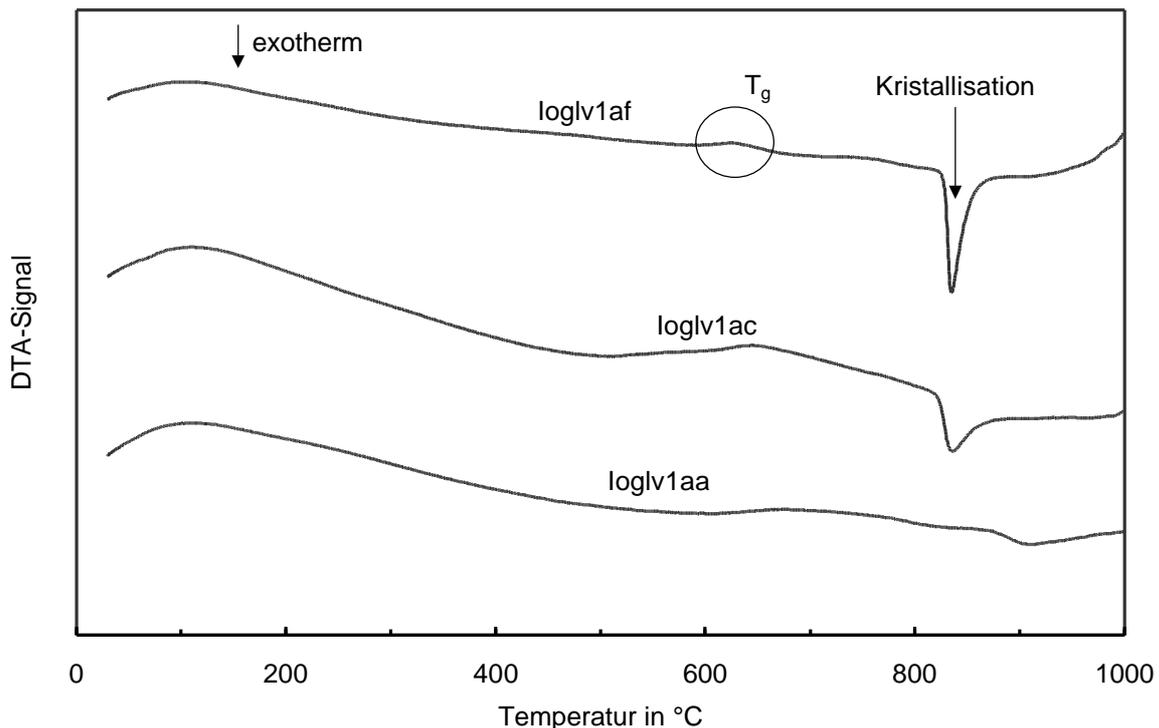


Abbildung 19: Ergebnis der DTA-Messung an den Gläsern Ioglv1aa (CaF₂-Gehalt: 18,6 M.-%), Ioglv1ac (25,2 M.-%) und Ioglv1af (33,1 M.-%) (Klarglasbereich)

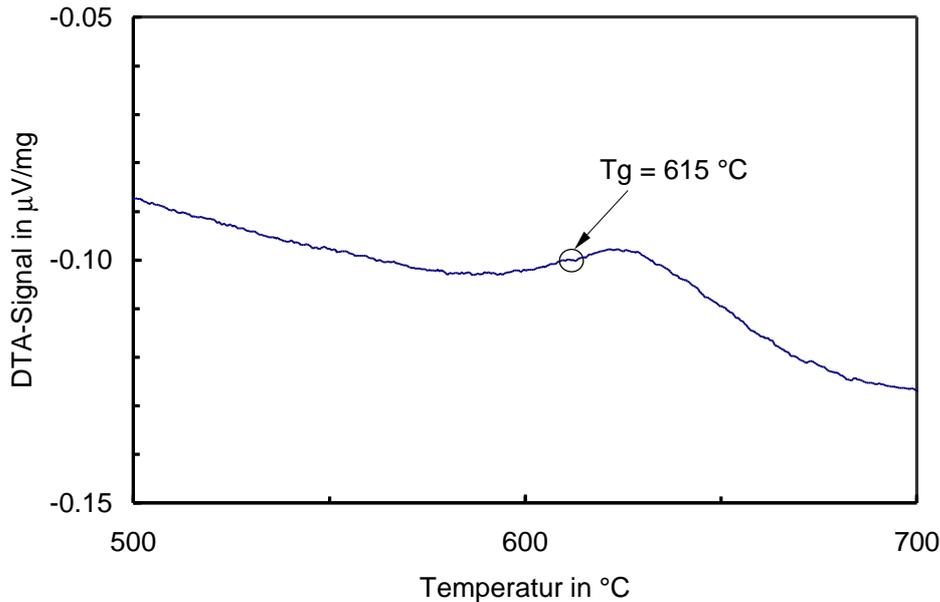


Abbildung 20: Ergebnis der DTA-Messung am Glas Ioglv1af zur Demonstration der Ermittlung der Glastransformationstemperatur; Temperatureausschnitt von 400°C bis 800°C

Tabelle 19: Glastransformationstemperaturen, Kristallisationstemperaturen, Peakflächen und –höhen der Gläser der ersten Versuchsreihe

Glasbezeichnung	Glastransformationstemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Kristallisationstemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Peakfläche des Kristallisationspeaks in $\mu\text{Vs/mg}$	Peakhöhe des Kristallisationspeaks
Ioglv1aa	640	nicht detektierbar	0	0
Ioglv1ab	640	830	25,3	0,37
Ioglv1ac	624	830	21	0,38
Ioglv1ad	625	830	24	0,44
Ioglv1ae	600	830	25	0,42
Ioglv1af	615	830	27,3	0,44
Ioglv1ag	614	830	32,5	0,46
Ioglv1ah	650	830	29,5	0,40
Ioglv1ai	640	830	29,4	0,46
Ioglv1ak	595	830	27,1	0,54
Ioglv1al	nicht detektierbar	830	27,3	0,5

Wertet man die Fläche der Kristallisationspeaks der Gläser der ersten Versuchsreihe als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser aus, so ergibt sich folgendes Bild: Sieht man vom ersten Messwert ab (Ioglv1aa), so scheint die Peakfläche mit dem CaF_2 -Gehalt zuzunehmen, bis der Zusammensetzungsbereich der Trübgäser erreicht ist. Danach kann man eine tendenzielle Abnahme der Peakfläche mit weiter steigendem CaF_2 -Gehalt beobachten (Abbildung 21). In der Thermoanalyse kann nur der in der Glasmatrix gelöste CaF_2 -Anteil zum Kristallisationspeak beitragen. Dadurch wird verständlich, warum der Kristallisationspeak im Bereich der Trübgäser nicht weiter wachsen kann.

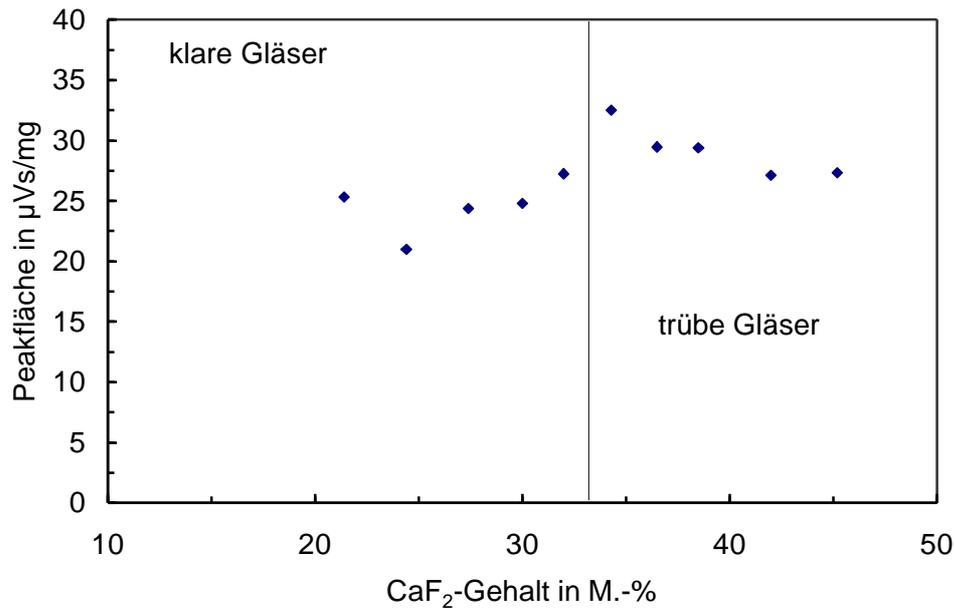


Abbildung 21: Peakfläche des Kristallisationspeaks in Abhängigkeit vom Massenanteil an CaF₂ der ersten Versuchsreihe

4.1.7.2 Versuchsreihe 2

In Tabelle 20 sind die Glastransformationstemperaturen, Kristallisationstemperaturen, Peakflächen und -höhen der jeweiligen Gläser der zweiten Versuchsreihe zusammengefasst.

Tabelle 20: Glastransformationstemperaturen, Kristallisationstemperaturen, Peakflächen und -höhen der Gläser der zweiten Versuchsreihe

Glasbezeichnung	Glastransformationstemperatur in °C	Kristallisationstemperatur in °C	Peakfläche des Kristallisationspeaks in µVs/mg	Peakhöhe des Kristallisationspeaks
Ioglv2a	621	832	21,7	0,3
Ioglv2b	620	810	43,6	0,35
Ioglv2c	620	840	65,26	0,85
Ioglv2d	627	830	59,0	0,8
Ioglv2e	634	840	48,4	0,72
Ioglv2f	632	840	33,5	0,53
Ioglv2g	632	843	29,3	0,39
Ioglv2h	632	860	31,1	0,32
Ioglv2i	631	880	29,8	0,23
Ioglv2j	620	918	40,57	0,15
Ioglv2k	614	942	36,49	0,10

Abbildung 22 stellt die Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit vom CaF₂-Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe dar. Es ist zu erkennen, dass die Kristallisationstemperaturen mit abnehmendem CaF₂-Gehalt zunehmen. Gründe hierfür können die

zunehmende Sättigung an CaF_2 , sowie die geringere Viskosität der Glasmatrix mit steigendem CaF_2 -Gehalt sein.

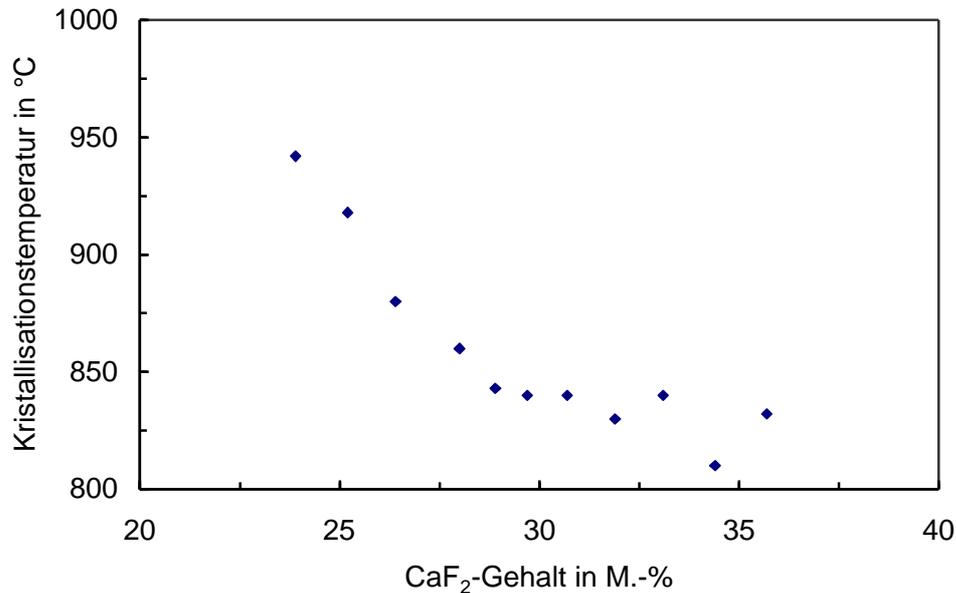


Abbildung 22: Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit vom CaF_2 -Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe

Der Anstieg der Peakhöhe bis zu CaF_2 -Gehalten von 35 M.-% spiegelt das mit dem CaF_2 -Gehalt steigende Kristallisationspotential der optisch klaren Gläser wider (Abbildung 23). Gläser mit höheren CaF_2 -Gehalten sind schon von der Herstellung an durch auskristallisiertes CaF_2 getrübt. Dadurch kann bei weiterer thermischer Behandlung nicht mehr so viel CaF_2 auskristallisieren, wodurch die Höhe des Kristallisationspeaks bei CaF_2 -Gehalten der Grundgläser > 35 M.-% wieder abfällt. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigt, dass die Differenz der Peakhöhe zwischen den Gläsern Ioglv2b und Ioglv2c, zwischen denen die Grenze trüb – klar verläuft, einem CaF_2 -Anteil von 7 M.-% entspricht. Setzt man diese Differenz ins Verhältnis mit dem bereits vorhandenen kristallinen Anteil im optisch trüben Glas Ioglv2b, so findet man, dass der maximale Anteil bei 13 M.-% der Glasmatrix liegt.

Im Falle der 2. Versuchsreihe war die Abhängigkeit der Peakhöhe vom CaF_2 -Gehalt der Gläser besser zu interpretieren als die Abhängigkeit der Peakfläche. Erstere wurde daher zur graphischen Darstellung herangezogen.

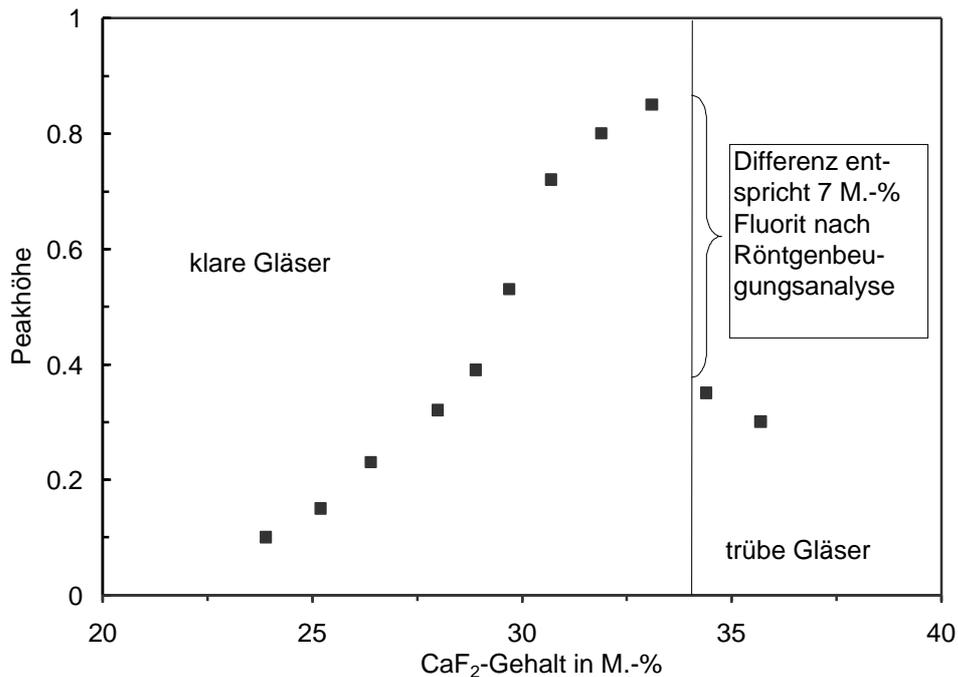


Abbildung 23: Peakhöhe des Kristallisationspeaks in Abhängigkeit vom Massenanteil an CaF₂ der zweiten Versuchsreihe

4.1.8 Korrosionsversuche in wässrigen Lösungen

Das Ergebnis der pH-Wert Bestimmung der Lösungen nach Ende der Korrosionsversuche mit dem Glas Ioglv2c wird in Tabelle 21 gezeigt. Zum Vergleich wurden jeweils die pH-Werte der Ausgangslösungen mit angegeben. Es ist zu erkennen, dass bei Korrosion in H₂O die Lösung am Ende der Korrosion basischer ist als zu Beginn. Bei Korrosion mit sauren Lösungen tritt ein entgegengesetzter Effekt auf. Hier ist die Lösung nach Beendigung der Korrosion saurer als zu Beginn.

Tabelle 21: pH-Werte der Lösungen vor und nach der Korrosion des Glases Ioglv2c

Lösung	Korrosionsdauer	pH-Wert vor Korrosion	pH-Wert nach Korrosion
H ₂ O	10 d	6,56	7,76
0,5 M HCl	15 min	1,4	0,98
0,5 M PAA	15 min	3,11	2,97
0,5 M PAA	2 h	3,11	3,01

4.1.8.1 Korrosionsversuche in destilliertem Wasser

4.1.8.1.1 Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 1 in H₂O

Wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, wurde jeweils 0,1 g Glaspulver der Calciumaluminofluorosilicatgläser bei 25 °C in H₂O korrodiert. Die nach 10 d erhaltenen Korrosionslösungen wurden auf Al, Si, Ca und F analysiert. Die Al-Konzentration der Korrosionslösungen der Versuchsreihe 1 lagen alle unter der Nachweisbarkeitsgrenze von 0,05 mg/l.

In Abbildung 24 wird die Ca-Konzentration als Funktion des CaF₂-Gehaltes dargestellt. Die Calciumgehalte steigen mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser an. Abbildung 25 zeigt die F-Konzentration als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser. Der Fluorgehalt steigt zunächst linear mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser an. Im Trübglasbereich steigt die Fluorkonzentration mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser weiter. Die Konzentration der Korrosionslösungen an Siliciumionen wird in der Abbildung 26 als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser dargestellt. Der Siliciumgehalt sinkt vorerst mit steigendem SiO₂-Gehalt der Gläser. Im Bereich der Klargläser steigt der Siliciumgehalt der Korrosionslösungen zunächst mit dem SiO₂-Gehalt der Gläser. Nach einer maximalen Siliciumfreisetzung bei einem Massenanteil von 41 % im Glas, kommt es zu einer Abnahme der Siliciumgehalte in den Korrosionslösungen bei weiterer Zunahme der SiO₂-Gehalte. Das lässt vermuten, dass ab diesem SiO₂-Gehalt das Glasnetzwerk soweit stabilisiert ist (hoher Anteil an SiO₂ und niedrige Anteile an Netzwerkwandlern), dass trotz steigendem SiO₂-Gehalt im Glas die Konzentration an Siliciumionen in den Korrosionslösungen sinkt.

Alle Daten der chemischen Analyse der Korrosionslösungen befinden sich in tabellarischer Form im Anhang.

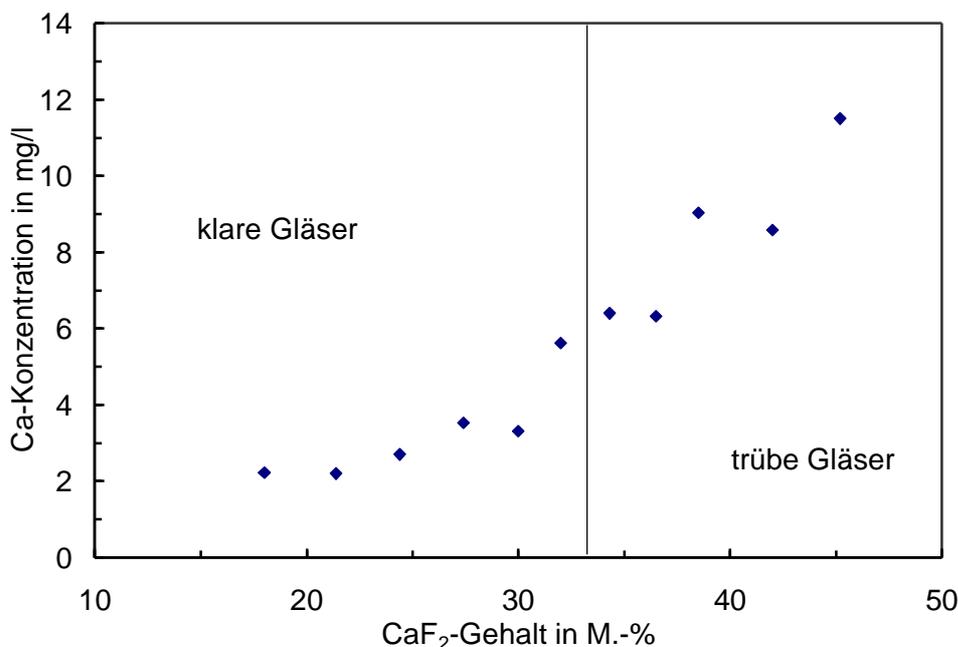


Abbildung 24: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in H₂O

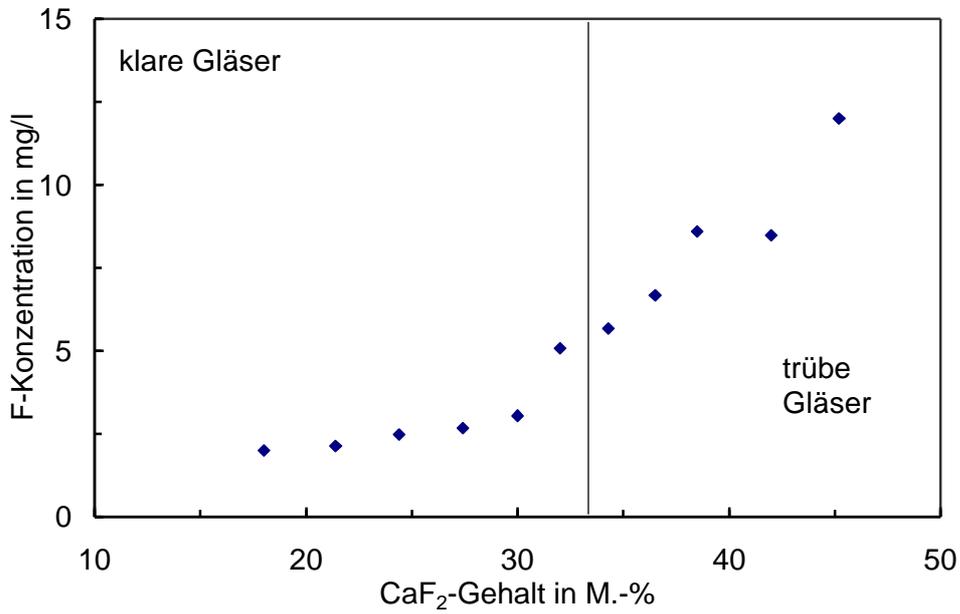


Abbildung 25: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in H₂O

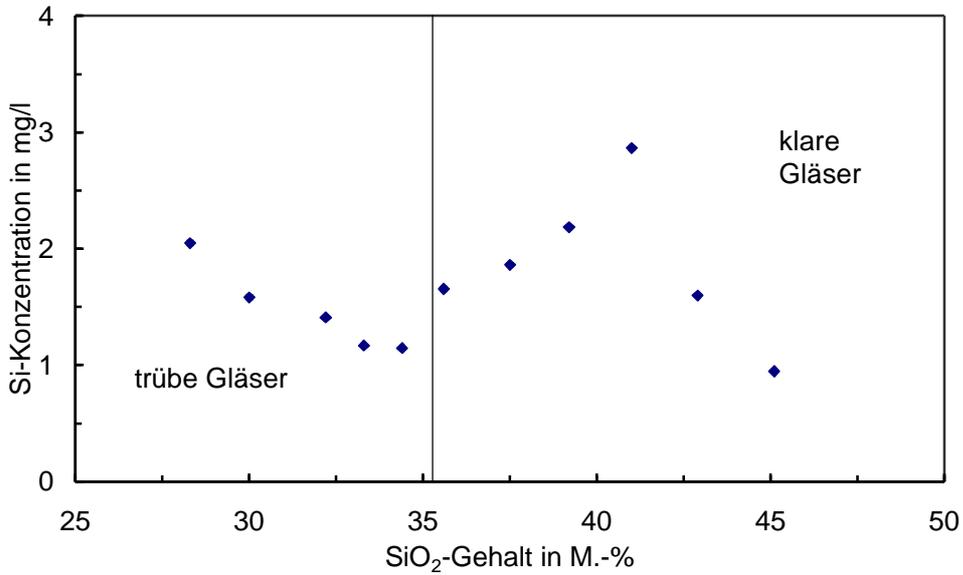


Abbildung 26: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in H₂O

4.1.8.1.2 Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 2 in H₂O

Abbildung 27 zeigt die Konzentration von Al in der Korrosionslösung als Funktion des Al₂O₃-Gehaltes der Gläser. Auch hier liegen die Messwerte unter der Nachweisbarkeitsgrenze des verwendeten Sets Spectroquant 1.14825. Dennoch deutet sich bei hohen Al₂O₃-Gehalten der Gläser eine Zunahme der Al-Konzentration der Lösungen mit dem Al₂O₃-Gehalt der Gläser an, weshalb auch diese – an sich sehr unsicheren – Messwerte grafisch dargestellt werden. Offensichtlich sind die Angaben zur Nachweisbarkeitsgrenze des angewendeten Verfahrens eher konservativ. Die Ca-Konzentration der gleichen Korrosionslösung als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser wird in Abbildung 28 gezeigt. Man erkennt, dass die Calciumgehalte der Korrosionslösungen mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser ansteigen. Um zu prüfen, ob der Wert für das Glas Ioglv2d ein Ausreißer war, wurde der Korrosionsversuch für dieses Glas komplett (inklusive Glasschmelze) wiederholt. Für dieses Glas wurden beide Werte eingetragen, sie liegen relativ nahe beieinander. Bei den weiteren Betrachtungen wurde bei offensichtlichen Ausreißern ebenso verfahren. In Abbildung 29 ist die Konzentration der Korrosionslösung an F als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser dargestellt. Der Fluorgehalt der Korrosionslösungen nimmt anfangs mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser ab. Ab einem CaF₂-Gehalt von 28 % steigt die Fluorkonzentration mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser. Eine Unstetigkeitsstelle im Bereich zwischen Trüb- und Klarglas ist nicht zu erkennen. Die Abbildung 30 zeigt die Konzentration an Siliciumionen als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser. Die Siliciumkonzentration nimmt ab einem Massenanteil von 38 % SiO₂ trotz steigendem SiO₂-Gehaltes der Gläser ab. Bei geringen SiO₂-Gehalten der Gläser streuen die Messwerte zunächst sehr stark.

