

Aus der Abteilung für zahnärztliche Prothetik, Alterszahnmedizin
und Funktionslehre der Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Vergleichende Untersuchung zur Wirksamkeit eines
Bonders in unterschiedlichen Cobalt-Chrom-basierten
Metall-Keramik-Systemen bezüglich ihrer
Temperaturwechsellastbeständigkeit

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Matthias Groddeck
aus Bad Segeberg

Datum der Promotion: 25.11.2022

Meiner lieben Mama gewidmet

Inhaltsverzeichnis

I.	Abbildungsverzeichnis	IV
II.	Tabellenverzeichnis	V
1	Abstrakt.....	1
1.1	Abstract.....	2
2	Einleitung	3
3	Literaturübersicht	5
3.1	Materialien.....	5
3.1.1	Materialien zur Gerüsterstellung	5
3.1.2	Materialien zur Verblendung	17
3.2	Verbund.....	27
3.2.1	Mechanischer Haftverbund	27
3.2.2	Adhäsiver Verbund.....	28
3.2.3	Chemischer Verbund	28
3.2.4	Bonder.....	29
3.3	Prüfverfahren	31
3.3.1	Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit.....	32
3.4	Überlebensrate von VMK-Systemen	35
3.4.1	In Vitro	35
3.4.2	In Vivo.....	35
3.4.3	Gründe für das Versagen von VMK-Systemen	36
3.4.4	Alternativen zu VMK-Systemen	37
4	Material und Methode	38
4.1	Materialien zur Gerüsterstellung.....	38
4.1.1	Modellier-Werkstoffe	38
4.1.2	Legierungen.....	39
4.2	Materialien zur Verblendung.....	40
4.2.1	Vita VMK Master System	40
4.2.2	Vita NP Bonder Paste	40
4.3	Prüfkörperherstellung	41
4.3.1	Herstellung der Metallgerüste	43

4.3.2	Verblendvorgang	46
4.3.3	Variablen im Versuchsaufbau	51
4.4	Der Test auf Temperaturwechselbeständigkeit nach DIN EN ISO 9693	52
5	Ergebnisse	54
5.1	Normalverteilung.....	55
5.2	Ergebnisse der individuellen Testreihen	57
5.2.1	Wirobond C ohne Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 1-3).....	57
5.2.2	Wirobond C ohne Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 4-6)	58
5.2.3	Wirobond C mit Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 7-9)	59
5.2.4	Wirobond C mit Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 10-12).....	60
5.2.5	Wirobond 280 ohne Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 13-15).....	61
5.2.6	Wirobond 280 ohne Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 16-18)	62
5.2.7	Wirobond 280 mit Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 19-21)	63
5.2.8	Wirobond 280 mit Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 22-24).....	64
5.3	Legierungen: Wirobond C und Wirobond 280.....	65
5.3.1	Der Vergleich zwischen Wirobond C und Wirobond 280.....	65
5.3.2	Der T-Test nach STUDENT	67
5.4	Der Einfluss eines Bonders	68
5.4.1	Der Vergleich zwischen Prüfkörpern mit und ohne Bonder	68
5.4.2	T-Test nach STUDENT	70
5.5	Versuchsvariablen/Parameter.....	71
5.6	Vergleich von Kronen und Brücken.....	75
5.7	Der T-Test nach STUDENT	76
6	Diskussion	78
6.1	Diskussion der Messwerte	78
6.1.1	Einzelkriterien: Vergleich der Testreihen, die unter Herstellerangaben, erhöhten Wash- & Bonderbränden und dem Einfluss von Korrosion hergestellt wurden	78
6.1.2	Normale/Langsame Abkühlung.....	80
6.1.3	Bonder/Kein Bonder	81
6.1.4	Wirobond C/Wirobond 280	82
6.2	Diskussion des Messfehlers	83
6.2.1	Prüfkörperherstellung.....	83

6.2.2	Messmethode.....	88
6.3	Fazit/Praktische Bedeutung	91
7	Literaturverzeichnis.....	92
8	Eidesstattliche Versicherung	102
9	Lebenslauf.....	103
10	Danksagung.....	104

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich von NEM- und EM-basierten Metall-Keramik-Systemen.....	9
Abbildung 2: Vergleich von NEM-Keramik Systemen unterschiedlicher Härte	10
Abbildung 3: Die Haftmechanismen des Kunststoff-Metall-Verbundes.....	18
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Metall-Kunststoff-Verbundes	19
Abbildung 5: Brückengerüst aus Polyamid.....	38
Abbildung 6: Baumdiagramm der Prüfkörperherstellung.....	42
Abbildung 7: Angestiftete Polyamidkappchen.....	43
Abbildung 8: Ablaufschema des Verblendvorgangs.....	46
Abbildung 9: Positionierung des Brennguts in der Brennkammer	47
Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau des NEM-Gerüsts und der Verblendkeramik.....	50
Abbildung 11: Überlebensraten Wirobond C/Kein Bonder/Normale Abkühlung	57
Abbildung 12: Überlebensraten Wirobond C/Kein Bonder/Langsame Abkühlung.....	58
Abbildung 13: Überlebensraten Wirobond C/Bonder/ Normale Abkühlung	59
Abbildung 14: Überlebensraten Wirobond C/Bonder/Langsame Abkühlung.....	60
Abbildung 15: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung.....	61
Abbildung 16: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Langsame Abkühlung	62
Abbildung 17: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung.....	63
Abbildung 18: Überlebensraten Wirobond 280/Bonder/Langsame Abkühlung	64
Abbildung 19: Vergleich von Wirobond C und Wirobond 280.....	66
Abbildung 20: Überlebensraten aller Prüfkörper von Wirobond C und Wirobond 280	66
Abbildung 21: Vergleich der Prüfserien mit und ohne Bonder	69
Abbildung 22: Überlebensraten aller Prüfkörper mit und ohne Bonder im Vergleich.....	69
Abbildung 23: Die Einflüsse der verschiedenen Versuchsparameter.....	72
Abbildung 24: Vergleich von Kronen und Brücken	75

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Dentallegierungen.....	7
Tabelle 2: Zusammensetzung von Cobalt-Basis-Legierungen.....	11
Tabelle 3: Eigenschaften der NEM-Legierungen Wirobond C und Wirobond 280.....	11
Tabelle 4: Veränderung der physikalischen Eigenschaften beider Legierungstypen.....	12
Tabelle 5: Zusammensetzung der unterschiedlichen Reinheitsgrade des Titans.....	14
Tabelle 6: Hauptbestandteile dentaler Keramiken.....	20
Tabelle 7: Durchschnittliche mechanische Eigenschaften der dentalen Verblendkeramik.....	23
Tabelle 8: WAK verschiedener Keramiken, des Zahnschmelzes und Dentins.....	24
Tabelle 9: Studien zu Verblendschäden in VMK-Zahnersatz.....	36
Tabelle 10: Chargennummern (LOT) der verwendeten Materialien.....	38
Tabelle 11: Dimensionierung der Polyamidkappchen.....	38
Tabelle 12: Brandführung Bonderbrand.....	48
Tabelle 13: Brandführung WASH Brand.....	48
Tabelle 14: Brandführung OPAQUE Brand.....	48
Tabelle 15: Brandführung 1. Dentinbrand.....	49
Tabelle 16: Brandführung 2. Dentinbrand.....	49
Tabelle 17: Brandführung Glanzbrand.....	50
Tabelle 18: Brenntabelle für den um 50 °C erhöhten Bonderbrand.....	51
Tabelle 19: Brenntabelle für den um 50 °C erhöhten Washbrand.....	51
Tabelle 20: Test auf Normalverteilung.....	55
Tabelle 21: Wirobond C/Kein Bonder/Normale Abkühlung.....	57
Tabelle 22: Wirobond C/Kein Bonder/Langsame Abkühlung.....	58
Tabelle 23: Wirobond C/Bonder/Normale Abkühlung.....	59
Tabelle 24: Wirobond C/Bonder/Langsame Abkühlung.....	60
Tabelle 25: Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung.....	61
Tabelle 26: Wirobond 280/Kein Bonder/Langsame Abkühlung.....	62
Tabelle 27: Wirobond 280/Bonder/Normale Abkühlung.....	63
Tabelle 28: Wirobond 280/Bonder/Langsame Abkühlung.....	64
Tabelle 29: Vergleich der Gesamtmengen Wirobond C und Wirobond 280.....	65
Tabelle 30: t-Statistik (Vergleich der Legierungen).....	67
Tabelle 31: Vergleich der Gesamtmengen aller Prüfkörper mit, bzw. ohne Bonder.....	68
Tabelle 32: t-Statistik (Vergleich Bonder/Kein Bonder).....	70
Tabelle 33: Mittlere Versagenstemperaturen und Standardabweichungen.....	72

Tabelle 34: t-Statistik (Abkühlungsgeschwindigkeit, Korrosion und Brenntemperatur).....	74
Tabelle 35: Mittlere Versagenstemperaturen aller Brücken.	75
Tabelle 36: Mittlere Versagenstemperaturen aller Kronen.....	75
Tabelle 37: Kreuztabelle für den T-Test nach Student.....	76
Tabelle 38: Legende zu den Prüfkörpereigenschaften jeder Versuchsreihe	77
Tabelle 39: Versagenstemperaturen aller Prüfkörper mit beschreibender Statistik.....	77
Tabelle 40: Fehlerquellen bei der Prüfkörperherstellung	85
Tabelle 41: Auswirkungen der Faktoren auf die Temperaturwechsellastbeständigkeit	91

1 Abstrakt

Nichtedelmetallbasierte Metall-Keramik-Systeme sind bezüglich ihrer Verbundstärke zwischen Metall und Keramik den edelmetallbasierten Metall-Keramik-Systemen bisher unterlegen. Die vorliegende Arbeit untersucht deshalb verschiedene Einflussfaktoren auf den Haftverbund, bzw. die Verbundschicht von Nichtedelmetall-Keramik-Systemen mit Hilfe des Temperaturwechsellasttests nach DIN EN ISO 9693 [1]. Das Hauptinteresse galt dabei der Feststellung möglicher Unterschiede zwischen weichen und harten Cobalt-Basis-Legierungen und der möglicherweise vorteilhaften Verwendung eines Bonders. Darüber hinaus wurden der Einfluss einer langsamen gegenüber der normalen Abkühlung nach dem keramischen Brand, der Einfluss einer um 50 °C gegenüber der Herstellerempfehlung erhöhten Wash-/Bonderbrandtemperatur und der Einfluss einer halbjährigen Lagerung in Korrosionslösung untersucht.

Es wurden 24 Versuchsserien zu je sechs Kronen und einer Brücke gemäß Herstellerangaben, bzw. nach entsprechenden Kriterien des Versuchsaufbaus, hergestellt und mit dem Temperaturwechsellasttest nach DIN EN ISO 9693 [1] geprüft. Die Gerüste wurden im Gussverfahren hergestellt. Stellvertretend für die „weiche“ Legierung wurde Wirobond 280, für die „harte“ Legierung Wirobond C verwendet (Firma BEGO). Die Verblendung aller Gerüste erfolgte mit dem VITA VMK Master System, als Bonder wurde die VITA NP BOND Paste verwendet.

Sämtliche Prüfkörper haben die Mindestanforderungen des Temperaturwechsellasttests bestanden. Die harte Legierung wies dem Temperaturwechsellasttest gegenüber eine geringfügig höhere Belastbarkeit auf, als die weiche Legierung. Die Verwendung des Bonders führte zu einer signifikanten Steigerung der Temperaturwechsellastbeständigkeit. Die Anwendung der normalen Abkühlung und eine erhöhte Wash-/Bonderbrandtemperatur haben sich positiv, der Einfluss von Korrosion negativ auf die Temperaturwechsellastbeständigkeit der Metall-Keramik-Systeme ausgewirkt.

1.1 Abstract

The bond strengths between metal and ceramic in non-precious metal-ceramics are inferior to those in precious metal-ceramics. In this doctoral thesis, various influences on the durability of non-precious metal-ceramic systems regarding their resilience during thermal shock have been examined and quantified. The main interests laid in the comparison between soft and hard cobalt-based alloys, as well as the possibly beneficial effects of a bonding agent. Furthermore, the effects of a higher wash-firing temperature, a slowed down cooling after firing and the storage in a corrosive solution were analysed. 24 test series, consisting of six incisor crowns and a bridge each, were manufactured and tested by thermal shock. The method of use was according to the DIN EN ISO 9693: Thermal shocks with increasingly higher intervals in temperature [1]. The frameworks were manufactured by casting. The „soft“ alloy was represented by Wirobond 280 (BEGO), the „hard“ alloy by Wirobond C (BEGO). The ceramic lining was done using the VITA VMK Master System, the used bonding agent was VITA NP BOND paste.

All test bodies have passed the minimal requirements. The hard alloy performed slightly higher than the soft alloy. The usage of a bonding agent significantly improved the test bodies' thermal shock resistance. Normal cooling after firing and an increased wash-firing temperature proved to slightly increase the test bodies' thermal-shock resistance. However, the nature of the alloy, the cooling speed after firing and the wash-firing temperature had only minor effects on the test results. Corrosion decreased the test bodies' thermal-shock resistance in all samples.

2 Einleitung

Die Ursachen für einen Zahnverlust können vielfältig sein; eine fortgeschrittene Karies etwa, parodontale Erkrankungen oder äußere Gewalteinwirkungen. Aus diesen Gründen gibt es seit jeher das Bestreben, verlorengegangene, oder in ihrer Substanz signifikant geschwächte Zähne prothetisch zu versorgen oder zu ersetzen.

Zahnersatz soll die Kaufunktion möglichst naturnah und ästhetisch ansprechend wiederherstellen – was historisch zu unterschiedlichsten Herangehensweisen bezüglich der Materialauswahl und der Befestigungstechnik geführt hat. Nach ersten (bekannten) Versuchen der Ägypter vor ca. 2500 Jahren eine Zahnlücke durch einen an Golddrähten aufgehängten, natürlichen Zahn zu schließen [2], wurde der Zahnersatz stets den zeitgenössisch technischen und medizinischen Möglichkeiten entsprechend weiterentwickelt. Erwähnenswert sind die anfänglichen Versuche Zähne zu transplantieren, die erste Goldkrone Mitte des 18. Jahrhunderts, die 1899 von Charles Henry Land patentierte Jacketkrone und die 1962 entwickelte, seither etablierte Vita-Metall-Keramik [2, 3].

Seit es erstmals gelang, einen festen Verbund zwischen einem Gerüst aus Metall und einer keramischen Verblendung durch die Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik herzustellen, steht der modernen Zahnmedizin ein belastbarer Materialmix zur Verfügung, der, technisch korrekt angewendet, das genannte Anforderungsprofil an Funktionalität und Ästhetik nahezu perfekt erfüllen kann [4].

Edelmetallbasierte (EM) Metall-Keramik-Systeme zeichnen sich durch ihre hohe Biokompatibilität, ihre sehr guten mechanischen Eigenschaften und ihren hervorragenden Haftverbund zur Verblendkeramik aus [5], können aber Aufgrund ihres hohen Preises dem kassenzahnärztlichen Versorgungsprinzip der Wirtschaftlichkeit nicht Genüge tun. Kostengünstige Nichtelegierungen (NEM)-legierungen stellen eine Alternative dar. Titan (Ti), bzw. Titanlegierungen, kommen trotz ihrer hervorragenden Biokompatibilität als Gerüstmaterial nicht in Frage, da ihre Verarbeitung sehr aufwendig und ihre Verblendbarkeit problematisch ist [6, 7]. Kobaltbasislegierungen (Co-Cr) sind aufgrund ihrer höheren Biokompatibilität den Nickelbasislegierungen (Ni-Cr) vorzuziehen [8]. Mit ihnen stehen dem Zahnarzt (und Zahntechniker) preisgünstige Gerüstmaterialien zur Verfügung, die, bei gleichzeitig geringeren Materialkosten, eine ebenso ausgeprägte Korrosionsfestigkeit wie hochgoldhaltige EM-Legierungen aufweisen und durch Legierungszusätze für die keramische Verblendung modifizierbar sind. Der Wärmeausdehnungskoeffizient kann angepasst und die Bildung einer Haftoxidschicht an der Metalloberfläche induziert werden [9]. Dennoch sind NEM-Gerüste hinsichtlich ihres Haftverbundes zur Keramik nicht ebenbürtig

mit EM-Gerüsten [5, 10]. Es kommt immer wieder zum Versagen der Restauration durch Ab- oder Aufplatzen der Keramik [11]. Wie in der Literatur beschrieben, ist die Schwachstelle in der Regel der Verbund zwischen Gerüstmaterial und Aufbrennkeramik. Dies kann einerseits auf korrosive Prozesse an der Verbundschicht, andererseits auf die Ausbildung einer zu dicken Oxidschicht während des Brennvorgangs zurückgeführt werden [12, 13, 14]. Auch die Härte der NEM-Legierungen scheint Einfluss auf die Verbundfestigkeit des Metall-Keramik-Systems zu nehmen [15].

Versuche, die Verbundfestigkeit zu erhöhen, wurden unter anderem durch Entgasen [16] und Abstrahlen [17] der Metalloberfläche vor dem Verblendvorgang, sowie durch eine Erhöhung der Washbrandtemperatur [18] unternommen. Um das genannte Problem der Verblendschäden weiter zu minimieren, wurden außerdem sogenannte Bonder (Haftvermittler) entwickelt. Sie sollen den Verbund zwischen NEM-Gerüst und Verblendkeramik weiter erhöhen [19]. Die Wirksamkeit dieser Haftvermittler ist jedoch bisher kaum erforscht [20].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Einflussnahme unterschiedlicher Legierungshärten und der Verwendung eines Haftvermittlers (Bonders) auf die Temperaturwechsel-lastbeständigkeit von Cobalt-Chrom-Molybdän basierten Metall-Keramik Systemen. Darüber hinaus soll die Auswirkung der Faktoren Korrosion, Temperatur des Wash-Brandes und Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Metall-Keramik-Verbund quantifiziert und diskutiert werden.

3 Literaturübersicht

3.1 Materialien

3.1.1 Materialien zur Gerüsterstellung

Die metall-keramische Verblendtechnik stellt sehr spezifische Anforderungen an ihre Gerüstmaterialien. Eichner (2005) fordert neben einer Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit eine ausreichende Steifigkeit bei graziler Dimensionierung, ein dem der Verblendkeramik ähnliches Elastizitätsmodul und eine ausreichende Warmfestigkeit [21]. Für den Verbund zwischen dem Metallgerüst und der Verblendkeramik ist jedoch die Anpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von größtem Interesse. Ist der Wärmeausdehnungs-koeffizient des Gerüsts zwischen Transformationstemperatur und Raumtemperatur immer etwas größer, als derjenige der Keramik, gerät diese bei der Abkühlung unter Druckspannung. Keramiken können einer Druckspannung besser standhalten als einer Zug- oder Biegespannung [21].

3.1.1.1 Modellierwerkstoffe

3.1.1.1.1 Dentalwachse

Dentalwachse werden in der Zahntechnik zur Herstellung von Gussmodellationen verwendet. Es handelt sich um Mischungen verschiedener Wachsorten (Naturwachs/teil- und vollsynthetische Wachse), Harze und weiterer Zusatzstoffe, die, je nach gewünschten Eigenschaften (u. A. Fräsbarkeit, Härte, Elastizität, Schmelzpunkt, Klebrigkeit) unterschiedlich zusammengestellt werden.

In modernen Wachspräparaten erfolgen diese Modifikationen - neben Restanteilen tierischer und pflanzlicher Wachse - über die Verwendung von Makro- und Mikroparaffinen, sowie synthetischer Wachse und Harze [9].

Man teilt sie in 4 Gruppen ein:

- I Gusswachse
- II Modellierwachse
- III Klebewachse
- IV Bisswachse

3.1.1.1.2 Polyamide

Polyamide sind Kunststoffe, die linear mit einer wiederkehrenden Säureamidgruppe als Strukturelement aufgebaut sind. Sie werden durch die Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäure, oder durch die Selbstkondensation von Aminocarbonsäure synthetisiert [22].

Polyamide haben eine hornartige Beschaffenheit; viele der technisch bedeutsamen Polyamide liegen in teilkristalliner Form vor und zeichnen sich durch hohe Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit aus. Polyamide sind Thermoplasten, unter Temperatureinfluss also verformbar. Der meist harte Schmelzpunkt liegt üblicherweise im Bereich oberhalb der 200 °C. Dies ermöglicht ein Ausbrennen im Rahmen des Wachsauerschmelzverfahrens (vgl. Kapitel 4.3.1.3). Eine vom prozentualen Anteil der Amidgruppe im Polymer abhängige Wasseraufnahme sei vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit erwähnt [22].

Neben den wahrscheinlich bekanntesten Verarbeitungen zu synthetischen Fasern (Handelsnamen: Nylon & Perlon), werden Polyamide auch als nichtfaserigere Kunststoffe im Spritzgussverfahren verwendet. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften (s.o.) eignen Sie sich zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Kronen- und Brückenrohlinge.

3.1.1.2 Dentallegierungen

Ein reines Metall kann den modernen Anforderungen an Zahnersatz nicht gerecht werden, weshalb man sich verschiedener Dentallegierungen bedient. Durch sie ist möglich, sich die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften (wie z. B. Härte, Zugfestigkeit, Dehngrenze oder Bruchfestigkeit) der einzelnen Legierungskomponenten zu Nutze zu machen und sie auf den gewünschten Einsatzbereich anzupassen. Ein reines Metall wird nur dann verwendet, wenn es sich durch eine bestimmte Eigenschaft in Reinform auszeichnet [21].

Im zahnärztlich/zahntechnischen Einsatzbereich kommen sowohl Edelmetalllegierungen als auch Nicht-Edelmetalllegierungen zur Anwendung.

Sie werden der ISO 22674 entsprechend in 6 Typen eingeteilt.

Tabelle 1: Einteilung der Dentallegierungen in die Typen 0-5 entsprechend der ISO 22674 (aus: DIN EN ISO 22674, 2016).

Typ 0:	Für festsitzenden Einzelzahnersatz mit geringer Belastung, z. B. kleine verblendete einflächige Inlays, verblendete Kronen ANMERKUNG Metallische Werkstoffe für metallkeramische Kronen, die durch Galvanoformung oder Sintern hergestellt werden, gehören zum Typ 0
Typ 1:	für festsitzenden Einzelzahnersatz mit geringer Belastung, z. B. verblendete oder nicht verblendete einflächige Inlays, verblendete Kronen
Typ 2:	für festsitzenden Einzelzahnersatz, z. B. Kronen oder Inlays, bei denen die Anzahl der Flächen nicht eingeschränkt wird
Typ 3:	für festsitzenden mehrgliedrigen Zahnersatz
Typ 4:	für Applikationen mit dünnen Querschnitten, die sehr hohen Kräften ausgesetzt sind, z. B. herausnehmbare Teilprothesen, Klammern, dünne verblendete Einzelkronen, festsitzende Vollbogenprothesen oder Brücken mit kleinen Querschnitten, Stege, Befestigungen, implantatgestützte Suprakonstruktionen
Typ 5:	für Applikationen, bei denen Teile der Vorrichtung eine Kombination aus hoher Steifigkeit und Dehngrenze erfordern, z. B. dünne herausnehmbare Teilprothesen, Teile mit dünnen Querschnitten, Klammern.

3.1.1.3 Edelmetalllegierungen

Die Bestandteile der Edelmetalllegierungen im zahnärztlichen Bereich sind im Wesentlichen Gold-, Palladium-, und Silberbasiert.

3.1.1.3.1 Gold-Basislegierungen

Die Edelmetalllegierungen auf Goldbasis lassen sich einteilen in hochgoldhaltige und goldreduzierte Legierungen.

Hochgoldhaltige Legierungen

Hochgoldhaltige Legierungen haben einen Goldanteil von mehr als 75 Gewichtsprozent. Legierungspartner sind Platin, Palladium und Silber.

- **Gold-Platin-Legierungen:** unter anderem mit Indium, Eisen und Zink als Haftoxidbildner für die keramische Verblendung
- **Gold-Platin-Palladium-Legierungen:** Die typische, hochgoldhaltige Aufbrenn-legierung mit nichtedlen Haftoxidbildnern
- **Gold-Platin-Silber-(Kupfer)-Legierungen:** in der Regel nicht aufbrennfähig

Goldreduzierte Legierungen

Der Goldgehalt von goldreduzierten Legierungen liegt zwischen 50 und 75 Gewichtsprozent. Die Korrosionsbeständigkeit ähnelt der von hochgoldhaltigen Legierungen, solange der Anteil von unedlen Legierungskomponenten gering bleibt. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit sei erwähnt, dass ein hoher Silbergehalt in goldreduzierten Legierungen einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten erzeugt. Eine langsame Abkühlung nach dem Brand sollte hier beachtet werden [9].

3.1.1.3.2 Palladiumbasislegierungen

Palladiumbasislegierungen haben einen Palladiumanteil von mindestens 50 Gewichtsprozent. Sie können vielfältig modifiziert werden und zeigen, je nach Modifikation, ein unterschiedliches, elektrochemisches Verhalten und werden danach in 4 Gruppen unterteilt:

- Palladium-Gold-Legierungen
- Palladium-Silber-Legierungen
- Palladium-Kupfer-Gallium-Legierungen
- Palladium-Silber-Gold-Legierungen

Dabei sind sowohl die Palladium-Gold-, die Palladium-Silber-, als auch die Palladium-Kupfer-Gallium-Legierungen im sauren PH-Milieu nicht ausreichend korrosionsbeständig. Palladium-Silber-Gold-Legierungen sind zwar korrosionsbeständiger, schneiden in ihrem elektrochemischen Verhalten dennoch ungünstiger ab, als die hochgoldhaltigen oder goldreduzierten Legierungen [9].

3.1.1.4 Edelmetallfreie Legierungen

Auch spezielle edelmetallfreie (EMF), bzw. Nichtedelmetall (NEM) Legierungen eignen sich für die Verblendtechnik. Der Haftoxidbrand ist jedoch problematischer als bei edelmetallhaltigen Legierungen – Glühdauer und Temperatur des Haftoxidbrandes, sofern dieser gefordert ist, sind präzise einzuhalten. Nichtedelmetalllegierungen weisen oftmals ein breites Schmelzintervall auf. Solidus- und Brenntemperatur liegen weiter auseinander, als es bei Edelmetalllegierungen der Fall ist. Sie zeigen außerdem eine höhere Warmfestigkeit beim Aufbrennen der Keramik [9].

Man unterscheidet folgende NEM-Legierungen:

- Cobalt-Chrom Legierungen
- Nickel-Chrom Legierungen
- Titanbasis-Legierungen

Bezüglich Ihres Haftverbundes zu der keramischen Verblendung scheinen sie den Edelmetalllegierungen unterlegen zu sein. So zeigt Derfert (2003), dass edelmetallbasierte Metall-Keramik-Systeme eine höhere Verbundfestigkeit aufweisen, als nicht-edelmetallbasierte [10]. Abbildung 1 stellt dar, welcher Druck im Mittel notwendig ist, um mit dem Schwickerath-Test (vgl. 3.3.1.3) das Versagen von NEM- und EM-basierten Metall-Keramik Systemen herbeizuführen.

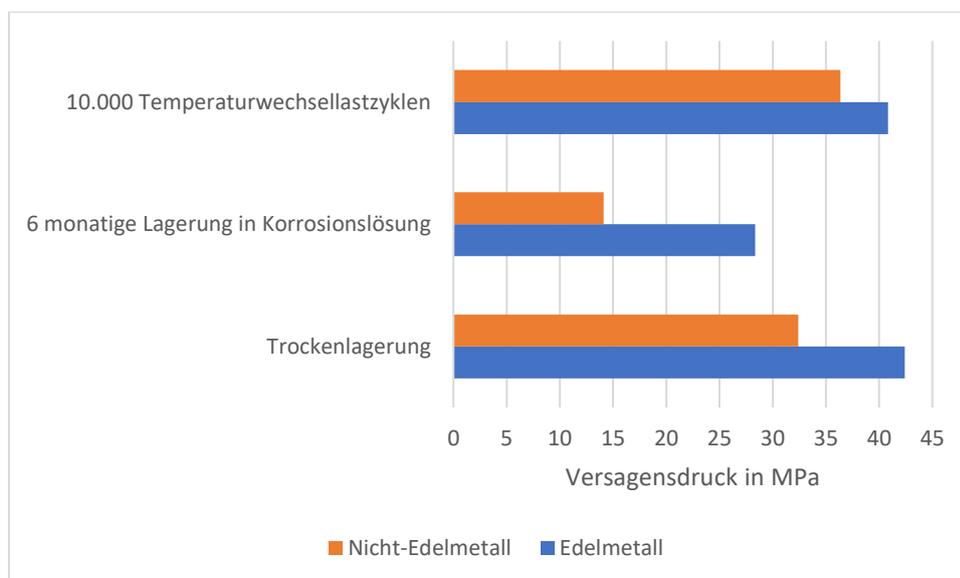


Abbildung 1: Vergleich von NEM- und EM-basierten Metall-Keramik-Systemen bezüglich ihrer Verbundfestigkeit nach dem Biegeversuch nach Schwickerath. Zusammengefasste Mittelwerte aus „Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall- Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM-Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedragschmelzender Keramik“ [15]

Auch die Legierungszusammensetzung der NEM-Legierungen scheint Einfluss auf die Verbundfestigkeit des Metall-Keramik-Systems zu nehmen. Auffällig ist, dass die stellvertretend verwendete, weiche NEM-Legierung im Schnitt zu deutlich niedrigeren Werten im Biegeversuch führt, als die harte NEM-Legierung. Abbildung 2 zeigt vergleichend, welcher Druck im Mittel notwendig ist, um mit dem Schwickerath-Test das Versagen von Nichtelegmetall-Keramiksystemen unterschiedlicher Gerüsthärten herbeizuführen.

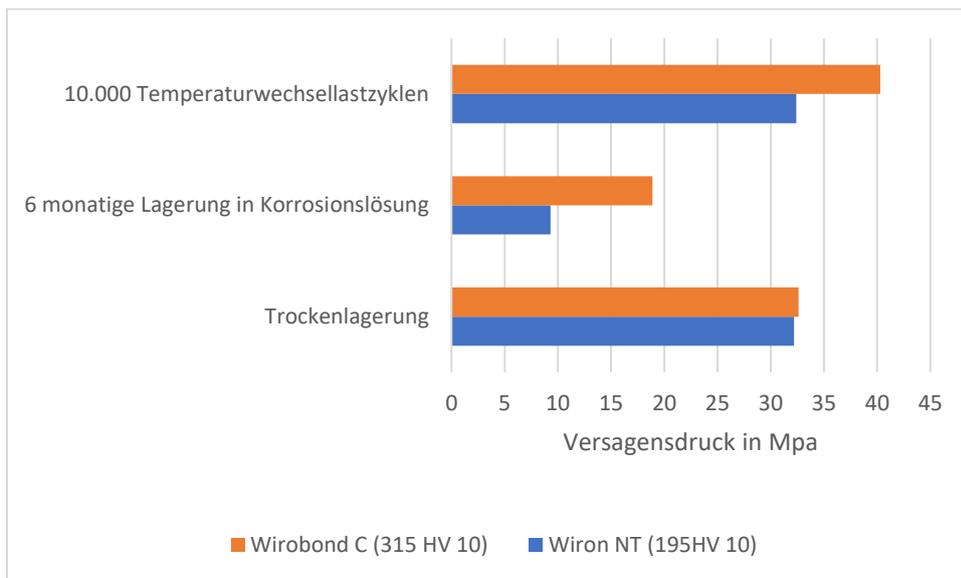


Abbildung 2: Vergleich von NEM-Legierungen unterschiedlicher Härte in Metall-Keramik-Systemen bezüglich ihrer Verbundfestigkeit nach dem Biegeversuch nach Schwickerath. Die härtere Legierung (Wirobond C / 315 HV 10) weist stets eine höhere Biegefestigkeit auf als die weichere Legierung (Wiron NT / 195 HV 10). Zusammengefasste Mittelwerte aus „Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall- Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM-Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedrigschmelzender Keramik“ [15]

3.1.1.4.1 Cobalt-Basis-Legierungen

Auf die Cobalt-Basis-Legierungen soll etwas näher eingegangen werden, da sie in der vorliegenden Arbeit als Gerüstmaterial zum Einsatz gekommen sind und einen großen Teil der Problemstellung ausmachen. Circa 90 % des Gewichtsanteils wird von Cobalt und Chrom in einem Verhältnis von etwa 2:1 gestellt, hinzu kommen ca. 5 Gewichtsprozent Molybdän. Cobalt-Basis-Legierungen sind hart, spröde und bilden an der Oberfläche eine vorwiegend aus Chromoxid aufgebaute Passivierungsschicht aus, die sie chemisch ähnlich widerstandsfähig machen, wie die hochgoldhaltigen Legierungen [9]. Für den Einsatzbereich der keramischen Verblendung wird der Wärmeausdehnungskoeffizient auf $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ reduziert; es werden außerdem Haftoxidbildner beigemischt.

