

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

DISSERTATION

Untersuchung zur lagerbedingten Änderung des Haftverbundes
zwischen Titan und verschiedenen Keramiken
mit und ohne Bonder

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät der Charité
Universitätsmedizin Berlin

von

Ulrike Stüttgen

aus Heidelberg

- Gutachter: 1. Priv.-Doz. Dr. R. Strietzel
2. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. W.-D. Müller
3. Prof. Dr. J.M.Setz

Datum der Promotion: 07.01.2011

1	Einleitung S.7
2	Schrifttum S.8
2.1	Das Element Titan S.8
2.1.1	Geschichte des Titans S.8
2.1.2	Eigenschaften des Titans S.8
2.1.2.1	Mechanische Eigenschaften S.8
2.1.2.2	Physikalische Eigenschaften S.9
2.1.2.3	Chemische Eigenschaften S.9
2.1.3	Anwendung des Titans S.10
2.1.3.1	Industrielle Anwendung S.10
2.1.3.2	Anwendung in der Medizin S.10
2.1.4	Zahntechnische Verarbeitung S.11
2.1.4.1	Herstellung von Gerüsten S.11
2.1.4.2	Bedeutung der a-case S.12
2.2	Keramik S.14
2.2.1	Einteilung S.14
2.2.2	Gerüstkeramik S.15
2.2.3	Verblendkeramik S.15
2.2.3.1	Konventionelle Verblendkeramik S.15
2.2.3.2	LFC-Massen S.16
2.2.3.3	Verblendkeramik für Titan S.16
2.2.3.4	Bonder S.17
2.3	Metall-Keramik-Verbund S.17
2.3.1	Definition S.17
2.3.2	Geschichte S.17
2.3.3	Verbundkräfte S.18
2.3.3.1	Mechanische Kräfte S.18
2.3.3.2	Physikalische Kräfte S.19
2.3.3.3	Chemische Kräfte S.19
2.3.4	Prüfung des Verbundes S.20
2.3.4.1	Normative Anforderungen S.20
2.3.4.2	3-Punkt Biegeversuch nach Schwickerath S.20
2.3.4.3	Der Dorn-Test nach Dorsch S.21
2.3.5	Vergleich und Bewertung der Methoden S.21
2.4	Vergleich der Verbundkräfte unterschiedlicher Metall-Keramik Systeme S.23
2.4.1	Vergleich der Edelmetall-Legierungen S.23
2.4.2	Vergleich der Nichtelegmetall-Legierungen S.23
2.4.3	Vergleich der Titan-Systeme S.23
3	Material und Methode S.25
3.1	Die untersuchten Keramiken S.25
3.1.1	Triceram S.25
3.1.2	Vita Titan Keramik S.26
3.2	Titan S.27
3.3	Methode zur Herstellung konfektionierter Prüfkörper aus Titan S.27

3.4	Konditionierung der Titanprüfkörperrohlinge	S.28
3.5	Aufbrennen der Keramik	S.29
3.6	Die Prüfmethode	S.30
3.6.1	Dreipunkt Biegeversuch nach Schwickerath	S.30
3.6.2	Die Universalprüfmaschine	S.30
3.7	Vorbereitende Maßnahmen	S.30
3.7.1	Vorversuch	S.30
3.8	Hauptversuch	S.31
3.8.1	Prüfbedingungen	S.31
3.8.2	Versuchsdurchführung	S.31
3.8.3	Statistische Methoden	S.32
4	Ergebnisse und Statistik	S.34
4.1	Ergebnis zur Verbundfestigkeit von Titan/Keramik	S.34
4.1.1	Triceram plus Bonder	S.34
4.1.2	Triceram ohne Bonder	S.36
4.1.3	Vita mit Bonder	S.38
4.1.4	Vita ohne Bonder	S.40
4.1.5	Vergleich der Keramiken	S.42
4.1.5.1	Trockenlagerung	S.42
4.1.5.2	Eine Woche Nasslagerung	S.43
4.1.5.3	Ein Monat Nasslagerung	S.44
4.1.5.4	Sechs Monate Nasslagerung	S.45
4.1.5.5	Eine Woche Speichellagerung	S.46
4.1.5.6	Ein Monat Speichellagerung	S.47
4.1.5.7	Sechs Monate Speichellagerung	S.48
5	Diskussion	S.49
5.1	Fehlerdiskussion	S.49
5.1.1	Fehler bei der Prüfkörperherstellung	S.49
5.1.1.1	Metallgerüst	S.49
5.1.1.2	Verblendung	S.51
5.1.1.3	Parameter bei der Durchführung des Schwickerath-Tests	S.52
5.1.2	Eignung der Methode	S.52
5.2	Diskussion der Messwerte	S.54
5.2.1	Vergleich mit anderen Autoren	S.54
5.2.2	Vergleich mit herkömmlichen Metall-Keramik-Systemen	S.55
5.2.3	Einfluss der Bonder	S.56
5.2.4	Einfluss der Nasslagerung und der Lagerung mit Korrosionslösung	S.57
5.3	Klinische Bedeutung	S.59
6	Zusammenfassung	S.60
6.1	Summary	S.62
7	Schriftenverzeichnis	S.64

8	Anhang S.75
8.1	Tabellenanhang S.75
	Danksagung S.77
	Lebenslauf S.78

1 Einleitung

Schon seit Jahren ist man auf der Suche nach einer möglichst nebenwirkungsfreien Legierung für den Einsatz im zahnmedizinischen Bereich. Die vielfach für zahnmedizinische Restaurationen benutzten Legierungen setzen im korrosiven Mundmilieu Legierungsbestandteile wie Nickel, Beryllium, Kupfer oder Eisen frei, die beim Patienten zu Geschmacksirritationen und auch zu Allergien führen können [63].

Eine Lösung dieses Problems findet sich im Einsatz von unlegiertem Titan. Dieses Metall ist gleichzeitig sehr kostengünstig und kommt den Kostendämpfungsmaßnahmen im Gesundheitswesen sehr entgegen.

Titan kommt in der allgemeinmedizinischen Prothetik und Implantologie zum Einsatz. Seine uneingeschränkte Biokompatibilität macht es hier zu einem hervorragenden Werkstoff [116].

Auch im zahnmedizinischen Bereich hat Titan Einzug gehalten. So wird Titan hier in Bereichen der Implantologie, der Prothetik, der Endodontie und der Kieferorthopädie verwendet [91].

Um dem hohen Schmelzpunkt von Titan und der hohen Reaktivität des geschmolzenen Titans mit Sauerstoff gerecht zu werden, wurden neue Gusstechnologien entwickelt, die heute günstige Ergebnisse bei der Herstellung von Gussobjekten aus Titan liefern [116].

Um dem Wunsch nach zahnfarbenen Restaurationen gerecht zu werden, mussten spezielle Keramikverblendmassen entwickelt werden, die den speziellen Eigenschaften von Titan Rechnung tragen [111,138,162]. Diese Keramiken müssen sowohl den niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Titans, als auch die Phasenumwandlung von alpha- zu beta-Titan berücksichtigen [93,111,136,166].

In der Praxis kommt es jedoch immer wieder zum Versagen des Titan-Keramik-Verbundes. Die Ursachen sind vielfältig und oftmals nicht nachzuvollziehen. Neben der Gerüstgestaltung (z.B. Wandstärke) und Oberflächenkonditionierung können sowohl die verschiedenen Verblendkeramiken und deren Bonder als auch das Mundmilieu Einfluss auf den Titan-Keramik-Verbund nehmen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss verschiedener Lagerungsbedingungen auf den Haftverbund zwischen Keramik und Titan und der Einfluss eines Bonderauftrages im Dreipunktbiegeversuch nach ISO 9693 [9] untersucht. Ziel ist es zu untersuchen, ob es zu einer lagerungsbedingten Änderung der Verbundfestigkeiten der untersuchten Metall-Keramik-Systeme in Abhängigkeit verschiedener Verblendkeramiken und Bonder kommt.

2 Schrifttum

2.1 Das Element Titan

2.1.1 Die Geschichte des Titans

1791 entdeckte der englische Landgeistliche W. GREGOR in Cornwall, England Eisensand, der ein bis dahin unbekanntes Material enthielt, das Titan. Auch der deutsche Chemiker KLAPROTH [84] fand eine Titanverbindung (Rutil-TiO₂) als er 1795 ungarische Mineralien analysierte.

Im Jahre 1825 reduzierte BEZELIUS [21] Titanoxid (Rutil) zu metallischem, aber unreinen Titan. Erst HUNTER [71] gelang es zu Beginn des 1. Weltkrieges Titan, mit Hilfe von Natrium, im Reinheitsgrad von 99,9 % herzustellen. Durch ein, von dem Luxemburger Chemiker KROLL 1938 entwickeltes Verfahren, in welchem Titan-tetrachlorid mit Hilfe von Kalium und Magnesium zu Titan reduziert wurde, war die großtechnische Herstellung des Titans möglich.

Titan steht an 10. Stelle der Häufigkeitsliste der Elemente in der Erdkruste und gehört neben Eisen, Aluminium und Magnesium zu den häufigsten in der Natur vorkommenden Metallen.

Die bedeutendsten Abbaugelände für Titan liegen in Kanada, Brasilien, USA und Japan.

Durch den Flugzeug und Gasturbinenbau wurde Titan bald zu einem gefragten Rohstoff. Die jährliche Weltproduktion beträgt ca. 100 000 Tonnen.

2.1.2 Eigenschaften des Titans

2.1.2.1 Mechanische Eigenschaften

Dank der geringen Dichte von 4,51 g/cm³ und seiner Atommasse von 47,8 ist Titan das leichteste, in der Zahnheilkunde verwendete Metall. Nichtedelmetalllegierungen sind etwas doppelt so schwer und Goldlegierungen wiegen etwa 3 Mal mehr als die gleiche Restauration aus Titan.

Mit 80-105 ist die Vickershärte von reinem Titan etwa vergleichbar mit der einer Goldlegierung. Die Zugfestigkeit von gegossenem Titan steigt auf 850 MPa und liegt damit in der Größenordnung von Kobalt-Chrom-Legierungen.

Der in der Größenordnung von 100 000 MPa liegende Elastizitätsmodul ist vergleichbar mit dem der Edelmetalllegierungen.

Durch seinen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9,6 \times 10^{-6} \text{ x K}^{-1}$ können die üblichen Aufbrennkeramiken nicht zur Anwendung kommen. Die Entwicklung spezieller Titankeramiken war daher unumgänglich.

Die mechanischen Eigenschaften von Titan können durch zulegierte Spurenelemente verändert werden. So kann z. B. durch den Zusatz von gelöstem Sauerstoff die mechanische Festigkeit, die Zugfestigkeit und die Vickershärte erhöht werden, wobei die Bruchdehnung jedoch abnimmt.

Je nach prothetischer Indikation können die Eigenschaften des Dentalwerkstoffes Titan gewählt werden.

Die 4 Reinheitsgrade von Titan, gemessen nach DIN 17850 [9] sind in Tabelle 1 dargestellt.

Titan		Chemische Zusammensetzung (% max.)				
Kurzzeichen	Fe	O	N	C	H	Ti
Ti 1/7025	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	99,607
Ti 2/7035	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	99,497
Ti 3/7055	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	99,377
Ti 4/7065	0,30	0,35	0,05	0,06	0,013	99,227

Tab. 1 Reinheitsgrad d. Titan DIN 17850 [6].

2.1.2.2 Physikalische Eigenschaften

Äußerst positiv zu bewerten ist die hohe Röntgentransparenz von Titan. Diese ist zurückzuführen auf die relativ niedrige Ordnungszahl von 22. Eine von QUINT [138], WANG und BOYLE [188] WICHMANN und TSCHERNITSCHKE [196] empfohlene Qualitätsprüfung von Gussobjekten wird im Gegensatz zu Edelmetall-(EM)- und edelmetallfreien (EMF)- Legierungen möglich [69,91].

Titan liegt unterhalb von 882,5 °C in einer hexagonalen- α -Struktur vor und wandelt sich oberhalb dieser Temperatur in die kubisch raumzentrierte β -Phase um. Beide Kristallstrukturen haben unterschiedliche Eigenschaften. Die sprunghaft stattfindende Phasenumwandlung ist mit einer starken Volumenänderung verbunden. Daher müssen die Brenntemperaturen während der keramischen Verblendung deutlich unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur liegen. Auch dieser Punkt musste bei der Entwicklung von Verblendkeramiken für Titan berücksichtigt werden.

Da sich die Umwandlungstemperatur von 882,5 °C durch bestimmte Legierungsbestandteile wie Aluminium, Zinn, Indium, Gallium, Molybdän, Tantal Eisen und Chrom [104] verändern lässt, kann die β -Phase, auch Hochtemperaturphase genannt, sogar bei Raumtemperatur stabilisiert werden.

2.1.2.3 Chemische Eigenschaften

Dentallegierungen korrodieren im Mundmilieu, nachdem sie mit den im Speichel vorkommenden Elektrolyten in Verbindung kommen.

Die hierbei in Lösung gehenden Metallionen können beim Patienten z. B. Allergien auslösen [63,91,176].

Titan bildet durch die Reaktion mit Sauerstoff eine passivierende Oxidschicht aus, wodurch eine nahezu völlige Korrosionsbeständigkeit erreicht wird [51,91,116,100].

Die passivierende Oxidschicht, die überwiegend aus der Titanoxid Modifikation Rutil besteht [91,164,165], schützt das unter ihr liegende Metall vor dem im Mundmilieu stattfindenden Korrosionsangriff. Schon geringe mechanische Beschädigungen der Oxidschicht werden sofort erneuert sobald das Metall mit Sauerstoff in Kontakt kommt – wobei die Passivierung innerhalb von ns einsetzt. So bildet sich auf der Oberfläche von Reintitan nach 2 Stunden ein Oxidfilm von ca. 1,7 µm Dicke aus [91].

Enthält das umgebende Medium jedoch überwiegend Chlorid-Ionen, kann es zur lokalen Auflösung der Oxidschicht und somit zur Korrosion des Metalls kommen.

2.1.3 Anwendung des Titans

2.1.3.1 Industrielle Anwendung

Titan hat sich, durch seine hervorragenden werkstofflichen Eigenschaften in Verbindung mit Aluminium und Zinn, zu einem unverzichtbaren Werkstoff in weiten Bereichen der Industrie entwickelt [48,192]. Die Verwendung reicht vom Raum und Luftfahrzeugbau über Sportgeräte wie Tennisschläger bis hin zu Gebrauchsmaterialien, wie Brillenfassungen und Uhren.

2.1.3.2 Anwendung in der Medizin

Mit Titan stand der Medizin erstmals ein unlegiertes Metall mit hoher Biokompatibilität zur Verfügung [195], das in weiten Bereichen der Humanmedizin z. B. für Osteosynthesen und Gelenkprothesen eingesetzt wurde [101].

Durch Fremdkörperreaktionen hervorgerufene Metallosen, die durch Ablagerung von Korrosionsprodukten und der dadurch bedingten lokalen Schäden und geweblichen Veränderungen entstanden sind, können durch den Einsatz von Titan verhindert werden [46,139,178]. Metallosen stören entscheidend die Gewebsheilung [143].

Titan ist nach LENZ, aufgrund seines biologisch inerten Zustandes für zahnmedizinische Sonderaufgaben wie endodontale Stifte und Suprakonstruktionen auf Implantaten zu empfehlen [96].

Enossale Implantate aus Titan kamen erstmals vor ca. 35 Jahren zum Einsatz [123,164,165].

Es folgte der Einsatz in der Kieferorthopädie und der Endodontie [118].

Nicht nur durch seine hohe Geschmacksneutralität ist die Anwendung von Titan im prothetischen Bereich geeignet [205]. In allergischer Hinsicht ist bis heute ist weltweit kein Auftreten einer Titan-Allergie dokumentiert [49,89,199].

2.1.4 Zahntechnische Verarbeitung

2.1.4.1 Herstellung von Gerüsten

Die handelsüblichen Gussverfahren lassen sich nach Aufschmelzverfahren und Gießverfahren unterscheiden.

Titan kann entweder im Lichtbogen geschmolzen werden, oder es wird induktiv in einem Hochfrequenzfeld geschmolzen. Daran anschließend wird das Titan entweder im Schleuder- oder Vakuum-Druckguss- Verfahren gegossen.

Durch das Vergießen von Titan unter Schutzatmosphäre oder Vakuum werden Gase ferngehalten, die sonst mit dem äußerst reaktionsfreudigen Titan reagieren würden.

Titan reagiert beim Aufschmelzen mit dem Schmelztiegel, dem sogenannten scull melting. Hierbei reagiert die im Tiegel zurückgebliebene Schicht mit der Tiegelwand.

Durch das, mit einer enormen Beschleunigung arbeitende Schleudergussverfahren wird das flüssige Titan in die endgültige Form eingebracht. Die hohe Beschleunigung ist notwendig, da sich Titan aufgrund seiner geringen Dichte nur schwer in seine Form einbringen lässt. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Verarbeitung von Titan stellen die Einbettmassen dar.

Da Titan eine Schmelztemperatur von fast 1700 °C und damit eine entsprechende thermische Kontraktion hat und auf Grund der besonderen Affinität zu unterschiedlichen Substanzen, ist die Zusammensetzung der Einbettmassen sehr wichtig.

Als Beispiel für ein Vakuum – Druckguss – System zum Vergießen von Titan ist der CM 300 Castmatic SS (Dentaurum Pforzheim) zu nennen.

Dieses Gerät arbeitet mit einer Lichtbogenschmelzeinrichtung und besteht aus 2 Kammern. Während sich im oberen Teil der Schmelzkammer die Elektrode zur Lichtbogenerzeugung und der gekühlte Kupfertiegel für das Aufschmelzen des Titans befinden, wird im unteren Teil der Kammer die Muffel platziert. Die Muffel wird nun gegen eine, sich an der Decke der unteren Kammer befindliche Dichtung gepresst und die Luft in beiden Kammern wird gegen Argon ausgetauscht. Nun wird das Titan mittels des Lichtbogens aufgeschmolzen. Beide Muffelkammern werden evakuiert, der Schmelztiegel kippt ab und das flüssige Titan fließt in die Form.

Der gesamte Schmelz und Gießvorgang ist automatisiert und wird nach dem Einsetzen der Muffel durch Tastendruck gestartet.

Durch Frästechnik entstehen bei der CAD/CAM Technologie (z. B. das NeoTM CAD/CAM System der Fa. Dentaforum Pforzheim) dentale Restaurationen mit hoher Passgenauigkeit. Hierbei wird der präparierte Zahn exakt abgetastet und die so ermittelten Daten elektronisch erfasst und über ein Rechenprogramm verarbeitet.

Anschließend wird mittels einer CNC-Fräsmaschine die entsprechende Restauration aus vorgefertigten Titan-Halbzeugkörpern heraus gefräst [170,172]

2.1.4.2 Bedeutung der α -case

Als α -case bezeichnet man eine beim Titanguss, durch Reaktion mit der Einbettmasse entstehende, oberflächliche, spröde und harte Reaktionsschicht [192]. Sie besteht aus, im Titan eingelagerte Titanoxiden, -Nitrid, -Hydrid, -Carbid und -Silicid und hat dadurch eine erhöhte Korrosionsrate [154,167,169,171]. Die Passivierungsschicht ist verringert und die Biokompatibilität des Metalls reduziert [133].

Durch die starke Reaktion des schmelzflüssigen Titans mit den Molekülen des umgebenden Milieus entsteht beim Vergießen von Titan, trotz der Verwendung von Spezialeinbettmassen, eine oberflächliche Reaktionsschicht die als sog. α -case bezeichnet wird.

Da die α -case durch verschiedene technologische Parameter beeinflusst werden kann, ist es wichtig, sowohl die für den Titanguss verwendeten Materialien, als auch den Gussprozess so einzustellen, dass die beschriebenen Grenzflächenreaktionen und damit die Reaktionsschicht der Titanoberfläche (α -case) selbst weitgehend reduziert wird.

Erreicht wird dies z. B. durch die Verwendung von speziellen Einbettmassen, da handelsübliche Einbettmassen auf Quarz- bzw. Christobalitbasis mit Titan reagieren [117].

Des Weiteren wurden spezielle Dentalgussanlagen entwickelt in denen das Vergießen von Titan schneller möglich ist als in den herkömmlichen Geräten. Im Kristallgitter eingelagerte atomare Bestandteile wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff beeinflussen die mechanische Eigenschaft von Titan negativ, da sie die α -Phase stabilisieren.

Durch Reaktion der Grenzfläche mit diesen Fremdelementen, insbesondere Sauerstoff, bildet sich eine Oberflächenschicht an den Titangussobjekte aus, die α -case.

Die α -case weist Risse und Poren auf, ihre Dicke differiert zwischen 30 μm und 300 μm [183]. Die Ausbildung der Randschicht kann durch die Wahl der Einbettmassen und der Gussformtemperatur beim Gießen beeinflusst werden [44,85]. Muffeltemperaturen zwischen 400 °C und 450 °C haben sich als geeignet erwiesen und weisen eine Reaktionsschicht von 50 μm und weniger auf [27,117].

Wie schon erwähnt, wurden spezielle Einbettmassen entwickelt die die Reaktion der Titanoberfläche weiter reduzieren. BRAUNER, [27] der den Einfluss dieser Einbettmassen untersuchte, ermittelte eine Randschicht von 180-280 μm . Es konnten 70 μm tiefe Risse und Poren ermittelt werden,

wobei durch EDAX - Untersuchungen (energy – dispersive analysis of x-ray) einen erhöhten Gehalt an Silizium und Phosphor bis in eine Tiefe von 30 – 50 µm nachgewiesen wurde.

Auf Grund dieser Tatsache wurden Einbettmassen entwickelt, deren Matrix Mineralien mit hoher Bindungsenthalpie enthalten und die daher nur schwer mit Titan reagieren. Reaktionsarme Titaneinbettmassen enthalten daher Oxide wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Kalziumoxid [27,123]. Aufgrund des geringen spezifischen Gewichtes des Werkstoffes Titan und der damit verbundenen Gefahr des vorzeitigen Erstarrens der Schmelze und des unvollständigen Ausfließens der Gussform, wurden durch den Einsatz von Schutzgasen und geringen Vorwärmstufen bzw. Kaltguss wurden die Gussanlagen optimiert [44].

Von großer Bedeutung ist die hohe Reaktivität der Titanrestorationen bei der Ausarbeitung. Da Titan in fein verteiltem Zustand pyrophore Eigenschaften besitzt, muss der Zahntechniker bei spanenden Arbeiten besondere sorgfältig sein. Die Bearbeitung der Titanoberfläche muss möglichst niedrigtourig (ca. 15000 U/min) unter mäßigem Druck erfolgen. Für diese spanabhebenden Arbeiten kommen spezielle kreuzverzahnte Hartmetallfräsen zum Einsatz. Dank des verringerten Keilwinkels dieser Fräßen kommt es zu einem guten Materialabtrag bei guter Kühlung der Restauration. Der Einsatz von zu fein strukturierter Fräßen führt zu einem raschen Verschmieren.

