Aus der Abteilung für Orale Struktur- und Entwicklungsbiologie der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Einfluss der Oberflächenbehandlung von zinkhaltigen Goldlegierungen auf die Blasenbildung in Opakern

> zur Erlangung des akademischen Grades Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Katharina Schmidt

aus Berlin

Datum der Promotion: 27.02.2015

Meiner Familie gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Inh	altsve	zeichnis	III
Abl	bildun	gsverzeichnis	VI
Tab	ellenv	erzeichnis	VIII
Abl	oildun	gslegende	XI
1	Einleit	ung	1
2	Schrif	itum	3
2.1	Die E	Entwicklung der Metall-Keramik-Systeme	
2.2	Dent	alkeramiken	
	2.2.1	Herstellung dentalkeramischer Massen	
	2.2.2	Verwendungszweck und Zusammensetzung dentalkeramischer Massen	5
	2.2.3	Mechanische Eigenschaften dentalkeramischer Massen	9
2.3	Dent	allegierungen	10
	2.3.1	Bedeutung der Legierungselemente	11
	2.3.2	Metall-Keramik-Systeme / Aufbrennfähige Edelmetall-Legierungen	13
2.4	Konc	litionierung der Legierungsoberfläche	13
	2.4.1	Bearbeitung mit rotierenden Instrumenten	14
	2.4.2	Oxidationsbrand	14
	2.4.3	Absäuern	14
	2.4.4	Abstrahlen	15
2.5	Haftv	verbundmechanismen der Metall-Keramik	16
	2.5.1	Chemischer Verbund	
	2.5.2	Kontraktionskräfte	
	2.5.3	Retentionskräfte	
	2.5.4	Zwischenmolekulare Kräfte	
2.6	Grun	dmasse (Opakermasse)	19
2.7	Bene	tzbarkeit der Oberfläche	20
2.8	.8 Ursachen der Blasenbildung in der Metall-Keramik Grenzschicht		
2.9	Prüf∖	verfahren des Metall-Keramik-Haftverbundes	30
	2.9.1	Biegeversuch (nach SCHWICKERATH)	
	2.9.2	Scherversuch (nach Schmitz / Schulmeyer)	

	2.9.3	Druckversuch (nach Voss)	.36
2.10) Bruch	ncharakteristiken des Metall-Keramik-Haftverbundes	36
3	Materia	al und Methode	39
31	Mate	rial	39
0	3.1.1	Verwendete Legierungen	.39
	3.1.2	Verwendete Keramik	.42
	3.1.3	Verwendete Opakermassen	.43
32	Meth	ode	44
0	321	Herstellung der Prüfkörper	44
	3.2.2	Prüfmethoden	.51
	Erachi		F 6
4	⊏rgebi	insse	50
4.1	BIO P		56
	4.1.1	Ergebnisse der Haftverbundfestigkeit	.56
	4.1.2	Ergebnisse der visuellen Untersuchung	.59
	4.1.3	vergielen von Haftverbund und Bedeckungsmuster	.61
4.2	Bio P	ontoStar XL	64
	4.2.1	Ergebnisse Haftverbundfestigkeit	.64
	4.2.2	Ergebnisse der visuellen Untersuchung	.67
	4.2.3	Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster	.68
4.3	Bio P	ontoStar XL + Zn	71
	4.3.1	Ergebnisse der Haftverbundfestigkeit	.71
	4.3.2	Ergebnisse der visuellen Untersuchung	.73
	4.3.3	Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster	.75
4.4	Vergl	eich der Haftverbundfestigkeit der Legierungen	78
4.5	Vergl	eich der visuellen Untersuchung	79
4.6	Ergel	onisse der digitalmikroskopischen Untersuchung	83
4.7	Ergel	onisse des Benetzungsverhaltens von Zink und Indium durch Wasser und	
	Glyce	erin	88
5 1	Diekue	sion	93
5 1	Echle	rdiskussion	JZ
Э. I		Materialian	92
	5.1.1		.92
	5.1.2	Prutkorpernerstellung	.92

	5.1.3	Eignung des SCHWICKERATH – Versuchs	95		
	5.1.4	Eignung der mikroskopischen Untersuchung	96		
5.2	Disku	ussion der Ergebnisse			
	5.2.1	Diskussion der Ergebnisse der SCHWICKERATH – Versuche	97		
	5.2.2	Diskussion der Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen	100		
	5.2.3	Diskussion der Ergebnisse des Benetzungsverhaltens von Zink und In	dium durch		
	Was	sser und Glycerin	101		
	5.2.4	Vergleich der Einflüsse	102		
5.3	Prak	tische Bedeutung und Schlussfolgerung	103		
6	Zusam	nmenfassung	106		
7	Summ	ary	108		
8	Literat	urverzeichnis	109		
9	Anhan	g	116		
9.1	9.1 Verwendete Geräte und Materialien 116				
9.2	9.2 Messwerte und beschreibende Statistik 118				
Lel	pensla	Jf	133		
Eid	lesstat	tliche Versicherung	134		
Da	nksagı	ing	135		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Spannungsverteilung des Metall-Keramik-Verbundes bei Brenn- und Mundtemperatur	. 18
Abbildung 2: Kontaktwinkelmessung	.21
Abbildung 3: Kontaktverhalten eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche eines Festkörpers	.21
Abbildung 4: Prüfkörpergeometrie eines SCHWICKERATH-Prüfkörpers (Aufsicht, Seitenansicht)	.32
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	.33
Abbildung 6: Diagramm zum Ablesen des Koeffizient <i>k</i>	.34
Abbildung 7: Mögliche Bruchverläufe in Metall-Keramik-Verbundsystemen [117]	.37
Abbildung 8: Schematischer Versuchsablauf	.39
Abbildung 9: Oberflächenkonditionierung der Prüfkörper	.46
Abbildung 10: Ablauf der Oberflächenbehandlung von Zink und Indium, sowie Testung der Benetz dieser Oberflächen durch Wasser und Glycerin	ung 53
Abbildung 11: Bio PontoLloyd Mittelwerte und Standardabweichungen	.57
Abbildung 12: Bio PontoLloyd Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent	.60
Abbildung 13: Bio PontoLloyd Einteilung der Serien nach Bedeckungsmuster in Prozent	.61
Abbildung 14: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1	.62
Abbildung 15: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2	.62
Abbildung 16: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3	.63
Abbildung 17: Bio PontoStar XL Mittelwerte und Standardabweichungen	.65
Abbildung 18: Bio PontoStar XL Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent	.67
Abbildung 19: Bio PontoStar XL Einteilung der Serien nach Bedeckungsmuster in Prozent	.68
Abbildung 20: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1	.69
Abbildung 21: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2	.69
Abbildung 22: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3	.70

Abbildung 23: Bio PontoStar XL + Zn Mittelwerte und Standardabweichungen	72
Abbildung 24: Bio PontoStar XL + Zn Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent	74
Abbildung 25: Bio PontoStar XL + Zn Einteilung der Serien nach Bedeckungsmuster in Prozent	74
Abbildung 26: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1	75
Abbildung 27: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2	76
Abbildung 28: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3	77
Abbildung 29: Vergleich der Haftverbundfestigkeit der Serien mit Oxidbrand	78
Abbildung 30: Vergleich der Haftverbundfestigkeit der Serien ohne Oxidbrand	79
Abbildung 31: Vergleich der visuellen Untersuchung der Serien mit Oxidbrand	80
Abbildung 32: Vergleich der visuellen Untersuchung der Serien ohne Oxidbrand	80
Abbildung 33: Schliffbild in Übersichts- und Detailaufnahme	83
Abbildung 34: Schliffbilder Serie 1 und Serie 12 (500-fache Vergrößerung)	84
Abbildung 35: Schliffbilder Serie 2 und Serie 4 (500-fache Vergrößerung)	85
Abbildung 36: Schliffbilder Serie 5 und Serie 6 (500-fache Vergrößerung)	86
Abbildung 37: Schliffbilder Serie 8 und Serie 11 (500-fache Vergrößerung)	87
Abbildung 38: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (oxidiert, abgestrahlt)	89
Abbildung 39: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (entfettet)	89
Abbildung 40: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (abgestrahlt)	90
Abbildung 41: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (oxidiert)	90
Abbildung 42: Großvolumige Keramikpore einer Bio-Legierung (Kundenreklamation) [16]	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von Hartporzellan und Dentalkeramiken	5
Tabelle 2: Zusammensetzung und mineralogische Bezeichnung der Feldspate	7
Tabelle 3: Prozentuale Beteiligung am Haftverbund nach EICHNER [54]	16
Tabelle 4: Prüfmethoden für den Metall-Keramik-Verbund nach WALTHER [85]	31
Tabelle 5: Legierungszusammensetzung Bio PontoLloyd in Masse - %	40
Tabelle 6: Legierungsmerkmale Bio PontoLloyd	40
Tabelle 7: Legierungszusammensetzung Bio PontoStar XL in Masse - %	40
Tabelle 8: Legierungsmerkmale Bio PontoStar XL	41
Tabelle 9: Legierungszusammensetzung Bio PontoStar XL + Zn in Masse - %	42
Tabelle 10: Legierungsmerkmale Bio PontoStar XL + Zn	42
Tabelle 11: Eigenschaften der Überpresskeramik BeCe-Press	42
Tabelle 12: Oxidbrände der Legierungen im Vita Vacumat 300	47
Tabelle 13: Einteilung der SCHWICKERATH – Plättchen nach Serien	47
Tabelle 14: Brenntabelle der Opakerbrände im Zubler Vario Press 300	48
Tabelle 15: Presstabelle ZUBLER Vario Press 300 (200 g Muffel, 2 g Pressmenge)	50
Tabelle 16: Brenntabelle Glanzbrand ZUBLER Vario Press 300	50
Tabelle 17: Bio PontoLloyd statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)	59
Tabelle 18: Einteilung der Legierungskörper nach Bedeckungsmuster mit Opaker	60
Tabelle 19: Bio PontoLloyd Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen	64
Tabelle 20: Bio PontoStar XL statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)	66
Tabelle 21: Bio PontoStar XL Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen	71
Tabelle 22: Bio PontoStar XL + Zn statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)	73

Tabelle 23: Bio PontoStar XL+ Zn Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen77
Tabelle 24: Auflistung der Serien mit Oxidbrand, Oberflächenbehandlung und Haftverbundwert
Tabelle 25: Auflistung der Serien ohne Oxidbrand, Oberflächenbehandlung und Haftverbundwert82
Tabelle 26: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 1
Tabelle 27: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 2
Tabelle 28: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 3
Tabelle 29: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 4
Tabelle 30: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 5
Tabelle 31: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 6119
Tabelle 32: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 7
Tabelle 33: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 8
Tabelle 34: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 9120
Tabelle 35: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 10121
Tabelle 36: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 11
Tabelle 37: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 12121
Tabelle 38: Beschreibende Statistik Bio PontoLloyd Serien 1 – 6 122
Tabelle 39: Beschreibende Statistik Bio PontoLloyd Serien 7 – 12 122
Tabelle 40: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 1 123
Tabelle 41: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 2 123
Tabelle 42: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 3 123
Tabelle 43: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 4 124
Tabelle 44: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 5 124
Tabelle 45: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 6

Tabelle 46: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 7	125
Tabelle 47: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 8	125
Tabelle 48: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 9	125
Tabelle 49: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 10	126
Tabelle 50: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 11	126
Tabelle 51: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 12	126
Tabelle 52: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL Serien 1 – 6	127
Tabelle 53: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL Serien 7 – 12	127
Tabelle 54: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 1	128
Tabelle 55: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 2	128
Tabelle 56: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 3	128
Tabelle 57: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 4	129
Tabelle 58: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 5	129
Tabelle 59: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 6	129
Tabelle 60: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 7	130
Tabelle 61: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 8	130
Tabelle 62: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 9	130
Tabelle 63: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 10	131
Tabelle 64: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 11	131
Tabelle 65: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 12	131
Tabelle 66: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL + Zn Serien 1 – 6	132
Tabelle 67: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL + Zn Serien 7 – 12	132

Abbildungslegende

at %	Atomprozent
bar	Bar
DIN EN ISO	Deutsches Institut für Normung, Europäische Norm, Internationale
	Organisation für Normung
EM	Edelmetall
EMF	Edelmetallfrei
E-Modul	Elastizitätsmodul
g	Gramm
GPa	Gigapascal
hPa	Hektopascal
К	Kelvin
LFC	Low fusing ceramic
mbar	Millibar
min	Minute
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
Ν	Newton
S	Sekunde
VMK	VITA-Metall-Keramik
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
WAX-UP	Wachsmodell
μm	Mikrometer
%	Prozent
°C	Grad Celsius

1 Einleitung

Heutzutage gehört das Verblenden von Metallgerüsten mit keramischen Massen zum Standardrepertoire in jedem Dentallabor [1-4]. Für den Erfolg und damit die Dauerhaftigkeit einer keramisch verblendeten Arbeit sind verschiedene Faktoren von Bedeutung. So müssen die Schmelzintervalle, die Brenntemperaturen und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verbundpartner aufeinander abgestimmt sein. Zudem muss eine ausreichende Benetzbarkeit der Legierung durch die keramische Masse gegeben sein [5, 6].

Bei keramisch verblendeten Restaurationen kommt der Grundmasseschicht eine besondere Bedeutung zu. Sie stellt den Haftverbund zwischen dem Gerüstmaterial und der keramischen Verblendung her, und sie soll das Gerüstmaterial optisch vollständig abdecken [7].

Aufbrennfähige Edelmetall-Legierungen können Palladium enthalten, um die technischen Eigenschaften an die klinischen Erfordernisse anzupassen [8]. In hochgoldhaltigen Legierungen erhöht Palladium die Härte, die Festigkeit und das Schmelzintervall [9]. Im deutschsprachigen Raum kam es während der 80er-Jahre zu Diskussionen um die Biokompatibilität der Legierungselemente Palladium und Kupfer [10-13]. Hieraus resultierte der Patientenwunsch nach palladium- und kupferfreien Legierungen. Seit kupferfreie 1993 palladium-Goldlegierungen, werden und sogenannte "Bio-Legierungen", angeboten [14]. Diese enthalten als Hauptbestandteile Gold und Platin [9]. Da Gold-Platin-Legierungen von sich aus keine ausreichende Festigkeit besitzen, müssen ihnen Nichtedelmetalle hinzulegiert werden, die eine Aushärtung ermöglichen [15]. Diese festigkeitssteigernden Eigenschaften besitzen beispielsweise Indium und Zink [9].

In der Praxis kommt es bei der Kombination von "Bio-Legierungen" mit Pastenopakern immer wieder zu einer verstärkten Bildung sehr großer Blasen in der Verblendung (Abbildung 43), was durch ein großflächiges Abheben des Opakers vom Legierungsgerüst sichtbar wird. Auf dem Legierungsgerüst sind dann kaum Keramikbestandteile nachweisbar, auf der Innenwand der korrespondierenden Opakermasse findet man keine Legierungsoxide [16]. Letztendlich führt dies zu einem Versagen der keramischen Verblendung. Bislang ist jedoch unklar warum dies so ist.

Mit Hilfe des Drei-Punkt-Biegeversuchs nach SCHWICKERATH [17] soll die Höhe der Haftkraft zweier kommerzieller und einer experimentellen Legierung untersucht werden. Dabei soll ermittelt werden, welchen Einfluss Oberflächenkonditionierungen und Zink in den Legierungen auf den Haftverbund und auf die Porositätenbildung haben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss der Oberflächenbehandlung von zinkhaltigen Goldlegierungen auf die Blasenbildung in der Opakerschicht zu untersuchen.

2 Schrifttum

2.1 Die Entwicklung der Metall-Keramik-Systeme

Die Anfänge der Keramik reichen in die Zeit vor Christi zurück. Das eigentliche Porzellan wurde etwa um 700 nach Christi erstmals von den Chinesen hergestellt. Vermutlich im 15. Jahrhundert brachten die Portugiesen das Porzellan nach Europa [18]. 1709 gelang es dem Apotheker BÖTTGER im Anschluss an Versuche von TSCHIRNHAUS erstmals das weiße, europäische Porzellan herzustellen [18]. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde Zahnersatz fast ausschließlich aus Knochen, Elfenbein oder natürlichen Zähnen gefertigt. Der größte Nachteil dieser Materialien lag darin, dass sie sich nach relativ kurzer Tragezeit im Mund verfärbten und zersetzten. So lag nahe, sich nach alternativen Materialien für die Herstellung von Zahnersatz umzusehen [18].

Der Grundgedanke der Metall-Keramik-Systeme beruht darauf, die hohe Festigkeit und Zähigkeit von Metallen mit dem zahnähnlichen Aussehen und der Mundbeständigkeit von keramischen Massen zu kombinieren [18].

Ab 1728 versuchte der Franzose FAUCHARD keramischen Zahnersatz herzustellen, indem er Emaille mit Metalloxiden färbte. Doch diese Versuche den Zahnschmelz nachzubilden scheiterten an der mangelnden mechanischen Festigkeit der Emaille.

Bei der Emaille-Technik wie auch der Metall-Keramik wird ein Metall mit Glasuren versehen. Man kombiniert somit den Vorteil des Metalls, nämlich die Zugfestigkeit, und die Vorteile der Keramik, wie zahnähnliches Aussehen, Härte und chemische Resistenz [19].

Ab Mitte des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich die ersten Zahnfabriken in Deutschland mit der Herstellung künstlicher Zähne. Zudem bemühten sie sich Farbe, Form und materialtechnische Beschaffenheiten zu optimieren [20].

1884 untersuchten PARMELY und BROWN keramische Massen in Verbindung mit Platin-Iridium-Legierungen und entwickelten eine Technik zur Herstellung von Porzellanbrücken mit Hilfe eines Platin-Iridium-Gerüstes [19]. Später gelang es HILDEBRANDT die Keramikrezeptur so zu optimieren, dass ein Verbund zwischen Keramik und Metall hergestellt werden konnte [1]. Dabei handelte es sich um ein Spezialporzellan als Bindemittel zwischen der äußeren Farbporzellanschicht und dem Metall [19]. Aufgrund von material- und verarbeitungstechnischen Mängeln konnte sich dieses Verfahren jedoch nicht durchsetzen und geriet zunächst wieder in Vergessenheit [19, 21].

Die Ära der Metall-Keramik-Systeme begann nach der Entwicklung einer Legierung mit niedrigem Schmelzpunkt und großer Härte mit dem PERMADENT-Verfahren (Weinstein, USA). Dieses Verfahren setzte sich in Europa allerdings aufgrund hoher Kosten und Lizenzen nicht durch [19]. Erst nachdem die VITA Zahnfabrik und die DEGUSSA 1958 begonnen hatten gemeinsame Versuche mit dem Ziel zu unternehmen, dentalkeramische Massen auf eine Edelmetall-Legierung abzustimmen [7], konnte 1962 mit der VITA-Metall-Keramik-VMK die erste in Europa entwickelte Technik vorgestellt werden [22]. Ab 1964 gab es zwei Techniken, mit denen das Aufbrennen keramischer Massen auf Goldlegierungen durchzuführen war, die VITA-Metall-Keramik-VMK (Firma VITA und Firma DEGUSSA) sowie das Biodent-Herador-Verfahren (Firma DE TREY und Firma HERAEUS) [23, 24].

Das von GATZKA 1949 entwickelte Verfahren vom Brennen unter Vakuum war ein entscheidender Schritt hin zu weniger Porositäten an keramischen Oberflächen und zur Verbesserung der optischen Eigenschaften [21, 25].

2.2 Dentalkeramiken

Die Grundmaterialien des Geschirrporzellans und der im dentalen Bereich verwendeten Keramiken sind im Wesentlichen Feldspat, Quarz und Kaolin (Tabelle 1). Die prozentualen Anteile der genannten Rohstoffe weichen jedoch stark voneinander ab. Während das Geschirrporzellan überwiegend aus Kaolin besteht, ist bei den Dentalkeramiken Feldspat der Hauptbestandteil. Die Kenntnis über die genauen Eigenschaften der Rohstoffe erlaubt eine Angleichung an die Bedürfnisse dentalkeramischer Massen.

	Hartporzellan [20]	Dentalkeramik [26]
Feldspat	20 – 30 %	60 – 80 %
Quarz	25 – 40 %	15 – 25 %
Kaolin	40 - 60 %	0 – 5 %

Tabelle 1: Zusammensetzung von Hartporzellan und Dentalkeramiken

2.2.1 Herstellung dentalkeramischer Massen

Die Bestandteile dentalkeramischer Massen werden aus pulverisierten Komponenten gebrannt. Die so entstehenden Scherben (Fritten) werden anschließend zerkleinert und gemahlen. Diese Vorbehandlung schützt sie bei Lagerung und Transport vor Entmischung. Beim Brennen reagieren die Pulverpartikel zu einer zusammenhängenden Masse, was auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht werden kann:

Bei dem einen Brennprozess, den man auch Sintern nennt, verschweißen die Partikel bei ausreichend hoher Temperatur an ihren Grenzflächen durch Verringerung der Oberflächenenergie bei einer Temperatur, die deutlich unter dem eigentlichen Schmelzpunkt liegt.

Bei dem anderen Brennprozess wird die Brenntemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der am niedrigsten schmelzenden Komponente gewählt. Es entsteht eine zusammenhängende Matrix, in der die anderen höher schmelzenden Komponenten als Einschlüsse enthalten sind (unter Gewinn an Oberflächenenergie). Je nach Brenntemperatur, Brenndauer und chemischer Affinität zwischen der Matrix und den Einschlüssen erfolgt an deren Grenzflächen eine Reaktion. Dabei können kleine Partikel völlig in der Matrix aufgelöst werden, aber es kann auch dazu kommen, dass die Matrix Kristalle ausscheidet [27].

2.2.2 Verwendungszweck und Zusammensetzung dentalkeramischer Massen

Nach ihrem Verwendungszweck lassen sich dentalkeramische Massen in Verblendkeramiken und Gerüstkeramiken einteilen [1]. Verblendkeramiken sind inhomogene Substanzen, die aus unterschiedlich strukturierten Zonen bestehen. Diese Zonen werden auch als Phasen bezeichnet, dabei handelt es sich um Gebiete identischer chemischer und physikalischer Struktur. Glasphasen verbinden die einzelnen keramischen Phasen (Kristalle) miteinander und wirken so als eine Art Kitt. Die keramischen Phasen bestehen aus Silikaten oder Metalloxiden und sind für die mechanische Stabilität verantwortlich [1].

Gerüstkeramiken fangen im Gegensatz zu den Verblendkeramiken Kaukräfte auf, daher müssen diese deutlich höhere Festigkeitswerte aufweisen. Die benötigten Festigkeiten werden von Metalloxidkeramiken, wie Zirkoniumdioxid, erreicht [1].

Bei den Metall-Keramik-Systemen übernimmt das Metall die Stützfunktion [2, 28]. Konventionell werden Verblendkeramiken in mehreren Arbeitsschritten auf Legierungsgerüste aufgetragen und gebrannt. Eine neuere Möglichkeit ist das Aufpressen von Keramiken auf Gerüste (Press-on-Metal) [29]. Der Vorteil dieser neuen Methode liegt zum einen im geringeren Zeitaufwand, da das Ergebnis in Wachs modelliert und anschließend eins zu eins in Keramik umgesetzt werden kann. Zum anderen weisen diese leuzitverstärkten Glaskeramiken eine höhere Druck- und Biegefestigkeit auf als konventionelle dentale Keramiken [30, 31].

Nach ihrer Zusammensetzung unterscheidet man Verblendkeramiken (Silikatbasiskeramiken) von Gerüstkeramiken (Metalloxidkeramiken). Chemisch gesehen sind aber auch die in den Silikatbasiskeramiken vorkommenden Feldspäte, Leuzit und Trübungsmittel Metalloxide. Diese sind zwar in den Verblendkeramiken (Silikatbasiskeramiken) vorhanden, für die Unterteilung betrachtet man jedoch nur die Metalloxide, die zur Steigerung der mechanischen Festigkeit beitragen.

Zur Steigerung der mechanischen Festigkeit und zur Anpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) verwendet man bei den Metalloxidkeramiken metalloxidische Zusätze, wie Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumdioxid [1].

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) ist ein Kennwert, der das Verhalten eines Stoffes bezüglich seiner Abmessungen bei Temperaturveränderungen beschreibt. Der

Effekt der Wärmeausdehnung ist stoffspezifisch und temperaturabhängig. Er wird für einen bestimmten Temperaturbereich angegeben.

Nach CLAUS [32] hat die Abkühlzeit nach dem keramischen Brand durch die Kristallform des Leuzits eine besondere Bedeutung auf den WAK. Ein schnelles Abkühlen erniedrigt den WAK.

Bei dentalkeramischen Massen handelt es sich um unterschiedlich fein zermahlende Fritten mit Zusätzen anderer Stoffe, die die Eigenschaften beim Brenn- und Abkühlvorgang beeinflussen [33]. Flussmittel, wie Kaliumphosphat, Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat oder Borax können die Erweichungstemperatur (Transformationsintervall) erniedrigen [33, 34]. Metalloxidische Zusätze, wie die Oxide von Zirkonium, Zinn, Titan und Aluminium, vermindern die Transluzenz dentalkeramischer Massen [33, 34]. Durch andere Metalloxide, wie von Kobalt (blau), Titan (gelb), Eisen (rot), Chrom (grün), Silber (orange), Mangan (violett) oder Gold (purpur), kann eine Farbgebung erreicht werden [24]. Diese Oxide werden als Pigmente bezeichnet. Den drei Hauptbestandteilen der Dentalkeramik kommt jeweils eine eigene Funktion zu [34]:

Der **Feldspat** stellt mit 60 – 80 % den Hauptbestandteil der dentalkeramischen Masse dar. Je nach chemischer Zusammensetzung [1] sind drei Haupttypen des Feldspats anzutreffen: Kalifeldspat, Natronfeldspat und Kalkfeldspat (Tabelle 2).

	Zusammensetzung	Mineral	gebildet aus
Natronfeldspat	NaAlSi ₃ O ₈	Albit	Na ₂ O x Al ₂ O ₃ x 6SiO ₂
(Natriumfeldspat)			
Kalifeldspat	KAISi ₃ O ₈	Orthoklas	K ₂ O x Al ₂ O ₃ x 6SiO ₂
(Kaliumfeldspat)			
Kalkfeldspat	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthit	Ca ₀ x Al ₂ O ₃ x 2SiO ₃
(Calciumfeldspat)			

Tabelle 2: Zusammensetzung und mineralogische Bezeichnung der Feldspate

Feldspat dient aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes zwischen 1160 – 1530 °C als Flussmittel. Er kann beträchtliche Mengen an Quarz und Tonsubstanzen lösen. Zudem hat er transparente Eigenschaften und besteht aus einem Mischkristallsystem aus Kali-, Natron- und Kalkfeldspat [33]. Kali- und Natronfeldspat haben nahezu gleiche Schmelzpunkte, jedoch mit dem Unterschied, dass Natronfeldspat bei 1125 °C vollständig schmilzt, während Kalifeldspat sich bei 1170 °C teilweise in Leuzit und Schmelze (Glasphase) zersetzt [35]. Das Leuzit (KAlSi₂O₆) sorgt für die Standfestigkeit der keramischen Massen während des Schmelzprozesses, erhöht den WAK und sorgt dafür, dass die Form der Brennobjekte auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt [1].

Feldspate bestehen grundsätzlich aus Silikattetraedern, deren Zentrum ein Siliziumoder Aluminiumion bildet und deren Eckpunkte mit Sauerstoffionen besetzt sind. Durch die unterschiedlichen Wertigkeiten des Siliziums (+ 4) und des Aluminiums (+ 3) bleiben dadurch ungesättigte (freie) Valenzen des Sauerstoffs übrig, die anschließend mit Natrium-, Kalium- oder Calciumionen abgesättigt werden, so dass unterschiedliche Feldspate entstehen [1].

Bei zahnkeramischen Massen stellen heutzutage Feldspat, d. h. Kalifeldspat und Natronfeldspat, sowie Quarz (SiO₂) die Hauptanteile. Hinzukommen geringe Anteile an Tonmineralsubstanzen [19].

Quarz (SiO₂) stellt mit 15 – 25 % den zweitgrößten Bestandteil an der dentalkeramischen Masse dar und bildet die Glasphase. Es erhöht beim Brand die Viskosität der Dentalkeramik und verbessert so die Standfestigkeit und Kantenstabilität [36]. Der Quarzgehalt beeinflusst zudem die Transparenz, die Festigkeit, die Wärmedehnung und die Temperaturwechselbeständigkeit. Zudem verringert es durch seine Volumenvermehrung beim Schmelzvorgang die Schwindung des Materials [33]. Bei längerem Erhitzen auf eine hohe Temperatur wandelt sich Quarz in Tridymit und Christobalit um. Dabei erleidet das spezifische Gewicht einen Abfall, was mit einer Volumenvermehrung um 14,4 % verbunden ist [21]. Quarz beinhaltet Zusätze wie Calciumcarbonat und Alkalioxide (sog. Netzwerkwandler), die sich im Quarzgitter einlagern und eine Absenkung des Schmelzbereiches bewirken [1].

Kaolin (Al₂O₃ x 2SiO₂ x 2H₂O), der in der Natur durch Verwitterung von Feldspat entsteht (Auswaschung von Kaliumsilikat) [36], ist nur zu einem sehr geringen Prozentsatz in dentalkeramischen Massen vertreten. Mit seinem Schmelzpunkt von über 1750 °C ist er nahezu unschmelzbar. In dentalkeramischen Massen erhöht Kaolin die Festigkeit [33].

Geschirrporzellane bestehen im Gegensatz zu Dentalkeramiken zu einem Hauptanteil aus Kaolin. Der Kaolin wandelt sich beim Brennvorgang jedoch derart um, dass er eine weiße Erscheinungsform (Mullit) erlangt. Da diese Weißtrübung aus ästhetischer Sicht für dentalkeramische Massen nicht erwünscht ist, wurde der Kaolin fast ganz aus den Dentalkeramiken entfernt [36].

Da Kaolin in dentalkeramischen Massen nahezu nicht vorhanden ist, kommen Ersatzstoffe wie Leim und Stärke (die in den Liquides gelöst sind) zum Einsatz. Diese sollen die Frittenpartikel zusammenhalten, die Bildsamkeit erhöhen und bei den Brennvorgängen rückstandslos verbrennen [1].

Nach dem Brand bestehen dentalkeramische Massen aus einer gläsernen Feldspatmatrix mit kristallinen Einschlüssen (Leuzit). Beim Leuzit handelt es sich um eine hochschmelzende Phase, die bereits bei der Herstellung der Fritte entsteht und dessen Anteil durch den weiteren Brennprozess beeinflusst wird. Niedrige Brenntemperaturen, längere Brennzeiten, wiederholtes Brennen und eine langsame Abkühlung begünstigen die Kristallisation. Ein steigender Leuzitgehalt erhöht die mechanische Festigkeit und den Wärmeausdehnungskoeffizienten. Zudem verleihen die Leuzitkristalle der Schmelze ihre hohe Viskosität. Das ist die Voraussetzung dafür, dass die modellierte Form während des Brandes nicht zerfließt (Erhöhung der Brennstabilität) [27].

