

Aus dem Institut für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

***In-vitro*-Untersuchungen zum Einfluss von Siliziumnitrid-
Zwischenschichten auf den Titan-Keramik-Verbund**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät

Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Ralph Desens

aus Berlin

1. Gutachter Prof. Dr. W.B. Freesmeyer
2. Gutachter Priv.-Doz. Dr. Dr. M. Stiller
3. Gutachter Prof. Dr. J. Geis-Gerstorfer

Datum der Promotion 19.11.2010

1 Einleitung	5
2 Schrifttum	6
2.1 Werkstoff Titan	6
2.2 Dentale Keramiken	9
2.3 Metall-Keramik-Verbund	10
2.4 Titankeramiken	11
2.5 Siliziumnitrid, Si_3N_4	13
2.5.1 Klassifizierung, Anwendung	13
2.5.2 Modifikationen	14
2.5.3 Synthetische Herstellung und Eigenschaften	15
2.5.4 Oxidation von Siliziumnitrid	15
2.5.5 Medizinische und zahnmedizinische Anwendung	17
2.6 Oberflächenmodifikation in Dünnschichttechnologie	17
2.6.1 Ionenimplantation	17
2.6.2 Plasma-Immersion-Ionenimplantation	19
2.6.2.1 Funktionsprinzip	19
2.6.2.2 Vorteile und Nachteile	21
2.6.2.3 Weiterentwicklung zum Abscheideverfahren	21
3 Problemstellung	22
3.1 Hypothesen	23
3.1.1 Oxidationsschutz, Keramikverbund	23
3.1.2 Schichtdicke der Siliziumnitridschicht	23
3.1.3. Eigenspannungen in der Siliziumnitridschicht	24
4 Material und Methode	25
4.1 Untersuchte Werkstoffe	25
4.2 Herstellung der Titan-Prüfkörper	26
4.3 Beschichtung der Titanoberfläche im PII-Verfahren	27
4.4 Auftragen der keramischen Massen	28
4.5 3-Punkt-Biege-Schertest nach Schwickerath	30

5 Ergebnisse	32
5.1 Statistik	32
5.1.1 Statistische Verfahren	32
5.1.2 Vergleich aller Untersuchungsreihen	34
5.1.3 Duceratin plus	35
5.1.4 GC Initial Ti	37
5.1.5 Noritake Super Titanium	40
5.1.6 Tizian	42
5.1.7 Triceram	44
5.1.8 Vita-Titankeramik	46
5.1.9 Vergleich 60 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung	49
6 Diskussion	51
6.1 Fehlerdiskussion	51
6.2 Vergleich mit Literaturangaben	52
6.3 Effekte der Siliziumnitrid Beschichtung	54
6.3.1 Vergleich innerhalb der Untersuchung	54
6.3.2 Vergleich mit anderen Autoren mit gleicher Fragestellung	57
6.3.3 Antworten auf die Hypothesen	59
7 Schlussfolgerung	60
8 Zusammenfassung	61
9 Summary	63
10 Literaturverzeichnis	65
11 Anhang	76
12 Danksagung	93
13 Erklärung	94

1 Einleitung

Titan ist aufgrund seiner hervorragenden Biokompatibilität, Korrosionsfestigkeit sowie seiner guten physikalischen Eigenschaften, vor allem durch den Einsatz als Implantatwerkstoff, aus der Zahnmedizin nicht mehr wegzudenken [65, 88]. Seit das Titan Ende der Achtziger Jahre in der restaurativen Zahnheilkunde Einzug hielt, war man bestrebt auch die keramische Verblendung von Titangerüsten zu ermöglichen [58, 59, 83, 139].

Bestimmte positive Eigenschaften des Titans verursachen jedoch gleichzeitig eine Vielzahl von Problemen und Schwierigkeiten bei der Verarbeitung. Trotz der vielen Weiterentwicklungen der dentalen Titantechnologien besteht nach wie vor immer noch ein Problem bei der Verblendung mit Keramik. Aufgrund der Eigenschaften des Metalls wurden spezielle Verblendkeramiken erforderlich. Die hohe Sauerstoffaffinität des Titans hat besondere Bedeutung, wodurch während des Brennvorgangs der Titankeramik ein ausgeprägtes Wachstum von oxidhaltigen Zwischenschichten stattfindet. Die Sprödigkeit der Zwischenschichten und die geringe Haftung auf dem Titan wird als Ursache für die geringeren Verbundwerte angesehen. Aus diesem Grunde wurden spezielle Bonder entwickelt, die die Oxidation des Titans während des keramischen Brennvorgangs verhindern sollen [1, 38, 83, 105, 107, 121, 138, 148, 159]. Die Verwendung der Bonder in den Dentallaboratorien ist mit Schwierigkeiten verbunden. In den Verarbeitungsanweisungen sind nur sehr allgemeine Angaben zu finden beziehungsweise sind die Angaben nicht eindeutig. Sie enthalten teilweise sich widersprechende Anweisungen. Das betrifft besonders die Schichtdicke des Bonders [2, 5, 8, 9, 10, 12, 143, 162].

Um die Oxidation der Titanoberfläche zu vermindern, kann eine Beschichtung der Titanoberfläche durchgeführt werden. Dies wurde in verschiedenen Studien untersucht [113, 115, 154, 157, 160, 172]. Krause, Schubert und Wieczorrek haben versucht Titankeramiken ohne Bonder ohne Verluste an Haftfestigkeit aufzubrennen, wenn das Titan mit Schichten versehen wurde, die eine Oxidation vermeiden [77, 133, 165]. In der vorliegenden Arbeit wird eine Beschichtung der Titanoberfläche mit Siliziumnitrid untersucht. Es soll der Verbund zu den am Markt befindlichen Titankeramiken ohne Bonder erhöht werden. Eigentliches Ziel ist es, dass die Haftfestigkeit der Keramik ohne Bonder auf dem beschichteten Titan eine ähnliche Höhe erreicht wie mit Bonder auf nicht beschichtetem Titan. Eine Haftung die für die sichere Anwendung im Patientenmund ausreicht, sollte jedoch mindestens erreicht werden. Es wird in dieser Untersuchung auf die Arbeit von Krause aufgebaut.

2 Schrifttum

2.1 Werkstoff Titan

Wegen seiner geringen Dichte und gleichzeitig hohen Festigkeitswerten wird das Titan industriell in der Luft- und Raumfahrttechnik, im Schiffbau, in der chemischen Industrie, beim Kraftwerk- und Maschinenbau sowie aufgrund seines unmagnetischen Verhaltens auch bei der Herstellung von Navigations- und Standortbestimmungsgeräten mit höchster Genauigkeit eingesetzt [158, 175]. Im Bereich der Medizin wird Titan aufgrund seiner guten biologischen Verträglichkeit zur Herstellung von künstlichen Hüftgelenken, Herzklappenprothesen, Knochennägel und -schrauben sowie als Gehäuse für Herzschrittmacher verarbeitet [158].

Für die Herstellung von Zahnersatz wird Titan seit etwa 1982 eingesetzt. Es wurden am Anfang Vollgusskronen hergestellt und klinische Nachuntersuchungen durchgeführt [55, 56, 127]. Für die Herstellung von Implantaten war der Werkstoff schon früher im Einsatz. Als erster setzte 1968 Linkow Titan für blattförmige Implantate für den zahnmedizinischen Einsatz ein, gefolgt 1969 von Brånemark mit schraubenförmigen Implantaten [19, 100].

Am Anfang war der Umgang mit dem Titan in der Zahntechnik und Zahnmedizin noch mit Problemen verbunden. Das betraf vor allem die Gusstechnologie [37, 61]. Durch die ständige Entwicklung der Verarbeitungstechniken hat die Titan-Technologie schon seit Jahren einen Stand erreicht, der einen Einsatz bei allen Indikationen der Inlay-, Kronen-, Brücken- sowie Implantatprothetik bis hin zu gegossenen Stiftaufbauten möglich macht [36, 168].

Titan hat eine sehr geringe Dichte von $4,51 \text{ g/cm}^3$ und ist ein Leichtmetall. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1668 °C , der Siedepunkt bei etwa 3300 °C . Es ist ein Monometall mit nur sehr geringen Anteilen an anderen Elementen. Dieser Anteil bestimmt die Einteilung des Titans in Reinheitsgrade. Die Reinheitsgrade 1-4 unterscheiden sich nur geringfügig im Eisen-Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil. In der Zahnmedizin wird in der Regel Titan Grad 1 verwendet. Für Titan Grad 1 beträgt die Härte nach Vickers 126, die Zugfestigkeit 290-410 MPa, die 0,3% Dehngrenze 180 MPa, die Bruchdehnung 30% und der Elastizitätsmodul 90 GPa [91, 159].

Die niedrige Wärmeleitfähigkeit von Titan (15,6 W/mK) im Gegensatz zu anderen Dentallegierungen (Nichtedelmetall-Legierungen 40-60 W/mK, Edelmetall-Legierungen 120-300 W/mK) ist für den Schutz der Pulpa vor schädigenden hohen Temperaturen wichtig. Die Wärmeleitfähigkeit von Dentin beträgt 0,59 W/mK und von Zahnschmelz 0,88 W/mK [81, 118].

Es gibt es zwei Möglichkeiten für die Herstellung von Zahnersatz aus Titan. Die erste Methode hat Titan, das durch Kaltverarbeitung in seinen Eigenschaften optimiert wurde, als Ausgangsmaterial (gezogenes Titan). Es wird dabei mit Hilfe von CAD (Computer-aided-Desing/CAM(Computer-aided-machining) -Verfahren aus einem massiven Titanhalbzeug der Zahnersatz mechanisch herausgeschliffen oder zum Beispiel Kroneninnenflächen durch Funkenerosion aus dem Halbzeug herausgearbeitet [17, 49, 81, 130, 131, 152]. Die zweite Methode besteht in der Gusstechnik, die jedoch aufgrund der Materialeigenschaften des Titans mit einem höheren Aufwand im Gegensatz zur Edelmetall- und Nichtedelmetall-Gusstechnik verbunden ist. Durch die hohe Reaktionsfreudigkeit des Titan kommt es im geschmolzenen Zustand zu Reaktionen besonders mit der Einbettmasse. Es werden Sauerstoff, aber auch übrige Bestandteile der Einbettmasse wie Stickstoff, Phosphor, Silizium oder Aluminium aufgenommen. In den oberflächennahen Bezirken des Titans bildet sich eine Reaktionsschicht (α -case) aus. Diese α -case zeichnet sich durch eine Erhöhung der Härte, Sprödigkeit, Inhomogenitäten, Mikrorisse und eine unerwünschte Verfärbung aus. Sie weist elektrochemisch ein unedleres Verhalten als das reine Titan auf und ist nicht biokompatibel. Sie muss vor der Weiterverarbeitung völlig entfernt werden [13, 21, 109, 117, 123, 159].

Mit der Hilfe von chemisch stabileren Einbettmassen wurde die Dicke der α -case auf unter 30 μm verringert. Eingesetzt werden dabei Zirkoniumoxid/Zirkoniumester-Massen und Einbettmassen auf Basis von Refraktäroxiden (Magnesium, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid) [21, 93]. Ein Vorteil des CAD/CAM-Verfahrens bei der Bearbeitung von Titan ist, dass das aus dem Halbzeug herausgefräste Titan α -case frei ist. Die Gefügestruktur ist homogener und hat keine Fehler wie Gaseinschlüsse oder Lunker. Im Gegensatz zum feinen globulären Gefüge des gezogenen Titans ist das Gefüge des Gusstitans nadelförmig und hat eine deutlich höhere mittlere Korngröße [14, 15, 33, 65, 70, 71, 122].

Bei der Bearbeitung des Titan sind einige Besonderheiten zu beachten. Die Schnittgeschwindigkeit soll etwa zwischen 5 und 125 m/min liegen. Zur Bearbeitung sind besonders Werkzeuge aus Hartmetall, möglichst titankarbidfreie Sorten mit hohem Gehalt an

Wolframkarbid geeignet [175]. Die niedrige Schnittgeschwindigkeit verhindert, dass es bei der spanabhebenden Bearbeitung durch zu hohe Temperaturen zu einer Verschweißung des Schleifkörpers mit den abgehobenen Spänen kommt [144, 164, 175].

Für die Entfernung der α -case beim gegossenem Titan gibt es heute unterschiedliche Abstrahlmethoden (Mikrostrahlen, Kugelstrahlverfahren oder Shot peening). Durch das Abstrahlen mit kugelförmigem Material auf der Basis von Zirkoniumdioxid soll verhindert werden, dass das Titan durch das Beschleifen mit Fräsen oberflächlich beschädigt wird (plastische Deformationen, Gefügestörungen) [40, 92, 94, 95, 96].

Bei einer Temperatur von $882,5^{\circ}\text{C}$ setzt beim Titan eine Phasenumwandlung ein. Es geht über von der hexagonalen α -Form in die kubisch-raumzentrierte β -Form. Diese Temperatur wird als allotrope Umwandlungstemperatur bezeichnet [20, 82, 83, 84, 121].

Titan weist weiterhin eine extrem hohe Beständigkeit gegen Korrosion auf. Sie ist auf die Eigenschaft von Titan zurückzuführen, sehr intensiv mit Sauerstoff zu reagieren. Kommt reines Titan in Kontakt mit Luftsauerstoff, so bildet sich augenblicklich eine schützende Titanoxidschicht von einigen hundert Angström. Wird diese Schicht zerstört, bildet sie sich sofort neu. Sie schirmt das Titan hermetisch von seiner Umgebung ab und wird als Passivierungsschicht bezeichnet. Dieses Titanoxid ist eine sehr widerstandsfähige und korrosionsbeständige Verbindung, da es durch Säuren kaum gelöst werden kann. Auch elektrochemisch hat die Titanoxid-Oberfläche Vorteile. Sie ist elektrisch nicht-leitend, was Oxidation oder Reduktion des Titans zum Beispiel im Speichel der Mundhöhle deutlich herabsetzt. Diese Eigenschaften sind Ursache für die gute Biokompatibilität des Titans. In der zahnmedizinischen Literatur wird beschrieben, dass die Titanoxidschicht die Formel TiO_2 hat und aus Rutil besteht. Es gibt nur wenige andere Verbindungen, die stabiler als Rutil sind [20, 34, 62, 121, 144, 159].

2.2 Dentale Keramiken

Als Keramik werden Werkstoffe oder daraus hergestellte Gegenstände bezeichnet, die aus einem nicht-metallischen anorganischen Pulver geformt und durch einen Sintervorgang verfestigt werden. Dentalkeramik gehört zu der Materialgruppe der Gläser. Konventionelle Keramiken bestehen aus zwei unterschiedlichen Gefügephasen, nämlich aus einer Glasphase, welche im wesentlichen von Feldspatgläsern auf Silikatbasis (System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$) gebildet wird. Die kristalline Phase besteht in der Hauptsache aus Leuzitkristallen. Außerdem wird in der Keramik ein kleiner Anteil an Poren vorgefunden [51, 104].

Zahnkeramik hat im Gegensatz zum herkömmlichen Hartporzellan praktisch keinen Anteil an Kaolin. Der mengenmäßig wichtigste Bestandteil ist der Feldspat, vor allem der Kalifeldspat ($\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$). Vorteil des Feldspates ist, dass er beim Brennen fast vollständig verglast. Der noch zusätzlich in der Rezeptur der Zahnkeramik verbleibende Quarz erhöht die Festigkeit und die Transparenz der Keramik. Um die Brenntemperatur herabzusetzen werden von den Herstellern noch Alkalien und Erdalkalien in die Keramik aufgenommen [79, 124].

Wichtig für die Verblendung von Metall-Legierungen mit Keramik ist, dass beim Abkühlen nach dem Brand nur geringe Spannungen entstehen dürfen. Deshalb dürfen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Wärmeausdehnungskoeffizient, WAK) keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Da Keramiken spröde sind und eine gute Druckfestigkeit aufweisen, werden die WAK so abgestimmt, dass sich in der Keramik Druckspannungen und im Metall Zugspannungen aufbauen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient einer Keramik kann durch eine Veränderung der Leuzitanteile abgestimmt werden, d. h. je höher der Leuzitanteil, umso höher ist der Ausdehnungskoeffizient. Da der WAK der reinen Glasmatrix mit dem WAK des Titans fast übereinstimmt, enthalten Titankeramiken wenig oder keinen Leuzit [103, 147, 151, 169].

2.3 Metall-Keramik-Verbund

Das zwischen Metall und Keramik ein Verbund zustande kommt, wird auf folgende Mechanismen zurückgeführt:

1. Primäre Haftung (chemische Haftung)
2. Mechanische Retention
3. Kompressionskräfte beim Aufschrumpfen keramischer Massen
4. Bindung durch Adhäsion

1. Primäre Haftung (chemische Haftung)

Oxidierbare Metalle wie zum Beispiel Eisenlegierungen können über Oxide eine chemische Verbindung zu aufgesinterten Silikaten (Grundbaustein der Silikate: SiO_4 Tetraeder) eingehen. Edelmetall-Legierungen, die entsprechende Oxide nicht bilden können, müssen deshalb erst unedle Komponenten zugesetzt werden. Bei den hohen Temperaturen der Aufbrennvorgänge diffundieren diese an die Oberfläche und bilden dort eine Oxidschicht, die für eine Keramikhaftung notwendig ist. Bei Nichtedelmetall-Legierungen befinden die Elemente, die das Oxid bilden, bereits vor dem Brennvorgang an der Metalloberfläche. Diese Haftung wird als chemische Haftung bezeichnet und entsteht über Sauerstoffbrücken zwischen dem Silizium der Keramik und den Oxid bildenden Elementen in der Metalloberfläche. Sie trägt zu 52% zur Metall-Keramik-Bindung bei [18, 28, 103, 150].

2. Mechanische Retention

Um mechanische Haftung der Keramik auf der Oberfläche der Metall-Legierung zu erreichen, bedarf es einer genügenden Oberflächenrauigkeit der Gerüste. Sie wird durch Bearbeitung mit groben rotierenden Instrumenten oder durch Abstrahlen mit Al_2O_3 gewährleistet. So wird die Oberfläche vergrößert und gereinigt und eine verbesserte Benetzung mit der Keramikmasse erreicht. Die keramische Masse kann im geschmolzenen Zustand die Retentionen umfließen und ist im erstarrten Zustand fest verankert. Die mechanische Retention macht 22 % der Keramikhaftung aus [28, 35, 124, 145, 146, 150].

3. Kompressionskräfte beim Aufschrumpfen keramischer Massen

Eine zusätzliche mechanische Retention wird durch den Schrumpfungsprozess der Keramik beim Brand in der Abkühlungsphase bewirkt. Dabei wird die Keramik auf Druckspannung gebracht. Der WAK der Keramik soll hierbei geringfügig niedriger als der WAK der Aufbrennlegierung sein. Die Kompressionskräfte tragen zu 25,5% zur Haftung der Keramik auf dem Metall bei [27, 64, 150].

4. Bindung durch Adhäsion

Hier werden intermolekulare Kräfte, so genannte van der Waals-Kräfte, als ein weiterer Faktor des Haftverbundes angesehen. Diese Kräfte kommen meist durch Dipolbindungen zustande und wirken nur über kurze Distanzen. Sie haben vor allem Einfluss auf die Benetzung der Metalloberfläche, machen aber etwa nur 1% der Keramikhaftung aus [27, 64, 112, 150].

Es wird davon ausgegangen, dass die Theorien über die Metall-Keramik-Verbindung auch für den Titan-Keramik-Verbund gültig sind [44, 78].

2.4 Titankeramiken

Für die Verblendung des Titans mit Keramik wurden spezielle Keramiken entwickelt, die in ihren Eigenschaften auf das Titan abgestimmt wurden. Dabei zu berücksichtigen sind der niedrige WAK-Wert des Titans, die allotrope Umwandlungstemperatur bei 882,5 °C und die hohe Reaktion mit Sauerstoff [1, 83, 105, 107, 138, 148].

Die Angaben des WAK von Titan liegen zwischen $8,4$ und $10,8 \times 10^{-6} \times \text{K}^{-1}$. Die Unterschiede liegen an unterschiedlichen Messmethoden und Materialien, vor allem aber an der Aufheiz- und Abkühlrate und dem Temperaturbereich. Nach Low et. al sollte der WAK-Wert der Keramik für die Titanverblendung unterhalb von $8,5 \times 10^{-6} \times \text{K}^{-1}$ liegen [101].

Im Bereich der allotropen Umwandlungstemperatur stellt sich die Kristallstruktur des Titans um: Sie wandelt sich um von der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (α -Titan) in das kubisch-raumzentrierte β -Titan (siehe oben). Wenn also beim keramischen Brennprozess das Titan oberhalb dieser Temperatur erhitzt wird, dann kann beim Abkühlen eine Umordnung der Metalloberfläche stattfinden mit einer daraus resultierenden Volumenvergrößerung. Sie ergibt sich daraus, dass das Gitter des β -Titans einen 17,4 % höheren Raumbedarf hat als das Gitter des α -Titans. Dabei entstehen unerwünschte Spannungen in der Kontaktzone von Titan und Keramik, wodurch die Verbundfestigkeit gemindert wird. Titankeramikern müssen deshalb unterhalb der allotropen Temperatur gebrannt werden [20, 82, 83, 84, 105, 113, 121].

Niedrige Brenntemperaturen der Titankeramikern sind außerdem erwünscht wegen der hohen Reaktivität von Titan mit Sauerstoff [1, 16, 31, 60, 82, 88, 107, 148]. Aus diesem Grund sollten die Titankeramik-Massen möglichst wenig Sauerstoff an das Titan abgeben [85, 86, 121, 138]. Dadurch kann das Wachstum von Zwischenschichten in der Kontaktzone Titan und Keramik vermieden werden, die den Verbund schwächen würden.

Diese Zwischenschichten entstehen durch chemische Reaktionen zwischen der Keramik und dem Titan. Es kommt zur Diffusion von Sauerstoff von der Keramik in die Oberfläche des Titans. Dadurch entstehen in der Titanoberfläche Titanoxidschichten. Auch wird die Diffusion weiterer Keramikbestandteile in die oberflächlichen Titanoxidschichten beobachtet. Dabei handelt es sich um Barium, Kalium und Natrium. Auch Zinn ist an der Oxidation des Titans beteiligt. Diese Elemente können mit dem Titan komplexe Titanoxide ausbilden. Als Hauptursache für die Oxidation der Titanoberfläche beim Brennen der Keramik wird das Siliziumoxid angesehen, das den Hauptbestandteil der Keramik bildet. Als Folge der Reaktionen während des Brennprozesses formieren sich in der Oberfläche des Titangerüsts Titan-Silizium-Sauerstoff-Verbindungen [1, 31, 45, 47, 48, 54, 67, 68, 69, 75, 76, 110, 115, 140, 161].

