

Aus der Universitätsklinik für  
Herz-, Thorax- und Gefäßchirurgie Tübingen  
Sektion Medizinische Werkstoffkunde und Technologie

**Einfluss unterschiedlicher Oberflächen-  
konditionierungen auf den Metall-Keramik-Haftverbund  
dentaler Restaurationen**

**Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnheilkunde**

**der Medizinischen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität  
zu Tübingen**

**vorgelegt von**

**Küffer, Maximilian Johannes**

**2019**

Dekan:	Professor Dr. I. B. Autenrieth
1. Berichterstatter:	Professor Dr. J. Geis-Gerstorfer
2. Berichterstatter:	Professor Dr. D. Wolff

Tag der Disputation:	25.02.2019
----------------------	------------

Meinen Eltern

**Renate Dückers-Küffer**  
und  
**Hartmut Küffer**

<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>1. GRUNDLAGEN DER STUDIE.....</b>	<b>10</b>
1.1 HAFTVERBUND .....	10
1.1.1 <i>Mechanischer Verbund</i> .....	10
1.1.2 <i>Chemischer Verbund</i> .....	10
1.1.3 <i>Adhäsiver Verbund</i> .....	11
1.1.4 <i>Wärmeausdehnungskoeffizient</i> .....	11
1.2 AUFBAU UND BESTANDTEILE DER METALLKERAMIK .....	12
1.2.1 <i>Keramik</i> .....	12
1.2.2 <i>Metallisches Gerüst</i> .....	14
1.2.3 <i>Oxidschichten und damit verbundenes Bruchverhalten</i> .....	16
1.3 VERFAHREN ZUR HAFTVERBUNDPRÜFUNG .....	18
1.3.1 <i>Mechanische Prüfung: Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath</i> .....	19
1.3.2 <i>Thermische Belastung: Thermocycling</i> .....	20
1.3.3 <i>Versagensmusteranalyse anhand akustischer Emissionen</i> .....	21
<b>2. MATERIAL.....</b>	<b>23</b>
2.1 EMF-LEGIERUNG .....	23
2.2 VERBLENDKERAMIK .....	23
2.3 METALL-KERAMIK-BONDER.....	24
2.4 SONSTIGE ARBEITSMITTEL .....	26
<b>3. METHODE .....</b>	<b>27</b>
3.1 ANFERTIGUNG DER PRÜFKÖRPER.....	27
3.1.1 <i>Anfertigung der Legierungsstreifen</i> .....	29
3.1.2 <i>Konditionierung der Legierungsoberfläche</i> .....	30
3.1.3 <i>Applikation und Brand der Kontaktschicht</i> .....	33
3.1.4 <i>Aufbrennen der Keramik</i> .....	35
3.2 THERMOCYCLING .....	38
3.3 PRÜFUNG DES HAFTVERBUNDES .....	39
3.3.1 <i>Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath</i> .....	39
3.3.2 <i>Messung akustischer Emissionen</i> .....	41
3.3.3 <i>Optische Analyse</i> .....	42
<b>4. ERGEBNISSE.....</b>	<b>44</b>
4.1 SCHWICKERATH-TEST .....	44
4.2 VERSAGENSMUSTER IM SCHWICKERATH-TEST MIT AUFGEZEICHNETER AKUSTISCHER EMISSION .....	48
4.2.1 <i>Graphen der Testreihen</i> .....	49
4.2.2 <i>Neuberechnung der Spannungswerte durch Einbeziehung der akustischen Emissionen</i> .....	60
4.3 OPTISCHE ANALYSE .....	62
4.3.1 <i>Lichtmikroskopische Untersuchung der Verbundfläche</i> .....	62
4.3.2 <i>Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)</i> .....	75
<b>5. DISKUSSION .....</b>	<b>83</b>
5.1 BETRACHTUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE .....	84

5.2 DISKUSSION DER ERGEBNISSE AKUSTISCHER EMISSIONEN .....	93
5.3 KRITIK DER EIGENEN METHODEN .....	98
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>101</b>
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>103</b>
<b>ERKLÄRUNG ZUM EIGENANTEIL DER DISSERTATIONSSCHRIFT .....</b>	<b>107</b>
<b>ANHANG.....</b>	<b>108</b>
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>116</b>
<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.</b>

## **Einleitung**

Das Ziel eines jeden festsitzenden Zahnersatzes ist es, die Funktion und Ästhetik verlorengangener Zahnhartsubstanz bestmöglich wiederherzustellen.