An das Beschleifen des Werkstückes schließt sich das Abstrahlen mit Edelmetall an. Untersuchungen von KLAPPER und GEHRE zufolge werden die besten Haftfestigkeitswerte durch das Abstrahlen der Werkstücke mit Edelmetall der Korngröße 125 µm bei einem Strahldruck von 2-3 bar erzielt [83].

Zur Passivierung der Oberfläche bleibt die Restauration abschließend mehrere Minuten unbehandelt liegen. Säuren oder Beizen kommen nicht zum Einsatz.

Eine Hochglanzpolitur der Titanoberfläche ist, trotz der Entwicklung von speziellen Polierpasten schwer möglich, wodurch eine erhöhte Plaqueakkumulation beobachtet werden kann [69]. Dennoch kann mit den derzeit auf dem Markt befindlichen Spezialpasten eine akzeptable Politur der Titanoberfläche erreicht werden kann.

2.2 Keramik

2.2.1 Einteilung

Unter dem Begriff Keramik werden verschiedene nichtmetallische, anorganische Werkstoffe zusammengefasst welche, zu mindestens 30 % kristalline Strukturen aufweisen und schwer wasserlöslich sind.

Durch das Brennen der Rohmaterialien, meist bei Temperaturen oberhalb 800 °C, erhält die Keramik den für sie typischen Werkstoffeigenschaften.

Die Möglichkeit der Formgebung ist sowohl bei Temperaturen, die oberhalb des Schmelzpunktes liegen, als auch bei Raumtemperatur gegeben (Glaskeramik) [61].

Die Keramiken wurden von SCHÜLLER und HENNICKE [130] hinsichtlich ihres Oxid, Nichtoxidgehaltes und der atomaren Konstellation (kristallin, glasig-amorph) weiter unterteilt in silikatische, nichtsilikatische und oxydische Keramik.

Als Hauptbestandteil enthalten silikatische Keramiken eine Glasmatrix aus Siliziumoxid. In diese amorphe Grundmasse werden kleinste kristalline Leuzitpartikel eingebracht und fein verteilt.

Karbid- und Nitridkeramiken zählen zu den Nicht-oxydischen Keramiken. Sie sind dunkel bis schwarz gefärbt und werden daher im zahnärztlichen Bereich nicht verwendet [58].

Konventionelles Porzellan enthält die Rohmaterialien Quarz, Kaolin und Feldspat. Für die Herstellung von konventioneller Verblendkeramik (Feldspatkeramik) ist der Zusatz weiterer Materialien notwendig, die die Materialeigenschaften positiv verändern.

So werden für die Farbgebung Metalloxide zugesetzt, mit Karbonaten und Phosphaten wird die Schmelztemperatur beeinflusst, für die Verbesserung der Viskosität wurde der Zusatz des Feldspatanteiles erhöht und mit dem Zusatz von Leuzit ist der thermische Ausdehnungskoeffizient steuerbar [113,147].

Eine spezielle Keramikklasse stellt die Glaskeramik dar. Hierbei handelt es sich um eine Mischung aus Glas- und Keramikphasen [57].

Oxidkeramiken sind, im Vergleich zu traditionellen Dentalkeramiken (Feldspatkeramik) einphasige Materialien. Diese Keramiken zählen zu den Hochleistungskeramiken, da sie über ausgesprochen günstige mechanische Eigenschaften verfügen. Zu ihnen gehören beispielsweise die Spinellkeramiken, Zirkoniumdioxid-Keramiken, Magnesiumoxid-Keramiken oder Titandioxid-Keramiken.

Teilweise werden diese Oxide anderen Keramiken zugesetzt, wodurch eine Verbesserung der Festigkeit erreicht werden kann (Oxidverstärkte Keramik) [56,71].

2.2.2 Gerüstkeramik

Durch Einführung unterschiedlicher vollkeramischer Systeme Mitte der 80er Jahre wurde das Interesse an ästhetischem Zahnersatz mit metallfreien prothetischen Restaurationen geweckt [2,36,166].

Durch den Wunsch, nach einer vollkeramischen Versorgung in allen Quadranten und der Einsatz neuer Verarbeitungstechnologien hat letztendlich dazu geführt, dass neue, sogenannte Hochleistungskeramiken wie In-Ceram Zirkonia, Procera Allceram, IPS Empress 2 und Zirkoniumdioxid entwickelt wurden.

Die In-Ceram Zirkonia ist eine sinterbare Oxidkeramik, die Procera Allceram (Feldspat/Glas/Oxidkeramik) wird mittels CAD/CAM System verarbeitet und die IPS Empress 2 stellt eine pressbare Glaskeramik dar.

2.2.3 Verblendkeramik

2.2.3.1 Konventionelle Verblendkeramik

Traditionelle keramische Massen setzen sich hauptsächlich aus

~ 80 % Kalifeldspat

~ 20 % Quarz

und ~ 0-10 % Tonmineral (Kaolin) zusammen [30,147,153],

wobei Kalifeldspat die Keramiktransparenz beeinflusst und als Flussmittel dient. Mittels Zusatz von Kaolin und Quarz wird die Keramikfestigkeit erhöht [147,153].

Beim Schmelzprozess der Keramik lagern sich Leuzitkristalle in eine Glas-Matrix aus z. B. Quarz (SiO_2) oder Boroxid (B_2O_2) ein. Die hierbei nicht vollständig aufgeschmolzenen Anteile bleiben als sogenannte Sinterphase zurück.

Für die Verblendkeramiken besteht die Notwendigkeit der Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Keramik und Metall [33,44,70,163].

Metall besitzt, im Gegensatz zu Glas, einen sehr hohen WAK, demzufolge muss die Keramik auf die entsprechende Legierung eingestellt werden [9]. Dies geschieht mit Hilfe von Leuzit. Leucit-Kristalle verfügen über einen sehr hohen WAK und sind damit in der Lage den geringen WAK von Gläsern auszugleichen.

Das keramische Grundglas setzt sich aus dem Hauptbestandteil Quarz (SiO_2) und den Netzwerkwandlern Aluminiumoxid (Al_2O_2), Natriumoxid (Na_2O) und Kaliumoxid (K_2O) zusammen und wird durch verschiedene weitere Zusätze bezüglich seines Oberflächenglanzes, seiner Säurefestigkeit und seiner Festigkeit beeinflusst. Eine besondere Rolle spielt der Gehalt an Natriumoxid welcher, bei erhöhter Zugabe, die Leucitabscheidung vermindert [18].

2.2.3.2 LFC-Massen

Klinisch zeigen LFC-Massen (Low Fusion Ceramic) die gleiche Abrasion wie die Zahnhartsubstanz und sind daher als ästhetisch naturidentischer Zahnersatz geeignet. LFC-Massen bestehen aus einphasigem Glas das durch eine Spezialbehandlung modifiziert wird. Die dadurch reduzierte Bindungsenergie der Glasmoleküle und der dadurch erniedrigte Schmelzpunkt erlaubt eine Reduktion der Brenntemperatur von z. B. 920-930 °C auf ca. 750-780 °C. Sie weisen jedoch einen erhöhten WAK im Vergleich zu konventionellen Keramiken auf. LFC-Massen sind hoch expandierend.

2.2.3.3 Verblendkeramik für Titan

Eine, auf die besonderen Werkstoffeigenschaften des Titans abgestimmte Keramikmasse muss besonders den niedrigen WAK-Wert dieses Materials ($9,6 [10^{-6} \times K^{-1}]$) berücksichtigen. Durch eine Vergrößerung des Glasanteils und den Ersatz des Aluminiumsilikats Mullit wurde die Herabsetzung des WAK's um ~ 30 % möglich [19,112].

Herkömmliche, konventionelle Verblendkeramiken würden zu großflächigen Abplatzungen und sog. Craquele-Rissen führen [104].

Eine weitere Eigenschaft des Titans, welcher die Titan Verblendkeramiken Rechnung tragen müssen ist die hohe Sauerstoffaffinität und die Umwandlung der Gitterstruktur bei 882,5 °C [92,111,116,191]. Daher muss die Brenntemperatur der Verblendkeramik deutlich unterhalb dieser Temperatur liegen, da keine Keramik eine solche sprunghafte Volumenänderung, wie sie beim Phasensprung auftritt, verträgt. Die auftretenden Zugspannungen würden sowohl die Verblendkeramik als auch den Titan - Keramik - Verbund zerstören. LFC-Massen würden zwar geeignetere Brenntemperaturen aufweisen sind jedoch aufgrund ihrer sehr hohen Expansion ebenfalls für die Verblendung von Titan ungeeignet.

2.2.3.4 Bonder

Es stehen spezielle Bonder für Titan zur Verfügung. Diese Bonder werden vor dem Aufbrennen der Keramik auf die Titanoberfläche aufgetragen und haben die Aufgabe, der starken Oxidbildung in der Titan-Keramik-Verbundschicht entgegenzuwirken [37,60,80,174,789]. Durch einen Bonder wird die Titanoberfläche ähnlich einer Versiegelung abgedeckt, die beim Brennen entstehende oberflächliche Oxidschicht werden gebunden und eine weitere Oxidbildung bei den folgenden Bränden verhindert [3,13,28,7,44,201].

Ein Bonder soll Unzulänglichkeiten des Verbundes ausgleichen. Dies kann geschehen durch,

- die beschriebene Oberflächenversiegelung
- die Aufbringung einer elastischen Zwischenschicht (Ausgleich von zu stark differierenden WAK)
- Unterstützung des Washbrandes durch Einbringung von keramischen Partikeln auf die Metalloberfläche.
- Reduktion der Oxidbildung.

2.3 Metall-Keramik-Verbund

2.3.1 Definition

Da die Ästhetik eines Zahnersatzes immer mehr in den Vordergrund rückte, wurde es nötig, zahnärztlich-prothetische Restaurationen sicher zahnfarben zu verblenden [8,91,131,183,184]. Es wurden keramische Verblendmaterialien entwickelt, die eine hohe und sichere Verbundfestigkeit aufweisen.

2.3.2 Geschichte

Um den steigenden ästhetischen Ansprüchen an zahnärztlich-prothetischen Versorgung zu genügen, wurde die sichere keramische Verblendung eines prothetischen Werkstoffes unabdingbare Voraussetzung [8,91,131,183,184].

Vor etwa 250 Jahren wurden erste Versuche zur keramischen Verblendung zahnärztlicher Restaurationen durchgeführt. Erste zahnmedizinische Emailierungen fanden im Jahre 1728 durch FAUCHARDS statt. Er führte Versuche mit prothetischen Goldrestaurationen durch, die er mit einem silikatischen Überzug versah. Da dieser silikatische Überzug jedoch eine sehr geringe mechanische Beständigkeit aufwies, kamen diese Verfahren nicht zur weiteren Verbreitung [90].

Nachdem 1884 PARMERLY BROWN Brücken aus Platin-Iridium-Legierungen mit Porzellan verblendete und 1934 dieses Verfahren von SWANN, HILDEBRANDT und HOVESTAD verbessert wurde, kam diese Technik, vermutlich durch die Einführung von dentalen Kunststoffen zum Erliegen [181].

Erst 1962 stellte die Fa. Vita und Degussa und später auch die Fa. Detrey eine keramische Verblendtechnik für Edelmetalllegierungen vor [31], die bis heute in der europäischen Dentalindustrie Anwendung findet. Zunächst konzentrierte sich die Entwicklung von vollkeramischen Verblendsystemen auf hochgoldhaltige Legierungen. Schon im Jahre 1968 ergab sich die Möglichkeit die von der Firma Bego auf den Markt gebrachte edelmetallfreie Legierung Wiron mit der Vita- Keramik VMK 68 zu verblenden [4,194]. Um die Anwendungsgebiete des Werkstoffes Titan zu erweitern, wurden spezielle, auf die Besonderheiten dieses Dentalwerkstoffes abgestimmte Keramikmassen entwickelt.

2.3.3 Verbundkräfte

Ausschlaggebend für den Verbund zwischen Metall und Keramik sind in erster Linie vier Phänomene [42].

- 1.) Aufschumpfen
- 2.) Mechanische Retention
- 3.) Adhäsion
- 4.) Chemische Bindung

2.3.3.1 Mechanische Kräfte

Hierbei werden die keramischen Massen während des Abkühlvorganges auf die Metalloberfläche aufgeschumpft. Von großer Bedeutung ist hierfür die genaue Einstellung der Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik, da dies entscheidend für die Festigkeit des Verbundes ist.

Grundsätzlich sollte der WAK des Metalls höher als der der Keramik sein [33,34,39,42,62,182,200]. Sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht optimal aufeinander abgestimmt, kommt es zu Abplatzungen oder Spätsprüngen [30].

Durch den niedrigeren WAK des Metalls wird die Keramik unter Druckspannung gesetzt, was zu einer Stabilisierung des Verbundes führt [43,200].

Dieser Haftverbund wird u. a. durch das Aufrauen der Metalloberfläche und der Metalloberfläche und der dadurch stattfindenden „Verzahnung“ zwischen Metall und Keramik an der Kontaktfläche erreicht [42].

Aufgeraut werden die zu verblendenden Metalloberflächen mit rotierenden Instrumenten [35] oder durch Abstrahlen derselben [48,179,180,182].

Die dadurch entstehende Vergrößerung der Verbundfläche [34,62] und die Entstehung von unter sich gehenden Stellen [38] haben einen positiven Effekt auf die Haftung. Zudem wird durch diesen Vorgang die Benetzbarkeit der Oberfläche verbessert [130].

Von YAMAMOTO wird neben der mechanischen Aufrauung der Oberfläche die Möglichkeit der mechanischen Retentionsbeeinflussung durch die Vorbehandlung der Metalloberfläche mit Ätzlösung angegeben [200].

2.3.3.2 Physikalische Kräfte

Hierunter versteht man eine intermolekulare Wechselwirkungen (van der Waals-Kraft), die durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Molekülen einzelner Phasen auftreten.

Ihre Entstehung begründet sich u.a. auf der kurzfristig unsymmetrischen Ladungsverteilung in den Teilchen, wodurch es zur Ausbildung von Dipolen kommt.

Ihre Wirksamkeit besteht nur über eine kurze Distanz, hat aber Einfluss auf die Benetzbarkeit von Metalloberflächen mit keramischen Verblendmassen. Die Stärke der Haftung von keramischen Massen ist direkt proportional der Benetzbarkeit der Metalloberfläche [137,144].

2.3.3.3 Chemische Kräfte

Primär chemische Bindungen, wie die kovalente und Ionenbindung, bedingen wahrscheinlich die hohe Haftfestigkeit des Metall-Keramik-Verbundes. Für das Zustandekommen dieser Bindungen ist die Ausbildung einer Oxidschicht auf der Metalloberfläche notwendig [41,62].

Die Oxidschicht bedingt zudem, dass sich die Dipolmoleküle des Wassers aus den angemischten Keramikmassen enger an die positiv und negativ geladenen Ionen der Metalloxide anlagern können, wodurch zusätzlich die Benetzbarkeit des Metalls verbessert wird, was einen höheren Haftverbundswert zur Folge hat [42,64,79,122,150].

Die Bildung dieser Haftoxide ist abhängig von geringen Mengen Nichtedelmetall wie Zinn, Indium, Eisen u. Zink, die beim Oxidbrand durch Anreicherung an der Metalloberfläche eine Oxidschicht ausbilden. Daher

müssen Edelmetall-Legierungen geringe Mengen an Nichtedelmetallen zugesetzt werden. Die Hauptbestandteile der Nichtedelmetall-Legierungen wie Nickel, Kobalt oder Chrom erfüllen gleichzeitig die Aufgabe der Oxidbildung [58,87,119,120,173].

Von besonderer Bedeutung ist sowohl die Ungiftigkeit dieser Oxide für den Patienten als auch die Farblosigkeit, damit die Keramikfarbe unbeeinflusst bleibt.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Aufbrennlegierungen stellt Titan ein Reinmetall dar, hat also keinerlei Legierungszusätze, reagiert aber stark mit Sauerstoff. Titan bildet eine oberflächliche Oxidschicht aus Titandioxid, die Passivierungsschicht, aus sobald es mit Sauerstoff in Berührung kommt. An diese kann über eine Sauerstoffbrückenbindung die Verblend-Keramik chemisch angekoppelt werden. Wird nun die Keramik aufgebrannt, kommt es zwischen der Keramik und der Oxidschicht des Metalls zu Diffusionsprozessen entsprechend des vorhandenen Konzentrationsgefälles [34].

Damit die Oxidschicht (bei zu starkem Wachstum) nicht zur Trennschicht wird sollten die Herstellerangaben bezüglich der spezifischen Haftoxiddicken beachtet werden [113,114].

Zur Reduktion der Oxidation werden spezielle Haftbonder auf das abgestrahlte Titangerüst aufgetragen, welche eine chemische Verbindung mit der Keramik eingehen.

2.3.4 Prüfung des Verbundes

2.3.4.1 Normative Anforderungen

Um vergleichbare Ergebnisse über die Qualität der unterschiedlichen Metall-Keramik-Systeme zu erhalten, ist es notwendig, Verfahren und Prüfungen zu entwickeln, mit denen der Verbund dieser Restaurationen nach einheitlichen, allgemeingültigen Qualitätsanforderungen geprüft werden kann.

Im Jahre 1990 wurde das erste Standardprüfverfahren für die Festigkeit des Metall-Keramik-Verbundsystems festgelegt. Dieser Normentwurf nach DIN 13927 sieht für die Prüfung dieser Verbundfestigkeit den sogenannten Dreipunkt-Biegeversuch nach SCHWICKERATH vor [9].

Eine weitere Prüfung stellt der Dorn-Test nach DORSCH dar. Er wurde in der DIN EN ISO 9693 aus dem Jahre 1995 als weitere Prüfmethode für Metall-Keramik-Systeme empfohlen [9], ist aber inzwischen durch den Test nach SCHWICKERATH ersetzt worden.

2.3.4.2 3-Punkt Biegeversuch nach Schwickerath

Der 3-Punkt-Biegeversuch nach SCHWICKERATH ist die am häufigsten angewandte Prüfmethode für die Metall-Keramik-Verbundfestigkeit.

Hierbei wird ein Prüfkörper genau definierter Größe, in eine Prüfmaschine eingebracht, wobei der einseitig keramisch verblendete Verbundkörper mittig auf zwei Schneiden aufliegt. Auf die Mitte der Metallseite wirkt nun

eine, sich ständig erhöhende Kraft. Es wird die Kraft gemessen, bei der es zum Versagen des Keramik-Metallverbundes, entweder durch Keramikabscherungen am Verblendende oder durch Rissbildungen der Keramik kommt.

Um die Qualität der Verbundfestigkeit der Keramik mit unterschiedlichen Metallen vergleichen zu können, muss in die anschließende Berechnung sowohl der Elektrizitätsmodul als auch der Querschnitt der verwendeten Metalle mit eingehen.

Hieraus ergibt sich eine nach SCHWARZ, LENZ und SCHWICKERATH [109] festgelegte Formel mit der sich die Verbundfestigkeit unterschiedlicher Metall-Keramik-Verbundsysteme vergleichen lassen.

SCHWICKERATH [156] geht in seinen Untersuchungen davon aus, dass die Kaufunktion überwiegend eine Biegebelastung für prothetische Versorgungen wie Kronen und Brücken darstellt. Daher hält er die Prüfanordnung des Biegeversuches zur Überprüfung der Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik als geeignet.

Mittels des Dreipunkt Biegeversuches kann der Haftverbund zwischen Metall und Keramik beurteilt werden und er gibt Auskunft über die Verbundfestigkeit verschiedener Haftmechanismen, wie z. B. Haftoxide, mechanische Retentionen, chemische Reaktionen und Haftvermittler [72].

2.3.4.3 Der Dorn-Test nach Dorsch

Bei diesem 1995 in der DIN EN ISO 9693 vorgeschlagenen und 2001 zurückgenommenen und durch den Schwickerath -Test ersetzten Test, werden die Testkörper um ein bestimmtes Maß gebogen und zurückgebogen.

20 mm x 5 mm x 0,5 mm große Probekörper werden einseitig mit einer 1 mm dicken Keramikschicht verblendet. Über einen Dorn erfolgt das Biegen bis zu einem Winkel von 90°. Anschließend wird der Probenkörper in seine Ausgangsposition zurückgebogen.

Die nunmehr auf der Metalloberfläche verbleibende Keramikbeschichtung gibt Auskunft über die Qualität der Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik. Leider lässt sich dies nur unzureichend und aufwändig in Zahlen darstellen.

2.3.5 Vergleich und Bewertung der Methoden

Klassifizieren kann man die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden nach der Art der zum Einsatz kommenden Kräfte [11]

- A) Testung der Zugfestigkeit
- B) Testung der Biegefestigkeit
- C) Testung der Zug- und Druckscherfestigkeit
- D) Prüfung der Torsionsfestigkeit.

Die von BINNS [22] gestellten Anforderungen an ideale Testmethoden lauten:

- Das Aufbringen der Keramik auf die Metalloberfläche der Prüfkörper sollte auf eine wiederholbare Methode erfolgen, die der Schichttechnik und Materialstärke entspricht die zur Herstellung von Zahnersatz Anwendung findet.
- Die Grenzflächenbelastung des Metall-Keramik-Prüfkörpers sollte, im Bereich der Grenzflächen auftretende Scherbrüche ermöglichen, die den im klinischen Bereich auftretenden Belastungen entsprechen.
- Die Ergebnisse der Testungen sollten eindeutig vergleichbar sein.

Gleichzeitig mit der Entwicklung der Metall-Keramik-Verbundsysteme war man bemüht sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Metall-Keramik-Bindung, hinsichtlich ihrer klinischen Akzeptanz zu machen. Meist verläuft die Bruchlinie bei keramisch verblendeten Metallgerüsten in der Grenzzone [116].

Die Entwicklung einer Prüfung die ausschließlich zur Belastung dieser Grenzflächen führt ist jedoch schwierig.

Mehrere, zur Normung vorgeschlagene Testmethoden wurden von DORSCH [33] bezüglich der aufwendigen Prüfkörperherstellung kritisiert. Weiterhin bemängelte er dass die, durch unterschiedliche WAK's von Metall und Verblendkeramik bedingte Wärmeeigenspannung, die Testergebnisse verfälschen.

