

## 2 SCHRIFTUM

### 2.1 Entwicklung der Metall – Keramik – Verbundsysteme

Die Anfänge der Keramik, die sogenannte Kunst der Töpferei, liegen in den Jahrtausenden der Geschichte und beschäftigen heute die Archäologen. Die erstmalige Porzellanherstellung wird den Chinesen zugeschrieben.

1709 gelang es BÖTTGER in Meißen weißes Porzellan zu erzeugen, Porzellanmanufakturen folgten in ganz Europa. Versuche, den Zahnschmelz nachzubilden, gehen auf FAUCHARD, GUILLEMEAU, REAUMUR und MORIN im 18. Jahrhundert zurück. CHEMANT gibt 1802 einen Stifzahn mit Porzellankrone an. Erste Fabrikationen künstlicher Zähne (bis dahin wurde Zahnersatz aus Knochen, Elfenbein, Tier- und Menschenzähnen gefertigt) folgten in England (Ash, 1837), USA (S.S.White, 1844) und Deutschland (DeTrey, 1893 und VITA, 1922) [116].

Mit der Einführung der Porzellan – Jacketkrone durch BRILL und LEWIN im Jahre 1925 wurde ein weiteres Kapitel aufgeschlagen. Neue Präparations - und Abdruckverfahren sowie der industrielle Fortschritt trugen zur Verbreitung bei. Erste Versuche, Keramik auf Metallgerüste für zahnärztliche Brücken aufzubrennen, unternahmen 1884 PARMELY – BROWN und ab 1934 SWANN und HILDEBRANDT. Nach 1945 wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die das Ausdehnungsverhalten beider Materialien berücksichtigen (Permament, Microbond, Jelenko – Ceramco, Degudent – VMK, Wiron).

Mit der Einführung des Vakuum – Brennverfahren durch GATZKA im Jahre 1949 gelang der entscheidende Schritt für die individuelle zahnfarbene Keramikschichtung [80]. Die Ära der Metallkeramik begann mit dem Permament – Verfahren aus den USA in den fünfziger Jahren.

1962 wurde die erste europäische Verblendtechnik durch Vita – Degussa, die VMK – Technik, vorgestellt.

1966 wird die Biodent – Herador – Gold – Keramik angeboten. 1968 gelang BEGO das Aufbrennen dentalkeramischer Massen (VMK 68) auf eine edel-metallfreie Legierung (Wiron).

Das Metall – Keramik – System ist ein Verbundwerkstoff, der die Vorteile des Metalls (Zugfestigkeit, Elastizität) mit denen der Keramik (chemische Resistenz, Härte, zahnähnliches Aussehen) kombiniert [14]. Keramische Massen für Nichtedelmetall (NEM) – Legierungen kamen erst vermehrt ab Mitte der achtziger Jahre auf den Markt und wurden bis heute ständig modifiziert und verbessert [96, 99]. Nachdem bei den NEM – Legierungen jahrelang die Nickel – Chrom – Legierungen favorisiert wurden, sind diese ungerechtfertigter Weise [68] mit dem gestiegenen Allergiebewußtsein im deutschsprachigen und skandinavischen Raum [104] durch Kobalt – Chrom – Legierungen verdrängt worden. Neuere Untersuchungen von SCHWICKERATH [92] stützen jedoch die Vermutung, daß es keine Legierung ohne Allergiepotential gibt.

In den folgenden Jahren überschwemmt den Markt neben den Edelmetall (EM) – und Nichtedelmetall (NEM) – Legierungen auch goldreduzierte sowie Palladium – Silber – Legierungen [27]. Heute ist eine unüberschaubare Legierungsvielfalt im Angebot. Das Dental Vademekum 6 [19] listet über 340 aufbrennfähige Goldlegierungen, 160 aufbrennfähige Palladiumlegierungen und 40 aufbrennfähige NEM – Legierungen auf.

In seiner „Baseler Lehrmeinung“ empfiehlt WIRZ [115] insbesondere hoch-goldhaltige Legierungen, NEM – Legierungen und Titan.

## **2.2 Keramik**

Keramische Massen für die zahnfarbene Verblendung von Metallgerüsten in der Zahnheilkunde sind ein Dreistoffsystem aus Feldspat, Quarz und Ton-mineralien. Die Verwandtschaft zu den Gläsern und zum Porzellan ist erkennbar. Jedoch verdienen moderne Dentalkeramiken den Namen Porzellan heute nicht mehr, da sie kaum Kaolin enthalten [29, 66].