2.2.3 Mechanische Eigenschaften dentalkeramischer Massen

Dentalkeramische Massen weisen niedrige Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeiten auf [37] und besitzen vorwiegend kovalente oder ionische Bindungen [34]. Nach dem Brand können keramische Massen nicht mehr plastisch deformiert werden. Sie besitzen eine hohe Druckfestigkeit und Härte sowie eine ausgeprägte Beständigkeit gegen Lösungsmittel. Verschiebungen der Atome gegeneinander führen zu einer Zerstörung der atomaren Bindungen und damit zum Bruch (Sprödbruch). Elastizitätsgrenze und Zerreißfestigkeit bei keramischen Massen sind nahezu identische Größen. Eine Folge der Sprödigkeit ist, dass es bei Zugbelastungen im Allgemeinen vor Erreichen der theoretischen Zerreißfestigkeit zum Bruch kommt. Eine Ursache der vorzeitigen Zerstörung kann dann

eine Unregelmäßigkeit auf der keramischen Oberfläche, wie eine Kerbe, sein. An dieser Kerbe kann es bei einer Zugbelastung zu einer Spannungskonzentration kommen. Steigt dann die Spannung weiter an, kommt es zu einer Vertiefung der Kerbe und einem unaufhaltsamen Risswachstum, auf die der Bruch des Werkstücks folgt. Ein mechanisch stabiler Einschluss, wie Leuzit, kann dieses Risswachstum aufhalten [27].

Eine enorme Verbesserung der Bruchfestigkeit und der Ästhetik erlangten die dentalkeramischen Massen durch das von GATZKA 1949 entwickelte Vakuumbrennverfahren [21, 25]. Beim Vakuumbrand kommt es zu einer Homogenisierung mit Verminderung von Poren und Blasen.

Um eine möglichst glatte Oberfläche zu erzielen, werden keramische Werkstücke einem Glanzbrand (Glasurbrand) unterzogen [27]. Dieser Glanzbrand findet bei atmosphärischen Bedingungen statt [34].

2.3 Dentallegierungen

Allgemein bezeichnet man mit dem Begriff Legierung eine Lösung oder Mischung zweier oder mehrerer Metalle in- oder miteinander [26]. Durch das Legieren verschiedener Metalle und unterschiedlicher Mengen miteinander versucht man, die Eigenschaften der reinen Metalle zu verändern [38]. Die im dentalen Bereich eingesetzten Legierungen lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Möglichkeiten hierfür sind beispielsweise Herstellungsart, Verwendungszweck oder Zusammensetzung. Allgemein bestimmt das mengenmäßig am häufigsten vorkommende Metall den Legierungsnamen. Es bestimmt auch die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften [38]. Zur Verbesserung dieser grundlegenden Eigenschaften können je nach Indikation weitere Elemente hinzulegiert werden, um die werkstoffkundigen Parameter und die Verarbeitbarkeit zu optimieren [1]. Die Hauptbestandteile einer Legierung bestimmen zudem den Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Unterscheidet man die Legierungen aufgrund ihrer Hauptbestandteile, erhält man zwei Hauptgruppen von Legierungen, nämlich Edelmetall-Legierungen (EM) sowie edelmetallfreie-Legierungen (EMF) [38]. Eine mögliche Gruppeneinteilung erfolgt nach dem Hauptlegierungsbestandteil [39]:

- Edelmetall-Legierungen (EM):
 - Hochgoldhaltige Legierungen
 - Goldreduzierte Legierungen
 - Silber-Palladium-Legierungen
 - Palladium-Basis-Legierungen
- Edelmetallfreie-Legierungen (EMF):
 - Nickel-Chrom-Legierungen
 - Kobalt-Chrom-Legierungen
 - Eisen-Legierungen
 - Titan-Legierungen

Edelmetall-Legierungen werden nach dem Metall mit dem jeweils höchsten einzelnen Gewichtsanteil in Gold-, Palladium- und Silberlegierungen eingeteilt. Goldlegierungen werden zudem in hochgoldhaltige und goldreduzierte Legierungen aufgeteilt. Bei den Gold- und Palladiumlegierungen unterscheidet man zudem Legierungen, auf die eine Keramik aufgebrannt werden kann von denen, die nicht aufbrennfähig sind [40].

2.3.1 Bedeutung der Legierungselemente

Legierungen enthalten neben ihren Hauptbestandteilen zusätzliche Elemente, die ihre Eigenschaften hinsichtlich Verarbeitbarkeit und werkstoffkundiger Parameter beeinflussen. So enthalten hochgoldhaltige Legierungen beispielsweise auch Zusätze von Silber, Kupfer und Zink neben den Platinmetallen Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Goldreduzierte Aufbrennlegierungen können die Bestandteile Silber, Zinn und Indium enthalten. Die Bedeutung ausgewählter Legierungselemente nach LINDIGKEIT [40]:

Gold (Au) ist ein Edelmetall, das vor Korrosion schützt. Es erhöht die Dichte, trägt zur Dehnbarkeit bei und erleichtert die Verarbeitbarkeit. Gold senkt bei hohen Temperaturen die Oxidation [41], schmilzt ab 1063 °C und verflüchtigt sich ab 1100 °C.

Zu den **Platin-Metallen** gehören Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Alle haben einen hohen Schmelzpunkt und tragen so zu einem feineren Korn bei. Zudem erhöhen sie die Härte von Edelmetall-Legierungen.

Platin (Pt) trägt als Legierungsbestandteil zur Ausbildung eines feinkörnigen Gefüges bei. Es hat einen Schmelzpunkt von 1772 °C und verringert die Oxidschicht [41]. Zudem steigert es die Härte und Festigkeit und sorgt für Mundbeständigkeit.

Palladium (Pd) wird als Legierungsbestandteil in hochgoldhaltigen Legierungen zur Kornverfeinerung eingesetzt; zudem erhöht es die Härte, die mechanische Festigkeit [8] und das Schmelzintervall [9, 41]. Es besitzt ähnliche mechanische Eigenschaften wie Platin, gegen chemische Einflüsse ist es allerdings weniger widerstandsfähig als Gold oder andere Platinmetalle. Palladium schmilzt ab 1554 °C [41].

Rhodium (Rh) ist ein Platinmetall, das eine Legierung feinkörniger und härter macht. Rhodium hat den Schmelzpunkt bei 1966 °C, steigert die Fließfähigkeit und verbessert das Vergüten [41].

Iridium (Ir) ist ebenfalls ein Platinmetall und fungiert als Kornfeinerer [8, 9]. Es hebt die Warmfestigkeit, die Vergütbarkeit und das Schmelzintervall an und hat einen Schmelzpunkt von 2410 °C [41].

Zink (Zn) verbessert besonders bei Goldgusslegierungen die mechanischen Eigenschaften und die Fließfähigkeit. Zusammen mit Platin und anderen Elementen ist Zink der wichtigste härtesteigernde Bestandteil in Aufbrennlegierungen [41]. Zink setzt den Schmelzpunkt herab, macht eine Schmelze dünnflüssig und bildet Haftoxide. Der Schmelzpunkt von reinem Zink liegt bei 419 °C [26].

Zinn (Sn) hat seinen Schmelzpunkt bei 232 °C. In Legierungen steigert Zinn den Wärmeausdehnungskoeffizienten und verringert die Kohlenstoffaufnahme. Zudem steigert es die Härte, die Festigkeit, die mechanischen Eigenschaften und begünstigt die Haftoxidbildung bei Aufbrennlegierungen [41].

Indium (In) schmilzt ab 156 °C und steigert damit die Fließeigenschaften. Zudem erhöht es die mechanischen Eigenschaften und verändert den Wärmeausdehnungskoeffizienten nach oben. Indium bildet Haftoxide [41].

Eisen (Fe) steigert die Festigkeit und hat einen Schmelzpunkt von 1535 °C. Eisen ist ein Kornfeinerer, der bei Aufbrennlegierungen zur Haftoxidbildung beitragen kann [41].

Kupfer (Cu) kann als Legierungsbestandteil für Aufbrennkeramiken verwendet werden. Es ist chemisch sehr widerstandsfähig, steigert die Härte, die Festigkeit und hebt den WAK an. Der Schmelzpunkt beträgt 1083 °C [41].

2.3.2 Metall-Keramik-Systeme / Aufbrennfähige Edelmetall-Legierungen

Goldlegierungen können aufbrennfähig gemacht werden. Das geschieht durch eine hohe Zugabe von Platin oder Palladium, womit das Schmelzintervall auf über 1100 °C angehoben werden soll. Beim Aufbrennen der Keramik kann so eine ausreichende Warmfestigkeit der Legierung erreicht werden. Um einen chemischen Verbund einer Goldlegierung mit einer Keramik sicherzustellen, ist zudem der Zusatz von nicht edlen Bestandteilen, sogenannten Haftoxidbildnern wie Zink, Zinn, Indium oder Gallium notwendig. Letzte Bedingung ist ein aufeinander abgestimmter WAK [42-44] der Legierung und der Aufbrennkeramik.

Aufbrennfähige Gold-Platinlegierungen haben zum Nachteil, dass sich ihr Schmelzintervall bei zu niedrigem Platingehalt verbreitert und es beim Abkühlen nach dem Guss zur Entmischung und Entstehung eines inhomogenen Legierungsgefüges kommen kann. Platin lässt sich nach FISCHER [45] nur bis etwa 15 at % hinzulegieren. Da hiermit nur eine eingeschränkte Aushärtbarkeit möglich ist wird zusätzlich Zink hinzulegiert. Mit dem Zulegieren von Zink lässt sich eine ausreichende Festigkeit, ein geeigneter WAK und eine günstige Schmelztemperatur erzielen. Zudem dient das Zink als Haftoxidbildner [45].

2.4 Konditionierung der Legierungsoberfläche

Die richtige Bearbeitung der Gerüstoberfläche hat einen großen Einfluss auf die Verbundfestigkeit der Legierung zur Verblendkeramik und minimiert so technische Misserfolge. Wurde die zu verblendende Oberfläche falsch bearbeitet, kann es zu technischen Komplikationen wie Blasen und / oder Sprüngen in der Keramik kommen.

2.4.1 Bearbeitung mit rotierenden Instrumenten

Nach dem Guss muss die Oberfläche eines Metallgerüstes ausgearbeitet werden. Dazu bietet sich die Verwendung einer Fräse an. Eine Fräse ermöglicht ein spanabhebendes Arbeiten ohne Fremdkörper in die Oberfläche einzuarbeiten. Grundsätzlich sollte dabei ohne großen Druck auszuüben nur in eine Richtung gearbeitet werden, um das Risiko von Gefügeüberlappungen zu reduzieren [46].

Beim Abziehen mit der Fräse in unterschiedliche Richtungen kann es zu Überlappungen des Materials und dabei zu Einschlüssen von Luft kommen. Diese Lufteinschlüsse könnten sich in anschließenden keramischen Bränden öffnen und in die keramische Masse expandieren, was zu einem Versagen des Systems führen kann.

2.4.2 Oxidationsbrand

Durch den Oxidationsbrand soll eine dichte, homogene und ausreichend dicke Oxidschicht auf der Edelmetall-Legierungsoberfläche geschaffen werden [47]. Die unedlen Bestandteile (Haftoxidbildner) sollen sich an der Legierungsoberfläche anreichern und diese dicht und homogen als oxidierte Reaktionsprodukte überziehen. Da die nichtedelmetallenen Bestandteile beim Brand oxidieren, verarmt die Legierung oberflächlich an diesen Elementen, und es entsteht ein Konzentrationsgefälle vom Inneren der Legierung hin zur Legierungsoberfläche. Durch sich anschließende Diffusionsprozesse wandern entsprechende Atome an die Legierungsoberfläche und homogenisieren diese [1, 48, 49].

Die Oxidationsprodukte liefern die Grundlage für den chemischen Verbund zwischen Keramik und Legierung [1].

Nach STRIETZEL [47] sollte der Oxidbrand im Vakuum durchgeführt werden. Tatsächlich herrscht im Keramikofen bei einem zahntechnischen Vakuum lediglich ein leichter Unterdruck. In der Brennkammer ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, um das Gerüst zu oxidieren. Ohne ein Vakuum bildet sich eine zu ausgeprägte Oxidschicht.

2.4.3 Absäuern

Das Absäuern hat zur Aufgabe, die beim Oxidationsbrand entstandene Oxidschicht auf der Oberfläche der Edelmetall-Legierung in ihrer Dicke zu reduzieren [47, 50].

Während des Oxidationsbrandes wandern unedle Bestandteile (Haftoxidbildner) an die Oberfläche eines Werkstückes und reagieren dort in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter Bildung von Oxidationsprodukten mit Sauerstoff. Diese Haftoxidschicht ist essentiell für die Haftung der keramischen Verblendung. Ist sie jedoch in ihrer Stärke zu dick, kann sie einer mechanischen Belastung nicht standhalten. Nur eine dünne, homogene und dichte Oxidschicht kann zur Dauerhaftigkeit einer keramischen Verblendung beitragen. Beim Absäuern eines metallenen Werkstücks durch eine Säure soll die Dicke einer bestehenden Oxidschicht durch Auflösung reduziert werden [1, 50].

Die erzeugte Oxidschicht kann durch Absäuern oder Abstrahlen entfernt werden. Hierdurch wird eine Anreicherung an Haftoxidbildnern an der Werkstückoberfläche erreicht. Diese Anreicherung gewährleistet eine Mischoxidbildung (chemische Bindung) beim Washbrand [47].

Nach STRIETZEL [1] ist die Wirksamkeit des Absäuerungs-Vorgangs von folgenden Faktoren abhängig:

- Art, Konzentration und pH-Wert der verwendeten Säure
- Lagerungsdauer
- Temperatur (je höher die Temperatur, desto schneller die Reaktion)
- Alter des Bades
- Art des Metalls (unterschiedliche Affinitäten von Metallen und Säuren)
- Anwesenheit von Hilfsstoffen, z. B. Chelatbildnern (sorgen dafür, dass Stoffe in Lösung bleiben)

2.4.4 Abstrahlen

Zum Abstrahlen von Gerüstoberflächen werden im allgemeinen Korund-Partikel (Aluminiumoxid) eingesetzt. Dabei wird die Güte des Abstrahlens von Parametern wie der Art des Strahlmittels, der Geometrie der Partikel (Scharfkantigkeit), der Korngröße des Strahlmittels, dem Strahldruck, dem Abstrahlwinkel, der Abstrahldauer, sowie dem Abstand der Düse zum Objekt und der Düsengeometrie beeinflusst [1].

Das Abstrahlen einer zu verblendenden Oberfläche hat verschiedene Funktionen [1]. Zum einen dient es der Reinigung der Gerüstoberfläche beispielsweise nach dem Guss, zum anderen kann man zu dicke Oxidschichten entfernen [47, 50]. Zudem erreicht man durch den Aufprall eines Strahlgutpartikels auf eine Legierungsoberfläche eine Oberflächenaktivierung. Wenn ein beschleunigtes Strahlgutpartikel auf eine Legierungsoberfläche trifft, besitzt dieses eine bestimmte kinetische Energie. Diese Energie wird beim Aufprall auf die Oberfläche in Wärme und Deformationsenergie umgewandelt. Dies führt dazu, dass die Legierungsatome aus der Ruhelage in einen angeregten Zustand verschoben werden, was eine Erhöhung der Oberflächenenergie bewirkt. In diesem aktivierten Zustand kann die Legierungsoberfläche günstiger von einem Keramikschlicker bedeckt werden. Der Keramikschlicker fließt dann besser aus, kann feinere Unterschnitte ausfüllen, und es wird eine größere Fläche bedeckt. Mit der Zeit kehren die Legierungsatome jedoch in ihre Ruhelage zurück, und der positive Effekt der aktivierten Oberfläche, der wichtig für die Benetzbarkeit ist, nimmt wieder ab [51].

Zudem werden durch das Abstrahlen Mikroretentionen geschaffen. Diese sorgen für eine wichtige mechanische Verzahnung zwischen Keramik und Legierungsoberfläche. Die Mikroretentionen verhindern, dass sich beim Sinterprozess und der dabei einhergehenden Sinterschrumpfung die Keramik von der Legierungsoberfläche ablösen kann. Anschließend an den Sinterprozess erschweren die Mikroretentionen ein Abscheren. Durch die Retentionen vergrößert sich zudem die Oberfläche erheblich, was den chemischen Verbund begünstigt, da mehr mögliche Bindungsstellen pro Fläche geschaffen werden.

2.5 Haftverbundmechanismen der Metall-Keramik

Der Verbund zwischen Metall und Keramik beruht auf einer Kombination aus mechanischen, physikalischen und chemischen Mechanismen [52, 53]. Für die entsprechende Beteiligung am Haftverbund gibt EICHNER [54] folgende Gewichtung an (Tabelle 3):

Haftmechanismus	Beteiligung am Verbund in Prozent
Chemischer Verbund	50 %
Kontraktionskräfte	26 %
Mechanische Retentionskräfte	22 %
Zwischenmolekulare Kräfte	2 %

 Tabelle 3: Prozentuale Beteiligung am Haftverbund nach EICHNER [54]

2.5.1 Chemischer Verbund

Ein chemischer Verbund entsteht, wenn die Metalloxide der Gerüstwerkstoffe mit den Aluminium- oder Siliziumatomen der Verblendmasse gemeinsame Sauerstoffbrückenbindungen eingehen [1, 55]. Da Edelmetalle eine mangelnde Oxidationsbereitschaft besitzen, können Edelmetall-Legierungen die für den Haftverbund notwendigen Oxidschichten nicht von sich aus bilden. Ihnen müssen unedle Bestandteile, sogenannte Haftoxidbildner, wie Gallium, Indium, Zink, Zinn, Chrom oder Mangan hinzulegiert werden [1, 52].

Zur Ausbildung einer oberflächlichen Oxidschicht müssen Edelmetall-Legierungen einem Oxidbrand unterzogen werden. Dabei gelangen weitere unedle Bestandteile aus der Legierung an die Oberfläche, um dort zu oxidieren. Es kommt zu einer Anreicherung unedler Komponenten an der Legierungsoberfläche [55]. Die erzeugte Oxidschicht wird durch Absäuern oder Abstrahlen entfernt. Hierdurch wird eine Anreicherung an Haftoxidbildnern an der Werkstückoberfläche erreicht [47]. Die chemische Bindung zwischen Opaker und Oxidschicht beruht auf einer Sauerstoffbrückenbindung zwischen den Atomen der Haftoxidbildner der Legierung und den Siliziumatomen aus der Glasphase oder Aluminiumatomen aus der keramischen Phase des Opakers [1]. Diese Bindungen bilden sich beim Abkühlen nach dem Brand [47].

2.5.2 Kontraktionskräfte

Die Druckfestigkeit einer Dentalkeramik übertrifft ihre Zugfestigkeit um ein Vielfaches. Für die Langlebigkeit eines Verbundwerkstoffes ist entscheidend, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient des mechanisch schwächeren Verbundpartners (der Verblendung) geringer ist als der des Gerüstwerkstoffes. So gelingt es thermisch bedingte Zugbelastungen auf die Keramik zu vermeiden (Abbildung 1).

Sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Verbundpartner in ihrer Differenz zu groß, kann es zu Rissen oder Absprengungen der Verblendmasse kommen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Keramik muss geringer sein als jener der Legierung, um die Keramik nach dem Abkühlen unter Druckspannung zu setzen [52, 56]. Die Legierung schrumpft nach dem Brand beim Abkühlen stärker als die aufgebrachte Verblendkeramik und setzt diese dadurch unter Druckspannung [27, 53].

Brenntemperatur
Keramik
Legierung
Mundtemperatur
\land Keramik \longrightarrow \longleftarrow $/$
Legierung

Abbildung 1: Spannungsverteilung des Metall-Keramik-Verbundes bei Brenn- und Mundtemperatur

2.5.3 Retentionskräfte

Retentionen ermöglichen eine mechanische Verzahnung, die durch Vertiefungen und Unterschnitte auf bearbeiteten Oberflächen entsteht (siehe Kapitel 2.4.4). Die Keramik kann während des Brennprozesses in diese Unterschnitte und Vertiefungen einfließen, wo sie, wenn sie anschließend erstarrt, eine mechanische Verzahnung eingeht [52, 57].

2.5.4 Zwischenmolekulare Kräfte

Zwischenmolekulare Anziehungskräfte werden auch als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet. Dabei handelt es sich um Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen einzelner Phasen. Die Anziehungskräfte entstehen dadurch, dass Atome kurzlebige Dipole bilden können. Nähern sich zwei Atome und erfolgt in beiden Atomen eine synchrone Ladungsverschiebung, dann wirken ab einem bestimmten Abstand Anziehungskräfte. Der positiv polarisierte Teil des einen Atoms zieht dann den negativ polarisierten Teil des anderen Atoms an. Diese Kräfte bewirken den Zusammenhalt der Moleküle in flüssigen Phasen und werden bei der Benetzung fester Körper durch Flüssigkeiten augenscheinlich [20, 57].

2.6 Grundmasse (Opakermasse)

Die Grundmasse hat zwei Aufgaben zu erfüllen. Sie stellt den Verbund zwischen metallener Substruktur und der keramischen Masse her [7], und sie sollte die Metallfarbe des Gerüstes vollständig abdecken [6, 32]. Zur optischen Abdeckung enthält die Grundmasse Trübungsmittel wie Zinnoxid (SnO₂) und Zirkoniumdioxid (ZrO₂). Diese Metalloxide haben starke opake Eigenschaften, weshalb man auch von Opakermassen (Opakmassen) spricht [6, 32, 37, 58].

Grundmassen werden in Pulver- und Pastenform angeboten [50]:

Pulveropaker bestehen aus den Komponenten Pulver und Flüssigkeit, die vor Gebrauch miteinander versetzt werden müssen. Als Flüssigkeit kommt dabei wässrige Stärkelösung zum Einsatz. Bei Mischungen von Pulver mit reinem Wasser erhält man eine ungenügende Formstabilität und die Modellation zerfließt meist schon vor dem Brand. Mit stärkehaltiger Flüssigkeit kann eine ausreichende Formstabilität erreicht werden. Das Anmischen der Komponenten birgt jedoch eine Fehlerquelle. So führt eine zu dünne oder zu dicke Mischung zu Problemen bei den späteren Bränden [1].

Gebrauchsfertige Mischungen in Form von **Pastenopakern** sollen Fehler vermeiden und dem Zahntechniker die Arbeit erleichtern. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es während der Lagerung zu einer Entmischung der Bestandteile kommen kann. Pastenopaker enthalten als flüssigen Anteil Glycerin. Glycerin ist eine hoch siedende Flüssigkeit, die im Gegensatz zu Wasser erst bei 182 °C siedet (290 °C zersetzt) [59]. Für die Pastenopaker spielt ein sorgfältiges und langsames Ausbrennen der organischen Bestandteile eine entscheidende Rolle, um bei späteren Brennvorgängen eine Blasenbildung oder Absprengung der Keramik durch verdampfende Bestandteile zu verhindern [58].

Nach FISCHER [60] ist die organische Trägersubstanz Glycerin auch gegen 1,4-Butandiol austauschbar. Dieses soll beim Aufbrennen zu einer weniger heftigen Zersetzungsreaktion führen.

Die Keramikpartikel im Pastenopaker haben im Vergleich mit denen im Pulveropaker eine geringere Korngröße um eine besser geeignete Verarbeitungskonsistenz zu erhalten [59]. Dies kann eventuell bei zu hohen Heizraten zum oberflächlichen Verbacken führen, so dass verdampfendes Lösungsmittel nicht entweichen kann und es zu einer Blasenbildung kommt oder die Verblendung vom Legierungsgerüst gehoben wird. Daher ist der Trocknungsprozess (Zeiten, Temperaturen) von hoher Wichtigkeit (siehe Kapitel 2.8: "Verarbeitung und Brandführung der Grundmasse").

Zur höheren Benetzung der Legierungsoberfläche wird ein zweiphasiger Opakerauftrag empfohlen. Dabei wird die erste Schicht nicht deckend aufgetragen. Sie soll lediglich zu einer höheren Benetzbarkeit der Legierungsoberfläche führen. Dies wird als Washbrand bezeichnet. Erst die zweite Schicht wird deckend aufgetragen.

RAKE [61] untersuchte den Effekt des ein- und zweiphasigen Opakerauftrags auf oxidierten Legierungsoberflächen von Gold-Platin-Palladiumlegierungen und Nickel-Chromlegierungen. Dabei konnte er keine signifikanten Haftverbundunterschiede feststellen. Bei der Gold-Palladiumlegierung erzielte er jedoch unabhängig davon, ob ein ein- oder zweiphasiger Auftrag der Grundmasse stattgefunden hatte, einen signifikant höheren Haftverbund auf vorab oxidierten Oberflächen (als auf entsprechend nicht oxidierten Oberflächen). War jedoch keine Oxidschicht vorhanden, erzielte man höhere Haftverbundwerte bei zweiphasigem Opakerauftrag gegenüber dem einphasigen.

2.7 Benetzbarkeit der Oberfläche

Damit ein Bindungsmechanismus zwischen Legierung und keramischer Masse überhaupt wirksam werden kann, muss die keramische Masse die Legierungsoberfläche so vollständig wie möglich benetzen. Unter Benetzen versteht man das Bedecken einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit [18]. Nach EICHNER [20] haben die Van-der-Waals-Kräfte einen Einfluss auf die Benetzung der Legierungsoberfläche durch die visköse keramische Masse während des Brandes. Nach O`BRIEN [62] ist die Benetzbarkeit eines Metalls nach einem Oxidbrand erhöht.

Die Benetzbarkeit des Gerüstwerkstoffs durch Bestandteile der Grundmasse ist für den Haftverbund von entscheidender Bedeutung. Sie wird durch den Benetzungswinkel (Kontaktwinkel) bestimmt (Abbildung 2) [52]. Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffes zu dieser Oberfläche bildet [51].



Abbildung 2: Kontaktwinkelmessung

Die nachstehende Abbildung 3 zeigt das unterschiedliche Kontaktverhalten eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche eines Festkörpers.





Ein flacher Kontaktwinkel wie er unter a) zu sehen ist, zeigt eine sehr hohe Benetzung des Festkörpers durch die Flüssigkeit an. Je kleiner der Kontaktwinkel dabei ist, desto größer ist die Benetzbarkeit der Oberfläche. Das gleiche Tropfen-Volumen bedeckt eine größere Fläche. Mit ansteigendem Winkel, wie bei b) und c), verringert sich die Benetzbarkeit des Feststoffes durch die Flüssigkeit. Der Kontaktwinkel vergrößert sich, die Benetzbarkeit nimmt ab. Durch eine Oberflächenbehandlung kann sich der Kontaktwinkel verändern.

2.8 Ursachen der Blasenbildung in der Metall-Keramik Grenzschicht

Aus verschiedenen Gründen kann es in der Grenzzone von Legierung und keramischer Verblendung zu einer Blasenbildung kommen. Dadurch kann der Verbund geschwächt und die mechanische Belastbarkeit des gesamten Systems vermindert werden [63].

Im Folgenden werden die Ursachen, weshalb es zu einer Blasenbildung kommen kann und in welcher Phase dies geschieht, näher erörtert:

Kohlenstoff und Porositäten in Edelmetall-Aufbrennkeramiklegierungen:

Zu einer Kohlenstoffaufnahme kann es sowohl bei der Herstellung der Legierung und ihrer Rohstoffe als auch bei der zahntechnischen Verarbeitung kommen. Eine Aufnahme von Kohlenstoff ist dabei immer dann möglich, wenn der flüssige Roh- oder Werkstoff mit reduzierender Flamme oder im Kohletiegel behandelt wird. Eine große Gefahr birgt dabei ein Hochfrequenz induktiv beheizter Kohletiegel, da es in ihm zu einer starken Überhitzung in der Grenzschicht von Tiegel und Werkstoff kommen kann.

HOHMANN [64] führte die mikroskopisch zu beobachtende Blasenbildung in der Grenzschicht der keramischen Verblendung von aufbrennfähigen Edelmetallen auf eine mit dem Gehalt an Platinmetallen zunehmende Kohlenstofflöslichkeit zurück. Platinmetalle weisen im flüssigen Zustand eine extrem hohe Kohlenstofflöslichkeit auf (etwa 17 at %). Um die Kohlenstoffblasenbildung zu reduzieren, sollte man deshalb die Legierung vor der keramischen Verblendung einem Oxidbrand unterziehen.

In der Vergangenheit ging man auch von einer Kohlenstoffaufnahme der Legierung durch den Gebrauch einer graphithaltigen Einbettmasse aus. Der Gebrauch einer graphithaltigen Einbettmasse soll zu einer Versprödung des metallischen Werkstoffes und zu einer durch Kohlenstoff bedingten Gasblasenbildung in der keramischen Grundmasse führen [64-66]. Der Kohlenstoff kann beim Aufbrennen der Keramik auf das Legierungsgerüst mit den Oxiden der Keramik, dem Luftsauerstoff und der Anmischflüssigkeit zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagieren [67]. Diese Gase können dann bei den keramischen Bränden stark expandieren und so störende Blasen erzeugen.

Gipshaltige Einbettmassen zersetzen sich bei Erwärmung über 650 °C [68].

Beim Einsatz von Graphit-Tiegeln ist darauf zu achten, dass sich diese mit der Zeit abnutzen. Wird die Wandung zu dünn kann es passieren, dass Graphitpartikel in die Schmelze gelangen und es zu einer Versprödung der Legierung kommt, aus der letztendlich eine Blasenbildung in der Keramik resultiert [69].

Zudem wird teilweise behauptet, dass eine Legierung "ausgast". Nach STRIETZEL [68] haben bis auf Legierungen, die mit Stickstoff legiert werden, Legierungen keine gasförmigen Bestandteile. Lediglich bei stark silberhaltigen Legierungen sei dieses Phänomen zu finden, ein definitiver Beweis hierfür steht allerdings noch aus.

Durch das Überhitzen einer Legierung beim Gießen kann es ebenfalls zu Porositäten kommen. Liegen diese Fehlstellen im Innern des Werkstücks, ist die Legierung zu langsam erstarrt, und es kam zu einem ungünstigen Saugeffekt. Liegen die Porositäten nahe der Oberfläche, war eine Reaktion mit der Einbettmasse wahrscheinlich [68].

Edelmetall-Legierungen enthalten in sehr geringen Mengen Kornfeiner, die beim Abkühlen der Schmelze aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes als erste ausscheiden und Kristallisationskeime bilden. Nach STRIETZEL [69] können diese Kornfeiner beim Überhitzen oder Wiedervergießen der Legierung verzundern, was zu einem schwammigen und porösen Gefüge führen kann.

Oberflächenbearbeitung der Legierung:

Bei der Bearbeitung einer Legierungsoberfläche durch ein rotierendes Instrument reißt dieses Metallteile aus der Oberfläche und schichtet diese um. Dabei entstehen Unterschnitte und Hohlräume, in denen sich Fremdsubstanzen ablagern können und zu einer Verunreinigung führen [67]. Nach KNOSP [70] kann sich die Bearbeitung einer Oberfläche in verschiedene Richtungen ungünstig auswirken. Die dabei entstandenen Rillen könnten beim Auftragen der keramischen Massen nicht bis zum Grund gefüllt werden, so dass Hohlräume entstehen. Beim Aufbrennen der Keramiken expandieren die in den Unterschnitten eingeschlossenen thermisch zersetzbaren Fremdsubstanzen und / oder die eingeschlossene Luft und bilden Gase, die letztendlich zu einer Blasenbildung in der Keramik führen [67]. HOFSTEDE et al. [71] untersuchten, ob die Arbeitsrichtung beim Abziehen der Legierungsoberfläche mit einer Fräse und das Abstrahlen dieser Oberflächen mit Aluminiumoxid einen Einfluss auf die Verbundfestigkeit der Werkstücke oder die Blasenbildung in der Keramik haben. Dabei fanden sie heraus, dass die Arbeitsrichtung beim Ausarbeiten keinen signifikanten Einfluss auf die Blasenbildung oder die Verbundfestigkeit besitzt, dass ein Abstrahlen der Oberfläche jedoch die Verbundfestigkeit um den Faktor 2 erhöht. Dabei hatte das Abstrahlen keinen Einfluss auf die Anzahl der Blasen im Opaker. Es konnte allerdings festgestellt werden, dass auf nicht abgestrahlten, in beide Richtungen abgezogenen Oberflächen die kleinsten Blasen im Opaker festzustellen waren.