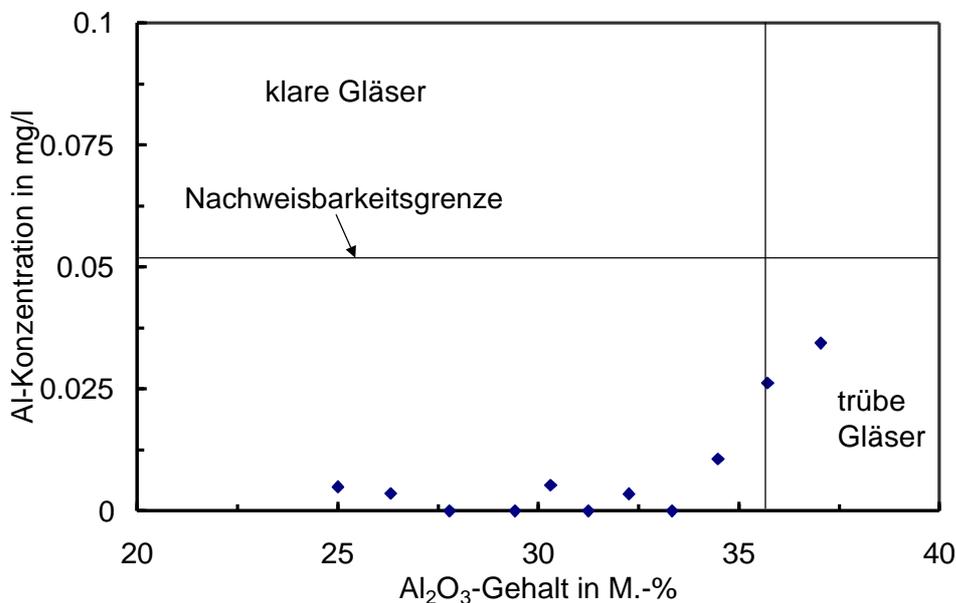


Abbildung 27: Konzentration von Al in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des Al₂O₃-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in H₂O

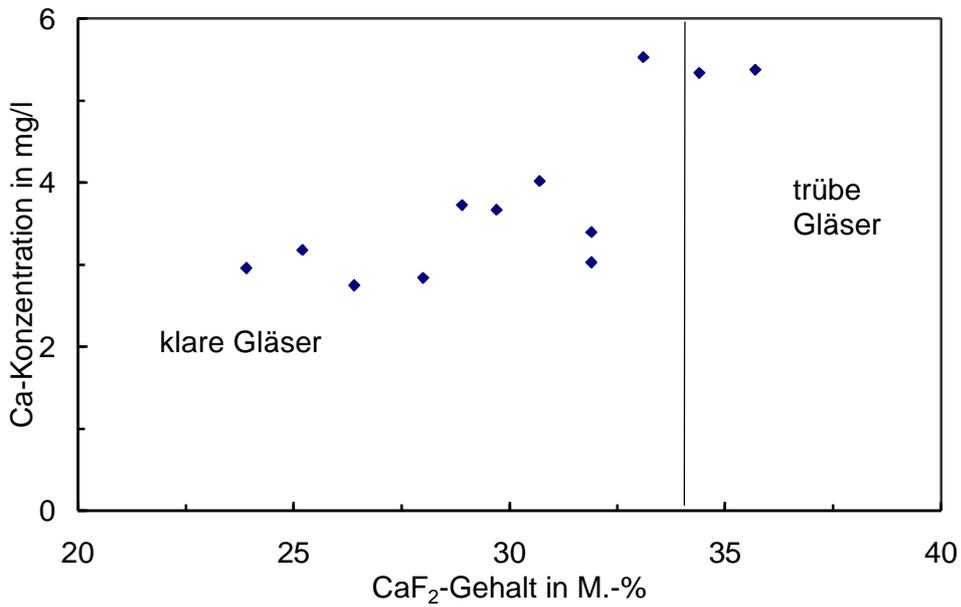


Abbildung 28: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in H₂O

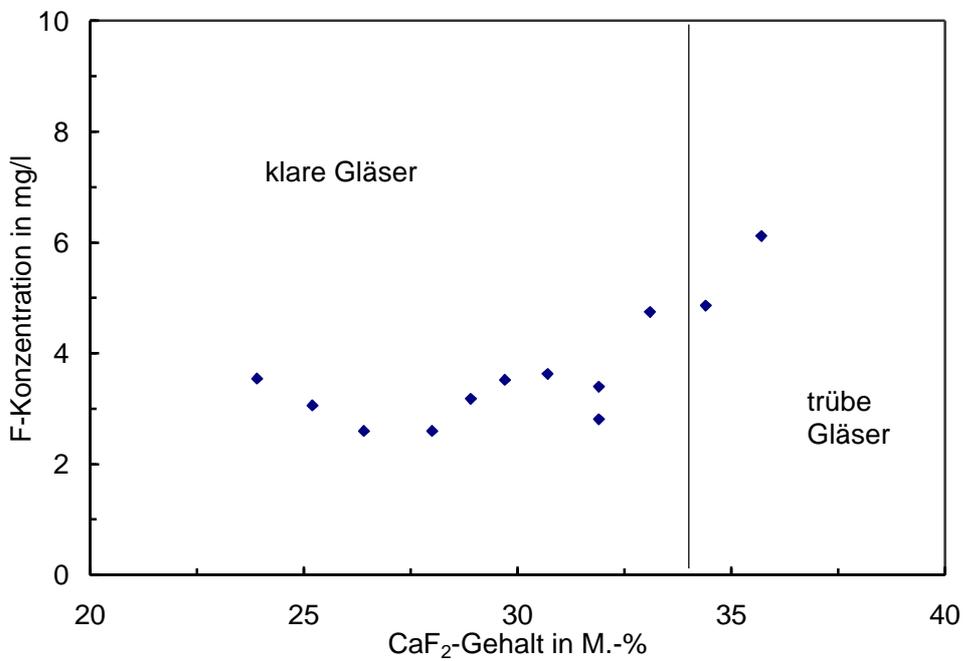


Abbildung 29: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in H₂O

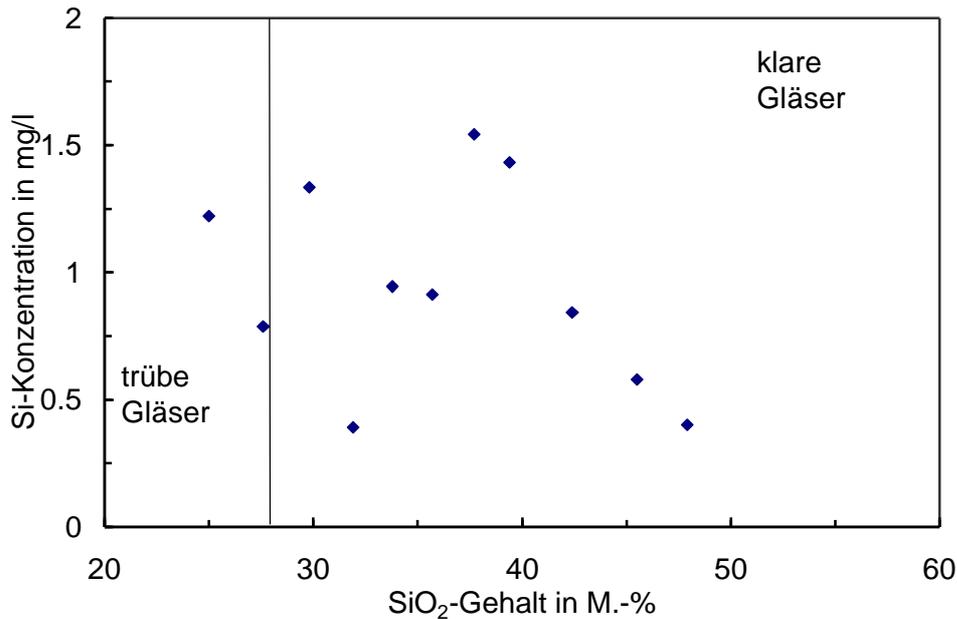


Abbildung 30: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 10 Tagen als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in H₂O

Um die Ursache der Unstetigkeitsstelle im Trübglassbereich bei der Si-Konzentration der Korrosionslösung zu erklären, wurden die Massenanteile der Glasmatrix (ohne kristallinen Anteil von Fluorit) berechnet. Dazu wurden die in Abschnitt 4.1.6 ermittelten Werte verwendet. Das Ergebnis wird in Abbildung 31 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Si-Konzentration der Korrosionslösung der beiden Trübgläser in den linearen Verlauf einfügen. Die Ausreißer unterhalb eines SiO₂-Gehaltes von 35 M.-% liegen im Übergangsbereich zwischen Trüb- und Klarglas.

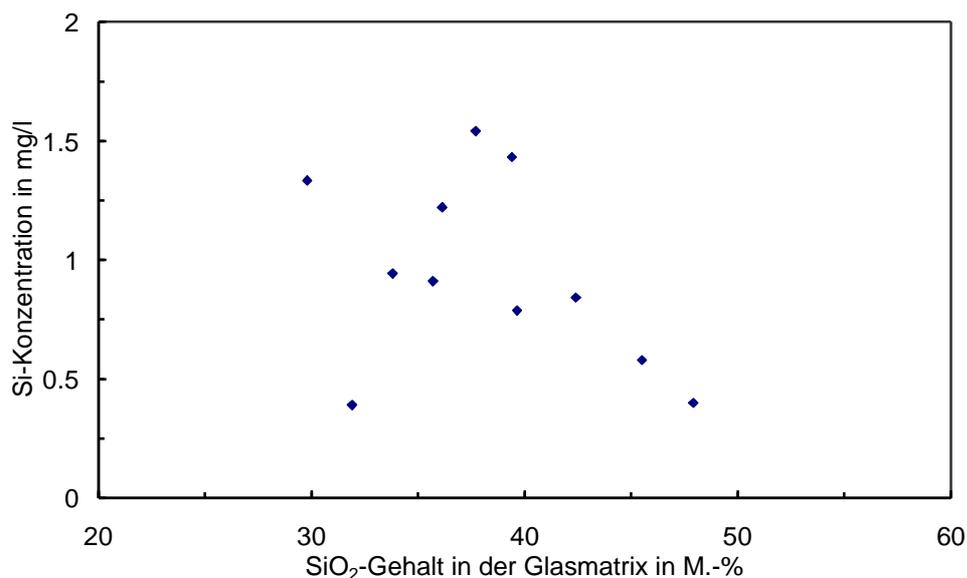


Abbildung 31 Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des SiO₂-Gehaltes der berechneten Glasmatrix; Versuchsreihe 2, Korrosion in H₂O

4.1.8.2 Korrosion von Gläsern in 0,5 M Salzsäure

4.1.8.2.1 Zeitabhängigkeit der Korrosion von ausgewählten Gläsern in 0,5 M HCl

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse für das Glas Ioglv1ad aufgeführt. 0,5 g des Glases wurden in 50 ml 0,5 M HCl korrodiert. In Vorversuchen hatte sich 0,1 g des Glaspulvers nach spätestens 4 h aufgelöst.

Tabelle 22: Al- und Ca-Konzentrationen in den Korrosionslösungen der Korrosion des Glases Ioglv1ad in 0,5 M HCl in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer

Korrosionsdauer in min	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l
30	1116	712
60	1192	1120
420	1230	1510
1440	1362	1530

An Hand dieser Daten wurde versucht, Aussagen über eine Zeitabhängigkeit der Korrosion zu gewinnen. Eine einheitliche Auswertung aller Daten ergab kaum brauchbare Ergebnisse. Hinsichtlich der Al-Konzentration wird für Zeiten > 30 min eine lineare Abhängigkeit der Al-Konzentration von der Zeit gefunden (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,99$). Bezüglich der Ca-Konzentration deutet sich eine Löslichkeitsgrenze von 1500 mg/l an. Sieht man Al als Netzwerkbildner an, bedeutet dies, dass sich – nach einem Anfangseffekt – das Netzwerk linear mit der Zeit auflöst [85]. Weitergehende Aussagen – z. B. über den Charakter des Anfangseffektes – sind aufgrund der engen Datenbasis nicht möglich.

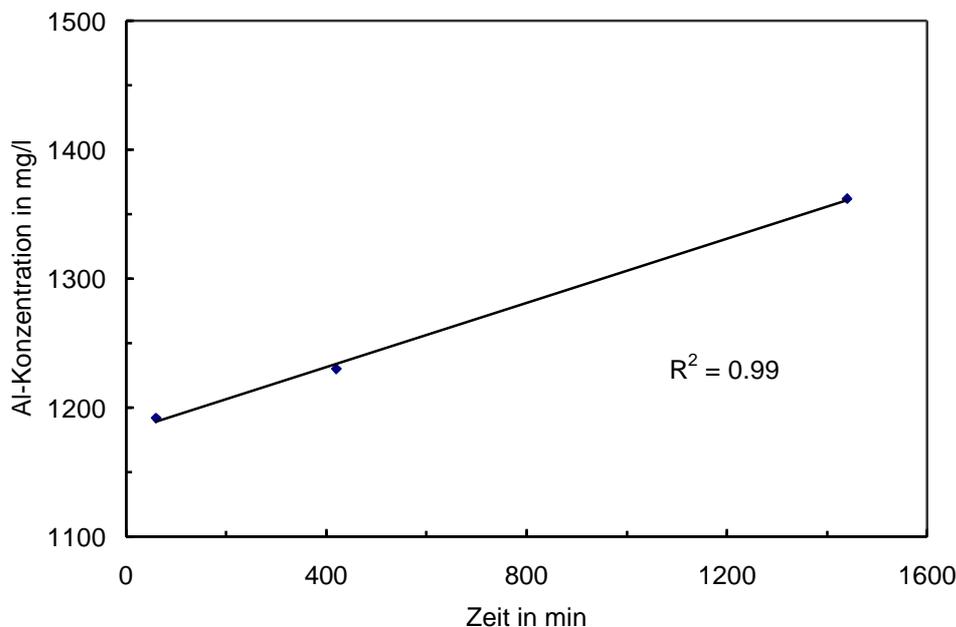


Abbildung 32: Korrelation der experimentell ermittelten Al-Konzentrationen mit der Zeit; Glas Ioglv1ad, Korrosionslösung in 0,5 M HCl

4.1.8.2.2 Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 1 in 0,5 M HCl

In Abbildung 33 wird die Al-Konzentration der Korrosionslösungen als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser dargestellt. Zunächst steigt der Aluminiumgehalt mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser. Bei Gläsern mit 28 bis 31 M.-% Al_2O_3 wurde eine maximale Al-Konzentration der Lösungen gemessen. Danach fällt die Al-Konzentration mit weiter steigendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser ab. Ursachen können zunehmende chemische Stabilität der Gläser oder die Ausfällung von Al-Verbindungen sein.

In Abbildung 34 wird die Konzentration der Korrosionslösungen an Ca als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser dargestellt. Die Ca-Konzentration der Korrosionslösungen steigt in der Regel mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser an. Im Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübgläsern kommt es zu einer Unstetigkeit, deren Ursache in dem Auskristallisieren von CaF_2 zu sehen ist (Nachweis durch Röntgenbeugung, siehe Abschnitt 4.1.6 und ESEM-Aufnahmen, siehe 4.1.10). Da zwischen der maximalen Ca-Konzentration im Klarglasbereich und der minimalen Ca-Konzentration im Trübglasbereich eine Differenz des CaF_2 -Gehaltes des Glases von ca. 10 M.-% besteht, liegt die Vermutung nahe, dass diese Differenz durch die Bildung von kristallinem CaF_2 verursacht wird. Setzt man den Anteil des kristallinen CaF_2 mit 13 M.-% an, wie er in Abschnitt 4.1.7 ermittelt wurde, und reduziert den CaF_2 -Gehalt der Trübgläser um diesen Wert, so liegen die Messwerte nahezu auf einer Geraden. Dies ist in Abbildung 35 dargestellt. Dadurch wird gezeigt, dass für die Ca-Freisetzung allein die Glasmatrix verantwortlich ist, nicht das kristallisierte CaF_2 . Abbildung 36 zeigt die Konzentration der Korrosionslösungen an F als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser. Auch hier wurde versucht, durch Reduzierung des CaF_2 -Gehaltes durch den Anteil des kristallinen CaF_2 die Unstetigkeit zu beseitigen (Abbildung 37). In Abbildung 38 wird die Konzentration an Siliciumionen der Korrosionslösung als Funktion des SiO_2 -Gehaltes der Gläser gezeigt. Wie bei der vorangehenden Abbildung sind zwei Zusammensetzungsbereiche zu sehen, in denen der Si-Gehalt der Korrosionslösung mit steigendem SiO_2 -Gehalt fällt. Die rechnerische Korrektur der Glaszusammensetzung – damit wird nur die Zusammensetzung der Glasmatrix der Trübgläser betrachtet – führt die Messkurven zusammen und zeigt die stabilisierende Wirkung des SiO_2 im Glasnetzwerk. Dies wird in Abbildung 39 demonstriert, trotz des relativ niedrigen Bestimmtheitsmaßes von $R^2 = 0,71$.

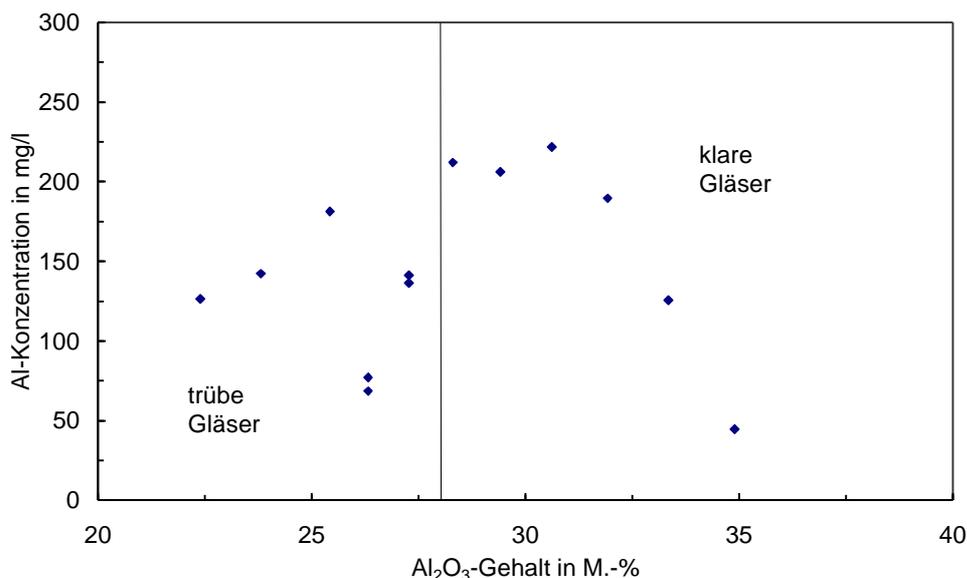


Abbildung 33: Konzentration von Al in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

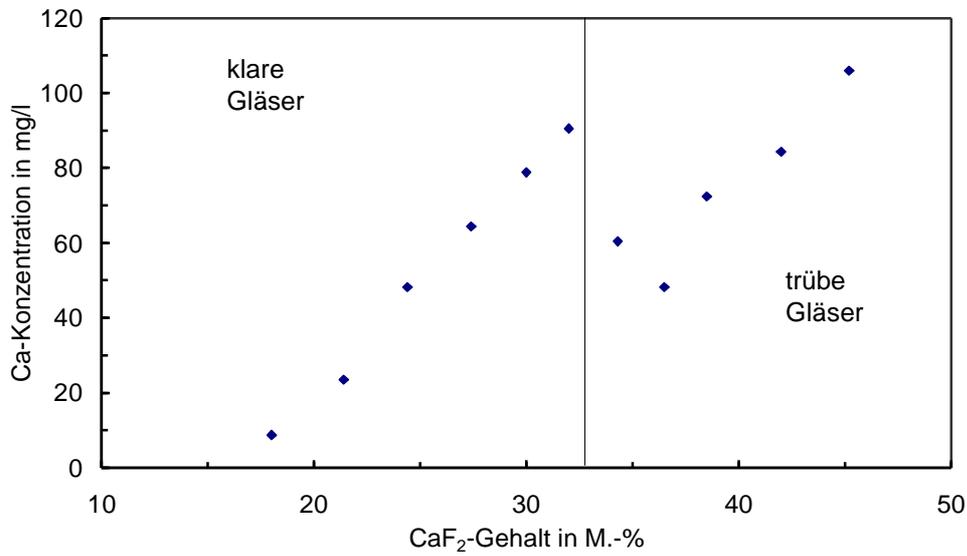


Abbildung 34: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

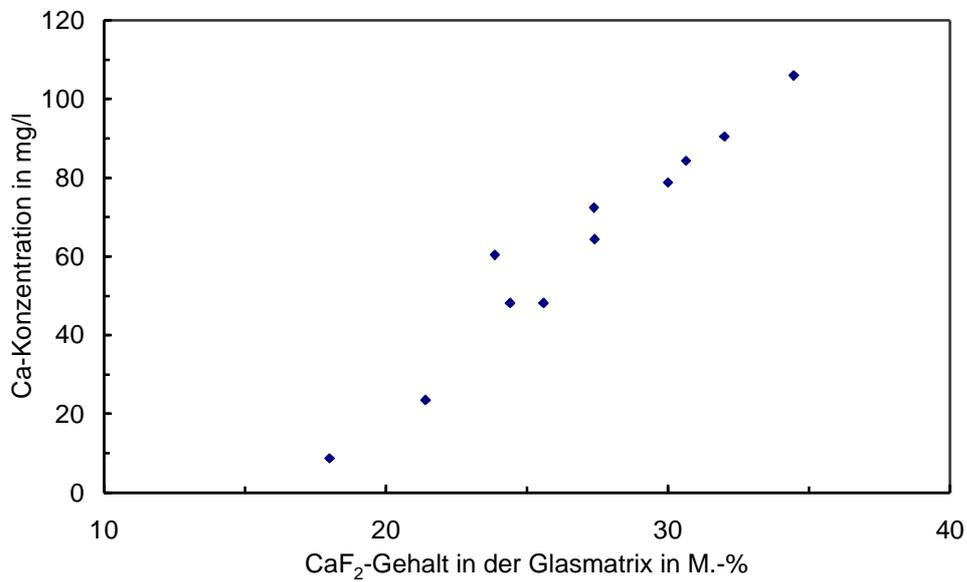


Abbildung 35: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Glasmatrix; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl; Korrektur der Zusammensetzung der Glasmatrix der Trübe Gläser

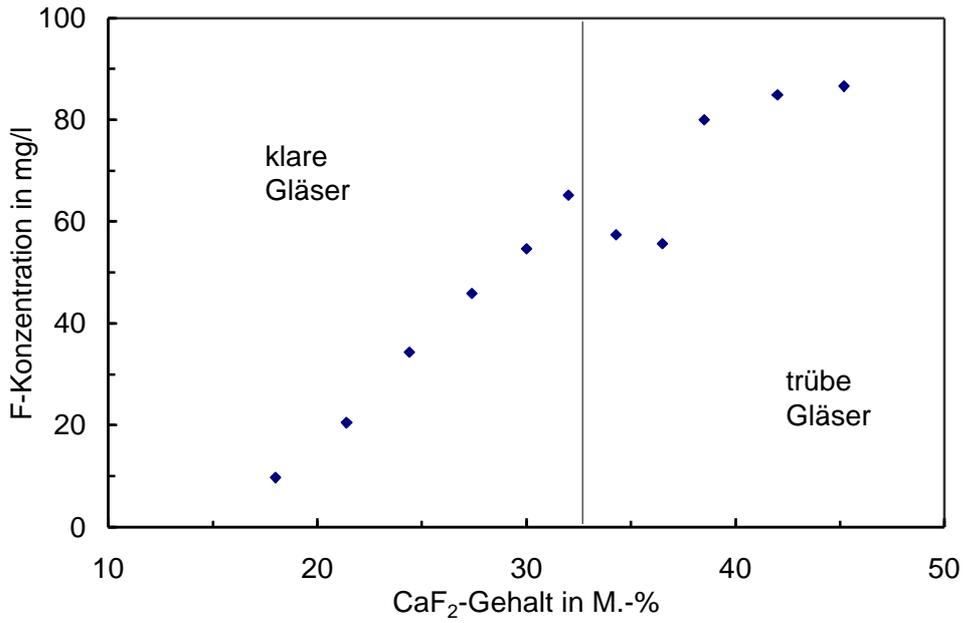


Abbildung 36: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

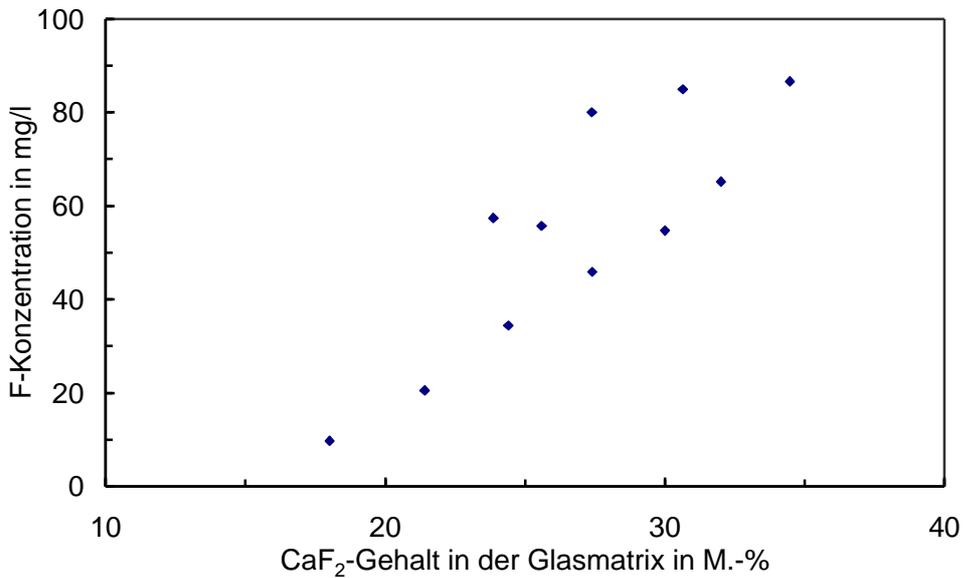


Abbildung 37: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der berechneten Glasmatrix; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

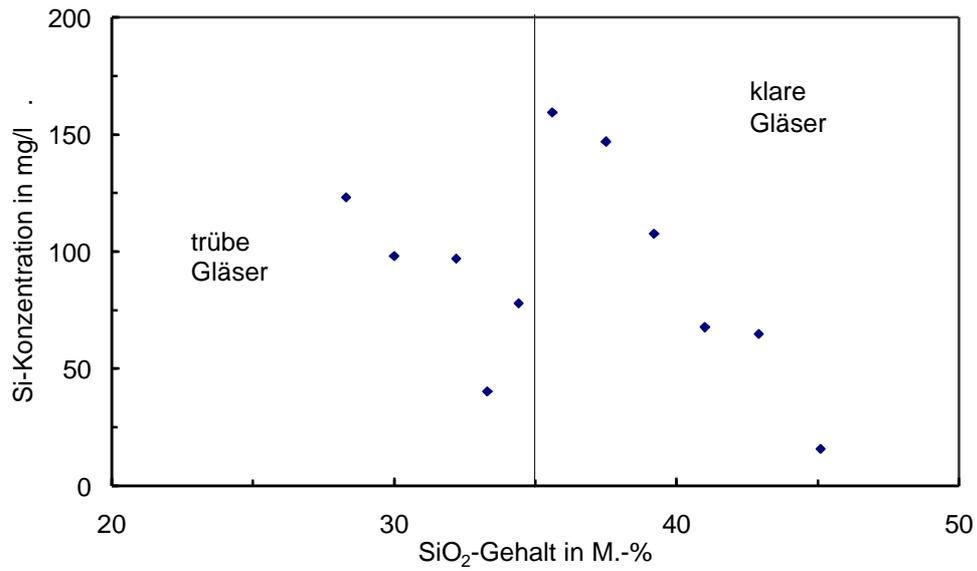


Abbildung 38: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

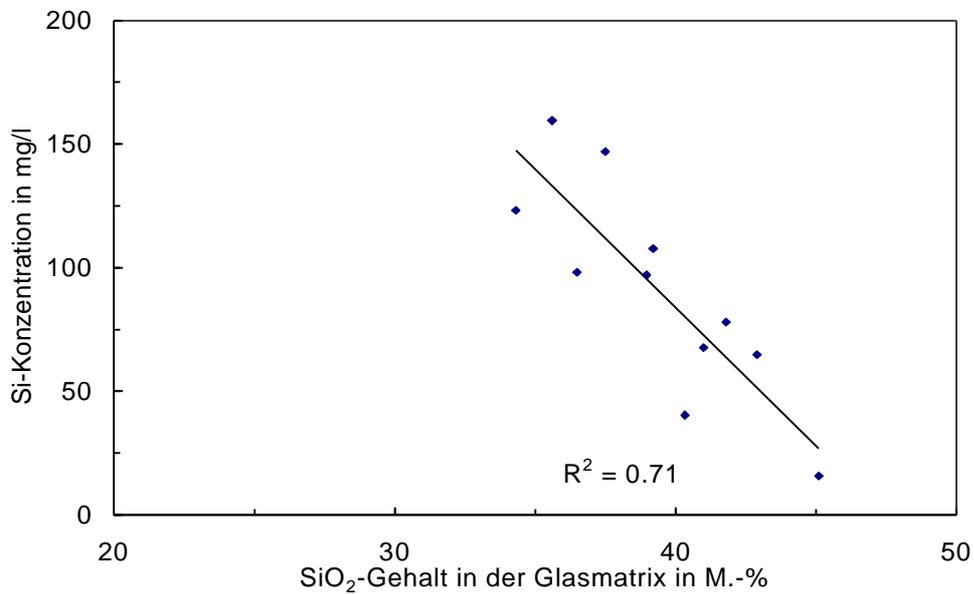


Abbildung 39: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des SiO₂-Gehaltes der berechneten Glasmatrix; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M HCl

4.1.8.2.3 Korrosion von Gläsern der Versuchsreihe 2 in 0,5 M HCl

Abbildung 40 zeigt die Al-Konzentration der Korrosionslösungen als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser. Der Aluminiumgehalt steigt zuerst linear mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser an. Die Trübgeläser (> 35 M.-% Al_2O_3) ergeben auch hier (vergleiche Abbildung 33) geringere Al-Konzentrationen. In Abbildung 41 wird die Konzentration der Korrosionslösungen an Ca als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser dargestellt. Zunächst steigt die Ca-Konzentration der Korrosionslösungen mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser, bis - bei CaF_2 -Gehalten > 32 M.-% - die in den Lösungen nachgewiesene Ca-Konzentration abfällt. Die Abnahme beginnt schon vor Erreichen des CaF_2 -Gehaltes der Gläser, der zur Trübung durch Kristallisation von CaF_2 führte. Durch diese Auskristallisation verarmt die Glasmatrix an F und Ca, was offensichtlich die chemische Beständigkeit der Gläser forciert. Die Daten deuten die destabilisierende Wirkung des F auf die Glasmatrix an. Abbildung 42 zeigt die Konzentration der Korrosionslösungen an F als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser. Auch hier steigt der Fluorgehalt der Korrosionslösung mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser an. Dies trifft auch auf die Trübgeläser zu. Damit wird erwiesen, dass die Freisetzung von F und Ca getrennt diskutiert werden muss. Die Konzentration des Si in der Korrosionslösung als Funktion des SiO_2 -Gehaltes der Gläser ist in Abbildung 43 dargestellt. Im Bereich der klaren Gläser sinkt die Konzentration des Si mit steigendem SiO_2 -Gehalt, was auf die netzwerkstabilisierende Wirkung des SiO_2 auf das Glasnetzwerk hinweist. Dies wird auch durch die geringere Si-Konzentration der Korrosionslösung im Fall der getrübbten Gläser (< 29 M.-% SiO_2) unterstrichen.