Tabelle 2: Zusammensetzung von Cobalt-Basis-Legierungen und ihre Modifikationen durch Additivbeimengung [9].

Legierungsbestandteile	Modifikation
Cobalt (ca. 60%) Chrom (ca. 30%) Molybdän (ca. 5%)	Härte, Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit
Additive	
Vanadium Wolfram Platin	Kornfeinerung
Mangan Silizium	Desoxidationsmittel
Stickstoff (0,25%)	Erhöhung von Elastizität und Korrosionsbeständigkeit
Kohlenstoff (max. 0,6%)	Steigerung von Härte und Festigkeit

Wird der Kohlenstoffanteil reduziert oder gänzlich eliminiert, resultiert eine deutlich weniger feste und weniger harte Cobalt-Basis-Legierung. Sie lässt sich leichter bearbeiten und weist eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit auf.

Stellvertretend für die Cobalt-Basis-Legierungen wurden in der vorliegenden Arbeit zur Gerüstherstellung Wirobond C und Wirobond 280 der Firma BEGO verwendet. Es liegt die Annahme zu Grunde, dass die physikalischen Eigenschaften der Aufbrennlegierung Einfluss auf den Haftverbund zur Verblendkeramik nimmt. Ausschlaggebend für die Einteilung in "harte" und "weiche" Legierungen ist die jeweilige Vickershärte. Tabelle 3 zeigt, welche Legierung bezüglich verschiedener mechanischer Eigenschaften der jeweils anderen Legierung überlegen ist.

Vergleicht man die Härte der beiden Legierungen, zeigt sich, dass im Vorliegenden Versuch Wirobond C mit einer Vickershärte von 315 als "harte" und Wirobond 280 mit einer namensgebenden Vickershärte von 280 als "weiche" Legierung zu betrachten ist. Beide Werte beziehen sich auf die Legierung *vor* dem keramischen Brand.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der NEM-Legierungen Wirobond C und Wirobond 280 im Vergleich. Mit Sternchen versehene Werte gelten nach dem keramischen Brand; grün hinterlegte Eigenschaften sind in der jeweiligen Legierung überlegen [23] [24].

	Wirobond C	Wirobond 280
E Modul	180 GPa/*165 GPa	215 GPa/*235 GPa
0,2 % Dehngrenze	440 MPa/*415 MPa	515 Mpa/*520 Mpa
Zugfestigkeit	780 MPa/*825 MPa	680 MPa/*675 MPa
Bruchdehnung	16 %/*17 %	14 %/*9 %
Vickershärte	315/*320	280/*315

Es sollte jedoch bedacht werden, dass die Vickershärte allein eine Oberflächeneigenschaft eines Materials beschreibt (vgl. 3.1.1.5.2). Zwar handelt es sich bei den für diese Arbeit angefertigten Prüfkörpern um herstellungsbedingt einphasige Metallkappchen und nicht etwa um eine mehrphasige Kombination eines „weichen“ Kerns und einer „harten“ Oberfläche - die Vickershärte kann also als relevanter Parameter betrachtet werden; das Maß für die Festigkeit bleibt jedoch der Elastizitätsmodul. Er gibt an, welchen Widerstand ein Werkstück einer elastischen Verformung entgegensetzt (vgl. Kapitel 3.1.1.5.1).

Der Hersteller gibt für beide Legierungstypen Werte für die Eigenschaften nach erfolgtem Keramikbrand, hier gekennzeichnet mit einem *, an.

Beim Aufbrennen der Verblendkeramik wird das Metallgerüst auf Temperaturen erhitzt, die zu einer Gefügewandlung führen: Innere Spannungen werden gelöst und es kommt zur Rekristallisation. Die Legierungen reagieren unterschiedlich auf diese Gefügewandlung:

- **Wirobond C:** Es steigen Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Vickershärte. Elastizitätsmodul und 0,2 % Dehngrenze lassen nach.
- **Wirobond 280:** Es steigen Vickershärte, Elastizitätsmodul und 0,2 % Dehngrenze. Zugfestigkeit und Bruchdehnung lassen nach.

Relevant sind in einer vergleichenden Untersuchung die Werte, die zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung vorliegen - also die Werte *nach* dem keramischen Brand. Die folgende Tabelle zeigt, wie sich die physikalischen/mechanischen Eigenschaften beider Legierungen im Bezug zueinander durch die beim keramischen Brand entstandene Gefügewandlung verhalten (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Veränderung der physikalischen Eigenschaften der beiden Legierungstypen zueinander (nach erfolgtem Brand).

Vergleich Wirobond C/ Wirobond 280	Elastizitätsmodul	0,2 % Dehngrenze	Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Vickershärte
Abweichung (Guss- werte) in %	16	14,5	12,8	12,5	11,1
Abweichung (nach Brand) in %	29,7	20,2	18,2	400	1,56
Zu/Abnahme der Abwei- chungen in %	+100	+26	+50	+400	-85,8

Wirobond C und Wirobond 280 unterscheiden sich hinsichtlich des Elastizitätsmoduls, der 0,2 % Dehngrenze, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach dem Brand noch deutlicher voneinander. Die Vickershärte jedoch hat sich durch den Brennvorgang angenähert: Wirobond C und Wirobond 280 weichen diesbezüglich nur noch um 1,56 % voneinander ab. Die übrigen

physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Solidus- und Liquidustemperatur, sowie die Farbe sind entweder identisch, oder weichen vernachlässigbar geringfügig voneinander ab. Abschließend sei erwähnt, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten beider Legierungen mit 14,3 bei 25 - 500 °C und 10^{-6} K^{-1} identisch sind.

3.1.1.4.2 Nickel-Basis-Legierungen

Nickel-Basis Legierungen sind unterschiedlich zusammengesetzt. Der Nickelanteil schwankt zwischen 65 und 70 Gewichtsprozent. Legierungspartner in modernen Nickelbasislegierungen für die Metallkeramik sind Chrom mit 22 % - 26 % und Molybdän mit 9 % - 11 % . Als relativ weiches Metall sorgt Nickel für Duktilität und ein günstiges Wärmeausdehnungsverhalten bei der keramischen Verblendung. Chrom verbessert die Korrosionsbeständigkeit und liefert durch eine sich an der Oberfläche ausbildende Chromoxidschicht einen guten Metall-Keramik-Verbund. Nickel-Basis-Legierungen überzeugen durch eine große Härte, Festigkeit und Zähigkeit, sind jedoch durch ihre ungleichmäßige Verteilung der Legierungselemente anfällig für interkristalline Korrosion: Dies zeigt sich auch in einer vergleichsweise schwachen elektrochemischen Widerstandsfähigkeit [9].

3.1.1.4.3 Titan

Titan hat als Werkstoff für die Zahnheilkunde günstige Eigenschaften. Trotz eines relativ geringen spezifischen Gewichts ($4,5 \text{ g/cm}^3$) weist es eine hohe Festigkeit und eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Sie resultiert aus einer hohen chemischen Aktivität des Titans. Durch eine hohe Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, bildet es eine dichte, elektrisch nicht leitende Passivierungsschicht aus [9]. Diese Reaktionsfreudigkeit führt während der Gewinnung des Titans zu Verunreinigungen. Man unterscheidet 4 Reinheitsgrade:

Tabelle 5: Zusammensetzung der unterschiedlichen Reinheitsgrade des Titans nach DIN 17850 (max. Massenprozent) [9].

Reinheitsgrad	Fe	O	N	C	H	Ti
Ti 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti 2	0,20	0,20	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti 3	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti 4	0,30	0,35	0,05	0,06	0,013	Rest

Titan besitzt eine hohe Bruchdehnung, eine geringe Wärmeleitfähigkeit, eine geringe Wärmeausdehnung und ist durch seinen hohen Schmelzpunkt sehr warmfest. Während die Möglichkeit einer Silanisierung Kunststoffverblendungen problemlos auf Titan möglich macht, gestaltet sich die Verblendung mit Keramik komplizierter. Durch Einlagerungen von Sauerstoff und Stickstoff während des Brennvorganges kommt es zur Versprödung der Titanoberfläche. Um Titan dennoch keramisch verblenden zu können, wurden spezielle Titan-Keramikmassen entwickelt, die bei geringeren Temperaturen versintern und reduzierende Eigenschaften aufweisen [9]. Eine weiterer Versuch der Verbesserung des Titan-Keramik Haftverbunds ist die Brandführung mit Argon als Schutzgas [25], die unerwünschte Einlagerungen verhindern soll.

3.1.1.5 Mechanische Eigenschaften

In der vorliegenden Arbeit wird als Prüfverfahren der Temperaturwechsellasttest nach DIN EN ISO 9693 [1] verwendet: Ein System aus Metallgerüst und keramischer Verblendung wird auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann um ein definiertes Temperaturintervall abgeschreckt. Da Metall und Keramik unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, kommt es dabei zu (unterschiedlich großen) Dimensionsänderungen beider Werkstoffe – innere Spannungen sind die Folge. Wie sich ein Werkstoff einer bestimmten Belastung gegenüber verhält, wird durch seine mechanischen Eigenschaften bestimmt. Sie sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

3.1.1.5.1 Festigkeit

Wie „fest“ ein Stoff ist, wird durch seine Beanspruchbarkeit gegenüber mechanischen Belastungen definiert. Man unterscheidet zwischen:

- **Dem Elastizitätsmodul (E-Modul):**

Er beschreibt bei linear-elastischem Verhalten (einer zu äußeren Kräften proportionalen Formveränderung, typisch für Metalle) eines Werkstoffes den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. In Metall-Keramik-Systemen dürfen die bei der funktionellen Belastung unvermeidlich auftretenden Deformationen an keiner Stelle der Verblendung den für die Keramik kritischen Zugbelastungswert überschreiten, da es sonst zu einem Materialversagen käme – ein möglichst hoher E-Modul des Gerüsts ist also wünschenswert [26, 22].

- **Der 0,2 % Dehngrenze:**

Sie ist diejenige Spannung, die nach Entlastung eine bleibende, 0,2 prozentige, plastische Verformung (= Dehnung) eines Werkstücks verursacht. Sie wird in technischen Werkstoffen üblicherweise anstelle der Streckgrenze (Die Zugspannung, bis zu der nach Entlastung *keine* dauerhafte, plastische Verformung verbleibt) verwendet, da sie, anders als die Streckgrenze, eindeutig aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm abgeleitet werden kann [22].

- **Der Zugfestigkeit:**

Sie ist die auf den Anfangsquerschnitt einer Probe bezogene Höchstkraft, die beim Zugversuch auftritt. Da sich duktile Werkstoffe bei zunehmender Verformung im Querschnitt jedoch verringern, muss unterschieden werden zwischen nomineller Spannung (= bezogen auf den Ausgangsquerschnitt) und tatsächlicher Spannung (= bezogen auf den tatsächlichen Querschnitt).

Im Spannungs-Dehnungsdiagramm ist die Zugfestigkeit als die maximale Spannung der *nominellen* Spannungs-Dehnungs-Kurve definiert [27].

- **Der Bruchdehnung:**

Wirkt im Zugversuch eine Spannung ausreichender Größe, kommt es zum Bruch des Probekörpers. Die Bruchdehnung ist der auf die Anfangslänge des Werkstückes bezogene, dauerhafte Längenzuwachs [22].

3.1.1.5.2 Härte

Unter Härte versteht man den Widerstand eines Werkstoffes, den er dem Eindringen eines anderen Werkstoffes entgegensetzt [27]. Sie gibt in erster Linie Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit eines Werkstoffes und kann nur in seltenen Fällen in eine direkte Korrelation mit der Festigkeit gesetzt werden. Es gibt verschiedene, teilweise DIN-genormte Prüfmethode; sie alle messen die Eindringtiefen eines sich unter den verwendeten Kräften vernachlässigbar gering oder nicht selbst verformenden Objekts in das Werkstück. Für Dentallegierungen wird mit der Prüfung nach Vickers verfahren [28]: Eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° wird über einen Zeitraum von 10-15 s unter einer definierten Kraft in das Werkstück eingedrückt. Dentale Edelmetalllegierungen werden mit einer Prüfkraft von 5 Kp, Nichtedelmetalllegierungen mit einer Prüfkraft von 10 Kp belastet. Aus den diagonalen Eindrück-Kanten der Pyramide wird die Eindrückoberfläche berechnet [21].

Im zahntechnischen Alltag wird die Härte oftmals fälschlicherweise mit der Festigkeit gleichgesetzt. Die Härte ist jedoch nur eine Oberflächeneigenschaft. Die Festigkeit wird maßgeblich durch den E-Modul charakterisiert und ist eine Materialeigenschaft.

3.1.1.5.3 Wärmeausdehnungskoeffizient

Die thermische Expansion und Kontraktion von Metallen lässt sich mit der ihnen zugrunde liegenden Gitterstruktur und dem allgemeinen Verhalten von Atomen in Kristallen erklären. Die Atome führen, um ihre Plätze im Kristallgitter herum, Schwingungen aus, deren Amplitude mit steigender Temperatur zunimmt – es kommt zur Expansion. Findet innerhalb dieses Temperaturintervalls keine Umwandlung des Materials statt, ist die Wärmeausdehnung annähernd proportional. Diese Gesetzmäßigkeit trifft sowohl auf die Volumenänderung, als auch auf die lineare Wärmeausdehnung – den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) – zu [21].

Eine nicht-lineare Volumenänderung kommt beispielsweise beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand, der Erstarrungskontraktion, vor. Sie beträgt ca. 5 %. Die genaue Kenntnis über den WAK ist dann unverzichtbar, wenn Werkstücke unterschiedlichen Wärmeausdehnungsverhaltens miteinander verbunden werden sollen – wie die metall-keramischen Prüfkörper der vorliegenden Arbeit. Die WAK Werte dürfen nicht weit voneinander abweichen, um innere Spannungen im Werkstück möglichst gering zu halten [21]. Da Keramiken eine deutlich höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Druck- als Zugbelastungen haben, muss der WAK der Verblendkeramik etwas kleiner sein, als der des Metalls: Bei der Abkühlung kommt es zur thermischen Kontraktion beider Materialien, wobei das Metall einen größeren Dimensionsverlust aufweist – es zwingt also die Keramik in der Verbundzone zur weiteren Kontraktion. Die gewünschte Druckbelastung auf die Keramik ist die Folge [13].

3.1.2 Materialien zur Verblendung

Um Zahnersatz auf Metallbasis ein natürliches Aussehen verleihen zu können, bedient man sich zahncarbener Verblendmassen. Als außenliegende Schicht werden sie von Kaukräften und dem feuchten Milieu im Mund genauso beansprucht, wie das darunterliegende Metallgerüst – ein entscheidender Faktor bei der Materialauswahl.

Verblendungen müssen Kaukräften von bis zu 196 N im Frontzahn- und bis zu 784 N im Seitenzahnbereich standhalten können [27], widerstandsfähig gegenüber dem dauerhaft feuchten, pH-schwankenden Milieu des Mundraums sein, eine annähernd natürliche Ästhetik bieten und biokompatibel sein.

3.1.2.1 Kunststoffe

Eichner (2005) teilt die Verblendkunststoffe in heiß- und kalthärtende Pulver/ Flüssigkeitssysteme, heißhärtende Einkomponentensysteme und lichthärtende Einkomponentensysteme ein. Er beschreibt die heißhärtenden Materialien als relativ gut farbstabil und abriebfest. Kaltpolymerisate haben ungünstigere physikalische Eigenschaften und dienen nur der Korrektur oder Reparatur [21]. Heutzutage werden üblicherweise moderne, bifunktionelle Methacrylate für die Verblendung von Metallgerüsten verwendet [29]. Hauptanwendungsbereich sind dabei allerdings die Verblendung von Kombinationszahnersatz. Aufgrund der im Vergleich zur Keramik ungünstigeren Langzeithaltbarkeit und Farbstabilität spielen Verblendkunststoffe in der Kronen- und Brückenprothetik kaum eine Rolle mehr [30, 31]. Drei Materialeigenschaften des Kunststoffes nehmen dabei negativen Einfluss auf den Verbund:

- Die Polymerisationsschrumpfung
- Ein vom Metall abweichender WAK
- Wasseraufnahme und Quellungsfähigkeit [9]

Alle drei Eigenschaften begünstigen eine Spaltbildung im Verbundbereich [9]. Um dieser Spaltbildung vorzubeugen, bedient man sich unterschiedlicher Techniken:

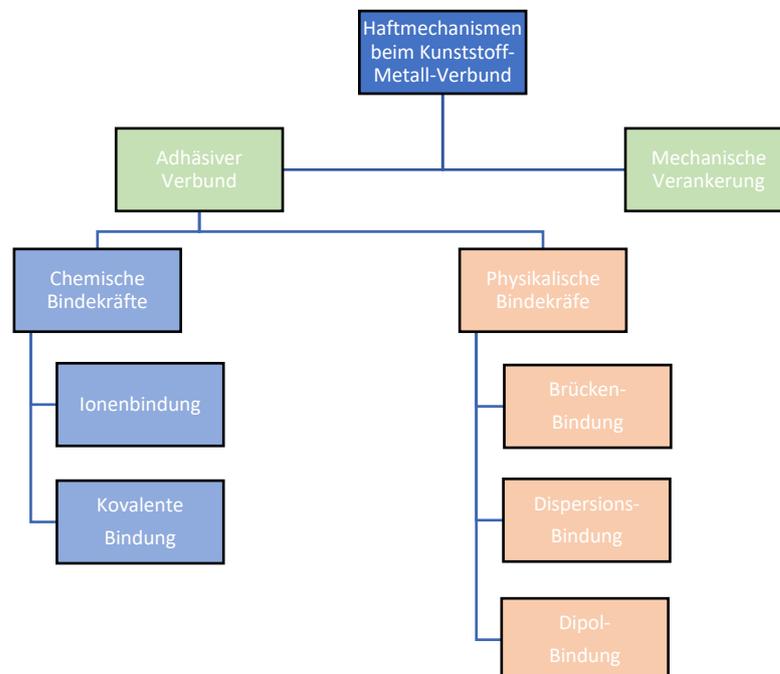


Abbildung 3: Die Haftmechanismen des Kunststoff-Metall-Verbundes. Aus "Lehrbuch der Zahntechnik" [9].

Die **mechanische Verankerung** kommt durch Makro- und Mikroretentionen zustande: Für die Makroretentionen muss das Objekt nach bestimmten Prinzipien gestaltet werden (beispielsweise durch einen umlaufenden Retentionspfalz, einer sogenannten Uhrglasfassung, dem Aufbringen von Retentionsperlen mit unter sich gehender Bereiche etc.). Die Mikroretention entsteht durch das Korundstrahlen. Es wird einerseits die Metalloberfläche vergrößert und ihre Benetzbarkeit verbessert, andererseits kommt es durch oberflächliche Einschmelzungen von Strahlmittelbestandteilen zu einer Ausbildung von Oxiden unedler Legierungsbestandteile, die wiederum die Verwendung eines chemischen Haftvermittlers ermöglichen [9]. Diese Oberflächenaktivität wird auch im Kontext der keramischen Verblendung von Strietzel (2005) beschrieben [13].

Der **adhäsive Verbund** entsteht auf chemischem und physikalischem Weg. Alle physikalischen Kräfte (Dipol-Dipol-Bindung, Wasserstoffbrücken- und Dispersionsbindung) setzen eine spaltfreie Anlagerung des Kunststoffes auf das Metall voraus, da sie nur in einem Abstandsbereich von 0,3 nm - 0,5 nm wirken. Das ist problematisch, da durch die Quellfähigkeit des Kunststoffes und der damit verbundenen Spaltbildung durch Hydrolyse diese adhäsive Verbindung unterwandert wird [9]. Nur im Verbund mit einer chemischen Haftvermittlung kann ein Metall-Kunststoffverbund auf Dauer bestand haben. Aufgabe der Haftvermittler ist es, einen Hydrolyseschutz bei gleichzeitiger, chemischer Haftvermittlung zwischen Metall und Kunststoff zu bieten. Des Weiteren sollen sie Volumenschwankungen (z. B. der Polymerisationsschrumpfung) ausgleichen können. Organische Zwischenzonenadhäsive sind Monomeradhäsive (weiterhin hydrolyseanfällig), hydrophobe Monomeradhäsive (stark verringerte Hydrolyseanfälligkeit bei sehr guter adhäsiver Haftung) und Haftsilane (Siliziumverbindungen mit zwei organischen Funktionsgruppen: eine reagiert mit den Oxiden der Metalloberfläche, an die andere kann der Verblendkunststoff anpolymerisieren. Damit es zur Haftung kommen kann, muss auf der Metalloberfläche eine Oxidschicht vorhanden sein: Diese wird durch Vorbehandlungen wie Verzinnung, Chromatierung oder Silikatisierung erzeugt [9]. Dieser Aufbau wird schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

Kunststoffverblendung
Opaker
Silan-Haftvermittler
SiO _x -C (Glasschicht)
Aufgeraute Metalloberfläche

Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Metall-Kunststoff-Verbundes bei der Verwendung eines Haftsilans.

3.1.2.2 Keramik

Keramische Verblendungen stellen eine aufwendigere, jedoch ästhetisch und funktional überlegene Methode gegenüber den Kunststoffverblendungen dar. Durch die Möglichkeit der keramischen Schichtung, bei der verschiedene verblendkeramische Massen nacheinander aufgetragen und gesintert werden, kann die natürliche Zahnfarbe, deren Verlauf und die individuelle Anatomie nachgebildet werden [13].

„Keramik“ ist ein breit gefächertes Begriff, der Werkstoffe bezeichnet, die aus ton- bzw. kaolinhaltigen Massen gebrannt werden. Sie finden vielfältigste Anwendungen in Industrie, Kunst, Sanitär und Bau [9]. Im engeren Sinne handelt es sich bei Keramiken um Werkstoffe, deren anorganische Bestandteile wie Quarz, Feldspäte etc. durch Sinterung in ihren endgültigen Zustand gebracht werden. Bei den in der dentalen Verblendtechnik verwendeten Keramiken handelt es sich um Silikatkeramiken: die Temperaturen, die zum Sintern von Metalloxiden notwendig wären, werden bei der keramischen Verblendung nicht erreicht [13].

3.1.2.2.1 Zusammensetzung

Der Prinzipielle Aufbau der Verblendkeramik ist eine Glasmatrix, in die sich Phasen keramischer Bestandteile einlagern. Als Phase wird ein Gebiet identischer physikalischer und chemischer Zusammensetzung bezeichnet; sowohl ihr Anteil als auch ihre Zusammensetzungen können stark variieren [13]. Während die Glasphase amorph ist, liegen die keramischen Phasen, ähnlich den Metallen, in einer Gitterstruktur vor.

Die Hauptbestandteile dentaler Verblendkeramiken sind Feldspat, Quarz, und Kaolin, hinzu kommen Metalloxide. Tabelle 6 zeigt die jeweiligen prozentualen Anteile.

Tabelle 6: Hauptbestandteile dentaler Keramiken (aus "Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme [13]).

Hauptbestandteile	Dentalkeramik (Massen-%)
Feldspat	60-80
Quarz	15-25
Kaolin	0-5
Metalloxide	0-80

Feldspat

Feldspat bildet als Gerüstsilikat ein dreidimensionales Netzwerk aus: Ein Siliziumion befindet sich zentral in einer pyramidalen Form, deren Eckpunkte mit Sauerstoffionen besetzt sind. Es kommt vor, dass das zentrale Siliziumion durch ein Aluminiumion ersetzt wird – aufgrund unterschiedlicher Wertigkeiten von Silizium (+4) und Aluminium (+3) verbleiben Sauerstoffvalenzen: Sie werden mit Natrium-, Kalium-, oder Calciumionen aufgefüllt [13]. Die Feldspate sind also ein Mischkristallsystem aus Natriumfeldspat (Albit), Kaliumfeldspat (Orthoklas) und Kalkfeldspat (Anorthit).

Kaliumfeldspat weist eine Besonderheit im Schmelzverhalten auf. Es ist inkongruent, das heißt, dass sich die Zusammensetzungen von Schmelze und Feststoff unterscheiden. Beim Erstarren bilden sich einerseits eine Glasphase, andererseits eine kristalline Phase, das einen im Vergleich zum Ausgangsstoff höheren Leuzitanteil (KAlSi_2O_6) enthält. Leuzit verleiht der Keramik seine Standfestigkeit und Viskosität – nur so kommt es beim keramischen Brand nicht zum Zerfließen der modellierten Form. Des Weiteren beeinflusst der Leuzitgehalt den WAK sowie die mechanische Festigkeit der Keramik [21, 13].

Vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit sei erwähnt, dass ein langsames Abkühlen der Keramik (ein längeres Halten von Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$) dazu führt, dass Kaliumfeldspat zerfällt und sich Leuzit bildet. Der Leuzitgehalt steigt, es kommt dadurch zur Verschiebung des WAK in einen höheren Bereich [13].

Quarz

Quarz erhöht den Anteil der Glasphase, sein Schmelzpunkt liegt zwischen $1400\text{ }^\circ\text{C}$ und $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Dieser liegt zu hoch für den Einsatz als Bestandteil einer dentalen Verblendkeramik, er wird deshalb durch den Zusatz von Calciumcarbonat oder Alkalioxiden herabgesetzt. Sie lagern sich im Quarzgitter ein und senken so den Schmelzpunkt [13].

Kaolin

Der Anteil an Kaolin bei Dentalkeramiken liegt bei geringen $0\text{ } \% - 5\text{ } \%$ (vgl. Tabelle 6). Seine Hauptaufgabe ist die so genannte Bildsamkeit: Kaolin ermöglicht ein plastisches Formen der Keramik, ohne, dass diese zerfließt [13].

Metalloxide

Aluminiumoxid, Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid werden zugefügt, um den WAK zu steuern und die Bruchfestigkeit zu erhöhen. Der Anteil der Metalloxide lässt eine weitere Einteilung der Dentalkeramiken zu [13]. Weitere Zusätze sind Trübungsmittel (Mullit (Transluzenz) und Ceroxid (Opaleszenz)) sowie Pigmente. Diese sind anorganische Salze (Oxide, Sulfide, Selenide) von

- Chrom/Zinn Chromalaun = Rosa
- Indium oder Praseodym = Gelb
- Cobalt = Blau
- Chrom = Grün
- Eisen = Grau

Sie dienen der ästhetischen Anpassung.

Außerdem wird häufig zur Unterscheidung der verschiedenen Keramikmassen während der Verarbeitung anorganische Färbemittel beigemischt, die beim Brennvorgang rückstandslos verbrennen [13].

3.1.2.2.2 Physikalische Eigenschaften

Wie in Kapitel 3.1.2.2.1 beschrieben, bestimmen Art, Anteil, Verteilung, Form und Verbund der Gefügebestandteile die Eigenschaften der Dentalkeramik. Während die Glasphase für Fließverhalten, Benetzbarkeit und Transparenz verantwortlich ist, werden Standfestigkeit, Wärmedehnung, mechanische Parameter und die chemische Resistenz von der kristallinen Phase bestimmt [21].

Pyroplastisches Verhalten

Dentalkeramiken haben keinen definierten Schmelzpunkt, sondern ein Erweichungsintervall, den sogenannten Transformationsbereich. Es entsteht eine zähplastische Masse, deren Viskosität bei ansteigender Temperatur abnimmt [21]. Wie erwähnt spielt dabei das Leuzit eine entscheidende Rolle zur Formwahrung. Grund-, Dentin-, Schmelz-, Transparenz- und Glasurmassen sind in ihrem Fließverhalten so modifiziert, dass die Modellationsform erhalten bleibt.

Mechanische Eigenschaften

Die gebrannte Keramik ist bei hoher Härte und Druckfestigkeit zwar elastisch deformierbar, aber nicht plastisch verformbar (=spröde) und daher nur gering biege-, scher- und zugfest [21]. Diese Schwachpunkte werden in den Metall-Keramik-Systemen durch das Metallgerüst ausgeglichen, die die notwendige Stabilität für die funktionellen Belastungen gewährleisten können. Die eigentlich gewünschte, hohe Formstabilität macht die Keramik jedoch anfällig für winzige Fehler im Gefüge. Sie können Ausgangspunkte für Risse darstellen, da sich hier von außen auf das Material aufgebrachte Spannungen konzentrieren: lokal wird die Schwelle der kritischen Bruchzähigkeit überschritten, obwohl die Spannung im Material insgesamt unter dem entsprechenden Bruchwert bleibt. Eine Rissbildung durch Versagen der chemischen Bindung ist die Folge, und wird sich bei jedem erneuten Überschreiten der kritischen Bruchzähigkeit weiter im Material ausbreiten, bis es spontan zum Spröbruch kommt und das Werkstück versagt [21]. Moderne Dentalkeramiken sind rissstoppmodifiziert. Sie sollen durch Einlagerungen von kristallinen Partikeln eine Rissablenkung um jene Partikel und so eine Risswegverlängerung erzielen, so zum Beispiel bei leuzitverstärkten Dentalkeramiken. Ein weiterer Mechanismus zur Unterbindung der weiteren Rissausbildung ist die Erzeugung sogenannter „Misfit-Spannungen“. Teilchen mit höherem E-Modul sowie einem deutlich von dem der Matrix abweichenden WAK werden eingebracht. Es kommt während des Sinterns zu im Werkstück verbleibenden Druck- und Zugspannungen. Trifft ein Riss zufällig auf eine dieser Druck- oder Zugspannungszonen, wird er „eingefangen“ bzw. abgelenkt [21]. Die durchschnittliche Druckfestigkeit dentaler Verblendkeramiken liegt zwischen 800 MPa und 1000 MPa, die durchschnittliche Zugfestigkeit zwischen 40 MPa und 100 MPa, die durchschnittliche Biegefestigkeit zwischen 100 MPa und 180 MPa, die durchschnittliche Vickershärte zwischen 4000 und 5000 MPa und der durchschnittliche E-Modul zwischen 60.000 und 130.000 MPa (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7: Durchschnittliche mechanische Eigenschaften der dentalen Verblendkeramik [21].

Druckfestigkeit	800 – 1000 MPa
Zugfestigkeit	40 – 100 MPa
Biegefestigkeit	100 – 180 MPa
Vickershärte	4000 – 5000 MPa
E-Modul	60.000 – 130.000 MPa

Wärmeausdehnungsverhalten/Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK)

Der übliche, mittlere WAK traditioneller Dentalkeramiken liegt im Festkörperbereich mit ca. $4-8 \cdot 10^{-6}/K$ im Bereich des natürlichen Schmelzes und des Dentins, was Eichner (2005) als günstig für in den Mund eingebrachte, keramische Restaurationen wertet [21].

Tabelle 8: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Keramiken, des Zahnschmelzes und -dentins. Aus „Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung“ [21]; Zum Vergleich die Wärmeausdehnungskoeffizienten klassischer Aufbrennlegierungen und der in der vorliegenden Arbeit verwendeten NEM-Legierungen.

	Wärmeausdehnungskoeffizient
Schmelz	$11,4 \cdot 10^{-6}/K$
Dentin	$8,3 \cdot 10^{-6}/K$
Feinkeramik	$4-8 \cdot 10^{-6}/K$
Feldspatglas	$7,43 \cdot 10^{-6}/K$
Konventionelle Dentalkeramik	$6-8 \cdot 10^{-6}/K$
Al ₂ O ₃ -Keramik	$7-8 \cdot 10^{-6}/K$
Tiefleuzit	$27 \cdot 10^{-6}/K$
Konventionelle Metallkeramik	$11,5 - 13,8 \cdot 10^{-6}/K$
Titankeramik	$8 \cdot 10^{-6}/K$
Niedrigschmelzende Keramik	$13-16 \cdot 10^{-6}/K$
Glaskeramik	$8-16 \cdot 10^{-6}/K$
Klassische Aufbrennlegierungen	$13,5-15,5 \cdot 10^{-6}/K$
Wirobond C/280	$14,3 \cdot 10^{-6}/K$

Beim keramischen Brand kommt es im Transformationsbereich der Keramik zu einem Ansteigen des WAK, was Eichner (2005) auf unterschiedliches Wärmeausdehnungsverhalten der einzelnen Strukturkomponenten zurückführt. Bei der anschließenden thermischen Kontraktion entstehen Spannungen zwischen den Phasen, die, bis zu einer kritischen Größe, eine geringgradige Erhöhung der mechanischen Parameter bewirken. Wird diese kritische Größe überschritten, kommt es zu Rissbildungen (üblicherweise beginnend in der Glasmatrix), die in Folge auch zur Herabsetzung der Festigkeit und letztendlich zum Materialversagen führen. Der WAK dentalkeramischer Massen ist also nicht als Konstante anzusehen, sondern abhängig von Brennvorgang, Brennbedingungen und Brandhäufigkeit [21].

