

## 2 Schrifttum

### 2.1 Dentallegierungen

Als Legierung bezeichnet man ein durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle entstandenes Metallgemisch. Auch Nichtmetalle, wie z.B. Silizium oder Kohlenstoff, können Legierungskomponenten sein, wenn der metallische Zustand dadurch nicht beeinträchtigt wird. Der Grad der Vermischung, die homogene Mischbarkeit können dabei sehr verschieden sein. Durch Legieren können die Eigenschaften der Ausgangsmetalle wesentlich verbessert und auf die gewünschten Erfordernisse eingestellt werden [16]. Legierungen können aber auch gänzlich andere Eigenschaften besitzen als die Komponenten, aus denen sie aufgebaut sind [37]. Hierbei bestimmen die Gleichgewichtsverhältnisse die Eigenschaften in dem jeweiligen Legierungssystem.

Legierungen besitzen keine charakteristischen Schmelzpunkte wie reine Metalle, sondern Schmelzintervalle, begrenzt durch Solidus- und Liquiduspunkte. In diesem Schmelzintervall hat die Legierung eine breiartige Konsistenz. Für die Verarbeitbarkeit einer Legierung ist das Schmelzintervall eine wichtige Größe [55]. Reine Metalle und eutektische Legierungen dagegen haben einen festen Schmelzpunkt. Beim Schmelzen reiner Metalle und eutektischer Legierungen erfolgt kein weiterer Temperaturanstieg trotz konstanter Energiezufuhr, bis das gesamte Metall in eine flüssige Phase übergegangen ist [21].

Die mechanischen Qualitäten der Legierungen, wie hohe elastische Festigkeit, geringe Sprödigkeit, hohe Elastizitätsmodule und Duktilität sind so hoch zu bewerten, daß die möglichen Nachteile, wie Korrosionsanfälligkeit, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leit-

fähigkeit und fehlende Zahnfarbe bei der Verwendung als klassischer Werkstoff für Zahnersatz auch heute noch toleriert werden [32].

### 2.1.1 Historie

Schon im Altertum wurde für Zahnersatz neben Werkstoffen wie Knochen, Elfenbein und Holz auch Gold sowie Goldlegierungen verwendet. Erste Füllungen aus Gold fand man an Mumien Schädeln bei Ausgrabungen in Ägypten. Die für ihre hochentwickelte Goldschmiedekunst bekannten Etrusker (etwa 1000 - 400 v. Chr.) fertigten bereits Prothesen, die mit gelöteten Goldbändern am Restgebiß verankert wurden und mit angenieteten Ersatzzähnen versehen waren [82].

Erst im 18. Jahrhundert kam es zur Weiterentwicklung der Zahnprothetik durch die französischen Zahnärzte FOUCHARD, JOURDAIN und BOURDET [16]. Auch im 19. Jahrhundert wurden Gold und seine Legierungen mit Silber und Kupfer fast ausschließlich als metallische Werkstoffe für Zahnersatz verwendet. Die in der Goldschmiedetechnik übliche Verarbeitung durch das Zusammenlöten verformter Bleche und Drähte nahm erst eine Wendung durch die Einführung des Wachsausschmelz-Gießverfahrens um 1900. Dieses Verfahren ermöglichte auch größere Zahnersatzarbeiten individuell herzustellen.

Mit der naturwissenschaftlichen Erforschung der Metalle zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden neuartige Legierungen entwickelt sowie die Verblendung an Metallgerüsten durch Keramik oder Kunststoff eingeführt. Gerade die Metall-Keramik-Systeme erlauben

es heute funktionell und ästhetisch hochwertigen Zahnersatz zu fertigen [23].

### 2.1.2 Einteilung

Es gibt viele Möglichkeiten Dentallegierungen einzuteilen, z.B. nach ihrem Verwendungszweck (Kronen, Teilprothesen), ihrer Härte, ihrer 0,2 %-Dehngrenze (Typ I - IV), ihrer keramischen Verblendbarkeit, ihrer Mundbeständigkeit u.s.w.

Eine in Deutschland übliche Einteilung erfolgt nach ihren chemischen Hauptbestandteilen [6, 15, 69]:

#### A. Edelmetallegierungen:

##### Gold-Legierungen

- Hochgoldhaltige Legierungen
- Goldreduzierte Legierungen

##### Palladium -Legierungen

##### Silber -Legierungen

#### B. Nichtedelmetall-Legierungen:

##### Nickel-Chrom-Legierungen

##### Kobalt-Chrom-Legierungen

##### Eisen-Legierungen (Stähle)

##### Titan und Titan-Legierungen

Die Gold-Titan-Legierungen sind heute als Nebengruppe in die hochgoldhaltigen Edelmetallegierungen einzureihen [7].

### 2.1.3 Anwendung

Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Legierungsgruppen sind sehr verschieden. Die Bereiche ihrer Anwendungen sind ebensoweit gefächert.

Edelmetallegierungen werden häufig für Einlagefüllungen, Kronen und Brücken verwandt. Im sichtbaren Bereich werden dabei gerne aufbrennfähige Legierungen für keramische Verblendungen benutzt. Auch bei Stiftstumpfaufbauten und Verankerungselementen wie Doppelkronen, Geschiebe und Stege kommen besonders hochgoldhaltige Legierungen zum Einsatz.

Mit Nichtedelmetallegierungen können ebenso Kronen und Brücken hergestellt werden. Ihr hoher Elastizitätsmodul, ihre Härte und Zugfestigkeit lassen besonders die Kobalt-Chrom-Legierung für Klammern in der Kieferorthopädie und bei der Modellgußtechnik zum Einsatz kommen. Die Steifigkeit des Materials ermöglicht hierbei eine grazilere Gestaltung als bei hochgoldhaltigen Legierungen. Aufgrund der geringen spezifischen Dichte dieser Legierungsart und den niedrigen Kosten für die Rohstoffe ergibt sich dazu ein Preisvorteil [68].

## 2.2 Zusammensetzung von Goldlegierungen

Die hochgoldhaltigen und goldreduzierten Legierungen werden weiter in aufbrennfähige und nicht aufbrennfähige unterteilt.

