

Aus dem Zentrum für Zahnmedizin
Abteilung für Zahnärztliche Prothetik und Alterszahnmedizin
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

**Vergleichende Bewertung des Verbundes von gegossenem
und gefrästem Titan zur Verblendkeramik**

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

René Reinhardt
aus Magdeburg

Gutachter: 1. Prof. Dr. K.-P. Lange
2. Prof. Dr. J. Tinschert
3. Prof. Dr. med. dent. P. Pospiech

Datum der Promotion: 24.07.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Literaturübersicht / Grundlagen	8
2.1	Titan	8
2.1.1	Physikalisch chemische Eigenschaften.....	8
2.1.2	Verwendung von Titan in der Zahnmedizin.....	9
2.2	Verarbeitung von Titan	10
2.2.1	Titan-Guss.....	10
2.2.2	CAD/CAM Fertigung.....	11
2.3	Titan-Keramik	11
2.4	Natron-Feldspat – Bestandteil der Dentalkeramiken.....	13
2.5	Bruchzähigkeit von Dentalkeramiken	14
2.6	Titan-Keramik-Verbund	15
2.7	Bisherige Ansätze zur Verbesserung des Titan-Keramik-Verbundes	17
2.8	Verbundfestigkeitsprüfung.....	19
2.9	Plasmaimmersions - Ionenimplantation	20
3	Problemstellung	22
4	Material und Methode	24
4.1	Druck- Schertest.....	24
4.2	Die verwendeten Legierungen	25
4.3	Die verwendeten Keramiken	25
4.4	Probekörper.....	25
4.4.1	Herstellung der Prüfkörper	26
4.4.2	Oberflächenkonditionierung der Metallverbundflächen	27
4.4.3	Keramikbrand	30
4.5	Vorbereitung der Prüfkörper für die analytischen Verfahren	31
4.6	REM- und EDX- Grenzflächenanalyse	32
4.7	Auflichtmikroskopische Analyse	32

4.7.1	Gefügeanalyse und Messung der Oxidschichtdicke	32
4.7.2	Randaufhärtung des Titan.....	33
4.7.3	Bruchzähigkeit der Keramik	34
4.8	Bruchflächen-Analyse	35
4.9	Statistische Auswertung	35
5	Ergebnisse	37
5.1	Druck-Scherversuch.....	37
5.1.1	Teil 1 – Titan-Keramik Verbundfestigkeit nach Abstrahlen mit Korund	37
5.1.2	Teil 2 – Festigkeit des Titan-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Oberflächenmodifikation.....	41
5.1.3	Teil 3 - Verbundfestigkeit der Referenz-Systeme.....	44
5.2	Analyse der Verbundfläche	46
5.2.1	Makroskopische Analyse der Bruchflächen	46
5.2.2	Quantitative Bruchflächenanalyse.....	48
5.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Analyse der Verbundfläche	49
5.2.4	Ergebnisse der EDX Analyse	52
5.2.5	Randschichtaufhärtung des Titans an der Verbundzone zur Keramik	55
5.2.6	Das Gefüge des Titans.....	57
5.2.7	Oxidschichtdicke der verblendeten Titanprüfkörper	60
5.2.8	Morphologie der Oxidschichten.....	64
5.2.9	Vergleich von Oxidschichtdicke und Verbundfestigkeit.....	65
5.3	Bruchzähigkeit und Härte der verwendeten Keramiken	67
5.3.1	Die Bruchzähigkeit	67
5.4	Oberflächenrauigkeit der Probekörper vor der Verblendung.....	69
6	Diskussion	70
6.1	Verbundfestigkeitsprüfung / Methodik	70
6.2	Ergebnisdiskussion	71
7	Zusammenfassung.....	82

8	Abstract.....	84
9	Literaturverzeichnis	85
10	Anhang.....	93
11	Danksagung.....	100
12	Lebenslauf	101
13	Eidesstattliche Erklärung	102

Abkürzungsverzeichnis

CAD/CAM	Rechnerunterstützte Konstruktion (Computer Aided Design) / rechnergestützte Fertigung (Computer Aided Manufacturing)
DIN	Deutsche Industrienorm
dpi	Punkte pro Zoll (dots per inch), Maß für die optische Auflösung
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik (Energy-Dispersive X-Ray)
EM	Edelmetall
E-Modul	Elastizitätsmodul
HIP	Heißisostatisches Pressen (hot isostatic pressed), gleichzeitiges heiß pressen und sintern
HV	Härte nach Vickers
ISO	Internationale Organisation für Normung
K_{Ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor, beschreibt die Bruchzähigkeit
NEM	Nicht-Edelmetall
n.s.	nicht signifikant
O.P.S.	Oxid-Polier-Suspension, kolloidales SiO_2
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
PIII	Plasmainmersions - Ionenimplantation
REM	Rasterelektronenmikroskop
t.s.	tendenziell signifikant
VMK	Vita-Metall-Keramik, steht für Metall-Keramik-Verbundsystem
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient

Die für die Prüfgruppen verwendeten Abkürzungen sind auf Seite 29 gesondert erläutert.

1 Einleitung

Titan ist aufgrund seiner hervorragenden Biokompatibilität, Korrosionsfestigkeit sowie seiner guten physikalischen Eigenschaften, vor allem durch den Einsatz als Implantatwerkstoff, aus der Zahnmedizin nicht mehr wegzudenken. [1, 2, 3, 4, 5]

Seit das Titan Ende der Achtziger Jahre in der restaurativen Zahnheilkunde Einzug hielt, war man bestrebt auch die keramische Verblendung von Titangerüsten zu ermöglichen. [6, 7] Allerdings bereitet das Titan bei seiner Verarbeitung bis heute einige Schwierigkeiten. So waren zum damaligen Zeitpunkt noch Probleme bei der Herstellung der Restaurationen durch das Gießen vorhanden. Durch etliche Verbesserungen konnte das Titanguss-Verfahren jedoch optimiert werden, so dass der Titanguss zum heutigen Zeitpunkt akzeptable Ergebnisse liefert. Einen anderen Weg zur Herstellung von Titanrestaurationen ohne die verarbeitungsbedingten Mängel der Gusstechnik bietet die CAD/CAM-Fertigung durch Verarbeitung industriell vorgefertigter Werkstücke hoher Güte.

Trotzdem besteht weiterhin ein Problem in der keramischen Verblendung von Titangerüsten. Aufgrund der werkstoffspezifischen Eigenschaften des Metalls wurden spezielle Verblendkeramiken erforderlich.

Bisher konnten die Haftfestigkeitswerte der Verbindungen von hochgoldhaltigen oder Co-Cr-Legierungen und Keramik von Titan-Keramik-Systemen nicht erreicht werden.[8] Diese geringeren Haftfestigkeitswerte machten sich bei verblendetem Titan anhand von erhöhten Misserfolgsquoten in klinischen Studien bemerkbar [9], obwohl die Misserfolgsraten in neueren Studien tendenziell rückläufig sind. [10, 11]

Der geringere Haftverbund zwischen Titan und Keramik wird sowohl auf die notwendige WAK-Anpassung, als auch auf die hohe Sauerstoffaffinität des Titans zurückgeführt, wodurch während des Brennvorgangs ein ausgeprägtes Wachstum der Oxidschicht statt findet. Die Sprödigkeit letzterer wird als primäre Ursache für die geringeren Verbundwerte angesehen.

Aus diesem Grunde wurden spezielle Bonders entwickelt, welche durch ihre reduzierenden Eigenschaften die Oxidation des Titans während des keramischen Brennvorgangs verhindern sollen.[12, 13] Die erwähnten Verbesserungen im Haftverbund werden seither auch zum großen Teil den Bondern zugeschrieben.

2 Literaturübersicht / Grundlagen

2.1 Titan

2.1.1 Physikalisch chemische Eigenschaften

Das silbergraue Metall Titan hat eine Dichte von $4,51 \text{ g/cm}^3$ und zählt somit zu den Leichtmetallen. Es ist ungefähr 50% leichter als Kobalt-Chrom-Legierungen und etwa 75% leichter als Gold-Legierungen.

Seine hervorragende Biokompatibilität verdankt es der hohen Affinität zu Sauerstoff. In Elektrolyten bildet es ein stabiles Hydroxid $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Dieses Molekül ist in einem pH - Bereich von 3-10 elektrisch neutral. Die Oberfläche des Moleküls imitiert das umgebende Lösungsmittel H_2O und verhält sich dabei chemisch inert wie H_2O selbst. Ferner weist es eine sehr geringe Löslichkeit von weniger als 1ppm ($3\mu\text{M/l}$) auf.[14] Damit ist auch zu erklären, dass Titan keine Geschmacksveränderungen und keine allergischen Reaktionen hervorruft.

Obwohl sich das Titan innerhalb der Spannungsreihe der Elemente durch sein negatives Normalpotential bei den unedlen Metallen befindet, zeichnet es sich durch seine ausgesprochene Korrosionsfestigkeit aus. Ermöglicht wird dies durch die Eigenschaft des Titans oberflächlich eine oxidische Deckschicht zu bilden, die es vor Umwelteinflüssen isoliert. [15]

Titan kann in zwei unterschiedlichen Gittermodifikationen vorliegen; bei 882°C wandelt es sich von der hexagonalen α - Phase in die kubisch raumzentrierte β - Phase um. Die Umwandlungstemperatur kann durch geringe Zusätze anderer Elemente beeinflusst werden. Diese Legierungselemente werden in neutrale (Sn, Zr), α - stabilisierende (Al, O, N, C) sowie β - stabilisierende (Mo, Fe, Cr, Co) eingeteilt.

Tab. 1: zusätzliche werkstoffkundliche Eigenschaften des Titans [16]

Schmelzpunkt F_p	$1668 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$
Linearer Ausdehnungskoeffizient (WAK) α bei 25°C	$8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
durchschnittlicher linearer Ausdehnungskoeffizient (WAK) α , 20 – 700°C	$9,0 - 10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Elastizitätsmodul E bei 25°C	100 -110 GPa
Wärmeleitfähigkeit λ bei 20- 25°C	22,6 – 20,1 W / mK

Die Wärmeleitfähigkeit beträgt bei 25°C ca. 21 W/mK und ist somit 14 mal geringer als die der Edelmetalllegierungen (bis 300 W/mK). Folglich ist die Gefahr einer Pulpenirritation vergleichsweise gering. [17]

Hervorzuheben ist ferner die Röntgentransparenz des Titans, die die Beurteilung eines Zahnstumpfs oder die Kariesdiagnostik unter Titankonstruktionen ermöglicht. [18] Gusstechnisch bedingte Hohlräume können ebenfalls identifiziert werden.

Die Zugfestigkeit des Titans ist vergleichbar mit der von Co-Cr-Legierungen. Der E-Modul liegt im Bereich von Goldlegierungen.

2.1.2 Verwendung von Titan in der Zahnmedizin

In der Zahnmedizin hat sich Titan als Implantatwerkstoff etabliert. Bereits 1968 verwendete es Linkow und 1969 Branemark. [19, 20] Heute wird Titan z.B. für indirekte Stiftaufbauten benutzt, während in der Kieferorthopädie unter anderem Drähte aus Titanlegierungen eingesetzt werden.

Der Einsatz von Titan in der restaurativen Zahnheilkunde wurde durch Weiterentwicklungen der Gusstechnik sowie durch Nutzung von CAD/CAM und Funkenerosions-Verfahren zur Herstellung individueller Werkstücke möglich.

Vorteilhaft für den Einsatz von Titan sind:

- hohe Biokompatibilität, günstiges Korrosionsverhalten, geringes Allergierisiko
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- niedriges spezifisches Gewicht
- Röntgenstrahldurchlässigkeit
- Geschmacksneutralität.

Das für die Zahnmedizin erhältliche Titan besitzt einen Reinheitsgrad von ca. 99,5%, die übrigen Bestandteile sind der Tab. 2 zu entnehmen. Das Titan wird in 4 Gruppen eingeteilt; hier bestimmt vor allem der Sauerstoffgehalt die mechanischen Eigenschaften, wie in Tab. 3 zusammengefasst wurde.

Tab. 2: Reinheitsgrade des Titans und deren Zusammensetzung in Massen-Prozent [%] nach DIN 17850 [21]

Werkstoff-Nr.	Reinheitsgrad	Fe	C	N	O	H
3.7025	Grad 1	0,20	0,08	0,05	0,12	0,01
3.7035	Grad 2	0,25	0,08	0,05	0,18	0,01
3.7055	Grad 3	0,30	0,10	0,05	0,25	0,01
3.7065	Grad 4	0,35	0,10	0,05	0,35	0,01

Tab. 3: mechanische Eigenschaften [21] sowie Anwendungsbereiche der einzelnen Titan-Gruppen

	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Vickershärte [HV]	Anwendungsbereich
Grad 1	290-410	30	120	Kronen, Brücken
Grad 2	390-450	22	150	Kronen, Brücken
Grad 3	460-590	18	170	Modellguss
Grad 4	540-740	16	200	Modellguss

2.2 Verarbeitung von Titan

2.2.1 Titan-Guss

Mit der Entwicklung der Titan-Gusstechnologie Mitte der achtziger Jahre wurde die Möglichkeit des individuellen Titan-Einzelgusses geschaffen. [22, 23] Um die hohe Schmelztemperatur zu erreichen, wurden Systeme entwickelt, die zum Aufschmelzen des Metalls die Lichtbogen-Technologie oder die Hochfrequenz-Induktion nutzen. Aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit des Titans sind spezielle Tiegel und Argon als Schutzgas nötig. Die Gussverfahren unterteilen sich in Vakuum-Druck-Guss- und Schleuderguss-Verfahren. [24, 25, 26, 27, 28]

Infolge des Gusses bildet sich durch die Reaktion des Titans mit Bestandteilen der Einbettmasse (z.B. Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel) an der Oberfläche eine Aufhärtungsschicht: die α -case. Abhängig von verwendeter Einbettmasse und der Schichtdicke des Metalls hat sie eine Dicke von 20-250 μ m. [28, 29]

Seit der Einführung der Gusstechnologie konnten etliche Verbesserungen erzielt werden. Dazu zählt vor allem die Entwicklung von reaktionsärmeren Einbettmassen, die zu einer

Verminderung der α -case führten.[30] Für die keramische Verblendung muss die α -case vollständig entfernt werden.[31, 32]

Ein weiterhin bestehendes Problem ist die Gefahr der Lunkerbildung. Da der Guss in eine stark abgekühlte Muffel von 400°C und niedriger erfolgt, unterliegt die Schmelze von ca. 1800°C einer extrem schnellen Erstarrung.

2.2.2 CAD/CAM Fertigung

Um die beschriebenen Probleme der Gusstechnik zu vermeiden, wurden Verarbeitungstechniken entwickelt, die mit Hilfe der CAD/CAM-Technologie die Gerüste aus einem Ti-Halbzeug herausfräsen bzw. die Form durch Funkenerosion erstellen.

Als Beispiele seien hierbei das DCS-System (CAD/CAM) und das Procera-System (Funkenerosion und Kopierfräsen) erwähnt. Diese Systeme besitzen gegenüber dem Titanguss den Vorteil, dass die α -case- und Lunkerbildung vermieden werden, das Werkstück keine Verunreinigungen erfährt und gleichzeitig die einheitliche Gefügestruktur beibehält.

Der Arbeitsvorgang wird bei diesen Systemen in drei Bereiche eingeteilt. Als Erstes werden die Daten mittels Scannern erfasst, bevor sie zumeist am Computer bearbeitet werden. Im letzten Schritt folgt die Herstellung der Restauration durch computergesteuerte Maschinen.

Die Passgenauigkeit ist bei den gefrästen Restaurationen mindestens so gut wie beim gegossenen Titan. [33, 34, 35]

2.3 Titan-Keramik

Aufgrund der materialspezifischen Eigenschaften des Titans konnten die bis dahin gebräuchlichen VMK-Verblendkeramiken nicht genutzt werden.

Die Hauptgründe dafür sind :

- Der niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient des Titans von ca. $9,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Extreme Affinität des Titans zu z.B. Luft und Sauerstoff
- Kristallgitterumwandlung bei 882 °C

Durch eine Reaktion mit Keramikbestandteilen bildet sich bereits bei Temperaturen von 750-800°C eine oxidative Reaktionsschicht an der Oberfläche des Titans. Bei Temperaturen von annähernd 1000°C, wie sie bei konventionellen Keramiken erreicht werden, würden die Oxidschichten extrem verstärkt und folglich der Verbund zur Keramik geschwächt werden. Überdies sind durch die Kristallgitterumwandlung Spannungen zu befürchten, die sich ebenfalls verbundschwächend auswirken können. Titan weist im Vergleich zu anderen Dentallegierungen einen besonders niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Die

Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Keramik und Metall müssen aufeinander abgestimmt sein, um Risse und Abplatzungen der Keramik zu vermeiden, wie sie bei der Verblendung von Titan mit herkömmlichen Keramiken entstehen würden. [36, 37]

Konventionelle Dentalkeramiken bestehen grundsätzlich aus zwei Gefügephasen: der Glasphase und der kristallinen Phase (vorwiegend Leuzit). Die Glasphase weist einen WAK von ca. $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf, während die Leuzitphase einen WAK von ca. $20\text{-}25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ besitzt. [38, 39] Die WAK-Anpassung an das Titan lässt sich durch die Vergrößerung des Glasmatrixanteils der Keramik und die Verringerung bzw. den Verzicht auf den Leuzitanteil erreichen, wie Abb. 1 zu entnehmen ist. [40] Von einigen Autoren wird als kristalliner Austauschstoff für das Leuzit das Aluminiumsilikat Mullit genannt. [41, 42] Nach Untersuchungen von Tinschert et al. konnte jedoch kein Nachweis von Mullitkristallen in Titankeramiken erbracht werden. [43]

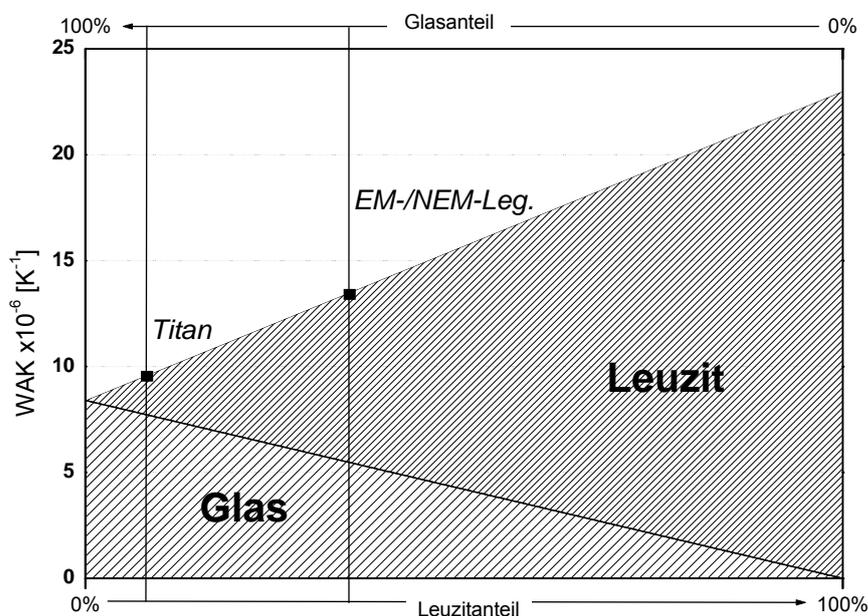


Abb. 1: Abhängigkeit des WAK einer Keramik vom Verhältnis des Glas-/ Leuzitanteils [43]

Die heute auf dem Markt befindlichen Titan-Keramik-Massen werden bei einer Temperatur von max. 820°C gesintert. Diese niedrige Brenntemperatur konnte unter anderem durch Erhöhung des als Flussmittel fungierenden, niedrigschmelzenden Na_2O -Anteiles erreicht werden. Im Zuge dessen wurde der Al_2O_3 -Anteil sowie das, die Leuzitbildung begünstigende, K_2O reduziert. In Abb. 2 sind die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen von Titankeramik und konventioneller Keramik dargestellt, welche weitgehend auf dem Weinsteinpatent beruht. [40, 42, 43, 44, 45]

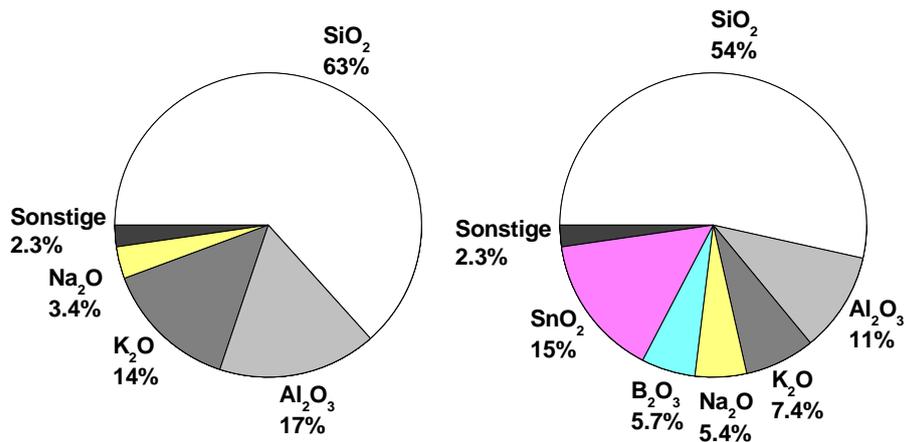


Abb. 2: (links) Zusammensetzung der konventionellen Metallkeramikgrundmasse nach dem Weinstein-Patent [44] (Trübungsmittel, wie SnO₂, sind nicht aufgeführt); (rechts) mittlere Zusammensetzung der titankeramischen Grundmassen VitaTitan, Duceratin, Tibond [43]

Für die Titan-Keramiken konnten, verglichen mit den konventionellen Keramiken, bisher keine negativen Auswirkungen hinsichtlich der Hydrolysebeständigkeit oder der Biegefestigkeit festgestellt werden.[40]

Auch die Resultate hinsichtlich der Ästhetik heutiger Titan-Keramik-Massen sind mit konventionellen Keramiken vergleichbar. Sehr gute Eigenschaften in Transparenz, Transluzenz und Opaleszenz führten dazu, dass niedrighschmelzende Keramiken auch für die Anwendung bei Edelmetall und NEM-Legierungen entwickelt wurden. [46, 47]

Die hohe Oxidationsneigung des Titans veranlasste die Hersteller spezielle Bonder zu entwickeln. Diese sollen auf der Titanoberfläche vorhandene Oxide auflösen und umschließen und durch ihre glasartige Beschaffenheit die Oberfläche gegen weitere Oxidation versiegeln.[43] Durch die Anwendung eines Bonders wurde von Gilbert et al. eine Verbesserung des Haftverbundes registriert; Schmelzer und Krueger erreichten ebenfalls zum Teil höhere Verbundwerte bei optimierten Haftbondern.[48, 49, 50] Hung et al. konnten dagegen keine signifikante Verbesserung durch die Verwendung eines Bonders feststellen.[51]

Leider wird durch die Verwendung von Bondern ein weiterer Keramikbrand notwendig, der neben dem erhöhtem Zeitaufwand vor allem eine zusätzliche thermische Belastung des Titans bedingt. Ebenso sind durch den Bonder ästhetische Nachteile nicht auszuschließen. [52]

2.4 Natron-Feldspat – Bestandteil der Dentalkeramiken

Feldspate sind Aluminiumsilikate, die Mischoxide zwischen Kieselsäure (SiO₂) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) in Verbindung mit basischen Oxiden wie Kaliumhydroxid (KOH) oder

Natriumhydroxid (NaOH) bilden. Die Dentalkeramiken bestehen zu 70-80% aus Feldspat, der hauptsächlich den glasähnlichen Charakter bestimmt; weitere Bestandteile sind Quarz (SiO_2 ; 15-20%) und Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; max. 10%). [53]

Innerhalb der Feldspatgruppe unterscheidet man:

- Kalifeldspat (Orthoklas) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$
- Natron-Feldspat (Albit) $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$
- Kalkfeldspat (Anorthit) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$

Natronfeldspat reduziert die Erweichungstemperatur und verleiht der Keramik ihre Transparenz. Aufgrund seines relativ niedrigen Schmelzpunktes (ca. 1125°C) findet er als Flussmittel Verwendung und besitzt gleichzeitig die Fähigkeit relativ große Mengen an Quarz und Kaolin bei Erwärmung zu lösen. Anders als der Kalifeldspat begünstigt der Natronfeldspat nicht die Leuzitbildung.

2.5 Bruchzähigkeit von Dentalkeramiken

Keramische Werkstoffe sind spröde; sie tolerieren zwar verhältnismäßig gut Druckspannungen, reagieren jedoch auf Zugspannungen sehr empfindlich, da sich das keramische Material nicht, wie Metall, verformen und Spannungen durch Abstumpfen des Rissgrundes abbauen kann. So werden Risse bei Druckbelastungen zusammengepresst und in ihrer Ausbreitung gehemmt. [40, 45] Bei Zug- und Scherbelastungen hingegen wird ein Riss auseinandergezogen und vergrößert, so dass es zum Bruch der Keramik kommt. Dieser Nachteil ist in der in Keramiken vorherrschenden kovalenten ionischen Bindung begründet, da hier bei Raumtemperatur die kritische Scherspannung geringer ist als die Festigkeit des Werkstoffes. Hinzu kommt, dass die Keramiken nicht homogen sind und Spannungen sich vor allem an winzigen Defekten, wie Poren oder Spalten in der Matrix konzentrieren. [40]

Der Widerstand, den ein Stoff gegen einen Bruch entgegengesetzt wird als kritische Bruchzähigkeit K_{Ic} (Einheit $\text{MPa m}^{0,5}$) bezeichnet. Metalle besitzen zum Beispiel eine Bruchzähigkeit von meist über $40 \text{ MPa m}^{0,5}$, wohingegen Keramiken für die Metallverblendung bei ca. $1 \text{ MPa m}^{0,5}$ liegen.

Bereits 1992 untersuchten Marx et al. die Bruchzähigkeit der zum damaligen Zeitpunkt erhältlichen Titan-Keramiken. Sie ermittelten Werte zwischen $0,8$ und $1,5 \text{ MPa m}^{0,5}$, welche den konventionellen Verblendkeramiken vergleichbar waren.

Die Bruchzähigkeit dient vornehmlich dazu das Versagensverhalten eines Materials vorhersagen zu können. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von Keramiken stellt die Intender-Methode dar. [54] Hierbei stützt sich die K_{Ic} -Wert-Bestimmung auf

die Erzeugung von definierten Belastungen mit Hilfe eines Vickershärtestamens und die dadurch resultierenden Risse.

2.6 Titan-Keramik-Verbund

Beim Verbund zwischen Titan und Keramik wird grundsätzlich von den Haftmechanismen ausgegangen, welche schon für den konventionellen Metall-Keramik-Verbund beschrieben wurden. Der Haftmechanismus konnte bisher allerdings in noch nicht allen Details geklärt werden.

Im wesentlichen werden vier Mechanismen unterschieden.

1. Chemische Bindung

Primär wird von einer chemischen Bindung zwischen Legierung und Keramik ausgegangen, die auf das Entstehen so genannter Haftoxide an der Legierungsoberfläche schließen lässt. Edelmetallen werden aus diesem Grund geringe Anteile oxidbildender Nichtedelmetalle zugegeben. Bei herkömmlichen Legierungen bewirkt ein Oxidbrand, welcher vor dem Keramikbrand erfolgt, dass sich eine Schicht von Haftoxiden an der Oberfläche bildet. Jedoch kann eine durch übermäßige Oxidation entstandene zu dicke Oxidschicht zu einer Schwächung des Verbundes führen, weshalb im Falle des gegossenen Titans vor dem Keramikbrand die α -case entfernt werden muss. [55]. Für eine sichere Entfernung ist es zwingend notwendig zusätzlich zum Sandstrahlen eine Bearbeitung mit Hartmetallfräsen vorzunehmen. [13, 56] Ein Oxidbrand darf beim Titan nicht erfolgen. [6, 7, 57]

2. Mechanische Retention

Um mechanische Haftung zu erreichen, bedarf es einer genügenden Oberflächenrauigkeit der zu verblendenden Gerüste, die durch Bearbeitung mit groben rotierenden Instrumenten oder durch Abstrahlen mit Korund gewährleistet ist. [58, 59, 60, 61] So wird die Oberfläche vergrößert und gereinigt sowie eine verbesserte Benetzbarkeit erreicht. [62, 63] Die keramische Masse kann im geschmolzenen Zustand die Retentionen umfließen und ist im erstarrten Zustand verankert. [61]

3. Kompressionskräfte beim Aufschrumpfen keramischer Massen

Durch den Schrumpfungsprozess der Keramik beim Brand bedingte, komprimierend wirkende Kräfte verursachen eine zusätzliche mechanische Retention. [64] Der WAK der Keramik soll hierbei geringfügig niedriger als der der Aufbrennlegierung sein, so dass die Keramik unter leichter Druckspannung gerät. [36, 59, 65, 66]

4. Bindung durch Adhäsion

Hier werden intermolekulare Kräfte, so genannte van der Waals-Kräfte, als ein weiterer Faktor des Haftverbundes angesehen. Diese Kräfte kommen meist durch Dipolbindungen zustande und wirken nur über kurze Distanzen. [66] Sie haben vor allem Einfluss auf die Benetzung der Metalloberfläche.

Konönen und Kivilathi haben die Titan-Keramik Verbundzone eingehend untersucht. So beobachteten sie eine Sauerstoffanreicherung des Titans und beschrieben modellhaft die mögliche Bildung von Titanoxiden und Titan-Silizium-Mischoxiden. [67] Dabei stützten sie sich auf Elementverteilungsanalysen, REM-Bilder sowie thermodynamische Berechnungen. Die Titan-Keramik-Kontaktzone kann dank dieser Analysen und Untersuchungen weiterer Autoren wie folgt schematisch dargestellt werden: [6, 7, 12, 68]

Titan		Keramikbinder			
α -Titan	α -Titan [O]	Verbundzone			normale Bonderzusammensetzung
		Titanoxide 1. TiO 2. Ti ₂ O ₃ 3. TiO ₂	Titansilizide und Mischoxide Ti Si [O] Ti Al [O] Dicke \approx 2 μ m ca. 1.000.000 Atomlagen	SiO ₂ + Na ₂ O Al ₂ O ₃ + K ₂ O TiO _x Dicke \approx 2 μ m ca. 1.000.000 Atomlagen	
		Problemzone			

Abb. 3: Schema der Titan-Keramik Kontaktzone [69]

Die Titansilizide und Mischoxide bestehen mehrheitlich aus Ti₅Si₃. [6, 12, 70, 71]

Durch die Löslichkeit von Sauerstoff und Silizium im α -Titan kommt es zu einer Diffusion von Sauerstoff und Siliziumionen in die oberflächliche Gitterstruktur des Titans. Umgekehrt diffundieren Titanionen in die Keramikmasse.

Der die Bruchfestigkeit limitierende Bereich befindet sich in der Schicht der verschiedenen Titanoxide. [7, 12, 70] Diese weisen verschiedene Kristallsysteme auf (vereinfacht):

- TiO_x Kochsalzgittertyp ($0,6 \leq x \leq 1,3$)
- Ti₂O₃ Korundtyp
- TiO₂ Rutiltyp

Hinzu kommt, dass die Titanoxide, abhängig von ihren verschiedenen Kristallkonfigurationen, Fehlstellengitter bilden können. Unter Zurücklassung von Leerstellen verlassen Titan- und Sauerstoffatome während der Oxidation ihre regulären Gitterplätze. Die dabei entstandenen

Defekte entsprechen dem von Schottky und Wagner beschriebenen Schottky-Defekt. [72, 73, 74] Die Kontaktflächen der verschiedenen Kristallgittersysteme und das erheblich in seiner normalen Struktur gestörte Fehlstellengitter stellen dabei die Sollbruchstellen des Systems dar. [69]

Für die rasante Oxidschichtbildung ist die mit der Temperatur steigende Sauerstoffbeweglichkeit verantwortlich, welche durch die entstehenden Fehlstellen noch begünstigt wird.