Besondere Bedeutung kommt dem WAK im Anwendungsbereich der Metallkeramik zu. Die Haftung von keramischer Masse und der Metalloberfläche des Gerüsts ist nur dann dauerhaft gesichert, wenn beide WAKs aufeinander abgestimmt sind, und nicht stark voneinander

abweichen [32, 33]. Sinkt die Temperatur bei der Abkühlung nach dem keramischen Brand unter den Transformationsbereich, sind Metall und Keramik durch Haftoxide fest miteinander verbunden – bei unzureichender Anpassung würden Sprünge und Abplatzungen der Keramik, sowie eine Deformierung des Metallgerüsts erfolgen.

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, muss der üblicherweise für keramische Werkstoffe typische WAK von $4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ - $8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ erhöht werden, um den Bereich klassischer Aufbrennlegierungen ($13,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ - $15,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) erreichen zu können.

Wie erwähnt, lässt sich der WAK von Keramiken über ihren Leuzitgehalt steuern: Durch eine anteilige Erhöhung von Kaliumoxid in Feldspatfritten wird die Entstehung von Leuzit in der Kristallphase bewirkt: Deren Tieftemperaturmodifikation besitzt einen WAK von $25 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ - $27 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Mit anderen Oxidzusätzen dispers in der Glasmatrix verteilt, sorgt das Leuzit so für ein aufbrennlegierungskompatibles Wärmedehnungsverhalten der Keramik [33].

In der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften wurde erwähnt, dass keramische Werkstoffe höhere Druckbelastungen als es Zug- oder Scherbelastungen tolerieren. Über eine genaue Anpassung des WAKs von Metall und Keramik lässt sich letztere gezielt im Verbundbereich unter eine dauerhafte Druckbelastung setzen. Dazu wird für die Keramik ein WAK eingestellt, der etwa 10 % unter dem WAK des Gerüstmetalls liegt. Kommt es bei der Abkühlung des Metall-Keramikverbundes nach dem Brand zur thermischen Kontraktion, schrumpft das Metall etwas stärker als es die Keramik „möchte“ – in der Verbundzone kommt es zu einer dauerhaften Druckbelastung vom Metall auf die Keramik. Die Druckfestigkeit ist bei keramischen Massen sehr hoch (vgl. Tabelle 7), daher ist dieser Effekt gewünscht und wird bewusst angewendet. Das gleiche Prinzip gilt für alle weiteren Schichten der keramischen Verblendung: Jede zusätzlich aufgetragene Masse soll einen niedrigeren WAK als die vorherige haben, damit sich der beschriebene Druckspannungseffekt fortsetzt. Zu erwähnen ist, dass sich der WAK von Dentalkeramiken mit zunehmender Anzahl der durchgeführten Brände leicht ändert, eine ideale Anpassung also nicht möglich ist [34, 35, 36].

3.1.2.2.3 Verarbeitung

Stellvertretend für die Verblendkeramiken wurde in der vorliegenden Arbeit das VITA VMK Master-System verwendet. Für die Verarbeitung wird gefordert:

- Die Reinheit des Gerüstmaterials: Eine verunreinigte Gerüstoberfläche kann zu einer Blasenbildung während des Brennens der Keramik führen,
- Ein korrektes Anmischverhältnis der Keramik: Wird die Keramikmasse zu flüssig angerührt, kann es beim Brand durch zu rasches Verdampfen der Modellierflüssigkeit zu Schwachstellen und Rissbildung innerhalb der Keramik kommen. Eine zu trocken angemischte Keramikmasse führt zu einer mikroporösen Oberfläche, die zu Abplatzungen der übergelagerten Keramiksichten führen kann,
- Ausreichendes Riffeln: Die Keramikmasse wird nach dem Auftragen auf das Metallgerüst „geriffelt“. Indem das Werkstück in Schwingung gesetzt wird, sinkt die Viskosität der Keramikmasse, die Modellierflüssigkeit steigt an die Oberfläche und kann mit einem nicht fasernden Tuch abgetupft werden. Es entsteht eine feste Keramiksicht,
- Korrektes Riffeln: Wie erwähnt sinkt die Viskosität der Keramikmasse beim Riffeln. Wurde zuvor eine zu große Menge Keramik aufgetragen, oder übermäßig stark geriffelt, ist ein Zusammenfließen einer zu dicken Keramik- oder Opakerschicht gerade im Approximal-, Okklusal-, oder Randbereich des Werkstücks möglich. Ein Aufplatzen der zu dicken Schicht während des Brandes wäre die Folge,
- Korrekte Positionierung im Brennofen: Die Positionierung der Werkstücke im Brennofen kann durch mögliche Temperaturgradienten innerhalb des Ofens Einfluss auf den WAK der Keramik nehmen [37].

3.2 Verbund

Der Verbund zwischen Metall und Aufbrennkeramik ist neben einer natürlichen Ästhetik das wohl entscheidendste Qualitätsmerkmal für ein klinisch bewährtes Metall-Keramik-System. Ein Versagen des Verbundes bedeutet praktisch unumgänglich eine Neuanfertigung des Werkstückes – seine Haltbarkeit ist entscheidend für die Haltbarkeit des Zahnersatzes [38]. Voraussetzung hierfür ist die genaue Kenntnis der verschiedenen Verbundmechanismen. Drei unterschiedliche Haftkräfte lassen sich unterscheiden:

- Mechanische Haftkräfte
- Adhäsionskräfte
- Chemische Verbundkräfte

3.2.1 Mechanischer Haftverbund

Der mechanische Haftverbund wird unmittelbar von der Benetzbarkeit der Metalloberfläche mit der keramischen Masse bestimmt [9]. Die im Allgemeinen niedrige Benetzbarkeit metallischer Oberflächen lässt sich durch die Schaffung von **Mikroretentionen** verbessern: Durch vorheriges Korundstrahlen wird die Metalloberfläche nicht nur um ein Vielfaches vergrößert, sondern auch aufgeraut und aktiviert: Dies führt zu einem Herabsetzen der Oberflächenspannung des aufgetragenen Keramikschlickers. Für die Verblendung von Co-Cr Legierungen empfehlen Külünk et al. (2011) eine Korngröße von 110 μm [39]. Die eigentliche Benetzung erfolgt während des Sinterns, wenn die Keramik in ihren schmelzflüssigen Zustand übergeht. Sie beträgt unter optimalen Bedingungen 98 % der Metalloberfläche [9, 13]. Weitere Mechanismen zur Herstellung von Mikroretentionen sind das elektrolytische und chemische Ätzen.

Auf **Makroretentionen** wie Retentionsperlen o. ä. sollten laut Strietzel (2005) aufgrund der oben erwähnten, allgemein schlechten Benetzbarkeit der Metallgerüste verzichtet werden [13]. Ein weiterer Haftmechanismus ist das **Aufschumpfen** der Keramik während des Sinterprozesses: Durch das Verdampfen der flüssigen Bestandteile des aufgetragenen Keramikschlickers, sowie durch den eigentlichen Sinterprozess kommt es zur Schrumpfung [13].

Sinkt die Temperatur unter ca. 600 °C und die Keramik ist fertig gesintert, kommt es zu einem der Aufschumpfung scheinbar widersprüchlichen Wärmeausdehnungsverhalten. Für die Keramik wird ein etwas kleinerer WAK als für das Metallgerüst gewählt (vgl. Kapitel 3.1.1.5.3). Die thermische Kontraktion des Metalls ist also *stärker*, als die der Keramik, was die Keramik in der Verbundzone unter eine dauerhafte Druckspannung versetzt und so die Belastbarkeit des Metall-Keramik-Systems verbessert [9, 13]. Durch thermische Wechselbelastungstests konnte

Lei (1991) zeigen, dass unterschiedliche WAK massiven Einfluss auf den Verbund von Metallbasis und Verblendkeramik nehmen [40]. Nicht korrekt aufeinander abgestimmte WAK führen zu einem schwächeren Haftverbund [40].

3.2.2 Adhäsiver Verbund

Von größter Bedeutung sind die zwischenmolekularen Anziehungskräfte (u. a. Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindung) in Metall-Keramik-Systemen beim Auftragen des Keramikslickers: sie ermöglichen die Benetzbarkeit des Metallgerüsts. Wie in Kapitel 3.2.1 erwähnt, ist eben jene Benetzbarkeit ausschlaggebend für einen starken Verbund – obwohl ihr Anteil am tatsächlichen Verbund zwischen Metall und Keramik relativ gering ist (die Oberflächenenergien der Keramik aus der Polarisierung von Molekülen sind äußerst schwach), sind sie für das Zustandekommen des Verbundes von absoluter Wichtigkeit [13].

3.2.3 Chemischer Verbund

Die Metalloberfläche besteht nicht aus Metall, sondern aus Metalloxiden: In EM-Legierungen diffundieren während des Oxidbrands die dafür zulegierten Haftoxidbildner wie Zinn, Gallium, Indium oder Eisen an die Metalloberfläche und oxidieren dort [41]. Die Ausbildung der korrekten Oxidschichtstärke ist von größter Wichtigkeit, da sie sich direkt auf den Haftverbund zwischen Metall und Keramik auswirkt [42, 43]. Während des Aufbrennens der Keramik formt sich auf NEM-Legierungen eine ungünstig dicke Oxidschicht, welche den Haftverbund zwischen Metall und Keramik abschwächt [44]. Diese kann durch Haftvermittler, wie der in dieser Arbeit verwendete, versiegelt und durch eine kontrollierte Haftschrift ersetzt werden [45]. In NEM-Legierungen findet sich hauptsächlich eine Passivierungsschicht aus Chromoxid, in Titan und Titanlegierungen Titandioxid. Diese Oxidschichten sind retentiv und adhäsiv mit dem darunterliegenden Metall verbunden – an ihnen findet der chemische Verbund zwischen Metallgerüst und Keramik statt [12, 13]. Während der Brennvorgänge kommt es in der schmelzenden Glasphase des Feldspates zu einer Ionenverbindung zwischen Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und den Metalloxiden, sowie zu einem Diffusionsaustausch einzelner Bestandteile der Keramik und des Metalls – es bildet sich eine Mischoxidschicht aus Bestandteilen der Metalloxid-Schicht und der keramischen Grundmasse aus [9, 13]. Die ausgebildete Oxidschicht muss chemisch inert und mechanisch stabil sein, um den einwirkenden Kräften widerstehen zu können. Da die Oxidschicht spröde ist, stellt sie eine prinzipielle Schwachstelle dar und darf deshalb nicht zu dick sein.

3.2.4 Bonder

Um die in Kapiteln 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 beschriebenen Verbundmechanismen zu optimieren, wurden sogenannte Bonder entwickelt, die den Haftverbund zwischen Metallgerüst und Aufbrennkeramik weiter verbessern sollen. Aufgabe der ersten Bonder war es, in Edelmetall-Keramik-Systemen ohne Nichtedelmetallzusätze für die Ausbildung einer Haftoxidschicht zu sorgen, ohne die ein chemischer Verbund zur Aufbrennkeramik nicht gewährleistet werden kann (vgl. Kapitel 3.2.3) [46]. In NEM-Legierungen bildet sich diese Haftoxidschicht von alleine aus, je nach Legierungstyp ist hierfür allerdings ein Oxidbrand erforderlich. Die korrekte Schichtstärke dieser Haftoxidschicht ist entscheidend für einen stabilen Verbund zur Keramik [42]. Ist sie zu mächtig, wird sie zum Schwachpunkt im Haftverbund [20, 47]. Die Bonder verhindern die Ausbildung einer zu dicken Oxidschicht, indem sie mit den Haftoxiden reagieren, eine neue Oberfläche bilden, und so die weitere Oxidation der Metalloberfläche, auch während des Verblendvorgangs, unterbinden [44, 48]. Sie verhindern außerdem den Austritt von grünlichen Metalloxiden in die Keramik [19], was ästhetische Vorteile mit sich bringt.

Die Bonder zielen darüberhinausgehend auf eine weitere Schwachstelle bei der Ausbildung des Metall-Keramik-Verbundes ab: Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, nutzt man sich unterscheidende, jedoch aufeinander abgestimmte WAK von Verblend- und Gerüstwerkstoff, um durch Aufschumpfung und die durch thermische Kontraktion entstehende Druckspannung in der Verbundzone, den Haftverbund zwischen Keramik und Metall zu verbessern. In eben diesen Unterschieden der thermischen Expansion und Kontraktion beim Abkühlvorgang ist jedoch eine Ursache des Materialversagens begründet. Es entstehen interne Spannungen, die zu einer verringerten Adhäsion oder gar Rissbildung innerhalb des Werkstückes führen können [19]. Metallische Bonder aus Gold wirken als elastische Schicht zwischen Metallgerüst von NEM-Legierungen und Verblendkeramik wie ein Puffer, und gleichen so die Diskrepanzen der WAK aus [19]. Sie vermögen selbstverständlich nicht, die WAK-Werte eines oder beider Verbundpartner zu verändern, wie manchmal behauptet wird. Die NP Bonder Paste der Firma VITA wird in der vorliegenden Arbeit als stellvertretender Bonder für NEM-Legierungen verwendet, es handelt sich um einen Bonder auf keramischer Basis.

Bei der Zusammensetzung der Bonder werden drei auf den Haftverbund einflussnehmende Inhaltsstoffe diskutiert:

- **Gold:** Gold findet in denjenigen Bondern Anwendung, die eine Pufferwirkung zwischen Gerüst- und Verblendmaterial erwirken sollen. Der im Vergleich zu NEM-Legierungen und Aufbrennkeramik geringere Elastizitätsmodul von Gold sorgt dafür, dass beim

Brennvorgang thermisch induzierte, sprunghafte Dimensionsveränderungen beider Verbundpartner zu weniger Stress in der Verbundzone führen [49]. Ein positiver Nebeneffekt ist die warme Farbe des Goldes: sie verdeckt das silbrig-gräuliche Erscheinungsbild von NEM-Legierungen und ermöglicht so ein ästhetisches Erscheinungsbild auch bei dünneren Keramikschichten [50]. Kritisch zu diskutieren ist die reduzierend-oxidierende Reaktion zwischen Edelmetall (Gold im Bonder) und Nicht-Edelmetall (Legierung des Gerüsts) und die damit möglicherweise korrosionsfördernde Wirkung des Bonders [13].

- **Keramische Partikel:** Sie lagern sich während des Sinterns in die mikroretentive Oberfläche der NEM-Legierung ein und übernehmen so die Funktion eines Washbrands. Eine Verringerung der Partikelgröße bedingt eine Zunahme der spezifischen Oberfläche und erhöht so die Triebkraft für das Sintern, also das Bestreben nach der Reduktion der Gesamtoberfläche. Werden zwei Pulver, die sich nur in der Dimensionierung ihrer Partikel unterscheiden, unter gleichen Bedingungen gesintert, wird der gleiche Sintergrad für das feinere Pulver nach kürzerer Zeit erreicht [51]. Ähnlich verhält es sich mit der für das Sintern notwendigen Temperatur: ist das Pulver feiner, muss es weniger stark aufgeheizt werden [52]. In der Folge können für ein feineres Pulver sowohl die Parameter Zeit als auch Temperatur geringer gewählt werden, was wiederum zu geringeren thermischen Spannungen innerhalb des Metall-Keramik-Verbundes führt. Im Umkehrschluss lässt sich der Grad der Versinterung bei gleichbleibender Korngröße auch durch die Erhöhung der Brenntemperatur erhöhen, was jedoch die genannte Problematik einer größeren Belastung durch thermische Dimensionsveränderungen mit sich bringt. Auch die Kornwachstumsrate ist abhängig von der ursprünglichen Korngröße [53]. Bonder mit keramischen Partikeln geringer Korngröße dienen einem günstigen Sinterverhalten und sollen sich so positiv auf einen stabilen Haftverbund zwischen NEM-Legierung und Verblendkeramik auswirken.
- **Zusätzliche Haftoxide/Oxidbildner:** Sie bilden während des Brandes zusätzliche Mischoxide und erhöhen so die chemische Verbindung zwischen Oxidschicht der NEM-Legierung und dem Bonder [49].

Minesaki et al. (2016) haben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die in Bondern verwendeten chemischen Elemente bestimmen können. Es handelt sich, je nach Bonder zu unterschiedlichen Anteilen, um Sauerstoff, Natrium, Aluminium, Silicium, Kalium, Titan, Chrom, Cobalt, Zirconium, und Gold [20].

3.3 Prüfverfahren

Bei den verfügbaren Prüfverfahren für Metall-Keramik-Systeme handelt es sich um Versagens-tests. Es gibt zwei Arten des Versagens vom Verbund metall-keramischer Systeme:

- Zwischen verschiedenen Schichten (= adhäsiver Bruch)
- Innerhalb einer Schicht: Oxidschicht/Keramiksicht (= kohäsiver Bruch)

Kommt es zu Brüchen in der Verblendkeramik und nicht zwischen Metallgerüst und Oxidschicht, ist der Verbund zwischen Metallgerüst und Verblendkeramik höher, als die Eigenfestigkeit der Verblendkeramik – was wünschenswert ist und Ziel bei der Entwicklung eines Metall-Keramik-Systems sein sollte [13].

Es gibt verschiedene Prüfverfahren, mit denen dieser Verbund getestet werden kann. Sie dienen einerseits der Feststellung einer prinzipiellen Eignung des Systems vor einem klinischen Einsatz, andererseits können sie durch Normen beschriebene grundlegende Anforderungen quantifizieren und so dem Medizinproduktegesetz Genüge tun [13]. Da in der Mundhöhle verschiedene Kräfte auf metallkeramische Systeme wirken, untersuchen die unterschiedlichen Prüfverfahren auch unterschiedliche Aspekte des Metall-Keramik-Systems. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit soll speziell auf Prüfverfahren eingegangen werden, die den Haftverbund zwischen Keramik und Metall untersuchen. Da der verwendete Haftvermittler in erster Linie in Form eines Wärmeausdehnungskoeffizient-Puffers funktioniert - er dient als elastische Schicht zwischen Gerüstmaterial und Verblendkeramik der Verminderung von temperaturinduzierten, internen Spannungen der Keramik - wurde als Prüfmethode der genormte Abschrecktest nach DIN EN ISO 9693 gewählt. Er lässt nicht nur Rückschlüsse auf die Verbundzone zwischen Metall und Keramik, sondern auch auf das Gesamtsystem und verbleibende Restspannungen innerhalb der Keramik zu. Aufgrund dieser Sensibilität wird er von Mietko in ihrer 2008 veröffentlichten Dissertation „Vergleich verschiedener Prüfmethode zur Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen einer Kobalt-Chrom-Legierung und einer Verblendkeramik“, zu WAK-spezifischen Untersuchungen empfohlen [54].

3.3.1 Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit

Die DIN EN ISO 9693 [1] definiert zwei thermozyklische Prüfungen:

- Mit festem Temperaturintervall
- Mit ansteigendem Temperaturintervall

Für beide Prüfungen müssen Prüfkörper einer bestimmten Geometrie (sechs Kronen und eine dreigliedrige Brücke je in Vollverblendung) hergestellt werden. Die verwendeten keramischen Werkstoffe müssen der ISO 6872 [55] entsprechen.

Diese Prüfung betrachtet nicht nur den eigentlichen Verbund, sondern das komplette metall-keramische System. Durch die sprunghaften Temperaturänderungen werden Spannungen in dem System aus Gerüst und Verblendung induziert, eventuell bereits bestehende Spannungen verstärkt und somit ein Versagen provoziert. Spannungen entstehen durch eine ungenügende Anpassung der WAK, durch ungünstige geometrische Verhältnisse sowie durch Verarbeitungsfehler.

3.3.1.1 Thermozyklische Prüfung mit festem Temperaturintervall

Bei der thermozyklische Prüfung mit festem Temperaturintervall werden die Prüfkörper so in einen Drahtkorb gelegt, dass sie sich nicht berühren. Der Drahtkorb wird abwechselnd für $(30 \text{ s} \pm 5 \text{ s})$ in einen Behälter mit kochendem und einen Behälter mit kaltem ($0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $20 \text{ }^\circ\text{C}$) Wasser platziert. Die Transferzeit darf 3 s nicht überschreiten. Diese Vorgehensweise wird so lange wiederholt, bis die Probekörper ≥ 10 mal abgeschreckt wurden oder sichtbar versagen. Die Probekörper werden getrocknet und im Lichtmikroskop mit bis zu 40-facher Vergrößerung unter Durchlicht auf Risse untersucht. Die Untersuchung wird nach 48 Stunden wiederholt, um eine gegebenenfalls verzögert aufgetretene Rissbildung feststellen zu können [1].

3.3.1.2 Thermozyklische Prüfung mit ansteigendem Temperaturintervall

Diese Prüfmethode wurde in der vorliegenden Arbeit angewendet. Die Prüfkörperherstellung erfolgt analog zur thermozyklischen Prüfung mit festem Temperaturintervall und wird in Kapitel 4.3 ausführlich erläutert. Die Prüfkörper werden so in einen Drahtkorb gelegt, dass sie einander nicht berühren. Der Drahtkorb wird in einen Ofen platziert, der die Prüfkörper über einen Zeitraum von mindestens 10 min auf eine Anfangstemperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, dann innerhalb einer Transferzeit von höchstens 3 s in einen Behälter mit kaltem Wasser ($0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $20 \text{ }^\circ\text{C}$) getaucht, wo er für $(30 \text{ s} \pm 5 \text{ s})$ verweilt. Die Probekörper werden aus dem kalten Wasser genommen, getrocknet und unter einem Lichtmikroskop bei einer bis zu 10-fachen

Vergrößerung bei Durchsicht auf Risse, Sprünge und/oder Abplatzungen untersucht. Weißt ein Prüfkörper einen Defekt auf, wird er aussortiert und seine Versagenstemperatur notiert. Intakte Prüfkörper durchlaufen den gesamten Zyklus erneut, allerdings mit einer um $10\text{ °C} - 15\text{ °C}$ erhöhten Ofentemperatur. Es wird auf diese Weise so lange fortgefahren, bis alle Prüfkörper versagt haben.

Die thermozyklische Prüfung mit ansteigendem Temperaturintervall (oder auch „Abschrecktest“) kann innere Spannungen eines Metall-Keramik-Systems nachweisen – mit ihr lässt sich also auch die Kompatibilität der beiden Systempartner abschätzen.

3.3.1.3 Weitere Prüfverfahren zum Metall-Keramik-Verbund

Zur Biegeprüfung von Metall-Keramik-Systemen können verschiedene Versuchsanordnungen verwendet werden:

3-Punkt Biegeversuch nach Schwickerath

Eine weitere genormte Prüfmethode ist der Dreipunktbiegeversuch nach Schwickerath [56]. Die Prüfkörpergeometrie ist vorgegeben und geometrisch einfach gehalten: Ein Gerüst mit den Maßen $(25 \pm 1)\text{ mm} \times (3 \pm 1)\text{ mm} \times (0,5 \pm 0,05)\text{ mm}$ wird keramisch verblendet. Die Verblendung soll sich nach dem Brennen über die gesamte Breite des Gerüsts erstrecken und eine Schichtdicke von $(1,1 \pm 0,1)\text{ mm}$ bei einer Länge von $(8 \pm 0,1)\text{ mm}$ aufweisen.

Zum eigentlichen Versuch wird dieser Probekörper auf eine Haltevorrichtung mit einer Spannweite von 20 mm zwischen den Auflagern so fixiert, dass die Keramik symmetrisch auf der zur aufgebracht Last gegenüberliegenden Seite positioniert ist. Auflager und Druckfinne müssen einen Krümmungsradius von 1,0 mm aufweisen. Mit der Druckfinne wird nun so lange eine Kraft mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit von $(1,5 \pm 0,5)\text{ mm/min}$ ausgeübt, bis der Probekörper durch einen Ablöseriss an einem Ende der Keramiksicht versagt – andere Risse (z. B. in der Mitte der Keramiksicht) sind nicht zu werten [1].

Vorteile des Schwickerath-Versuchs sind die aufgrund ihrer simplen Geometrie gut reproduzierbar herstellbaren Prüfkörper, sowie ein ebenso simpler Versuchsaufbau. Verschiedene Metall-Keramik-Systeme lassen sich also relativ gut miteinander vergleichen [57]. Eine Verbundfestigkeit von 25 MPa wird als klinisch ausreichend angesehen, sie wird von klinisch bewährten Metall-Keramik-Systemen stets überschritten [13]. Der Versuch nach Schwickerath ist relativ unempfindlich gegenüber der WAK-Werte der Verbundpartner und betrachtet überwiegend die Verbundzone des Gerüsts mit der Verblendkeramik.

Abscherversuch nach Schmitz/Schulmeyer

Die Prüfkörpergeometrie des Abscherversuchs nach Schmitz/Schulmeyer sieht einen Würfel mit Kantenlängen von 5,9 mm als Gerüst vor. Eine der Würfelflächen wird zur Hälfte keramisch verblendet (bündig mit der Würfelkante abschließend), sodass eine keramisch verblendete Fläche von 3 mm × 5,9 mm und einer Schichtstärke von ebenfalls 3 mm entsteht. Diese wird nun mit einer um 45° angeschrägten Druckfinne und einer Traversgeschwindigkeit von 1,0 mm/min möglichst nah am Gerüst abgeschert. Der Quotient aus der zum Abscheren notwendigen Kraft und der Verblendfläche der der Keramik dient als Maß für die Verbundfestigkeit. Aufgrund der eindeutig definierten Prüfkörpergeometrie ist der Abscherversuch nach Schmitz und Schulmeyer gut reproduzierbar [58, 59].

Dieser Abscherversuch betrachtet, ähnlich wie der Schwickerath-Versuch, hauptsächlich die Verbundzone der Verbundpartner, ist jedoch hinsichtlich der einwirkenden Kräfte realitätsnäher.

Abscherversuch nach Voss

Beim Abscherversuch nach Voss handelt es sich eigentlich um einen Drucktest. Durch eine im 45°-Winkel auf die Inzisalkante einer vollverblendeten Krone aufgebrachte Kraft soll die Festigkeit des Metall-Keramik-Systems untersucht werden. Aufgrund der Komplexität der Prüfkörpergeometrie sowie der schlecht reproduzierbaren Krafrichtung und Druckpunktposition unterliegen die Messwerte des Voss-Tests relativ großen Schwankungen [60, 61]. Ein Vorteil des Voss-Tests ist der praxisnahe Versuchsaufbau, da er eine klinische Situation, das Abbeißen, nachstellt. Der Mittelwert für den Voss-Test liegt bei ca. 1150N, er wurde mit dem Verbundsystem DEGUDENT U/VITA VMK 68 erreicht [62].

3.4 Überlebensrate von VMK-Systemen

3.4.1 In Vitro

Die Übertragbarkeit von In-Vitro-Untersuchungen und -Überlebensraten auf die klinische Situation stellt ein Problem dar, da sich die Probekörper und der Versuchsaufbau vieler Prüfverfahren erheblich von der praktischen Anwendung unterscheiden. Eine Annäherung kann, wie in der vorliegenden Arbeit, durch eine praxisnahe Gestaltung der Prüfkörpergeometrie erreicht werden. Je komplexer diese jedoch ausfällt, desto mehr leidet die Reproduzierbarkeit, was bei der Fehleranalyse beachtet werden sollte. In-Vitro-Prüfungen müssen prinzipiell mit klinischen Untersuchungen verglichen werden, da sich nur dann eine Aussage über die Übertragbarkeit der Ergebnisse treffen lässt [13].

3.4.2 In Vivo

Im Jahr 2015 wurden von der Academy of Dental Materials (San Diego, USA) in einer Studie 1796 Metall-Keramik-Kronen, sowie 1110 vollkeramische Kronen- und Brückenversorgungen bezüglich ihrer In-Vivo-5-Jahres-Überlebensrate untersucht. Das Ergebnis lag mit 94,4 % für Metall-Keramik-Systeme über dem der vollkeramischen Versorgungen: Leuzitverstärkte Glaskeramiken überlebten zu 89,1 %, glasinfiltrierte Aluminiumoxidkeramiken zu 86,2 % und dicht gesinterte Zirkonversorgungen zu 90,4 %: Es resultierte ein signifikanter Unterschied zwischen den Metall-Keramik-Systemen und der glasinfiltrierten Aluminiumoxidkeramik. Ein weiterer Vorteil der Metall-Keramik-Systeme gegenüber den vollkeramischen Versorgungen scheint die überlegene Gerüststabilität zu sein: nur in 0,6 % der Fälle kam es zu einem Versagen des Metallgerüsts. Zum Vergleich: bei den glasinfiltrierten Aluminiumoxidkeramiken waren es 12,6 % [63].

Die mittleren Überlebensraten und Versagenszeiträume von VMK-Zahnersatz werden schon seit etlichen Jahren untersucht, die Statistik der Verblendschäden ist also ebenfalls gut erforscht. Lammers (2009) fasst mehrere Studien, in denen insgesamt 3707 VMK-Restaurationen über unterschiedliche Zeiträume hinweg erforscht wurden, tabellarisch zusammen. Der mittlere Beobachtungszeitraum lag bei ca. 5,7 Jahren, die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Verblendschadens in diesem Zeitraum bei ca. 3% [64]. Zu erwähnen ist, dass es bei in-Vivo-Studien nie gleiche Versuchsbedingungen geben kann, aufgrund der hohen Stichprobenanzahl aber von verlässlichen Daten ausgegangen werden kann.

Tabelle 9: Studien zu Verblendschäden in VMK-Zahnersatz. Zusammengefasst nach Lammers [64].

Referenz	Anzahl der Restaurationen	Beobachtungszeitraum in Jahren	Häufigkeit der Verblendschäden in %
Kerschbaum & Voß [65]	358	4,5	2,2
Troester [66]	262	2,5	1,1
Haag [67]	278	5,0	1,4
Fankhauser [68]	255	3,2	9,0
Bruhn [69]	107	0,8	12,1
Coomaert et al. [70]	2181	7,0	2,4
Moffa et al, 1984 [71]	266	5,0	3,4

3.4.3 Gründe für das Versagen von VMK-Systemen

Wie bereits erwähnt, herrschen im Mund viele Kräfte auf die dentale Prothetik. Zu den klinischen Beanspruchungen gehören:

Kaukräfte von bis zu 847 N bei Männern und 597 N bei Frauen [72]. Ist die Kraft groß genug, wird es zwangsläufig zu einem Adhäsions- oder Kohäsionsbruch kommen. Auch die bis zu 300.000 Kauzyklen mit Durchschnittskräften von 552 N bei Männern und 441 N bei Frauen, die pro Jahr durchlaufen werden, können, selbst bei physiologischer Beanspruchung, zu einer Materialermüdung führen [73]. Verstärkend wirken sich unphysiologische Verhaltensmuster der Patienten wie Bruxismus aus, obwohl die mittlere Kaukraft eines Patienten mit Bruxismus (490,1 N) die eines gesunden Patienten (522,1 N) nicht übersteigt [74].

Thermische Beanspruchungen: Nach Untersuchungen von Gräf (1977) können eingebrachte Nahrungen Temperaturen von +80 °C bis -12 °C erreichen, was zu Temperaturen innerhalb der Mundhöhle von -5 °C bis +65 °C (also einem Temperaturintervall von 70 °C) führen kann [27]. Palmer (1992) kommt zu fast identischen Werten von 0 °C bis 67 °C [75]. Große Temperaturgradienten nehmen zwangsläufig Einfluss auf die Materialien – besonders, wenn es sich um Materialsysteme unterschiedlicher thermischer Eigenschaften handelt. Der Einfluss ist abhängig von den WAK, der Wärmeleitfähigkeit, der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärme der einzelnen Werkstoffe.

Der dauerhaft **korrosive Einfluss** des Speichels. Er kann den Verbund zwischen Metall und

Keramik beeinträchtigen: Die Verbundzone besteht hauptsächlich aus Metalloxiden (vgl. 3.2.3), welche vergleichsweise gut löslich sind. Je korrosionsanfälliger die Legierung ist, desto höher ist auch das Risiko, dass der Haftverbund zwischen Metall und Keramik leidet [13]. Eine Studie von Rincić et al. (2003) belegt, dass es bei der Lagerung von Cobalt-Chrom-Legierungen in einem korrosiven Milieu zur Herauslösung von Cobalt-, Chrom-, Eisen-, Zink-, und Nickelionen kommt [76]. Dennoch sind Cobalt-Chrom-Legierungen korrosionsbeständiger als Nickel-Chrom oder Titan-Legierungen [77].