Legierungsoberflächen werden mit Aluminiumoxidpartikeln (Al₂O₃) abgestrahlt, um die mechanische Verankerung der Keramik zu begünstigen. Dabei treffen diese mit einer hohen Geschwindigkeit auf die Gerüstoberfläche auf, um diese mechanisch aufzurauen. Werden dabei Partikel in die Legierungsoberfläche impaktiert, kommt es zu einer Verunreinigung der Oberfläche. Diese Verunreinigung durch Aluminiumoxidpartikel setzt die Benetzbarkeit der Legierungsoberfläche durch die schmelzflüssige Dentalkeramik herab, und als Folge entstehen Blasen in der Keramik [67, 72].

Allgemein besteht durch die Bearbeitung einer Legierungsoberfläche die Gefahr einer Verunreinigung. Selbst durch das Abblasen mit Pressluft besteht die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Fetten. Der darin enthaltene Kohlenstoff verbrennt meist nur unvollständig, und die Reste können weiter mit dem Luftsauerstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagieren. Der Kohlenstoff kann aber auch mit Oxiden aus der Keramik reduziert werden und so zu einer Blasenbildung in der Keramik führen [67].

Das Auftragen der Grundmasse:

Vor allem die erste Grundmasseschicht ist möglichst dünn auf die Legierungsoberfläche aufzutragen, so dass Bläschen, die sich in der Grenzschicht während des Brandes bilden oder versehentlich eingearbeitet wurden, leicht entweichen können [70]. Ein fehlerhafter Opakerauftrag entsteht sowohl bei zu geringem Einarbeiten des Opakers in die Metalloberfläche, als auch bei unzureichendem Auftrag der zweiten Opakerschicht. Optisch entstehen dann Blasen an der Grenzfläche zwischen Metall und Keramik oder an der Grenzfläche der beiden Opakerschichten [73].

Verarbeitung und Brandführung der Grundmasse:

Die Grundmasse ist durch Riffeln zu verdichten und muss vor dem Brennen trocknen. Eine entscheidende Bedeutung kommt der Brandführung und dem richtigen Eintritt des Vakuums zu. Dabei muss dem Lösungsmittel genügend Zeit gegeben werden aus der Grundmasse zu entweichen, um eine Blasenbildung zu verhindern [70].

Bei unzureichender Trocknung des Keramikschlickers ist dieser zu Beginn des Brandes noch feucht. Das Verdampfen des Lösungsmittels während des Brandes kann zu einer Blasenbildung führen [74]. Bei der Trocknung des Schlickers ist besonders darauf zu achten, dass Pulver- und Pastenopaker mit unterschiedlichen Lösungsmitteln versetzt sind, und dies unterschiedliche Temperaturen und Zeiten zum Trocknen erforderlich machen kann (siehe Kapitel 3.2.1.3).

Bei einer "zu feuchten" Mischung, die versehentlich mit Lösungsmittel übersättigt wurde, ist unbedingt die Trocknungszeit und Temperatur anzupassen (zu verlängern).

ZHANG et al [75] untersuchten den Einfluss des Pulver-Flüssigkeitsverhältnises auf die Entstehung von Porositäten und die Transluzenz in Dentalkeramiken. Dabei fanden sie heraus, dass die Anzahl der Gesamtporositäten der Keramik empfindlich gegenüber dem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis ist. Die Transluzenz schien demgegenüber jedoch unempfindlich zu sein.

Bei einem Brennprogramm beeinflusst die Abfolge der Zeiten und Temperaturen das Endergebnis. Einfluss nehmen hier neben der maximalen Temperatur vor allem auch die Trockenzeit, Aufheizgeschwindigkeit und Haltezeit, sowie die Ofenatmosphäre. Ein defekter Brennofen kann das Endergebnis erheblich beeinflussen. In der Trockenzeit verdampft während der Vortrockentemperatur das Lösungsmittel aus der aufgetragenen Masse. Darauf folgt ein Verbrennen und Veraschen der organischen Bestandteile des Lösungsmittels. Dem schließt sich die Aufheizphase an, bei der nach vorgegebener Zeit die maximale Temperatur erreicht wird. Während dieses Aufheizvorgangs findet die Sinterung statt. Charakteristisch für den Sintervorgang ist ein Abrunden der anfangs ecki-
gen, scharfkantigen Körner bei zunehmender Temperatur. Mit fortschreitendem Aufschmelzen bilden sich nun Stoffbrücken. Diese Vorstufe zum völligen Aufschmelzen geht mit einer deutlichen Schwindung des Massevolumens einher [32]. Bei einem zu spätem Eintritt des Vakuums nach Beginn der Sinterung, wenn die Oberfläche des Brenngutes sich bereits geschlossen hat, können die eingeschlossenen Gase nicht mehr entweichen. Auch bei einem zu hohen oder zu langen Einwirken des Vakuums bei gleichzeitiger Erhöhung der Brenntemperatur besteht diese Gefahr. Dabei kann es zu einer Erniedrigung des Siedepunktes des Brenngutes kommen, was zu einem Vergasen von Bestandteilen der keramischen Masse führt [76].

Bei der Verwendung von Pastenopakern ist die Brandführung speziell anzupassen. Bei diesen werden Keramikpartikel von geringerer Korngröße verwendet, die leichter an der Oberfläche versintern. Verschließt sich die Oberfläche nun bevor das Lösungsmittel verdampft, entstehen Blasen in der Grundmasseschicht. In der Regel wird bei Pastenopakern als Lösungsmittel Glycerin verwendet (siehe Kapitel 2.6). Da Glycerin einen hohen Siedepunkt (182 °C, Zersetzung bei 290 °C) hat, muss eine Anpassung des Trocknungsprogramms vorgenommen werden [59].

Nach THOLEY [77] hängt der Brenngrad einer Dentalkeramik neben der Brennendtemperatur zusätzlich von Vortrockenzeit, Liftposition, Aufheizzeit, Haltezeit, Abkühlgeschwindigkeit, Vakuum und Modellierflüssigkeit ab.

CHEUNG und DARVELL [78] untersuchten mikroskopisch die Wirkung von Zeit und Temperatur auf das Aussehen und die Porosität gesinterter Dentalkeramiken. Dabei fanden sie heraus, dass eine Reduktion der Poren in Dentinkeramiken vor allem temperatur- und weniger zeitabhängig ist.

Obwohl Pastenopaker gebrauchsfertige Mischungen sind, ist darauf zu achten, dass auch diese sich entmischen können. Wird versehendlich ein entmischter Schlicker aufgetragen und kann sich ein Glycerinfilm auf der Legierungsoberfläche bilden, ist zu beachten, dass das Lösungsmittel alleine keinen Verbund mit der Legierungsoberfläche eingehen kann [74]. Folglich ist kein Verbund von Keramikschlicker und Legierungsoberfläche möglich. Eine Blasenbildung kann jedoch auch die Folge einer unzureichenden Benetzung der Legierungsoberfläche durch den keramischen Schlicker sein. In diesem Fall würde sich eine Trennschicht zwischen Legierungsoberfläche und Keramikschlicker bilden, und beim ersten Brand würde sich die darin eingeschlossene Luft oder Flüssigkeit stark ausdehnen [74].

Wie in Kapitel 2.4.4 dargelegt, wird eine zuvor durch Abstrahlung aktivierte Legierungsoberfläche besser mit Keramikschlicker benetzt. Dabei macht der Kontaktwinkel die Benetzbarkeit der Oberfläche sichtbar (siehe Kapitel 2.7).

Brennvorgang:

Ein zur Atmosphäre hin offener Lunker enthält Luft, die während des Brennvorgangs expandiert und die sich über ihr befindende Keramik im plastischen Zustand hochdrücken kann [67]. Zwischen Raum- und Brenntemperatur (960 °C) kommt es beim Brennvorgang zu einer etwa fünffachen Volumenvergrößerung der Luft. Wird der Druck zudem auf 50 mbar erniedrigt, wird das gesamte Volumen auf das 50-fache erhöht [70].

Verdampfen von Legierungsbestandteilen:

Das Verdampfen von Legierungsbestandteilen könnte ebenfalls die Ursache beobachteter Blasen in der Keramik sein. Hier stellt sich die Frage, ob das in Bio-Legierungen enthaltene Zink oder Indium einen Einfluss auf die Blasenbildung hat. Es wird vermutet, dass Zink, mit einem Siedepunkt von 907 °C [79], während der Brennvorgänge (die fabrikatabhängig jedoch meist oberhalb dieser Temperatur liegen) verdampft, und es deshalb zu einer Blasenbildung kommt. Jedoch ist zu beachten, dass das Zink in den Legierungen nicht elementar sondern gebunden vorliegt, oder als Zinkoxid auf der Legierungsoberfläche gebunden ist. Zinkoxid verdampft ab 1300 °C [80] und schmilzt erst ab 1975 °C [79]. Der entsprechende Siedepunkt liegt bei einem noch höheren Wert.

Ähnlich verhält es sich mit Indium. Der Schmelzpunkt des reinen Indiums liegt bei 157 °C [79]. Auch das Indium liegt in den Legierungen gebunden vor oder als Oxid. Indium wird bei Hitze mit Sauerstoff zu Indium-III-Oxid (In₂O₃) überführt [80]. Dieses stabile Indium-III-Oxid schmilzt erst ab 1910 °C [79], jedoch beginnt es sich bereits ab 850 °C [80] aufgrund seines hohen Dampfdrucks zu verflüchtigen. Theoretisch könnte das Indiumoxid demzufolge verantwortlich für die bei Bio-Legierungen beobachtete Blasenbildung sein, dagegen spricht jedoch, dass bislang keine diesbezüglichen Beobachtungen bei hochindiumhaltigen Silberlegierungen gemacht wurden [74]. Hier muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass hochindiumhaltige Legierungen mit niedrig schmelzenden Dentalkeramiken (LFC-Massen) bei einer um ca. 150 °C abgesenkten Temperatur (bei 800 – 850 °C) gebrannt werden.

Die Bedeutung von Gasblasen für die mechanischen Eigenschaften:

Nach DORSCH [63] kann eine Gasblasenbildung in der Grenzschicht den Verbund schwächen und die mechanische Belastbarkeit des Metall-Keramik-Verbundes herabsetzen. Über die Auswirkungen der Gasblasenbildung auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Haftfestigkeit des Metall-Keramik-Verbundes ist bisher wenig bekannt [66]. Die Haftfestigkeit der Verbundpartner wird u. a. in Zug-, Scher- und Biegeversuchen geprüft. Dabei stellt sich die Verbundfestigkeit als Spannung mit der entsprechenden Indizierung für die Belastungsart dar. Wird nun die tragende Fläche bzw. der tragende Querschnitt durch räumliche Fehler z. B. Gasblasen verringert, wird folglich die Verbundfestigkeit der metallkeramischen Konstruktion bei gleich bleibender Belastung kleiner [66]. Dabei bleibt zu beachten, dass ein gleicher Porenguerschnitt entweder durch viele kleine oder wenige große Poren entstehen kann [63]. Nach DORSCH [63] dürfen dentalkeramische Massen auf einer Fläche von einem Millimeter Durchmesser nach dem Brennen nicht mehr als 16 Poren mit einem Durchmesser von mehr als 30 µm besitzen. Von diesen 16 dürfen maximal sechs einen Durchmesser zwischen 40 – 150 µm aufweisen, keine Pore darf jedoch einen Durchmesser von mehr als 150 µm besitzen. Dabei können die Poren regellos verteilt oder in einer Reihe angeordnet sein, wobei die Summe aller Porendurchmesser bei Reihenanordnung dann den Durchmesser der Beobachtungsfläche übersteigen würde.

Nach QUINN [81] sind isolierte Blasen / Poren innerhalb einer Schicht harmlos. Sie sind einfache Spannungskonzentrationen mit lokal erhöhter Belastung, die die Nennspannung lediglich um den Faktor 2 erhöhen. Anders verhält es sich, wenn diese Blasen / Poren einander oder eine andere Oberfläche berühren, dann resultieren Spannungsspitzen, die äußerst anfällig sind und ein Risswachstum fördern. SEMMELMAN [82] beschriebt bereits 1956 eine Methode zur Messung von Porositäten in Porzellanzähnen, indem er diese mikroskopisch auszählte, deren Anzahl auf einen Quadratmillimeter umrechnete und eine prozentuale Angabe machte.

JONES [83] knüpfte später an diesen Ansatz an. Er verwendete ein computerunterstütztes Bildanalyseprogramm. So vereinfachte er den für die Gesamtfläche wenig repräsentativen, arbeitsreichen und zeitraubenden Faktor des Auszählens unter dem Mikroskop.

CHEUNG und DARVELL [78] beschreiben das mikroskopische Verfahren zur Porositätenbestimmung als eine hochempfindliche, schnelle, genaue und reproduzierbare Methode. Der Vorteil der direkten Messung der Poren liegt darin, dass es möglich ist, ein genaues Bild der Porositätenmerkmale zu erhalten, und dass alle sichtbaren einzelnen Poren gemessen werden können.

McLEAN und HUGHES [84] verglichen verschiedene Methoden zur Abschätzung von Porositäten in Sinterkeramiken. Dabei stellten sie eine Korrelation zwischen Schüttgewicht, Gewichtsmessung in einer Flüssigkeitsgradientensäule und punktmikroskopischer Zählung fest.

Nach CHEUNG und DARVELL [78] senken Porositäten in Dentalkeramiken die Zugund Scherspannung. Poren streuen das Licht, führen zu abnehmender Transluzenz und minimieren das optische Erscheinungsbild und die Festigkeit. Zudem können sie als Rissinitiatoren mit hohen Spannungskonzentrationen fungieren.

Lage:

Die räumliche Lage einer Blase lässt Rückschlüsse auf ihre Entstehungsursache zu. Blasen, die sich zwischen dem Metall und dem Opaker befinden, lassen darauf schließen, dass es zu einem Verdampfen von Legierungsbestandteilen, zu Fehlern bei der Oberflächenbearbeitung der Legierung, zu einer unzureichenden Benetzung der Legierung durch den Opaker oder zu einem fehlerhaften Auftrag des Opakers gekommen ist. Bei fehlerhaftem Auftrag der zweiten Opakerschicht oder der Keramik kommt es im entsprechenden Grenzgebiet zu einer Blasenbildung.

Größe:

Nach HOHMANN [64] unterscheidet man kleinste über große Flächen gleichmäßig verteilte Bläschen, die Folge einer chemischen Umsetzung gasförmiger Reaktionsprodukte sind von großen Blasen, die eher Folgen von Lunkern mit Verbindung zur Oberfläche oder unzulänglicher Verdichtung der Keramik sind.

Volumenveränderung von Blasen bei der Durchführung keramischer Brände:

Bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 900 °C expandiert die in der Keramik eingeschlossene Luft nach dem idealen Gasgesetz ca. um den Faktor 4. Das entspricht einer Volumenvermehrung des Gases um den Faktor 4, währenddessen sich der Radius der Gasblase jedoch lediglich um den Faktor 1,5 ausweitet. Beim Abkühlen der Keramik zieht sich die Blase bis zum Erreichen der Glastemperatur (ca. 600 °C) wieder zusammen, eine weitere Schrumpfung wird durch das Erstarren der Keramik verhindert. In der Blase entsteht ein Unterdruck, sie ist ca. um den Faktor 3 und den Radius 1,4 angewachsen [73]. Zu einem weiteren Wachstum in sich anschließenden Bränden kann es kommen, wenn ein Druckausgleich in der Blase stattfindet. Dies kann z. B. durch Mikrorisse in der Keramik geschehen, durch die Luft ins Blaseninnere einströmt. Bei einem anschließenden Brand würde die Blase erneut um den Faktor 3 anwachsen, sie wäre dann schon 9 mal so groß wie ursprünglich und ihr Radius hätte sich nun ca. verdoppelt. In einem sich anschließenden dritten Brand könnte sich der Radius verdreifachen [73].

2.9 Prüfverfahren des Metall-Keramik-Haftverbundes

Die Prüfung der Haftverbundfestigkeit der Verbundpartner wird durch das Einbringen kritischer Spannungen in die Verbundzone (Interface) und die Erfassung der dazu aufgebrachten Energien erreicht [52]. Entsprechend der Belastungsart können die Verbundpartner durch Schlag-, Druck-, Biege-, Torsions-, Zug-, Scher- und Zug-Scher-Tests am Interface getrennt werden [18]. In der Literatur existiert eine große Anzahl an Prüfverfahren zur Testung des Metall-Keramik-Verbundsystems, welche hier der Vollständigkeit halber nur tabellarisch aufgeführt werden (Tabelle 4).

Prüfmethode	Autoren
Zug-Scherversuche	SHELL und NIELSEN [86]
	ANTHONY [87]
	SCED und MCLEAN [88]
	WIGHT, BAUMANN und PELLEU [89]
Biege-Scherversuche	WAGNER [90]
	LAVINE und CUSTER [91]
	GROLL [92]
	SCHWICKERATH und MOKBEL [93]
	SCHWARZ, LENZ und SCHWICKERATH [94]
Biege-Versuche	ISO 9693 [95]
	DIN 13927 (Entwurf) [96]
Druck-Scherversuche	SILVER, KLEIN und HOWARD [97]
	VOSS [98]
	CIVJAN [99]
	SCHMITZ und SCHULMEYER [5]
	ANUSAVICE und FAIRHURST [100]
	VOSS und EICHNER [101]
	CHONG und BEACH [102]
Schlag-Versuche	MÁTHÉ [103]
	SILVER, KLEIN und HOWARD [97]
	RITZE [104]
	CLAUS [105]
Torsions-Versuche	CARTER [106]
	LENZ [107]

Tabelle 4: Prüfmethoden für den Metall-Keramik-Verbund nach WALTHER [85]

Allgemein sollten Prüfkörper in ihrer Geometrie einfach und reproduzierbar herzustellen sein und die Versuchsdurchführung sollte unkompliziert sein. SCHMITZ und SCHULMEYER [5] fordern weiter eine geringe Streuung der Messergebnisse von maximal 10 %. Da Laborwerte alleine keine Aussage über die klinische Anwendbarkeit eines Verbundsystems geben, wird ein klinisch relevanter Bewertungsmaßstab herangezogen. Dieser Bewertungsmaßstab ermöglicht es die Labormesswerte einzuordnen und kritisch zu beurteilen. Hierzu bedient man sich der Möglichkeit seit Jahren existierende und bewährte Verbundsysteme zum Vergleich heranzuziehen [108].

WALTHER [85] untersuchte vier Abscher-Verfahren und schlussfolgerte, dass der Biegeversuch nach SCHWICKERATH am geeignetsten zur Testung des Haftverbundes ist. KAPPERT [109] und SCHWARZ [94] beurteilen diese Prüfmethode ebenfalls positiv.

2.9.1 Biegeversuch (nach SCHWICKERATH)

Die Drei-Punkt-Biegeprüfung nach SCHWICKERATH [17] erfolgt an geometrisch festgelegten Prüfkörpern in einer Universalprüfmaschine. Die Prüfkörper bestehen aus Metallplättchen der Maße 25 mm Länge x 3 mm (\pm 0,1 mm) Breite x 0,5 mm (\pm 0,05 mm) Dicke und sind einseitig mit einem mittig aufsitzenden Keramikblock von 8 mm (\pm 0,1 mm) Länge x 3 mm (\pm 0,1 mm) Breite x 1 mm (\pm 0,01 mm) Dicke versehen (Abbildung 4).



Abbildung 4: Prüfkörpergeometrie eines SCHWICKERATH-Prüfkörpers (Aufsicht, Seitenansicht)

Bei der Drei-Punkt-Biegeprüfung wird der Prüfkörper auf den Auflagen einer Biegevorrichtung in einer Prüfmaschine platziert. Die Auflagen sind auf eine Weite von 20 mm eingestellt. Die Biegebeanspruchung wird durch einen keilförmigen Stempel aufgebracht, dessen Druckfinne einen Radius von 1 mm aufweist, der mittig auf den Prüfkörper trifft. Die aufgebrachte Keramik befindet sich dabei auf der dem Prüfstempel abgewandten Seite, so dass sie sich bei der Belastung durch den Prüfstempel in der Zugzone befindet. Die Vorschubgeschwindigkeit des Prüfstempels beträgt 1,5 \pm 0,5 mm / min. Die aufgebrachte Kraft wird bis zum Versagen aufgezeichnet, wobei ein Kraft-Dehnungs-Diagramm erstellt wird [17, 108]. Ein Versagen tritt durch einen Ablöseriss an einem Ende der Keramikschicht auf. Die in dieser Norm festgelegte Bezeichnung "Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit" entspricht dem älteren Ausdruck "Scher/Verbundfestigkeit" [110]. Die Abbildung 5 zeigt den schematischen Versuchsaufbau.





Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit (Haftverbundfestigkeit) der metallischen Werkstoffe und der verwendeten Keramik muss höher als 25 MPa sein, um der Richtlinie der DIN EN ISO 9693:2000 [17] zu entsprechen.

Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit wird aus der im Biegeversuch gemessenen Bruchkraft F_{fail} errechnet. Dazu wird die Bruchkraft F_{fail} mit dem Koeffizient *k* multipliziert. Der Koeffizient *k* ist eine Funktion der Dicke des Metallgerüstes d_M (0,5 ± 0,05) mm und des E-Moduls E_M der verwendeten Legierung. Der Koeffizient *k* wird mit Hilfe eines Diagramms aus der Norm abgelesen (Abbildung 6). Um den der Legierungsstärke entsprechenden Wert abzulesen, wählt man die Kurve des entsprechenden E-Moduls aus. Der Schnittpunkt der Kurve mit dem der Plättchendicke entspricht dem Koeffizient *k*.



Abbildung 6: Diagramm zum Ablesen des Koeffizient k

Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit T_m wird nach folgender Gleichung berechnet [17, 111]:

 T_m [MPa] = k [mm⁻²]· F_{fail} [N]

Der Biegeversuch lässt eine Aussage über die Qualität des Verbundsystems unter Biegebelastung zu. Die Steifigkeiten des Metallkörpers und des Keramikplättchens, sowie die Haftung beider Werkstoffe setzen dieser Biegebeanspruchung jedoch einen Widerstand entgegen [109].

Der Biegeversuch gibt Auskunft über die Qualität der reinen Keramikhaftung auf dem Metall. Der Einfluss der verschiedenen Oberflächenbehandlungen des Metallkörpers (schleifen, polieren, strahlen, oxidieren) auf die Verbundfestigkeit kann hiermit ermittelt werden. Allerdings wird die Kraft, die zum Versagen des Haftmechanismus führt, mehr durch die Biegesteifigkeit des Metallplättchens und seine Abhängigkeit vom E-Modul als durch die Haftung selbst bestimmt [112].

Den Schwachpunkt der Prüfmethode beschreibt MARX [113] in der großen Abhängigkeit der ermittelten Haftfestigkeitswerte von der Biegefestigkeit (E-Modul und Härte) der Verbundmaterialien, die allerdings in die Berechnung der Ergebnisse nicht eingehen. Deshalb sollte sich die Anwendung dieser Prüfmethode auf den Vergleich verschiedener Verbunde mit gleichem oder sehr ähnlichem Verblendmaterial beschränken [52].

Einen zusätzlichen Schwachpunkt stellt der für die Berechnung notwendige Koeffizient *k* dar. Er bezieht nur das E-Modul und die Dicke des Gerüstmaterials mit ein, nicht jedoch die Eigenschaften der Verblendmasse [52].

ANUSAVICE [114, 115] beobachtete bei Drei-Punkt-Biegetests eine Spannungskonzentration an den Endpunkten der Keramik. Dabei nahm die Scherspannung von den Enden der Keramik zur Mitte hin sehr steil ab und war im Verlauf der Grenzfläche vernachlässigbar klein. Da die Scherspannung jedoch geringer ist als die Zugspannung, folgerte er, dass die Wahrscheinlichkeit für ein Materialversagen durch Zugspannung wahrscheinlicher ist, als durch Scherspannung.

Zudem weist ANUSAVICE [115] darauf hin, dass bei einer Durchbiegung des Prüfkörpers zwei Zugspannungskomponenten erzeugt werden. Dabei verläuft die eine senkrecht zur Grenzfläche, die andere parallel zur Grenzfläche. Es ist nicht geklärt, welche der beiden primär zum Materialversagen führt.

Dieser Versuch erinnert an ein voll verblendetes Brückenglied, bei dem unter okklusalen Kräften die zur Schleimhaut gerichtete basale Keramikschicht unter Zugspannung gerät [108].

2.9.2 Scherversuch (nach Schmitz / Schulmeyer)

Bei der Scherprüfung wird die Keramik parallel zur Verbindungszone von Metall und Keramik abgeschert [52]. Die Prüfkörper bestehen aus einem quaderförmigen Keramikkörper der Abmessung 3 x 3 x 6 mm³, der von einem Metallwürfel von etwa 6 mm Kantenlänge abgeschert wird [108]. Dabei befindet sich der in eine Haltevorrichtung eingespannte Prüfkörper stets in gleicher Lage zum Abscherstempel. Dieser Stempel befindet sich nahe der Verbindungszone. So soll vermieden werden, dass durch die außerhalb der Verbindungszone auftretende Kraft, Dreh- und Biegemomente entstehen [5]. Die Probe wird mit zunehmender Belastung (von 0,16 MPa / s) geprüft, bis die Keramik vollständig abgeschert ist [5]. Aus der dazu benötigten Abscherkraft wird durch Division mit der Haftfläche die maximale Abscherspannung in MPa ermittelt [108]. Der Scherversuch entspricht einer Belastung in der Mundhöhle bei okklusalverblendeten Kronen während gegenseitiger Krafteinwirkung antagonistischer Arbeitshöcker bei Lateralbewegungen [108].

2.9.3 Druckversuch (nach Voss)

Der Druckversuch wird an einer, einen oberen Eckzahn stilisierenden Verblendkrone, durchgeführt. Dabei wird die Inzisalkante in 45° Richtung zur Zahnachse mit einer Druckfinne bis zum Bruch belastet. Für die Versuchsdurchführung wird die keramisch verblendete Krone auf einen polierten Metallstumpf mit einem massiven Sockel zum Einspannen in die Universalprüfmaschine zementiert [98, 108]. Die Bruchbelastung kann wegen der unregelmäßigen Prüfkörpergeometrie nicht auf eine exakte Haftfläche bezogen werden, so dass als Vergleichszahl lediglich der Kraftaufwand (in N) bis zum Bruch herangezogen wird [108]. Physiologisch können vergleichende Druckbelastungen bei Eckzahnführungen tatsächlich auftreten. Leider ist es praktisch jedoch unmöglich diese komplexe Prüfkörpergeometrie exakt zu reproduzieren. Dennoch kann die hier ermittelte Messgröße zu den physiologischen Kaukräften [116] in Bezug gesetzt werden. Zudem handelt es sich um einen Versuch, bei dem der gesamte Herstellungsprozess praxisnah durchlaufen werden muss, um als Endprodukt die stilisierte Krone zu erhalten [108].

2.10 Bruchcharakteristiken des Metall-Keramik-Haftverbundes

Bei Metall-Keramik-Systemen unterscheidet man kohäsive von adhäsiven Bruchverläufen. Während bei einem kohäsiven Bruch das Versagen innerhalb eines Materials stattfindet, verläuft der Bruch bei einem adhäsiven Verlauf zwischen zwei Materialien. Bei Metall-Keramik-Systemen ergibt dies sieben mögliche Bruchcharakteristiken, was die nachstehende Abbildung verdeutlicht (Abbildung 7) [51, 117]. Erfolgt die Trennung zwischen dem Metall und den Haftoxiden (Metalloxidschicht), spricht man von einem adhäsiven Bruch. Optisch kommt es zu einer metallisch glänzenden Legierungsoberfläche und eine durch die Oxide dunkel gefärbte Keramikscherbe [1]. Ursache kann eine zu dünne Oxidschicht, die einen stärkeren Verbund zur Keramik als zum Metall aufweist, oder eine polierte Legierungsoberfläche sein [51]. Kommt es zu einem Versagen innerhalb der Oxidschicht, so spricht man von einem kohäsiven Bruch. Optisch sind sowohl auf der Keramik als auch auf der Legierung Metalloxide sichtbar. Ursache ist meist eine zu dicke Oxidschicht, die der mechanischen Belastung nicht standhalten kann [51]. Mechanisch betrachtet ist die Oxidschicht das schwächste Glied im Metall-Keramik-Verbundsystem, aber sie bietet die Grundlage für den chemischen Verbund.



Abbildung 7: Mögliche Bruchverläufe in Metall-Keramik-Verbundsystemen [117]

Verläuft der Bruch zwischen den Metalloxiden und der Opakerschicht, spricht man ebenfalls von einem adhäsiven Bruch. Optisch findet man dann keine Oxidreste auf dem Opaker. Ursache ist eine unzureichende Oxidation der Legierung oder ein ungenügender oder gar völlig fehlender Verbund [51].

Möglich ist auch ein Versagen des Verbundes zwischen Opakerschicht und Verblendkeramik.

Ein kohäsiver Bruch innerhalb einer Legierung wird so gut wie nie anzutreffen sein, währenddessen eine solche Bruchcharakteristik innerhalb der Keramik (Sprünge, Abplatzungen) durchaus anzutreffen ist [51]. Kommt es zu einem Bruch innerhalb der Keramik, so ist der Verbund zwischen dem Metall und der Keramik höher, als die Eigenfestigkeit der Verbundpartner [1]. Eine derartige Bruchcharakteristik ist als positiv zu bewerten.

Möglich ist zudem auch ein Versagen innerhalb der Opakerschicht, bzw. der Verblendkeramik.

Nach ÖILO [118] und SCED [88] findet die Fraktur des Metall-Keramik-Verbundes bei Gold-Keramik-Systemen in der Opakerschicht statt. DRUMMOND behauptet, dass dann entweder eine Fraktur der Grenzfläche Metall – Opaker oder Opaker – Keramik vorliegt [119].

3 Material und Methode

Für die Versuche wurden insgesamt 252 Prüfkörper aus drei verschiedenen hochgoldhaltigen Legierungen gemäß DIN EN ISO 9693:2000 [17] hergestellt und mit einer Überpresskeramik verblendet. Anschließend wurde die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit der Verbundpartner mit dem Drei-Punkt-Biegeversuch nach SCHWICKERATH in Abhängigkeit der unterschiedlichen Oberflächenkonditionierung ermittelt. Die Abbildung 8 zeigt den schematischen Versuchsablauf.



