

## **5 DISKUSSION**

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Metalloxid - beschichtungen auf den Haftverbund zwischen der aufbrennfähigen NEM – Legierung Wirobond C und der Verblendkeramik VITA Omega 900 mit dem Biege – Scherversuch nach SCHWICKERATH [20, 46] untersucht.

Die Oxide wurden vor dem Keramikbrand mittels eines neuen Sol – Gel – Tauchverfahrens auf die NEM – Legierungsprobekörper aufgetragen und sind in einem anschließenden Wärmebehandlungsprozeß zu der nur wenige Nanometer dicken homogenen Beschichtung gesintert worden.

Als experimentelle Beschichtung kamen Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie Titandioxid zur Anwendung.

### **5.1 Diskussion des Meßfehlers**

#### **5.1.1 Einfluß der Verarbeitung**

Ein Problem der angewendeten Prüfmethode, dem SCHWICKERATH – Test, ist in der Probenherstellung zu sehen. Im Vorfeld der eigentlichen Experimente wurde eine Kleinserie zur Ermittlung möglicher Fehlerquellen durchgeführt. Die hierbei erlangten Erkenntnisse fanden bei der Proben - herstellung Berücksichtigung (siehe Kap. 3.3.2).

Es erwies sich als schwierig, absolut identische Prüfkörper zu erzeugen. Da jedoch jede Abweichung von den festgelegten Abmessungen zu einer Verfälschung des Ergebnisses führt, wurde jeder Prüfkörper einzeln vermessen. Um den Fehler möglichst klein zu halten, flossen diese Werte in die Berechnung der Ergebnisse ein. Die relevanten Werte sind die Breite und Dicke der Probekörper (Kap. 3.2.5).

Die Breite der Legierungsprobekörper variierte von 2,78 mm bis 3,40 mm mit einem Mittelwert von 3,01 mm, einem Median von 3,00 mm sowie einer Standardabweichung von 0,12 mm.

Die Dicke der Legierungsprobekörper variierte von 0,52 mm bis 0,58 mm mit einem Mittelwert von 0,54 mm, einem Median von 0,53 mm sowie einer Standardabweichung von 0,01mm.

Die Keramik wurde mit Hilfe einer Formleere in 1 mm Dicke aufgetragen. Nach dem Keramikbrand ist die Gesamtdicke der Probekörper auf 1,5 mm zurück - geschliffen worden. Somit betrug die Keramiksichtstärke unter Berücksichtigung der Dicke der Legierungsprobekörper 0,92 – 0,98 mm. Der Fehler, der durch die Prüfkörperherstellung verursacht wird, ist die größte Quelle von Abweichungen und Ungenauigkeiten. Betrachtet man jedoch die Variationskoeffizienten der Messreihen, zwischen 2,7 % und 8,9 %, sowie die Standardabweichungen zwischen 1,3 MPa und 4,6 MPa (siehe Anhang, Kap. 8.3.1) ist festzustellen, daß der herstellungsbedingte Fehler im unteren Prozentbereich liegen muß. Die Messreihen weisen eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

KAPPERT [48] weist darauf hin, daß der vom Hersteller angegebene Wert für den Elastizitätsmodul höher ist, als der tatsächlich nach Guß und Keramikbrand gemessene. Das konnte bestätigt werden. Der gemessene Elastizitätsmodul nach 5 simulierten Bränden lag mit 131000 MPa um ca. 38 % unter Herstellerangaben (Kap. 3.2.6). Dieser tatsächlich gemessene Elastizitätsmodul floß ebenfalls in die Berechnung der Scher – Verbundfestigkeit ein.

Der direkte Vergleich der Meßwerte mit anderen Arbeiten, die ebenfalls die Haftverbundfestigkeit des Metall – Keramik – Verbundes zum Thema haben, ist aus obigen Gründen schwierig, jedoch tendenziell bestätigen sich die guten Ergebnisse des NEM – Haftverbundes.

Die Sol – Gel – beschichteten Proben wurden einer zusätzlichen Wärme -behandlung über 30 Minuten unterzogen. Van STRAELEN [101] berichtet, daß mit zunehmender Anzahl der Brände bei NEM – Legierungen eine Verschlechterung des Haftverbundes einhergeht. Da jedoch die Wärmebehandlung vor der Keramikschichtung erfolgt, ist die Anzahl der Keramikbrände in allen Gruppen einheitlich.

### **5.1.2 Eignung der Verfahren**

Die Bestimmung der Scher – Verbundfestigkeit nach SCHWICKERATH ist ein etabliertes Verfahren und hat Eingang in die internationale Normung gefunden (neueste Fassung von 2000 der DIN EN ISO 9693 [46]). Aufgrund dessen steht eine Vielzahl von Vergleichswerten zur Verfügung.

Der Haftverbund kann mit 50,5 MPa zwischen Metall und Keramik in der unbehandelten Kontrollgruppe als erwartungsgemäß gut bezeichnet werden. Andere Autoren gaben für NEM – Legierungen im SCHWICKERATH – Test ähnliche Werte an [6, 7, 48, 50, 63, 83, 99, 110]. Daher kann von einer Richtigkeit der Messungen ausgegangen werden.