3.4.4 Alternativen zu VMK-Systemen

Eine Alternative zur verblendkeramischen Krone stellen verschiedene, moderne Vollkeramiken dar. Diese sind bereits in der alltäglichen zahnärztlichen Prothetik etabliert, haben jedoch aufgrund ihrer Materialeigenschaften einen engeren Indikationsbereich als die verblendkeramische Prothetik. Stellvertretend für eine solche Indikation ist hier die Teilkronen- oder Veneerprothetik zu nennen [78]. Stappert (2006) zeigt beispielsweise, dass aus IPS e.max gefertigte Teilkronen durchaus bruchresistent sind, die Präparation des Zahnes also defektorientiert und substanzschonend vorgenommen werden kann [79].

4 Material und Methode

Bei der Herstellung der Prüfkörper wurde aus Gründen einer größtmöglichen Homogenität darauf geachtet, dass alle Komponenten aus je nur einer Charge stammten (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Chargennummern (LOT) der verwendeten Materialien.

Wirobond® C	LOT 3931
Wirobond® 280	LOT 13773
Einbettmasse Bellavest® SH	LOT 0205587 0915
VITA VMK Master® Opaque	LOT 47610
VITA Opaque Fluid	LOT 23550
VITA NP Bond Paste	LOT 52461
VITA VMK Master® Dentin	LOT 44340
VITA Modelling Fluid RS:	LOT 38950

4.1 Materialien zur Gerüsterstellung

4.1.1 Modellier-Werkstoffe

4.1.1.1 Kronen- und Brückenrohlinge aus Polyamid

Um eine möglichst hohe Gleichartigkeit der Prüfkörper zu gewährleisten, wurden zur Herstellung der Verblendgerüste Rohlinge aus Polyamid (vgl. 3.1.1.1.2) verwendet.

Sie wiesen folgende Dimensionen auf:

Tabelle 11: Dimensionierung der Polyamidkappchen.

	Krone	Brücke
Höhe:	11 mm	11mm
Breite cervical:	9 mm	9mm
Breite inzisal:	6 mm	5mm
Tiefe:	9 mm	9mm
Schichtstärke:	0,5 mm	0,5mm

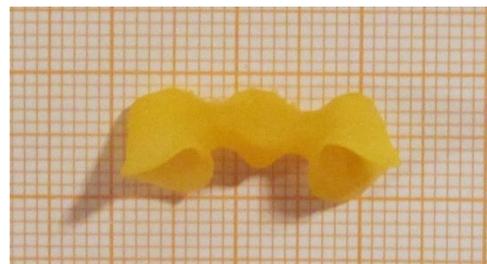


Abbildung 5: Brückengerüst aus Polyamid.

4.1.1.2 Dentalwachs

In der Prüfkörperherstellung kam Wachs der Gruppe II (vgl. 3.1.1.1.1) beim Anstiften der Polyamidrohlinge zum Einsatz. Es handelte sich um Modellierwachsdrähte verschiedener Stärken der Firma BEGO. Das Datenblatt beschreibt die Wachsprofilstäbe wie folgt: "sehr gut formbar, biegen sich nicht auf und lassen sich einfach auf dem Einbettmassemmodell fixieren. Die Wachsrezeptur ist auf hohe innere Stabilität ausgelegt und bietet so bemerkenswerte Sicherheit gegen unbeabsichtigtes Deformieren und Einschnüren beim Gestalten" [80].

4.1.2 Legierungen

Die allgemeinen Eigenschaften von Kobalt-Basis Legierungen und den Einfluss der jeweiligen Legierungsbestandteile wurden in Kapitel 3.1.1.4.1 bereits erörtert.

Zur Gerüstherstellung wurden die beiden Kobalt-Basis Legierungen Wirobond C und Wirobond 280 der Firma BEGO verwendet.

4.1.2.1 Einbettmasse Bellavest SH

Für die Prüfkörperherstellung wurde die Einbettmasse Bellavest SH der Firma BEGO verwendet. Es handelt sich um eine phosphatgebundene, schnell oder konventionell aufheizbare Präzisionseinbettmasse, die nach der ISO 15912 [81] hergestellt wurde. Sie eignet sich für alle Kronen- und Brückenlegierungen, sowie für Press- und Überpresskeramiken. Dem Datenblatt ist zu entnehmen, dass für Kobalt-Chrom basierte Kronen- und Brücken in NEM Aufbrennlegierungen eine Liquid-Konzentration von 75 % - 85 % verwendet werden sollte.

Bei einer, wie im Versuch angewendeten, Verdünnung auf 80 % liegt die Vicat-Zeit bei ca. 10 min, die Druckfestigkeit nach 2 Stunden bei ca. 5,1 MPa und die lineare thermische Expansion bei 0,9 %.

4.1.2.2 BegoSol Liquid

Bei dem verwendeten Liquid handelt es sich um BegoSol. Wie für Liquids der phosphatgebundenen Einbettmassen üblich, besteht es aus amorphen Kieselsäuren (Siliciumdioxid) und kann je nach einzubettendem Legierungstyp mit entweder destilliertem oder entmineralisiertem Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

4.2 Materialien zur Verblendung

Es wurde darauf geachtet, dass alle Materialien aus einer Charge stammten (vgl. Tabelle 10: Chargennummern (LOT) der verwendeten Materialien).

4.2.1 Vita VMK Master System

Bei dem Vita VMK Master System handelt es sich um eine konventionelle Verblendkeramik.

Das Gefüge besteht aus:

1. natürlichem Kali-Feldspat
Orthoklas- und Natronfeldspate
~80 %
2. Quarz
~15 % - 25 %
3. Metalloxiden

Für die Ausbildung der Glasphase und des Leuzits sind Feldspate, meistens Orthoklas verantwortlich. Orthoklas schmilzt inkongruent, das heißt, dass Schmelze und Feststoff eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Erstarrt die Schmelze, bilden sich o. g. Glasphase und das Leuzit. Leuzit erhöht die Festigkeit, aber auch den WAK. Quarz erhöht den Anteil der Glasphase und damit die Transparenz. Des Weiteren werden der Keramik Metalloxide zur Steuerung von Transparenz und Opaleszenz, sowie Pigmente zur Farbgebung beigemischt.

Nennenswert ist der vom Hersteller angegebene WAK-Wert, der mit $13,6 - 14,0 \cdot 10^{-6}/K$ für den Opaker und $13,2 - 13,7 \cdot 10^{-6}/K$ für die Dentinmasse leicht unter den WAK-Werten der beiden verwendeten Gerüstlegierungen liegt (je $14,3 \cdot 10^{-6}/K$. vgl. 4.1.2).

4.2.2 Vita NP Bonder Paste

Als Bonder wurde die Vita NP Bond Paste (vgl. 3.2.4) verwendet.

4.3 Prüfkörperherstellung

Es wurden 24 Prüfkörperserien, bestehend aus jeweils sechs Kronen und einer dreigliedrigen Brücke, hergestellt.

Alle 168 sich daraus ergebenden Prüfkörper wurden nach gleichem Arbeitsablauf und unter möglichst identischen Bedingungen angefertigt. Verändert wurden nur die folgenden Variablen:

- Art der verwendeten Legierung (Wirobond C/ Wirobond 280)
- Verwendung eines Bonders (Ja/Nein)
- Abkühlungsgeschwindigkeit (Normal/Langsam)
- Brenntemperatur des Washbrandes (Regulärer Washbrand/Washbrand + 50°C)
- 6-monatige Einlage in einer Korrosionslösung

Es ergeben sich 24 Serien:

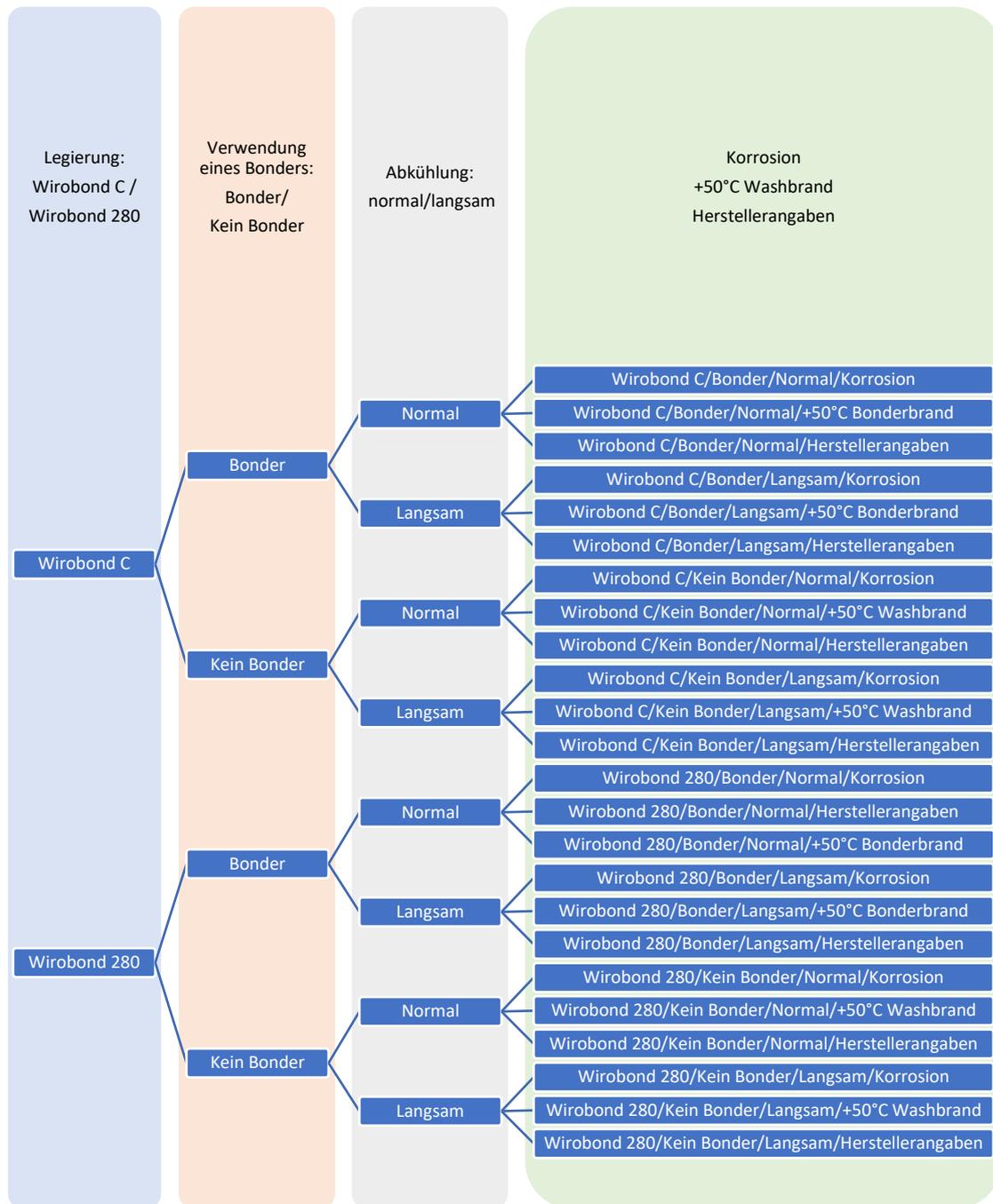


Abbildung 6: Baumdiagramm der Prüfkörperherstellung.

4.3.1 Herstellung der Metallgerüste

Die vorgefertigten Käppchen wurden auf Grate, Unregelmäßigkeiten sowie eventuelle Materialfehler untersucht und gegebenenfalls angepasst oder aussortiert, sodass ausschließlich mit einwandfreien Käppchen gearbeitet wurde.

4.3.1.1 Anstiften der Polyamidkäppchen

Die Polyamidkäppchen wurden in der Lost-Wax-Technik und gemäß derer Regeln angestiftet, eingebettet, ausgebrannt und gegossen. Beim Anstiften der Polyamidkäppchen wurden Wachsdrahte mit kreisrundem Querschnitt und unterschiedlichen Durchmessern verwendet. Die auf Abbildung 7 zu sehende Konfiguration (türkise Wachsdrahte: \varnothing 2 mm, blaue Wachsdrahte: \varnothing 3 mm)



Abbildung 7: Angestiftete Polyamidkäppchen

konnte ein lunkerfreies Ausfließen der Nicht-Edelmetalllegierung beim Gussvorgang gewährleisten. Zur Verbesserung des Handlings während des späteren Verblendvorgangs wurden an die palatinal gelegenen Ränder der Käppchen Wachsdrahte mit einer Stärke von 0,5 mm angebracht.

Es wurde stets eine Serie (sechs Kronen und eine Brücke) gemeinsam angestiftet. Diese sieben Elemente einer Serie blieben bis zum Abschluss des Temperaturwechselbeständigkeitsversuchs stets zusammen. So konnte eine Rückverfolgbarkeit jedes einzelnen Prüfkörpers über den gesamten Versuchsverlauf, sowie eine maximal mögliche Homogenität innerhalb einer jeden Serie gewährleistet werden.

4.3.1.2 Einbetten

Die fertigen Gusskappchen wurden in ein ringloses Muffelsystem, bestehend aus einer 6er Silikonmuffel und einem dazu passenden Teller, angestiftet. Für ein akkurates Mischungsverhältnis von Einbettmasse (Bego Bellavest SH) zu Liquid (BegoSol) wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurden exakt 320 g der Einbettmasse abgewogen und mit 80 ml des zuvor auf 80 % verdünnten Liquids in einen trockenen Vakuum-Anrührbecher gegeben. Zur Verdünnung des Liquids wurde destilliertes Wasser verwendet. Nach ca. 30-sekündigem Vermengen von Einbettmasse und verdünntem Liquid mit einem Anmischspatel wurde das Gemisch für eine Minute bei 350 U/min in einem Vakuumanrührgerät (Multivac 4® der Firma Degussa) angerührt und weitere 30 s unter Vakuum belassen. Rückstände der Einbettmasse am Handspatel wurden zur Aufrechterhaltung des Mischungsverhältnisses vor dem Einbringen in das Vakuumanrührgerät am Rande des Anrührbeckers abgestreift. Durch die Verwendung eines Rüttlers der Firma Wassermann konnte während des eigentlichen Einbettvorgangs, dem Befüllen der Muffel, ein blasenfreies Einbettergebnis gewährleistet werden.

4.3.1.3 Vorwärmen/Ausbrennen/Gießen

An die vom Hersteller für die Einbettmasse vorgegebene 20-minütige Verweilzeit schloss sich der Vorwärm- und Brennvorgang an. Dazu wurden zunächst Muffelformer und Muffelteller entfernt, die Muffel dann nach Herstellerangaben konventionell vorgewärmt und ausgebrannt. Wachs und Polyamidkappchen verbrannten rückstandslos. Verwendet wurde ein Ofen der Firma Nabertherm GmbH (Modell L3/11/B180).

Für den Guss wurde die Muffel anschließend in den Gießautomaten Fornax T der Firma Bego platziert. Der Guss erfolgte mit zwei unterschiedlichen Legierungen.

Die eine Hälfte der Prüfkörper wurde in Wirobond C, die andere Hälfte in Wirobond 280 gegossen. Bei beiden Legierungen handelt es sich um Kobalt-Chrom-Molybdän-Aufbrennlegierungen der Firma BEGO (vgl. 4.1.2).

Die in Zylinderform vorliegende NEM-Legierung wurde in einer für die Prüfkörperherstellung ausreichender Menge in einen vorher auf Unreinheiten inspizierten, und gegebenenfalls von solchen gereinigten, Keramikgießtiegel gegeben. Dieser wurde in den Gießautomaten gespannt und die sich in ihm befindliche Legierung durch eine Induktionsschleife zum Schmelzen gebracht. Der Gießvorgang erfolgte im Vakuum Gusschleuderverfahren und wurde manuell

ausgelöst. Nach erfolgreichem Guss wurde die Muffel aus dem Gießautomaten entfernt und konnte bei Raumtemperatur abkühlen.

4.3.1.4 Ausbetten

Die fertig gegossenen NEM-Gerüste wurden mit Hilfe einer Ausbettzange aus der Muffel befreit. Verbliebene Rückstände der Einbettmasse wurden manuell mittels eines Korundstrahlers (EasyBlast der Firma BEGO) unter Verwendung von 250 μ Korund bei ca. 4 bar Druck entfernt.

4.3.1.5 Gerüststandardisierung und Oberflächenkonditionierung

Die Prüfkörpergerüste wurden mittels einer Trennscheibe vom Anstiftgerüst getrennt und auf Lunker, Grate oder gegebenenfalls andere Imperfektionen inspiziert. Es wurde ausschließlich mit einwandfreien NEM-Käppchen fortgefahren.

Vestibulär- und Palatinalflächen der Käppchen wurden mittels einer kreuzverzahnten Hartmetallfräse der Firma Komet auf eine einheitliche Schichtstärke von 0,4 mm reduziert, sowie scharfe Kanten im Inzisalbereich geglättet und entgratet. Graham et al. (1999) und Hofstede et al. (2000) haben die Auswirkungen verschiedener Bearbeitungen der Metalloberfläche bezüglich des Metall-Keramik-Haftverbundes untersucht und ein ideales Bearbeitungsprotokoll erstellt [82, 83]. Es wurde deshalb strikt nach diesem, in Kapitel 4.3.2 beschriebenen, Protokoll verfahren.

4.3.2 Verblendvorgang

Der Verblendvorgang wurde entsprechend des folgenden Ablaufschemas durchgeführt:

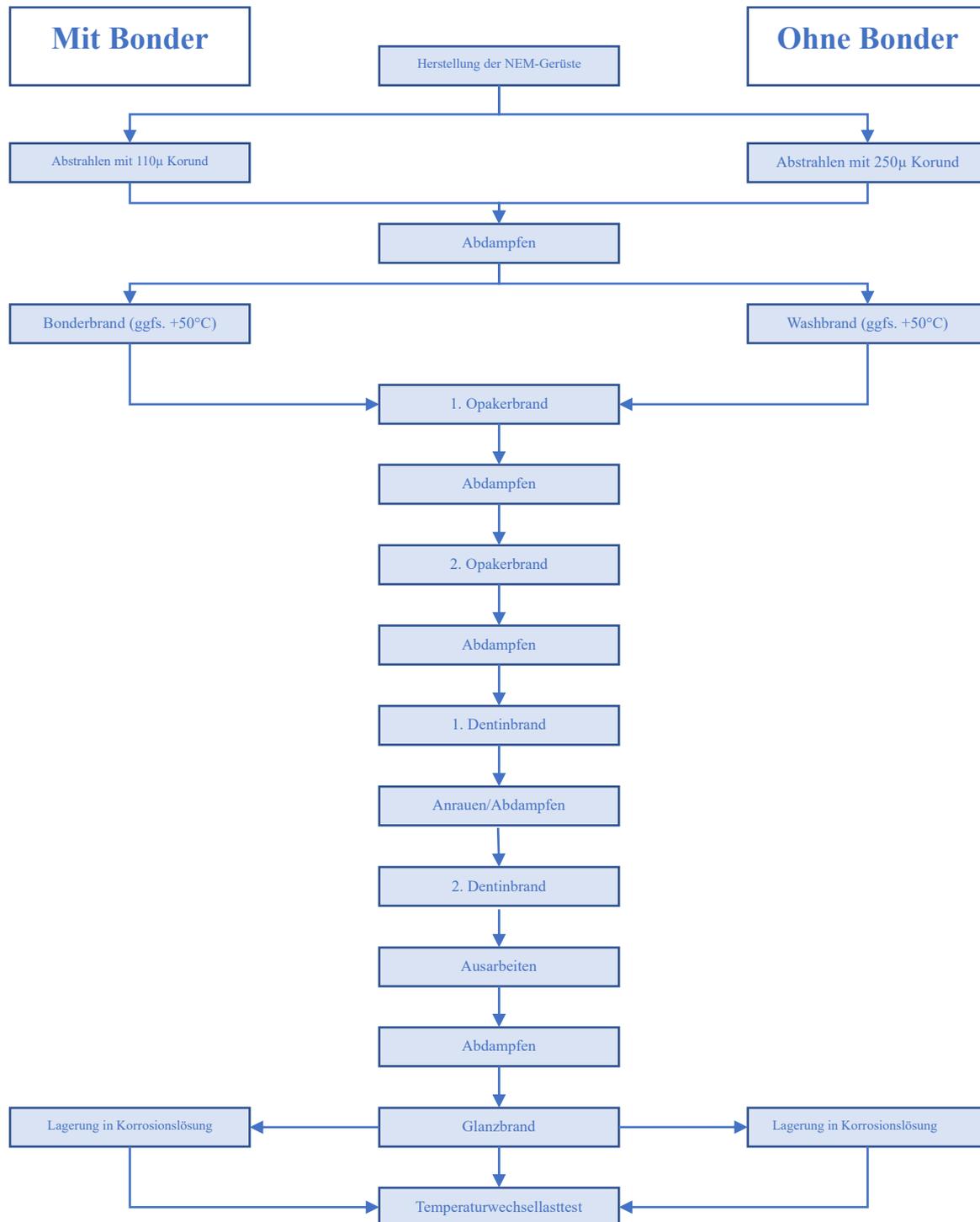


Abbildung 8: Ablaufschema des Verblendvorgangs und der Lagerung in Korrosionslösung bis zum Temperaturwechsellasttest.

Die NEM-Gerüste wurden unmittelbar vor dem Verblendvorgang mit Korund bei 4 bar Druck abgestrahlt, um eine retentive Oberflächenstruktur zu erzeugen und die Oberflächenaktivität zu erhöhen [13]. Für Prüfkörper, die konventionell zu verblenden waren, wurde mit einer Korngröße von 250 μm gestrahlt, bei Verwendung des Bonders mit 110 μm Korund. Ein anschließendes Abdampfen löste etwaige Verunreinigungen vom Gerüstmaterial (vgl. Abbildung 8). Um eine Rekontamination mit Fetten oder Verunreinigungen zu verhindern, wurden die Prüfkörper ab diesem Zeitpunkt nicht mehr mit bloßen Händen berührt und ausschließlich unter Zuhilfenahme von Arterienklemmen manipuliert.

Positionierung des Brennguts im Ofen

Die Kronen und Brücken wurden auf dem Brenngutträger in einer Art und Weise angeordnet, dass alle Teile einen möglichst identischen Abstand zu den Innenwänden des Ofens haben [84]. Da die Brennkammer des verwendeten Ofens (Vacumat 6000 der Firma Vita) zylindrisch geformt ist, erfolgte die Positionierung des Brennguts ringförmig und mit den Vestibulärflächen der Kronen und Brücken nach außen gerichtet:

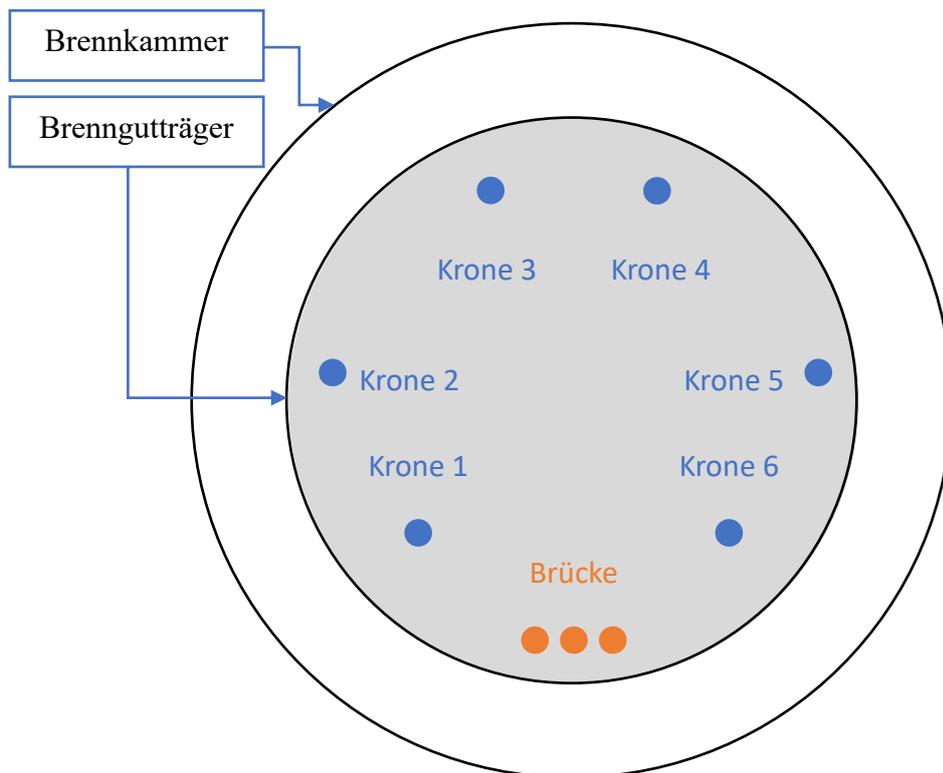


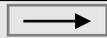
Abbildung 9: Positionierung des Brennguts in der Brennkammer.

Auftragen des Bonders

Als Bonder wurde die NP-Bond Paste der Firma Vita (vgl. 4.2.2) verwendet. Sie neigt im gelagerten Zustand dazu, sich mit der Zeit zu entmischen und eine wässrige Phase zu bilden, daher wurde sie vor Verwendung mit Hilfe eines feinen Metallspatels ca. eine Minute gut durchgemischt, um anschließend mit einem Pinsel dünn auf die zu verblendeten Flächen aufgetragen zu werden. Durch das so genannte Riffeln mit einem Le-Cron Instrument wurde der Bonder zu einer gleichmäßigen Schicht verteilt und verdichtet.

Der Bonderbrand wurde gemäß der folgenden Brenntabelle durchgeführt.

Tabelle 12: Brandführung Bonderbrand.

Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
600	6.00	6.00	60	960	1.00	6.00

Bei dem Teil der Prüfkörper, der ohne die Verwendung eines Bonders hergestellt wurde, erfolgte anstelle des Bonderbrands ein Washbrand: Opakerpulver wurde mit der entsprechenden Anmischflüssigkeit auf einer Glasplatte zu einem Schlicker vermennt und anschließend dünn auf die NEM-Gerüste aufgetragen. Dazu wurde ein Glasinstrument verwendet.

Es wurde ebenfalls geriffelt und anschließend der Washbrand durchgeführt.

Tabelle 13: Brandführung WASH Brand.

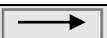
Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
500	2.00	5.45	80	960	1.00	5.45

Dem Bonder- beziehungsweise Washbrand schlossen sich zwei Opakerbrände an.

Analog zum Washbrand wurden Opakerpulver und Flüssigkeit zu einem Schlicker vermennt und mit einem Pinsel auf die vorher per Dampfstrahl gereinigten, zu verblendenden Flächen aufgetragen.

Der Opaker wurde durch vielfaches Riffeln und Trocknen mit einem nicht-faserndem Taschentuch verdichtet.

Tabelle 14: Brandführung OPAQUE Brand.

Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
500	2.00	5.83	80	950	1.00	5.38

Der zweite Opakerbrand wurde identisch zum ersten Opakerbrand durchgeführt.

Zunächst erfolgte eine Reinigung mittels des Dampfstrahlers, dann der erneute Opakerauftrag. Es wurde auf eine gleichmäßige Benetzung der Oberflächen und akribisches Verdichten durch Riffeln geachtet.

Auftragen der Dentinmasse

Nach erfolgtem Aufbrennen des Opakers wurden die Prüfkörper erneut abgedampft und in zwei Schichten mit der Dentinmasse VMK Master der Firma Vita verblendet (vgl. 4.2.1).

Dazu wurde das Dentinpulver und die Anmischflüssigkeit "Modelling Liquid" mit einem Glasinstrument zu einem pastösen Schlicker vermischt, welcher mit Hilfe eines Modellierpinsels auf die Prüfkörper geschichtet wurde.

Nach jedem Auftragen wurde erneut mit dem Le-Cron Instrument geriffelt, sodass aus dem anfänglich noch modellier- und formbaren Schlicker eine verdichtete und stabile Dentinmasse entstand. Es folgte der erste Dentinbrand gemäß Tabelle 15.

Tabelle 15: Brandführung 1. Dentinbrand.

Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
500	6.00	7.49	55	930	1.00	7.49

Die Prüfkörper wurden erneut mit einer kreuzverzahnten Fräse angeraut, abgedampft und mit einer weiteren Schicht Dentinmasse versehen. Der zweite Dentinbrand wurde entsprechend der Tabelle 16 durchgeführt.

Tabelle 16: Brandführung 2. Dentinbrand.

Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
500	6.00	7.38	55	920	1.00	7.38

Ausarbeitung der gebrannten Prüfkörper

Die fertig gebrannten Prüfkörper mussten auf eine möglichst gleichförmige Geometrie ausgearbeitet werden.

Die Dimensionen der Prüfkörper zeigt die folgende Grafik. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, dass die Schichtstärken der Keramik bei allen Prüfkörpern möglichst identisch sind: mithilfe eines feinen Tasterzirkels wurden an 3 Punkten (Vestibulärflächen, Inzisalkante und Palatinalfläche) die Schichtstärken gemessen und bei Bedarf angepasst. Wieder kam dazu eine kreuzverzahnte Fräse zum Einsatz.

Schichtstärke NEM-Gerüst:	0,4 mm ± 0,01 mm
Schichtstärke Verblendkeramik:	0,8 mm ± 0,1 mm

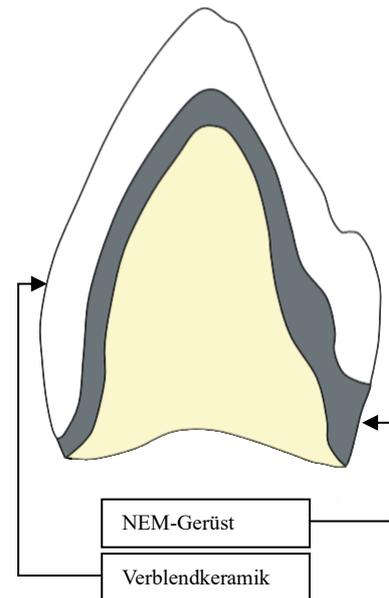


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau des NEM-Gerüsts und der Verblendkeramik.

Nach einer letzten Kontrolle der Schichtstärken und einer letzten Reinigung mit dem Dampfstrahler erfolgte ein abschließender Glanzbrand. Er wurde entsprechend der Tabelle 17 durchgeführt.

Tabelle 17: Brandführung Glanzbrand.

Vt. °C	min.	min.	°C/min.	Temp. ca. °C	min.	VAC Min.
500	0.00	5.15	80	920	1.00	-

4.3.3 Variablen im Versuchsaufbau

Für bestimmte Prüfkörper musste der Herstellungsvorgang und/oder die Lagerung der fertigen Prüfkörper modifiziert werden. Welche Prüfkörper aus welchen Materialien wie hergestellt und wie gelagert wurden, kann der Tabelle 38 entnommen werden.

Unterschiede im Versuchsaufbau:

1. Die unterschiedliche Brenntemperatur beim Bonder- und Washbrand (+ 50 °C).
Daraus ergeben sich folgende Brenntabellen:

Table 18: Brenntabelle für den um 50 °C erhöhten Bonderbrand.

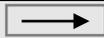
Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
600	6.00	6.00	68,33	1010	1.00	6.00

Table 19: Brenntabelle für den um 50 °C erhöhten Washbrand.

Vt. °C	 min.	 min.	 °C/min.	Temp. ca. °C	 min.	VAC Min.
500	2.00	5.45	88,7	1010	1.00	5.45

Bei den entsprechenden Prüfkörpern wurde der jeweils modifizierte Brennvorgang anstelle des regulären Brennvorgangs durchgeführt.

2. Normales/langsames Abkühlen nach dem Brand.
Der verwendete Ofen Vacumat 6000 hebt das Brenngut über einen Lift in die Brennkammer. Wählt man die Option der langsamen Abkühlung, öffnet sich die Kammer nach abgeschlossenem Brennvorgang; der Lift fährt jedoch nicht auf seine Nullposition, sondern verbleibt 70 % ausgefahren. Auf diese Weise wird das Brenngut von der Restwärme des Ofens gespeist und kühlt langsamer ab. Am Ende dieser langsameren Abkühlung fährt der Lift wieder auf seine Nullposition.
3. Die halbjährliche Lagerung in einer Korrosionslösung. Zur Herstellung der Korrosionslösung wurde destilliertes Wasser mit Milchsäure und Natriumchlorid zu je 0,1 mol/l versetzt. Die relevanten Prüfkörperreihen wurden in zuvor beschriftete 35 ml Kruken aus Polypropylen (Firma Aponorm®) platziert, mit der Korrosionslösung komplett bedeckend aufgegossen und für 180 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

4.4 Der Test auf Temperaturwechselbeständigkeit nach DIN EN ISO 9693

Die DIN EN ISO 9693 beinhaltet zwei unterschiedliche Temperaturwechsellasttests:

- Die Thermozyklische Belastung mit festem Temperaturintervall
- Die Thermozyklische Prüfung mit ansteigendem Temperaturintervall

In der vorliegenden Arbeit kam die Prüfung mit ansteigendem Temperaturintervall zur Anwendung.