Die Bandbreite an Materialien, die dem Zahnarzt und Zahntechniker dabei zur Verfügung steht, ist sehr groß, wobei jeder Werkstoff seine spezifischen Vor- und Nachteile aufweist.

Metallkeramische Systeme kommen in der Zahnmedizin bereits seit über 50 Jahren erfolgreich zum Einsatz. Sie vereinen die mechanische Stabilität und Verlässlichkeit des Metalls mit den ästhetischen Vorteilen der Keramik als fast perfekte Imitation des natürlichen Zahnes.

Obwohl sie in ihrem Einsatzbereich mit vollmetallischen und vollkeramischen Restaurationen konkurriert, stellt die Metallkeramik heute die häufigste Form festsitzenden Zahnersatzes dar. [30]

Der ästhetische Nachteil vollmetallischen Zahnersatzes - besonders in sichtbaren Bereichen - ist offensichtlich. Auch wenn vollkeramische Restaurationen die Metallkeramik hinsichtlich der Ästhetik noch übertreffen und die Weiterentwicklung keramischer Gerüstmassen aus Oxidkeramiken voranschreitet, so zeigen vergleichende Studien jedoch, dass metallkeramische Systeme bei der Langlebigkeit und Frakturresistenz weiterhin überlegen sind. [27,57]

Doch auch bei der Metallkeramik wird die Weiterentwicklung ständig vorangetrieben, um bei den wachsenden Ansprüchen einen möglichst perfekten Zahnersatz anbieten zu können.

Neben den keramischen Verblendmassen und den metallischen Gerüstlegierungen stehen besonders die komplexen Haftmechanismen dieser beiden Komponenten im Zentrum der Forschung.

Besonders bei metallkeramischen Restaurationen auf edelmetallfreier (EMF) Gerüstbasis besteht Bedarf zur Verbesserung des Haftverbundes.

Die Schwäche des Verbundes zu EMF-Legierungen wird hauptsächlich der

exzessiven Oxidbildung zugeschrieben. [8,9,28,30,33,52,56,66] Auch die Ausbildung ungünstiger Spannungen innerhalb der Keramik aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten innerhalb der Metallkeramik wird als mögliche Ursache für ein Versagen der Restauration angesehen. [30,35,65]

Die Reduktion der Oxidschicht, welche bereits vor den Keramikbränden entsteht, wird durch Abstrahlen oder Abfräsen erreicht, was ohnehin für einen guten Haftverbund notwendig ist. [30,52,58] Das Abstrahlen der Oberfläche mit Aluminiumoxid erzielt dabei die größte Verbesserung der Haftkraft. [39,64]

Eine Verbesserung des Verbundes durch die Verwendung von Bondern ist umstritten. [6,30,58] Metall-Keramik-Bonder sollen durch mehrere Funktionsweisen Einfluss auf den Verbund nehmen. Bei den meisten gängigen Bondern liegt das Hauptaugenmerk auf der Verhinderung oder Auflösung der Oxidschicht. [14,15,17,18,20,21] Dies soll oft über eine Art Diffusionsbarriere erreicht werden, welche Oxide davon abhält, sich an der Oberfläche anzureichern. Auch wird von Herstellern angegeben, dass Bonder als Puffer die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik kompensieren können. [14,15,17,20] Dies würde dann über eine Art elastische Zwischenschicht geschehen. [6,58] Ein zusätzlicher Effekt, welcher beim Einsatz von vielen Bondern angestrebt wird, ist das Abdecken dunkler Metalloxide. [15,18,20,21,58] Auch wenn dies den Haftverbund nicht beeinflusst, so soll die warme goldgelbe Farbe des Bonders die Restauration ästhetisch ansprechender gestalten.