Hochgoldhaltige nicht aufbrennfähige Legierungen verlangen nach der Norm DIN EN ISO 1562: 1993 [28] einen Gehalt von mindestens 75 Gewichtsprozent Gold und Platinmetall mit einem Goldanteil von mindestens 70 Gewichtsprozent. Zu den Platinmetallen gehören

Platin (Pt), Palladium (Pd), Iridium (Ir), Rhodium (Rh) und Ruthenium (Ru). Häufige Bestandteile dieser Legierung sind auch Silber (Ag), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) [69].

Hochgoldhaltige, aufbrennfähige Legierungen verlangen einen Gehalt von mindestens 95 Gewichtsprozent Gold und Platinmetall mit einem Goldanteil von mindestens 75 Gewichtsprozent. Häufige Bestandteile dieser Legierung sind Platin, Palladium, Indium (In), Gallium (Ga), Silber, Kupfer und Zink [54, 69].

Goldreduzierte, nicht aufbrennfähige Legierungen verlangen nach der Norm DIN EN ISO 8891: 1993 [29] einen Gehalt von maximal 75 Gewichtsprozent Gold und Platinmetall mit einem Goldanteil von mindestens 50 Gewichtsprozent. Durch höhere Palladium-, Silber- und Kupfer-Gehalte kann der reduzierte Anteil an Gold ausgeglichen werden [6, 69].

Goldreduzierte aufbrennfähige Legierungen verlangen einen Gehalt von 75 - 95 Gewichtsprozent Gold und Platinmetall mit einem Goldanteil von etwa 40 - 50 Gewichtsprozent [6, 69].

Für den Metall-Keramikverbund benötigen aufbrennfähige Legierungen oxidschichtbildende Komponenten wie Zinn (Sn), Gallium, Indium oder Eisen [69].

Entsprechend dem Verwendungszweck wurden die Legierungen früher nach ihrer Härte eingeteilt. Heute definiert man die Legierungen nach der 0,2 %-Dehngrenze und der Bruchdehnung in vier Indikationstypen [11]. Die Bestimmung dieser Parameter bietet mehr Informationen über das mechanische Verhalten einer Legierung als ihre Härte. Die Härte ist eine reine Oberflächeneigenschaft und kann als Maß für die Verarbeitung (Schleifen und Polieren) herangezogen werden.

Die hochgoldhaltigen Legierungen werden in DIN EN ISO 1562 [11] nach ihrem Verwendungszweck eingeteilt in:

Typ	0,2 %-Dehngrenze [MPa]			Bruchdehnung [%]	
	Behandlungszustand weich		Behandlungszustand ausgehärtet	Behandlungszustand weich	
	min.	max.		min.	min.
1	80	180	-	18	-
2	180	240	-	12	-
3	240	-	-	12	-
4	300	-	450	10	3

Tab. 1: Klassifizierung der Typen von Edelmetallegerungen nach Verwendungszweck und mechanischen Eigenschaften.

Die 0,2 %-Dehngrenze und die Bruchdehnung zeigen die mechanischen Eigenschaften einer Legierung, sie können über die unterschiedliche Zusammensetzung der Legierung gesteuert werden [21, 23]. Die durch die 0,2 %-Dehngrenze und die Bruchdehnung definierten Typen 1 – 4 werden nach entsprechender Indikation ausgewählt.

So wird der Typ 1 eher für einflächige Füllungen, der Typ 2 für zweiflächige Füllungen und Kronen, der Typ 3 für große Füllungen und Stumpfaufbauten und der Typ 4 für Kronen und Brücken mit starker Beanspruchung, sowie Fräsarbeiten verwendet [58].

Die wichtigsten Bestandteile der Goldlegierungen und ihre Bedeutung werden folgend aufgelistet [55; 69]:

- Gold (Au): golgelbe Farbe, korrosionsfest, hohe Duktilität, hohes spezifisches Gewicht.
- Platin (Pt): Kornfeiner, Härte, steigert Korrosionsfestigkeit, ermöglicht wirksames Aushärten, Erhöhung des Schmelzpunktes.
- Palladium (Pd): ähnliche Wirkung wie Platin, Ersatz für Gold, niedriges spezifisches Gewicht, hebt Schmelztemperatur, macht die Legierung schon ab Zusätzen von etwa 5 % weiß, erhöht Warmfestigkeit.
- Iridium (Ir): kornfeinend
- Kupfer (Cu): steigert Härte und Festigkeit, reduziert Schmelzpunkt und Schmelzintervall, erhöht Duktilität, mindert Korrosionswiderstand, leichte rötliche Färbung (farbvertiefender Effekt).
- Silber (Ag): zusammen mit Kupfer Aushärtung der Legierung, tendiert zu weißer Farbe, verbessert das Fließvermögen, mindert Korrosionswiderstand.
- Zink (Zn): Oxidbildner, steigert die „Gußfähigkeit“ durch das Binden von vorhandenen Oxiden, mit Palladium steigert es die Härte, Aufweißung der Legierung.
- Indium (In): oxidbildend, steigert Härte, fördert gleichmäßige Korngrößen und die Fließfähigkeit.
- Zinn (Sn): dient mit Platin und Palladium der Härtebildung, erhöht Sprödigkeit.
- Gallium (Ga): senkt die Liquidustemperatur, verbessert das Fließvermögen, erhöht Härte und Bruchdehnung, oxidbildend.

### 2.2.1 Gold-Titan-Legierungen

Gewebeunverträglichkeiten von Dentallegierungen wurden in den letzten Jahren viel diskutiert [25, 34, 36, 37, 38, 39, 59, 95, 96, 72, 73, 74, 75, 76]. Ein Hauptpunkt der Diskussion war hier die biologische Verträglichkeit von Palladium [1, 2, 3, 33, 86] und Indium [91]. Als einzige akzeptable Edelmetall-Legierungen werden von WIRZ hochgoldhaltige Legierungen mit mindestens 75 Gewichtsprozent Gold angegeben [91, 94]. Die Bemühungen um möglichst bioverträgliche Legierungen, auch durch die Minimierung der Zahl der Legierungsbestandteile, führten zur Entwicklung von palladiumfreien, hochgoldhaltigen Legierungen im Gold-Platin-System [20, 35]. Der Verzicht auf Palladium in der Legierung hatte die Verminderung der Warmfestigkeit zur Folge [19, 53]. Heute existieren Keramiken, die auch bei tieferen Temperaturen gebrannt werden können [35]. Solche sogenannten LFC – Massen (low fusing ceramics) haben jedoch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten, der deutlich unter den Werten von konventionellen Keramikmassen liegt. Es gibt aber auch Keramiken mit einem üblichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von ungefähr  $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , die bei abgesenkten Temperaturen aufgebrannt werden (zum Beispiel Omega 900, Fa. Vita).