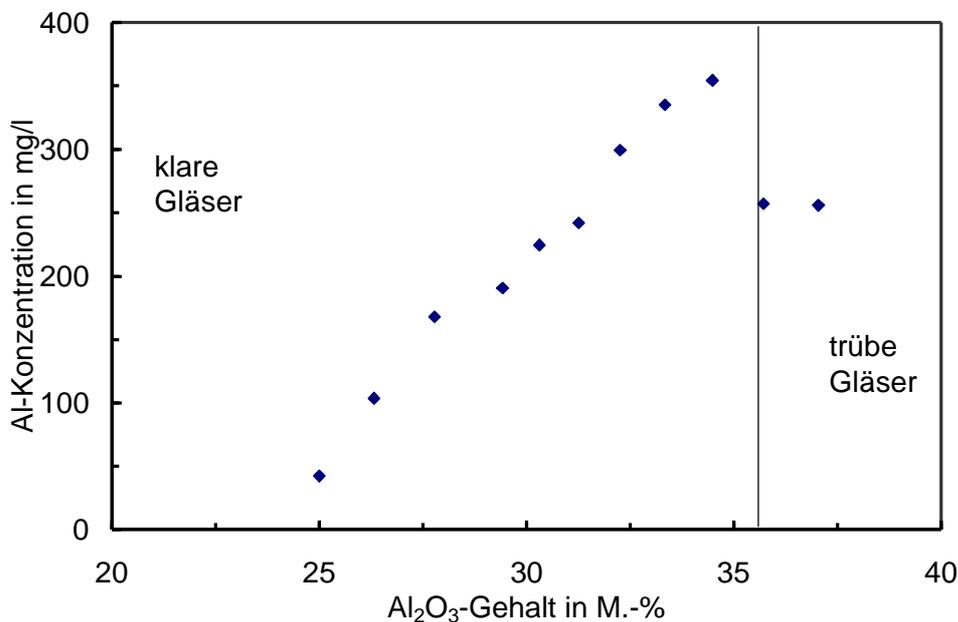


Abbildung 40: Konzentration von Al in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M HCl

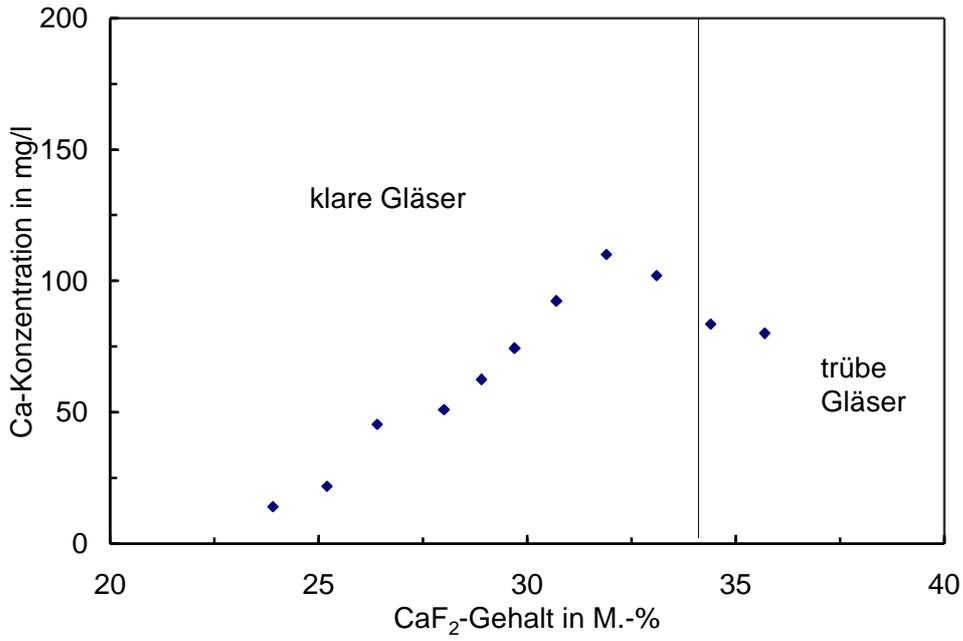


Abbildung 41: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M HCl

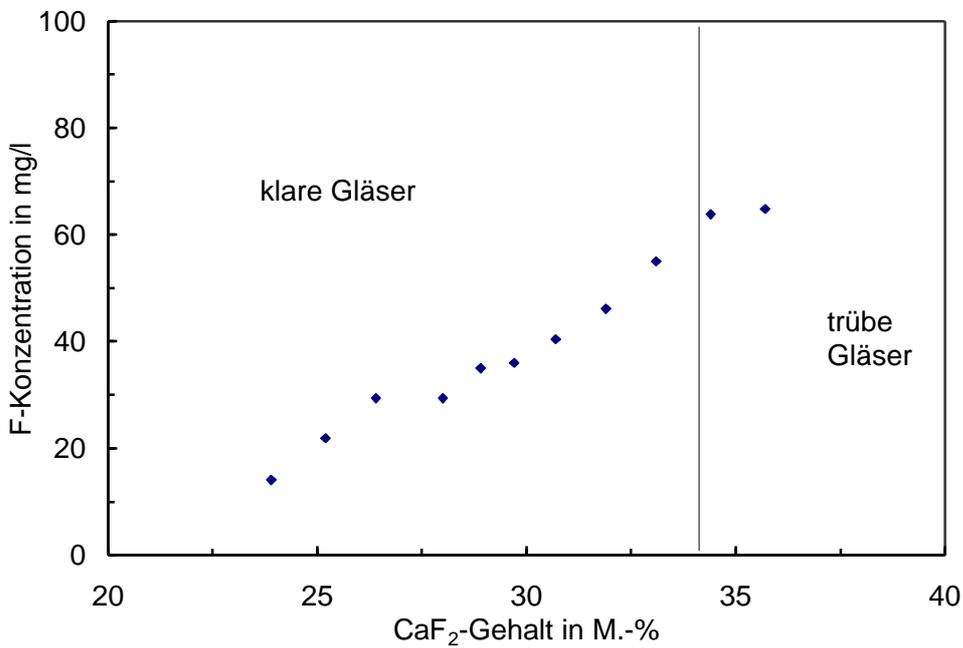


Abbildung 42: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M HCl

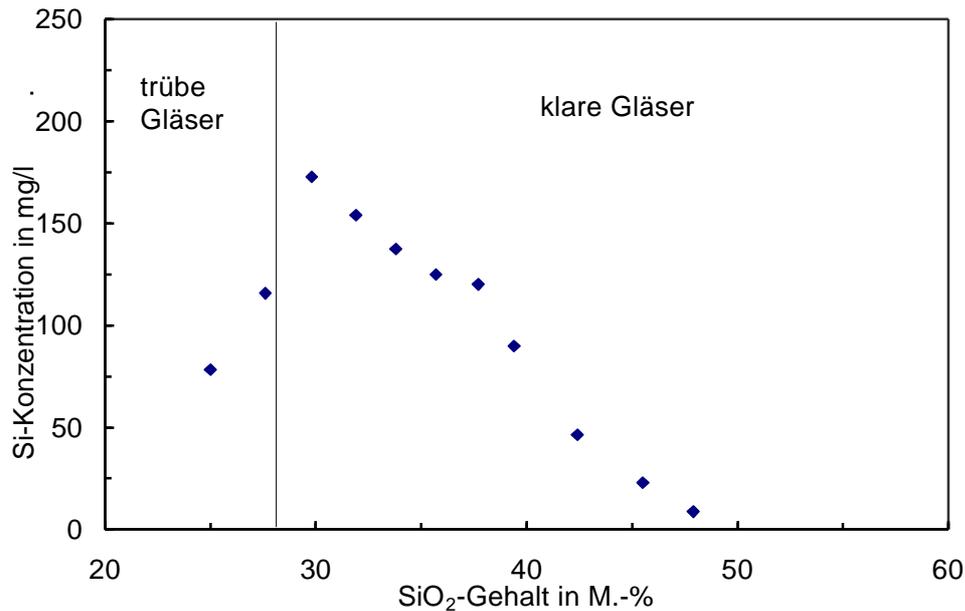


Abbildung 43: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M HCl

4.1.8.3 Korrosion in 0,5 M Polyacrylsäure (PAA)

4.1.8.3.1 Zeitabhängigkeit der Korrosion von ausgewählten Gläsern in 0,5 M PAA

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Korrosionsversuche über 4 Zeiträume für das Glas Ioglv1af (Übergang Klar-/Trübglass) aufgeführt. 0,5 g des Glases wurden in 50 ml 0,5 M PAA korrodiert.

Tabelle 23: Al-Konzentrationen in den Korrosionslösungen des Glases Ioglv1af in 0,5 M PAA in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer

Korrosionsdauer in min	Al-Konzentration in mg/l
30	10,9
60	14,0
420	77,8
1440	93,1

Wertet man die Daten nach einem linearen Zeitgesetz aus, so findet man für die ersten 3 Werte eine gute Bestätigung des linearen Zeitgesetzes (Abbildung 44). Der 4. Messwert lässt sich nicht in diese Abhängigkeit einbeziehen. Möglicherweise wird die Korrosionsrate in diesem Fall durch Sättigungseffekte reduziert. Wertet man die Daten nach einem

Wurzel-Zeit-Gesetz aus, fallen die Werte für 120 und 420 min aus dem Rahmen, sie liegen um 50 % zu hoch. Daher erscheint auch hier ein lineares Zeitgesetz wahrscheinlicher.

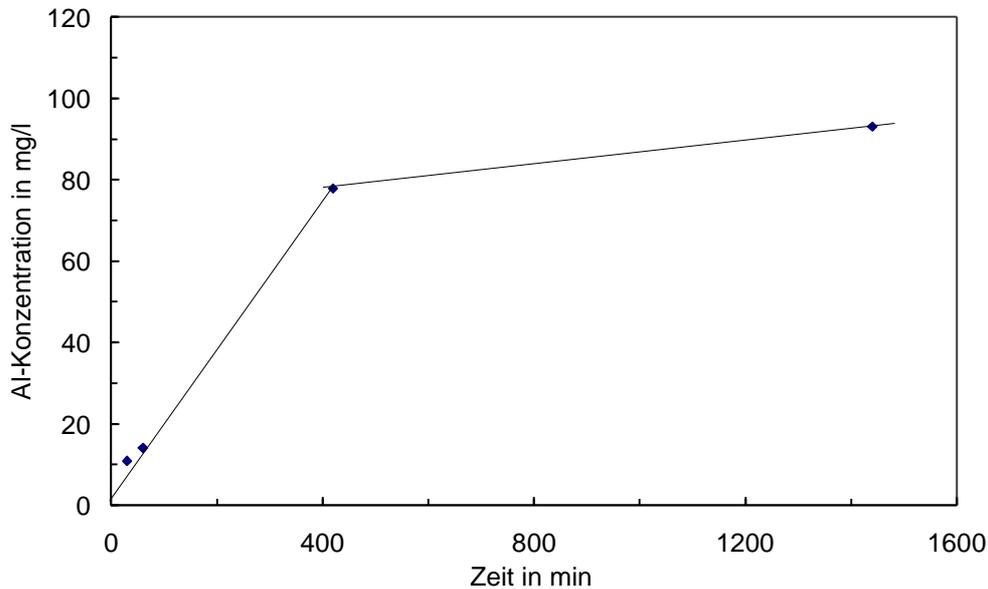


Abbildung 44: Korrelation der experimentell ermittelten Al-Konzentrationen mit der Zeit; Glas Ioglv1af, Korrosionslösung in 0,5 M PAA

4.1.8.3.2 Korrosion von Gläsern der Versuchsreihen 1 und 2 in 0,5 M PAA – Kurzzeitversuche

Die ersten Versuche zur Korrosion der Calciumalumofluorosilicatgläser wurden mit einer Korrosionszeit von ebenfalls 15 min durchgeführt. Die einzelnen Messwerte zur Charakterisierung der Konzentrationslösungen sind in Tabellen 3 und 7 des Anhanges aufgeführt. Die Auswertung der ermittelten Konzentrationen ergab nur wenige deutbare Ergebnisse, was durch die noch geringen Konzentrationen der Glasauflösungsprodukte erklärt werden kann. Dies soll beispielhaft an der Abhängigkeit der Al-Konzentration vom Al_2O_3 -Gehalt der Gläser der ersten Versuchsreihe gezeigt werden (Abbildung 45). In der Folge wurde die Korrosionszeit für Versuche in PAA auf 2 h ausgedehnt.

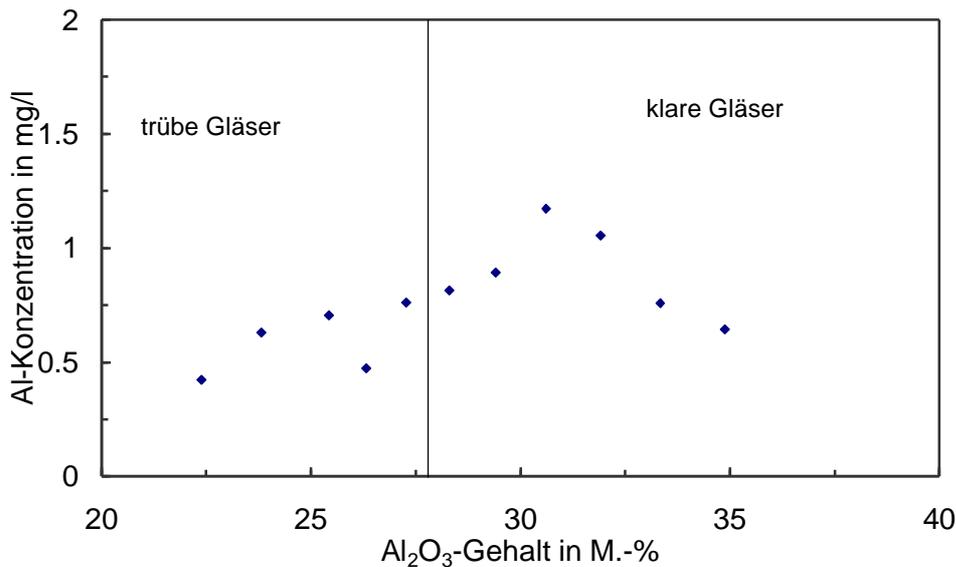


Abbildung 45: Konzentration von Al in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des Al₂O₃-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

4.1.8.3.3 Korrosion der Gläser der Versuchsreihe 1 in 0,5 M PAA – Korrosionszeit 2 h

Abbildung 46 zeigt die Konzentration der Korrosionslösungen an Al als Funktion des Al₂O₃-Gehaltes der Gläser. Bei Massenanteilen von 28 % Al₂O₃-Gehalt im Glas wird eine maximale Aluminiumkonzentration beobachtet. Die Ca-Konzentration der Korrosionslösung als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Calciumgehalte steigen zunächst linear mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser an. Im Zusammensetzungsbereich der Trübgeläser lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung ermitteln. Abbildung 48 zeigt die F-Konzentration als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser. Der Fluorgehalt steigt in zwei Konzentrationsbereichen mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser an. Wie im Falle der Korrosion in HCl führt die Berücksichtigung des auskristallisierten CaF₂ zu einer Erklärung der Differenz zwischen beiden Bereichen. Stellt man die Konzentration an F in den Korrosionslösungen als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Glasmatrix dar, zeigen die Messwerte eine einheitliche Tendenz, sie steigen mit dem CaF₂-Gehalt der Matrix an, wie in Abbildung 49 gezeigt wird. Ähnliches wurde für die Abhängigkeit der Si-Konzentrationen der Korrosionslösungen vom SiO₂-Gehalt der Glasmatrix untersucht. Dies ergab jedoch ein Bestimmtheitsmaß von 0,08. Daher ist in Abbildung 50 die Si-Konzentration nur als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser dargestellt. Im Klarglasbereich sinkt die Si-Konzentration mit steigendem SiO₂-Gehalt.

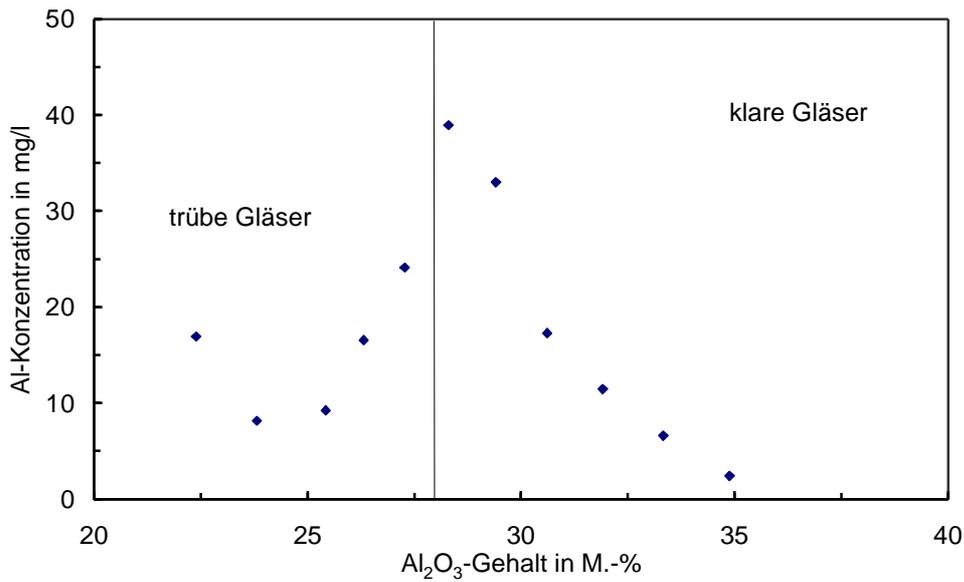


Abbildung 46: Konzentration von Al in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

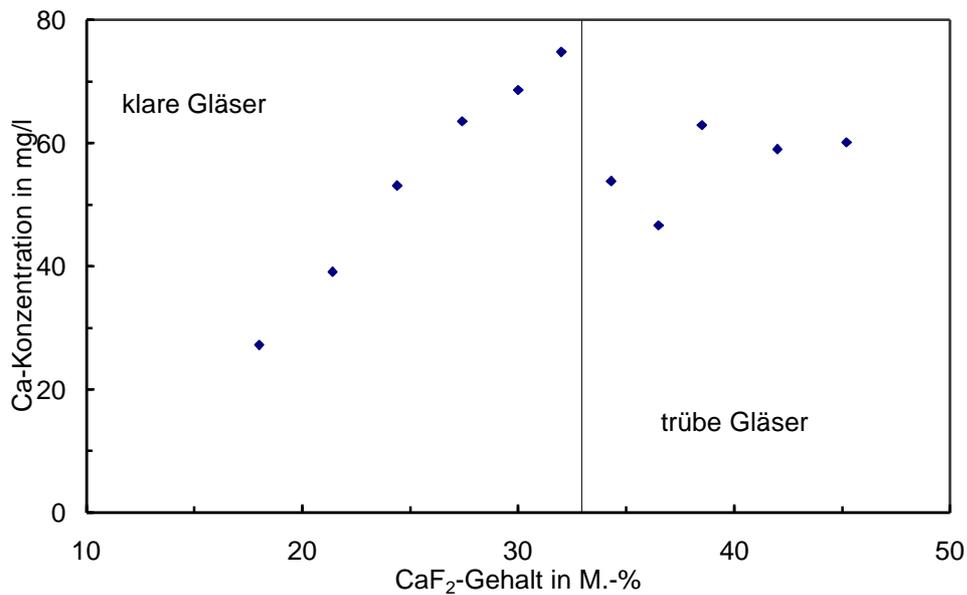


Abbildung 47: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des CaF_2 -Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

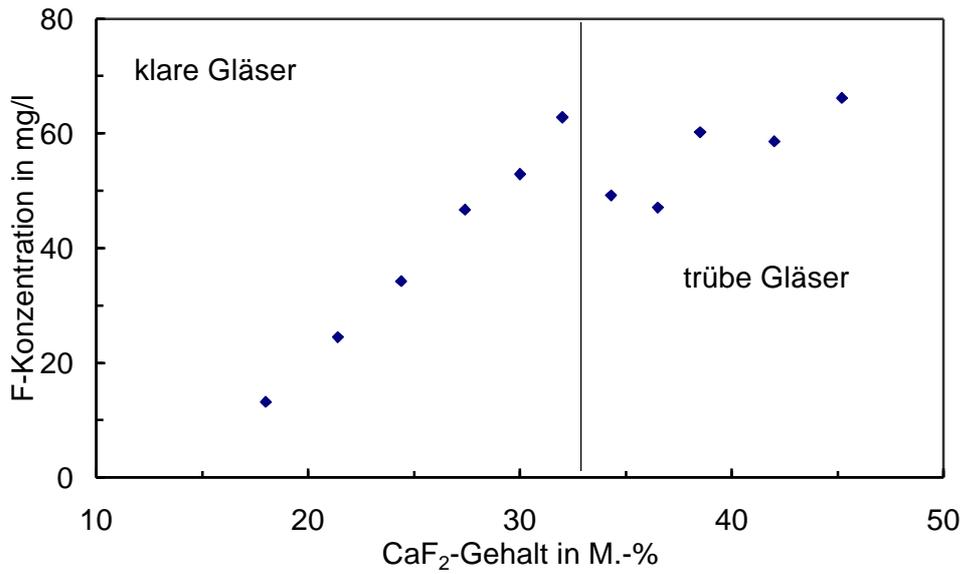


Abbildung 48: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

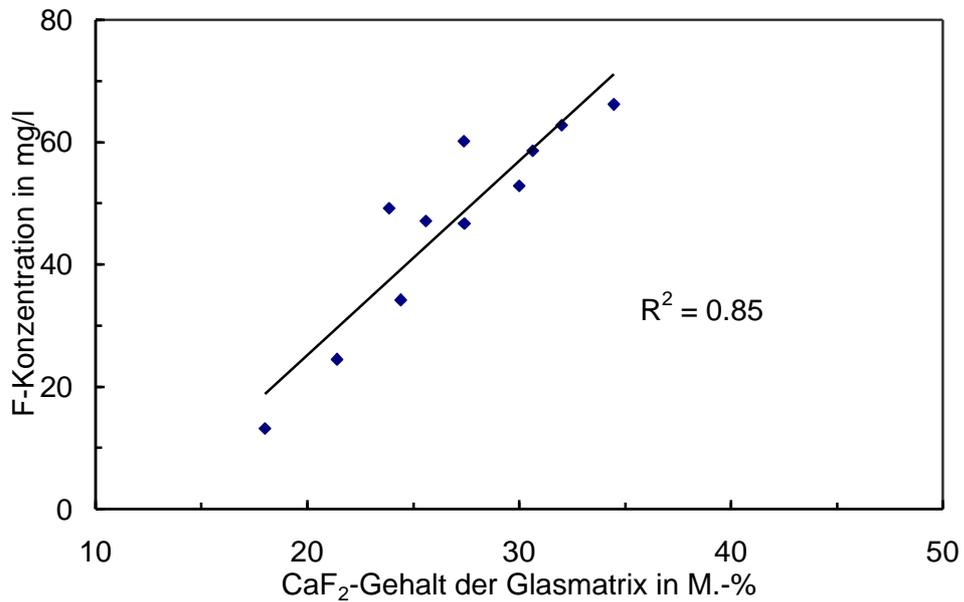


Abbildung 49: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 15 min als Funktion des CaF₂-Gehaltes der berechneten Glasmatrix; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

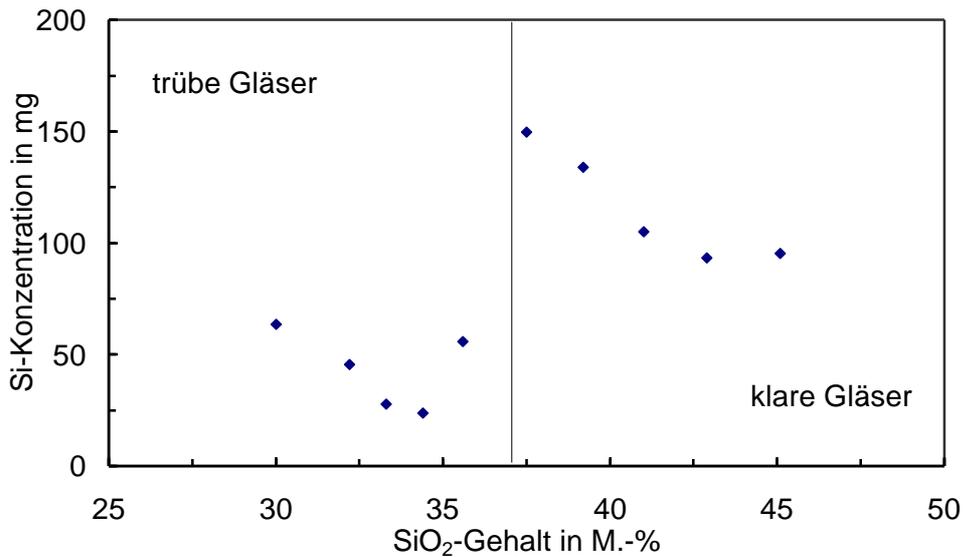


Abbildung 50: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1, Korrosion in 0,5 M PAA

4.1.8.3.4 Korrosion der Gläser der Versuchsreihe 2 in 0,5 M PAA – Korrosionszeit 2 h

Die Analyse der Korrosionslösung der 2 h-Werte der Korrosion in Polyacrylsäure ergab keine Korrelation der Al-Konzentration mit den Al₂O₃-Gehalten der Gläser. Die Daten sind deshalb nur in Tabelle 8 des Anhangs aufgeführt. In Abbildung 51 wird die Konzentration des Ca der Korrosionslösung als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser dargestellt. Auch hier beobachtet man eine verringerte Ca-Konzentration der Korrosionslösungen nahe dem Zusammensetzungsbereich der Trübgeläser. Bezieht man die Werte der Trübgeläser auf die Zusammensetzung der Glasmatrix, so ordnen sich die Messwerte in die Tendenz der anderen Klargeläser ein. Abbildung 52 zeigt die F-Konzentration als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser. Die Fluorkonzentration steigt generell mit dem CaF₂-Gehalt der Gläser an. Auch hier ordnen sich die Messwerte für Trübgeläser (eingekreiste Punkte) in die Tendenz ein, wenn man sie auf die Klarglasmatrix bezieht. Die Abbildung 53 stellt die Konzentration an Siliciumionen als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser dar. Die Siliciumkonzentration nimmt mit dem SiO₂-Gehalt der Gläser zu. Bei 34 M.-% SiO₂-Gehalt im Glas liegt ein Maximum in der Konzentration an Siliciumionen der Korrosionslösungen. Steigt der SiO₂-Gehalt im Glas weiter an, so fällt die Konzentration an Siliciumionen der Korrosionslösungen. Eine Korrektur der Zusammensetzung der Trübgeläser zeigte, dass sich die Messwerte dieser Gläser in die der Klargeläser einfügen (eingekreiste Punkte in Abbildung 53).

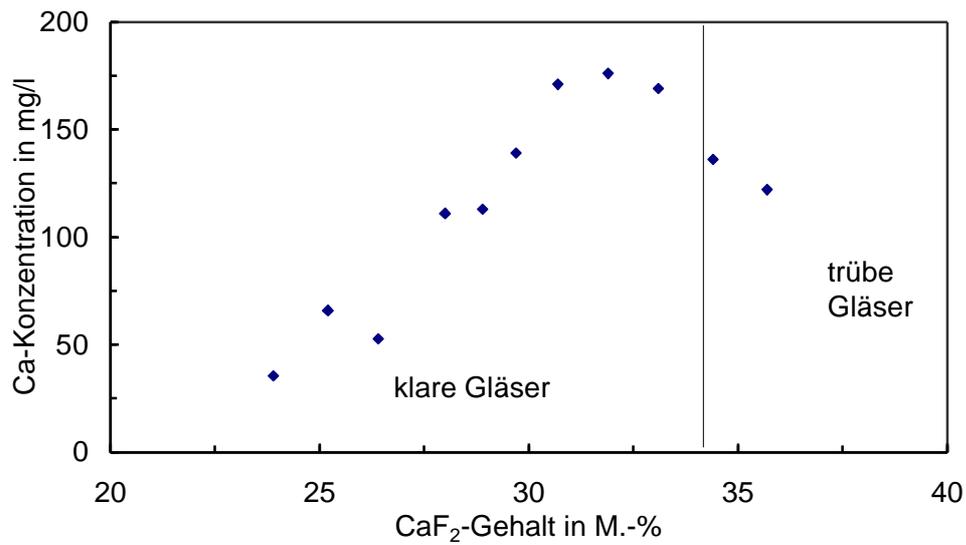


Abbildung 51: Konzentration von Ca in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M PAA

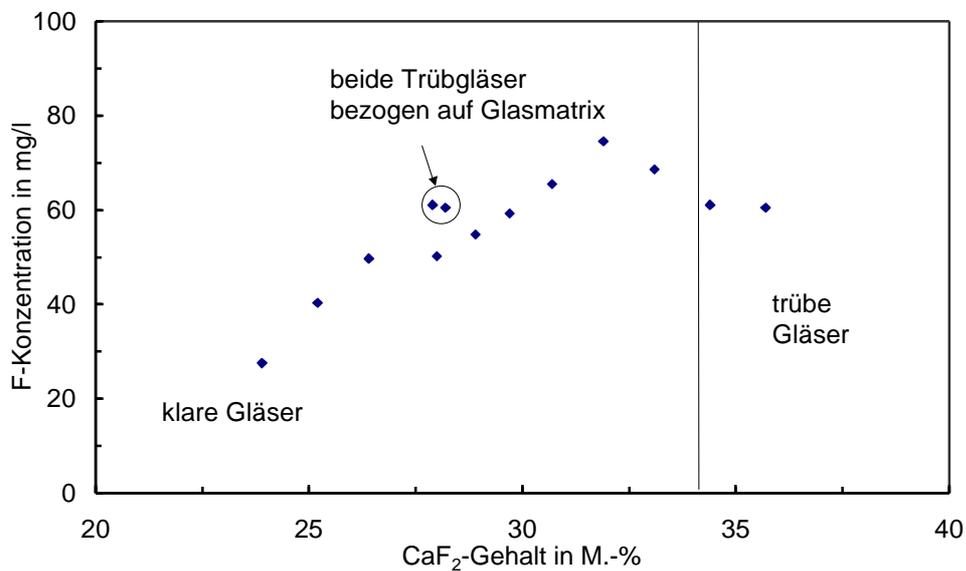


Abbildung 52: Konzentration von F in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des CaF₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M PAA, die eingekreisten Werte sind auf die Glasmatrix bezogen

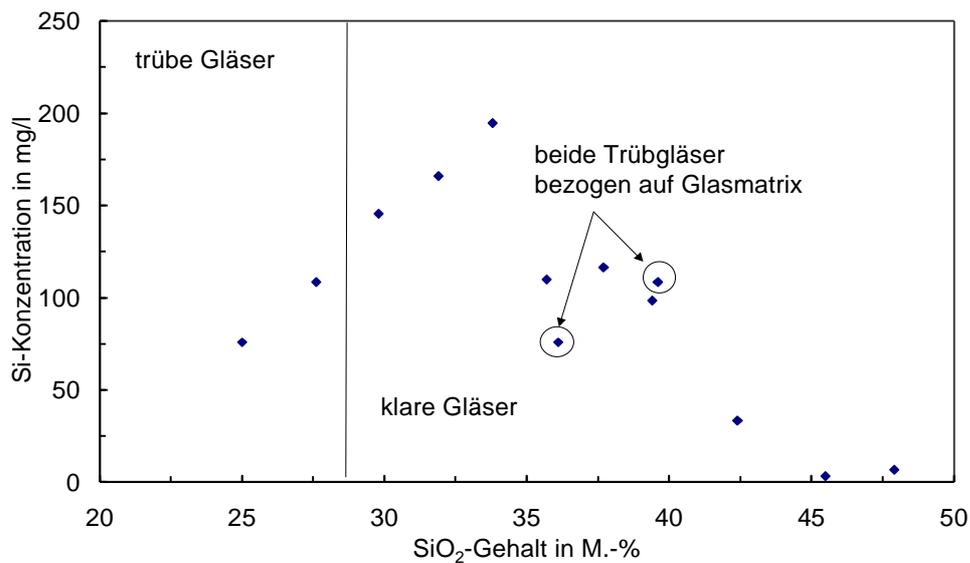


Abbildung 53: Konzentration von Si in der Korrosionslösung nach 2 h als Funktion des SiO₂-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 2, Korrosion in 0,5 M PAA, die eingekreisten Werte sind auf die Glasmatrix bezogen

4.1.9 Auswertung der Korrosionsergebnisse

Um den Mechanismus zu ermitteln, nach dem sich die Gläser auflösen, wurde das folgende Auswertungsschema angewendet:

- Normierung der Glaszusammensetzung,
- Umrechnung in Elementanteile,
- Bildung des Verhältnisses von Al-Gehalt in Lösung [mg/l] zu Al-Gehalt in Glasmatrix [Atom-%] (ebenso mit Ca- und F-Gehalt) und
- Normierung dieser 3 Verhältnisse auf Si.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10 bis 17 im Anhang zu finden. Für die Gläser der Versuchsreihe 1 bedeutet dies eine kongruente Netzwerkauflösung (Ergebnis der Normierung ca. 1) und im Fall der Korrosion mit PAA eine Präzipitation von Al (Normierungsergebnis $\ll 1$). Bei den Gläsern der zweiten Versuchsreihe kann ab einem SiO₂-Gehalt unter 40 % ebenfalls von einer kongruenten Netzwerkauflösung ausgegangen werden. Bei Gläsern mit einem SiO₂-Gehalt über 40 % wird eine bevorzugte Auslaugung (Ergebnis der Normierung > 1) beobachtet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 54 und Tabelle 24 dargestellt. Es ist noch anzumerken, dass diese Diskussion jedoch nicht für Korrosion in H₂O gilt. Dies könnte durch eine Ausfällung von SiO₂ verursacht worden sein.