Zitat aus der DIN EN ISO 9693:

"Die Probekörper werden so in den Drahtkorb gelegt, dass sie sich nicht berühren oder unter mechanischer Belastung stehen." [1].

- Um eine größtmöglich einheitliche Temperaturwechselbelastung auf alle Prüfkörper einwirken lassen zu können, wurde ein Drahtkorb mit 24 Einzelfächern angefertigt. Jedes dieser Fächer bot genug Platz, um die o. g. Kriterien der ISO Norm zu erfüllen.

"Der Drahtkorb wird in den Heißluftofen bei 80 °C gestellt. Verweilzeit >10 min. (...)" [1].

- Verwendet wurde ein "Combitherm"-Heißluftofen der Marke Constructa.
Die Lufttemperatur des Ofeninneren wurde mit Hilfe eines Ofenthermometers der Firma Kitchen Craft eingestellt und fortlaufend kontrolliert. Nachdem der Ofen die gewünschte Temperatur (± 2 °C) erreicht hatte, wurde der mit den Prüfkörpern vorbereitete Drahtkorb eingebracht. Die kurzzeitige Öffnung des Ofens führte unweigerlich zu einem geringgradigen Abfallen der Temperatur in den Folgeminuten. Es wurde darauf geachtet, dass durch eine entsprechend verlängerte Verweilzeit der Prüfkörper im Ofen dieser Temperaturabfall kompensiert wurde. Von dem Zeitpunkt, ab dem das Ofenthermometer wieder die gewünschte Temperatur anzeigte, wurden die Prüfkörper ca. 20 (± 1) min in der Ofenkammer gehalten

"Der Drahtkorb mit den Probekörpern wird in das kalte Wasser gestellt, mit einer Transferzeit von weniger als 3 s. Die Prüfkörper werden unter diesen Bedingungen für (30 ± 5) s gehalten. (...)" [1].

- Sowohl die Einhaltung einer Transferzeit von unter drei Sekunden, als auch die Verweilzeit im kalten Wasser wurden mit Hilfe einer Stoppuhr kontrolliert.
- Die Temperatur des Wasserbades wurde, durch ein Tauchthermometer fortlaufend kontrolliert, auf konstant (10 ± 1) °C gehalten. Als externes Temperaturelement wurden zerstoßene Eiswürfel verwendet.

"Die Probekörper werden aus dem kalten Wasser entnommen und getrocknet. Sie werden bei Raumtemperatur auf Risse unter dem Lichtmikroskop mit bis zu 10xfacher Vergrößerung (...) untersucht." [1].

- Verwendet wurde ein Lichtmikroskop der Firma Hensoldt. Wenn ein Prüfkörper keine Risse aufwies, wurde er zur erneuten Prüfung mit größerem Temperaturintervall in den Drahtkorb zurückgelegt. Bei einer Rissbildung wurde das entsprechende Temperaturintervall für diesen Prüfkörper notiert und dieser aussortiert. Die Prüfkörper wurden von allen Seiten untersucht.

"Die Ofentemperatur wird um 10 °C bis 15 °C erhöht und Schritt b) [Die Aufheizung der Prüfkörper, Anm.] wird wiederholt." [1].

- Die Ofentemperatur wurde um 15 °C/Testreihe erhöht.

Mit der Prüfung wurde so lange fortgefahren, bis alle Prüfkörper versagten.

5 Ergebnisse

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, gilt der Test auf Wechseltemperaturbeständigkeit eines Prüfkörpers als nicht bestanden, wenn bei der anschließenden, lichtmikroskopischen Untersuchung eine Rissbildung festgestellt werden kann.

Die Anforderungen der DIN EN ISO 9693 sehen vor, dass ein Prüfkörper mindestens 5 thermische Belastungen mit ansteigendem Temperaturintervall unbeschadet durchläuft, und dabei eine mindest-Prüftemperatur von 165 °C erreicht wird.

Sämtliche Prüfkörper der vorliegenden Arbeit sind nach beiden Kriterien, und teilweise weit darüber hinaus, unbeschadet geblieben.

Für diesen Fall sieht die DIN EN ISO 9693 vor, dass mit der Prüfung unter ansteigendem Temperaturintervall so lange fortgefahren wird, bis alle Prüfkörper versagt haben.

Es wurde für jeden Prüfkörper die jeweilige Versagenstemperatur notiert. Aus diesen Werten wurde für jede Serie errechnet:

- Das arithmetische Mittel
- Die Varianz
- Die Standardabweichung
- Der Median
- Minimal- und Maximalwerte

Diese Werte sind zusammengefasst in Tabelle 39.

Sämtliche Versuchsreihen wurden untereinander mit Hilfe des t-Tests nach STUDENT auf signifikante Unterschiede getestet: es ergibt sich Tabelle 37, mit der auf einen Blick zwei Versuchsreihen miteinander verglichen werden können.

5.1 Normalverteilung

Zur Überprüfung einer Normalverteilung innerhalb der einzelnen Versuchsreihen wurde der Kolmogorov-Smirnov Test, sowie die Berechnung über den Quotienten von Mittelwert und Median verwendet. Der Grenzwert für den Kolmogorov-Smirnov-Test bei einer Stichprobenanzahl von 7 (Prüfkörpern pro Versuchsreihe) und einem Testniveau von $\alpha=0,05$ liegt bei 0,4834.

Für die Berechnung unter Annahme einer Normalverteilung über den Quotienten aus Mittelwert und Median wurde ein Testniveau von $\pm 0,05$ festgelegt. Lag der Quotient zwischen 0,05 und 1,05, wurde von einer Normalverteilung ausgegangen, da die Messwertverteilung sehr gleichmäßig war. Größere Abweichungen weisen auf eine ungleichmäßige Verteilung der Messwerte hin. Im Falle einer idealen Normalverteilung wäre der Zahlenwert des Quotienten aus Mittelwert und Median 1.

Ergebnisse des Kolmogorov-Smirnov Tests

Tabelle 20: Test auf Normalverteilung mit der Kolmogorov-Smirnov Berechnung & dem Quotienten aus Mittelwert und Median. Grün hinterlegt = Es kann eine Normalverteilung angenommen werden. Rot hinterlegt: Es kann angenommen werden, dass keine Normalverteilung vorliegt.

	Kolmogorov-Smirnov: Maximale Abweichung	Mittelwert/Median
Versuchsreihe 1	0,269916	1
Versuchsreihe 2	0,345084	0,953416
Versuchsreihe 3	0,435193	1,021429
Versuchsreihe 4	0,256219	1,019934
Versuchsreihe 5	0,504414	1,010714
Versuchsreihe 6	-	1
Versuchsreihe 7	0,407138	0,965015
Versuchsreihe 8	-	1
Versuchsreihe 9	0,420221	0,990683
Versuchsreihe 10	0,258191	1,009967
Versuchsreihe 11	0,258191	1,009967
Versuchsreihe 12	0,258191	1,009967
Versuchsreihe 13	0,435193	1,021429
Versuchsreihe 14	0,214286	1
Versuchsreihe 15	0,36009	1,032143
Versuchsreihe 16	0,504414	1,021429
Versuchsreihe 17	0,504414	1,010714
Versuchsreihe 18	0,435193	1,021429
Versuchsreihe 19	0,252797	0,981366
Versuchsreihe 20	0,36009	0,944099
Versuchsreihe 21	0,421307	0,97205
Versuchsreihe 22	0,267438	0,990683
Versuchsreihe 23	0,420221	0,990683
Versuchsreihe 24	0,36009	0,944099

Nullhypothese:	H0: Es liegt eine Normalverteilung vor
Anzahl Prüfkörper pro Stichprobe:	7
Testniveau:	$\alpha=0,05$
Grenzwert:	0,4834

Ist in Tabelle 20 ein Feld grün hinterlegt, so kann von einer Normalverteilung ausgegangen werden, ein rotes Feld lässt vermuten, dass keine Normalverteilung vorliegt.

Versuchsreihen **5**, **16** und **17** zeigen beim Kolmogorov-Smirnov-Test einen Wert oberhalb des Grenzwertes. Die Nullhypothese „es liegt eine Normalverteilung vor“ *kann* also verworfen werden. Bei der Berechnung über den Quotienten von Mittelwert und Median zeigt sich allerdings auch für die genannten Versuchsreihen ein Wert, der innerhalb des festgelegten Testniveaus von 0,05 liegt. Umgekehrt verhält es sich mit den Versuchsreihen **20** und **24**: Der Kolmogorov-Smirnov-Test lässt eine Normalverteilung vermuten, die Werte für aus Quotient von Mittelwert und Median sprechen dagegen. Ursächlich für diese Abweichungen ist die geringe Stichprobenanzahl der Versuchsreihen: Sie macht die Werte im Hinblick auf eine anzunehmende Normalverteilung stark anfällig für Ausreißer - So auch in den Versuchsreihen 5, 16,17, 20 und 24. Die Prüfkörper dieser Versuchsreihen haben prüfserienintern nahezu bei einer gleichen Temperaturwechsellast versagt: Ein Zeichen für annähernde Homogenität innerhalb der Prüfserie. Ein einzelner Ausreißer reicht in diesem Fall, um einen negativen Kolmogorov-Smirnov-Test auszulösen. Da die Fallzahlen relativ gering und die berechneten Abweichungen sehr gering sind, wird von einer Normalverteilung aller Werte ausgegangen. Damit vereinfacht sich die vergleichende Statistik. Die Auswirkung auf die Bewertung der Messwerte ist gering und kann vernachlässigt werden.

5.2 Ergebnisse der individuellen Testreihen

5.2.1 Wirobond C ohne Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 1-3)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond C, ohne Bonder und normaler Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 1-3 **nicht signifikant** voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 21 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond C, kein Bonder und die normale Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 11 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 21: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond C/Kein Bonder/Normale Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
1	Herstellerrangaben	230	230	215	200	200	200	200	210,71	14,26
2	Washbrand +50 °C	230	230	230	215	200	200	230	219,28	14,26
3	Korrosion	215	215	200	200	200	200	200	204,28	7,31

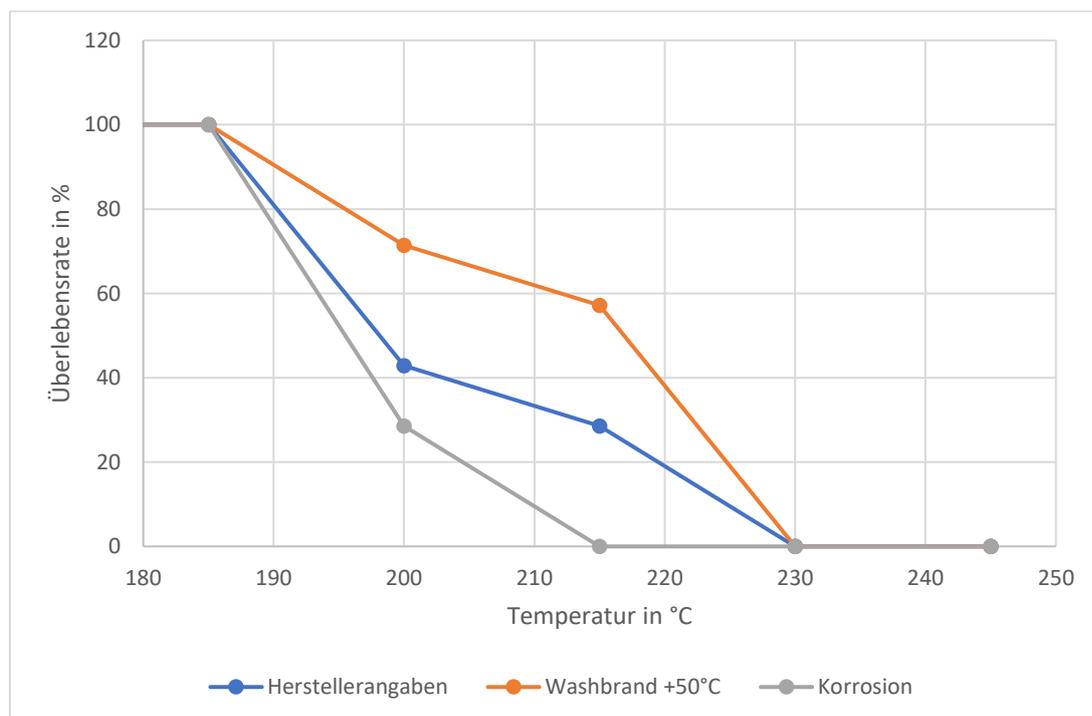


Abbildung 11: Überlebensraten Wirobond C/Kein Bonder/Normale Abkühlung.

5.2.2 Wirobond C ohne Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 4-6)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond C, ohne Bonder und normaler Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 4 und 6 **signifikant** voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37). Versuchsreihen 4 und 5, sowie 5 und 6 unterscheiden sich **nicht signifikant**.

Tabelle 22 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond C, kein Bonder und die normale Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 12 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 22: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond C/Kein Bonder/Langsame Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
4	Herstelleraangaben	230	230	215	215	215	200	230	219,28	11,33
5	Washbrand +50 °C	230	230	200	200	200	200	230	212,85	16,03
6	Korrosion	200	200	200	200	200	200	215	202,14	5,66

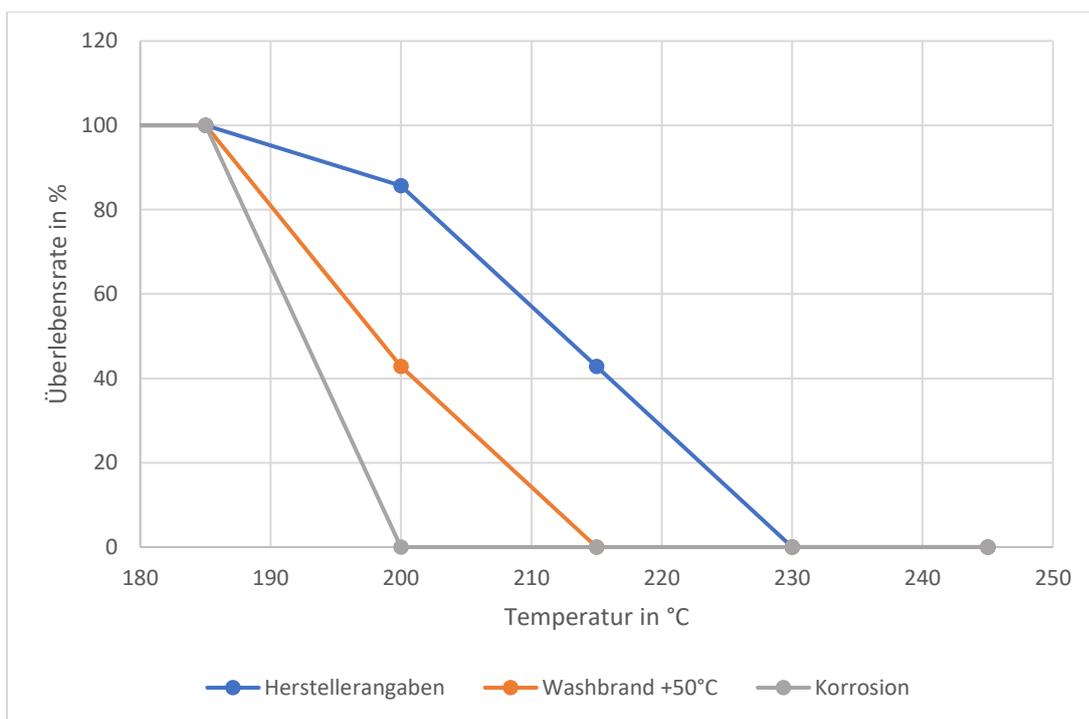


Abbildung 12: Überlebensraten Wirobond C/Kein Bonder/Langsame Abkühlung.

5.2.3 Wirobond C mit Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 7-9)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond C, Bonder und normaler Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 8 und 9 **signifikant** voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37). Versuchsreihen 7 und 8, sowie 7 und 9 unterscheiden sich **nicht signifikant**.

Tabelle 23 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond C, ein Bonder und die normale Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 13 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 23: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond C/Bonder/Normale Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
7	Herstellereangaben	245	245	245	245	230	200	245	236,42	17,00
8	Bonderbrand +50°C	245	245	245	245	245	245	245	245	0
9	Korrosion	245	230	230	230	230	200	230	227,85	13,49

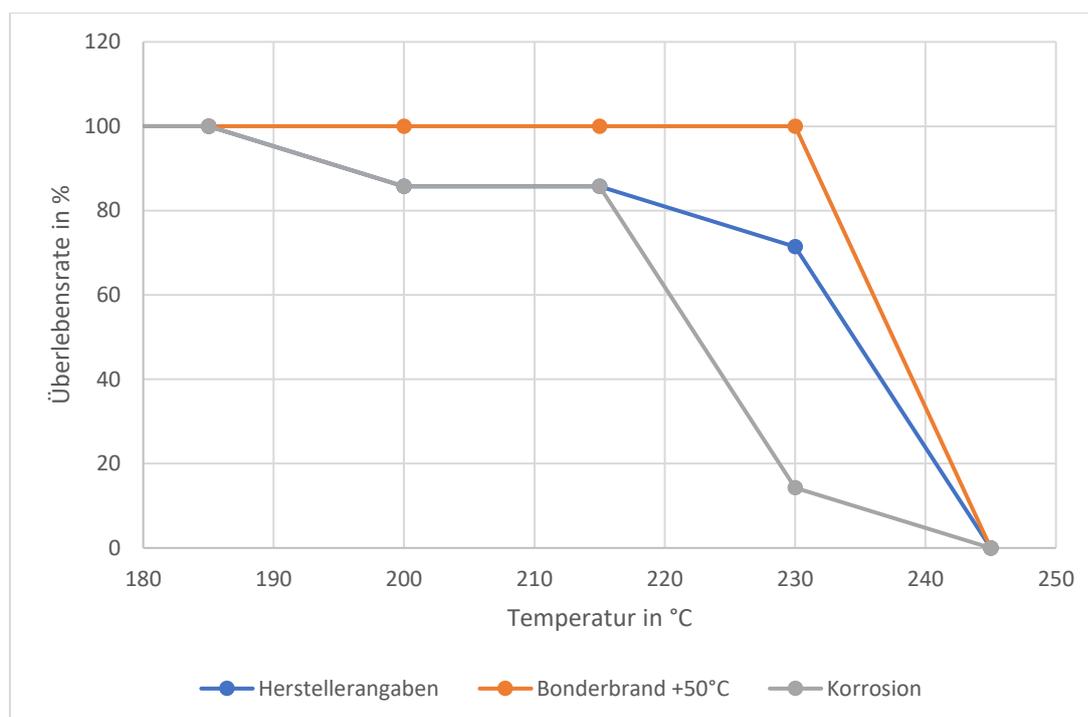


Abbildung 13: Überlebensraten Wirobond C/Bonder/ Normale Abkühlung.

5.2.4 Wirobond C mit Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 10-12)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond C, Bonder und langsamer Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 10-12 *nicht signifikant* voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 24 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond C, ein Bonder und die langsame Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 14 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 24: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond C/Bonder/Langsame Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
10	Herstellernangaben	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,49
11	Bonderbrand +50 °C	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,49
12	Korrosion	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,49

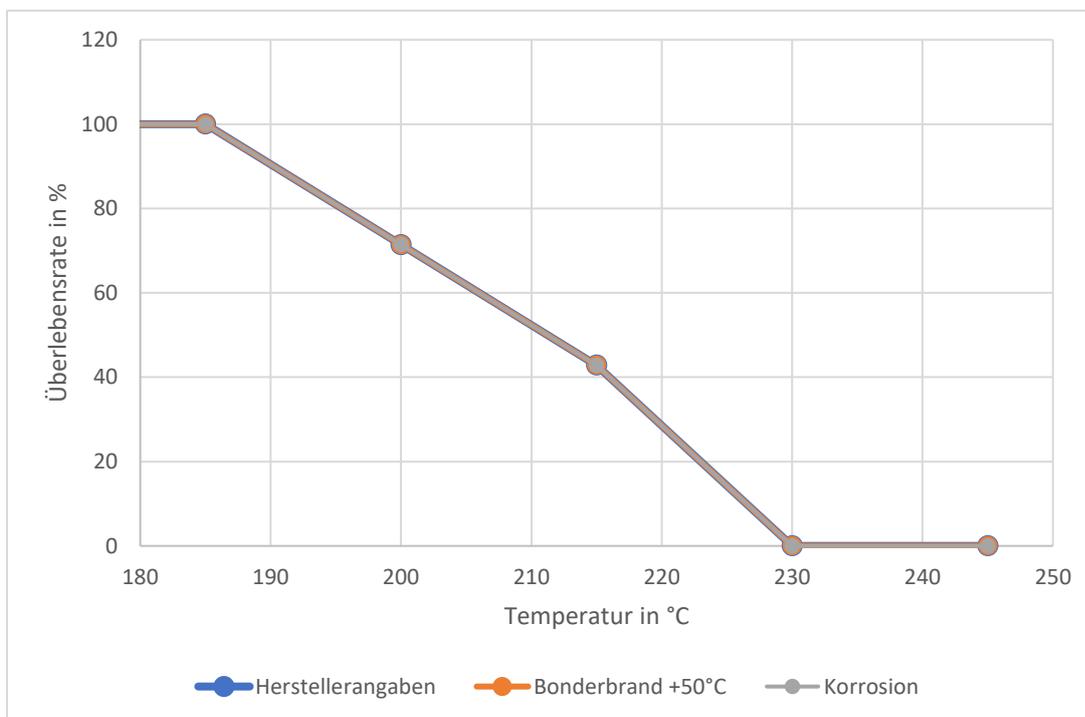


Abbildung 14: Überlebensraten Wirobond C/Bonder/Langsame Abkühlung.

5.2.5 Wirobond 280 ohne Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 13-15)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond 280, ohne Bonder und normaler Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 13-15 *nicht signifikant* voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 25 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond 280, kein Bonder und die normale Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 15 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 25: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
13	Herstellernangaben	215	215	200	200	200	200	200	204,28	7,31
14	Washbrand +50 °C	230	230	215	215	215	200	200	215	12,24
15	Korrosion	215	215	215	200	200	200	200	206,42	8,01

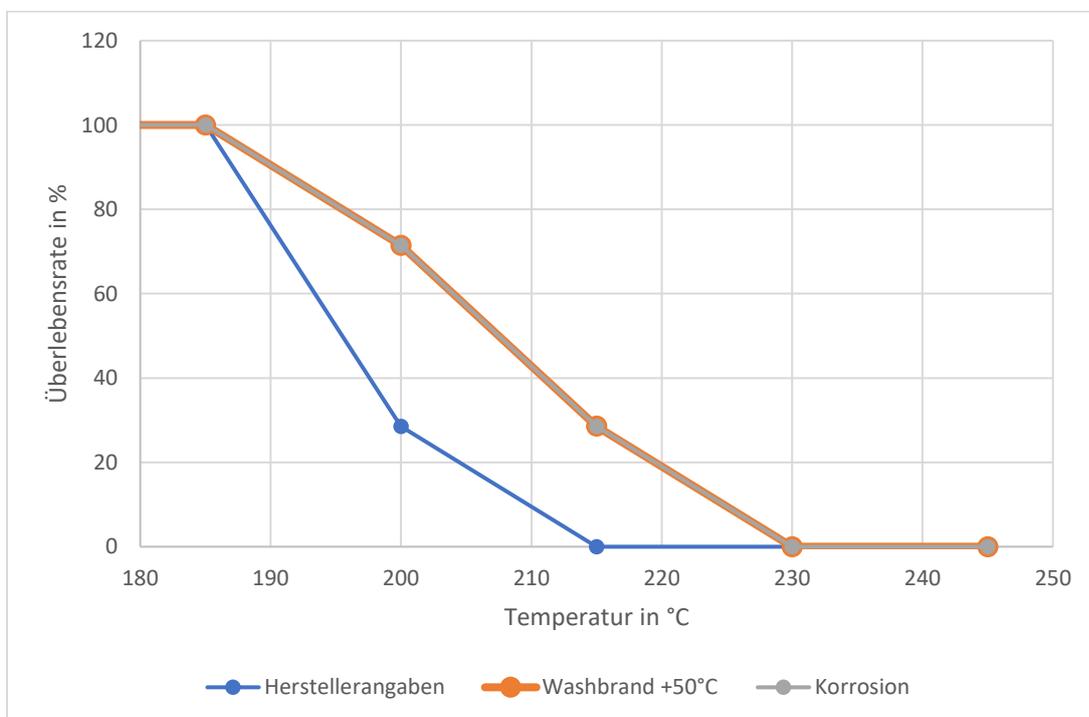


Abbildung 15: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung.

5.2.6 Wirobond 280 ohne Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 16-18)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond 280, ohne Bonder und langsamer Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 16-18 *nicht signifikant* voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 26 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond 280, kein Bonder und die langsame Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 16 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 26: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond 280/Kein Bonder/Langsame Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
16	Herstellerangaben	230	200	200	200	200	200	200	204,28	11,33
17	Washbrand +50 °C	200	200	200	200	200	200	215	202,14	5,66
18	Korrosion	215	215	200	200	200	200	200	204,28	7,31

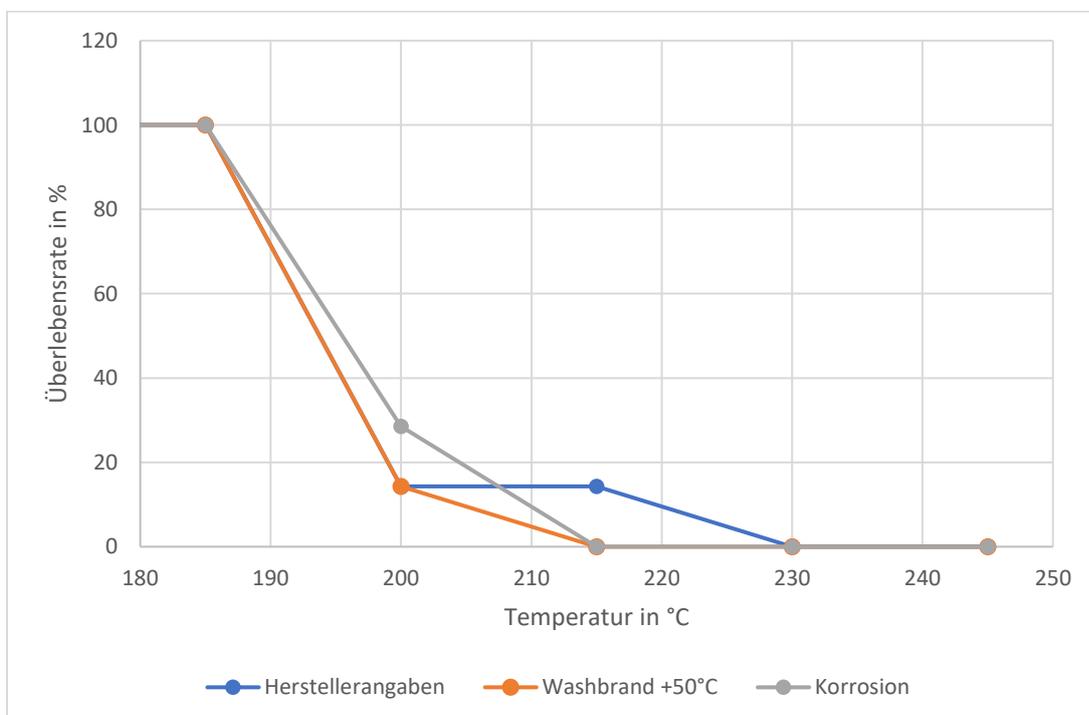


Abbildung 16: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Langsame Abkühlung.

5.2.7 Wirobond 280 mit Bonder/Normale Abkühlung (Versuchsreihen 19-21)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond 280, mit Bonder und normaler Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellaastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 19-21 *nicht signifikant* voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 27 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond 280, ein Bonder und die normale Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 17 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 27: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond 280/Bonder/Normale Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

V	Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
19	Herstellereangaben	245	245	245	230	215	200	200	225,71	20,70
20	Bonderbrand +50 °C	230	230	230	200	200	200	230	217,14	16,035
21	Korrosion	230	230	230	230	215	200	230	223,57	11,80

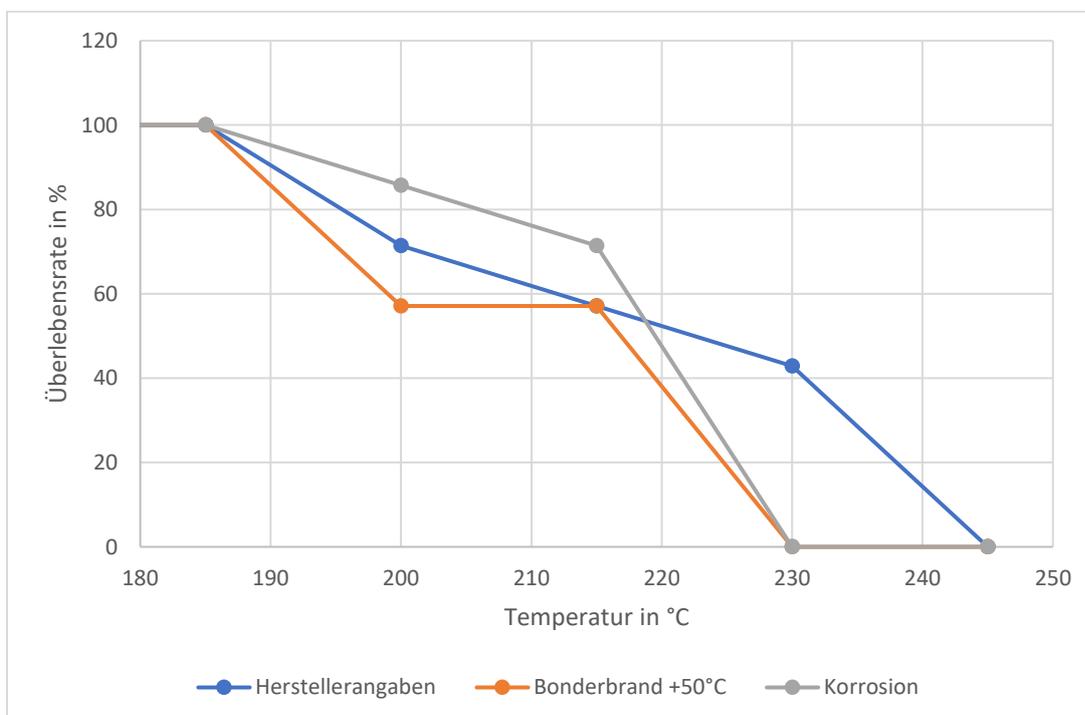


Abbildung 17: Überlebensraten Wirobond 280/Kein Bonder/Normale Abkühlung.

5.2.8 Wirobond 280 mit Bonder/Langsame Abkühlung (Versuchsreihen 22-24)

Sämtliche Prüfkörper der Serien mit Wirobond 280, mit Bonder und langsamer Abkühlung haben die Kriterien der DIN EN ISO 9693 erfüllt. Die gemessenen Versagenstemperaturen gingen weit über die geforderte Temperaturwechsellastbeständigkeit hinaus.

Der t-Test nach STUDENT zeigt, dass sich die Versuchsreihen 22-24 *nicht signifikant* voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 28 zeigt die Versagenstemperaturen, sowie Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Prüfkörper, bei denen als Legierung Wirobond 280, ein Bonder und die langsame Abkühlung verwendet wurden. Abbildung 18 zeigt die prozentualen Überlebensraten der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur.

Tabelle 28: Versagenstemperaturen, Mittelwerte und Standardabweichungen von Wirobond 280/Bonder/Langsame Abkühlung. V = Versuchsreihe, \bar{x} = Mittelwert, σ = Standardabweichung.