Über eine Keramik für die Verblendung von Titan berichten als erste Togaya et al. 1983 [148]. Veröffentlichungen von Menis et al. und Tanaka über keramische Massen, die für die Titanverblendung geeignet sind, folgten einige Jahre später [107, 108, 139]. Etwa 1990 wurden die ersten kommerziellen Titankeramikern am Markt angeboten oder waren kurz vorher eingeführt worden [50, 83, 117, 121]. Zwei Keramikern erschienen um 1990 mit einem Bonder [6, 50, 83]. Bei zwei weiteren Titankeramikern wurden Bonder zu einem späteren Zeitpunkt hinzugefügt [117, 161]. Eine 1999 auf den Markt gebrachte Titankeramik enthielt einen Bonder

[99]. Vor kurzem sind zwei neue Titankeramiken ohne Bonder auf den Markt gebracht worden. In der Zwischenzeit ist allerdings für eine dieser Keramiken ein Bonder entwickelt worden [11, 39].

Bonder werden verwendet, um die Oxidation der Titanoberfläche beim Brennen zu vermindern. Außerdem sollen durch die Bonder Oxide von der Titanoberfläche gelöst werden, die schon vor dem keramischen Brand bestehen. Auch soll die weitere Oxidation der Titanoberfläche im Verlauf des keramischen Brandes durch einen Versiegelungseffekt vermieden werden. Ziel ist es, die Haftung der Keramik auf dem Titan zu verbessern [38, 120, 121, 159]. Eine Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, dass sich durch die Bonder die Haftfestigkeit von Titankeramiken steigert [2, 12, 38, 69, 105, 115, 138, 143, 156, 162].

2.5 Siliziumnitrid, Si_3N_4

2.5.1 Klassifizierung, Anwendung

Im Bereich der technischen Keramik unterscheidet man drei Keramiktypen: oxidische-, nichtoxidische- und Compositkeramiken (aus oxidischer und nichtoxidischer Keramik zusammengesetzt). Es wird bei den nichtoxidischen Keramiken zwischen Carbiden, Boriden, Nitriden und Siliziden unterschieden. Innerhalb der Gruppe der Nichtoxidkeramiken zählt das Siliziumnitrid neben dem Siliziumkarbid zu den wichtigsten Vertretern. Siliziumnitrid ist eine der am intensivsten untersuchten Keramiken. Es wurde zunächst vor etwa 25 Jahren für Hochtemperaturanwendungen im Elektronikbereich bekannt. Ab den 1970er Jahren wurde das Siliziumnitrid dann intensiv erforscht. Geeignet ist es für eine Vielzahl von Anwendungen wie Motorenteile, Pumpenverschlussteile, Schneidwerkzeuge, Kugeln und andere Teile für Kugellager. Es zeichnet sich aus durch eine im Vergleich geringe Dichte, exzellente mechanische Eigenschaften besonders bei hohen Temperaturen und hohe Resistenz gegen thermische Belastungen und chemische Attacken (hohe Oxidationsresistenz). Gute tribologische Eigenschaften und gleichzeitig ein hoher Widerstand gegen Abnutzung sind ebenfalls Eigenschaften des Siliziumnitrids. Der Ersatz von Metallen durch Keramiken in der Turbinen- und Verbrennungsmotortechnik machte sowohl höhere Betriebstemperaturen als auch verbesserte Effizienz möglich. Dies war ein wichtiger Grund für die intensive Entwicklung der Verarbeitungs- und Bearbeitungstechnologien des Siliziumnitrids [63, 125, 141, 174].

2.5.2 Modifikationen

Vom Siliziumnitrid gibt es drei kristallinen Phasen, und zwar die α -, β - und γ -Modifikation. Die γ -Modifikation ist erst seit kurzem bekannt und kann nur unter extrem hohem Druck produziert werden. Sie hat keine praktische Bedeutung. Die wichtigen α - und β -Modifikationen bestehen aus hexagonalen Kristallen. Sie unterscheiden sich in der Orientierung der Kristalle. Die α -Modifikation ist die instabilere Modifikation und geht bei Erhitzen über den Schmelzpunkt (1400 °C), wenn eine flüssige Phase des α -Siliziumnitrids vorliegt, durch Prezipation in die stabile β -Modifikation über (α - β Transformation) [46, 106, 171, 173].

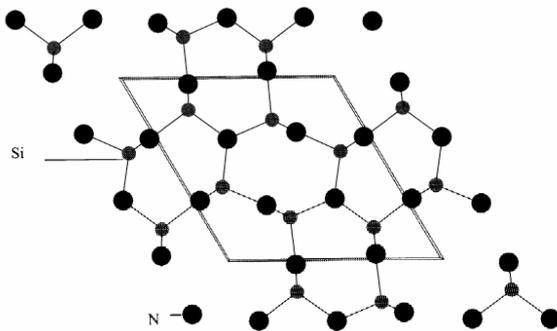


Abbildung 1: Hexagonale Struktur des β Si_3N_4 nach [119]

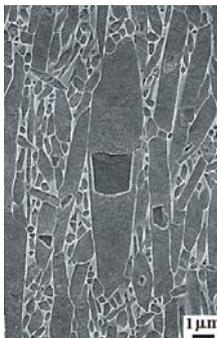


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopisches Bild: Mikrostruktur/Textur von β Si_3N_4 [173].

2.5.3 Synthetische Herstellung und Eigenschaften

Das natürliche Vorkommen von Siliziumnitrid ist sehr eingeschränkt. Deshalb müssen Siliziumnitrid-Keramiken synthetisch hergestellt werden. Dabei wird industriell zunächst Siliziumnitrid-Pulver hergestellt, aus dem durch temperaturgestützte Sinterprozesse komplexe Bauteile hergestellt werden können. Dabei wird hauptsächlich ein gasgestütztes Sinterverfahren (GPSN) angewendet [90, 106].

Eigenschaften von hochverdichtetem Siliziumnitrid sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Dichte (g/cm^3)	> 3,20
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	29,3
Biegefestigkeit (MPa)	1200
Wärmeausdehnungskoeffizient ($\times 10^{-6} \times \text{K}^{-1}$)	3,2
Elastizitätsmodul (GPa)	320
Bruchzähigkeit K_{Ic} ($\text{MNm}^{3/2}$)	8,3

Tabelle 1: Eigenschaften von dichtgesintertem Siliziumnitrid [74]

Trotz der hervorragenden werkstofftechnischen Eigenschaften des Siliziumnitrids ist seine Anwendung beziehungsweise Verwendung bisher begrenzt. Grund dafür ist, dass das Siliziumnitrid-Pulver als Ausgangsmaterial und die beim Pressen des Siliziumnitridpulvers notwendigen Additive verhältnismäßig teuer und wenig verfügbar sind. Außerdem ist der Produktionsprozess mit hohem Aufwand verbunden [106].

2.5.4 Oxidation von Siliziumnitrid

Siliziumnitrid ist chemisch instabil, wenn es mit Luft in Verbindung kommt. Mit dem Luftsauerstoff bildet es eine oberflächliche Oxidationsschicht aus (passive Oxidation). Sie behindert die weitere Oxidation. Diese Oxidationsschicht ist eine amorphe Silikatschicht. Es wird der folgende Reaktionsweg als wahrscheinlich angesehen [137]:



Es ist, wie Untersuchungen gezeigt haben, mit einer sehr geringen Oxidation des Siliziumnitrids bei einer Temperatur von 1000 °C zu rechnen. Die Massezunahme liegt selbst nach 240 Minuten Brenndauer bei weit weniger als 1 mg/cm². Erst bei einer Temperatur von über 1100 °C kommt es zunächst (schon während der ersten Minuten) zu einer stärkeren Oxidation. Dabei entsteht die oben bereits beschriebene Silikatschicht. Anschließend nimmt die Oxidationsrate dann wieder deutlich ab. Grund dafür ist, dass die entstandene oberflächliche Silikatschicht das Siliziumnitrid vor weiterer Oxidation schützt [42].

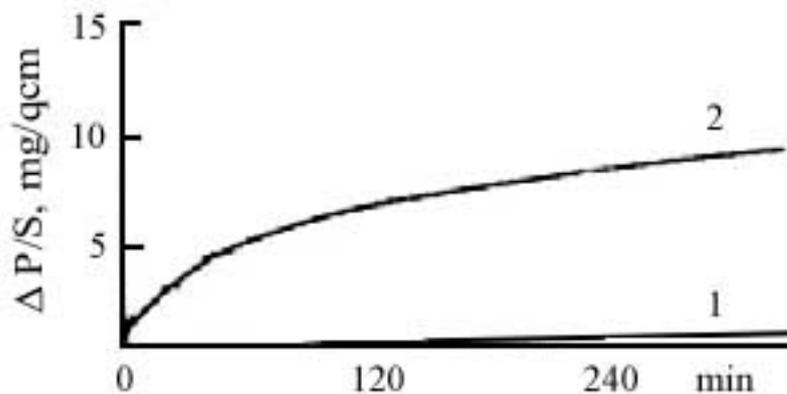


Abbildung 3: Oxidationskinetik von Siliziumnitrid: Δ P/S: Massezunahme
1: bei 1000 °C, 2: bei 1100 °C [42]

2.5.5 Medizinische und zahnmedizinische Anwendung

Im Bereich der Medizin wird das Siliziumnitrid bisher nicht bedeutend verwendet. Die Eigenschaften von Siliziumnitrid-Bioglas-Kompositen werden in neueren Studien untersucht. Dies ist ein Material, das mit Diamantschichten versehen wird und für den Bereich der Hüft- und Kniegelenks-Prothetik verwendet werden kann [3, 129].

In der Zahnmedizin wurde Siliziumnitrid zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Titan und Keramik in Laborversuchen eingesetzt. Es wurden Siliziumnitridschichten auf dem Titan aufgebracht, und zwar vor dem Aufbrennen der Verblendkeramiken. Erste Untersuchungen hierzu haben Wang et al. durchgeführt. Darauf bauen weitere Untersuchungen von Krause auf. Angewendet wurden bei diesen Untersuchungen Dünnschicht- beziehungsweise Ionenstrahltechnologien zum Aufbringen der Siliziumnitridschichten auf das Titan [77, 155, 157].

2.6 Oberflächenmodifikation in Dünnschichttechnologie

Indem man Schichten aufträgt oder Fremdelemente einträgt und so die Oberflächenerscheinung eines Werkstoffs modifiziert, können die spezifischen Eigenschaften eines Materials im oberflächennahen Bereich verändert werden. Üblich hierzu sind herkömmliche Abscheideverfahren wie CVD (Chemical Vapour Deposition) oder PVD (Physical Vapour Deposition). Dazu kommt die aus dem Bereich der Mikroelektronik stammende Ionenimplantation. Sie kann mit den CVD- und PVD-Abscheideverfahren kombiniert werden zu sogenannten Hybridverfahren [43].

2.6.1 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation findet in einer Hochvakuumkammer statt. Darin werden Ionen in einer Ionenquelle erzeugt. Indem ein elektrisches Feld angelegt wird, werden die Ionen aufgrund ihrer positiven Ladung zum negativen Pol des elektrischen Felds bewegt. Sie erreichen dabei sehr hohe Geschwindigkeiten, abhängig von der Stärke der Spannung des elektrischen Feldes, in

Kiloelektronenvolt (KeV) angegeben (Ionenenergie). Zwischen 10 und einigen 100 KeV ist der typische Bereich der Energien zur Beschleunigung von Ionen.

In der Hochvakuumkammer wird das Material platziert, in das die Ionen eingebracht werden sollen (Substratmaterial). Die Ionen dringen dank ihrer hohen Geschwindigkeit in die Oberfläche des Substratmaterials ein. Dabei verlieren die eingeschossenen Ionen durch Kollisionen mit den Atomkernen des Substratmaterials ihre Geschwindigkeit. Sie kommen nach der Beendigung des kollisionsbedingten Abbremsvorgangs in einer bestimmten Eindringtiefe zur Ruhe. Damit entsteht in der Oberfläche des Substratmaterials eine Zone, in der sich eingeschossene Ionen und Substratmaterial durchsetzen. Die Tiefe der Durchmischungszone hängt ab von der Stärke der Beschleunigung der Ionen und von der Dichte des Substratmaterials. Sie kann von einigen Hunderstel bis zu einigen Zehntel μm betragen. Steuern lässt sich die Implantation durch die Beschleunigung der Ionen sowie durch die Anzahl implantierter Ionen pro cm^2 (Ionendosis). Es lassen sich durch die Ionenimplantation Zwangslegierungen von Materialien herstellen, die mit herkömmlichen Verfahren nicht miteinander legierbar wären. Zugleich lässt sich so die Oberfläche von Materialien sehr gezielt verändern. Es ist zu betonen, dass dabei nur die Oberfläche des Werkstoffs modifiziert und der Rest des Werkstoffs nicht verändert wird [23, 30, 43, 166, 167].

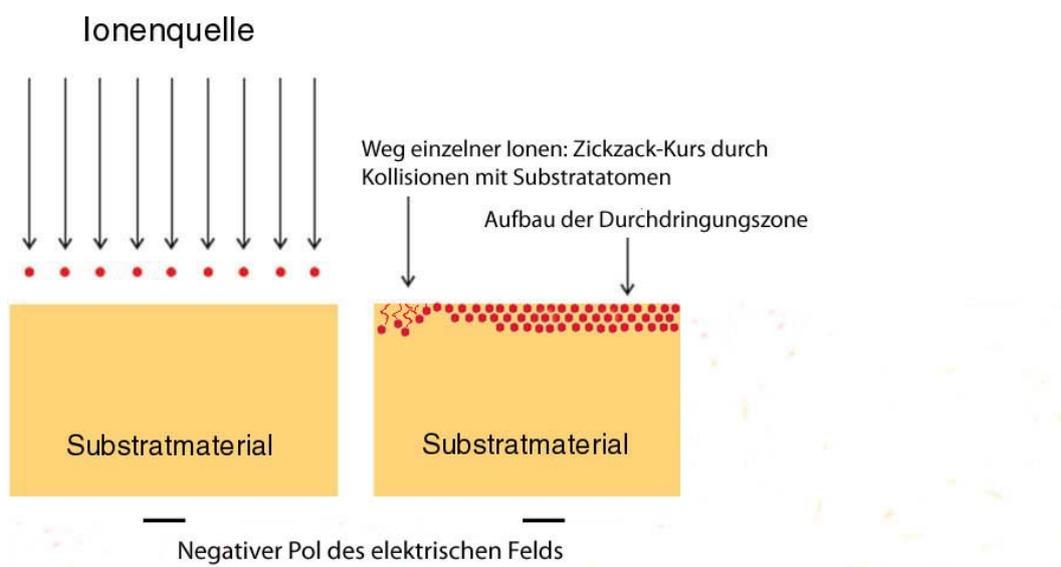


Abbildung 4: Ionenimplantation / Plasma-Immersionen-Ionenimplantation und Abscheidung
links: Beginn der Implantation, rechts Aufbau der Durchdringungszone [4]

Ein Nachteil bei der Ionenimplantation ist die Schwierigkeit, komplexer geformte Körper gleichmäßig zu implantieren. Dies liegt in der Technik des Verfahrens begründet, da es sich dabei um einen line-of-sight Prozess handelt. Bei der Implantation in unebene Oberflächen wird es notwendig, das Substratmaterial in der Implantationsanlage zu bewegen beziehungsweise zu rotieren. Das macht die Durchführung des Verfahrens deutlich schwieriger. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen wurde die Plasma-Immersions-Ionenimplantation entwickelt [26, 29].

2.6.2 Plasma-Immersions-Ionenimplantation

2.6.2.1 Funktionsprinzip

Bei der Plasma-Immersions-Ionenimplantation wird das Substrat direkt in der Ionenquelle platziert und negativ aufgeladen. Die Plasma-Immersions-Ionenimplantation ist zu Beginn PIII-Verfahren oder einfach nur PIII genannt worden. Heute wird sie als PII-Verfahren oder PII bezeichnet.

Es werden, ähnlich wie der herkömmlichen Ionenimplantation, die positiven Ionen in die Oberfläche des Materials implantiert. Dabei wird jedoch eine Plasma-Ionenquelle benutzt. Sie erzeugt ein Plasma des Materials, das implantiert werden soll. Dabei ist Plasma der Begriff dafür, dass das zu implantierende Material in den gasförmigen Zustand gebracht wird. Das Gas besteht nicht nur aus Molekülen, sondern auch aus Ionen des zu implantierenden Materials. Das Plasma enthält neben den Ionen allerdings die gleiche Zahl an freien Elektronen und ist deshalb nach außen quasineutral [29, 87].

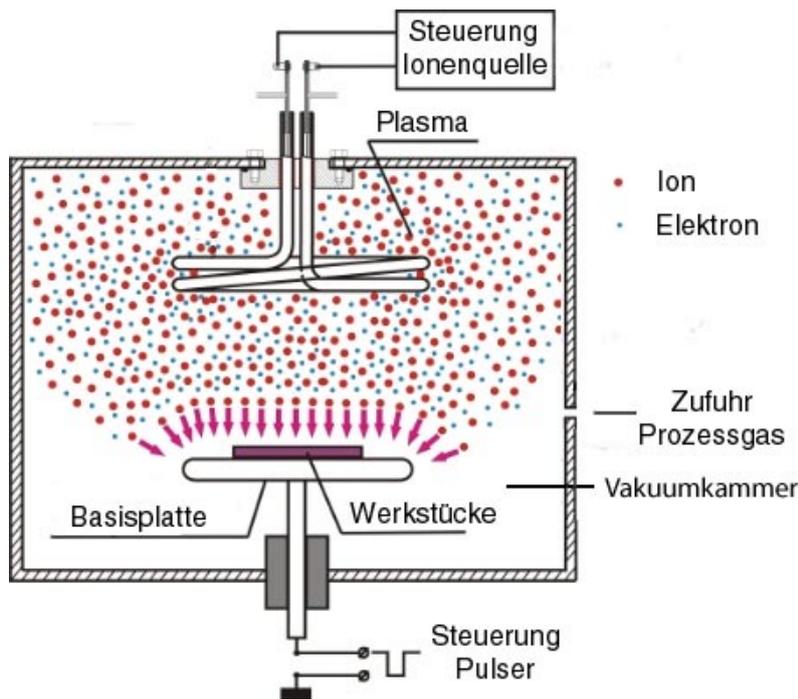


Abbildung 5: PII-Anlage, modifiziert nach [73]

Die Abbildung 5 zeigt eine PII-Anlage. Die Basisplatte wird negativ aufgeladen. Damit werden gleichzeitig die Werkstücke negativ aufgeladen, die mit der Basisplatte elektrisch leitend verbunden sind. Durch die negative Ladung der Werkstücke werden die positiven Ionen aus dem Plasma auf die Oberfläche beschleunigt und in die Oberfläche implantiert.

Dabei werden die Werkstücke immer nur sehr kurzzeitig negativ aufgeladen, um nach einer Pause erneut negativ aufgeladen zu werden (Pulsen). Aufladezeiten von 8-200 μs und Pausenzeiten bei $> 50 \mu\text{s}$ sind dabei typisch. Dies ist notwendig, da während der negativen Aufladung der Werkstücke die Elektronen der Plasmawolke, welche die Werkstücke umgibt, weggedrückt werden. Dadurch entsteht ein aufgeladener Bereich oberhalb der Oberfläche der Werkstücke, in dem das Plasma nur noch aus Ionen besteht (Plasmahülle). Die nach außen nicht neutrale Plasmahülle um das Werkstück würde sich jedoch bei etwas längerem Aufrechterhalten der negativen Aufladung des Substratmaterials unweigerlich bis an die Wände der Vakuummutter ausdehnen. Das Plasma wäre damit zusammengebrochen. Damit wäre die Fortsetzung der Implantation von Ionen aus dem Plasma wegen des Zusammenbruchs des Plasmas nicht mehr möglich [29, 142].

2.6.2.2 Vorteile und Nachteile

Vorteile des PII-Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Ionenimplantationsverfahren sind die wesentlich höhere Ionendosis und deswegen kürzere Prozesszeiten. Auch ist es möglich, in komplex geformte und größere Werkstücken zu implantieren. Die Werkstücke müssen dabei nicht bewegt oder rotiert werden. Ein Nachteil ist die geringere Beschleunigung der Ionen auf maximal 100 KeV. Aus technischen Gründen kann außerdem der Ionenstrahl nicht - wie bei der klassischen Ionenimplantation - durch Massenseparation von Fremdelementen gereinigt werden [25, 29].

2.6.2.3 Weiterentwicklung zum Abscheideverfahren

Für die PII wurden am Anfang gasförmige Plasmen verwendet. Der Schwerpunkt lag dabei im Bereich der stickstoffhaltigen Plasmen. In der Weiterentwicklung kamen kondensierbare Plasmen und hier vor allem Plasmen von Metallionen hinzu. Damit hat sich die reine Implantation erweitert zu einem Implantations- und Abscheideverfahren. In der elektrischen Aufladungsphase der Werkstücke kommt es dabei zu einer Implantation. Ergänzend dazu findet in den Pausen, also bei neutraler Ladung der Werkstücke, eine physikalische Abscheidung statt, die einer CVD- beziehungsweise einer PVD-Abscheidung sehr nahe kommt (Abbildung 4). Dadurch nimmt das heute in Verwendung befindliche PII-Verfahren eine Zwischenstellung ein zwischen der zuerst eingeführten Dünnschicht-Abscheidung (CVD- und PVD-Verfahren) und der Ionenimplantation [4].

3 Problemstellung

Die Hersteller von Verblendkeramiken für Titan stehen wegen der hohen Sauerstoffreaktivität des Titans vor der Aufgabe, während des Keramikbrands zu verhindern, dass die Titanoberfläche übermäßig oxidiert. Deshalb enthalten marktübliche Titankeramiken Bonder. Eine Ausnahme ist die Titankeramik Tizian, die ohne Bonder aufgebrannt wird und in dieser Untersuchung berücksichtigt wird. Nach Herstellerangaben erfüllt der Opaquer der Tizian-Keramik die Funktion des Bonders [11].

Ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung der Bonder ist die Schichtdicke. Hierzu finden sich in den Arbeitsanleitungen nur allgemeine Angaben. Für den Verbund ist nach den Empfehlungen der Hersteller eine zu hohe Schichtdicke ebenso schädlich wie eine zu geringe. Allgemein wird eine gleichmäßig dünne, aber deckende Schicht gefordert. Im Kontrast dazu stehen die Angaben der GC Initial Ti, wo ausschließlich eine sehr dünne Schichtstärke des Bonders empfohlen wird. Zwei Hersteller haben, um die Handhabung der Bonder im dentalen Laboratorium zu erleichtern, neben den üblichen, aus Pulver und Modellierflüssigkeit zu mischenden Bondern auch gebrauchsfertige Bonder in Pastenform in das Verblendkeramik-System aufgenommen. Außerdem bietet einer dieser Hersteller zusätzlich ein sogenanntes Spray-on Verfahren für das Auftragen des Bonders an [5, 8, 9, 10]. Die unterschiedlichen Empfehlungen und die verschiedenen Systeme zum Aufbringen der Bonder zeigen die Schwierigkeiten bei der Anwendung der Bonder für Titankeramiken. Auch in der Literatur sind stark schwankende Angaben zur Schichtstärke der Bonder zwischen 0,25 mm, 100 μm , 40 μm und 30-40 μm zu finden [12, 38, 114, 156]. Es handelt sich hierbei um Schwankungen bis ca. Faktor 8.