Abbildung 8: Schematischer Versuchsablauf

3.1 Material

3.1.1 Verwendete Legierungen

3.1.1.1 Bio PontoLloyd

Die Legierung Bio PontoLloyd ist eine Edelmetall-Legierung auf Gold-Platin Basis. Neben Gold und Platin gehören Rhodium, Indium und Iridium zu ihren Bestandteilen. Die Tabelle 5 zeigt die genaue Legierungszusammensetzung. Die Legierung ist aufbrennfähig, extrahart, besitzt ein Schmelzintervall von 1060 – 1160 °C und wird bei einer Temperatur von 1270 °C vergossen. Weitere Legierungsmerkmale können der Tabelle 6 entnommen werden.

Gold (Au)	Platin (Pt)	Rhodium (Rh)	Indium (In)	lridium (lr)
87,0	10,2	1,2	1,5	x

Tabelle 5: Legierungszusammensetzung Bio PontoLloyd in Masse - %

Tabelle 6: Legierungsmerkmale Bio PontoLloyd

Merkmal	Bio PontoLloyd
Lieferform	Plättchen
Тур	extrahart (4)
BEGO-GOLD-Farbcode	gelb 5
Dichte (g / cm ³)	18,9
Vickershärte (HV 5)	*180
Elastizitätsmodul [GPa]	100
Dehngrenze (R _{p 0,2}) [MPa]	*380
Bruchdehnung (A ₅) [%]	*10
Schmelzintervall [°C]	1060 – 1160
Vorwärmtemperatur [°C]	850
Gießtemperatur [°C]	1270
WAK [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	
25 – 500 °C	14,0
25 – 600 °C	14,2

*nach Guss / nach Brand

3.1.1.2 Bio PontoStar XL

Bio PontoStar XL ist eine extraharte, hochgoldhaltige Bio-Legierung, die neben Gold und Platin Zusätze von Zink, Eisen, Rhodium und Indium enthält (Tabelle 7). Die Legierung wird bei einer Temperatur von 1270 °C vergossen, das Schmelzintervall liegt bei 1045 – 1100 °C (Tabelle 8).

Tabelle 7: Legierungszusammensetzung Bio PontoStar XL in Masse - %

Gold	Platin (Pt)	Zink (Zn)	Eisen (Fe), Rhodium (Rh), Indium (In)
(Au)			
86,0	11,5	1,6	jeweils < 1

Merkmal	Bio PontoStar XL
Lieferform	Plättchen
Bio-zertifiziert	Dez. 2002
Тур	extrahart (4)
BEGO-GOLD-Farbcode	gelb 5
Dichte (g / cm ³)	18,8
Mittlere Korngröße [µm]	20
Vickershärte (HV5)	*185 / 215
Elastizitätsmodul [GPa]	100
Dehngrenze (R _{p 0,2}) [MPa]	*420 / 500
Zugfestigkeit (R _m) [MPa]	570
Bruchdehnung (A ₅) [%]	*10 / 7
Schmelzintervall [°C]	1045 – 1100
Vorwärmtemperatur [°C]	850
Gießtemperatur [°C]	1270
WAK [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	
25 – 500 °C	14,2
25 – 600 °C	14,4

Tabelle 8: Legierungsmerkmale Bio PontoStar XL

*nach Guss / nach Brand

3.1.1.3 Bio PontoStar XL + Zn

Die Legierung Bio PontoStar XL + Zn ist eine speziell angefertigte Versuchslegierung, bei welcher der Zinkgehalt auf Kosten des Goldgehalts der Ursprungslegierung Bio PontoStar XL von 1,6 % auf 2,5 % erhöht wurde. Durch den erhöhten Zinkgehalt kommt es zu einem Absinken des Schmelzintervalls von 1045 – 1100 °C auf 984 – 1074 °C in der Legierung. Die Gießtemperatur wurde deshalb um 20 °C von ursprünglich 1270 °C auf 1250 °C abgesenkt. Die Legierungszusammensetzung und die Legierungsmerkmale können den Tabellen 9 und 10 entnommen werden.

Gold (Au)	Platin (Pt)	Zink (Zn)	Eisen (Fe), Rhodium (Rh), Indium (In)
85,1	11,5	2,5	jeweils <1

Tabelle 9: Legierungszusammensetzung Bio PontoStar XL + Zn in Masse - %

Tabelle 10: Legierungsmerkmale Bio PontoStar XL + Zn

Merkmal	Bio PontoStar XL + Zn
Elastizitätsmodul [GPa]	98,87
Dehngrenze (R _{p 0,2}) [MPa]	442,42
Zugfestigkeit (R _m) [MPa]	604,64
Bruchdehnung [%]	11,74
Schmelzintervall [°C]	984 – 1074
Vorwärmtemperatur [°C]	850
Gießtemperatur [°C]	1250

3.1.2 Verwendete Keramik

3.1.2.1 Überpresskeramik BeCe-PRESS

Die Überpresskeramik BeCe-PRESS Keramik-Maltechnik der Firma BEGO ist ein Keramiksystem mit einem 2-phasigen leuzitverstärkten Silikatkeramik-Werkstoff als Basismaterial. Die BeCe-PRESS Keramik wird als zylindrischer Keramikkörper in verschiedenen Zahnfarben angeboten. Mit ihr können sowohl edelmetallhaltige als auch edelmetallfreie Legierungen mit einem WAK von 13,8 – 14,6 × 10^{-6} K⁻¹ (25 – 500 °C) verblendet werden. Tabelle 11 zeigt die Eigenschaften der Keramik.

			WAK	WAK	Тg	chem. Là	öslichkeit
Keramik	Тур	Klasse	2 × Brand	4 × Brand	2× / 4×	[µg /	cm²]
			(25 – 500 °C)	(25 – 500 °C)	Brand	Mess-	ISO
			[×10 ^{−6} K [−] 1]	[×10 ^{−6} K [−] 1]	[°C]	wert	6872
BeCe							
PRESS	П	1	13,0	13,0	590	≤ 20	< 100
Keramik							

Die Überpresskeramik ist eine Silikatkeramik aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Erdmetallen. Die genauen Inhaltsstoffe sind zu 97 – 99,9 % Oxide (Silizium, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Bor, Cer, Titan, Barium) und zu 0,1 – 3 % Pigmente.

3.1.3 Verwendete Opakermassen

Die Opakermassen gewähren den Haftverbund zwischen den Metallgerüsten und den Keramiken. Sie werden in zwei getrennten Arbeitsschritten auf die Metallgerüste aufgetragen und sollen diese optisch vollständig abdecken.

3.1.3.1 Pastenopaker

Der BeCe-PRESS Pastenopaker wird gebrauchsfertig in einem Tiegel angeboten. Er ist thixotrop und besitzt bereits nach dem Auftrag einer dünnen Schicht eine hohe Deckkraft. Der Pastenopaker besteht zu 70 – 80 % aus Keramikpulver und Pigmenten, sowie zu 20 – 30 % aus 1, 3-Butandiol und Glycerin. Da es durch Lagerung zu einer Entmischung der Bestandteile kommen kann, sollte der Opaker stets vor Gebrauch durch Umrühren durchmischt werden. Bei Bedarf ist die Liquid Opaque Paste zu verwenden. Diese besteht aus einer Mischung aus Glycerin, Wasser und Zinkchlorid. Die Einhaltung der Trockenzeiten ist nach Herstellerangaben zwingend, da verkürzte Trockenzeiten das Ergebnis beeinträchtigen.

3.1.3.2 Pulveropaker

Der BeCe-PRESS Pulveropaker besteht aus einem Kombinationssystem aus Pulver und Flüssigkeit. Die Anwendung des Pulveropakers wird vom Hersteller bei Verwendung von zinkhaltigen Legierungen empfohlen. Das System besteht aus einem Opaque Powder, das mit Liquid Opaque Powder solange versetzt wird, bis die zur Verarbeitung notwendige Konsistenz erreicht ist. Das Opaque Powder ist ein Pulver, das aus einer Silikatkeramik mit Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Edelmetallen besteht. Zu den Inhaltsstoffen gehören zu 75 – 99,9 % Oxide und Fluorid, sowie zu 0,1 – 25 % Pigmente. Die anzutreffenden Oxide stammen von Silizium, Aluminium, Kalium, Natrium, Bor, Calcium, Cer, Titan, Lithium, Zirkonium und Barium. Das Liquid Opaque Powder besteht aus einer Mischung aus Wasser, Glycerin und Zinkchlorid.

3.2 Methode

Um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig eine ausreichend große Anzahl an Prüfkörpern heranzuziehen. Für die Versuche wurden insgesamt 252 Prüfkörper hergestellt. Dazu wurden drei verschiedene Legierungen verwendet, aus denen je zwölf Serien, bestehend aus jeweils sieben Prüfkörpern, gefertigt wurden. Zur Untersuchung der hergestellten Proben wurde die Prüfmethode nach SCHWICKERATH herangezogen. Dieser Biege-Scherversuch ist eine bewährte Prüfmethode zur Ermittlung der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit zwischen aufbrennbarer Legierung und aufgebrannter Keramik, welche in der Norm DIN EN ISO 9693:2000 [17] verankert ist.

3.2.1 Herstellung der Prüfkörper

Die Legierungsrohling tragen die Abmaße 25 mm (\pm 1 mm) x 3 mm (\pm 0,1 mm) x 0,5 mm (\pm 0,05 mm) und werden den Versuchsreihen entsprechend oberflächenkonditioniert. Der Opaker wird in zwei getrennten Arbeitsschichten mittig über eine Länge von 8 mm (\pm 0,1 mm) über die gesamte Breite nach Herstellerangaben aufgetragen. Auf die opakisierte Fläche wird ein BeCe WAX-UP in einer Breite von 3 mm, einer Länge von 8 mm und einer Dicke von 1 mm aufgewachst. Die Prüfkörper samt der sich auf ihnen befindende Modellation werden anschließend angestiftet und eingebettet. Die Modellation ist rückstandslos ausbrennbar, so dass in die erzeugte Hohlform die Presskeramik eingebracht werden kann. Die endgültige Form der aufgepressten Keramik erlangt man durch weitere Bearbeitung mit rotierenden Instrumenten. Der Herstellungsprozess wird mit einem Glanzbrand abgeschlossen.

3.2.1.1 Herstellung der Metallplättchen

Zur Herstellung der SCHWICKERATH Prüfkörper werden aus einer 0,5 mm starken Kunststoffplatte Plättchen mit den Maßen 3 mm x 30 mm geschnitten. Diese Polyethylenfolienstreifen sind rückstandslos ausbrennbar. Es werden je sieben solcher Streifen längsseitig an einen Verteilerbalken eines 4 mm starken Gusskanals im Abstand von ca. 5 mm angewachst. Insgesamt werden so 36 Gussmuffeln der Größe 3 vorbereitet, in die je 200 g der phosphatgebundenen Einbettmasse BELLAVEST SH mit der entsprechenden Anmischflüssigkeit BEGOSOL HE 70 % versetzt, eingefüllt werden. Die

Flüssigkeit gelangt gesteuert über eine WASSERMANN Dental-Maschine in einen Anmischbecher entsprechender Größe, in dem sich das Einbettmassepulver befindet. Vermengt werden die Komponenten in einem BEGO Easy Mix Gerät. Die Einbettmasse wird anschließend in die vorbereiteten Muffeln gegeben, die sich auf einem Rüttler befinden, der mit niedriger Stufe arbeitet. Nach der Abbindezeit der Einbettmasse von 27 min werden die Gusszylinder in dem Vorwärmofen Meditherm nach Herstellerangaben vorgeheizt. Der Guss der Legierungskörper erfolgt in einem Keramiktiegel mit Graphiteinsatz mittels vollautomatischem Vakuum-Druckguss in einer Nautilus CC+ Gießmaschine. Nach Abkühlung der Muffeln auf Zimmertemperatur werden die Gussobjekte ausgebettet und nach grober Entfernung der Einbettmasse mit dem Edelkorund Abstrahlmittel Korox 110 bei 2 bar in einem BEGO TopStar Gerät abgestrahlt. Die Plättchen werden nun mit Hilfe einer Flachzange vom Verteilerbalken durch Abbiegen entfernt. Anschließend werden die Proben visuell auf Porositäten, Lunker und andere Unregelmäßigkeiten kontrolliert. Jegliche Art von Defekten führt zum Ausschluss von der weiteren Verarbeitung. Abschließend werden die Plättchen mit einer feinverzahnten Hartmetallfräse in eine Richtung arbeitend abgezogen, und hierdurch von Oxiden befreit sowie auf das definierte Maß gebracht. Die Kontrolle der Plättchenstärke erfolgte mit einem digitalen Messschieber.

3.2.1.2 Oberflächenbehandlung

Die 252 hergestellten Legierungsprüfkörper setzen sich zu gleichen Teilen aus drei verschiedenen Legierungen zusammen. Insgesamt wurden so 84 Legierungsrohlinge pro Legierung produziert. Diese Rohlinge wurden in 12 Serien zu je 7 Prüfplättchen eingeteilt. Die Plättchen wurden den Serien entsprechend unterschiedlich oberflächenbehandelt. Der Serienzugehörigkeit entsprechend wurden die Prüfkörper einem oder keinem Oxidbrand vor der Oberflächenkonditionierung unterzogen. Die Abbildung 9 soll die Einteilung nach entsprechender Oberflächenkonditionierung verdeutlichen.



Abbildung 9: Oberflächenkonditionierung der Prüfkörper

Vor der Durchführung des Oxidbrands wurden die zu verblendenden Flächen abgestrahlt. Dazu wurden die Prüfkörper bündig nebeneinander auf einen Tesafilmstreifen geheftet, so dass man ein gleichmäßiges Abstrahlergebnis erhielt. Anschließend wurden sie einzeln an Klemmpinzetten befestigt und gründlich abgedampft.

Die durchgeführten Oxidbrände fanden im Brennofen Vita Vacumat 300 statt. Die entsprechenden Brennparameter können Tabelle 12 entnommen werden.

Die nachstehende Tabelle 13 soll die Einteilung der Serien nach Erhalt eines Oxidbrands, Oberflächenkonditionierung und nach verwendeter Opakermasse näher visualisieren.

	Bio	Bio	Bio PontoStar
	PontoLloyd	PontoStar XL	XL + Zn
Bereitschaftstemperatur			
[°C]	500	500	500
Aufheizrate [°C / min]	0,55	0,55	0,55
Brenntemperatur [°C]	950	900	900
Schließzeit [min]	8:10	7:16	7:16
Haltezeit [min]	10	5	5
Vakuumdauer bei			
Brenntemperatur [min]	-	5	5

Tabelle 12:	Oxidbrände	der Legierungen	im Vita	Vacumat 300

 Tabelle 13: Einteilung der SCHWICKERATH – Plättchen nach Serien

Serie	Oxidbrand	Oberflächenbehandlung	Grundmasse
1	ја	abgesäuert mit gebrauchter Lösung	Pastenopaker
2	nein	abgesäuert mit gebrauchter Lösung	Pastenopaker
3	ја	abgestrahlt	Pastenopaker
4	nein	abgestrahlt	Pastenopaker
5	ја	abgesäuert mit gebrauchter Lösung,	Pastenopaker
		dann abgestrahlt	
6	nein	abgesäuert mit gebrauchter Lösung,	Pastenopaker
		dann abgestrahlt	
7	ја	abgestrahlt,	Pastenopaker
		dann abgesäuert mit gebrauchter Lösung	
8	nein	abgestrahlt,	Pastenopaker
		dann abgesäuert mit gebrauchter Lösung	
9	ја	abgesäuert mit frisch angesetzter Lösung	Pastenopaker
10	nein	abgesäuert mit frisch angesetzter Lösung	Pastenopaker
11	ја	alle Oxide belassen	Pastenopaker
12	ја	abgesäuert	Pulveropaker

3.2.1.3 Opakerauftrag

Zur Vorbereitung vor weiteren Arbeitsschritten wird jedes der Plättchen in eine Messingschablone eingespannt. Diese Schablone ermöglicht es zentral ein Feld von 8 mm Länge mit einer Reißnadel zu markieren. Dieses zentrale Feld markiert den Bereich, in welchem der Opaker aufgetragen werden soll. Der Opaker wird in zwei getrennten Arbeitsschritten mittig über eine Länge von 8 ± 0,1 mm über die gesamte Breite aufgetragen. Bevor der Opaker aufgetragen werden kann, muss das Legierungsplättchen erneut abgedampft werden, um es von Verunreinigungen zu befreien. Nach dem Auftrag der ersten Opakerschicht auf das Metall, sollte die gesamte gewünschte Oberfläche zu 70 % abgedeckt sein. Der erste Auftrag vollzieht sich in zwei Schritten. Im ersten Schritt massiert man den Opaker dünn mit kreisenden Bewegungen ein. Anschließend wird eine zu 70 % deckende Schicht aufgetragen und dann der erste Opakerbrand durchgeführt. Mit dem Auftragen der zweiten Opakerschicht wird das Metallgerüst vollständig abgedeckt und anschließend der zweite Opakerbrand vollzogen. Vor dem Auftragen der zweiten Opakerschicht ist das Gerüst erneut durch Abdampfen zu reinigen, um Verfärbungen zu vermeiden. Der Opaker muss nach dem Brennen jeweils eine leicht glänzende Oberfläche aufweisen. Alle Opakerbrände finden im Zubler Vario Press 300 statt. Die Brennparameter sind der Tabelle 14 zu entnehmen, diese sind bei beiden Bränden identisch. Nach Herstellerangaben ist der Ablauf der Opakerbrände für Pasten- und Pulveropaker ebenfalls identisch.

1. + 2. Opakerbrand	Brennparameter
Starttemperatur	400 °C
Temperaturanstieg	80 °C / min
Ofenvortrocknungszeit	4 min
Ofenschließzeit	4 min
Vakuumstart	450 °C
Endtemperatur	950 °C
Haltezeit (ohne Vakuum)	1 min

Tabelle 14: Brenntabelle der Opakerbrände im Zubler Vario Press 300

3.2.1.4 Aufpressen der Keramik

Auf die opakisierte Fläche wird ein BeCe WAX-UP in einer Breite von 3 mm, einer Länge von 8 mm und einer Dicke von 1 mm mit mittelhartem Kronenwachs aufgewachst. Die Prüfkörper samt der sich auf ihnen befindenden Modellationen werden anschließend mit einem Anstiftdraht der Stärke 3,0 und einer Länge von 5 mm angestiftet und eingebettet. Als Pressmuffeln werden Muffeln des SecuPress Systems für 200 g der Firma BEGO verwendet. Diese bestehen aus einem Silikonring, einem Muffeldeckel und einer Muffelbasis auf die jeweils eine Serie der Prüfkörper angestiftet wird. Vor dem Einfüllen der Einbettmasse müssen die Innenseiten der Muffel mit Silikonspray benetzt werden, um eine einfache Entfernung des Muffelsystems zu ermöglichen. Zum Einbetten wird die Einbettmasse BELLAVEST SH mit der entsprechenden Anmischflüssigkeit BEGOSOL HE 70 % versetzt. Man verwendet dazu einen Anmischbecher mittlerer Größe, der vor Gebrach mit Leitungswasser ausgespült und anschließend mit Papierhandtüchern getrocknet wird. Die Anmischflüssigkeit gelangt über eine WASSERMANN Dental-Maschine in den Anmischbecher in dem sich 200 g Einbettmassepulver befinden. Anschließend wird die Menge 30 s lang manuell mit einem Spatel durchmischt bevor die Komponenten für weitere 60 s in einem BEGO Easy Mix Gerät weiter vermengt werden.

Die Einbettmasse wird anschließend in die vorbereiteten Pressmuffeln gegeben, die sich auf einem Rüttler befinden, der mit niedriger Stufe arbeitet. Nach der Abbindezeit der Einbettmasse von 27 min ab Mischbeginn werden die Muffelformer entfernt und die Gusszylinder für 75 min in den Meditherm Vorwärmofen hineingestellt. Die Pressöffnung ist dabei zum Boden weisend und der Ofen weist eine Temperatur von 850 °C auf. Die Modellation ist rückstandslos ausbrennbar, so dass in die erzeugte Hohlform die Presskeramik eingebracht werden kann. Als Pressofen wird ein Zubler Vario Press 300 verwendet. Der Ofen mit spezieller Halterung für die Pressmuffel wird auf 700 °C vorgewärmt. Bevor die Pressmuffel in den Ofen gestellt werden kann, wird ein 2 g Press Ingot und anschließend der Einweg-Press-Stempel in die entsprechende Pressöffnung eingebracht. Der Pressvorgang kann nun gestartet werden. Tabelle 15 verdeutlicht die entsprechenden Pressparameter. Nach Beendigung des Pressvorgangs öffnet der Ofen automatisch, die Pressmuffel kann aus dem Ofen entnommen werden

und muss vor dem Ausbetten auf Zimmertemperatur abgekühlt sein. Die Einbettmasse wird mit dem Edelkorund Abstrahlmittel abgestrahlt.

ZUBLER Vario Press 300	200 g Muffel mit 2 g Press-Ingot
Starttemperatur	700 °C
Temperatursteigrate	60 °C / min
Presstemperatur	920 °C
Haltezeit	20 min
Presszeit	8 min
Pressdruck	4,5 bar
Vakuum (Absolutdruck)	50 hPa (mbar)

Tabelle 15: Presstabelle ZUBLER Vario Press 300 (200 g Muffel, 2 g Pressmenge)

Die Objekte werden unter Verwendung einer diamantierten, rotierenden Scheibe unter Wasserkühlung über die Anstiftstelle voneinander getrennt. Die endgültige Formgebung der Keramik wird durch Einspannen der Prüfkörper in eine Haltevorrichtung erlangt. Diese vereinfacht das exakte Trimmen der aufgepressten Keramik. Die Oberfläche und die Längsseiten der Keramik werden an einem Standpoliergerät Typ Mecapol 4B mit 800er Siliziumkarbid Schleifpapier unter Wasserkühlung abgerichtet. Die exakte Länge des Keramikblocks erlangt man durch manuelles Beschleifen mit einer rotierenden Diamantscheibe. Die Kontrolle der Maße erfolgt mit dem digitalen Messschieber. Der Herstellungsprozess wird mit einem Glanzbrand unter atmosphärischen Druckverhältnissen abgeschlossen. Die Oberfläche wird dabei geglättet und das Pressobjekt erhält einen Glanz. Der Glanzbrand wird im Pressofen durchgeführt, die Parameter sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Starttemperatur	400 °C
Ofenschließzeit	5 min
Temperaturanstieg	45 °C / min
Endtemperatur	790 °C
Temperaturhaltezeit	1 min

 Tabelle 16: Brenntabelle Glanzbrand ZUBLER Vario Press 300

3.2.2 Prüfmethoden

Als Prüfmethode wurde die Drei-Punkt-Biegeprüfung nach SCHWICKERATH gewählt. Die Prüfkörperherstellung, die Prüfkörperabmessung sowie die Testung und die Auswertung der Prüfkörper sind in der DIN EN ISO 9693:2000 [17] festgehalten. Untersucht wurde der Einfluss der Oberflächenkonditionierung auf den Haftverbund zwischen der Überpresskeramik und der jeweiligen Legierung. Anschließend wurde die Verbundzone nach Entfernung der Keramik auf den Bedeckungsgrad mit Opakermasse hin begutachtet. Abschließend wurden Längsschliffe ausgewählter Prüfkörper mikroskopisch auf Porositäten untersucht.

3.2.2.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

Bei der Drei-Punkt-Biegeprüfung nach DIN EN ISO 9693:2000 [17] werden die hergestellten Proben nacheinander symmetrisch auf den Auflagen der Biegevorrichtung in der Prüfmaschine platziert. Die Auflagen sind auf eine Weite von 20 mm eingestellt. Die Beanspruchung wird durch einen Biegestempel aufgebracht, dessen Druckfinne einen Radius von 1 mm aufweist, der mittig auf den Prüfkörper trifft. Die aufgepresste Keramik befindet sich dabei auf der dem Prüfstempel abgewandten Seite, so dass sich diese bei Belastung durch den Prüfstempel in der Zugzone befindet. Die Vorschubgeschwindigkeit des Prüfstempels beträgt 1,5 \pm 0,5 mm / min und wird bis zum Versagen des Verbundsystems aufgezeichnet, wobei ein Kraft-Dehnungs-Diagramm erstellt wird [17, 120]. Ein Versagen tritt durch einen Ablöseriss an einem Ende der Keramikschicht auf. Nach Erreichen von 15 % Kraftabfall bricht die Software den Versuch automatisch ab. Als Prüfapparatur wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick Modell Z 010 eingesetzt.

3.2.2.2 Beurteilung der Bruchflächen und mikroskopische Untersuchung

Es konnte keine Bildung einer großen Blase in der Verblendung beobachtet werden, bei der es zu einem Abheben des Opakers vom Legierungsgerüst kam. Daher erfolgte eine Beurteilung der Verbundzone nach Durchführung der Haftverbundprüfung und Ablösung der Keramik von den Legierungskörpern. Dazu wurde die Keramik von den Metallplättchen durch Biegen entfernt. Anschließend wurde die Verbundzone der Legierungskörper auf den Bedeckungsgrad mit Opakermasse hin begutachtet. Die Begutachtung erfolgte mit einem Stereoauflichtmikroskop (Stemi 2000 C / Fa. Zeiss) unter 20 – 50-facher Vergrößerung. Da in der Aufsicht nach entfernen der Keramik abermals keine großflächigen Abhebungen des Opakers vom Legierungsgerüst sichtbar waren, wurden diejenigen Prüfkörper einer jeden Serie, welche den geringsten Haftverbundwert aufwiesen, in den kaltpolymerisierenden Kunststoff Technovit 9100 eingebettet. Diese Kunststoffblöcke wurden auf rotierenden Schleiftellern mit Siliziumkarbidschleifpapier sagittal reduziert und Schliffe der Legierungskörper in Seitenansicht erstellt. Die Begutachtung dieser Schliffe auf Porositäten in der Verbundzone erfolgte mit dem Digitalmikroskop VHX – 500F (Fa. Keyence) unter 100 und 500-facher Vergrößerung.

3.2.2.3 Oberflächenbenetzbarkeit der Legierungskomponenten Zink und Indium durch die Bestandteile Glycerin und Wasser der Grundmasse

Untersucht wurde zudem das Benetzungsverhalten von Zink und Indium durch Wasser und Glycerin. Bei Glycerin und Wasser handelt es sich um Bestandteile der Grundmassen, Zink und Indium sind Bestandteile der Legierungen. Es wurde getestet, wie sich die Flüssigkeiten auf den unterschiedlich oberflächenbehandelten Festkörpern verhalten. Dazu wurden die Festkörper auf vier unterschiedliche Weisen vorbehandelt, je ein Flüssigkeitstropfen auf diese aufgebracht und das Resultat anschließend fotographisch festgehalten (Abbildung 10).

Oberflächenbehandlung der Festkörper:

- entfettet
- mit 2 bar und 110 µm Körnung abgestrahlt
- 10 min einem Oxidbrand bei 150 °C unterzogen
- 10 min einem Oxidbrand bei 150 °C unterzogen und anschließend abgestrahlt (2 bar / 110 μm Körnung)



Abbildung 10: Ablauf der Oberflächenbehandlung von Zink und Indium, sowie Testung der Benetzung dieser Oberflächen durch Wasser und Glycerin

3.2.2.4 Statistisches Verfahren

Statistische Methoden sind dort einzusetzen, wo Versuchsergebnisse nicht beliebig oft und exakt reproduzierbar durchzuführen sind. Aufgrund variierender Einflüsse ist der Datensatz einer statistischen Erhebung mit einer quantitativen und qualitativen Streuung behaftet. Die Statistik trifft deshalb keine absolute Aussage, sondern dient eher als Entscheidungshilfe [121]. Die trotz homogener Versuchsbedingungen möglichen Unterschiede von Versuchsergebnissen bezeichnet man als Versuchsstreuung (Versuchsfehler) [121]. Die ermittelten Haftverbundfestigkeitswerte wurden in MS-Excel-Tabellen eingetragen und eine Messwertstatistik erstellt.

Der **Mittelwert** wird aus den einzelnen Messwerten jeder Serie bestimmt. Er errechnet sich aus der Summe aller beobachteten Messwerte, die durch die Anzahl der Messwerte dividiert werden [121, 122]. Er wird durch Extremwerte (Ausreißer) stark beeinflusst [121].

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i}}{n}$$

$$x_{i} = i\text{-ter Messwert}$$

$$n = Anzahl der Messwerte$$

Die **Standardabweichung** gibt die Streuung der Einzelmesswerte zum Mittelwert der Versuchergebnisse an. Sie liefert eine Aussage über die Abweichung der einzelnen Versuchsergebnisse vom Mittelwert [121].

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} \left(x_i - \overline{X}\right)^2}$$

 x_i = i-ter Messwert n = Anzahl der Messwerte \overline{x} = Mittelwert

Der **Variationskoeffizient** gibt das Verhältnis der Standardabweichung zum Mittelwert in Prozent an. Er ist ein Maß zum Vergleich der Variabilität von Messreihen, welcher unabhängig von den spezifischen Besonderheiten der einzelnen Messreihen ist [121].

$$v = \frac{s}{\overline{X}}$$

 $s = Standardabweichung$
 $\overline{x} = Mittelwert$

Der **Median** ist der mittlere Repräsentant einer Stichprobe. Er ist der Wert der Mitte einer Messreihe, der von 50 % aller Werte unterschritten bzw. überschritten wird. Er ist ein Maß für den Durchschnitt. Im Vergleich zum Mittelwert ist der Median weniger anfällig für Extremwerte, die durch Messfehler oder Materialabweichungen bedingt sein können [121].

Die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse dient dazu, die Abweichungen der Ergebnisse auf ihre Signifikanz hin zu prüfen. Eine graphische Darstellung kann dabei helfen charakteristische Eigenschaften von Häufigkeitsverteilungen zu erkennen. Die graphische Darstellung der Haftverbundfestigkeit in Form von Mittelwert und Standardabweichung erfolgt ebenfalls unter Zuhilfenahme einer MS-Excel-Tabelle. Der Graph ermöglicht den Vergleich der Serien einer verwendeten Legierung.

Mithilfe des Student T-Tests wurden die einzelnen Serien einer Legierung verglichen. Dieser Test eignet sich besonders zum Vergleich von Stichproben mit geringer Stückzahl. Mit ihm soll nachgewiesen werden, ob die beobachteten Effekte zufällig oder nicht zufällig (statistisch signifikant) sind [121]. Voraussetzung für den Student T-Test ist, dass die Einzelbeobachtungen unabhängig und normal verteilt sind [123]. Eine Normalverteilung liegt vor, wenn zwei Drittel aller Messwerte innerhalb der Standardabweichung zum Mittelwert liegen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Normalverteilung aus dem Quotienten Mittelwert / Median gebildet. Eine Normalverteilung liegt vor, wenn der Quotient von Mittelwert / Median bei 1 ± 0.05 liegt. Liegt der Quotient außerhalb dieses Bereichs, liegt keine Normalverteilung vor [124]. Das Ergebnis des Student T-Tests bezeichnet man als p – Wert. Sein Signifikanzniveau wurde nach allgemeiner Konvention auf 5 % festgelegt. Das bedeutet, dass bei 100 Fällen fünf Mal irrtümlich das Urteil "echter Unterschied" gewählt wird. Ist der p – Wert nun gleich oder kleiner als das Signifikanzniveau von 5 % ($p \le 0.05$), wird er als statistisch signifikant erachtet. Liegt der p -Wert bei oder unter 1 % ($p \le 0.01$) ist das Ergebnis statistisch hoch signifikant, liegt er bei unter 0,1 % ($p \le 0,001$) ist er höchst signifikant [125, 126]. In allen diesen Fällen kann die Nullhypothese verworfen werden. Diese Hypothese besagt, dass alle Werte einer gemeinsamen Grundgesamtheit angehören und die Ergebnisse zufällig unterschiedlich sind [126].