Herstellung	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	\bar{x}	σ
Herstellerangaben	245	245	230	230	230	215	200	227,85	16,03
Bonderbrand +50 °C	245	230	230	230	230	230	200	227,85	13,49
Korrosion	230	230	230	230	200	200	200	217,14	16,03

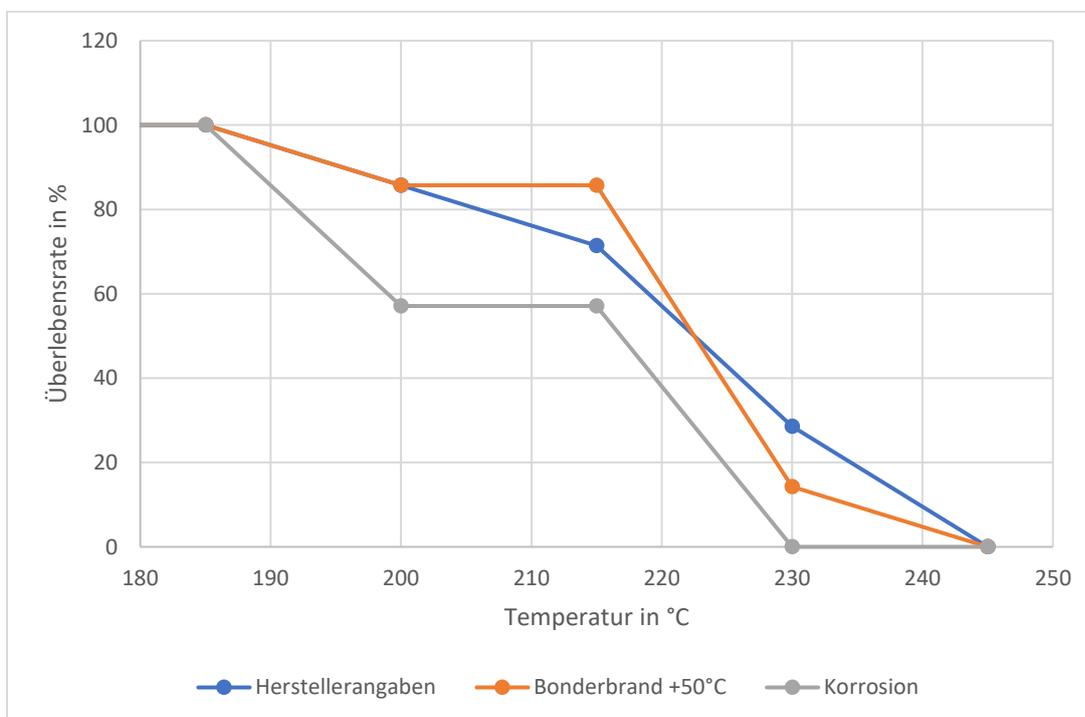


Abbildung 18: Überlebensraten Wirobond 280/Bonder/Langsame Abkühlung.

5.3 Legierungen: Wirobond C und Wirobond 280

5.3.1 Der Vergleich zwischen Wirobond C und Wirobond 280

Es wurden alle Prüfkörper nach den Kriterien „Wirobond C“ und „Wirobond 280“ zu zwei übergeordneten Testgruppen zusammengefasst und miteinander verglichen. In weiteren Schritten wurde auch die Einflussnahme der verschiedenen Versuchsparameter (Art der Abkühlung, Korrosion, Temperatur des Wash-/Bonderbrandes) auf die unterschiedlichen Legierungen untersucht (vgl. Tabelle 29).

Tabelle 29: Vergleich der aller Prüfkörper mit Wirobond C (= WB C) und Wirobond 280 (= WB 280).

	Legierung	Normale Abkühlung	Langsame Abkühlung	Korrosion	Washbrand + 50°C
Versuchsreihenpool					
WB C	1-12	1-3,7-9	4-6,10-12	3,6,9,12	2,5,8,11
WB 280	13-24	13-15, 19-21	16-18, 22-24	15,18,21,24	14,17,10,23
Mittelwert					
WB C	219,17	223,75	214,59	213,13	223,16
WB 280	216,04	216,25	215,83	213,75	216,25
Varianz					
WB C	273,94	339,11	173,39	221,33	312,64
WB 280	225,78	223,39	269,29	174,46	233,15
Standardabweichung					
WB C	16,43	18,16	12,98	14,56	17,31
WB 280	15,48	14,74	16,18	12,93	14,95
Variationskoeffizient					
WB C	0,07	1,52	0,80	1,04	1,40
WB 280	0,07	1,03	1,25	0,82	1,08
Median					
WB C	215,00	230	215	215	230
WB 280	215,00	215	215	215	215
Mittelwert/Median					
WB C	1,02	1,03	1,00	1,01	1,03
WB 280	1,00	0,99	0,99	1,01	0,99
Min					
WB C	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
WB 280	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Max					
WB C	245,00	245,00	230,00	245,00	245,00
WB 280	245,00	245,00	245,00	230,00	245,00

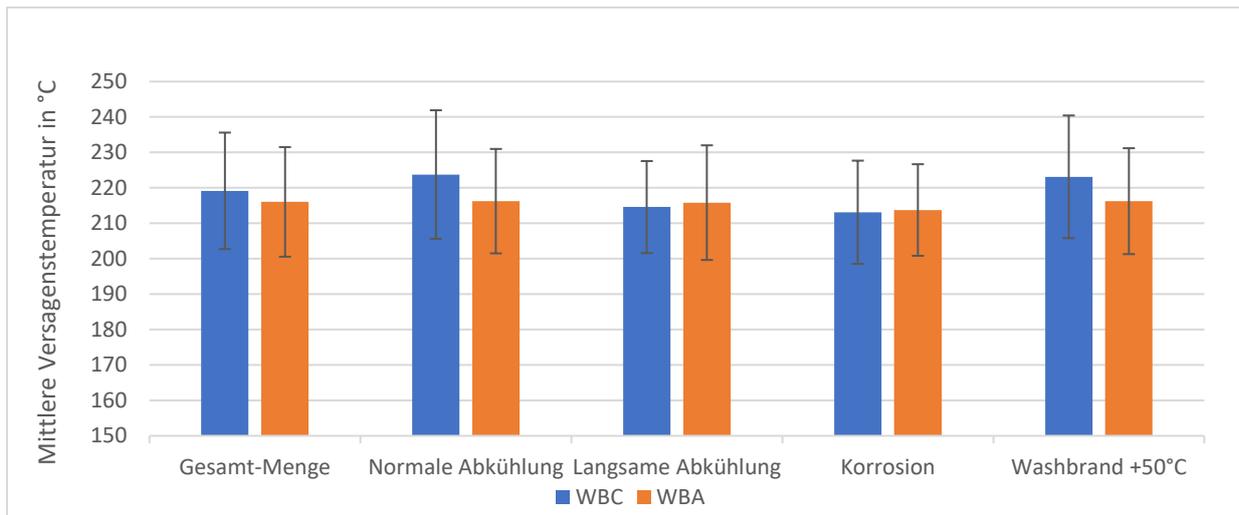


Abbildung 19: Vergleich von Wirobond C (= WBC) und Wirobond 280 (= WBA): Unterschiede hinsichtlich der Gesamt Mengen, der Abkühlung, der Korrosionsprüfserien und der Serien mit erhöhtem Washbrand.

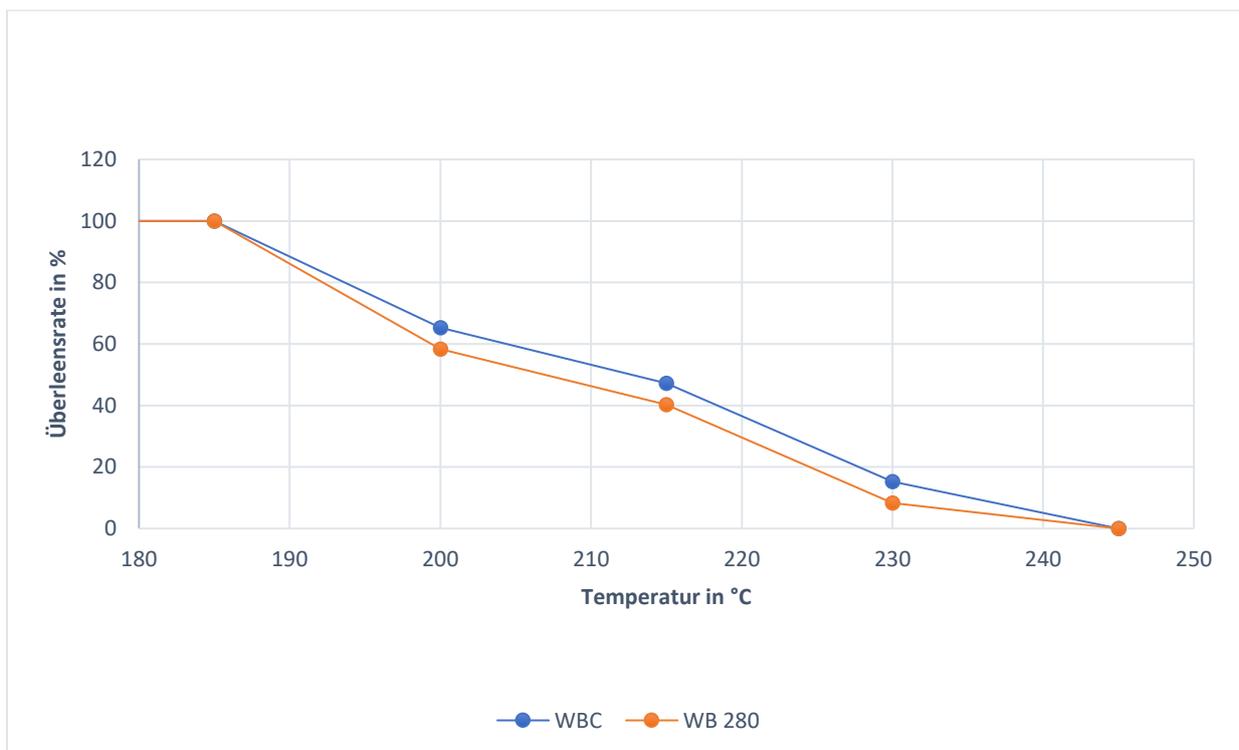


Abbildung 20: Überlebensraten aller Prüfkörper von Wirobond C und Wirobond 280 im Vergleich.

Die mittleren Versagenstemperaturen von Wirobond C waren sowohl in der Gesamtmenge (vgl. Abbildung 20), als auch unter normaler Abkühlung und einer erhöhten Washbrandtemperatur höher, als die von Wirobond 280. Unter Korrosionseinfluss und Anwendung der langsamen Abkühlung lagen sie dagegen bei Wirobond 280 etwas höher als bei Wirobond C (vgl. Abbildung 19).

5.3.2 Der t-Test

Für den t-Test nach Student wird als Nullhypothese angenommen, dass sich die Mittelwerte der Versagenstemperaturen aller Prüfkörper mit Wirobond 280 als Gerüstmaterial nicht signifikant von denjenigen mit Wirobond C als Gerüstmaterial unterscheiden.

Als Testniveau wurde ein Wert von 5 % festgelegt.

Zwischen Wirobond C und Wirobond 280 besteht hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit auf thermische Wechselbelastungen *kein signifikanter Unterschied*.

Aus Tabelle 29 sowie Abbildung 19 und Abbildung 20 wird außerdem ersichtlich, dass der Unterschied des Einflusses der einzelnen Versuchsparameter (Art der Abkühlung, Korrosion, Erhöhung des Wash-/Bonderbrandes um 50 °C) auf die Legierungen Wirobond C und Wirobond 280 als gering zu bewerten ist.

Die verschiedenen Versuchsparameter wirken sich also sehr ähnlich sowohl auf Wirobond C, als auch auf Wirobond 280 aus.

Tabelle 30: t-Statistik (Vergleich der Legierungen)

	Wirobond C	Wirobond 280
Mittelwert	219,107143	214,642857
Varianz	152,330705	100,881262
Beobachtungen	12	12
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	21	
t-Statistik	0,9718528	
P(T<=t) einseitig	0,17109283	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,7207429	
P(T<=t) zweiseitig	0,34218567	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,07961384	

5.4 Der Einfluss eines Bonders

5.4.1 Der Vergleich zwischen Prüfkörpern mit und ohne Bonder

Es wurden alle Prüfkörper nach den Kriterien „Bonder“ und „kein Bonder“ zu zwei übergeordneten Testgruppen zusammengefasst und miteinander verglichen. In weiteren Schritten wurde auch die Einflussnahme der verschiedenen Versuchsparameter (Art der Abkühlung, Korrosion, Temperatur des Wash-/Bonderbrandes) auf die beiden Testgruppen untersucht (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31: Vergleich aller Prüfkörper mit, bzw. ohne Bonder.

	Kein Bonder/ Bonder	Normale Abkühlung	Langsame Abkühlung	Korrosion	Washbrand +50°C
Versuchsreihenpool					
Kein Bonder	1-6, 13-18	1-3,13-15	4-6,16-18	3,6,15,18	2,5,14,17
Bonder	7-12, 19-24	7-9, 19-21	10-12,22-24	9,12,21,24	8,11,20,23
Mittelwert					
Kein Bonder	208,54	210,83	206,25	204,38	211,25
Bonder	226,67	229,17	224,17	222,50	228,15
Varianz					
Kein Bonder	131,99	136,42	120,54	48,5	180,98
Bonder	223,24	282,14	157,86	176,09	240,90
Standardabweichung					
Kein Bonder	11,41	11,52	10,82	6,82	13,17
Bonder	14,84	16,56	12,39	12,08	15,19
Variationskoeffizient					
Kein Bonder	0,63	0,65	0,58	0,24	0,86
Bonder	0,98	1,23	0,70	0,79	1,06
Median					
Kein Bonder	200	215	200	200	215
Bonder	230	230	230	230	230
Mittelwert/Median					
Kein Bonder	1,04	0,98	1,03	1,02	0,98
Bonder	0,99	1,00	0,98	0,97	0,99
Min					
Kein Bonder	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Bonder	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Max					
Kein Bonder	230,00	230,00	230,00	215,00	230,00
Bonder	245,00	245,00	245,00	245,00	245,00

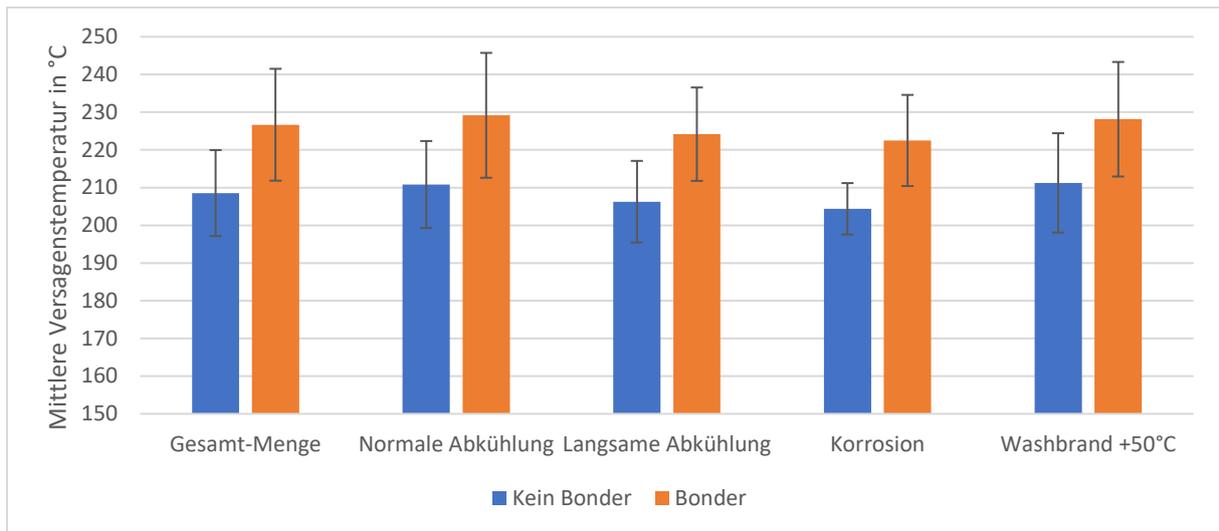


Abbildung 21: Vergleich der Prüfserien mit und ohne Bonder: Unterschiede hinsichtlich der Gesamtmenge, der Abkühlung, der Korrosionsprüfserien und der Serien mit erhöhtem Washbrand.

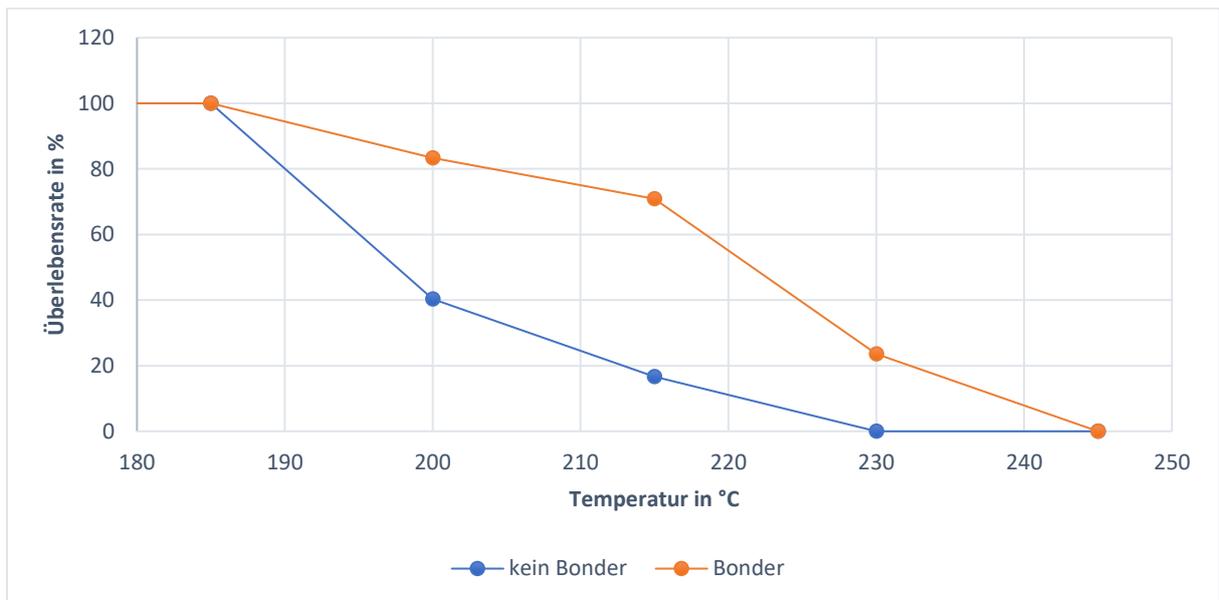


Abbildung 22: Überlebensraten aller Prüfkörper mit und ohne Bonder im Vergleich.

Die Versagenstemperaturen der Prüfkörper mit verwendetem Bonder waren unter allen Bedingungen höher, als die der Prüfkörper ohne verwendeten Bonder (vgl. Abbildung 21 und Abbildung 22).

5.4.2 t-Test

Für den t-Test nach Student wird als Nullhypothese angenommen, dass sich die Mittelwerte der Versagenstemperaturen aller Prüfkörper mit Bonder nicht signifikant von denjenigen ohne Bonder unterscheiden. Als Testniveau wurde ein Wert von 5% festgelegt. Zwischen den Versuchsreihen mit, bzw. ohne Bonder besteht hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit auf thermische Wechselbelastungen *ein signifikanter Unterschied*.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Prüfkörper mit Bonder eine höhere Beständigkeit auf einen Temperaturwechsellasttest aufweist, ist *signifikant erhöht*.

Aus Tabelle 29, Tabelle 31, sowie der Abbildung 21 und Abbildung 22 wird außerdem ersichtlich, dass der Unterschied des Einflusses der einzelnen Versuchsparameter (Art der Abkühlung, Korrosion, Erhöhung des Wash-/Bonderbrandes um 50°C) auf die Prüfgruppen mit und ohne Bonder als gering zu bewerten ist.

Die verschiedenen Versuchsparameter wirken sich also sehr ähnlich sowohl auf Prüfkörper mit Bonder als auch auf Prüfkörper ohne Bonder aus.

Tabelle 32: t-Statistik (Vergleich Bonder/Kein Bonder)

	Kein Bonder	Bonder
Mittelwert	208,75	225
Varianz	41,291744	78,7569573
Beobachtungen	12	12
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	20	
t-Statistik	-5,13765876	
P(T<=t) einseitig	2,5064E-05	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,72471824	
P(T<=t) zweiseitig	5,0127E-05	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,08596345	

5.5 Versuchsvariablen/Parameter

Der Einfluss isolierter Versuchsparameter auf die mittlere Versagenstemperatur beim Temperaturwechsellaasttest wird betrachtet. Dazu werden alle Versuchsreihen mit einer bestimmten Eigenschaft zu einer neuen Menge zusammengefasst. Es verbleibt eine Restmenge aller Versuchsreihen, bei denen die entsprechende Eigenschaft nicht zutrifft. Die auf diese Weise zusammengefassten Versuchsreihengruppen werden miteinander verglichen.

Es werden die Eigenschaften „Normale Abkühlung“ zu „Langsame Abkühlung“, „Keine Korrosion“ zu „Korrosion“ und „Regulärer Washbrand“ zu „Washbrand +50 °C“ miteinander verglichen (Die Versuchsreihengruppe „Washbrand +50 °C“ beinhaltet die Versuchsreihen in denen ein Bonder verwendet wurde. In diesen Fällen wurde der Bonder um 50 °C erhöht). Um die Auswirkungen der einzelnen Parameter besser miteinander vergleichen zu können, finden auch die Merkmale „Wirobond C/Wirobond 280“ und „Kein Bonder/Bonder“, die bereits in Kapitel 5.3 und Kapitel 5.4 ausführlicher betrachtet wurden, erneut Erwähnung.

Die mittlere Versagenstemperatur von Wirobond C (219,1 °C) ist höher, als die von Wirobond 280 (219,0 °C).

Die mittlere Versagenstemperatur von Prüfkörpern mit verwendetem Bonder (226,7 °C) ist erheblich höher, als die von Prüfkörpern ohne Bonder (208,54 °C). Zu erwähnen ist, dass die Standardabweichung der Prüfkörper mit Bonder außerhalb der Werte der Prüfkörper ohne Bonder liegt.

Die mittlere Versagenstemperatur von Prüfkörpern der normalen Abkühlung (220,0 °C) ist höher als die von Prüfkörpern der langsamen Abkühlung (215,2 °C).

Prüfkörper, die einer Korrosion ausgesetzt wurden, versagten im Schnitt bei 213,43 °C, Prüfkörper ohne Korrosion erst bei einer Temperatur von 219,7 °C.

Ein erhöhter Washbrand führte zu einer mittleren Versagenstemperatur von 219,7 °C gegenüber einer mittleren Versagenstemperatur von 216,6 °C bei Prüfkörpern, die regulär gerbrannt wurden (Alles: vgl. Abbildung 23 und Tabelle 33).

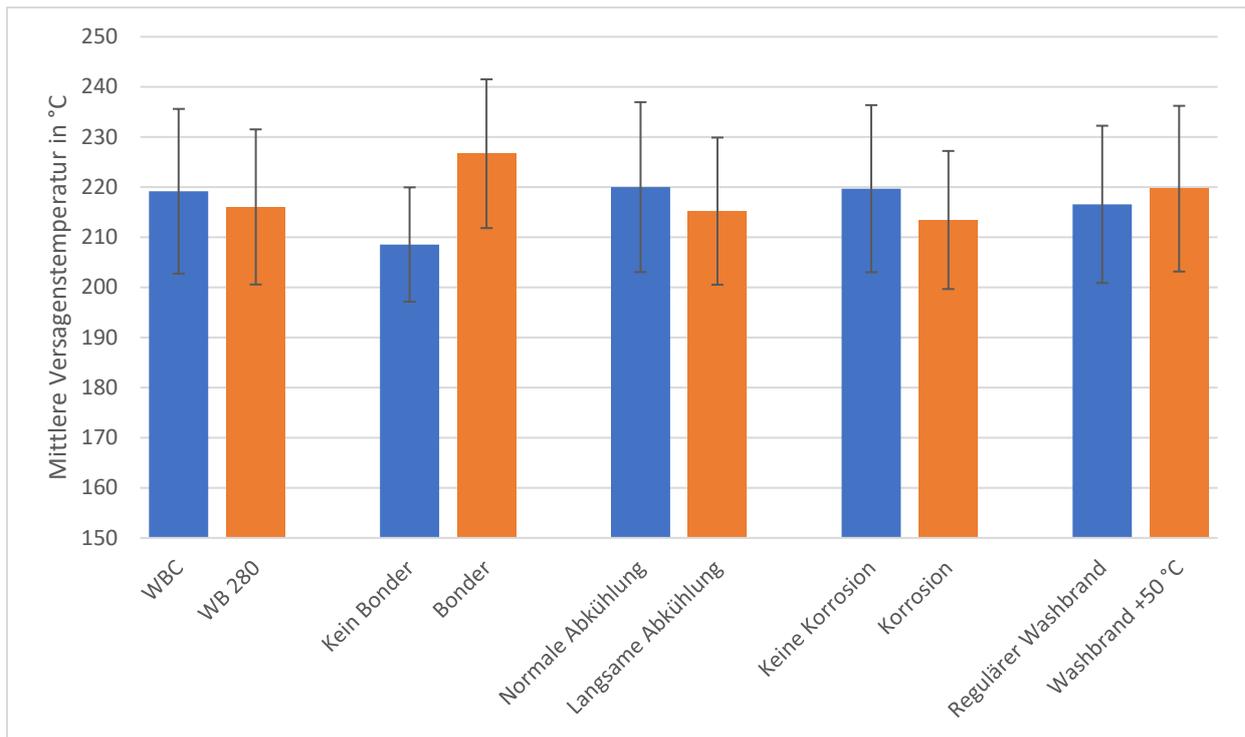


Abbildung 23: Die Einflüsse der verschiedenen Versuchsparameter auf die mittlere Versagenstemperatur mit Standardabweichungen.

Tabelle 33: Mittlere Versagenstemperaturen und Standardabweichungen der unterschiedlichen Versuchsparameter.

	WBC	WB 280	Kein Bonder	Bonder	Normale Abkühlung	Langsame Abkühlung	Keine Korrosion	Korrosion	Washbrand regulär	Washbrand +50 °C
Versuchsreihen	1-12	13-24	1-6, 13-18	7-12, 19-24	1-3, 7-9, 13-15, 19-21	4-6, 10-12, 16-18, 22-24	1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23	3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24	1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24	2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23
Mittlere Versagens-temperatur	219,1	216,0	208,54	226,66	220,00	215,20	219,68	213,43	216,56	219,68
Standard-abweichung	16,43	15,47	11,40	14,83	16,95	14,68	16,67	13,77	15,68	16,53

Ziel dieser Gegenüberstellungen ist es, eine allgemeine Aussage über den Einfluss der einzelnen Versuchsparameter treffen zu können.

Für die Beständigkeit gegenüber dem Temperaturwechsellasttest wirkt sich positiv aus:

- Die Verwendung von Wirobond C gegenüber Wirobond 280
- Die Verwendung eines Bonders
- Die normale Abkühlung gegenüber der langsamen Abkühlung
- Die Vermeidung des Kontaktes zu einer Korrosionslösung
- Die Erhöhung des Washbrands um 50°C

Der Einfluss von Legierung, Art der Abkühlung, Korrosion und der Temperatur des Washbrands ist *nicht signifikant* (vgl.: Tabelle 34).

Signifikant unterscheiden sich nur die Werte der Vergleichsgruppen „Bonder“ und „Kein Bon-der“. Die Verwendung eines Bonders hat also von allen Versuchsparametern den größten (und positiven) Einfluss auf die Temperaturwechsellastbeständigkeit.

Tabelle 34: t-Statistik (Abkühlungsgeschwindigkeit, Korrosion und Brenntemperatur)

	normale Abkühlung	langsame Abkühlung
Mittelwert	219,6428571	214,1071429
Varianz	163,4972171	83,87059369
Beobachtungen	12	12
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	20	
t-Statistik	1,219249811	
P(T<=t) einseitig	0,118467217	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,724718243	
P(T<=t) zweiseitig	0,236934435	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,085963447	
	Korrosion	Herstellerangaben
Mittelwert	212,8571429	218,2142857
Varianz	97,0845481	132,5072886
Beobachtungen	8	8
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	14	
t-Statistik	-1	
P(T<=t) einseitig	0,167140972	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,761310136	
P(T<=t) zweiseitig	0,334281943	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,144786688	
	erhöhter Wash-/Bonderbrand	Herstellerangaben
Mittelwert	219,5535714	218,2142857
Varianz	156,6964286	132,5072886
Beobachtungen	8	8
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	14	
t-Statistik	0,222749273	
P(T<=t) einseitig	0,413473852	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,761310136	
P(T<=t) zweiseitig	0,826947704	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,144786688	

5.6 Vergleich von Kronen und Brücken

Jeder Versuchsreihe waren sechs Kronen und eine Brücke zugehörig. Um sie miteinander vergleichen zu können, wurden je alle Kronen und Brücken mit den Attributen „Bonder/Kein Bonder“, sowie „Wirobond C/Wirobond 280“ zusammengefasst.

Kronen scheinen unter der Verwendung eines Bonders und Wirobond 280 den Brücken hinsichtlich ihrer Temperaturwechsellastbeständigkeit etwas überlegen zu sein (vgl. Abbildung 24, Tabelle 35 und Tabelle 36). Die sehr geringe Anzahl an Brücken als Prüfkörper macht diese Statistik jedoch sehr anfällig für Ausreißer und relativiert so diese Beobachtung.

Die Messwerte und ihre Standardabweichungen sind Tabelle 35 und Tabelle 36 zu entnehmen.

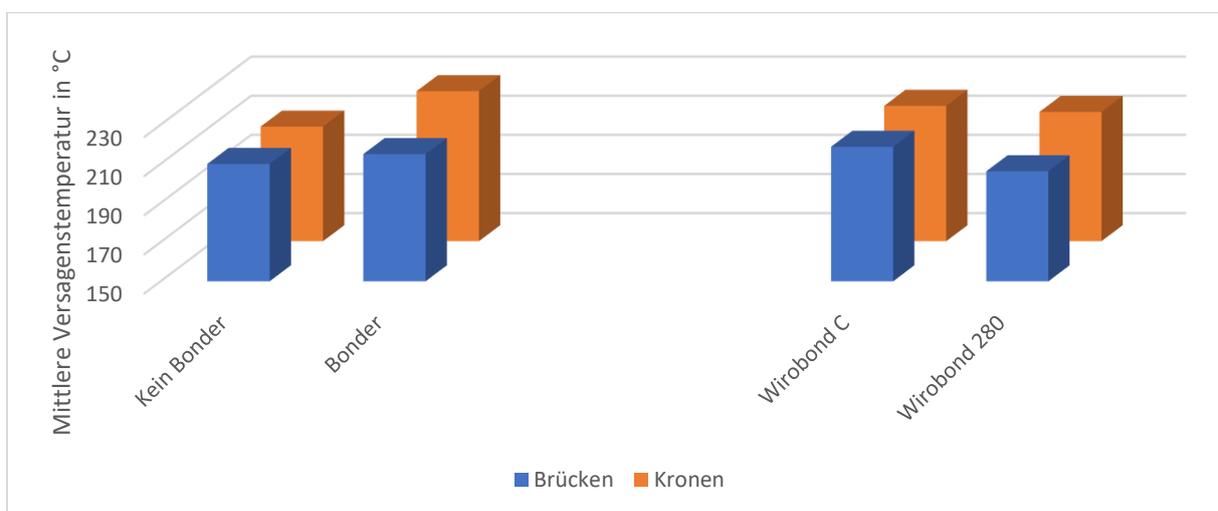


Abbildung 24: Vergleich der mittleren Versagenstemperaturen von Kronen und Brücken; Variablen sind die Verwendung eines Bonders und die Legierung der Gerüste.

Tabelle 35: Mittlere Versagenstemperaturen aller Brücken.

Brücken	Kein Bonder	Bonder	Wirobond C	Wirobond 280
Mittlere Versagenstemperatur in °C	210,00	215,00	218,75	206,25
Standardabweichung	12,74	18,37	17,45	11,38

Tabelle 36: Mittlere Versagenstemperaturen aller Kronen.

Kronen	Kein Bonder	Bonder	Wirobond C	Wirobond 280
Mittlere Versagenstemperatur in °C	208,54	226,66	219,16	216,04
Standardabweichung	11,40	14,83	16,43	15,47

Tabelle 38: Legende zu den Prüfkörpereigenschaften jeder Versuchsreihe. In der Spalte ganz links sind die Versuchsreihen numerisch aufgelistet, zutreffende Eigenschaften in den entsprechenden Spalten schwarz markiert.