Hauptbestandteile sind Orthoklas (Kalifeldspat), Albit (Natronfeldspat) und Silikatquarz (Tab. 2.1). Die herkömmliche Verblendkeramik besteht aus einer Glasmatrix mit eingebetteten Leuzitkristallen [14]. Leuzit erhöht die Standfestigkeit beim Brennprozeß und ermöglicht die Einstellung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) [55].

Dentalkeramische Massen erhalten noch weitere Zusätze, wie etwa Metalloxide zur Steigerung der Bruchfestigkeit (Aluminium-, Titan- und Zirkoniumoxide), der Haftfestigkeit (Zinn-, Indium- und Kobaltverbindungen), der Farbgebung (Kobalt: blau, Titan: gelb, Eisen: rot, Chrom: grün), sowie Flußmittel (Kaliumphosphat und Natriumborat) zur Temperatursteuerung. Durch das Zusammenschmelzen der ungeformten Rohstoffe (dem sogenannten Fritten) und dem anschließenden zermahlen zu feinem Pulver, wird nach dem Brand eine Homogenisierung der Ausgangsstoffe erreicht.

Chemische Verbindung	Grundmasse (Opaque) in Massen – Prozent	Dentinmasse in Massen – Prozent
SiO <sub>2</sub>	52,40	56,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,15	16,30
CaO	–	2,01
K <sub>2</sub> O	9,90	10,25
Na <sub>2</sub> O	6,58	8,63
TiO <sub>2</sub>	2,59	0,27
ZrO <sub>2</sub>	5,16	1,22
SnO <sub>2</sub>	4,90	–
Rb <sub>2</sub> O	0,08	0,10
UO <sub>2</sub>	–	0,67
B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,24	3,75

Tab. 2.1 Beispielhafte Zusammensetzung von Verblendkeramiken

Die vergleichsweise hohen Anteile von Titan -, Zirkonium - sowie Zinnoxiden in der Grundmasse dienen dazu, deren Opazität zu erhöhen. Auf Grund ihrer guten Polarisierbarkeit sind die Zinnatome bei der Benetzung der Metalloberfläche durch die geschmolzene Keramikmasse wichtig. Der Zusammensetzung der Grundmassen wird bei Neuentwicklungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

### 2.3 Metalle

Bei der Herstellung von keramikverblendetem Zahnersatz kommen unterschiedliche Legierungen zum Einsatz. Diese lassen sich in zwei große Gruppen, die der Edelmetalle (EM) und die der Nichtedelmetalle (NEM) einteilen. Edelmetall – Legierungen werden desweiteren nach ihren Hauptbestandteilen in hochgoldhaltige, goldreduzierte, Silber – Palladium – Legierungen sowie Palladium – Basis – Legierungen unterteilt. Die Gruppe der Nichtedelmetall – Legierungen enthält Nickel – Chrom – Legierungen, Kobalt – Chrom – Legierungen, Eisen – Chrom – Legierungen und Titan (Tab. 2.2) [28].

Edelmetall – Legierungen EM	Nichtedelmetall – Legierungen NEM
Hochgoldhaltige Legierungen	Nickel – Chrom – Legierungen
Goldreduzierte Legierungen	Kobalt – Chrom – Legierungen
Palladium – Basis – Legierungen	Eisen – Chrom – Legierungen
Silber – Palladium – Legierungen	Titan – Legierungen

Tab. 2.2 Einteilung der Dentallegierungen [35]

SCHWICKERATH [92] hält die Unterteilung in „goldreduziert“ oder „goldarm“ für ungeeignet und gibt folgende Einteilung:

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| Edelmetall – Legierungen:      | <ul style="list-style-type: none"><li>• Goldlegierungen</li><li>• Palladiumlegierungen</li><li>• Silberlegierungen</li></ul>   |
| Nichtedelmetall – Legierungen: | <ul style="list-style-type: none"><li>• Nickellegierungen</li><li>• Kobaltlegierungen</li><li>• Eisenlegierungen</li><li>• Kupferlegierungen</li><li>• Titan und seine Legierungen</li></ul> |
| Nach ihrer Verblendbarkeit:    | <ul style="list-style-type: none"><li>• nicht aufbrennfähige Legierungen</li><li>• aufbrennfähige Legierungen</li><li>• Universallegierungen</li></ul>                                       |

Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz werden entsprechend ihren mechanischen Eigenschaften (0,2 % – Dehngrenze, Elastizitätsmodul) in Beanspruchungsklassen eingeteilt. Die aufbrennfähigen Nichtedelmetall (NEM) – Legierungen können den Beanspruchungsklassen Typ 3 und Typ 4 zugeordnet werden (Tab. 2.3).