Nach mikroskopischen Untersuchungen der Kontaktzone fand man Risse unterschiedlich starken Ausmaßes. Zu erwähnen ist dabei, dass die Risse mit zunehmender Oberflächenrauigkeit weniger ausgeprägt waren und gleichzeitig höhere Verbundfestigkeitswerte ermittelt wurden. [70]

2.7 Bisherige Ansätze zur Verbesserung des Titan-Keramik-Verbundes

Wie bereits erwähnt, wird heute allgemein die sich beim Brennprozess ausbildende Oxidschicht als Schwachstelle im Verbund angesehen.

Unter der Zielsetzung, die Oxidation des Titans während des Brennvorgangs zu verringern, wurden Versuche unternommen, den Keramikbrand unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen. [75, 76, 77] Die Unternehmungen hatten nur wenig Erfolg, da als Hauptsauerstofflieferant für die Oxidation des Titans vor allem die Keramikbestandteile verantwortlich gemacht werden. [67]

Wehnert gelang es durch Siliziumimplantation der Titanoberfläche einen Haftfestigkeitsverlust nach Thermocycling zu verhindern. Die erzielten absoluten Haftfestigkeitswerte konnten das Niveau herkömmlicher VMK-Systeme jedoch nicht erreichen. [68]

Wang et. al. konnten durch eine Beschichtung mit Chrom sowie mit Si_3N_4 eine Verringerung der Oxidationsrate und eine bessere Haftung erzielen. [78] Die von Krause durchgeführten Versuche bestätigten die durch Wang erreichte erhebliche Steigerung der Haftung jedoch nicht. [79] Sie konnten aufgrund geringerer Festigkeitswerte, vor allem nach künstlicher Alterung, keine Empfehlung für eine Siliziumnitrid-Beschichtung geben. Eine SiO_2 -Zwischenschicht wirkte sich hingegen positiv auf den Verbund aus.

Durch Titan-Plasma-Beschichtung sowie durch mechanische Retention verzeichnete Eckmann im Vergleich zur konventionell bearbeiteten Oberfläche einen signifikant höheren Haftverbund. [75]

Krjukow dagegen versuchte eine Passivierung der Titanoberfläche mit Hilfe eines modifizierten Partikelstrahlverfahrens, bei dem unter Schutzgasatmosphäre eine nicht oxidische Keramik (SiC ; Si_3N_4) als Strahlmittel Verwendung fand. Bei der Auswahl des Strahlmittels stützte er sich

auf Berechnungen der chemischen Triebkraft (Gibbs-Energie). Dabei wurden mögliche chemische Reaktionen simuliert wie sie während des Abstrahlprozesses und beim Keramikbrand unter Umständen auftreten. So war es theoretisch möglich bei verwendetem Strahlgut eine Oxidation der Titans mit Keramikbestandteilen auszuschließen. Nach Auswertung der ermittelten Scherfestigkeiten konnten der Methode zum Teil bessere Haftwerte gegenüber der konventionellen Konditionierung bestätigt werden. Bei Anwendung der alternativen Strahlmethode wurden jedoch in der Bonderschicht in großem Umfang Blasen festgestellt, so dass dieses Verfahren noch keine Eignung für den Dentalmarkt versprach. [69]

Weitere Brennzyklen hatten nach Untersuchungen von Pang et al. keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit zwischen Titan und Keramik. [80] Straelen hingegen beobachtete bei der Verdopplung von Brennzyklen von 4 auf 8 Brände wiederum eine signifikante Verschlechterung der Verbundwerte. [81]

Eliades und Kruse wiesen daraufhin, dass Abweichungen von der vorgegebenen Brenntemperatur den Titan-Keramik-Verbund schwächen. Sie ermittelten signifikante Festigkeitsverringerungen bei Über- und Unterschreitung der Solltemperatur von jeweils 10°C. [82, 83]

In Tab. 4 sind Verfahren und Methoden mit dem Ziel der Optimierung des Titan-Keramik-Verbundes zusammengefasst.

Tab. 4: Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund

Ziel der Untersuchung	Untersuchte Verfahren bzw. Methoden	Jahr / Lit.
Erhöhung der mechanischen Haftung	Schleifpapier mit verschiedenen Körnungen und Strahlen mit Al ₂ O ₃ verschiedener Körnung	1993 [13]
	Retentionsperlen	1994 [75] 1997 [84]
	Titan-Plasma Flame Beschichtung	1994 [75] 1996 [85] 1997 [84]
	Laserbehandlung	1995 [86] 1997 [84] 1998 [87]
	Hydroxylapatidbeschichtung	1997 [84]
	Ätzung	1997 [84]
	Unterschiedliche Oberflächen (mit und ohne Lunker) und Strahlen mit Al ₂ O ₃ 125µm	1998 [88]
	ZrO ₂ Strahlmittel	1999 [89]

Ziel der Untersuchung	Untersuchte Verfahren bzw. Methoden	Jahr / Lit.
Erhöhung der chemischen Haftung	Silicoater MD Verfahren	1994 [50] 1996 [48]
	Rocatec-Verfahren	1998 [90]
Reduktion der Titan-Sauerstoffaffinität	Metallische Zwischenschichten	1992 [70] 1993 [91]
	Schutzgas	1994 [75, 76, 77] 1996 [92]
Reduktion der Titan-Sauerstoffaffinität	SiO ₂ – Beschichtung	1995 [79]
	Si ₃ N ₄ – Beschichtung	1995 [79] 1997 [93]
	BaO Anteil des Bonders erhöhen	1996 [94]
	Si-Ionen-Implantation	1996 [68] 2002 [52, 95] 2004 [96]
	Verchromung	1997 [78, 93]
	Abstrahlen mit nichtoxidischem Strahlmittel SiC	2002 [69]
	Ceroxid – Beschichtung	2002 [52]
	ZrO ₂ - Beschichtung	2004 [96]
Optimierung des Keramikauftrages und Brennführung	Variation der Aufbrenntemperatur	1992 [97] 1995 [83]
	Mehrfachbrände	1995 [80] 1996 [48] 1997 [81]
	Bonderauftrag im Spray-on-Verfahren	1999 [89]

2.8 Verbundfestigkeitsprüfung

Die Festigkeit der Verbindung zwischen der Keramik und dem Titan ist das zentrale Problem in der VMK-Technik. Bei zu geringer Haftung kann es zu Abplatzungen der Keramik kommen. Da es sehr schwierig ist diese Defekte dauerhaft zu reparieren, ist es wichtig Voraussagen darüber zu machen, wie sich die verblendeten Objekte in der klinischen Anwendung verhalten können. [98] Zur Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Die in Deutschland am weitesten verbreiteten Testmethoden sind Druckscherfestigkeits- und Biegefestigkeitstests (Tab. 5).

Tab. 5: Beispiele für Biege- und Druckschertests

	Beschreiber	Verblendete Fläche
Biegefestigkeitstest	Schwickerath [99] Dreipunkt-Biegetest	ca. 24 mm ²
	Skandinavischer Vierpunkt-Biegetest Biegetest [70]	ca. 48 mm ²
Druckschertest	Schmitz und Schulmeyer [100]	ca. 18 mm ²
	Chong und Beach [101]	ca. 28 mm ²
	Berliner Abschertest [50]	ca. 50 mm ²

Beim Dreipunktbiegetest muss die Steifigkeit des Metallgerüsts sowie die Steifigkeit der Keramik berücksichtigt werden. [102] Dazu wird ein vom Elastizitätsmodul der Legierung abhängiger Koeffizient in die Berechnung der Verbundfestigkeit einbezogen, der sich nur auf den Metallträger bezieht.

Beim Gebrauch des Zahnersatzes wirken auf diesen Kräfte aus verschiedenen Richtungen, vorwiegend Druck- und Schubkräfte.[103, 104] Der Druck-Scherversuch besitzt laut Tiller die größte praktische Relevanz hinsichtlich der Simulation von Kaubelastungen im Mund.[105] Aufgrund der massiven und starren Prüfkörper ist die elastische Verformung nur sehr eingeschränkt möglich. Daher müssen die WAK-Werte von Titan und Keramik exakt aufeinander abgestimmt sein, um die Ergebnisse des Abscherversuchs nicht zu beeinflussen. [106] Als klinisch relevante Mindestanforderung für den Schmitz und Schulmeyer-Versuch wird ein Wert von 15 N/mm² angegeben. [107]

2.9 Plasmaimmersions - Ionenimplantation

Das Ziel der im Rahmen der zahnmedizinischen Werkstoffkunde verwendeten Verfahren zur Ionenimplantation ist die Reduktion der Sauerstoffaffinität des Titans während der Keramikbeschichtung. [74]

Bei Ionenimplantationsverfahren werden Ionen in einem gerichteten elektrischen Feld beschleunigt und treffen alsdann auf einen Festkörper. Die Ionen dringen in den Körper ein und bilden dabei eine oberflächliche Durchdringungsschicht. Die Ionenimplantation kann durch die Parameter Ionenenergie und Ionendosis beeinflusst werden. Die Ionenenergie bestimmt die Eindringtiefe, die Ionendosis die Anzahl der implantierten Ionen.

Bei der Plasmaimmersions-Ionenimplantation (PIII) findet zusätzlich zur Implantation eine Beschichtung statt. Das Werkstück taucht in das Plasma ein, so dass die zu behandelnden

Flächen vollständig vom Plasma umgeben sind. Durch das Anlegen einer negativen Hochspannung werden die Ionen aus dem Plasma zum Werkstück beschleunigt und implantiert. Da hierbei die gesamte Fläche gleichzeitig implantiert wird, ist dieses Verfahren gerade bei den in der Zahnmedizin anzutreffenden geometrischen Formen (Kronen/Brücken) außerordentlich produktiv.

Nach Wehnert wird durch eine Siliziumimplantation des Titans eine Titan-Silizium-Durchdringungszone geschaffen, die eine Passivierung der Oberfläche nach sich zieht und infolgedessen die Oxidation des Titans um den Faktor 10 reduziert. Die Ursache dafür sieht Wehnert in der durch die Auffüllung der Leerstellen im Titangitter mit Siliziumionen eingetretene Blockierung von Sauerstoffdiffusionswegen. [74]

3 Problemstellung

Der vermehrte Einsatz von CAD/CAM Systemen zur Herstellung zahnmedizinischer Restaurationen ermöglicht die Herstellung von Titangerüsten sehr hoher Güte. Anliegen dieser Studie ist die Gegenüberstellung von dem auf diese Weise verarbeiteten gefrästen Titan und dem ebenfalls gebräuchlichen gegossenen Titan. Besonderes Augenmerk liegt auf dem Vergleich der Verbundqualität zu zwei verschiedenen Titankeramikverblendmassen.

Zur Verbesserung dieses Verbundes werden spezielle Bonder, die durch ihre reduzierenden Eigenschaften die Oxidation des Titans verringern und damit die Haftung der Keramik erhöhen sollen, in der Praxis eingesetzt. Es wird der Einfluss der Bonder auf die Festigkeit des Titan-Keramik-Verbundes untersucht und bewertet.

Die Untersuchung des Titan-Keramikverbundes im Druck-Scherversuch ist darauf gerichtet,

- die Titan-Keramik-Verbundfestigkeit von gegossenem Titan und gefrästem Titan zu vergleichen;
- aufzuzeigen, ob Unterschiede hinsichtlich der Verbundfestigkeit zwischen den Titankeramiken Vita-Titan-Keramik und Triceram-Titankeramik bestehen und im Besonderen, welche Konsequenzen sich für die Verbundfestigkeit bei dem Verzicht auf die Verwendung eines Titankeramik-Bonders ergeben;
- zu ermitteln, welchen Einfluss die folgenden Varianten der Titan-Oberflächenkonditionierung haben:
 - die Siliziumimplantation mit dem Plasmainmersions-Ionenimplantations-Verfahren,
 - das galvanische Abscheiden einer Goldschicht,
 - die Bearbeitung mit Natron-Feldspat.

Im Zuge dessen soll die Titan-Keramik-Grenzschicht analysiert werden, um Rückschlüsse auf die aus der Verbundfestigkeitsprüfung erhaltenen Ergebnisse zu ermöglichen. Dafür sollen rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen, energiedispersive Röntgenanalyse sowie auflichtmikroskopische Untersuchungen herangezogen werden. Ziel ist es, die im Verlaufe des keramischen Brandes entstandenen Titanoxidschichten zu quantifizieren.

Darüber hinaus sollen über die Berechnung der Bruchzähigkeit der verwendeten Aufbrennkeramiken Aussagen über deren Festigkeit getroffen werden.

Als Referenz werden Verbundproben aus einer mit der dafür geeigneten Keramik verblendeten Cobalt-Basis-Legierung hergestellt und analog untersucht.

Außerdem werden Zirkondioxid-Prüfkörper mit der Triceram-Titankeramik verblendet, um einen direkten Vergleich einer Titankeramik auf zwei werkstofflich verschiedenen Gerüsten zu ermöglichen.

4 Material und Methode

4.1 Druck- Schertest

In dieser Arbeit wurden die unter klinischen Bedingungen wirkenden Kräfte durch einen Druck-Schertest simuliert. Dabei handelt es sich um eine Versuchsanordnung, die an die Scherversuche von Schmitz und Schulmeyer, Chong und Beach sowie dem Berliner Abschertest angelehnt ist. [50, 69, 100, 101] Wie in Abb. 4 und Abb. 5 zu sehen ist, wurden runde Prüfkörper eingesetzt.

Der eingespannte Prüfkörper wurde im Verbundbereich durch den Druckstempel bis zum Bruch belastet. Die dafür benötigte Scherkraft diente als Maß für die Verbundfestigkeit von Metall und Keramik.

Der Scherversuch wurde an der ZWICK-Universalprüfmaschine Typ Z005 unter Zuhilfenahme einer dafür konstruierten Einspannvorrichtung durchgeführt (Abb. 4). Bei der Belastung der Keramik mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mm/min kam ein planer Laststempel zur Anwendung, welcher möglichst nahe der Titan-Keramik-Grenze ansetzte.

Als Maß für die Verbundfestigkeit diente die Scherspannung.

$$\text{Scherspannung } \sigma = \frac{\text{Kraft } F \text{ [N]}}{\text{Fläche } A \text{ [mm}^2\text{]}}$$

Die Scherspannung wird in MPa angegeben. (1 MPa = 1 N/mm²)

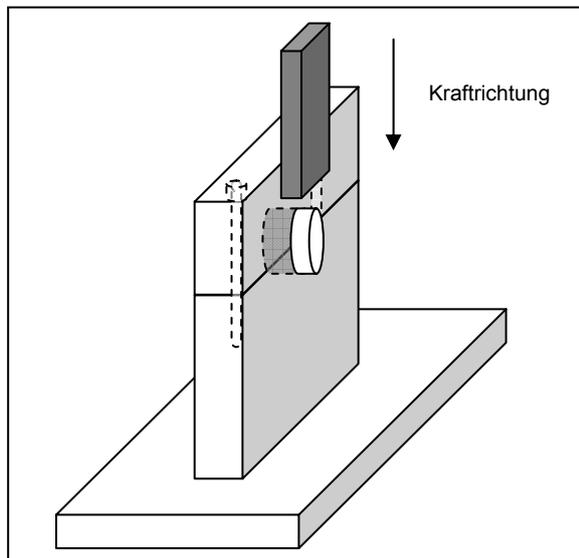


Abb. 4: schematische Darstellung der Abschervorrichtung

4.2 Die verwendeten Legierungen

Zur Herstellung der zu verblendenden Probekörper wurden folgende Legierungen verwendet:

Tab. 6: Legierungszusammensetzung

Rematitan Grad 1 (Fa. Dentaureum, Pforzheim, BRD)	Ti ca.99,6%	O 0,12%	N 0,05%	C 0,06%	H 0,013%
DC-Titan (Reintitan Grad 2) (DCS Dental AG, Allschwil, Schweiz)	Ti ca. 99,5%	O 0,18%	N 0,05%	C 0,06%	H 0,013%
Remanium 2000 (Fa. Dentaureum, Pforzheim, BRD)	Co 61,0%	Cr 25,0%	Mo 7,0%	W 5,0%	
DC-Zirkon (DCS Dental AG, Allschwil, Schweiz)	ZrO ₂ 95 %	Y ₂ O ₃ 5 %			

DC-Zirkon und Remanium 2000 dienten als Referenzmaterial. Bei DC-Zirkon handelt es sich um polykristallines, Yttrium-stabilisiertes, tetragonales HIP-Zirkondioxid.

Da zu erwarten war, dass sich der Reinheitsgrad des zu gießenden Titans durch den Gussvorgang verringert, wurde hierfür Titan Grad 1 vorgezogen.

4.3 Die verwendeten Keramiken

Verwendet wurden zwei Titankeramiken verschiedener Hersteller: Triceram (esprident / Dentaureum, Ispringen BRD) und Vita-Titan-Keramik (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen BRD). Es muss erwähnt werden, dass für die Keramik Triceram der Pulver-Bonder verwendet wurde, während bei der Vita-Titankeramik der Pasten-Bonder zum Einsatz kam.

Zur Verblendung der Vergleichslegierung Remanium 2000 wurde die Verblendkeramik Vita Omega 900 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen BRD) gewählt.

4.4 Probekörper

Es wurden 11 Probekörper für jede Messreihe angefertigt, wobei je 10 der Schertestung unterzogen wurden und einer für weitere Analysen zu Verfügung gestellt wurde, die ab Kapitel 4.6 näher erläutert werden.

4.4.1 Herstellung der Prüfkörper

Die Verbundfläche von Prüfkörper und Keramik beträgt 78,5 mm². Die Maße der Prüfkörper können der nachfolgenden Abbildung entnommen werden.

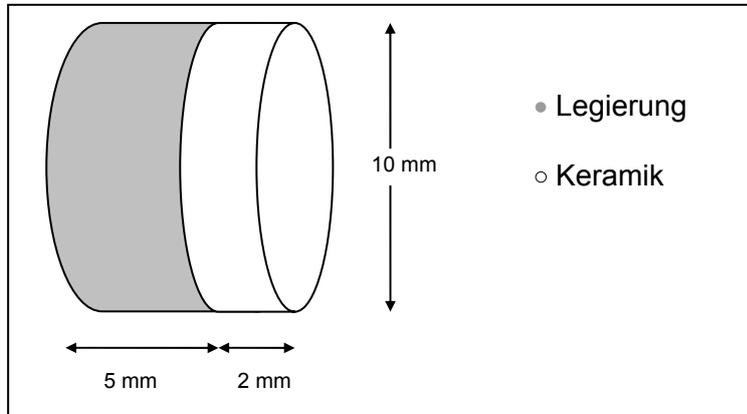


Abb. 5: Abmaße der Prüfkörper

4.4.1.1 Die gegossenen Probekörper

Die Wachsrohlinge wurden in einer um 0,2mm überdimensionierten Silikonform hergestellt. Diese Toleranz sollte den vollständigen Abtrag der α -case Schicht sicherstellen. Die Anstiftung der Wachsrohlinge erfolgte gemäß der Herstellerangaben, wobei der Hauptkanal T-förmig gestaltet ist. Pro Gussmuffel wurden vier Prüfkörper in Rematitan-Einbettmasse (Fa. Dentaurum, Pforzheim, BRD) eingebettet.

Der Guss erfolgte in der Rematitan-Gießanlage (Fa. Dentaurum, Pforzheim, BRD), wo Metall unter Argonschutzgas durch einen Lichtbogen aufgeschmolzen und im Vakuumdruck-Guss System vergossen wurde. Die Muffel, die beim Guss noch eine Temperatur von 400°C hatte, musste nach dem Guss im Wasserbad abgeschreckt werden.

Unter Anwendung des Schnell-Aufheiz-Verfahrens wurden die Remanium 2000 Referenzprobekörper in Bellavest SH Einbettmasse (Bego, Bremen, BRD) eingebettet. Die Gusskanalgestaltung entsprach der der Titanprüfkörper. Gegossen wurde mittels der Vakuum-Druck-Gießanlage Nautilus (Bego, Bremen, BRD).

Die Prüfkörper wurden von Einbettmasse befreit und mit Korund 250µm abgestrahlt. Die zu verblendende Stirnseite konnte mit Hilfe eines Metallographie-Naßschleifgerätes PT 232 metasinex (Prätech Berlin) plangeschliffen werden. Es wurden Diamantschleifscheiben mit 54 µm (TESTA - Oberflächentechnologien Dieter Ziesmer, Kempen, BRD) verwendet. Die Randbereiche wurden mit kreuzverzahnten Fräsen (Fa. Komet - GEBR. BRASSELER GmbH & Co. KG, Lemgo, BRD) bearbeitet. Es wurde darauf geachtet die alpha-case vollständig zu entfernen.

4.4.1.2 Die gefrästen Prüfkörper

Die gefrästen Probekörper wurden von der Firma DCS aus gezogenem Titan Grad 2 hergestellt. Die anschließende Weiterverarbeitung unterschied sich nicht von der der gegossenen Titan-Körper.

4.4.2 Oberflächenkonditionierung der Metallverbundflächen

Vor der Verblendung wurden die Verbundflächen zur Keramik mit verschiedenen Konditionierungsverfahren behandelt. Die zu verblendenden Probekörper wurden:

- mit Korund Al_2O_3 der Korngröße 110 μm gestrahlt.
- Der Strahldruck betrug 3 bar.
- Die Strahldauer je Probekörper betrug ca. 10 sek..
- Der Strahlwinkel betrug 45°
- Abstand Düse zur Oberfläche betrug 3cm bei scannender Bestrahlung.

7 Prüfgruppen erfuhren nach dem Korundbestrahlen weitere Oberflächenbehandlungen:

- Gold galvanisiert (Schichtdicke ca. 10 μm)
Elform Galvano-Gold-Bad (Schütz-Dental, BRD)
Die Parameter der Galvanisierung sind im Anhang aufgeführt.

Bei den goldbeschichteten Proben musste nur eine Opaker-Schicht aufgetragen werden, da bereits eine ausreichende Deckung erzielt wurde.
- Silizium-Ionen implantiert und abgeschieden (BCB – Gesellschaft für BioCompatible Beschichtung mbH, Neubrandenburg, BRD)
Silizium-Ionen-Implantation und Abscheidung im Plasma-Immersions-Ionenimplantations-Verfahren (PII 100, CCR GmbH, Rheinbreitbach)
Dicke der abgeschiedenen Si-Schicht beträgt ca. 70nm
Die Parameter der Si-Beschichtung sind im Anhang aufgeführt.
- Natron-Feldspat gestrahlt
Die Korngröße des Natron-Feldspates ist nicht konstant, sie reicht von 150 μm bis über 400 μm . Die mittlere Korngröße liegt bei ca. 275 μm (Abb. 6 und Abb. 7). Da Feldspat eine geringere Härte besitzt als Korund, wurde die Korngröße größer gewählt. So sollte eine ähnliche Oberflächenrauigkeit erzielt werden wie bei Korund. Eigene Messungen der gemittelten Rautiefe R_z bestätigten diese Forderung.

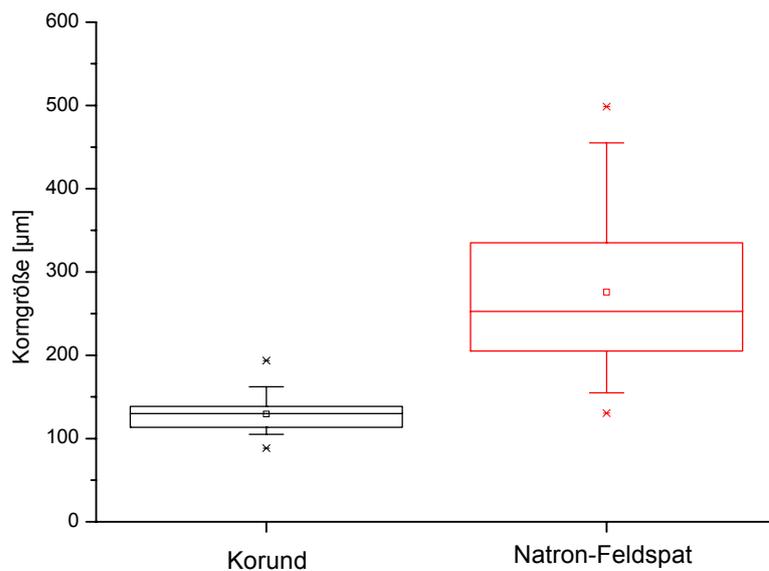


Abb. 6: Korngröße von Korund 110µm und Feldspat 275µm

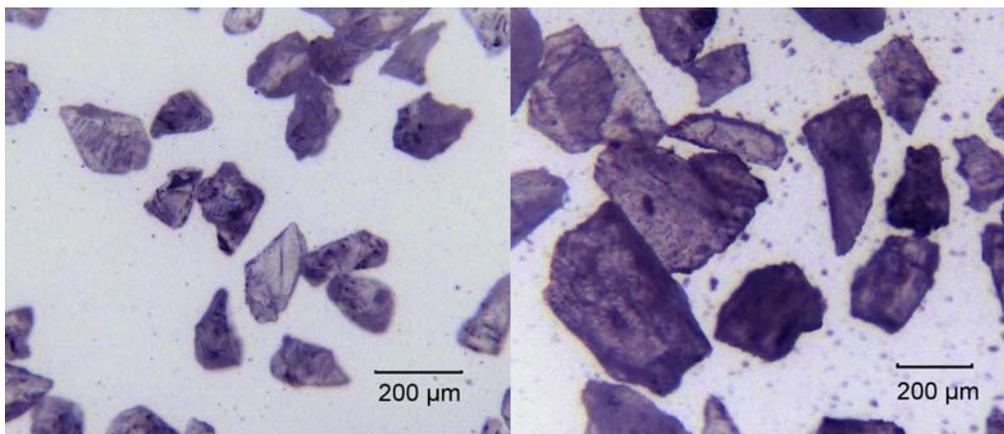


Abb. 7: Korund 110µm (links), Natron-Feldspat 275µm (rechts)

Drei Prüfgruppen wurden ausschließlich mit Natron-Feldspat Korngröße 275 µm gestrahlt. Die Bestrahlungsparameter waren jedoch dieselben wie bei Korund.

Zum Abstrahlen wurde ein Griffelstrahler in geschlossenem Gehäuse mit Absaugvorrichtung genutzt. Unmittelbar im Anschluss an die Abstrahlung erfolgte die Reinigung der Titankörper mit Hilfe eines Wasserdampfstrahlers. Der Bonder- bzw. Opakerauftrag folgte entsprechend den Herstellervorgaben nach 10-20 min.

In Tab. 7- Tab. 9 sind die Prüfserien zusammengefasst und erläutert.

Tab. 7: Titan und Vita-Titan-Keramik

Herstellung	Strahlmittel	Bonder	Kürzel
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja	V1+
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm	Nein	V1-
gegossen	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja	V2+
gegossen	Al ₂ O ₃ 110 µm	Nein	V2-

Tab. 8: Titan und Triceram-Keramik

gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja	T1+
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm	Nein	T1-
gegossen	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja	T2+
gegossen	Al ₂ O ₃ 110 µm	Nein	T2-
gefräst	Al ₂ O ₃ 120 µm + Si-Implantation	Ja	S1+
gegossen	Al ₂ O ₃ 120 µm + Si-Implantation	Ja	S2+
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm + Galvano-Gold-Beschichtung	Ja	G1+
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm + Natron-Feldspat 275 µm	Ja	FK1+
gefräst	Al ₂ O ₃ 110 µm + Natron-Feldspat 275 µm	Nein	FK1-
gegossen	Al ₂ O ₃ 110 µm + Natron-Feldspat 275 µm	Ja	FK2+
gefräst	Natron-Feldspat 275 µm	Ja	F1+
gefräst	Natron-Feldspat 275 µm	Nein	F1-
gegossen	Natron-Feldspat 275 µm	Ja	F2+

Die Buchstaben geben die Oberflächenvariationen bzw. die verwendete Keramik laut Tabelle an.

1 = gefrästes Titan 2 = gegossenes Titan + = mit Bonder - = ohne Bonder

Tab. 9: Referenz-Systeme

Träger	Herstellungs-Methode	Keramik	Strahlmittel	Bonder	Kürzel
DC-Zirkon	gefräst	Triceram	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja	Z
Remanium 2000	gegossen	Vita Omega 900	Al ₂ O ₃ 110 µm	Ja*	R

* Chrom-Kobalt- Bonding (Bredent)

4.4.3 Keramikbrand

Der Bonder wurde mit Hilfe eines dafür vorgesehenen Pinsels (Fa. Vita) auf die Probekörper aufgetragen. Bei den Prüfreißen, bei denen auf einen Bonder verzichtet wurde, erfolgte stattdessen der Auftrag des Opakers. Nach Herstellerangaben sind je 2 Opakerbrände durchgeführt worden, um eine vollständige und gleichmäßige Abdeckung des Titans zu gewährleisten. Bei den Galvano-Gold beschichteten Titanprüfkörpern sowie bei den Zirkondioxidprüfkörpern war aufgrund der helleren Untergründe nur je 1 Opakerbrand nötig. Es schlossen sich der Dentinbrand, Korrekturbrand und ein Glanzbrand an, d.h. es wurden insgesamt 5 bzw. 6 Brände vorgenommen. Auf die Verwendung von Schmelzmasse konnte verzichtet werden.

Alle Prüfkörper wurden im selben Keramikofen vom Typ Multimat MC II (Fa. DeTrey) gebrannt. Bei gleichmäßiger Verteilung in der Brennkammer wurden maximal 6 Probekörper gleichzeitig gebrannt.

Die Temperaturführungen für die jeweiligen Keramiken sind im Anhang verzeichnet.

Das Auftragen der Dentinmasse erfolgte mit einer Lehre (Abb. 8).

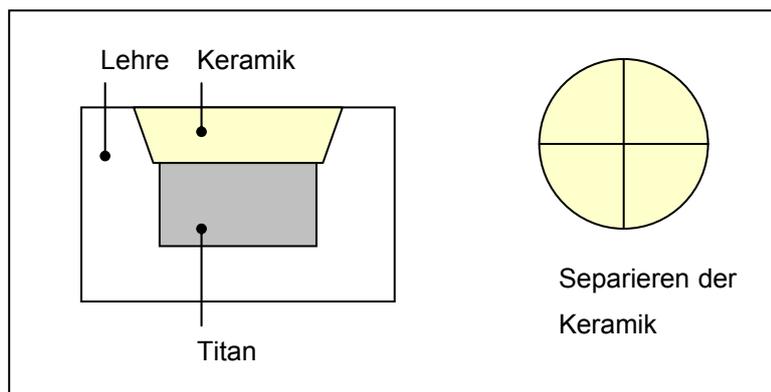


Abb. 8: Schematische Darstellung des Keramikauftrags mittels Lehre

Die Keramikschumpfung wurde durch einen von der Schablone vorgegebenen überdimensionierten Masseauftrag ausgeglichen. Aufgrund der relativ großen Verbundfläche von Metall und Keramik wurde die Keramik nach dem Schichten in vier Teile separiert, da die starke Keramikschumpfung beim ersten Brand zum Ablösen der Keramik im Randbereich führen könnte (Abb. 9). Dies zöge unter Umständen negative Auswirkungen auf die Verbundfestigkeit nach sich. [108]



Abb. 9: von links: Separierung der Keramik; Zustand nach dem I. Brand und II. Brand

Die Abkühlung der Prüfkörper nach dem Keramikbrand wurde standardisiert. Sobald nach Öffnung der Brennkammer die Temperatur 600°C erreichte, wurden die Prüfkörper entnommen. Die weitere Abkühlung erfolgte bei Zimmertemperatur.