2.4 Vergleich der Verbundkräfte unterschiedlicher Metall-Keramik Systeme

2.4.1 Vergleich der Edelmetall-Legierungen

Die von KAPPERT et al [72,75], SCHWARZ et al [154,155] und LENZ et al [98] durchgeführten Verbundfestigkeitsprüfungen mittels des Biegeversuches nach SCHWICKERATH lieferten für verschiedene Metall-Keramik-Systeme durchaus vergleichbare Ergebnisse.

	Kappert et al	Schwarz et al	Lenz et al
Albabond	51,1 MPa	43,4 MPa	41,7-52,9 MPa
BegoPal	50,6 MPa	51,6 MPa	48,2-55,0 MPa
MT 600	-	57,3 MPa	51,9-62,7 MPa
Vennor	-	54,7 MPa	51,2-58,2 MPa

Tab.2: Verbundfestigkeitswerte einiger EM-Legierungen

2.4.2 Vergleich der Nichtelegmetall-Legierungen

Für die Nichtelegmetalllegierungen konnten die genannten Autoren eine, gegenüber den Edelmetall-Legierungen, verminderte Verbundfestigkeit nachweisen.

	Kappert et al	Schwarz et al	Lenz et al
Dentitan	38,6 MPa	41,0 MPa	-
Wiron 88	41,5 MPa	-	41,2-50,2 MPa
Wirobond	-	54,5 MPa	53,6-59,2 MPa

Tab.3: Verbundfestigkeitswerte einiger NEM-Legierungen

2.4.3 Vergleich der Titan-Systeme

Die Prüfung der Verbundfestigkeit von unlegiertem Titan ergab Werte die unter den Ergebnissen der Nichtelegmetalllegierungen lagen.

So ermittelte Sommer et al [162] bei der Untersuchung von Titan mit einem Keramikbrand nach Herstelltemperatur 25 MPa und 32 MPa

während BÖNING et al [24] für gefrästes Titan Grad 2 einen Wert von 36 MPa ermittelte und die Prüfung von gegossenem Titan grad 2 mit entfernter α -case den Wert von 35,4 MPa ergab. Titan Grad 2 bei dem die α -case nicht entfernt wurde liegt mit 24,3 MPa weiter zurück.

KAPPERT konnte bei seinen Versuchen eine Verbundfestigkeit von 34 MPa für gefrästes Titan und 25 MPa für gegossenes Titan erzielen.

Somit zeigen die Titansysteme nach den edelmetallfreien Legierungen die niedrigsten Verbundfestigkeiten im 3-Punkt Biegeversuch nach SCHWICKERATH.

3 Material und Methoden

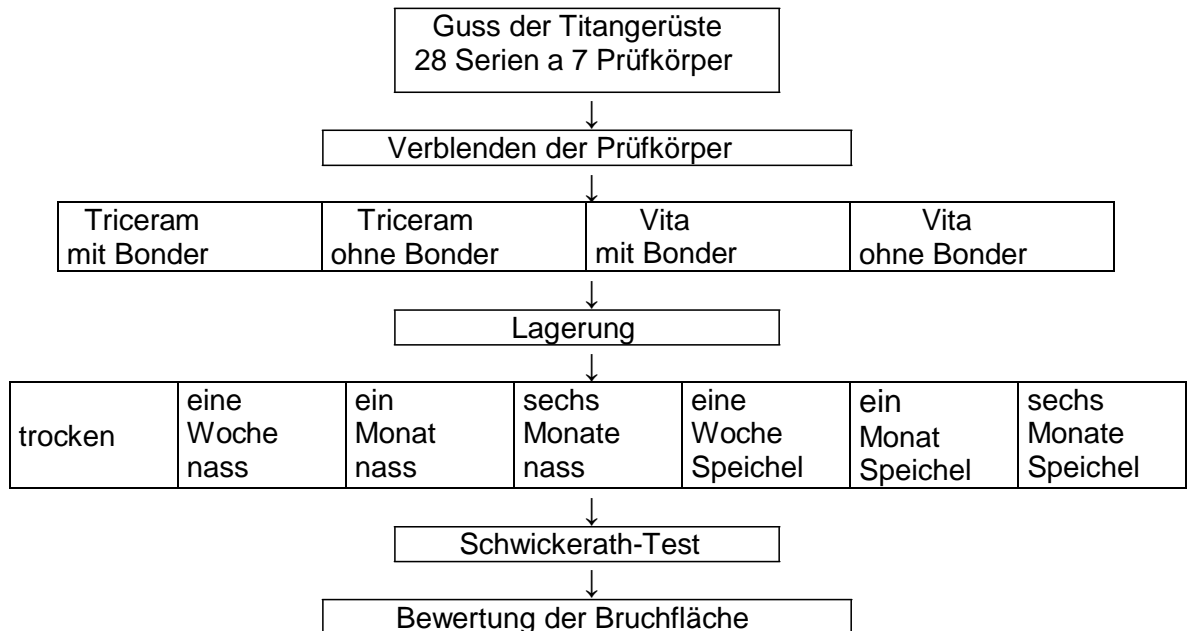


Abb.1: Flussdiagramm der Versuchsdurchführung

3.1 Die untersuchten Keramiken

3.1.1 Triceram

Die Triceram-Titankeramik aus dem Hause Esprident ist eine vollsynthetische Keramik. Diese Keramik ist laut Herstellerangaben einphasig und leucitfrei aufgebaut und optimal auf den Gerüstwerkstoff Titan abgestimmt.

Die technischen Daten sind laut Produktinformation der Fa. Esprident: WAK (25-400 °C): Triceram Opaker $8,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Triceram Dentin $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Triceram Inzisal $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 9693 : Triceram Opaker ca. 90 MPa, Triceram Dentin und Triceram Inzisal ca. 85 MPa, Verbundfestigkeit nach der internationalen NORM ISO-DIS 9693 liegt bei ca. 43 MPa. Die Löslichkeit im Hydrolysetest nach ISO-DIS 9693 wird angegeben mit $55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Triceram Opaker und $31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Triceram Dentin und Triceram Inzisal.

	Basis-temperatur	Trocken-zeit	Temperatur-anstieg/min.	Vakuum Beginn	Vakuum Ende	End-temperatur	Haltezeit	Abkühl-zeit
Bonder-brand (Pulver-bonder)	500°C	4 min.	65°C	500°C	795°C	795°C	1 min.	0 min.
Bonder-brand (Pasten-bonder)	500°C	6 min.	65°C	500°C	795°C	795°C	1 min.	0 min.
Oparker-brand 1+2	500°C	4 min.	65°C	500°C	795°C	795°C	1 min.	0 min.
Schulter-brand	500°C	6 min.	55°C	500°C	785°C	785°C	1 min.	0 min.
Dentin-brand	500°C	6 min.	55°C	500°C	755°C	755°C	1 min.	0 min.
Korrektur-brand	500°C	4 min.	55°C	500°C	755°C	755°C	1 min.	0 min.
Glanz-brand	500°C	2 min.	55°C	****	****	755°C***	1 min.	0 min.
Korrektur-masse	500°C	4 min.	55°C	500°C	715°C	715°C	1 min.	0 min.
Gingival-masse	500°C	6 min.	55°C	500°C	755°C	755°C	1 min.	0 min.

Tab.5 : Brenntabelle
Triceram

Tab.5 zeigt die Brenntabelle des Herstellers, wobei bei dem Aufbrennen der Keramik die Standard-Modellierflüssigkeit LV Universal zum Einsatz kam und die Brände wie folgt durchgeführt wurden:

1. Washbrand
2. Grundbrand
3. Erster Dentinbrand
4. Zweiter Dentinbrand
5. Glanzbrand

3.1.2 Vita Titan Keramik

Verwendung fand auch die Titankeramik der Firma Vita, die speziell auf die Besonderheiten von Titan abgestimmt ist.

Diese Titan Keramik besteht laut Hersteller aus modifizierten Feldspatfritten und Zumischung geringer Farbfrittenanteile. In diese wurden farbgebende Metalloxide eingeschmolzen.

Nach Angaben der Firma Vita liegt der WAK bei $8,3-9,0 \cdot 10^{-6} \times K^{-1}$, Erweichungspunkt Dentin ca. 625 °C, Transformationsbereich Dentin ca.

577 °C, Löslichkeit Dentin ISO 9693 5,31 µg/cm², Dichte 2,4 µg/cm³, Biegefestigkeit Dentin 63 MPa mittlere Korngröße Dentin 18,9 µm (d50).

	Vt°C	→ min.	→ min.	→ °C/min.	Temp. ca. °C	→ min.	VAC min.
Pastenbonderbrand	400	6.00	6.00	67	800	1.00	6.00
Pulverbonderbrand	400	2.00	6.00	67	800	1.00	6.00
Grundbrand	400	2.00	4.00	98	790	1.00	5.00
Schultermassebrand mit MARGIN	400	6.00	7.00	53	770	1.00	8.00
1.Dentinbrand	400	6.00	7.00	53	770	1.00	8.00
2.Dentinbrand	400	6.00	7.00	53	770	1.00	8.00
Glanzbrand ohne Glasurmasse	400	-	4.00	93	770	1.00	5.00
Malfarbenfixierbrand	400	4.00	3.00	100	700	1.00	-
Glanzbrand mit Glasurmasse Akz25	400	4.00	4.00	93	770	1.00	5.00

Tab.6: Brenntabelle Vita.

Die durchgeführten Brände entsprachen den Triceram Keramikbränden.

3.2 Titan

Zur Verwendung kam Tritan - Titan Grad 2 (Fa. Dentaureum) LOT 088. Grad 2 Titan besteht nach DIN 17850 [36] aus 0,20 % Eisen, 0,18 % Sauerstoff, 0,05 % Stickstoff, 0,06 % Kohlenstoff, 0,013 % Wasserstoff und 99,5 % Titan.

3.3 Methode zur Herstellung konfektionierter Prüfkörper aus Titan

Zur Verwendung kamen rechteckige Prüfkörper mit der Abmessung von 3,0 mm x 25 mm x 0,5 mm. Diese gegossenen Prüfkörper wurden eigenhändig im Labor Ticast Brandenburg hergestellt. Zur Herstellung der Prüfkörper wurde zunächst eine 0,5 mm dicke vollständig ausbrennbare PC-Folie (Röhm GmbH Darmstadt) mittels eines Hebelschneidgerätes (für Papier) in Plättchen geschnitten.

Die so erstellten Plastikplättchen wurden an Gussbäumchen zu je 50 Stück angestiftet und mit der Titan-Einbettmasse Steinfot (DE TREY)

entsprechend der Herstellerangaben eingebettet. Anschließend erfolgte der Titanguss mit einem 31 g Zylinder Titan Grad 2 in der Titangießanlage Ticast Super R (Girrbach Dental, Eutingen)

Nach dem Ausbetten, Trennen (STM-Trennscheibe Fa. Dentaurum) und Strahlen der Prüfkörper erfolgte die Bearbeitung mit einer Titan-Hartmetallfräse (maxi und maxi plus Fa. Dentaurum), wobei die Abmessungen der Prüfkörper ständig mit einer Schiebleere und einem Schnelltaster (Kroeplin Längenmessgeräte GmbH, Schlütern) kontrolliert wurden.

Zum weiteren Einsatz kamen nur solche Prüfkörper, die den vorgegebenen Abmessungen entsprachen. Diese Prüfkörper wurden anschließend mittels des Dampfstrahlgerätes Superstream (Reitel, Bad Essen) gereinigt.

3.4 Konditionierung der Titanprüfkörperrohlinge

Die Prüfkörper wurden gemäß den Herstellerangaben mit Edelkorund der Körnung 250 µm mittels des Strahlgerätes P-G 400 (Harnisch+Rieth, Winterbach) abgestrahlt. Danach wurden die Prüfkörper mittels des Dampfstrahlgerätes Superstream (Reitel, Bad Essen) abgedampft und anschließend einer zehninütigen Ruhephase unterzogen.

3.5 Aufbrennen der Keramik

Zunächst wurden die Prüfkörper für den ersten Brand (Washbrand) vorbereitet. Hierfür wurde die Opaquermasse mittels eines Pinsels sehr dünn aufgetragen, so dass die Metalloberfläche optisch nicht deckend beschichtet wurde.

Für den zweiten Opaquerbrand (Grundbrand) erfolgte der Opaquermasseauftrag deckend.

Anschließend erfolgte der Auftrag der Dentinmasse für den ersten Dentinbrand. Hierfür wurde die Dentinmasse entsprechend der Herstellerangaben auf eine 3 mm x 8 mm große Fläche des Probenkörpers, mittig aufgetragen. Die Dicke des Dentinauftrages lag etwas über 1,0 mm.

Die beim Dentinbrand auftretende Schrumpfung der Keramik wurde durch ein erneutes Auftragen von Dentinmasse ausgeglichen, so dass die Dicke der Keramik für den zweiten Dentinbrand 1,0 mm betrug.

Anschließend erfolgte der Glanzbrand der Probenkörper.

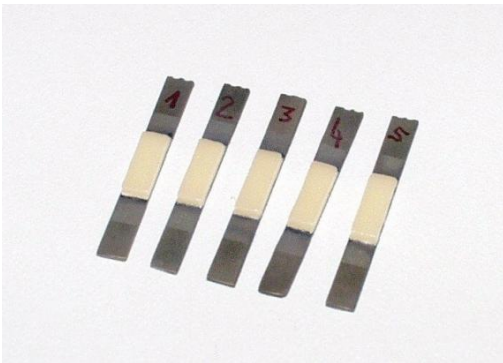


Abb.3: Keramik beschichtete Prüfkörper

3.6 Die Prüfmethoden

3.6.1 Dreipunkt Biegeversuch nach Schwickerath

3.6.2 Die Universalprüfmaschine

Der Dreipunkt Biegeversuch nach Schwickerath wurde zur Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen Titan und der aufgebrannten Keramik herangezogen. Dieser Versuch entspricht der DIN EN ISO 9693 [9].

Zur Anwendung kam die Universal-Prüfmaschine Zwick (Typ Zwick Model Z 2,5 Zwick GmbH Ulm). Die hierbei verwendete Auflagevorrichtung hatte zwei, in einer Weite von 20 mm angebrachte Auflagen.

Der Prüfkörper wurde mittig in die Auflagevorrichtung eingelegt, wobei die Keramikbeschichtung nach unten wies und in Kontakt mit dem Wegaufnehmer stand. Anschließend wurde der Prüfkörper mittig mit einem keilförmigen Druckstempel belastet, dessen Vorschubgeschwindigkeit 1,0 mm/min betrug. Die Überschreitung der Bruchkraft, bei der sich die Keramik vom Metall löst, wurde bei einem Kraftabfall von 15 % angenommen. Die Kraft F , welche zum Abheben der Keramik oder zur Rissbildung führte, wurde gemessen und an einen angeschlossenen Rechner weitergeleitet, der die gemessenen Werte kontinuierlich in einem Kraft-Wege-Diagramm aufzeichnete.

3.7 Vorbereitende Maßnahmen

3.7.1 Vorversuch

Bevor eine Versuchsreihe starten kann muss die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichergestellt sein. Dies ist nur möglich wenn die verwendeten Prüfkörper und die Prüfanordnung in einem sogenannten Vorversuch auf ihre Brauchbarkeit bzw. Funktion überprüft wurden. Für diesen Vorversuch wurde die Maßhaltigkeit der unverblendeten Titanprüfkörper geprüft und die Keramikverblendung unter konstanten Bedingungen mit größter Sorgfalt durchgeführt. Die im Rahmen des Vorversuchs ermittelten Ergebnisse lagen im Streubereich der von anderen Autoren beschriebenen Werte und zeigten eine günstige Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

3.8 Hauptversuch

3.8.1 Prüfbedingungen

Untersucht wurden 2 verschiedene Titankeramiken, die jeweils mit und ohne Bonder auf die Titanprüfkörper aufgebrannt wurden.

Vor der Versuchsdurchführung wurden die Prüfkörper unterschiedlichen Lagerbedingungen ausgesetzt, die sich wie folgt unterscheiden:

- 1.) Trockenlagerung (Referenz)
- 2.) 1 Woche Nasslagerung
- 3.) 1 Monat Nasslagerung
- 4.) 6 Monate Nasslagerung
- 5.) 1 Woche Speichellagerung
- 6.) 1 Monat Speichellagerung
- 7.) 6 Monate Speichellagerung

Die Trockenlagerung erfolgte 24 Std bei Raumtemperatur, zur Nasslagerung wurden die Prüfkörper in destilliertem Wasser gelagert. Die Speichellagerung erfolgte in einer Elektrolytflüssigkeit aus destilliertem Wasser, 0,1 mol/l Natriumchlorid (NaCl), 0,1 mol/l Milchsäure ($C_3H_6O_3$), welche in einen auf 37 °C temperierten Schrank gelagert wurde. Der pH-Wert dieser Lösung betrug 2,3.

Je Versuchsserie wurden 7 Probenkörper auf Ihren Haftverbund geprüft.

3.8.2 Versuchsdurchführung

Alle Messungen wurden in der unter Kapitel 3.6.2 beschriebenen Zwick-Universalprüfmaschine unter den dort angegebenen Prüfbedingungen durchgeführt. Die Bruchkraft, die zum Lösen der Haftung zwischen Titan und Keramik nötig war, wurde in Newton angegeben und mittels eines angeschlossenen Rechners über einen Plotter in einem Kraft-Wege-Diagramm aufgezeichnet.

Um eine Vergleichbarkeit der ermittelten Werte mit anderen Autoren zu gewährleisten, muss die ermittelte Bruchkraft (N) anhand der von SCHWARZ, LENZ und SCHWICKERATH [154] beschriebenen Methode in die sogenannte Scher-Verbundfestigkeit (MPa) umgerechnet werden, welche die unterschiedlichen E-Module der Metalle und die Verbundfläche der Prüfkörper berücksichtigt.

Zu dieser Berechnung sollte die Dicke der Prüfkörper nicht mehr als 10 % von dem Sollwert 0,5 mm abweichen.

Anhand dieser Prüfkörperdicke und des E-Moduls des Metalls (100 GPa für Titan Grad 2) kann dann der, für die weitere Berechnung notwendige, K-Wert aus dem von SCHWARZ et al entworfenen Diagrammes (Abb.6:) abgelesen werden.

Durch Multiplikation der Kraft (N) bei Bruch mit dem Faktor K kann dann die Scherverbundfestigkeit in MPa berechnet werden.

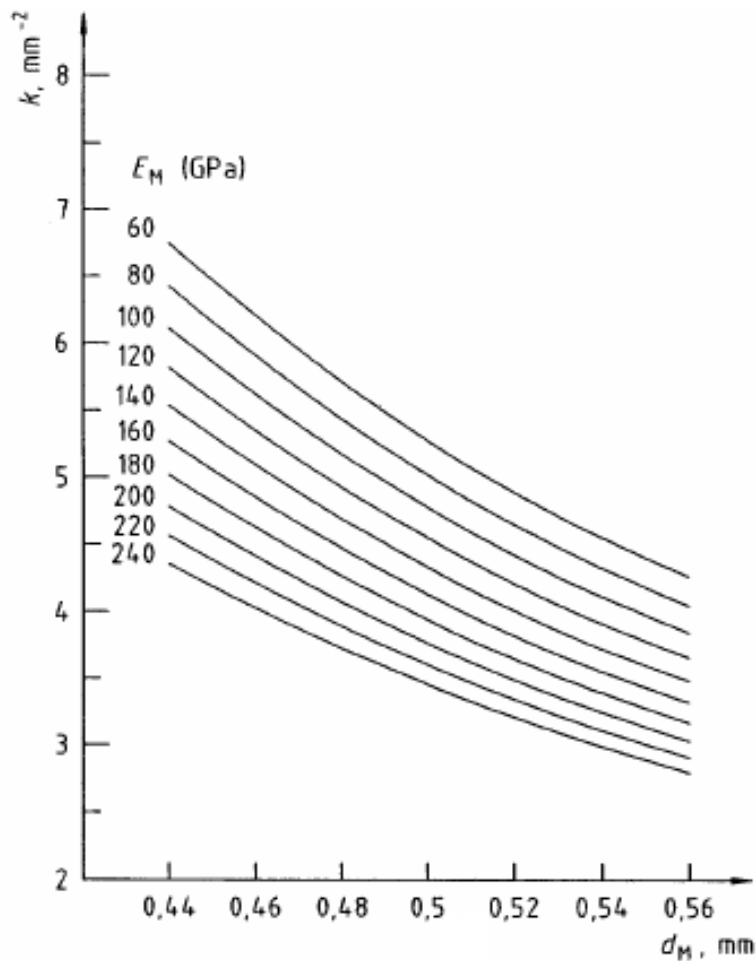


Abb.4: Die mittlere Schubspannung als Funktion der Dicke des Metallträgers für verschiedene Werte des Elastizitätsmoduls der Legierung [9].

3.8.3 Statistische Methoden

Die beschreibende und vergleichende statistische Auswertung der gemessenen Werte sind in den folgenden Diagrammen und in Tabellen dokumentiert. Im Anhang sind die Einzelwerte sowie eine ausführliche beschreibende statistische Analyse aufgeführt.

Zur Überprüfung der gemessenen Werte auf signifikante Unterschiede kam der T-Test zur Anwendung. Der T-Test setzt eine Normalverteilung der Messergebnisse voraus, welche für die ermittelten Testergebnisse nicht abgelehnt wird, da der Quotient aus Mittelwert/Median zwischen 0,95 und 1,05 liegt.