Oft werden Unverträglichkeitsreaktionen im Mund durch Korrosion hervorgerufen. Dabei spielt die Spaltkorrosion eine größere Rolle als die galvanische Korrosion zwischen verschiedenen Legierungen [90, 99]. Um diese Korrosionsvorgänge möglichst gering zu halten, wird heute die Verwendung nur eines Legierungssystems verlangt [1], welches alle Bereiche der Edelmetalltechnik abdecken kann [26] und dabei nur wenige Legierungselemente enthält. Diese sollten keine Unverträglichkeitsreaktionen hervorrufen.



Ein neuer Ansatz war es Gold, als bewährte, biokompatible Basis der Edelmetallegierungen mit dem Nichtedelmetall Titan (Ti) zu kombinieren, um die technischen Eigenschaften des Goldes zu verbessern.

Titan wird als eines der biokompatibelsten Metalle bezeichnet [92]. Dies ist zurückzuführen auf die rasche Passivierung der Metalloberfläche, verursacht durch die starke Affinität zum Sauerstoff [43]. Auch bei einer Zerstörung dieser Passivierungsschicht regeneriert sich der Titandioxidüberzug in wenigen Nanosekunden. Nach STEINEMANN werden selbst in Lösung gegangene Titan-Ionen bei physiologischem pH-Wert von Hydroxyl-Ionen abgeschirmt und können deshalb keine Bindung zu Proteinen eingehen. Somit ist auch eine Resorption des Titans nicht möglich [62, 71].

Durch die Bildung der dichten Passivierungsschicht weist Titan weder toxische noch allergene Eigenschaften auf [78]. Auch bei der Verwendung als Legierungselement sind diese chemischen Vorgänge beim Titan nicht zu erwarten.

Bei der Entwicklung der Legierung im binären System Gold-Titan ergab sich eine optimale Zusammensetzung auf der Basis von Gold mit 1,6 - 1,8 Gewichtsprozent Titan [9], um die Eigenschaften einer universell einsetzbaren Goldlegierung zu erhalten.

Der Titan-Gehalt sollte nicht unter 1,5 Gewichtsprozent gewählt werden, um eine ausreichenden Festigkeit der Legierung zu erreichen [18]. Mit steigendem Titan-Gehalt sind zunehmende Schwierigkeiten bei der Verarbeitung, insbesondere beim Vergießen zu erwarten. Daher ist es sinnvoll, den Titan-Gehalt möglichst gering zu halten.

Die Legierung *BiOr 17* von Degussa hat neben ihrem Goldanteil einen Titangehalt von 1,7 Gewichtsprozent [8].

Andere Anbieter haben dem binären System Gold-Titan als Kornfeiner Iridium beigefügt [17, 56].

So hat die Legierung *Biotrend 210* von Wieland neben 1,8 Gewichtsprozent Titan einen Anteil von 0,5 Gewichtsprozent Iridium [89].

Die Legierung *Esteticor Vision* von Cendres et Métaux S.A. enthält neben einem Titananteil von 1,7 Gewichtsprozent einen Iridiumanteil von 0,1 Gewichtsprozent.

## 2.3 Verarbeitung der Gold-Titan-Legierungen

### 2.3.1 Gußverfahren

Das Wachs ausschmelzverfahren in Verbindung mit dem Schleudergußverfahren stellt eine Standardmethode bei der Herstellung verwendeter Rekonstruktionen in der Zahnmedizin dar [85].

Die Wachsmodellation kann wie sonst auch für den Dentalguß üblich erfolgen. Für die Anstiftung wird der Balkenguß mit Luftabzugskanälen und Kühlrippen zur Erstarrungskontrolle empfohlen [7, 17].

Für den Gold-Titanguß lassen sich alle phosphatgebundenen Einbettmassen verwenden, wie sie auch üblicherweise für den Guß traditioneller aufbrennfähiger Edelmetall-Legierungen eingesetzt werden [18].

Aufgrund des Titangehalts und dessen hohe Reaktivität mit dem atmosphärischen Sauerstoff wird bei der Gold-Titanlegierung das Vakuum-Druckgußverfahren unter Argonschutzgasspülung bevor-

zugt eingesetzt. Das Argon verhindert eine übermäßige Oxidation des Titans, die zur Reduktion des Titananteils und damit zur Veränderung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Legierung führen würde [17].

Das Schmelzen und Gießen beim Vakuum-Druck-Guß kann in einem geschlossenen Zwei-Kammer-System erfolgen. Die obere Kammer ist die Schmelzkammer. Hier wird die Legierung im Lichtbogen oder durch Hochfrequenzinduktion geschmolzen. Die untere Kammer enthält die Gußmuffel, die in der Höhe verstellbar gegen die Decke der Kammer gepreßt werden kann und mit einer Vakuumdichtung gegen die obere Kammer abgedichtet wird [47, 88].

Neben dem Schutzgas ist die Verwendung von Graphittiegeln eine weitere Voraussetzung für einen erfolgreichen Guß, da Titan mit keramischen Tiegelmaterialeien stark reagiert [18].

### 2.3.2 Verblendung

Um ästhetischen Anforderungen zu genügen, ist die Möglichkeit der zahnfarbenen Verblendung eines zahnärztlich-prothetischen Materials wichtig [41, 57, 83, 84].

### 2.3.3 Verblendung mit Kunststoff

Mit Entwicklung der Verblendkunststoffe konnte man 1940 individuelle Kunststoffverblendungen direkt auf ein Metallgerüst auftragen. Da ein direkter chemischer Verbund beider Stoffe durch die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigen-

schaften nicht möglich ist, versuchte man hauptsächlich mit Makro- und Mikroretentionen eine mechanische Verankerung an der Metalloberfläche zu schaffen [22, 48, 96]. Durch Wassereinlagerungen, Polymerisationsschrumpfungen und den größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) des Kunststoffes kommt es zu Spannungen und Spaltbildungen zwischen beiden Verbundpartnern [22, 24, 27].

Seit 1984 ist ein chemischer Verbund zwischen Metall und Kunststoff durch die Einführung einer haftvermittelnden Zwischenschicht aus Silan möglich [51].