Der Nutzen von Metall-Keramik-Bondern konnte in der Forschung bisher nicht eindeutig belegt werden. Die bisherigen Ergebnisse sind teilweise konträr und es wurden zu wenige Studien durchgeführt, um eine allgemeine Empfehlung auszusprechen. Es gibt bisher kaum vergleichende Untersuchungen, die unter einheitlichen Testbedingungen durchgeführt wurden und die entsprechende Beurteilungen zulassen. Es ist also festzustellen, dass ein dringender Bedarf besteht, den Einfluss und das Einwirken von Bondern auf den Haftverbund weiter

zu erforschen, da ansonsten die Gefahr besteht, dass festsitzender Zahnersatz mit mangelhaftem Haftverbund zum klinischen Einsatz kommt.

Des Weiteren findet sich nach Kenntnis des Autors in der Literatur keine Studie, welche die Leistung eines Bonders im Vergleich zu einer Oberflächenbeschichtung aus Gold oder nach Behandlung der Legierungsoberfläche mit einem Plasma beschreibt. Tatsächlich wurden bisher nur wenige Untersuchungen bezüglich einer solchen Goldbeschichtung durchgeführt, obwohl die vorhandenen vielversprechende Ergebnisse zeigen. [9,32,38,45,51] Auch liegen die Studien zeitlich sehr weit auseinander, was sich in der Methodik und Art der Goldbeschichtung widerspiegelt. Es gilt hier zu ermitteln, wie sich eine derartige Beschichtung auf moderne Legierungen und keramische Massen auswirkt.

Der Einfluss einer Plasmakonditionierung auf den Metall-Keramik-Haftverbund wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt noch gar nicht erforscht und es gilt zu erforschen, ob diese aufstrebende Technik auch hier eine Verbesserung bewirken und somit einen Fortschritt erzielen kann.

Die vorliegende Studie soll dazu beitragen zu ermitteln, inwiefern die Oberflächenkonditionierung einer edelmetallfreien Gerüstlegierung - zusätzlich zum Sandstrahlen - den Haftverbund stärken kann.

Zu diesem Zweck werden acht unterschiedliche Arten der Oberflächenkonditionierung überprüft. Dazu gehören sechs verschiedene industriell gefertigte Bonders, eine gesputterte Gold-Palladium-Schicht sowie eine Konditionierung der Legierungsoberfläche mit einem Sauerstoffplasma.

Die Gerüst besteht dabei aus einer CAD/CAM-gefrästen Kobalt-Chrom-Legierung, welche mit einer Feinstruktur-Feldspat-Keramik verblendet wird.



Als Grundlage der Studie werden folgende Annahmen überprüft:

- (1) Die Verwendung eines Bonders hat keinen Einfluss auf die Stärke des Haftverbunds
- (2) Eine Vergoldung der Legierungsoberfläche kann den Haftverbund nicht verbessern
- (3) Eine Plasmakonditionierung hat keinen Einfluss auf den Haftverbund
- (4) Die durch das Thermocycling bewirkten Haftkraftverluste der zusätzlich konditionierten Testgruppen unterscheiden sich nicht von denen der Kontrollgruppe.
- (5) Akustische Emissionen können nicht zur Detektion initialer Rissbildung dienen

Die Beurteilung dieser Hypothesen beruht vorwiegend auf den im Schwickerath-Test maximal erreichten Kraftwerten (N), beziehungsweise errechneten Spannungswerten (MPa).

Das wichtigste Zielkriterium, welches jede Testgruppe dabei erreichen sollte, wird durch die DIN EN ISO 9693 vorgegeben. [11] So definiert diese eine Biegefestigkeit von 25 MPa als Mindestanforderung für ein Metall-Keramisches-System, um für den klinischen Einsatz zugelassen zu werden.

Die vorliegende Arbeit setzt sich mit dem metallkeramischen Haftverbund auseinander, stellt verschiedene Ansätze zu dessen Verbesserung dar und versucht zu ermitteln, ob unterschiedliche Oberflächenkonditionierungen edelmetallfreier Legierungen zu einer stärkeren Verbundkraft führen können.