Nachfolgend bedeutet:

n.s.	= >0,05	= nicht signifikant
*	= < 0,05	= signifikanter Unterschied mit 95% Sicherheit
**	= < 0,01	= signifikanter Unterschied mit 99% Sicherheit
***	= < 0,001	= signifikanter Unterschied mit 99,9% Sicherheit

4 ERGEBNISSE

4.1 Ergebnisse zur Verbundfestigkeit von Titan/Keramik

4.1.1 Triceram plus Bonder

In nachfolgender Tabelle (Tab.7) und Abbildung (Abb.5) sind die statistischen Ergebnisse der Versuchsreihen von mit Triceram plus Bonder beschichteten Titanprüfkörper aufgeführt

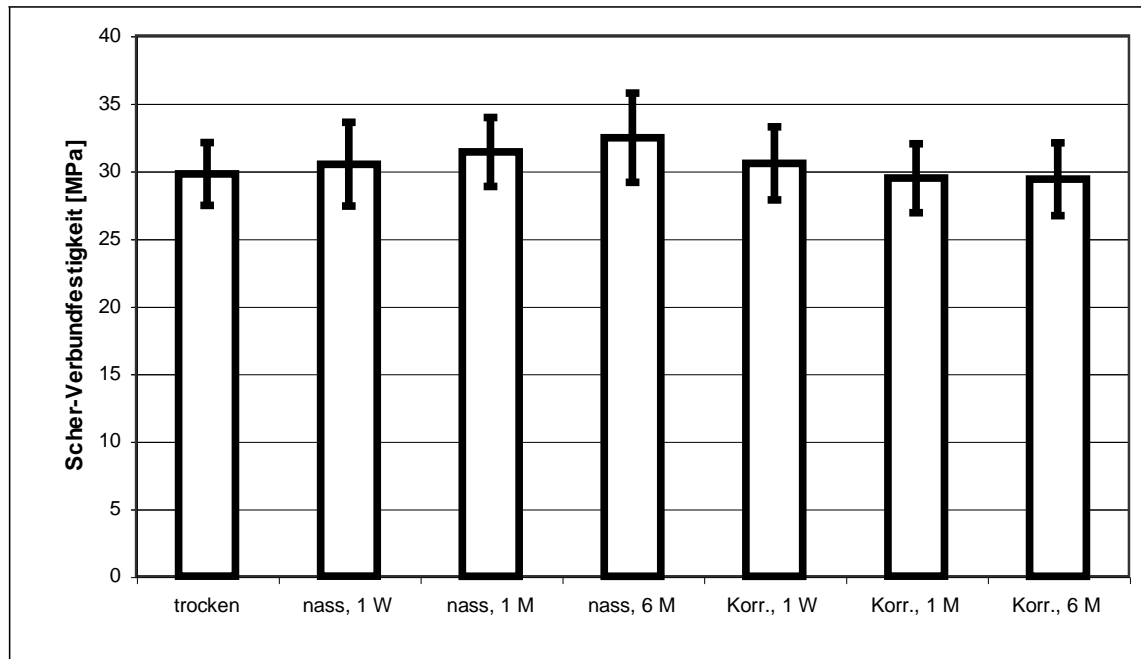


Abb.5: Mittelwerte der Versuchsreihe Triceram mit Bonder bei verschiedenen Lagerbedingungen.

Triceram mit Bonder	Trocken-lagerung	1Woche Nasslag.	6Monate Nasslag.	1Woche Speichel	6Monate Speichel
Trocken-lagerung		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 Woche Nasslag.	0,350		n.s.	n.s.	n.s.
6 Monate Nasslag.	0,070	0,090		n.s.	n.s.
1Woche Speichel	0,262	0,483	0,159		n.s.
6 Monate Speichel	0,401	0,260	0,036	0,231	

Tab. 7: Vergleichende Statistik der mit Triceram plus Bonder beschichteten Titanprüfkörper mittels des T-Tests bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen.

Wie Abb. 5 zeigt, weisen alle Arten der Lagerung leichte Schwankungen auf, wobei die sechsmonatige Nasslagerung mit einem Mittelwert von 32,5 MPa tendenziell die höchsten Werte erzielt, während die sechsmonatige Lagerung in Korrosionsflüssigkeit abfallende Werte aufweist.

4.1.2 Triceram ohne Bonder

In der nachfolgenden Statistiktabelle (Tab 8) sind die Ergebnisse der Titanprüfkörper, die mit der Titankeramik Triceram ohne Bonderauftrag beschichtet wurden, angegeben.

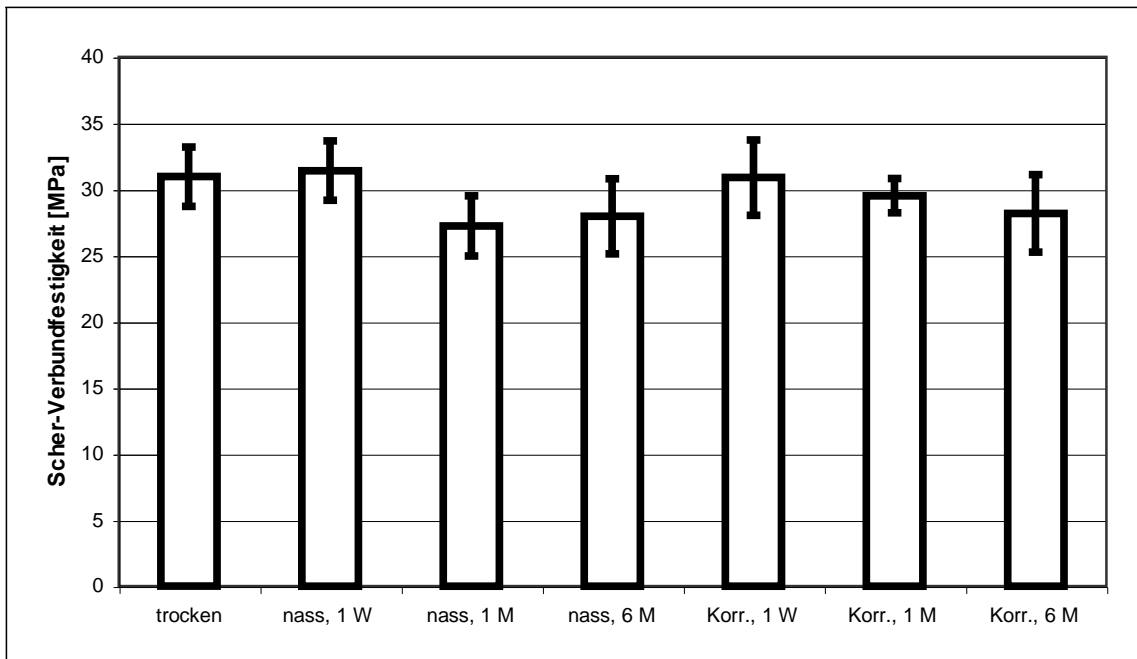


Abb.6: Mittelwerte der Versuchsreihe Triceram ohne Bonder bei verschiedenen Lagerbedingungen

Triceram ohne Bonder	Trocken-lagerung	1Woche Nasslag.	6Monate Nasslag.	1Woche Speichel	6Monate Speichel
Trocken-lagerung		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 Woche Nasslag.	0,374		n.s.	n.s.	n.s.
6 Monate Nasslag.	0,045	0,012		n.s.	n.s.
1Woche Speichel	0,465	0,339	0,063		*
6 Monate Speichel	0,007	0,039	0,459	0,010	

Tab.8: Vergleichende Statistik der mit Triceram ohne Bonder beschichteten Titanprüfkörper mittels des T-Tests bei unterschiedlichen Lagerbedingungen.

In Tabelle 8 sind die Messergebnisse der unterschiedlichen Lagerungen für die Dentalkeramik Triceram ohne Bonder beschrieben. Hierbei wurde für die einmonatige Nasslagerung mit 27,2 MPa die niedrigsten Werte erzielt, während für die einwöchige Nasslagerung die höchsten Werte von 31,4 MPa gemessen wurden.

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, zeigt lediglich die einwöchige Speichellagerung gegenüber der sechsmonatigen Speichellagerung signifikant unterschiedliche Ergebnisse. Tendenziell ist festzustellen, dass die meisten Messwerte mit der Dauer der Lagerung in feuchtem Milieu abfallen. So erzielt die Trockenlagerung sowohl gegenüber der sechsmonatigen Nasslagerung als auch gegenüber der sechsmonatigen Speichellagerung die höheren Messergebnisse. Sowohl die Verbundfestigkeitswerte für die einwöchige Nasslagerung als auch für die einwöchige Speichellagerung liegen über den Werten der längerer Lagerung im jeweiligen Milieu.

4.1.3 Vita mit Bonder

Wie die Tab. 9 und Abb. 7 zeigen, haben die unterschiedlichen Lagerungsbedingungen zu keinem Zeitpunkt einen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse der mit Vita – Titankeramik plus Bonder beschichteten Titanprüfkörper. Alle gemessenen Scher – Verbundfestigkeiten sind unter Berücksichtigung des Messfehlers als identisch anzusehen.

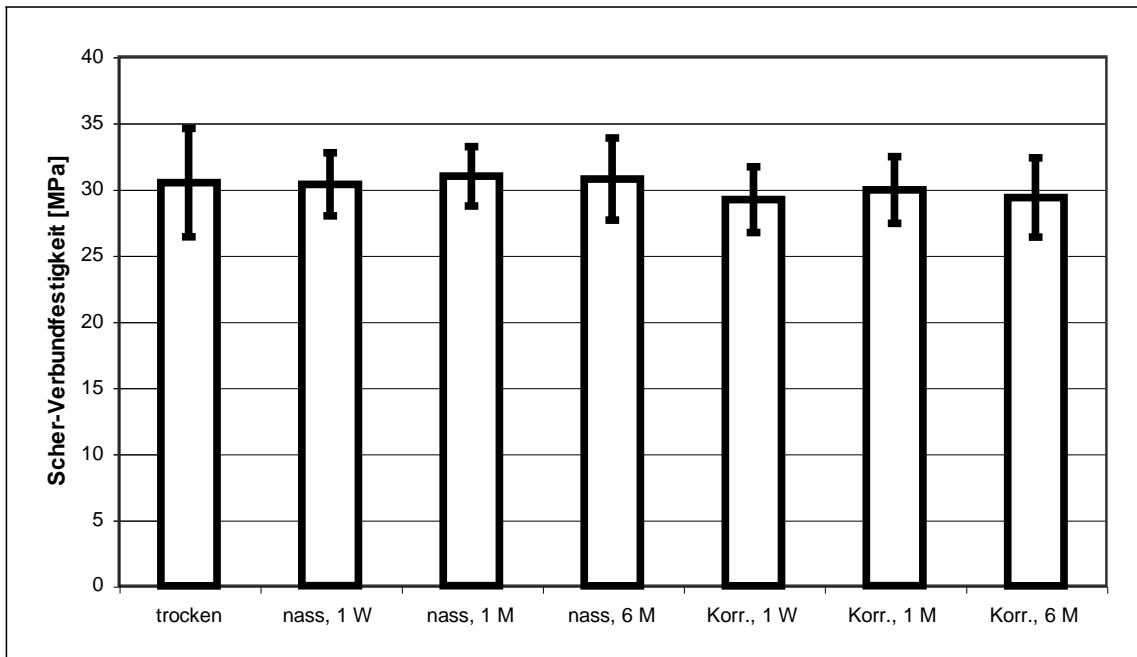


Abb.7: Mittelwerte der Versuchsreihe Vita mit Bonder bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen.

Vita mit Bonder	Trocken-lagerung	1Woche Nasslag.	6Monate Nasslag.	1Woche Speichel	6Monate Speichel
Trocken-lagerung		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1Woche Nasslag.	0,459		n.s.	n.s.	n.s.
6Monate Nasslag.	0,435	0,409		n.s.	n.s.
1 Woche Speichel	0,228	0,184	0,177		n.s.
6Monate Speichel	0,291	0,199	0,179	0,454	

Tab.9: Vergleichende Statistik der mit Vita -Titankeramik plus Bonder beschichteten Titanprüfkörper mittels des T-Tests bei unterschiedlichen Lagerbedingungen.

Wie aus Abbildung 7 und Tabelle 9 ersichtlich weisen alle Arten der Lagerung nur leichte qualitative Unterschiede auf, wobei die einmonatige Nasslagerung mit 31,0 MPa die höchsten Werte erzielt und die einwöchige Speichellagerung mit 29,2 MPa die niedrigsten Ergebnisse liefert.

Im, in Tabelle 9 dargestellten, statistischen Vergleich zeigt keine der Lagerungsarten ein signifikant unterschiedliches Ergebnis.

Ein Abfallen oder eine Erhöhung der Werte in Abhängigkeit der Lagerbedingungen ist nicht zu beobachten.

4.1.4 Vita ohne Bonder

In folgender Tabelle (10) ist die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse, der mit Vita -Titankeramik ohne Bonder beschichteten Titanprüfkörper aufgeführt

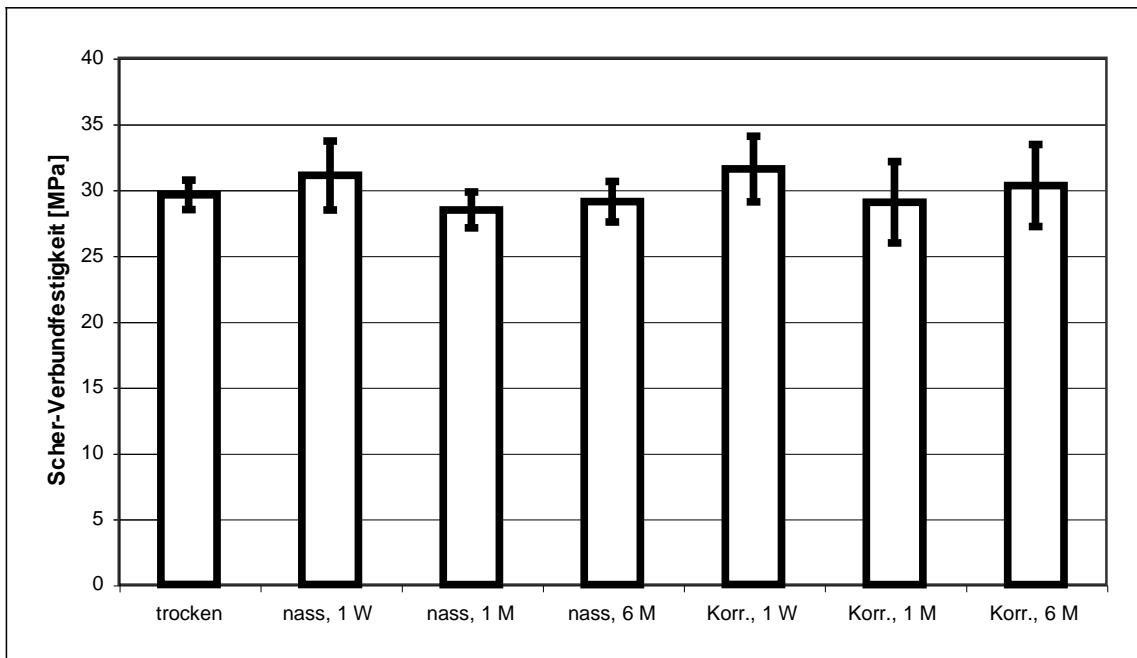


Abb.8: Mittelwerte der Versuchsreihe Vita ohne Bonder bei unterschiedlichen Lagerbedingungen

Vita ohne Bonder	Trocken-lagerung	1Woche Nasslag.	6Monate Nasslag.	1Woche Speichel	6Monate Speichel
Trocken-lagerung		n.s.	n.s.	*	n.s.
1 Woche Nasslag.	0,076		*	n.s.	n.s.
6Monate Nasslag.	0,290	0,051		**	n.s.
1 Woche Speichel	0,057	0,360	0,0086		n.s.
6 Monate Speichel	0,318	0,363	0,202	0,225	

Tab.10: Vergleichende Statistik der mit Vita -Titankeramik ohne Bonder beschichteten Titanprüfkörper mittels des T-Tests bei unterschiedlichen Lagerbedingungen.

Aus Abbildung 8 und Tabelle 10 ist ersichtlich, dass die einwöchige Speichellagerung mit 31 MPa die höchsten Werte liefert, während bei der einmonatigen Speichellagerung die niedrigsten Werte (28,5 MPa) ermittelt wurden.

Wie in Tabelle 10 dargestellt, zeigt die Trockenlagerung gegenüber der Lagerung von einer Woche in Speichel ein signifikantes niedrigeres Ergebnis. Bei der einwöchigen Nasslagerung ist ein signifikanter höheres Ergebnis zur sechsmonatigen Nasslagerung zu verzeichnen. Auch die Lagerung von sechs Monaten in Wasser zeigt einen signifikanten Unterschied gegenüber der einwöchigen Speichellagerung, wobei die Werte der einwöchigen Speichellagerung gegenüber der sechsmonatigen Nasslagerung signifikant höher sind.

4.1.5 Vergleich der Keramiken

4.1.5.1 Trockenlagerung

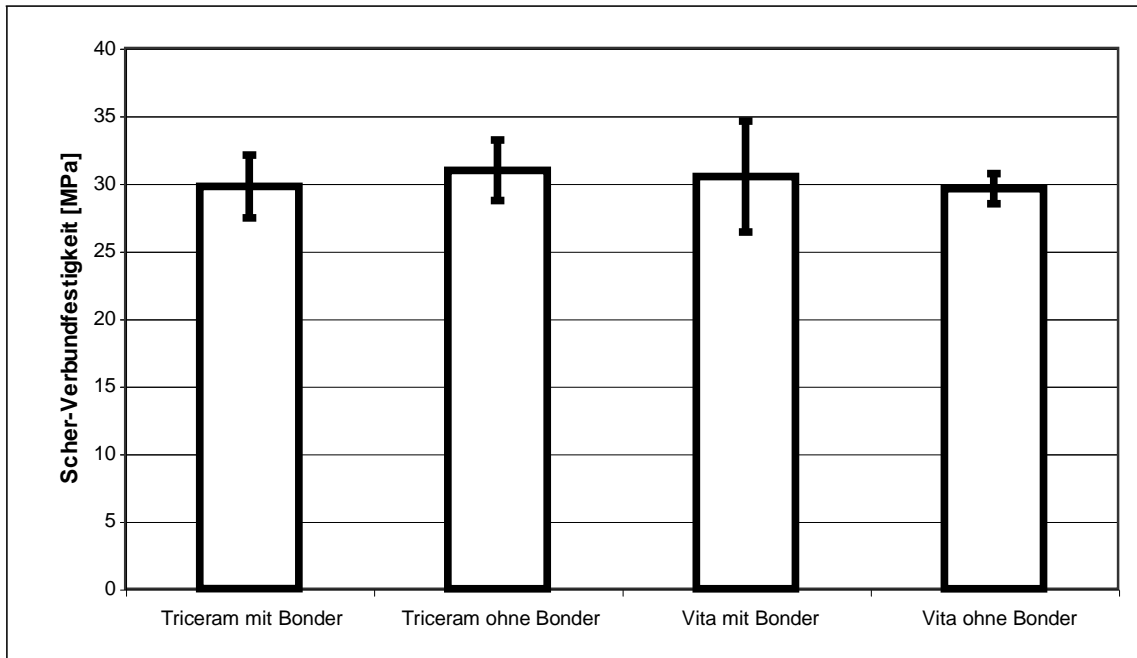


Abb.9: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken bei Trockenlagerung

Trockenlagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		n.s.	n.s.	n.s.
Triceram ohne Bonder	0,060		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,336	0,407		n.s.
Vita ohne Bonder	0,440	0,141	0,307	

Tab.11: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken bei Trockenlagerung mittels des T-Testes.

Der Vergleich der Keramiken bei Trockenlagerung zeigt keine statistisch signifikanten Abweichungen. Die Messergebnisse liegen mittelwertig zwischen 29,6 MPa und 31,0 MPa. Die Titankeramik Triceram zeigt mit Bonder ein leicht geringeres Messergebnis (29,8 MPa) als ohne Bonder (31,0 MPa). Bei der Vita Titankeramik zeigen die Prüfkörper mit Bonderauftrag ein geringfügig höheres Ergebnis (30,5 MPa) als ohne Bonderauftrag (29,6 MPa).

4.1.5.2 Eine Woche Nasslagerung

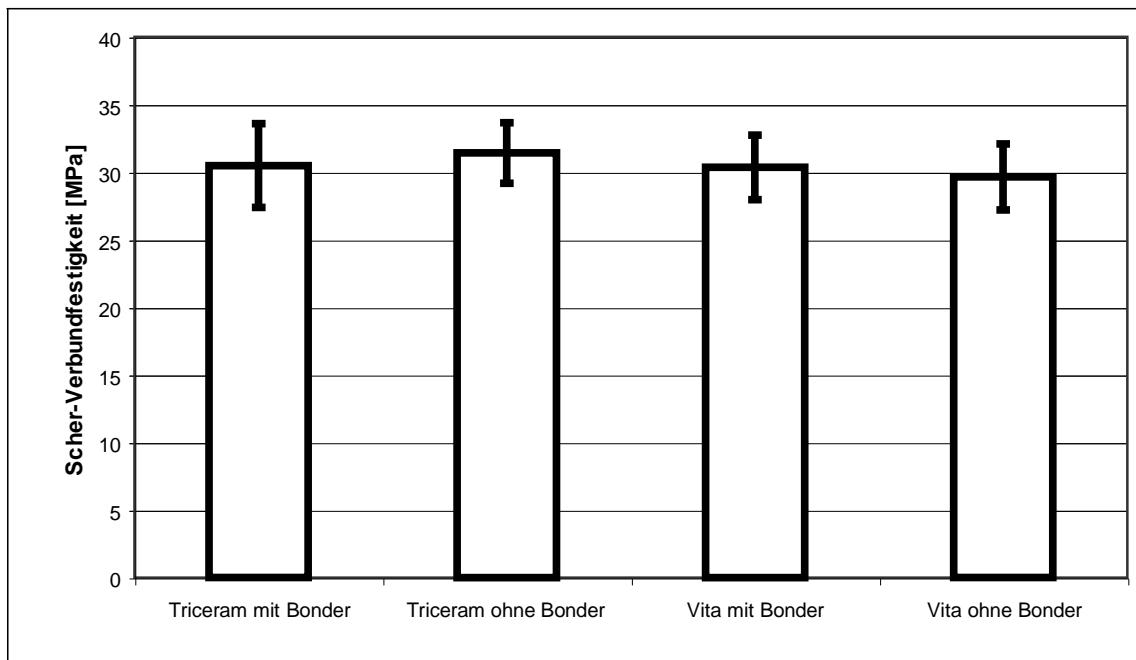


Abb.10: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach einer Woche Nasslagerung.

Eine Woche Nasslagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		n.s.	n.s.	n.s.
Triceram ohne Bonder	0,244		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,451	0,222		n.s.
Vita ohne Bonder	0,065	0,391	0,117	

Tab.12: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach einer Woche Nasslagerung mittels des T-Testes.

Bei der einwöchigen Nasslagerung zeigt sowohl die Titankeramik Triceram mit Bonder (30,5 MPa) als auch die Titankeramik Vita mit Bonder (30,3 MPa) niedrigere Verbundfestigkeitswerte als Triceram ohne Bonder (31,4 MPa) und Vita ohne Bonder (31,1 MPa). Eine statistisch signifikante Abweichung kann nicht festgestellt werden.