Der chemische Metall-Kunststoff-Verbund weist nach WIRZ [97] eine ausreichende Verbundfestigkeit auf.

Auch Probleme wie Abrasionsstabilität und Verfärbung können durch die Verbesserung der Materialzusammensetzung als gelöst angesehen werden [98].

#### 2.3.4 Verblendung mit Keramik

Mit Einführung der Metall-Keramik-Systeme wurde ein entscheidender Beitrag für die Ästhetik von Kronen- und Brückenrestorationen in der zahnärztlichen Prothetik geleistet [14]. Da mit keramischen Massen nahezu perfekte Imitationen der natürlichen Zähne gelingen [52] und mit stetig wachsendem Allergiepotential der Bevölkerung die Biokompatibilität der verwendeten Materialien immer wichtiger wird [93], werden Verblendungen aus Keramik heute bevorzugt verwendet. Farbbeständigkeit, genügende Abrasionsfestigkeit und Verbundfestigkeit sind bei den erhältlichen Dentalkeramiken erfüllt [21].

Die keramische Verblendung von Titangerüsten ist jedoch mit Besonderheiten verbunden [44, 70, 77, 79]:

Der niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) des Titans ( $9,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) erfordert eine niedrig eingestellte Keramik [79]: Die Sintertemperatur sollte unter  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen, um die Ausbildung der verbundschwächenden  $\alpha$ -case zu reduzieren und somit die Phasenumwandlung des Titans zu umgehen [77, 79].

Wegen der Umwandlung der Gitterstruktur bei  $882,5 \text{ }^\circ\text{C}$  und dem niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten war die Entwicklung neuer keramischer Massen, die eine um  $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  niedrigere Sintertemperatur und einen um  $30 \%$  geringeren WAK-Wert als herkömmliche Keramikmassen aufweisen, notwendig.

Eine Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten läßt sich durch Erhöhung des Glasphasenanteils bei Ersatz des Leuzits durch Mullit erreichen. Die niedrigere Sintertemperatur wird durch eine Erhöhung des Natriumoxid-Gehaltes bei Herabsetzung des Aluminiumoxid-Gehaltes erreicht. Dabei darf jedoch weder die Festigkeit noch die Hydrolysebeständigkeit der keramischen Massen negativ beeinflusst werden [31, 49, 50, 88].

Zusätzlich benötigen keramische Massen für Titan reduzierende Eigenschaften, um der allgemein hohen Affinität des Titans zu Sauerstoff entgegenzuwirken [49].

Anwendbar sind diese Keramiken auch für Reparaturen von Keramikverblendungen, vollkeramische Inlays und kleinere Arbeiten z. B. im Schulterbereich [31].

Trotzdem erreichen auch heute die Titan/Titankeramik-Systeme noch nicht die Verbundfestigkeitswerte herkömmlicher Legierungs-Keramik-Systeme, sind aber hoch genug, um den klinischen Einsatz zu rechtfertigen [42].

Die Gold-Titan-Legierung kann nach Empfehlung der Hersteller mit hochschmelzenden Keramikmassen verblendet werden [8, 17]. Bei der Verarbeitung des Gerüsts ist jedoch eine Mindestwandstärke von 0,3 mm zu beachten, um eine genügende Stabilität zu gewährleisten [18].

Für eine optimale Haftung der Keramik an der Legierung ist zunächst die oberflächliche Goldschicht nach dem Guß mit einer Fräse zu entfernen. Der nun freiliegende Gold-Titan-Mischkristall sollte vor dem Oxidbrand mit Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) der Körnung 50 – 150  $\mu\text{m}$  (bei ca. 2 bar Druck) abgestrahlt werden [7, 8].

Je nach Hersteller variieren die Empfehlungen über ein erneutes Abstrahlen nach dem Oxidbrand.

## 2.4 Werkstoffkundliche Eigenschaften

### 2.4.1 Gefüge

Metalle haben im festen Zustand eine kristalline Struktur. Die Atome als kleinste charakteristische Bausteine sind in dreidimensionalen, periodischen Gittern angeordnet. Die kleinste, immer wiederkehrende Einheit dieses sogenannten Kristallgitters wird als Elementarzelle bezeichnet [52]. Die drei typischen Kristallgitterstrukturen der in Dentallegierungen verwendeten Metalle sind: das kubisch-raumzentrierte, das kubisch-flächenzentrierte und das hexagonale Gitter (Abb. 1).

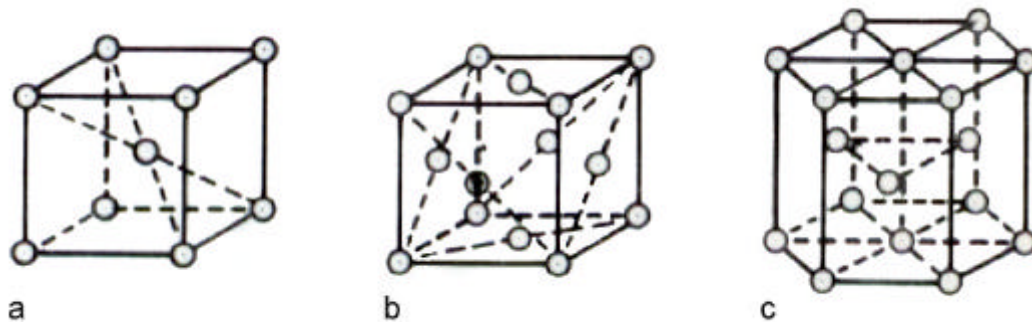


Abb. 1: Elementarzellen des kubisch-raumzentrierten (a) und des kubisch-flächenzentrierten (b) Gitters.  
c) Hexagonale Struktur [52].

Nach dem Dentalguß erstarrt die Metallschmelze in einer Hohlform. Bei der Abkühlung der Schmelze überwinden die kohäsiven Kräfte (Bindungsenergien) die Bewegungsenergie der Atome und es bilden sich erste feste Teilchen in der Schmelze. Man nennt diese Kristallisationskeime. Bei weiterem Wärmeentzug lagern sich so lange Atome an die Kristallisationskeime an, bis das Metall völlig erstarrt ist. Nach dem Aufeinanderstoßen wachsender Kristalle erfolgt eine Anlagerung weiterer Metallatome nur noch in vorhandene Zwischenräume. Die Kristalle erhalten dann unregelmäßige Formen. Man nennt sie dann Kristallite oder Körner. Sie bilden ein völlig unregelmäßiges, ungeordnetes, polykristallines Haufwerk. Die entstandenen Begrenzungsflächen nennt man Kristall- oder Korngrenzen [5, 40].