## **1. Grundlagen der Studie**

Ein inniger und belastbarer Verbund zwischen Gerüstlegierung und Verblendkeramik ist ein entscheidender Faktor, um die Langlebigkeit des Zahnersatzes zu gewährleisten. Es stellt sich die Frage, wie es möglich ist, Materialien mit solch unterschiedlichen Eigenschaften, wie sie Metall und Keramik verkörpern, kraftvoll miteinander zu verbinden.

Nach aktuellem Wissensstand sind mehrere Mechanismen für einen solchen Verbund verantwortlich und werden in der Literatur mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung beschrieben. [8,30,40,56,58]

### **1.1 Haftverbund**

#### **1.1.1 Mechanischer Verbund**

Durch die aufgeraute Oberfläche der Legierung entsteht eine mikroretentive Verzahnung zwischen Metall und Keramik. Um eine qualitativ hochwertige Verankerung zu erreichen, ist es unabdingbar, die Legierung mit Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) abzustrahlen. [7,39,58] Neben den benötigten Mikroretentionen wird so sowohl die Oberfläche vergrößert als auch die Benetzbarkeit der Legierung erhöht. [7,58] Die Benetzbarkeit ist sowohl für die Erreichung einer größtmöglichen Kontaktfläche mit mikroretentiver Verzahnung als auch für die Vermeidung von Porositäten zwischen Metall und Keramik von großer Bedeutung. Denn Porositäten stellen meist den Beginn einer Rissbildung innerhalb der Keramik dar. [58]

Ein weiterer wichtiger mechanischer Effekt ist eine auf die Keramik wirkende Druckspannung. Sie erreicht man durch eine präzise Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik (siehe 1.4).

#### **1.1.2 Chemischer Verbund**

Der chemische Verbund gilt als stärkste wirksame Kraft zwischen Metall und Keramik. Er ist hochkomplex und seine Wirkungsmechanismen gelten als noch nicht vollständig definiert und umfassend aufgeklärt.

Durch hohe Temperaturen während des Gusses, während eines Oxidbrandes oder auch während der Keramikbrände reagieren unedle Bestandteile der Gerüstlegierung mit Sauerstoff und bilden eine Oxidschicht. Diese Oxidschicht bildet über Sauerstoffbrücken Bindungen mit Bestandteilen der Keramik. So entsteht eine Oxid-Mischzone, welche einen starken Verbund gewährleistet. Eine nähere Erläuterung findet sich in Abschnitt 2.3.

### **1.1.3 Adhäsiver Verbund**

Ein adhäsiver Verbund kommt durch Van-der-Waals-Kräfte, welche zwischenmolekulare Anziehungskräfte beschreiben, sowie durch Wasserstoffbrückenbildung und Dipol-Wechselwirkungen zustande. Auch wenn diesen im allgemeinen Haftverbund eine eher geringe Rolle zugeschrieben wird, so sind sie doch für die Benetzbarkeit der Legierungsoberfläche von großer Bedeutung.

### **1.1.4 Wärmeausdehnungskoeffizient**

Da die genaue Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Metall und Keramik für einen stabilen Verbund essentiell ist und durch diesen eine erfolgreiche Entwicklung der Metallkeramik erst gelang [8,30,58], soll dieser hier gesondert beschrieben werden.

Der WAK gibt die temperaturabhängige Ausdehnung eines Materials an. Gemessen wird dabei die Längenänderung in  $\mu\text{m}$  pro ein Grad Kelvin oder ein Grad Celsius Temperaturveränderung. Er wird in der Einheit  $10^{-6} \times \text{K}^{-1}$  angegeben, wobei Kelvin- und Celsiusangaben gleichwertig eingesetzt werden können.