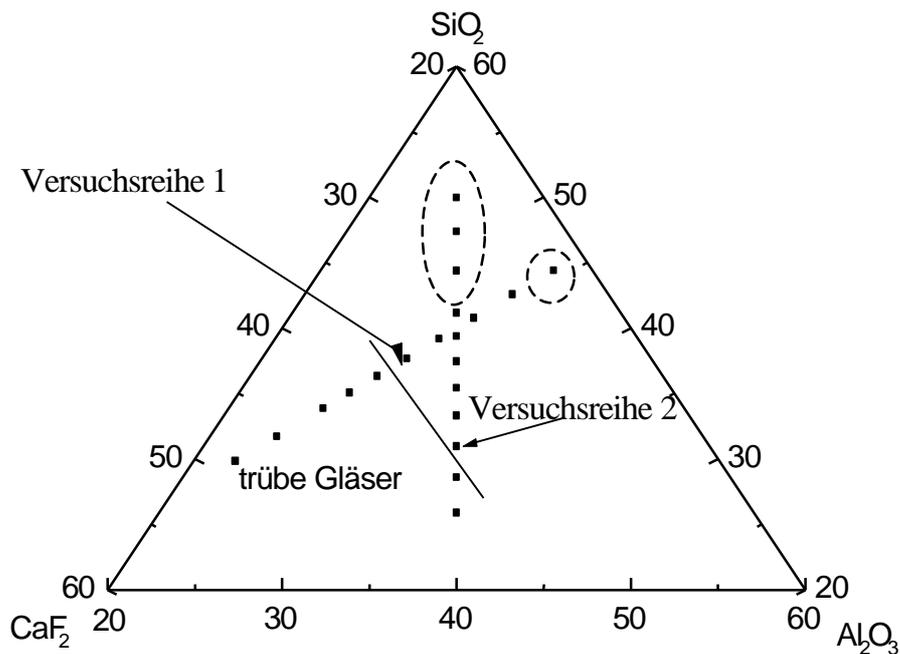


Abbildung 54: Darstellung der Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser im Dreistoffsystem $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; gestrichelt gekennzeichnete Gläser wurden bei den Korrosionsversuchen ausgelaugt, die restlichen Gläser zeigten Netzwerkauflösungen; Angaben in M.-%

Tabelle 24: Korrosionsmechanismen in den verschiedenen Korrosionsmedien in Bezug auf die verschiedenen Ionen

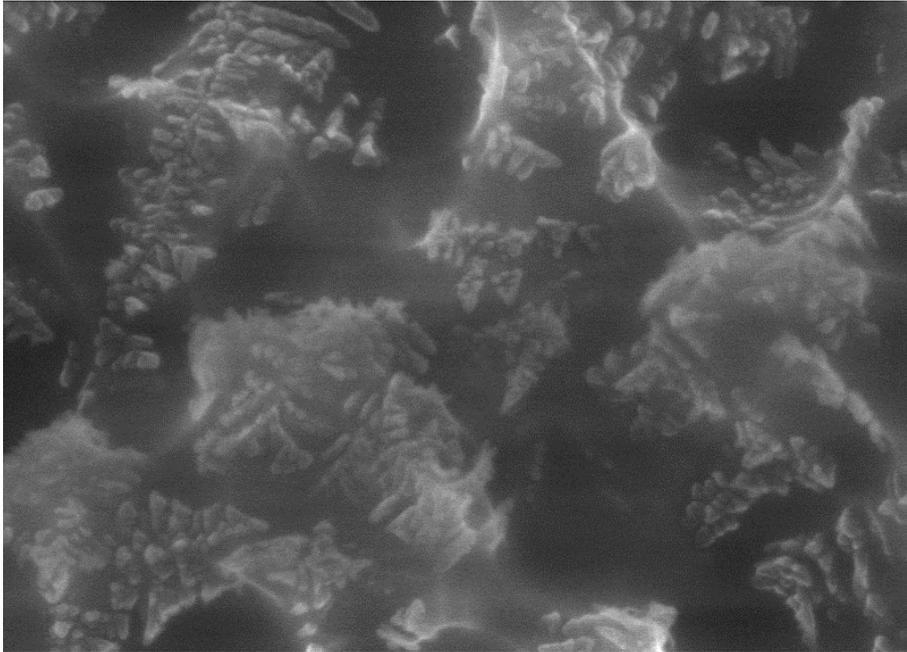
	H_2O	HCl	PAA
Al	wahrscheinlich Präzipitation	Auslaugung bei SiO_2 -Gehalt > 40 M.-%; sonst kongruente Netzwerkauflösung	Präzipitation
F	Auslaugung	Auslaugung bei SiO_2 -Gehalt > 40 M.-%; sonst kongruente Netzwerkauflösung	Auslaugung bei Ioglv1aa sowie ab einem SiO_2 -Gehalt von >40 M.-%; sonst kongruente Netzwerkauflösung
Ca	Auslaugung	Auslaugung bei SiO_2 -Gehalt > 45 M.-%; sonst kongruente Netzwerkauflösung	Auslaugung bei Ioglv1aa sowie ab einem SiO_2 -Gehalt von >40 M.-%; sonst kongruente Netzwerkauflösung

4.1.10 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Frage, ob im Wesentlichen die Glasmatrix bei der Korrosion in Säuren aufgelöst wird, wurden Proben der Größe 25 mm • 10 mm • 1 mm des Glases Ioglv2b (Trübglas) vor und nach der Korrosion in 0,5 M HCl im atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop untersucht. Der Einsatz dieses Gerätes ersparte die Bedampfung der Proben. Abbildung 55 zeigt die Oberfläche des Glases vor der Korrosion, man sieht im wesentlichen Artefakte der Präparation, etwa Schleifriefen. In Abbildung 56 wird die Oberfläche des Glases nach der Korrosion im gleichen Maßstab dargestellt. Deutlich ist die Ausbildung kristalliner dendritischer Strukturen zu sehen. Dies zeigt, dass die Matrix zwischen dem kristallinen CaF_2 herausgelöst wird. Dies unterstützt die Interpretation der Zeitabhängigkeit der Korrosion als lineares Zeitgesetz, was für eine kongruente Materialauflösung typisch ist.



Abbildung 55: ESEM-Aufnahme der Oberfläche des unbehandelten Glases Ioglv2b



1AG_HCl_LGSE_W1,4T 15,0kV

1 μm

Abbildung 56: ESEM-Aufnahme der Oberfläche des Glases Ioglv2b nach 20 d in 0,5 M HCl

4.2 Untersuchungen an Glasionomerzementen

4.2.1 Kommerzielle Glasionomerzemente

4.2.1.1 Druckfestigkeit

Herstellung und Druckfestigkeitsprüfung von kommerziellen Produkten standen als Vorversuche am Beginn der Untersuchungen von Glasionomerzementen. Kommerzielle Produkte können auf zwei verschiedene Arten in der Zahnarztpraxis verarbeitet werden. Es gibt Handmischvarianten, bei denen ein Pulver (meist das reine Glaspulver) und eine Flüssigkeit (meist ein Gemisch aus verschiedenen Polycarbonsäuren, Weinsäure und Wasser) miteinander verrührt werden. Die entstehende Paste ist ca. 2-3 min applizierbar. Für eine zweite Variante werden Pulver und Flüssigkeit getrennt in einer Kapsel untergebracht. Bei Bedarf wird die Trennwand zwischen beiden Stoffen mit Hilfe eines speziellen Gerätes zerstört und die Kapsel in einem Mischgerät einige Sekunden intensiv geschüttelt.

Das Anmischen des jeweiligen Zementes richtete sich nach dem Beipackzettel und wurde nach der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Von jedem Glasionomerzement wurden mindestens 5 Prüfkörper hergestellt. Die besten 4 Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessung wurden zur Bildung eines Durchschnittswertes verwendet. Alle in den folgenden Abschnitten genannten Festigkeitswerte sind auf diese Weise berechnet wurden. Die Glasionomerzemente werden nach Herstellerangaben in zwei Gruppen aufgeteilt:

- in Befestigungsmaterialien, deren Festigkeit mindestens 70 MPa betragen sollte und
- in Füllungsmaterialien (Mindestfestigkeit 130 MPa).

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Druckfestigkeitswerte der im Labor getesteten kommerziellen Glasionomerzemente

	kommerzielle Glasionomerzemente (Befestigungsmaterialien)	kommerzielle Glasionomerzemente (Füllungsmaterialien)
Minimale ermittelte Druckfestigkeit in MPa	72	121
Maximale ermittelte Druckfestigkeit in MPa	126	180

Die unter der Mindestfestigkeit liegende Druckfestigkeit eines Füllungsmaterials ist damit zu erklären, dass die Materialien als Handmischvariante verwendet wurden und daher große Abweichungen zu den vom Hersteller angegebenen Werte auftreten können.

Vergleiche zwischen den Festigkeiten von Handmisch- und Kapselvarianten anderer Autoren [86] ergaben ebenfalls gravierende Abweichungen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Druckfestigkeit eines kommerziellen Glasionomermementes in Abhängigkeit zur Dauer der Lagerung und Art der Anmischung [86]

Lagerdauer in Wasser	Druckfestigkeit in MPa	
	Handmischvariante	Kapselvariante
24 h	66,5	138,2
2 Monate	106,8	236,5
6 Monate	118,8	200,1

4.2.1.2 Temperaturverlauf während der Abbindereaktion

Der Temperaturverlauf der Abbindereaktion der Glasionomermemente wurde aufgezeichnet, um die Kinetik dieses Vorganges charakterisieren zu können. Aussagen über das Reaktionsende des Abbindens wurden erzielt, indem der Temperaturverlauf mit einer für jeden Versuch optimierten Abkühlkurve (ohne Reaktion) verglichen wurde.

In Abbildung 57 sind der Temperaturverlauf beim Abbindeprozess und die berechnete Abkühlkurve für das Material 18 (Füllungsmaterial) zu sehen. Um die Berechnung der Abkühlkurve zu ermöglichen, wurde die Zeit am Temperaturmaximum gleich Null gesetzt. Es ist zu erkennen, dass die Umgebungstemperatur 25,6 °C betrug. Der Temperatursensor wurde bei einer Zeit von -300 s in den flüssigen Zement eingebracht. Die Temperatur stieg bis zum Erreichen eines Maximums bei 30,2 °C stetig an. Ab dem Temperaturmaximum wird die Abkühlkurve berechnet. Wird durch die Polymerisationsreaktion keine Wärme mehr erzeugt, kann die primäre Abbindereaktion als beendet betrachtet werden. Dies wird durch den Vergleich der gemessenen und der berechneten Abkühlkurve ermittelt: Solange der Abfall der Messkurve noch weniger steil ist als die gerechnete Kurve, wird angenommen, dass die Abbindereaktion noch messbar zum Wärmehaushalt beiträgt. Das ist bei Material 18 an der Stelle 122 s der Fall. Es kann also davon ausgegangen werden, dass nach ca. 422 s (300 s + 122 s) die primäre Aushärtung des Zementes abgeschlossen war. Weiterhin ist zu beachten, dass zu der eigentlichen Aushärtzeit noch die 40 bis 50 s der Anmischzeit addiert werden müssen. Die Anmischzeit wird in den folgenden Beispielen nicht berücksichtigt.

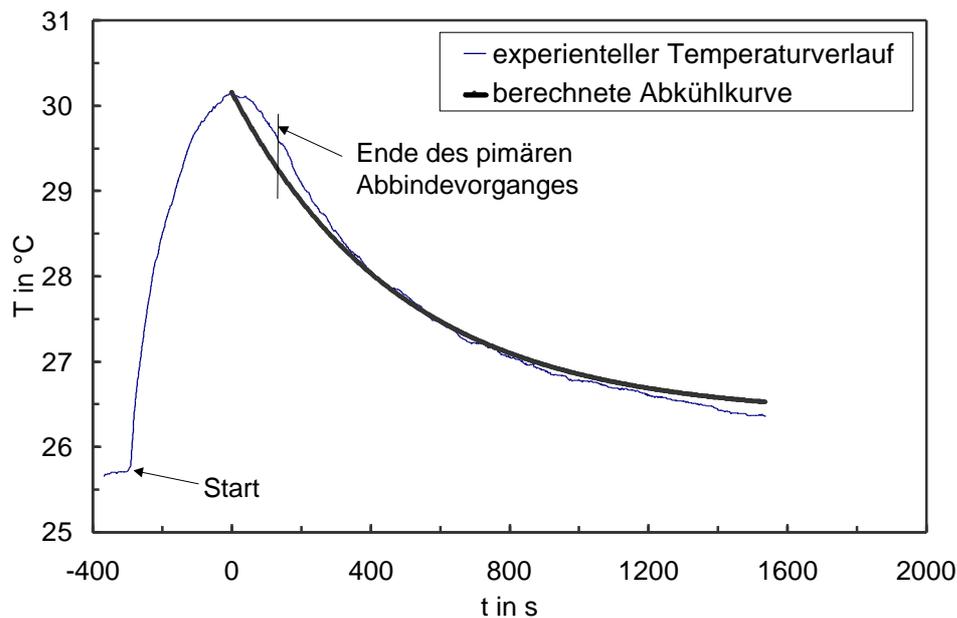


Abbildung 57: Experimentell ermittelter Temperaturverlauf beim Abbindeprozess und berechnete Abkühlkurve für Material 18 (Füllungsmaterial)

Abbildung 58 zeigt den Temperaturverlauf beim Abbindeprozess und die berechnete Abkühlkurve für einen Befestigungszement (Material 12). Hier lag die Umgebungstemperatur zu Beginn der Reaktion bei 26,8 °C. Der Zeitpunkt des Einbringens in den Zement betrug -375 s. Die Temperatur erreichte ein Maximum bei 31,5 °C. Die primäre Abbindeung kann nach ca. 495 s (375 s + 110 s) als beendet betrachtet werden.

Die ermittelten Werte für die primäre Aushärtung decken sich für die untersuchten Glasionomere zemente sehr gut mit den vom Hersteller gemachten Angaben.

Der Vergleich beider Abbildungen zeigt, dass die Maximaltemperatur bei dem Füllungsmaterial ca. 1 min schneller erreicht wird als bei dem Befestigungszement. Dies konnte aber durch Auswertung der restlichen Ergebnisse nicht als allgemein gültig erkannt werden. Letztlich kann der Aushärteverlauf durch Zusätze wie Weinsäure eingestellt werden.

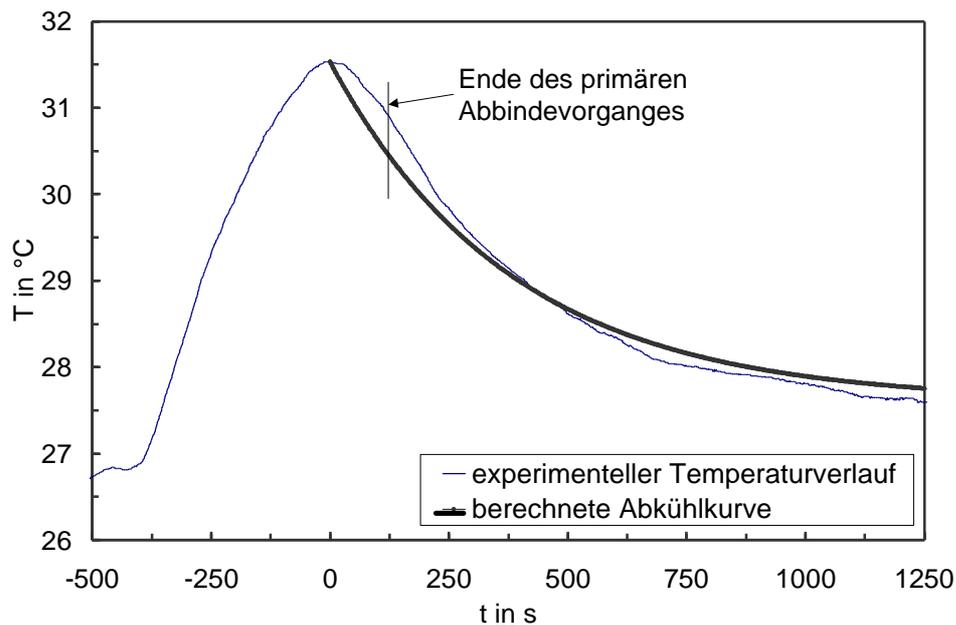


Abbildung 58: Experimentell ermittelter Temperaturverlauf beim Abbindeprozess und berechnete Abkühlkurve für Material 12 (Befestigungsmaterial)

4.2.1.3 Rasterelektronenmikroskopie an kommerziellen Glasionomern

In der Abbildung 59 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines kommerziellen Glasionomern abgebildet. In dieser Aufnahme sind helle Gebiete, die durch Aufladungen erzeugt wurden, erkennbar. Diese Aufladungen entstehen durch Risse in der aufgedampften Kohlenstoffschicht. Die Glaspartikel können an der hohen Rückstreuintensität, sowie den typischen Glasbruchflächen erkannt werden. Da die Aufladung auf Risse in der Kohlenstoffschicht hinweisen, wurde vermutet, dass sich die Risse nach der Bedampfung weiter öffnen. Die Untersuchung der Rissursache wird in Abschnitt 4.2.2.6 beschrieben. Die Größe der Glaspartikel liegt im Bereich von 20 – 30 μm . Abbildung 60 zeigt die Aufnahme eines Silber-Glasionomernkomposits. Dies ist ein Glasionomernzement dessen Pulverkomponente nicht nur aus dem reinen Glas besteht, sondern zusätzlich ein Cermet-Pulver enthält, die aus einem Glas und metallischem Silber erzeugt wurden. In dieser Aufnahme sind wieder hellere und dunklere Graubereiche zu erkennen. Die weißen Bereiche sind Partikel, die aus Silberpulver und Glaspulver gesintert und dem ursprünglichen Glaspulver beigemischt wurden. Die Partikelgröße liegt hier im Bereich zwischen 5 und 20 μm . Auch in dieser Aufnahme sind Risse zu sehen.

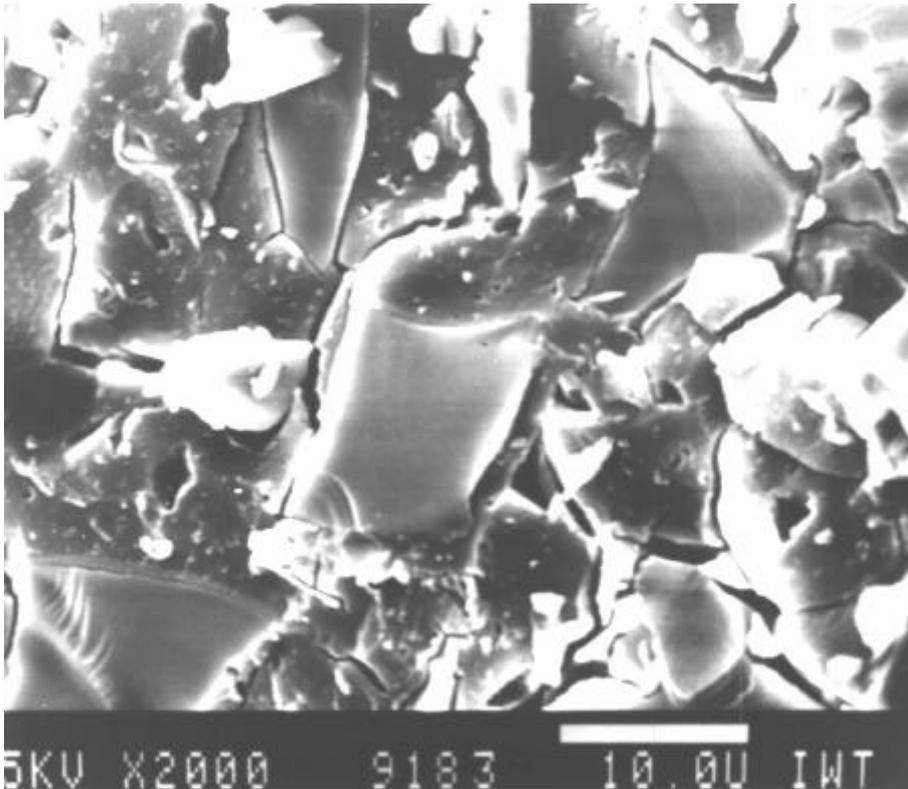


Abbildung 59: Konventionelle rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines kommerziellen Glasionomerzementes (Befestigungszement), mit C bedampft

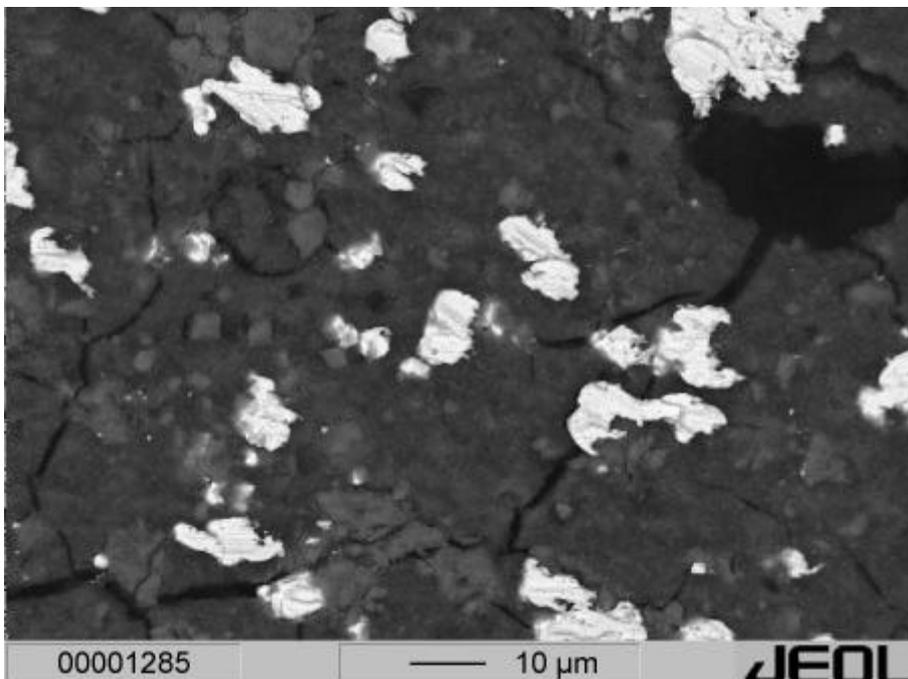


Abbildung 60: Konventionelle rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Silber-Glas-ionomerkomposits; mit C bedampft

4.2.1.4 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie an kommerziellen Glasionomerzementen

Die unbeschichteten Proben (angeschliffene Prükörper) wurden nacheinander unter feuchter Atmosphäre in das ESEM eingebracht. In der Abbildung 61 ist die Aufnahme eines kommerziellen Befestigungszementes (Materialnummer: 3) zu sehen. Die hellen, fast weißen Bereiche sind die Glaspartikel. An dem Partikel, das sich in der unteren linken Bildecke befindet, ist ein gräulich erscheinender Saum zu sehen. Dies ist die sogenannte Gel-Silica Schicht [19], die einen Übergang zwischen Partikeln und Matrix, erkennbar an den dunklen Bereichen, bildet.



Abbildung 61: Kommerzieller Glasionomerzement im ESEM, Befestigungszement

4.2.2 Laborprodukte

Die im folgenden beschriebenen Labormaterialien wurden ebenfalls im Handmischverfahren verarbeitet (siehe Abschnitt 3.3.2).

4.2.2.1 Druckfestigkeit der Laborprodukte

Abbildung 62 zeigt die nach ISO 9917 ermittelten Druckfestigkeiten der abgebundenen Glasionomermemente in Abhängigkeit vom CaF_2 -Gehalt der verwendeten Gläser der ersten Versuchsreihe. Mit eingezeichnet wurden die Vertrauensbereiche der Messwerte. Es ist zu sehen, dass die Druckfestigkeit im Bereich der Klargläser mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser ansteigt. Im Trübglassbereich kommt es zu einem Abfall der Druckfestigkeitswerte (bis zu einem CaF_2 -Gehalt der Gläser von 40 M.-%).

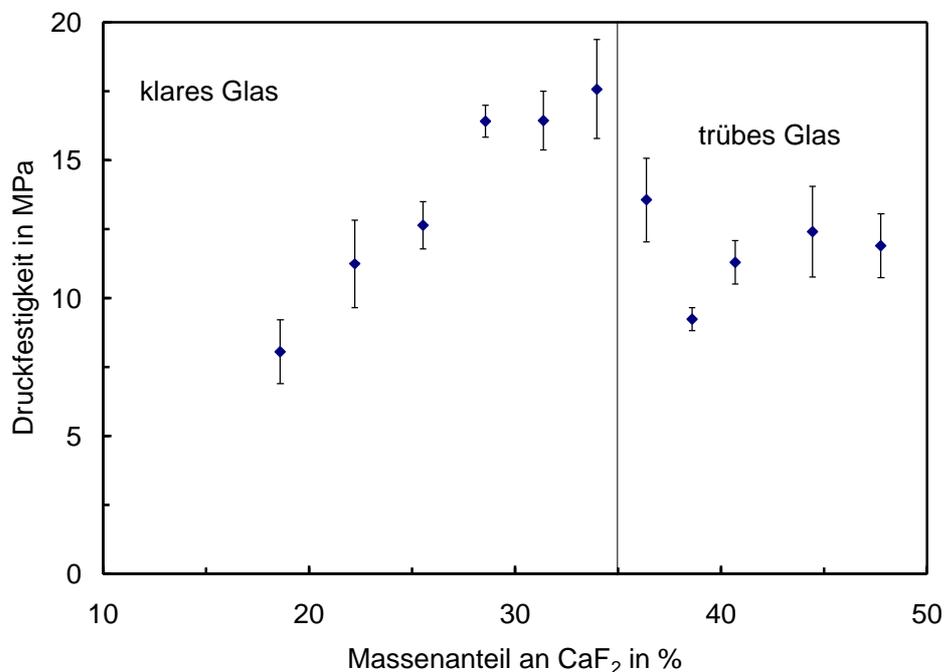


Abbildung 62: Druckfestigkeiten der Glasionomermemente mit den Gläsern der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom CaF_2 -Gehalt

In Abbildung 63 sind die Druckfestigkeiten (ISO 9917) der abgebundenen Glasionomermemente in Abhängigkeit vom CaF_2 -Gehalt der verwendeten Gläser der Versuchsreihe 2 enthalten. Bei einem CaF_2 -Gehalt von 33 M.-% im Glas wurde ein Maximum der Druckfestigkeit beobachtet.