Auf diese Weise sollte eine verstärkte Oxidation durch zu lange Wärmeeinwirkung vermieden und gleichzeitig durch zu rasches Abkühlen entstehende Spannungen und damit einhergehende Verminderung der Verbundfestigkeit verhindert werden. [109]

Die durch die Separierung entstandenen Keramikrisse wurden mit Keramikmasse aufgefüllt und mit Hilfe eines Riffelinstrumentes verdichtet. Nach dem 2. Dentinbrand (Korrekturbrand) wurden die Probekörper mit rotierenden Diamantschleifkörpern bearbeitet. Um Parallelität und einen geraden Übergang von Metall und Keramik zu erreichen, erfolgte das Beschleifen eingespannt in einem Frässtand (Combilabor, Heraeus) (Abb. 10), bei dem auch die seitlichen Metallanteile von überkonturierter Keramik befreit werden konnten. Abschließend erfolgte der Glanzbrand.

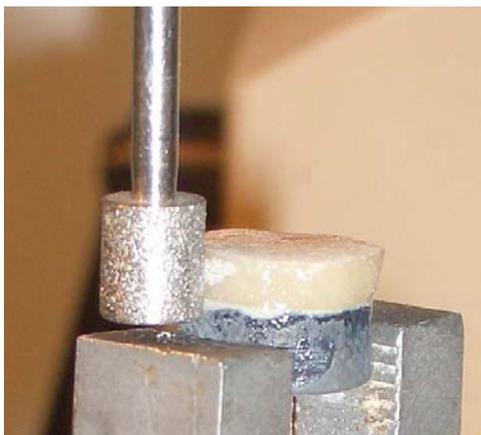


Abb. 10: in Frässtand eingespannter Prüfkörper

4.5 Vorbereitung der Prüfkörper für die analytischen Verfahren

Für eine mikroskopische Beurteilung der Verbundschicht zwischen Titan und Keramik wurde ein Prüfkörper pro Gruppe ausgewählt und vorbereitet.

Nachdem die Prüfkörper eingebettet und abgeschliffen wurden bis ein ca. 6 mm breiter Analysebereich vorlag, folgte das Planschleifen in einer Poliermaschine (Fa. Struers A/S, Ballerup, DK) mittels Siliziumkarbidpapier bis zur Größe 1200. Daraufhin wurden die Proben auf Perlontuch mit 9µm und 6µm Diamantsuspension vorpoliert. An die Reinigung im Ultraschallbad schloss sich das chemisch-mechanische Polieren mit einer Mischung aus O.P.S. (Oxid Polier Suspension; TESTA - Oberflächentechnologien Dieter Ziesmer, Kempen, BRD) und Wasserstoffperoxidlösung (30%) im Verhältnis 9:1 an. [110] Es erfolgte eine Zwischenätzung mit mit 4%iger Ammoniumbifluorid-Lösung. Der Poliervorgang wurde bei Bedarf für die verschiedenen Untersuchungsmethoden wiederholt. Die detaillierte Aufstellung der Arbeitsschritte und Materialien ist dem Anhang zu entnehmen.

4.6 REM- und EDX- Grenzflächenanalyse

Für REM und EDX Analyse wurde die Prüfkörperoberfläche mit Kohlenstoff besputtert. Die rasterelektronische Betrachtung wurde mit dem Elektronenmikroskop Cambridge 360 S (Fa. Leica) bei einer 375fachen Vergrößerung durchgeführt und fotografisch belegt. Parallel dazu erfolgte die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX; Röntec GmbH, Berlin), bei der ein fokussierter Röntgenstrahl punktuell auf der Objektoberfläche eine Röntgenemission induziert. Anschließend gab die Röntgenspektromie Aufschluss über die Elementkonzentration. Im Zuge dessen wurden vier Messflächen mit den Abmessungen von 50µm x 50µm gewählt, die sich im Titan, auf der Grenzfläche, im angrenzenden Bonder bzw. Opaker, in der Keramik befanden. Für die Identifikation der Werkstoffbestandteile erstellte der Computer anhand jedes Elementes charakteristische Energiepeaks. Die erhaltenen Datensätze konnten mit Hilfe des Programms Origin 6.0 (Microcal Software, USA) visualisiert werden.

4.7 Auflichtmikroskopische Analyse

Die auflichtmikroskopische Analyse erfolgte am Auflicht-Mikroskop Metaval (Fa. CZ Jena) in der Hellfeldtechnik. Sie diente folgenden Untersuchungen:

- Gefügeanalyse
- Messung der Oxidschichtdicke
- Messung der Randaufhärtung des Titans (Vickers Härte)
- Bestimmung der Bruchzähigkeit der verwendeten Keramiken

Es wurden Vergrößerungen zwischen x50 und x400 gewählt.

4.7.1 Gefügeanalyse und Messung der Oxidschichtdicke

Mit Hilfe der Titan-Farbätzung nach Weck wurden die Proben geätzt.[111] Es sollten nicht nur Morphologie und Korngröße des Gefüges von gegossenem Titan mit dem gefrästen Titan

verglichen, sondern ebenso die Unterschiede des Gefüges vor und nach dem Keramikbrand herausgearbeitet werden.

Bei der Ätzmethode nach Weck färbten sich die sauerstoffreichen Diffusionszonen weiß und waren dadurch deutlich von den übrigen Bereichen abgrenzbar. Diese hervorgehobene sauerstoffreiche Schicht wird nachfolgend als Oxidschicht bezeichnet. Nach folgender Methode konnte für die einzelnen Prüfgruppen die Oxidschichtdicke gemessen werden.

Je Prüfkörper wurden 10 Aufnahmen der Titan-Keramik-Grenzschicht mit einer an das Mikroskop angeschlossenen digitalen Fotokamera (Fa. Nikon) angefertigt. Daraufhin wurde mit Hilfe des Bildauswertungsprogramms Image P2 (H+K Messtechnik, Berlin) nach erfolgter Eichung die Fläche der Oxidschicht ermittelt. Dazu ist auf einer Länge von 150µm die Oxidschicht markiert worden (Abb. 11), bevor das Programm daraus die Fläche berechnete. Anschließend wurde die mittlere Oxidschichtdicke für den Bildausschnitt errechnet:

$$\text{mittlere Oxidschichtdicke } [\mu\text{m}] = \frac{\text{Fläche der Oxidschicht } [\mu\text{m}^2]}{\text{Länge des Abschnitts (150}\mu\text{m)}}$$

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass gegenüber Einzelmessungen eine geringe Streuung erreicht wird.

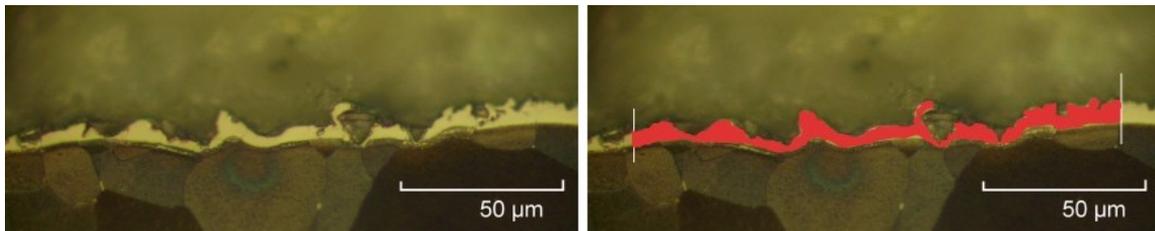


Abb. 11: Markierung der Oxidschicht in Anlehnung an das Bildauswertungsprogramm Image P2

4.7.2 Randaufhärtung des Titan

Die Härteprüfung nach Vickers fand an einer Mikrohärtprüfeinrichtung (Fa. Leitz) statt. Zunächst wurde die Probe für 30s mit einem Prüfgewicht von 100g belastet. Die standardisierten 9 Messpunkte befanden sich zwischen 20µm und 350µm im Abstand zum Rand bzw. zur angrenzenden Keramik. Die anschließende Auswertung wurde mit dem Auflicht-Mikroskop Metaval (CZ Jena) und der Image P2-Software vorgenommen. Im Test stand das gegossene dem gefrästem Titan gegenüber, sowohl vor als auch nach dem Keramikauftrag.

Der Berechnung der Härte liegt folgende Formel zugrunde:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot 1,8544}{d^2}$$

HV = Vickers-Härte

F = Prüflast [kp]

A = Eindruckfläche [μm^2]

d = Mittelwert der Diagonalen [μm]

4.7.3 Bruchzähigkeit der Keramik

Um mit Hilfe der Eindruckmethode den K_{Ic} -Wert zu ermitteln sind jeweils fünf bereits abgescherte Keramikanteile aus den drei verwendeten Keramiken ausgewählt und poliert worden. Unter einer Prüflast von 500g wurden die Eindrücke 15s am Vickershärte-Prüfgerät (Fa. Leitz) vorgenommen. Nachdem jedes Keramikplättchen sechs Prüfungen unterzogen wurde, konnten die Vickers-Eindrücke an einem Auflichtmikroskop fotografiert und ebenfalls am PC vermessen werden.

Die sich von den Ecken ausbildenden Risse (c) wurden beginnend vom Mittelpunkt des Vickerseindrucks vermessen. Zur Berechnung der Härte mussten die Diagonalen des Eindrucks (2a) bestimmt werden. (Abb. 12) Unter der Annahme, dass die drei Keramiken einen ähnlichen E-Modul besitzen, wurde auf die technisch aufwendige experimentelle Bestimmung des für die Berechnung notwendigen Wertes verzichtet. Es wurde für die drei Keramiken ein E-Modul-Wert von 70 GPa verwendet, bei dem es sich um einen durchschnittlichen Wert für Feldspatkeramiken handelt. Eine Abweichung des E-Moduls von 10% zöge eine Abweichung von 5% im K_{Ic} -Wert nach sich.

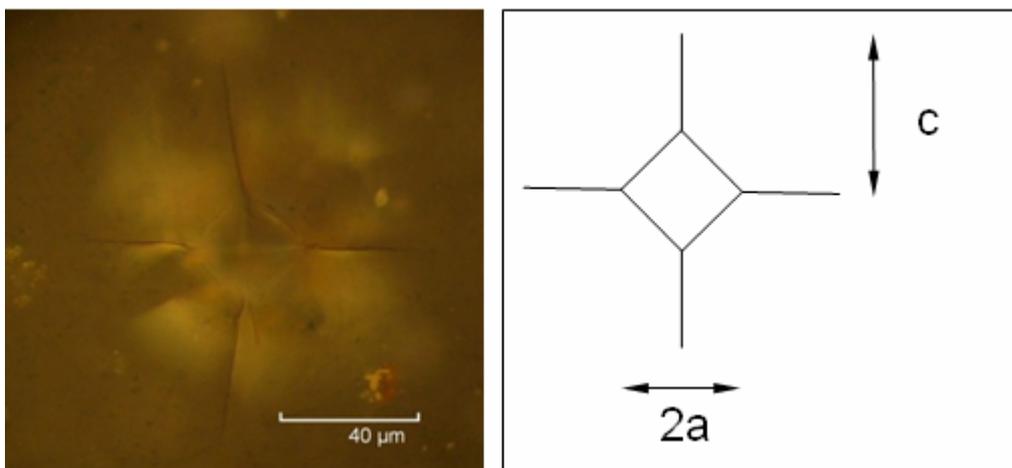


Abb. 12: Beispiel für Eindruck eines Vickers-Diamanten; schematische Darstellung c=Risslänge, 2a=Eindruckdiagonale

Der Berechnung des K_{IC} -Wertes liegt folgende Formel zugrunde:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} \cdot Fc^{1,5} \quad H = 0,47 \frac{F}{a^2}$$

F = Kraft = 4,903N

E = E-Modul = 70 GPa

H = Härte HV 0,5 / 15 (Härte resultierend aus der jeweiligen Eindruckdiagonale)

4.8 Bruchflächen-Analyse

Während der Scherprüfung verläuft der Bruch zum einen in der Titanoxidschicht, zum anderen in Anteilen der Keramik. Um das Verhältnis dieser Bruchverlaufsformen ermitteln zu können, wurden digitale Bilder der Bruchflächen mit einer Auflösung von 900dpi mit einem Flachbettscanner (Fa. Mustek) angefertigt. Anschließend erfolgte die Flächen-Analyse der Bilder durch das Programm Image P2 (H+K, Berlin).

4.9 Statistische Auswertung

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von Box-plot-Diagrammen visualisiert.(Abb. 13) Es wurde der Median sowie der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt.

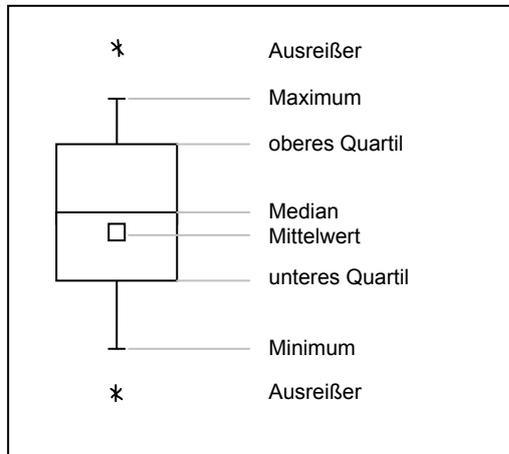


Abb. 13: Erläuterung des Box-Plot- Diagramms

Die statistische Auswertung geschah mit Hilfe des Programms SPSS 11.5. Aufgrund der geringen Anzahl von Stichproben konnte nicht von einer Normalverteilung der Werte ausgegangen werden. Daher wurden für die weitere Auswertung nicht-parametrische Tests herangezogen. Hier fand der U-Test nach Mann und Whitney als Zweistichprobenvergleich bei unabhängigen Stichproben Anwendung. Der Stichprobenumfang betrug $n=10$.

Der Tab. 10 sind die verwendeten Signifikanzniveaus zu entnehmen.

Tab. 10: Signifikanzniveau

	p	> 0,09	=	n.s.
0,09 ≥	p	> 0,05	=	t.s.
0,05 ≥	p	> 0,01	=	*
0,01 ≥	p	> 0,001	=	**
	p	≤ 0,001	=	***

n.s. = nicht signifikant

* = mit 95% Sicherheit signifikant

** = mit 99% Sicherheit signifikant

*** = mit 99,9% Sicherheit signifikant

Zudem wurde einer Fehlerwahrscheinlichkeit $0,09 \geq p > 0,05$ eine Tendenz zur Signifikanz zugesprochen (t.s.).

In den im Anhang aufgeführten Tabellen wird zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit zusätzlich der Variationskoeffizient (Streuung) in Prozent angegeben. Dabei handelt es sich um das Verhältnis zwischen der Standardabweichung und dem Mittelwert.

5 Ergebnisse

5.1 Druck-Scherversuch

Die Einzelwerte der Prüfserien sind im Anhang vermerkt. Die folgenden im Text aufgeführten Scherfestigkeitswerte stellen den Median-Wert der jeweiligen Serie dar.

5.1.1 Teil 1 – Titan-Keramik Verbundfestigkeit nach Abstrahlen mit Korund

Zunächst werden die Ergebnisse der Titan-Keramik-Kombinationen unter Berücksichtigung der Titan-Struktur vorgestellt, die durch die Art der Verarbeitung, Gießen bzw. Fräsen, bestimmt wird.

5.1.1.1 Festigkeit des Titan-Vita Titankeramik-Verbundes

In der Abb. 14 sind die Box-Plots der Verbundfestigkeitsprüfung zwischen Titan, sowohl gefräst als auch gegossen, und Vita-Titankeramik dargestellt.

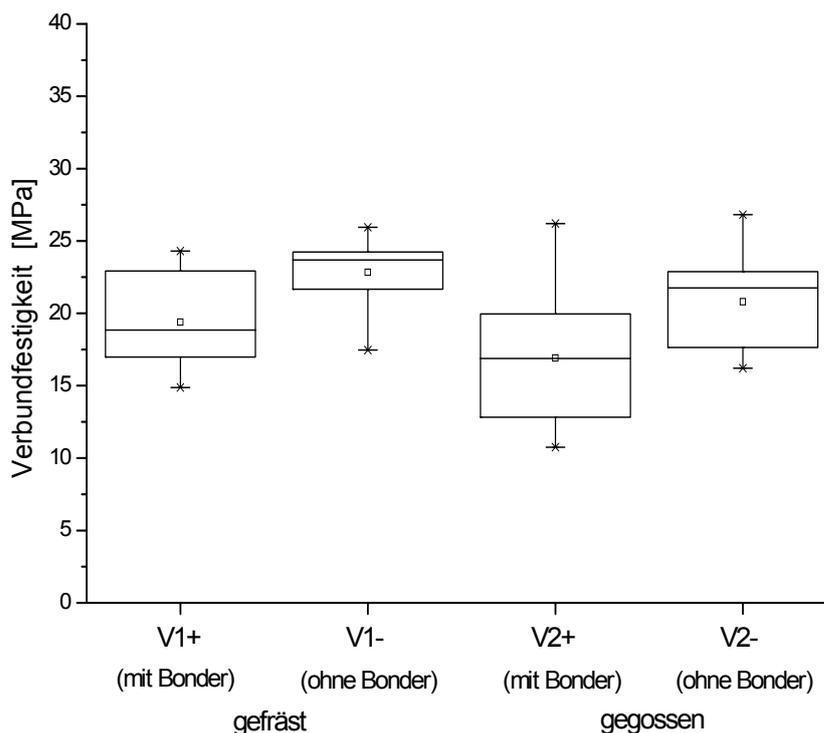


Abb. 14: Verbundfestigkeitswerte der Vita-Titan-Keramik

Für die gefrästen Titanprüfkörper ergab sich bei Verwendung des empfohlenen Bonders ein Wert von 18,8 MPa und bei Verzicht auf den Bonder wurden 23,6 MPa ermittelt. Bei gegossenem Titan lagen die Werte bei 16,4 MPa mit Bonder und bei 21,3 MPa ohne Bonder.

Die Verbundfestigkeitswerte der mit Vita-Titankeramik verblendeten Prüfkörper erreichten bei dem Verzicht auf den Bonder sowohl bei den gefrästen als auch bei den gegossenen Titankörpern höhere Werte. Fernerhin war bei den Prüfkörpern ohne Bonder eine geringere Streuung zu verzeichnen.

Die Unterschiede zwischen gefrästen und gegossenen Prüfkörpern fielen geringer aus, wobei die gefrästen Titankörper höhere Verbundfestigkeiten sowie eine geringere Streuung aufwiesen.

Tab. 11: Ergebnisse des U-Tests für Vita-Titankeramik

	V1+	V1-	V2+
V2-	n.s.	n.s.	*
V2+	n.s.	**	
V1-	t.s. ($p=0,052$)		

Die Haftfestigkeitswerte der ohne Bonder verblendeten Proben sind signifikant bzw. tendenziell signifikant höher als die Werte der Proben mit Verwendung von Bondern.

5.1.1.2 Festigkeit des Titan-Triceram Titankeramik-Verbundes

Die erhaltenen Verbundfestigkeitswerte aus den Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von Titan und Triceramkeramik sind in Abb. 15 zusammengefasst dargestellt.

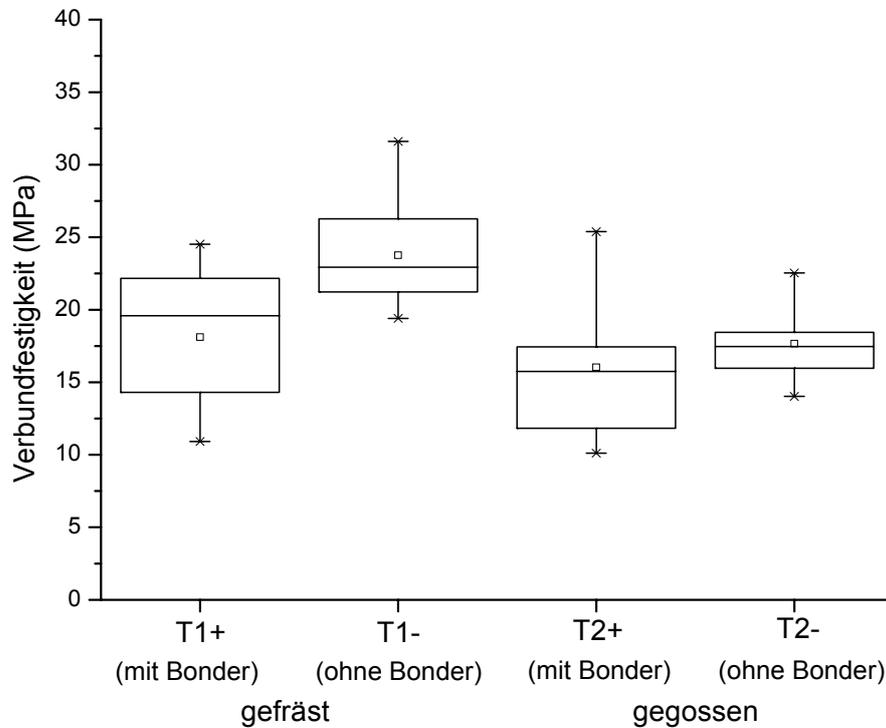


Abb. 15: Verbundfestigkeitswerte der Triceram-Keramik

Auch bei den mit Triceram verblendeten Prüfkörpern erreichte die Verbundfestigkeit bei Verblendung ohne Bonder sowohl bei den gefrästen als auch bei den gegossenen Titankörpern die höheren Werte. Desweiteren war die Streuung bei den Prüfkörpern ohne Bonder geringer. Für das gefräste Titan ergab sich bei Verwendung des Bonders ein Wert von 18,5 MPa und bei Verzicht auf den Bonder von 22,3 MPa. Bei gegossenem Titan lagen die Werte bei 15,5 MPa mit Bonder und bei 17,3 MPa ohne Bonder.

Die Werte der gefrästen Prüfkörper lagen im Vergleich mit den gegossenen Proben höher, im Falle der ohne Bonder verblendeten Serien ist dieser Unterschied signifikant.

Tab. 12: Ergebnisse des U-Tests für die Triceram-Keramik

	T1+	T1-	T2+
T2-	n.s.	**	n.s.
T2+	n.s.	**	
T1-	*		

Nur die Probe der Kombination gefrästes Titan und Verblendung ohne Bonder (T1-) ist signifikant verschieden zu den andern Prüfserien (siehe Tab. 12).

5.1.1.3 Vergleich zwischen Vita-Titankeramik und Triceram

Im folgenden werden die vorgenannten Ergebnisse auf Unterschiede zwischen den beiden Keramiken untersucht.

Tab. 13: Ergebnisse des U-Tests für gegossenes Titan

	T2+	T2-	V2+
V2-	*	*	*
V2+	n.s.	n.s.	
T2-	n.s.		

Im Vergleich aller Probekörper auf gegossenem Titan konnte sich die Verblendvariante Vita-Titan-Keramik ohne Bonder (V2-) mit der höheren Verbundfestigkeit signifikant von den anderen Varianten abheben (siehe Tab. 13).

Tab. 14: Ergebnisse des U-Tests für gefrästes Titan

	T1+	T1-	V1+
V1-	*	n.s.	t.s. (p=0,052)
V1+	n.s.	*	
T1-	*		

Bei den gefrästen Probekörpern zeigten alle Proben ohne Bonder signifikant bzw. tendenziell höhere Verbundfestigkeitswerte gegenüber den Proben, die nach Herstellerangaben unter Zuhilfenahme des jeweiligen Bonders verblendet worden waren (siehe Tab. 14).

Tab. 15: Ergebnisse des U-Tests für Titan-Keramik-Kombinationen ohne Bonder

	T1-	T2-	V1-
V2-	n.s.	*	n.s.
V1-	n.s.	***	
T2-	**		

Lediglich die Probenkombination von gegossenem Titan und Triceram (T2-) unterschied sich mit niedrigeren Verbundfestigkeitswerten signifikant von den anderen Prüfgruppen (siehe Tab. 15).

Tab. 16: Ergebnisse des U-Tests für Titan-Keramik-Kombinationen mit Bonder

	T1+	T2+	V1+
V2+	n.s.	n.s.	n.s.
V1+	n.s.	n.s.	
T2+	n.s.		

Beim Vergleich der Prüfgruppen, bei denen der Bonder genutzt wurde, stellten sich in keiner Kombination signifikante Unterschiede ein (siehe Tab. 16).

5.1.2 Teil 2 – Festigkeit des Titan-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Oberflächenmodifikation

Der Schwerpunkt der Untersuchungen in diesem Kapitel richtet sich auf Auswirkungen der Variationen der verschiedenen Titanoberflächenmodifikationen, wie Siliziumimplantation, galvanische Goldbeschichtung und Feldspatabstrahlung.

5.1.2.1 Silizium-implantierte und galvanisch mit Gold beschichtete Probenoberflächen

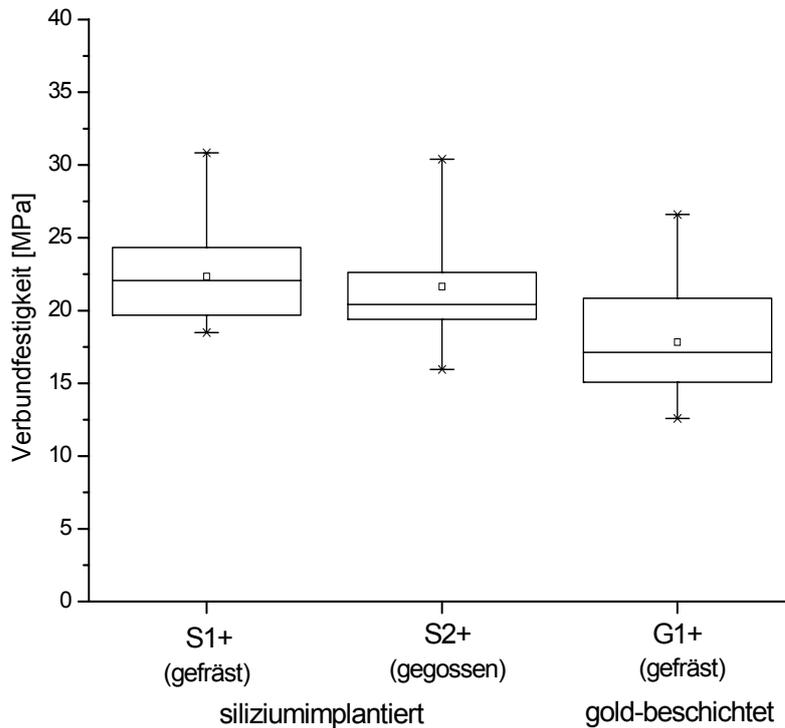


Abb. 16: Verbundfestigkeitswerte für die Si-implantierten und Gold-beschichteten Proben

Die Verbundfestigkeitswerte der in Abb. 16 zusammengefasst dargestellten, siliziumimplantierten Serien betragen für gefrästes Titan 21,2 MPa und für gegossenes Titan 20,3 MPa. Bei den gegossenen Proben war eine größere Streuung zu verzeichnen als bei den gefrästen Proben. Die Gold-beschichtete Probe erreichte einen Median-Wert von 16,8 MPa.

Tab. 17: Ergebnisse des U-Tests für Triceram Keramik mit Bonder

	S1+	S2+	T1+
T2+	**	*	n.s.
T1+	t.s.	n.s.	
S2+	n.s.		

Die beiden siliziumimplantierten Proben zeigen nur einen geringen nicht signifikanten Unterschied. Im Vergleich zu den nicht-implantierten Proben wurden höhere Verbundfestigkeitswerte erreicht. Bei den gefrästen Proben war durch Siliziumimplantation ein Festigkeitszuwachs von 15% (T1+ vs. S1+) zu verzeichnen. Bei den gegossenen Proben betrug er 31% (T2+ vs. S2+). Zum Teil besteht Signifikanz. (siehe Tab. 17)

Zwischen der goldbeschichteten Reihe und der Vergleichsreihe (T1+) ist kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die Messwertstreuungen sind jeweils relativ groß (T1+:27,4%; G1+:24,7%).

5.1.2.2 Natron-Feldspat - Abstrahlung

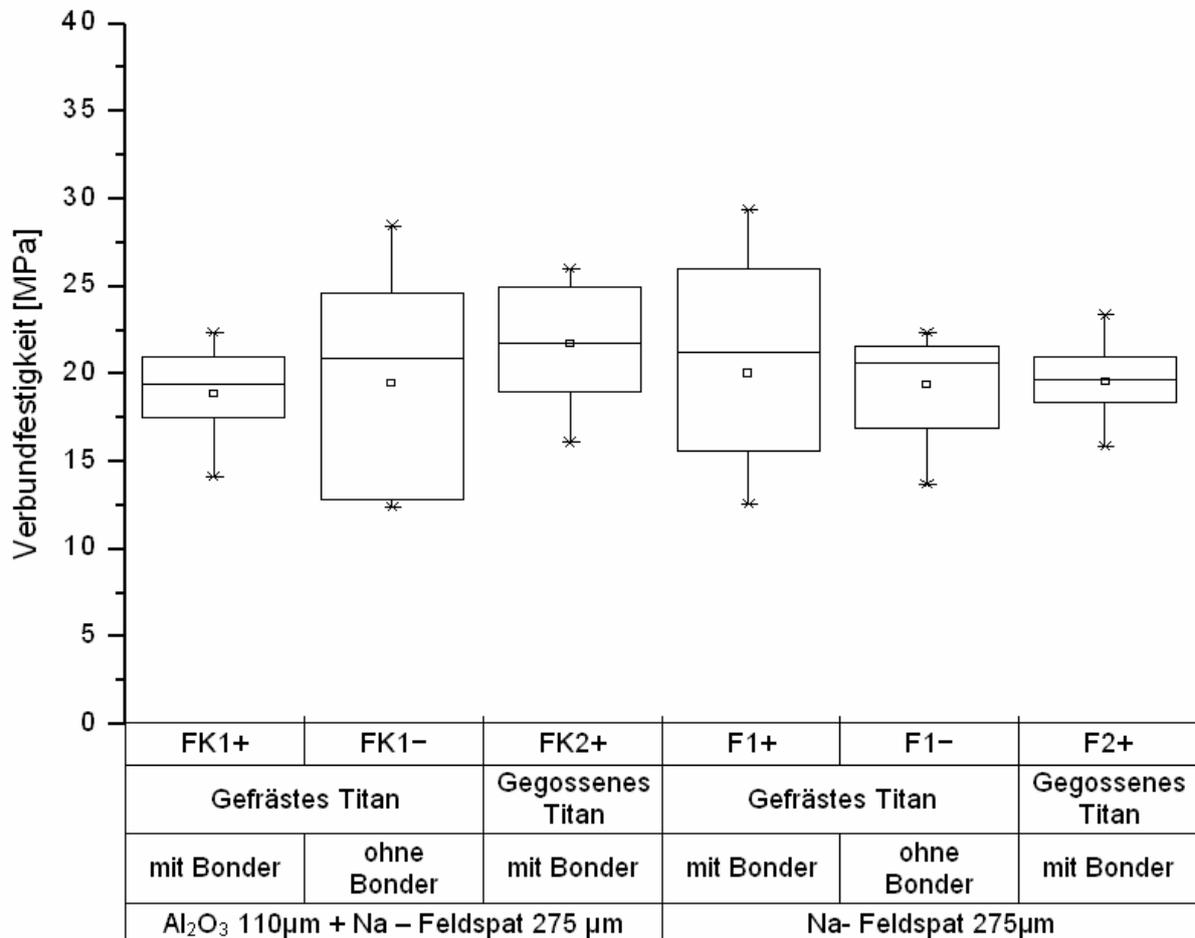


Abb. 17: Verbundfestigkeit von Titan, mit Feldspat abgestrahlt, und mit Triceram verblendet

Die Median-Werte der Feldspat-gestrahnten Serien bewegten sich zwischen 18,7 MPa (F1+) und 21,6 MPa (FK2+). Auffällig war die sehr große Streuung der Proben FK1- und F1+, welche sowohl die Maximal- als auch die Minimal-Werte in den Prüfgruppen vereinen. Bei der Prüfgruppe F2+ wurde die niedrigste Streuung im Rahmen dieser Untersuchung ermittelt.