Die Schrumpfung der Keramik beim Brennen kommt als weiterer Faktor hinzu, der die Schichtdicke bestimmt. Sie kann in der Praxis durch den Zahntechniker nur schwer kontrolliert werden. Auch müssen in dentalen Laboratorium oft komplexe Titan-Brückengerüste mit dem Bonder versehen werden. Das ist eine zusätzliche Herausforderung beim Bemühen um eine einheitliche Schichtstärke [133, 165].

In der vorliegenden Studie wird deshalb ein exakt steuerbares und reproduzierbares Verfahren zum Aufbringen einer gleichmäßigen Schicht auf das Titan untersucht. Die Schicht soll dabei die Titanoberfläche vor übermäßiger Oxidation schützen. Dadurch soll die Funktion des Bonders

übernommen werden. Zusätzlich soll sie eine Verbindung mit der Keramik und dem Titan eingehen, um einen Verbund zwischen dem Titan und der Keramik zu ermöglichen.

Für die dentalen Laboratorien soll erreicht werden, die untersuchten Titankeramiken auf dem beschichteten Titan auch ohne Bonder aufzubrennen zu können. Dabei sollte ein Verlust an Verbundfestigkeit möglichst gering sein. Im Idealfall kommt es zu einer Verbindung ohne Einbußen an Verbundfestigkeit. Eine Haftung die für die sichere Anwendung im Patientenmund ausreicht, sollte jedoch mindestens erreicht werden.

3.1 Hypothesen

3.1.1 Oxidationsschutz, Keramikverbund

Es wird die Hypothese aufgestellt, das eine Siliziumnitrid-Schicht auf dem Titan für einen guten Keramik-Verbund ohne Bonder ein geeignetes Material sein sollte. Wegen der geringen Oxidation des Siliziumnitrids aufgrund seiner Reaktionsträgheit kann es die Titanoxidation beim Keramikbrand verringern. Da die Oberfläche von Siliziumnitrid sich jedoch mit Sauerstoff verbindet wird zusätzlich die Hypothese aufgestellt, dass sich ein chemischer Verbund zur Verblendkeramik über Sauerstoffbrücken ausbilden kann [42, 106, 157].

3.1.2 Schichtdicke der Siliziumnitridschicht

Es ist eine weitere Hypothese, dass eine Schichtdicke von ca. 0,3 μm des Siliziumnitrids ausreicht, um die Oxidation des Titans während der Keramikbrands deutlich zu verringern. Das ergibt sich aus den Untersuchungen von Krause, auf die diese Untersuchung aufbaut [77]. Außerdem soll die Schichtstärke verändert werden, um die optimale Schichtstärke empirisch zu ermitteln. Da keine Erfahrungen über die notwendigen Schichtdicken vorliegen, wird die dünnste Schicht mit 0,07 μm gewählt und schrittweise erhöht.

3.1.3 Eigenspannungen der Siliziumnitridschicht

Die Siliziumnitridschicht in den Untersuchungen von Krause hatte infolge des Abscheidungsverfahrens (Ionenstrahlgestütztes Abscheidungsverfahren) verbundmindernde Eigenspannungen [77]. Aus diesem Grund wird ein anderes Abscheidungsverfahren gewählt, das vor allem mit einer geringeren Ionenenergie arbeitet, das PII-Verfahren. Es wird die Hypothese aufgestellt dass die hiermit abgeschiedenen Schichten geringere Eigenspannungen aufweisen .

4 Material und Methode

4.1 Untersuchte Werkstoffe

Für die Untersuchungen wurde unlegiertes Titan Grad 1 (Dentaurum GmbH, Ispringen), verwendet. Als Verblendkeramiken wurden die in der folgenden Tabelle genannten Titankeramiken verwendet.

Keramik	Hersteller
Duceratin plus	DeguDent GmbH, Hanau-Wolfgang
GC Initial Ti	GC Europe N.V., Leuven
Noritake Super Porcelain Ti-22	Noritake Co limited, Ceramics and Material Group Nagoya
Tizian	Schütz Dental GmbH, Rosbach
Triceram	Dentaurum Winkelstroeter KG, Ispringen
Vita-Titankeramik	Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH u. Co KG, Bad Säckingen

Tabelle 2. Verwendete Titankeramiken

Es wurden außer bei der Tizian und der Vita-Titankeramik folgende Materialien eingesetzt:

Haftbinder (pulverförmig) + Modellierflüssigkeit

Opaker (pulverförmig) + Modellierflüssigkeit

Dentinmasse (pulverförmig, Farbe A3) + Modellierflüssigkeit

Bei der Tizian Keramik ist kein Binder enthalten. Die Funktion des Bonders soll hier der Opaker übernehmen. Bei der Vita-Titan-Keramik wird statt eines pulverförmigen Bonders ein Pastenbinder in gebrauchsfertiger Konsistenz verwendet.

4.2 Herstellung der Titan-Prüfkörper

Die metallische Prüfkörperkomponente wurde im Gussverfahren hergestellt. Es wurden dazu aus einer 0,5 mm dicken Kunststoff-Folie (Polycarbonat, Röhm GmbH, Darmstadt) mit einer Hebel-Schneidemaschine 25 mm lange und 3 mm breite Streifen geschnitten. Anschließend wurden die Folienstreifen an einen Gussmuldenformer ringförmig angestiftet und in Rematitan Plus Einbettmasse für Kronen- und Brücken eingebettet (Dentaurum Winkelstroeter KG, Ispringen). Der Guss wurde mit einer Rematitan Autocast Gießanlage (Dentaurum Winkelstroeter KG, Ispringen) angefertigt. Nach dem Ausbetten und Abtrennen der Prüfkörper vom Gussmuldenformer wurden die Reste der Einbettmasse von den Gussrohlingen vorsichtig mit Al_2O_3 Abstrahlen (250 μm , 1,5 bar) entfernt. Durch ein abwechselndes Beschleifen mit einer kreuzverzahnten Fräse und Abschleifen auf SiC-Schleifpapier (320'er) wurde die α -case vollständig entfernt. Die Prüfkörperoberfläche, die mit Keramik verblendet werden sollte, wurde zum Schluss noch einmal mit 320'er Schleifpapier geschliffen und danach mit Al_2O_3 (150 μm) mit 3 bar für ca. 15 Sekunden abgestrahlt. Nach 10 Minuten wurden die Prüfkörper mit Isopropyl-Alkohol und Dampfstrahler gereinigt.

Die Dicke der Prüfkörper wurde an 5 Stellen mit einem Schnelltaster (Kroeplin Längenmessgeräte GmbH, Schlüchtern) gemessen (Abbildung 6). Der Mittelwert dieser fünf Messungen war die Basis für die weiteren Berechnungen der Haftfestigkeit. Diese Messungen wurden vor dem Abstrahlen mit dem 150 μm Al_2O_3 durchgeführt.



Abbildung 6: Messpunkte für die Dicke der Prüfkörper

Außerdem wurde die Breite der einzelnen Prüfkörper mit einer Schieblehre auf 1/10 Millimeter gemessen.

Auf einen Teil der Metall-Prüfkörper wurden die Keramiken nach den Angaben der Hersteller aufgebrannt. Auf den anderen Teil der Prüfkörper wurde die Fläche, die mit Keramik beschichtet werden sollte, mit einer Siliziumnitridschicht versehen. Dazu wurde das Verfahren der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation und Abscheidung (PII) durchgeführt (siehe unten, Abbildung 8: Verlaufsdiagramm).

4.3 Beschichtung der Titanoberfläche im PII-Verfahren

In der PII-Anlage PII 100 (CCR Technology, Rheinbreitbach) wurden die Siliziumnitridschichten aufgebracht (BCB GmbH, Neubrandenburg). Die Anlage besteht aus einer Vakuumkammer in der sich eine Trägerplatte, eine Magnetron-Sputterquelle und ein Verdampfer befindet. Die Titanstreifen werden auf die Trägerplatte gelegt. Dabei zeigt die Oberfläche der Titanstreifen, die mit Keramik verblendet werden soll, nach oben. In der Vakuumkammer wird ein Unterdruck von $6,2 \times 10^{-4}$ bar erzeugt. In der Magnetron-Sputterquelle befindet sich eine Siliziumscheibe. Aus der Siliziumscheibe werden Siliziumatome und Siliziumionen herausgelöst, indem ein elektrisches Magnetfeld eingeschaltet wird, das sich über der Siliziumscheibe befindet. Diese Atome und Ionen verteilen sich in der Vakuumkammer und bilden dort ein Siliziumplasma (heißes Gas aus Siliziumatomen, Siliziumionen und Elektronen, siehe Kapitel 2.6.2.1 und 2.6.2.3) [24]. Es wird zusätzlich über eine weitere Plasmaquelle verdampfter Stickstoff in die Vakuumkammer eingeleitet. Der Stickstoff und das Silizium bilden zusammen ein Gasgemisch, das zu etwa 25% aus Silizium- und Stickstoffionen besteht. Durch pulsierendes negatives Aufladen der Trägerplatte der Anlage und damit auch der Titanplättchen (Energie 10 KeV, Frequenz ca. 150 Hz) werden die positiven Siliziumionen und Stickstoffionen auf die Oberfläche des Titans gezogen. Dabei kommt es am Anfang zu einer Durchmischung zwischen den Silizium- und Stickstoffionen und den Titanatomen. In den Phasen, in denen die Titanstreifen nicht negativ geladen sind, kommt es zu einer Abscheidung von Siliziumatomen und Stickstoffatomen aus dem Gas auf die Titanoberfläche. Diese werden dann beim nächsten negativen Puls durch die Implantation von Stickstoff- und Siliziumionen verdichtet. So baut sich eine Siliziumnitridschicht auf der Oberfläche der Titanstreifen auf. Weitere Informationen über das PII-Verfahren sind in der Literatur zu finden [25, 26, 29, 142].

Nach profilometrischen Untersuchungen (CCR Technology, Rheinbreitbach) weist die verwendete Anlage PII 100 (bei den gewählten Einstellungen der Anlage) eine Abscheiderate von ca. 0,07 μm pro 15 Minuten auf. Es ist aufgrund der Untersuchung von Krause davon auszugehen, dass um die Titanoberfläche vor Oxidation beim Keramikbrand zu schützen, eine Dicke der Siliziumnitridschicht von ca. 0,3 μm ausreichend ist. Da untersucht werden sollte, ob eine geringere Schichtdicke ebenfalls zum Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation genügt oder ob sich durch eine dickere Schicht bessere Ergebnisse erzielen lassen, wurde bei der ersten Serie eine Siliziumnitridabscheidung von 15 Minuten durchgeführt. In den darauf folgenden Serien wurde die Abscheidungsdauer jeweils auf 30 und 60 Minuten verdoppelt. Nachdem die Ergebnisse der Untersuchung bekannt waren, wurde eine weitere Serie mit einer Abscheidungsdauer von 90 Minuten gebildet (siehe Tabelle 3).

Dauer der Abscheidung in Minuten	Schichtdicke in μm ca.
15	0,07 μm
30	0,14 μm
60	0,28 μm
90	0,42 μm

Tabelle 3: Dauer der Abscheidung und Schichtdicke

4.4 Auftragen der keramischen Massen

Alle Prüfkörper wurden im selben Keramikofen vom Typ Austromat 3001 (R. Hinterberger GmbH, Freilassing) gebrannt. Der Brennvorgang wurde nach den Anforderungen der Hersteller in folgender Reihenfolge durchgeführt:

Bonderbrand, Opakerbrand, Dentinmassenbrand, Korrekturbrand, Glanzbrand

Für die Tizian wurde, da hier kein Bonder benutzt wird, der Opaquerbrand zweimal durchgeführt. Dadurch soll die gleiche Anzahl an Bränden erreicht werden. Es wurde beim 2. Opaquerbrand keine Opaquermasse aufgetragen um unterschiedliche Dicken des Opaquers zu vermeiden.

Die Temperaturführungen sind im Anhang verzeichnet. Durch Anfertigung von Brennproben mit transparenter Masse wurde die Brenntemperatur für jede Keramik exakt eingestellt. Dabei war es für alle Keramiken notwendig, die Brenntemperatur um 10°C höher einzustellen.

Das Auftragen der Bonder und Opaquermassen erfolgte mit einem Glasspatel. Die Dentinmassen wurden mit einem dünnen Pinsel aufgetragen. Beim Aufbringen der Massen stellte eine selbstkonstruierte Vorrichtung (Abbildung 7) sicher, dass die Keramik in den korrekten Dimensionen gebrannt wird.

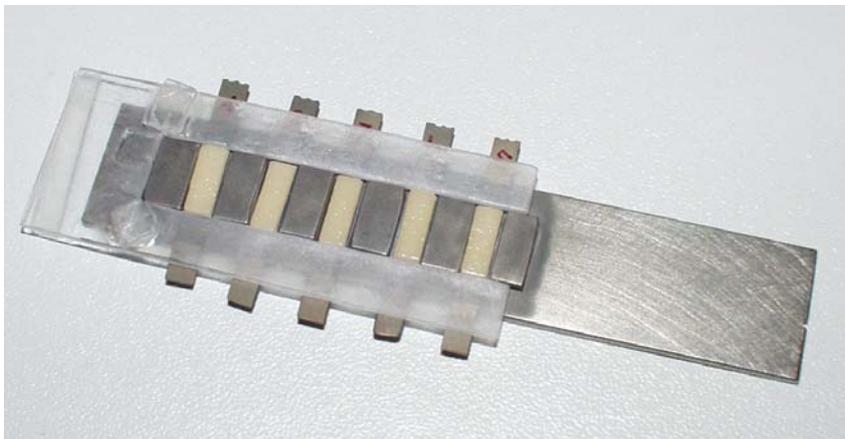


Abbildung 7: Lehre für das Aufbringen der Keramik

In den Hohlraum, der durch das U-förmige Kunststoffteil und die Metallquader gebildet wird konnte die Dentinmasse eingefüllt und auf die korrekte Höhe gebracht werden. Vorher konnte durch Riffeln und Abtrocknen die Keramik verdichtet werden. Nach dem Abziehen des Kunststoffteils in seitlicher Richtung konnten die Prüfkörper herausgenommen und seitliche Überschüsse mit einer Rasierklinge entfernt werden. Nach dem Brennen der ersten Dentinschicht konnte wiederum mit Hilfe der Lehre wie beschrieben die Brennschwindung aufgefüllt werden. Anschließend wurden die Maße der Keramik mit einer Schieblehre auf 1/10 Millimeter genau gemessen. Wenn notwendig wurde die Keramik durch vorsichtiges Beschleifen mit einer diamantierten Scheibe korrigiert. Danach wurde ein Glanzbrand durchgeführt. Es wurden für jede Untersuchungsreihe 8 Prüfkörper angefertigt, sodass sich die Gesamtzahl aller Prüfkörper auf 240 beläuft.

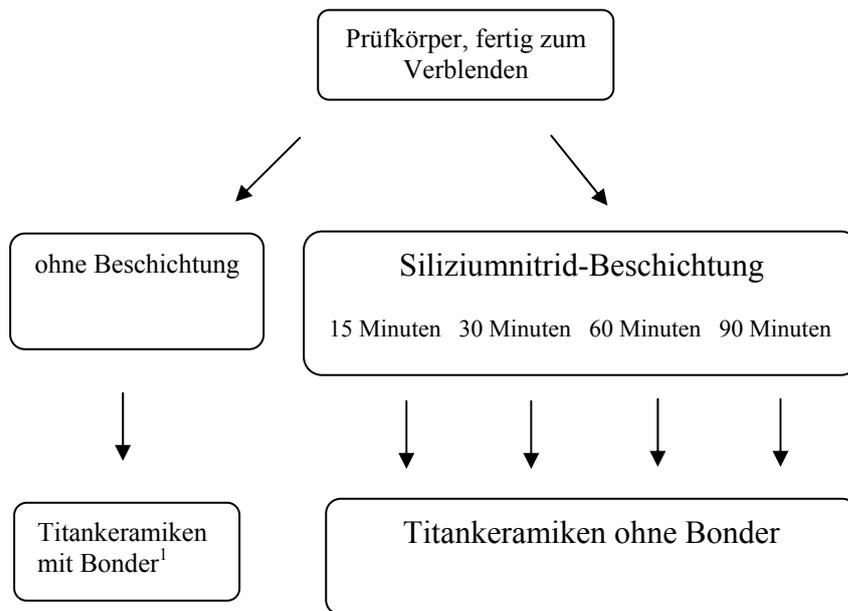


Abbildung 8: Verlaufsdiagramm ¹ außer Tizian, hier kein Bonder enthalten

4.5 3-Punkt-Biege-Schertest nach Schwickerath

Die Untersuchungen der Haftfestigkeit wurden mit einer Zwick-Festigkeitsprüfmaschine (Zwick Z 2,5, Zwick GmbH & Co., Ulm) durchgeführt. Die Prüfkörper wurden mit dem Keramikeil nach unten in der Biegevorrichtung so platziert, dass die Keramik symmetrisch auf der zur aufgebrachtten Last gegenüberliegenden Seite positioniert war. Der Abstand zwischen den Auflagern betrug 20 mm, der Radius der Druckfinne und der Auflagern 1 mm (Abbildung 9). Der Kraftangriff erfolgte mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 1,0 mm/min [7].

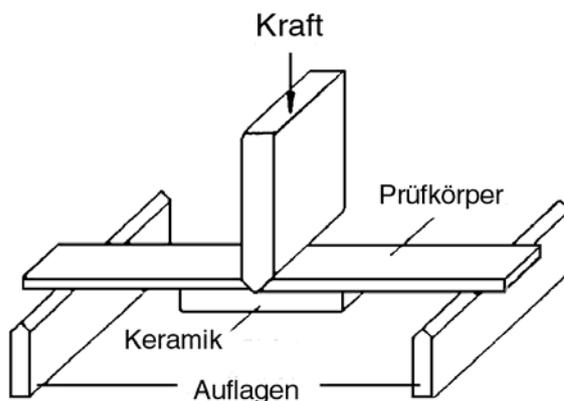


Abbildung 9: Durchführung des Schwickerath-Tests

Der Prüfkörper wird dabei durchgebogen und die Kraft des Druckstempels steigt konstant an. Die Bruchkraft ist durch den raschen Abfall der bis dahin stetig steigenden Kraft gekennzeichnet. Sie ist die Kraft, bei welcher der Titan-Keramik-Verbund versagt. Die Bruchkraft wird in Newton gemessen und von einem PC aufgezeichnet, der mit der Prüfmaschine verbunden ist (Programm Testxpert, Zwick GmbH & Co., Ulm). Die Bruchkraft wurde als die maximale Kraft vor einem 15 % Kraftabfall gemessen. Alle weiteren Berechnungen wurden am gleichen PC mit dem Statistik-Programm SPSS 11.0 (SPSS Inc., Chicago, Illinois) durchgeführt.

Die Verbundfestigkeit wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Verbundfestigkeit (MPa)} = \text{Bruchkraft (N)} \times k$$

Der Faktor k wurde berechnet aus der Dicke der Prüfkörper und dem Elastizitätsmodul des Titans Grad 1 (90 GPa). Dazu wurde das in der ISO 9693 enthaltene Flussdiagramm benutzt mit dem das Statistikprogramm SPSS 11.0 programmiert wurde [7, 70]. Auch die Breite der Prüfkörper wurde durch die Korrekturrechnung, die von Schwarz et al. empfohlen wird mit eingerechnet [134].

5 Ergebnisse

5.1 Statistik

5.1.1 Statistische Verfahren

Die Statistik soll zeigen ob die Unterschiede zwischen den Serien auf Zufall beruhen. Ist die Wahrscheinlichkeit nur sehr gering, dass die Unterschiede zufällig sind, liegt eine Signifikanz vor (es liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich ein Unterschied vor). Die Serien wurden folgendermaßen statistisch ausgewertet. Jede Reihe wurde mit dem Nalimov Test darauf überprüft, ob Messwert-Ausreißer vorliegen [111]. Als Ausreißer getestete Messwerte wurden nicht weiter berücksichtigt (im Tabellenanhang sind die Ausreißer in den Messprotokollen dann vermerkt). Zur Darstellung des typischen Werts, d.h. des zentralen oder des durchschnittlichen Werts der Serien, wurde der Medianwert bestimmt. Er hat den Vorteil durch zufällig hohe oder geringe Einzelwerte nicht beeinflusst zu werden. Zusätzlich wurden die Standardabweichung und die Varianz der Reihen berechnet [128]. Diese Ergebnisse werden in Tabellenform und als Box-Plots dargestellt.

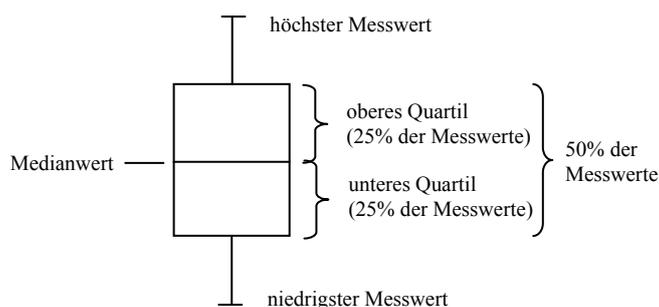


Abbildung 10: Box-Plot

Die Box beinhaltet die mittleren 50 % der gemessenen Werte einer Messreihe. Sie weist einen Balken auf, der den Medianwert markiert. Die waagerechten Linien außerhalb der Box werden als Whiskers bezeichnet. Oberer und unterer Whisker kennzeichnet den Maximal- bzw. Minimalwert [149].

Jede Untersuchungsreihe wurde mit dem Shapiro-Wilk Test darauf getestet, ob eine Normalverteilung der Messwerte vorliegt [136]. Es zeigt sich, dass alle Untersuchungsreihen normalverteilt sind. Es konnten deswegen der T-Test durchgeführt werden. Es wurde der T-Test nach Welch verwendet, da nach dem Levene-Test die Varianzen der Serien nicht homogen sind. Der T-Test nach Welch führt auch bei nicht-homogenen Varianzen zu zuverlässigen Ergebnissen. Die Festlegung des p-Werts (Signifikanzniveau α) mit 0,05 ist allgemein üblich. Liegt der p-Wert der statistischen Tests kleiner oder gleich 0,05, liegt Signifikanz mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % vor [97, 128, 163].

Da es nicht Ziel der Untersuchung ist, herauszufinden, ob sich die Verbundfestigkeit der Keramiken bei Schichtung mit Bonder auf konventionellem Titan (außer Tizian, bei der kein Bonder enthalten ist) unterscheiden, wird dieser Vergleich nicht durchgeführt.

Um zu ermitteln, ob die Keramiken ohne Bonder auf dem mit Siliziumnitrid beschichteten Titan einen Verbund aufweisen, wie beim Brennen mit Bonder auf herkömmlichen Titan (Ausnahme Tizian, siehe oben), werden paarweise Vergleiche mit dem T-Test durchgeführt. Auch mit dem T-Test wurde geprüft, ob es bei den Serien mit Siliziumnitrid-Beschichtung Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichtdicken gibt. Zusätzlich wurde geprüft, ob bei den Reihen mit 60 Minuten Siliziumnitrid Beschichtung ein Unterschied besteht. Weil es sich bei den letzten beiden Vergleichen um multiple Vergleiche handelt, wurde hier der T-Test mit Korrektur des α -Fehlers nach Bonferroni-Holm durchgeführt [53].