4 Ergebnisse

Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit (Haftverbundfestigkeit) wurde aus der im Biegeversuch gemessenen Bruchkraft F_{fail} errechnet. Dazu wurde die Bruchkraft F_{fail} mit dem Koeffizient k multipliziert. Der Koeffizient k ist dem Diagramm in Abbildung 6 wie beschrieben zu entnehmen [17]. Von den jeweiligen Prüfkörpern einer Serie ist eine Messwertstatistik bestehend aus dem Mittelwert, der Standardabweichung, dem Variationskoeffizienten, dem Median, sowie dem Minimum und dem Maximum ermittelt worden.

Die Serien 1, 3, 5, 7 und 9 der Legierungen erhielten einen Oxidbrand und wurden anschließend unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen unterzogen. Auf ihnen wurde ein Pastenopaker aufgetragen, anschließend wurden sie keramisch verblendet. Die analogen Serien 2, 4, 6, 8 und 10 erhielten im Gegensatz zu den zuvor genannten Serien keinen Oxidbrand vor ihrer weiteren Bearbeitung. Die Serie 11 wurde ausschließlich einem Oxidbrand unterzogen, sie erhielt keine weitere Oberflächenbehandlung vor dem Auftragen der Grundmasse (Pastenopaker) und der keramischen Verblendung. Die Serie 12 erhielt ebenfalls einen Oxidbrand und ihre Oberfläche wurde anschließend mit bereits gebrauchter Lösung abgesäuert. Daraufhin wurde ein Pulveropaker anstelle des sonst verwendeten Pastenopakers aufgetragen.

Nicht alle Prüfkörper konnten für den SCHWICKERATH – Test genutzt werden, da es zu Abplatzungen der Keramik während der Endausarbeitung kam. Verluste, die bei der Endausarbeitung auftraten konnten nicht ersetzt werden (siehe Kapitel 5.1.2).

4.1 Bio PontoLloyd

4.1.1 Ergebnisse der Haftverbundfestigkeit

Die Messprotokolle der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit (Haftverbundfestigkeit) und die beschreibende Statistik der Legierung Bio PontoLloyd sind in den Tabellen 26 – 39 im Anhang zusammengefasst, eine graphische Darstellung zeigt Abbildung 11.



Abbildung 11: Bio PontoLloyd Mittelwerte und Standardabweichungen

Die Serie 1 der Legierung Bio PontoLloyd kann als Kontrollserie angesehen werden, da sie nach Herstellerangaben angefertigt wurde. Die Kontrollserie wurde einem Oxidbrand unterzogen und anschließend mit bereits gebrauchter Lösung abgesäuert. Ihr Mittelwert liegt bei 44 MPa. Die Serie 2 wurde im Gegensatz zur Kontrollserie keinem Oxidbrand vor dem Absäuern mit bereits gebrauchter Lösung unterzogen. Ihr Mittelwert liegt bei 30 MPa. Die Serien 3 und 4 wurden beide abgestrahlt, wobei nur die Serie 3 zuvor einem Oxidbrand unterzogen wurde. Ihre Mittelwerte liegen bei 35 MPa (Serie 3) und 31 MPa (Serie 4). Die Serien 5 (mit Oxidbrand) und 6 (ohne Oxidbrand) wurden erst abgesäuert und anschließend abgestrahlt. Ihre Mittelwerte liegen bei 24 MPa (Serie 5) und 27 MPa (Serie 6). Damit unterschreitet die Serie 5 knapp den in der Literatur geforderten Mindestwert in Höhe von 25 MPa Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit. Die Serien 7 (mit Oxidbrand) und 8 (ohne Oxidbrand) wurden erst abgestrahlt und dann abgesäuert. Ihre Mittelwerte liegen bei 31 MPa (Serie 7) und 29 MPa (Serie 8). Die Serien 9 (mit Oxidbrand) und 10 (ohne Oxidbrand) wurden mit frisch angesetzter Lösung abgesäuert. Ihre Mittelwerte liegen bei 30 MPa (Serie 9) und 32 MPa (Serie 10). Somit ist hier die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit ohne Oxidbrand knapp höher als die mit Oxidbrand. Vergleicht man nun die Serien 1 und 9, deren Unterschied im Absäuern mit bereits gebrauchter oder frisch angesetzter Lösung besteht, so erzielt die Kontrollserie (gebrauchte Lösung) mit einem Mittelwert von 44 MPa einen klar höheren Haftverbundwert. Anders herum verhält es sich bei den Serien 2 (30 MPa) und 10 (32 MPa). Fehlt der Oxidbrand, scheint man mit frischer Säurelösung einen etwas höheren Haftverbundwert zu erhalten. Bei der Serie 11 wurden alle Oxide belassen. Der Mittelwert liegt bei 30 MPa. Die Serie 12 wurde einem Oxidbrand unterzogen und mit gebrauchter Lösung abgesäuert bevor ein Pastenopaker aufgetragen wurde. Ihr Mittelwert liegt bei 27 MPa.

Mit dem Student T-Test (Tabelle 17) wurde nachgewiesen, ob die beobachteten Unterschiede statistisch signifikant sind. Anzumerken ist, dass die Serie 6 nicht wie gefordert der Normalverteilung folgt:

Die Kontrollserie (Serie 1: Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung, Pastenopaker) zeigt einen hohen bis höchst signifikanten Unterschied gegenüber allen anderen Serien. Sie weist zudem die höchste Haftverbundfestigkeit dieser Legierung mit einem Mittelwert von 44 MPa und die im Vergleich zweithöchste Standardabweichung von fast 7 MPa auf. Die Serie 3 (Oxidbrand, abgestrahlt, Pastenopaker) weist ebenfalls gegenüber den Serien 1, 2, 5, 6, 8, 11 und 12 signifikante bis höchst signifikante Unterschiede auf. Ihr Mittelwert liegt bei 35 MPa, die Standardabweichung bei 4 MPa. Die Serie 5 (Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung, dann abgestrahlt, Pastenopaker) weist gegenüber den anderen Serien, bis auf die Serien 6 und 12, einen signifikanten bis höchst signifikanten Unterschied auf. Im Vergleich mit den übrigen Serien dieser Legierung weist sie den geringsten Mittelwert von nur 24 MPa auf (Standardabweichung 4 MPa). Die Serie 12 (Oxidbrand, abgesäuert, Pulveropaker) weist signifikante bis höchst signifikante Unterschiede gegenüber den Serien 1, 2, 3, 4 und 10 auf. Ihr Mittelwert beträgt 27 MPa (Standardabweichung 4 MPa).

Serie/												
Serie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	***	**	**	***	**	***	***	***	***	***	***
2	***	-	*	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*
3	**	*	-	n.s.	***	*	n.s.	*	n.s.	n.s.	*	**
4	**	n.s.	n.s.	-	**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*
5	***	**	***	**	-	n.s.	*	*	*	**	**	n.s.
6	**	n.s.	*	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	***	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
8	***	n.s.	*	n.s.	*	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	***	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
10	***	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	*
11	***	n.s.	*	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
12	***	*	**	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	-

Tabelle 17: Bio PontoLloyd statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)

n.s. = kein Unterschied, $p \ge 0.05$

* = signifikanter Unterschied (5 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.05$

** = hoch signifikanter Unterschied (1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.01$

*** = höchst signifikanter Unterschied (0,1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0,001$

4.1.2 Ergebnisse der visuellen Untersuchung

Bei der visuellen Untersuchung wurde der Bruchverlauf des Metall-Keramik-Verbundsystems begutachtet. Visuell geschah dies durch die Beurteilung des Bedeckungsmusters der Legierungskörper mit Opaker nach dem Ablösen der Keramik. Je nach Legierung und Oberflächenvorbehandlung bestand ein unterschiedlich stark ausgeprägter Bedeckungsgrad der Legierung mit Opakermasse. Um den Bedeckungsgrad durch den Opaker quantitativ vergleichen zu können, wurden Kriterien aufgestellt, nach denen die Legierungskörper je nach Bedeckungsgrad mit Opakermasse in Gruppen eingeteilt wurden (Tabelle 18).

Gruppe	Legierungsoberfläche	Beispielbild
1 kaum be- deckt	Nur dünne, transparente Opakerschicht vor- handen (maximal 30 % Bedeckung). Mattes, dunkles Grau der Legierung deutlich sichtbar.	
2 be- deckt	Mindestens 30 % der Verbundoberfläche sind blickdicht mit Opakermasse bedeckt. Ursprüngliche Farbe der Legierung teilweise sichtbar.	
3 stark be- deckt	Großflächige, blickdichte Bedeckung der Legierungsoberfläche mit Opakermasse.	

Tabelle 18: Einteilung	a der Leo	aierunaskörr	per nach Be	deckungsmuster	mit Opaker
Tabelle To. Enitellung		gierungskorp		accrangeniaster	mit Opaker



Abbildung 12: Bio PontoLloyd Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent

Die visuelle Untersuchung (Abbildung 12) der Legierungsoberfläche von Bio PontoLloyd ergab, dass 55 % der Prüfkörper mit einer dünnen, transparenten Opakerschicht bedeckt sind und ein mattes, dunkles Grau der Legierung deutlich sichtbar ist. Bei 39 % der Plättchen sind mindestens 30 % der Legierungsoberfläche mit Opaker bedeckt. Nur 6 % der Versuchskörper sind großflächig und blickdicht mit Opakermasse bedeckt.

Die Abbildung 13 zeigt den Bedeckungsgrad der einzelnen Serien mit Opaker in Prozent. Die Serien 7, 9 und 10 weisen eine homogene Verteilung des Bedeckungsmusters Gruppe 1 auf. Die Serien 8 und 12 sind homogen dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 zugeordnet. Die Serien 1, 2, 3, 4 und 11 sind heterogen auf das Bedeckungsmuster der Gruppen 1 und 2 verteilt. Die Serien 5 und 6 sind dem Bedeckungsmuster der Gruppen 2 und 3 zugeordnet. Sie besitzen demnach zum Teil eine blickdichte Bedeckung der Oberfläche mit Opakermasse.





4.1.3 Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster

Mit dem Vergleich der Haftverbundwerte und der Lage des Bruchverlaufs versucht man Rückschlüsse über die Auswirkung der Oberflächenbehandlung auf den Haftverbund zu erhalten. Dabei soll in Erfahrung gebracht werden, welche Serien mit ihrem Haftverbundwert und Bedeckungsmuster in Verbindung stehen.

Der Vergleich zeigt, dass das Bedeckungsmuster Gruppe 1 (Abbildung 14) der Serien 7, 9 und 10 mit 100 % und Ablöse/Rissbeginn-Festigkeitswerten von 31, 30, 32 MPa eine große Ähnlichkeit aufweist. Die Serien 2 und 11 weisen eine Übereinstimmung von 71 % mit Ablöse/Rissbeginn-Festigkeitswerten von 30 MPa auf. Und auch die Serien 6
und 12 stimmen mit ihren Werten von 27 MPa und 0 % überein. Es konnte kein Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsmuster von Gruppe 1 und der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit beobachtet werden. Tendenziell scheint die Höhe der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit jedoch mit zunehmendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 1 zuzunehmen.



Abbildung 14: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1



Abbildung 15: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2

Beim Bedeckungsmuster Gruppe 2 (Abbildung 15) ist erneut festzustellen, dass die Werte der Serien 2 und 11 mit 29 % und 30 MPa eine Übereinstimmung aufweisen, sowie, dass die Serien 7, 9 und 10 eine enge Lagebeziehung von 0 % mit Ablöse/Rissbeginn-Festigkeitswerten von 31, 30, 32 MPa aufweisen. Auch das Bedeckungsmuster Gruppe 2 weist keine eindeutigen Übereinstimmungen mit dem Haftverbund auf. Tendenziell steigt die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit jedoch mit abnehmendem Anteil an diesem Bedeckungsmuster.

Beim Bedeckungsmuster Gruppe 3 (Abbildung 16) weisen die Serien 2, 9 und 11 identische Werte von 0 % und 30 MPa auf, sowie die Serien 4 und 7 mit 0 % und 31 MPa. In enger Lagebeziehung hierzu befinden sich die Serien 8 (29 MPa / 0 %) und 10 (32 MPa / 0 %). Je niedriger der Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 3, desto höher ist tendenziell der Haftverbund.



Abbildung 16: Bio PontoLloyd Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3

Unterschiedliche Oberflächenbehandlungen scheinen ähnliche Auswirkungen auf den Haftverbund und das Bedeckungsmuster mit Opakermasse zu haben (Tabelle 19). Die Serie 7 erhielt einen Oxidbrand und wurde anschließend mit gebrauchter Lösung abgesäuert. Die Serie 9 erhielt ebenfalls einen Oxidbrand wurde dann allerdings mit frischer Lösung abgesäuert. Die Serie 10 erhielt keinen Oxidbrand, sondern wurde lediglich mit frischer Lösung abgesäuert.

Serie	Haftverbund	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster
	in MPa	Gruppe 1 in %	Gruppe 2 in %	Gruppe 3 in %
1	44	83	17	0
2	30	71	29	0
3	35	57	43	0
4	31	86	14	0
5	24	0	86	14
6	27	0	43	57
7	31	100	0	0
8	29	0	100	0
9	30	100	0	0
10	32	100	0	0
11	30	71	29	0
12	27	0	100	0

Tabelle 19: Bio PontoLloyd Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen

4.2 Bio PontoStar XL

4.2.1 Ergebnisse Haftverbundfestigkeit

Die Messprotokolle der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit (Haftverbundfestigkeit) und die beschreibende Statistik der Legierung Bio PontoStar XL sind in den Tabellen 40 – 53 im Anhang zusammengefasst, eine graphische Darstellung zeigt Abbildung 17.

Die Serie 12 der Legierung Bio PontoStar XL kann als Kontrollserie angesehen werden. Sie wurde wie vom Hersteller gefordert einem Oxidbrand unterzogen und im Anschluss abgesäuert. Abschließend wurde auf der Kontrollserie ein Pulveropaker aufgetragen. Die Kontrollserie zeigt den höchsten Mittelwert für diese Legierung, er liegt bei 34 MPa.



Abbildung 17: Bio PontoStar XL Mittelwerte und Standardabweichungen

Bei der Serie 1 wurde bei analogem Vorgehen im Vergleich zur Kontrollserie ein Pastenopaker anstelle des Pulveropakers aufgetragen. Hier liegt der Mittelwert bei 29 MPa. Die Serie 2 (ohne Oxidbrand), die vor dem Auftrag des Pastenopakers ebenfalls mit gebrauchter Lösung abgesäuert wurde, weist einen Mittelwert von 25 MPa auf. Bei den Serien 3 (mit Oxidbrand) und 4 (ohne Oxidbrand), die vor dem Auftragen des Opakers abgestrahlt wurden, liegt die Haftverbundfestigkeit im Mittelwert bei 27 MPa. Die Serien 5 (mit Oxidbrand) und 6 (ohne Oxidbrand) wurden mit gebrauchter Lösung abgesäuert und anschließend abgestrahlt. Die Serie 5 erreicht nur einen Mittelwert von 24 MPa, die Serie 6 einen Wert von 28 MPa. Die Serien 7 (mit Oxidbrand) und 8 (ohne Oxidbrand) wurden abgestrahlt und anschließend mit gebrauchter Lösung abgesäuert. Sie erreichten beide Mittelwerte von 27 MPa, wobei die Serie 8 eine Standardabweichung von fast 10 MPa im Vergleich zur Serie 7 von lediglich 2 MPa aufweist. Die Serien 9 (mit Oxidbrand) und 10 (ohne Oxidbrand) wurden beide mit frisch angesetzter Lösung abgesäuert. Ihre Mittelwerte liegen bei 25 MPa (Serie 9) und 30 MPa (Serie 10). Bei der Serie 11 wurden alle Oxide belassen. Der Mittelwert liegt bei 31 MPa.

Serie/												
Serie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	**	n.s.	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	*
2	**	-	*	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	**	*	***
3	n.s.	*	-	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
4	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	**						
5	**	n.s.	*	n.s.	-	**	*	n.s.	n.s.	**	**	***
6	n.s.	*	n.s.	n.s.	**	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
8	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.						
9	*	n.s.	-	*	*	**						
10	n.s.	**	n.s.	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	*	-	n.s.	n.s.
11	n.s.	*	n.s.	n.s.	**	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	-	n.s.
12	*	***	**	**	***	**	**	n.s.	**	n.s.	n.s.	-

Tabelle 20: Bio PontoStar XL statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)

n.s. = kein Unterschied, $p \ge 0.05$

* = signifikanter Unterschied (5 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.05$

** = hoch signifikanter Unterschied (1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.01$

*** = höchst signifikanter Unterschied (0,1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0,001$

Mit dem Student T-Test (Tabelle 20) soll nachgewiesen werden, ob die beobachteten Unterschiede statistisch signifikant sind. Anzumerken ist, dass die Serien 4 und 8 nicht wie gefordert der Normalverteilung folgen:

Die Kontrollserie (Oxidbrand, abgesäuert, Pulveropaker) weist die signifikantesten Unterschiede der Versuchsreihe auf (Ausnahmen hiervon sind die Serien 8, 10, 11). Sie weist im Mittelwert den höchsten Haftverbund dieser Reihe mit 34 MPa auf (Standardabweichung 5 MPa). Die Serie 5 (Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung, dann abgestrahlt) weist im Mittelwert den geringsten Haftverbundwert der Versuchsreihe mit 24 MPa auf (Standardabweichung 3 MPa). Diese weist gegenüber den Serien 1, 3, 6, 7, 10, 11 und 12 signifikante bis höchst signifikante Unterschiede auf. Die Serie 2 (kein Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung) weist gegenüber den Serien 1, 3, 6, 10, 11 und 12 signifikante Unterschiede auf. Der Mittelwert liegt bei 25 MPa, die Standardabweichung bei 2 MPa. Die Serie 1 weist gegenüber den Serien 2, 5 und 9 signifikante Unterschiede auf. Die Serie 3 zeigt dies gegenüber der Serie 5 und die Serie 9 gegenüber den Serien 10 und 11.

4.2.2 Ergebnisse der visuellen Untersuchung

Bei der visuellen Untersuchung wurde der Bruchverlauf des Metall-Keramik-Verbundsystems, wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, begutachtet.

Die Abbildung 18 zeigt die Verteilung der Gruppen nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent. Ein Anteil von 43 % ist dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 zugeordnet. Bei dieser sind mindestens 30 % der Verbundoberfläche blickdicht mit Opakermasse bedeckt und die ursprüngliche Farbe der Legierung ist nur teilweise sichtbar. 33 % entfallen auf das Bedeckungsmuster Gruppe 1 mit nur dünner transparenter Opakerbedeckung und 24 % auf das Bedeckungsmuster Gruppe 3, die eine großflächige blickdichte Bedeckung der Legierungsoberfläche anzeigt.



Abbildung 18: Bio PontoStar XL Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent

Die Abbildung 19 zeigt die Gruppeneinteilung der einzelnen Serien nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent. Nur in Serie 11 ist eine homogene Gruppeneinteilung zu finden (Bedeckungsmuster Gruppe 1). Die Serien 1, 9 und 10 verteilen sich heterogen auf das Bedeckungsmuster der Gruppen 1 und 2. Die Serien 3, 6, 7 und 8 heterogen auf das Bedeckungsmuster der Gruppen 2 und 3. Bei den Serien 2, 4, 5 und 12 sind alle drei Gruppen des Bedeckungsmusters vertreten.



Abbildung 19: Bio PontoStar XL Einteilung der Serien nach Bedeckungsmuster in Prozent

4.2.3 Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster

Mit dem Vergleich der Haftverbundwerte und der Lage des Bruchverlaufs versucht man Rückschlüsse über die Auswirkung der Oberflächenbehandlung auf den Haftverbund zu erhalten. Dabei soll in Erfahrung gebracht werden, welche Serien mit ihren Haftverbundwert und Bedeckungsmustern in Verbindung stehen.

Die Abbildung 20 vergleicht die Haftverbundfestigkeit der Legierung Bio PontoStar XL mit dem Bedeckungsmuster Gruppe 1. Eine identische Lage weisen die Serien 3, 7 und 8 auf. Die Bedeckung beträt 0 % die Haftverbundfestigkeit beträgt jeweils 27 MPa. Die Serie 6 weist ebenfalls eine solche Bedeckung auf, ihr Haftwert liegt etwas höher bei 28 MPa. Es kann kein direkter Zusammenhang zwischen diesem Bedeckungsmuster und der Haftverbundfestigkeit beobachtet werden. Tendenziell scheint die Haftverbundfestigkeit mit zunehmendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe1 zuzunehmen.



Abbildung 20: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1



Abbildung 21: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2

In der Abbildung 21 zeigen die Serien 4 und 7 beide eine Haftverbundfestigkeit von 27 MPa und sind zu 43 % mit dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 bedeckt. Die Serien 3 und 6 weisen zudem beide zu 71 % das Bedeckungsmuster Gruppe 2 mit ähnlichen

Haftverbundwerten von 27 und 28 MPa auf. Es kann kein Zusammenhang zwischen dem Haftverbund und dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 hergestellt werden.

Die Serien 3 und 6 in Abbildung 22 entsprechen beide zu 29 % der Gruppe 3, ihre Haftverbundwerte liegen bei 27 und 28 MPa. Die Serien 1, 10 und 11 weisen nicht dieses Bedeckungsmuster auf, ihre Haftwerte liegen bei 29, 30 und 31 MPa. Tendenziell scheint der Haftverbund mit abnehmendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 3 zuzunehmen.



Abbildung 22: Bio PontoStar XL Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3

Verschiedene Oberflächenbehandlungen scheinen auch hier ähnliche Auswirkungen auf den Haftverbund und das Bedeckungsmuster zu haben (Tabelle 21). Das gleiche heterogene Mischbedeckungsmuster der Serien 3 und 6 erlangt man durch alleiniges Abstrahlen der Oxide oder durch Absäuern der Legierungsoberfläche mit gebrauchter Lösung und anschließendem Abstrahlen (ohne vorherigen Oxidbrand).

Ein ähnliches heterogenes Mischbedeckungsmuster weisen auch die Serien 2 und 5 auf. Ein Absäuern mit gebrauchter Lösung einer Legierungsoberfläche führt hier zu einem sehr ähnlichen Resultat, wie das Absäuern von Oxiden mit gebrauchter Lösung und anschließendem Abstrahlen.

Serie	Haftverbund	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster		
	in MPa	Gruppe 1 in %	Gruppe 2 in %	Gruppe 3 in %		
1	29	57	43	0		
2	25	17	33	50		
3	27	0	71	29		
4	27	43	43	14		
5	24	14	29	57		
6	28	0	71	29		
7	27	0	43	57		
8	27	0	57	43		
9	25	57	43	0		
10	30	71	29	0		
11	31	100	0	0		
12	34	29	57	14		

Tabelle 21: Bio PontoStar XL Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen

4.3 Bio PontoStar XL + Zn

4.3.1 Ergebnisse der Haftverbundfestigkeit

Die Messprotokolle der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit (Haftverbundfestigkeit) und die beschreibende Statistik der Legierung Bio PontoStar XL + Zn sind in den Tabellen 54 – 67 im Anhang zusammengefasst, eine graphische Darstellung zeigt Abbildung 23.

Die Serie 12 der Versuchslegierung wird als Kontrollserie angesehen, sie wurde gemäß Gebrausanweisung für Bio PontoStar XL verarbeitet. Der Mittelwert der Serie liegt bei 30 MPa. Die Legierungsplättchen der Serien 1 (mit Oxidbrand) und 2 (ohne Oxidbrand) wurden mit bereits gebrauchter Lösung abgesäuert. Die Serie 1 weist den höchsten Mittelwert der Versuchsreihe von 32 MPa auf. Die Serie 2 (ohne Oxidbrand) hingegen misst einen Mittelwert von 24 MPa. Bei den Serien 3 (mit Oxidbrand) und 4 (ohne Oxidbrand), die vor dem Auftragen des Opakers abgestrahlt wurden, liegen die Haftverbundwerte nur bei 24 MPa (Serie 3) und 21 MPa (Serie 4). Die Serien 5 (mit Oxidbrand) und 6 (ohne Oxidbrand) wurden mit gebrauchter Lösung abgesäuert und anschließend abgestrahlt. Die Serie 5 erreicht einen Mittelwert von 25 MPa, die Serie 6 einen von

27 MPa. Die Serien 7 (mit Oxidbrand) und 8 (ohne Oxidbrand) wurden abgestrahlt und anschließend mit gebrauchter Lösung abgesäuert. Die Serie 7 erreicht einen Mittelwert von 27 MPa, die Serie 8 von 26 MPa. Die Serien 9 (mit Oxidbrand) und 10 (ohne Oxidbrand) wurden beide mit frisch angesetzter Lösung abgesäuert. Ihre Mittelwerte liegen bei 26 MPa für die Serie 9 und 25 MPa für die Serie 10. Bei der Serie 11 wurden alle Oxide belassen. Der Mittelwert liegt bei 26 MPa.



Abbildung 23: Bio PontoStar XL + Zn Mittelwerte und Standardabweichungen

Mit dem Student T-Test (Tabelle 22) soll nachgewiesen werden, ob die beobachteten Unterschiede statistisch signifikant sind. Anzumerken ist, dass die Serien 2 und 11 nicht wie gefordert der Normalverteilung folgen:

Die Serie 1 (Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung) weist gegenüber allen Serien, bis auf die Serie 7 und die Kontrollserie, signifikante Unterschiede auf. Zudem weist sie den höchsten Haftverbundwert der Versuchsreihe mit einem Mittelwert von 32 MPa auf. Die Serie 4 (kein Oxidbrand, abgestrahlt) weist gegenüber den Serien 1, 5, 6, 8, 9, 11 und der Kontrollserie signifikante bis höchst signifikante Unterschiede auf. Sie hat im Mittelwert den geringsten Haftverbundwert der Versuchsreihe (21 MPa). Die Serie 5 weist gegenüber der Serie 6 einen signifikanten Unterschied auf. Beide haben sehr geringe Standardabweichungen von nur 1,1 MPa und 1,8 MPa.

Serie/												
Serie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	**	***	***	***	**	n.s.	***	***	*	**	n.s.
2	**	-	n.s.									
3	***	n.s.	-	n.s.								
4	***	n.s.	n.s.	-	*	**	n.s.	*	*	n.s.	*	*
5	***	n.s.	n.s.	*	-	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	**	n.s.	n.s.	**	*	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
8	***	n.s.	n.s	*	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s	n.s	n.s	n.s
9	***	n.s.	n.s	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s	n.s	n.s
10	*	n.s.	n.s	n.s	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s	n.s
11	**	n.s.	n.s	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s
12	n.s.	n.s.	n.s	*	n.s.	-						

Tabelle 22: Bio PontoStar XL + Zn statistische Auswertung (zweiseitig, ungepaart)

n.s. = kein Unterschied, $p \ge 0.05$

* = signifikanter Unterschied (5 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.05$

** = hoch signifikanter Unterschied (1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0.01$

*** = höchst signifikanter Unterschied (0,1 % ige Irrtumswahrscheinlichkeit), $p \le 0,001$

4.3.2 Ergebnisse der visuellen Untersuchung

Bei der visuellen Untersuchung wurde der Bruchverlauf des Metall-Keramik-Verbundsystems, wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, begutachtet.

Die visuelle Untersuchung (Abbildung 24) der Legierungsoberfläche von Bio PontoStar XL + Zn ergab, dass 42 % der Legierungsplättchen dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 zugeordnet sind. Bei ihnen sind mindestens 30 % der Verbundoberfläche blickdicht bedeckt und die ursprüngliche Farbe der Legierung ist nur teilweise sichtbar. 26 % der Legierungsplättchen entfallen auf das Bedeckungsmuster Gruppe 1. Diese sind nur mit einer dünnen, transparenten Opakerschicht bedeckt und das matte, dunkle Grau der Legierung ist gut sichtbar. 32 % der Plättchen weisen eine großflächige blickdichte Bedeckung der Oberfläche mit Opakermasse auf (Bedeckungsmuster Gruppe 3). Somit ist bei Bio PontoStar XL + Zn die großflächigste, blickdichteste Bedeckung im Vergleich mit den anderen Legierungen zu finden (Bio PontoLloyd 6 %, Bio PontoStar XL 24 %).



Abbildung 24: Bio PontoStar XL + Zn Einteilung nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent



Abbildung 25: Bio PontoStar XL + Zn Einteilung der Serien nach Bedeckungsmuster in Prozent

Die Abbildung 25 zeigt die Gruppeneinteilung der einzelnen Serien nach Bedeckungsmuster mit Opaker in Prozent. Die Serien 1, 9, 10 und die Kontrollserie sind heterogen dem Bedeckungsmuster Gruppe 1 und 2 zugeordnet. Nur die Serie 3 ist homogen und kann vollständig dem Bedeckungsmuster Gruppe 3 zugeordnet werden. Bei den Serien 2, 5 und 11 sind alle drei Gruppen des Bedeckungsmusters vertreten. Die Serien 6, 7 und 8 sind heterogen dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 und 3 zuzurechnen. Die Serie 4 verteilt sich auf die Bedeckungsmuster der Gruppen 1 und 3.

4.3.3 Vergleich von Haftverbund und Bedeckungsmuster

Mit dem Vergleich der Haftverbundwerte und der Lage des Bruchverlaufs versucht man Rückschlüsse über die Auswirkung der Oberflächenbehandlung auf den Haftverbund zu erhalten. Dabei soll in Erfahrung gebracht werden, welche Serien mit ihrem Haftverbundwert und Bedeckungsmuster in Verbindung stehen.

Die Serien 3, 8, 6 und 7 (Abbildung 26) weisen alle zu 0 % das Bedeckungsmuster Gruppe 1 mit ähnlichen Haftverbundwerten auf. Es kann kein direkter Zusammenhang zwischen diesem Bedeckungsmuster und Haftverbund hergestellt werden, tendenziell erhöht sich der Haftverbund mit steigendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 1 jedoch.



Abbildung 26: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 1

Bei der Abbildung 27 entsprechen die Serien 8 und 9 zu 71 % dem Bedeckungsmuster Gruppe 2 und ihre Haftwerte liegen bei 26 MPa. Die Serie 6 weist ebenfalls zu 71 % dieses Bedeckungsmuster auf, ihr Haftwert liegt bei 27 MPa. Tendenziell steigt die Haftverbundfestigkeit mit steigendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 2.



Abbildung 27: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 2

In der Abbildung 28 weisen die Serien 8 und 11 identische Werte mit einem Haftverbund von 26 MPa und 29 % Bedeckungsmuster Gruppe 3 auf Die Serie 6 weist ebenfalls zu 29 % dieses Bedeckungsmuster auf, ihr Haftwert liegt bei 27 MPa. Die Serie 1 und die Kontrollserie weisen das Bedeckungsmuster Gruppe 3 nicht auf, diese besitzen jedoch die höchsten Haftverbundfestigkeiten dieser Legierung. Tendenziell sinkt die Verbundfestigkeit mit steigendem Anteil des Bedeckungsmusters Gruppe 3.