KÖRBER [53] gibt folgende Zusammensetzung für Kobalt – Chrom – Legierungen an:

Kobalt	62 – 65 %
Chrom	27 – 30 %
Molybdän	4 – 6 %
Weitere Zusätze (C, Fe, Si, Mn)	< 3 %

Kobalt ist für Härte und eine dünnflüssige Schmelze, Chrom für Korrosionsresistenz und Oxidbildung für den Haftverbund, Molybdän für Steigerung der Dehnbarkeit verantwortlich. Silizium beeinflusst das Fließverhalten, Mangan wirkt als Desoxidationsmittel [53, 62, 112].

Beanspruchungs-kategorie	Mechanische Beanspruchung	Empfohlener Verwendungszweck
Typ 1	gering	Inlays mit geringer Kaukraftbelastung
Typ 2	mittel	Inlays, Onlays, Overlays, Vollgußeinzel - kronen
Typ 3	hoch	Teilkronen, Verblendkronen, Brückenanker, Zwischenglieder, Prothesenbasen
Typ 4	sehr hoch	Dünnwandige Teilkronen und Verblend - kronen, weitspannige Brückengerüste, Teilprothesengerüste, Bügel, Klammern, Stege

Tab. 2.3 Einteilung von Legierungen nach Beanspruchungsklassen [92]

SIEBERT [98] führt als Vorteile edelmetallfreier Legierungen (NEM – Legierungen) unter anderem dünne Modellation, hohe Steifigkeit, geringe spezifische Dichte, geringe Wärmeleitfähigkeit, guter Metall – Keramik – Verbund, Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) durch gesteuerte Abkühlung, geringe Kosten, Mundbeständigkeit und Korrosionsresistenz an.

## 2.4 Theorien zum Haftverbund Metall – Keramik

GROLL [39] sieht folgende Haftungsmechanismen:

- Mechanische Retention, d.h. Verzahnung der Verbundpartner durch geometrische Unregelmäßigkeiten
- Van der Waals Bindung, d.h. eine zwischen den Molekülen wirkende Anziehungskraft
- Chemische und physikochemische Reaktionen im Grenzflächenbereich

### 2.4.1 Kontraktionskräfte

Die Druckfestigkeit von Dentalkeramik übertrifft ihre Zugfestigkeit um ein Vielfaches. Deshalb kann durch die unterschiedliche Einstellung der Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Metall und Keramik vermieden werden, daß die Keramik in vivo (Temperaturbereich 2 °C – 60 °C) Zugbelastungen ausgesetzt ist. Der WAK des Metalls sollte etwas über dem der Keramik liegen. Das Metall schrumpft beim Abkühlen nach dem Brand stärker als die auf ihm befindliche Keramikmasse und drückt diese dadurch zusammen (Abb. 2.1).

HENNING [42] gibt an, daß dadurch hohe Kompressionskräfte entstehen, die zur Haftung beitragen. Sind die Differenzen der WAK (Metall >> Keramik) zu groß, kommt es zu schuppenförmigen Absprengungen. Im umgekehrten Fall bilden sich Risse in der Dentalkeramik [15].