Die Werte werden nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{l_{t_2} - l_{t_1}}{l_{t_1}} \div (t_2 - t_1) = \alpha \text{ (Wärmeausdehnungskoeffizient)}$$

( $l$  = Länge des Materials;  $t$  = Temperatur)

Idealerweise liegt der WAK der Keramik etwas niedriger als der des Metalls, wodurch dieses bei der Abkühlung stärker schrumpft und die Keramik parallel zur Grenzfläche etwas gestaucht wird. [8,58] Der aufkommende Druck innerhalb der Keramik ist günstig, da Keramik äußerst druckstabil ist und somit mögliche Rissbildungen unterdrückt werden. Würde der WAK der Keramik höher sein als der des Metalls, so würde die Keramik unter parallele Zugspannung gesetzt, was eine Rissentstehung begünstigen würde. [8,58]

Neben der parallelen Druckspannung kommt es allerdings auch zu einer geringen axialen Zugspannung. Aus diesem Grunde dürfen die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik auch nicht zu unterschiedlich sein, da Keramiken gegenüber Zugspannung wenig resistent sind. [8,58]

Sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht harmonisch abgestimmt, kommt es zu Spannungen und zu einem möglichen Versagen des Verbundes. [30] Für einen erfolgreichen Verbund sollte der WAK des Metalls bis zu  $1 \times 10^{-6} \times K^{-1}$  höher sein als der der Keramik. [8,34,56] Dieser Wert sollte jedoch nicht überschritten werden, um die Verbundstärke nicht zu gefährden.

## **1.2 Aufbau und Bestandteile der Metallkeramik**

Nach Darstellung grundlegender Mechanismen des Haftverbundes sollen nun die Komponenten der Metallkeramik kurzgefasst beschrieben und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Werkstoffe im metallkeramischen System erläutert werden.

### **1.2.1 Keramik**

[8,30,40,58]:

Verblendkeramik stellt die täuschend echte Imitation der verlorengegangenen Zahnhartsubstanz dar.

Keramiken bestehen im Allgemeinen aus einer Mischung von Mineralen und metallischen Oxiden, welche zusammengesintert werden.

Beim Sintern werden Partikel der keramischen Masse bei hohen Temperaturen unterhalb ihrer Schmelzpunkte randständig miteinander verbunden. Es kommt zu einer Verdichtung des Materials und einer volumetrischen Schwindung, da sich Hohlräume und Porositäten schließen.

Entsprechend ihrer Zusammensetzung teilt man dentale Keramiken grob in Oxidkeramiken und Silikatkeramiken ein.

Oxidkeramiken sind aufgrund ihres sehr hohen Gehalts an Metalloxiden, wie Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ) und Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), mechanisch äußerst belastbar, doch sehr opak und somit optisch nicht dem natürlichen Zahn entsprechend. Sie finden ihre Anwendung als Gerüste sowie als Kronen im Seitenzahngebiet. Die weiteren Bestandteile Feldspat und Quarz werden im Folgenden beschrieben.

Silikatkeramiken stellen unter anderem die Verblendkeramiken dar. Sie bestehen aus kristallinen keramischen Phasen, welche in eine amorphe Glasphase eingebettet sind. Ihre Hauptbestandteile sind Feldspat und Quarz.

Feldspäte sind Minerale unterschiedlicher Zusammensetzung. Sie bestehen aus Verbindungen von Silizium mit Aluminium und Sauerstoff sowie Alkali- und Erdalkalimetallen.

Die besondere Eigenschaft des Kalifeldspats ( $K_2O-Al_2O_3-6SiO_2$ ) besteht in seinem inkongruenten Schmelzverhalten, was bedeutet, dass sich seine Struktur nach dem Schmelzen oder Sintern zu neuen Strukturen zersetzt. Genauer sind dies Leucit ( $KAlSi_2O_6$ ), welches den Großteil der kristallinen keramischen Phase darstellt, und eine amorphe Glasphase ( $SiO_2$ ).