Die Serien, bei denen die Keramiken mit Bonder (Ausnahme Tizian, siehe oben) auf Titan ohne PII-Beschichtung aufgebrannt wurden, tragen die Bezeichnung konventionell. SiN meint mit Siliziumnitrid beschichtetes Titan. Die Keramiken wurden hier ohne Bonder aufgebrannt (SiN 15 min: 15 Minuten Beschichtungsdauer, SiN 30 min: 30 Minuten Beschichtungsdauer, SiN 60 min: 60 Minuten Beschichtungsdauer, SiN 90 min: 90 Minuten Beschichtungsdauer).

5.1.2 Vergleich aller Untersuchungsreihen

Die Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse aller Untersuchungsreihen im Überblick. Die Haftung mit Bonder auf konventionellem Titan fällt sehr unterschiedlich aus. Die Keramik GC Initial Ti zeigt die höchsten Werte. Wenn die Keramiken ohne Bonder auf mit Siliziumnitrid beschichtetem Titan aufgebracht werden, liegt der Verbund bei den dünneren Siliziumnitridschichten auf unterschiedlicher Höhe. Dabei ist auffallend, dass die Haftung mit steigender Dicke der Siliziumnitridschicht zunimmt. Die höchsten Werte werden bei der 60 Minuten Abscheidung erzielt. Dann liegen die verschiedenen Titankeramiken in ähnlicher Höhe und fallen bei 90 Minuten Abscheidung wieder ab. Davon unterscheidet sich die Noritake Super Titanium. Ohne Bonder auf dem mit Siliziumnitrid beschichtetem Titan sind nur relativ geringe Haftfestigkeiten zu messen.

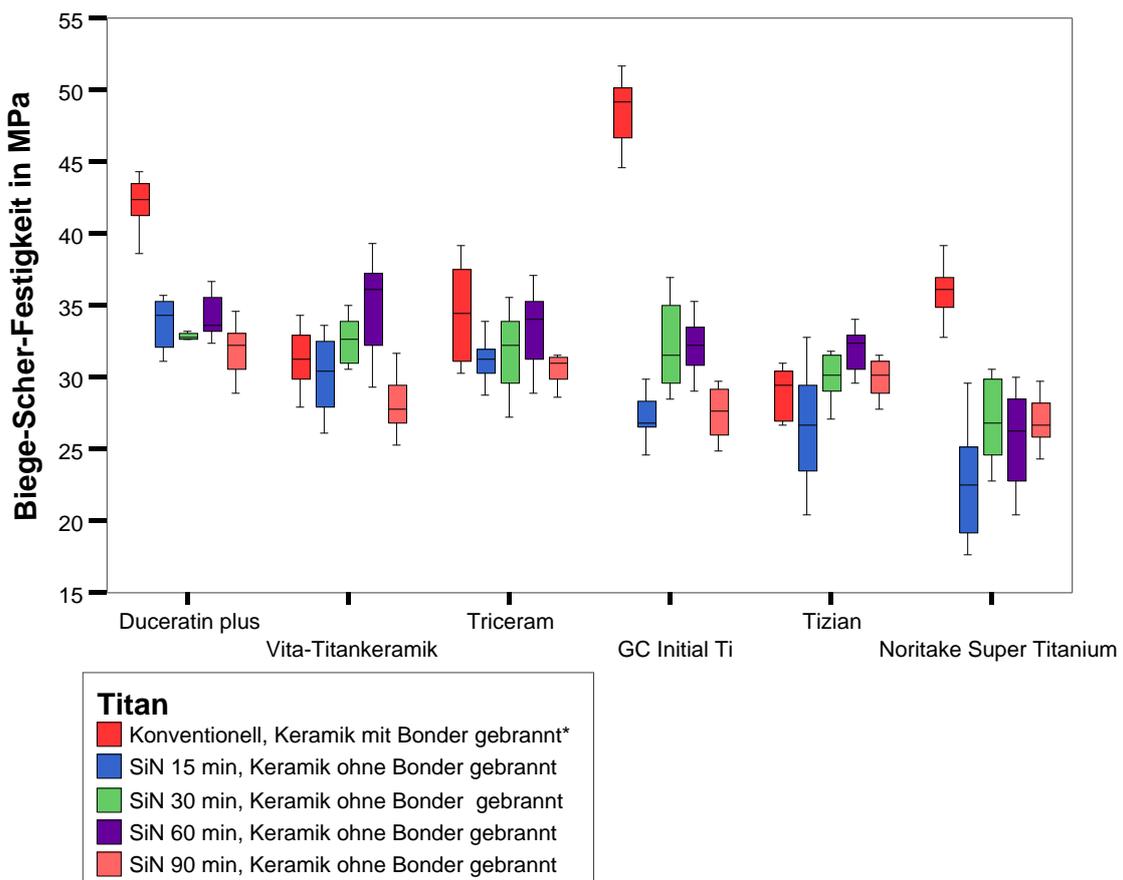


Abbildung 11: Vergleich aller Untersuchungsreihen, Box-Plots, *: außer Tizian: ohne Bonder (vom Hersteller kein Bonder vorgesehen)

5.1.3 Duceratin plus

Die Haftung der Duceratin plus mit Bonder auf konventionellem Titan ist mit 42,4 MPa als hoch einzustufen. Ohne Bonder auf dem Titan mit unterschiedlichen Schichtdicken Siliziumnitrid wird diese Festigkeit der Verbindung nicht erreicht. Dabei ist die Haftfestigkeit auf dem Titan mit 15 Minuten Abscheidungsdauer des Siliziumnitrids am höchsten. Es fällt auch die sehr geringe Messwert-Streuung für die Untersuchungsreihe mit der Siliziumnitridabscheidung von 30 Minuten auf.

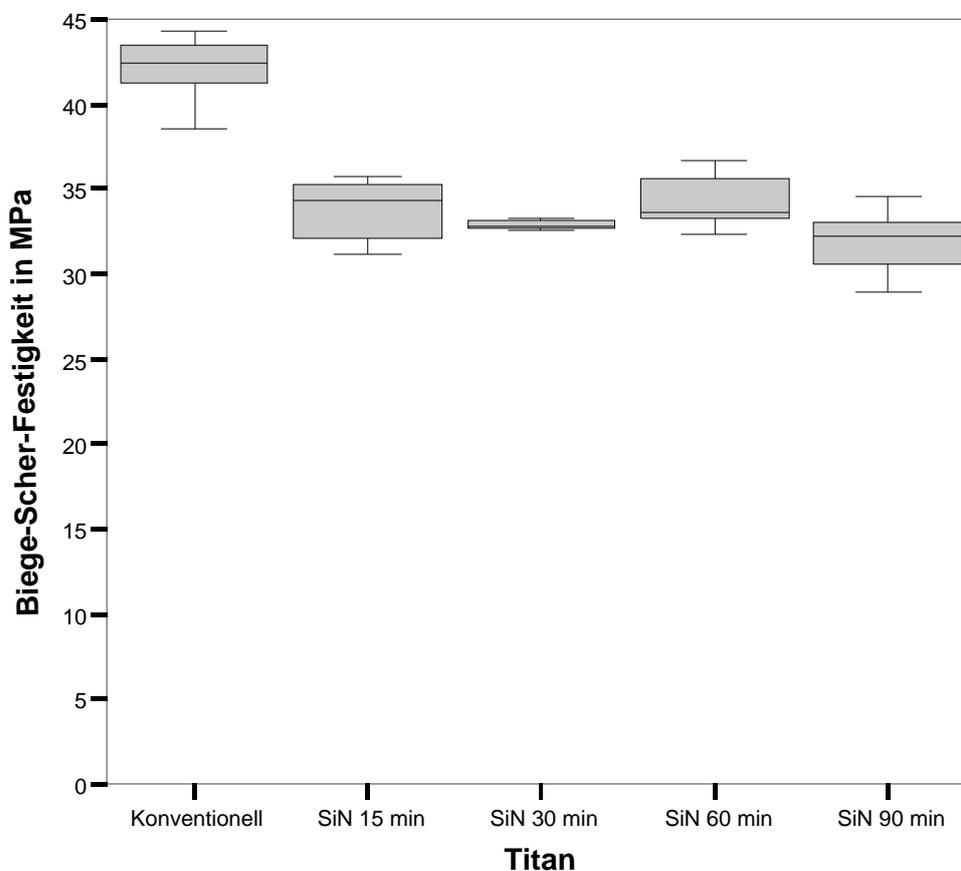


Abbildung 12: Ergebnisse Duceratin plus, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa

Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	42,4	38,6	44,3	1,827	3,340
SiN 15 min	34,4	31,1	35,7	1,726	2,980
SiN 30 min	32,8	31,1	34,6	,948	,898
SiN 60 min	33,7	32,3	36,7	1,709	2,920
SiN 90 min	32,2	28,9	34,6	1,969	3,877

Tabelle 4: Ergebnisse Duceratin plus, deskriptive Statistik

Die Verbundfestigkeit ohne Bonder auf mit Siliziumnitrid beschichtetem Titan liegt signifikant niedriger als mit Bonder auf herkömmlichem Titan.

	Titan konventionell
SiN 15	0,000 *
SiN 30	0,000 *
SiN 60	0,000 *
SiN 90	0,000 *

Tabelle 5: Ergebnisse Duceratin plus, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

Die Verbundfestigkeiten ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan unterscheiden sich bei den verschiedenen Abscheidezeiten nicht signifikant.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,065 -	0,247 -	0,027 -
SiN 60	0,484 -	0,073 -	
SiN 30	0,199 -		

Tabelle 6: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen Duceratin plus, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.4 GC Initial Ti

Die sehr hohe Haftung der GC Initial Ti mit Bonder auf konventionellem Titan ist besonders auffallend. Die Serien ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan liegen hier wiederum klar niedriger. Die Unterschiede zwischen den Reihen mit Siliziumnitrid-Beschichtung sind hier jedoch größer als bei der Duceratin plus. Die Haftfestigkeit bei Abscheidezeiten von 30 und 60 Minuten ist am höchsten. Die Reihen mit einer Siliziumnitrid-Abscheidung von 15 und 90 Minuten liegen mit 26,9 und 27,6 MPa relativ niedrig.

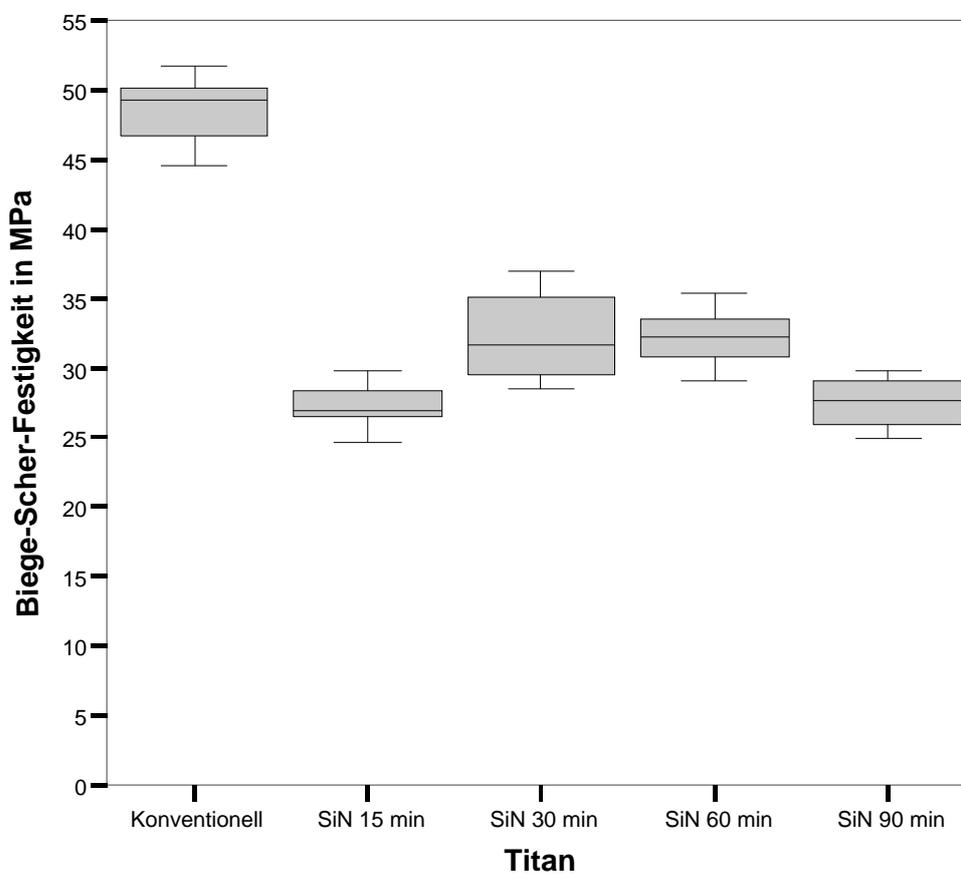


Abbildung 13: Ergebnisse GC Initial Ti, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa

Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	49,2	44,6	51,7	2,496	6,231
SiN 15 min	26,9	24,6	29,8	1,860	3,461
SiN 30 min	31,6	28,5	37,0	3,210	10,301
SiN 60 min	32,2	29,1	35,3	1,993	3,972
SiN 90 min	27,6	24,9	29,8	1,846	3,406

Tabelle 7: Ergebnisse GC Initial Ti, deskriptive Statistik

Auch bei dieser Keramik liegt die Haftfestigkeit ohne Bonder auf Siliziumnitrid beschichtetem Titan signifikant niedriger als mit Bonder auf herkömmlichem Titan.

	Titan konventionell
SiN 15	0,000 *
SiN 30	0,000 *
SiN 60	0,000 *
SiN 90	0,000 *

Tabelle 8: Ergebnisse GC Initial Ti, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

Die Unterschiede der Haftfestigkeit der GC Initial Ti Keramik der Reihen mit 15 und 90 Minuten und mit 30 und 60 Minuten Abscheidung des Siliziumnitrids sind jeweils statistisch nicht signifikant. Dabei liegen die Ergebnisse der Verbundfestigkeitsprüfung für die Reihen mit 30 und 60 Minuten Abscheidung signifikant höher als die der Reihen mit einer 15 und 90 Minuten Abscheidung des Siliziumnitrids.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,828 -	0,004 *	0,000 *
SiN 60	0,000 *	0,973 -	
SiN 30	0,003 *		

Tabelle 9: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen GC Initial Ti, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.5 Noritake Super Titanium

Die Ergebnisse für die Noritake Super Titanium Keramik sind ähnlich wie bei der Duceratin plus und der GC Initial Ti Keramik. Mit Bonder auf herkömmlichem Titan liegen die Ergebnisse auffallend höher als ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan. Es ist ebenfalls zu bemerken, dass die Serien mit Siliziumnitrid-Beschichtung sehr geringe Haftfestigkeiten aufweisen. Besonders die Serie mit 15 Minuten Abscheidung zeigt die niedrigsten Messwerten.

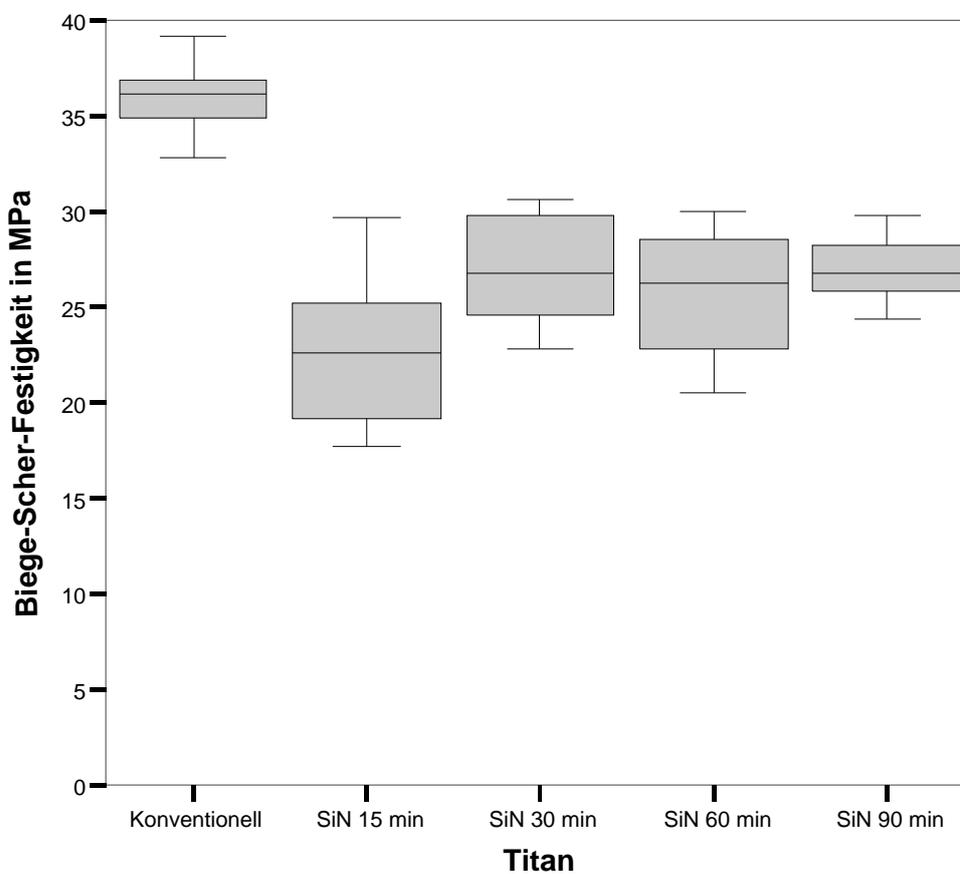


Abbildung 14: Ergebnisse Noritake Super Titanium, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa

Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	36,1	32,8	39,1	2,063	4,255
SiN 15 min	22,6	17,7	29,6	4,038	16,304
SiN 30 min	26,8	22,8	30,6	2,991	8,945
SiN 60 min	26,2	20,5	29,9	3,580	12,815
SiN 90 min	26,7	24,3	29,7	1,862	3,469

Tabelle 10: Ergebnisse Noritake Super Titanium, deskriptive Statistik

Wie bei der Duceratin plus und GC Initial Ti liegen die Reihen ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan signifikant niedriger als mit Bonder auf nicht beschichtetem Titan.

	Titan konventionell
SiN 15	0,000 *
SiN 30	0,000 *
SiN 60	0,000 *
SiN 90	0,000 *

Tabelle 11: Ergebnisse Noritake Super Titanium, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

Ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan unterscheidet sich Haftfestigkeit bei den verschiedenen Abscheidezeiten nicht signifikant.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,021 -	0,957 -	0,394 -
SiN 60	0,132 -	0,511 -	
SiN 30	0,043 -		

Tabelle 12: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen Noritake Super Titanium, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.6 Tizian

Für die Tizian ist bei Verarbeitung nach Herstellerangaben auf konventionellem Titan die Haftfestigkeit relativ gering. Dabei ist wichtig zu Berücksichtigen, dass hier kein Bonder verwendet wird. Die Haftung bei der Reihe mit 15 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung ist innerhalb der Tizian-Reihen am geringsten. Besonders bei 60 Minuten Abscheidung ist die Keramikhaftung höher als auf konventionellem Titan.

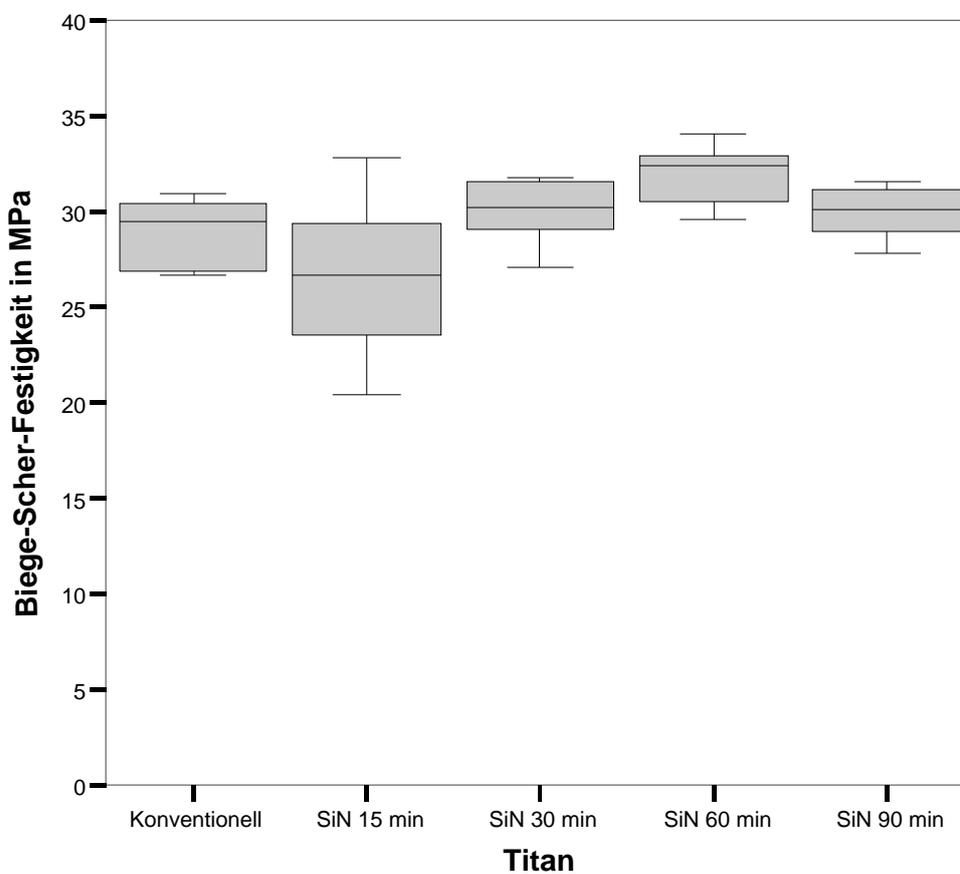


Abbildung 15: Ergebnisse Tizian, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa

Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	29,4	26,6	31,0	1,820	3,313
SiN 15 min	26,7	20,4	32,8	4,061	16,489
SiN 30 min	30,2	27,1	35,3	2,631	6,921
SiN 60 min	32,4	29,6	34,0	1,631	2,660
SiN 90 min	30,1	27,8	31,5	1,541	2,375

Tabelle 13: Ergebnisse Tizian, deskriptive Statistik

Bei 60 Minuten Dauer führt die Beschichtung mit Siliziumnitrid zu einer signifikanten Erhöhung der Haftfestigkeit der Tizian. Die Unterschiede der anderen Reihen sind nicht signifikant.