Die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse ist ein Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung. Der Meßfehler dieser Methode ist stark element- und matrixabhängig und liegt in der Größenordnung von 1 – 3 %.

### 5.1.3 Meßfehler des verwendeten Untersuchungsverfahrens

Der Meßfehler und damit die Richtigkeit, Präzision und Wiederholbarkeit der Ergebnisse hängt neben der Herstellung der Prüfkörper (s.o.) auch von der Genauigkeit des Meßgerätes ab.

Durch Verwendung einer geeigneten Kraftmeßdose (1 kN) konnte in einem günstigen Kraftbereich gemessen werden. Dadurch werden Meßungenauigkeiten verhindert, die durch das Messen nahe der Grenzwerte der Kraftmeßdose entstehen.

Die Vorschubgeschwindigkeit wurde entsprechend anderen Untersuchungen bzw. der DIN EN ISO 9693 [21] auf 1,5 mm / min eingestellt. Insgesamt liegt der Meßfehler in der Größenordnung von wenigen Prozent. Verglichen mit den Fehlern, die durch die Herstellung der Prüfkörper verursacht werden, ist er jedoch eher gering einzuschätzen.

### 5.1.4 Meßfehler der verwendeten Beschichtungsmethode

Aus patentrechtlichen Gründen kann das in dieser Arbeit angewendete Sol – Gel – Verfahren nicht näher beschrieben werden. Die Beschichtung der Prüfkörper wurde im IWT – Bremen durchgeführt.

Als prinzipielle Fehlerquellen sind zu nennen:

- Homogenität und Bestandteile der Sole
- Gleichmäßigkeit der Beschichtung
- Sinterprozeß (Temperaturgradienten, Zeit, Temperaturschwankungen etc.)

Aufgrund der großen Erfahrung der IWT – Mitarbeiter bei diesen Verfahren, ist davon auszugehen, daß diese Fehlerquellen minimiert worden sind.

Dies zeigt sich auch in den vergleichsweise geringen Variationskoeffizienten von 2,7 % bis 8,9 % (siehe Anhang Kap. 8.3.1). Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Meßreihen eine hohe Reproduzierbarkeit besitzen. Verglichen mit der vorliegenden Literatur scheint auch die Richtigkeit und Genauigkeit ausreichend zu sein.

## 5.2 Diskussion der Meßwerte

- Eine signifikante Verbesserung des Haftverbundes mittels einer im Sol – Gel – Verfahren auf die Metalloberfläche aufgetragenen wenige Nanometer dicken Oxidschicht konnte nicht festgestellt werden.
- Im internen Vergleich der vier gewählten Oxide erzielte das Titandioxid (50 MPa) und das Zirkoniumdioxid (50 MPa) höhere Werte als das Siliziumdioxid (43 MPa) und das Aluminiumoxid (46 MPa).
- Auch nach einer Modifikation des Beschichtungsmodus und der Sol – Gel – Zusammensetzung des Titandioxides konnte keine Steigerung (50 MPa) erzielt werden.

Betrachtet man die Ergebnisse innerhalb der Sol – Gel – beschichteten Proben, ergibt sich ein eher undifferenziertes Bild. Die Hydrolysebeständigkeit der Aluminiumoxid – und Siliziumdioxid – Beschichtungen scheint nicht so hoch zu sein wie die der Titandioxid – oder Zirkoniumdioxid – Beschichtungen.

Während die Proben ohne Lagerungseinfluß noch in etwa gleiche Haftwerte zeigen, fallen diese jedoch nach Thermocycling und Naßlagerung der aluminiumoxid- und siliziumdioxidbeschichteten Proben signifikant ab.

Dies führt zu einer unbefriedigenden klinischen Prognose.

Es steht auch zu vermuten, daß niedrige pH – Werte diesen Effekt noch weiter beschleunigen. Dies untermauert nochmals die Notwendigkeit der Kontrolle neuer Haftvermittler unter verschiedenen Lagerungsbedingungen.

Dagegen scheint Thermocycling und Naßlagerung keinen negativen Einfluß auf den Haftverbund bei den titandioxid - und zirkoniumdioxidbeschichteten, sowie den unbeschichteten Proben zu haben. Das bestätigt noch einmal die Sicherheit des Haftverbundes der Aufbrennkeramikmassen zu NEM – Legierungen.

Die Auswertung der Ergebnisse der EDX-Analyse ergab ein sehr homogenes Bild (siehe Anhang Kap. 8.3.2). Die Verteilung der untersuchten Elemente in den verschiedenen Materialien (Legierung, Opaquekeramik, Keramik) sowie den sogenannten Grenzschichten mit oder ohne Beschichtungen weisen keine augenscheinlichen großen Unterschiede auf. Das bestätigt einerseits noch einmal die hohe Reproduzierbarkeit der Meßreihen, hilft andererseits jedoch nicht bei der Gewinnung neuer Erkenntnisse.