Leucit ist für die allgemeine mechanische Festigkeit sowie die Standfestigkeit, welche das Vermögen eines Materials beschreibt, unter hohen Temperaturen formstabil zu bleiben, wichtig. Außerdem erhöht Leucit durch Änderung seiner räumlichen Struktur den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Keramik. Zu beachten ist dies besonders bezüglich der Anzahl und Dauer der Keramikbrände. Da bei jedem Brand mehr Kalifeldspat zerfällt, entsteht mehr Leucit, was den Wärmeausdehnungskoeffizienten steigert. Gleiches gilt für die Dauer des

Brandes. Je länger die Keramik auf über 600 °C erhitzt wird, desto mehr Leucit kann sich bilden. Auf diese Weise lässt sich der WAK der Keramik entscheidend für einen metallkeramischen Haftverbund beeinflussen, was jedoch voraussetzt, dass die Eigenschaften des Leucits bedacht werden und der Vorgang nicht unkontrolliert abläuft.

Der zugesetzte Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) bildet zusammen mit dem Quarz aus dem Kalifeldspat die amorphe Glasphase. Diese ist für die ästhetische Transluzenz der Keramik verantwortlich.

Weiterhin werden den Verblendkeramiken Metalloxide in kleinen Mengen zugesetzt. Sie steigern die mechanische Festigkeit, dienen als Trübungsmittel und als Pigmente zur Förderung der Ästhetik. Von dem gerüstbedeckenden Opaquer zur keramischen Schmelzmasse hin nimmt die Konzentration der Metalloxide ab.

Kaolin, früher bedeutend für die Modellierbarkeit von ungebrannter Keramik und ungebranntem Porzellan, ist aufgrund seiner mechanischen Schwäche heute nur noch in geringsten Mengen enthalten. Es wird durch ausbrennbare organische Werkstoffe, wie Leim oder Stärke, ersetzt.

Des Weiteren werden noch Flussmittel zur Senkung der Schmelzintervalle und Verbesserung der Verarbeitbarkeit sowie ausbrennbare organische Farbstoffe zur Unterscheidung der verschiedenen ungebrannten keramischen Massen beigelegt.

Die zwei wichtigsten Materialkonstanten der Keramik, die mit der Gerüstlegierung abgestimmt werden müssen, sind der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Brenntemperatur. [56] Die Brenntemperatur darf den Soliduspunkt der Legierung nicht überschreiten, da es sonst zu Deformationen des Gerüsts kommen kann.[8] Eingesetzte Verblendkeramiken benötigen deshalb mit 800-980 °C deutlich niedrigere Brenntemperaturen als solche für den vollkeramischen Einsatz. [40]

### **1.2.2 Metallisches Gerüst**

Das metallische Gerüst dient der Verblendkeramik als starre Auflage. Es soll die

gleichmäßige Aufnahme der Kaukräfte und deren Weitergabe an den natürlichen Zahn gewährleisten. Hierbei ist wichtig, dass es fest und starr und unter Kaukräften weder elastisch noch plastisch verformbar ist, da dies die Keramik unter Zugspannung setzen und damit die Restauration versagen würde. [40,58]

Als Werkstoffe für das Gerüst einer Metallkeramik werden üblicherweise Legierungen den elementaren Metallen vorgezogen, da sich die Eigenschaften der Legierung durch die mengengenaue Zugabe der einzelnen Elemente präzise steuern lassen. Die Ausnahme bilden Gerüste aus reinem Gold, hergestellt durch Galvanotechnik, sowie reines Titan. Die Auswahl an Legierungen für das metallische Gerüst ist sehr groß. Im Allgemeinen können diese nach ihrer Herstellungsart sowie ihrer Zusammensetzung unterteilt werden. [58]

Die verschiedenen Herstellungsverfahren umfassen den klassischen Guss, Sintern, beziehungsweise Laser-Sintern, gefräste Legierungen im CAD/CAM-Verfahren sowie galvanisch gebildete Gerüste. Auch wenn CAD/CAM gefräste und laser-gesinterte Gerüste von hochpräzisen Maschinen produziert werden, so konnte eine eindeutige und klare Überlegenheit einer der Herstellungsarten gegenüber den anderen bisher nicht nachgewiesen werden. [32,36,44,55]