Titan konventionell	
SiN 15	0,167 -
SiN 30	0,190 -
SiN 60	0,006 *
SiN 90	0,268 -

Tabelle 14: Ergebnisse Tizian, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte,

*: signifikant, -: nicht signifikant

Die Haftung der 15 Minuten Abscheidung ist signifikant geringer als die der 60 Minuten Abscheidung. Sonst ist zwischen den Serien kein signifikanter Unterschied festzustellen.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,057 -	0,613 -	0,054 -
SiN 60	0,007 *	0,297 -	
SiN 30	0,040 -		

Tabelle 15: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen Tizian, T-Test nach Welch,

α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.7 Triceram

Ohne Bonder auf Titan mit Siliziumnitrid-Beschichtung liegt bei einer Abscheidezeit von 15, 30 und 90 Minuten eine etwas geringere Keramikhaftung vor als mit Bonder auf konventionellem Titan. Mit einer 60 Minuten Abscheidung des Siliziumnitrids liegt die Haftfestigkeit ohne Bonder mit der Serie mit Bonder auf herkömmlichem Titan auf ähnlicher Höhe.

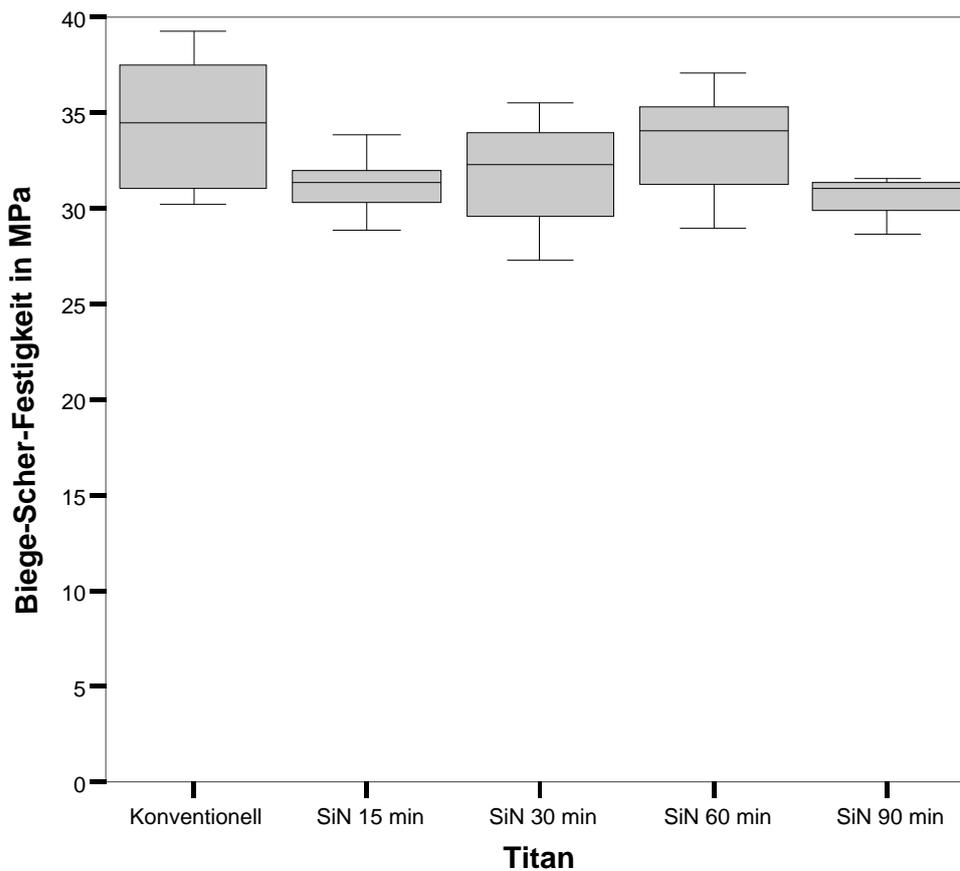


Abbildung 16: Ergebnisse Triceram, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa					
Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	34,5	30,3	39,3	3,491	12,186
SiN 15 min	31,3	28,8	33,9	1,519	2,306
SiN 30 min	32,3	27,3	35,5	2,798	7,831
SiN 60 min	34,0	29,0	37,0	2,890	8,354
SiN 90 min	31,0	28,6	34,2	1,780	3,169

Tabelle 16: Ergebnisse Triceram, deskriptive Statistik

Stell man die Schichtung für die Triceram mit Bonder auf konventionellem Titan der Serien mit 15 und 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung ohne Bonder gegenüber, sind die Verbundwerte ohne Bonder signifikant geringer. Mit 30 und 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung liegt kein signifikanter Unterschied der Haftung verglichen mit der Schichtung mit Bonder auf konventionellem Titan vor.

	Titan konventionell
SiN 15	0,039 *
SiN 30	0,120 -
SiN 60	0,519 -
SiN 90	0,030 *

Tabelle 17: Ergebnisse Triceram, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

Bei den Serien ohne Bonder auf mit Siliziumnitrid beschichtetem Titan sind die Unterschiede statistisch nicht signifikant.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,718	0,465 -	0,067 -
SiN 60	0,091 -	0,290 -	
SiN 30	0,614 -		

Tabelle 18: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen Triceram, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.8 Vita-Titankeramik

Es liegen die Haftfestigkeiten für die Vita Titankeramik ohne Bonder auf Siliziumnitrid beschichtetem Titan bei 15 und 30 Minuten Abscheidung auf ähnlicher Höhe wie bei der Serie mit Bonder auf konventionellem Titan. Bei 90 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung jedoch liegen die Messwerte der Keramikhaftung niedriger als bei den anderen Untersuchungsreihen. Die höchsten Werte wurden ohne Bonder auf 60 Minuten Siliziumnitridbeschichtung gefunden.

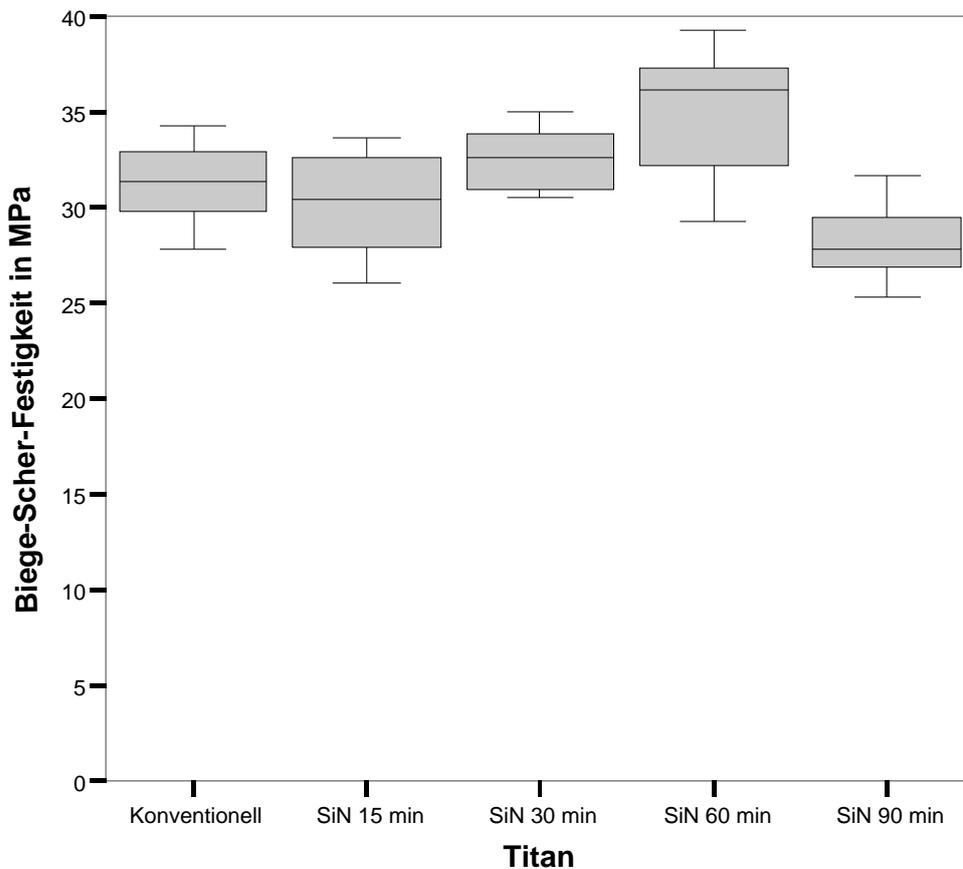


Abbildung 17: Ergebnisse Vita Titankeramik, Box-Plots

Biege-Scher-Festigkeit in MPa

Titan	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Varianz
Konventionell	31,3	27,9	34,3	2,185	4,774
SiN 15 min	30,4	26,1	33,6	2,922	8,535
SiN 30 min	32,6	30,5	35,0	1,571	2,469
SiN 60 min	36,1	29,3	39,3	3,426	11,739
SiN 90 min	27,8	25,3	31,7	2,018	4,073

Tabelle 19: Ergebnisse Vita Titankeramik, deskriptive Statistik

Im Vergleich mit Bonder auf konventionellem Titan verändert sich die Haftfestigkeit statistisch nicht signifikant, wenn ohne Bonder auf Titan mit 15 und 30 Minuten Siliziumnitrid-Beschichtung aufgebrannt wird. Eine Beschichtung des Titans mit Siliziumnitrid mit 90 Minuten Dauer führt ohne Bonder zu einer signifikanten Verschlechterung der Haftung. Ohne Bonder auf Titan mit 60 Minuten Siliziumnitrid Beschichtung ist im Vergleich zur Schichtung mit Bonder auf herkömmlichem Titan eine signifikante Erhöhung der Haftfestigkeit zu verzeichnen.

	Titan konventionell
SiN 15	0,422 -
SiN 30	0,183 -
SiN 60	0,024 *
SiN 90	0,010 *

Tabelle 20: Ergebnisse Vita Titankeramik, paarweiser Vergleich Titan konventionell gegen Titan mit Siliziumnitridbeschichtung, T-Test nach Welch, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

Die Ergebnisse für die Serien ohne Bonder auf Siliziumnitrid-beschichtetem Titan sind gegensätzlich. Die Haftfestigkeit der Serie mit einer 60 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung ist signifikant höher als mit 15 und 90 Minuten. Die Serien mit einer Abscheidung des Siliziumnitrids von 15 und 90 Minuten weisen gegenseitig keinen signifikanten Unterschied auf. Der Unterschied bei 30 und 60 Minuten Abscheidung des Siliziumnitrids ist gleichfalls nicht signifikant.

	SiN 15	SiN 30	SiN 60
SiN 90	0,158 -	0,000 *	0,000 *
SiN 60	0,011 *	0,098 -	
SiN 30	0,079 -		

Tabelle 21: Vergleich Siliziumnitridbeschichtungen Vita Titankeramik, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

5.1.9 Vergleich 60 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung

Es wurde zusätzlich ein Vergleich innerhalb dieser Reihe vorgenommen, weil 5 von 6 Keramiken ohne Bonder hier die höchsten Haftfestigkeiten zeigten. Es wird sichtbar, dass die Noritake Super Titanium wegen der relativ geringen Verbundfestigkeit auf dem Siliziumnitrid-beschichteten Titan aus der Reihe der anderen Keramiken herausfällt. Darauf wird im Kapitel Diskussion näher eingegangen.

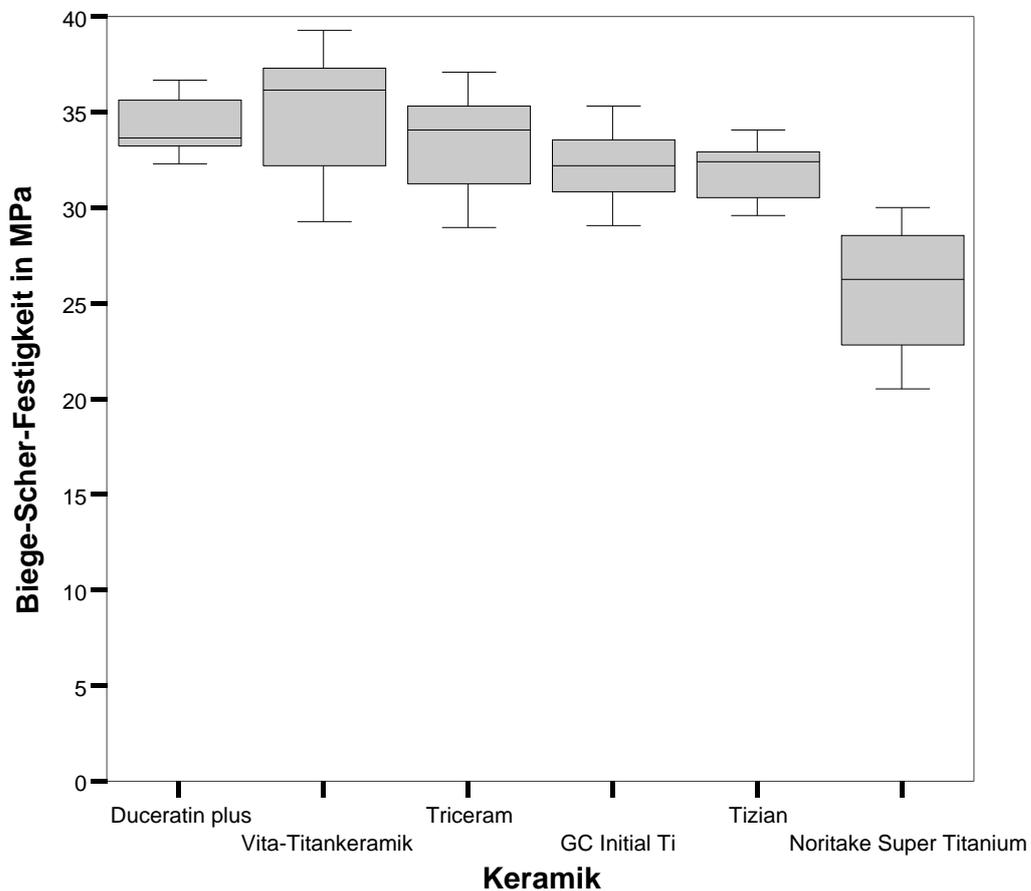


Abbildung 18: Ergebnisse 60 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung, Box-Plots

Die Haftfestigkeit der Noritake Super Titanium liegt in dieser Reihe signifikant niedriger als bei den anderen Keramiken. Zwischen den übrigen Keramiken bestehen keine signifikanten Unterschiede.

	Duceratin	Vita Ti.Ker.	Triceram	Tizian	Noritake
GC Initial Ti	0,042 -	0,071 -	0,355 -	0,721 -	0,001 *
Noritake	0,000 *	0,000 *	0,000 *	0,001 *	
Tizian	0,016 -	0,043 -	0,225		
Triceram	0,442 -	0,329 -			
Vita Ti.Ker.	0,649 -				

Tabelle 22: Vergleich der Serien mit 60 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung, T-Test nach Welch, α -Fehlerkorrektur nach Bonferroni-Holm, p-Werte, *: signifikant, -: nicht signifikant

6 Diskussion

6.1 Fehlerdiskussion

Die Herstellung der Prüfkörper richtete sich streng nach den Vorgaben der DIN EN ISO 9693 zum Metall-Keramik-Verbund [7]. Die Dicke der Prüfkörper wurde mit einer Schieblehre an 5 Punkten mit einer Genauigkeit von 2 Stellen hinter dem Komma gemessen. Die Berechnung der Dicke der Prüfkörper als Mittelwert von 5 Messungen sicherten diesen Qualitätsanspruch. Es wurde der Faktor k , der für die Berechnung der Verbundfestigkeit benutzt wird, auf dem PC berechnet. Dabei wird das Programm benutzt, das in der DIN EN ISO Norm enthalten ist. Ein Fehler in der Ermittlung des Faktors k durch Ablesen auf dem entsprechenden Diagramm wird dadurch ausgeschlossen. Es wurden nur Titankörper verwendet, deren Maße innerhalb des Toleranzbereiches von 0,45-0,55 mm lagen. Auswirkung eines Fehlers bei der Messung der Dicke der Prüfkörper wären überhaupt nur sehr gering. Es wird geschätzt, dass ein Fehler in der Ablesung der Dicke der Prüfkörper von 0,1 mm zu einem Fehler in der Berechnung der Haftfestigkeit von weniger als 10% führt [32]. Dadurch, dass die Breite der Prüfkörper gemessen und die Korrekturrechnung von Schwarz et al. durchgeführt wurde, konnte ein weiterer Fehler in der Berechnung der Haftfestigkeit vermieden werden [134].

Der Zustand der Titanoberfläche spielt eine herausragende Rolle für den Verbund zur Keramik. Dies trifft besonders für gegossenes Titan zu, deren Oberfläche durch die α -case verändert ist. Es ist nötig, diese vollständig zu entfernen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für den sicheren Haftverbund zwischen Titan und Keramik [13, 21, 109, 117, 123, 159].

Es ist nicht sicher, ob die α -case durch Abstrahlen mit Edelkorund zu entfernen ist [40, 93, 94]. Deswegen wurden die Oberflächen der Prüfkörper, nachdem sie mit Al_2O_3 abgestrahlt wurden, mit Siliziumcarbid-Schleifpapier und einer rotierenden Fräse geschliffen. Dadurch ist es praktisch sicher, dass die α -case bei allen Prüfkörpern vollständig entfernt wurde.

Ebenfalls ist die keramische Verblendung bei der Fehleranalyse zu berücksichtigen. Besonders beim Brennen der Keramik muss von Auftreten von Differenzen ausgegangen werden. Das Verblenden mit Keramik unterliegt strengen Herstellerangaben. Dennoch gibt es durch die

individuelle Arbeitsweise im Labor Unterschiede in der Handhabung. Diese sind möglichst zu minimieren um die Ergebnisse reproduzierbar zu gestalten. Es wurde deshalb eine spezielle Lehre zum Aufschichten der Keramik angefertigt. Diese Lehre war, was Länge und Höhe der Keramik angeht, um jeweils 0,1 mm überdimensioniert, um die Brennschwindigkeit der Keramik beim Brennprozess auszugleichen. Auf diese Weise war es möglich, die Höhe und Länge der Keramik genau nach den Anforderungen zu brennen. Dies wurde vor dem Glanzbrand durch Nachmessen mit einer Schieblehre mit einer Genauigkeit von 1/10 mm kontrolliert. Ein Fehler wegen nicht genauer Abmessungen der aufgebrannten Keramik ist danach eher sehr gering.

Um Fehler beim Brennen der Keramik zu vermindern, wurde die Brenntemperatur des Keramik-Brennofens kalibriert. Durch Brennproben mit transparenter Keramikmasse wurde für jede die optimale Brenntemperatur gefunden. Da es sich beim Brennofen Austromat 3001 um einen programmierbaren vollautomatischen Ofen handelt, ist davon auszugehen, dass der Ablauf der Brennvorgänge immer konstant war. Die tatsächliche Brenntemperatur in der Brennkammer stellt eine weitere Fehlerquelle dar und ist nicht zu vermeiden. Es bestehen Brenntemperaturgradienten innerhalb der Brennkammer. Es muss trotz der Kalibrierung mit einer Schwankung der tatsächlichen Brenntemperatur im Bereich von bis zu 100°C gerechnet werden. Dabei können dentale Keramiköfen, was die Maximaltemperatur betrifft, höher, aber auch niedriger brennen [98, 116]. Es muss also damit gerechnet werden, dass die Brenntemperaturschwankungen die Ergebnisse beeinflussen. Es wurden jedoch für jeden Prüfkörper insgesamt 5 Brennvorgänge durchgeführt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass der Fehler durch die Temperaturschwankungen gering ist, weil sich die Temperaturschwankungen über die Anzahl der Brände ausgleichen. Die geringen Standardabweichungen bei den Vergleichsreihen zeigen, dass der Einfluss möglicher Fehler auf die Ergebnisse sehr gering ist.

6.2 Vergleich mit Literaturangaben

Ein Vergleich mit Angaben in der Literatur ist mit zwei Ausnahmen bei den Serien ohne Bonder auf beschichtetem Titan nicht sinnvoll, da es sich dabei Experimentalserien handelt. Jedoch können die Ergebnisse für die auf konventionellem Titan aufgebrannten Titankeramiken mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen gut verglichen werden.

Die Duceratin plus Keramik ist eine Weiterentwicklung der Duceratin Keramik [5]. Es handelt sich dabei um eine relativ neue Keramik, deswegen haben bisher nur Wehnert et al. Haftfestigkeiten im Schwickerath-Test veröffentlicht. Die 37,8 MPa von Wehnert et al. liegen unterhalb der 42,7 MPa dieser Untersuchung [162]. Die Untersuchung von Wehnert et al. wurde unter praktisch gleichen Bedingungen durchgeführt. Es können Unterschiede beim Keramikbrand dafür zuständig sein. Es hat sich gezeigt, dass Titankeramik bei Testungen der Haftfestigkeit auf Brenntemperaturschwankungen des Brennofens empfindlich sind. Besonders beim Brennen mit zu niedriger Temperatur sind geringe Haftfestigkeiten das Resultat [80, 126]. Es ist möglich, dass der Brennofen bei den Untersuchungen von Wehnert et al. mit etwas geringerer Temperatur gebrannt hat. Nach Lindemann und Paarsch ist davon auszugehen, dass sich das nicht beeinflussen lässt [98, 116].

Für die GC Initial Ti hat Lee eine Haftfestigkeit von 41 MPa gemessen [89]. Wehnert et al. geben jedoch 48,4 MPa an, was auf dem gleichen Niveau liegt wie die 49,2MPa dieser Studie [162]. Lee benutzte einen Focus 2007 Ofen (Firma Girrbach) [89]. Die Brenntemperatur von Brennöfen verschiedener Typen weisen deutliche Unterschiede auf [102]. Da beim Brennen mit zu niedriger Temperatur niedrige Haftfestigkeiten der Titankeramik resultieren, ist möglich, dass der Ofen von Lee mit einer zu geringen Temperatur gebrannt hat [80, 126].

Für die Noritake Super Titanium Ti22 finden sich in der Literatur Angaben von 36,9 und 35 MPa. Die Werte liegen sehr nahe bei den 36,1 MPa, die in der vorliegenden Studie gemessen wurden [22, 162]. Etwas niedriger wurde die Noritake Keramik von Yoda et al. mit 32,2 MPa gemessen. Es wurde im Gegensatz zur vorliegenden Studie die Titanoberfläche von Yoda et al. mit 50 $\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ gestrahlt. Es ist bekannt, dass der Titan-Keramik-Verbund bei mit 50 $\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ gestrahlten Titanoberflächen niedriger als bei mit 120 $\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ gestrahlten Titanoberflächen liegt [72, 170].

Für die Triceram-Keramik wurde eine Haftfestigkeit im Schwickerath-Test von 34,6 und 35,5 MPa veröffentlicht [40, 41, 162]. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mit 34,5MPa vergleichbar.