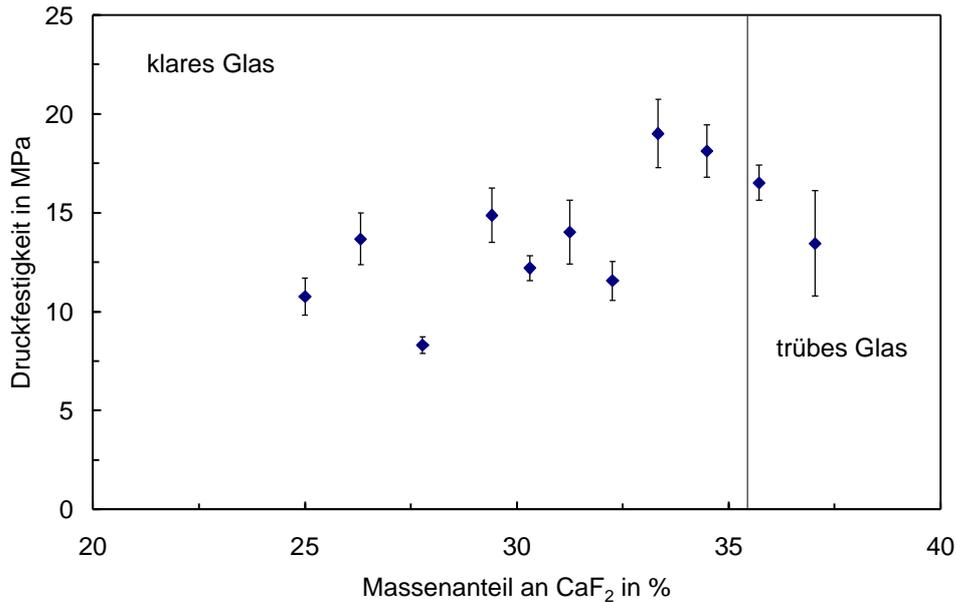


Abbildung 63: Druckfestigkeiten der Glasionomermemente, die mit den Gläsern der zweiten Versuchsreihe hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom CaF₂-Gehalt

Die Druckfestigkeiten der im Labor hergestellten Glasionomermemente sind deutlich geringer als die der kommerziellen Handmischvariante. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in Laborversuchen keine optimierten Mischungen der Säurekomponenten eingesetzt wurden. Der Versuch die Druckfestigkeiten mit der Zusammensetzung der Gläser zu korrelieren ergab keine eindeutigen Ergebnisse. Daher wurde versucht, die Druckfestigkeiten mit den Ergebnissen der Korrosionsversuche zu korrelieren.

Die Abbildung 64 zeigt die Korrelation zwischen den Al-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (15 min; 0,5 M HCl) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser der ersten Versuchsreihe. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) liegt hier bei 0,82.

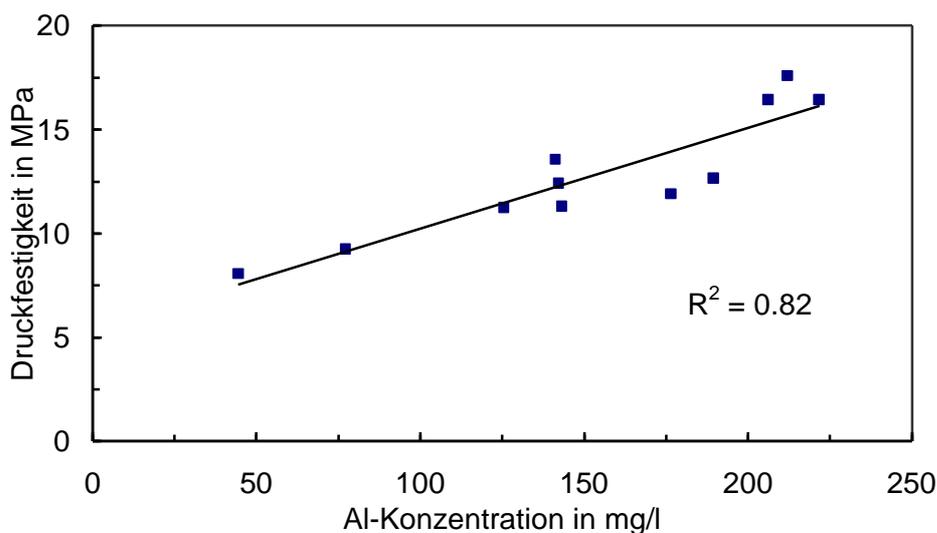


Abbildung 64 Korrelation zwischen den Al-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (15 min; 0,5 M HCl) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser; Versuchsreihe 1

Eine Korrelation zwischen den ermittelten Si-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (15 min; 0,5 M HCl) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser der ersten Versuchsreihe zeigt Abbildung 65. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) liegt hier bei 0,73.

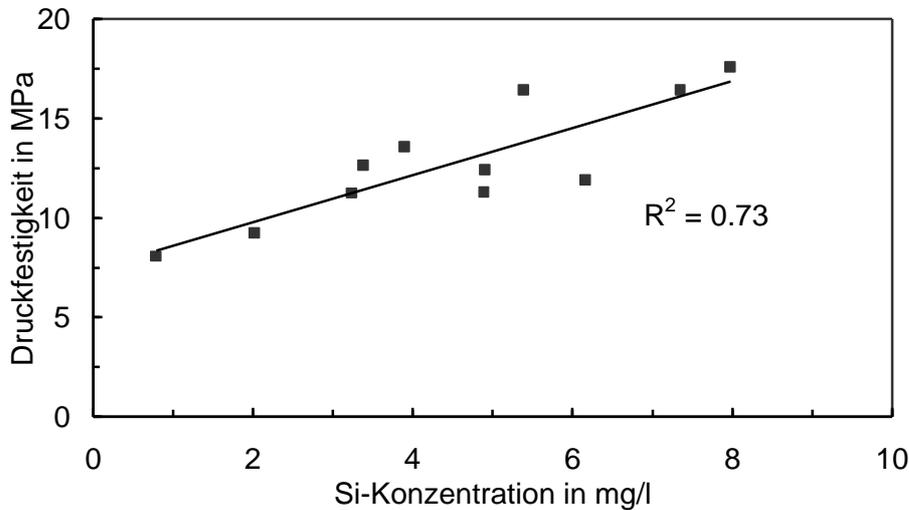


Abbildung 65: Korrelation zwischen den Si-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (15 min; 0,5 M HCl) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser; Versuchsreihe 1

Ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen den ermittelten Ionenkonzentrationen und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser der ersten Versuchsreihe wurden bei den Korrosionsversuchen in 0,5 M PAA gefunden. In Abbildung 66 ist die Korrelation zwischen den Ca-Konzentrationen in den Korrosionslösungen und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser der ersten Versuchsreihe dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beträgt 0,7.

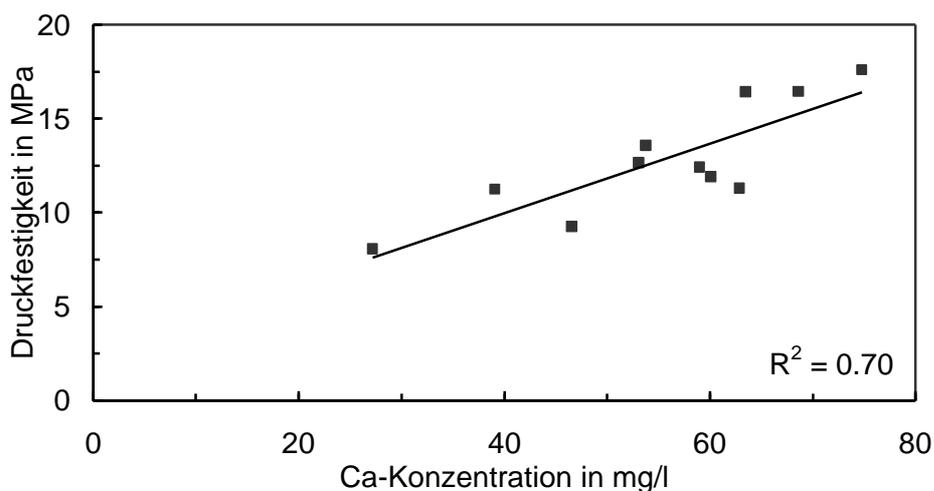


Abbildung 66: Korrelation zwischen den Ca-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (2 h; 0,5 M PAA) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser; Versuchsreihe 1

Die Abbildung 67 zeigt die Korrelation zwischen den Si-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (2 h; 0,5 M PAA) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser der ersten Versuchsreihe. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) liegt hier bei 0,78.

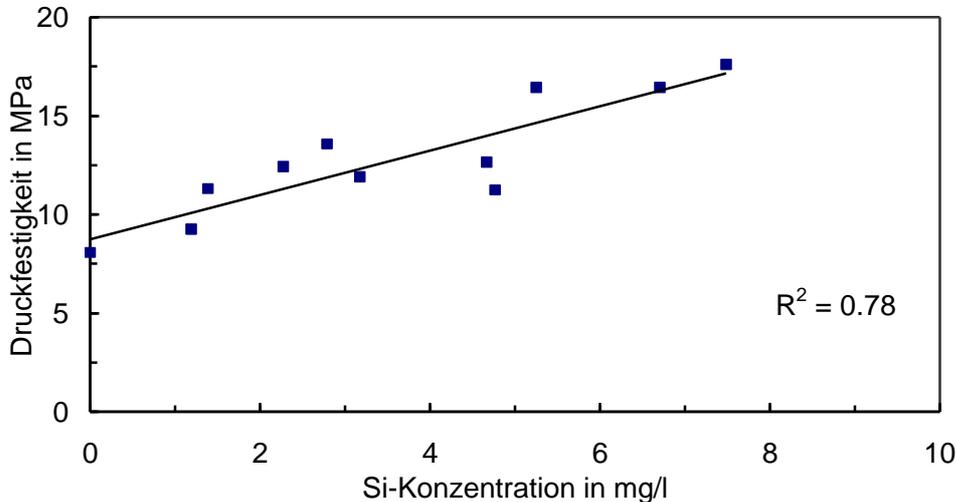


Abbildung 67: Korrelation zwischen den Si-Konzentrationen in den Korrosionslösungen (2 h; 0,5 M PAA) und den Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser; Versuchsreihe 1

Tabelle 27 gibt die Bestimmtheitsmaße der Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Korrosionsversuche in H_2O (10 d) und den ermittelten Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser beider Versuchsreihen an. Es ist zu erkennen, dass sich durch die Korrosionsversuche in H_2O keine Rückschlüsse hinsichtlich der Festigkeit ergeben.

Tabelle 27: Bestimmtheitsmaße (R^2) bei Korrelation der Druckfestigkeitswerte mit den Ergebnissen der Korrosionsversuche (10 d in H_2O)

Komponente in Lösung	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Al	Unter Nachweisbarkeitsgrenze	
Ca	0,01	0,17
F	0,02	0,06
Si	0,20	0,07

Die Bestimmtheitsmaße der Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Korrosionsversuche in 0,5 M HCl (15 min) und den ermittelten Druckfestigkeiten der Glasionomermemente der Gläser beider Versuchsreihen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Im Falle der Versuchsreihe 1 korrelierten die Al- und Si-Konzentrationen gut mit den Druckfestigkeiten der hergestellten Zemente.

Tabelle 28: Bestimmtheitsmaße (R^2) bei Korrelation der Druckfestigkeitswerte mit den Ergebnissen der Korrosionsversuche (15 min in 0,5 M HCl)

Komponente in Lösung	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Al	0,82	0,40
Ca	0,34	0,41
F	0,08	0,22
Si	0,74	0,42

Da die Korrosionsversuche in PAA mit einer Korrosionsdauer von 15 min als wenig aussagekräftig eingestuft wurden, wird auf eine Korrelation der Analysewerte mit der Druckfestigkeit verzichtet. Die Ergebnisse der Korrelation zwischen Analysewerten und Druckfestigkeit für die Korrosionsdauer von 2 h werden in Tabelle 29 aufgelistet: Hohe Bestimmtheitsmaße werden im Falle der Versuchsreihe 1 für Al, Ca und Si gefunden, bei Versuchsreihe 2 liegen die Werte eher niedrig.

Tabelle 29: Bestimmtheitsmaße (R^2) bei Korrelation der Druckfestigkeitswerte mit den Ergebnissen der Korrosionsversuche (2 h in 0,5 M PAA)

Komponente in Lösung	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Al	0,59	0,45
Ca	0,70	0,48
F	0,25	0,38
Si	0,78	0,25

Da das Bestimmtheitsmaß für die Korrelation zwischen den gemessenen Al-Konzentrationen (Korrosionsmedium: 0,5 M HCl) und den Druckfestigkeiten der ausgehärteten Glasionomerzemente einen sehr guten Wert erreichte, stellt Abbildung 68 den Vergleich beider Größen als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser (Versuchsreihe 1) dar. Die gleichsinnige Entwicklung von Druckfestigkeit und Al-Konzentration ist klar zu erkennen. Auch die Grenze Trüb- zu Klarglas macht sich in der Festigkeit bemerkbar.

Bei der Diskussion der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass bei

- Versuchsreihe 1 der CaF_2 -Gehalt stärker variiert wurde als die Gehalte der übrigen Komponenten und bei
- Versuchsreihe 2 der SiO_2 -Gehalt stärker variiert wurde als die Gehalte der übrigen Komponenten.

Gute Korrelationen wurden zwischen den Druckfestigkeiten und

- den Al- und Si-Konzentrationen der Lösungen der Korrosionsversuche in HCl sowie
- den Al-, Ca- und Si-Konzentrationen der Lösungen der Korrosionsversuche in PAA gefunden.

Das Ergebnis für Si erscheint fragwürdig, da im Falle der Versuchsreihe 2 keine gute Korrelation nachgewiesen wurde. Eindeutig keine Korrelation wurde zwischen der

Fluorkonzentration der Korrosionslösungen und Festigkeit gefunden. Damit bestätigt sich, dass die Festigkeit überwiegend durch die Freisetzung von Kationen begünstigt wird.

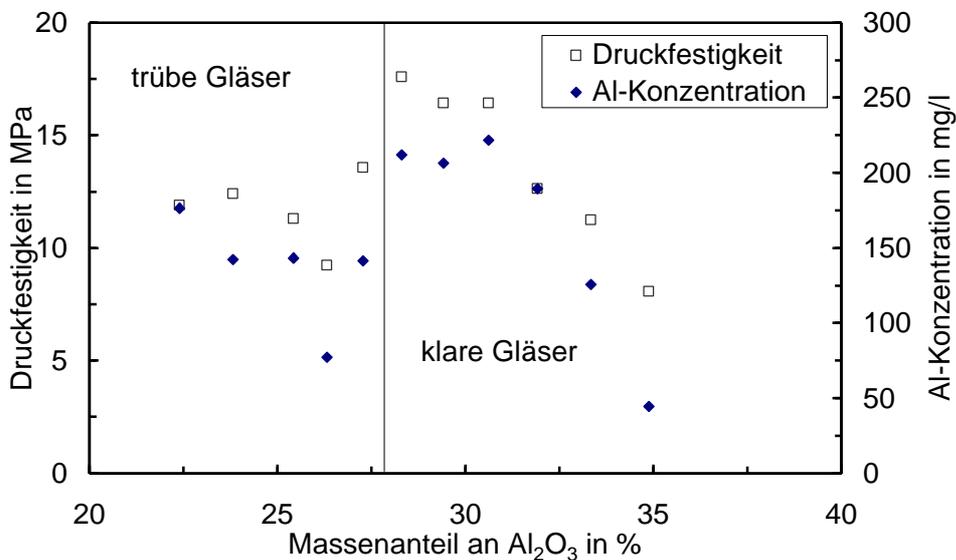


Abbildung 68: Al-Konzentration nach 15 min (Korrosionslösung: 0,5 M HCl) sowie Druckfestigkeit der ausgehärteten Glasionomermemente als Funktion des Al₂O₃-Gehaltes der Gläser; Versuchsreihe 1

4.2.2.2 Temperaturverlauf der Laborprodukte während der Abbindereaktion

Wie schon bei den kommerziellen Zementen wurden auch die Temperaturverläufe der Abbindereaktionen der im Labor hergestellten Glasionomermemente ermittelt. Für jede Versuchsreihe wurden die Maximaltemperaturen während der Abbindereaktion und die Abbindezeiten ermittelt.

4.2.2.2.1 Versuchsreihe 1

In der Abbildung 69 sind der Temperaturverlauf während des Abbindens und die errechnete Abkühlkurve für den Glasionomermement mit der Glasart Ioglvlad dargestellt. Die Umgebungstemperatur lag bei 22,1 °C. Das Temperaturmaximum betrug 28 °C. Die Ermittlung des Endes der primären Abbindereaktion ergab eine Abbindezeit von 300 s.

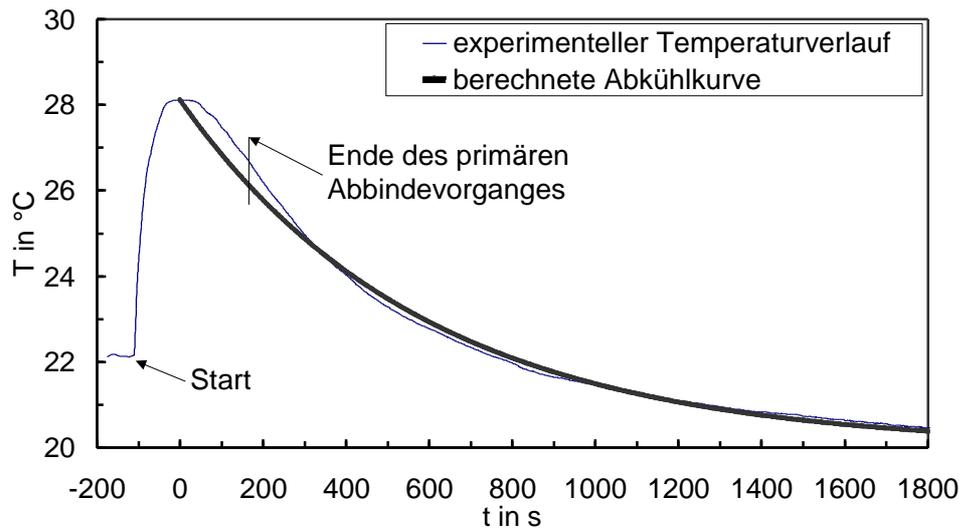


Abbildung 69: Experimentell ermittelter Temperaturverlauf beim Abbindeprozess und berechnete Abkühlkurve für den Gasionomerzement aus dem Glas Ioglv1ad

In Tabelle 30 sind die Temperaturdifferenzen zwischen Umgebungs- und Maximaltemperatur und die ermittelten Abbindezeiten der Gasionomerzemente der Gläser der ersten Versuchsreihe aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass bei der Abbinde Reaktion des Gasionomerzementes, der mit dem Glas Ioglv1af hergestellt wurde, die höchste Temperaturdifferenz auftritt. Der Zement erreichte auch im Drucktest die höchste Festigkeit.

Tabelle 30: Temperaturdifferenzen zwischen Umgebungs- und Maximaltemperatur und die Abbindezeiten der Gasionomerzemente; Gläser der ersten Versuchsreihe

Glasbezeichnung	Temperaturdifferenz in K	Abbindezeit in s
Ioglv1aa	1,5	700
Ioglv1ab	2,7	500
Ioglv1ac	5,3	400
Ioglv1ad	5,95	300
Ioglv1ae	6	250
Ioglv1af	7,4	300
Ioglv1ag	4,1	500
Ioglv1ah	2,2	650
Ioglv1ai	3	400
Ioglv1ak	3	400
Ioglv1al	4	550

Eine Korrelation zwischen den Temperaturdifferenzen beim Abbindeprozess und den Druckfestigkeiten der ausgehärteten Gasionomerzemente ist in Abbildung 70 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9. Dies bedeutet für die Gläser der ersten Versuchsreihe: Je höher die Temperaturdifferenz bei der Abbinde des Zementes desto höher ist seine Festigkeit. Da die Temperaturerhöhung als grobes Maß für die Reaktionsenthalpie herangezogen werden kann folgt: Die Intensität der chemischen Polymerisationsreaktion korreliert mit der Festigkeit.

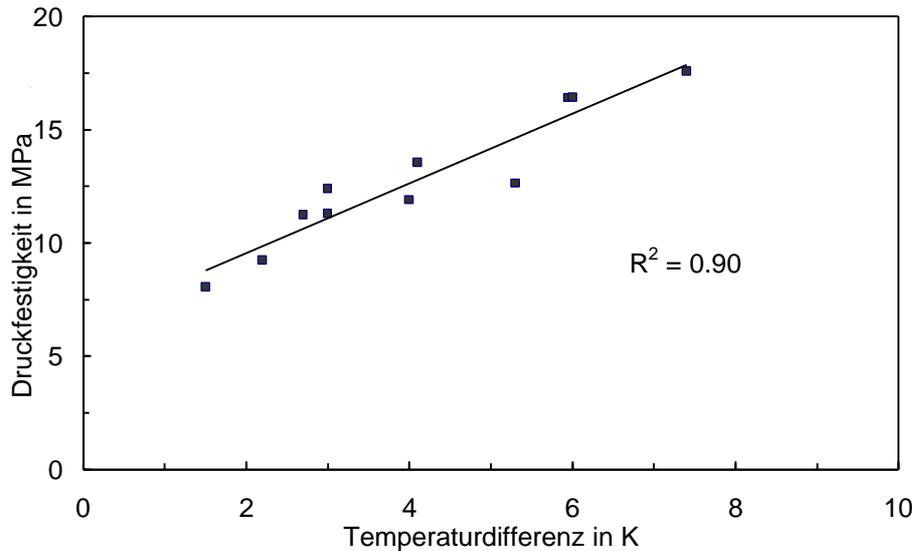


Abbildung 70: Druckfestigkeit nach ISO 9917 der ausgehärteten Gasionomermemente als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Umgebungs- und Maximaltemperatur des Abbindeprozesses der Zemente mit den Gläsern der Versuchsreihe 1

4.2.2.2 Versuchsreihe 2

Die erreichten Temperaturdifferenzen zwischen der Umgebungs- und Maximaltemperatur und die ermittelten Abbindezeiten der Gasionomermemente der Gläser der zweiten Versuchsreihe sind in Tabelle 31 dargestellt. In dieser Versuchsreihe erreicht der Gasionomermemente mit der dritthöchsten Temperaturdifferenz beim Abbindeprozess die höchste Druckfestigkeit.

Tabelle 31: Temperaturdifferenzen zwischen der Umgebungs- und Maximaltemperatur und die Abbindezeiten der Gasionomermemente; Gläser der zweiten Versuchsreihe

Glasbezeichnung	Temperaturdifferenz in K	Abbindezeit in s
Ioglv2a	3,4	500
Ioglv2b	5,7	350
Ioglv2c	7,95	200
Ioglv2d	7,5	180
Ioglv2e	8,6	160
Ioglv2f	6	200
Ioglv2g	4,2	350
Ioglv2h	5,6	200
Ioglv2i	3,7	500
Ioglv2j	2,5	450
Ioglv2k	0,9	450

Eine Korrelation zwischen den Temperaturdifferenzen der Umgebungs- und Maximaltemperatur beim Abbindeprozess der Zemente (Gläser der Versuchsreihe 2) und den

Druckfestigkeiten der ausgehärteten Materialien ist in Abbildung 71 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß liegt lediglich bei 0,31. Nimmt man jedoch die beiden Ausreißer (Ioglv2e und Ioglv2i), die unterhalb der Korrelationsgeraden liegen, aus der Auswertung heraus, so erzielt man einen R^2 -Wert von 0,78 (Abbildung 72). Dies bedeutet – auch im Fall der zweiten Versuchsreihe – dass die Druckfestigkeiten der Zemente und die Temperaturdifferenzen des Abbindeprozesses gut miteinander korrelieren.

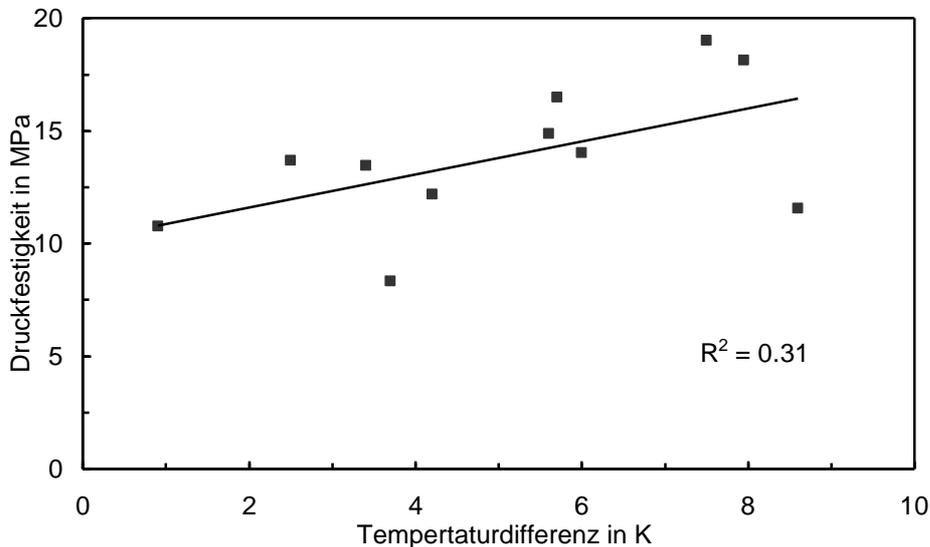


Abbildung 71: Druckfestigkeit nach ISO 9917 der ausgehärteten Gasionomerezemente als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Umgebungs- und Maximaltemperatur des Abbindeprozesses der Zemente mit den Gläsern der Versuchsreihe 2

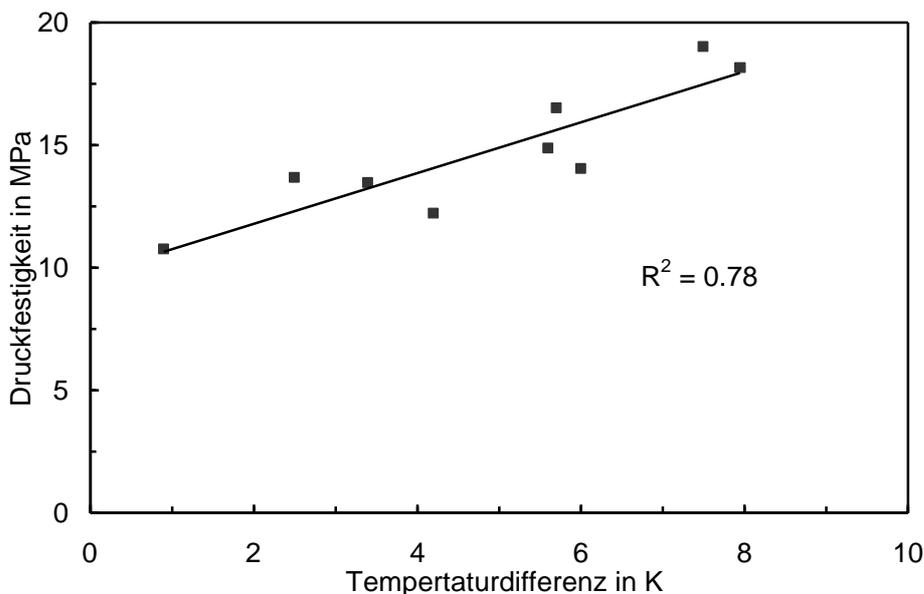


Abbildung 72 Druckfestigkeit nach ISO 9917 der ausgehärteten Gasionomerezemente als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Umgebungs- und Maximaltemperatur des Abbindeprozesses der Zemente mit den Gläsern der Versuchsreihe 2 ohne Ergebnisse für die Gläser Ioglv2e und Ioglv2i

4.2.2.3 Druckfestigkeit in Abhängigkeit von inerten chemischen Zusätzen

In Abbildung 73 sind die Druckfestigkeitswerte der Glasionomermemente als Funktion des Anteiles des feinen Korunds an der Pulverfraktion dargestellt. Als Glas wurde Ioglv2d eingesetzt. Es ist zu erkennen, dass durch Zumischen des Korundpulvers die Druckfestigkeit abnimmt. Bei der Korrelation der beiden Werte wurde ein Bestimmtheitsmaß von 0,91 erreicht. Das bedeutet, dass durch den Austausch von Korundpulver gegen das Glaspulver die Zementmatrix geschwächt wird. Die Versuche mit grobem Korundpulver ergaben keine auswertbaren Druckfestigkeiten.