Die Gesamtheit aller Kristalle bzw. Kristallite nennt man das Gefüge des Metalls [100].

Durch das Legieren zweier Metalle können zwei verschiedene Gefügearten entstehen. Ein homogener Mischkristall (eiphasige Legierung) liegt vor, wenn im festen Zustand eine vollständige Mischbarkeit der Legierungskomponenten besteht. Beide Atomarten

können dann im Kristallgitter nebeneinander vorkommen. Es resultiert ein Substitutionsmischkristall, wenn eine Atomart im Kristallgitter an die Stelle der anderen Atomart treten kann, oder ein Einlagerungsmischkristall, wenn die eine Atomart so klein ist, daß sie mühelos auf Zwischengitterplätzen sitzen kann (Abb. 2). Dabei kann es durch die Größenunterschiede zwischen beiden Atomarten zu Verzerrungen des Gitters kommen.

Ein heterogenes Gemenge (zweiphasige Legierung) resultiert, wenn eine teilweise oder vollständige Unmischbarkeit der Komponenten besteht (Mischungslücke oder eutektische Reaktion). Beide Atomarten können dann nicht in einem gemeinsamen Kristallgitter kristallisieren. Es resultieren verschiedene Kristallarten: verschiedene reine Kristalle, Mischkristalle und reine Kristalle oder unterschiedliche Mischkristalle [18, 40, 52].

Durch die recht unterschiedlichen Eigenschaften von Gold und Titan ergibt eine Mischung beider Metalle nur bei hohem Titan-Gehalt zwischen 0 – 42 Gewichtsprozent und im goldreichen Bereich von 0 – 3 Gewichtsprozent Titan ein homogenes Substitutionsmischkristall [18].

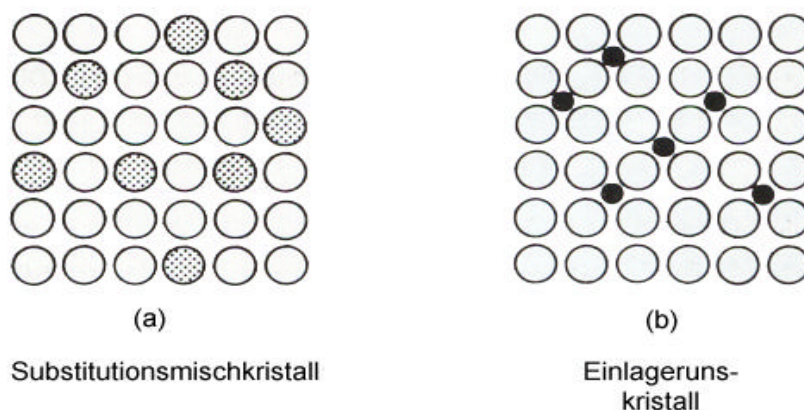


Abb. 2: Schematische Darstellung von Mischkristallen [40].



#### 2.4.1.1 Einflüsse auf das Gefüge

Die Eigenschaften der Metalle und Legierungen hängen z. T. stark vom Gefüge ab. So sind Härte, Bruchfestigkeit, elektrischer Widerstand und Korrosion besonders gefügeabhängig. Vom Gefüge fast unabhängig sind dagegen Elastizitätsmodul, thermische Ausdehnung und spezifische Wärme. Die Vorgeschichte eines Werkstücks wiederum hat starken Einfluß auf das Gefüge. Schon die Auswahl der Metalle und ihre chemische Reinheit, sowie die Abkühlungsgeschwindigkeit des Gusses können die Gefügebildung beeinflussen. Im weiteren Verlauf sind es die nachträglichen Behandlungen wie plastische Verformungen, Wärmebehandlung und Alterung, die das Gefüge stark verändern können [40].

Sehr wirkungsvoll eingesetzt werden sogenannte „Kornfeiner“, um das Gefüge zu homogenisieren und damit die Härte und Festigkeit der Legierung zu steigern. Kornfeiner sind hochschmelzende Komponenten (meist Platin-Metalle), die frühzeitig Kristallisationskeime in der Schmelze bilden. Dies führt zu einer vermehrten Bildung kleiner Kristallite [16].

Inhomogene Gefüge entstehen besonders beim schnellen Abkühlen grobkörnigen Legierungen. Die Zeit zur Diffusion und zum Ausgleich der Konzentrationsunterschiede in den Mischkristallen ist nicht ausreichend. So bilden sich Zonenmischkristalle aus (auch Kornseigerung genannt), die zwischen Kern und Randzone Konzentrationsdifferenzen aufweisen. Das Gußgefüge weist dann eine dendritische Struktur und eine geringere Härte auf [5].

Eine Festigkeitssteigerung läßt sich auch durch die Auswirkungen einer Wärmebehandlung erzielen. Ursache für diesen Effekt ist die Ausscheidung einer Gleichgewichtsphase aus einem über-

sättigten Mischkristall. Voraussetzung für die Ausscheidungshärtung ist die eingeschränkte, temperaturabhängige Löslichkeit zweier Legierungskomponenten, die es ermöglicht, durch Abschrecken übersättigte Mischkristalle herzustellen. Durch die Wärmebehandlung steigt die Bewegungsenergie der Atome, so daß sich durch Diffusion neue Mischkristallbereiche ausbilden können, die dem jeweiligen Gleichgewicht bei der herrschenden Temperatur entsprechen. Bei der Abkühlung wird die Wanderung der Atome wieder gestoppt und es kommt zu Gitterverzerrungen und zur Aushärtung. Diese Festigkeitssteigerung läßt sich auch nach dem Keramikbrand beobachten [5].

#### 2.4.1.2 Untersuchungsmethoden

Der kristalline Aufbau einer Legierung ist mit bloßem Auge nicht mehr zu erkennen. Daher wird das Gefüge mit einem Mikroskop betrachtet, um Größe, Form, Verteilung und gegenseitige Orientierung der Kristallkörner bestimmen zu können. Die Oberfläche des Probestücks wird durch Schleifen und Polieren vorbereitet und anschließend geätzt. Je nach Stärke des Ätzmittels und Dauer der Einwirkung wird die Schlißfläche verschieden stark angegriffen. Beim kurzen Ätzen mit verdünnter Lösung werden zuerst die Korngrenzen angeätzt (Abb. 3 a), und es entsteht entlang dieser Grenzen ein Netzwerk von feinen Gräben.