V	Wirobond C	Wirobond 280	Kein Bonder	Bonder	Normale Abkühlung	Langsame Abkühlung	Herstellerangaben	Brand +50 °C	Korrosion
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									

Tabelle 39: Versagenstemperaturen aller Prüfkörper mit beschreibender Statistik.

V	Krone 1	Krone 2	Krone 3	Krone 4	Krone 5	Krone 6	Brücke	Mittelwert	Standardabweichung	Varianz	Median	Min	Max
1	230	230	215	200	200	200	200	210,71	14,27	203,57	200	200	230
2	230	230	230	215	200	200	230	219,29	14,27	203,57	230	200	230
3	215	215	200	200	200	200	200	204,29	7,32	53,57	200	200	215
4	230	230	215	215	215	200	230	219,29	11,34	128,57	215	200	230
5	230	230	200	200	200	200	230	212,86	16,04	257,14	200	200	230
6	200	200	200	200	200	200	215	202,14	5,67	32,14	200	200	215
7	245	245	245	245	230	200	245	236,43	17,01	289,29	245	200	245
8	245	245	245	245	245	245	245	245,00	0,00	0,00	245	245	245
9	245	230	230	230	230	200	230	227,86	13,50	182,14	230	200	245
10	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,50	182,14	215	200	230
11	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,50	182,14	215	200	230
12	230	230	230	215	215	200	200	217,14	13,50	182,14	215	200	230
13	215	215	200	200	200	200	200	204,29	7,32	53,57	200	200	215
14	230	230	215	215	215	200	200	215,00	12,25	150,00	215	200	230
15	215	215	215	200	200	200	200	206,43	8,02	64,29	200	200	215
16	230	200	200	200	200	200	200	204,29	11,34	128,57	200	200	230
17	200	200	200	200	200	200	215	202,14	5,67	32,14	200	200	215
18	215	215	200	200	200	200	200	204,29	7,32	53,57	200	200	215
19	245	245	245	230	215	200	200	225,71	20,70	428,57	230	200	245
20	230	230	230	200	200	200	230	217,14	16,04	257,14	230	200	230
21	230	230	230	230	215	200	230	223,57	11,80	139,29	230	200	230
22	245	245	230	230	230	215	200	227,86	16,04	257,14	230	200	245
23	245	230	230	230	230	230	200	227,86	13,50	182,14	230	200	245
24	230	230	230	230	200	200	200	217,14	16,04	257,14	230	200	230

6 Diskussion

6.1 Diskussion der Messergebnisse

Die DIN EN ISO 9693 sieht vor, dass ein Prüfkörper mindestens fünf thermische Belastungen mit ansteigendem Temperaturintervall unbeschadet durchläuft, und dabei eine mindest-Prüf-temperatur von 165 °C erreicht wird. Diese Anforderungen wurden von allen Prüfkörpern der vorliegenden Arbeit erfüllt und teilweise sogar weit übertroffen.

Versuchsreihenintern haben die Prüfkörper im ganzen Versuch sehr ähnliche Ergebnisse geliefert, was sich unter anderem in gleichmäßig geringen Standardabweichungen widerspiegelt. Die Standardabweichung als Maß für die Streuung von Werten um den Mittelwert einer Grundgesamtheit gibt, wenn sie gering ausfällt, einen Hinweis auf ein sehr ähnliches Verhalten der untersuchten Prüfkörper, somit auf einen sauber durchgeführten Versuch und eine hohe Verlässlichkeit der Ergebnisse.

6.1.1 Einzelkriterien: Vergleich der Testreihen, die unter Herstellerangaben, erhöhten Wash- & Bonderbränden und dem Einfluss von Korrosion hergestellt wurden

Sämtliche hergestellte Prüfkörper haben den Temperaturwechsellasttest deutlich bestanden. Je drei Versuchsreihen lassen sich so zusammenfassen, dass sie sich nur in einem Herstellungskriterium unterscheiden und dieser versuchsreihenübergreifend betrachtet werden kann (Herstellerangaben, Wash-/Bonderbrand +50 °C, Lagerung in Korrosionslösung).

Mit erhöhtem Wash-/Bonderbrand hergestellte Prüfkörper unterscheiden sich nur minimal in ihrem Versagensverhalten zu den nach Herstellerangaben angefertigten Prüfkörpern. Die Korrosionsproben weisen stets die niedrigste Versagenstemperatur auf. Der Einfluss eines erhöhten Wash-/ bzw. Bonderbrandes ist als geringfügig zu betrachten.

Erhöhung des Bonder/Washbrandes

Dauer und Brenntemperatur des Washbrandes nehmen generell großen Einfluss auf die Qualität des Haftverbundes zwischen Metall und Keramik [42, 85]. Durch eine Erhöhung der Brenntemperatur konnte in diversen Studien eine Erhöhung der Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik beobachtet werden [18, 86, 87]. Zugrunde gelegt wird in diesem Zusammenhang die Annahme, dass die erhöhte Widerstandsfähigkeit der Verbundschicht durch eine erhöhte Elektronenmigration zwischen Oxidschicht und Keramikmasse zustande kommt [88], sowie durch den höheren Sintergrad der Keramik (vgl. 3.2.4). In allen bisher genannten Tests wurden Biegeversuche als Prüfmethode verwendet. Ob die Erhöhung des Bonder- bzw. Washbrandes

zu einer veränderten Temperaturwechsellastbeständigkeit von Metall-Keramik-Systemen führt, wurde bereits von Hoopmann (2012), ebenfalls unter Verwendung des Temperaturwechsellasttests mit ansteigendem Temperaturintervall, untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, dass eine leicht erhöhte Washbrandtemperatur nicht zu einem stabileren Materialverbund führt [89]. Diese Beobachtung lässt sich durch die vorliegende Arbeit bestätigen: Im Vergleich von den Prüfkörpern mit regulären und um 50 °C erhöhten Wash-/Bonderbrandtemperaturen zeigen sich kaum Unterschiede. Die Versagenstemperaturen der heißer gebrannten Prüfkörper liegen im Schnitt nur ca. 3 °C über den nach Herstellerangaben gefertigten Prüfkörpern (vgl. Abbildung 23 und Tabelle 33).

Hoopmann (2012) gibt ein Temperaturintervallfenster von 135 °C – 175 °C an, in dem die von ihm untersuchten Prüfkörper versagten [89]. Das Temperaturfenster der vorliegenden Arbeit liegt gleichmäßig und deutlich darüber. Erste Rissbildungen wurden bei 200 °C festgestellt, diverse Prüfkörper haben erst bei einem Temperaturintervall von 245 °C versagt.

Die abweichenden Ergebnisse der erstgenannten Studien lassen sich mit den unterschiedlichen Sensibilitäten der Prüfmethoden erklären. Sowohl Hoopmann [89] als auch die vorliegende Arbeit haben einen Abschrecktest verwendet, der sensibel auf interne Restspannungen und Einflüsse unterschiedlicher WAK ist. Alle anderen Studien verwendeten einen Biegetest. Biegetests sind WAK-unempfindlich und geben in erster Linie Rückschlüsse auf die Verbundzone [54] (vgl. 3.3). Die Ergebnisse sind so interpretierbar, dass eine Erhöhung des Washbrandes durch einen höheren Sintergrad (vgl. 3.2.4) und einer erhöhten Elektronenmigration zwischen Keramikmasse und Oxidschicht [88] zu einer Erhöhung der Biegefestigkeit des Metall-Keramik-Systems führt, aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Temperaturwechsellastbeständigkeit hat. Hier kann eher ein negativer Einfluss durch die gesteigerte thermische Belastung vermutet werden [51].

Korrosives Milieu

Voraussetzung für einen Korrosionsprozess ist eine wässrige, ionenleitende Lösung (Elektrolyt) und ein Oxidationsmittel [21]. Klinisch werden im Patientenmund beide Voraussetzungen erfüllt: Die Rolle des Elektrolyts wird vom Speichel mit einem, je nach Nahrungsaufnahme schwankenden, pH-Wert von ca. 6,0 - 7,2 übernommen und die Rolle des Oxidationsmittels in Form von Sauerstoff aus der Atemluft.

Im vorliegenden Versuch wurde ein korrosives Milieu durch eine 180-tägige Kochsalz-Milchsäure-Lösung der Konzentration 0,1 mol/l simuliert. Die durchschnittliche Versagenstemperatur der Prüfkörper wurde im vorliegenden Versuch durch die Lagerung in Korrosionslösung um

ca. 6 °C verringert (vgl. Abbildung 23, Tabelle 33) und ist somit ein Hinweis darauf, dass korrosive Prozesse einen auf den Haftverbund zwischen Metall und Keramik abschwächenden Einfluss haben.

Der niedrige pH-Wert führt wahrscheinlich zu einer teilweisen Auflösung der Haftoxidschichten, was wiederum zu einer Schwächung des Verbundes führt.

6.1.2 Normale/Langsame Abkühlung

Die Abkühlzeit nimmt sowohl auf den WAK, als auch auf die im Werkstück zurückbleibenden thermischen Spannungen Einfluss - schnell abgekühlte Dentalkeramiken weisen einen niedrigeren WAK auf, als solche, die langsam abgekühlt wurden [90]. Durch die langsame Abkühlung und die damit verbundene, geringe Einflussnahme auf den WAK, sollen interne, thermische Spannungen abgebaut werden.

Diese Arbeit untersucht vier normal abgekühlte und vier langsam abgekühlte Versuchsgruppen zu je drei Versuchsreihen (vgl. Abbildung 6). Die aus der Literatur abgeleitete Erwartungshaltung einer erhöhten Widerstandsfähigkeit langsam abgekühlter Prüfkörper gegen Belastungen lässt sich aus den Ergebnissen nicht bestätigen. Vergleicht man die mittlere Versagenstemperaturen der normal und langsam abgekühlten Prüfkörper, zeigt sich ein verhältnismäßig kleiner Unterschied von ca. 5 °C zu Gunsten der normalen Abkühlung. Eine Differenzierung zwischen den beiden Gerüstmaterialien Wirobond C und Wirobond 280 ist nicht notwendig, da beide Legierungen einen identischen WAK von 14,3 bei 25°C - 500°C und 10^{-6} K^{-1} besitzen – ein veränderter WAK der Aufbrennkeramik würde sich also auf beide Legierungen gleichmäßig auswirken. Da es zwischen normaler und langsamer Abkühlung keine nennenswerten Unterschiede gibt, lässt sich schlussfolgern, dass entweder:

- Die Abkühlungsgeschwindigkeit von „normaler“ und „langsamer“ Abkühlung sich nicht stark genug voneinander unterscheiden, um ausreichend große Veränderungen des WAK in der Aufbrennkeramik zu erzeugen,
- Gerüstmaterialien und Aufbrennkeramik derart optimal aufeinander abgestimmt sind, dass durch eine geringfügige Änderung des WAK der Aufbrennkeramik durch die „normale“ Abkühlung kein ausreichender Einfluss auf die Temperaturwechsellastbeständigkeit genommen wird,
- Die Kräfte, die bei der verwendeten Methode, dem Temperaturwechsellasttest, nicht ausreichen, einen Unterschied in inneren Spannungen nachweisbar aufzudecken.

6.1.3 Bonder/Kein Bonder

Eine der grundlegenden Fragestellungen der vorliegenden Arbeit ist, ob der Haftverbund zwischen Gerüst und Verblendkeramik durch die Verwendung eines Bonders erhöht werden kann. Im Versuch kam der Bonder „NP BOND Paste“ der Firma VITA zum Einsatz. Er soll laut Hersteller als „elastische Zwischenschicht“ zwischen Gerüstmaterial und Aufbrennkeramik wie ein Puffer wirken, um thermische Restspannungen, die sich aus Unterschieden im thermischen Verhalten von Keramik und Legierung ergeben, auszugleichen [19] und des Weiteren eine kontrollierte Haftoxidschichtbildung ermöglichen.

Für den Vergleich von Prüfkörpern mit- und ohne Bonder hat sich herausgestellt, dass für Prüfkörper unter Verwendung der VITA NP BOND Paste eine deutlich höhere Versagenstemperatur erreicht wird. Die unter 6.1.1 und 6.1.2 beschriebenen Effekte (geringfügige Steigerung der Versagenstemperatur durch Erhöhung des Bonderbrandes und der normalen Abkühlung, geringfügige Senkung der Versagenstemperatur durch Lagerung in Korrosionslösung) treffen für Prüfkörper mit und ohne Bonder gleichermaßen zu (vgl. Abbildung 21 und Tabelle 31). Es besteht jedoch ein, durch den t-Test bestätigter, signifikanter Unterschied zwischen den Prüfkörpern mit und ohne Bonder: im Schnitt steigt die Versagenstemperatur bei Prüfkörpern mit Bonder um ca. 18 °C. Abbildung 22 veranschaulicht, wie viel länger die Prüfkörper mit Bonder einer Temperaturwechselbelastung standhalten können.

In Kapitel 6.2.2.2 wurde diskutiert, dass ein Ablösen der Keramik bis auf das Gerüst zu erwarten gewesen wäre, dieses bei der verwendeten Methode jedoch nicht eintritt. Diese Aussage relativiert sich im Kontext der Funktionsweise des Bonders. Dieser soll interne, thermisch induzierte Spannungen zwischen Gerüstmaterial und Aufbrennkeramik reduzieren. Betrachtet man die Ergebnisse des vorliegenden Versuches, kann genau dieser Effekt beobachtet werden: Die spannungsinduzierte Rissbildung innerhalb der Keramik wird durch die Verwendung des Bonders deutlich verzögert; die Versagenstemperatur also signifikant erhöht. Während des Verblendvorgangs kommt es in NEM-basierten Metall-Keramik-Systemen zu einer vermehrten Oxidation an der Metalloberfläche. Die prinzipiell gewünschte Haftoxidschicht wird unkontrolliert mächtiger und es resultiert ein Schwachpunkt in der Verbundschicht von Metall und Keramik [44]. Wird ein Bonder aufgetragen, verhindert dieser die weitere Oxidation der Metalloberfläche, sodass die Haftoxidschicht ihre gewünschte Stärke beibehält [20]. Eine gesteigerte Verbundstärke zwischen Metall und Keramik ist die Folge.

Einen ähnlichen Effekt beobachteten Minesaki et al. (2016), in deren Studie ebenfalls die Wirkung unterschiedlicher Bonder auf den Haftverbund Cobalt-basierter Metall-Keramik-Systeme untersucht wurde. Im Abscherversuch (ähnlich dem Schwickerath-Test vgl.: 3.3.1.3) erreichten

die Prüfkörper mit Verwendung des Bonders erheblich höhere Werte, als die Prüfkörper ohne Bonder [20]. Diese Ergebnisse sind aufgrund der unterschiedlichen Prüfmethode nur bedingt mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar, sie ergänzen sich aber durchaus.

Zu vergleichen sind die Ergebnisse ebenfalls mit den Beobachtungen von Ting et al. (2014), die in ihrer Studie den Einfluss eines wolframbasierten Haftvermittlers auf die Restspannung in einem Cobalt-Chrom-legierten Metall-Keramik System untersuchten. Es konnte bei Verwendung des Haftvermittlers eine signifikante Verminderung der Dehnungsenergiefreisetzungsrates innerhalb der Verbundschicht festgestellt werden [47]. Die Dehnungsenergiefreisetzungsrates ist die Abnahme der gesamten potentiellen Energie pro Zunahme der Bruchfläche. Da sie unter Verwendung des Bonders signifikant abnahm, kann dies als Hinweis auf einen verbesserten Verbund zwischen Metall und Keramik interpretiert werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, und lässt sich mit den bereits genannten Bondermechanismen erklären.

6.1.4 Wirobond C/Wirobond 280

Ziel der vorliegenden Arbeit war es außerdem, einen möglichen Zusammenhang zwischen Legierungszusammensetzung unterschiedlicher Cobalt-Chrom-Basis-Legierungen und der Temperaturwechsellastbeständigkeit festzustellen. Die Annahme, eine „harte“ Legierung, hier stellvertretend repräsentiert durch Wirobond C, würde sich von einer „weichen“ Legierung, hier repräsentiert durch Wirobond 280, unterscheiden, konnte hinsichtlich der Temperaturwechsellastbeständigkeit nicht bestätigt werden. Dieser Annahme lag die Beobachtung einer höheren Abscherfestigkeit von härteren Legierungen gegenüber weniger harten Legierungen in Metall-Keramik-Systemen zugrunde [15] (vgl.3.1.1.4). Abbildung 19 und Abbildung 20 veranschaulichen, wie ähnlich sich beide Legierungen verhalten. Im Mittel liegen nur ca. 3 °C Unterschied in der Versagenstemperatur von Wirobond C und Wirobond 280, leicht zu Gunsten der härteren Legierung. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da es sich bei dem Versuch auf Temperaturwechsellastbeständigkeit um einen thermischen Versuch handelt und beide Legierungen einen identischen WAK besitzen. Die zum Bruch in der keramischen Verblendung führenden, thermisch induzierten Spannungen, resultieren aus unterschiedlichen WAK von Aufbrennkeramik und Gerüstmaterial. Ist dieser Faktor bei beiden Gerüsten identisch, kann von einem ähnlichem Verhalten ausgegangen werden – so, wie es die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen. Bestätigt wird diese Beobachtung von Hoopmann (2012), der sehr ähnliche Metall-Keramik-Systeme, ebenfalls mittels eines Abschrecktests untersucht hat [89]. Auch er konnte nur minimale Unterschiede im thermischen Versagensverhalten feststellen.

6.2 Diskussion des Messfehlers

6.2.1 Prüfkörperherstellung

Es wurde durch folgende Maßnahmen eine größtmögliche Homogenität der Prüfkörper untereinander gewährleistet:

- Verwendung von nur einer Charge je Material
- Serienhomogenität: Alle Prüfkörper einer Serie wurden zusammen hergestellt: Je 6 Kronen und eine Brücke wurden gemeinsam eingebettet, in Metall überführt und verblendet (gemeinsame Brandführung aller Prüfkörper innerhalb einer Serie).
- Herstellung aller Prüfkörper streng nach Herstellerangaben. Von diesen wurde nur abgewichen, wenn es die Aufgabenstellung verlangte.
- Einheitliche, serienübergreifende Prüfung auf die Temperaturwechselbeständigkeit: Es wurde eigens ein Drahtkorb mit Einzelfächern für jede Serie angefertigt, sodass alle Prüfkörper der identischen Temperaturwechselbelastung ausgesetzt werden konnten.

6.2.1.1 Metallgerüst

Für die Herstellung der Metallgerüste wurden die Legierungen Wirobond C und Wirobond 280 der Firma BEGO verwendet. Beide sind handelsübliche Vertreter der aufbrennfähigen, edelmetallfreien Cobalt-Chrom-Molybdän Legierungen. Die Verarbeitung erfolgte gemäß der jeweiligen Gebrauchsanweisung des Herstellers. Bei der Anwendung des Bonders kam es zu einem Widerspruch zwischen den Gebrauchsanweisungen des Legierungs- und des Bonder-Herstellers. Während der Legierungshersteller 250 μm Korngröße empfahl, verlangte der Bonderhersteller eine Körnung des Korunds von 110 μm . Es wurde bei den jeweiligen Arbeitsschritten den Empfehlungen des Herstellers gefolgt. D. h. bei Anwendung des Bonders wurde abweichend zu den anderen Prüfkörpern mit 110 μm Korund gestrahlt. Der positive Einfluss des Bonders egalisierte den prinzipiell ungünstigeren Einfluss der geringeren Partikelgröße des Strahlguts.

Die Zusammensetzung einer Legierung beeinflusst ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Um mögliche, herstellungsbedingte, Unterschiede der Zusammensetzung innerhalb einer Legierung auszuschließen, wurde jeweils nur Material einer Charge verwendet.

6.2.1.2 Gussfehler

Fehlerhafte Polyamidkappchen:

Die Polyamidkappchen werden so in Metall überführt, wie sie eingebettet werden – weisen Sie schon von Beginn an eine für die spätere Verblendung unvorteilhafte Geometrie auf, würde sich dieser Fehler immer weiter fortsetzen. Daher wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops alle Polyamidkappchen im Vorfeld auf unerwünschte Fehler und Unregelmäßigkeiten untersucht, und gegebenenfalls korrigiert oder aussortiert.

Verunreinigungen des Werkstückes (in diesem Fall der vorgefertigten Polyamidkappchen) sind zu vermeiden, da sie beim Ausbrennvorgang zurückbleiben, sich in die Metallschmelze einlagern und so zu einer Störung des Metallgefüges führen können. Es wurden alle Polyamidkappchen vor dem Anstiften gründlich mit Hilfe eines Dampfstrahlers gereinigt. Angestiftet erfolgte eine erneute Reinigung mit einem sauberen Pinsel.

Wird der zu gießende Rohling nicht korrekt angestiftet, kommt es im Werkstück zu luftleeren Hohlraumeinschlüssen, so genannten Lunkern. Die im Versuch verwendete Konfiguration hat sich bewährt. Keines der gegossen Werkstücke wies Lunker oder Poren auf [21]. Eichner fordert für die Herstellung bei der Gussform:

- Die richtige Zusammensetzung der angemischten Einbettmasse (Verhältnis von Einbettmasse zu Anmischflüssigkeit).
- Phosphatgebundene Einbettmassen können bezüglich Ihrer linearen Gesamtexpansion über die Konzentration des verwendeten Liquids eingestellt werden. Die für NEM-Legierungen erwünschte Expansion von 2,2 % wird bei dem verwendeten Liquid Begosol bei einer Konzentration von 80 % erreicht. Für jeden Einbettvorgang wurden sowohl die Einbettmasse, als auch Liquid und destilliertes Wasser auf ein Zehntelgramm genau abgewogen. So konnte ein reproduzierbares, genaues Verhältnis von Einbettmasse zu Liquid und eine exakte Liquidkonzentration gewährleistet werden.
- Eine homogene Durchmischung von Einbettmasse und Anmischflüssigkeit, sowie eine ausreichende Entgasung. Werden Einbettmasse und Anmischflüssigkeit nicht korrekt vermengt, kommt es zu ungleichmäßigem Verhalten bei der Abbindereaktion. Die korrekte Vermischung und Ausgasung wurde durch 30-sekündiges Durchspateln und anschließendem Anrühren unter Vakuum gewährleistet.
- Genügende Vibration beim Einbetten. Beim Einbettvorgang sollte auf eine ausreichende Vibration geachtet werden, da sonst Lufteinschlüsse in Hohlräumen die Folge sein können. Verwendet wurde dazu ein Rüttler [32].

Die Wärmeexpansion der Gussform resultiert aus sowohl der thermischen Expansion beim Aufheizen des Ausbrennvorgangs, als auch aus der Reaktion von Bestandteilen der Einbettmasse: Cristobalit (bei ca. 230 °C) und Quarz (bei ca. 570 °C) wandeln sich unter starker Expansion um. Die thermische Expansion sollte langsam erfolgen, damit sich diese Effekte nicht verstärken und die Gussform reißt. Es wurde ein Ofen mit festem Aufheizprotokoll verwendet, der kontrolliert ein Reißen der Form verhindern konnte.

Das größte Fehlerpotenzial birgt die Überhitzung der Schmelze beim Guss – sie verändert die physikalischen Eigenschaften der Legierung: E-Modul und 0,2 %-Dehngrenze können legierungsabhängig um bis zu 25 % absinken. Durch die Verwendung des Gießautomaten Fornax T der Firma BEGO konnte dieses Risiko minimiert werden.

Eine Übersicht von Fehlerquellen bei der Prüfkörperherstellung, sowie deren Auswirkungen und getroffener Gegenmaßnahmen zeigt Tabelle 40.

Tabelle 40: Fehlerquellen bei der Prüfkörperherstellung, ihre möglichen Auswirkungen und getroffene Gegenmaßnahmen.

Fehler	Mögliche Auswirkung	Getroffene Gegenmaßnahmen
Das Polyamidkämpchen weist Pressfahnen, Risse, Sprünge, scharfe Kanten oder andere von der gewünschten Geometrie abweichende Makel auf	Falsche Geometrie der Gusskörper	Inspektion aller Polyamidkämpchen unter dem Lichtmikroskop. Beseitigung von Pressfahnen und/oder scharfen Kanten/Graten. Aussortierung ungeeigneter Polyamidkämpchen
Verschmutzte Polyamidkämpchen	Unsauberes Ausbrennen, mögliche Verunreinigungen des späteren Werkstückes	Reinigung der Polyamidkämpchen vor und nach dem Anstiften
Falsches Anstiften	Das Anstiften mit zu dünnen oder zu dicken Wachsdrähten kann zu Lunkerbildung bzw. einem nicht korrekten Ausfließen der Schmelze beim Guss führen.	Genauere Planung und einheitliche Umsetzung einer der Ansprüchen an den Guss genügenden Anstiftgeometrie: Es wurde sowohl auf den Einbau von Wärmereservoirs und die Verwendung ausreichender Wachsstärken, als auch auf die Vermeidung scharfer Winkel und Kanten geachtet.
Falsche Zusammensetzung der Einbettmasse/der Anmischflüssigkeit	Eine unerwünschte lineare Gesamtexpansion – ein passgenaues Ergebnis ist die Folge	Genaueres Abmessen mit einer Waage von Einbettmasse und Anmischflüssigkeit/Verdünnung.
Falsche Durchmischung von Einbettmasse und Anmischflüssigkeit und unzureichende Ausgasung	Ungleichmäßiges Verhalten der Einbettmasse	30-sekündiges Durchspateln und Anrühren unter Vakuum
Falsche Positionierung der angestifteten Polyamidkämpchen in der Einbettmuffel	Fehlerhaftes Ausfließen beim Gussvorgang	Es wurde auf einen einheitlichen Abstand von ca. 8mm von Polyamidkämpchen zu den Muffelwänden und auf eine ausreichend bedeckende Schicht mit Einbettmasse geachtet.
Zu schnelles Aufheizen der Gussform	Die Gussform reißt	Langsames Aufheizen der Gussform nach einem festen Protokoll
Überhitzen der Schmelze	Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Legierung	Verwendung eines Gießautomaten

6.2.1.3 Fehler beim Ausarbeiten

Beim Ausarbeiten wurde darauf geachtet, dass keine scharfen Kanten, Grate oder zu dünne Schichtstärken in das Werkstück eingearbeitet werden. Die Kontrolle erfolgte mit Hilfe eines Mikroskops und eines Tasterzirkels. Zur Ausarbeitung wurde eine für die Bearbeitung von NEM-Legierungen konzipierte, kreuzverzahnte Fräse der Fima Komet verwendet.

6.2.1.4 Einhaltung der vorgeschriebenen Geometrie

Wie in Kapitel 4.3.1.5 beschrieben, wurden alle Prüfkörper auf eine Schichtstärke von 0,4 mm reduziert und auf eine möglichst identische Geometrie ausgearbeitet.

6.2.1.4.1 Überprüfung der vorgeschriebenen Geometrie

Die Schichtstärken wurde mit Hilfe eines Tasterzirkels an Palatinal-, Inzisal- und Vestibulärflächen überprüft. Mit dem Tasterzirkel sind Messungen bis auf 10^{-6} m genau möglich.

Bei einer angestrebten Schichtstärke von 4×10^{-4} m ergibt sich demnach eine zwangsläufige, prozentuale Messungenauigkeit von 2,5 %. Es sollte außerdem beachtet werden, dass aufgrund der dreidimensionalen, komplexen Gußkappchengeometrie eine lückenlos einheitliche Überprüfung und die gegebenenfalls notwendige Korrektur der Schichtstärke nicht an jedem Punkt der Prüfkörper möglich war.

6.2.1.4.2 Beschreibung des Messfehlers

Sowohl die möglichen Fehler beim Gießen, als auch Abweichungen von der vorgesehenen Geometrie der Verblendkappchen würden, wie beschrieben, einen direkten oder indirekten Einfluss auf die Prüfkörper, bzw. den Verbund zwischen Metall und Keramik nehmen. Ein Vergleich bewusst unterschiedlich hergestellter Prüfkörperserien wäre nicht möglich, da die Einflussnahme eines oder mehrerer Herstellungsfehler verfälschend wirken, oder sogar den Einfluss der unterschiedlichen Herstellungsparameter überschatten könnte.

Unter den genannten Voraussetzungen jedoch (größtmögliche Sorgfalt, strenges Beachten der Herstellerangaben, rekonstruierbare Arbeitsabläufe, Chargenkonstanz aller verwendeten Werkstoffe, eine Überprüfung der vorgeschriebenen Geometrie) kann der Einfluss der Herstellungsfehler auf den späteren Temperaturwechsellasttest jedoch als klein angesehen werden.

Alle Prüfkörper wurden nach einheitlichem Arbeitsablauf hergestellt und konnten durch sorgsame Inspektion und einer gegebenenfalls notwendigen Nacharbeit auf die Gewünschte Geometrie gebracht werden. Es musste kein Gussteil aussortiert werden.

6.2.1.5 Verblendung

Als handwerkliches Verfahren birgt die keramische Verblendung eine Vielzahl an möglichen Fehlerquellen, die zu einer potentiellen Verringerung des Haftverbundes zwischen NEM-Gerüst und Aufbrennkeramik führen können (vgl. 0). Um dieser vorzubeugen, wurde bei dem Verblendvorgang ein einheitliches Verfahren verwendet und besonders geachtet auf:

Die Reinheit des Gerüstmaterials: Eine verunreinigte Gerüstoberfläche kann laut Hersteller zu einer Blasenbildung während des Brennens der Keramik führen. Vor jedem Brand wurden die Prüfkörper daher gründlich gereinigt und nicht mehr mit bloßer Hand berührt. Eine Blasenbildung würde massiven Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen NEM-Gerüst und Keramik nehmen. Bei keinem der hergestellten Prüfkörper ist es zu einer Blasenbildung gekommen.

Korrektes Anmischverhältnis der Keramik: Wird die Keramikmasse zu flüssig angerührt, kann es beim Brand durch zu rasches Verdampfen der Modellierflüssigkeit zu Schwachstellen und Rissbildung innerhalb der Keramik kommen. Eine zu trocken angemischte Keramikmasse führt zu einer mikroporösen Oberfläche, die zu Abplatzungen der übergelagerten Keramikschichten führen kann. Bei keinem der hergestellten Prüfkörper ist ein solches Problem aufgetreten.

Ausreichendes Riffeln: Die Keramikmasse wird nach dem Auftragen auf das Metallgerüst „geriffelt“. Indem das Werkstück in Schwingung gesetzt wird, sinkt die Viskosität der Keramikmasse, die Modellierflüssigkeit steigt an die Oberfläche und kann mit einem nicht fasernden Tuch abgetupft werden. Es entsteht eine feste Keramikschiicht. Im Versuch wurde die Keramik in kleinen Inkrementen aufgetragen, die jeweils so lange geriffelt wurden, bis eine weitere Verdichtung nicht mehr möglich war.

Korrektes Riffeln: Wie erwähnt sinkt die Viskosität der Keramikmasse beim Riffeln. Wurde zuvor eine zu große Menge Keramik aufgetragen, oder übermäßig stark geriffelt, ist laut Hersteller ein Zusammenfließen einer zu dicken Keramik- oder Opakerschicht gerade im Approximal-, Okklusal-, oder Randbereich des Werkstücks möglich. Ein Aufplatzen der zu dicken Schicht während des Brandes wäre die Folge. Es wurde durch inkrementelles Auftragen der Keramik und behutsames, schrittweises Riffeln darauf geachtet, diesen Effekt zu unterbinden.

Korrekte Positionierung im Brennofen: Die Positionierung der Werkstücke im Brennofen kann durch mögliche Temperaturgradienten innerhalb des Ofens Einfluss auf den WAK der Keramik nehmen. Es wurde daher darauf geachtet, dass alle Prüfkörper einheitlich auf dem Brenngutträger positioniert wurden.

6.2.2 Messmethode

Die DIN EN ISO 9693 [1] ist eine Prüfnorm, die den Stand der Technik für die Prüfung der Metall-Keramik-Systeme beschreibt. Der Norm entsprechend wurde jeder Prüfkörper nach erfolgter Temperaturwechsellast visuell unter einem Lichtmikroskop mit einer bis zu zehnfachen Vergrößerung auf Sprünge, Risse und/oder Abplatzungen untersucht. Sollte ein Prüfkörper versagt haben, wurde er aussortiert und die entsprechende Versagenstemperatur notiert (vgl.: Der Test auf Temperaturwechselbeständigkeit nach DIN EN ISO 9693).

6.2.2.1 Messfehler

Messfehler und Ungenauigkeiten können einerseits bei der visuellen Prüfung der Prüfkörper, andererseits aber bereits beim Versuchsaufbau entstanden sein.