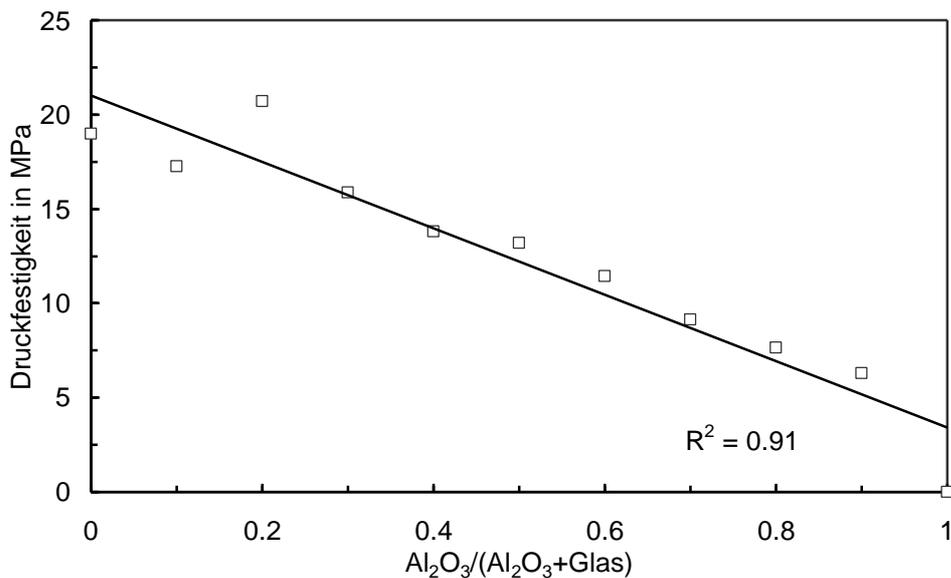


Abbildung 73: Druckfestigkeit nach ISO 9917 der ausgehärteten Glasionomermemente als Funktion des Anteiles des Korundes (fein) an der Pulverfraktion

In der Abbildung 74 ist die Mikrohärtigkeit der ausgehärteten Glasionomermemente als Funktion des Anteiles des Korundes (fein) an der Pulverfraktion dargestellt. Hier ist ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einem Anteil von 0,5 zu erkennen. Zu beiden Seiten dieses Maximums nimmt die Mikrohärtigkeit ab. Die Härte wird am geringsten beim höchsten Korundanteil an der Pulverfraktion.

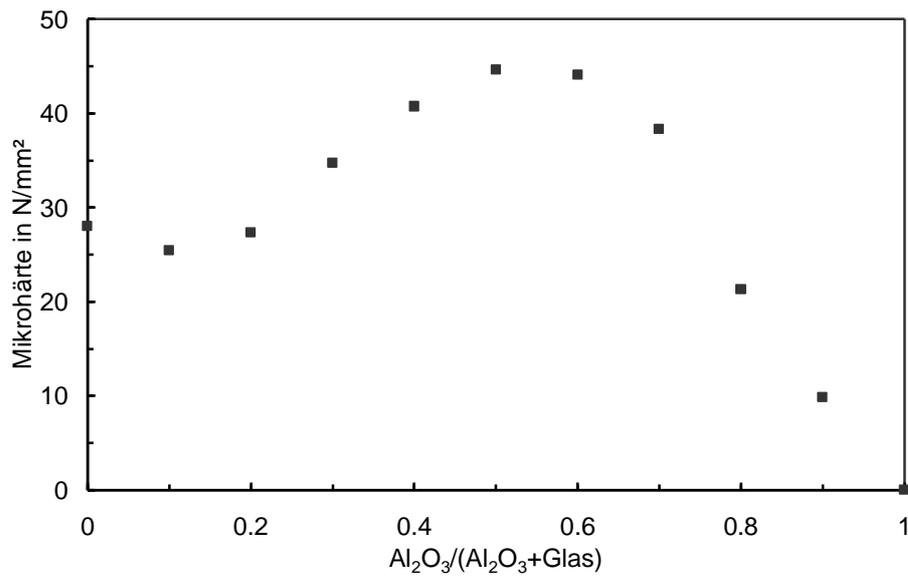


Abbildung 74: Mikrohärte der ausgehärteten Glasionomerezemente als Funktion des Anteiles des Korundes (fein) an der Pulverfraktion

4.2.2.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen der Labormaterialien

In den Dünnschliffen der im Labor hergestellten Glasionomermemente wurden Flächenverhältnisse Matrix : Glaspulver von etwa 2:1 festgestellt. Die Glaspartikel lagen in Größen von 10 bis 50 μm vor, was mit der vorgegebenen Obergrenze von 63 μm gut übereinstimmt. Anfangs zeigten sich weder im Durchlicht noch im Auflicht Risse. Nach einer längeren Lagerung (> 90 d) an Luft konnten in den gleichen Proben im Durchlicht Erscheinungen festgestellt werden, die auf Risse schließen ließen. Ein Beispiel ist in Abbildung 75 zu sehen. Um genauere Angaben machen zu können, wurden weitere Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

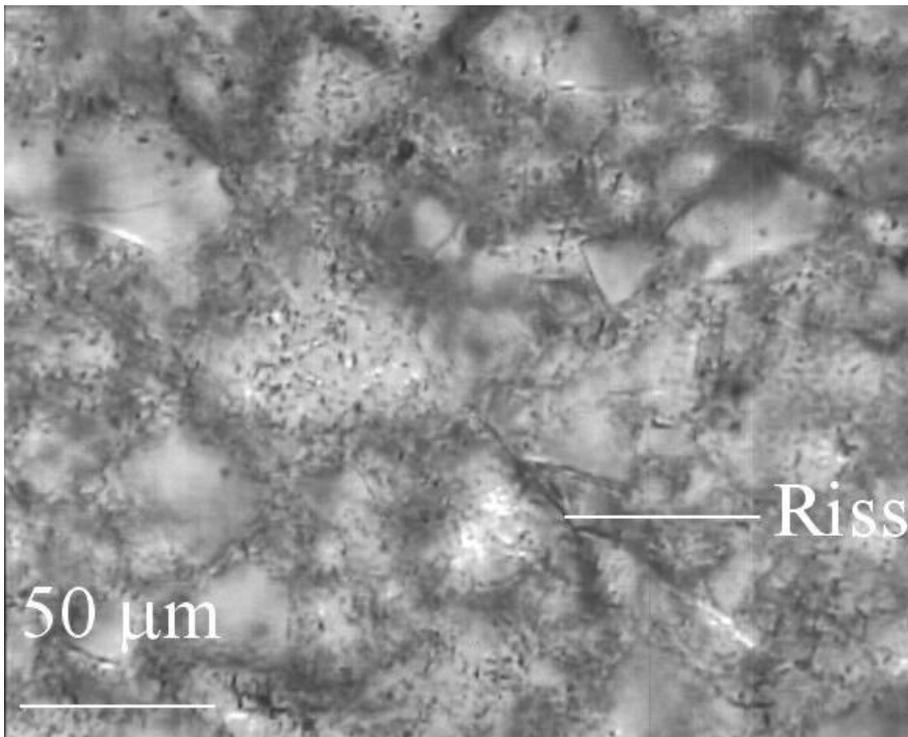


Abbildung 75: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Glasionomermementes (aus eigenen Gläsern, Glasart: Ioglv2d), Objektiv: Planachromat Pol 50 x / 0,95 ∞ / 0,17-A

4.2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 76 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Glasionomermementes, der mit dem Glas Ioglv2d hergestellt wurde. Prüfkörper, die aus diesem Zement erzeugt wurden, lagerten 100 Tage ohne Wasserkontakt. Es sind auch in dieser Aufnahme Risse in den Randzonen zwischen den Glaspartikeln und der Zementmatrix gefunden worden.

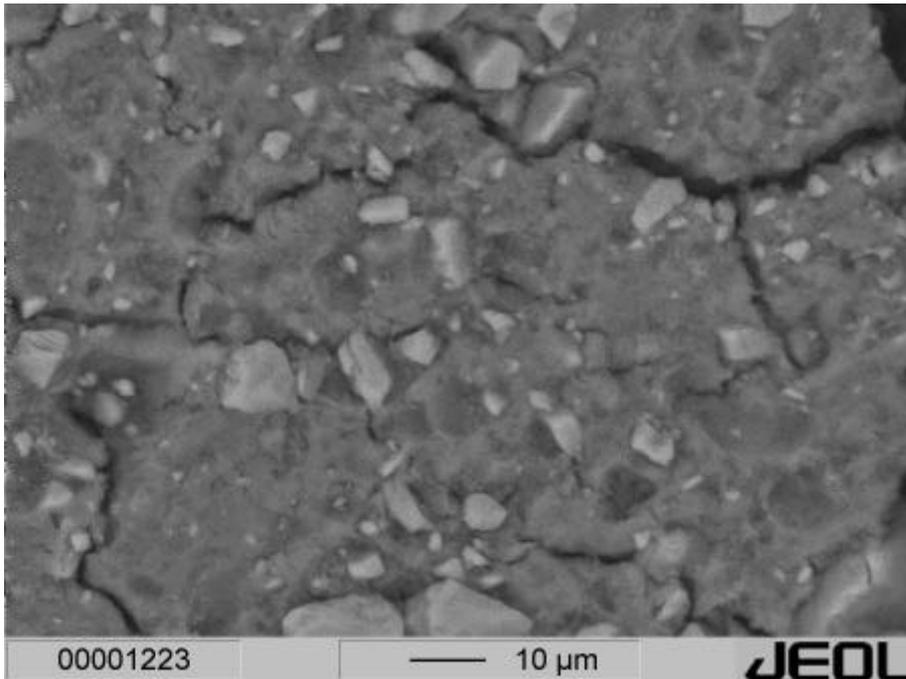


Abbildung 76: Konventionelle rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Glasionomerzementes (aus eigenen Gläsern, Glasart: Ioglv2d), mit C bedampft

Da die Messbedingungen der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie ein Austrocknen der Proben fördern und damit zur Rissbildung beitragen können, wurden weitere Untersuchungen mittels atmosphärischer Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

4.2.2.6 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie

Die zu untersuchenden Glasionomerzemente wurden nach Herstellung 100 d in H₂O gelagert. Danach wurden sie unter feuchter Atmosphäre im ESEM betrachtet. Die im Folgenden beschriebenen Aufnahmen wurden bei einer Temperatur von 4 °C und einem Druck von 4,9 Torr (653,3 Pa) angefertigt. Abbildung 77 zeigt die Aufnahme eines Glasionomerzementes (Glasart Ioglv2d) kurz nach der vollständigen Verdampfung des Oberflächenwassers. Es ist eine zusammenhängende Materialstruktur zu erkennen. In der Abbildung 78 ist die gleiche Stelle der Probe 400 s später abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich die Matrix teilweise von den Glaspartikeln (helle Gebilde) löst. Eine zunehmende Rissbildung konnte mit fortschreitendem Elektronenbeschuss des Materials beobachtet werden. 600 s nach der ersten Aufnahme sind Breite und Länge der Risse deutlich größer geworden (Abbildung 79).

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Risse in Glasionomerzementen auftreten, wenn sie über längere Zeit trocken gelagert werden oder Bedingungen ausgesetzt werden, die eine Austrocknung begünstigen (zum Beispiel das Bedampfen von Proben). Damit kann vermutet werden, dass die Risse im feuchten Mundklima eine weniger große Bedeutung haben.

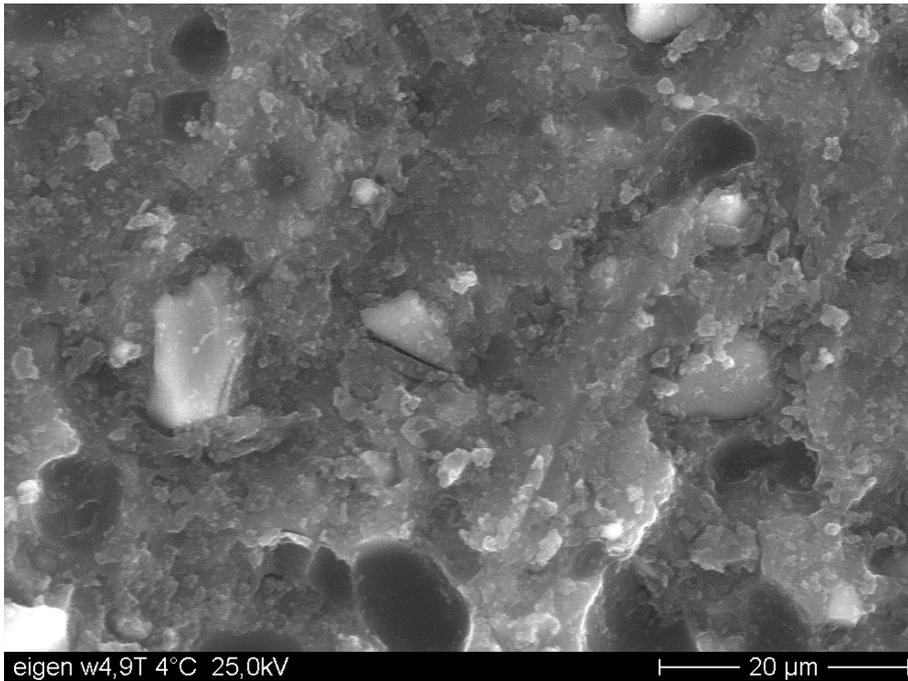


Abbildung 77: Glasionomerzement (Zusammensetzung siehe Abschnitt 3.3.2) zu Beginn der Betrachtung im ESEM, Glasart: Ioglv2b

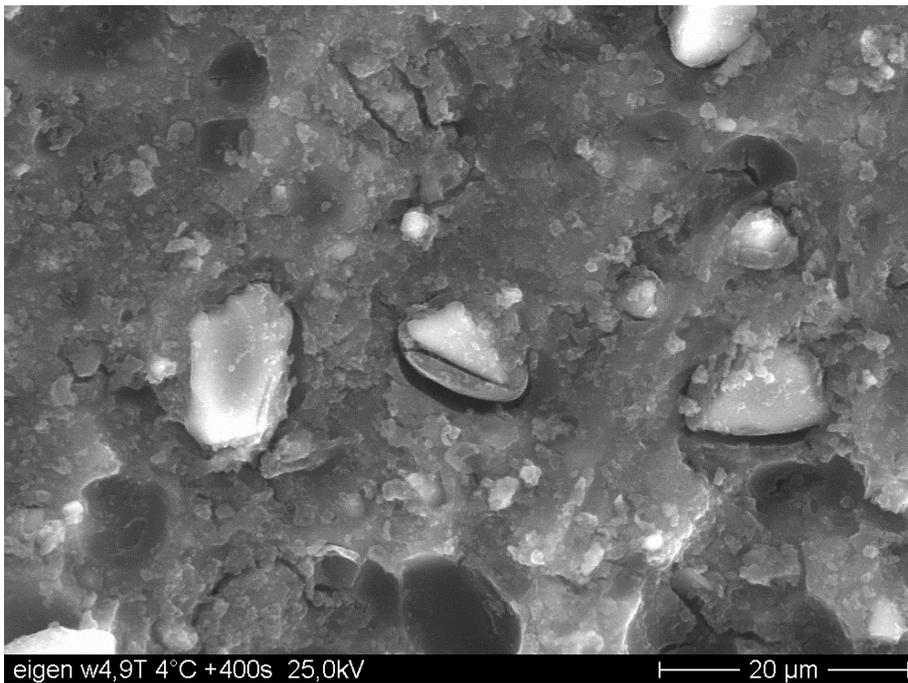


Abbildung 78: Glasionomerzement (Zusammensetzung siehe Abschnitt 3.3.2) 400s nach Beginn der Betrachtung im ESEM, Glasart: Ioglv2b



Abbildung 79: Glasionomerzement (Zusammensetzung siehe Abschnitt 3.3.2) 600s nach Beginn der Betrachtung im ESEM, Glasart: Ioglv2b

4.2.2.7 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

In einer Analyse am Rasterelektronenmikroskop wurden Matrix und Glaspartikel eines Glasionomerzementes, der mit dem Glas Ioglv2b hergestellt wurde, mittels EDX (energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, Noran Voyager) untersucht. Abbildung 80 zeigt das Ergebnis der EDX-Analyse des Glaspartikels. Es konnten alle Elemente der Glaszusammensetzung nachgewiesen werden (Silicium, Calcium, Aluminium, Fluor und Sauerstoff). In der Abbildung 81 ist eine EDX-Analyse der Matrix des Glasionomerzementes dargestellt. In ihr kommen ebenfalls alle genannten Elemente vor, jedoch ist das Verhältnis Si : Al sowie Si : Ca in der Matrix geringer als im Glas. Dies lässt den Schluss zu, dass Aluminium und Calcium wesentlich zur Ausfällung der Matrix beitragen, während das Silicium als silicatischer Anionkomplex weniger mobil ist. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M PAA und deren Vergleich mit den ermittelten Druckfestigkeiten.

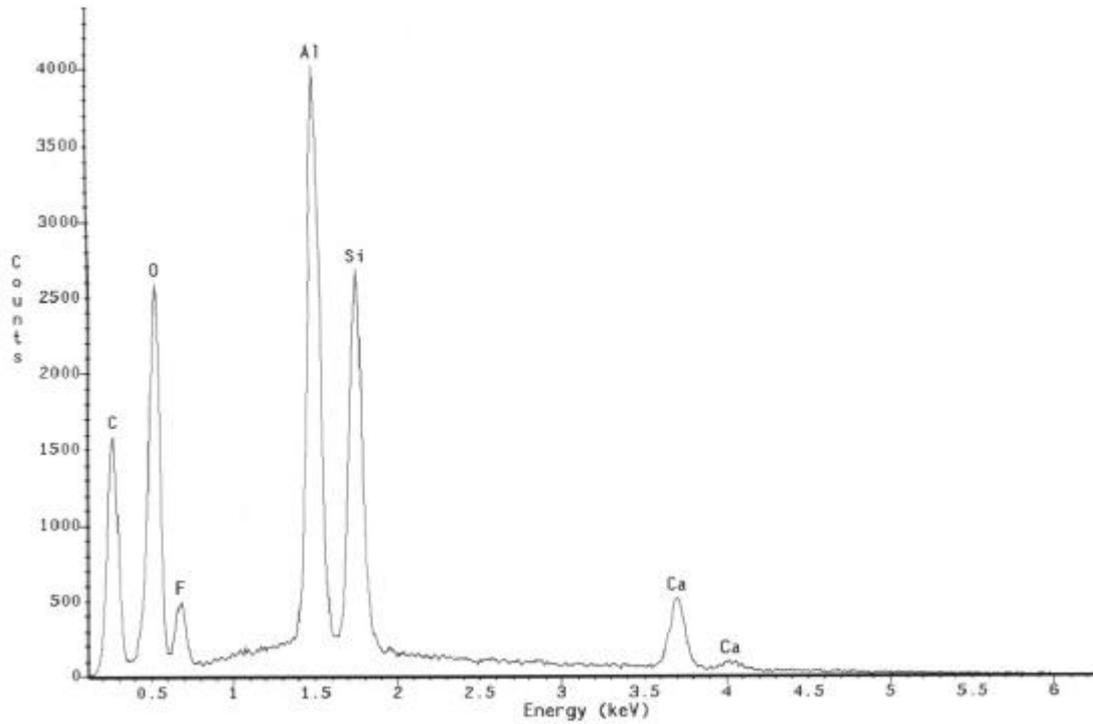


Abbildung 80: EDX-Analyse eines Glaspartikels in einem abgebundenen Gasionomerzement (Glasart: Ioglv2b), mit Kohlenstoff bedampft

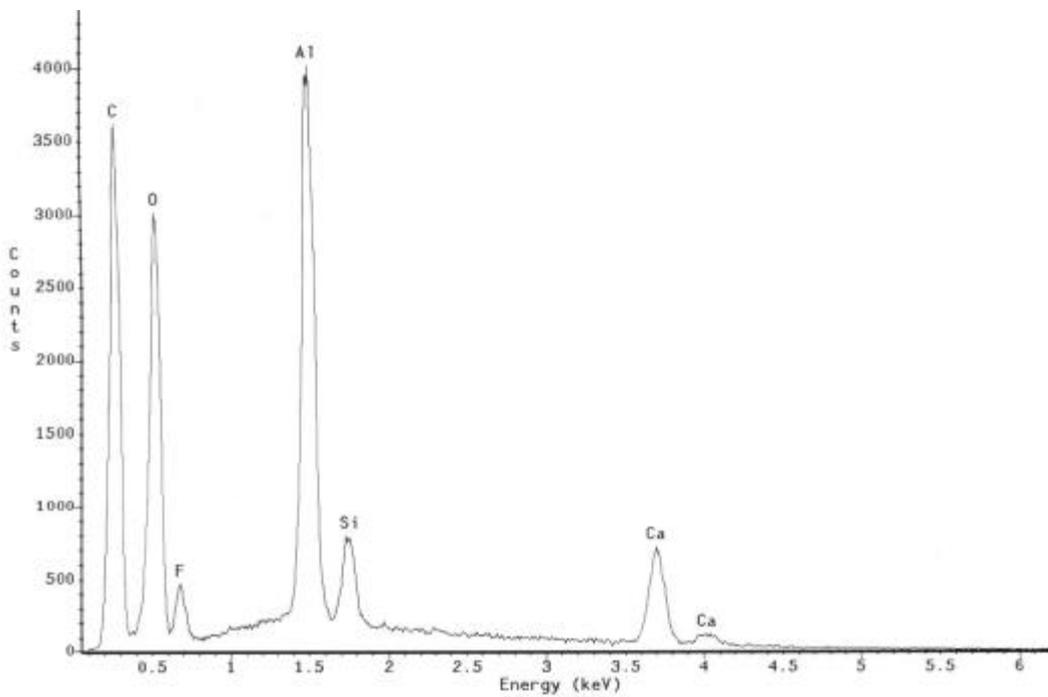


Abbildung 81: EDX-Analyse der Matrix eines abgebundenen Gasionomerzementes (Glasart: Ioglv2b), mit Kohlenstoff bedampft

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der Basiseigenschaften der Gläser beider Versuchsreihen lieferte folgende Ergebnisse:

Die optische Einteilung der hergestellten Gläser konnte in zwei Gruppen vorgenommen werden. In beiden Versuchsreihen wurden klare und trübe Gläser erhalten. Dabei waren jeweils die fluorreichen Gläser getrübt.

Von jedem Glas wurde der bei dem Erschmelzen auftretende Verdampfungsverlust ermittelt. Um zu klären welche Komponenten bevorzugt aus der Schmelze verdampfen, wurde das Glas Ioglv2d mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse der RFA und die Beobachtungen anderer Autoren [82] zeigten, dass aus der Glasschmelze im Wesentlichen SiF_4 verdampft. Dadurch konnte die Zusammensetzung der Gläser nach dem Schmelzvorgang berechnet werden (siehe Abschnitt 4.1.1).

Die Dichte der Gläser der ersten Versuchsreihe erreicht ein Maximum von $2,82 \text{ g/cm}^3$ bei dem Glas mit dem höchsten CaF_2 -Anteil (47,8 M.-%). In der zweiten Versuchsreihe beträgt das Dichtemaximum $2,86 \text{ g/cm}^3$ und tritt ebenfalls bei dem Glas mit dem höchsten CaF_2 -Anteil (37 M.-%) auf. In Abbildung 82 sind für beide Versuchsreihen die Linien gleicher Dichte eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass bei Gläsern ähnlicher Zusammensetzung - Ioglv1ad und Ioglv2h - auch fast identische Dichtewerte - 2,7 und 2,71 - ermittelt wurden.

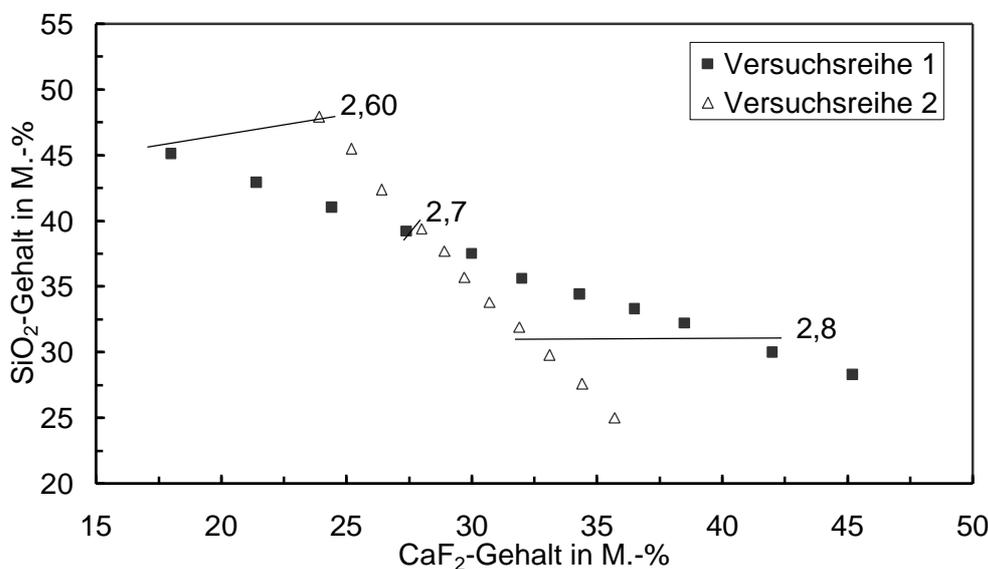


Abbildung 82: Linien gleicher Dichte in g/cm^3 als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Glasmatrix, Versuchsreihe 1 und 2

Die Brechzahlen der Gläser der ersten Versuchsreihe liegen in einem Bereich von 1,515 bis 1,535, wobei der Maximalwert im Klarglasbereich auftritt. Bei den Gläsern der zweiten Reihe steigen die Brechzahlen von 1,51 (geringster CaF_2 -Gehalt: 25 M.-%) auf 1,545 (höchster CaF_2 -Gehalt: 37 M.-%). Abbildung 83 zeigt für beide Versuchsreihen die Linien gleicher Brechzahlen. Bei Gläsern ähnlicher Zusammensetzung wurden ebenfalls identische Brechzahlen ermittelt (1,533 und 1,532). Im Bereich der Trübgeläser konnten keine Linien

ingezeichnet werden, da in diesem Fall die Brechzahl der Matrix bestimmt wurde und die Werte von denen der Klargläser stark abweichen.

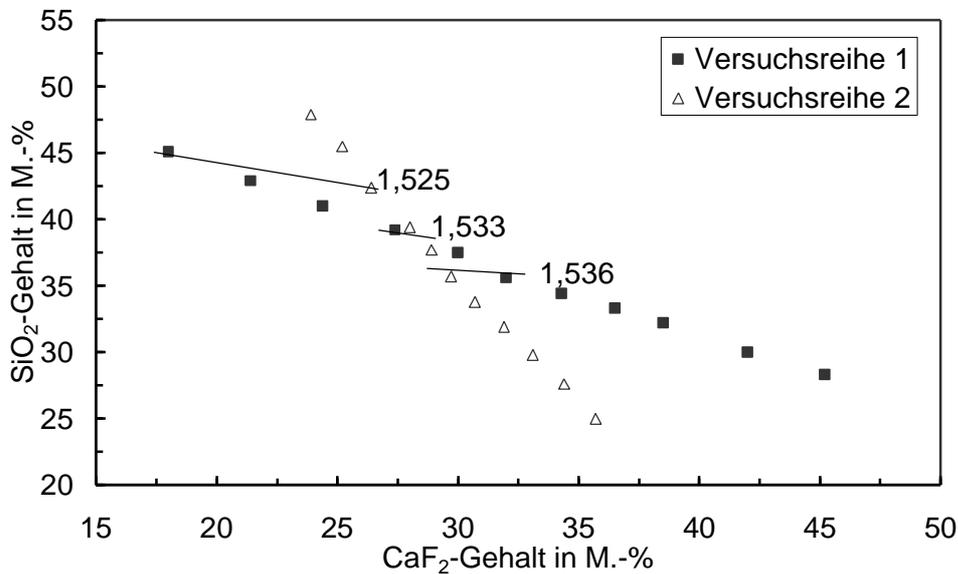


Abbildung 83: Linien gleicher Brechzahlen als Funktion des CaF₂- und SiO₂-Gehaltes der Glasmatrix, Versuchsreihe 1 und 2

Durch Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung konnte nachgewiesen werden, dass der Grund der Eintrübung der Gläser beider Versuchsreihen kristallines CaF₂ ist. Dies wird auch durch Untersuchungsergebnisse anderer Autoren belegt [83]. Ein weiterer Nachweis des Vorhandenseins von Kristallen in den Trübgläsern konnte durch mikroskopische Untersuchungen erbracht werden. Auch die bei der Dichtemessung ermittelte Unstetigkeit im Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübglass kann auf das im Glas vorliegende kristalline CaF₂ zurückgeführt werden.

Mittels thermischer Analyse der Gläser wurden Glas- und Kristallisationstemperaturen bestimmt. Für die Gläser der ersten Versuchsreihe lag die Kristallisationstemperatur bei 830 °C und T_g zwischen 595 und 650 °C. Die Ergebnisse für die Gläser der zweiten Versuchsreihe lauten wie folgt: die Kristallisationstemperatur lag im Bereich von 810 bis 942 °C und T_g im Bereich von 614 bis 640 °C.

Um die Zeitabhängigkeit der Korrosion der Gläser zu untersuchen, wurden ausgewählte Gläser unterschiedlich lang in den wässrigen Lösungen korrodiert. Bei der Auswertung der Zeitabhängigkeit der Korrosionsversuche in HCl und PAA ergab sich eine lineare Abhängigkeit, wenn man von Anfangs- und Endeffekten absieht. Das wurde durch die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt. Damit kommt als Korrosionsmechanismus die kongruente Glasauflösung in Frage, obwohl die Versuche mit sauren Korrosionsmedien durchgeführt wurden. Die hier untersuchten Calciumaluminumfluorosilicatgläser verhalten sich bei der Korrosion also anders als herkömmliche Silicatgläser vom Kalk-Natronsilicatglastyp. Bei der Auswertung der Korrosionsversuche konnte festgestellt werden, dass die Ionenkonzentrationen der Korrosionslösungen bei dem Korrosionsmedium H₂O am geringsten und bei HCl am höchsten waren. An den Übergängen zwischen Trüb- und Klarglas traten bei fast allen Ionenkonzentrationen (Korrosionslösungen: HCl, PAA; beide Versuchsreihen) Unstetigkeiten auf. Berücksichtigt man den Anteil des kristallinen CaF₂ der

Trübgeläser bei der Neuberechnung der Klarglasmatrix, so liegen die Messwerte bei fast allen Messungen auf einer Geraden. Dadurch wird gezeigt, dass für die Ca-Freisetzung allein die Glasmatrix verantwortlich ist, nicht das kristallisierte CaF_2 . Lediglich die Al-Konzentrationswerte lassen sich so nicht erklären.