Mit 31,3 MPa zeigt sich wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wehnert et al. bei der Vita-Titankeramik. Unter identischen Bedingungen haben Wehnert et al. 31,9 MPa gemessen. Gürtler hat für die Vita-Titankeramik 28,9 MPa Haftfestigkeit ermittelt [40]. Es wäre eine ähnliche Haftfestigkeit wahrscheinlich gewesen, da bei Gürtler auch ein Austromat 3001 Brennofen eingesetzt wurde. Gürtler hat aber mit 250 µm einen gröbere Edelkorund für das Strahlen des Titans benutzt. Al₂O₃-Abstrahlen mit 110 µm führt im Vergleich zu 250 µm bei der Vita-Titankeramik zu einer höheren Haftung [72]. In einer Untersuchung von Inan et al. lag die Vita-Titankeramik bei einem Haftverbund von 28,8 MPa. Hier kann wiederum der von Inan et al. verwendete Brennofen (Vita Omega 900, Vita Zahnfabrik) für die geringere Haftfestigkeit der Grund sein [57].

6.3 Effekte der Siliziumnitrid Beschichtung

6.3.1 Vergleich innerhalb der Untersuchung

Von der Tendenz her sind die Ergebnisse nahezu gleich. Die Noritake Super Titanium und die Duceratin plus sind davon allerdings ausgenommen. Ohne Bonder wurden auf dem Titan mit einer 15 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung niedrige Haftfestigkeiten gefunden. Für die Keramiken GC Initial Ti, Triceram und Vita-Titankeramik haben Wehnert et al. ohne Bonder auf Titan ohne zusätzliche Beschichtung 27,6, 28,3 und 28,8 MPa gemessen [162]. Hier kann man direkt vergleichen, da die Untersuchungen von Wehnert et al. unter der gleichen Systematik durchgeführt wurden (siehe oben). Für diese Keramiken betragen die Werte bei 15 Minuten Siliziumnitrid-Abscheidung 26,9, 31,3 und 30,4 MPa ohne Bonder. Diese Werte liegen nur geringfügig über den Werten auf unbeschichtetem Titan und für die GC Initial Ti etwa gleich hoch. Es ist hier sehr wahrscheinlich, dass die Siliziumnitrid-Schichtdicke zu gering war, um die Titanoberfläche vor einer starken Oxidation durch die Opaquer der Keramiken zu schützen. Die Bildung von Oxid-Zwischenschichten, die den Verbund stören, wird hier wahrscheinlich weiterhin stattgefunden haben.

Wird die Dauer der Beschichtung und damit die Schichtdicke größer, steigt die Haftfestigkeit bei der GC Initial Ti, Tizian, Triceram und Vita-Titankeramik an. Die 60 Minuten-Abscheidung führt bei allen untersuchten Keramiken zu den besten Ergebnissen (außer bei Duceratin plus und Noritake Super Titanium). Die Haftung liegt mit 32,2 bis 36,1 MPa höher als die 25 MPa, die in

der ISO-Norm 9693 mindestens erreicht werden sollen [7]. Die ca. 0,28 µm Dicke dieser Beschichtung scheint für die Titanoberfläche ein guter Schutz vor einer Oxidation durch die Opaquer der Titankeramiken zu sein. Die Ergebnisse von Wang et al. sprechen ebenfalls dafür, dass eine Beschichtung mit Siliziumnitrid einen Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation bildet. Da Wang et al. das Siliziumnitrid ebenfalls in einem Plasma-Immersions-Ionenimplantationsverfahren aufgebracht haben, ist ein guter Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung möglich. Davon sind die Ergebnisse der Verbundfestigkeitstestungen ausgenommen, da Wang et al. einen anderen Verbundtest durchgeführt haben [157].

Es ist bei dem PII-Verfahren zu beachten, dass die Schichten, die abgeschieden werden, Spannungen aufweisen. Dies kann nicht verhindert werden [52]. Sie sind bei der 0,28 µm Schichtdicke womöglich noch so gering, dass die Haftung der Keramik dadurch nicht verändert wird. Auch muss beachtet werden, dass das Siliziumnitrid einen WAK-Wert von $3,2 \times 10^{-6} \times K^{-1}$ hat [74]. Dieser Wert liegt viel niedriger als der WAK-Wert des Titans und damit auch der Verblendkeramik. Es kommt also zu den Spannungen der Siliziumnitrid-Schicht noch eine vom WAK-Wert her nicht passende Zwischenschicht hinzu. Dadurch entstehen weitere Spannungen in der Titan-Keramik-Kontaktzone. Bei der 0,28 µm Schichtdicke kann aber auch dieses Missverhältnis keinen großen Einfluss auf die Verbundfestigkeit haben, sonst würden hier die Haftfestigkeiten nicht so hoch liegen.

Außer der Noritake Keramik ist die Haftung bei allen Keramiken bei 0,28 µm dickem Siliziumnitrid nahezu gleich. Die Unterschiede sind nicht signifikant. Es kann hier davon ausgegangen werden, dass erstens die WAK-Werte dieser Keramiken gut auf das Titan abgestimmt sind. Zweitens ist es wahrscheinlich, dass sich die Opaquer mit dem Siliziumnitrid verbinden. Dafür spricht auch, dass die vom Titan abgelösten Keramikstücke auf der zum Titan weisenden Oberfläche mit Ausnahme der Noritake-Keramik grau erschienen. Es kann sich dabei nur um Anhaftungen der Siliziumnitridschicht handeln.

Die 90 Minuten Siliziumnitrid Abscheidung (0,42 µm) hat bei allen Keramiken außer der Noritake Super Titanium im Vergleich zur 60 Minuten Abscheidung zu einer niedrigeren Haftfestigkeit geführt. Es können hier die im PII-Verfahren eingebrachten Spannungen (siehe oben) und der kleine WAK-Wert der Siliziumnitridschicht zum Tragen kommen. Wegen der größeren Stärke der Siliziumnitridschicht bei 90 Minuten Abscheidung von 0,42 µm ist

wahrscheinlich, dass diese Faktoren stärker ausgeprägt sind. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Wang et al.. Hier wurde bei einer 1 µm starken Siliziumnitridschicht eine sehr hohe Verbundfestigkeit der Duceratin-Keramik gemessen. Allerdings unterscheidet sich die Untersuchung von Wang et al. in wichtigen Punkten. Die Keramik wurde mit Bonder aufgebrannt. Das Titan war nicht mit Al₂O₃ gestrahlt, sondern auf Spiegelglanz poliert. Es wurde ein 4-Punkt Biege-Test durchgeführt. Es ist bekannt, dass unterschiedliche Verbundfestigkeitstests zu unterschiedlichen Ergebnissen führen und deswegen nicht vergleichbar sind [66, 132, 135, 153, 157].

Im Gegensatz zu den anderen Keramiken waren bei der Duceratin plus bei 15 Minuten Siliziumnitrid Abscheidung (0,07 µm) die höchsten Werte ohne Bonder das Ergebnis. Mit 34,4 MPa lagen sie etwa 10% höher als die 31,3 Mpa ohne Bonder auf herkömmlichem Titan aus der Studie von Wehnert et al. [162]. Es ist hier möglich, dass die sehr dünne Schicht des Siliziumnitrids zum Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation durch den Opaquer der Duceratin plus Keramik ausgereicht hat. Das kann an der Zusammensetzung des Opaquers liegen. Es ist möglich, dass der Opaquer wenige Anteile enthält, welche die Titanoberfläche beim Brennen der Keramik oxidieren. Dass mit Bonder auf unbeschichtetem Titan bei der Duceratin Plus die Haftfestigkeiten signifikant höher liegen, zeigt jedoch, dass die Bonder große Möglichkeiten aufweisen, wenn eine hohe Haftfestigkeit erzielt werden soll. Das gilt auch für die Keramik GC Initial Ti. Es werden hier die höchsten Werte der Haftfestigkeit gemessen. Das entspricht den Ergebnissen von Wehnert et al. und hat seinen Grund in der besonderen Zusammensetzung des Bonders [162].

Bei der Tizian ist kein Bonder enthalten. Die Funktion des Bonders soll hier der Opaquer übernehmen [11]. Die Ergebnisse auf Titan mit Siliziumnitrid Beschichtung sprechen jedoch dafür, dass der Opaquer der Tizian eine Oxidation der Titanoberfläche nicht in der gleichen Weise hemmt, wie die Bonder der anderen Keramiken. Die Haftfestigkeit liegt bei 60 Minuten Siliziumnitrid Abscheidung signifikant höher als ohne Beschichtung. Geht man davon aus, dass ein guter Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation durch Siliziumnitrid stattgefunden hat, kann die geringere Haftfestigkeit ohne Siliziumnitridschicht auf eine Oxidation der Titanoberfläche durch den Opaquer der Tizian zurückgeführt werden.

Bei der Noritake Super Titanium war die Haftfestigkeit mit Siliziumnitridbeschichtung ohne Bonder bei allen Reihen relativ gering. Sie lag signifikant unter der Haftung mit Bonder auf konventionellem Titan. Außerdem lag sie niedriger als alle anderen Keramiken ohne Bonder. Die Haftfestigkeit, die Wehnert et al. für die Noritake-Keramik ohne Bonder auf unbeschichtetem Titan gemessen haben (29,8 MPa) liegen dagegen höher als in dieser Studie auf Siliziumnitrid beschichtetem Titan [162]. Das spricht dafür, dass sich der Opaquer der Noritake Super Titanium nicht mit dem Siliziumnitrid verbindet. Dafür spricht auch, dass auf der Unterseite der abgelösten Keramik im Gegensatz zu den anderen Keramiken keine Spuren vom Siliziumnitrid oder vom Titan zu sehen waren. Die entsprechende Oberfläche des Opaquers war unverändert. Ob hier die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Opaquers der Noritake eine Rolle spielen, kann nur Gegenstand von Spekulationen sein, da über den Opaquer keine Informationen zu finden sind.

6.3.2 Vergleich mit anderen Autoren mit gleicher Fragestellung

In drei anderen Studien wurden Beschichtungen von Titan durchgeführt um die Bonder zu ersetzen.

Bei Krause wurde eine Keramik verwendet, die vom Markt genommen wurde. Und mit dem Schmitz-Schulmeyer Schertest wurde ein anderer Verbundtest durchgeführt. Deshalb ist nur ein qualitativer Vergleich mit den Ergebnissen von Krause möglich. Andererseits hat Krause (neben Siliziumoxid) auch eine Siliziumnitrid-Beschichtung untersucht. Die Siliziumnitrid-Schicht wurde mit dynamischem Ionenstrahlmischen aufgebracht. Dieses Verfahren ist dem PII-Verfahren sehr ähnlich. Die Schichtdicke lag bei etwa 0,30 µm und damit im Bereich der Schichtdicke der 60 Minuten Abscheidung der vorliegenden Studie (ca. 0,28 µm). Die Ergebnisse sind von daher gut qualitativ zu vergleichen.

Krause hat ohne Bonder bei der Tibond-Keramik auf Titan mit Siliziumnitrid Beschichtung geringe Haftfestigkeiten gemessen. Sie waren geringer als mit Bonder auf unbeschichtetem Titan [77]. Das steht im Gegensatz zu der vorliegenden Untersuchung. Der Schmitz-Schulmeyer Schertest reagiert auf Spannungen in der Metall-Keramik Kontaktzone mit niedrigen Messwerten. Es ist wahrscheinlich, dass hier Spannungen in der Siliziumnitridschicht (die bei der Beschichtung entstehen, siehe oben), zu der geringen Haftfestigkeit geführt haben [66, 77].

Von Schubert und Wieczorrek wurde mit der Vita-Titankeramik eine Keramik untersucht, die auch in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde. Außerdem haben Schubert und Wieczorrek neben dem Schmitz-Schulmeyer Test auch den 3-Punkt Biege-Schertest nach Schwickerath durchgeführt [133, 165]. Es kann deshalb ein direkter Vergleich durchgeführt werden.

Für die Haftfestigkeit der Vita-Titankeramik ohne Bonder auf Titan mit einer ZrO_2 -Schicht mit $1,5\ \mu m$ Stärke hat Wieczorrek $34,8\ MPa$ gemessen [165]. Die $36,1\ MPa$ dieser Studie liegen nur etwas höher. Auch bei der Studie von Wieczorrek wurde durch die ZrO_2 -Schicht eine Oxidation der Titanoberfläche durch den Opaquer verhindert. Dies ist durch Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop und Analysen der Elementverteilung bestätigt worden. Die laserstrahlinduzierte CVD-Abscheidung, in der die ZrO_2 -Schicht in der Studie von Wieczorrek aufgebracht wurde, bewirkt ebenfalls Spannungen der ZrO_2 -Schicht. Damit entstehen Verspannungen in der Titan-Keramik-Kontaktzone (siehe oben). Es wurde, als Folge dieser Spannungen, eine geringere Haftfestigkeit im Schmitz-Schulmeyer Schertest ermittelt als bei der Vergleichsserie mit Bonder auf unbeschichtetem Titan [165]. Das ist ein weiterer Hinweis, dass Spannungen der abgeschiedenen Schicht die Haftfestigkeit vermindern können.

In der Studie von Schubert wurden Ceroxidschichten mit $25\ nm$ und $1,5\ \mu m$ Stärke untersucht. Auch diese wurden mit laserinduzierten CVD-Verfahren aufgebracht und zum Teil mit Silizium-Ionenimplantationsverfahren kombiniert. Die Systematik war die gleiche wie bei den Untersuchungen von Wieczorrek. Die Haftung für die Vita-Titankeramik im Schwickerath-Test ohne Bonder auf dem beschichteten Titan lag niedriger als in dieser Studie. Der Druck-Schertest nach Schmitz-Schulmeyer zeigt jedoch auch hier, dass mit den Schichten Spannungen in der Kontaktzone Titan-Keramik entstehen, die den Verbund stören [133].

Es hat sich in den Untersuchungen von Krause, Schubert und Wieczorrek gezeigt, dass Spannungen von Schichten, die auf das Titan aufgebracht werden, den Verbund zur Keramik schwächen können [77, 113, 165]. Es sollte deshalb bei vergleichbaren Untersuchungen zusätzlich zum Schwickerath-Test eine Verbundtestung durchgeführt werden, die gegenüber Spannungen in der Metall-Keramik Kontaktzone empfindlich ist. Dadurch können Fehlinterpretationen vermieden werden.

6.3.3 Antworten auf die Hypothesen

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchung können die Hypothesen in folgender Weise beantwortet werden. Ein Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation ist durch die Siliziumnitrid-Schicht gelungen. Dafür sprechen die relativ hohen Verbundfestigkeiten besonders der Serie mit 60 Minuten Abscheidendauer.

Ein Verbund der Keramik zum Siliziumnitrid ist ebenfalls anzunehmen. Dafür spricht die graue Verfärbung der Keramik auf der der Titanoberfläche und damit der Siliziumnitridschicht zugewandten Fläche. Die Noritake Super Titanium ist hiervon jedoch auszunehmen.

Eine Schichtdicke des Siliziumnitrids von etwa $0,3\ \mu\text{m}$ ist gemäß der entsprechenden Hypothese zum Schutz der Titanoberfläche vor Oxidation ausreichend. Die höchste Verbundfestigkeit wurde bei 60 Minuten Abscheidezeit und damit bei einer Schichtdicke von $0,28\ \mu\text{m}$ erzielt.

Durch das Abscheideverfahren eingebrachte Eigenspannungen haben einen Einfluss auf die Haftung der Keramik. Die geringeren Verbundfestigkeiten der Reihe mit $0,42\ \mu\text{m}$ Dicke im Vergleich zur Reihe mit $0,28\ \mu\text{m}$ Dicke des Siliziumnitrids sprechen dafür. Da bei der Reihe mit $0,28\ \mu\text{m}$ Siliziumnitridschicht relativ hohe Verbundfestigkeiten gemessen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das PII-Verfahren gemäß der entsprechenden Hypothese geringe Eigenspannungen der abgeschiedenen Schicht bewirkt als zum Beispiel das dynamische Ionenstrahlmischen aus der Untersuchung von Krause [77].

7 Schlussfolgerung

Besonders bei einer 60 Minuten Beschichtung im PII-Verfahren (Schichtdicke ca. 0,28 μm) kann eine Siliziumnitridschicht den Bonder von Titankeramiken ersetzen. Davon ist die Noritake Super Titanium Keramik ausgenommen. Die Haftfestigkeiten von 32,2 bis 36,1 MPa liegen deutlich höher als die 25 MPa Mindestanforderung des 3-Punkt Biege-Schertests nach Schwickerath. Der Schluss ist möglich, dass die Siliziumnitridbeschichtung eine ausgeprägte Oxidation der Titanoberfläche beim Brennen der Keramik verhindert.

Dass mit der Noritake Super Titanium auf dem beschichteten Titan ohne Bonder kein ausreichender Verbund zustande kam, ist womöglich in den speziellen Eigenschaften des Opaquers begründet. Eine Siliziumnitridschicht zum Ersatz des Bonders ist bei dieser Keramik nicht geeignet.

Für die Tizian Keramik, die keinen Bonder enthält, verbessert die 60-Minuten Siliziumnitridbeschichtung (Schichtdicke ca. 0,28 μm) die Haftung signifikant. Es kann die Frage gestellt werden, ob der Tizian-Opaquer, wie vom Hersteller angegeben, wirklich die Titanoxidation (ähnlich wie die Bonder) herabsetzt, da die Haftung auf konventionellem Titan relativ niedrig liegt.

Ohne Bonder auf dem Titan mit der 0,28 μm starken Siliziumnitridschicht ist die Haftung der untersuchten Titankeramiken ohne signifikante Unterschiede etwa gleich hoch (Ausnahme Noritake Super Titanium). Das lässt den Schluss zu, dass die WAK-Werte dieser Keramiken vergleichbar gut auf das Titan adaptiert sind. Es ist zusätzlich anzunehmen, dass die Opaquer vergleichbare Eigenschaften aufweisen, was den Verbund zum Siliziumnitrid angeht und durch die 0,28 μm Siliziumnitridschicht keine Störung der WAK-Wert Abstimmung bewirkt wird.

Es fallen die signifikant besseren Haftfestigkeiten der Noritake Super Titanium, Duceratin plus und ganz besonders der GC Initial Ti mit Bonder auf konventionellem Titan im Vergleich zu den Serien ohne Bonder auf Siliziumnitrid beschichtetem Titan auf. Es ist aufgrund dieser Ergebnisse fraglich, ob ein Verzicht auf einen Bonder sinnvoll ist. Besonders die Haftfestigkeit der GC Initial Ti zeigt, welche Verbesserung des Titan-Keramik-Verbunds mit geeigneten Bondern möglich sind.

8 Zusammenfassung

Verblendkeramiken für Titan enthalten spezielle Bonder, die eine übermäßige Oxidation der Titanoberfläche beim keramischen Brennvorgang verhindern und die Haftung der Keramik auf dem Titan verbessern. Es war Ziel dieser Studie, zu untersuchen, ob Titankeramiken ohne Bonder auf Titanoberflächen, die im PII-Verfahren (Plasma-Immersionen-Ionenimplantation und Abscheidung) mit Siliziumnitrid beschichtet wurden, mit einem ausreichenden Verbund aufgebrannt werden können. Es wird davon ausgegangen, daß die Siliziumnitridschicht die Titanoberfläche vor übermäßiger Oxidation schützt und einen Verbund zum Titan und der Keramik eingeht. Es wurden folgende Titankeramiken untersucht: Duceratin plus, GC Initial Ti, Noritake Super Titanium, Triceram, Tizian und Vita-Titankeramik. Die Tizian-Keramik enthält keinen Bonder. Hier soll untersucht werden, ob durch die Beschichtung des Titans mit Siliziumnitrid eine grundsätzliche Verbesserung der Haftfestigkeit möglich ist.

Die Verbundfestigkeitsprüfung wurde mit dem 3-Punkt Biegeschertest nach Schwickerath nach ISO 9693 durchgeführt. Die Prüfkörper wurden aus gegossenem Titan Grad 1 hergestellt und mit $120\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ gestrahlt. Als Vergleichserien wurden auf Prüfkörpern ohne zusätzliche Beschichtung die Titankeramiken nach Herstellervorschrift mit Bonder beziehungsweise die Tizian-Keramik ohne Bonder aufgebrannt (Ofen Austromat 3001).

Bei vier Serien wurde vor dem Aufbrennen der Keramiken ohne Bonder die Titanoberfläche mit einer Siliziumnitridschicht beschichtet (PII-Verfahren). Dabei wurde über die Dauer der Abscheidung die Schichtdicke schrittweise erhöht. Eine Abscheidung mit 15, 30, 60 und 90 Minuten Dauer ergab eine Schichtdicke von 0,07, 0,14, 0,28 und 0,42 μm .

Der 3-Punkt Biegeschertest nach Schwickerath wurde mit der Zwick Z 2,5 Festigkeitsprüfmaschine durchgeführt. Für die Berechnungen der Haftfestigkeit und der Statistik wurde das Programm SPSS 11.0 verwendet. Alle statistischen Vergleiche wurden mit dem T-Test nach Welch durchgeführt (bei multiplen Vergleichen mit α -Fehler –Korrektur nach Bonferroni-Holm).

Die Ergebnisse zeigen, dass Titankeramiken ohne Bonder gebrannt werden können, wenn das Titan mit Siliziumnitrid beschichtet wurde. Gute Werte für die Haftfestigkeit sind besonders bei den Untersuchungsreihen mit einer 60 Minuten Abscheidung des Siliziumnitrids (Schichtdicke 0,28 μm) gemessen worden. Nur bei der Noritake Super Titanium ist die Haftfestigkeit ohne Bonder auf Titan mit Siliziumnitridschicht unabhängig von der Schichtdicke des Siliziumnitrids relativ gering. Für die Tizian, die keinen Bonder enthält, wird die Haftfestigkeit durch die 0,28 μm starke Siliziumnitridschicht signifikant verbessert. Bei der Reihe mit der 0,28 μm starken Siliziumnitridschicht liegen die Haftfestigkeiten der Titankeramiken der Untersuchung mit Ausnahme der Noritake Super Titanium auf ähnlichem Niveau ohne statistisch signifikante Unterschiede.

9 Summary

Dental porcelains for the veneering of cp titanium contain special bonder. These bonder porcelain control the oxidation of the titanium surface during the firing and improve the titanium-porcelain bond strength. Subject of the present investigation was to evaluate if titanium porcelains can be fired without bonder with sufficient bond strength, if the titanium surface was coated with a thin silicon-nitride film by plasma-immersion-ionimplantation and deposition technique. It is assumed that the silicon-nitride film prevent excessive oxidation of the titanium surface and form a bond with the veneering porcelain. The following titaniumporcelain brands were investigated: Duceratin plus, GC Initial Ti, Noritake Super Titanium, Triceram, Tizian and Vita-Titankeramik. The Tizian contains no bonding porcelain. An improvement of the bond strength as a result of the silicon-nitride coating should be achieved for this porcelain. These series act as reference series.

The Schwickerath crack initiation test was performed to evaluate the bond strength according to ISO 9693. The specimens were manufactured of cast cp titanium grade 1 and sandblasted with 120 μm Al_2O_3 . As reference series, specimens without additional coating were veneered with the different porcelains with bonder except Tizian without bonder according to the manufacturers instructions (Furnace Austromat 3001).