Die Oberflächenbehandlung der Serien 2 und 11 scheint, wie schon bei Bio PontoLloyd, eine ähnliche Auswirkung auf den Haftverbund und das Bedeckungsmuster zu haben. Das Absäuern der Legierungsoberfläche mit gebrauchter Säurelösung führt zu einer ähnlichen Mischbedeckung wie das Belassen der Oxide ohne weitere Behandlung (Serie 2: 24 MPa und Serie 11: 26 MPa) (Tabelle 23).



Abbildung 28: Bio PontoStar XL + Zn Vergleich Haftverbund und Bedeckungsmuster Gruppe 3

Serie	Haftverbund	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster	Bedeckungsmuster
	in MPa	Gruppe 1 in %	Gruppe 2 in %	Gruppe 3 in %
1	32	57	43	0
2	24	43	29	29
3	24	0	0	100
4	21	17	0	83
5	25	14	14	71
6	27	0	71	29
7	27	0	83	17
8	26	0	71	29
9	26	29	71	0
10	25	67	33	0
11	26	43	29	29
12	30	43	57	0

Tabelle 23: Bio PontoStar XL+ Zn Serien mit Haftverbund und Bedeckungsmuster in Gruppen

4.4 Vergleich der Haftverbundfestigkeit der Legierungen

Die Abbildungen 29 und 30 zeigen einen Vergleich der Haftverbundfestigkeit der verwendeten Legierungen. Die Serien der Abbildung 29 erhielten alle einen Oxidbrand, die Serien der Abbildung 30 erhielten keinen Oxidbrand. Dargestellt werden die Mittelwerte und Standardabweichungen.



Abbildung 29: Vergleich der Haftverbundfestigkeit der Serien mit Oxidbrand

Die Legierung Bio PontoLloyd weist bei vier von sieben Serien, die einem Oxidbrand unterzogen worden, die deutlich höchsten Haftverbundwerte auf (Abbildung 29). Den höchsten Haftverbundwert erlangt Bio PontoLloyd nach einem Oxidbrand und anschließendem Absäuern mit bereits gebrauchter Lösung (Kontrollserie). Wird wie bei Serie 9 statt gebrauchter eine frisch angesetzte Lösung verwendet, sinkt der Haftverbundwert von 44 MPa auf 30 MPa ab. Wird bei analogem Vorgehen bei Bio PontoLloyd statt dem Pasten- ein Pulveropaker aufgetragen sinkt der Haftverbundwert ebenfalls (Kontrollserie: 44 MPa, Serie 12: 27 MPa). Anders verhält es sich bei Bio PontoStar XL. Diese hat den höchsten Haftverbundwert von 34 MPa in Serie 12 (Kontrollserie) nach Auftrag von Pulveropaker (mit Oxidbrand). Wird stattdessen Pastenopaker aufgetragen, so liegt der Haftverbundwert immerhin noch bei 29 MPa (Serie 1). Bio PontoStar XL + Zn zeigt im Vergleich fast durchweg niedrigere Haftverbundwerte als die Vergleichslegierungen. Seinen höchsten Haftverbundwert erlangt PontoStar XL + Zn in Serie 1 mit 32 MPa (abgesäuert mit gebrauchter Lösung), den geringsten mit 24 MPa in Serie 3 (abgestrahlt).

Betrachtet man nun die Serien, die keinen Oxidbrand erhalten haben (Abbildung 30), weist auch hier die Legierung Bio PontoLloyd im Vergleich fast ausnahmslos den höchsten Haftverbundwert auf. Auffällig ist, dass mit steigendem Anteil von Zink in der Legierung der Haftverbundwert abfällt.



Abbildung 30: Vergleich der Haftverbundfestigkeit der Serien ohne Oxidbrand

4.5 Vergleich der visuellen Untersuchung

Die Abbildungen 31 und 32 vergleichen die visuelle Untersuchung der verwendeten Legierungen in Serien. Die Serien der Abbildung 31 erhielten alle einen Oxidbrand, die Serien der Abbildung 32 erhielten keinen Oxidbrand. Zudem wurden die Serien in die drei Gruppen je nach Bedeckungsmuster unterteilt. Es gilt herauszufinden, ob es möglich ist Rückschlüsse über das Bedeckungsmuster zum Haftverbundwert zu ziehen.



Abbildung 31: Vergleich der visuellen Untersuchung der Serien mit Oxidbrand



Abbildung 32: Vergleich der visuellen Untersuchung der Serien ohne Oxidbrand

Auffallend ist, dass die Serien 1 Bio PontoStar XL und 1 Bio PontoStar XL + Zn, sowie Serie 3 Bio PontoLloyd und die Serie 9 Bio PontoStar XL das gleiche Bedeckungsmuster aufweisen (Abbildung 31, Tabelle 24). Ihre Haftverbundwerte können dies jedoch nicht widerspiegeln (29, 32, 35 und 25 MPa). Es korrelieren jedoch die Serie 7 Bio PontoLloyd (31 MPa), 9 Bio PontoLloyd (30 MPa) und 11 Bio PontoStar XL (31 MPa), sie alle weisen geschlossen das Bedeckungsmuster Gruppe 1 auf. Die Serien 2 Bio PontoLloyd und 10 Bio PontoStar XL (Abbildung 32, Tabelle 25) zeigen ein sehr ähnliches Bedeckungsmuster und weisen zudem im Mittelwert auch einen identischen Haftverbundwert von 30 MPa auf. Optisch ähnelt diesen beiden Serien die Serie 10 Bio PontoStar XL + Zn, der Haftverbundwert weicht mit 25 MPa allerdings deutlich ab. Die Serien 6 Bio PontoStar XL, sowie 6 und 8 Bio PontoStar XL + Zn weisen ebenso ein identisches Bedeckungsmuster auf und ihre Haftverbundwerte liegen mit 28, 27 und 26 MPa relativ nahe beieinander.

Serie	Oxidbrand	Oberflächenbehandlung	Mittelwert Haftverbund in MPa
			Bio PontoLloyd: 44
1	ја	abgesäuert mit	Bio PontoStar XL: 29
		gebrauchter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 32
			Bio PontoLloyd: 35
3	ја	abgestrahlt	Bio PontoStar XL: 27
			Bio PontoStar XL + Zn: 24
		abgesäuert mit	Bio PontoLloyd: 24
5	ја	gebrauchter Lösung,	Bio PontoStar XL: 24
		dann abgestrahlt	Bio PontoStar XL + Zn: 25
		abgestrahlt, dann	Bio PontoLloyd: 31
7	ја	abgesäuert mit	Bio PontoStar XL: 27
		gebrauchter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 27
			Bio PontoLloyd: 30
9	ја	abgesäuert mit frisch	Bio PontoStar XL: 25
		angesetzter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 26
			Bio PontoLloyd: 30
11	ја	alle Oxide belassen	Bio PontoStar XL: 31
			Bio PontoStar XL + Zn: 26
			Bio PontoLloyd: 27
12	ја	abgesäuert,	Bio PontoStar XL: 34
		Auftrag von Pulveropaker	Bio PontoStar XL + Zn: 30

Tabelle 24: Auflistung der Serien mit Oxidbrand, Oberflächenbehandlung und Haftverbundwert

Unter Vernachlässigung der Einteilung nach Oxidbrand können weitere Zusammenhänge zwischen Haftverbundfestigkeit und Bedeckungsmuster festgestellt werden. Dann scheinen auch die Serie 10 Bio PontoLloyd (ohne Oxidbrand, 32 MPa) mit den Serien 7 Bio PontoLloyd (31 MPa), 9 Bio PontoLloyd (30 MPa) und 11 Bio PontoStar XL (31 MPa) im Zusammenhang zu stehen (letztere haben einen Oxidbrand erhalten). Diese weisen das Bedeckungsmuster Gruppe 1 auf. Die Serien 8 Bio PontoLloyd ohne Oxidbrand mit 29 MPa und 12 Bio PontoLloyd mit Oxidbrand und 27 MPa weisen ausschließlich das Bedeckungsmuster Gruppe 2 auf. Auch die Serie 1 Bio PontoLloyd mit Oxidbrand und einem Haftverbund von 44 MPa und die Serie 4 Bio PontoLloyd ohne Oxidbrand mit 31 MPa weisen das gleiche Bedeckungsmuster auf. Zudem scheint die Serie 3 Bio PontoStar XL mit Oxidbrand und 27 MPa Haftverbund mit den Serien 6 Bio PontoStar XL (28 MPa) und Bio PontoStar XL + Zn (27 MPa), sowie der Serie 8 Bio PontoStar XL + Zn (26 MPa) (alle ohne Oxidbrand) im Zusammenhang zu stehen. Und auch die Serie 7 Bio PontoStar XL mit Oxidbrand und die Serie 6 Bio PontoLloyd ohne Oxidbrand gehen mit ihrem Bedeckungsmuster und 27 MPa Haftverbund einher.

Serie	Oxidbrand	Oberflächenbehandlung	Mittelwert Haftverbund in MPa
			Bio PontoLloyd: 30
2	nein	abgesäuert mit	Bio PontoStar XL: 25
		gebrauchter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 24
			Bio PontoLloyd: 31
4	nein	abgestrahlt	Bio PontoStar XL: 27
			Bio PontoStar XL + Zn: 21
		abgesäuert mit	Bio PontoLloyd: 27
6	nein	gebrauchter Lösung,	Bio PontoStar XL: 28
		dann abgestrahlt	Bio PontoStar XL + Zn: 27
		abgestrahlt, dann	Bio PontoLloyd: 29
8	nein	abgesäuert mit	Bio PontoStar XL: 27
		gebrauchter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 26
			Bio PontoLloyd: 32
10	nein	abgesäuert mit frisch	Bio PontoStar XL: 30
		angesetzter Lösung	Bio PontoStar XL + Zn: 25

Tabelle 25: Auflistung der Serien ohne Oxidbrand, Oberflächenbehandlung und Haftverbundwert

Allgemein fällt ins Auge, dass Legierungen, die das Bedeckungsmuster Gruppe 1 oder eine Mischung der Gruppen 1 und 2 aufweisen, tendenziell höhere Haftverbundwerte besitzen als jene, die teilweise oder vollständig das Bedeckungsmuster Gruppe 3 aufweisen. Dies scheint auch unabhängig von der Durchführung eines Oxidbrands zu sein.

4.6 Ergebnisse der digitalmikroskopischen Untersuchung

Ursachen, die zu einer Blasenbildung führen, wurden bereits im Kapitel 2.8 erläutert. Die nachstehenden Abbildungen 33 – 37 zeigen Schliffbilder ausgewählter Prüfkörper. Dargestellt werden Ausschnitte der längsseitig in Kunststoff eingebetteten Legierungskörper mit anhaftender Opakermasse nach Entfernung der Keramik.

Die Abbildung 33 zeigt im linken Bild eine Übersichtsaufnahme (100-fache Vergrößerung) mit erläuternder Legende. Der rechteckig markierte Bereich aus dem linken Bild wird im rechten Bild vergrößert dargestellt (500-fache Vergrößerung). In der Vergrößerung erkennt man deutlich eine goldfarbene Sprenkelung (Kristallbildung) im Legierungskörper unterhalb der Opakerschicht. Porositäten in der Opakerschicht sind hier nicht auszumachen.





Abbildung 33: Schliffbild in Übersichts- und Detailaufnahme

Die Begutachtung der Längsschliffe auf Gaseinschlüsse erfolgte mit dem Digitalmikroskop VHX – 500F (Fa. Keyence) unter 100- und 500-facher Vergrößerung. Im oberen Bereich der vergrößerten Bilder befindet sich stets der Legierungskörper auf dem sich Opakermasse befindet (nach unten weisend). Digitalmikroskopisch konnte vereinzelt ein geringes Vorkommen von Porositäten in der Opakerschicht festgestellt werden. Die Abbildung 34 zeigt die Serien 1 und 12 der Legierungen in 500-facher Vergrößerung. Eine goldfarbene Sprenkelung im Legierungskörper unterhalb der Opakerschicht unterschiedlicher Ausprägung ist in den Bildern a), c) und f) zu erkennen. Porositäten in der Opakermasse sind nicht ersichtlich.



Abbildung 34: Schliffbilder Serie 1 und Serie 12 (500-fache Vergrößerung)

Die Abbildung 35 zeigt die Serien 2 und 4 der Legierungen in 500-facher Vergrößerung. Porositäten in der Opakerschicht sind in den Bildern b), e) und f) deutlich zu sehen (mit grauen Kreisen markiert). Eine goldfarbene Sprenkelung unterhalb der Opakerschicht unterschiedlicher Ausprägung ist in den Bildern b), c), e) und f) zu erkennen. Zudem sollte beachtet werden, dass die Legierung im Bild d) eine zu geringe Opakeranhaftung besitzt, um diese auf Porositäten hin zu beurteilen.



Abbildung 35: Schliffbilder Serie 2 und Serie 4 (500-fache Vergrößerung)

Die Abbildung 36 zeigt die Serien 5 und 6 der Legierungen in 500-facher Vergrößerung. In den Bildern b), c) und f) sind Porositäten innerhalb der Opakerschicht (mit grauen Kreisen markiert) und eine unterschiedlich ausgebildete goldfarbene Kristallbildung unterhalb der Opakerschicht zu erkennen. Das Bild e) weist ebenso diese goldfarbene Sprenkelung auf.



Abbildung 36: Schliffbilder Serie 5 und Serie 6 (500-fache Vergrößerung)

Die Abbildung 37 zeigt die Serien 8 und 11. Porositäten des Opakers sind in den Bildern c), d) und f) zu sehen (mit grauen Kreisen markiert). Eine goldfarbene Sprenkelung unterhalb der Opakerschicht ist in den Bildern b), c), d), e) und f) zu erkennen.



Abbildung 37: Schliffbilder Serie 8 und Serie 11 (500-fache Vergrößerung)

In der Vergrößerung konnte in der Seitenansicht vereinzelt ein Vorkommen von Porositäten in der Opakermasse beobachtet werden: Bei Bio PontoStar XL traten in der Serie 2 (nur abgesäuert) Porositäten auf. Bei erhöhtem Zinkgehalt war in dieser Serie jedoch keine Porosität zu finden. In den Serien 4 und 5 der Legierungen Bio PontoStar XL und Bio PontoStar XL + Zn traten ebenfalls Porositäten auf. Die Serie 4 wurde lediglich abgestrahlt, die Serie 5 erhielt einen Oxidbrand und wurde anschließend abgesäuert und abgestrahlt. Bei der Serie 6 von Bio PontoStar XL + Zn (abgesäuert, abgestrahlt) und bei der Serie 8 von Bio PontoStar XL + Zn (Oxidbrand, abgestrahlt, abgesäuert) traten ebenfalls Porositäten auf. Ebenso traten in der Serie 11 (nur Oxidbrand) bei den Legierungen Bio PontoLloyd und Bio PontoStar XL + Zn Porositäten auf.

4.7 Ergebnisse des Benetzungsverhaltens von Zink und Indium durch Wasser und Glycerin

Untersucht wurde das Benetzungsverhalten von Zink und Indium durch Wasser und Glycerin (Abbildung 10). Bei Wasser und Glycerin handelt es sich um Bestandteile der Grundmasse, Zink und Indium sind Legierungskomponenten. Es wurde getestet, wie sich ein Flüssigkeitstropfen auf den unterschiedlich oberflächenbehandelten Festkörpern verhält. Dazu wurden die Festkörper auf vier unterschiedliche weisen vorbehandelt:

- entfettet
- bei 2 bar mit 110 µm Körnung abgestrahlt
- 10 min einem Oxidbrand bei 150 °C unterzogen
- 10 min einem Oxidbrand bei 150 °C unterzogen und anschließend abgestrahlt (bei 2 bar mit 110 µm Körnung)

Als Ergebnis zeigte sich, dass Wasser und Glycerin ein ähnliches Benetzungsverhalten auf den Festkörpern Zink und Indium aufweist. Die höchste Benetzung war bei oxidierten und anschließend abgestrahlten Oberflächen zu finden (Abbildung 38), die geringste bei ausschließlich entfetteten Oberflächen (Abbildung 39). Bei rein abgestrahlten oder oxidierten Oberflächen variierten die Ergebnisse geringfügig voneinander.



Wasser auf Zink (oxidiert, abgestrahlt)







Wasser auf Indium (oxidiert, abgestrahlt) Glycerin auf Indium (oxidiert, abgestrahlt) Abbildung 38: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (oxidiert, abgestrahlt)

Auf den entfetteten Festkörperoberflächen von Zink und Indium zeigten sowohl Glycerin als auch Wasser ein verringertes Benetzungsverhalten. Alle vier Proben wiesen einen ähnlich hohen Kontaktwinkel auf (Abbildung 39).



Wasser auf Zink (entfettet)

Glycerin auf Zink (entfettet)





Wasser auf Indium (entfettet) Glycerin auf Indium (entfettet) Abbildung 39: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (entfettet)



Wasser auf Zink (abgestrahlt)

Glycerin auf Zink (abgestrahlt)



Abbildung 40: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (abgestrahlt)

Waren die Zink- und Indiumoberflächen abgestrahlt (2 bar mit 110 µm Körnung), zeigte sich eine deutlich höhere Oberflächenbenetzung (Abbildung 40). Die Kontaktwinkel von Wasser auf Zink und Indium, sowie Glycerin auf Indium waren sehr gering und spiegelten damit eine sehr hohe Benetzung wieder. Glycerin auf Zink dagegen zeigte ein etwas geringeres Benetzungsverhalten.



Wasser auf Zink (oxidiert)





Wasser auf Indium (oxidiert)Glycerin auf Indium (oxidiert)Abbildung 41: Wasser / Glycerin auf Zink / Indium (oxidiert)

Glycerin auf einer oxidierten Zink- und Indiumoberfläche zeigte ein hohes Benetzungsverhalten (Abbildung 41). Bei Wasser hingegen nahm die Benetzung ab. Wobei Wasser auf dem Indiumoxid eine höhere Benetzbarkeit als auf dem Zinkoxid aufwies. Wasser auf Zinkoxid zeigte ein ähnliches Benetzungsverhalten wie das auf den entfetteten Festkörpern.

Auf oxidierten und anschließend abgestrahlten Oberflächen zeigte sich eine sehr ausgeprägte Benetzung, was ein geringer Kontaktwinkel verdeutlicht.

5 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Oberflächenbehandlung von zinkhaltigen Goldlegierungen auf die Blasenbildung in der Opakerschicht und die Haftverbundfestigkeit mit Hilfe des Drei-Punkt-Biegeversuchs nach SCHWICKERATH gemäß DIN EN ISO 9693:2000 [17] untersucht.

5.1 Fehlerdiskussion

5.1.1 Materialien

Für die Prüfkörperherstellung wurden die handelsüblichen Dentallegierungen Bio PontoLloyd und Bio PontoStar XL verwendet. Bei Bio PontoLloyd handelt es sich um eine zinkfreie Legierung, bei Bio PontoStar XL um eine zinkhaltige Bio-Legierung. Zu Versuchszwecken wurde eine dritte Legierung mit erhöhtem Zinkgehalt hergestellt. Die Legierungen wurden nach Herstellerangaben verarbeitet, um Verfälschungen der Messergebnisse zu verhindern.

Zur keramischen Verblendung der Legierungen wurden die handelsüblichen Opakermassen BeCe PRESS Pastenopaker und BeCe PRESS Pulveropaker mit Liquid verwendet. Als Keramik selbst kam die leuzitverstärkte Silikatüberpresskeramik BeCe PRESS zum Einsatz. Die Brandführung dieser Massen erfolgte nach Herstellerangaben. Der Opakerauftrag und die Verblendung erfolgten serienweise pro Legierung jeweils ohne eine längere Pause zwischen den einzelnen Arbeitsschritten. Alle sieben Prüfkörper einer Legierungsserie durchliefen die Brände gemeinsam.

Um einheitliche Vorraussetzungen garantieren zu können, wurde darauf geachtet, dass alle verwendeten Materialien jeweils der gleichen Charge entstammten. Es wird von einer Chargenkonstanz ausgegangen, weshalb eine Abweichung der Messwerte untereinander auf Grund einer unterschiedlichen Zusammensetzung der Prüfkörper vernachlässigbar ist.

5.1.2 Prüfkörperherstellung

Bei der Prüfkörperherstellung können Fehler auftreten, die zu Abweichungen der Ergebnisse führen. Die Kenntnis über mögliche Fehlerquellen während der Herstellung ist eine Vorraussetzung, um diese auf ein Minimum zu reduzieren. Auch unter genauester Beachtung der Vorgaben ist es allerdings nicht möglich, völlig äquivalente Prüfkörper zu produzieren.

Alle Prüfkörper einer Legierungsserie wurden gleichzeitig und nach entsprechender Vorgabe bearbeitet und hergestellt. Alle Arbeiten wurden stets von derselben Person unter gleich bleibenden Bedingungen durchgeführt, so dass verarbeitungsbedingte Abweichungen vernachlässigt werden können. Ein Fehler durch unterschiedliche Ofentemperaturen kann ebenfalls vernachlässigt werden, da hiervon alle Prüfkörper gleichermaßen betroffen wären.

Sowohl bei der Gewinnung der Rohstoffe, als auch bei der zahntechnischen Verarbeitung dieser, kann es zu einer Verunreinigung und einer Kohlenstoffaufnahme kommen. Der Kontakt der flüssigen Rohstoffe mit einer reduzierenden Flamme, ein Vergießen im Kohletiegel, der Gebrauch einer graphithaltigen Einbettmasse, ein Graphittiegel mit zu geringer Wandstärke oder ein Überhitzen der Legierung beim Gießen können Ursachen für Porositäten in der Legierung sein.

Für den Guss der Metallplättchen wurden vollständig rückstandslos ausbrennbare Polyethylenstreifen zu Hilfe genommen. Diese wurden entsprechend angestiftet und in eine phosphatgebundene Einbettmasse gebettet. Der Guss erfolgte in einem Keramiktiegel mit Graphiteinsatz ausreichender Wandstärke mittels einer vollautomatischen Vakuum-Druckgussmaschine. Dies soll die Wahrscheinlichkeit der Überhitzung der Schmelze auf ein Minimum reduzieren. Durch die verwendete automatische Gießzeitpunkterkennung wurde eine hohe Reproduzierbarkeit der Güsse erreicht.

Die Oberflächenbearbeitung birgt Risiken. Es könnten Fremdsubstanzen in die Oberfläche eingearbeitet werden und diese verunreinigen, oder Hohlräume eröffnet oder geschaffen werden. Zu den Verunreinigungen zählen impaktierte oder oberflächlich anhaftende Substanzen, die die Benetzbarkeit der Oberfläche beeinflussen oder beim keramischen Brand unter Freiwerdung von Gasen verbrennen.

Das Abziehen der Legierungsrohlinge mit einer kreuzverzahnten Fräse sollte stets ohne Druck auszuüben und nur in eine Richtung arbeitend erfolgen, um Gefügeüberlappungen zu reduzieren. Nach HOFSTEDE et al. [71] hat die Arbeitsrichtung beim Abziehen der Legierungsoberfläche mit der Fräse allerdings keinen signifikanten Einfluss auf die Blasenbildung oder die Verbundfestigkeit.

Wenn angebracht oder erforderlich wurden die Plättchen zwischen den einzelnen Arbeitsschritten abgedampft. Das Abdampfen diente der Reinigung und Entfettung.

Das Abstrahlen der Legierungsoberfläche zur Erhöhung der Oberflächenenergie erfolgte mit Aluminiumoxidpartikeln in ausreichendem Abstand und unter angemessenem Druck (2 bar), in einem konstant gleich bleibendem Winkel. Auf der so aktivierten Oberfläche wurde umgehend die erste Opakerschicht aufgetragen, da die Benetzbarkeit dieser nach STRIETZEL [51] nur temporär begünstigt ist.

Der Auftrag, die Verarbeitung und die Brandführung der Grundmasse bergen Risiken. Die homogen angemischte Grundmasse sollte gut eingearbeitet und zweischichtig aufgebrannt werden. Dem Lösungsmittel in der Opakermasse muss dabei ausreichend Zeit gegeben werden zu verdampfen, die Brandführung muss der Konsistenz und dem Lösungsmittel entsprechend angepasst werden. Neben der Trockenzeit sind auch die maximale Brenntemperatur, die Aufheizgeschwindigkeit, die Haltezeiten und die Ofenatmosphäre, genauer der Eintritt des Vakuums, von entscheidender Bedeutung (Kapitel 2.8).

Auf die opakisierte und durch Abdampfen gereinigte Oberfläche wurde ein WAX-UP aufgewachst. Anschließend wurden die Prüfkörper eingebettet, das WAX-UP ausgebrannt und in die entstandene Hohlform Keramik eingepresst. Die endgültige Formgebung der Prüfkörperrohlinge wurde durch deren Einspannen in eine Haltevorrichtung erlangt. Diese vereinfachte das Trimmen der aufgepressten Keramik. Die Oberfläche und die Längsseiten wurden an einem Standpoliergerät mit Siliziumkarbidschleifpapier unter Wasserkühlung abgerichtet. Zudem war eine manuelle Bearbeitung mit einer rotierenden Diamatscheibe notwendig, um den Keramikblock auf die exakte Länge zu bringen (8 \pm 0,1 mm). Der Herstellungsprozess wurde mit einem Glanzbrand unter atmosphärischen Druckverhältnissen abgeschlossen.

Fünf Prüfkörper gingen beim manuellen Längentrimmen des Keramikblocks mit der diamantierten Trennscheibe zu Bruch. Die Ursachen hierfür waren deren Biegung bei gleichzeitig zu kräftigem Ausarbeiten und eine Überhitzung auf Grund ungenügender Wasserkühlung. Diese Verluste konnten auf Grund von Materialmangel nicht ersetzt werden.

5.1.3 Eignung des SCHWICKERATH – Versuchs

Der SCHWICKERATH – Versuch bietet sich als Biegeprüfung zur Bestimmung der Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit an. Für die Berechnung der Bruchkraft sind die Legierungsdicke sowie die Auflagenweite der Prüfapparatur neben dem E-Modul, der Breite der Prüfkörper und dessen Durchbiegung die Haupteinflussfaktoren. In die Ermittlung der Bruchkraft fließen die Legierungsdicke und die Auflagenweite der Prüfapparatur in der dritten Potenz mit ein. Die Auflagenweite betrug konstant 20 mm, die Prüfkörperpositionierung erfolgte mit Hilfe einer Schablone, welche eine zentrale Belastung gewährleistete.

Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit lässt sich aus der ermittelten Bruchkraft und dem aus der Abbildung 6 abgelesenen Koeffizient der Funktion des E-Moduls und der Legierungsdicke errechnen.

Der Koeffizient *k* für die Berechnung der Bruchkraft wurde ausschließlich graphisch ermittelt, weshalb mit einem systematischen Fehler von 5 – 10 % gerechnet wird [127]. Die ermittelten Werte (Koeffizient *k*) betrugen für Bio PontoLloyd 5,5 für Bio PontoStar XL 4,9 und für Bio PontoStar XL + Zn 4,8.

Der SCHWICKERATH – Versuch an sich liefert reproduzierbare Ergebnisse, diese sind jedoch stark vom Herstellungsprozess abhängig [128]. Änderungen im Herstellungsprozess führen zu abweichenden Messergebnissen.

Nach KAPPERT [112] ist der SCHWICKERATH – Versuch und die dabei zum Abplatzen der Keramik verwendete Kraft eher ein Maß für die Biegefestigkeit der Plättchen, als für die Haftung der Verbundpartner. WALTHER [85] hält den SCHWICKERATH – Versuch für den geeignetsten Test zur Prüfung des Metall-Keramik-Haftverbundes. KAPPERT [109] und SCHWARZ [94] beurteilen diese Prüfmethode ebenfalls positiv.

5.1.4 Eignung der mikroskopischen Untersuchung

Da nach der Fertigstellung der Prüfkörper keine Blase in der keramischen Verblendung beobachtet werden konnte, wurde die Keramik im Anschluss an die Biegeprüfung von den Prüfkörpern entfernt und die auf den Prüfkörpern verbleibende Opakermasse lichtmikroskopisch betrachtet. Dabei zeigte sich auf den Legierungskörpern eine unterschiedlich stark ausgeprägte Bedeckung mit anhaftender Opakermasse.

Zur weiteren Untersuchung wurden anschließend Längsschliffe ausgewählter Legierungskörper erstellt, um festzustellen, ob Porositäten innerhalb der anhaftenden Opakerschicht mit Kontakt zur Legierungsoberfläche auftreten. Die Herstellung und Oberflächenbearbeitung dieser Längsschliffe birgt das Risiko, dass Fremdsubstanzen in die Oberfläche eingearbeitet oder Hohlräume durch ein Herausreißen von Partikeln geschaffen werden. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass ein Schliffbild lediglich eine zweidimensionale Schnittaufnahme eines dreidimensionalen Körpers ist, und Abweichungen in anderen Schnittebenen möglich sind. Es muss zudem berücksichtigt werden, dass in einer schwach ausgebildeten Opakerschicht aufgrund der Schichtstärke kaum Porositäten zu finden sein werden.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ablöse/Rissbeginn-Festigkeit der metallischen Werkstoffe und der speziellen Keramik muss größer als 25 MPa sein, um der Richtlinie der DIN EN ISO 9693:2000 [17] zu entsprechen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte sowohl pro Legierung, als auch legierungsübergreifend, um festzustellen, ob sich diese legierungsabhängig oder -übergreifend verhalten.

Die Standardabweichung gibt die Streuung der Einzelmesswerte zum Mittelwert der Versuchergebnisse an [121]. Liegt eine geringe Streuung der Messergebnisse vor und fällt diese gering aus, ist dies ein Indiz für eine hohe Genauigkeit. In der vorliegenden Arbeit lag die Streuung der Messwerte zwischen 1,1 – 9,8 MPa, was nach ZIMNY [124]

eine geringe Streuung und damit eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bedeutet.

5.2.1 Diskussion der Ergebnisse der SCHWICKERATH – Versuche

5.2.1.1 Bio PontoLloyd

Allgemein konnte festgestellt werden, dass tendenziell höhere Haftverbundwerte nach Durchführung eines Oxidbrandes erzielt wurden. Dies spricht für den verbunderhöhenden Einfluss von chemischen Bindungen (Kapitel 2.5.1) zwischen dem Metallgerüst (präziser: der Haftoxidschicht) und der Verblendkeramik (präziser: dem Opaker). Auch der im Schrifttum diskutierte Einfluss der Dicke der Oxidschicht (Kapitel 2.4.3) kann bestätigt werden. Wurden die Oxide anschließend entweder abgesäuert (Kontrollserie) oder abgestrahlt (Serie 3), schien sich dies positiv auszuwirken (Serie 11).

Wurde die oxidierte Legierungsoberfläche allerdings sowohl abgesäuert als auch abgestrahlt, schien der vorangegangene Oxidbrand tendenziell von Nachteil zu sein (Serien 5 und 6). Dass ein vorangegangener Oxidbrand tendenziell von Nachteil sein kann, konnte ebenso beim Absäuern mit frisch angesetzter Lösung beobachtet werden (Serien 9 und 10). Scheinbar reduzieren Oberflächenbehandlungen wie Absäuern / Abstrahlen oder das Absäuern mit frischer Säure nach dem Oxidbrand die chemische Bindung erheblich. Dies ist evtl. durch einen zu hohen Materialabtrag zu erklären. Dabei könnten die durch Diffusion an Haftoxidbildnern angereicherten und homogenisierten Flächen entfernt und der positive Effekt des Oxidbrandes zunichte gemacht werden.