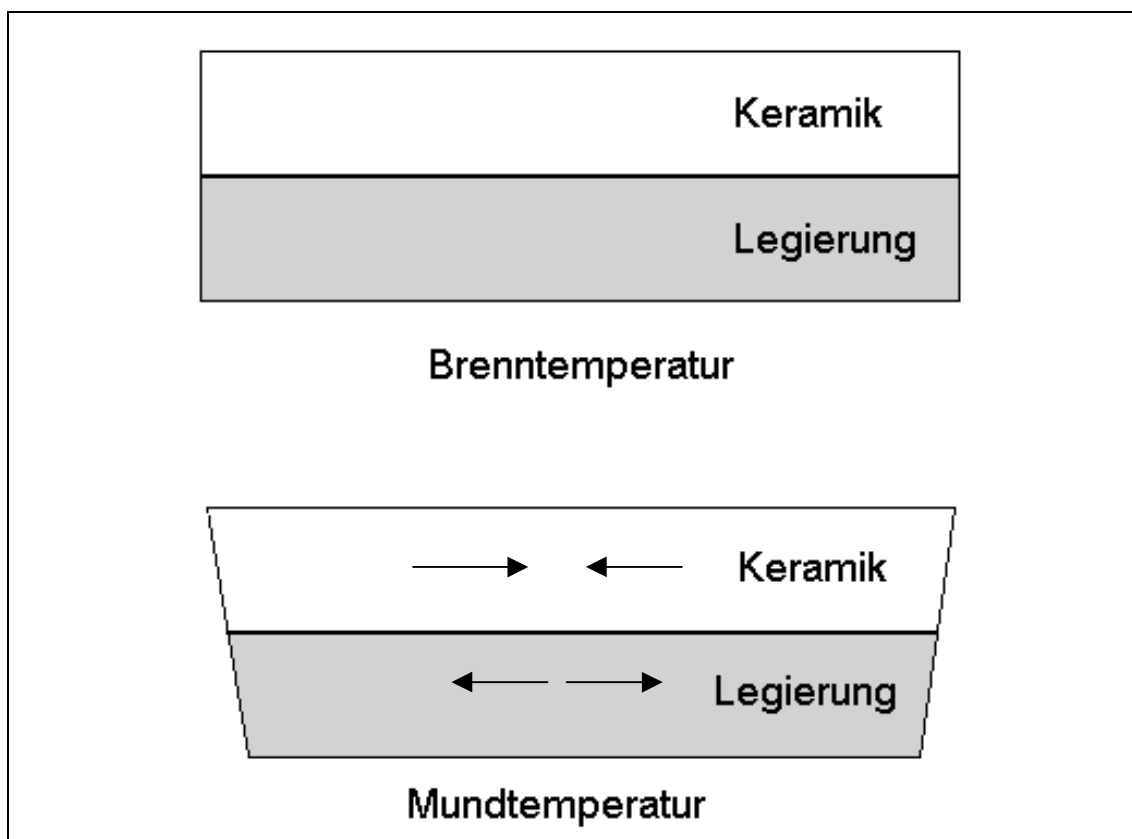


Abb. 2.1 Spannungsverteilung im Metall – Keramik – Verbund nach

MEINERS [66]

### **2.4.2 Mechanische Bindung**

Als sehr bedeutend für den Metall – Keramik – Verbund wird die innige Verzahnung (Retention) beider Medien im Grenzbereich angesehen. Experimente mit rauhen und polierten Metallen stützen diese Meinung [33, 34]. Dabei soll die Behandlung der Metalloberfläche durch Sandstrahlen mit Aluminiumpartikeln [89] oder auch durch rotierende Fräsen [42] erfolgen.

Beim Sandstrahlen wird zusätzlich die Oberflächenenergie der Legierung erhöht, was sich in einem besseren Benetzungsverhalten auswirkt. Dieser Zustand hält mehrere Stunden an [102, 103].

### **2.4.3 Adhäsive Bindung**

Bei den van – der – Waals Kräften handelt es sich um sogenannte zwischenmolekulare oder Assoziationskräfte.

Sie bilden sich z. B. auf Grund von asymmetrischen Dipolen zwischen Molekülen bei geringem Abstand aus. Je kleiner der Abstand, desto größer sind diese Kräfte. Die Benetzbarkeit steht im Zusammenhang mit den zwischenmolekularen Kräften [42]. In den Kinderjahren der Metall – Keramik – Verbundsysteme hielt man den Beitrag van – der – Waals`scher Kräfte zur Bindung für bedeutend [107], später dann eher für gering [29]. MEINERS [66] schreibt ihnen nur Bedeutung für die Benetzung beim Brennen zu.

### **2.4.4 Chemische Bindung**

Der sogenannten chemischen Bindung, welche als Resultat der Sauerstoffbrückenbindung zwischen Metall, Oxidschicht und Keramik auftritt, wird der größte Anteil am Verbund nachgesagt. Die chemische Bindung geht auf sich an der Metalloberfläche während des Brandes bildende Haftoxide zurück.



Den Edelmetallen müssen mangels Oxidationsbereitschaft in geringen Mengen Oxidbildner zulegiert werden, NEM – Legierungen nicht. Hier übernimmt das Chrom diese Rolle. Die Zulegierung von Haftoxidbildnern (Eisen, Mangan, Gallium) ist aber möglich. Ein wechselnder Diffusionsaustausch verschiedener metallischer und keramischer Elemente innerhalb der Kontaktzone, also eine Durchmischung, ist nachgewiesen [73]. Bei NEM – Legierungen sollen vor allem Chrom – und Nickel – Ionen für die chemische Bindung verantwortlich sein, ihre Oxide wandern in die Opaquekeramikschiicht ein [99]. Die Ausbildung der Oxidschicht ist ein temperatur - und zeitabhängiger Vorgang.

SCHWICKERATH und auch FREESMEYER stellten fest, dass bei NEM – Legierungen eine zu starke Oxidschicht haftmindernd sei [34, 84, 87, 89, 90], weshalb im Gegensatz zu EM – Legierungen kein separater Oxidbrand erfolgen sollte. Von der Keramikseite soll besonders das Silizium eine hohe Affinität zu den Sauerstoff – Ionen der Oxidschicht haben [28].