Im Hinblick auf die Zusammensetzung von Legierungen unterscheidet man grob zwischen Edelmetall(EM)-Legierungen und edelmetallfreien(EMF)-Legierungen. EM-Legierungen enthalten meistens Gold in unterschiedlich hohen Anteilen. Sie stellen das klassische und bewährteste Gerüstmaterial dar. Die goldhaltigen Legierungen sind durch ihre reaktionsträgen Bestandteile äußerst biokompatibel und stellen durch ihre warme Farbe eine sehr ästhetische Grundkonstruktion dar. [8,30,58] Sie bilden mit keramischen Massen einen sehr guten und langlebigen Haftverbund, welcher sowohl in vitro als auch in vivo nachgewiesenermaßen dem Haftverbund von EMF-Legierungen überlegen ist. [4,12,46,48,56,66,67]

Doch stellt der hohe Goldpreis ein offensichtliches Problem dar, was einen hohen Bedarf an der Schaffung gleichwertiger Alternativen bedingt.

EMF-Legierungen werden bereits lange klinisch für Gerüste verwendet und

erzielen ebenfalls sehr gute Resultate. [6,12,28,30,55] Am weitesten verbreitet sind Legierungen auf Nickel-Chrom- und Kobalt-Chrom-Basis. Auch Titan als Gerüstmaterial ist Gegenstand vieler Studien, doch ist die Qualität des Haftverbundes umstritten und nicht gleichzusetzen mit der anderer Materialien. [6,46,65] Klinische Vergleiche mit EM-Legierungen konnten dies bestätigen. [67] In Mittel- und Nordeuropa erhalten Kobalt-Chrom-Legierungen den Vorzug, was mit dem allergisierenden Potenzial des Nickels zusammenhängt. [6,8] So sollen 8-15 % der Bevölkerung gegenüber Nickel sensibilisiert sein. [8] Neben ihrer Kostengünstigkeit bieten EMF-Legierungen den Vorteil, bei leichterem Gewicht fester und steifer zu sein als Gold und können somit der spröden Keramikverblendung als gutes Gerüst dienen. [50]

### **1.2.3 Oxidschichten und damit verbundenes Bruchverhalten**

Die Oxidschicht spielt eine große Rolle im metallkeramischen System. Optimalerweise soll sie dicht, homogen und gleichzeitig dünn sein, um einen guten Verbund zu gewährleisten. [58]

Primär entsteht eine Oxidschicht unter hohen Temperaturen durch die Reaktion unedler metallischer Elemente mit Sauerstoff an der Oberfläche einer Legierung. Dies geschieht bereits während des Gusses oder durch einen gesonderten Oxidbrand. Ziel des Oxidbrandes ist es, eine dichte homogene Oxidschicht zu erzeugen. [58] Diese Elemente verlieren durch die Bindung mit Sauerstoff ihre metallischen Eigenschaften, wodurch es zu einer Diffusion weiterer Metalle zur Oberfläche kommt. [30] Da diese oxidieren, kommt es zur Ausbildung einer kontinuierlichen Oxidschicht, welche retentiv und adhäsiv mit dem Metallgerüst verbunden ist. [58] Werden nun die keramischen Schichten aufgebrannt, so bilden sich durch die erneut hohen Temperaturen atomare Bindungen zu Elementen der Keramik. Dies geschieht vor allem über Sauerstoffbrücken. [40,58]

Durch die oberflächlichen Diffusionen zwischen, in und an der Grenzschicht kommt es zu einem allmählichen Übergang der beiden Werkstoffe ineinander, was einen starken Verbund ergibt. [8,30,40]

Die Elemente der Legierung und Keramik, die diese Bindung ermöglichen,



werden Oxidbildner genannt.

Da hochgoldhaltige EM-Legierungen von sich aus jedoch keine Haftoxide bilden würden, werden den aufbrennfähigen Legierungen unedlere Oxidbildner, wie Zinn, Indium oder Gallium, in kleinen Mengen hinzugegeben. [8,30,56]

EMF-Legierungen hingegen enthalten auch ohne weitere Zusätze genügend Bestandteile, um eine starke Oxidschicht zu bilden. Besonders Chrom wurde als wichtiger Oxidbildner nachgewiesen. [8,36,58] Doch gibt es auch spezielle aufbrennfähige Legierungen, welchen beispielsweise Gallium oder Cer zugesetzt wird. [58]

Metallkeramische Restaurationen auf EMF-Basis zeigen eine höhere Versagens- und Fehlerrate als solche auf EM-Gerüsten. Der Hauptgrund für diesen Nachteil ist ein schwächerer Verbund der Legierung mit Keramik. Dieser ist bedingt durch die exzessive Bildung einer dicken Oxidschicht bei hohen Temperaturen. [8,9,28,30,33,52,56,66] Wenn auch im Allgemeinen die Bildung dieser Oxide unabdingbar ist, so wird eine zu dicke Schicht unter Belastung zum Schwachpunkt.