Abbildung 84 zeigt die Linien gleicher Ca-Konzentration der Gläser beider Versuchsreihen bei Korrosion in 0,5 M HCl mit einer Dauer von 15 min als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Klarglasmatrix. Dies bestätigt noch einmal die Beobachtung, dass ein steigender CaF_2 -Gehalt der Glasmatrix eine höhere Ca-Konzentration der Korrosionslösung nach sich zieht.

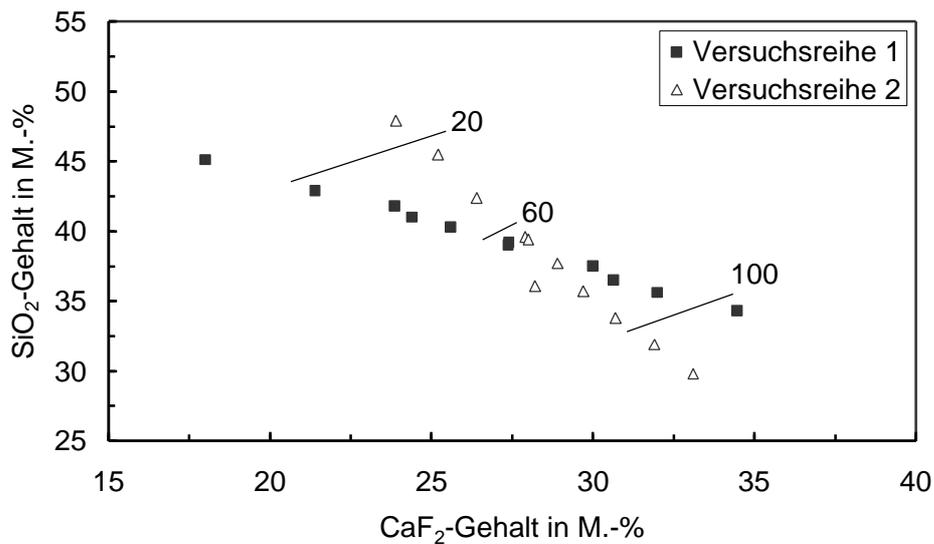


Abbildung 84: Linien gleicher Ca-Konzentrationen in mg/l in der Korrosionslösung als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Klarglasmatrix, Korrosion in 0,5 M HCl, Korrosionsdauer 15 min, Versuchsreihe 1 und 2

Die Linien gleicher Si-Konzentration der Gläser beider Versuchsreihen bei Korrosion in 0,5 M HCl als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Klarglasmatrix werden in Abbildung 85 dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei höheren SiO_2 -Gehalten der Gläser geringere Si-Konzentrationen in den Korrosionslösungen ermittelt wurden. Dies zeigt die stabilisierende Wirkung des SiO_2 im Glasnetzwerk.

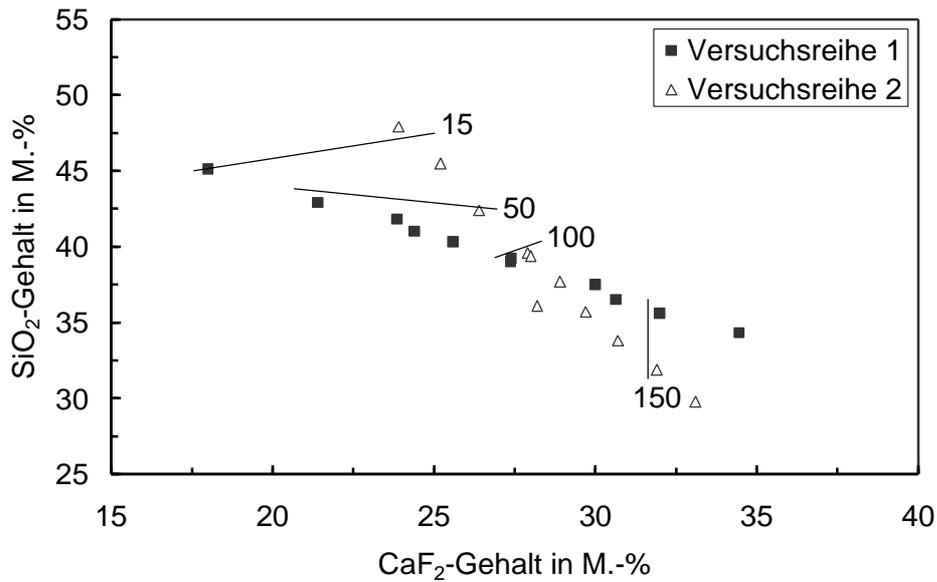


Abbildung 85: Linien gleicher Si-Konzentrationen in mg/l in der Korrosionslösung als Funktion des CaF₂- und SiO₂-Gehaltes der Klarglasmatrix, Korrosion in 0,5 M HCl, Korrosionsdauer 15 min, Versuchsreihe 1 und 2

In Abbildung 86 werden die Linien gleicher Al-Konzentration der Gläser beider Versuchsreihen bei Korrosion in 0,5 M PAA mit einer Dauer von 2 h als Funktion des CaF₂- und SiO₂-Gehaltes der Klarglasmatrix gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Massenanteilen von ca. 31 % CaF₂ ein gemeinsames Maximum in der Al-Konzentration auftritt.

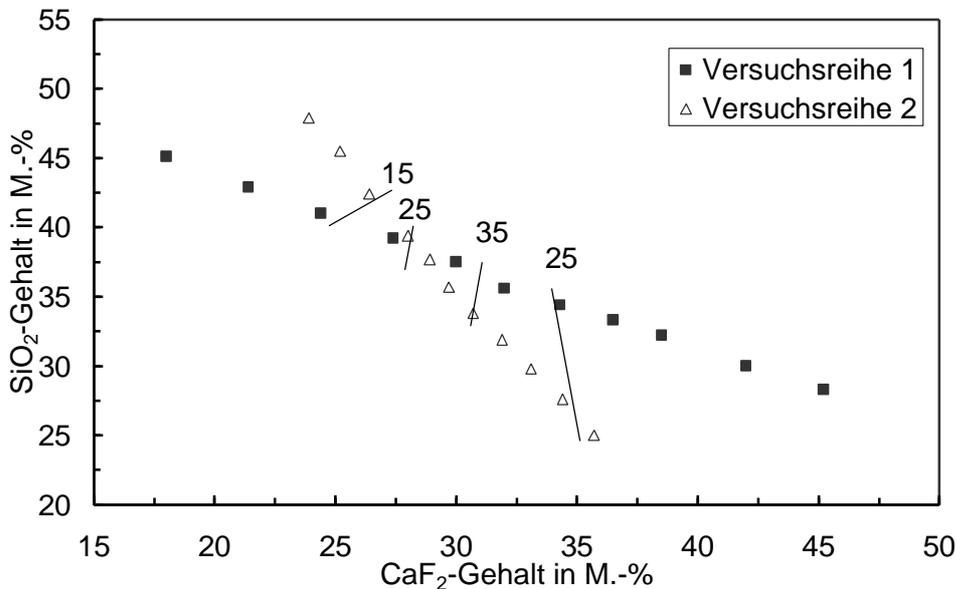


Abbildung 86: Linien gleicher Al-Konzentrationen in mg/l in der Korrosionslösung als Funktion des CaF₂- und SiO₂-Gehaltes im Glas, Korrosion in 0,5 M PAA, Korrosionsdauer 2 h, Versuchsreihe 1 und 2

Die Linien gleicher F-Konzentration der Gläser beider Versuchsreihen bei Korrosion in 0,5 M PAA mit einer Dauer von 2 h als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Klarglasmatrix werden in Abbildung 87 dargestellt. Man erkennt, dass die F-Konzentration mit dem CaF_2 -Gehalt der Gläser ansteigt.

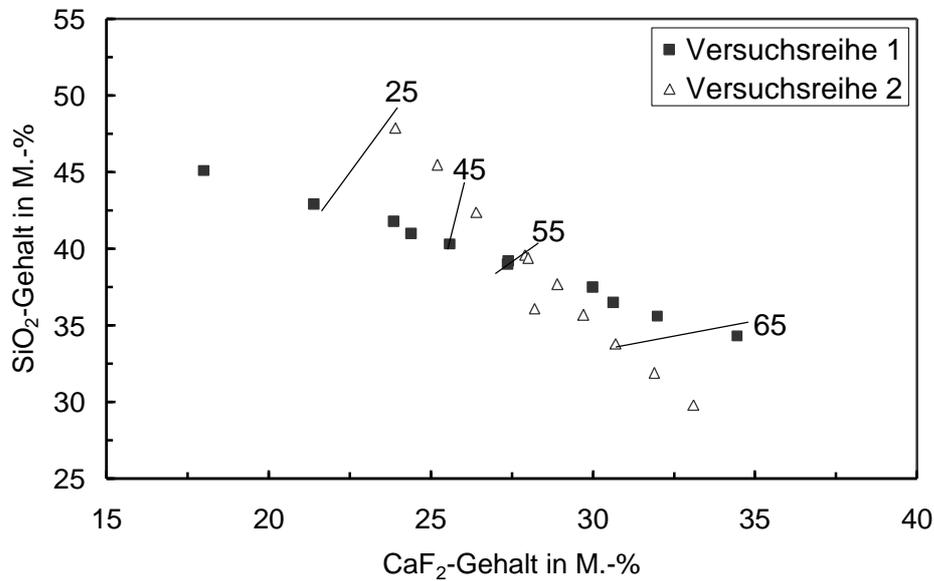


Abbildung 87: Linien gleicher F-Konzentrationen in mg/l in der Korrosionslösung als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes im Glas, Korrosion in 0,5 M PAA, Korrosionsdauer 2 h, Versuchsreihe 1 und 2

Um festzustellen, ob im Wesentlichen die Glasmatrix bei der Korrosion in Säuren aufgelöst wird, wurden Proben des Glases Ioglv2b (Trübglass) vor und nach der Korrosion in 0,5 M HCl im atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei den in HCl korrodierten Proben ist deutlich die Ausbildung kristalliner dendritischer Strukturen zu erkennen (siehe Abschnitt 4.1.8.). Dies zeigt, dass die Matrix zwischen dem kristallinen CaF_2 herausgelöst wird.

In Abbildung 88 werden die Linien gleicher Druckfestigkeit der Glasionomerelemente der Gläser beider Versuchsreihen als Funktion des CaF_2 - und SiO_2 -Gehaltes der Glasmatrix gezeigt. Es ist zu sehen, dass ein Maximum kurz vor Eintritt in den Bereich der Trübgläser auftritt. Dies ist bei CaF_2 -Gehalten des Glases > 35 M.-% der Fall.

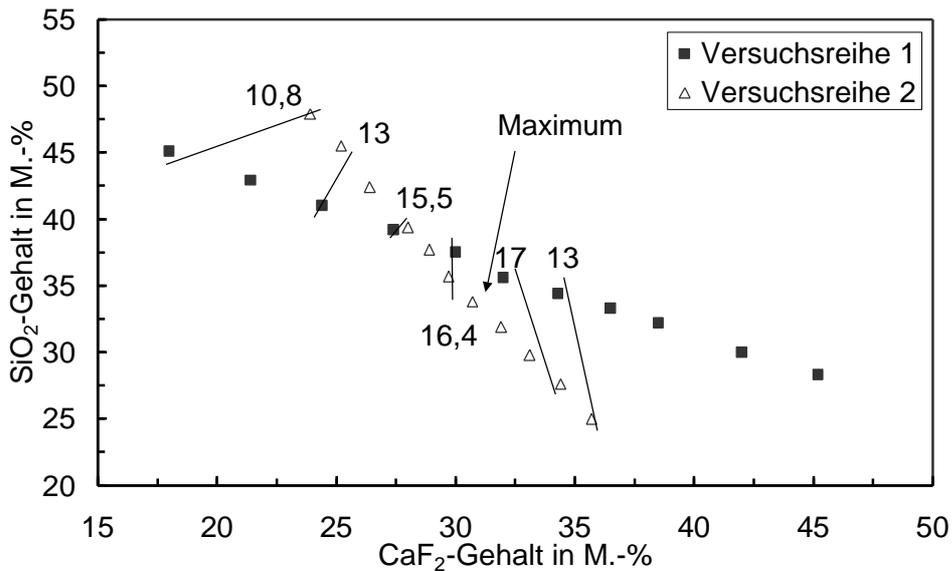


Abbildung 88: Linien gleicher Druckfestigkeit in MPa der Glasionomerzemente der Gläser der Versuchsreihe 1 und 2 als Funktion des CaF₂- und SiO₂-Gehaltes im Glas

Der Vergleich der ermittelten Druckfestigkeiten und den Konzentrationen in den Korrosionslösungen ergab folgende Ergebnisse: Im Fall der Korrosion mit 0,5 M HCl ist die Festigkeit gut mit der Al- und Si-Konzentration korreliert. Im Fall der Korrosion in 0,5 M PAA dagegen mit der Al-, Ca-, und Si-Konzentration. Das Ergebnis für Si erscheint jedoch fragwürdig, da bei Versuchsreihe 2 keine gute Korrelation zwischen beiden Größen erreicht wurde. Eindeutig keinen Einfluss auf die Festigkeit der Glasionomerzemente hat F, da sich zwischen beiden Messwerten keine Korrelation nachweisen ließ.

Um die Kinetik des Abbindeprozesses charakterisieren zu können, wurde der Temperaturverlauf während dieses Vorganges aufgezeichnet. Dabei wurde eine Korrelation der maximalen Temperaturerhöhung mit der Festigkeit gefunden.

Ausgewählte Glasionomerzemente wurden nach Herstellung 100 d in H₂O gelagert. Danach wurden sie unter feuchter Atmosphäre im ESEM betrachtet. Dabei wurde festgestellt, dass zu Beginn der Untersuchungen keine Risse im Material auftraten. Erst nach fortschreitendem Elektronenbeschuss konnte eine zunehmende Rissbildung beobachtet werden. Dies lässt die Folgerung zu, dass Risse in Glasionomerzementen auftreten, wenn sie über längere Zeit trocken gelagert werden oder Bedingungen ausgesetzt werden, die eine Austrocknung begünstigen (zum Beispiel das Bedampfen von Proben). Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Risse in Glasionomerzementen im feuchten Mundklima eine weniger große Bedeutung haben.

Mittels EDX wurden Matrix und Glaspartikel eines Labormaterialies am Rasterelektronenmikroskop analysiert. Folgendes Ergebnis der EDX-Analyse wurde erhalten: Im Glaspartikel konnten alle Elemente der Glaszusammensetzung nachgewiesen werden (Silicium, Calcium, Aluminium, Fluor und Sauerstoff). In der Polymermatrix kommen ebenfalls alle genannten Elemente vor, jedoch ist das Verhältnis Silicium zu Aluminium in dieser geringer als im Glas. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass Aluminium und Calcium wesentlich zur Ausfällung der Matrix beitragen, während das Silicium als silicatischer Anionkomplex weniger mobil ist.

6 Zusammenfassung

Glasionomerzemente werden seit 15 Jahren als alternativer Werkstoff in der Zahnmedizin eingesetzt. Deren Festigkeit ist der des Amalgams meist jedoch unterlegen. Da aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht wenig über die Glasionomerzemente bekannt ist, widmet sich diese Arbeit den Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaft der Calciumaluminofluorosilicatgläser und ihrer Reaktion mit Polymersäuren zu Glasionomerzementen. Diese Zemente bestehen aus drei essentiellen Bestandteilen: dem Glas, einer Polycarbonsäure und Wasser. Durch den Zusatz von Weinsäure oder Polyphosphaten zu den Zementen kann die Verarbeitungszeit den Bedürfnissen der Zahnarztpraxis angepasst werden. Das Glas ist ein wichtiger Bestandteil dieser Zemente und besteht aus: Siliciumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Calciumfluorid (CaF_2). Diese Gläser reagieren mit Polycarbonsäuren, weil sie Ionen abgeben (vor allem Ca und Al). Dadurch kommt es zur Bildung eines Gels, das als Matrix aushärtet.

In dem System $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wurden 22 Gläser mit verschiedenen Zusammensetzungen erschmolzen (Schmelztemperatur: $1500\text{ }^\circ\text{C}$). Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Masseverhältnis betrug in der ersten Versuchsreihe 0,75:1 und in der zweiten Versuchsreihe lag das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ Masseverhältnis bei 1:1. Die hergestellten Glasblöcke wurden zertrümmert, aufgemahlen und gesiebt. Die maximale Korngröße des für die Untersuchungen eingesetzten Glases lag bei $63\text{ }\mu\text{m}$.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden an den Gläsern verschiedene Basiseigenschaften (Dichte, Brechzahl) und das thermische Verhalten bestimmt. Weiterhin wurde das Korrosionsverhalten der Gläser in drei verschiedenen Lösungen experimentell untersucht. Dadurch sollte ermittelt werden, welche Ionen eine besondere Rolle bei der Aushärtung der Glasionomerzemente spielen. Es wurden folgende Lösungsmittel verwendet: H_2O , 0,5 M HCl und 0,5 M Polyacrylsäure (PAA). Für die Korrosion in H_2O wurde 0,1 g des Glaspulvers 10 d in 50 ml destilliertem H_2O gerührt. Die Korrosion von 0,1 g Glaspulver in 0,5 M HCl und 0,5 M PAA fand ebenfalls in 50 ml Lösung und bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ statt, die Rührdauer betrug jedoch nur 15 min. Die Suspensionen wurden gefiltert und die erhaltenen Korrosionslösungen wurden auf ihren F-, Ca- (beide mittels ionenselektiver Messung), Si- und Al-Gehalt (beide mittels UV-VIS Spectrophotometer) untersucht.

Die Dichte der Gläser beider Versuchsreihen steigt mit dem CaF_2 -Gehalt im Glas stetig an. Lediglich bei der Versuchsreihe 1 trat am Übergang zwischen Trüb- und Klarglas eine Unstetigkeit auf. Durch Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung konnte nachgewiesen werden, dass der Grund der Eintrübung der Gläser beider Versuchsreihen kristallines CaF_2 ist. Dies wird auch durch Untersuchungsergebnisse anderer Autoren belegt [83]. Ein weiterer Nachweis des Vorhandenseins von Kristallen in den Trübgläsern konnte durch mikroskopische Untersuchungen erbracht werden. Auch die bei der Dichtemessung ermittelte Unstetigkeit im Übergangsbereich zwischen Klar- und Trübglass, kann auf das im Glas vorliegende kristalline CaF_2 zurückgeführt werden.

Bei der Auswertung der Löseversuche konnte festgestellt werden, dass die Korrosion einem linearen Zeitgesetz folgt. Die Korrosion in HCl ist aggressiver als in PAA und H_2O . Nur die Al-Konzentration der Lösungen (Korrosionsmittel: H_2O) lag unter der Nachweisbarkeitsgrenze. An den Übergängen zwischen Trüb- und Klarglas traten bei fast allen Ionenkonzentrationen (Korrosionslösungen: HCl, PAA; beide Versuchsreihen) Unstetigkeiten auf, die durch Berücksichtigung des kristallinen Anteiles an CaF_2 der

Trübgläser beseitigt werden konnten. Die Ergebnisse bestätigen die stabilisierende Wirkung des SiO₂ im Glasnetzwerk.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung von Glasionomern. Es werden Zusammenhänge zwischen den gewonnenen Ergebnissen und denen der Glasuntersuchungen aufgezeigt.

Als Säurekomponente wurde Polyacrylsäure (25 M.-% in Wasser) mit einer Molmasse von 90000 g/mol verwendet. Diese wurde im Verhältnis 2:1 mit Weinsäure (55 M.-% in Wasser) gemischt und mit dem Glaspulver versetzt. Ein neues Verfahren zur Ermittlung der primären Abbindezeit kam zur Anwendung. Dazu wurde der Temperaturverlauf der schwach exothermen Härtungsreaktion in situ verfolgt.

Eine wichtige Eigenschaft der Glasionomern, die über die Einsatzfähigkeit im Dentalbereich Auskunft gibt, ist deren Druckfestigkeit. Die Herstellung der Prüfkörper und die Messung der Festigkeit erfolgte nach ISO 9917. Die Proben wurden bis zur Messung in Wasser gelagert. An den ausgehärteten Glasionomern wurden weitere Untersuchungen mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und dem atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop (ESEM) durchgeführt.

Zu Beginn der Untersuchungen von Glasionomern wurden kommerzielle Materialien getestet. Die Druckfestigkeitsprüfung ergab je nach Materialart Werte zwischen 70 und 180 MPa. Die Ergebnisse des Temperaturverlaufes während des Abbindeprozesses konnten durch Herstellerangaben bestätigt werden. Die durchschnittliche Abbindezeit betrug 6 bis 10 min. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte die Struktur der Glasionomern verdeutlicht werden. Durch Aufnahmen im ESEM konnte bewiesen werden, dass Risse in Glasionomern (wie sie in vielen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind) durch Prozesse der Probenpräparation auftreten, die eine Austrocknung begünstigen (zum Beispiel das Bedampfen von Proben).

Die ermittelten Druckfestigkeiten der Materialien dieser Arbeit lagen zwischen 7 und 19 MPa. Die Unterschiede zwischen den Materialien dieser Arbeit und den kommerziellen Glasionomern sind damit zu erklären, dass zur Vereinfachung der Auswertung eine einkomponentige Polymersäure verwendet wurde.

Der Vergleich zwischen den Festigkeiten und den in den Korrosionsversuchen ermittelten Ionenkonzentrationen ergab, dass die Festigkeit im Fall der Korrosion in 0,5 M HCl gut mit der Al- und Si-Konzentration und im Fall der Korrosion in 0,5 M PAA gut mit der Al-, Ca-, und Si-Konzentration korreliert. Keinen Einfluss auf die Festigkeit hat F, da sich zwischen beiden Größen keine Korrelation ermitteln lässt. Betrachtet man die Ergebnisse der EDX-Analyse, so erkennt man, dass die Konzentration an Si in der Polymermatrix der abgeordneten Glasionomern geringer ist als im Glaspartikel. Somit spielt Si eine untergeordnete Rolle bei der Abbindereaktion.

Ein weiterer Zusammenhang ergab sich zwischen den ermittelten Temperaturdifferenzen zwischen Umgebung und Maximaltemperatur während des Abbindevorganges und den Festigkeiten. Hohe Temperaturdifferenzen ziehen auch hohe Druckfestigkeiten nach sich.

7 Summary

Glass-ionomer cements have been used as alternative material in dental practice over the last 15 years. The strength of these cements is however generally inferior to those of the amalgam. One aim of this study was the characterization of calcium alumofluorosilicate glasses with respect to basic properties and their reaction with a polycarboxylic acid to glass-ionomer cement. These materials consist of three essential components: the glass, a polycarboxylic acid and water. The working time of the cement can be adapted to suit the requirements of the dental practice by the addition of tartaric acid or poly-phosphates.

Glass is a constituent of this cements with three important components: silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) and calcium fluoride (CaF_2). A polycarboxylic acid reacts with ions released by the glass. The ions from the glass (above all Ca and Al) form a polymeric gel with the polycarboxylic acid. This gel acts as binding matrix.

Within the CaF_2 - Al_2O_3 - SiO_2 system 22 glasses with different compositions have been molten at 1500 °C. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio of the first test series is 0.75:1 by mass. In the second test series the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ ratio is 1:1 by mass. The glass blocks produced were then broken down and milled. The glass powder produced was sieved. Only the powder fraction < 63 μm was used for investigations.

The glasses were characterized with respect to basic glass properties (density, refractive index) and to their thermal behavior. Furthermore, the corrosion behaviour of the glasses was investigated with three different solutions. The following solutions were used as leachants: H_2O , 0.5 M HCl and 0.5 M polyacrylic acid (PAA). Corrosion in H_2O : 0.1 g of glass powder was corroded 10 d in 50 ml distilled H_2O at 25 °C. For the corrosion in 0.5 M HCl and 0.5 M PAA also 0.1 g of glass was added to 50 ml (corrosion time: 15 min).

The suspensions were filtered and the leachates were analysed for F, Ca, Si and Al. F and Ca were determined with ion-selective electrodes connected to a pH/Ion Meter. Al and Si were determined with a UV-VIS spectrophotometer.

The density of the glasses increased with the CaF_2 -content of glass. Only in the first test series a discontinuity was detected between clear and opaque glasses. The refractive index of the glasses of series 1 varied between 1.515 to 1.535. A maximum was found in the field of clear glasses. Glasses of series 2 have refractive indexes from 1.51 to 1.545. The X-ray microanalysis proved that crystalline CaF_2 is responsible for the opaque structure. This result is consistent with reports of other authors [83]. Another proof of the existence of fluorite was given by optical light microscopy. The discontinuity in the density between clear and opaque glasses was also attributed to the crystallization of fluorite in the glasses. The analysis of the corrosion showed the following results: The corrosion process obeys a linear time law. Corrosion in HCl is more aggressive than corrosion in PAA or H_2O . Discontinuities in the investigated concentrations were detected in the field between clear and opaque glasses. These could be explained by considering the crystallization of CaF_2 in the glass structure.

In the second part of this study the correlation between the properties of the glasses and the glass-ionomers was investigated.

For the acidic component of the glass-ionomer cement, polyacrylic acid (25 wt.-% in water) was used with a molecular mass of 90,000 g/mole. This was mixed with tartaric acid (55 wt.-% in water) in a ratio of 2:1 and then added to the glass powder. The test-pieces for compressive strength measurements were produced from the resulting paste.

A particularly important property of glass-ionomer cements is their strength. The measurement of their respective strength was carried out in accordance with ISO 9917. The specimens were stored in water until being tested. The specimens tested destructively. Furthermore, the glass-ionomers were investigated with an optical light microscope, scanning electron microscope and environmental scanning electron microscope.

At first the compressive strengths of commercially available glass-ionomer cements were investigated. This yielded values from 70 to 180 MPa dependent on kind of material. The temperature measurements during the setting reaction yielded setting times from 6 to 10 minutes. Further investigations were carried out in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM). The result of this investigation indicate that cracking in the glass-ionomer cements occurs either when they are exposed to conditions which promote drying (e. g. the vacuum coating of the specimens). The compressive strengths of the own materials were investigated too.

There is a reasonable correlation between the Al- and Si-Concentration and the compressive strength in the case of corrosion in 0,5 M HCl and between the Al-, Ca- and Si-concentration and the compressive strength in the case of corrosion in 0,5 M PAA. The F-concentration had no influence on the compressive strength. The EDX-analysis showed that Si is not integrated in the setting reaction process.

Another correlation was found between the difference of ambient and maximum temperature during the setting reaction and the compressive strength. The cement with the highest difference of temperature during the setting reaction is the strongest.