EICHNER [29] gibt folgende Gewichtung an:

- Chemische Bindung 50 %
- Mechanische Retentionskräfte 22 %
- Kontraktionskräfte 26 %
- Van – der – Waals Kräfte 2 %

## **2.5 Einflußfaktoren auf die Haftfestigkeit**

### **2.5.1 Oberflächenvorbehandlung**

SCHWICKERATH [86] gibt an, daß mit steigender Oberflächenrauigkeit des Metalls die Verbundfestigkeit steigt und diese nochmals zu erhöhen ist, wenn mit Aluminiumoxid abgestrahlt wird.

FREESMEYER [34] fordert für NEM – Legierungen, daß die Gerüstoberfläche vor der Verblendung abzustrahlen ist und danach nicht mehr oxidiert wird.

TILLER [102] sieht den Einsatz des Abstrahlens als Mittel zur Oberflächen - konditionierung von Metallen in der Zahnmedizien als allgemein eingeführt.

### **2.5.2 Einfluß des Brandes**

CLAUS [17], PÜCHNER [72] und ROSI [75] stellten übereinstimmend fest, daß ein Abweichen der Brenntemperatur von den Herstellerangaben zur Haftminderung führt.

Van STRAELEN [101] gibt an, daß mit steigender Anzahl der Brände ebenfalls eine Verschlechterung der Haftung einhergeht.

BENGS [7] untersuchte den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit und fordert für NEM – Legierungen eine Langzeitabkühlung.

### **2.5.3 Elastizitätsmodul**

SCHWICKERATH [86] gibt an, daß der festigkeitssteigernde Einfluß eines höheren Elastizitätsmoduls einer Legierung erst erkennbar wird, wenn der Legierungsanteil größer als 30 Prozent am Gesamtquerschnitt der Metall – Keramik – Konstruktion beträgt.

#### 2.5.4 Haftvermittler

Der Effekt von Haftvermittlern ist in mehreren Arbeiten untersucht worden. WEBER [112] berichtet, daß Haftvermittler nicht für alle NEM – Legierungen erforderlich seien. LEONE [59] stellte keine Verbesserung, ANTHONY [1] sogar eine erhebliche Verschlechterung fest.

BERTOLOTTI [8] teilt Haftvermittler für Dentalkeramiken in vier Gruppen ein:

1. Kolloidale Goldsuspensionen (Haftgold, Deckgold)
2. Suspension aus feuerfesten Kugeln und hochschmelzendem Lot (nach KUWATA)
3. Hochschmelzende Opaquer mit Oxiden
4. Aluminiumhaltige Haftvermittler für NEM – Legierungen

KÖRBER [53] rät von der Verwendung sogenannter Deckgolde ab, da hiermit schlechtere Zugfestigkeitswerte erzielt werden, auch die Erzeugung mechanischer Retentionen durch starkes Aufrauen lehnt er ab, weil die hochvisköse Keramiksichelze in die schmalen Ritzen nicht eindringe und somit Hohlräume blieben. Positiv erwähnt er Verfahren mit speziellen Haftgold - schichten und darin eingeschlossenen schwammigen Partikeln zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

SCHÄFER [78] konnte keine Steigerung des Haftverbundes durch das zusätzliche Auftragen eines sogenannten Chrom – Kobalt – Bondings auf mehrere Modelgußlegierungen feststellen, sondern nur eine Schwächung um bis zu 35 Prozent. Die Bruchfläche lag hier zwischen Bonding und Keramikmasse. Die Keramikabrißfläche war hell, dagegen in der Kontrollgruppe dunkel. Der Haftvermittler bestand aus einem kristallinen Pulvergemisch aus Titanoxiden, Zinnoxiden und Eisenoxiden, welches in einem separaten Brand aufgetragen wurde.

KLINKEK [52] fand in seiner Studie um 8,3 Prozent höhere Haftwerte mit dem gleichen Haftvermittler. Er verwendete jedoch eine andere Keramikmasse (IST – Keramik, IVOCLAR). Der Bruch lag in der Oxidschicht.

ARLOM [6] erzielte durch Anwendung des Silicoater – MD – Verfahrens und des Rocatec – Systems bei Remanium 2000 und Vita Omega keine signifikante Steigerung der Verbundfestigkeit.

Das Abstrahlen mit Aluminiumoxid (Elektrokorund) verbessert den Haftverbund [34, 86, 102], deshalb wurde es auch in dieser Untersuchung vor der Sol – Gel – Beschichtung durchgeführt.