Prior to the porcelain firing without bonder, the titanium surface was coated with silicon.nitride films (PII-technique) in four series. The film-thickness was increased step by step by increasing the process-time. A deposition with a process time of 15, 30, 60 and 90 minutes forming a film-thickness of 0,07, 0,14, 0, 28 and 0,42 μm .

For the accomplishment of the crack initiation test the materials testing machine Zwick 2,5 (Zwick GmbH & Co., Ulm, Germany) was used. To calculate the bond-strength and the statistics, the program SPSS 11.0 was used. The t-test following Welch was used to compare the results for the different test series. For multiple comparisons, an α -error adjustment according to Bonferroni-Holm was also performed.

Titanium porcelains can be fired without bonder if the titanium was coated with a silicon-nitride film, as the results show. Especially for the series with 60 minutes process time (film-thickness 0,28 μm) comparative high bond strength values were measured. Merely for the Noritake Super Titanium, the bond strength without bonder on silicon-nitride coated titanium is relative low. For the Tizian containing no bonder, a significant increase of bond-strength was measured if the titanium was coated with a 0,28 μm silicon-nitride film. Except the Noritake Super Titanium, the bond strength values of all porcelains investigated fired without bonder on titanium with the 0,28 μm silicon-nitride film are comparable without significant differences.

10 Literaturverzeichnis

- 1 Adachi M, Mackert jr JR, Parry EE. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6-Al-4V alloy. J Dent Res 1990;69;1230-1235
- 2 Al Hussaini I, Al Wazzan KA. Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. J Prosth Dent 2005;94;350-356
- 3 Amaral M, Abreu CS, Oliveira FJ, Gomes JR, Silva RF. Biotribological performance of NCD coated Si3N4-bioglass composites. Diamond and related Materials 2007;16;790-795
- 4 Anders A. Handbook of Plasmaimmersion Ionimplantation and Deposition. John Wiley and sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000
- 5 Anonymus. Duceratin Plus Produktbeschreibung und Gebrauchsanweisung. Degussa Dental GmbH, Hanau,
- 6 Anonymus. Das Dental Vademekum. Deutscher Ärzte Verlag GmbH, Köln, 1989
- 7 Anonymus. ISO 9693:1999 Metal-ceramic dental restorative systems. International Organization for Standardization, Genf, 1998
- 8 Anonymus. Vita Titankeramik Verarbeitungsanleitung. Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Bad Säckingen, 2002
- 9 Anonymus. Technische Arbeitsanleitung GC Initial Ti. GC Europe N.V., Leuven, 2004
- 10 Anonymus. Triceram Produktinformation und Gebrauchsanweisung. (Acessed 01.11.2008, at <http://www.dentaurum.de/files/989-643-10.pdf>.)
- 11 Anonymus. Tizian. (Acessed 02.10.2008, at http://www.schuetz-dental.de/uploads/media/Download_Tizian.pdf.)
- 12 Atsü S, Berksun S. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. J Prosth Dent 2000;84;567-574
- 13 Augthun M, Schädlich-Stubenrauch J, Sahm PR. Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit von gegossenem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;505-507
- 14 Bauer H, Brauner H. Titan: gefräst oder gegossen. Deutsch Zahnärztl Z 2003;58;165-168
- 15 Bauer H, Brauner H. Härteänderungen an gefrästem und gegossenem Titan durch keramische Verblendung. Deutsch Zahnärztl Z 2004;59;78-83
- 16 Böning K, Walter M. Metall-Keramik-Verbund von gegossenem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 1991;46;750-753
- 17 Borgsteht T. Eine neue Technologie zur Herstellung von Kronen und Brücken aus Titan. Dent Lab 1991;9;1205 - 1210

- 18 Bragg WL. The structure of silicates. *Z Kristallogr* 1930;74;237-305
- 19 Brånemark PI, Breine U, Adell R, et al. Intraosseus anchorage of dental protheses. *Scan J Plast Reconstr Surg* 1969;3;81-100
- 20 Brauner H. Titan als Dentalwerkstoff - eine Standortbestimmung. *Quintessenz Zahntech* 1992;18;221-239
- 21 Brauner H. Zur Randschichtaufhärtung an Titanwerkstoffen durch unterschiedliche Formstoffe und Einbettmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;511-515
- 22 Carlsson R, Fondell B, Herrero A, Sierraalta M, Razzog ME. Bond Strength of Porcelain to Grade 2 Titanium (Abstract No. 1648). *J Dent Res* 2003;82;CD-ROM of Abstracts
- 23 Carter G, Colligon JS. *Ion Bombardement of Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1968
- 24 Chen FF. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Plenum Press, New York, 1983
- 25 Cheung NW. Plasma immersion ion implantation for ULSI processing. *Nucl Instrum Methods* 1991;B 55;811-820
- 26 Chu PK, Quin S, Chan C, Cheung NW, Larson LA. Plasma immersion ion implantation - a fledgling technique for semiconductor processing. *Materials Science and Engineering* 1996;R 17;207-280
- 27 Claus H. Entwicklung der Metallkeramik. *Zahnärztl Welt* 1980;89;36-39
- 28 Claus H. Viele Faktoren haben einen positiven Einfluß auf die Haftung von Dentalkeramik. *Dent Lab* 1985;33;897-900
- 29 Conrad JR, Radtke JL, Dodd RA, Worzala FJ, Tran NC. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. *J Appl Phys* 1987;62;4591-4596
- 30 Dearnaley G, Freeman JH, Nelson RS, Stephen J. Ion Implantation. In: S Amelinckx, R Gevers, J Nihoul, eds. *Defects in Crystalline Solids*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1973;
- 31 Derand T, Herø H. Bond strength of porcelain on cast versus wrought titanium. *Scand J Dent Res* 1992;100;184-188
- 32 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. *Med Diss, Freie Universität, Berlin* (2003)
- 33 Elipoulos D, Zinelis S, Papadopoulos T. Porosity of cp Ti castings with four different casting machines. *J Prosth Dent* 2004;92;377-381

- 34 Fischer-Brandies E, W. Z, Benner KU. Zum Nachweis von Titan im Organismus bei temporärer Alloplastik. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;526-528
- 35 Freesmeyer WB, Lindemann W. Verbundfestigkeit zwischen keramischer Masse und NEM-Legierungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts. Dtsch Zahnärztl Z 1982;37;288-291
- 36 Geis-Gerstorfer J. Titan und Titan-Legierungen. Zahnärztl Mitt 2003;93;68-72
- 37 Geis-Gerstorfer J, Weber H, Simonis A, Eckardt M, Hasselberger D. Der Titanguß mit dem Titaniumer - die Gußtechnik ist noch nicht voll ausgereift. Dent Lab 1989;37;1789-1792
- 38 Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP. Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. Dent Mater J 1994;10;134-140
- 39 Güntzel M. GC Initial Ti Bonder - new type of titanium-ceramic bonder completes the ceramic range Impressive bonding strength means more efficiency and better aesthetics in the titanium technique. (Accessed 14.12.04, at http://www.gceurope.com/press/20040524/en_ti_bonder.doc.)
- 40 Gürtler T. Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht - eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme. Med Diss, Jena (2004)
- 41 Gürtler T, Raser G, Dietz W, Welker D, Küpper H. Festigkeit und Bruchcharakteristik von 2 Titankeramiksystemen. ZWR 2005;114;19-27
- 42 Guzman IY, Litvin YN, Turchina GV. Oxidation Kinetics of Ceramics from Siliconnitride and Hydroxynitride. Refract Ind Ceram 1974;15;118-122
- 43 Haefler RA. Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil II: Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 1991
- 44 Hahn B. Verbunduntersuchungen an vier Titan-Keramik-Systemen in Abhängigkeit von der Testmethodik, der Kunstspeichellagerung und Oberflächenkonditionierung. Med Diss, Humboldt Universität, Berlin (1998)
- 45 Hanawa T, Kon M, Ohkawa S, Asaoka K. Diffusion of Elements in Porcelain into Titanium Oxide. Dent Mater J 1994;13;164-173
- 46 Hardie D, Jack KH. Crystal Structures of Silicon Nitride. Nature 1957;180;332-333
- 47 Hautaniemi JA, Herø H, Juhanoja JT. On the bonding of porcelain on titanium. J Mater Sci Mater Med 1992;3;186-191
- 48 Hautaniemi JA, Juhanoja JT, Hero H. Porcelain Bonding on Ti: its Dependence on Surface Roughness, Firing Time and vacuum Level. Surf Interf Anal 1993;20;421-426

- 49 Hegenbarth EA. Titan und Keramik - Fortschritt oder Kompromiß? (II). Quintessenz Zahntech 1991;17;177-186
- 50 Hegenbarth EA. Titan und Keramik - Fortschritt oder Kompromiß? (I). Quintessenz Zahntech 1991;17;39-46
- 51 Henschel H, Mucha K. ABC Keramik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974
- 52 Hintermann HE, Boving H. Verschleißfeste dünne Schichten. Die Technik 1978;7; 387-395
- 53 Holm S. A simple sequentially rejective multiple test procedure. Scand J Stat 1979;65-70
- 54 Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J, Kimura H. Thermal oxidation effect on porcelain-titanium restoration. Kaohsiung J Med Sci 1989;5;522-528
- 55 Ida K, Tsutsumi S, Togaya T. Titanium or Titanium alloys for dental Casting [abstract]. J Dent Res 1980;59;394
- 56 Ida K, Tani Y, Tsutsumi S, et al. Clinical application of pure titanium crowns. Dent Mater J 1985;4;191-195
- 57 Inan Ö, Acar A, Halkaci S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. J Biomed Mater Res 2006;78B;393-400
- 58 Jäger H. Titanverarbeitung im Dentallabor (II). Quintess Zahntech II 1989;15;765-776
- 59 Jäger H. Titanverarbeitung im Dentallabor (I). Quintess Zahntech I 1989;15;633-645
- 60 Janda R. Kunststoff- und Keramikprodukte für die zahnärztliche Prothetik. Zahnärztl Mitt 1992;8;68-78
- 61 Jungo M. Titan in der Zahnmedizin. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1994;104;660-662
- 62 Kaesche H. Korrosion. Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 1973
- 63 Kalweit A, Peters S, C. P, Wallbaum R. Handbuch Für Technisches Produktdesign: Material und Fertigung - Entscheidungsgrundlagen Der Produktentwicklung Für Designer und Ingenieure. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- 64 Kappert HF. Dentalkeramik. In: R Voß, H Meiners, eds. Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Bd. 4. Hanser, München, 1989; 341-389
- 65 Kappert HF. Titan als Werkstoff für die Zahnärztliche Prothetik und Implantologie. Dtsch Zahnärztl Z 1994;49;573-583
- 66 Kappert HF, Riedling W, Weyhmann J. Eine Vergleichende Studie von drei Methoden zur Untersuchung des Metall-Keramik-Verbundes bei NEM-Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985;40;1179-1186

- 67 Kimura H, Hrong CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J* 1990;9;91-99
- 68 Kimura H, Hrong CJ, Masayuki O, J. T. Thermal Compatibility of Titanium-Porcelain System. *Osaka Univ Dent Sch* 1990;30;43-52
- 69 Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Effects of Retention beads and Bonding Agent on Bond Strength of the Titanium-Porcelain System. *Osaka Univ Dent Sch* 1991;31;23-32
- 70 King AW-C, Chai J, Lautenschlager E, Gilbert J. The Mechanical Properties of Milled and Cast Titanium for Ceramic Veneering. *Int J Prosthodont* 1994;7;532-537
- 71 Kitahara K, Kubo F, Takahashi J. Thermal expansion typed investments for casting titanium. *dent Mater J* 2004;23;1-7
- 72 Klapper HU, Gehre G. Einfluß von Gußstruktur und Oberflächenvorbehandlung auf die Verbundfestigkeit bei Titankeramik. *Dtsch Zahnärztl Z* 1998;53;728-731
- 73 Kolitsch A. Plasma-Immersion-Ionenimplantation (PIII). (Accessed 27.5.2009, at <http://www.fzd.de/db/Cms?pNid=306&pOid=10890>.)
- 74 Komeya K. Fabrication and properties of silicon nitride ceramics. In: S Saito, eds. *Fine Ceramics*. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1988; 175–188
- 75 Könönen M, Kivilathi J. Bonding of low fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 1994;28;1027-1035
- 76 Könönen M, Kivilahti J. Fusing of Dental Ceramics to Titanium. *J Dent Res* 2001;80;848-854
- 77 Krause U. Untersuchungen des Einflusses oxidischer und nonoxidischer Keramikzwischen-schichten auf den Titan-Keramik-Verbund. *Med Diss, Berlin* (2001)
- 78 Krueger H. Keramikverbunduntersuchungen an vier Titan-Keramik-Systemen in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung durch Mehrfachbrände des Gerüsts. *Med Diss, Berlin* (1997)
- 79 Krumbholz K. Stand und Entwicklung von Dentalkeramiken. *Zahnärztl Welt* 1992;101;193-?
- 80 Kruse N. Untersuchung zur Abscherfestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes bei fünf Titankeramischen Systemen in Abhängigkeit verschiedener Aufbrenntemperaturen - Eine in-Vitro-Studie -. *Med Diss, Berlin* (1995)
- 81 Küpper H. Reintitan - Materialeigenschaften und Verarbeitungstechnologien eines Dentalmaterials. *Quintessenz* 1989;40;1625-1636

- 82 Küpper H, Spiekermann H. Titanprothetik: Beispiele für die klinische Anwendung von Reintitan. *Quintessenz* 1989;10;1823-1837
- 83 Küpper H, Bachmann K. Reintitan als Alternativmetall in der restaurativen Zahnheilkunde II. Titankeramik. *Quintess Zahntech* 1989;15;1091-1098
- 84 Küpper H, Bachmann K. Reintitan als Alternativmetall in der restaurativen Zahnheilkunde I. Der Werkstoff und seine Verarbeitung. *Quintessenz Zahntech* 1989;15;963-972
- 85 Küpper H, Marx R. Untersuchungen zur Haftfestigkeit verschiedener titankeramischer Grundmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991;46;300-302
- 86 Küpper H, Spiekermann H. Titan: Ein neuer Dentalwerkstoff für prothetische Restaurationen? *Zahnärztl Mitt* 1992;82;56-66
- 87 Langmuir I. Oscillations in ionized gases. *Proc Natl Acad Sci USA* 1928;14;627-637
- 88 Lautenschlager E, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 1993;43;245-253
- 89 Lee HR. Bonding characteristics of ceramics to Ti-6Al7Nb alloy. Med Diss, Universitätsklinikum, Tübingen (2003)
- 90 Lee MR, Russel SS, Arden JW, Pillinger CT. Nierite (Si₃N₄): A new mineral from ordinary and enstatite chondrites. *Meteoritics* 1995;30;387-398
- 91 Lenz E. Titan als Werkstoff für kombiniert festsitzenden und abnehmbaren Zahnersatz. In: BJ Heinenberg, eds. *Innovationen für die Zahnheilkunde*. Spitta Verlag, Balingen, 1998;
- 92 Lenz E. Materialgerechtes Arbeiten mit Titan. *Zahnarzt Wirtschaft Praxis* 2000;6;88-91
- 93 Lenz E, Dietz E. Die Randschichten von Titangußobjekten unter dem Einfluß verschiedener Einbettmassen. *Quintessenz Zahntech* 1995;21;633-645
- 94 Lenz E, Lenz U, Raser G, Dietz W. Fortschritte in der Titan-Technologie - Oberflächenbearbeitung durch Mikrostrahlverfahren. *Quintessenz Zahntech* 2000;26;1303-1315
- 95 Lenz U, Raser G, Lenz E. Verbesserte Oberflächenqualität von Dentallegierungen und Titan. *Dent Lab* 2001;49;685-698
- 96 Lenz U, Raser G, Lenz E. Alternativen der Oberflächenbearbeitung von Titan in der experimentellen Wertung. *Deutsch Zahnärztl Z* 2002;57;535-539
- 97 Levene H. Robust test for equality of variances. In: I Olkin, SG Ghurye, W Hoeffding, WG Madow, HB Mann, eds. *Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling*. Stanford University Press, Palo Alto (CA), 1960; 278-292

- 98 Lindemann W. Das Temperaturprofil in Keramik-Brennöfen. *Zahntech Mag* 2001;5;620-624
- 99 Lindigkeit J. Hohe technische Qualität, einfache Verarbeitung und natürliche Ästhetik. *DZW Spezial* 1999;1;40-41
- 100 Linkow L. The blade vent - a new dimension in endosseous implantology. *Dent Concepts* 1968;11;3-12
- 101 Low D, Sumii T, Swain M. Thermal expansion coefficient of titanium casting. *J Oral Rehab* 2001;28;239-242
- 102 Lucas C. Vergleichende Untersuchung zum Temperaturverlauf in Abhängigkeit in unterschiedlichen Keramiköfen und unterschiedlicher Sinterprogramme. *Med Diss, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald (in Arbeit)*
- 103 Ludwig K. Keramik- oder Kunststoffverblendung. *Zahnärztl Mitt* 1999;89;50-55
- 104 Marx R. Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen - Verstärkung und Bruchzähigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993;48;229-236
- 105 Marx R, Baumann W. Adhäsive Haftung von Kunststoff und Keramik auf Titan für die Verblendung und für die Adhäsivrestauration. *Quintess Zahntech* 1992;18;1475 - 1497
- 106 Matovic B. Low Temperature Sintering Additives for Silicon Nitride. *Naturwissenschaftliche Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart (2003)*
- 107 Menis DL, Moser JB, Greener EH. Experimental Porcelain Compositions for Application to Cast Titanium (abstract). *J Dent Res* 1986;65 (Special Issue);343
- 108 Menis DL, Moser JB, Marshall SJ, Greener EH. Characterization of 3 Experimental Porcelains for Bonding to Cast Titanium (abstract). *J Dent Res* 1986;65 (Special Issue);764
- 109 Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, et al. Layered Structure of Cast Titanium Surface. *Dent Mater J* 1989;8;175-185
- 110 Moormann A. Vergleichende Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund. *ZWR* 1994;103;86-89
- 111 Noack S. Statistische Auswertung von Meß- und Versuchsdaten mit Taschenrechner und Tischcomputer. *Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1980*
- 112 O'Brien WJ, Ryge G. Relation between molecular force calculations on observe a strength of enamel-metal interfaces. *J Am Ceram Soc* 1964;47;5-8
- 113 Oshida Y, Hashem A. Titanium-Porcelain System Part I: Oxidation Kinetics of Nitrided Pure Titanium, Simulated to Porcelain Firing Process. *Bio-Med Mater Eng* 1993;3;185-198

- 114 Oshida Y, Reyes MJ. Titanium-porcelain system. Part IV: Some mechanistic considerations on porcelain bond strength. *Bio-Med Mater Eng* 2001;11;137-142
- 115 Oshida Y, Fung LW, Isikbay SC. Titanium-porcelain system. Part II: Bond strength of fired porcelain on nitrided pure titanium. *Bio-Med Mater Eng* 1997;7;13-34
- 116 Paarsch MT. Zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Dentalbrennöfen für die Titankeramik. *Med Diss, Tübingen* (2002)
- 117 Päßler K, Bestellmeyer F, Ohnmacht P, Sernetz F. Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangüssen. *Dent Lab* 1991;39;809-815
- 118 Peters D, Marx R. Titan in der Klebebrückentechnik: Adhäsiv-Metall-Verbund. *Zahnärztl Welt* 1989;98;966-974
- 119 Petzow G, Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics. In: M Jansen, eds. *Structure and Bonding*. Springer, Berlin, 2002; 47-166
- 120 Praud C, Martin B, Chomet F, Levièvre F. Keramik auf Titan. *Dent Lab* 2004;52;1407-1412
- 121 Pröbster L, Geis-Gerstorfer J, Simonis A, Setz J, Weber H. Titan - zum gegenwärtigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffs. *Dent Lab* 1991;46;1073-1078
- 122 Reinhardt R, Paul T, Lange KP, Müller WD. Gegossenes oder gefrästes Titan - ein Vergleich der Verbundfestigkeit zur Verblendkeramik. *Deutsch Zahnärztl Z* 2008;63;30-35
- 123 Reppel PD, Walter M, Böning K. Metallkeramischer Zahnersatz aus Titan - eine Nachuntersuchung. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;524-526
- 124 Reuling N, Siebert GK. Keramische Werkstoffe - Entwicklungsgrad und Bedeutung in der restaurativen Zahnheilkunde. *Zahnärztl Welt* 1987;96;1139-1146
- 125 Riley FL. Silicon Nitride and Related Materials. *J Am Ceram Soc* 2001;83;245-265
- 126 Rosi D. Vergleichende Schlag- und Biege-Scherprüfung an drei Titan-Keramik-Verbundsystemen und einem NEM-Keramik-System in Abhängigkeit von verschiedenen Aufbrenntemperaturen. *Med Diss, Freie Universität, Berlin* (1995)
- 127 Rupp NW, Waterstrat RM, Guiseppeti AA, Conner ML. Cast Titanium Restorations (abstract). *J Dent Res* 1987;66;247
- 128 Sachs L. *Angewandte Statistik*. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2004
- 129 Salgueiredo E, Vial M, Silva MA, et al. Biocompatibility evaluation of DLC-coated Si₃N₄ substrates for biomedical applications. *Diamond and related Materials* 2008;17;878-881

- 130 Schlegel KA, Besimo C, Donath K. In-Vitro-Untersuchungen zur marginalen Paßgenauigkeit von computergefrästen Titankronen, Teil 2. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1991;101;1409-1413
- 131 Schlegel KA, Tavor A, Zaborsky J. Das DCS-Titan-System - Ein neuer Weg in der Kronentechnik. Quintessenz 1991;3;461-468
- 132 Schreiner JU. Vergleichende Untersuchungen von vier Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik. Med Diss, Mainz (1985)
- 133 Schubert C. Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss von Ceroxid-Zwischenschichten auf den Titan-Keramik-Verbund. Med Diss, Berlin (2002)
- 134 Schwarz S, Lenz J, Schwickerath H. Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. Dtsch zahnärztl Z 1988;43;1152-1158
- 135 Schwenk HJ. Vergleichende Untersuchungen der in-vitro-Korrosionsbeständigkeit, der Scherfestigkeit des Verbundes Metall-Keramik und der thermischen Dilatation von silberfreien Palladiumbasislegierungen und einer hochgoldhaltigen Legierung für die Metallkeramik. Med Diss, Mainz (1986)
- 136 Shapiro SS, Wilk MB. An analysis of variance test for normality (complete samples). Biometrika 1965;52;591-611
- 137 Singhal SC. Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride. J Mater Sci 1976;11;500-509
- 138 Sommer MC, Schwickerath H, Marx R, Witt G. Mechanische Festigkeit von Keramiken für die Verblendung von Titanrestorationen. Dtsch Zahnärztl Z 1991;46;746-749
- 139 Tanaka A. Fabrication of bonded ceramic on pure titanium. Qiant Dent Tech 1988;13;195-202
- 140 Tanaka Y, Watanabe I, Miura E, et al. TEM Study on the Microstructure of Titanium/Bonding-Porcelain Fused Interface (abstract). J Dent Res 2000;79;271
- 141 Taylor DA. Advanced Ceramics – The Evolution, Classification, Properties, Production, Firing, Finishing and Design of Advanced Ceramics. Materials Australia 2001;33;20-22
- 142 Tendys J, Donnelly IJ, Kenny MJ, Pollock JTA. Plasma immersion ion implantation using plasmas generated by radio frequency techniques. Appl Phys Lett 1988;53;2134-2145
- 143 Tholey MJ, Waddell JN, Swain M. Influence of the Bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. Dent Mater 2006;23;822-828
- 144 Thull R. Titan in der Zahnheilkunde - Grundlagen. Zahnärztl Mitt 1992;82;40-45