4.1.5.3 Ein Monat Nasslagerung

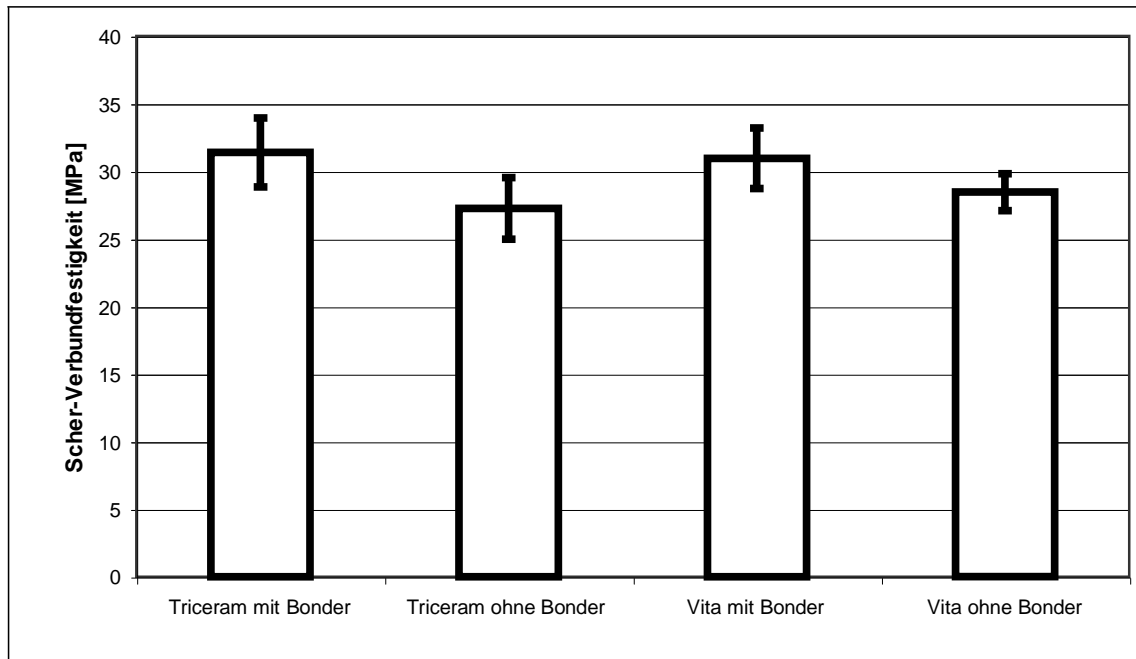


Abb.11: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach einem Monat Nasslagerung.

Ein Monat Nasslagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		*	n.s.	*
Triceram ohne Bonder	0,014		*	n.s.
Vita mit Bonder	0,309	0,016		*
Vita ohne Bonder	0,040	0,119	0,032	

Tab.13: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach einem Monat Nasslagerung mittels des T-Testes.

Bei der einmonatigen Nasslagerung liegen die Messergebnisse der Titankeramik mit Bonderauftrag (Triceram mit Bonder 31,4 MPa, Vita mit Bonder 31,0 MPa) signifikant höher als die Messwerte der Titankeramik ohne Bonderauftrag (Triceram ohne Bonder 27,2 MPa, Vita ohne Bonder 28,5 MPa).

4.1.5.4 Sechs Monate Nasslagerung

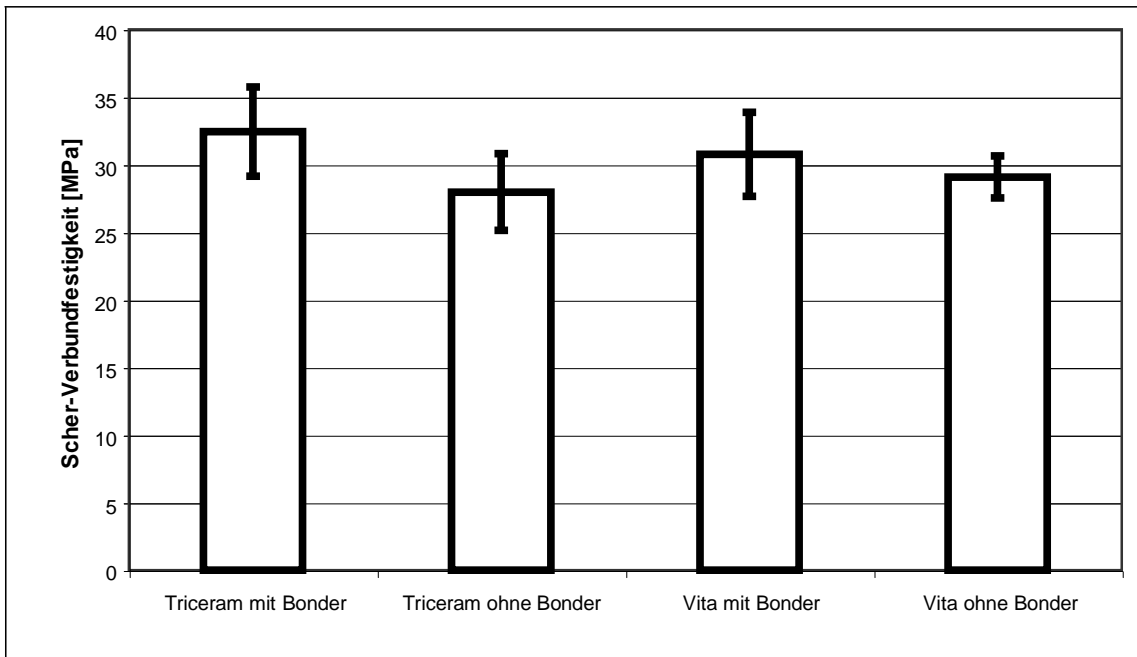


Abb.12: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach sechs Monaten Nasslagerung.

Sechs Monate Nasslagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		*	n.s.	*
Triceram ohne Bonder	0,029		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,194	0,060		n.s.
Vita ohne Bonder	0,036	0,231	0,100	

Tab.14: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach sechs Monaten Nasslagerung mittels des T-Testes.

Der statistische Vergleich der Keramiken bei sechsmonatiger Nasslagerung zeigt ein signifikant höheres Messergebnis der Titankeramik mit Bonder (32,5 MPa) sowohl gegenüber der Titankeramik Triceram ohne Bonder (28,0 MPa) als auch gegenüber der Titankeramik Vita ohne Bonder (29,1 MPa). Das Versuchsergebnisse der Titankeramik Triceram mit Bonder liegt mit 32,5 MPa über dem Ergebnis der Titankeramik Vita mit Bonder, (30,8 MPa) jedoch stellt dieses Ergebnis keine statistisch signifikante Abweichung dar.

4.1.5.5 Eine Woche Speichellagerung

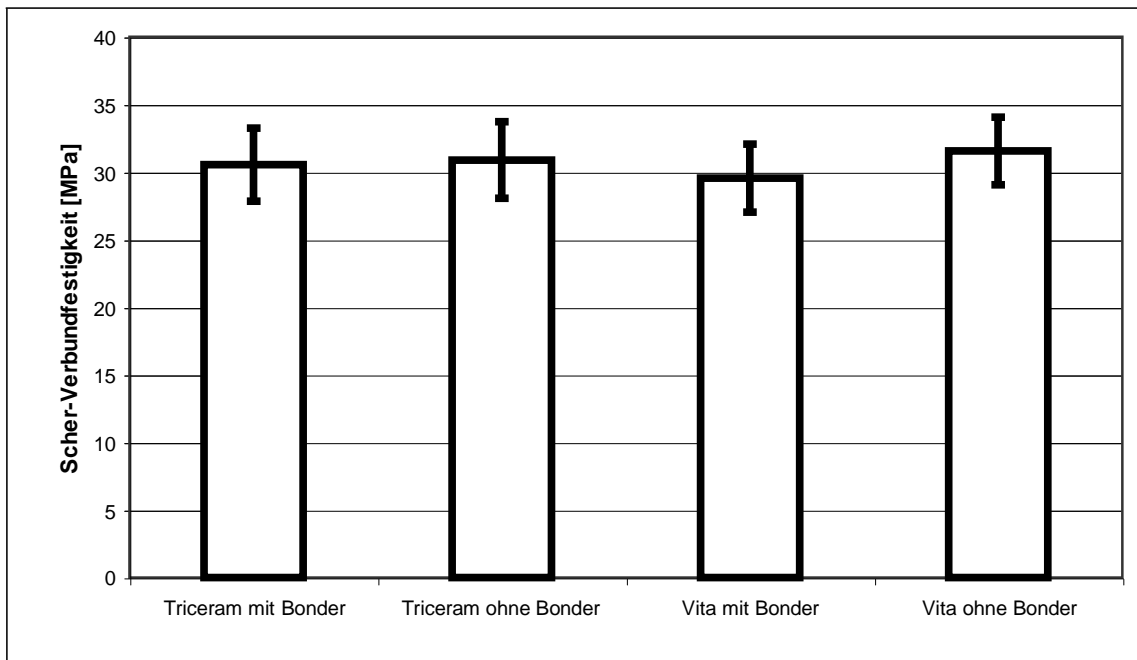


Abb.13: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach einer Woche Speichellagerung.

Eine Woche Speichellagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		n.s.	n.s.	n.s.
Triceram ohne Bonder	0,406		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,148	0,101		n.s.
Vita ohne Bonder	0,216	0,310	0,094	

Tab.15: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach einer Woche Speichellagerung mittels des T-Testes.

Die Messergebnisse der verschiedenen Keramiken bei einwöchiger Speichellagerung liegen mittelwertig zwischen 29,2 MPa und 31,6 MPa und zeigen keine statistisch signifikante Abweichung. Die Titankeramiken Triceram mit Bonder liegen dabei mit (30,5 MPa) nur geringfügig unter dem Messergebniss der Triceram Titankeramik ohne Bonder (30,9 MPa).

4.1.5.6 Ein Monat Speichellagerung

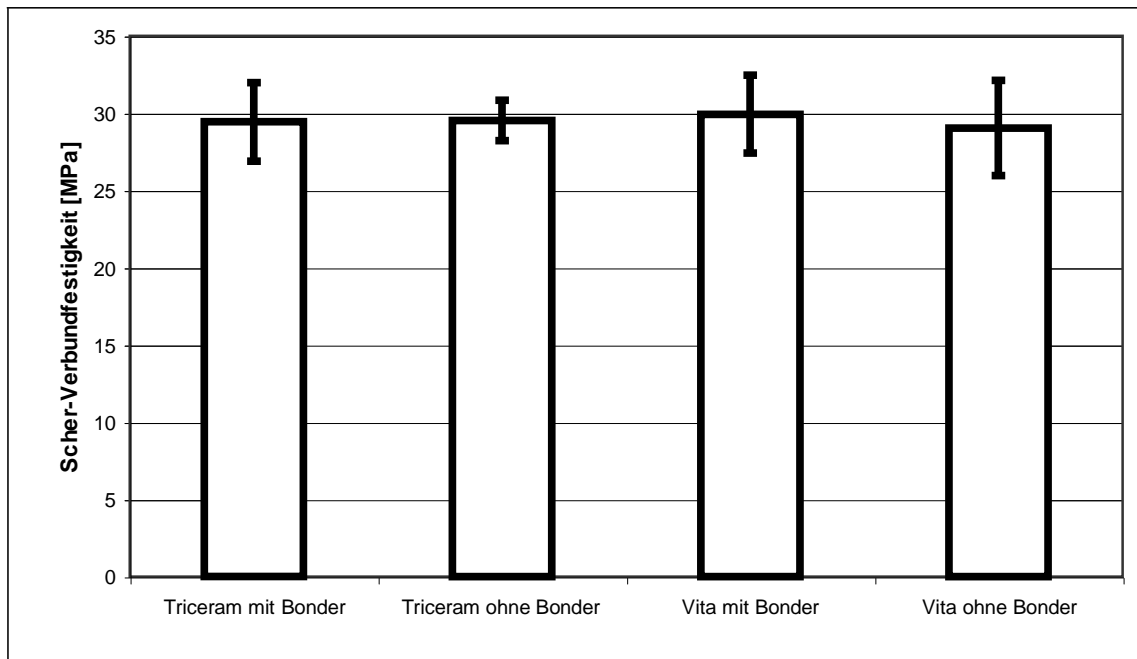


Abb.14: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach einem Monat Speichellagerung.

Ein Monat Speichellagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		n.s.	n.s.	n.s.
Triceram ohne Bonder	0,464		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,334	0,368		n.s.
Vita ohne Bonder	0,339	0,339	0,305	

Tab.16: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach einem Monat Speichellagerung mittels des T-Testes.

Der Vergleich der Keramiken bei einmonatiger Speichellagerung zeigt mit Messwerten zwischen 29,0 MPa und 29,9 MPa nur geringfügige qualitative Unterschiede, es konnten keine statistisch signifikant unterschiedlichen Messergebnisse festgestellt werden.

4.1.5.7 Sechs Monate Speichellagerung

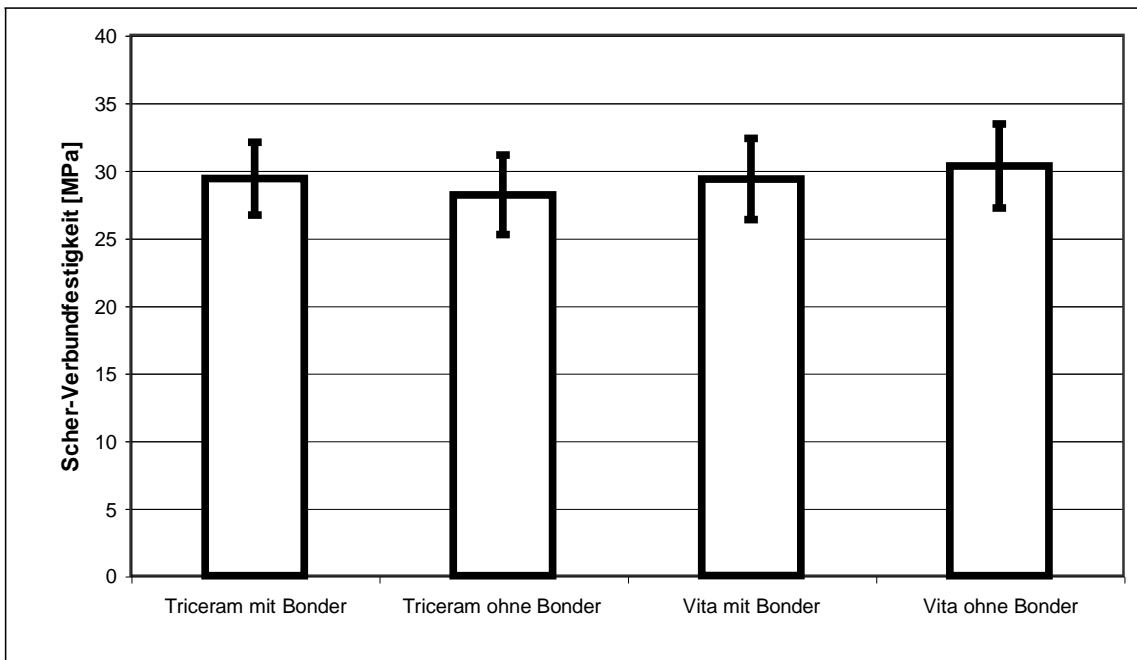


Abb.15: Mittelwerte der Versuchsergebnisse unterschiedlicher Keramiken nach sechs Monaten Speichellagerung.

Sechs Monate Speichellagerung	Triceram mit Bonder	Triceram o. Bonder	Vita mit Bonder	Vita ohne Bonder
Triceram mit Bonder		n.s.	n.s.	n.s.
Triceram ohne Bonder	0,242		n.s.	n.s.
Vita mit Bonder	0,491	0,192		n.s.
Vita ohne Bonder	0,202	0,093	0,232	

Tab.17: Vergleichende Statistik der unterschiedlichen Keramiken nach sechs Monaten Speichellagerung mittels des T-Testes.

Auch der Vergleich der Keramiken bei sechsmonatiger Speichellagerung zeigt mit Messwerten zwischen 28,2 MPa für Triceram ohne Bonder und 30,3 MPa für Vita ohne Bonder nur geringe qualitative Unterschiede, es konnten keine statistisch signifikant unterschiedlichen Messergebnisse festgestellt werden.

5 Diskussion

5.1 Fehlerdiskussion

5.1.1 Fehler bei der Prüfkörperherstellung

Bei der Herstellung der Titanprüfkörper können Fehler auftreten, die Einfluss auf die Messergebnisse haben können. Betrachtet werden müssen hier sowohl durch Gießfehler entstehende Veränderungen im Metallgerüst wie Porositäten, Gaseinschlüsse oder Lunker [18,43,58,69,81,82,142]. Die in der hohen Reaktivität des Titans begründete Ausbildung der oberflächlichen Aushärtungszone (α -case) des Gusstians sowie Abweichungen der Prüfkörpergeometrie können weitere Fehlerquellen darstellen. Ferner müssen Fehler bei der Keramikverblendung, die durch Variationen in der Schichtstärke, der Brenntemperatur und der Geometrie gegeben sind, beachtet werden.

5.1.1.1 Metallgerüste

Die Oberfläche der Prüfkörper wurde nach dem Ausbetten beziehungsweise nach dem Entfernen der Einbettmasse und dem Abtrennen vom Gusskanal auf Porositäten oder Lunker kontrolliert. Fehlerhafte Prüfkörper wurden gegebenenfalls nicht weiterverwendet. Einflüsse von diesbezüglichen Fehlern bei der Prüfkörperherstellung können dadurch weitestgehend ausgeschlossen werden.

Wie schon in Kapitel 2.1.4.2 erwähnt, stellt die hohe Reaktionsfreudigkeit des Titans mit dem Material der Schmelztiigel, der Gussgeräteatmosphäre und mit den Einbettmassen ein zentrales Problem der gusstechnischen Titanverarbeitung dar. Die bei diesen Reaktionen entstehende oberflächliche Aushärtungszone (α -case) vermindert die Verbundfestigkeit der Keramik auf dem Titan. Wie bei der zahntechnischen Ver- und Bearbeitung von Gusstitan üblich, wurde das Titan nach dem Ausbetten mit Edelkorund der Korngröße 125 μm abgestrahlt. Es ist nicht sicher, inwieweit dadurch die α -case tatsächlich vollständig entfernt wurde. Nach BÖNING et al. und TESCH et al. sollte die Oberfläche des Gusstians zusätzlich zum Abstrahlen mit Edelkorund geschliffen werden. Nach MARX et al. ist Abstrahlen mit Edelkorund ausreichend für die Entfernung der α -case [72,124,174]. Ungeachtet der Verbesserungen des Titangusses mit Reduzierung der Schichtstärke der α -case vor allem durch reaktionsträge Einbettmassen besteht hier eine mögliche Fehlerquelle. Untersuchungen von GÜRTLER

und LENZ et al. deuten darauf hin, dass auch bei den modernen Einbettmassen, wie sie auch in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurden, alleiniges Abtragen mit Edelkorund die α -case nicht sicher; beziehungsweise nicht vollständig entfernt [54,97,99]. Die Systematik der in der vorliegenden Studie gewählten Oberflächenbearbeitung des Gusstitans entspricht jedoch den in diesem Zusammenhang vielfach durchgeführten Verfahren sodass der mögliche Fehler bezüglich der eventuell nicht vollständigen Entfernung der α -case als vernachlässigbar zu erwarten ist. Hierfür spricht auch der Vergleich der Untersuchungen von GÜRTLER et al. und INAN et al. Beide haben die Vita-Titankeramik auf gegossenem Titan Grad 1 im 3-Punkt-Biege-Schertest nach SCHWICKERATH untersucht. GÜRTLER et al. haben dabei analog zur vorliegenden Untersuchung das Titan mit 120 μm Edelkorund abgestrahlt und eine Verbundfestigkeit von 28,9 MPa gemessen. INAN et al. geben auf vor dem Strahlen mit 120 μm Edelkorund zusätzlich mit einer Universalschleifmaschine geschliffenem Titan eine Verbundfestigkeit von 28,78 MPa an [27,55,67,95,151].

Durch die individuelle Herstellung der Prüfkörper in einem dentalen Gussverfahren kann es zu Abweichungen der in der ISO 9693 [9] angegebenen Prüfkörperabmessungen von 25 (+/- 0,1) x 3 (+/- 0,1) x 0,5 (+/- 0,05) mm kommen. Die wichtigste Messgröße stellt dabei die Dicke d der Metall-Prüfkörper dar. Unter zu Hilfenahme des entsprechenden Diagramms (siehe Material und Methoden) wird mit der Dicke des Prüfkörpers und dem Elektrizitätsmodul des verwendeten Metalls der Faktor k bestimmt. Die Multiplikation des Faktors k mit der Bruchkraft ergibt dann die Metall-Keramik Verbundfestigkeit. Die Dicke des Prüfkörpers geht dabei in der dritten Potenz in die Berechnung des Flächenträgheitsmoments des Metallprüfkörpers ein. Das Flächenträgheitsmoment wiederum geht neben dem E-Modul in die Berechnung der Biegefestigkeit als wichtiger Parameter des Metallprüfkörpers in Bezug auf den Multiplikator k ein. Ein Fehler in den Dicken des Prüfkörpers von nur 5/100 mm macht sich schon mit einer gewissen Abweichung in der Berechnung der Verbundfestigkeit Metall-Keramik bemerkbar [73]. Um einer Ungenauigkeit der Bestimmung der Verbundfestigkeit durch Abweichungen der tatsächlichen Prüfkörperdicken vorzubeugen, wurde jedes Plättchen einzeln ausgemessen und der Faktor k mit Hilfe des entsprechenden Diagramms ermittelt. Die Prüfkörperdicken lagen zwischen 0,47 mm und 0,53 mm und somit innerhalb der zulässigen Toleranz der Prüfkörperdicke. Bei der Ermittlung des Faktors k durch Verwendung des entsprechenden Diagramms kann ein Ablesefehler auftreten. Es wird im Folgenden angenommen, dass ein Prüfkörper mit der tatsächlichen Dicke 0,50 mm versehentlich mit einer Dicke von 0,51 und 0,49 mm gemessen wird. Die Bruchkraft wird mit 8 Newton angenommen und das E-Modul des Titans mit 100 GPa. Bei der korrekten Prüfkörperdicke von 0,50 mm ergäbe sich eine Verbundfestigkeit von 38,2 MPa. Wird irrtümlich eine Plättchendicke von 0,51 mm gemessen, ergäbe sich eine Verbundfestigkeit von 36,8 MPa und für irrtümlich 0,49 mm Plättchendicke eine solche von 39,8 MPa. Der Fehler liegt mit 4,2 % für irrtümlich 0,01 mm zu dick gemessene und 3,5 % für irrtümlich 0,01 mm zu dünn gemessene Prüfkörper weit unterhalb der 10 % Streuung, die Schmitz und SCHULMEYER für die Testung von Metall-Keramik-Verbundfestigkeiten als Maximum fordern [151]. Eine weitere Unsicherheit, ergibt sich dadurch, dass die Kurve im Diagramm

zur Ermittlung des Faktors k in 20er Sprüngen des E-Moduls angeordnet sind. Es ist also dementsprechend schwierig, zum Beispiel den Faktor k für ein E-Modul von 95 GPa exakt abzulesen. Es ergäbe sich für den Fall, dass hier eine Bruchkraft von 8 N und eine Plättchendicke von 0,50 mm versehentlich der Faktor k für ein E-Modul von 100 GPa abgelesen wird folgender Fehler. Für das korrekte E-Modul von 95 GPa betrüge die Verbundfestigkeit 38,7 MPa und für den fehlerhaft abgelesenen Faktor k bei einem e-Modul von 100 GPa 36,7 MPa. Der Fehler würde mit hier 5,2 % wiederum deutlich unterhalb der von SCHMITZ-SCHULMEYER geforderten Grenze von 10 % liegen. Die Variationskoeffizienten als Maß der Streuung in Prozent im Verhältnis zum Mittelwert der vorliegenden Untersuchung liegen dementsprechend zwischen 4,4 % und 10,4 %. Es kann folglich von einer guten Reproduzierbarkeit der Methode ausgegangen werden.