Durch längere Einwirkung stärkerer Ätzlösungen werden angeschliffene Kristallite gelöst. Es entsteht eine von den kristallographischen Ebenen gebildete treppenförmige Stufung, die einfallendes Licht entsprechend der Kristallorientierung reflektiert. Abb. 3 b und 4 zeigen eine solche Korn- oder Kristallflächenätzung:

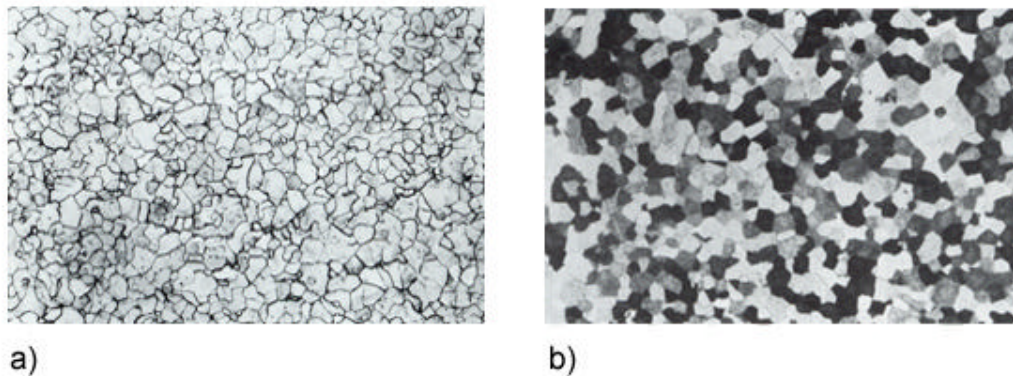


Abb. 3: Kristallgrenzen- Ätzung einer Gold-Silber-Legierung (a) und Kristallflächen- Ätzung einer Gold-Platin-Legierung (b) in 100facher Vergrößerung [40].

Auch völlig gleichartige Kristallite erscheinen daher – je nach Orientierung – in verschiedenen Grautönen (Abb. 3b). Die Kristallflächenätzung läßt die Struktur der Kristallite wie dendritische Strukturen, homogenes oder heterogenes Gefüge, Poren und Lunker, deutlich werden [40, 100].

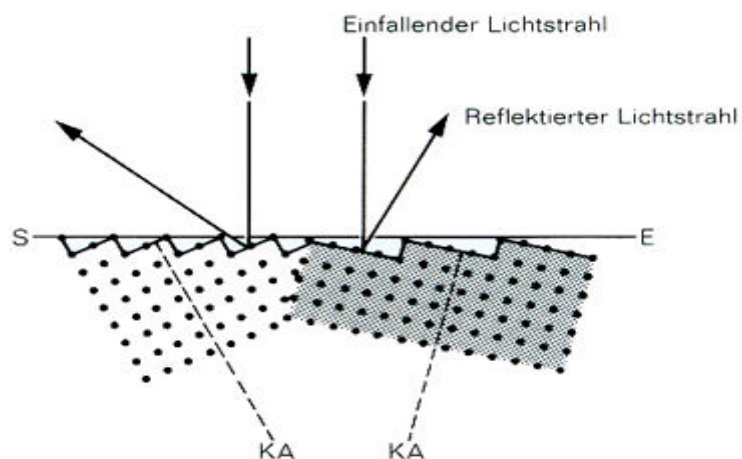


Abb. 4: Reflektion von Lichtstrahlen an geätzten Oberflächen von polykristallinen Metallen [40].

### 2.4.2 Härte

Das Gefüge hat, wie oben beschrieben, ganz besonderen Einfluß auf die Härteeigenschaften einer Legierung. Die bei den Legierungen ermittelten Härtewerte lassen Rückschlüsse auf ihre klinische Verwendbarkeit zu.

Definiert ist die Härte als derjenige Widerstand, den ein fester Körper dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt [5].

Je härter eine Legierung ist, mit desto geringerer Abnutzung und höherer Festigkeit wird man rechnen können, z.B. bei der Herstellung von Geschieben. Die Härte der Legierung sollte jedoch nicht die Härte des Schmelzes von 300 – 430 HV übersteigen [66], um bei direktem Zahnkontakt eine Abrasion der natürlichen Zahnhartsubstanz nicht zu riskieren. Eine gewisse Verformbarkeit ist wiederum bei bestimmten Anwendungen erwünscht, so z.B. beim Anfinieren von Goldgußfüllungen. Deshalb wurden die „Indikationstypen“ von Dental-Edelmetallegierungen nach DIN 13906 in Härtewerten unterschieden [58]. Heute erfolgt nach DIN EN ISO 1562 [11] die Einteilung in vier Typen entsprechend ihrer 0,2 %-Dehngrenze und Bruchdehnung. Diese Parameter lassen genauere Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften zu als die Härte.

Die relativ leicht zu messende Oberflächenhärte eines Werkstoffes kann aber als erste Orientierung für die zu erwartende Verschleißfestigkeit sowie Kompatibilität mit anderen Geweben (Antagonistenabrasion) im Munde dienen [45, 60].

#### 2.4.2.1 Einflüsse auf die Härte

Im allgemeinen gilt die Regel, daß harte Materialien eher spröde sind und sich nur schlecht plastisch verformen lassen, weil sie zu Sprödbruch neigen. Dafür ist ihre Abriebfestigkeit hoch. Weiche Materialien hingegen haben niedrige Elastizität und Zugfestigkeit bei hoher Dehnbarkeit. Alle das Gefüge beeinflussenden Parameter, wie oben beschrieben, wirken sich auf die Härte einer Legierung aus. Besonderen Einfluß auf die Härte haben unterhalb der Solidustemperatur durchgeführte Wärmebehandlungen, die innere Zustandsänderungen verursachen.

Dazu gehören:

- Homogenisierung (Ausgleich von Konzentrationsunterschieden)
- Rekristallisationsglühen (Reparatur von Gitterdefekten nach plastischer Verformung)
- Aushärtung (besondere Temperaturfolge am fertigen Werkstück zur Härtesteigerung)

Eine gesonderte Vergütungsbehandlung ist bei den heutigen Edelmetall-Legierungen nicht mehr notwendig, wenn die Temperaturführung beim Gießen nach Herstellerangaben befolgt wird [40, 58].