Im Gegensatz zu den ausschließlich mit Korund gestrahlten Prüfreiien erreichte innerhalb der mit Feldspat konditionierten Serien eine Prüfgruppe aus gegossenem Titan (FK2+) den höchsten Medianwert.

Alle Ergebnisse der Prüfreiien mit Natron-Feldspat Oberflächenbearbeitung haben untereinander keine signifikanten Unterschiede ergeben.

Nachfolgend wurde ermittelt, ob signifikante Unterschiede zwischen den feldspatgestrahlten Proben und den anderen mit Triceram verblendeten Titanprüfgruppen (T, S, G-Gruppen) bestehen (Tab. 18).

Tab. 18: Ergebnisse des U-Tests für Feldspat-Gruppen

	T1+	T1-	T2+	T2-	S1+	S2+	G1+
FK1+	n.s.	**	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.
FK1-	n.s.						
FK2+	n.s.	n.s.	**	*	n.s.	n.s.	*
F1+	n.s.						
F1-	n.s.	t.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
F2+	n.s.	**	*	n.s.	t.s.	n.s.	n.s.

Die feldspatbehandelten Gruppen mit den größten Streubreiten FK1-, F1+ zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die Verbundfestigkeit von FK1+, der Feldspatprüfgruppe mit dem kleinsten Wert, ist signifikant geringer als die der Gruppen T1- und S1+. Andererseits ist der Verbundwert von FK2+ signifikant größer als die von T2+, T2- sowie G1+. Die Verbundfestigkeit von F2+ ist signifikant höher als T2+ und geringer als T1-.

5.1.3 Teil 3 - Verbundfestigkeit der Referenz-Systeme

Um eine Vergleichbarkeit zu alternativen Verblendsystemen zu ermöglichen, sind nachfolgend die Verbundfestigkeitswerte von DC-Zirkon + Triceram Keramik und Remanium 2000 + Vita Omega 900 Keramik (mit Bredent Chrom-Kobald-Bonding) aufgeführt.

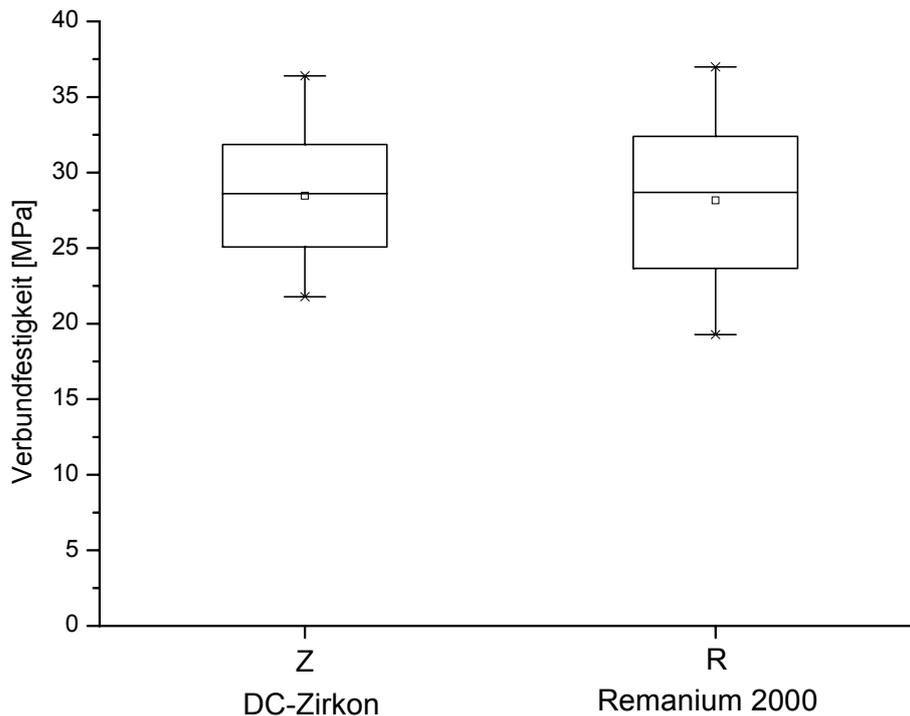


Abb. 18: Verbundfestigkeit der Referenzsysteme

Die Verbundfestigkeit von DC-Zirkon/Triceram liegt bei 28,3 MPa mit einer Messwertstreuung von 16,0%. Die Kombination Remanium 2000 / VitaOmega900 erreicht ähnliche Werte von 27,9 MPa bei einer Streuung von 21,2%. Damit übertreffen die Referenzsysteme deutlich die Werte der Titanprüfgruppen. Zum Beispiel ist die Scherfestigkeit des Systems DC-Zirkon-Triceram um 54% höher als die gefräste Titan-Probe (T1+) und um 83% höher als die gegossene Titan-Probe (T2+).

Zwischen beiden Gruppen (Z,R) besteht kein signifikanter Unterschied.

Tab. 19: Ergebnisse des U-Tests für die Referenzsysteme

	V1+	V1-	V2+	V2-	T1+	T1-	T2+	T2-	S1+	S2+
Z	***	**	***	***	***	*	***	***	**	**
R	***	*	***	**	**	t.s.	***	***	*	*

Verglichen mit allen Titanprüfgruppen ist die Verbundfestigkeit von DC-Zirkon/Triceram signifikant höher. Bei Remanium 2000 ist nur die Prüfgruppe T1- nicht signifikant verschieden. (Tab. 19)

5.2 Analyse der Verbundfläche

5.2.1 Makroskopische Analyse der Bruchflächen

Im folgenden Abschnitt sind repräsentative Bruchflächen von Prüfgruppen aufgelistet und beschrieben. Dabei handelte es sich um Stichproben, die verschiedene Bruchformen visualisieren sollten. Prüfgruppen mit ähnlichen Merkmalen wurden in Gruppen zusammengefasst. Links im Bild befindet sich die Titan- / Legierungs-Seite und rechts die entsprechende abgescherte Keramik-Hälfte. Der Kraftangriff erfolgte am oberen Scheitelpunkt.



Nebenstehendes Bild zeigte sich bei allen Titanprüfkörpern, welche nur mit Korund sowie Natron-Feldspat abgestrahlt wurden, ausgenommen Vita-Titan-Keramikverblendung mit Bonder. Die Oberflächen der Prüfkörper zeigen nur Reste der Dentin-Keramikmasse. Der größere Anteil der Bruchfläche wird sowohl auf der Titan- als auch auf der Keramikseite von der makroskopisch gleichmäßigen grauen Titan-Oxid-Schicht eingenommen.

Abb. 19: FK1- Nr.2



mit Vita-Titankeramik Pastenbonder verblendeter Prüfkörper
Im oberen Bereich sind Dentin-Keramikmasse-Reste erkennbar. Die dunkle Fläche im linken Bild zeigt Reste des Bonders, welche an Bruchflächen in der Oxidschicht grenzen (graue Bereiche). Auf dem Keramikgegenstück sind wenige Bereiche der Titanoxidschicht vorhanden (grau), die größte Fläche nimmt der Bonder oder der Opaker ein (weiß).

Abb. 20: V1+ Nr.10



Siliziumimplantierter Titanprüfkörper

Auf der Titanseite sind dunklere Bereiche erkennbar, welche auf der Keramikseite hell in Erscheinung treten. In diesen Bereichen erfolgte der Bruch innerhalb der Bonderschicht. Dieses Bild zeigte sich bei allen siliziumimplantierten gefrästen, aber nur bei einigen siliziumimplantierten gegossenen Proben.

Abb. 21: S1+ Nr.9



Galvano-Gold beschichteter Prüfkörper

Im oberen Abschnitt ist ein Keramikrest erkennbar. Reste des Goldauftrages befinden sich sowohl auf dem Titan als auch auf dem Keramikanteil. Der Bruch liegt zum Teil innerhalb der Goldschicht und ebenso zwischen Goldschicht und Bonder. Die grauen Bereiche im rechten Bildteil sind kennzeichnend für einen Bruchverlauf in der Titanoxid-Schicht.

Abb. 22: G1+ Nr.9



Zirkondioxid-Prüfkörper

Die Keramikbedeckung des Prüfkörpers ist großflächiger als bei den Titan-Proben. Der Zirkonprüfkörper ist größtenteils von einer dünnen Bonderschicht überzogen, was jedoch aufgrund des hellen Untergrundes im Bild nicht zu erkennen ist.

Abb. 23: Z Nr.8



Remanium 2000 / Vita Omega 900

Der Bruch verläuft hauptsächlich in der Keramik und der Opakerschicht. Die grünen Bereiche kennzeichnen einen Bruch in der Oxidschicht.

Abb. 24: R Nr.8

Ein Merkmal aller Gruppen ist der am Kraftangriffspunkt verbliebene Keramikrest.

5.2.2 Quantitative Bruchflächenanalyse

Tab. 20: Anteil keramikbedeckter Verbundfläche [%]

Mittelwerte \pm Standardabweichung	Titan geätzt		Titan gegossen	
	mit Bonder	ohne Bonder	mit Bonder	ohne Bonder
A ₀ Modifikation / Keramik				
Al ₂ O ₃ 110 μ m / Vita-Titan-Keramik	59,2 \pm 15,5	14,1 \pm 8,2	50,3 \pm 14,0	14,7 \pm 7,0
Al ₂ O ₃ 110 μ m / Triceram	12,3 \pm 3,9	13,4 \pm 3,3	13,0 \pm 7,9	8,1 \pm 5,1
Al ₂ O ₃ 110 μ m + Na-Feldspat 275 μ m / Triceram	16,9 \pm 9,8	11,6 \pm 3,3	12,5 \pm 7,1	
Na- Feldspat 275 μ m / Triceram	22,0 \pm 6,8	9,7 \pm 4,5	11,4 \pm 8,1	
Al ₂ O ₃ 125 μ m + Silizium-Implantation / Triceram	43,5 \pm 29,9	-	20,6 \pm 6,8	
Al ₂ O ₃ 110 μ m + Galvano-Gold / Triceram	(11,6 \pm 7,8)*			
Referenz - Prüfgruppen				
Zr-O ₂ / Al ₂ O ₃ 110 μ m / Triceram	(27,1 \pm 8,6)*			
Remanium 2000/ Al ₂ O ₃ 110 μ m / Vita Omega 900	45,6 \pm 23,1			

* Proben sind makroskopisch schwer auswertbar

Die mit Vita-Titankeramik Pastenbonder verblendeten Proben wiesen auf der abgescherten Fläche ausgedehnte Keramikrückstände auf, bei denen es sich hauptsächlich um Reste des Bonders handelte. Mit 43,5% erreichten die geätzten und siliziumimplantierten Proben einen ebenfalls hohen Bedeckungsgrad, während die übrigen Titanprüfgruppen lediglich Mittelwerte zwischen 8,1% und 22,0% erreichten.

Die Analyse der goldbeschichteten Probe und der DC-Zirkon Probe gestaltete sich auf Grund der hellen Untergründe schwierig. Die angegebenen Werte zeigen lediglich die Bedeckung mit Dentinkeramik- und Opakermasse.

Die Referenzgruppe Remanium wies vergleichsweise große Keramikrückstände auf.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Analyse der Verbundfläche

Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten wurden die Gruppen, die Übereinstimmungen in der Morphologie zeigten, zusammengefasst.

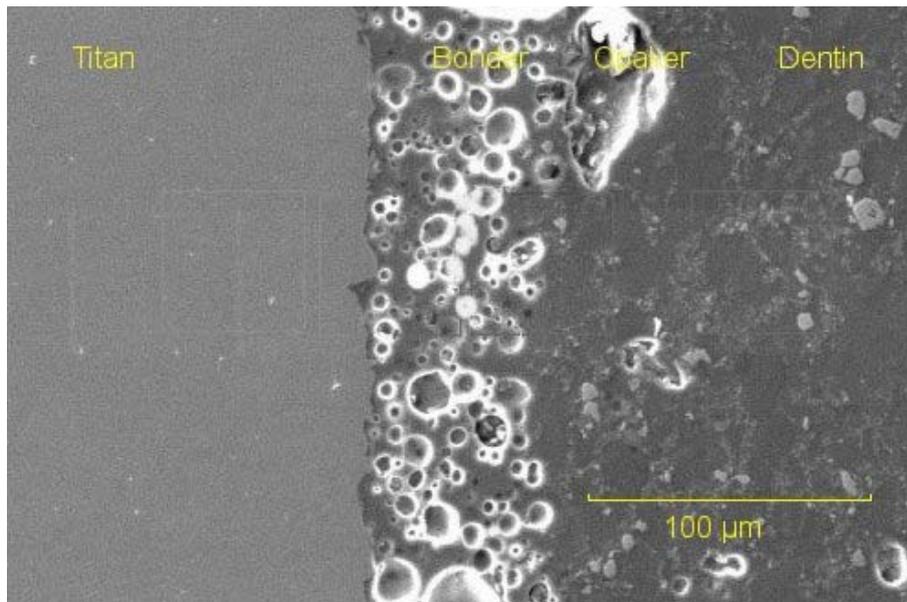


Abb. 25 REM Aufnahme Probe V2+

Abb. 25 ist stellvertretend für die Gruppen, bei denen der Vita-Titankeramik-Pastenbinder Anwendung fand (V1+,V2+). Die Bonderschicht bedeckt spaltfrei das Titan, ist aber nahezu vollständig von Blasen durchzogen.

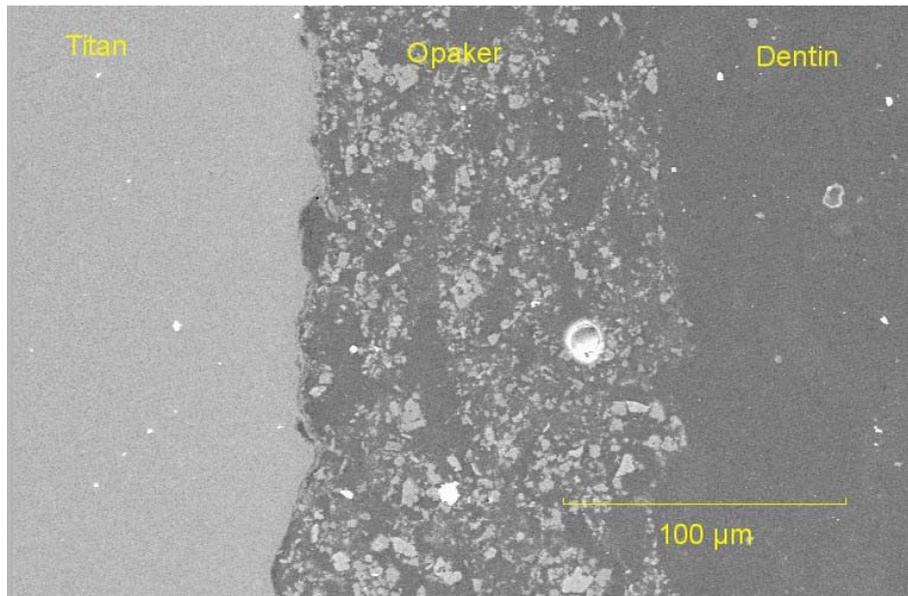


Abb. 26: REM Aufnahme Probe T1-

Abb. 26 vertritt alle Titanreihen, bei denen kein Bonder verwendet wurde (V1-,V2-,T1-,T2-,FK1-,F1-). Es ist eine spaltfreie Bedeckung der Titanoberfläche erkennbar, mit vereinzelt auftretenden kleine Blasen oder Hohlräumen.

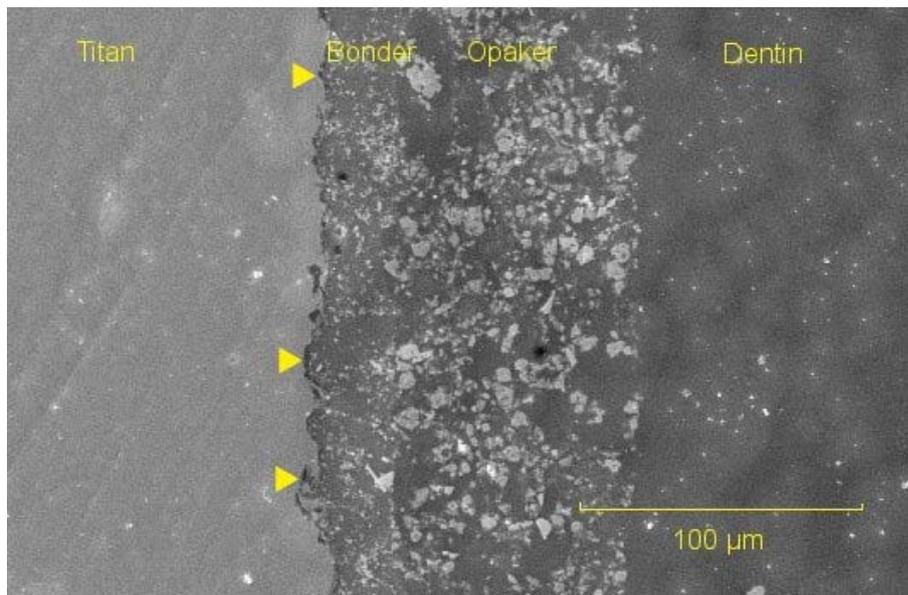


Abb. 27: REM Aufnahme Probe F2+

Abb. 27 steht für die Prüfgruppen, bei denen der Triceram- Bonder Verwendung fand (T1+,T2+, FK1+, FK2+, F1+, F2+, S1+,S2+), ausgenommen der goldbeschichtete Prüfkörper. Zwischen Bonder und Titan befinden sich häufiger Hohlräume bzw. Spalten, die im Bild dunkel gefärbt sind (siehe Markierung). Blasen sind nur vereinzelt vorhanden.

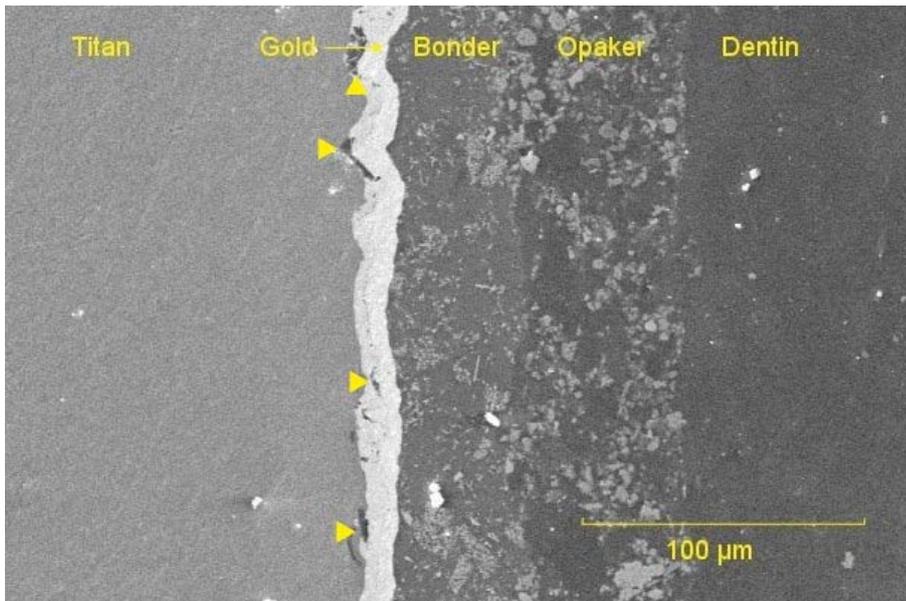


Abb. 28: REM Aufnahme Probe G1+

Die goldbeschichtete Prüfgruppe (Abb. 28) imponiert durch Spalten zwischen der Goldschicht und dem Titan sowie durch Risse innerhalb der Goldschicht. Der Bonder liegt spaltfrei und nahezu blasenfrei auf der Goldschicht.

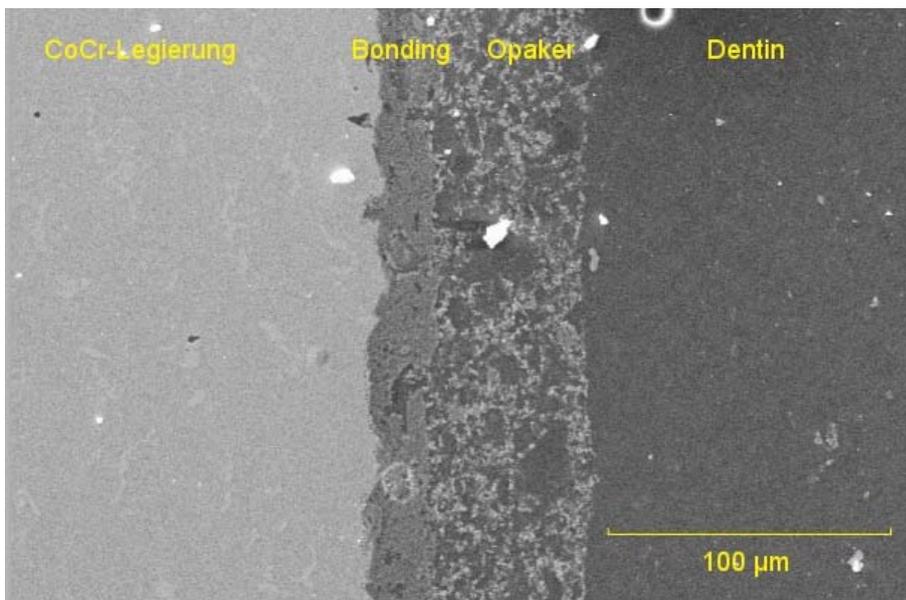


Abb. 29: REM Aufnahme Probe R

Bei der Kombination Remanium 2000 und VitaOmega900 mit Chrom-Kobald-Bonding (Bredent) erscheint das Bonding spaltfrei auf der Legierung (Abb. 29).

5.2.4.1 Vergleich von Triceram Bonder mit Triceram Opaker

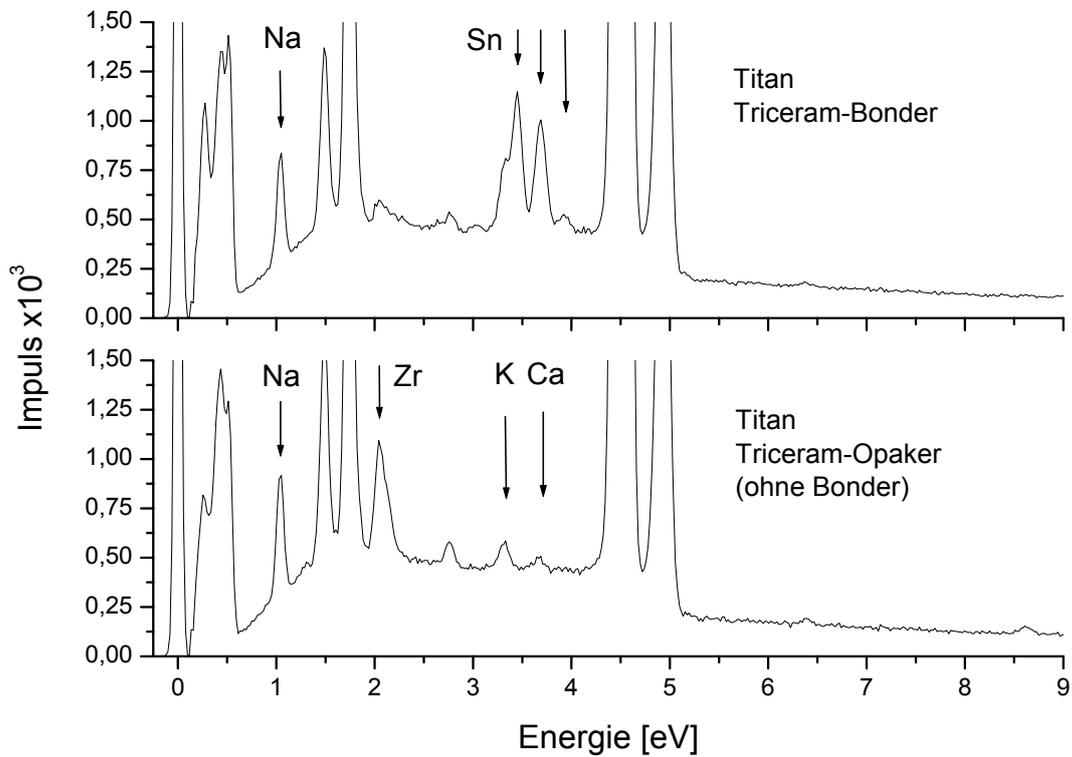


Abb. 30: EDX-Analyse der Grenzschicht Titan-Keramik bei Triceram-Verblendung

Erkennbare Unterschiede bestehen bei dem im Bonder zu findenden Element Zinn und bei dem Element Zirkon, das im Opaker vermehrt vorkommt. Kalium und Calcium sind ebenfalls im Bonder nachweisbar, werden im vorstehenden Diagramm zum Teil von Zinn überlagert, im Opaker sind die beiden Elemente stark reduziert. (siehe Abb. 30) Desweiteren konnten im Triceram-Bonder und Opaker Anteile von Barium nachgewiesen werden.

5.2.4.2 Vergleich von Vita-Titankeramik Bonder und Opaker

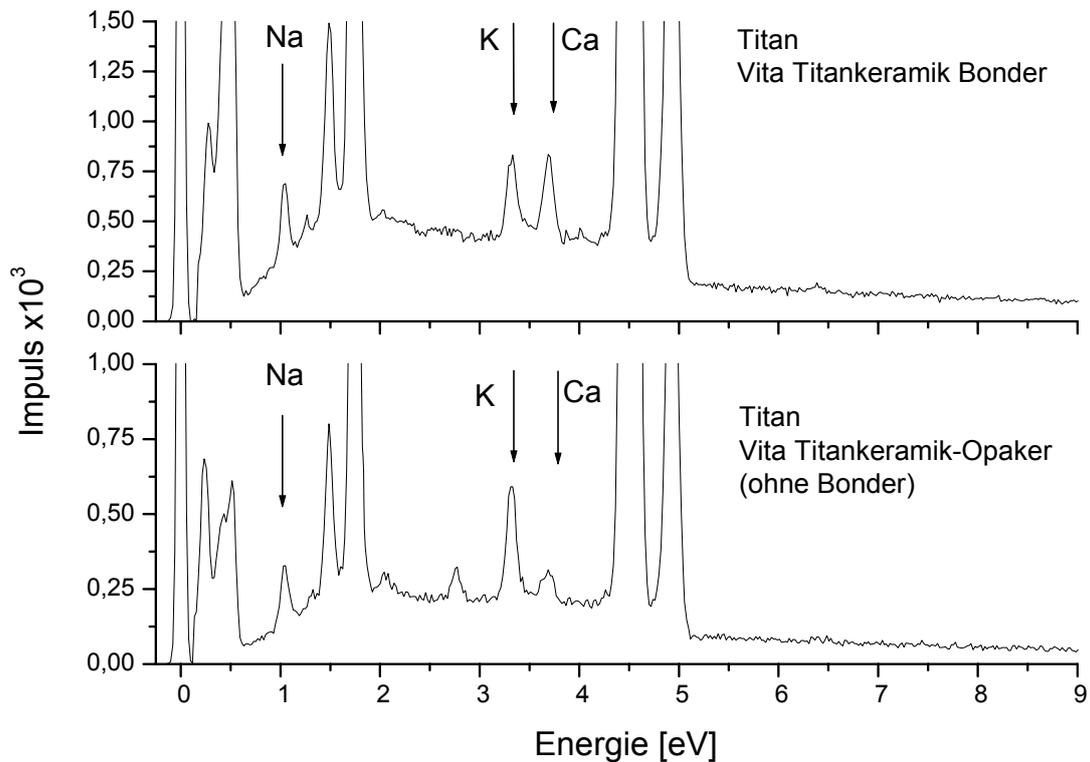


Abb. 31: EDX-Analyse der Grenzschicht Titan-Keramik bei Verblendung mit Vita-Titan-Keramik

Im Vergleich mit dem Bonder erhöht sich der Kalium-Anteil im Opaker und im umgekehrten Fall ist ein verringerter Calcium-Anteil im Opaker festzustellen (Abb. 31). Diese Beobachtungen decken sich mit Daten aus der Literatur. [82, 112] So wurde ebenfalls Barium im Bonder nachgewiesen.

Verglichen mit der Triceram Keramik sind die Elemente Zinn, Zirkon und Natrium in der Vita Titan-Keramik in wesentlich geringerem Umfang vorhanden.

In der Tab. 22 sind aus der Literatur entnommene Angaben der Keramik-Zusammensetzung aufgeführt. Daraus geht hervor, dass außerdem große Unterschiede beim Element Silizium bestehen, welches in der Triceram-Keramik wesentlich geringer konzentriert ist.

Tab. 22: Zusammensetzung in Gew.-% [112]

	Triceram		Vita-Titankeramik	
	Bonder (pulverförmig)	Opaker	Bonder (pastenförmig)	Opaker
Si	36,7	35,8	62,3	44,3
Al	7,9	9,1	6,6	8,0
Na	11,0	13,3	6,0	6,1
K	7,4	1,6	6,8	10,6
Ca	3,4	0,7	8,5	2,0
Sn	27,2	-	4,8	7,3
Ba	6,4	8,7	3,6	-
Zr	-	22,1	-	7,5
Ti	-	3,8	-	14,2
Zn	-	3,7	1,4	-
Fe	-	1,2	-	-

5.2.5 Randschichtaufhärtung des Titans an der Verbundzone zur Keramik

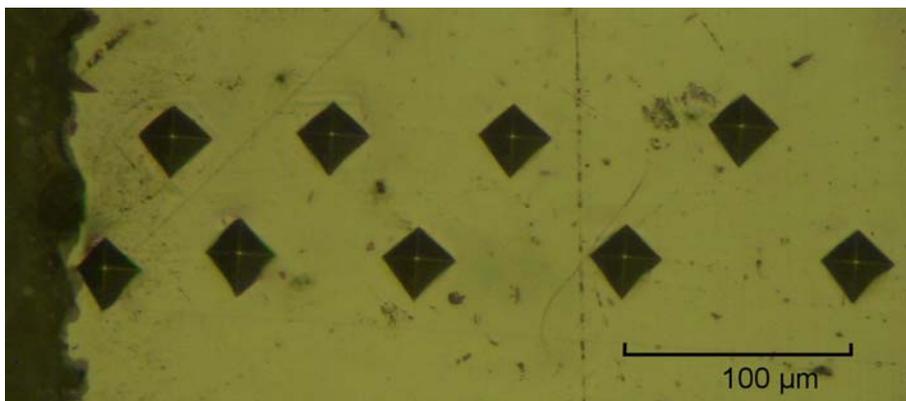


Abb. 32: Härteprofil mit Vickers-Eindrücken

Abb. 32 zeigt das Härteprofil eines Prüfkörpers aus gefrästem Titan mit aufgebrannter Keramik (rechts). Die Härte-Eindrücke sind gleichförmig und nehmen annähernd die gleiche Fläche ein.