5.1.1.2 Verblendung

Eine weitere Fehlerquelle stellt das Auftragen und Brennen der keramischen Verblendung dar. Trotz sorgfältigster Arbeit untergenauer Beachtung der Herstellerangaben können individuelle Fehler auftreten, wodurch eine geringe Streuung der Messwerte auch aus dieser Sicht nicht zu vermeiden. Die Dicke insbesondere der aufzutragenden Dentinschicht wurde zwar mit Hilfe von Schablonen vorgenommen, jedoch unterliegt das Verdichten der Keramik durch Riffeln und das Absaugen der Flüssigkeit subjektiven Einflüssen, die zu einer ungleichmäßigen Schrumpfung der Keramik führen. Durch den 2. Dentienbrand wird zwar versucht, die Schrumpfung auszugleichen, es ist jedoch davon auszugehen, dass eine absolute Maßhaltigkeit bezüglich der Dicke der Keramikschicht nicht erreichbar ist. Es wird jedoch von KAPPERT et al. angenommen, dass die zum Ablösen der Keramik notwendige Kraft wesentlich von der Biegefestigkeit des Metallplättchens und auch von der Haftung der Keramik abhängt [72]. Demnach spielt die exakte Dicke der Keramik bei der Ermittlung der Verbundfestigkeit vermutlich eine untergeordnete Rolle. Da keine diesbezüglichen Untersuchungen bekannt sind, lässt sich der mögliche Fehler allgemein als sehr gering einschätzen, wofür wiederum die geringe Messwertstreuung der vorliegenden Untersuchungen sprechen.

Eine weitere Fehlerquelle kann im keramischen Brennvorgang liegen. Der in der vorliegenden Untersuchung verwendete Brennofen ist durch eine Silberprobe kalibriert worden. Zwar ist die Kalibrierung in der Lage darzustellen, ob ein bestimmter Temperaturbereich während der Sinterung erreicht wurde, andererseits muss in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass auch unterschiedliche keramische Systeme innerhalb eines Sinterofens gesintert werden. Zu den hochbrennenden keramischen Systemen sind in der jüngsten Vergangenheit Systeme entwickelt worden, die reduzierte Temperaturbereiche erfordern, die von der Kalibrierung im hochbrennenden Segment nicht abgedeckt sind [107].

Untersuchungen von LINDEMANN zum Temperaturprofil in Keramik-Brennöfen haben gezeigt, dass in allen von ihm getesteten Öfen unterschiedlichen Typs sowohl Abweichungen zwischen der tatsächlich im Ofeninneren herrschenden Temperatur und der gewünschten Aufbrenntemperatur bestanden als auch ein inhomogenes Temperaturgefälle innerhalb der Brennkammern herrschte. Bei zwei von LINDEMANN untersuchten Öfen reagiert die Regelcharakteristik so träge, dass während der Aufheizphase die Solltemperatur um mehrere Zehnergrade überschritten wurde. Erst nach geraumer Zeit wurde die Temperatur bis zur Endtemperatur heruntergeregelt, die aber auch nicht den Vorgaben der Hersteller bezüglich der Aufbrenntemperatur entsprachen. Bei dem dritten Ofen war kein „Überschwingen“ feststellbar, dafür wurde die voreingestellte Endtemperatur deutlich überschritten [102]. Die vergleichenden Untersuchungen von LUCAS ergaben bei allen untersuchten Brennöfen unterschiedlichen Typs Überschreitungen der Brenntemperatur von 21 bis zu 65 K [107]. Da Titankeramiken bezüglich der Verbundfestigkeiten zum Titan auf Abweichungen der Brenntemperatur empfindlich reagieren, kann ein Einfluss der Brennführung des verwendeten Brennofens auf die Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden [147]. Der Fehler kann jedoch nicht eingeschätzt werden, da keine Untersuchungen bekannt sind, die den Einfluss des in der Regel durch die Brennöfen begründeten Überschreitens der Brenntemperatur auf den Metall-Keramik-Verbund behandeln. Der Fehler wird jedoch als gering eingeschätzt, da die in der Vorliegenden Studie ermittelten Verbundfestigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren aufweisen (siehe Kapitel 5.2). Da der gleiche Ofen für alle Prüfkörper verwendet wurde, wirkt ein möglicher Fehler auf alle gleich. Diese Fehler beeinflussen daher die Vergleichbarkeit nicht.

5.1.1.3 Parameter bei der Durchführung des Schwickerath-Tests

Als Vorschubgeschwindigkeit der Druckfinne für den Drei-Punkt-Biegescherversuch nach SCHWICKERATH ist 1 mm/min gewählt worden. Die Variation der Prüfgeschwindigkeit im Bereich von 0,5 mm/min bis 1,5 mm/min, wie in der DIN EN ISO 9693 vorgegeben, hat keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeitswerte, wie KHALOUF mit seiner Untersuchung belegen konnte. Ebenso hat die Wahl der Kraftabfallsgrenze zur Ermittlung der Bruchkraft zwischen 5 % und 30 % keine Veränderung an den gemessenen Bruchkraftwerten zur Folge. Der für diese Untersuchung gewählte Wert von 15 % führt demnach zu korrekten Ergebnissen der Verbundprüfung [77]. Die Proben werden zur Messung manuell zwischen den Auflagen positioniert. Um diesen Fehler zu minimieren, ist die exakte Mitte des Prüfkörpers mit einem Folienstift markiert worden. Der Prüfkörper wurde auf der Auflage so positioniert, dass der Druckstempel genau oberhalb der Markierung lag und somit der Prüfkörper bei der Prüfung mittig belastet wurde.

5.1.2 Eignung der Methode

Die Ergebnisse der Werkstoffprüfung sind eine wesentliche Voraussetzung für einen dauerhaften klinischen Erfolg beim Einsatz von zahnärztlichen Werkstoffen. Die gültige Vereinbarung zur europaweiten Standardisierung der Prüfung von Metall-Keramik-Systemen in der Zahnheilkunde ist die DIN EN ISO 9693. Als Prüfverfahren wird darin der 3-Punkt-Biegeschertest nach SCHWICKERATH angegeben [9]. Das Ausmessen der Prüfkörperdimensionen und deren Dokumentation sicherten diesen Qualitätsanspruch. Zur Minimierung von methodischen Fehlern wurden ausschließlich Titankörper verwendet, deren Maße innerhalb des Toleranzbereiches lagen. Mittels der Prüfanordnung des Schwickerath-Tests ist der Vergleich des Haftverbundes zwischen Metallen unterschiedlicher Elastizitätsmodule und damit unterschiedlicher Metalle möglich. In diversen Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass der Test neben einer guten Reproduzierbarkeit eine hohe Sensitivität aufweist und die Messergebnisse geringe Streuungen zeigen. Die Herstellung der Prüfkörper wird in der Literatur als einfach beschrieben [109,152,155,187]. Die Prüfmethode erscheint aus diesen Gründen als geeignet, um Aussagen über die Verbundfestigkeit der Untersuchten Kombinationen von Titan und Keramik zu machen.

5.2 Diskussion der Messwerte

In der zahnärztlichen Prothetik zur Anwendung kommende Metall-Keramik-Verbundsysteme müssen eine in der entsprechenden ISO-Norm geforderte Mindestverbundfestigkeit von 25 MPa erreichen [9]. Die untersuchten Keramiken Triceram und Vita-Titankeramik erfüllen diese Anforderung sowohl bei der Schichtung mit, als auch bei der Schichtung ohne Bonder und unabhängig von der Lagerung. Die Mittelwerte der Messergebnisse liegen bei beiden Keramiken sehr gleichmäßig zwischen 27,2 und 32,5 MPa.

5.2.1 Vergleich mit anderen Autoren

Die Messergebnisse für die Triceram mit Bonder liegen bei der Trockenlagerung bei 29,8 MPa. GARBELLINI et al. geben für die Triceram Titankeramik 26,6 MPa auf gegossenem Titan Grad 2 an, was den Ergebnissen von CARLSSON et al. mit 26,7 MPa auf Titan Grad 2 (ohne Angabe ob es sich um gegossenes oder gezogenes Titan handelt) entspricht [28,50]. BADER et al haben (ohne Angabe des Titan-Reinheitsgrades) für die Triceram Titankeramik einen Wert von 30,7 MPa auf gegossenem Titan gemessen, was mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie vergleichbar ist [16]. Für die Differenzen der Ergebnisse von GARBELLINI et al., Carlsson et al. und GÜRTLER et al. zur vorliegenden Untersuchung können unterschiedliche Gussanlagen beziehungsweise Einbettmassen ursächlich sein. Es ist bekannt, dass unterschiedliche Gussanlagen beziehungsweise Einbettmassen zu unterschiedlich starker Ausbildung der α -case führen [15,26]. Es ist in der einschlägigen Literatur nicht eindeutig beschrieben, dass durch das in der zahntechnischen Bearbeitung übliche Abstrahlen mit Edelmetall die α -case sicher entfernt wird [97,99]. Insoweit können unterschiedliche Dicken der α -case für die Unterschiede in den Verbundfestigkeiten ursächlich sein. Es ist angesichts der Tatsache, dass eine dicke α -case verbundmindernd ist, davon auszugehen, dass in den Untersuchungen von GÜRTLER et al. ein Titan-Guss-System verwendet wurde, das eine geringere Ausbildung der α -case aufweist [111,175,183]. Im Gegensatz dazu wurde zumindest von GARBELLI et al. neben dem differierenden Reinheitsgrad möglicherweise ein Titan-Guss-System

verwendet, das auf der Oberfläche des Gusstitans eine dickere α -case als in der vorliegenden Studie hinterlässt.

Es ist bekannt, dass Brennöfen unterschiedlicher Hersteller erhebliche Unterschiede hinsichtlich der tatsächlichen Brenntemperatur aufweisen [103,124]. Nach Untersuchungen von ROSI haben Schwankungen in der Brenntemperatur Einfluss auf im Schwickerath-Test ermittelte Titan-Keramik-Verbundfestigkeiten [147]. Für die oben diskutierten Unterschiede in der Verbundfestigkeit der Triceram zu Titan können auch die nicht vermeidbaren Unterschiede in der Brenntemperatur der jeweiligen Brennöfen ursächlich sein.

Die Verbundfestigkeit der Vita-Titankeramik liegt bei Trockenlagerung mit Bonder bei 30,5 MPa. Dabei ist zu beachten, dass hier der aus Pulver und Flüssigkeit anzumischende Bonder verwendet wurde. Wie BLUM et al. gezeigt haben, führt die Verwendung des Pastenbinders der Vita-Titankeramik im Vergleich zum Pulver-Flüssigkeit-Bonder zu höheren Verbundfestigkeiten [23]. Aus diesem Grund kann nur mit Autoren verglichen werden, die ausdrücklich den Pulver-Flüssigkeit-Bonder verwendet haben, was durch nicht eindeutige beziehungsweise fehlende Angaben in den betreffenden Veröffentlichungen erschwert wird [12,16,67,140].

5.2.2 Vergleich mit herkömmlichen Metall-Keramik-Systemen

Die vorliegenden Ergebnisse liegen etwas niedriger als die am niedrigsten gemessenen Verbundfestigkeiten von Nickel-Chrom und Kobalt-Chrom-Legierungen. So liegen die in der Literatur genannten Verbundfestigkeiten von Kobalt-Chrom-Legierungen zwischen 37 und 59 MPa [104,110]. Die Literaturwerte der Nickel-Chrom-Legierungen schwanken zwischen 38 und 54 MPa [104,110,137]. Für goldreduzierte Legierungen, auf die niedrig schmelzende Keramik aufgebrannt wurde, konnten die Werte von 35-62 MPa ermittelt werden [31,51,110]. Für hochgoldhaltige Legierungen werden Verbundfestigkeiten von 46,4 bis 51,4 MPa angegeben, die von den untersuchten Titan-Keramik-Kombinationen nicht erreicht werden [24,69,89,144]. Die Ursache dafür kann in den chemischen beziehungsweise physikalischen Eigenschaften des Titans liegen. In der Literatur wird die Ausbildung von Zwischenschichten in der Verbundzone des Titans zur Keramik diskutiert. Sie entstehen aufgrund der hohen Reaktivität des Titans insbesondere durch Sauerstoff. Dabei diffundiert Sauerstoff von der Keramik in die Oberfläche des Titans und bildet dort Titanoxidschichten aus. Es handelt sich dabei nicht nur um Titandioxid (TiO_2) sondern zusätzlich um zum Teil nicht-stöchiometrische Titanoxide unterschiedlichster Zusammensetzung. Parallel dazu bilden sich wiederum in der Oberfläche des Titans Titan-Silizium-Verbindungen mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil aus. Eine gegenläufige Diffusion von Titan in die Keramik wird ebenfalls beschrieben. Innerhalb der spröden Zwischenschichten aus Titanoxiden und Titansilizid kommt es zum Verbundversagen. Dabei werden unterschiedliche

Mechanismen diskutiert. Allgemein wird eine Sprödigkeit der Zwischenschichten als ursächlich angenommen. Verbundmindernde Spannungen der Titan-Keramik-Kontaktzone insbesondere beim Abkühlen der keramischen Brennprozesse werden ebenfalls diskutiert. Dabei gerät die Keramik in der Kontaktzone unter Zugspannung, welche die Festigkeit des Verbundes herabsetzt. Ein Mangel an chemischem Verbund zwischen den unterschiedlichen Schichten und insbesondere der Titanoxidschicht auf der nicht oxidierten Titanoberfläche wird am häufigsten als Ursache für die geringe Titan-Keramik-Verbundfestigkeit angenommen. Hier kann die Ausbildung von Fehlstellen innerhalb des Gitters der Titanoxide, was eine Eigenheit der Oxidation des Titans darstellt, einen erheblichen Anteil haben [1,59,60,64,78,79,87,120,122,190,193]. In klinischen Studien von keramisch verblendetem, festsitzendem Zahnersatz aus Titan, die aus der ersten Hälfte der neunziger Jahre stammen, wurden hohe Defektraten der keramischen Verblendung angegeben. In Beobachtungszeiträumen zwischen einem und bis zu 7 Jahren waren bezogen auf die ersetzten Zähne 4,3 und 41% der keramischen Verblendungen waren defekt [20,29,76,106,121,185]. In einer neueren klinischen Studie werden von PSOCH et al. mit 8,2 % nach einem Jahr erneut hohe Defektraten der keramischen Verblendung von Titan angegeben [136]. Im Vergleich dazu werden für keramisch verblendeten festsitzenden Zahnersatz aus hochgoldhaltiger Legierung 2,6 – 4,1 % defekte keramische Verblendungen nach 2 und 5 Jahren in Bezug auf die ersetzten Zähne angegeben [14,105]. Für Nickel-Chrom Legierungen geben PAPE et al. und LOGES et al. nach 3 und 5 Jahren eine Defektrate von 2,4 und 4,4% an [105,127]. Ursache für das im Vergleich zu herkömmlichen Metall-Keramik Kombinationen auffällig erhöhte Risiko eines Defektes an einer keramischen Verblendung von Titan könnte in der geringeren Verbundfestigkeit der Verblendkeramik, wie sie auch in dieser Studie ermittelt wurde, liegen.

5.2.3 Einfluss des Bonder

Zur Erhöhung der Keramikhaftung auf dem Titan sollen die sogenannten Bonder beitragen, die als erste Schicht auf dem Titan aufgebracht werden. Sie sollen auf der Titanoberfläche bestehende Oxide lösen beziehungsweise reduzieren. Eine fortlaufende Oxidation der Titanoberfläche beim Brennprozess soll durch eine einer Versiegelung ähnlichen Abdeckung bei den nachfolgenden Bränden vermieden werden. Dadurch soll die Ausbildung der oben beschriebenen verbundmindernden Zwischenschichten vermieden werden [52,117,134,135,192]. Die Reduktion möglicher Verspannungen in der Titan-Keramik-Kontaktzone aufgrund mangelnder Anpassung der WAK-Werte zwischen Titan und Keramik aufgrund der Ausbildung spröder Zwischenschichten wird ebenfalls als verbundverbessernder Faktor diskutiert [52,87]. In der vorliegenden Untersuchung konnte keine Verbesserung der Verbundfestigkeit durch die Bonder gemessen werden. Das steht im Kontrast zu den Ergebnissen von GILBERT et al., THOLEY et al., AL HUSSAINI et al.

und WANG et al., die signifikante Verbesserungen des Titan-Keramik-Verbundes durch Bonder beschrieben haben [3,52,177,189]. Eine Verbesserung der Titan-Keramik Verbundfestigkeit durch die Anwesenheit eines Bonders ohne Angaben der statistischen Signifikanz beschreibt KIMARU et al. [80]. Im Gegensatz dazu haben DERAND et al. und ATSÜ et al. und OSHIDA et al. in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen keine signifikante Verbesserung der Haftung der Keramik auf Titan unter Anwendung von Bonder angegeben [13,37,122]. REINHARDT et al. hingegen haben für die auch in der vorliegenden Studie untersuchten Keramiken Vita-Titankeramik und Triceram ohne Bonder auf Gusstitan signifikant höhere beziehungsweise keine signifikant veränderten Verbundfestigkeiten gemessen [142]. In den weiterführenden Untersuchungen von Reinhardt hat sich gezeigt, dass sich die Dicke der Oxidschicht in der Kontaktzone zwischen dem Titan und der Keramik bei der Vita-Titankeramik beim Brennen ohne Bonder oder mit Bonder nicht unterscheidet. Bei der Triceram-Keramik war die Dicke der Oxidschicht beim Brennen mit Bonder sogar stärker als ohne Bonder [141]. Das könnte auf der Basis der Annahme der Verbundschwächung durch die Existenz von Oxid-Zwischenschichten (siehe oben) eine Erklärung dafür sein, warum in der vorliegenden Studie keine Verbesserung des Titan-Keramik-Verbundes durch die Bonder gemessen wurde. Thermodynamische Kalkulationen deuten darauf hin, dass bei der Verwendung von Keramik-basierten Bonder sich die Ausbildung von spröden oxydischen Zwischenschichten prinzipiell nicht vermeiden lässt, was wiederum die Beobachtungen von REINHARDT sowie der vorliegenden Verbunduntersuchung erklären kann [87,193].

5.2.4 Einfluss der Nasslagerung und der Lagerung mit Korrosionslösung

Im Vergleich der beiden untersuchten Titankeramiken fällt auf, dass die Nasslagerung sowie die Lagerung in der Korrosionslösung die Verbundfestigkeit sowohl ohne als auch mit Bonder nicht signifikant beeinflusst. Aus dem Bereich der herkömmlichen Metall-Keramik-Verbunde wäre theoretisch zumindest für die Korrosionslösung ein Verbundfestigkeitsverlust zu erwarten. Hier wurden sowohl für Edelmetall als auch für Nichtedelmetall Legierungen zum Teil erhebliche Verluste nach Lagerung in korrosiven Flüssigkeiten gemessen, wobei hierdurch die Belastung im verhältnismäßig aggressiven Milieu der Mundhöhle simuliert werden soll [45,89,157,158]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die wässrige Komponente einen entscheidenden Einfluss hat. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass in der Keramik stets Defekte wie zum Beispiel Risse, die bei der Herstellung und Bearbeitung entstehen, zu finden sind. Der pH-Wert fällt innerhalb der bestehenden Risse bis zur Rissspitze stark ab, was als Spaltkorrosion bezeichnet wird. Dabei kann der pH-Wert selbst bei neutralem Wasser von 7 an der Oberfläche bis zu pH 2 an der Rissspitze fallen. Dieser korrosive Angriff betrifft insbesondere die Metall-Keramik

Kontaktzone. Unter der Voraussetzung einer chemischen Verbindung zwischen dem Metall und der Keramik über Sauerstoffbrücken zwischen dem Metalloxid und dem Glasnetzwerk der Keramik ist davon auszugehen, dass durch den korrosiven Angriff diese Sauerstoffbrücken gelöst werden. Resultat ist eine Herabsetzung der Metall-Keramik Verbundfestigkeit. Diese Verbundminderung durch Wasser wird noch zusätzlich verstärkt, wenn das wässrige Milieu durch zum Beispiel niedrige pH-Werte eine zusätzliche korrosive Komponente enthält. Das Mundmilieu ist eine derartige korrosive Umgebung [110,111,126,180,197]. Es wird davon ausgegangen, dass Verbundfestigkeitsverluste von Metall-Keramik-Systemen nach Lagerung in korrosivem Medium mit der Löslichkeit der Oxide der jeweiligen Metalllegierung zusammenhängen. Dabei erleiden Metalle mit Oxiden niedriger Löslichkeit höhere Verbundfestigkeitsverluste. Bei Metallen die schwerlöslichen Oxide bilden, tritt hingegen keine Schwächung des Verbundes auf. Hierbei ist anzunehmen, dass die Korrosionslösungen gegebenenfalls die gesamte Metall-Keramik Kontaktfläche erreichen, die keramische Verblendung der Prüfkörper also vollständig unterwandert wird. So lassen sich zum Beispiel die Verbundfestigkeitsverluste von VMK-Systemen mit hochgoldhaltigen Legierungen erklären. Die Oxidschichten derartiger Legierungen sind nach Untersuchungen von KAPPERT et al. korrosionsanfällig [45,74,89]. Dass in der vorliegenden Untersuchung bei Lagerung im pH-neutralen Wasser kein Verbundfestigkeitsverlust aufgetreten ist entspricht den Messungen von SCHWICKERATH et al. für Nickel-Chrom und Kobalt-Chrom Legierungen. Da in den betreffenden Untersuchungen bei diesen Legierungen zum Teil erhebliche Verbundfestigkeitsverluste in Korrosionslösungen gefunden wurden, kann angenommen werden, dass die Lagerung in pH-neutralem Wasser allein und unabhängig von dem jeweiligen Metall beziehungsweise Legierung nicht ausreicht, um eine korrosive Lösung der Sauerstoffbrücken zwischen dem Metalloxid und der Keramik zu bewirken [158]. Dass sowohl mit als auch ohne Bonder nach Lagerung im mit einem pH-Wert von 2,3 relativ aggressiven Kunstspeichel kein signifikanter Verlust an Haftfestigkeit gemessen wurde, deutet auf eine hohe Korrosionsresistenz der Titan-Keramik Verbundzone hin. Sie besteht im Wesentlichen aus Titanoxid, wobei in einschlägigen Untersuchungen vor allem Titandioxid (TiO_2) aber auch Ditanoxid (Ti_2O) gefunden wurde [53,79,174,190]. Die hohe Korrosionsresistenz von Titan ist bekannt [25,91,94]. Aufgrund dieser hohen Korrosionsresistenz trat durch den Kunstspeichel keine Lösung der Oxidschicht in der Titan-Keramik-Kontaktzone auf und die Verbundfestigkeit blieb unverändert. Das entspricht den Ergebnissen von MAIWALD, der für die Titankeramik Duceratin, Tibond und Vita-Titankeramik nach 3 Monaten Lagerung in einem zur vorliegenden Untersuchung identischen Kunstspeichel ebenfalls keine signifikanten Veränderungen der Verbundfestigkeit gemessen hatten [108]. Dass dies in der vorliegenden Untersuchung sowohl mit als auch ohne Bonder gemessen wurde ist ein weiteres Indiz dafür, dass hinsichtlich der Ausbildung von Oxidschichten in der Titan-Keramik Kontaktzone kein nennenswerter Unterschied zwischen den Serien mit und ohne Bonder besteht. Eine

oxidationsmindernde Wirkung der Bonder der untersuchten Titankeramik kann hier erneut in Frage gestellt werden (siehe auch Kapitel 5.2.3).