#### 2.4.2.2 Untersuchungsmethoden

In der Zahnmedizin ist heute die Prüfung nach Vickers üblich: Eine Diamantnadel mit einem Pyramidenwinkel von  $136^\circ$  wird mit einer definierten Kraft auf die zu prüfende Oberfläche gedrückt und dort eine bestimmte Zeit gehalten (Abb. 5).

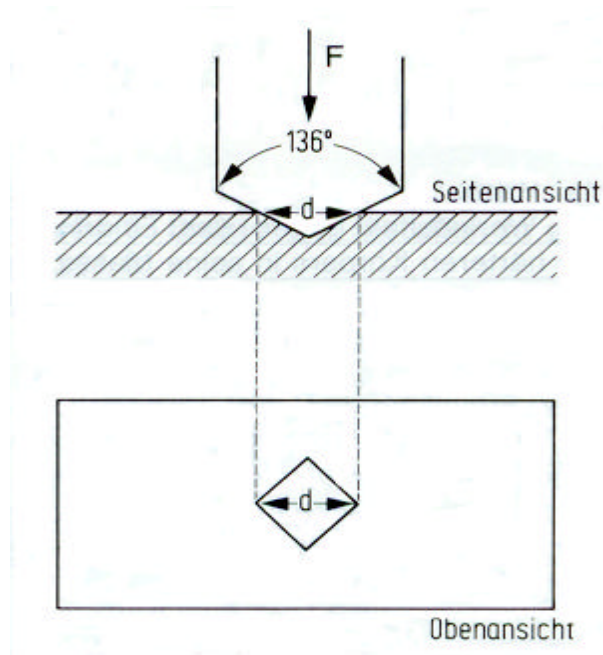


Abb. 5: Prinzip der Härteprüfung nach Vickers [58].

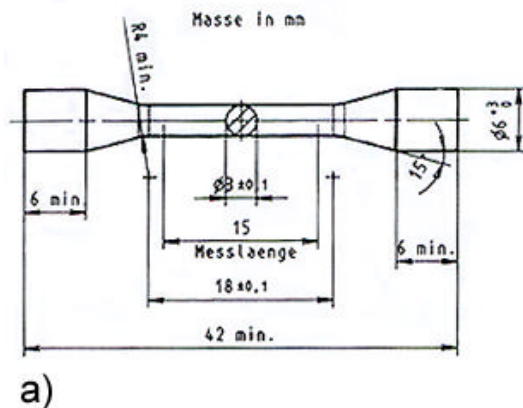
Üblich für die Prüfung von Edelmetallegierungen ist die Belastung der Diamantnadel mit einer Kraft von 5 kp und einer Haltezeit von 30 s, um dem Material genügend Zeit zum plastischen Fließen zu geben. Die Angabe der Härte bezieht sich auf die Fläche des Eindrucks im Material, die sich aufgrund der definierten Form der Diamantnadel aus der gemessenen Breite des Eindrucks berechnen läßt. Die Angabe erfolgt bei einer gemessenen Härte von beispielsweise 175 wie folgt: 175 HV5/30. Das heißt bei einer Belastung mit 5 kp und halten der Belastung über 30 s ergibt sich eine Breite des Eindrucks, die nach einer entsprechenden Umrechnungstabelle den Härtewert 175 liefert. Die Angabe ist dimensionslos, da die Einteilung der Belastung in kp beibehalten wird und eine Umrechnung in die Krafteinheit Newton zu ungewohnten Härtewerten führt [18].

### 2.4.3 Mechanische Eigenschaften

Die früher in der Praxis übliche Beurteilung der mechanischen Festigkeit anhand von Härtewerten kann jedoch selbst bei Anwendung genormter Prüfverfahren zu einer völligen Fehleinschätzung des Werkstoffverhaltens führen [63]. Bessere Aussagen über die Stabilität einer Legierung lassen sich mit der Beurteilung der elastischen und plastischen Eigenschaften der Legierung treffen.

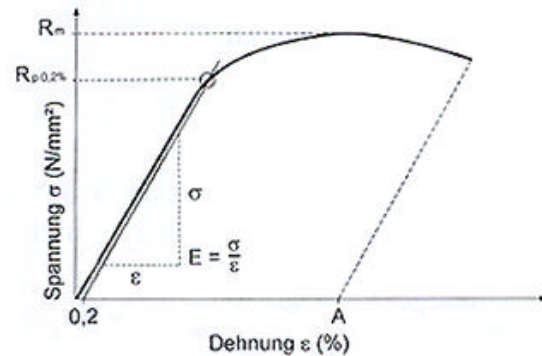
Eine elastische Verformung ist reversibel. Die Probe nimmt nach der Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form an. Es kommt hierbei zur Auseinanderzerrung der Atome, aber nicht zur Lösung der atomaren Bindung. Bei der plastischen Verformung ist die Probe auch nach der vollständigen Entlastung bleibend verformt, da einzelne Atomebenen infolge der Krafteinwirkung gegeneinander verschoben worden sind [40].

Die elastischen und plastischen Eigenschaften werden im Zugversuch gemessen. Dieser in der Zahnheilkunde international standardisierte Versuch verwendet definierte Prüfkörper mit vorgeschriebenen Abmessungen (Abb. 6). Der Prüfkörper wird in einer Zerreißmaschine auseinandergezogen, wobei Belastung und Verlängerung kontinuierlich gemessen werden. Trägt man die korrespondierenden Werte von Spannung ( $\sigma$ ) und Dehnung ( $\epsilon$ ) in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so erhält man die Kenn- oder Arbeitslinie (Spannungs-Dehnungs-Kurve, Abb. 7) des betreffenden Werkstoffes [16].



a)

Abb. 6



b)

Abb. 7

Abb. 6: Standardisierte Abmessung der Zugproben,

Abb. 7: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-

Diagramms mit  $R_{p\ 0,2\%} = 0,2\ \%$ -Dehngrenze,

$R_m$  = Zugfestigkeit,

$E$  = Elastizitätsmodul und

$A$  = Bruchdehnung (b) [17].