- 145 Tiller H-J, Magnus B, Göbel R, Musil R. Der Sandstrahlprozeß und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen (II). Quintessenz 1985;36;2151-2158
- 146 Tiller H-J, Magnus B, Göbel R, Musil R. Der Sandstrahlprozeß und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen (I). Quintessenz 1985;36;1927-1933
- 147 Tinschert J, Marx R, Gussone R. Struktur von Keramiken für die Titanverblendung. Dtsch Zahnärztl Z 1995;50;31-34
- 148 Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S, Ida K. An application of pure titanium to metal porcelain system. Dent Mater J 1983;2;210-219
- 149 Tukey JW. Exploratory data analysis. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1977
- 150 Vickery RC, Badinelli LA. Nature of attachment forces in porcelain gold systems. J Dent Res 1968;47;683-689
- 151 Wagner E. Die theoretischen Grundlagen der Vita-VMK/Degudent Technik. ZWR 1965;66;343-351
- 152 Walter M, Reppel PD, Böning K. Frästechnik und Funkenerosion - eine Alternative zum Titanguß. Dent Lab 1991;4;501-504
- 153 Walther R. Vergleichende Untersuchung von vier Abscher-Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen. Med Diss, Freie Universität, Berlin (1994)
- 154 Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. J Prosthet Dent 1997;77;423-434
- 155 Wang RR, Montiero OR, Miyase A. Analyses of modified Ti surface for Titanium-ceramic bonding (abstract). J Dent Res 1997;76;61
- 156 Wang RR, Meyers E, Katz JL. Scanning acoustic microscopy study of titanium-ceramic interface of dental restorations. J Biomed Mater Res 1998;42;508-516
- 157 Wang RR, Welsch GE, Monteiro O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. J Biomed Mater Res 1999;46;262-270
- 158 Weber H. Edelmetallfreie (NEM) Kronen-, Brücken- und Geschiebetechnik: Ein Leitfaden für Theorie und Praxis. Quintessenz Verlag, Berlin, 1985
- 159 Weber H, Pröbster L, Geis-Gerstorfer J. Titan als Prothetischer Werkstoff. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;473-481
- 160 Wehnert L, Moormann A, Freesmeyer WB. Ionbeam, a new technology to improve the bond strength of titanium-porcelain systems. Proc Europ Prosth Ass 1996;20;15-18

- 161 Wehnert L, Moormann A, Freesmeyer WB. Simulationsrechnungen zur Thermodynamik des konventionellen Titan-Keramik Verbundes und zum Einfluß des verbundverbessernden Ionenimplantationsverfahrens. *Quintessenz Zahntech* 1998;10;1027-1037
- 162 Wehnert LV, Fleck S, Fleck A, Radlanski RJ, Freesmeyer WB. Einfluss der Bonder auf die Titan-Keramik-Verbundfestigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 2009;64;28-33
- 163 Welch BL. On the comparison of several mean values: An alternative approach. *Biometrika* 1951;38;330-336
- 164 Wendler T. Titan als Werkstoff im Dentallabor am Beispiel eines Patientenfalles. *Quintess Zahntech* 1989;15;859-877
- 165 Wieczorrek K. Experimentelle Untersuchung über den Einfluss von Zirkoniumdioxid-Zwischenschichten auf den Titan-Keramik-Haftverbund. *Med Diss, Berlin* (2004)
- 166 Williams JS. Materials modification with ion beams. *Rep Prog Phys* 1986;49;494-587
- 167 Williams JS, Poate M. Ion implantation and beam processing. Academic Press, New York, 1984
- 168 Wirz J. Titan in der Zahnmedizin. Quintessenz Verlag, Berlin, 1997
- 169 Yilmaz H, Usanmaz A, Yalug S. Die keramischen Massen für die Titanverblendung und ihre physikalischen Eigenschaften. *Quintessenz Zahntech* 1999;25;995-1002
- 170 Yoda M, Konno T, Takada Y, et al. Bond strength of binary titanium alloys to porcelain. *Biomaterials* 2001;22;1675-1681
- 171 Zerr A, Mieke G, Serghiou G, et al. Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature* 1999;400;340
- 172 Zhang H, Guo TW, Song ZX, Wang XJ, Xu KW. The effect of ZrSiN diffusion barrier on the bonding strength of titanium porcelain. *Surface and Coatings Technology* 2007; 201;5637-5640
- 173 Zhu X, Sakka Y. Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties. *Sci Technol Adv Mater* 2008;9;1-47
- 174 Ziegler G, Heinrich J, Wötting G. Review relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J of Mater Sci* 1987;22;3041-3086
- 175 Zwicker U. Titan und Titanlegierungen. Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 1974

11 Anhang

Bonder	C600 T240 T60.L9 V9 T099.C790 V0 T60 C0 L0 T2 C600
Opaquer	C450 T180.L9 T180 V9 T055.C790 V0 T60 C0 L0 T2 C450
Dentin	C450 T180 T180.L9 T180 V9 T055.C770 V0 T60 C0 L0 T2 C450
Glanz	C450 T120 T120.L9 T120 T055.C740 T60 C0 L0 T2 C450

Anhang 1: Brennführung Duceratin plus

Bonder	C400 T240 T180.L9 V9 T360.C810 V0 T60 C0 L0 T2 C400
Opaquer	C400 T120 T120.L9 V9 T098.C800 T60 V0 C0 L0 T2 C400
Dentin	C400 T180 T180.L9 V9 T053.C780 T60 V0 C0 L0 T2 C400
Glanz	C400 T60.L9 V9 T093.C780 T60 V0 C0 L0 T2 C400

Anhang 2: Brennführung Vita-Titankeramik

Bonder	C500 T60 T180.L9 V9 T065.C805 T60 V0 C0 L0 T2 C500
Opaquer	C500 T60 T180.L9 V9 T065.C805 T60 V0 C0 L0 T2 C500
Dentin	C500 T60 T360.L9 V9 T055.C765 T60 V0 C0 L0 T2 C500
Glanz	C500 T60 T120.L9 T055.C765 T60 C0 L0 T2 C500

Anhang 3: Brennführung Triceram

Bonder	C450 T120 T120.L9 V9 T055.C820 V0 T60 C0 L0 T2 C450
Opaquer	C450 T120 T120.L9 V9 T60 T055.C820 V0 T60 C0 L0 T2 C450
Dentin	C400 T180 T180.L9 V9 T60 T045.C790 V0 T60 C0 L0 T2 C400
Glanz	C450 T120.L9 T60 T045.C795 C0 L0 T2 C450

Anhang 4;: Brennführung GC Initial Ti

Bonder	entfällt
Opaquer	C450 T120 T180.L9 T60 V9 T055.C810 V0 T120 C0 L0 T2 C450
Dentin	C450 T60 T120.L9 T60 V9 T045.C750 V0 T60 C0 L0 T2 C450
Glanz	C450 T120 T120.L9 T60 T045.C740 T60 C0 L0 T2 C450

Anhang 5: Brennführung Tizian

Oxidbrand	C500 T60 T120.L9 V9 T050.C790 V0 T050.C800 T180 C0 L0 T2 C500
Bonder	C500 T180 T120.L9 T60 V9 T050.C790 V0 T050.C810 C0 L0 T2 C500
Opaquer	C500 T180 T120.L9 V9 T050.C770 V0 T050.C790 T60 C0 L0 T2 C500
Dentin	C500 T180 T240.L9 V9 T040.C750 V0 T040.C770 T60 C0 L0 T2 C500
Glanz	C500 T180 T120.L9 T050.C770 T60 C0 L0 T2 C500

Anhang 6: Brennführung Noritake Super Titanium

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	7,579	2,800	0,479	43,75	
2	8,354	2,880	0,502	42,83	
3	8,989	3,020	0,500	44,30	
4	8,419	2,880	0,502	43,16	
5	8,193	3,020	0,481	43,56	
6	6,637	2,950	0,459	38,56	
7	8,572	3,060	0,499	41,92	
8	7,575	3,020	0,477	40,94	

Anhang 7: Messprotokoll Duceratin plus + Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,333	2,870	0,479	35,72	
2	5,715	2,890	0,486	31,12	
3	6,419	2,950	0,479	35,23	
4	7,091	3,140	0,493	34,50	
5	6,808	3,020	0,495	34,22	
6	5,818	2,840	0,487	32,06	
7	6,821	3,000	0,498	33,27	
8	6,514	2,980	0,504	31,24	
9	7,651	3,080	0,504	35,50	
10	6,876	3,010	0,490	34,51	

Anhang 8: Messprotokoll Duceratin plus - Bonder , Titan + 15 Minuten
Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,101	2,885	0,476	34,60	
2	6,043	3,085	0,471	32,79	
3	5,620	2,725	0,483	32,82	
4	7,252	2,660	0,478	(44,32)	Ausreißer
5	5,914	2,875	0,496	31,13	
6	5,774	2,895	0,472	33,25	
7	5,872	2,890	0,480	32,81	
8	6,729	2,980	0,505	32,98	
9	6,405	3,110	0,485	32,59	

Anhang 9: Messprotokoll Duceratin plus - Bonder , Titan + 30 Minuten
Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,883	2,780	0,489	32,87	Ausreißer
2	8,044	2,960	0,486	(42,76)	
3	6,579	2,945	0,489	34,76	
4	6,088	2,940	0,488	32,32	
5	6,900	3,195	0,468	36,51	
6	6,504	2,960	0,493	33,62	
7	6,159	2,695	0,481	36,67	
8	5,753	2,895	0,468	33,65	
9	5,883	2,780	0,489	32,87	

Anhang 10: Messprotokoll Duceratin plus - Bonder , Titan + 60 Minuten
Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa		
1	6,726	2,915	,498	34,58		
2	5,688	2,985	,482	30,50		
3	6,081	2,980	,484	32,42		
4	5,179	2,987	,472	28,91		
5	5,732	2,945	,486	30,65		
6	5,661	2,890	,475	32,23		
7	*	2,950	,482	*		*
8	6,258	2,980	,481	33,69		
9						

Anhang 11: Messprotokoll Duceratin plus - Bonder , Titan + 90 Minuten
Siliziumnitridabscheidung, * Prüfkörper vor Verbundtest defekt

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,426	2,900	0,499	33,11	
2	5,872	2,900	0,500	30,18	
3	6,938	2,920	0,520	32,74	
4	6,958	2,930	0,508	34,31	
5	5,333	2,980	0,445	32,47	
6	4,762	2,970	0,442	29,56	
7	4,691	3,040	0,447	27,86	
8	4,561	2,850	0,437	30,05	

Anhang 12: Vita-Titankeramik + Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,846	3,002	0,510	32,64	
2	7,006	3,100	0,500	33,63	
3	4,688	2,900	0,480	26,06	
4	4,999	3,030	0,474	27,26	
5	5,255	2,960	0,480	28,62	
6	5,948	3,100	0,484	30,44	
7	6,603	2,910	0,510	32,48	
8	4,019	2,900	0,476	(22,71)	Ausreißer

Anhang 13: Vita-Titankeramik - Bonder , Titan + 15 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,801	3,125	0,465	31,85	
2	6,234	3,160	0,489	30,62	
3	5,886	2,840	0,476	33,97	
4	5,435	2,910	0,477	30,53	
5	5,616	2,915	0,467	32,79	
6	5,572	2,880	0,482	30,92	
7	6,077	2,930	0,477	33,82	
8	6,152	2,965	0,477	33,84	
9	5,708	2,945	0,471	32,47	

Anhang 14: Vita-Titankeramik - Bonder , Titan + 30 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,770	2,950	0,485	36,26	
2	7,354	2,975	0,491	38,09	
3	6,835	2,850	0,519	33,15	
4	6,337	2,800	0,483	36,02	
5	6,900	3,020	0,482	36,51	
6	4,872	2,750	0,474	29,32	
7	6,231	2,980	0,499	31,29	
8	6,968	3,005	0,468	39,27	

Anhang 15: Vita-Titankeramik - Bonder , Titan + 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,801	3,125	0,465	31,85	
2	6,234	3,160	0,489	30,62	
3	5,886	2,840	0,476	33,97	
4	5,435	2,910	0,477	30,53	
5	5,616	2,915	0,467	32,79	
6	5,572	2,880	0,482	30,92	
7	6,077	2,930	0,477	33,82	
8	6,152	2,965	0,477	33,84	
9	5,708	2,945	0,471	32,47	

Anhang 16: Vita-Titankeramik - Bonder , Titan + 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,063	2,910	0,450	30,95	
2	5,084	2,830	0,456	31,19	
3	6,036	2,980	0,449	36,24	
4	4,954	2,920	0,450	30,25	
5	5,824	2,810	0,435	39,25	
6	6,797	2,920	0,505	33,97	
7	7,248	2,910	0,489	38,69	
8	7,169	3,100	0,496	35,02	

Anhang 17: Triceram + Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,006	3,050	0,504	28,80	
2	5,750	2,870	0,499	29,98	
3	6,354	3,040	0,503	30,72	
4	6,231	2,935	0,498	31,79	
5	6,754	3,080	0,505	31,95	
6	6,723	2,940	0,501	33,87	
7	5,999	3,080	0,476	31,92	
8	5,722	3,040	0,476	30,85	

Anhang 18: Triceram - Bonder , Titan + 15 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,623	2,780	0,466	34,54	
2	6,327	2,840	0,483	35,54	
3	5,121	2,720	0,461	32,85	
4	6,190	2,920	0,486	33,36	
5	5,613	2,980	0,487	29,57	
6	4,612	2,950	0,461	27,30	
7	5,264	2,910	0,476	29,67	
8	5,814	2,930	0,482	31,73	

Anhang 19: Triceram - Bonder , Titan + 30 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,647	2,900	0,479	37,05	
2	5,162	2,835	0,479	29,48	
3	6,125	3,000	0,469	34,43	
4	6,501	2,895	0,480	36,18	
5	5,866	2,960	0,462	34,37	
6	5,456	2,940	0,451	33,66	
7	5,476	2,740	0,475	32,94	
8	5,210	2,930	0,478	28,95	

Anhang 20: Triceram - Bonder , Titan + 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,585	2,830	0,482	31,59	
2	5,442	2,690	0,469	34,18	
3	5,254	2,785	0,474	31,22	
4	5,043	2,680	0,488	29,40	
5	5,217	2,830	0,489	28,62	
6	5,951	2,990	0,489	30,99	
7	4,042	2,610	0,487	(24,25)	Ausreißer
8	5,295	2,840	0,477	30,43	

Anhang 21: Triceram - Bonder , Titan + 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	9,051	2,930	0,481	48,43	
2	9,334	3,050	0,499	44,60	
3	8,313	2,950	0,476	45,05	
4	11,471	3,060	0,513	51,66	
5	9,102	2,899	0,488	49,05	
6	9,440	2,899	0,492	50,02	
7	10,529	3,080	0,508	49,39	
8	9,494	2,900	0,492	50,29	

Anhang 22: GC Initial Ti + Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,562	2,970	0,507	27,16	
2	4,783	2,900	0,500	24,58	
3	6,255	2,940	0,517	29,63	
4	4,975	2,810	0,469	29,81	
5	5,555	3,000	0,506	26,88	
6	5,115	2,940	0,491	26,85	
7	7,423	2,975	0,504	(36,52)	Ausreißer
8	5,251	2,930	0,505	26,17	

Anhang 23: GC Initial Ti - Bonder , Titan + 15 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,242	2,740	0,478	36,97	
2	5,945	2,920	0,504	29,83	
3	6,143	2,840	0,488	33,71	
4	5,443	3,060	0,481	28,54	
5	6,587	2,890	0,483	36,36	
6	6,727	2,910	0,530	30,68	
7	6,432	3,050	0,491	32,50	
8	6,391	3,080	0,513	29,32	

Anhang 24: GC Initial Ti - Bonder , Titan + 30 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,210	2,900	0,464	30,98	
2	6,354	2,940	0,477	35,33	
3	5,097	2,770	0,463	31,76	
4	4,886	2,710	0,479	29,06	
5	5,398	2,735	0,468	33,40	
6	6,190	2,845	0,490	33,69	
7	5,517	2,700	0,482	32,71	
8	5,070	2,730	0,475	30,61	

Anhang 25: GC Initial Ti - Bonder , Titan + 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,927	3,090	0,510	26,77	
2	6,804	2,930	0,550	27,95	
3	6,217	2,970	0,505	29,79	
4	5,900	2,950	0,540	24,93	
5	6,398	2,870	0,530	28,83	
6	5,947	2,850	0,550	25,11	
7	6,275	2,870	0,540	27,26	
8	6,518	3,090	0,510	29,44	

Anhang 26: GC Initial Ti - Bonder , Titan + 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,080	3,150	0,473	26,80	
2	4,548	2,810	0,471	27,05	
3	4,814	3,110	0,464	26,63	
4	5,794	2,950	0,496	29,74	
5	6,347	2,980	0,506	30,96	
6	5,958	3,100	0,488	30,00	
7	6,067	2,900	0,502	30,89	
8	5,865	3,090	0,492	29,16	

Anhang 27: Tizian - Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,487	3,050	0,486	28,31	
2	5,705	2,900	0,472	32,77	
3	3,848	2,915	0,490	20,44	
4	5,258	3,199	0,470	27,61	
5	4,579	3,055	0,484	23,78	
6	5,316	2,900	0,472	30,54	
7	4,760	2,960	0,482	25,72	
8	4,367	2,980	0,484	23,25	

Anhang 28: Tizian – Bonder, Titan + 15 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,511	2,940	0,487	29,43	
2	5,091	2,780	0,474	30,21	
3	5,770	2,930	0,483	31,39	
4	5,254	2,870	0,486	28,78	
5	5,333	2,975	0,496	27,06	
6	6,340	2,940	0,476	35,31	
7	6,757	2,960	0,465	(39,17)	Ausreißer
8	5,200	2,885	0,458	31,76	

Anhang 29: Tizian – Bonder, Titan + 30 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,050	2,820	0,478	34,02	
2	6,146	2,950	0,483	32,37	
3	6,122	2,740	0,494	33,27	
4	*	2,900	0,470	*	
5	6,689	2,995	0,517	30,38	
6	6,777	2,955	0,506	32,57	
7	6,088	2,915	0,506	29,61	
8	6,511	3,010	0,506	30,72	

Anhang 30: Tizian – Bonder, Titan + 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung,

* Prüfkörper vor Verbundtest defekt

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	6,230	2,890	0,520	28,95	
2	5,371	2,920	0,490	27,79	
3	6,453	2,970	0,500	31,54	
4	5,398	2,920	0,480	29,09	
5	6,166	2,870	0,500	31,19	
6	5,565	2,930	0,470	31,14	
7	4,729	2,980	0,520	(21,17)	Ausreißer
8	*	3,050	0,495	*	

Anhang 31: Tizian – Bonder, Titan + 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung,

* Prüfkörper vor Verbundtest defekt

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	7,091	2,910	0,492	37,49	Ausreißer
2	7,078	2,900	0,465	(41,81)	
3	6,405	3,050	0,488	32,78	
4	6,910	2,915	0,494	36,10	
5	5,859	2,950	0,457	34,32	
6	5,988	2,700	0,452	39,13	
7	6,241	2,870	0,466	36,30	
8	7,009	2,980	0,490	35,48	

Anhang 32: Noritake Super Titanium + Bonder auf konventionellem Titan

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	3,400	2,765	0,466	18,91	
2	3,230	2,750	0,447	19,38	
3	4,035	2,810	0,526	17,68	
4	4,749	2,840	0,467	26,31	
5	4,199	2,950	0,479	22,09	
6	4,568	2,840	0,479	24,07	
7	4,537	2,780	0,488	23,07	
8	5,070	2,955	0,454	29,64	

Anhang 33: Noritake Super Titanium – Bonder,
Titan + 15 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,057	2,960	0,461	29,81	
2	4,971	3,110	0,473	26,54	
3	4,094	2,760	0,473	24,57	
4	*	2,910	0,478	*	
5	7,522	3,120	0,476	39,54	
6	4,852	2,910	0,479	27,04	
7	5,442	3,000	0,469	30,59	
8	4,387	3,000	0,489	22,77	

Anhang 34: Noritake Super Titanium – Bonder,
Titan + 30 Minuten Siliziumnitridabscheidung

* Prüfkörper vor Verbundtest defekt

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	5,548	2,945	0,524	24,92	
2	4,145	2,970	0,497	20,47	
3	6,067	2,920	0,502	29,95	
4	5,992	2,925	0,503	29,34	
5	4,316	3,010	0,501	20,72	
6	5,791	2,900	0,511	27,73	
7	5,606	2,945	0,521	25,53	
8	4,210	2,770	0,451	26,90	

Anhang 35: Noritake Super Titanium – Bonder,
Titan + 60 Minuten Siliziumnitridabscheidung

Prüfkörper	Bruchkraft N	Breite mm	Dicke mm	MPa	
1	4,196	3,010	0,461	24,34	
2	4,548	2,810	0,471	27,05	
3	4,859	2,790	0,469	29,40	
4	4,445	2,850	0,481	25,09	
5	5,794	2,950	0,496	29,74	
6	5,080	3,150	0,473	26,80	
7	4,814	3,110	0,464	26,63	
8	4,975	3,020	0,479	26,67	

Anhang 36: Noritake Super Titanium – Bonder,
Titan + 90 Minuten Siliziumnitridabscheidung

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

12 Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Freesmeyer für die freundliche Überlassung des Themas und die großzügige Betreuung bedanken.

Tausend Dank gilt Herrn Dr. Lothar Wehnert für die Unterstützung und Betreuung der Untersuchung sowie die Präsenz als Diskussionspartner bei der Bewertung der Ergebnisse. Insbesondere gilt dies bezüglich der statistischen Berechnungen und Auswertungen.

Herrn Zahntechnikermeister Uwe Bürke und der BCB-GmbH Neubrandenburg möchte ich danken für die großzügige Unterstützung bei der Erstellung der Prüfkörper, der Durchführung der Siliziumnitrid-Beschichtung und des Schwickerath-Tests.

Herrn Daniel Schröder und Marco Bekkert vom Dentallabor Eviproga Zahntechnik Neubrandenburg sei gedankt für die Hilfe bei der gusstechnischen Erstellung der Titanplättchen für den 3-Punkt Biege-Schertest nach Schwickerath.

14 Erklärung

Ich, Ralph Desens, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: „*In-vitro*-Untersuchungen zum Einfluss von Siliziumnitrid-Zwischenschichten auf den Titan-Keramik Verbund“ selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.

Datum

Unterschrift