Bei NEM – und EM – Legierungen wird ein unterschiedlicher Haftmechanismus angenommen [60], die Güte des Haftverbundes bei NEM – Legierungen jedoch als gleichwertig oder besser gegenüber EM – Legierungen bezeichnet [89, 96]. In der Literatur sind auch Mißerfolge bei den Metall – Keramik – Verbundsystemen auf NEM – Legierungen beschrieben, WEBER [111] führt das auf Verarbeitungsfehler zurück.

### **2.5.5 Verarbeitungsfehler**

Als gesichert gilt, daß die Qualität des ersten Grundmassebrandes (Opaquekeramik) bedeutsam für den Haftverbund ist. Lunker und Bläschen in der Grundmasse, sowie organische Reste (Hautschuppen, Fette, Öle) vom Ausarbeiten auf der Metalloberfläche führen zur Schwächung im Verbund [37, 57, 86, 108, 117].

WEBER [112] empfiehlt zwei dünne statt einer dicken Schicht Opaquekeramikmasse nacheinander aufzubrennen.

EICHNER [26] fand in fast allen Proben seiner Untersuchung an NEM – Legierungen Blasen und Sprünge. In den REM – Schnittbildern der eigenen Proben sind überwiegend homogenen Schichten erkennbar. Blasen sind wahrscheinlich auf eine mangelnde Verdichtung der Keramikmasse beim Schichten zurückzuführen. Risse und Craquelésprünge konnten nicht in der Keramik gefunden werden.

### **2.5.6 Oxidbrand**

Ein zusätzlicher Oxidbrand wird unterschiedlich beurteilt. Bei Goldlegierung als erforderlich für die Ausbildung einer Haftoxidschicht angesehen, soll diese zusätzliche Maßnahme bei NEM – Legierungen unterbleiben. Einzelne Autoren berichten, eine zu dicke Oxidschicht verschlechtere die Haftung [86].

SIEBERT [96] untersuchte die Elementverteilung in der Grenzschicht Metall – Keramik bei Edelmetall – und Nichtedelmetall – Legierungen. Er kam zu dem Ergebnis, daß vor allem Chrom bei der Haftvermittlung bei NEM – Legierungen eine Rolle spielt.

Chrom soll sich in der Grenzschicht anreichern und in die Opaquegrundmasse diffundieren. Bei Edelmetall – Legierungen sollen diese Tendenzen des Elementeübergangs nicht feststellbar sein.

## **2.6 Verfahren zur Prüfung des Metall – Keramik – Haftverbundes**

Eine Vielzahl von Untersuchungen der letzten Jahre beschäftigte sich mit der Frage der Haftung von Keramik auf Legierungen [6, 7, 16, 18, 24, 25, 34, 42, 52, 61, 75, 78, 81, 94, 101, 102, 103].

Dabei sind verschiedene Einflußfaktoren, welche den Metall – Keramik – Verbund beeinflussen, untersucht worden, so zum Beispiel Vorbehandlung des Gerüsts [34, 61, 102, 103], Biegefestigkeit des Gerüsts [54], Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien [24, 94], Haftfestigkeit vor und nach künstlicher Alterung [101], verwendete Haftvermittler [6, 25, 52, 78], Einfluß der Abkühlung nach dem Brand [7], Einfluß der Aufbrenntemperatur [75].

Eine große Zahl unterschiedlicher Prüfverfahren zur Testung von Metall – Keramik – Verbundsystemen kann der Literatur entnommen werden [16, 20, 57, 77, 81] (Tab. 2.4).

Prüfmethode	Autoren	Jahr
Zug – Schertest	SHELL und NIELSEN [95]	1962
	ANTHONY [1]	1970
	SCED und MCLEAN [77]	1972
	WIGHT, BAUMANN und PELLEU [114]	1977
Biege – Schertest	WAGNER [107]	1965
	LAVINE und CUSTER [56]	1966
	GROLL [38]	1980
	SCHWICKERATH und MOKBEL [93]	1983
	SCHWARZ, LENZ und SCHWICKERATH [83]	1988
	DIN 13927 (Entwurf)[20]	1990
ISO 9693 [46]	1991	
Druck – Schertest	SILVER, KLEIN und HOWARD [100]	1960
	VOSS [105]	1969
	CIVJAN [13]	1974
	SCHMITZ und SCULMEYER [81]	1975
	ANUSAVICE und FAIRHURST [2]	1976
	VOSS und EICHNER [106]	1978
	CHONG und BEACH [12]	1980
Schlag – Test	MATHE [65]	1933
	SILVER, KLEIN und HOWARD [100]	1960
	RITZE [74]	1966
	CLAUS [16]	1981
	DIN 13927 [20]	1990
Torsions – Test	CARTER [11]	1975
	LENZ [57]	1990