Die Analyse des Bedeckungsmusters hat gezeigt, dass unterschiedliche Oberflächenbehandlungen (Serien 7, 9 und 10) durchaus ähnliche Auswirkungen auf das Bedeckungsmuster und den Haftverbund haben (Kapitel 4.1.3: Abbildungen 14, 15, 16). Demnach führt ein Abstrahlen und Absäuern der Oxide (Serie 7), sowie ein Absäuern von Oxiden mit frischer Lösung (Serie 9) zu ähnlichen Haftverbundwerten wie ein reines Absäuern einer nicht oxidierten Legierungsoberfläche mit frischer Lösung (Serie 10). Diese drei Serien wiesen ausschließlich das Bedeckungsmuster Gruppe 1 auf. Auch das Absäuern der Legierungsoberfläche mit gebrauchter Lösung (Serie 2) führte zu den gleichen Ergebnissen wie das Belassen der Oxide ohne jede weitere Oberflächenbehandlung (Serie 11). Beide zeigten ein Mischbedeckungsmuster der Gruppen 1 und 2.
5.2.1.2 Bio PontoStar XL

Es konnte erneut festgestellt werden, dass sich auf einer oxidierten Legierungsoberfläche die Kombination von Absäuern und Abstrahlen (Serie 5), sowie das Absäuern mit frisch angesetzter Lösung (Serie 9) negativ auf den Haftverbundwert auszuwirken schien. Dies schien zunächst widersprüchlich, da für den Haftverbund von Legierung und Keramik die Ausbildung einer Haftoxidschicht auf der Legierungsoberfläche erforderlich ist. Aber auch ohne einen Oxidbrand sind Oxide in geringem Ausmaß auf der Legierungsoberfläche zu finden. Diese nur sehr dünne Schicht muss dann ausreichend homogen ausgebildet sein, um einen chemischen Verbund zu ermöglichen. Die Ergebnisse scheinen dies zu bestätigen. Wurden die Oxide durch die Kombination von Absäuern und Abstrahlen (Serie 5) oder durch Absäuern mit frischer Lösung reduziert (Serie 9), erzielte man geringere Haftverbundwerte als bei den analogen Serien, die keinen Oxidationsbrand erhielten. Hier führte die Kombination des Absäuerns und Abstrahlens im Anschluss an einen Oxidbrand scheinbar zu einer zu ausgeprägten oberflächlichen Verarmung an Haftoxidbildnern, so dass die chemische Bindung vermindert wurde. Den gleichen Effekt scheint auch ein Absäuern der Oxidschicht mit frisch angesetzter Säurelösung zu haben (Kapitel 2.4.3).

Die unterschiedlichen Oberflächenkonditionierungen scheinen auch hier Auswirkungen auf das Bedeckungsmuster und den Haftverbund zu haben. Ein gleiches Mischbedeckungsmuster (Kapitel 4.2.3: Tabelle 21) erlangt man durch Abstrahlen der Oxide (Serie 3) oder durch Absäuern der Legierungsoberfläche mit gebrauchter Lösung und anschließendem Abstrahlen ohne vorherigen Oxidbrand (Serie 6). Ein ähnliches Mischbedeckungsmuster wiesen auch die Serien 2 und 5 auf. Ein Absäuern mit gebrauchter Lösung (Serie 2) führte zu einem ähnlichen Resultat, wie das Absäuern der Oxide mit gebrauchter Lösung und anschließendem Abstrahlen (Serie 5).

Allgemein konnte auch hier festgestellt werden, dass tendenziell höhere Haftverbundwerte nach Durchführung eines Oxidbrandes erzielt wurden. Dies spricht erneut für den verbunderhöhenden Einfluss von chemischen Bindungen zwischen der Haftoxidschicht und dem Opaker. Der im Schrifttum diskutierte Einfluss der Dicke der Oxidschicht (Kapitel 2.4.3) kann erneut bestätigt werden. Der vom Hersteller empfohlene Gebrauch eines Pulveropakers bei zinkhaltigen Legierungen kann tendenziell bestätigt werden (Serie 12).

5.2.1.3 Bio PontoStar XL + Zn

Die Serie 12 (Oxidbrand, abgesäuert mit gebrauchter Lösung, Pulveropaker) wird auch hier als Kontrollserie angesehen. Sie unterschied sich signifikant nur von der Serie 4 und erzielte im Mittelwert den zweithöchsten Haftverbundwert (30 MPa). Die Serie 1 wurde zwar analog zur Kontrollserie oberflächenbehandelt, anstatt mit Pulveropaker jedoch mit Pastenopaker verblendet. Diese unterschied sich signifikant bis höchst signifikant von den anderen Serien der Legierung mit Ausnahmen gegenüber der Kontrollserie und der Serie 7. Ihr Haftverbundwert lag im Mittelwert bei 32 MPa. Zu erwarten war allerdings ein signifikanter Unterschied beim Auftrag des Pulveropakers (Kontrollserie). Der Legierungshersteller empfiehlt den Gebrauch eines Pulveropaker bei zinkhaltigen Legierungen. Die diesbezüglichen Ergebnisse der Legierung Bio PontoStar XL scheinen sich mit der Herstellerempfehlung zu decken.

Allgemein fiel auf, dass die Haftverbundwerte gegenüber denen der anderen Legierungen stets im Mittelwert geringer ausfielen. Unterschiedliche Oberflächenkonditionierungen schienen auch hier Auswirkungen auf das Bedeckungsmuster und den Haftverbund zu haben. Das Absäuern mit gebrauchter Lösung ohne vorherigen Oxidbrand (Serie 2) und ein Belassen aller Oxide (Serie 11) zeigten ähnliche Auswirkung auf den Haftverbund und das Bedeckungsmuster.

Allgemein konnte auch hier die Tendenz bestätigt werden, dass sich die Durchführung eines Oxidbrandes positiv auf den Haftverbund auszuwirken schien. Ebenso kann erneut bestätigt werden, dass sich eine Reduktion der Oxidschicht durch Absäuern oder Abstrahlen tendenziell positiv auf die Haftverbundwerte auszuwirken schien. Wurde die oxidierte Legierungsoberfläche allerdings sowohl abgesäuert als auch abgestrahlt (Serie 5), schien der vorangegangene Oxidbrand auch hier tendenziell von Nachteil zu sein.

5.2.2 Diskussion der Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

Lichtmikroskopisch wurde der Bedeckungsgrad der Legierungsoberfläche mit Opakermasse nach dem Entfernen der keramischen Verblendung betrachtet. Sämtliche Prüfkörper zeigten auf der Legierungsoberfläche eine anhaftende Opakerschicht unterschiedlich starker Ausprägung (transparent bis blickdicht). ÖILO [118] und SCED [88] bestätigen, dass bei Gold-Keramik-Systemen die Fraktur des Metall-Keramik-Verbundes in der Opakerschicht zu finden ist. DRUMMOND gibt weiter an, dass dann entweder eine Fraktur der Grenzfläche Metall – Opaker oder Opaker – Keramik vorliegt [119].

Festgestellt wurde, dass Legierungen, die das Bedeckungsmuster Gruppe 1 (kaum bedeckt) oder eine Mischung des Bedeckungsmusters aus Gruppe 1 und 2 (kaum bedeckt bis bedeckt) aufweisen, tendenziell höhere Haftverbundwerte besitzen als jene, die das Bedeckungsmuster Gruppe 3 (stark bedeckt) teilweise oder vollständig aufweisen. Dies scheint auch weitgehend unabhängig von der Durchführung eines Oxidbrandes zu sein.

Digitalmikroskopisch wurde die auf den Legierungsoberflächen anhaftende Opakermasse auf Porositäten untersucht. Durch die Untersuchung sollte überprüft werden, ob die Verwendung von Opakermassen auf Basis unterschiedlicher Lösungsmittel (Wasser, Glycerin) Einfluss auf die Bildung von Porositäten und den Haftverbund haben, Oberflächenkonditionierungen Einfluss auf die Porositätenbildung haben und ein Vorkommen von Zink in den Legierungen zu einem nachweislich erhöhten Vorkommen von Porositäten oder zu einer Bildung größerer Blasen in den Opakermassen führt.

Die Verwendung von Pasten- oder Pulveropaker zeigte in den Serien 1 und 12 (Oxidbrand, abgesäuert, Opakerauftrag) keine Auswirkung auf eine Porositätenbildung. Hier war weder eine erhöhte Blasenbildung noch ein Auftreten großer Blasen festzustellen. Der Pastenopaker besteht aus Keramikpulver und Pigmenten, sowie aus 1, 3-Butandiol und Glycerin. Beim Pulveropaker besteht das Opaque Powder aus einer Silikatkeramik mit Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Edelmetallen und das Liquid aus einer Mischung aus Wasser, Glycerin und Zinkchlorid. Der Haftverbund der zinkfreien Legierung war bei Verwendung des Pastenopakers deutlich höher als bei Verwendung des Pulveropakers. Bei der zinkhaltigen Legierung Bio PontoStar XL verhielt es sich genau andersherum. Hier war der Haftverbund bei Verwendung des Pulveropakers höher als bei Verwendung des Pastenopakers. Bei der experimentellen Legierung mit erhöhtem Zinkgehalt war der Haftverbund bei Gebrauch von Pasten- oder Pulveropaker nahezu identisch.

Die Oberflächenkonditionierung scheint einen Einfluss auf die Porositätenbildung und den Haftverbund zu haben. Porositäten traten sowohl nach einem alleinigem Oxidbrand (Serie 11: Bio PontoLloyd und Bio PontoStar XL + Zn), als auch nach einem Oxidbrand mit anschließender Kombination aus Absäuern und Abstrahlen auf (Serie 5: Bio PontoStar XL und Bio PontoStar XL + Zn). Fehlte der Oxidbrand trat eine Porositätenbildung nur bei den zinkhaltigen Legierungen nach alleinigem Absäuern (Serie 2: Bio PontoStar XL), nach alleinigem Abstrahlen (Serie 4: Bio PontoStar XL und Bio Ponto Star XL + Zn), nach der Kombination von Absäuern und Abstrahlen (Serie 6: Bio Ponto Star XL + Zn), sowie nach der Kombination von Abstrahlen und Absäuern (Serie 8: Bio PontoStar XL + Zn) auf. Die beobachteten Porositäten befanden sich dabei innerhalb der Opakerschicht in enger Lagebeziehung zur Legierungsoberfläche (Abbildungen 35 - 37).

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse des Benetzungsverhaltens von Zink und Indium durch Wasser und Glycerin

Experimentell wurde die höchste Benetzbarkeit von Zink und Indium durch Wasser und Glycerin auf oxidierten und anschließend abgestrahlten Festkörpern gefunden. Die geringste war auf ausschließlich entfetteten Festkörpern zu finden. Bei rein abgestrahlten oder oxidierten Oberflächen variierten die Ergebnisse geringfügig voneinander. Dabei zeigte Glycerin auf rein abgestrahlter Zinkoberfläche und Wasser auf Zinkoxid im Gesamtvergleich ein vermindertes Benetzungsverhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass abgestrahltes Zinkoxid (was vergleichbar ist mit den Serien 3 der zinkhaltigen Legierungen) durch Glycerin, was in den Opakermassen vorhanden ist, eine hohe Benetzbarkeit aufweist. Wird das Zink allerdings lediglich abgestrahlt (vergleichbar mit den Serien 4 der zinkhaltigen Legierungen) und darauf Glycerin aufgetragen, ist die Benetzbarkeit vermindert. Ebenso zeigte Glycerin auf Zinkoxid ein vermindertes Benetzungsverhalten (vergleichbar mit den Serien 11 der zinkhaltigen Legierungen).

Indium ist ein Bestandteil aller drei verwendeter Legierungen, jedoch differieren die prozentualen Anteile geringfügig voneinander. Eine sehr hohe Benetzung war bei abgestrahlten Indiumoxidoberflächen durch Glycerin zu finden (entspricht den Serien 3). Ebenfalls eine hohe Benetzung war bei rein abgestrahlter Indiumoberfläche und Glycerin anzutreffen (entspricht den Serien 4). Vermindert war jedoch die Benetzung der unbehandelten Indiumoxidoberfläche durch Glycerin (entspricht den Serien 11).

5.2.4 Vergleich der Einflüsse

Die durchgeführten Experimente weisen kein deutliches Ergebnis auf. Festzustellen ist jedoch, dass die beiden zinkhaltigen Legierungen im Mittelwert geringere Haftverbundwerte aufweisen, als die zinkfreie Legierung. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die Zusammensetzung auf der Legierungsoberfläche nach der Konditionierung, nicht mehr der des Bulkmaterials (der eigentlichen Legierungszusammensetzung) entsprechen muss. Die physikalischen und / oder chemischen Eigenschaften dünner Schichten (auf den Legierungsoberflächen) unterscheiden sich oft wesentlich von denen der entsprechenden Massivmaterialien (Bulkmaterialien) [129]. Die Oberflächen der Legierungen wurden durch die Oxidbrände und die Bearbeitung durch Absäuern und / oder Abstrahlen stark beeinflusst. Hier scheint es zu einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Einflüsse zu kommen. Zink und seine Oxide scheinen eine Rolle zu spielen.

Zudem scheint auch die Zusammensetzung der Opakermassen (basierend auf Wasser oder Glycerin) eine Rolle auf die Verbundfestigkeit zu haben. Die Arbeitshypothese, dass Pastenopaker (auf Glycerin basierend) zu höheren Versagensraten bei zinkhaltigen Goldlegierungen führen, kann nicht bestätigt werden. Hier gilt es herauszufinden, inwieweit der Auftrag (z. B. zu nass), das Trocknen (zu schnell, bei zu niedrigeren Temperaturen) oder nicht optimale Brenntemperaturen zum Versagen führen. Der reine Verbund zwischen der Oxidschicht des Metallgerüstes und dem Opaker scheint nicht beeinflusst zu werden (bei konstanten Verarbeitungsparametern).

5.3 Praktische Bedeutung und Schlussfolgerung

In der Praxis kann tatsächlich ein verminderter Haftverbundwert bei einem Vorkommen von Zink in den Legierungen festgestellt werden. Die Durchführung eines Oxidbrands erhöht dabei tendenziell den Haftverbund, ein zusätzliches Absäuern oder Abstrahlen der Oxide wirkte sich dabei nachweislich positiv auf den Haftverbund aus. Die Tatsache, dass die Oberflächenbearbeitung eine Auswirkung auf den Haftverbund hat, kann damit bestätigt werden.

Die Erfahrung zeigt, dass Zink in Verbindung mit Pastenopakern einen Einfluss auf den Haftverbund hat (Pulveropaker zeigen deutlich geringere Probleme) [16]. Pastenopaker sind mit Glycerin als Liquid versetzt, Pulveropaker werden in Kombination mit wässrigen Stärkelösungen angeboten. Praktische Tests zeigen, dass Glycerin und Wasser auf oxidierten und anschließend abgestrahlten Zinkoberflächen ein vergleichbar hohes Benetzungsverhalten besitzen. Auffallend ist zudem, dass Glycerin auf Zinkoxid eine höhere Benetzung als Wasser auf Zinkoxid aufweist.

Pastenopaker werden im Handel als gebrauchsfertige Mischungen angeboten. Dabei ist darauf zu achten, dass auch diese sich entmischen können. Wird ein entmischter Schlicker auf ein Gerüst aufgetragen oder kann sich ein Glycerinfilm auf einer Gerüstoberfläche ausbilden, kann das Lösungsmittel alleine keinen Verbund mit der Legierungsoberfläche eingehen [74].

Bei Bio-Legierungen ist auch weiterhin zu empfehlen, diese nach dem Oxidbrand abzusäuern bevor der Opaker auf das Gerüst aufgetragen wird. Dabei ist der Gebrauch eines Pulveropakers zu empfehlen. Die Trocknungstemperaturen und -zeiten sollten zudem genau beachtet werden.

Die beobachteten Porengrößen entsprechen nicht denen, die zu einem großflächigen Abplatzen der Keramik führen. Die Bildung einer Pore in der Keramik, bei der es zu einer großflächigen Ablösung der Opakermasse kommt, konnte experimentell nicht beobachtet werden (Abbildung 42). Das Auftreten einer solchen Pore in der Keramik lässt sich am ehesten mit der Änderung des Aggregatzustands eines Stoffes zu seinem gasförmigen Reaktionsprodukt hin erklären. Mit dem Verdunsten einer großen Flüssigkeitsmenge könnte das Auftreten einer großen Blase in der darüber liegenden Keramik erklärt werden. Dies könnte geschehen, wenn die Flüssigkeiten (Wasser oder Glycerin) den Opakermassen vor dem Brand durch entsprechende Trocknung nur unzureichend ausgetrieben worden waren. Eine solche Blasenbildung aus Reaktionsprodukten der Opakerliquidmassen ist daher denkbar. Die Opakermassen enthalten Trägersubstanzen (wässrige Stärkelösungen oder Glycerin), um sie plastisch verarbeitbar zu machen. Diese Trägersubstanzen werden den Massen jedoch beim Aufbrennen auf die Legierung durch Verdunstung wieder entzogen. Pulveropaker werden in Kombination mit wässrigen Stärkelösungen angeboten, dies liefert Formstabilität. Pastenopaker hingegen sind mit Glycerin als Flüssigkeit versetzt. Dies hält sie länger feucht und bewirkt eine bessere Verarbeitbarkeit. Ein zu kurzes Vortrocknen oder eine zu hohe Vorwärmtemperatur vor dem Aufbrennen bewirken ein unvollständiges Austreiben dieser Trägersubstanzen und hat ein späteres explosionsartiges Entweichen dieser Flüssigkeiten zur Folge. Es ist zu beachten, dass die Trocknungsprogramme entsprechend der Beschreibung in "Verarbeitung und Brandführung der Grundmasse" (Kapitel 2.8) anzupassen sind. Dieser Effekt der Blasenbildung ist legierungsunabhängig, ausschlaggebend ist einzig der adäquate Umgang mit der keramischen Masse [16].



Abbildung 42: Großvolumige Keramikpore einer Bio-Legierung (Kundenreklamation) [16]

Für die zahntechnische Verarbeitung einer Bio-Legierung ist die Erkenntnis von Bedeutung, dass es bei der vom Hersteller empfohlenen Verarbeitung nicht zwangsläufig zu einer Porenbildung kommt, diese jedoch durchaus vereinzelt beobachtet werden kann. Da die Bedingungen im Dentallabor sehr viel komplexer sind als jene bei der Herstellung der Versuchskörper und da die Werkstücke zusätzlich einer Vielzahl anderer Faktoren ausgesetzt sind, sollte man in diesem Zusammenhang nur von Tendenzen sprechen. Anzuraten wären weitergehende Untersuchungen. Großes Interesse sollte dabei auf das Innere einer auftretenden großen Pore gelegt werden. Eine Analyse des Volumens, sowie eine Analyse nachweislicher Elemente auf deren Innenwand und der korrespondierenden Legierungsoberfläche könnten nähere Erkenntnisse liefern. Theoretisch könnte auch das in den Legierungen enthaltene Indium verantwortlich für die Porenbildung sein. Dagegen spricht jedoch, dass bislang keine diesbezüglichen Beobachtungen bei hochindiumhaltigen Silberlegierungen gemacht wurden [74]. Jedoch muss auch beachtet werden, dass hochindiumhaltige Legierungen mit niedrig schmelzenden Dentalkeramiken (LFC-Massen) bei einer ca. um 150 °C abgesenkten Temperatur (bei 800 – 850 °C) gebrannt werden.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, den Einfluss der Oberflächenbehandlung von zinkhaltigen Goldlegierungen auf die Blasenbildung in Opakern zu bestimmen. Hierzu wurden verschiedene Prüfkörper hergestellt. Man verwendete eine zinkfreie, eine zinkhaltige und eine Legierung mit erhöhtem Zinkgehalt. Pro Legierung wurden zwölf Serien bestehend aus je sieben Prüfkörpern gefertigt. Die Prüfkörper wurden den Serien entsprechend unterschiedlich oberflächenbehandelt. Pro Legierung wurde eine Serie den Herstellerangaben entsprechend hergestellt, diese diente als Kontrollserie. Die Prüfkörper wurden den Serien entsprechend auf die gleiche Art und Weise mit Keramik verblendet und dem Drei-Punkt-Biegeversuch nach SCHWICKERATH gemäß DIN EN ISO 9693:2000 [17] unterzogen. Anschließend wurde die Keramik von den Plättchen durch eine Biegebelastung vollständig entfernt. In der Aufsicht auf die Bruchfläche wurde der Bedeckungsgrad der anhaftenden Opakermasse auf der Legierung bestimmt. Abschließend wurde ein Längsschliff des Prüfkörpers einer jeden Serie hergestellt, der den geringsten Haftverbundwert in der Biegeprüfung erlangte. Diese Prüfkörper wurden mit Hilfe eines Digitalmikroskops auf Gaseinschlüsse in der Opakerschicht hin begutachtet.

Allgemein war festzustellen, dass die Verbundfestigkeit bei der zinkfreien Legierung höher war als bei den zinkhaltigen Legierungen. Ebenso war zu beobachten, dass sich der experimentell erhöhte Anteil an Zink geringfügig negativ auf die Haftverbundfestigkeit auswirkte. Die Verrichtung eines Oxidbrandes schien tendenziell zu einer Erhöhung der Haftverbundwerte zu führen. Die Reduktion der Oxidschicht durch Absäuern oder Abstrahlen schien sich dabei tendenziell ebenfalls positiv auszuwirken. Ob nun ein Pasten- oder Pulveropaker verwendet werden sollte, bleibt auch weiterhin von den Herstellerangaben abhängig. Es zeigte sich, dass es von Vorteil war, einen Pulveropaker bei einem Vorkommen von Zink in der Legierung zu verwenden. Zwar konnte die Ursache hierfür mit den durchgeführten Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, eine vermehrte Blasenbildung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auch wenn klinisch beobachtet werden kann, dass ein Zusammenhang beim Auftreten großer Blasen beim Gebrauch von Bio-Legierungen und Pastenopakern besteht, konnte dies experimentell nicht nachgewiesen werden. Warum es in der Praxis bei der Verblendung von Bio-Legierungen mit Pastenopakern gelegentlich zur Bildung großer Blasen kommt bleibt weiterhin unklar. Zu beobachten ist, dass sich der Opaker dann großflächig von der Legierungsoberfläche abhebt. Auf der entsprechenden Legierungsoberfläche sind dabei kaum Opakerrückstände nachweisbar, auf der Blaseninnenseite der Verblendung sind meist keine sichtbaren Legierungsoxide zu finden [16].

7 Summary

The ambition of this work was to determine the influence of surface treatment of zinc containing gold alloys on blistering in opaque layer. For this purpose several test specimens were produced. A zinc free, a zinc containing and an increased zinc containing alloy were used. For each alloy twelve series consisting of seven test specimens were manufactured. The test specimens revealed different surface treatments. Per alloy there was one series made by manufacturer instruction, these were used as the control group. The test specimens according to the series they belonged to were veneered in the same way with ceramic material and then bond strength tested using the SCHWICKERATH - test which is defined in DIN EN ISO 9693:2000 [17]. Subsequent the veneering ceramic material was removed completely from the test specimens by fracturing it down. In the oversight of the surface break the remaining surface coverage opaque layer on the alloy was determined. Finally there was a longitudinal micro section of the test specimen of each series produced, which was lowest bond strength tested by the SCHWICKERATH – test. These test specimens were examined digital microscopically for gas inclusions in the opaque layer.

Generally it was noticed, that the bond strength of the zinc free alloy has been higher than for the zinc containing alloys. The observation led to the conclusion, that the experimental increased zinc containing amount affected slightly negative the bond strength. Oxide firing induced rising tendency of bond strength. The reduction of the oxid layer by acid or sandblast seemed thereby tend to have a positive effect. If a paste or powder opaque should be used continues to be dependent on the manufacture instruction. It turns out that it was of advantage to use a powder opaque with a alloy containing zinc. There is no full explanation with the undertaken investigations. Fact is that no increased blistering was observed. Even if it can be clinically observed that a context between large bubbles occurring when there is use of a bio alloy and paste opaque, this has not been proven experimentally. Why clinically in the veneering of bio alloys with paste opaque occasionally formations of large gas bubbles remain is unclear. It is observed that with large gas bubbles in opaque, the opaque extensively lift off the alloy surface. On the relevant alloy surface hardly any detectable opaque remains, on the bubble interior side of the veneering are usually no visible alloy oxides to found [16].

8 Literaturverzeichnis

- 1. Strietzel, R.: Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme. 2005, München: Verlag Neuer Merkur GmbH.
- 2. Bonfante, E.A., et al.: Effect of framework design on crown failure. Eur J Oral Sci, 2009. 117: p. 194-199.
- 3. Reitemeier, B., et al.: Metal-Ceramic Failure in Noble Metal Crowns: 7-Year Results of a Prospective Cinical Trial in Private Practice. Int J Prosthodont, 2006. 19(4): p. 397-399.
- 4. Venkatachalam, B., et al.: Ceramic Pressed to Metal Versus Feldspathic Porcelain Fused to Metal: A Comparative Study of Bond Strength. Int J Prosthodont, 2009. 22(1): p. 94-100.
- 5. Schmitz, K. and H. Schulmeyer: Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dent Lab, 1975. 23(12): p. 1416-1420.
- 6. McLean, J.W.: Evolution of dental ceramics in the twentieth century. J Prosthet Dent, 2001. 85: p. 61-66.
- 7. Krumbholz, K., R. Janda, and W. Schilling: Die Verbundfestigkeit des Biopaque-Systems - Untersuchung an diversen Legierungen. Dent Lab, 1990. 38(11): p. 1615-1616.
- 8. Fischer, J., K. Guo-Huang, and M. Salk: Die Bedeutung des ternären Systems Au-Pt-In für die Entwicklung aufbrennfähiger Edelmetall-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1994. 49(8): p. 639-642.
- 9. Bauer, J. and L. Völkl: Design einer neuen Biolegierung. Quintessenz Zahntech, 2005. 31(6): p. 638-646.
- 10. Wataha, J.C. and C.T. Hanks: Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. J Oral Rehabil, 1996. 23: p. 309-320.
- 11. Kappert, H.F.: Pro und Kontra Palladium Das spezielle Problem der PdCu-Legierungen. Phillip J, 1993. 10(9): p. 411-413.
- 12. Wirz, J.: Pro und Kontra Palladium Was ist dran am Palladium-Streit? Ist das Material besser als sein Ruf? Phillip J, 1993. 10(9): p. 407-408.
- 13. Estler, C.-J.: Wie toxisch ist Palladium? Dtsch Zahnärztl Z, 1992. 47(6): p. 361-363.
- 14. Kraft, J. and E. Stender: Verbund palladiumfreier Au-Legierungen mit niedrigschmelzenden Dentalkeramiken. Dtsch Zahnärztl Z, 1995. 50(5): p. 371-374.
- 15. Dermann, K., W. Groll, and U. Kump: eds. Dental-Edelmetallegierungen. Die Zahntechnik. Vol. 48. 1992. 483-511.
- 16. Strietzel, R.: Ist Zink wirklich so schlimm? Quintessenz Zahntech, 2012. 38(6): p. 731-734.
- 17. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Dentale restaurative Metallkeramiksysteme (ISO 9693:1999). 2000, Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- Gehre, G.: Keramische Werkstoffe, in Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 1 Grundlagen und Verarbeitung, K. Eichner and H.F. Kappert, Editors.
- 2008, Thieme: Stuttgart, New York. p. 326-372.
 19. Claus, H.: Entwicklung der Metallkeramik. Zahnärztl. Welt/Reform, 1980. 89(3): p. 36-39.
- 20. Eichner, K.: Metallkeramik, in Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung

Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten, K. Eichner, Editor. 1985, Hüthig: Heidelberg. p. 219-246.

- 21. Schmitz, K.: Dental-Keramik, in Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten, K. Eichner, Editor. 1985, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg: Heidelberg.
- 22. Kerschbaum, T.: Metallkeramik ein halbes Jahrhundert im Dienste des Patienten. Zahnärzl Mitt, 2006. 96: p. 44-50.
- 23. Eichner, K.: Über die Bindung von keramischen Massen und Edelmetall-Legierungen - Theorien und optische sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1968. 23(3): p. 373-382.
- 24. Janda, R.: Silikatkeramiken Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendung, Wertung: Teil 1. Quintessenz Zahntech, 2007. 33(4): p. 448-456.
- 25. Tauber, M.: Gerüstgestaltung für metallkeramische Restaurationen Teil 4: Die Verbundfestigkeit von Metall und Keramik. Quintessenz Zahntech, 2006. 32(9): p. 1052-1061.
- 26. Hoffmann-Axthelm: Lexikon der Zahnmedizin. Neu bearbeitet und erweitert, ed. Auflage. 2000, Berlin: Quintessenz Verlags GmbH.
- 27. Marxkors, R. and H. Meiners: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde, ed. ü.u.e.A. 5. 2001, Köln München: Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV-Hanser.
- 28. Gardner, F.M., et al.: In vitro failure load of metal-collar margins compared with porcelain facial margins of metal-ceramic crowns. J Prosthet Dent, 1997. 78(1-4).
- 29. Zobler, C.: Überpresstechnik auf Legierungen. Quintessenz Zahntech, 2007. 33(11): p. 1392-1400.
- 30. Drummond, J.L., et al.: Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics. Dent Mater, 2000. 16: p. 226-233.
- 31. Schweitzer, D.M., et al.: Comparison of Bond Strength of a Pressed Ceramic Fused to Metal versus Feldspathic Porcelain Fused to Metal. J Prosthodont, 2005. 14(4): p. 239-247.
- 32. Claus, H.: Das Gefüge und Mikrogefüge der Dentalkeramik in Abhängigkeit von den Brennbedingungen. Quintessenz Zahntech, 1990. 16: p. 1479-1495.
- 33. Reuling, N. and G.K. Siebert: Keramische Werkstoffe Entwicklungsstand und Bedeutung. Dent Lab, 1989. 37(1): p. 67-71.
- Schwenzer, N.: ed. Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde Band 3 Prothetik und Werkstoffkunde. Zahnärztliche Werkstoffkunde, ed. G. Franz. 1982, Georg Thieme Verlag.
- 35. Claus, H.: Die Bedeutung des Leuzits für die Dentalkeramik. ZWR, 1981. 90(6): p. 44-46.
- 36. Geis-Gerstorfer, J.: Vom Rohstoff zur Dentalkeramik. Quintessenz-Journal, 1997. 27: p. 35-43.
- 37. Anusavice, K.J.: Dental Ceramics, in Phillips`science of dental materials, 11th, Editor. 2003, Saunders Elsevier: St.Louis.
- 38. Strietzel, R.: Metall-Keramik-Systeme Verbundpartner, Teil 1 Dentallegierungen. Dent Lab, 2005. LIII(10): p. 1535-1539.
- 39. Siebert, G.K.: Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik 1989: Carl Hanser Verlag München Wien.