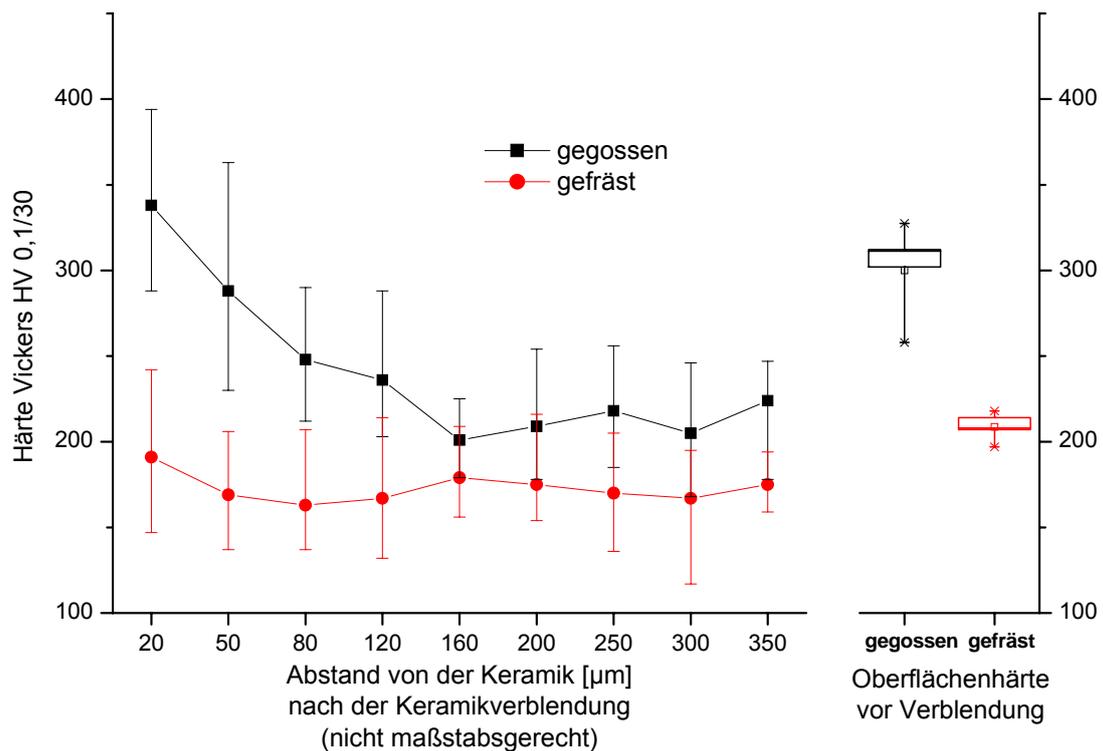


Abb. 33: Randaufhärtung des Titans nach dem Keramikbrand und Ausgangshärte

In Abb. 33 ist der Verlauf der Mikrohärtigkeit der grenzflächennahen Bereiche der gegossenen und gefrästen Titanprüfkörper dargestellt. Rechts sind die Ausgangssituationen der unverblendeten Prüfkörper zu sehen. Die Oberflächenhärtigkeit der gefrästen Prüfkörper beträgt im Mittel 205HV bei sehr geringer Streuung, während die Oberflächenhärtigkeit der gegossenen Proben mit einem Mittelwert von 300HV deutlich darüber liegt.

Bedingt durch den experimentellen Aufbau lag der erste Messpunkt bei 20µm, gemessen von der Grenzschicht zum Mittelpunkt der Vickers-Pyramide. Die Diagonale des Eindrucks erreichte bei einer Prüflast von 100g Ausmaße von ca. 22-35µm, damit wurde eine Auswertung am Auflichtmikroskop ermöglicht.

Bei dem gegossenen Titan war durch den Keramikbrand ein Anstieg der Härte zu beobachten. Der Mittelwert am ersten Messpunkt beträgt 338HV. Die Härte verringert sich bis in eine Tiefe von 160µm kontinuierlich und liegt dann bei einem Mittelwert von 211HV.

Für das gefräste Titan war dagegen ein Rückgang der mittleren Härte gegenüber dem Ausgangszustand zu verzeichnen; das Härteniveau blieb über den gesamten Messbereich relativ konstant. Zwar fiel der Wert vom ersten Messpunkt mit der größten Härte (191HV) zum dritten Messpunkt (163HV) signifikant ab, stieg jedoch im weiteren Verlauf wieder an.

Der Vergleich der Prüfkörper, die mit verschiedenen Keramiken verblendet wurden bzw. alternative Oberflächenmodifikationen erhielten, zeigten keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Randaufhärtung.

5.2.6 Das Gefüge des Titans

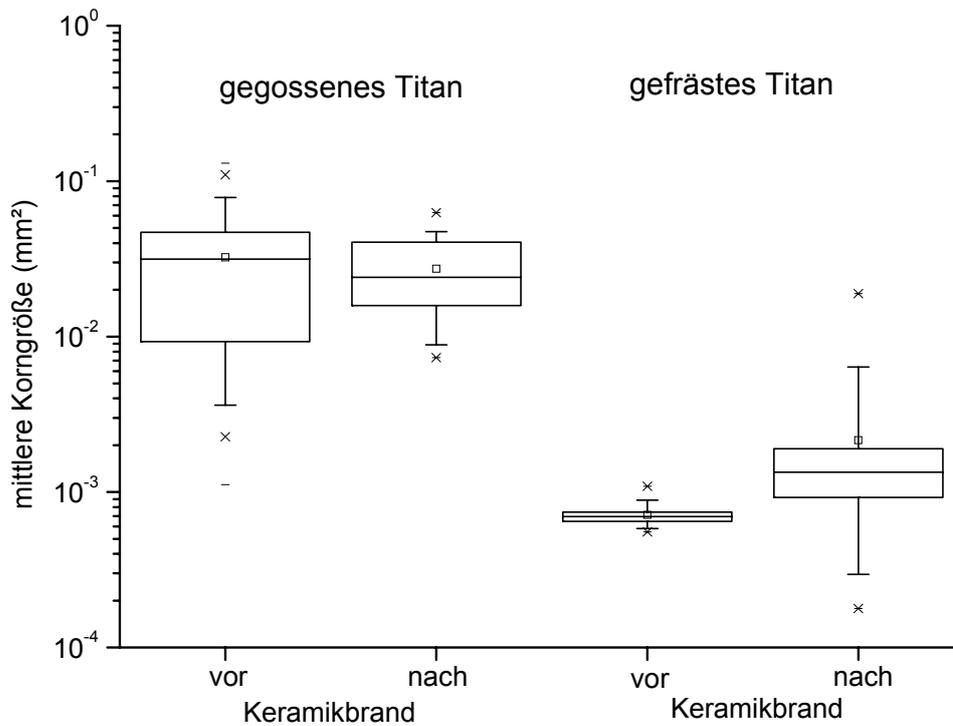


Abb. 34: mittlere Korngrößen für gegossenes und gefrästes Titan, vor und nach der Keramikverblendung

In der Abb. 34 sind die mittleren Korngrößen der verwendeten Titanformationen in einem Diagramm gegenübergestellt. Da die Einzelkorngrößen einen Bereich von ca. $300\mu\text{m}^2$ - $0,1\text{mm}^2$ abdecken, wurde eine logarithmische Skalierung gewählt. Das gegossene Titan weist vor dem Keramikbrand eine mittlere Korngröße von $0,032\text{mm}^2$ und danach $0,027\text{mm}^2$ auf, die Änderung ist nicht signifikant. Dagegen ist die Vergrößerung der mittleren Korngröße der gefrästen Prüfkörper von $713\mu\text{m}^2$ vor dem Brand auf $2150\mu\text{m}^2$ nach dem Brand hochsignifikant. Gleichmaßen ist ein signifikanter Unterschied zwischen gefrästem und gegossenem Titan zu verzeichnen.

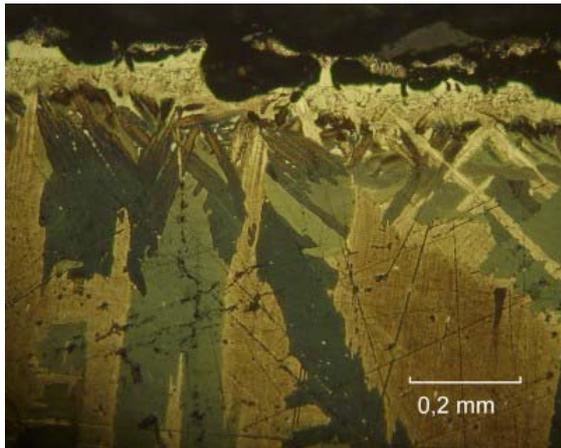


Abb. 35: alpha case

Am oberen Bildrand ist die alpha-case, die sich aus oxidischen Verbindungen aus Titan und Einbettmassebestandteilen zusammensetzt, zu erkennen.(Abb. 35) Dank der Ätzung nach Weck ist dieser Bereich durch seine helle Färbung hervorgehoben. [111]

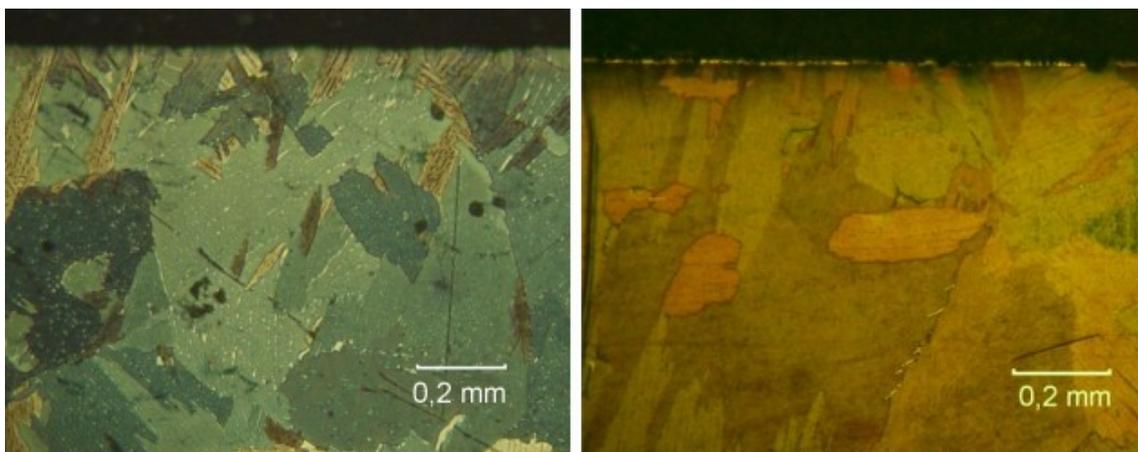


Abb. 36: gegossenes Titan; links vor der Verblendung, rechts danach

Bei dem gegossenen Titan ist kein struktureller Unterschied in der Gefügestruktur vor und nach der Verblendung ersichtlich. Das Gefüge weist Widmannstätten'sche Formationen auf und die Kristallite sind lamellar strukturiert. Zum Rand hin zeigt sich eine Verkleinerung der Körner.(Abb. 36)

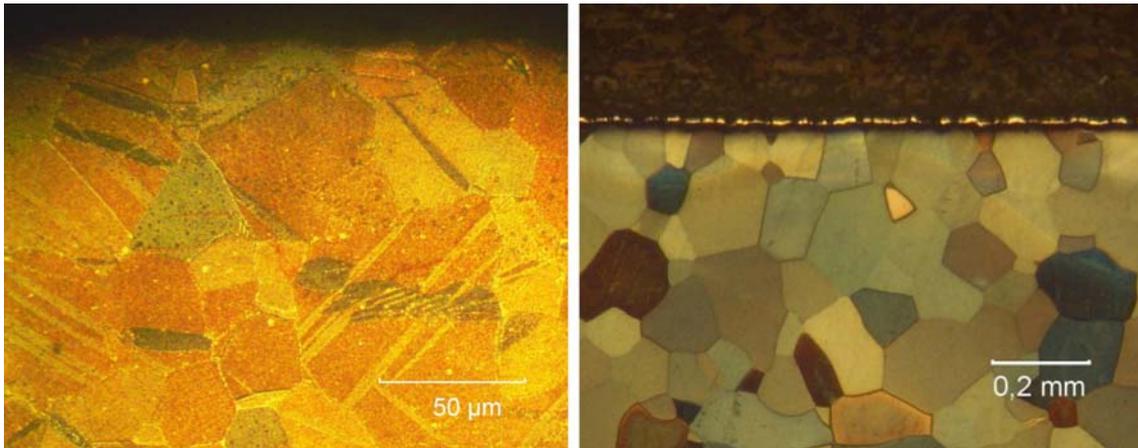


Abb. 37: gefrästes Titan; links vor der Verblendung, rechts danach

Bei dem unverblendeten gefrästen Titan sind Gleitbänder und Verformungszwillinge zu erkennen. Nach dem Keramikbrand sind die Kristallite zumeist vergrößert und gleichzeitig fand eine Homogenisierung statt. Es besteht weiterhin ein globuläres Gefüge. (Abb. 37)

5.2.7 Oxidschichtdicke der verblendeten Titanprüfkörper

An den korund- bzw. feldspatgestrahlten unverblendeten Titanproben war die Oxidschichtdicke lichtmikroskopisch nicht messbar. Erst nach dem Keramikbrennprozess erreichte die Oxidschicht Abmessungen, die eine Analyse mit beschriebenem Aufbau ermöglichten.

Eine detaillierte Übersicht über die Signifikanzniveaus der folgenden Ergebnisse ist dem Anhang zu entnehmen.

5.2.7.1 Oxidschichtdicke der mit Vita-Titankeramik verblendeten Serien

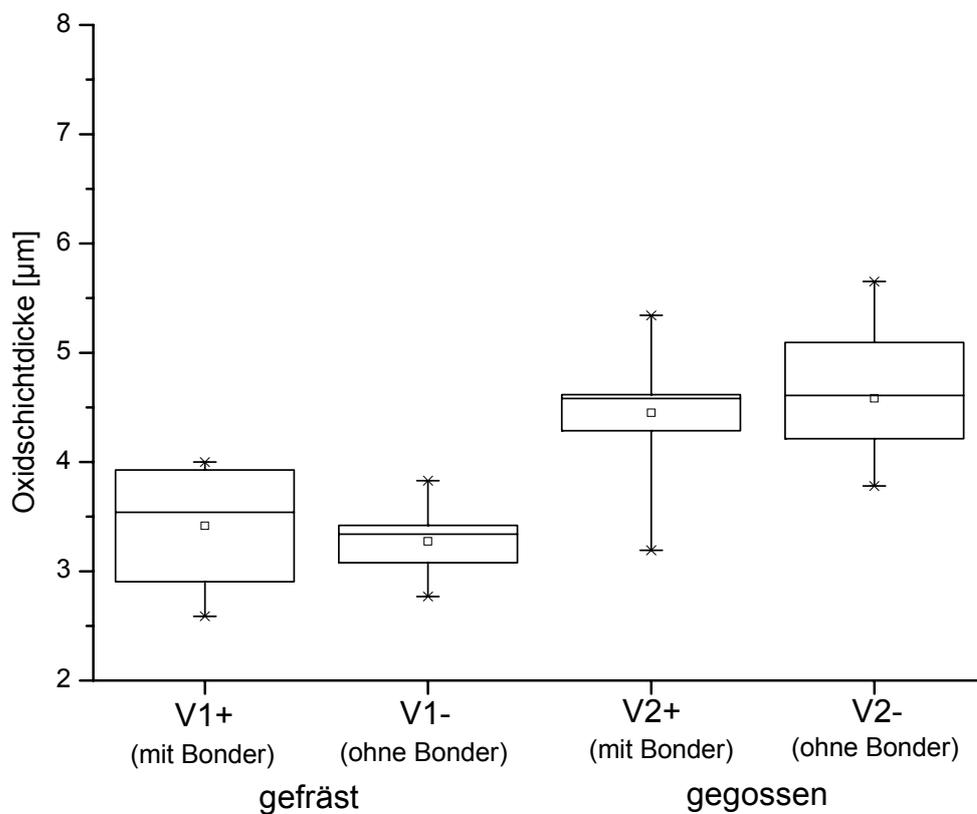


Abb. 38: Oxidschichtdicke der mit Vita-Titankeramik verblendeten Proben

Die gefrästen Proben erreichten Medianwerte von 3,3µm ohne Bonder und 3,5µm mit Bonder. Diese Werte lagen signifikant unter den Ergebnissen für das gegossene Titan, die jeweils 4,5µm betragen. Zwischen den Gruppen mit bzw. ohne Bonder bestand kein signifikanter Unterschied.

5.2.7.2 Oxidschichtdicke der mit Triceram verblendeten Serien

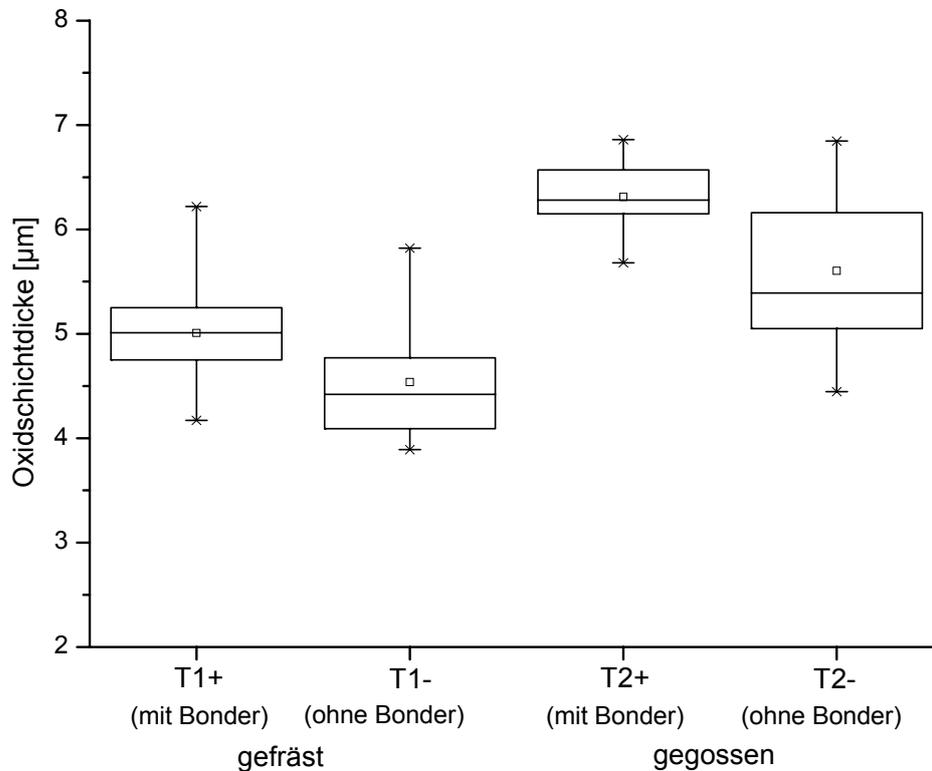


Abb. 39: Oxidschichtdicke der mit Triceram verblendeten Prüfkörper (Korund-gestrahlt)

Auch bei den gefrästen Triceram-Keramik-Proben sind signifikant geringere Oxidschichtdicken als bei den gegossenen Serien zu verzeichnen. Die Medianwerte für die gefrästen Proben betragen mit Bonder 5,0µm und ohne Bonder 4,4µm. Für die gegossenen Prüfkörper ohne Bonder wurde eine Oxidschichtdicke von 5,4µm gemessen, mit Bonder erreichte sie 6,3µm. Letzterer ist der vergleichsweise höchste ermittelte Wert im Test. Die Oxidschichten waren ohne Bonder signifikant geringer ausgeprägt als bei den Proben mit Bonder.

5.2.7.3 Oxidschichtdicken der silizium- und goldbeschichteten Proben

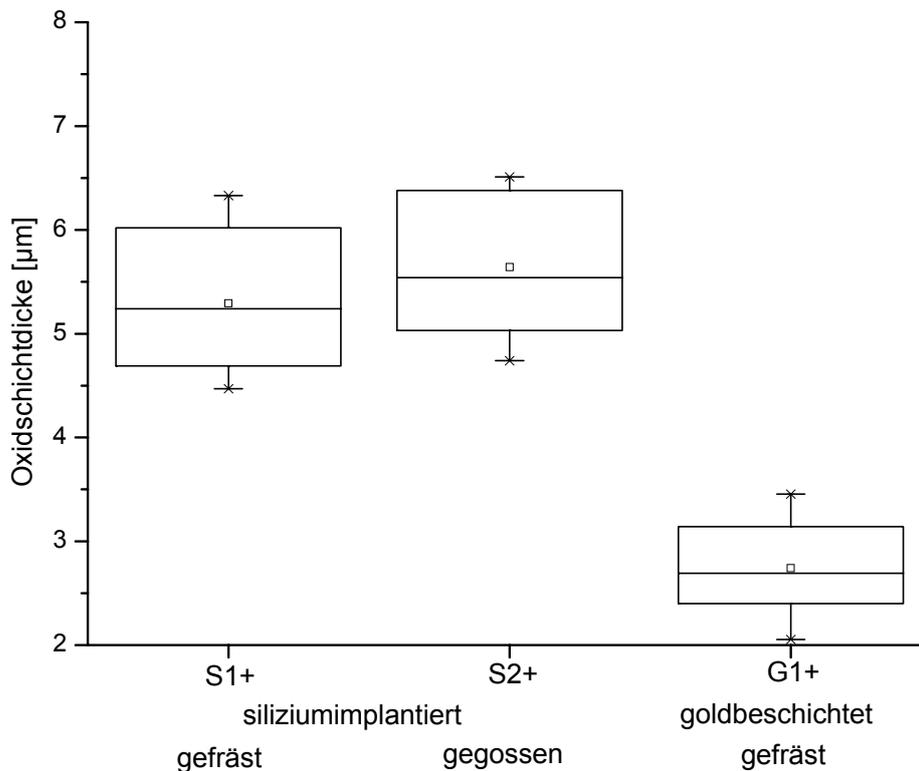


Abb. 40: Oxidschichtdicken der silizium- und goldbeschichteten Proben

Die Mediane der siliziumimplantierten Proben betragen bei gefrästem Titan 5,1µm und bei gegossenem Titan 5,5µm. Zwischen den Gruppen ist kein signifikanter Unterschied feststellbar. Desgleichen ist zwischen der Gruppe S1+ und der entsprechenden nicht-implantierten Triceram-Gruppe T1+ kein signifikanter Unterschied vorhanden. Die Oxidschichtdicke der siliziumimplantierten gegossenen Prüfgruppe (S2+) ist jedoch signifikant geringer als die der nicht-implantierten Gruppe (T2+).

Für die goldbeschichtete Probe wurde mit 2,7µm die geringste Oxidschichtdicke ermittelt, der Unterschied ist mit Ausnahme der Probe V1- signifikant.

5.2.7.4 Die Oxidschichtdicke der mit Feldspat gestrahlten Titanprüfkörper

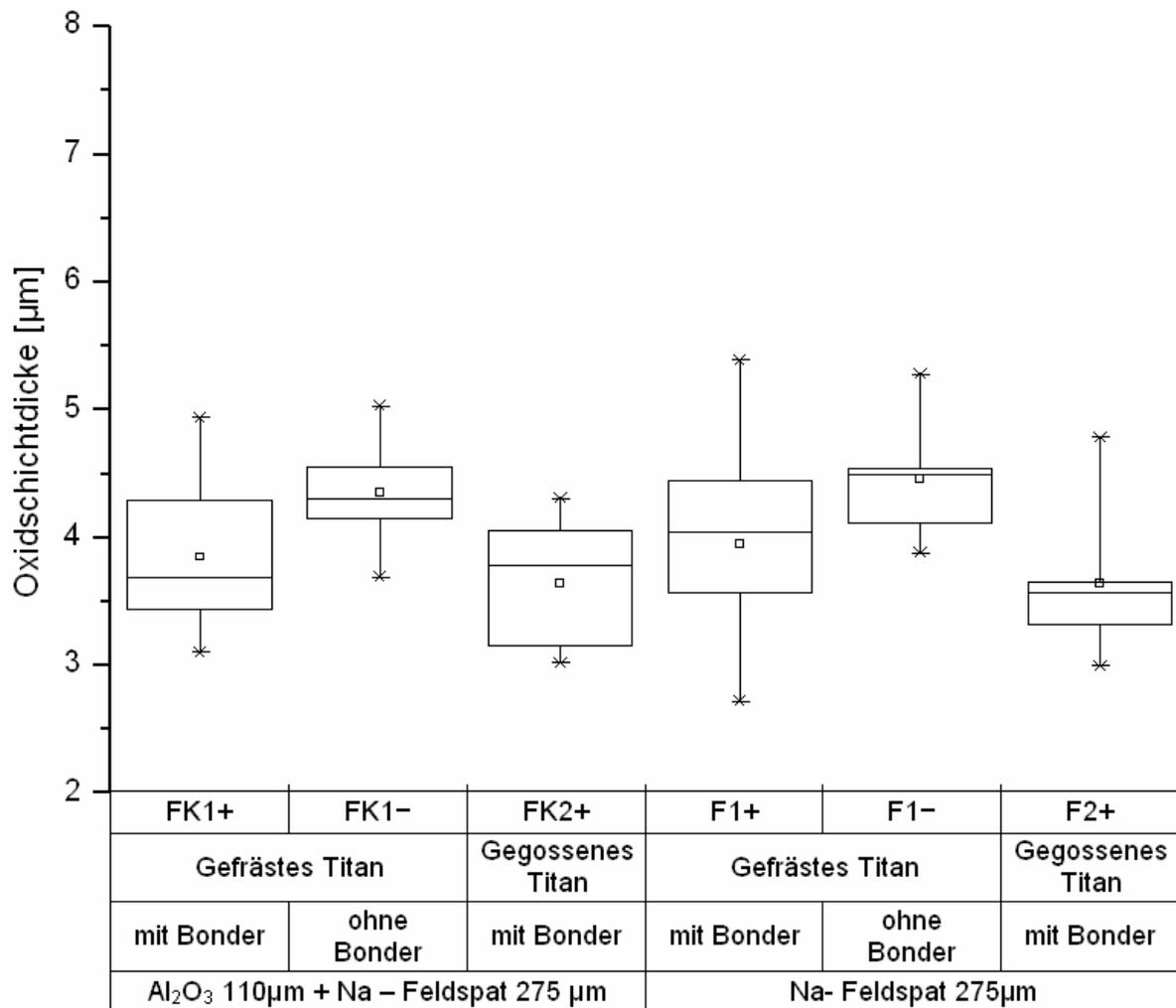


Abb. 41: Oxidschichtdicken der Feldspat-gestrahlten Proben

Die mit Feldspat behandelten Serien erreichen mit Bonder Medianwerte zwischen 3,6 und 3,9µm; ohne Bonder liegen die Werte bei 4,3-4,5µm zum Teil signifikant darüber. Zwischen gegossenem und gefrästem Titan besteht kein signifikanter Unterschied.

Der Vergleich der entsprechenden Gruppen, welche nur mit Korund bzw. Korund+Feldspat gestrahlt wurden (F* vs. FK*), zeigt keine signifikanten Unterschiede auf.

Die Gruppen mit Bonderverblendung unterscheiden sich nicht signifikant.

Die Feldspat-gestrahlten Proben (F*,FK*) haben im Vergleich zu den Korund-gestrahlten Proben (T*) zumeist signifikant geringere Oxidschichtdicken.

5.2.8 Morphologie der Oxidschichten

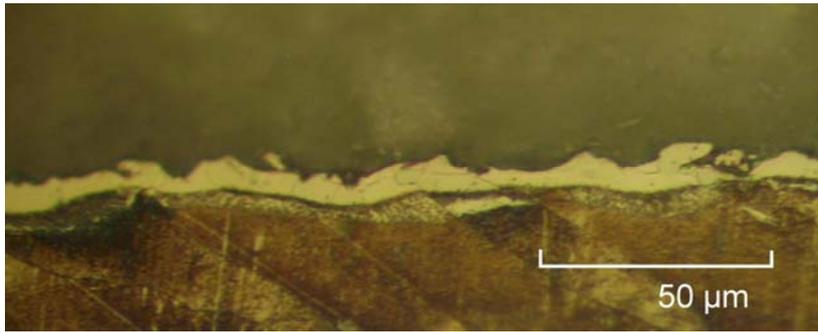


Abb. 42: gegossener Titanprüfkörper (Serie T2+)

Die Abb. 42 zeigt gegossenes Titan mit Triceram Keramik (Bonder). Die helle Oxidschicht ist scharf begrenzt und bedeckt die gesamte Oberfläche des Titans. Zu erkennen sind die Korngrenzen des Titangefüges, die sich zum Teil in der Oxidschicht fortsetzen.

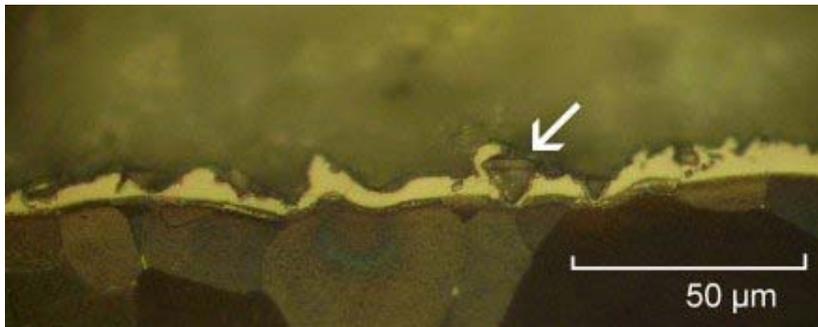


Abb. 43: gefräster Titanprüfkörper (Serie T1+)

Die Abb. 43 zeigt gefrästes Titan mit Triceram Keramik (Bonder). Die Oxidschicht erscheint geringer ausgebildet als bei der gegossenen Probe und wird vereinzelt von Korund-Körnern (Pfeil) durchbrochen.

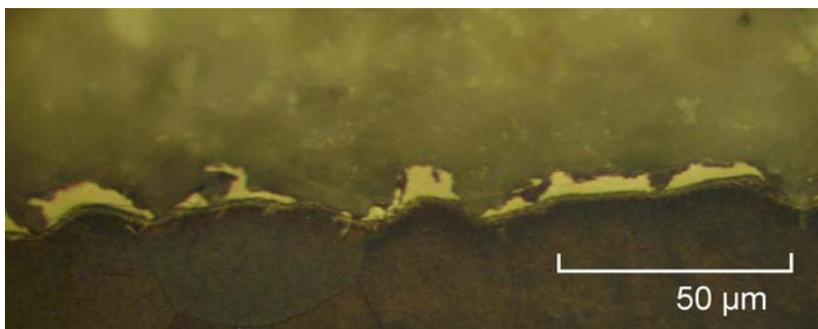


Abb. 44: gefräster Titanprüfkörper; Feldspat-gestrahlt (Serie F1+)

Die Abb. 44 zeigt einen Ausschnitt einer mit Feldspatkeramik gestrahlten Probe, deren Oxidschicht an mehreren Stellen unterbrochen oder nur wenig ausgeprägt ist.

Im Zusammenhang mit allen gefrästen Prüfkörpern bleibt zu erwähnen, dass die Oxidschicht im Grenzbereich Titan-Keramik ausgeprägter war als die nicht bedeckten Titananteile (z.B. Prüfkörper-Rückseite).