8 Literatur

- 1 Autorenkollektiv: Gesundheitsbericht für Deutschland 1998. Kapitel 5.21 Karies und Parodontopathien, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 1998
- 2 W. H. Koch, M. Weitz: Ganzheitliche Zahnheilkunde in der Praxis. Spitta Verlag GmbH, Balingen, 1993
- 3 A. H. El Cheikh: Untersuchung über Quecksilberausscheidung bei Trägern und Bearbeitern von Amalgamfüllungen. Deutsche Monatszeitschrift für Zahnheilkunde 45 (1927) 208-219
- 4 A. Motsch: Phantomkurs der konservierenden Zahnheilkunde. 2. Auflage, Quintessence Verlag, Berlin 1971
- 5 M. Danderer: Handbuch der Amalgamvergiftung. Ecomed – Fachverlag, Landsberg 1992
- 6 Verordnung über Trinkwasser und Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkVO) in der Fassung der Bekanntmachung vom 5. Dezember 1990 (BGB1. I S. 2612, ber. BGB1. 1991 I S. 227); Zul. Geänd. Am 01. April 1998 (BGB1. I S. 699); Änderung vom 20. Juli 2000 (BGB1 I S. 1073)
- 7 F. L. Lorscheider, M. J. Vimy, A. O. Summers: Mercury exposure from “silver” tooth fillings: emerging evidence questions a traditional dental paradigm. The FASEB Journal 9 (1995) 504-508
- 8 D. A. Langan, P. L. Fan, A. A. Hoos: The use of amalgam as filling material in dentistry: A critical review of the recent literature. J. Amer. Dent. Assoc. 115 (1987) 867-880
- 9 Konsenspapier des Bundesministeriums für Gesundheit, Bundesinstitutes für Arzneimittel und Medizinprodukte, der Bundeszahnärztekammer, Kassenzahnärztlichen Bundesvereinigung, Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Deutschen Gesellschaft für Zahnerhaltung und des Bundesverbandes der naturheilkundlich tätigen Zahnärzte Deutschlands: Restaurationsmaterialien in der Zahnheilkunde. Bonn, 01.07.1997
- 10 W. Strübig: Geschichte der Zahnheilkunde. Deutscher Ärzte-Verlag GmbH, Köln 1989
- 11 Autorenkollektiv: Geschichte der Zahnheilkunde. Quintessenz Verlag, Berlin, 1985
- 12 K. P. Stefan: ESPertise Newsletter für den innovativen Zahnarzt. 8 (1999) 2-5
- 13 A. D. Wilson, B. E. Kent: The glass-ionomer cement: A new translucent dental filling material. J. Appl. Chem. Biotechnol. 21 (1971) 313

- 14 S. Crisp, A. D. Wilson: Reactions in glass ionomer cements. V. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid. *J. Dent. Res.* 55 (1976) 1023-1031
- 15 I. R. Sced, A. D. Wilson: Poly(carboxylic acid) hardenable compositions. *Br. Pat. Appl.* GB 2,028,855A (1978)
- 16 J. W. McLean, O. Gasser: Glass-cermet cements. *Quintessence Int.* 16 (1985) 333-343
- 17 K. P. Stephan: Erwartungen und Umsetzbarkeit bei Glasionomerzementen. *Special Zahnheilkunde, Zahnarzt Wirtschaft Praxis*, 2 (1998) 114-116
- 18 H. Schmidt: Erste klinische Erfahrungen mit dem Einsatz eines neuartigen Knochenzementes (Glas-Ionomer-Zement) in der Gelenkendoprothetik am Beispiel des Kniegelenkersatzes. Zwei- bis Vierjahresergebnisse. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der medizinischen Doktorwürde des Fachbereichs Humanmedizin der Freien Universität Berlin, 1999
- 19 F. Roes: Pathogenese, Diagnostik und Therapie bei „neck lesions“ der Katze unter Verwendung von Glas-Ionomer-Zementen. Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Veterinärmedizin an der Freien Universität Berlin, 1996
- 20 A. D. Wilson, J. W. McLean: Glasionomerzement. Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin, 1988
- 21 B. E. Kent, B. G. Lewis, A. D. Wilson: Glass ionomer formulations. I. The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine. *J. Dent. Res.* 58 (1979) 1607-1619
- 22 K. Kühne: Zur Kenntnis silikatischer Werkstoffe und der Technologie ihrer Herstellung im 2. Jahrtausend v. u. Z. Akademie-Verlag, Berlin, 1969
- 23 Th. E. Haevernick: Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittel- und Spät La Tène-Zeit auf dem europäischen Festland. Bonn, 1960
- 24 K. Kühne: Werkstoff Glas. Akademie-Verlag, Berlin, 1984
- 25 G. Tammann: Kristallisieren und Schmelzen. Barth, Leipzig, 1903
- 26 G. Tammann: Der Glaszustand. Voss, Leipzig, 1933
- 27 G. Tammann: Aggregatzustände. 2. Auflage, Voss, Leipzig, 1923
- 28 V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo), I. Math. Naturwiss. Kl.* 8 (1926) 7-156
- 29 A. A. Lebedew: Über Polymorphismus und das Kühlen von Glas. *Arb. Staatl. Opt. Inst. Leningrad* 2 (1921), Nr. 10
- 30 N. A. Tudorowskaja: Der Aufbau des Glases. Verlag der Akad. Wiss. UdSSR, Moskau-Leningrad, 1955

- 31 W H. Zachariasen: The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841-3851
- 32 B. E. Warren : Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 24 (1941) 256-261
- 33 A. Dietzel: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. *Z. Elektrochem.* 48 (1942) 9-23
- 34 A. Smekal: Über die Natur der glasbildenden Stoffe. *Glastechn. Ber.* 22 (1949) 278-289
- 35 W. A. Weyl: Conditions of glass formation among simple compounds. *Glass Ind.* 42 (1960) 23/24
- 36 J. M. Stevels: Progress in the theory of the physical properties of glass, Elsevier Publishing Comp. Inc. New York, Amsterdam, London, Brüssel, 1949
- 37 L. W. Tilton: Non crystal ionic model for silica glass. *J. Res. Nat. Bur. Standards* 59 (1957) 139-154
- 38 M. L. Huggins: The structure of glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.* 38 (1955) 172-175
- 39 G. N. Greaves: EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 203-217
- 40 E. J. Donth: Glasübergang. Akademie – Verlag, 1981
- 41 H. Scholze: Glas Natur, Struktur und Eigenschaft. 3. neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1988
- 42 Y. Oka, J. M. Wahl, M. Tomozawa: Effect of alkaline earth ion as an inhibition to alkaline attack on silica glass. *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980) 535-544
- 43 H. Scholze, D. Helmreich, I Barkardjiev: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. *Glastechnische Berichte* 48 (1975) 237-247
- 44 H. Bach, D Krause: Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics. Springer Verlag, Berlin, 1999
- 45 A. Paul: Chemistry of Glasses. Chapman & Hall, London, 1982
- 46 D. E. Clark, B. K. Zaitos: Corrosion of Glass, Ceramics, and Ceramic Superconductors. Noyes, New Jersey, 1992
- 47 M. Aertsen, P. van Iseghem: Modelling glass dissolution with a Monte Carlo technique. *Mat Res. Soc. Symp.* 412 (1996) 271-278

- 48 W. Hinz: Silikate Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Band 2 Die Silikatsysteme und die technischen Silikate. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971
- 49 R. G. Hill, A. D. Wilson: Structure of ionomer glasses. Glass Technology Vol. 29 No. 4 (1988) 150-158
- 50 H. Briehl: Chemie der Werkstoffe. B. G. Teubner, Stuttgart, 1995
- 51 H. J. Prosser, C. P. Richards, A. D. Wilson: Glass-ionomer cements of improved flexural strength. J. Dent. Res. 65 (1986) 146-148
- 52 P. R. Hornsby: The development of ionic polymer cements. Ph. D. Thesis. Brunel University; 1977
- 53 W. D. Cook: Dental polyelectrolyte cements. III. Effect of additives on their rheology. Biomaterials 4 (1983) 85-88
- 54 R. G. Hill, A. D. Wilson: Unveröffentlichte Ergebnisse. zitiert in A. D. Wilson J. W. McLean: Glasionomerzement. Quintessenz Verlag-GmbH, Berlin, 1988
- 55 Autorenkollektiv ESPE: Die differenzierte Füllungstherapie. Zahnarzt Wirtschaft Praxis, 2(1998) 117
- 56 C. L. Davidson, I. A. Mjör: Advances in Glass-Ionomer Cements. Quintessence Publishing Co, Inc; Chicago, Berlin, 1999
- 57 R. G. Hill: Unveröffentlichte Ergebnisse. zitiert in A. D. Wilson J. W. McLean: Glasionomerzement. Quintessenz Verlag-GmbH, Berlin, 1988
- 58 E. S. Duke, M. A. Cochran, B. K. Moore, H. E. Clark: Laboratory profiles of 30 high-copper amalgam alloys. J. Amer. Dent. Assoc. 105 (1982) 636-640
- 59 R. W. Bryant: The strength of fifteen amalgam alloys. Aust. Dent. J. 24 (1979) 244-252
- 60 R. Weber, R Tegelaar: Guter Beton Ratschläge für die richtige Betonherstellung. 17. Auflage; Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf; 1991
- 61 O. Henning, D Knöfel: Baustoffchemie Eine Einführung für Ingenieure und Architekten. 5., aktualisierte Auflage, Verlag für Bauwesen; Wiesbaden; Berlin; 1997
- 62 A. M. Brandt: Cement-Based Composites: Materials, Mechanical Properties and Performance. First edition; E & FN Spon, London; 1995
- 63 W. Grellmann, S. Seidler: Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 1998
- 64 M. Menning, M. Riedling, H. Schmidt, D. Hoebbel: Influence of Fluorine on Structure and Physical Properties of $K_2O-CaO-SiO_2$ Glasses. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 68 C1 (1995)

- 65 R. W. Bryant, D. B. Mahler: Modulus of elasticity in bending of composites and amalgams. *J. Pros. Dent.* 56 (1986) 243-248
- 66 A. A. Appen: Berechnung der optischen Eigenschaften, der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten von Silikatgläsern aus ihrer Zusammensetzung. *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 69 (1949) 841-844
- 67 W. Vogel: *Glaschemie*. 3., völlig überarb. und aktualisierte Aufl., Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1992
- 68 A. A. Appen: Some anomalies in the properties of glass. *Travaux du I^{ve} congrès international du verre*, Paris 1956, 36-41
- 69 A. A. Appen: *Chemie des Glases*. 2. Auflage, Verlag Chemie Leningrad, 1974
- 70 C. W. Correns: *Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie)*. 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1968
- 71 K. Doerffel, R. Geyer: *Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*. 6., durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1971
- 72 P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach: *Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995
- 73 F. N. Hattab: Stability of fluoride solutions in glass and plastic containers. *Acta Pharm. Suec.* 18 (1981) 249-252
- 74 E. A. P. De Maeyer, R. M. H. Verbeeck : Analysis of bioactive fluoride-containing calcium aluminosilicate glasses. *Analytica Chimica Acta* 358 (1998) 79-83
- 75 F. G. K. Baucke: The Glass Electrode.-Proposal of kinetic measurements for the development of improved membrane glasses-. Norbert Kreidl Symposium, Present State and Future Prospects of Glass Science and Technology July 3 – 8, 1994, Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft Frankfurt/Main, 1997
- 76 K. Slevogt: *Fibel zur ionenselektiven Messtechnik*. WTW GmbH, Weilheim, 1988
- 77 J. Blumm: Thermische Analyse in der Keramik. *Das Keramiker Jahrbuch 1997*, 59-131
- 78 ISO 9917: Dental water-based cements/Ciments dentaires à base d'eau. Genf, Erste Ausgabe, International Organization for Standardization, Genf, Schweiz, 1991
- 79 B. R. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons Inc., New York, London, 1960

- 80 J. Trempler: Mikroskopie der Polymere. Polymertagung Tagungsband, Merseburg 13.-15.09.2000
- 81 P. F. Schmidt: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. expert-Verlag, 1994
- 82 R. Hill, D. Wood, M. Thomas: Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine. *Journal of materials science* 34 (1999) 1767-1774
- 83 W. Vogel: Struktur und Kristallisation der Gläser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971
- 84 Z. P. Ershova: Equilibrium or Immiscible liquids in systems of the $\text{MF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ type (Russian). *Geokhimiya* 4 (1957) 296-303
- 85 R. G. Hill, A. D. Wilson: Some structural aspects of glasses used in ionomer cements, *Glass Technology* 4 (1988) 150-158
- 86 R. H. Doremus: Glass Science. Second Edition, John Willey & Sons Inc., New York /Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore
- 87 M.-A. Cattani-Lorente, C. Godin, J.-M. Meyer: Mechanical behavior of glass ionomer cements affected by long-term storage in water. *Dental Materials* 10 (1994), 37-44

Tabelle 32: Ergebnisse der Korrosionsversuche in H₂O mit den Gläsern der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 10 d

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv1aa	n. nachweisbar	2,22 ± 0,09	2 ± 0,02	0,947 ± 0,05
Ioglv1ab	n. nachweisbar	2,2 ± 0,09	2,13 ± 0,02	1,6 ± 0,08
Ioglv1ac	n. nachweisbar	2,7 ± 0,11	2,48 ± 0,02	2,865 ± 0,14
Ioglv1ad	n. nachweisbar	3,52 ± 0,14	2,67 ± 0,03	2,184 ± 0,11
Ioglv1ae	n. nachweisbar	3,31 ± 0,13	3,04 ± 0,03	1,862 ± 0,09
Ioglv1af	n. nachweisbar	5,62 ± 0,22	5,08 ± 0,05	1,655 ± 0,08
Ioglv1ag	n. nachweisbar	6,4 ± 0,26	5,67 ± 0,06	1,147 ± 0,06
Ioglv1ah	n. nachweisbar	6,33 ± 0,25	6,67 ± 0,07	1,167 ± 0,06
Ioglv1ai	n. nachweisbar	9,04 ± 0,36	8,6 ± 0,09	1,411 ± 0,07
Ioglv1ak	n. nachweisbar	8,59 ± 0,34	8,48 ± 0,08	1,583 ± 0,08
Ioglv1al	n. nachweisbar	11,5 ± 0,46	12 ± 0,12	2,048 ± 0,10

Tabelle 33: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M HCl mit den Gläsern der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv1aa	44,5 ± 2,23	8,75 ± 0,35	9,72 ± 0,10	15,8 ± 0,80
Ioglv1ab	125,5 ± 6,28	23,5 ± 0,94	20,5 ± 0,21	64,79 ± 3,24
Ioglv1ac	189,5 ± 9,48	48,2 ± 1,93	34,4 ± 0,34	67,7 ± 3,39
Ioglv1ad	221,75 ± 11,09	64,4 ± 2,58	45,9 ± 0,46	107,7 ± 5,39
Ioglv1ae	206,25 ± 10,31	78,8 ± 3,15	54,7 ± 0,55	147 ± 7,35
Ioglv1af	212 ± 10,60	90,5 ± 3,62	65,2 ± 0,65	159,5 ± 7,98
Ioglv1ag	141,25 ± 7,06	60,4 ± 2,42	57,4 ± 0,57	77,9 ± 3,90
Ioglv1ah	77,25 ± 3,86	48,2 ± 1,92	55,7 ± 0,56	40,4 ± 2,02
Ioglv1ai	181,28 ± 9,06	72,4 ± 2,90	80 ± 0,80	97 ± 4,85
Ioglv1ak	142,25 ± 7,11	84,3 ± 3,37	84,9 ± 0,85	98,1 ± 4,91
Ioglv1al	126,5 ± 6,33	106 ± 4,24	86,6 ± 0,87	123,2 ± 6,16

Tabelle 34: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M PAA mit den Gläsern der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv1aa	0,65 ± 0,03	15,8 ± 0,63	6,2 ± 0,06	5,33 ± 0,27
Ioglv1ab	0,76 ± 0,04	23,1 ± 0,92	10,3 ± 0,10	15,24 ± 0,76
Ioglv1ac	1,06 ± 0,05	36,2 ± 1,45	16,7 ± 0,17	37,26 ± 1,86
Ioglv1ad	1,17 ± 0,06	39,3 ± 1,57	21,8 ± 0,22	34,22 ± 1,71
Ioglv1ae	0,89 ± 0,04	46,5 ± 1,86	24 ± 0,24	51,52 ± 2,58
Ioglv1af	0,82 ± 0,04	53,6 ± 2,14	27,9 ± 0,28	55,42 ± 2,77
Ioglv1ag	0,76 ± 0,04	33,3 ± 1,33	19,6 ± 0,20	29,66 ± 1,48
Ioglv1ah	0,47 ± 0,02	36 ± 1,44	20,2 ± 0,20	22,49 ± 1,12
Ioglv1ai	0,71 ± 0,04	51,7 ± 2,07	30,8 ± 0,31	28,9 ± 1,44
Ioglv1ak	0,63 ± 0,03	46,3 ± 1,85	29,9 ± 0,30	36,36 ± 1,82
Ioglv1al	0,42 ± 0,02	21,7 ± 0,87	32 ± 0,32	8,81 ± 0,44

Tabelle 35: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M PAA mit den Gläsern der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 2 h

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv1aa	2,4 ± 0,12	27,2 ± 1,09	13,2 ± 0,13	n. nachweisbar
Ioglv1ab	6,6 ± 0,33	39,1 ± 1,56	24,5 ± 0,25	95,3 ± 4,77
Ioglv1ac	11,45 ± 0,57	53,1 ± 2,12	34,2 ± 0,34	93,3 ± 4,67
Ioglv1ad	17,3 ± 0,87	63,5 ± 2,54	46,7 ± 0,47	105 ± 5,25
Ioglv1ae	33 ± 1,65	68,6 ± 2,74	52,9 ± 0,53	134,1 ± 6,71
Ioglv1af	38,95 ± 1,95	74,8 ± 2,99	62,8 ± 0,63	149,7 ± 7,49
Ioglv1ag	24,1 ± 1,21	53,8 ± 2,15	49,2 ± 0,49	55,8 ± 2,79
Ioglv1ah	16,55 ± 0,83	46,6 ± 1,86	47,1 ± 0,47	23,8 ± 1,19
Ioglv1ai	9,25 ± 0,46	62,9 ± 2,52	60,2 ± 0,60	27,8 ± 1,39
Ioglv1ak	8,15 ± 0,41	59 ± 2,36	58,6 ± 0,59	45,5 ± 2,28
Ioglv1al	16,95 ± 0,85	60,1 ± 2,40	66,2 ± 0,66	63,5 ± 3,18

Tabelle 36: Ergebnisse der Korrosionsversuche in H₂O mit den Gläsern der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 10 d

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv2a	n. nachweisbar	5,38 ± 0,22	6,12 ± 0,06	1,22 ± 0,06
Ioglv2b	n. nachweisbar	5,34 ± 0,21	4,86 ± 0,05	0,79 ± 0,04
Ioglv2c	n. nachweisbar	5,53 ± 0,22	4,75 ± 0,05	1,34 ± 0,07
Ioglv2d	n. nachweisbar	3,03 ± 0,12	2,81 ± 0,03	0,39 ± 0,02
Ioglv2e	n. nachweisbar	4,02 ± 0,16	3,63 ± 0,04	0,94 ± 0,05
Ioglv2f	n. nachweisbar	3,67 ± 0,15	3,52 ± 0,04	0,91 ± 0,05
Ioglv2g	n. nachweisbar	3,73 ± 0,15	3,18 ± 0,03	1,54 ± 0,08
Ioglv2h	n. nachweisbar	2,84 ± 0,11	2,6 ± 0,03	1,43 ± 0,07
Ioglv2i	n. nachweisbar	2,75 ± 0,11	2,6 ± 0,03	0,84 ± 0,04
Ioglv2j	n. nachweisbar	3,18 ± 0,13	3,06 ± 0,03	0,58 ± 0,03
Ioglv2k	n. nachweisbar	2,96 ± 0,12	3,54 ± 0,04	0,4 ± 0,02

Tabelle 37: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M HCl mit den Gläsern der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv2a	256 ± 12,8	80 ± 3,2	64,8 ± 0,65	78,3 ± 3,92
Ioglv2b	257 ± 12,85	83,5 ± 3,34	63,8 ± 0,64	115,7 ± 5,79
Ioglv2c	354,5 ± 17,73	102 ± 4,08	55 ± 0,55	172,9 ± 8,65
Ioglv2d	335,25 ± 16,76	110 ± 4,4	46,1 ± 0,46	154 ± 7,7
Ioglv2e	299,25 ± 14,96	92,4 ± 3,70	40,4 ± 0,40	137,4 ± 6,87
Ioglv2f	242 ± 12,1	74,4 ± 2,98	36 ± 0,36	125 ± 6,25
Ioglv2g	224,5 ± 11,23	62,5 ± 2,5	35 ± 0,35	120,1 ± 6,01
Ioglv2h	190,5 ± 9,53	50,9 ± 2,04	29,4 ± 0,29	90 ± 4,5
Ioglv2i	168 ± 8,4	45,5 ± 1,82	29,4 ± 0,29	46,5 ± 2,33
Ioglv2j	103,75 ± 5,19	21,9 ± 0,87	21,9 ± 0,22	22,97 ± 1,15
Ioglv2k	42,25 ± 2,11	14,1 ± 0,56	14,1 ± 0,14	8,71 ± 0,44

Tabelle 38: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M PAA mit den Gläsern der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv2a	$0,672 \pm 0,03$	$38,3 \pm 1,53$	$24,3 \pm 0,24$	$29,75 \pm 1,49$
Ioglv2b	$0,744 \pm 0,04$	$44 \pm 1,76$	$25,4 \pm 0,25$	$38,24 \pm 1,91$
Ioglv2c	$0,9 \pm 0,05$	$63,8 \pm 2,55$	$36,2 \pm 0,36$	$64,42 \pm 3,22$
Ioglv2d	$1,134 \pm 0,06$	$41,7 \pm 1,67$	$35,8 \pm 0,36$	$84,3 \pm 4,22$
Ioglv2e	$0,879 \pm 0,04$	$69,8 \pm 2,79$	$36,3 \pm 0,36$	$95,33 \pm 4,77$
Ioglv2f	$0,95 \pm 0,05$	$68 \pm 2,72$	$35,4 \pm 0,35$	$78,67 \pm 3,93$
Ioglv2g	$0,8146 \pm 0,04$	$52,3 \pm 2,09$	$38,2 \pm 0,38$	$55,85 \pm 2,79$
Ioglv2h	$0,81 \pm 0,04$	$48,1 \pm 1,92$	$39,8 \pm 0,40$	$50,015 \pm 2,50$
Ioglv2i	$0,847 \pm 0,42$	$49,3 \pm 1,97$	$28,6 \pm 0,29$	$41,65 \pm 2,08$
Ioglv2j	$0,617 \pm 0,03$	$32,8 \pm 1,31$	$20,5 \pm 0,21$	$11,64 \pm 0,58$
Ioglv2k	$0,455 \pm 0,02$	$17,8 \pm 0,71$	$13 \pm 0,13$	$12,68 \pm 0,63$

Tabelle 39: Ergebnisse der Korrosionsversuche in 0,5 M PAA mit den Gläsern der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 2 h

Glasbezeichnung	Al-Konzentration in mg/l	Ca-Konzentration in mg/l	F-Konzentration in mg/l	Si-Konzentration in mg/l
Ioglv2a	$24,85 \pm 1,24$	$122 \pm 4,88$	$60,5 \pm 0,61$	$75,8 \pm 3,79$
Ioglv2b	$25,15 \pm 1,26$	$136 \pm 5,44$	$61,1 \pm 0,61$	$108,5 \pm 5,43$
Ioglv2c	$30,6 \pm 1,53$	$169 \pm 6,76$	$68,6 \pm 0,69$	$145,4 \pm 7,27$
Ioglv2d	$36,75 \pm 1,84$	$176 \pm 7,04$	$74,6 \pm 0,75$	$165,9 \pm 8,30$
Ioglv2e	$34,8 \pm 1,74$	$171 \pm 6,84$	$65,5 \pm 0,66$	$194,8 \pm 9,74$
Ioglv2f	$26,5 \pm 1,33$	$139 \pm 5,56$	$59,3 \pm 0,59$	$109,8 \pm 5,49$
Ioglv2g	$27,35 \pm 1,37$	$113 \pm 4,52$	$54,8 \pm 0,55$	$116,4 \pm 5,82$
Ioglv2h	$25,4 \pm 1,27$	$111 \pm 4,44$	$50,2 \pm 0,50$	$98,4 \pm 4,92$
Ioglv2i	$10,6 \pm 0,53$	$52,6 \pm 2,10$	$49,7 \pm 0,50$	$33,2 \pm 1,66$
Ioglv2j	$24,1 \pm 1,21$	$65,9 \pm 2,64$	$40,3 \pm 0,40$	$3,4 \pm 0,17$
Ioglv2k	$22,75 \pm 1,14$	$35,4 \pm 1,42$	$27,5 \pm 0,28$	$6,7 \pm 0,34$

Tabelle 40: Druckfestigkeiten der Glasionomermemente mit den Gläsern beider Versuchsreihen

Glasbezeichnung	Mittelwert der Druckfestigkeit in MPa
Ioglv1aa	8,06 ± 1,16
Ioglv1ab	11,24 ± 1,58
Ioglv1ac	12,64 ± 0,85
Ioglv1ad	16,42 ± 0,58
Ioglv1ae	16,43 ± 1,06
Ioglv1af	17,58 ± 3,80
Ioglv1ag	13,56 ± 1,52
Ioglv1ah	9,24 ± 0,42
Ioglv1ai	11,29 ± 0,79
Ioglv1ak	12,41 ± 1,64
Ioglv1al	11,9 ± 1,15
Ioglv2a	13,45 ± 2,67
Ioglv2b	16,51 ± 0,89
Ioglv2c	18,13 ± 1,33
Ioglv2d	19,01 ± 1,74
Ioglv2e	11,56 ± 0,98
Ioglv2f	14,03 ± 1,61
Ioglv2g	12,2 ± 0,63
Ioglv2h	14,88 ± 1,36
Ioglv2i	8,32 ± 0,42
Ioglv2j	13,68 ± 1,3
Ioglv2k	10,76 ± 0,94

Tabelle 41 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 10 d in H₂O

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv1aa	0,000	5,323	5,082
Ioglv1ab	0,000	2,498	2,563
Ioglv1ac	0,000	1,436	1,397
Ioglv1ad	0,000	2,092	1,680
Ioglv1ae	0,000	2,015	1,960
Ioglv1af	0,000	3,424	3,744
Ioglv1ag	0,000	8,151	7,667
Ioglv1ah	0,000	4,888	5,456
Ioglv1ai	0,000	4,862	4,895
Ioglv1ak	0,000	5,086	5,322
Ioglv1al	0,000	4,474	4,945
Mittelwert	0,000	4,023	4,065

Tabelle 42 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 10 d in H₂O

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv2a	0,000	4,405	5,306
Ioglv2b	0,000	7,906	7,620
Ioglv2c	0,000	3,373	3,065
Ioglv2d	0,000	7,051	6,919
Ioglv2e	0,000	4,271	4,083
Ioglv2f	0,000	4,395	4,465
Ioglv2g	0,000	2,865	2,587
Ioglv2h	0,000	2,534	2,457
Ioglv2i	0,000	4,764	4,774
Ioglv2j	0,000	8,973	9,148
Ioglv2k	0,000	13,431	17,034
Mittelwert	0,000	5,815	6,132

Tabelle 43 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min in 0,5 M HCl

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv1aa	3,213	1,257	1,480
Ioglv1ab	2,203	0,659	0,609
Ioglv1ac	3,176	1,085	0,820
Ioglv1ad	2,329	0,776	0,586
Ioglv1ae	1,580	0,608	0,447
Ioglv1af	1,476	0,572	0,437
Ioglv1ag	2,017	1,133	1,143
Ioglv1ah	2,137	1,075	1,316
Ioglv1ai	2,092	0,566	0,662
Ioglv1ak	1,614	0,805	0,860
Ioglv1al	1,145	0,685	0,593
Mittelwert	2,089	0,838	0,814

Tabelle 44 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min in 0,5 M HCl

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv2a	1,950	1,021	0,875
Ioglv2b	1,516	0,844	0,683
Ioglv2c	1,564	0,482	0,275
Ioglv2d	1,841	0,648	0,287
Ioglv2e	2,012	0,672	0,311
Ioglv2f	1,949	0,649	0,332
Ioglv2g	2,053	0,616	0,365
Ioglv2h	2,504	0,722	0,441
Ioglv2i	4,865	1,424	0,975
Ioglv2j	6,899	1,560	1,653
Ioglv2k	8,205	2,938	3,116
Mittelwert	3,215	1,052	0,847

Tabelle 45 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min in 0,5 M PAA

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv1aa	0,139	6,731	2,799
Ioglv1ab	0,057	2,754	1,301
Ioglv1ac	0,032	1,480	0,723
Ioglv1ad	0,039	1,490	0,875
Ioglv1ae	0,020	1,023	0,559
Ioglv1af	0,016	0,975	0,538
Ioglv1ag	0,029	1,640	1,025
Ioglv1ah	0,023	1,443	0,857
Ioglv1ai	0,027	1,358	0,856
Ioglv1ak	0,019	1,194	0,817
Ioglv1al	0,053	1,962	3,066
Mittelwert	0,041	2,005	1,220

Tabelle 46 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 15 min in 0,5 M PAA

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv2a	0,013	1,286	0,864
Ioglv2b	0,013	1,346	0,823
Ioglv2c	0,011	0,809	0,486
Ioglv2d	0,011	0,449	0,408
Ioglv2e	0,009	0,731	0,403
Ioglv2f	0,012	0,942	0,519
Ioglv2g	0,016	1,108	0,857
Ioglv2h	0,019	1,227	1,075
Ioglv2i	0,027	1,723	1,059
Ioglv2j	0,081	4,611	3,054
Ioglv2k	0,061	2,548	1,973
Mittelwert	0,025	1,525	1,047

Tabelle 47 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der ersten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 2 h in 0,5 M PAA

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv1aa	0,055	1,235	0,635
Ioglv1ab	0,079	0,745	0,495
Ioglv1ac	0,139	0,867	0,592
Ioglv1ad	0,186	0,785	0,611
Ioglv1ae	0,277	0,580	0,474
Ioglv1af	0,289	0,504	0,448
Ioglv1ag	0,480	1,408	1,367
Ioglv1ah	0,777	1,764	1,889
Ioglv1ai	0,372	1,717	1,739
Ioglv1ak	0,199	1,215	1,279
Ioglv1al	0,298	0,753	0,880
Mittelwert	0,287	1,052	0,946

Tabelle 48 Anteil der Ionen in den Korrosionslösungen bezogen auf den Si-Gehalt der Gläser der zweiten Versuchsreihe; Korrosionsdauer 2 h in 0,5 M PAA

Glasbezeichnung	Al	Ca	F
Ioglv2a	0,195	1,608	0,844
Ioglv2b	0,158	1,466	0,697
Ioglv2c	0,160	0,950	0,409
Ioglv2d	0,187	0,963	0,432
Ioglv2e	0,165	0,877	0,356
Ioglv2f	0,243	1,380	0,623
Ioglv2g	0,258	1,148	0,590
Ioglv2h	0,305	1,439	0,689
Ioglv2i	0,430	2,306	2,309
Ioglv2j	10,826	31,720	20,552
Ioglv2k	5,744	9,590	7,900
Mittelwert	1,698	4,859	3,218

Persönliche Daten

Name: Niels Friede
Geburtsdatum/ -ort: 27.09.1971, Halle/Saale
Familienstand: verheiratet, ein Sohn und eine Tochter
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1978-1988 allgemeinbildende Oberschule
1988-1990 Abitur, erweiterte Oberschule „Thomas Müntzer“, Halle

Berufsausbildung

09/1990-08/1992 Industriemechaniker, Bitzer GmbH Schkeuditz

Zivildienst

09/1992-10/1993 Halle

Studium

WS 93/94-SS 98 Verfahrenstechnik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

praktische Tätigkeit

10/1997-03/1998 Praktikum im Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt

SS 95-SS 97 Werkstudent in den Semesterferien, Bitzer GmbH Schkeuditz

Berufstätigkeit

08/1998-07/2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Anorganisch-Nicht-metallische Werkstoffe der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
08/2001-heute Mitarbeiter in der Abteilung Sicherheitskonzepte/Anlagensicherheit der Wacker-Chemie GmbH im Werk Burghausen