- 40. Lindigkeit, J.: Werkstoffkunde und Technologie, in Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik, G.K. Siebert, Editor. 1989, Karl Hanser Verlag München Wien: Essen. p. 23-104.
- 41. UNOR AG: Leitfaden Legierungen. 2006 [cited 1.10.2006 22.04.2010]; Available from: http://www.unor.ch/deutsch/download/leitfaden.pdf.
- 42. Strub, J.R., et al.: eds. Curriculum Prothetik Band 2. Metalle in der Zahnmedizin und ihre Verarbeitung aus klinischer Sicht, ed. H.F. Kappert. 2005, Quintessenz Verlags GmbH.
- 43. Dorsch, P.: Die Metall-Keramik-Grenzzone Oxidation und Porositäten unter der Lupe. Dent Lab, 1987. 35(4): p. 473-478.
- 44. Walter, M.: Metallkeramik, in Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten, H.F. Kappert and K. Eichner, Editors. 2008, Thieme: Stuttgart, New York.
- 45. Fischer, J.: Biokompatibilität aufbrennfähiger Legierungen. Quintessenz Zahntech, 2009. 35(8): p. 1002-1016.
- Yoshizawa, K.: Oberflächenbearbeitung von Gerüsten in der Metallkeramik Wahl- und Verwendungsmöglichkeiten von rotierenden Werkzeugen. Quintessenz Zahntech, 2006. 32(9): p. 984-991.
- 47. Strietzel, R.: Der Oxidbrand als solcher. Quintessenz Zahntech, 2011. 37(10): p. 1365-1368.
- 48. de Melo, R.M., A.C. Travassos, and M.P. Neisser: Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys. J Prosthet Dent, 2005. 93: p. 64-69.
- 49. Ganter, B.: Zur Anreicherung der Haftoxide in metallkeramischen Systemen abhängig von der Zahl der Brände. 1996, Berlin: Freie Universität.
- 50. Al Mutawa, N.J., et al.: A Study of the Bond Strength and Color of Ultralow-Fusing Porcelain. Int J Prosthodont, 2000. 13(2): p. 159-165.
- 51. Strietzel, R.: Einfluss des Abstrahlens auf den Metall-Keramik-Verbund. Quintessenz Zahntech, 2009. 35(8): p. 970-983.
- 52. Tholey, M.J. and M. Stephan: Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen. Quintessenz Zahntech, 2007. 33(2): p. 160-168.
- 53. Bagby, M., S.J. Marshall, and G.W. Marshall: Metal ceramic compatibility: A rewiew of the literature. J Prosthet Dent, 1990. 63(1): p. 21-25.
- 54. Eichner, K.: Metallkeramik in der zahnärztlichen Prothetik. 1979: Carl Hanser Verlag München Wien.
- 55. Marxkors, R. and H. Meiners: Verblendung von Kronen und Brücken, in Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 2001, DÄV / Hanser: Köln München.
- 56. Shillingburg, H.T., S. Hobo, and L.D. Whitsett: Fundamentals of Fixed Prosthodontics, ed. 3. 1997, Chicago: Quintessence.
- 57. Phillips, R.W.: Skinner`s Science of Dental Materials. 1973, Philadelphia: W. B. Saunders Company.
- 58. Janda, R.: Silikatkeramiken Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendung, Wertung: Teil 2. Quintessenz Zahntech, 2007. 33(6): p. 720-730.
- 59. Strietzel, R.: Edelmetalllegierungen: der Goldstandard, und trotzdem geht es manchmal schief. Quintessenz Zahntech, 2007. 33(8): p. 966-980.
- 60. Fischer, J. and C. Fischer: Werkstoffkundliche Grundlagen des Biopaque-Systems. Dtsch Zahnärztl Z, 1995. 50(8): p. 599-603.

- 61. Rake, P.C., et al.: Effect of two opaquing techniques and two metal surface conditions on metal-ceramic bond strength. J Prosthet Dent, 1995. 74(1): p. 8-17.
- 62. O`Brien, W. and G. Ryge: Relation between molecular force calculations and observed strengths of enamel metal interfaces. J. amer. Ceram. Soc., 1964. 47(5).
- 63. Dorsch, P.: Eine kritische Betrachtung der Normvorlagen für metallkeramische Restaurationen. Dent Lab, 1989. 37(8): p. 1133-1138.
- 64. Hohmann, W.: Gasblasenbildung bei goldreduzierten aufbrennfähigen Edelmetall-Gußwerkstoffen. Dent Lab, 1983. 31(3): p. 291-292.
- 65. Walter, M.: Zur Porenbildung in der keramischen Verblendung von Palladium-Silber-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1988. 43: p. 145-149.
- 66. Kollmannsperger, P. and K. Eichner: Zur Porenbildung in der Grenzschicht keramisch verblendeter Edelmetall-Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1984. 39: p. 753-756.
- 67. Petter, H.J. and W. Brämer: Nahezu blasenfreier metallkeramischer Zahnersatz bei geringem technischen Aufwand Elektrochemisches Verfahren optimiert den Edelmetall-Keramik-Verbund. Dent Lab, 1989. 37(11): p. 1601-1603.
- 68. Strietzel, R.: Gibt es halbe Löcher? Quintessenz Zahntech, 2012. 38(5): p. 613-616.
- 69. Strietzel, R.: Das Gießen von Metallen. Quintessenz Zahntech, 2013. 39(9): p. 1289-1298.
- 70. Knosp, H.: Über den Einfluß von Gasen in der Metallkeramik. Degussa Brief, 1978. 44: p. 3-12.
- 71. Hofstede, T.M., et al.: Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at metal-ceramic interface. J Prosthet Dent, 2000. 84(3): p. 309-317.
- 72. Brämer, W. and H.J. Petter: Untersuchung der Blasenbildung im Metallkeramik-Verbund. Dent Lab, 1990. 38: p. 65-66.
- 73. Abend, U.: Überlegungen zum Bildungsmechanismus von großen Blasen, in Persönliche Mitteilungen. 2007.
- 74. Strietzel, R.: Edelmetall-Legierungen im Keramik-Zeitalter Die Goldlegierung ein alter Hut? das dental labor, 2012. 7: p. 862-873.
- 75. Zhang, Y., J.A. Griggs, and W. Benham: Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelain. J Prosthet Dent, 2004. 91(2): p. 128-135.
- 76. Husemann, J.-P.: Untersuchungen über Porositäten in keramischen Zähnen. ZWR, 1976. 85(1): p. 8-15.
- 77. Tholey, M.J. and N. Thiel: Das Brennen von dentaler Verblendkkeramik. Quintessenz Zahntech, 2009. 35(8): p. 1018-1029.
- 78. Cheung, K.C. and B.W. DArvell: Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. Dent Mater, 2002. 18: p. 163-173.
- 79. Lide DR (Hrsg.): CRC Handbook of chemistry and physics, ed. B.R.A. Arbor. 1993, London/Tokyo: CRC Press.
- 80. Falbe, J. and M. Regilz: Römpp Chemie Lexikon, ed. e.u.n.b.A. 9. 1990, Stuttgart, New York: Thieme.
- 81. Quinn, G.D., K. Hoffman, and J.B. Quinn: Strength and fracture origins of a feldspathic porcelain. Dent Mater, 2012. 28: p. 502-511.

- 82. Semmelman, J.O.: A method of measuring porosity of porcelain teeth. J Dent Res, 1957. 36(6): p. 945-949.
- 83. Jones, D.W. and H.J. Wilson: Porosity in dental ceramics. Brit Dent J, 1975. 138(16): p. 16-21.
- 84. McLean, J.W. and T.H. Hughes: The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. Brit Dent J, 1965. 119(6): p. 251-267.
- 85. Walther, R.: Vergleichende Untersuchung von vier Abscher-Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen. 1994, Berlin. Zugleich Dissertation an der Freien Universität Berlin 1994.
- 86. Shell, J.S. and J.P. Nielsen: Study of the bond between gold, alloys and porcelain. J Dent Res, 1962. 41: p. 1425.
- 87. Anthony, D.H., et al.: Shear tests for measuring bonding in cast gold-alloyporcelain composites. J Dent Res, 1970. 49: p. 27-33.
- Sced, I.R. and J.W. McLean: The Strength of Metal/Ceramic Bonds withh Base Metal Containing Chromium. A Preliminary Report. Brit dent J, 1972. 132: p. 232-234.
- 89. Wight, T.A., I.C. Baumann, and G.B. Pelleu: Variables affecting the strenght of the porcelain/non-precions alloy bond. J Dent Res, 1977. 37: p. 570-577.
- 90. Wagner, E.: Die theoretischen Grundlagen der VITA / VMK / DEGUDENT-Technik. Zahnärzl Welt, 1965. 66: p. 334.
- 91. Lavine, M.H. and F. Custer: Variables affecting the strenght of bond between porcelain and gold. J Dent Res, 1966. 45: p. 32-36.
- 92. Groll, W.: Beurteilung der Festigkeit des Verbundes Metall/Keramik bei Edelmetall-Aufbrennlegierungen. Diplomarbeit Erlangen, 1980.
- 93. Schwickerath, H. and M.A. Morkbel: Grundlagen zur Prüfung des Verbundes Metall-Keramik. Dtsch Zahnärztl Z, 1983. 38: p. 949-952.
- 94. Schwarz, S., J. Lenz, and H. Schwickerath: Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. Dtsch Zahnärztl Z, 1988. 43: p. 1152-1158.
- 95. ISO 9693: Dental ceramic fused to metal restorative materials, I.O.f. Standardization, Editor. 1989: Genf.
- 96. DIN Deutsches Institut für Normung e.V: DIN 13927 (Entwurf 9/90) Metall-Keramik-Systeme - Anforderungen, Prüfung. 1990, Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 97. Silver, M., G. Klein, and M.C. Howard: An evaluation and comparison of jused to cast metals. J Prost Dent, 1960. 33: p. 1055-1064.
- 98. Voss, R.: Die Festigkeit metallkeramischer Kronen. DZZ, 1969. 24(8): p. 726-731.
- 99. Civjan, S.: Determination of apparent bond strenght of alloy-porcelain systems. J Dent Res, 1974. 53(Special Issue Abstract N. 742).
- 100. Anusavice, K.J., R.D. Ringle, and C.W. Fairhurst: A flexure-shear test for porcelain-fused-to-metal-bonding. J Dent Res, 1976. Spezial Issue Abstract No. 698.
- 101. Voss, R. and K. Eichner: Orientierende Untersuchungen über die Festigkeit metall-keramischer Kronen aus neuen Werkstoffen. Dtsch Zahnärztl Z, 1978. 33(456-460).
- 102. Chong, M.P. and D.R. Beech: A simple shear test to evaluate the bond strength of ceramic fused to metal. Aust Dent J, 1980. 25(6): p. 357-361.
- 103. von Máthé, D.: Ueber die Hejcmannsche Emailkrone. Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift, 1933. 46(1093-1098).

- 104. Ritze, H.: Untersuchungen einer Gold-Platinlegierung und den dazu aufbrennbaren keramischen Massen unter besonderer Berücksichtigung der Härte, Haftfestigkeit und Homogenität der Werkstoffe. Dtsch Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, 1966. 47(346-457).
- 105. Claus, H.: Untersuchungen zur Haftung von Keramik auf Metallegierungen. Dent Lab, 1981. 29(5): p. 749-752.
- 106. Carter, J.M.: An investigation into porcelain enameling of metal surfaces. Thesis. 1975: State University of New York at Buffalo.
- 107. Lenz, J.: Der Torsionstest zur Bestimmung der Scher-Verbundfestigkeit von Metall und Keramik. Phillip J, 1990. 1: p. 31-38.
- 108. Kappert, H.F.: Verarbeitungsprobleme bei Palladium- und NEM-Legierungen, in Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik, G.K. Siebert, Editor. 1989, Carl Hanser Verlag München Wien. p. 149-158.
- 109. Kappert, H.F., R. Becker, and W. Pollocek: Prüfung der Biegefestigkeit von Metall-Keramik-Verbundsystemen bei Verwendung von verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1988. 43: p. 445-452.
- 110. Gürtler, T., et al.: Festigkeit und Bruchcharakteristik von 2 Titankeramiksystemen. ZWR, 2005. 114: p. 20.
- 111. Khalouf, E.: Einfluss verschiedener Parameter auf die Ergebnisse des SCHWIC-KERATH - Versuches. 2003, Berlin. Zugleich Dissertation an der Freien Universität Berlin 2003.
- 112. Kappert, H.F., W. Riedling, and J. Weyhmann: Eine vergleichende Studie von drei Methoden zur Untersuchung des Metall-Keramik-Verbundes bei NEM-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z, 1985. 40: p. 1179-1186.
- 113. Marx, R.: Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen Verstärkung und Bruchzähigkeit. Dtsch Zahnärztl Z, 1993. 48(4): p. 229-236.
- 114. Anusavice, K.J., P.H. DeHoff, and C.W. Fairhurst: Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. J. Dent. Res., 1980. 58: p. 608.
- 115. Anusavice, K.J.: Suchtests (Screening Tests) für Metall-Keramik-Systeme, in Dental-Keramik Vorträge und Diskussionen anläßlich des 1. Internationalen Keramik-Symposiums, J.W. McLean, Editor. 1984, Quintessenz Verlags-GmbH: Chicago, Berlin, London, Rio de Janeiro, Tokyo. p. 379.
- 116. Körber, K.H. and K. Ludwig: Maximale Kaukraft als Berechnungsfaktor zahntechnischer Konstruktionen. Dent Lab, 1983. 31(1): p. 55-60.
- 117. Strietzel, R.: Wie prüfe ich den Metall-Keramik-Verbund? Quintessenz Zahntech, 2012. 38(4): p. 471-475.
- 118. Öilo, G., B. Johansson, and M. Syverud: Bond strength of porcelain to dental alloys - an evaluation of two test methods. Scand J Dent Res, 1981. 89: p. 289-296.
- 119. Drummond, J.L., et al.: Shear Testing of the Porcelain-Metal Bond. J Dent Res, 1984. 63(12): p. 1396-1401.
- 120. Beat Dörfler, P.W.F., Jens Fischer: Prüfung dentaler Edelmetall-Gußlegierungen. QZ Die Quintessenz der Zahntechnik Juni 1995.
- 121. Toutenburg, H., S. Toutenburg, and W. Walther: Datenanalyse und Statistik für Zahnmediziner. 1991: Carl Hanser Verlag München Wien.

- 122. Fahrmeir, L., et al.: Statistik Der Weg zur Datenanalyse, ed. 7.Auflage. 2010, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- 123. Sachs, L.: Statistische Entscheidungstechnik, in Angewandte Statistik, L. Sachs, Editor. 1999, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.
- 124. Zimny, F.: Vergleichende Untersuchung zum Einfluss der Position des Brenngutes auf Verbundfestigkeit. 2010, Berlin: Orale Struktur- und Entwicklungsbiologie der Medizinischen Fakultät Charité-Universitätsmedizin Berlin.
- 125. Pumpe, M.: Einfluss der Dauer und der Temperatur von Oxidbränden auf die Verbundfestigkeit zwischen Keramik und EMF-Legierungen. 2008, Berlin: Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Medizinischen Fakultät Charité-Universitätsmedizin Berlin.
- 126. Beck-Bornhold, H.P. and H.H. Dubben: Was ist p und warum ausgerechnet 0,05?, ed. B. 2. 1999, München: Info Onkologie Suppl 1 Urban und Vogel.
- 127. Derfert, B.: Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall-Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM- Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedrigschmelzender Keramik. Diss. FU Berlin. 2003, Berlin.
- 128. Dörfler, B., P.W. Fleetwood, and J. Fischer: Prüfung dentaler Edelmetall-Gußlegierungen. Quintessenz Zahntech 1995.
- 129. Völklein, F. and T. Zetterer: Praxiswissen Mikrosystemtechnik Grundlagen Technologien Anwendungen, ed. Auflage. 2006, Wiesbaden: Vieweg Praxiswissen.

9 Anhang

9.1 Verwendete Geräte und Materialien

- Bio PontoLloyd (Fa. BEGO)
- Bio PontoStar XL (Fa. BEGO)
- Edelkorund Abstrahlmittel Korox 110 µm (Fa. BEGO)
- Polyethylenfolienstreifen
- Gussmuffel Größe 3
- Gusskanal Stärke 4,0
- Einmettmasse Belavest SH (Fa. BEGO)
- Anmischflüssigkeit BEGOSOL HE 70 % (Fa. BEGO)
- WASSERMANN Dental Maschine (Fa. Wassermann)
- Rüttler KV-36 (Fa. Wassermann)
- BEGO Easy Mix Gerät (Fa. BEGO)
- Meditherm Vorwärmofen (Fa. BEGO)
- Nautilus CC+ Gießautomat (Fa. BEGO)
- BEGO Top Star Gerät (Fa. BEGO)
- Hartmetallfräse (Komet)
- digitaler Messschieber (BAHR-DIGIMESS 150A)
- Abdampfgerät Triton SLA Trockendampf und Nassdampf Reiniger (Fa. BEGO)
- Vita Vacumat 300 (Fa. Vita)
- Zubler Vario Press 300 (Fa. Zubler)

- mittelharter Kronenwachs
- Anstiftdraht Stärke 3,0
- SecuPress Muffeln für 200g (Fa. BEGO)
- Einweg-Press-Stempel (Fa. BEGO)
- diamantierte Trennscheibe (Fa. Komet)
- Standpoliergerät Presi (38 / Poisat France) Typ Mecapo 4B
- 800er Siliziumkarbid Schleifpapier
- Universalprüfmaschine Zwick Z010 (Fa. Zwick GmbH & Co)
- Stereoauflichtmikroskop Stemi 2000 C (Fa. Zeiss)
- Technovit 9100 Einbettkunststoff (Fa. HERAEUS KULZER)
- Digitalmikroskop VHX–500F (Fa. Keyence)

9.2 Messwerte und beschreibende Statistik

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	8,24	45,32
2	9,70	53,37
3	8,04	44,25
4	6,80	37,42
5	6,68	36,75
6	8,98	49,41
7	-	-

Tabelle 26: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 1

Tabelle 27: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 2

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,29	29,07
2	5,34	29,39
3	5,69	31,30
4	5,12	28,15
5	5,42	29,82
6	5,71	31,41
7	5,73	31,54

Tabelle 28: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 3

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,90	32,47
2	6,01	33,06
3	6,15	33,82
4	6,00	33,02
5	7,95	43,75
6	6,37	35,03
7	5,88	32,35

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	6,28	34,56
2	5,64	31,04
3	5,91	32,52
4	5,05	27,76
5	5,67	31,16
6	5,93	32,61
7	5,13	28,22

Tabelle 29: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 4

Tabelle 30: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 5

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,38	24,09
2	5,87	32,26
3	4,69	25,80
4	3,82	21,01
5	4,22	23,22
6	4,27	23,48
7	3,89	21,38

Tabelle 31: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 6

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,29	29,07
2	3,92	21,56
3	7,46	41,06
4	3,51	19,31
5	4,02	22,14
6	5,98	32,88
7	3,77	20,74

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,93	27,10
2	4,81	26,45
3	5,51	30,33
4	5,42	29,79
5	5,22	28,71
6	6,13	33,71
7	7,13	39,21

Tabelle 32: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 7

Tabelle 33: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 8

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,93	27,14
2	5,07	27,86
3	5,33	29,29
4	4,32	23,77
5	5,57	30,63
6	6,16	33,90
7	5,94	32,69

Tabelle 34: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 9

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,03	27,69
2	5,06	27,84
3	6,18	34,00
4	4,38	24,08
5	5,51	30,33
6	5,55	30,53
7	5,94	32,66

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,40	29,69
2	6,32	34,77
3	4,83	26,55
4	6,24	34,30
5	6,24	34,31
6	5,94	32,65
7	5,44	29,92

Tabelle 35: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 10

Tabelle 36: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 11

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,02	27,61
2	4,80	26,40
3	5,64	31,02
4	5,02	27,61
5	5,93	32,62
6	6,17	33,94
7	5,67	31,19

Tabelle 37: Messprotokoll Bio PontoLloyd Serie 12

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,76	26,17
2	4,62	25,39
3	5,22	28,71
4	5,09	28,00
5	4,02	22,11
6	5,98	32,87
7	4,12	22,68

SCHWICKERATH-						
Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio Ponto Lloyd	1	2	3	4	5	6
Mittelwert	44,42	30,10	34,79	30,98	24,46	26,68
Median	44,79	29,82	33,06	31,16	23,48	22,14
Mittelwert/Median	0,99	1,01	1,05	0,99	1,04	1,21
Standardabweichung	6,54	1,33	4,06	2,37	3,80	8,03
Variationskoeffizient	14,72	4,43	11,66	7,64	15,54	30,12
min. Wert	36,75	28,15	32,35	27,76	21,01	19,31
max. Wert	53,37	31,54	43,75	34,56	32,26	41,06

Tabelle 38: Beschreibende Statistik Bio PontoLloyd Serien 1 – 6

Tabelle 39: Beschreibende Statistik Bio PontoLloyd Serien 7 – 12

SCHWICKERATH-						
Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio PontoLloyd	7	8	9	10	11	12
Mittelwert	30,76	29,33	29,59	31,74	30,06	26,56
Median	29,79	29,29	30,33	32,65	31,02	26,17
Mittelwert/Median	1,03	1,00	0,98	0,97	0,97	1,01
Standardabweichung	4,42	3,46	3,35	3,10	2,86	3,72
Variationskoeffizient	14,38	11,79	11,32	9,76	9,53	13,99
min. Wert	26,45	23,77	24,08	26,55	26,40	22,11
max. Wert	39,21	33,90	34,00	34,77	33,94	32,87

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,91	28,95
2	6,38	31,24
3	6,93	33,98
4	5,38	26,34
5	6,14	30,09
6	5,56	27,25
7	5,76	28,22

Tabelle 40: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 1

Tabelle 41: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 2

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,21	25,51
2	5,61	27,48
3	4,88	23,90
4	5,41	26,50
5	4,60	22,54
6	4,55	22,31
7	-	-

Tabelle 42: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 3

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,65	27,69
2	5,47	26,81
3	5,33	26,10
4	5,46	26,77
5	5,21	25,51
6	5,86	28,72
7	6,11	29,93

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,81	23,58
2	6,14	30,06
3	6,00	29,42
4	5,42	26,54
5	3,99	19,56
6	5,88	28,83
7	6,01	29,45

Tabelle 43: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 4

Tabelle 44: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 5

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,83	23,66
2	4,73	23,17
3	5,38	26,38
4	5,22	25,59
5	5,60	27,45
6	3,73	18,29
7	4,48	21,96

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,29	25,94
2	5,46	26,75
3	6,21	30,45
4	6,33	31,01
5	5,77	28,30
6	5,37	26,32
7	5,55	27,21

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,33	26,11
2	5,16	25,27
3	5,72	28,02
4	6,00	29,41
5	5,77	28,29
6	5,80	28,40
7	4,70	23,03

Tabelle 46: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 7

Tabelle 47: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 8

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,49	22,00
2	4,23	20,73
3	7,78	38,12
4	4,43	21,72
5	4,64	22,75
6	9,02	44,20
7	4,15	20,34

Tabelle 48: M	lessprotokoll Bio	PontoStar XL	Serie 9
---------------	-------------------	--------------	---------

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,18	25,37
2	5,05	24,73
3	5,05	24,75
4	5,13	25,15
5	6,81	33,35
6	3,92	19,21
7	5,09	24,95

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,66	22,85
2	6,43	31,51
3	6,05	29,66
4	6,17	30,24
5	6,83	33,49
6	6,33	31,01
7	6,01	29,44

 Tabelle 49: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 10

Tabelle 50:	Messprotokoll B	io PontoStar XI	L Serie 11

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,59	27,39
2	7,26	35,56
3	5,57	27,32
4	7,32	35,86
5	6,09	29,82
6	5,05	24,77
7	6,85	33,57

Tabelle 51: Messprotokoll Bio PontoStar XL Serie 12

Prüfkörper	Kraft [N]	Verbundfestigkeit [MPa]
1	7,33	35,90
2	7,30	35,76
3	6,18	30,30
4	6,18	30,29
5	7,20	35,29
6	5,97	29,24
7	8,83	43,27

SCHWICKERATH-						
Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio PontoStar XL	1	2	3	4	5	6
Mittelwert	29,44	24,71	27,36	26,78	23,79	28,00
Median	28,95	24,71	26,81	28,83	23,66	27,21
Mittelwert/Median	1,02	1,00	1,02	0,93	1,01	1,03
Standardabweichung	2,60	2,13	1,54	3,90	3,09	2,02
Variationskoeffizient	8,82	8,61	5,63	14,58	13,00	7,20
min. Wert	26,34	22,31	25,51	19,56	18,29	25,94
max. Wert	33,98	27,48	29,93	30,06	27,45	31,01

Tabelle 52: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL Serien 1 – 6

Tabelle 53: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL Serien 7 – 12

SCHWICKERATH-						
Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio PontoStar XL	7	8	9	10	11	12
Mittelwert	26,93	27,12	25,36	29,74	30,61	34,29
Median	28,02	22,00	24,95	30,24	29,82	35,29
Mittelwert/Median	0,96	1,23	1,02	0,98	1,03	0,97
Standardabweichung	2,24	9,78	4,14	3,33	4,41	4,90
Variationskoeffizient	8,30	36,06	16,31	11,20	14,41	14,28
min. Wert	23,03	20,34	19,21	22,85	24,77	29,24
max. Wert	29,41	44,20	33,35	33,49	35,86	43,27

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	6,57	31,55
2	6,63	31,82
3	7,17	34,43
4	6,50	31,19
5	6,05	29,02
6	6,92	33,22
7	7,36	35,34

Tabelle 54: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 1

Tabelle 55: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 2

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,66	22,39
2	4,43	21,24
3	3,72	17,86
4	6,50	31,18
5	4,59	22,02
6	5,01	24,04
7	6,54	31,39

Tabelle 56: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 3

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,21	25,01
2	5,38	25,84
3	5,56	26,68
4	5,22	25,04
5	3,517	16,88
6	5,17	24,82
7	5,22	25,08

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	4,04	19,38
2	4,56	21,87
3	3,36	16,11
4	4,37	20,97
5	5,92	28,42
6	3,47	16,6
7	-	-

Tabelle 57: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 4

Tabelle 58: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 5

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]
1	5,37	25,78
2	5,15	24,74
3	5,23	25,12
4	5,30	25,46
5	4,76	22,87
6	5,29	25,38
7	5,48	26,31

Tabelle 59: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 6

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]			
1	5,28	25,34			
2	5,28	25,36 29,23			
3	6,09				
4	5,99	28,77			
5	5,67	27,23			
6	5,19	24,92			
7	5,82	27,92			

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]				
1	3,29	15,79				
2	6,49	31,13				
3	7,35	35,29				
4	4,57	21,94				
5	5,69	27,31				
6	5,92	28,43				
7	-	-				

Tabelle 60: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 7

Tabelle 61: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 8

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]			
1	5,04	24,21			
2	5,19	24,90			
3	4,76	22,86			
4	5,54	26,61			
5	5,35	25,68			
6	6,44	30,92			
7	5,00	24,01			

Tabelle 62: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 9

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]			
1	6,17	29,59			
2	5,32	25,52			
3	5,19	24,93			
4	4,81	23,08			
5	5,70	27,36			
6	5,39	25,89			
7	4,89	23,49			

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]				
1	4,08	19,58				
2	3,10	14,88				
3	5,92	28,42				
4	-	-				
5	6,31	30,29				
6	6,88	33,02				
7	4,68	22,46				

Tabelle 63: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 10

Tabelle 64: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 11

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]				
1	4,86	23,32				
2	5,87	28,17				
3	4,67	22,44				
4	6,20	29,74				
5	6,19	29,71				
6	4,49	21,56				
7	6,03	28,93				

Tabelle 65: Messprotokoll Bio PontoStar XL + Zn Serie 12

Prüfkörper	Kraft [N]	Haftverbundfestigkeit [MPa]			
1	5,11	24,53			
2	9,15	43,92			
3	6,45	30,94			
4	5,84	28,04			
5	5,95	28,58			
6	4,79	22,99			
7	5,79	27,80			

SCHWICKERATH-Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio PontoStar XL + Zn	1	2	3	4	5	6
Mittelwert	32,37	24,30	24,19	20,56	25,09	26,97
Median	31,82	22,39	25,04	20,18	25,38	27,23
Mittelwert/Median	1,02	1,09	0,97	1,02	0,99	0,99
Standardabweichung	2,14	5,12	3,29	4,48	1,10	1,77
Variationskoeffizient	6,60	21,07	13,60	21,81	4,38	6,56
min. Wert	29,02	17,86	16,88	16,11	22,87	24,92
max. Wert	35,34	31,39	26,68	28,42	26,31	29,23

Tabelle 66: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL + Zn Serien 1 – 6

Tabelle 67: Beschreibende Statistik Bio PontoStar XL + Zn Serien 7 – 12

SCHWICKERATH-Test	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie	Serie
Bio PontoStar XL + Zn	7	8	9	10	11	12
Mittelwert	26,65	25,60	25,69	24,78	26,27	29,54
Median	27,87	24,90	25,52	25,44	28,17	28,04
Mittelwert/Median	0,96	1,03	1,01	0,97	0,93	1,05
Standardabweichung	6,91	2,64	2,25	6,96	3,65	6,87
Variationskoeffizient	25,91	10,31	8,75	28,08	13,91	23,24
min. Wert	15,79	22,86	23,08	14,88	21,56	22,99
max. Wert	35,29	30,92	29,59	33,02	29,74	43,92

Lebenslauf

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.
Eidesstattliche Versicherung

"Ich, Katharina Schmidt, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: "Einfluss der Oberflächenbehandlung von zinkhaltigen Goldlegierungen auf die Blasenbildung in Opakern" selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung (siehe "Uniform Requirements for Manuscripts (URM)" des ICMJE *-www.icmje.org*) kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) ent-sprechen den URM (s.o) und werden von mir verantwortet.

Meine Anteile an etwaigen Publikationen zu dieser Dissertation entsprechen denen, die in der untenstehenden gemeinsamen Erklärung mit dem/der Betreuer/in, angegeben sind. Sämtliche Publikationen, die aus dieser Dissertation hervorgegangen sind und bei denen ich Autor bin, entsprechen den URM (s.o) und werden von mir verantwortet.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§156,161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst."

Datum

Katharina Schmidt

Anteilserklärung an etwaigen erfolgten Publikationen

Nicht einschlägig

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Roland Strietzel für die Überlassung des Themas, die fachliche Unterstützung, die intensive Betreuung und stete Hilfsbereitschaft im Verlauf der gesamten Arbeit. Die konstruktiven Kritiken und Vorschläge haben zu einem erheblichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Firma BEGO danke ich für die Bereitstellung der verwendeten Materialien und der Benutzung ihrer Laborräume.

Bei den Labormitarbeitern der Firma BEGO bedanke ich mich für die nette Betreuung vor Ort, die intensive Einführung in die Technik der Prüfkörperherstellung und die geduldige Unterweisung im Umgang mit den Laborgeräten und den zahntechnischen Materialien. Ein besonderer Dank gilt hierbei Frau Poppinger für ihre Hilfe bei der Durchführung der SCHWICKERATH – Versuche.

Ein besonderer Dank gebührt meinem Freund Herrn Dr. Philipp Kühner für seine Hilfe bei der Erstellung der Statistik und die unermüdliche Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt zudem meinen Eltern Christine und Dr. Joachim Schmidt, die mir diese Promotion ermöglicht, mich während der Zeit der Promotion nach Kräften unterstützt und immer wieder motiviert haben.