5.2.9 Vergleich von Oxidschichtdicke und Verbundfestigkeit

Im folgenden wird erörtert, ob ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Oxidschichtdicke und der jeweiligen Verbundfestigkeit besteht. Dazu wurden die entsprechenden Medianwerte in einem Punktdiagramm eingetragen. (außer Probe G1+)

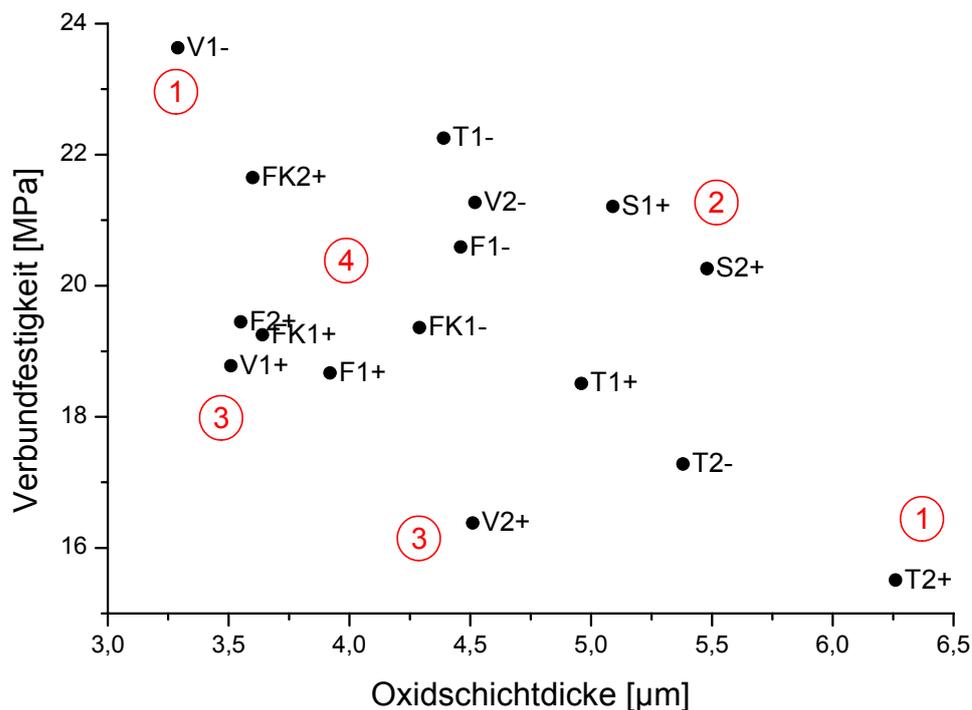


Abb. 45: Verbundfestigkeit-Oxidschichtdicke Diagramm gesamt

1. Es ist ersichtlich, dass der höchste Wert der Scherfestigkeit auch die geringste Oxidschichtdicke aufweist; im umgekehrten Fall weist die geringste Verbundfestigkeit die größte Oxidschichtdicke auf.
2. Die siliziumimplantierten Prüfkörper verfügen trotz vergleichsweise stark ausgeprägter Oxidschichten über relativ hohe Verbundfestigkeiten.
3. Die mit dem Vita-Titankeramik Pastenbinder verblendeten Proben besitzen trotz geringer Oxidschichtdicke nur vergleichsweise geringe Verbundfestigkeiten.
4. Die mit Feldspat gestrahlten Proben befinden sich auf einem relativ eng begrenzten Areal. Die Oxidschichtdicken unterscheiden sich um weniger als 1µm.

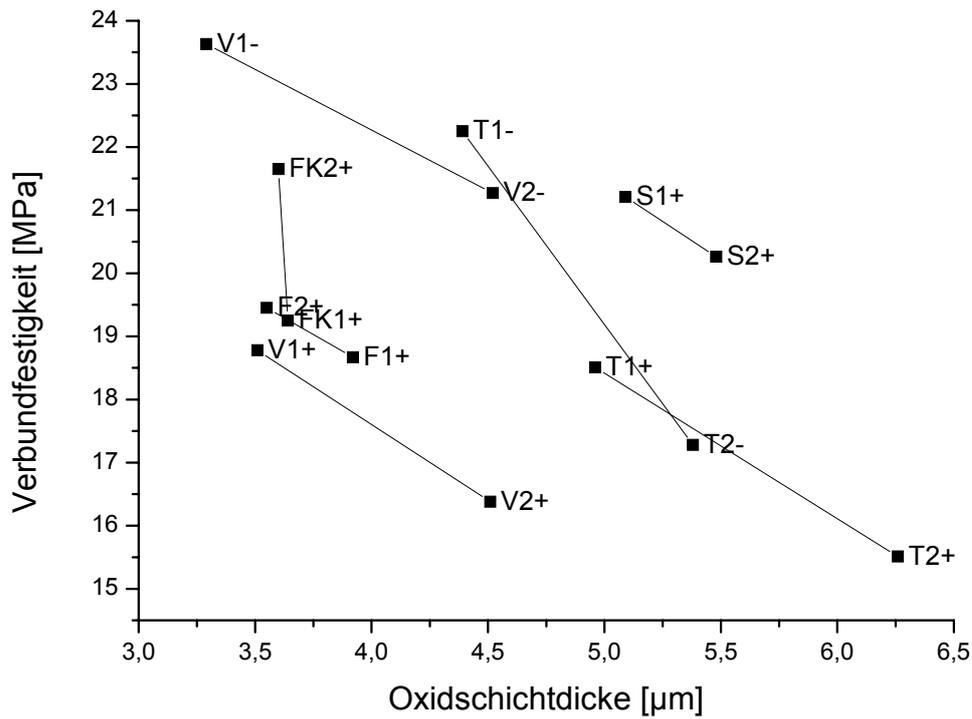


Abb. 46: Verbundfestigkeit Oxidschichtdicke Diagramm: gegossenes Titan vs. gefrästes Titan

In Abb. 46 sind jeweils die gegossenen und die gefrästen Prüfgruppen gleicher Oberflächenbearbeitung und Keramikschichtweise durch Linien verbunden.

Mit Ausnahme der Feldspat-Serien konnte für die gefrästen Proben jeweils eine höhere Festigkeit und eine geringere Oxidschichtausbildung gegenüber den gegossenen Proben attestiert werden.

Die geringsten Oxidschichtdicken für gegossene Proben wurden bei den Feldspat-Proben verzeichnet.

5.3 Bruchzähigkeit und Härte der verwendeten Keramiken

5.3.1 Die Bruchzähigkeit

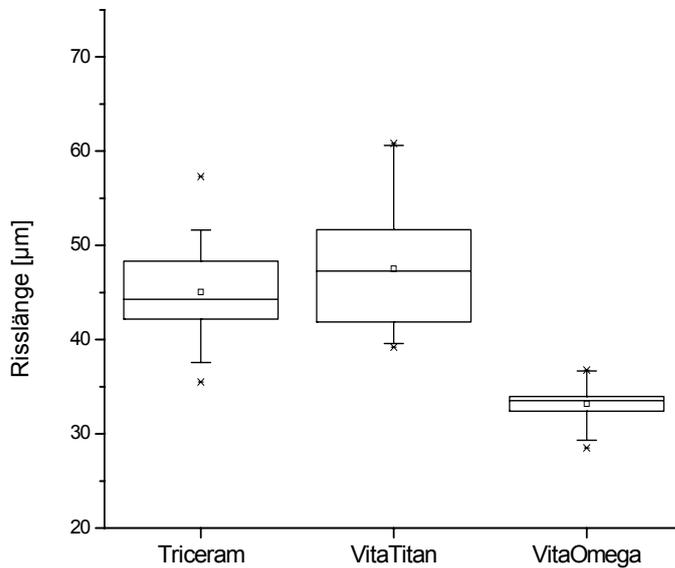


Abb. 47: Risslängen der verwendeten Keramiken (n=30)

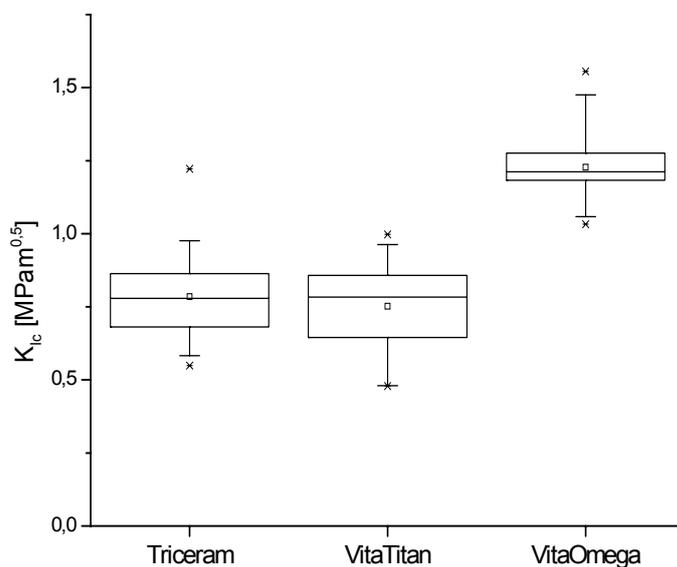


Abb. 48: Bruchzähigkeiten der verwendeten Keramiken (n=30)

Bei den Titan-Keramiken wurden mittlere Risslängen von 44,46µm-46,95µm gemessen, welche signifikant über der für die Vita-Omega-Keramik ermittelten mittleren Risslänge von 33,20µm

liegen. Respektive ergeben sich nach gegebener Gleichung (Seite 34) Bruchzähigkeiten für die Titan-Keramiken von 0,75 und 0,78 MPa m^{0,5} und für die Vita-Omega-Keramik von 1,23 MPa m^{0,5}.

Verglichen mit den Titankeramiken ist bei der Vita Omega Keramik zudem eine sehr geringe Streuung ersichtlich.

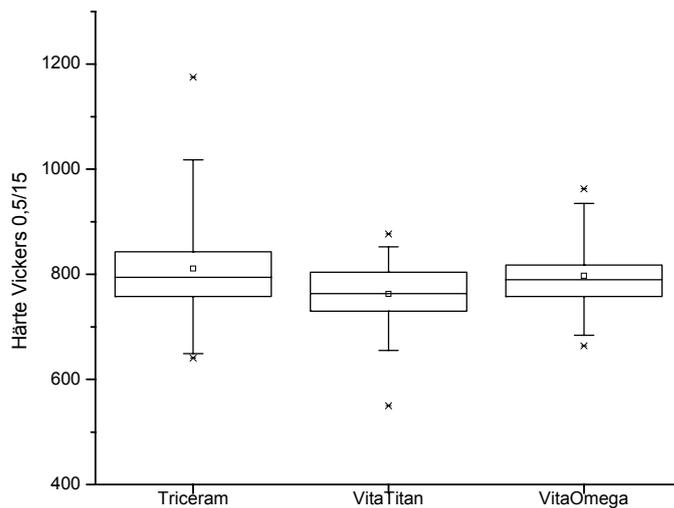


Abb. 49: Härte der verwendeten Keramiken (n=30)

In Abb. 49 ist die mit 500g Prüflast bei 15s Belastung ermittelte Härte nach Vickers aufgeführt. Die Werte sind nicht signifikant voneinander verschieden. Bei der Triceram-Keramik wurde die größte Streuung ermittelt.

5.4 Oberflächenrauigkeit der Probekörper vor der Verblendung

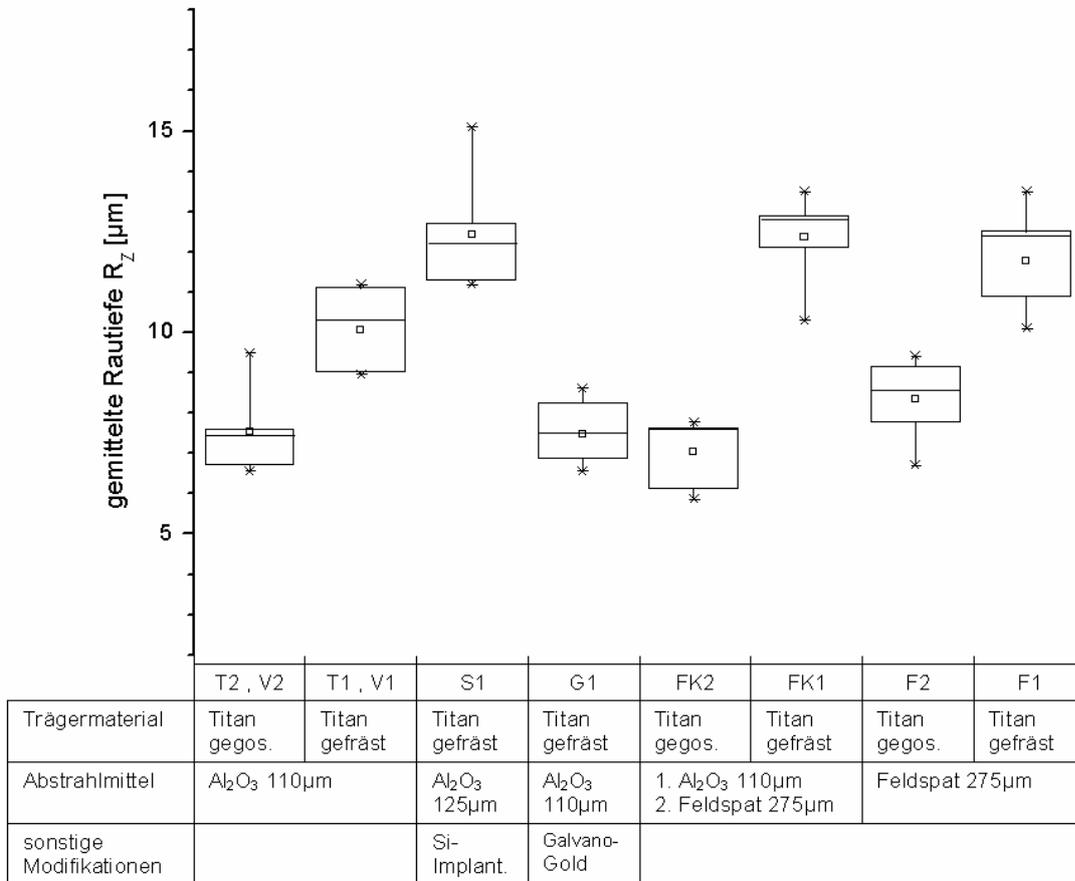


Abb. 50: gemittelte Rautiefe R_z der Oberfläche von verschiedenen Prüfkörpern (n=6)

In Abb. 50 sind die gemittelten Rautiefen der Titanprüfkörper vor dem Verblenden dargestellt. Die höchsten Rauheitswerte wurden für die gefrästen Titanprüfkörper verzeichnet (exklusive G1). Demgegenüber erreichten die gegossenen Prüfkörper durchschnittlich eine um 3,6µm geringere mittlere Rautiefe als die entsprechenden gefrästen Prüfkörper. Die mit Gold beschichtete, gefräste Probe wies eine signifikant geringere Rauigkeit als die übrigen gefrästen Prüfkörper auf.

6 Diskussion

6.1 Verbundfestigkeitsprüfung / Methodik

Nach Anusavice gestatten Druckschertests mit ebener Grundfläche zwischen Metall und Keramik eine relativ einheitliche Spannungsverteilung.[113] Die Wahrscheinlichkeit von Zugbelastungsrissen ist gering, da sich die Belastung auf die Grenzfläche konzentriert.

Andererseits wird dem Druckscherversuch eine hohe Messwertstreuung angelastet. [69, 83] Für den ähnlichen Druck-Schertest nach Schmitz-Schulmeyer wird eine Streuung von max. 10% angegeben,[100] die insbesondere aber von Titan-Keramik-Systemen häufig nicht erreicht wird.[68, 69] Die durchschnittliche Messwertstreuung im Rahmen dieser Arbeit lag bei ca. 20%. Dieser Wert ist mit den Ergebnissen anderer Arbeiten, in denen der Titan-Keramik-Verbund im Schertest ermittelt wurde, vergleichbar. [68, 69]

Schertests reagieren aufgrund der massiven, starren Prüfkörper empfindlich auf nicht exakt aufeinander abgestimmte WAK-Werte von Keramik und Legierung, was zu Spannungen an der Grenzfläche führen und eine erhöhte Messwertstreuung nach sich ziehen kann. [114] Hinzukommend sei an dieser Stelle die starke Schrumpfung der Keramiken zu nennen, die jedoch durch die Separierung der Keramikmasse vor dem ersten Dentinbrand kompensiert werden konnte.

Um eine möglichst gleichmäßige Belastung der Keramik zu gewährleisten, wurde in der vorliegenden Untersuchung ein planer Druckstempel verwendet. Desweiteren sollten durch die standardisierte Herstellung der Prüfkörper, insbesondere der Keramikbearbeitung in einem Frässtand, Ungenauigkeiten in der zu belastenden Oberfläche vermieden werden. Jedoch kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass während der Testung, bedingt durch eventuell vorhandene Inhomogenitäten bei der Auflage des Druckstempels, ungleichmäßige Belastungen und Hebelwirkungen auf die Keramik auftraten. Eine daraus folgende unregelmäßige Rissausbreitung in der Keramik kann ebenfalls die hohe Messwertstreuung mitverursachen.[115]

Analog zu Untersuchungen von Walter verblieb bei der Mehrzahl der geprüften Probekörper nach dem Abscheren der Keramik ein unterschiedlich großer Rest Keramik am Ansatzpunkt des Druckstempels.[116, 117] Der übrige Bruchverlauf setzte sich größtenteils innerhalb der Grenzschicht fort. Walter merkt dazu an, dass auf diese Weise nicht nur die Haftfestigkeit, sondern auch die Scherfestigkeit der Keramik selbst ermittelt wird. [116] Bei vorliegender Versuchsanordnung konnte aufgrund der größeren Gesamtfläche ein verhältnismäßig größerer Anteil des Bruchverlaufs in der Verbundregion erzielt werden.

Da für den genutzten Scherversuch noch keine Referenzwerte existieren, wurden möglichst viele Modifikationen untersucht. Auf eine künstliche Alterung der Prüfkörper wurde daher verzichtet. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass in einigen Untersuchungen nach Thermocycling höhere Festigkeitswerte festgestellt werden konnten als bei Trockenlagerung. [69, 95, 96] Der Vergleich mit Ergebnissen aus vorhergehenden Untersuchungen ist aufgrund verschiedener Versuchsdurchführungen nur eingeschränkt möglich. Ein tendenzieller Vergleich von Untersuchungen mit anderen Scherversuchen ist jedoch zulässig.

Da allein durch die im Druckscherversuch erhaltenen Festigkeitswerte eine Beurteilung des Verbundes nur eingeschränkt möglich ist, wurden zusätzliche Analyseverfahren in die Untersuchung eingebunden.

6.2 Ergebnisdiskussion

Zunächst sollen die Ergebnisse der ausschließlich mit Korund abgestrahlten Titanprüfkörper diskutiert werden sowie die allgemeinen Titaneigenschaften aus Härte-, Gefüge- und Oxidschichtanalyse.

Titan/Vita-Titan-Keramik:

Entgegen der Erwartung erreichten die Proben ohne Bonder höhere Verbundfestigkeiten als die Serien, die mit einem Bonder verblendet wurden. Bei den Vita-Titan-Keramik-Serien ohne Bonder lagen die Medianwerte um mehr als 20% höher. Ferner erreichte die Kombination V1- mit einem Median von 23,6 MPa die höchste Verbundfestigkeit aller getesteten Titanproben.

Im Falle der Vita-Titan-Keramik geben die mikroskopische Analyse und der Bruchverlauf Aufschluss über die Ursache für diesen Umstand. Obwohl der Bonder die Titanoberfläche spaltfrei bedeckt, ist offensichtlich der mit Blasen durchsetzte Bonder, durch den der Bruch hauptsächlich führt, für die Schwächung des Verbundes verantwortlich. Ähnliche Ergebnisse erzielte Krjukow, wonach einige Versuchsreihen aufgrund des Durchmessers und der Anzahl der Blasen nicht der ISO-Normvorschrift für dentale Metall-Keramik-Systeme genügten.[69, 118] Es wird angenommen, dass die Poren die effektive Querschnittsfläche des Werkstückes, auf das eine Kraft einwirkt, verringern und zudem eine Konzentrierung der Spannungslinien an den Fehlstellen stattfindet. [119] Aufgrund der sphärischen Form wird den Poren in Glas- und Feldspat-Keramiken dabei allgemein nur ein geringer Einfluss auf die Festigkeit zugesprochen. In vorliegendem Fall ist dieser aufgrund der auffallend hohen Anzahl von Blasen und deren enger Korrelation wahrscheinlich stärker ausgeprägt. Ein Indiz dafür findet sich in der ebenfalls höheren Messwertstreuung dieser Bonder-Reihen und lässt gleichzeitig auf eine geringere Konstanz in der Qualität des Verbundes schließen. Ebenso wurden mit Bonder Einzelwerte von deutlich unter 15 MPa gemessen. Zwar gibt es für die Druck-Scher-Tests keine Normvorgaben,

jedoch werden für den ähnlichen Schmitz-Schulmeyer-Versuch 15 MPa als Minimum für einen sicheren Verbund angesehen. [107]

Die gebrauchsfertige Konsistenz des Vita-Bonders ist auf den Gehalt an organischen Bestandteilen zurückzuführen, die nach Herstellerangaben während des Brennvorgangs ohne Rückstände verbrennen.[112] Nach Schumacher ist Wasserstoff für ein erhöhtes Aufkommen von Blasen in Keramiken verantwortlich.[120] Demnach könnten die Blasen im Vita-Bonder auf verbliebenen Wasserstoff aus den organischen Verbindungen zurückgeführt werden. Ebenfalls möglich ist, dass die Aufheizrate des Keramikofens zu hoch gewählt wurde. Dadurch könnte durch vorzeitiges Schmelzen der oberflächlichen Schicht des Pastenbonders der darunter liegende Bereich verschlossen worden sein, wodurch das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels verhindert wird. [121] Die Tatsache, dass die Titanprüfkörper mit einer Diamantschleifscheibe bearbeitet wurden, hat entgegen diverser Legierungs- und Keramik-Verarbeitungsanleitungen, in denen Diamanteinschlüsse für Blasen verantwortlich gemacht werden, keinen Einfluss auf die Blasenbildung, da diese in den übrigen Prüfserien kaum beobachtet wurde. [122, 123] Im übrigen werden zumindest die CAD/CAM gefertigten Gerüste ebenfalls mit Diamant-Schleifern gefertigt.

In der Literatur gibt es nur wenige Arbeiten, in denen die Auswirkungen eines Keramikbrandes der modernen Titankeramiken ohne die Anwendung des Bonders untersucht werden. Gilbert stellte für die Ti-Bond-Keramik eine Verbesserung fest. [49]

Titan/Triceram:

Im Unterschied zur Vita-Titan-Keramik wurden bei den Korund-gestrahlten Triceram-Serien nur in geringem Ausmaß Blasen in der Bonderschicht festgestellt, die Ergebnisse der Verbundfestigkeitsprüfung glichen sich jedoch.

Es wurden signifikant höhere Verbundfestigkeiten ohne Bonder erreicht, obwohl kein Unterschied im Bruchbild zwischen den Proben mit und ohne Bonder ersichtlich ist. Als Ursache dafür ist einerseits die in der REM-Analyse ersichtliche Spaltbildung möglich (Abb. 27, Seite 50), welche, sofern diese nicht durch die Präparation (Sägen, Polieren) bedingt ist, durch eine Fehlanpassung der WAK-Werte von Titan und Bonder hervorgerufen sein kann.

Hinzu kommt, dass bei den mit Bonder verblendeten Proben dickere Oxidschichten gemessen wurden, obwohl aufgrund der reduzierenden Wirkung des Bonders eine geringer ausgeprägte Oxidschicht vermutet wurde. Die dickere Oxidschicht ist möglicherweise durch die höhere thermische Belastung des Bonderbrandes bedingt.

Gegossenes vs. gefrästes Titan:

Bei allen ausschließlich mit Korund abgestrahlten Proben konnten bei gegossenem Titan geringere Festigkeiten ermittelt werden. Diese waren nicht immer signifikant; in der Gesamtheit aber ist durchaus ein Trend zu einer besseren Festigkeit auf gefrästem Titan erkennbar.

Trotz großzügigen Abtragens der α -case (ca. 0,4mm) ist beim gegossenen Titan eine größere Oberflächenhärte zu verzeichnen als beim gefrästem. Möglicherweise war es aus diesem Grund nicht möglich die α -case vollständig zu entfernen, was unter Umständen durch die Massivität der Probekörper bedingt ist, da die Dicke der α -case unter anderem von der Dicke des gegossenen Objektes abhängt. [42] So könnte der eingangs angegebene Maximalwert für die Aufhärtungsschicht durch den Gussprozess von 250 μ m übertroffen worden sein.

Als Folge des Härteunterschiedes zwischen gegossenem und gefrästem Titan stellten sich unterschiedliche Rauheitsprofile nach dem Abstrahlen dar. Die härtere Oberfläche des gegossenen Titans wurde daher durch das Strahlmittel weniger stark aufgeraut. Die in Abb. 51 dargestellten Rauheitswerte verdeutlichen dies. So weisen die gefrästen Titanprüfkörper eine signifikant höhere Rauheit auf als die gegossenen Prüfkörper. Die nachträglich mit Hilfe der Galvano-Technik mit Gold beschichteten Proben erfahren eine Nivellierung des Oberflächenprofils, was sich in der signifikanten Verringerung der Rauheit widerspiegelt (Probe G1).

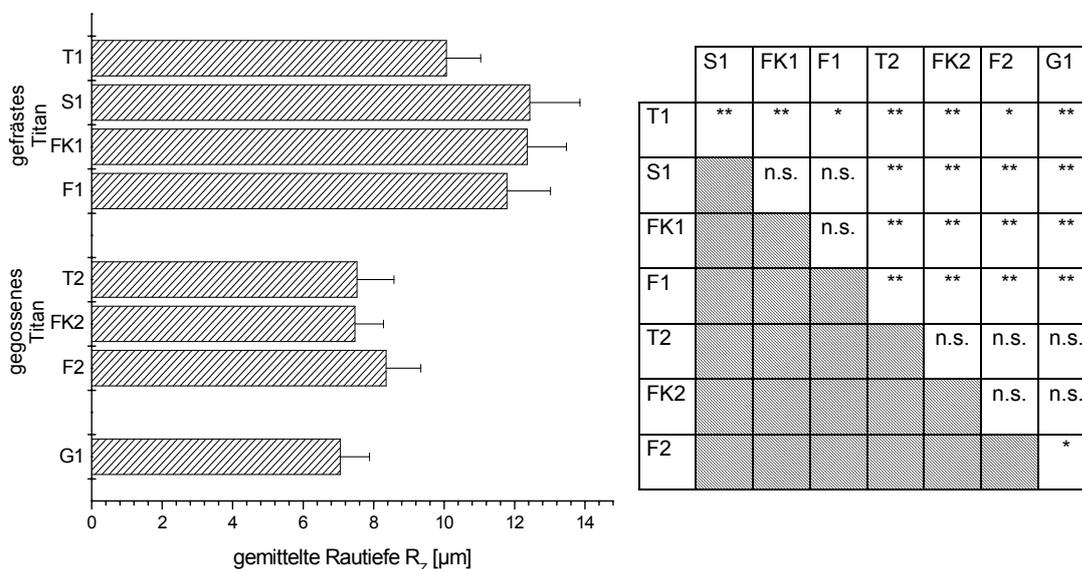


Abb. 51: gemittelte Rautiefen der Prüfkörperoberfläche nach Oberflächenmodifikation Mittelwert und Standardabweichung (links); Signifikanzbetrachtung nach dem u-test (rechts)

Eine höhere Rauheit ist mit einer Oberflächevergrößerung verbunden, die sich im Sinne der Vergrößerung der Verbundfläche positiv auswirken sollte.[124] Allerdings bedingen stärker

aufgeraute Oberflächen (mit $250\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$) nicht unbedingt höhere Verbundwerte als weniger stark aufgeraute (mit $50\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$).[48, 50] Es ist ebenso möglich, dass stark aufgeraute Oberflächen Spannungen im Metall-Keramik Verbund erzeugen, aus denen Risse resultieren können. Außerdem wird bei einer größeren Verbundfläche auch in größerem Umfang der Stoffaustausch ermöglicht, der eine verstärkte Oxidation des Titans nach sich ziehen kann.

Nach dem keramischen Brand ist die Vickers-Härte beim gegossenen Titan leicht erhöht. Dagegen wurde beim gefrästen Titan eine Verringerung der Härte in der Randregion verzeichnet. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich im konstatierten/festgestellten Kornwachstum des Titangefüges. (siehe Abb. 37; Seite 59).

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Härte des Titans in unmittelbarer Nähe zur Keramik (Abstand $<20\mu\text{m}$) noch weitaus höher liegt, wie die Ergebnisse von Bauer und Brauner und von Gürtler bestätigen.[125, 126] Brauner und Bauer kommen zu dem Schluss, dass gegossenes Titan aufgrund der kontinuierlichen und größeren Härtesteigerung besser für die Keramikverblendung geeignet sei. Dies steht entgegen der weit verbreiteten Meinung, dass die Randaufhärtung (alpha-case), welche ebenfalls eine chemisch veränderte Schicht darstellt, aufgrund der verbundschwächenden Eigenschaften möglichst vollständig entfernt werden soll.

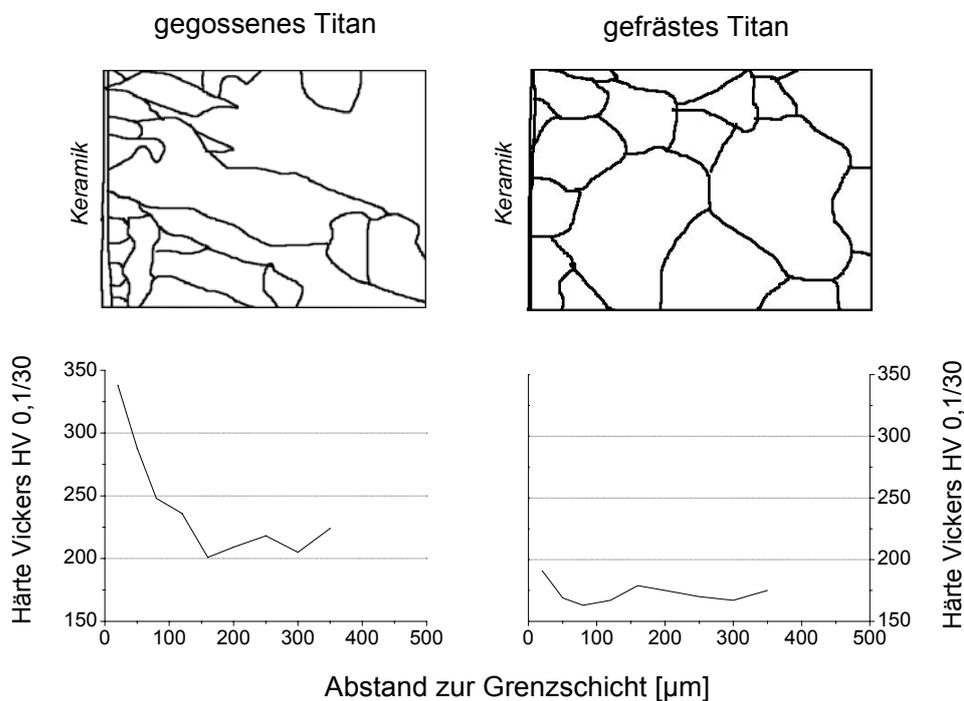


Abb. 52: maßstabsgerechte Gegenüberstellung des Titangefüges im Randbereich (Schema oben) und entsprechender mittlerer Randaufhärtung (unten) von gegossenem und gefrästem Titan

Die für die Randaufhärtung erzielten Ergebnisse korrelieren mit denen der Gefügeanalyse. So ist beim gegossenen Titan kein Unterschied vor und nach dem Keramikbrand erkennbar. Aus Abb. 52 geht hervor, dass bei dem gegossenen Titan in unmittelbarer Nähe zur Grenzschicht die Härte stark erhöht ist und gleichzeitig sehr kleine Korngrößen des Gefüges vorherrschen. Die geringeren Korngrößen des Randbereiches im Vergleich zum Inneren der Probekörper sind zum einen durch die Massivität der Probekörper bedingt, da nach dem Guss die Schmelze im Inneren langsamer abkühlen kann. Andererseits erstarrt die Schmelze am Rand des Gussobjektes durch den Guss in die abgekühlte Muffel extrem schnell, so dass keine Rekristallisation bzw. kein Kristallwachstum stattfinden kann. Das Gefüge der gefrästen Probekörper stellt sich wie erwartet sehr homogen dar (Abb. 37, Seite 59). Gleitbänder und Verformungszwillinge sowie die relativ hohe Härte vor dem Keramikbrand sind als Ausdruck stattgefundenener Kaltverformungsprozesse (Walzen/Pressen) zu werten. Durch den Keramikbrand findet eine Rekristallisation mit Kornvergrößerung statt, mit der auch die Härte abnimmt. Auch bei dem gefrästen Titan sind im Randbereich kleinere Körner zu verzeichnen als in tieferen Schichten, jedoch sind die Unterschiede weniger ausgeprägt als bei dem gegossenen Titan, was sich wiederum in einer geringeren Randaufhärtung des gefrästen Titans widerspiegelt (Abb. 52). Diese Umorganisation der Körner führt innerhalb des Titans zu einem „entspannten“ Gefüge. Es ist möglich, dass an der Grenzfläche zur Keramik durch die Strukturänderungen Spannungen entstehen. Es sollte daher untersucht werden, ob vor dem Fräsen homogenisiertes Titan bessere Verbundeigenschaften erzielt. Die Rekristallisation muss dabei unter Schutzgas oder Vakuum stattfinden, um die Oxidation des Titans zu verhindern.