Die Bruchebene lag bei den unbeschichteten Kontrollproben in der Oxidschicht, die Keramikabrißfläche war dunkel (grüngrau). Bei den anderen metalloxid - beschichteten Proben zeigte sich das gleiche Bild. Jedoch in der EDX – Analyse sind Reste der jeweiligen Beschichtung auf der Legierungsoberfläche nachweisbar, das könnte auf ein Versagen in der sogenannten Bondingschicht hinweisen. Da die Bondingschicht bedingt durch die Partikelgröße des Sol – Gel – Gemisches von ca. 3 – 20 nm nur etwa eine Dicke von maximal 50 nm hat und eine Diffusion von Legierungsbestandteilen insbesondere Chrom nicht zu behindern scheint (Kap. 8.3.2, Abb. 8.1 – Abb. 8.10), ist darüber keine eindeutige Aussage zu treffen. Eine dunkle, grüngraue Oxidschicht war auch hier an der Keramikabrißfläche sichtbar.

Rasterelektronenmikroskopisch war keine eindeutige Darstellung der Bondingschicht sowie der Oxidschicht möglich. In der EDX – Analyse der unbeschichteten Oberflächen konnte nach dem Abstrahlen erhöhte Aluminiumkonzentrationen (7 – 8 %) nachgewiesen werden.

Das läßt auf eine pyrophore Aufspaltung des Aluminiumoxides mit Ablagerung an der Legierungsoberfläche bzw. Einlagerung schließen. Nach PETZHOLD und PÖSCHMANN [71] ist diese Reaktion möglich.

In der Grenzschicht zwischen Legierung und Keramikpaker konnten bei den Proben in der EDX – Analyse hohe Chromkonzentrationen gefunden werden. Diese Chromoxide sollen bei den NEM – Legierungen einen wesentlichen Einfluß auf den Haftverbund zur Verblendkeramik haben, da ihnen eine Diffusion in die Keramik während des Brennvorgangs nachgesagt wird [85]. Auch HÄSSLER und STOEBE [41] stützen diese These. Laut SIEBERT [96] ist die sich bildende 1 – 2 µm dicke Oxidschicht entscheidend für die Haftung der Keramik auf einer NEM – Legierung. In der eigenen Untersuchung stellt sich diese Oxidschicht als nicht meßbare, übergangslose, sogenannte Grenzschicht dar. Das bestätigt GANTER [36], der diese Schicht auf 0,3 µm schätzt.

In der EDX – Analyse konnten Anhaltspunkte für eine Diffusion von Legierungsbestandteilen in die Opaquekeramiksicht gefunden werden. Es stellt sich so dar, daß vor allem Chromoxide und Molybdänoxide aus der Legierung sowie Ceroxide und Aluminiumoxide aus der Keramik an ihren jeweiligen Oberflächen angereichert werden und in der sogenannten Grenz - schicht oder Verbundzone eine chemische Bindung eingehen. Hauptbestandteil der Grenzschicht scheinen Chromoxide zu sein, was auch die grünliche Farbe vermuten läßt. Die Verbindung dieser oxidischen Grenzschicht zur Keramik ist größer als zur Legierung. Ein Ablösen des Keramikkörpers erfolgte immer vollständig mit der graugrünlichen Grenzschicht und darunter lag die optisch oxidfreie helle Oberfläche der Legierung.

Die Gründe, warum es zu keiner signifikanten Steigerung des Haftverbundes kam, sind spekulativer Art; war die Schichtstärke zu gering, ist es eine „falsche“ Chemie? Auch weshalb bei den verschiedenen Titandioxidbeschichtungen die unterschiedlichen Parameter nichts bewirkt haben, war abschließend nicht zu klären.

### 5.2.1 Schlußfolgerung

Da in dieser Versuchsreihe mit der Sol – Gel – Beschichtung keine meßbare Verbesserung des Haftverbundes erzielt wurde, kann ein klinischer Einsatz vorerst nicht empfohlen werden.

Weil auch der apparative und zeitliche Mehraufwand einer praktischen Akzeptanz im Wege stehen, ist weiterer Forschungsbedarf erforderlich.

Nicht unerwähnt soll zum Schluß bleiben, daß mittels der Sol – Gel – Beschichtung eine farbliche Aufwertung der im Vergleich zu Goldlegierungen doch etwas gräuliche wirkenden NEM – Legierung erreicht werden kann. Insbesondere die Siliziumdioxidbeschichtung führt zu einem wärmeren gelblichen Schimmern der Aufbrennkeramik. Weiter Untersuchungen könnten in diese Richtung gehen.

Weitere Vorteile einer Sol – Gel – Beschichtung könnten zum Beispiel die Erhöhung der Korrosionsresistenz der unverblendeten Legierungsbestandteile (Kroneninnenseite) durch Schaffung einer Diffusionsbarriere sein. Auch eine höhere Verbundfestigkeit zwischen der Kroneninnenseite und Befestigungszementen auf Kompositebasis (sogenannte Dualzemente) wäre denkbar und erfordert weitere Forschung.