Die Spannung ergibt sich aus der angelegten Kraft  $F$  bezogen auf den Querschnitt des Prüfkörpers  $A$ . Die relative Dehnung  $\varepsilon$  wird in Prozent (%) der Ausgangslänge angegeben [16].

#### 2.4.3.1 Elastizitätsmodul

In den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen fast aller Werkstoffe findet man im Bereich kleiner Spannungswerte eine Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung. Hier gilt das Hookesche Gesetz  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  oder  $E = \sigma / \varepsilon$ . Der Proportionalitätsfaktor oder die Steigung  $E$  wird auch Elastizitätsmodul (E-Modul) genannt. Er hat die Einheit Spannung ( $\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$ ) und ist eine Materialkonstante. Je höher der Wert für den Elastizitätsmodul liegt, umso höher ist die Steifigkeit des Werkstoffes, je niedriger, umso elastischer reagiert der Werkstoff.



Die Elastizität eines Körpers hängt neben Art, Gefüge und Verarbeitung des Werkstoffes auch von dessen Abmessung (je dünner und länger, desto elastischer ist ein Werkstück) und Form (zu beachten ist dies z.B. bei der runden Gestaltung eines Klammerarms und der rechteckigen Gestaltung einer Klammerauflage) ab [58].

Bei der klinischen Auswahl der Materialien spielt der E-Modul eine nicht unbedeutende Rolle. Für Kronen- und Brückenkonstruktionen ist eine hohe Steifigkeit gewünscht. Besonders bei größeren Brücken, um unter Belastung das Durchbiegen zu vermeiden, was zum Beispiel zu einem Versagen des keramischen Verbundes führen könnte.

#### 2.4.3.2 0,2 %-Dehngrenze

In Bereichen größerer Spannung weicht die Meßkurve vom linearen Anstieg ab und flacht durch die einsetzende plastische Verformung ab. Der Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich ist praktisch nicht bestimmbar. Daher wurde in den zutreffenden Normen ein Punkt definiert, bei dem bereits eine sehr geringe aber deutlich meßbare Deformation eingesetzt hat [16]. Im Dentalbereich wird, wie im übrigen technischen Bereich, derjenige Punkt gewählt, bei dem eine bleibende Längenänderung von 0,2 % der Ausgangslänge erfolgt ist. Diesen Wert erhält man durch die Konstruktion einer Parallelen zum linearen Teil der Meßkurve durch den Abszissenwert 0,2 %. Im Schnittpunkt der Parallelen mit der Meßkurve wird der zugehörige Spannungswert ermittelt und dieser als Dehngrenze ( $R_{p\ 0,2\%}$ ) angegeben. Die Abkürzung  $R_p$  (Résistance proportionnelle) steht für den Meßpunkt, an dem das lineare Verhalten des Materials endet und eine plastische

Verformung beginnt. Der nachgestellte Wert „0,2 %“ bezieht sich auf die oben erwähnte Definition des Schnittpunktes [18].

Die Dehngrenze ist definiert als die Spannung, die ein Material gerade noch toleriert ohne sich plastisch zu verformen.

Damit sich der Zahnersatz bei der Einwirkung der Kaukräfte nicht plastisch verformt, ist eine ausreichend hohe Dehngrenze notwendig. So sollten Dentalwerkstoffe auch hinsichtlich ihrer Dehngrenze untersucht werden.

#### 2.4.3.3 Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) ist die maximale Spannung, die ein Werkstoff vor dem Zerreißen aufnimmt. Bis zu diesem Punkt unterliegt die Probe einer gleichmäßigen Querschnittsverringering über die gesamte Probenlänge. Nach Erreichen des Meßpunktes  $R_m$  (Résistance maximale) schnürt sich der Prüfkörper ein bis er zerreißt [100].

Die Zugfestigkeit ist für die zahnärztlichen Legierungen nicht mehr relevant, da plastische Verformungen unerwünscht sind. Sie läßt sich jedoch gut bestimmen, somit kann man die Festigkeit zwischen verschiedenen Legierungen vorab vergleichen.

#### 2.4.3.4 Bruchdehnung

Die Bruchdehnung ( $A_5$ ) ist die in Prozent zur Ausgangslänge angegebene Verlängerung des Prüfkörpers.

Bestimmt wird sie durch den Schnittpunkt einer Linie am Kurvenende, also bei der Spannung wo der Prüfkörper zerrissen ist, parallel zum Anstieg der Kurve im elastischen Bereich mit der waagerechten Achse des Diagramms. Die Bruchdehnung ist ein

Maß für die Verformbarkeit bei hohen Werten und für die Sprödigkeit bei niedrigen Werten.

Die Angabe A5 bezieht sich auf das Verhältnis vom Durchmesser zur Länge des Prüfkörpers im Meßbereich. A5 bedeutet, daß die Meßlänge fünfmal größer ist als der Durchmesser. Bei Zugproben gemäß ISO-Normen wird beispielsweise die Dehnung mit einem Prüfkörperdurchmesser von 3 mm auf einer Anfangslänge von  $5 \times 3$  mm = 15 mm bestimmt.

## 2.5 Vergleich der werkstoffkundlichen Kenngrößen

Eine Übersicht der einzelnen Legierungsgruppen mit ihren werkstoffkundlichen Kenngrößen zeigt die folgende Tabelle.

Legierungen	0,2 %- Dehngrenze [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Elastizitäts- modul [MPa]	WAK [ $10^{-6} \times K^{-1}$ ]	Härte [HV5/30]
Gold- legierungen	a 80- 560	7- 50	81000- 110000	13,8- 15,1	50- 200
	b 300- 680	14- 45	95000- 135000	14,8-16,2	160- 260
AuTi- Legierungen	415- 420	6- 8	98000- 100000	18,3-18,6	190- 210
Pd- Legierungen	420- 890	8- 45	86000- 150000	13,8- 15,2	170- 290
Ag- Legierungen	180- 460	10- 34	85000- 110000	16,4- 17,0	100- 180
CoCr- Legierungen	500- 750	6- 20	200000- 250000	13,1- 15,0	300- 450
NiCr- Legierungen	215- 360	12- 35	160000- 210000	13,8- 15,1	185- 210
Titan	250- 275	20- 25	95000- 108000	9,6- 10,1	160- 210

Tab. 2: Übersicht der werkstoffkundlichen Parameter der einzelnen Legierungsgruppen (a: hochgoldhaltige Legierungen, b: goldreduzierte Legierungen) [5].