In diesem Zusammenhang ist jedoch zu diskutieren, dass die Löslichkeit des Titans jedoch in Abhängigkeit der Konzentration an Fluor stark ansteigen kann. Nach HÖSCH et al. und STRIETZEL et al. gehen 0,05 mg/(cm²/d) Titanionen in Lösung, wenn Natriumthiocyanat- und Natriumchloridhaltiger Kunstspeichel verwendet wird. In Natriumfluoridhaltigem Kunstspeichel steigt die Abgabe der Titanionen bis um den Faktor 10000. Folglich ist die Löslichkeit des Titanoxids in Anwesenheit von Fluorid deutlich herabgesetzt [65,169]. Auch PRÖBSTER et al. haben ermittelt, dass die Abgabe von Titanionen von der Konzentration an Fluor im das Titan umgebenden Medium abhängig ist [133]. Unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop untersuchte Titanoberflächen, die mit Fluor in Berührung waren zeigten Anzeichen von korrosivem Angriff. Auch hier war die Korrosion vom pH-Wert und der Konzentration an Fluor-Ionen abhängig. Bei einigen herkömmlichen Zahnpflegemitteln mit hoher Fluoridkonzentration wurden zum Teil deutliche Veränderungen der Oberfläche wie flächenhafter Materialabtrag und Lochfraßkorrosion beobachtet [160,161,168]. Die Vermutung liegt nahe, ob ein die Verbundfestigkeit der keramischen Verblendung von Titan mindernder Einfluss von Zahncremes, Zahngels oder Mundspüllösungen mit hoher Fluoridkonzentration auftreten könnte. Weitere Untersuchungen könnten sich mit dieser Frage beschäftigen.

5.3 Klinische Bedeutung

Dem Zahnarzt steht, dank den modernen, speziell auf Titan abgestimmten Keramiken ein Metall zur Verfügung, das keramisch verblendbar ist und ähnlich den herkömmlichen Keramikmassen für ästhetisch anspruchsvolle prothetische Arbeiten einsetzbar ist [132]. Mit dem Einsatz von prothetischen Titanrestorationen in Verbindung mit einer Implantatversorgung ist zudem eine Versorgung aus nur einem Metall möglich.

Durch die Verwendung eines Bonder bei der keramischen Beschichtung von Titanrestorationen konnten deutlich höhere Verbundfestigkeitswerte erzielt werden. Besonders bei längerer Lagerung in feuchtem Milieu wurde die erhöhte Verbundfestigkeit durch einen Bonderauftrag deutlich. Bei der Verblendung von prothetischen Restaurationen aus Titan ist daher ein sauberer und sorgfältiger Bonderauftrag unverzichtbar.

Die anfänglichen vergleichsweise niedrigen Verbundfestigkeiten fallen in korrosiver Umgebung im Gegensatz zu konventionellen Legierungen nicht, bzw. nur sehr gering ab. Daher kann eine günstige Langzeitprognose abgegeben werden.

6 Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Untersuchungen war es, den Einfluss unterschiedlicher Lagerungsbedingungen auf den Haftverbund zwischen Titan und Verblendkeramik zu untersuchen, wobei die jeweilige Verblendkeramik mit Bonder und ohne Bonder untersucht wurde.

Untersucht wurde die Vita Titankeramik (Fa. Vita) und die Triceram Titankeramik (Fa. Esprident).

Die Titanprobenkörper der Größe 25 x 3 x 0,5 mm wurden eigenhändig, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, im Labor Ticost Brandenburg hergestellt.

Anschließend wurden je 7 Probenkörper innerhalb einer Lagerungsart mit Triceram mit Bonder, Triceram ohne Bonder, Vita mit Bonder und Vita ohne Bonder wie in Kapitel 3.5 beschrieben beschichtet.

Es wurden 28 Versuchsserien durchgeführt. In jeder Versuchsserie wurden 7 Probenkörper getestet.

28 Probenkörper wurden trocken gelagert,

28 Probenkörper wurden eine Woche nass gelagert,

28 Probenkörper wurden ein Monat nass gelagert,

28 Probenkörper wurden sechs Monate nass gelagert,

28 Probenkörper wurden eine Woche in künstlichem Speichel gelagert,

28 Probenkörper wurden ein Monat in künstlichem Speichel gelagert,

28 Probenkörper wurden sechs Monate in künstlichem Speichel gelagert.

Nach genauer Prüfung der Abmessung jedes einzelnen Prüfkörpers wurden die Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik mittels des Dreipunkt Biegeversuchs nach SCHWICKERATH in einer Universal-Prüfmaschine der Firma Zwick getestet.

Die ermittelten Werte wurden kontinuierlich in einem Kraft-Wege-Diagramm aufgezeichnet.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen konnte bei Triceram mit Bonder lediglich bei der sechsmonatigen Nasslagerung ein signifikant höheres Ergebnis gegenüber der sechsmonatigen Speichellagerung erzielt werden. Verzichtet man jedoch auf einen Bonderauftrag, so ergeben sich zahlreiche signifikant unterschiedliche Ergebnisse, wobei festgestellt werden kann dass die Verbundfestigkeit meist mit der Dauer der Lagerung abnimmt.

Ähnliche Ergebnisse liefert die Titankeramik Vita. Hier können bei der Verbundfestigkeitsprüfung für Vita mit Bonder keine signifikant unterschiedlichen Ergebnisse festgestellt werden. Wird jedoch auf einen Bonderauftrag verzichtet, so ergeben sich auch hier signifikant geringere Ergebnisse.

Bei der keramischen Verblendung von Titan kann auf das Aufbringen eines Bonders keinesfalls verzichtet werden. Wenn gleich die Ergebnisse bei Trockenlagerung und kurzzeitiger Nasslagerung noch kaum signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefern, so zeigen doch die Untersuchungen bei längerer Lagerung in feuchtem Milieu, dass hier ein Bonderauftrag zu weitaus stabileren Verbundfestigkeitswerten führen kann. Im Hinblick darauf, dass eine keramisch verblendete Restauration dauerhaft einem solchen Milieu ausgesetzt ist, darf auf den Auftrag eines Bonders nicht verzichtet werden.

6.1 Summary

Aim of the present study was an investigation of the influence of different storage conditions on the bond strength between cp-titanium and two veneering porcelains. Both porcelain compound systems were investigated with and without the use of porcelain bonder. The porcelains under investigation were Vita Titankeramik (Vita) and Triceram (Esprident).

The titanium test specimens of I defined size of 25 mm x 3 mm x 0,5 mm were individually manufactured at the dental laboratory Ticost (Brandenburg) as described in detail in chapter 3.3. <<in the following, seven test specimens each were stored under different conditions: Triceram with porcelain bonder, Vita Titankeramik without porcelain bonder, all having been veneered as described in detail in chapter 3.5.

28 test series were conducted with 7 test specimens of the four different types each under the following conditions:

28 test specimens were stored under dry conditions.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by water for on week.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by water for one month.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by water for six month.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by artificial saliva for one week.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by artificial saliva for one month.

28 test specimens were stored under wet conditions simulated by artificial saliva for six months.

The resulting bond strength was evaluated and their effects significantly higher bond strength could only be found for Triceram with bonder stored under wet conditions simulated by water for six months as compared to Triceram with bonder stored under wet conditions simulated by artificial saliva for six months. When no bonder is used a range of significant differences can

be found: It can be stated that bond strengths decrease with the duration of storage.

Similar results were found for Vita Titankeramik. With the use of bonder no significant differences in bond strength can be found. But again, if no bonder is used bond strength values decrease significantly over time.

With porcelain veneered titanium a bonder should definitely be used and is indispensable. Even after short storage durations results do not differ significantly between dry storage conditions and wet storage conditions. The investigations show that with longer duration of storage under wet conditions bond strength will profit from the use of a bonder. With respect to the fact that a porcelain veneered dental restoration will be exposed to wet conditions continually, use of a bonder is a must.

7 Schriftumsverzeichnis

- 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 Adair PJ, Grossmann DG. The castable ceramic crown. *Int J Periodont Rest Dent* 1984;4;32-46
- 3 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
- 4 Albers JH. Erfahrungen mit den edelmetallfreien Porzellan-Aufbrennlegierungen Wiron und Wiron S. *Quintessenz* 1977;28;55-63
- 5 Anonymus. Das Procera-Verfahren Prothetische Rekonstruktionen aus Titan. *Dent Lab* 1990;38;1624
- 6 Anonymus. Titan, Chemische Zusammensetzung. Beuth-Verlag, Berlin, Wien, Zürich, 1990
- 7 Anonymus. Duceratin-Arbeitsanweisung. Degussa Dental GmbH, Rosbach, 1993
- 8 Anonymus. Biotan-Produktinformation. Schütz-Dental, Rosbach, 1994
- 9 Anonymus. ISO 9693:1999 Metal-ceramic dental restorative systems. International Organization for Standardization, Genf, 1998
- 10 Anonymus. Produktionformation Vita Omega 900. Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Bad Säckingen, 2002
- 11 Anusavice KJ. Suchtests (Screening Tests) für Metall-Keramik-Systeme. In: JW Mc Lean, eds. *Dental-Keramik. Vorträge und Diskussionen anlässlich des ersten internationalen Keramik-Symposiums*. Quintessenz Verlag, Berlin, London, Rio de Janeiro, Tokio, 1984; 371-413
- 12 Aschl I, Rammelsberg P, Pospiech P, Gernet W. Bond Strength of Low Fusing Ceramics to Casted Titanium (abstract). *J Dent Res* 1998;77;941
- 13 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
- 14 Augthun M. Klinische Nachuntersuchungen zu palladium- und hochgoldhaltigem Zahnersatz. *Dtsch Zahnärztl Z* 1996;51;402-405
- 15 Augthun M, Schädlich-Stubenrauch J, Sahm PR. Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit von gegossenem Titan. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;505-507

- 16 Bader RD, Aschl I, Rammelsberg P, Pospiech P. Improved bond strength of low fusing ceramics to titanium (abstract). *J Dent Res* 2000;79;271
- 17 Barreiro MM, Riesgo O, Vicente EE. Phase identification in dental porcelains for ceramometallic restorations. *Dent Mater J* 1989; 5;51 - 57
- 18 Bauer H, Brauner H. Härteänderungen an gefrästem und gegossenem Titan durch keramische Verblendung. *Dtsch Zahnärztl Z* 2004;59;78-83
- 19 Baumann W. Bruchmechanische Haftfestigkeitsbestimmung von Verblendmetall-Keramik auf Titan. Med Diss, Aachen (1992)
- 20 Bergman B, Nilson H, Andersson M. A Longitudinal Clinical Study of Procera Ceramic-Veneered Titanium Copings. *Int J Prosthodont* 1999;12; 135-139
- 21 Berzelius JJ. Jahresbericht über die Fortschritte der physikalischen Wissenschaft. *Anm d Chem* 1950;73;34-49
- 22 Binns D. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Dentalporzellans. In: JW Mc Lean, eds. *Dental-Keramik. Vorträge und Diskussionen anlässlich des ersten Internationalen Keramiksymposiums*. Quintessenz Verlag, Chicago, Berlin, London, Rio de Janeiro, Tokio, 1984; 41-81
- 23 Blume A, Raser G, Lenz E, Dietz W. Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht. *Dtsch Zahnärztl Z* 1998;53;718-721
- 24 Böning K, Walter M. Metall-Keramik-Verbund von gegossenem Titan. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991;46;750-753
- 25 Brauner H. Titan als Dentalwerkstoff - eine Standortbestimmung. *Quintessenz Zahntech* 1992;18;221-239
- 26 Brauner H. Zur Randschichtaufhängung an Titanwerkstoffen durch unterschiedliche Formstoffe und Einbettmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;511-515
- 27 Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials* 2001;22;979-986
- 28 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
- 29 Chai J, McGivney GP, Munoz CA, Rubenstein JE. A multicenter longitudinal clinical trial of a new system for restorations. *J Prosthet Dent* 1997;77;1-11
- 30 Claus H. Untersuchung zur Haftung von Keramik auf Metallegierungen. *Dent Lab* 1981;29;749-752
- 31 Claus H. Werkstoffkundliche Grundlage der Dentalkeramik. *Dent Lab* 1980;28;1743-1750
- 32 Claus H. Entwicklung der Metallkeramik. *Zahnärztl Welt* 1980;89;36-39
- 33 Claus H. Dreistoffsystem - Diagramm, in: Die Bedeutung des Leuzits für die Dentalkeramik. *ZWR* 1981;90;44-46
- 34 Claus H. Gefügeuntersuchungen an metallkeramischen Systemen. *Dent Lab* 1983;31;597-602
- 35 Claus H. Das Hi-Ceram-Verfahren - Metallfreie Kronen auf einem Keramikgerüst. *Dent Lab* 1987;4;479-482

- 36 Cordes V, Schubert H, Bier J. Wurzelspitzenamputationen am Molaren mit chirurgischer Wurzelfüllung aus Titan. Technik, klinische und röntgenologische Ergebnisse. Dtsch Zahnärztl Z 1978;42;262-264
- 37 Derand T, Herø H. Bond strength of porcelain on cast versus wrought titanium. Scand J Dent Res 1992;100;184-188
- 38 Dörfler B. Prüfung dentaler Edelmetall-Gußlegierungen. Quintessenz Zahntech 1995;21;813-824
- 39 Dorsch P. Die thermische Dehnung von Dental-Legierungen und Dental-Keramiken. Dent Lab 1983;31;1237-1242
- 40 Dorsch P. Die Charakterisierung des Metall-Keramik-Verbundes mit dem ISO Biegetest nach ISO und DIN. Quintessenz Zahntech 1990;16;709-718
- 41 Eichner K. Metallkeramik. In: K Eichner, eds. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 2. Hüthig, Heidelberg-Berlin, 1985; 219-246
- 42 Eichner K. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1 und 2. Hüthig, Heidelberg, 1987
- 43 Elipoulos D, Zinelis S, Papadopoulos T. Porosity of cp Ti castings with four different casting machines. J Prosth Dent 2004;92;377-381
- 44 Felthaus F, Walter M. Qualität zahntechnischer Gußobjekte aus Titan. Dtsch Zahnärztl Z 1994;49;279-281
- 45 Fischer J. Ceramic bonding to a dental gold-titanium alloy. Biomaterials 2002;23;1303-1311
- 46 Frank H, Zitter E. Metallische Implantate in der Knochenchirurgie. Werkstoff, Verarbeitung, Operationseinsatz. Springer, Berlin, 1971
- 47 Franz G. Zahnärztliche Werkstoffe. In: N Schwenzer, eds. Prothetik und Werkstoffkunde. Thieme Verlag, Stuttgart, 1982; 1-137
- 48 Freesmeyer WB, Lindemann W. Biegefestigkeit eines Edelmetall-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts. Dtsch Zahnärztl Z 1981;36;791-796
- 49 Fregert S, Kollander M, Poulsen J. Allergic contact stomatitis from gold dentures. Contac Derm 1979;5;63-64
- 50 Garbelini WJ, Henriques GEP, Trója MG, Mesquita MF, Dezan CC. Evaluation of low-fusing ceramic systems combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electron microscopy. J Appl Oral Sci 2003;11;354-360
- 51 Geis-Gerstorfer J, Weber H, Simonis A, Eckhard M, Haselberger D. Zugfestigkeit von plasma- und lasergeschweißtem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 1990;45;545-547
- 52 Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP. Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. Dent Mater J 1994;10;134-140
- 53 Grimm WD, Schenke R, von Schön-Angerer R, Arnold WH. Bonding Characteristics of Low-fusing Porcelain Bonded to Pure Titanium (Abstract No. 1647). J Dent Res 2003;82;CD-ROM of Abstracts
- 54 Gürtler T. Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht - eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme. Med Diss, Jena (2004)
- 55 Gürtler T, Raser G, Dietz W, Welker D, Küpper H. Festigkeit und Bruchcharakteristik von 2 Titankeramiksystemen. ZWR 2005;114;19-27

- 56 Hahn R. Hochleistungskeramik - eine aktuelle Standortbestimmung. Phillip J 1996;13;311-320
- 57 Hahn R, Löst C. Konventionelle Dentalporzellane versus bruchzähe Hochleistungskeramiken. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;659-664
- 58 Hanawa T, Kon M, Ohkawa S, Asaoka K. Diffusion of Elements in Porcelain into Titanium Oxide. Dent Mater J 1994;13;164-173
- 59 Hautaniemi JA, Herø H, Juhanoja JT. On the bonding of porcelain on titanium. J Mater Sci Mater Med 1992;3;186-191
- 60 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
- 61 Hennicke HW. Zum Begriff Keramik und zur Einteilung Keramischer Werkstoffe. Ber Dtsch Keram Ges 1997;44;209-211
- 62 Hennig G. Metall-Keramik-Bindung. Dent Lab 1976;24;1065-1071
- 63 Hermann D. Biokompatibilität dentaler Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985;40;261-265
- 64 Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J, Kimura H. Thermal oxidation effect on porcelain-titanium restoration. Kaohsiung J Med Sci 1989;5;522-528
- 65 Hösch A, Strietzel R. Korrosion von Titan in thiocyanat-, chlorid- und flouridhaltigen künstlichen Speicheln. Dtsch Zahnärztl Z 1994;49;767-769
- 66 Hunter MA. Metallic titanium. J Americ ChemSoc 1910;32;330-336
- 67 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
- 68 Kappert HF. Dentalkeramik. In: R Voß, H Meiners, eds. Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Bd. 4. Hanser, München, 1989; 341-389
- 69 Kappert HF. Titan als Werkstoff für die Zahnärztliche Prothetik und Implantologie. Dtsch Zahnärztl Z 1994;49;573-583
- 70 Kappert HF. Moderne Metallkeramik-Systeme mit Omega 900. Zahnärztl Mitt 1996;86;2060-2070
- 71 Kappert HF. Keramik als Zahnärztlicher Werkstoff. In: JR Strub, JC Türp, S Wittkowski, MB Hürzeler, M Kern, eds. Curriculum Prothetik, 3. Auflage. Quintessenz Verlag, Berlin, 2005; 607-639
- 72 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
- 73 Kappert HF, Riedling W, Weyhmann J. Prüfung der Biegefestigkeit von Metall-Keramik-Verbundsystemen bei Verwendung von verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1988;43;445-452
- 74 Kappert HF, Schwickerath H, Veiel S, Bregazzi J. Zur Korrosionsfestigkeit aufbrennfähiger Edelmetallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1994;49;716-721
- 75 Kappert HF, Schreck U, Prünte H, et al. Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege-, und axilen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z 1989;44;879-881

- 76 Kaus T, Pröbster T, Weber H. Clinical Follow-up Study of Ceramic Veneered Titanium Restorations-Three Year Results. *Int J Prosthodont* 1996;9;9-15
- 77 Khalouf E. Einfluss verschiedener Parameter auf die Ergebnisse des Schwickerath-Versuches. *Med Diss, Freie Universität, Berlin* (2003)
- 78 Kimura H, Hrong CJ, Masayuki O, J. T. Thermal Compatibility of Titanium-Porcelain System. *Osaka Univ Dent Sch* 1990;30;43-52
- 79 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
- 80 Kimura H, Hrong 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
- 81 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
- 82 Kitahara K, Kubo F, Takahashi J. Thermal expansion typed investments for casting titanium. *Dent Mater J* 2004;23;1-7
- 83 Klapper HU, Gehre G. Einfluß von Gußstruktur und Oberflächenvorbehandlung auf die Verbundfestigkeit bei Titankeramik. *Dtsch Zahnärztl Z* 1998;53;728-731
- 84 Klaproth MH. Chemische Untersuchung des sogenannten hungarischen Schörls. In: HA Rottmann, eds. *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper*. Dekker und Kompagnie, Posen, 1795; 233-244
- 85 Klinger E, Böning K, Walter MH. Titanguß nach dem Cyclarc-Verfahren. Eine werkstoffkundliche Betrachtung. *Dent Lab* 1991;12;1797-1799
- 86 Könönen M, Kivilathi J. Bonding of low fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 1994;28;1027-1035
- 87 Könönen M, Kivilahti J. Fusing of Dental Ceramics to Titanium. *J Dent Res* 2001;80;848-854
- 88 Könönen M, Rintanen J, Waltimo A, Kempainen P. Titanium framework removable partial denture used for patient allergic to other metals: a clinical report and literature review. *J Prosthet Dent* 1995;73;4-7
- 89 Kraft J, Stender E. Verbund palladiumfreier Au-Legierungen mit niedrigschmelzenden Dentalkeramiken. *Dtsch Zahnärztl Z* 1995;50;371-374
- 90 Kreuzmann HA. Die Aufbrennkeramik. *Zahntech* 1979;21;69-72
- 91 Küpper H. Reintitan - Materialeigenschaften und Verarbeitungstechnologien eines Dentalmaterials. *Quintessenz* 1989;40;1625-1636
- 92 Küpper H, Bachmann K. Reintitan als Alternativmetall in der restaurativen Zahnheilkunde II. Titankeramik. *Quintess Zahntech* 1989;15;1091-1098
- 93 Küpper H, Marx R. Untersuchungen zur Haftfestigkeit verschiedener titankeramischer Grundmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991;46;300-302
- 94 Lautenschlager E, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 1993;43;245-253