Tab. 2.4 Prüfmethoden für den Metall – Keramik – Verbund nach  
WALTHER [110]

Die unterschiedlichen Versuchsbedingungen erschweren eine vergleichende Interpretation der Ergebnisse. Der Verdienst von SCHWICKERATH und Mitarbeitern ist es, durch die Weiterentwicklung des Dreipunkt – Biegetest von LAVINE und CUSTER ein Testverfahren bis zur Aufnahme in die DIN – Norm 13927 (Entwurf) [20] gebracht zu haben.

Ein weiteres Verfahren in der DIN 13927 (Entwurf) [20] ist der von CLAUS aus der Emailtechnik übernommene Schlagbolzen – Schlagversuch nach der DIN ISO 4532 [22] (früher DIN 51155).

WALTHER [110] untersuchte vier Abscher – Verfahren und gelangte zu dem Schluß, daß der Biege – Versuch nach SCHWICKERATH der geeignetste Test zu Fragen der Metall – Keramik – Haftung sei.

Auch KAPPERT [50], LENZ [58], MARX [64] und SIEBERT [97] beurteilen diese Methode positiv.

## 2.7 Sol – Gel – Technik

### 2.7.1 Definition von Solen und Gelen

Grundlage bildet ein kolloiddisperses System, also ein Zwei- oder Mehrphasensystem in dem eine Formart (disperse Phase) in der anderen (Dispersionsmittel) fein verteilt ist. Die Formarten können sowohl fest, flüssig oder gasförmig sein (Tab. 2.5).

Dispersionsmittel	Disperse Phase	Bezeichnung	Beispiel
Flüssigkeit	Festkörper	Sol	Eiweiße
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Emulsion	Arzneimittel
Flüssigkeit	Gas	Schaum	Seifenschaum
Gas	Flüssigkeit	Aerosol	Nebel
Gas	Festkörper	Aerosol	Staub

Tab. 2.5 Beispiele für kolloidale Systeme nach HENNIG [43]

Nach dem Zerteilungsgrad der dispersen Phase werden folgende Dispersitätsgrade angegeben (Tab. 2.6):

System	Teilchengröße der dispersen Phase	Beispiel
Molekulardispers (echte Lösungen)	< 1 nm	Wässrige Glucoselösung
Kolloiddispers (Sol / kolloidale Lösungen)	1 – 500 nm	Stärkelösung, Blutplasma
Grobdispers (Suspensionen)	> 500 nm	Suspension der Erythrocyten im Blut

Tab. 2.6 Dispersitätsgrade kolloidaler Systeme



Gegenüber dem reinen Lösungsmittel manifestiert sich die Anwesenheit der Teilchen in den kolligativen Eigenschaften (Dampfdruckerniedrigung, Siedetemperaturerhöhung, Gefrierpunkt erniedrigung und osmotischer Druck). Sie sind von der Anzahl der gelösten Teilchen abhängig.

In echten Lösungen befinden sich die Moleküle in ständigem Kontakt mit den Lösungsmittelmolekülen, die zwischen ihnen wirkenden intermolekularen Kräfte werden unter dem Begriff der Solvatation zusammengefaßt.

Die Löslichkeit eines Feststoffes in einem Lösungsmittel ist im allgemeinen nur bis zur Sättigungskonzentration möglich. Echte Lösungen erscheinen für das bloße sowie das bewaffnete Auge als vollkommen klare Flüssigkeiten, grobdisperse Lösungen dagegen sind trübe und mikroskopisch sichtbar.

Kolloiddisperse Lösungen, deren Teilchengröße unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen, sind, da im Lichtmikroskop nicht darstellbar, mit Hilfe des TYNDALL – Effekts nachweisbar. Ein starker gebündelter Lichtstrahl wird durch die Lösung geschickt. Die kleinen festen Partikel in der kolloiden Lösung streuen das Licht in alle Richtungen, so daß man seitlich eine leuchtende Trübung, ähnlich, wenn ein Sonnenstrahl in ein von feinem Staub erfülltes dunkles Zimmer fällt, beobachten kann.

Aufgrund ihrer Mittelstellung lassen sich kolloide Lösungen durch Teilchenverkleinerung (Dispersionsmethoden: Zerstäuben von Metallen im elektrischen Bogen unter Wasser, Zermahlen in Kolloidmühlen, Zerkleinerung durch Ultraschall) oder Teilchenvergrößerung (Kondensationsmethoden) erzeugen. Die Stabilität wässriger kolloider Lösungen läßt sich mit hydrophilen (Umhüllung der Teilchen mit Wassermolekülen) und hydrophoben (elektrische Aufladung) Effekten erklären.