Zumindest für die korundgestrahlten Prüfreihe kann festgestellt werden, dass mit der Zunahme der durch die Farbätzung dargestellten sauerstoffangereicherten Schicht eine Verringerung der Verbundfestigkeit einhergeht.

Bei den Vita-Titan-Keramik Prüfgruppen mit Bonder wurden trotz vergleichsweise geringer Oxidschichtdicken auch geringere Festigkeitswerte ermittelt. Dies ist durch die bereits beschriebene Schwächung des Verbundes durch die Porositäten im Bonder zu erklären. Verglichen mit den ohne Bonder verblendeten Proben ist durch die Verwendung des Vita-Pasten-Bonders allerdings keine Verringerung der Oxidschichtdicke festzustellen.

Triceram vs. Vita-Titan-Keramik:

Die Unterschiede der beiden verwendeten Titankeramiken hinsichtlich der Verbundfestigkeit sind marginal, abgesehen von Vergleich T2- vs. V2-. Jedoch ist die Oxidschichtbildung bei Vita-Titan-Keramik geringer ausgeprägt als bei Triceram.

Da die jeweiligen Brennzeiten auf die einzelnen Keramiken abgestimmt werden, ist diesbezüglich ein Vergleich nur sehr begrenzt möglich. Desweiteren unterscheiden sich die

Brennvorgaben der Keramiken für die verschiedenen Brennöfen. Um in diesem Fall eine Gleichbehandlung zu gewährleisten, wurden alle Prüfgruppen in demselben Keramikofen gebrannt. Dennoch ist festzustellen, dass die effektive Brennzeit der Vita Titankeramik länger ist als die der Triceram Keramik. (siehe Anhang) Die größten Unterschiede treten beim Bonderbrand auf. Der Brennprozess der Vita-Ti-Keramik ist fast doppelt so lang wie der der Triceram. Die Bonderbrände finden auch bei den höchsten Brenntemperaturen statt. Die Vorwärmphase ist für den Vita-Bonder mit 8 min 4x länger als die des Triceram-Bonders. Beim pulverbasierten Triceram Bonder kann die überwiegend aus Wasser bestehende Flüssigkeit scheinbar sehr schnell entweichen, was offensichtlich beim Vita-Pasten-Bonder nicht der Fall ist. Die gefundenen Blasen bei diesem Bonder können in einer verbliebenen schwerflüchtigen Restfeuchtigkeit begründet sein. Für die Vita-Titan-Keramik ist zudem ein Pulver-Bonder erhältlich, welcher eine geringere Vorwärmzeit benötigt.

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der alternativen Oberflächenkonditionierungen eingegangen.

Silizium-Implantation und Beschichtung:

Durch die Beschichtung und Implantation der Oberfläche mit Silizium-Ionen soll eine Barriere im Stoffaustausch zwischen Titan und Keramik geschaffen und gleichzeitig die Fehlstellen im Titangitter mit Si-Ionen besetzt werden. Dadurch wird vor allem der Sauerstofftransport von der Keramik in das Titan bzw. der Transport der Titan-Ionen in Richtung Sauerstoff der Keramik blockiert, welcher die Titanoxidation zur Folge hat.

Die Erwartung durch eine Siliziumimplantation der Titanoberfläche eine Erhöhung der Verbundfestigkeit zur Keramik zu erreichen, wurde erfüllt. Allerdings bewirkte die Siliziumbeschichtung nur bei dem gegossenem Titan auch eine weniger ausgeprägte Oxidschicht. Für das gefräste Titan konnte keine Verringerung der Oxidschichtdicke festgestellt werden.

Die Wirkung der Siliziumimplantation ist durchaus in der Bruchcharakteristik erkennbar (Abb. 21, Seite 47). Entgegen allen anderen Titanproben findet der Bruchverlauf hier zu einem geringeren Anteil innerhalb der Oxidschicht statt. Dies lässt auf eine größer Stabilität letzterer und folglich auf einen besseren Verbund zwischen dem Titan und der Keramik schließen. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen macht sich dies durch einen zumeist spaltfreien Verbund von Titan und Keramik bemerkbar (Abb. 26, Seite 50).

Als einer der ersten untersuchte Wehnert den Einfluss der Silizium-Implantation auf den Titan-Keramik-Verbund und erzielte vielversprechende Ergebnisse mit einer Ionendosis von 150keV.[68] Durch Herabsetzung der Ionenenergie von 70keV auf 20keV verzeichnete Simon

höhere Verbundfestigkeiten.[95], die er auf geringere Strahlen-Schädigungen durch die Implantation in der Titanstruktur und eine geringere Eindringtiefe der Si-Ionen zurückführte. In vorliegender Arbeit wurde das Plasma-Ionenimplantations-Verfahren genutzt, mit dem bei weiter abgesenkter Ionenenergie (10keV) gute Festigkeitswerte erreicht werden konnten.

In weiteren Untersuchungen sollte getestet werden, ob die hier erzielten Effekte durch Si-Beschichtung und Verzicht auf einen Bonder in Kombination einen weiteren Festigkeitszuwachs ermöglichen.

Galvano-Gold Beschichtung:

Durch die galvanisch aufgebrachte Goldschicht sollte eine erneute thermische Belastung, wie sie bei so genannten Gold-Bondern notwendig ist, vermieden werden.

Die Annahme durch die Goldbeschichtung einen Festigkeitszuwachs zu erzielen, wurde in dieser Konfiguration nicht erreicht. Im direkten Vergleich lagen die Werte knapp unter denen der Vergleichsserie (T1+). Vor allem die mikroskopische Auswertung der Grenzschicht zeigte ausgedehnte Spalträume zwischen Titan und der Goldschicht sowie eine Rissbildung innerhalb der Goldschicht. In diesem Fall ist die Spaltbildung wahrscheinlich durch die extremen WAK-Wert-Unterschiede begründet (Titan $9,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$; Gold ca. $14,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Die Nutzung der Galvano-Technik ist daher in dieser Form nicht empfehlenswert. Generell ist durch das reine Gold eine chemische Bindung zur Keramik erschwert, obwohl die Titanoxidation hier auf ein Minimum reduziert werden konnte.

Durch die Galvanisation von 15 Minuten, entstand eine ca. 6-10µm dicke Goldschicht. Es ist möglich, dass sich eine noch dünnere Schicht vorteilhaft auf den Verbund auswirkt.

Natron-Feldspat-Abstrahlung:

Das Abstrahlen der Metalloberfläche mit Korund vor der Keramikverblendung stellt das Mittel der Wahl zur Oberflächenkonditionierung dar. Gleichwohl wird dem Verfahren angelastet, dass nach dem Abstrahlprozess Al_2O_3 -Partikel in der Oberfläche verbleiben, die keinen Verbund zur Keramik eingehen und damit die tatsächliche Verbundfläche Titan-Keramik verringern. [49]

In vorliegender Studie sollte untersucht werden, welchen Einfluss das Abstrahlen mit Natron-Feldspat als Austausch- bzw. Ergänzungs-Strahlmittel zum Korund hat. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob dadurch auf einen Bonderbrand verzichtet werden kann.

An der Titanoberfläche werden durch das Abstrahlen mit Korund Partikel in der Oberfläche impaktiert. Da Aluminium-Oxid bei 800°C eine relativ geringe chemische Triebkraft besitzt um mit Titan zu reagieren, findet kein chemischer Verbund zwischen Titan und Korund statt.

Wird die Titan-Oberfläche nun stattdessen mit Natron-Feldspat gestrahlt, kann man aufgrund der höheren chemischen Triebkraft davon ausgehen, dass auch eine chemische Verbindung

zwischen impaktierten Feldspat-Kristallen mit der Titanoberfläche sowie mit der Keramikmasse stattfindet. Da in der Keramik bereits genügend Sauerstoffdonatoren vorhanden sind, sollte sich das Abstrahlen mit Feldspat kaum auf die Titanoxidation auswirken. Fernerhin ist es möglich, dass aufgrund seines niedrigeren Schmelzbereiches der Na-Feldspat im erweichten Zustand die Titanoberfläche benetzt und eine Vermischung mit der Keramik stattfindet.

Die Ergebnisse der feldspatgestrahlten Proben lassen den Schluss zu, dass diese eine geringere Oxidation des Titans hervorrufen. Die dabei erwartete Festigkeitssteigerung stellte sich jedoch nur bei dem gegossenen Titan ein. Zudem wiesen hier im Unterschied zu den Korund-Reihen die Proben mit Bonder geringere Oxidschichtdicken auf als die Proben ohne Bonder. Die Feldspatabstrahlung unterstützt möglicherweise den Bonder in seiner Wirkung.

Referenz-Systeme (DC-Zirkon, Remanium2000):

Keine der untersuchten Titan-Keramik-Serien konnte die Werte der Referenzsysteme erreichen. Mit der Triceram Keramik verfügt man über eine Keramikmasse mit der sowohl Titan als auch Zirkondioxid verblendet werden kann. Ermöglicht wird dies durch die ähnlichen WAK Werte dieser Materialien. Im Gegensatz zum Titan wurden mit der Kombination DC-Zirkon und Triceram Festigkeitswerte erreicht, die mit denen von NEM-Keramik-Verbindungen vergleichbar sind. Daraus ergibt sich, dass mit den Titankeramiken trotz geringerer Bruchzähigkeit eine ausreichende Verbundfestigkeit möglich ist. Die DC-Zirkon Serie weist eine signifikant höhere Verbundfestigkeit gegenüber allen getesteten Titan-Serien auf.

Bruchverlauf:

Papadzoglu und Brandley fanden in ihren Untersuchungen keinen Zusammenhang zwischen der Ausdehnung der Keramikrückstände und der entsprechenden Bruchkraft. Sie untersuchten dies an Palladiumbasislegierungen mit Hilfe eines Biegeversuchs.[127]

Auch im Rahmen dieser Arbeit konnte kein direkter quantitativer Zusammenhang zwischen der Größe und Häufigkeit der Keramikrückstände und der Scherfestigkeit festgestellt werden.

Dennoch wird die Existenz von Keramikrückständen als positiv bewertet. Ausgenommen sind hierbei die Probenreihen, in denen der Vita Pasten-Bonder Verwendung fand.

Bei den Titanprüfkörpern konnte wie bereits erwähnt ein einheitliches Bruchbild nachgewiesen werden. Die an der Kante des Kraftangriffs verbleibende Restanhaftung der Keramik machte, abgesehen von den Vita-Titan-Keramik-Bonder Proben und den Siliziumimplantierten Proben, deutlich weniger als ein Viertel der Gesamtfläche aus. Bei den Vergleichsproben Remanium 2000 und DC-Zirkon war eine ähnliche Bruchcharakteristik, allerdings mit größeren Rückständen, zu verzeichnen.

Für das Titan kann angenommen werden, dass sich erste Risse am Druckstempel bilden und sich anschließend in der Oxidschicht fortsetzen. Wie die Ergebnisse der Bruchzähigkeit zeigen erfolgt die Rissausbreitung in der Titankeramik schneller. Die Risse können sich in der glasartigen Struktur dieser Keramiken ungehindert ausbreiten. [43] Sobald der Riss die Verbundzone erreicht, setzt er sich darin fort, da ihm dort der geringste Widerstand entgegen gesetzt wird. [115] Die höhere Verbundfestigkeit von DC-Zirkon gegenüber Titan bei gleicher Verblendkeramik lässt vermuten, dass die geringere Bruchzähigkeit der Titankeramiken nur eine untergeordnete Rolle für geringere Haftwerte spielt.

Meier hält es für möglich, dass die hohe Streuung bei der Titankeramik durch Unregelmäßigkeiten in der Glasmatrix der Keramik bedingt ist. [115] Für die DC-Zirkon – Triceram Kombination wurde eine Messwertstreuung von 16% ermittelt, die im unteren Bereich der in dieser Studie ermittelten Werte liegt.

Analyse der Verbundregion:

Von den aus jeder Serie entnommenen Analysen-Probekörpern wurden Elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Dort zeigten sich bei einigen Prüfreihe Spalten zwischen Titan und Keramik (Seite 50, Abb. 27 und Abb. 28). Es ist nicht auszuschließen, dass sich die Spalten zum Teil durch die Probenbearbeitung gebildet haben bzw. kleinere Risse dadurch aufgeweitet wurden.

Die auftretenden Spalten können in einem ungünstigeren WAK Verhältnis von Titan und Bonder begründet sein. Allerdings hat der Bonder mit $9,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ laut Herstellerangaben gegenüber dem Opaker mit $8,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ sogar ein günstigeres Verhältnis zum Titan ($9,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). [128] Eine mögliche Ursache könnte auch eine zu geringe Brenntemperatur während des Bonder-Brandes darstellen, wodurch der Bonder nicht ausreichend schmilzt, um das Titan vollständig zu benetzen. Obwohl die in der Brennanleitung vorgegebene Brenntemperatur eingehalten wurde, kann auf Grund der massiven Titankörper ein höhere Temperatur vonnöten gewesen sein. Da das Erscheinungsbild des Prüfkörpers nach dem Bonderbrand optisch den Anforderungen der Anleitung entsprach, bestand kein Anlass eine erhöhte Temperatur zu wählen.

Aus der EDX-Analyse geht hervor, dass im Triceram-Bonder eine extreme Häufung des Elementes Zinn vorhanden ist. Zinn soll sich vorteilhaft auf den Metall-Keramik-Verbund auswirken, da aufgrund der guten Polarisierbarkeit der Zinn-Atome eine hervorragende Benetzung des Metalls erreicht wird. [59] Auch als Trübungsmittel wird es verwendet und das kristalline Oxid Cassiterit (SnO_2) tritt an die Stelle des Leuzits zur Stabilisierung der Keramik. Letzteres gilt auch für Korund (Al_2O_3) und Baddeleyit (ZrO_2).

Aus den Zusammensetzungen geht hervor, dass im Opaker der Vita-Titan-Keramik zur Eintrübung das Titanoxid verwendet wird. Im Triceram Opaker nutzt man zu diesem Zweck

verstärkt Zirkondioxid, dem auch eine festigkeitssteigernde Wirkung zugeschrieben wird. [45] Ferner ist in der Triceram-Keramik der Na_2O -Anteil, welcher als Flussmittel fungiert und die Sintertemperatur senkt, erhöht.[43]

Bruchzähigkeit der verwendeten Keramiken:

Bei der VitaOmega900 Keramik handelt es sich um eine niedrighschmelzende leuzithaltige Feldspat-Keramik für VMK-Technik. Die Brenntemperatur liegt ca. $150\text{-}200^\circ\text{C}$ über denen der Titanverblendkeramiken. Sie hat einen WAK von $14,3\text{-}14,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (Opaker) und liegt damit über den Werten für Titan.[129] Der Anteil des Leuzits, der kristallinen Phase ist folglich höher als bei den Titan-Keramiken. Daraus lässt sich die höhere Bruchzähigkeit erklären.

Der Bruch des Titan-Keramik-Systems nimmt seinen Ausgang in der Keramik und setzt sich in der Titan-Oxidschicht fort. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Bruchfestigkeit der Keramik und der Oberflächenbeschaffenheit; je glasähnlicher eine Keramik ist, desto größer ist eine Verringerung der Bruchfestigkeit. [119]

Da Titankeramiken zum größten Teil aus einer Glasphase bestehen, muss dabei in erhöhtem Maße auf die Erhaltung der Oberflächenintegrität geachtet werden. Dazu zählt die Durchführung eines Glanzbrandes bei vorherigem Auftrag einer dünnen Schicht Glanzmasse zur Versiegelung der Oberfläche. Eine weitere Behandlung mit rotierenden Instrumenten sollte möglichst vermieden werden. Hierbei sind Zahnarzt und Zahntechniker gefordert in der Vorbereitung sowie in der Herstellung des Zahnersatzes sorgfältig zu arbeiten, so dass ein Einschleifen des Zahnersatzes beim Einsetzen vermieden werden kann. [130]

Nach Tinschert und Marx sind Titankeramiken nahezu leuzitfrei. So wurden nur in der Vita-Titankeramik Spuren von Leuzit röntgendiffraktometrisch nachgewiesen.[43] Vor allem der kristalline Anteil Leuzit wird für die mechanische Verstärkung der Keramiken verantwortlich gemacht. [97, 131] Nach Ong et al. erhöhte sich die Biegefestigkeit der Keramik durch Erhöhung des Leuzitgehaltes.[132] Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ebenfalls für die leuzithaltige Vita Omega 900 Keramik deutlich bessere Werte in der Rissausbreitung und Biegefestigkeit als die nahezu leuzitfreien Titankeramikmassen.

Die mechanischen Eigenschaften des Leuzits sind denen der Glasmatrix sehr ähnlich und deshalb allein zur Hemmung der Rissausbreitung und zur Steigerung der Festigkeit wenig geeignet. [133, 134] Kon et al. führten die höhere Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit von leuzithaltigen Keramiken gegenüber Glaskeramiken auf Spannungen zwischen dem Leuzit und der Glasmatrix, entstanden durch die unterschiedlichen WAK-Werte, zurück. [134] Er konnte dies anhand von Experimenten mit Keramiken ohne kristalline Anteile nachweisen. Er sinterte Feldspatfritten mit unterschiedlichen WAK-Werten, ermittelte anschließend die Bruchzähigkeit und konnte keinen Unterschied zwischen den reinen Feldspatfritten feststellen. Bei der 1:1

Mischung von Feldspat mit hohem und mit niedrigem WAK wurde ein signifikanter Anstieg der Bruchzähigkeit verzeichnet. Es bildeten sich Spannungen und Mikro-Risse in den niedrigschmelzenden Anteilen zirkulär um die höher schmelzenden Anteile durch die WAK-Diskrepanz aus. Diese bewirkten eine Blockierung und Ableitung von sich ausbreitenden Rissen.[135]

Die Möglichkeiten, eine Erhöhung der Bruchzähigkeit bei den Titankeramiken zu erreichen, sind sehr begrenzt. Da das Titan eine Keramik mit geringem WAK-Wert benötigt, ist die Schaffung einer Keramik, deren Phasen eine große WAK-Diskrepanz ähnlich der Leuzitkeramiken erreichen, kaum möglich. Die Einbettung von festigkeitssteigernden kristallinen Strukturen wie Zirkondioxid oder Korund würde sich aufgrund größerer Opazität negativ auf die Farbgebung auswirken. Eine weitere Möglichkeit, die Bruchzähigkeit zu steigern, ist durch eine Erhöhung der Korngröße der zu sinternden Keramik gegeben; auch hier ist mit einer Verringerung der Transluzenz zu rechnen. [136]

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Titan-Keramik-Verbund zweier aktuell auf dem Markt erhältlichen Keramiken (Vita-Titan-Keramik, Vita; Triceram, esprident) zu untersuchen. Dabei sollten für gegossenes (Rematitan, Dentaurum) und gefrästes Titan (DC-Titan, DCS) der Einfluss des Bonders und verschiedener Oberflächenkonditionierungsarten herausgestellt werden. Als Referenzsysteme wurde einerseits die Cobalt-Chrom-Legierung Remanium 2000 (Dentaurum) und Vita-Omega-900-Keramik verwendet, andererseits wurde auf Zirkondioxid (DC-Zirkon) zurückgegriffen, welches ebenfalls mit Triceram verblendet werden konnte.

Die Prüfung erfolgte mit Hilfe eines Druck-Scher-Versuches; zusätzlich sollten Analysen der Grenzfläche (REM, EDX, Härteprofil), des Bruchverlaufes und des Gefüges sowie die Bestimmung der Oxidschichtdicken und der Risszähigkeit der Keramiken weitergehende Aufschlüsse bezüglich des Verbundes liefern.

Gegenüber den nach Herstellerangaben verblendeten Titan-Prüfkörpern erreichten die Serien, die ohne Bonder verblendet wurden sowie die Silizium-implantierten Prüfkörper höhere Verbundfestigkeiten. Zwischen den Keramiken Triceram und Vita-Titan-Keramik wurden nur marginale Unterschiede hinsichtlich der Festigkeit festgestellt. Jedoch erreichte keine Titan-Keramik-Serie die Verbundfestigkeitswerte der Referenzsysteme.

Der Bruchverlauf erfolgte bei der Mehrzahl der Titan-Proben größtenteils innerhalb der Titanoxidschicht. Ausnahmen davon, mit größeren Anteilen des Bruches in der Keramik (Bonder), stellten die Siliziumimplantierten Proben und die mit dem Vita-Pasten-Bonder verblendeten Proben dar. Diese Beobachtung konnte im Falle des Silizium-beschichteten Titans, aufgrund des durch die Oberflächenpassivierung bedingten besseren Verbundes, positiv bewertet werden. Im umgekehrten Fall kann dem von zahlreichen Porositäten durchsetzten Vita-Bonder keine Empfehlung für dessen Anwendung gegeben werden.

Die mikroskopische Vermessung der sauerstoffreichen Titangrenzschicht nach Farbätzung stellt ein geeignetes zusätzliches Mittel zur Beurteilung des Titan-Keramik-Verbundes dar. Auf deren Grundlage konnte bei den Korund-gestrahnten Prüfkörpern keine Reduzierung der Oxidschicht durch Bonderanwendung ermittelt werden. Andererseits erscheint innerhalb dieser Gruppe das gefräste Titan aufgrund geringerer ausgeprägter Oxidschichten, einhergehend mit einer höheren Verbundfestigkeit, dem gegossenen Titan überlegen.

Die Ergebnisse der feldspatgestrahlten Proben lassen den Schluss zu, dass diese einer geringeren Oxidation des Titans unterliegen, bessere Verbundwerte konnten aber nur für gegossenes Titan registriert werden.

Die Risszähigkeiten der beiden Titankeramiken liegen unterhalb der Vergleichswerte der Vita-Omega-900 Keramik. Jedoch lässt die sehr gute Verbundfestigkeit der DC-Zirkon-Triceram Kombination nur einen geringen Einfluss der Risszähigkeit auf den Metall-Keramik-Verbund vermuten.

Schlagwörter:

Titan, Keramik, Verbundfestigkeit, Dentalkeramik, Metallkeramikverbund

8 Abstract

The aim of this study was to examine the bond strength of the titanium porcelain interface of two currently available titanium ceramics, i.e. Vita-Titan-Keramik, Vita; Triceram, esprident. The influence of the bonder and different surface types should be determined for casted (Rematitan, Dentaureum) and milled titanium (DC-Titan, DCS). As reference a cobalt chrome alloy was combined with a conventional porcelain (Remanium 2000, Dentaureum; Vita Omega 900, Vita). Additionally zirconium dioxide (DC-Zirkon) was used which could also be veneered with Triceram.

The specimens were prepared for a shear test. The interface was examined using a scanning electron microscope (SEM) and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). The microstructure of the fracture area, the thickness of the oxide layer and the fracture toughness of the ceramics were examined with an optical microscope.

The series veneered without the bonder and the specimens treated with silicon ion implantation reached higher bond strengths than the series treated according to the manufacturer's indications. Between the ceramics Triceram and Vita Titankeramik only marginal differences of bond strength were measured. Nevertheless, no titanium-ceramic-system reached the strength values of the reference systems.

The fracture line was located at most of the titanium samples within the titanium oxide layer. Only at silicon ion implanted samples and at samples veneered with the Vita-Bonder broke through the ceramic layer (bonder). In the case of the silicon coated titanium this may have been caused by the surface passivation. But in the case of the Vita-Bonder this is caused by numerous porosities detected in the bonder layer.

The microscopic measurement of the oxide layer after colour etching at the corundum-sandblasted specimens showed no reduction of the oxide layer by usage of the bonder. The milled titanium had thinner oxide layer associated with a higher bond strength than casted titanium. The feldspar sandblasting lead to a lower oxidation of the titanium but higher bond strengths could be registered for this processing technique only for the casted titanium.

The fracture toughness of the two titanium ceramics are below the reference values of Vita-Omega-900 ceramic. The high bond-strength of the DC-Zirkon-Triceram combination, however, suggests only a little influence of the fracture toughness on the metal-ceramic-compound.

Keywords:

Titanium, Ceramics, Dental Porcelain, Materials Testing, Bond Strength

9 Literaturverzeichnis

- [1] Cai, Z.; Nakajima, H.; Woldu, M., et al. (1999): In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods, *Biomaterials* (Band 20), Nr. 2, Seite 183-90
- [2] Cai, Z.; Shafer, T.; Watanabe, I., et al. (2001): Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomater* (Band 24), Seite 213-218
- [3] Kappert, H.F. (1994): Titan als Werkstoff in der zahnärztlichen Prothetik und Implantologie, *Dtsch Zahnärztl Z* (Band 49), Seite 573-583
- [4] Lautenschlager, E. P. und Monaghan, P. (1993): Titanium and titanium alloys as dental materials, *Int Dent J* (Band 43), Nr. 3, Seite 245-53
- [5] Ratner, B.D. (2001): A Perspective on Titanium Biocompatibility, Brunette, D.M.; Tengvall, P.; Textor, M., et al., *Titanium in Medicine* Seite 1-12, Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- [6] Adachi, M.; Mackert, J. R. Jr.; Parry, E. E., et al. (1990): Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy, *J Dent Res* (Band 69), Nr. 6, Seite 1230-5
- [7] Kimura, H.; Horng, C. J.; Okazaki, M., et al. (1990): Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength, *Dent Mater J* (Band 9), Nr. 1, Seite 91-9
- [8] Lubberich, A. (1995): Titantechnologie für festsitzenden und kombinierten Zahnersatz, *Quintessenz Zahntech* (Band 21), Seite 585-601
- [9] Klaus, T.; Pröbster, L. und Weber, H. (1996): Clinical Follow-up Study of Ceramic Veneered Titanium Restorations - Three Year Results, *J Prosthodontics* (Band 9), Nr. 9
- [10] Lovgren, R.; Andersson, B.; Carlsson, G. E., et al. (2000): Prospective clinical 5-year study of ceramic-veneered titanium restorations with the Procera system, *J Prosthet Dent* (Band 84), Nr. 5, Seite 514-21
- [11] Fradeani, M.; D'Amelio, M.; Redemagni, M., et al. (2005): Five-year follow-up with Procera all-ceramic crowns, *Quintessence Int* (Band 36), Nr. 2, Seite 105-13
- [12] Kononen, M. und Kivilahti, J. (1994): Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium, *J Biomed Mater Res* (Band 28), Nr. 9, Seite 1027-35
- [13] Tesch, U.; Päßler, K. und Mann, E. (1993): Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund, *Dent Lab* (Band 41), Seite 71-74
- [14] Thull, R. (1992): Titan in der Zahnheilkunde - Grundlagen, *Zahnärztl Mitt* (Band 82), Seite 40 - 45
- [15] Päßler, K.; Bestellmeyer, F.; Ohnmacht, P., et al. (1991): Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangüssen, *Dent Lab* (Band 39), Seite 809-815
- [16] Sibum, H. (2005): Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds, Bohnet, M.; Briker, C.J.; Cornils, B., et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition, John Wiley & Sons, (Online Ausgabe)
- [17] Küpper, H. (1991): Physikalisch-chemische Eigenschaften von Titan und seine Verarbeitungstechnologien, *ZMK* (Band 4), Seite 6-15
- [18] Walter, M. und Böning, K. (1991): Ist Titan eine Alternative zu Nichtelegierungen? *Dtsch Stomatol* (Band 41), Nr. 9, Seite 315-9
- [19] Linkow, L. I. (1968): The blade vent--a new dimension in endosseous implantology, *Dent Concepts* (Band 11), Nr. 2, Seite 3-12

- [20] Branemark, P. I.; Adell, R.; Breine, U., et al. (1969): Intra-osseous anchorage of dental prostheses. I. Experimental studies, Scand J Plast Reconstr Surg (Band 3), Nr. 2, Seite 81-100
- [21] Deutsches Institut für Normung, DIN (1970): Titan Zusammensetzung - Anforderungen und Prüfungen, DIN 17850, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [22] Geis-Gerstorfer, J.; Weber, H.; Simonis, A., et al. (1989): Der Titanguß mit dem Titaniumer - Die Gußtechnik ist noch nicht voll ausgereift, Dent Lab (Band 37), Seite 1789-92
- [23] Lubberich, A. (1992): Das Ohara-Titan-Dentalguß-System. Schleuderguß unter Argonatmosphäre, Dent Lab (Band 40), Seite 1203-7
- [24] Grycz, H. (1998): Revolutionierender Titanguß mit "Ticast Super R", Quintessenz Zahntech (Band 24), Seite 1275-1278
- [25] Lubberich, A. (1992): Das Morita-Cyclarc-System; Vakuum-Druckguß mit Schutzgasspülung, Dent Lab (Band 40), Seite 1063-68
- [26] Lubberich, A. (1992): Die Rematitan- Gießanlage; Vakuumschmelzen im Zweikammer-System, Dent Lab (Band 40), Seite 1485-8
- [27] Päßler, K. und Mann, E. (1991): Der dentale Titanguß - Grundlagen, Technologie und werkstoffkundliche Bewertung, Quintessenz Zahntech (Band 17), Seite 717-26
- [28] Pröbster, I.; Geis-Gerstorfer, J.; Simonis, A., et al. (1991): Titan - zum gegenwertigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffes, Dent Lab (Band 39), Nr. 8, Seite 1073-7
- [29] Meier, B. und Grau, F.-J. (1995): Wie geeignet ist Titan als Werkstoff für die Zahnmedizinische Prothetik? Dent Lab (Band 43), Nr. 9, Seite 1397-8
- [30] Brauner, H. (1992): Zur Randschichtaufhärtung an Titanwerkstoffen durch unterschiedliche Formstoffe und Einbettmassen, Dtsch Zahnärztl Z (Band 47), Seite 511-5
- [31] Augtum, M.; Schädlich-Stubenrauch, J. und Sahm, P. R. (1992): Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit von gegossenem Titan, Dtsch Zahnärztl Z (Band 47), Seite 505-7
- [32] Reppel, P.-D.; Walter, M. und Böning, K. (1992): Metallkeramischer Zahnersatz aus Titan - Eine Nachuntersuchung, Dtsch Zahnärztl Z (Band 47), Seite 524-6
- [33] Harris, I. R. und Wickens, J. L. (1994): A comparison of the fit of spark-eroded titanium copings and cast gold alloy copings, Int J Prosthodont (Band 7), Nr. 4, Seite 348-55
- [34] Leong, D.; Chai, J.; Lautenschlager, E., et al. (1994): Marginal fit of machine-milled titanium and cast titanium single crowns, Int J Prosthodont (Band 7), Nr. 5, Seite 440-7
- [35] Ortorp, A.; Jemt, T.; Back, T., et al. (2003): Comparisons of precision of fit between cast and CNC-milled titanium implant frameworks for the edentulous mandible, Int J Prosthodont (Band 16), Nr. 2, Seite 194-200
- [36] Kappert, H.F. (1989): Dentalkeramik, Voß, R. und Meiners, H., Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde (Band 4), Hanser, München, Wien
- [37] Lindigkeit, J. (1989): Werkstoffkunde und Technologie, Siebert, G.K., Dentallegierungen in der zahnärztlichen Praxis, Hanser, München - Wien
- [38] Machert, J.R. (1989): Auswirkungen wärmebedingter Veränderungen auf die Kompatibilität von Keramikmaterial und Metall, Preston, J.O., Perspektiven der Dentalkeramik, Quintessenz, Berlin