- 95 Lee KM, Cai Z, Griggs JA, et al. SEM/EDS Evaluation of Porcelain Adherence to Gold-Coated Cast Titanium. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2004;68B;165-173
- 96 Lenz E. Qualitätsgerechter Einsatz von Dentalwerkstoffen durch den Zahnarzt. *Dent Lab* 1993;41;75-78
- 97 Lenz E, Lenz U, Raser G, Dietz W. Fortschritte in der Titan-Technologie - Oberflächenbearbeitung durch Mikrostrahlverfahren. *Quintessenz Zahntech* 2000;26;1303-1315
- 98 Lenz J, Schwartz S, Schwickerath H, Sperner F, Schäfer A. Bond Strength of Metal-Ceramic Systems in Three-Point Flexure Bond Test. *J Appl Biomat* 1995;6;55-46
- 99 Lenz U, Raser G, Lenz E. Verbesserte Oberflächenqualität von Dentallegierungen und Titan. *Dent Lab* 2001;49;685-698
- 100 Leone EF, Fairhurst CW. Bond strength and mechanical properties of dental porcelain enamels. *J Prosthet Dent* 1967;18;155-159
- 101 Leventhal CS. Titanium - a metal for surgery. *J Bone Joint Surg* 1951;33a;473-474
- 102 Lindemann W. Das Temperaturprofil in Keramik-Brennöfen. *Zahntech Mag* 2001;5;620-624
- 103 Lindemann W. Vergleichende Temperaturmessungen zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Keramik-Brennöfen verschiedener Fabrikate. Vortrag Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Dentale Technologie 2001, Sindelfingen, 14.6.2001
- 104 Lindigkeit J. Werkstoffkunde und Technologie. In: GK Siebert, eds. *Dentallegierungen in der Zahnärztlichen Prothetik*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1989; 23-111
- 105 Loges H, Staegemann G. Resultate der Metallkeramik nach zehnjähriger Beobachtungszeit. *Stomatol DDR* 1980;30;389-397
- 106 Lövgren R, Andersson B, Carlsson G, Ödman P. Prospective clinical 5-year study of ceramic-veneered titanium restorations with the Procera system. *J Prosth Dent* 2000;84;514-521
- 107 Lucas C. Vergleichende Untersuchung zum Temperaturverlauf in Abhängigkeit in unterschiedlichen Keramiköfen und unterschiedlicher Sinterprogramme. Med Diss, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald (in Arbeit)
- 108 Maiwald U. Mechanische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zum Verbund dreier Titankeramiksysteme. Med Diss, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen (1992)
- 109 Marx H. Die metall-keramische Verbundfestigkeitsprüfung - Ein besonderes werkstoffkundliches Problem. *ZWR* 1986;12;524-527
- 110 Marx R. Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen - Verstärkung und Bruchzähigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993;48;229-236
- 111 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
- 112 Marx R, Maaß M, Vogelsang P. Bruchzähigkeit und Hydrolysebeständigkeit keramischer Massen für die Titanverblendung. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;516-521

- 113 Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 4. Auflage. Carl Hanser Verlag, München - Wien, 1993
- 114 Mc Lean JW. Die Suche nach verbesserten Materialien für die Aufbrenntechnik. Quintessenz Zahntech 1978;6;27-35
- 115 Meiners H. Werkstoffkundliche Grundlagen der Metallkeramik II. Quintessenz Zahntech 1978;15;51-55
- 116 Meyer G, Schäfers F. Titan: Eine neue Möglichkeit für die Inlay und Teilkronentechnik? Dtsch Zahnärztl Z 1990;45;651-652
- 117 Meyer JM. Titan in der Zahnheilkunde- Welche Entwicklungen gibt es bis heute? Quintessenz Zahntech 1995;21;681-712
- 118 Miura F, Mogi M, Ohura Y. Japanese NiTi alloy wire: use of the direct electric resistance heat treatment method. Eur J Orth 1988;10;187-191
- 119 Moormann A. Vergleichende Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund. ZWR 1994;103;86-89
- 120 Nagayama K, Izumi T, Kikui T, Okazaki M, Noguchi H. Porcelain-fused-to-titanium system -EPMA, ESCA studies on the titanium surface and the interface between titanium and fused porcelain. J Jpn Dent Mater 1993;12;224-225
- 121 Nilson H, Bergman B, Bessing C, Lundquist P, Andersson M. Titanium copings veneered with Procera ceramics: A Longitudinal Clinical Study. Int J of Prosthodontics 1994;7;115-119
- 122 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
- 123 Ott D. Gießen von Titan im Dentallabor. Zahnärztl Welt 1991;100;106-109
- 124 Paarsch MT. Zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Dentalbrennöfen für die Titankeramik. Med Diss, Universität Tübingen, Tübingen (2002)
- 125 Papadopoulos T, Tsetsekou A, Eliades G. Effect of Aluminium Oxide Sandblasting on Cast Commercial Pure Titanium Surface. Eur J Prosthodont Res Dent 1999;7;15-21
- 126 Papazoglou E, Brantley WA, Johnston WM, Carr AB. Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casing alloys. J Prosth Dent 1998;79;514-519
- 127 Pape FW, Voß R. Klinisches Verhalten von NEM-Dentallegierungen nach mehrjähriger Inkorporationszeit. Dtsch Zahnärztl Z. 1991;46;119-123
- 128 Päßler K, Mann E. Der dentale Titanguß - Grundlagen, Technologie und werkstoffkundliche Bewertung. Quintessenz Zahntech 1991;17;717-726
- 129 Päßler K, Bestellmeyer F, Ohnmacht P, Sernetz F. Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangüssen. Dent Lab 1991;39;809-815
- 130 Patyk AS, Rinke S. Einfluss der Oberflächenbearbeitung auf die Härte von Titanobjekten. Zahnärztl Welt 1993;102;258-260
- 131 Pfeiffer P, Schwickerath H, Sommer CM. Festigkeit dentalkeramischer Massen. Zahnärztl Welt 1991;100;938-942

- 132 Praud C, Martin B, Chomet F, Levièvre F. Keramik auf Titan. Dent Lab 2004;52;1407-1412
- 133 Pröbster L, Lin W, Hüttemann H. Effect of Flouride Prophylactic Agents on Titanium Surfaces. Int J Oral Maxillofac Impl 1992;7;390-394
- 134 Pröbster L, Maiwald U, Weber H. Three-point bending test strength of ceramics fused to cast titanium. Eur J Oral Sci 1996;104;313-319
- 135 Pröbster L, Geis-Gerstorfer J, Simonis A, Setz J, Weber H. Titan - zum gegenwärtigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffs. Dent Lab 1991;46;1073-1078
- 136 Psoch A, Stadler A, Setz J. Bewährung von Keramikverblendungen gefräster Titanrestorationen nach zwölf Monaten Tragezeit. Dtsch Zahnärztl Z 2006;61;229-232
- 137 Quint A. Titan-Röntgen-Qualität Drei nicht mehr zu trennende Begriffe. Dent Lab 1994;42;77-78
- 138 Rabenseifert L. Tantal und Niob als Implantatwerkstoff. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1986
- 139 Rahmel A, Schwenk W. Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen. Verlag Chemie, Weinheim - New York, 1977
- 140 Rammelsberg P, Aschl I, Pospiech P. Verbundfestigkeit niedrigschmelzender Keramiken zu Titan unter Berücksichtigung der Oberflächenkonditionierung. Dtsch Zahnärztl Z 1998;53;200-203
- 141 Reinhardt R. Vergleichende Bewertung des Verbundes von gegossenem und gefrästem Titan zur Verblendkeramik. Med Diss, Freie Universität, Berlin (2007)
- 142 Reinhardt R, Paul T, Lange KP, Müller WD. Gegossenes oder gefrästes Titan - ein Vergleich der Verbundfestigkeit zur Verblendkeramik. Dtsch Zahnärztl Z 2008;63;30-35
- 143 Reuling N, Siebert GK. Keramische Werkstoffe - Entwicklungsgrad und Bedeutung in der restaurativen Zahnheilkunde. Zahnärztl Welt 1987;96;1139-1146
- 144 Rinke S, Schulz-Finke V, Schäfers F, Özmumcu A, Hüls A. Vergleichende Qualitätsbeurteilung von Einzelzahnrestorationen aus Titan und einer Edelmetall-Legierung. Dtsch Zahnärztl Z 1998;53;272-275
- 145 Roberts DH. The relationship between age and the failure rate of bridge protheses. Br Dent J 1970;17;175-177
- 146 Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. J Am Dent Assoc 1997;128;297-307
- 147 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)
- 148 Sadeq A, Cai Z, Woody RD, Miller AW. Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium. J Prosth Dent 2003;90;10-17
- 149 Schlegel KA, Tavor A, Zaborsky J. Das DCS-Titan-System - Ein neuer Weg in der Kronentechnik. Quintessenz 1991;3;461-468

- 150 Schmitz KH. Dentalkeramik. In: K Eichner, eds. Zahnärztliche Werkstoffe und Ihre Verarbeitung, Bd. 2. Hüthig, Heidelberg, 1987; 191-218
- 151 Schmitz KH, Schulmeyer H. Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dent Lab 1975;23;1416-1420
- 152 Schreiner JU. Vergleichende Untersuchungen von vier Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik. Med Diss, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1985)
- 153 Schüller KH, Hennicke HW. Zur Systematik keramischer Werkstoffe. Ceram Forum Int 1985;62;259-263
- 154 Schwarz S, Lenz J. Numerische Untersuchung zur Biegeprüfung des metallkeramischen Verbundes. Zahnärztl Praxis 1988;39;50-53
- 155 Schwarz S, Lenz J, Schwickerath H. Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. Dtsch Zahnärztl Z 1988;43;1152-1158
- 156 Schwickerath H. Zur Verbundfestigkeit von Metallkeramik. Dtsch Zahnärztl Z 1980;35;910-912
- 157 Schwickerath H. Verbundfestigkeit nach Dauerbeanspruchung in Korrosionslösungen. ZWR 1986;95;1244-1252
- 158 Schwickerath H, Mosleh I. Verbundfestigkeit und Korrosionslösungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985;40;1126-1128
- 159 Siebert GK, Schwickerath H. Untersuchungen über ein neues NEM-Keramik-System. Dtsch Zahnärztl Z 1983;38;1029-1032
- 160 Siirilä HS, Könönen M. The Effect of Oral Topical Fluorides on the Surface of Commercially Pure Titanium. Int J Oral Maxillofac Implants 1991;6;50-54
- 161 Sommer MC, Pfeiffer P, Kasper HU. Löslichkeit von gegossenem und gefrästem bzw. funkenenerodiertem Reintitan in Korrosionslösungen. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;528-532
- 162 Sommer MC, Schwickerath H, Marx R, Witt G. Mechanische Festigkeit von Keramiken für die Verblendung von Titanrestorationen. Dtsch Zahnärztl Z 1991;46;746-749
- 163 Sozio RB, Riley EJ. The shrink-free ceramic crown. J Prosthet Dent 1983;49;182-187
- 164 Steinemann SG. Titan als Werkstoff der Chirurgie und Zahnmedizin Teil 1: Korrosion und Gewebereaktion. Quintessenz 1996;47;971-980
- 165 Steinemann SG. Titan als Werkstoff der Chirurgie und Zahnmedizin Teil 2: Korrosion und Hydrolyse der Reaktionsprodukte. Quintessenz 1996;47;1107-1115
- 166 Stoß T. Bruchmechanische Haftfestigkeit des Kunststoff-Keramik- und des Keramik-Titan-Verbundes. Med Diss, Aachen (1993)
- 167 Strietzel R. Korrosion aus der Sicht des Zahntechnikers. Dent Lab 1994;42;1243-1239
- 168 Strietzel R. Einfluß von fluoridhaltigen Zahnpasten auf Titanoberflächen. ZWR 1994;5;82-84
- 169 Strietzel R. In-vitro-Korrosionsuntersuchungen an Titan. Dent Lab 1995;43;1617-1621
- 170 Strietzel R. CAD/CAM-System - kurze Standortbestimmung. Dentalzeitung 2002;3;26-29

- 171 Strietzel R, Viohl J. Das Langzeit-Korrosionsverhalten von NEM-, Palladiumlegierungen und Titan in künstlichem Speichel. Dtsch Zahnärztl Z 1992;47;535-538
- 172 Strietzel R, Weiss C, Laschütza H. CAD/CAM - Warum? Dent Lab 2002;50;1227-1229
- 173 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
- 174 Tanaka Y, Miura E, Shiraishi T, et al. TEM Analysis of Gold-coated Cast Titanium-Ceramic Interface. Dent Mater 2003;82;B-194
- 175 Tesch U, Päßler V, Mann E. Untersuchungen zum Titan-Keramik Verbund. Dent Lab 1993;41;71-74
- 176 Tetsch P. Enossale Implantationen in der Zahnheilkunde. Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1984
- 177 Tholey MJ, Waddell JN, Swain MV. Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. Dent Mater 2007;23;822-828
- 178 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
- 179 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
- 180 Tinschert J, Rottenegger R, Longère H, Marx H. Metallkeramik, bruchmechanische Haftfestigkeit in korrosiven Lösungen. Zahnärztl Prax 1989;40;446-451
- 181 Uebe HD. Handbuch des Kronen- und Brückenersatzes. Neuer Merkur, München, 1976
- 182 Voß R. Zur Beurteilung der Belastbarkeit von metallkeramischen Restaurationen. Zahnärztl Welt 1989;98;434-442
- 183 Walter M, Böning K. Ist Titan eine Alternative zu Nichtedelmetall-Legierungen? Dtsch Stomatol 1991;41;315-319
- 184 Walter M, Böning K. Entwicklungsmöglichkeiten für Zahnersatz aus Titan, Alternative Verfahren für die Bearbeitung. Werkstoff und Innovation 1991;4;42-45
- 185 Walter M, Böning K, Reppel PD. Clinical performance of machined titanium restorations. J Dent 1994;22;346-348
- 186 Walter M, Reppel PD, Böning K, Freesmeyer WB. Six-year follow-up of titanium and high-gold porcelain-fused-to-metal fixed partial dentures. J Oral Rehab 1999;26;91-96
- 187 Walther R. Vergleichende Untersuchung von vier Abscher-Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen. Med Diss, Freie Universität, Berlin (1994)
- 188 Wang RR, Boyle AM. A simple method for inspection of porosity in titanium castings. J Prosthet Dent 1993;70;275-276
- 189 Wang RR, Meyers E, Katz JL. Scanning acoustic microscopy study of titanium-ceramic interface of dental reorations. J Biomed Mater Res 1998;42;508-516

- 190 Watanabe K, Okawa S, Miyakawa O, et al. Interface Reactions between Titanium and Porcelain during firing. *J Jap Soc Dent Mater Dev* 1993;12;620-629
- 191 Weber H. Edelmetallfreie (NEM) Kronen-, Brücken- und Geschiebetechnik: Ein Leitfadens für Theorie und Praxis. Quintessenz Verlag, Berlin, 1985
- 192 Weber H, Pröbster L, Geis-Gerstorfer J. Titan als Prothetischer Werkstoff. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992;47;473-481
- 193 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
- 194 Weiss J. Vergleichende Untersuchungen von Keramiken zum Aufbrennen auf Edelmetall und Nichtedelmetallegerungen. *Quintessenz Zahntech* 1978;12;76-79
- 195 Wendler T. Titan als Werkstoff im Dentallabor am Beispiel eines Patientenfalles. *Quintessenz Zahntech* 1989;15;859-877
- 196 Wichmann MH, Tschernitschek H. Qualitätssicherung durch Röntgenstrukturanalyse. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993;48;682-686
- 197 Wiederhorn SM, Freiman SW, Fuller ER, Simmonis CJ. Effects of Water and other Dielectrics on Crack Growth. *J Mater Sci* 1982;17;3460-3478
- 198 Wirz J. Titan für zahnmedizinische Restaurationen. *Quintessenz* 1990;41;1065-1070
- 199 Wirz J. Titan und seine Legierungen. Ein Ersatz für Gold? *Phillip J* 1992;6;289-290
- 200 Yamamoto M. Metallkeramik - Prinzipien und Methoden. Berlin, 1986
- 201 Yoda M, Konno T, Takada Y, et al. Bond strength of binary titanium alloys to porcelain. *Biomaterials* 2001;22;1675-1681

8 Anhang
8.1 Tabellenanhang

Triceram m. Bonder							
	trocken	nass,1W	nass,1M	nass,6m	korr.,1W	korr.,1M	korr.,6M
1	26,38	32,17	33,59	29,89	28,86	27,61	31,21
2	28,92	31,94	33,17	35,99	29,63	29,96	27,28
3	29,37	29,94	26,74	32,94	26,47	33,00	27,47
4	28,99	27,87	29,77	29,54	32,20	25,07	30,85
5	34,08	25,78	33,85	28,79	31,23	30,91	27,53
6	30,61	30,35	31,91	37,34	30,30	29,05	34,02
7	29,96	35,28	30,66	32,63	35,05	30,46	27,22
Mittelwert	29,76	30,48	31,38	32,45	30,53	29,44	29,37
Median	29,37	30,35	31,91	32,63	30,30	29,96	27,53
Mittelwert/ Median	1,01	1,00	0,98	0,99	1,01	0,89	1,07
Standartab weichung	2,32	3,09	2,55	3,29	2,70	2,54	2,68
Variationsk oeffizient	7,80	10,13	8,13	10,15	8,85	8,63	9,13
min.Wert	26,38	25,78	26,74	28,79	26,47	25,07	27,22
max.Wert	34,08	35,28	33,85	37,34	35,05	33,00	34,02

Tab.18: Beschreibende Statistik der Versuchsreihe Triceram mit Bonder

Triceram o. Bonder							
	trocken	nass,1W	nass,1M	nass,6m	korr.,1W	korr.,1M	korr.,6M
1	28,05	32,77	25,32	28,81	27,53	28,04	24,42
2	31,75	34,20	29,10	25,23	34,87	28,74	32,58
3	29,58	33,28	29,35	33,02	29,20	29,27	25,20
4	32,63	27,66	23,58	25,97	29,25	28,82	31,00
5	34,03	30,77	26,30	30,12	34,72	31,97	28,84
6	32,08	31,42	27,49	25,92	30,72	30,41	27,83
7	28,55	29,76	29,54	26,66	29,89	29,40	27,32
Mittelwert	30,95	31,41	27,24	27,96	30,88	29,52	28,17
Median	31,75	31,42	27,49	26,66	29,89	29,27	27,83
Mittelwert/ Median	0,97	1,00	0,99	1,05	1,03	1,01	1,01
Standartab weichung	2,25	2,25	2,28	2,84	2,84	1,30	2,93
Variationsk oeffizient	7,26	7,16	8,38	10,14	9,19	4,41	10,41
min.Wert	28,05	27,66	23,58	25,23	27,53	28,04	24,42
max.Wert	34,03	34,20	29,54	33,02	34,87	31,97	32,58

Tab.19: Beschreibende Statistik der Versuchsreihe Triceram ohne Bonder.

Vita mit Bonder							
	trocken	nass,1W	nass,1M	nass,6m	korr.,1W	korr.,1M	korr.,6M
1	27,30	29,15	34,61	33,41	26,96	28,04	26,94
2	26,17	31,25	29,81	25,19	32,09	30,24	27,94
3	29,02	31,08	30,02	29,99	26,45	32,41	30,05
4	30,60	30,71	28,79	32,14	30,51	28,38	35,44
5	28,42	26,88	33,69	29,92	27,04	26,16	28,78
6	34,20	28,87	29,64	34,74	32,30	33,12	29,69
7	37,68	34,46	30,12	29,87	28,94	31,13	26,54
Mittelwert	30,48	30,34	30,95	30,75	29,18	29,93	29,34
Median	29,02	30,71	30,02	29,99	28,94	30,24	28,78
Mittelwert/ Median	1,05	0,99	1,03	1,03	1,01	0,99	1,02
Standartabweichung	4,10	2,38	2,24	3,11	2,48	2,52	2,99
Variationskoeffizient	13,44	7,85	7,24	10,10	8,51	8,42	10,20
min.Wert	26,17	26,88	28,79	25,19	26,45	26,16	26,54
max.Wert	37,68	34,46	34,61	34,74	32,30	33,12	35,44

Tab.20: Beschreibende Statistik der Versuchsreihe Vita mit Bonder

Vita ohne Bonder							
	trocken	nass,1W	nass,1M	nass,6m	korr.,1W	korr.,1M	korr.,6M
1	29,81	32,07	28,68	31,27	33,30	30,77	28,89
2	29,96	32,73	28,51	28,79	29,99	24,76	29,59
3	31,66	30,53	31,10	26,16	29,81	31,78	29,56
4	28,33	29,07	28,76	28,87	27,81	29,84	31,21
5	28,86	27,87	26,83	29,79	34,99	31,51	33,17
6	28,66	29,63	27,74	28,86	31,64	30,05	34,63
7	29,84	35,61	27,51	29,76	33,33	24,51	25,07
Mittelwert	29,59	31,07	28,45	29,07	31,55	29,03	30,30
Median	29,81	30,53	28,51	28,87	31,64	30,05	29,59
Mittelwert/ Median	0,99	1,02	1,00	1,01	1,00	0,97	1,02
Standartabweichung	1,12	2,61	1,37	1,55	2,50	3,08	3,11
Variationskoeffizient	3,78	8,41	4,80	5,34	7,93	10,63	10,28
min.Wert	28,33	27,87	26,83	26,16	27,81	24,51	25,07
max.Wert	31,66	35,61	31,10	31,27	34,99	31,78	34,63

Tab.21: Beschreibende Statistik der Versuchsreihe Vita ohne Bonde

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Roland Strietzel für die freundliche Überlassung der Arbeit, seinen hilfreichen Anregungen sowie der Unterstützung bei der Bearbeitung, insbesondere seiner Geduld beim Korrekturlesen und Erstellen der Reinschrift.

Dem Labor Ticos Brandenburg danke ich für die Möglichkeit sowohl der Herstellung der Titanprüfkörperrohlinge als auch der Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

Der Firma Vita-Zahnfabrik danke ich für die zur Verfügung gestellte Vita Titankeramik.

Abschließend möchte ich mich herzlichst bei unserem Sohn bedanken, der die Aufmerksamkeit seiner Mutter zwar nicht mit einem Geschwisterchen, dafür aber mit dem Computer teilen musste.

Lebenslauf

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

Erklärung

„Ich, Ulrike Stüttgen, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: Untersuchung zur lagerbedingten Änderung des Haftverbundes zwischen Titan und verschiedenen Keramiken mit und ohne Bonder 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 06.10.2010

Ulrike Stüttgen