Hydrophile Kolloide (z. B. Kieselsäure) haben ein großes Bestreben Wassermoleküle zu adsorbieren, was soweit gehen kann, daß das Sol zu einer gallertartigen, wasserreichen Masse, dem Gel, erstarrt. Durch Verdünnen mit Wasser kann dies wieder zum Sol gelöst werden und ist somit ein reversibles Kolloid. Gele sind weitmaschige Gerüste aus kolloiden Teilchen, die vom Lösungsmittel durchtränkt, über van – der – Waals oder andere schwache Kräfte verbunden sind.

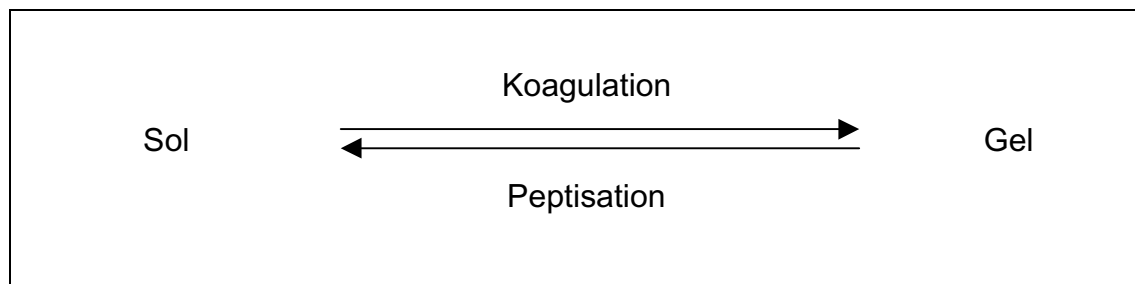


Abb. 2.2 Sol – Gel – Modell

Die geringe Anzahl der Verknüpfungen ermöglicht es, durch Energiezufuhr (Schütteln, geringe Erwärmung) das Gel zu verflüssigen und umgekehrt erstarrt das Gel wieder (Abb. 2.2).

Hydrophobe Kolloide (Metalloxidsole und Metallhydroxidsole) lassen sich nach dem Ausflocken nicht mehr in den Solzustand zurückversetzen, sind also irreversible Kolloide. Durch Zugabe eines adsorbierbaren hydrophilen Schutzkolloids lässt sich trotzdem ein reversibles Sol – Gel – System erzeugen [44, 113].

### 2.7.2 Aufbringen von Schichten mit Hilfe der Sol – Gel – Technik

Mit der Sol – Gel – Technik ist in der Dünnschichtabscheidung ein Auftragen feinsten Materialfilme auf Substrate möglich. Der Vorgang läuft in mehreren Schritten ab [32].

- Solherstellung:

Metallalkoholate (Bsp.: Aluminiumtri – isopropylat) werden in Propanol gelöst. Nach Wasserzugabe kommt es zur Hydrolyse (Ersatz der Alkoholatgruppe durch Hydroxid (OH) – Gruppen). Das entstandene Metallhydroxid kann durch eine Kondensationsreaktion vernetzen und kolloidale Partikel bilden. Die Partikelgröße schwankt zwischen 3 – 20 nm. Das hydrophile Sol erscheint vollständig klar.

- Beschichtungsprozeß:

Für das Aufbringen des Solfilms auf das Substrat eignet sich beispielsweise die Tauchtechnik. Die Proben werden in das Sol getaucht und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Andere Möglichkeiten sind das Besprühen, Bestreichen oder auch die elektrophoretische Abscheidung.

- Gelfilmbildung:

Das Lösungsmittel verdunstet aus dem aufgetragenen Solfilm, es kommt durch Konzentrierung der Kolloide zur Koagulation der Partikel, der sogenannten Sol – Gel – Filmtransformation. Eine weitere Trocknung führt zur Schrumpfung des Gels und Abnahme der Schichtdicke.

- Wärmebehandlung:

Im Anschluß müssen die organischen Bestandteile, sowie Wassermoleküle durch eine Wärmebehandlung entfernt werden, damit eine rein anorganische, oxidische Schicht zurückbleibt (Gelpyrolyse ab ca. 300 °C). Durch weitere Temperatursteigerung erfolgt eine Verdichtung der noch porösen Schicht (Sinterung ab ca. 500 °C). Mit der Ausbildung einer dichten homogenen Metall - oxidsschicht ist der Vorgang abgeschlossen.