6.2.2.1.1 Messfehler bei der visuellen Inspektion

Die Entscheidung, ob ein Prüfkörper den Temperaturwechsellasttest bestanden hat oder nicht, wird binär gefällt: Weist er bei der lichtmikroskopischen Untersuchung ein Materialversagen auf, gilt der Test als nicht bestanden; kann keine Beschädigung festgestellt werden, gilt der Test als bestanden. Dieses Vorgehen hat dazu geführt, dass sämtliche Prüfkörper bereits bei der Bildung eines winzigen Risses aussortiert wurden. Diese Risse verliefen stets innerhalb der keramischen Verblendung und erreichten nie das Metallgerüst.

Die Einschätzung, ob ein Materialversagen vorliegt oder nicht, muss von der durchführenden Person getroffen werden – ein möglicher Fehler wäre also ein falsch positiver (=bestandener) Test, wenn ein Materialversagen übersehen wird.

Ein sorgfältiges Arbeiten der durchführenden Person wird vorausgesetzt, daher ist als limitierender Faktor die Vergrößerung des verwendeten Mikroskops zu nennen. Risse oder Sprünge im mikroskopischen Bereich können bei einer zehnfachen Vergrößerung möglicherweise noch nicht als solche erkannt werden.

Absolut kann dieser Faktor eine Rolle spielen, da jedoch sämtliche Prüfkörper der vorliegenden Arbeit identisch untersucht und auf Basis dieser Untersuchung miteinander verglichen wurden, kann der hierdurch entstandene Fehler als vernachlässigbar klein betrachtet werden.

Auch die DIN EN ISO 9693 verlangt nicht nach einer genaueren lichtmikroskopischen Untersuchung.

6.2.2.1.2 Ungenauigkeiten bei der Messung bedingt durch den Versuchsaufbau

Der Temperaturwechsellasttest wurde in der vorliegenden Arbeit mit *ansteigendem* Temperaturintervall von 15 °C pro Wechsellast durchgeführt. Die notierte Versagenstemperatur kann im schlechtesten Fall also auch auf nur 15 °C genau sein – richtiger wäre die Nennung eines Versagenstemperaturbereiches: Bis zu einem bestimmten Temperaturintervall kann mit Gewissheit gesagt werden, dass der Prüfkörper nicht versagt hat (=Temperaturintervall des letzten bestandenen Tests). Ebenso kann mit Gewissheit ein Temperaturintervall genannt werden, das vom Prüfkörper nicht bestanden wurde (=Temperaturintervall nach versagtem Test; die verwendete Ofentemperatur dieses Testlaufs wird als Versagenstemperatur notiert). Ab welchem Temperaturintervall innerhalb dieses 15 °C-Bereichs der Prüfkörper tatsächlich erstmals versagen würde, ist nicht feststellbar. Hinzu kommt, dass, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, die Temperatur des Ofens nur auf ca. 2 °C und die des Wasserbeckens nur auf ca. 1 °C genau eingestellt werden konnte. Es resultiert eine maximal mögliche Verfälschung von weiteren ca. 3 °C. Die notierten Versagenstemperaturen können also im schlechtesten Fall um (fast) 18 °C von der tatsächlichen Versagenstemperatur abweichen.

Für die statistische Auswertung und die Vergleichbarkeit der Messergebnisse spielt dieser Faktor allerdings keine Rolle: Die DIN EN ISO 9693 sieht 10 °C – 15 °C Intervallaufnahmen vor. Die einzig mögliche Verfälschung ergäbe sich nur dann, wenn durch die genannten ca. 3°C Ungenauigkeit in Ofen- und Wassertemperatur ein Prüfkörper einen Wechsellasttest *falsch* besteht oder *falsch* nicht besteht.

Dies würde innerhalb der Versuchsreihe zu einer Verfälschung von 15°C führen. Bei einer mittleren Versagenstemperatur aller Prüfkörper von ~ 217°C wäre ein prozentualer Einfluss von unter einem Prozent im Versuchsreihenmittel die Folge – ein statistisch vernachlässigbarer Fehler.

Des Weiteren ist die Anzahl der Temperaturwechselbelastungen zu nennen (vgl. EN ISO 9693: Die Thermozyklische Belastung mit *festem* Temperaturintervall).

Mit steigender Anzahl an Belastungen steigt auch die Wahrscheinlichkeit eines Materialversagens. Im vorliegenden Versuch mit *ansteigendem* Temperaturintervall erfahren die Prüfkörper also nicht nur eine zunehmend stärkere, sondern durch die wiederholten Abschreckungen eine zusätzliche Temperaturwechselbelastung.

Die Belastungszunahme verläuft also nicht linear.

6.2.2.2 Eignung der Methode um die Fragestellung der Arbeit zu beantworten

In der vorliegenden Arbeit soll die Verbundfestigkeit zwischen Cobalt-Basis legierten NEM-Gerüsten und deren keramischer Verblendung (und der Einfluss eines verwendeten Bonders) untersucht werden; gemeint ist die Haftung der Keramik auf dem Metall. Die angewendete Prüfmethode, der Temperaturwechsellasttest mit ansteigendem Temperaturintervall nach DIN EN ISO 9693, soll durch Aufheizen des Werkstückes und ein sich anschließendes Abschrecken Spannungen (über die verschiedenen WAK von Metall und Keramik, vgl. Kapitel 3.1.1.5.3) innerhalb des Werkstückes bis zum Materialversagen induzieren. Ein Lösen/Abplatzen der Keramik vom Gerüst wäre die anzunehmende Folge.

Im vorliegenden Versuch kam es jedoch kein einziges Mal zu einem Verbundversagen. Der Temperaturwechsellasttest gilt aber auch dann als nicht bestanden, wenn es zur Riss- oder Sprungbildung innerhalb der Keramik kommt – dies war bei allen 168 getesteten Prüfkörpern der Fall. Dies lässt sich teilweise durch eine von Lei (1991) und Xin et al. (2004) beschriebene, in der Keramik befindliche Ruhespannung erklären [40, 91].

Die verwendete Methode ist also besser zur Untersuchung der Toleranz von Keramik auf temperaturinduzierte, innere Spannungen geeignet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass durch bestimmte Verarbeitungsweisen und Materialien gezielt Einfluss auf eine verbesserte Temperaturwechsellastbeständigkeit der Keramik in metall-keramischen Systemen genommen werden kann. Um den Verbund zwischen Metall und Keramik weiter quantifizieren zu können, sind zusätzliche Untersuchungen, wie zum Beispiel der Biegeversuch nach Schwickerath, der Drucktest nach Voss oder der Schlagtest nach DIN 51155 nötig (vgl. Kapitel 3.3.1.3).

6.3 Fazit/Praktische Bedeutung

Die Faktoren, deren Einfluss auf den Haftverbund zwischen Gerüst und Verblendung metallkeramischer Systeme in dieser Arbeit untersucht wurden, lassen sich entsprechend ihrer Auswirkungen auflisten (vgl. Tabelle 41).

Tabelle 41: Faktoren und ihre Auswirkungen auf die Beständigkeit gegenüber Temperaturwechselbelastungen nach DIN EN ISO 9693.

Faktor	Praktische Empfehlung	Einfluss auf die Versagenstemperatur
Legierung	Wirobond C	Gering (+3°C)
Verwendung eines Bonders	Bonder verwenden	Hoch (+18°C)
Abkühlungsgeschwindigkeit	Normale Abkühlungsgeschwindigkeit	Gering (+4°C)
Wash-/Bonderbrandtemperatur	Wash-/Bonderbrand um 50°C erhöhen	Gering (+3°C)
Korrosion	Vermeiden (klinisch nicht möglich)	Mäßig (-6°C)

Zu diskutieren sind die Ergebnisse für Legierung, Abkühlungsgeschwindigkeit und Temperatur des Wash-/Bonderbrandes. Da diese Faktoren im vorliegenden Versuch kaum Einfluss auf den Temperaturwechsellasttest genommen haben, kann für Sie auch diesbezüglich keine klare Empfehlung für die Praxis ausgesprochen werden. Weitere Studien mit anderen Belastungstests könnten hier Aufschluss darüber geben, ob eine Methode der anderen wirklich vorzuziehen ist. Eine Korrosion ist im klinischen Fall selbstverständlich nicht zu vermeiden, die vorliegenden Ergebnisse können jedoch ihre Auswirkung relativieren: nach Lagerung in einem korrosiven Milieu versagen die Prüfkörper im Schnitt ca. 6 °C früher; der korrosive Einfluss ist also etwa doppelt so hoch zu bewerten, wie derjenige, der Art der verwendeten Legierung, der Abkühlungsgeschwindigkeit oder der Wash-/Bonderbrandtemperatur (je ca. 3 °C).

Den mit Abstand größten Einfluss hat die Verwendung eines Bonders. Als einziger Faktor führt sie zu einer signifikanten Veränderung (Erhöhung) der Temperaturwechsellastbeständigkeit. Die vorliegenden Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass durch die Verwendung des Bonders thermische Belastungen deutlich besser kompensiert werden können, was einen Hinweis auf eine Verringerung der internen Spannungen und einer Steigerung der Verbundfestigkeit des Metall-Keramik-Systems gibt. Wie bereits gezeigt wurde, verbessern Haftvermittler den Verbund von NEM-basierten Metall-Keramik Systemen bezüglich ihrer Scherfestigkeit [20]. Die vorliegende Arbeit ergänzt die Untersuchung auf Temperaturwechselbelastungen und kann zeigen, dass Bonder auch in dieser Hinsicht eine Verbesserung des Metall-Keramik-Verbundes erwirken können. Es kann daher eine Empfehlung zur Verwendung von Metall-Keramik Haftvermittlern ausgesprochen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsches Institut für Normung e.V., *Zahnheilkunde - Kompatibilitätsprüfung - Teil 2: Keramik-Keramiksyste me (ISO 9693-2)*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2015.
- [2] J. Strub, J. Türp, S. Witkowski, M. Hürzeler und M. Kern, *Curriculum Prothetik Band 1*, Berlin: Quintessenz Verlags-GmbH, 2005.
- [3] K. Krumbholz, „Stand und Entwicklung von Dentalkeramiken,“ *Deutsches Zahnärzteblatt*, 1996; 3, 193-199.
- [4] J. Lenz und M. Raabe, „Zur Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Legierung, Dentin und Opaquer,“ *Dental Labor*, 1998; 46, 1795-1801.
- [5] J. Drummond, R. Randolph, V. Jekkals und J. Lenke, „Shear testing of the porcelain-metal bond,“ *J Dent Res*, 1984;63:1400–1401. doi: 10.1177/00220345840630121201. PMID: 6392378.
- [6] Y. Tanaka, „Titanium-oxide interface structures formed by degassing and anodization processes,“ *J Mater Sci*, 2005; 40, 3081–3090, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2668-2>.
- [7] S. Paulino, M. Leal, V. Pagnano und O. Bezzon, „The castability of pure titanium compared with Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys,“ *J Prosthet Dent.*, 2007; Dec;98(6):445-54. doi: 10.1016/S0022-3913(07)60143-7. PMID: 18061738.
- [8] C. Yfantis, D. Yfantis, J. Anastassopoulou und T. Theophanides, „Analytical and electrochemical evaluation of the in vitro corrosion behavior of nickel-chrome and cobalt-chrome casting alloys for metal-ceramic restorations,“ *Eur J Prosthodont Restor Dent.*, 2007; Mar;15(1):33-40. PMID: 17378457.
- [9] W. Hielscher und A. Hohmann, *Lehrbuch der Zahntechnik, 5., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage Hrsg.*, Berlin: Quintessenz Verlag, 2015.
- [10] B. Derfert, *Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall- Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM-Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedrigschmelzender Keramik*, Freie Universität Berlin, 2003.

- [11] H. Lammers, *Retrospektive Longitudinalstudie zur Ermittlung der Verweildauer von Zahnkronen anhand von Mitgliederakten einer Betriebskrankenkasse*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2009.
- [12] C. Hegedus, L. Daróczy, V. Kökényesi und D. Beke, „Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics,“ *J Dent Res.*, 2002 May;81(5):334-7. doi: 10.1177/154405910208100509. PMID: 12097447.
- [13] D. R. Strietzel, *Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme*, 1. Auflage Hrsg., München: Neuer Merkur GmbH, 2005.
- [14] M. Özcan, „Fracture reasons in ceramic-fused-to-metal restorations,“ *J Oral Rehabil.*, 2003; Mar;30(3):265-9. doi: 10.1046/j.1365-2842.2003.01038.x. PMID: 12588498.
- [15] B. Derfert, *Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall- Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM-Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedrigschmelzender Keramik*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2003.
- [16] Y. Wu, J. Moser, L. Jameson und W. Malone, „The effect of oxidation heat treatment of porcelain bond strength in selected base metal alloys,“ *J Prosthet Dent.*, 1991; Oct;66(4):439-44. doi: 10.1016/0022-3913(91)90502-n. PMID: 1791553.
- [17] L. Oliveira de Vasconcellos, L. Silva, L. Reis de Vasconcellos, I. Balducci, F. Takahashi und M. Bottino, „Effect of airborne-particle abrasion and mechanico-thermal cycling on the flexural strength of glass ceramic fused to gold or cobaltchromium alloy,“ *J Prosthodont*, 2011; Oct;20(7):553-60. doi: 10.1111/j.1532-849X.2011.00761.x. PMID: 22003831.
- [18] L. de Vasconcellos, L. Buso, G. Lombardo, R. Souza, L. J. Nogueira, M. Bottino und M. Ozcan, „Opaque layer firing temperature and aging effect on the flexural strength of ceramic fused to cobalt-chromium alloy,“ *J Prosthodont*, 2010;19:471–477. doi: 10.1111/j.1532-849X.2010.00600.x. Epub 2010 Apr 28. PMID: 20456032.
- [19] VITA, „Vita Zahnfabrik,“ 2015. [Online]. Available: <https://www.vita-zahnfabrik.com/de/VITA-NP-BOND-Stabiler-Verbund-von-CoCr-Geruest-und-Keramik-sichert-Langzeiterfolg-12126.html>. [Zugriff am 04 Mai 2019].

- [20] Y. Minesaki, S. Murahara, Y. Kajihara, Y. Takenouchi, T. Tanaka, S. Suzuki und H. Minami, „Effect of metal conditioner on bonding of porcelain to cobalt-chromium alloy,“ *J Adv Prosthodont.*, 2016; Feb;8(1):1-8. doi: 10.4047/jap.2016.8.1.1. Epub 2016 Feb 23. PMID: 26949481; PMCID: PMC4769884.
- [21] K. Eichner und H. F. Kappert, Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 8., unveränderte Auflage Hrsg., Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [22] F. Brockhaus, Brockhaus Enzyklopädie, 17. völlig neubearbeitete Auflage Hrsg., Wiesbaden, 1974.
- [23] BEGO, „Wirobond C,“ 2015. [Online]. Available: https://www.bego.com/fileadmin/_products/pdf/de_11764_0013_ga_de.pdf. [Zugriff am 2. November 2019].
- [24] BEGO, „Wirobond 280,“ 2015. [Online]. Available: https://www.bego.com/fileadmin/_products/pdf/de_14565_0008_ga_de.pdf. [Zugriff am 2. November 2019].
- [25] K. Methulic und M. Laus-Sosic, „Metal-Ceramic bond: how to improve?,“ *Minerva Stomatologica*, 2009; Jul-Aug;58(7-8):367-73. PMID: 19633637.
- [26] R. Marxkors und H. Meiners, Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde, Köln, München: Deutscher Zahnärzterverlag DÄV-Hanser Köln München, 2001.
- [27] P. D. H. Schwickerath, Werkstoffe in der Zahnheilkunde, Berlin, Chicaco, Rio de Janeiro, Tokyo: Die Quintessenz, 1977.
- [28] Deutsches Institut für Normung e.V., *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 6507-1:2018)*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1997.
- [29] M. Özcan, P. Pfeiffer und I. Nergiz, „A brief history and current status of metal-and ceramic surface-conditioning concepts for resin bonding in dentistry,“ *Quintessence International*, 1998; Nov;29(11):713-24. PMID: 10200721.
- [30] S. Hahnel, A. Heinrich, R. Bürgers, G. Handel und M. Rosentritt, „Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year,“ *Oper Dent.*, 2010 Jul-Aug;35(4):412-9. doi: 10.2341/09-337-L. PMID: 20672725.

- [31] S. Ardu, V. Braut, D. Gutemberg, I. Krejci, D. Dietschi und A. Feilzer, „A long-term laboratory test on staining susceptibility of esthetic composite resin materials,“ *Quintessence International*, 2010; Sep;41(8):695-702. PMID: 20657860.
- [32] K. Eichner, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten*, Heidelberg: Dr. A Hüthig, 1981.
- [33] J. R. Strub, M. Kern, J. C. Türp, S. Witkowski, G. Heydecke und S. Wolfart, *Curriculum Prothetik Band 2: Artikulatoren, Ästhetik, Werkstoffkunde, Festsitzende Prothetik*, Berlin: Quintessenz, 1994.
- [34] E. Wagner, „Die theoretischen Grundlagen der Vita-VMK / Degudent-Technik,“ *Zahnärztliche Welt*, 1965; 66, 343.
- [35] P. Dorsch, „Die gezielte Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Dentalkeramiken durch spezifische Brennmethode,“ *Quintessenz Zahntechnik*, 1989; 15, 801-808.
- [36] H. Claus, „Verbundfestigkeit eines metallkeramischen Systems in Abhängigkeit von der Brenntemperatur,“ *Zahnärztliche Welt*, 1982; 9, 50-54.
- [37] VITA, „Verarbeitungsanleitung VITA VMK Master,“ Mai 2014. [Online]. Available: VITA_10304_10304D_VMKMaster_QuickStart_VA-DE_V03_screen_de.pdf. [Zugriff am 7. März 2019].
- [38] G. Gelinas, „Zauberwort "Metallkeramiksysteme",“ *DZW Zahntechnik*, 2000; 11, 35-36.
- [39] T. Külünk, M. Kurt, Ç. Ural, Ş. Külünk und S. Baba, „Effect of different air-abrasion particles on metal-ceramic bond strength.,“ *J Dent Sci.*, 2011; 6:140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jds.2011.05.003>.
- [40] Y. Lei, „The influence of different thermal expansion coefficient (TEC) between ceramic and metal on thermal stability of porcelain-fused-to metal (PFM) crown,“ *Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi (Chinese Journal of Stomatology)*., 1991; Nov;26(6):329-32, 388. Chinese. PMID: 1820237.
- [41] T. Johnson, R. van Noort und C. Stokes, „Surface analysis of porcelain fused to metal systems,“ *Dent Mater.*, 2006 Apr;22(4):330-7. doi: 10.1016/j.dental.2005.05.003. Epub 2005 Aug 8. PMID: 16087227.

- [42] G. Schierano, F. Bassi, G. Audenino, P. Pera und S. Carossa, „Bond between gold alloy and ceramic in relation to the thickness of the oxide layer,“ *Minerva Stomatologica*, 1999; Dec;48(12):577-83. PMID: 10822709.
- [43] T. Smith, J. Kelly und J. Tesk, „In vitro fracture behavior of ceramic and metal-ceramic restorations,“ *J Prosthodont.*, 1994; Sep;3(3):138-44. doi: 10.1111/j.1532-849x.1994.tb00144.x. PMID: 7874255.
- [44] J. Bowers, S. Vermilyea und W. Griswold, „Effect of metal conditioners on porcelain-alloy bond strength,“ *J Prosthet Dent.*, 1985; Aug;54(2):201-3. doi: 10.1016/0022-3913(85)90288-4. PMID: 3903118.
- [45] M. Tholey, J. Waddell und M. Swain, „Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate,“ *Dent Mater.*, 2007; Jul;23(7):822-8. doi: 10.1016/j.dental.2006.06.022. Epub 2006 Aug 14. PMID: 16908059.
- [46] R. Suckert, Funktionelle Frontzahn-Ästhetik, 1. Auflage Hrsg., München: Verlag Neuer Merkur GmbH, 1990.
- [47] S. Ting, K. Li, J. Waddell, D. Prior, L. Jansen van Vuuren und M. Swain, „Influence of a tungsten metal conditioner on the adhesion and residual stress of porcelain bonded to cobalt-chromium alloy,“ *J Prosthet Dent.*, 2014 Sep;112(3):584-90. doi: 10.1016/j.prosdent.2013.12.009. Epub 2014 Mar 14. PMID: 24631160.
- [48] F. Homann, J. Waddell und M. Swain, „Influence of water, loading rate and bonder on the adhesion of porcelain to titanium,“ *J Dent.*, 2006; Aug;34(7):485-90. doi: 10.1016/j.jdent.2005.11.004. Epub 2006 Jan 4. PMID: 16387405.
- [49] N. Böhme und R. Strietzel, „Bonder für edelmetallfreie Legierungen?,“ *Quintessenz Zahntechnik*, 2009; März, 35(3):274-283.
- [50] K. Eichner, Metallkeramik in der zahnärztlichen Prothetik, München: Carl Hanser, 1979.
- [51] M. König, *Herstellung und Charakterisierung des Sinterverhaltens von dünnen Schichten und Massivkörpern aus nanoskaligem Zinkoxid*, Diss., Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 2011.

- [52] A. P. Hynes, R. H. Doremus und R. W. Siegel, „Sintering and Characterization of Nanophase Zinc Oxide,“ *Journal of the American Ceramic Society*, 2002; 85(8):1979-1987. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00391.x>.
- [53] J.Kanters, U.Eisele und J.Rödel, „Effect of initial grain size on sintering trajectories,“ *Acta Materialia*, 2000; 48(6):1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00433-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00433-4).
- [54] M. Mietko, *Vergleich verschiedener Prüfmethode zur Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen einer Kobalt-Chrom-Legierung und einer Verblendkeramik*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2008.
- [55] Deutsches Institut für Normung e.V., *Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe (ISO 6872:2015 + Amd.1:2018)*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2015.
- [56] Deutsches Institut für Normung e.V., *Zahnheilkunde - Verbundprüfung - Teil 1: Metall-Keramiksysteme (ISO 9693-1)*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2015.
- [57] E. Khalouf, *Einfluss verschiedener Parameter auf die Ergebnisse des Schwickerath-Versuchs*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2003.
- [58] K.-H. Schmitz und H. Schulmeyer, „Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme,“ *Dental Labor*, 1975; 23, 1416-1420.
- [59] A. Fischer, *In-vitro-Untersuchung des Haftverbundes von Keramikverblendungen auf Zirkondioxid*, med. Diss., München, 2009.
- [60] R. Voss, „Die Festigkeit metallkeramischer Kronen,“ *Deutsche Zahnärztliche Zeitung*, 1969; 24, 726-731.
- [61] R. Voss, „Untersuchungen über die Verblendkrone und ihre mechanische Widerstandsfähigkeit,“ *Zahnärztliche Rundschau*, 1957; 66, 265-268.
- [62] N. Schwalbe, *Vergleichende Untersuchungen zum SCHWICKERATH Versuch, VOSS-Versuch und Abschrecktest*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2009.
- [63] B. E. Pjetursson, I. Sailer, N. A. Makarov, M. Zwahlen und D. S. Thoma, „All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review

of the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs,“ *Dent Mater.*, 2015; Jun;31(6):624-39. doi: 10.1016/j.dental.2015.02.013. Epub 2015 Apr 30. Erratum in: *Dent Mater.* 2017 Jan;33(1):e48-e51. PMID: 25935732.

- [64] H. Lammers, *Retrospektive Longitudinalstudie zur Ermittlung der Verweildauer von Zahnkronen anhand von Mitgliederakteneiner Betriebskrankenkasse*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin, 2009.
- [65] T. Kerschbaum und R. Voss, „Guss und metallkeramische Verblendkrone im Vergleich Ergebnisse einer Nachuntersuchung bei Teilprothesenträgern,“ *Deutsche zahnärztliche Zeitschrift*, 1977; 32(3):200-206.
- [66] P. Tröster, „Nachuntersuchungen von getragenen metallkeramischen Arbeiten und klinische sowie labortechnische Folgerungen,“ *Deutsche zahnärztliche Zeitschrift*, 1977; 32(12):959-961.
- [67] D. Haag, *Nachuntersuchung festsitzenden Frontzahnersatzes unter der besonderen Berücksichtigung des Einflusses der Verblendwerkstoffe auf die marginale Gingiva*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 1978.
- [68] G. Fankhauser, *Klinische Nachuntersuchungen von festsitzendem metallkeramischem Zahnersatz*, med. Diss., Zürich, 1979.
- [69] L. Bruhn, „Metallkeramik - klinischer Erfahrungsbericht,“ *Stomatologie der DDR*, 1982; 32(7):497-504.
- [70] J. Coornaert, P. Adriaens und J. De Boever, „Longterm clinical study of porcelain-fused gold restorations,“ *J Prosthet Dent.*, 1984; Mar;51(3):338-42 doi: 10.1016/0022-3913(84)90217-8. PMID: 6584601.
- [71] J. Moffa, W. Jenkins, J. Ellison und J. Hamilton, „A clinical evaluation of two base metal alloys and a gold alloy for use in fixed prosthodontics: a five-year study.,“ *Journal of Prosthetic Dentistry*, 1984;52(4):491-500.
- [72] A. Waltimo und M. Könönen, „A novel bite force recorder and maximal isometric bite force values for healthy young adults,“ *Scand J Dent Res.*, 1993; Jun;101(3):171-5. doi: 10.1111/j.1600-0722.1993.tb01658.x. PMID: 8322012.

- [73] M. Bakke, B. Holm, B. M. L. Jensen und E. Möller, „Unilateral, isometric bite force in 8-68-year-old women and men related to occlusal factors,“ *Scand J Dent Res.*, 1990; Apr;98(2):149-58. doi: 10.1111/j.1600-0722.1990.tb00954.x. PMID: 2343274.
- [74] S. P. Calderon, E. Kogawa, J. Lauris und J. Conti, „The influence of gender and bruxism on the human maximum bite force,“ *J Appl Oral Sci.*, 2006; Dec;14(6):448-53. doi: 10.1590/s1678-77572006000600011. PMID: 19089246; PMCID: PMC4327298.
- [75] D. Palmer, M. Barco und E. Billy, „Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids,“ *J Prosthet Dent.*, 1992; Mar;67(3):325-7. doi: 10.1016/0022-3913(92)90239-7. PMID: 1507094.
- [76] N. Rincić, I. Baucić, S. Miko, M. Papić und E. Prohić, „Corrosion behaviour of the Co-Cr-Mo dental alloy in solutions of different composition and different pH values,“ *Collegium antropologicum*, 2003; 27(2):99-106. PMID: 12971177.
- [77] R. Su, C. Li und Y. Qian, „Study on the corrosion resistance of Cr alloy in the artificial saliva with different pH value,“ *Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi (West china journal of stomatology)*., 2010; Feb;28(1):34-7. Chinese. PMID: 20337071..
- [78] S. Scheffel, *Einfluss von Material und Herstellungsverfahren auf die Belastbarkeit von Brücken aus Zirkoniumdioxidkeramik im Vergleich zu Metallkeramik*, med. Diss., Medizinische Hochschule Hannover, 2015.
- [79] C. Stappert, W. Att, T. Gerds und J. Strub, „Fracture resistance of different partial-coverage ceramic molar restorations: An in vitro investigation,“ *J Am Dent Assoc.*, 2006; Apr;137(4):514-22. doi: 10.14219/jada.archive.2006.0224. PMID: 16637481.
- [80] BEGO, „Bego Wachs- und Modellierprogramm,“ Februar 2015. [Online]. Available: https://www.bego.com/fileadmin/_products/pdf/de_82764_0006_br_de.pdf. [Zugriff am 3. März 2019].
- [81] Deutsches Institut für Normung e.V., *Zahnheilkunde - Hochtemperaturbeständige Einbettmassen und Stumpfmaterialien (ISO 15912:2016)*, Berlin: Beuth GmbH, 2016.
- [82] J. Graham, A. Johnson, D. Wildgoose, M. Shareef und G. Cannavina, „The effect of surface treatments on bond strength of a nonprecious alloy-ceramic interface,“ *Int J Prosthodont*, 1999 Jul-Aug;12(4):330-4. PMID: 10635202.

- [83] T. Hofstede, C. Ercoli, G. Graser, R. Tallents, M. Moss und D. Zero, „Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface,“ *The Journal of prosthetic dentistry*, 2000; Sep;84(3):309-17. doi: 10.1067/mpr.2000.109488. PMID: 11005904.
- [84] F. Zimny, *Vergleichende Untersuchung zum Einfluss der Position des Brenngutes auf die Verbundfestigkeit*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2010.
- [85] J. Klomp und G. de With, „Strong Metal-Ceramic-Joints,“ *Materials and Manufacturing Processes*, 1993; 8:2, 129-157, DOI: 10.1080/10426919308934822.
- [86] T. A. Wight, J. C. Bauman und G. B. Pelleu, „An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy,“ *J Prosthet Dent.*, 1977; May;37(5):570-7. doi: 10.1016/0022-3913(77)90172-x. PMID: 321767.
- [87] I. Hammad, R. Goodkind und W. Gerberich, „A shear test for the bond strength of ceramometals,“ *J Prosthet Dent.*, 1987;58:431-437. doi: 10.1016/0022-3913(87)90270-8. PMID: 3312582..
- [88] F. Daftary und T. Donovan, „Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength,“ *J Prosthet Dent.*, 1987 Jan;57(1):41-6. doi: 10.1016/0022-3913(87)90114-4. PMID: 3543310.
- [89] T. C. Hoopmann, *Einfluss der Washbrand-Temperatur auf das Temperatur-Wechselastverhalten aufbrennfähiger Cobalt-Chrom Legierungen*, med. Diss., Medizinische Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2012.
- [90] M. J. Tholey und N. Thiel, „Das Brennen von dentaler Verblendkeramik,“ *Quintessenz Zahntechnik*, 2009; Aug; 35(8):1026.
- [91] H. Xin, X. Ma, Y. Li, F. Xu und W. Guo, „The study of viscoelastic residual stresses of ceramic-metal bond,“ *Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi (West China Journal of Stomatology)*., 2004; Dec;22(6):463-5, 473. Chinese. PMID: 15656521.
- [92] Deutsches Institut für Normung e.V., *Zahnheilkunde - Metallische Werkstoffe für festsitzenden und herausnehmbaren Zahnersatz und Applikationen (ISO 22674:2016)*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2016.

8 Eidesstattliche Versicherung

„Ich, Matthias Grodeck, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: „Vergleichende Untersuchung zur Wirksamkeit eines Bonders in unterschiedlichen Cobalt-Chrom-basierten Metall-Keramik-Systemen bezüglich ihrer Temperatur-wechselastbeständigkeit“ selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren/innen beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) werden von mir verantwortet.

Meine Anteile an etwaigen Publikationen zu dieser Dissertation entsprechen denen, die in der untenstehenden gemeinsamen Erklärung mit dem/der Erstbetreuer/in, angegeben sind. Für sämtliche im Rahmen der Dissertation entstandenen Publikationen wurden die Richtlinien des ICMJE (International Committee of Medical Journal Editors; www.icmje.org) zur Autorenschaft eingehalten. Ich erkläre ferner, dass ich mich zur Einhaltung der Satzung der Charité – Universitätsmedizin Berlin zur Sicherung Guter Wissenschaftlicher Praxis verpflichte.

Weiterhin versichere ich, dass ich diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits an einer anderen Fakultät eingereicht habe.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§§156, 161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst.“

Datum

Unterschrift

Unterschrift, Datum und Stempel des/der erstbetreuenden Hochschullehrers/in

Unterschrift des Doktoranden/der Doktorandin

9 Lebenslauf

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

10 Danksagung

Zuallererst gilt mein herzlicher Dank Herrn Doktor Roland Strietzel für seine geduldige, hochprofessionelle und freundliche Betreuung dieser Dissertation. Ich schätze mich glücklich, mit jemandem zusammengearbeitet haben zu dürfen, mit dem ich auch auf zwischenmenschlicher Ebene auf einer Wellenlänge liege.

Außerdem möchte ich mich bei der Zahnarztpraxis Dr. Blanke & Partner und ganz besonders bei Herrn Zahntechnikermeister Rouven Blanke bedanken, dessen hervorragend ausgestattetes Dentallabor ich für fast zwei Jahre jedes Wochenende nutzen durfte.

Des Weiteren gilt mein Dank meiner Mutter, die mich nicht nur während dieser Dissertation unterstützt hat, sondern sich Zeit meines Lebens selbst zurückstellte um mich zu dem Mann zu machen, der ich bin.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner geliebten Christina bedanken, die mir immer zur Seite steht und mich die letzten Jahre nicht nur mit der täglichen Arbeit, sondern auch mit der Dissertation teilen musste. Dankeschön.