- [39] Hahn, Ch. und Teuchert, K. (1980): Bedeutung des glaskeramischen Systems $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ in der dentalen Aufbrennkeramik, Ber Dtsch Keram Ges (Band 9), Seite 208
- [40] Marx, R.; Maaß, M. und Vogelsang, P. (1992): Bruchzähigkeit und Hydrolysebeständigkeit keramischer Massen für die Titanverblendung, Dtsch Zahnärztl Z (Band 47), Seite 516-21
- [41] Ganter, B. (1996): Zur Anreicherung der Haftoxide in metallkeramischen Systemen abhängig von der Anzahl der Brände, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [42] Weber, H.; Pröbster, L. und Geis-Gerstorfer, J. (1992): Titan als prothetischer Werkstoff, Dtsch Zahnärztl Z (Band 47), Seite 473-81
- [43] Tinschert, J.; Marx, R. und Gussone, R. (1995): Struktur von Keramiken für die Titanverblendung, Dtsch Zahnärztl Z (Band 50), Seite 31-4
- [44] Weinstein, M.; Katz, S. und Weinstein, A.B. (1962): Fused Porcelain to metal teeth, U.S., 3.052.982
- [45] Marx, R. und Baumann, W. (1992): Adhäsive Haftung von Kunststoff und Keramik auf Titan für die Verblendung und für Adhäsivrestaurationen, Quintessenz Zahntech (Band 18), Seite 1475-97
- [46] Sommer, M. Ch.; Schwickerath, H.; Marx, R., et al. (1991): Mechanische Festigkeit von Keramiken für die Verblendung von Titanrestaurationen, Dtsch Zahnärztl Z (Band 46), Seite 746-9
- [47] Brauner, H. (1992): Titan als Dentalwerkstoff - Eine Standortbestimmung., Quintessenz Zahntech (Band 18), Seite 221-39
- [48] Krüger, H. (1996): Keramikverbunduntersuchungen an vier Titan-Keramiksystemen in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung durch Mehrfachbrände des Gerüsts, Zahnmed. Diss., Humboldt Universität, Berlin
- [49] Gilbert, J. L.; Covey, D. A. und Lautenschlager, E. P. (1994): Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium, Dent Mater (Band 10), Nr. 2, Seite 134-40
- [50] Schmelzer, M. (1994): Haftverbunduntersuchungen an verschiedenen Titan-Keramik-Systemen, Zahnmed. Diss., Humboldt Universität, Berlin
- [51] Hung, C.C.; Okazaki, M. und Takahashi, J. (1997): Effect of Bonding Agent on Strength of Pure Titanium-Pocelain System, J Dent Res (Band 76), Seite 60
- [52] Schubert, Ch. (2002): Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss von Ceroxid-Zwischenschichten auf den Titan-Keramik-Verbund, Zahnmed. Diss., Freie Universität Berlin, Berlin
- [53] Reuling, N. und Siebert, G.K. (1989): Keramische Werkstoffe Entwicklungsstand und Bedeutung, Dent Lab (Band 37), Seite 67
- [54] Müller, W.-D.; Wirthwein, C.; Lange, K.P., et al. (2002): KIC-Wert - Bestimmung mit Hilfe der Intender-Methode - Möglichkeiten und Grenzen, Dtsch Zahnärztl Z (Band 57), Seite 608-12
- [55] Claus, H. (1983): Gefügeuntersuchungen an metallkeramischen Systemen, Dent Lab (Band 31), Seite 597-602
- [56] Böning, K. und Walter, M. (1991): Metall-Keramik-Verbund von gegossenem Titan, Dtsch Zahnärztl Z (Band 46), Seite 750-3
- [57] Kimura, H.; Horng, C. J.; Okazaki, M., et al. (1990): Thermal compatibility of titanium-porcelain system, J Osaka Univ Dent Sch (Band 30), Seite 43-52
- [58] Claus, H. (1985): Viele Faktoren haben Einfluß auf die Haftung der Dentalkeramik, Dent Lab (Band 33), Seite 897-900

- [59] Eichner, K. und Kappert, H.F. (1996): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung (Band 1), Hüthig Verlag, Heidelberg
- [60] Freesmeyer, W. B. und Lindemann, W. (1982): Verbundfestigkeit zwischen keramischer Masse und Nichtelegmetalllegierungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts, Dtsch Zahnärztl Z (Band 37), Seite 288-91
- [61] Reuling, N. und Siebert, G.K. (1987): Keramische Werkstoffe - Entwicklungsgrad und Bedeutung in der restaurativen Zahnheilkunde, Zahnärztl Welt (Band 96), Seite 1139 -46
- [62] Tiller, H.-J.; Musil, R.; Magnus, B., et al. (1985): Der Sandstrahlprozeß und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen (I), Quintessenz (Band 10), Seite 1927-33
- [63] Tiller, H.-J.; Musil, R.; Magnus, B., et al. (1985): Der Sandstrahlprozeß und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen (II), Quintessenz (Band 11), Seite 2151-8
- [64] Vickery, R. und Badinelli, C. (1967): Nature of Attachment Forces in Ceramo Porcelain-Gold-Systems, JADR Meeting, Washington D.C.
- [65] Claus, H. (1980): Entwicklung der Metallkeramik, Zahnärztl Welt (Band 89), Seite 36-39
- [66] Schmitz, K.H. (1985): Dentalkeramik, Eichner, K., Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten Seite 191-218, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
- [67] Kononen, M. und Kivilahti, J. (2001): Fusing of dental ceramics to titanium, J Dent Res (Band 80), Nr. 3, Seite 848-54
- [68] Wehnert, Lothar (1996): Vergleichende Untersuchungen zur Verbesserung des titan-Keramik-Haftverbundes unter Berücksichtigung eines ausgewählten oberflächenkonditionierenden Verfahrens, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [69] Krjukow, Alexander (2002): Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund unter Anwendung modifizierter Metalloberflächenkonditionierung, Zahnmed. Diss., Humboldt Universität, Berlin
- [70] Derand, T. und Hero, H. (1992): Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium, Scand J Dent Res (Band 100), Nr. 3, Seite 184-8
- [71] Moormann, A. (1991): Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von neun Titan-Keramik-Verbundkombinationen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen, Zahnmed. Diss., FU Berlin
- [72] Schottky, W. (1935): Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten, Zeitschrift der physikalischen Chemie (Band B 29), Seite 335 - 355
- [73] Schottky, W.; Wagner, C. (1931): Theorie der geordneten Mischphasen, Zeitschrift der physikalischen Chemie (Band B 11), Seite 163 - 210
- [74] Wehnert, L.; Moormann, A. und Freesmeyer, W. (1998): Simulationsrechnungen zur Thermodynamik des konventionellen Titan-Keramik-Verbundes und zum Einfluß des verbundverbessernden Ionenimplantationsverfahrens, Quintessenz Zahntech (Band 24), Seite 1027-37
- [75] Eckmann, S. (1994): Untersuchung zur Biegefestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes bei Brücken in Abhängigkeit von der Oberflächenbearbeitung sowie zur Passgenauigkeit, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [76] Sender, S. (1994): Prüfung der Scherfestigkeit und Biegefestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes bei gegossenen und gefrästen Titan-Prüfkörpern, Zahnmed Diss, Freiburg

- [77] Geis-Gerstorfer, J.; Schille, Ch. und Klein, P. (1994): Geringere Oxidationsneigung unter Schutzgasatmosphäre, Dent Lab (Band 42), Seite 1235-6
- [78] Wang, R. R. und Fung, K. K. (1997): Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations, J Prosthet Dent (Band 77), Nr. 4, Seite 423-34
- [79] Krause, Ulrike (1995): Untersuchungen des Einflusses oxidischer und nonoxidischer Keramikzwischen-schichten auf den Titan-Keramik-Verbund, Zahnmed. Diss, Freie Universität, Berlin
- [80] Pang, I. C.; Gilbert, J. L.; Chai, J., et al. (1995): Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy, J Prosthet Dent (Band 73), Nr. 1, Seite 17-25
- [81] Straelen, Frank von (1997): Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von drei Metall-Keramik-Verbundkombinationen in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen und Brennzzyklen, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [82] Eliades, M.C. (1995): Zur Mikromorphologie und Elementverteilung in der Grenzschicht und zur Säurelöslichkeit von drei Titankeramiksystemen bei Variation der Aufbrenntemperatur, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [83] Kruse, Norbert (1995): Untersuchung zur Abscherfestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes bei fünf Titankeramischen Systemen in Abhängigkeit verschiedener Aufbrenntemperaturen, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [84] Wolff, Frank (1997): Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit zwischen Titan und Keramik in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [85] Hagen, D.: (1996): Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von vier Metall-Keramik-Verbund-Kombinationen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen, Zahnmed. Diss., FU-Berlin, Berlin
- [86] Derand, T. (1995): Porcelain bond to laser-welded titanium surfaces, Dent Mater (Band 11), Nr. 2, Seite 93-5
- [87] Arlom, R.: (1998): Untersuchung des Einflusses modifizierter Oberflächen auf die Verbundfestigkeit einer Kobalt-Chrom-Legierung mit Keramik sowie von Reintitan mit Keramik, Zahnmed. Diss., Berlin
- [88] Klapper, H-U. und Gehre, G. (1998): Einfluß von Gussstruktur und Oberflächenvorbehandlung auf die verbundfestigkeit bei Titankeramik, Dtsch Zahnärztl Z (Band 53), Seite 728-31
- [89] Koke, U.; Müller, N.; Lenz, P., et al. (1999): Beeinflussung der Verblendkeramikhaf-tung auf Titan durch die Art der Oberflächenvorbehandlung und des Sonderauftrages, DGZPW, Würzburg
- [90] Rammelsberg, P.; Aschl, I. und Pospiech, P. (1998): Verbundfestigkeit niedrigschmelzender Keramiken zu Titan unter Berücksichtigung der Oberflächenkonditionierung, Dtsch Zahnärztl Z (Band 53), Seite 200-3
- [91] Stoß, T. (1993): Bruchmechanische Haftfestigkeit des Kunststoff-Keramik- und des Keramik-Titan-Verbundes, Med. Diss., Aachen
- [92] Rinke, S.; Bausdorf, C. und Hüls, A. (1996): Effect of argon protected firing on the bond strength of 3 titanium ceramic Systems, EPA u. DGZPW, Tübingen
- [93] Wang, R.R.; Monteiro, O.R. und Miyase, A. (1997): Analysis of modified Ti surface for Titanium-ceramic Bonding [Abstract], J-Dent Res

- [94] Oka, K.; Hanawa, T.; Kon, M., et al. (1996): Effect of barium in porcelain on bonding strength of titanium-porcelain system, Dent Mater J (Band 15), Nr. 2, Seite 111-20
- [95] Simon, R. (2002): Einfluß der Parameter Ionendosis und Ionenenergie auf den Verbund von Keramik zu ionenimplantiertem Titan, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [96] Wieczorrek, Katja (2004): Experimentelle Untersuchung über den Einfluss von Zirkoniumdioxid-Zwischenschichten auf den Titan-Keramik-Haftverbund, Zahnmed. Diss., Charité, Berlin
- [97] Baumann, W. (1992): Bruchmechanische Haftfestigkeitsbestimmung von Verblenmetall-Keramik auf Titan, Diss., Techn. Hochsch., Aachen
- [98] Marx, H. und Houken, P. (1978): Experimentelle Untersuchungen der Härte und Haftfestigkeit von Reparaturmaterialien für die Metallkeramik, Dtsch Zahnärztl Z (Band 33), Seite 465-468
- [99] Schwickerath, H. und Mokbel, M. A. (1983): Grundlage zur Prüfung des Verbundes Metall-Keramik, Dtsch Zahnärztl Z (Band 38), Seite 949-52
- [100] Schmitz, K. H. und Schulmeyer, H. (1975): Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme, Dent Lab (Band 12), Seite 1416-20
- [101] Chong, M.P. und Beech, D.R. (1980): A simple shear test to evaluate the bond strength of ceramic fused to metal, Austr Dent J (Band 25), Seite 357-61
- [102] Kappert, H.F. (1989): Metall-Keramik-Verbundfestigkeit, Siebert, G.K., Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik., Hanser, München - Wien
- [103] Marx, H. (1986): Die metall-keramische Verbundfestigkeitsprüfung - Ein besonders werkstoffkundliches Problem, Dtsch Zahnärztebl (Band 95), Seite 524-7
- [104] Schwickerath, H. und Voß, R. (1989): Zur Beurteilung der Belastbarkeit von metallkeramischen Restaurationen, Dtsch Zahnärztebl (Band 98), Seite 434-42
- [105] Tiller, H.J.; Eichler, D. und Musil, R. (1988): Prüftests für Kunststoff-Metall-Verbunde - Bedeutung und Probleme der Anwendung, Dent Lab (Band 36), Seite 1425-1430
- [106] Dorsch, P. (1983): Die thermische Dehnung von Dental-Legierungen und Dental-Keramiken, Dent Lab (Band 31), Seite 1237
- [107] Moormann, A.; Wehnert, L.; Kessler, K., et al. (2000): Haftfestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Anzahl der Temperaturwechsel im Thermocyclingverfahren, Dtsch Zahnarzt Z (Band 55), Seite 34-37
- [108] Claus, H. (1980): Werkstoffkundliche Grundlagen der Dentalkeramik, Dent. Lab. (Band 28), Seite 1743-1750
- [109] Bengs, B. (1991): Untersuchungen zum Einfluss der Abkühlung nach dem Brand auf den Metall-Keramik-Verbund edelmetallfreier /Legierungen, Zahnmed. Diss., Berlin
- [110] Taylor, B. (2002): Metallographische Präparation von Titan, Fa. Struers, Glasgow
- [111] Weck, E. und Leistner, E. (1986): Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren; Teil III: Nichteisenmetalle, Hartmetalle und Eisenwerkstoffe, Nickel-Basis- und Kobalt-Basis-Legierungen (Band 77) Seite 62-75, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf
- [112] Gürtler, T. (2004): Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht - eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme, Zahnmed. Diss., Friedrich Schiller-Universität, Jena
- [113] Anusavice, K.J. (1984): Suchtests (Screening Tests) für Metall-Keramik-Systeme, McLean, J.W., Dental-Keramik, Quintessenz Verlag, Berlin

- [114] Binns, D. (1984): Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Dentalporzellans, McLean, J.W., Dental-Keramik, Quintessenz Verlag, Berlin
- [115] Meier, Volker (2000): Untersuchungen zum Einfluß von Modifikationen des Druck-Schertests nach Schmitz-Schulmeyer auf die Höhe der Meßwerte sowie auf die Meßwertstreuung, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [116] Walter, Rolf (1994): Vergleichende Untersuchung von vier Abscher-Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen, Zahnmed. Diss., Freie Universität, Berlin
- [117] Schreiner, J.U. (1985): Vergleichende Untersuchungen von vier Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik, Med. Diss., Mainz
- [118] (1994): EN-ISO-9693, Metal-Ceramic Dental Restorative Systems, Brüssel, Europäisches Komitee für Normung
- [119] Jones, D.W. (1984): Die Festigkeit der Dentalkeramik und ihre Ursachen, McLean, J.W., Dental-Keramik Seite 83-141, Quintessenz Verlag, Berlin
- [120] Schumacher, A. (1986): Mikroskopische Untersuchungen an der Verbundzone der Metall-Keramik bei reduzierten Edelmetallaufbrennlegierungen, Zahnmed. Diss., Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg
- [121] Vögele, G. (2005): Keramik - nicht nur für Profis, Dent Lab (Band 53), Seite 437-43
- [122] (2002): Verarbeitungstipps Triceram für Titan und Zirkonoxid, esprident, Ispringen
- [123] Bär, G. (2000): Herstellung einer implantatgetragenen Suprakonstruktion aus Reintitan, Fachinformationen (Online Ausgabe), Spitta Verlag, http://zahnmedizin.spitta.de/Fachinformationen/Zahntechnik/Zahnersatz/109_ind ex+M5edd1e0ac3c.html
- [124] Schwickerath, H. (1983): Prüfung der Verbundfestigkeit Metall-Keramik, Dtsch Zahnärztl Z (Band 38), Seite 21-5
- [125] Gürtler, T.; Raser, G.; Dietz, W., et al. (2005): Festigkeit und Bruchcharakteristik von 2 Titankeramiksystemen, Dtsch Zahnärztebl (Band 114), Seite 19-27
- [126] Bauer, H. und Brauner, H. (2004): Härteänderung an gefrästem und gegossenem Titan durch keramische Verblendung, Dtsch Zahnärztl Z (Band 59), Seite 78-83
- [127] Papazoglou, E. und Brantley, W.A. (1998): Porcelain adherence vs force to failure for palladium gallium alloys: a critique of metal ceramic bond testing, Dent Mater (Band 14), Seite 112-119
- [128] Triceram Titankeramik - Produktinformation und Gebrauchsanweisung und Brenntabelle, 019
- [129] (2003): Vita Omega 900 - Metallkeramik - Verarbeitungsanleitung
- [130] Fischer, H.; Weinzierl, M.; M., Weber, et al. (1999): Bearbeitungsinduzierte Schädigung von Dentalkeramik, Dtsch Zahnärztl Z (Band 54), Seite 484-488
- [131] Tsetsekou, A.; Papadopoulos, T. und Adamopoulos, O. (2002): Microstructure effect on the properties of a commercial low-fusing dental porcelain, J Mater Sci Mater Med (Band 13), Nr. 4, Seite 407-16
- [132] Ong, J. L.; Farley, D. W. und Norling, B. K. (2000): Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction, Dent Mater (Band 16), Nr. 1, Seite 20-5
- [133] Morena, R.; Lockwood, P. E. und Fairhurst, C. W. (1986): Fracture toughness of commercial dental porcelains, Dent Mater (Band 2), Nr. 2, Seite 58-62
- [134] Kon, M.; Kawano, F.; Asaoka, K., et al. (1994): Effect of leucite crystals on the strength of glassy porcelain, Dent Mater J (Band 13), Nr. 2, Seite 138-47

- [135] Kon, M.; O'Brien, W. J.; Rasmussen, S. T., et al. (2001): Mechanical properties of glass-only porcelains prepared by the use of two feldspathic frits with different thermal properties, J Dent Res (Band 80), Nr. 8, Seite 1758-63
- [136] Quinn, J.B.; Sundar, V. und Lloyd, I.K. (2003): Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics, Dent Mater (Band 19), Seite 603-611

10 Anhang

Brenntabellen

Tab. 23: Triceram - Brenntabelle für Multimat MCII

	Vorwärmtemperatur	Trocknen/Vorwärmen [min]		Aufheizrate/min	Brennzeit [min]	Brenntemperatur
Bonder	500°C	1	1	65°C	2,0	815°C
Opaker	500°C	1	1	50°C	2,0	815°C
Dentin	500°C	3	3	50°C	2,0	775°C
Glanz	500°C	2	2	50°C	1,5	775°C

Tab. 24: Vita-Titan-Keramik - Brenntabelle für Multimat MCII

	Vorwärmtemperatur	Trocknen/Vorwärmen [min]		Aufheizrate/min	Brennzeit [min]	Brenntemperatur
Bonder	400°C	5	3	60°C	2,0	800°C
Opaker	400°C	3	0	80°C	3,0	790°C
Dentin	400°C	5	3	50°C	3,0	770°C
Glanz	400°C	3	3	80°C	2,0	770°C

Tab. 25: Vita Omega 900 - Brenntabelle für Multimat MCII

	Vorwärmtemperatur	Trocknen/Vorwärmen [min]		Aufheizrate/min	Brennzeit [min]	Brenntemperatur
Oxid*	600°C	0	0	max.	10,0	1020°C
Bonder	625°C	3	3	50°C	4,0	980°C
Opaker	625°C	3	3	50°C	2,0	910°C
Dentin	625°C	3	3	50°C	2,0	910°C
Glanz	625°C	3	3	50°C	3,0	910°C

* Nach dem Oxidbrand wurden die Proben erneut mit Korund 110µm abgestrahlt.

Parameter der Silizium-Ionen-Implantation und Abscheidung

Es wurde das PII-Verfahren angewendet. (PII: Plasma-Immersionen-Ionenimplantation- und Abscheidung)

Anlage: PII 100 (CCR GmbH, Rheinbreitbach)

Parameter:

Ionenenergie	10 KeV
Frequenz	300 Hz
Gasdruck bei Prozessbeginn	$8,0 \times 10^{-6}$ mbar
Gasdruck während des Prozesses	$4,8-5,0 \times 10^{-3}$ mbar
Prozessdauer	15 min
Dicke der abgeschiedenen Si-Schicht	ca. 70nm

Gold-Beschichtung durch Galvanisation

Elform Galvano-Gold-Bad (Schütz Dental GmbH, Rosbach, BRD)

Zusammensetzung:	Ammoniumgoldsulfit	2,5-10 %
	Ammoniumsulfid	2,5-10 %
	di-Ammoniumhydrogenphosphat	2,5 %
	Wasser	88 %

Anlage TP-Galvano-Gold (Thomas Paul Zahntechnik, Berlin)

Galvanisierdauer	20 min
Stromstärke	4 mA
Temperatur	65°C

Ätzmittel nach Weck

- 0,2 g Ammoniumhydrogendifluorid (Ammoniumbifluorid)
- 10 ml destilliertes Wasser
- 5 ml Ethanol

Wenn das sich bildende farbige Häutchen von Braun in Blau übergeht, ist die Ätzung gut.

Politur der Titanprobekörper

Materialien:

- Einbettung in Universal-Kalteinbettmasse (Fa. Oberflächentechnologien Dieter Ziesmer TESTA, Kempten)
- Poliermaschine Struers Dap-V mit Struers Pedemin-S Aufsatz
- Planschleifen SiC-Papier 360, 500, 1200
- Feinschleifen Diamantpoliertuch Step + Diamantsuspension 9µm, 6µm + Diamantschmiermittel blau (Fa. Oberflächentechnologien Dieter Ziesmer TESTA, Kempten)
- Politur Mambotuch + OPS-H₂O₂-Lösung (90ml OPS + 10ml H₂O₂ 30%)

Messprotokolle

Tab. 26: mittlere Korngrößen für gegossenes und gefrästes Titan, vor und nach der Keramikverblendung

	Gesossenes Titan		Gefrästes Titan	
	vor dem Keramikbrand	nach dem Keramikbrand	vor dem Keramikbrand	nach dem Keramikbrand
Median [mm ²]	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
Mittelwert ± Stabw [mm ²]	$3,23 \cdot 10^{-2}$ ± $2,68 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$ ± $1,45 \cdot 10^{-2}$	$7,13 \cdot 10^{-4}$ ± $1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$ ± $3,09 \cdot 10^{-3}$

Tab. 27: Druck-Scherfestigkeit [MPa] Teil 1

Prüf-Nr.	V1+	V1-	V2+	V2-	T1+	T1-	T2+	T2-	S1+	S2+
1	24,3	24,24	16,88	20,8	22,16	26,26	14,62	15,96	24,33	20,12
2	19,15	23,56	14,25	21,75	20,13	27,79	17,44	18,44	19,69	20,41
3	16,98	23,91	12,82	18,71	24,42	21,57	10,11	17,46	19,69	17,51
4	23,83	18,46	19,21	17,64	10,91	22,93	11,83	22,38	20,35	15,95
5	16,47	23,69	19,96	17,6	11,14	31,61	17,02	16,58	30,83	22,62
6	18,72	25,95	26,2	23,53	14,31	21,23	15,27	17,99	19,79	20,72
7	17,84	23,58	12,51	22,1	17,42	19,9	10,98	17,1	22,07	19,4
8	14,88	25,83	20,7	26,82	24,52	19,4	25,38	14,1	25	29,89
9	18,85	17,46	10,75	16,21	19,59	21,27	21,97	22,54	23,13	30,4
10	22,93	21,67	15,88	22,88	16,53	25,62	15,75	14,03	18,49	19,45
Median	18,78	23,63	16,38	21,27	18,51	22,25	15,51	17,28	21,21	20,26
Mittelwert	19,39	22,84	16,92	20,8	18,11	23,76	16,04	17,66	22,34	21,65
Standardabweichung	3,24	2,85	4,68	3,27	4,96	3,94	4,79	2,93	3,7	4,82
Variationskoeffizient [%]	16,7	12,5	27,7	15,7	27,4	16,6	29,9	16,4	16,6	22,3

Tab. 28: Druck-Scherfestigkeit [MPa] Teil 2

Prüf-Nr.	G1+	FK1+	FK1-	FK2+	F1+	F1-	F2+	Z	R
1	23,01	17,5	25,48	19,02	15,6	13,69	17,1	31,85	21,78
2	15,08	20,67	21,87	16,09	25,98	20,67	19,24	26,31	27,07
3	13,8	20,95	12,63	25,69	21,21	19,91	15,88	21,78	24,35
4	17,13	19,05	20,88	20,86	29,37	20,5	21	31,24	35,61
5	26,6	18,42	12,83	22,92	21,59	14,54	19,23	36,4	37
6	12,58	21,06	24,66	26,03	26,31	16,87	20,65	25,08	31,74
7	15,17	19,45	17,42	18,45	12,58	22,38	18,39	23,12	19,28
8	20,85	14,8	12,39	21,54	16,13	22,1	23,37	32,24	23,66
9	17,63	14,14	17,83	21,76	16,02	21,63	20,97	28,01	32,4
10	16,43	22,37	28,48	24,99	15,61	21,35	19,66	28,6	28,69
Median	16,78	19,25	19,36	21,65	18,67	20,59	19,45	28,31	27,88
Mittelwert	17,83	18,84	19,45	21,73	20,04	19,36	19,55	28,46	28,16
Standardabweichung	4,4	2,71	5,77	3,28	5,7	3,18	2,13	4,55	5,97
Variationskoeffizient [%]	24,7	14,4	29,7	15,1	28,4	16,4	10,9	16	21,2

Tab. 29: Risslänge und K_{IC} -Werte der verwendeten Keramiken

n=30	Triceram	Vita Titan-Keramik	Vita Omega 900
	MW \pm Stabw		
Risslänge [μm]	44,46 \pm 4,50	46,95 \pm 6,40	33,20 \pm 1,71
K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$]	0,78 \pm 0,13	0,75 \pm 0,14	1,23 \pm 0,11
Härte Vickers HV 0,5 /15	809 \pm 114	763 \pm 64	797 \pm 63

Tab. 30: Oxidschichtstärke

Prüf-Nr.	V1+	V1-	V2+	V2-	T1+	T1-	T2+	T2-
Median [μm]	3,51	3,29	4,51	4,52	4,96	4,39	6,25	5,38
Mittelwert [μm]	3,42	3,27	4,45	4,58	5,01	4,54	6,31	5,60
Standardabweichung [μm]	0,53	0,28	0,57	0,58	0,56	0,60	0,37	0,82
Variationskoeffizient [%]	15,5	8,6	12,8	12,7	11,2	13,2	5,9	14,6

Prüf-Nr.	S1+	S2+	G1+	FK1+	FK1-	FK2+	F1+	F1-	F2+
Median [μm]	5,09	5,48	2,69	3,64	4,29	3,60	3,92	4,45	3,55
Mittelwert [μm]	5,29	5,64	2,74	3,85	4,35	3,64	3,95	4,45	3,64
Standardabweichung [μm]	0,71	0,67	0,51	0,58	0,41	0,50	0,74	0,46	0,53
Variationskoeffizient [%]	13,4	11,9	18,6	15,1	9,4	13,7	18,7	10,3	14,6

Tab. 31: Paarvergleiche der Oxidschichtdicke

	V1+	V1-	V2+	V2-	T1+	T1-	T2+	T2-	FK1+	FK1-	FK2+	F1+	F1-	F2+	S1+	S2+	G1+
V1+		0,481	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,165	0,000	0,280	0,089	0,000	0,001	0,000	0,000	0,033
V1-	n.s.		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,190	0,015	0,000	0,075	0,000	0,000	0,430
V2+	***	***		0,853	0,043	0,912	0,000	0,001	0,023	0,315	0,002	0,105	0,684	0,015	0,011	0,000	0,000
V2-	***	***	n.s.		0,123	0,853	0,000	0,005	0,019	0,392	0,003	0,052	0,684	0,002	0,029	0,000	0,000
T1+	***	***	*	n.s.		0,052	0,000	0,105	0,001	0,011	0,000	0,002	0,043	0,000	0,579	0,035	0,000
T1-	***	***	n.s.	n.s.	t.s.		0,000	0,003	0,023	0,631	0,003	0,075	0,853	0,003	0,011	0,002	0,000
T2+	***	***	***	***	***	***		0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,043	0,000
T2-	***	***	**	**	n.s.	**	*		0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,393	0,912	0,000
FK1+	n.s.	*	*	*	**	*	***	***		0,063	0,353	0,684	0,015	0,481	0,000	0,000	0,001
FK1-	***	***	n.s.	n.s.	*	n.s.	***	***	t.s.		0,007	0,143	0,631	0,005	0,002	0,000	0,000
FK2+	n.s.	n.s.	**	**	***	**	***	***	n.s.	**		0,315	0,002	0,971	0,002	0,003	0,010
F1+	t.s.	*	n.s.	t.s.	**	t.s.	***	***	n.s.	n.s.	n.s.		0,063	0,190	0,000	0,000	0,001
F1-	***	***	n.s.	n.s.	*	n.s.	***	**	*	n.s.	**	t.s.		0,003	0,005	0,000	0,000
F2+	**	t.s.	*	**	***	**	***	***	n.s.	**	n.s.	n.s.	**		0,000	0,000	0,002
S1+	***	***	*	*	n.s.	*	**	n.s.	***	**	**	***	**	***		0,190	0,000
S2+	***	***	***	***	*	**	*	n.s.	***	***	**	***	***	***	n.s.		0,000
G1+	*	n.s.	***	***	***	***	***	***	**	***	*	**	***	**	***	***	

Tab. 32: gemittelte Rautiefe R_z der Prüfkörper – Mittelwert und Standardabweichung [μm]

	Kürzel	Herstellung	Strahlmittel und Modifikationen	MW	Stabw
Titan	V2; T2	gegossen	Al_2O_3 110 μm	7,53	1,05
	V1; T1	gefräst	Al_2O_3 110 μm	10,07	0,98
	S1	gefräst	Al_2O_3 125 μm Si-Impl.	12,43	1,43
	G1	gefräst	Al_2O_3 110 μm Galvano-Gold	7,06	0,83
	FK2	gegossen	Al_2O_3 110 μm Na-Feldspat	7,47	0,81
	FK1	gefräst	Al_2O_3 110 μm Na-Feldspat	12,37	1,11
	F2	gegossen	Na-Feldspat	8,35	0,99
	F1	gefräst	Na-Feldspat	11,78	1,24
DC-Zirkon	Z	gefräst	Al_2O_3 110 μm	4,46	0,35

11 Danksagung

Allen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. K.-P. Lange für die freundliche Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit,

Herrn Dr. W.D. Müller für die vielseitige Unterstützung und Betreuung der Arbeit,

Herrn ZTM Th. Paul, Thomas Paul Zahntechnik Berlin, für die unentgeltliche Bereitstellung aller erforderlichen zahntechnischen Geräte und Materialien zur Herstellung der Prüfkörper,

Herrn Dr. L. Wehnert und der Firma BCB Gesellschaft für BioCompatible Beschichtung mbH für die Siliziumimplantation und Beschichtung der Titanprüfkörper,

Herrn Dr. S. Rogaschewski für die Hilfe bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Bilder und der energiedispersiven Röntgenanalyse,

Herrn Dipl.-Ing. G. Raser für die Unterstützung bei der Politur und Ätzung der Titanschliffe,

den Firmen Vita und DCS für die freundlicherweise zur Verfügung gestellte Keramikmasse bzw. Titanrohlinge.

Meiner Freundin Luise Jährling danke ich für ihr Verständnis und für das Korrekturlesen bei der Erstellung der Reinschrift.

Meinen Eltern Ilona und Hans-Joachim Reinhardt danke ich für ihre Unterstützung in den letzten Jahren.

12 Lebenslauf

Mein Lebenslauf wird aus Datenschutzgründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht mit veröffentlicht.

13 Eidesstattliche Erklärung

„Ich, René Reinhardt, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: „Vergleichende Bewertung des Verbundes von gegossenem und gefrästem Titan zur Verblendkeramik“ 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.“

02.01.2007 René Reinhardt