Dies zeigt sich im Bruchverhalten dieser Restaurationen. So zeigen Prüfkörper mit EMF-Legierungen zumeist entweder adhäsives Bruchverhalten an der Grenzschicht von Oxidschicht zu Metall oder Keramik oder aber ein kohäsives Bruchverhalten innerhalb der Oxidschicht selbst. [6,9,28,33,52,55,63] Dies bedeutet, dass die Oxidschicht der Schwachpunkt bei der EMF-Metallkeramik ist. Metallkeramiken auf goldhaltigen Gerüsten hingegen zeigen in den allermeisten Fällen ein kohäsives Versagen innerhalb der Keramik. [3,28,46,65]

Dieses unterschiedliche Bruchverhalten zeigt, dass die Qualität des Haftverbundes zwischen Gerüst und Verblendkeramik durch die Zusammensetzung und Ausdehnung der Oxidschicht maßgeblich bestimmt wird. Ziel des Haftverbundes sollte es sein, mindestens die Stärke der Einzelkomponenten zu erreichen.

Aus diesem Grunde gibt es viele Bemühungen der Forschung, durch Modifikation der Legierungsoberfläche und der Verbindungsschicht die Widerstandskraft und Lebensdauer der Restaurationen zu optimieren.

### 1.3 Verfahren zur Haftverbundprüfung

Die Qualitätsermittlung genutzter Werkstoffe ist absolut notwendig, um die klinische Einsetzbarkeit zu gewährleisten. Dazu müssen die Kräfte in Verbundprüfungen möglichst den Belastungen entsprechen, welchen die Restaurationen im Mund ausgesetzt sind.

Man unterscheidet zwischen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen.

Die mechanischen Kräfte, welche vor allem durch Kaubewegungen entstehen, sind Druck- und Zugkräfte. Diese wirken innerhalb der Restauration kombiniert als Biege-, Scher- und Torsionskräfte, je nach ihrer Ausrichtung zueinander. [42,58] Zudem ist der Zahnersatz hohen Temperaturdifferenzen von bis zu 90 °C ausgesetzt, [42] welche akut auftreten und besonders an kompositären Restaurationen, wie Metallkeramiken, durch unterschiedliches Ausdehnungsverhalten für Spannungen zwischen den Werkstoffen sorgen können. [53] Zusätzlich wirken die Feuchtigkeit in der Mundhöhle und ein schwankender pH-Wert korrosiv und können dadurch den Haftverbund schwächen. [29,42]

Dies bedeutet, dass verschiedene Werkstoffprüfverfahren nötig sind, um die Widerstandsfähigkeit und Langlebigkeit eines Werkstoffes beziehungsweise einer Werkstoffkombination unter den belastenden Einflüssen zu definieren. Entsprechend den beschriebenen Belastungen gibt es verschiedene Prüfverfahren, welche die Reaktion der Werkstoffe testen:

Die häufigsten Haftverbundprüfungen werden in der entsprechenden Literatur beschrieben und sind beispielhaft in Abbildung 1 dargestellt. [3,26,29,42,53]

Diese beinhaltet Schlag-, Druck-, Biege-, Torsions-, Zug- und Schertests sowie Verfahren, welche die genannten kombinieren. [29] Den einzigen normierten Test stellt dabei die Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath dar. [11] Das Bestehen der durch DIN EN ISO 9693 festgelegten Untersuchung ist für jedes Metall-Keramische-System Voraussetzung, um zur klinischen Anwendung zugelassen zu werden.

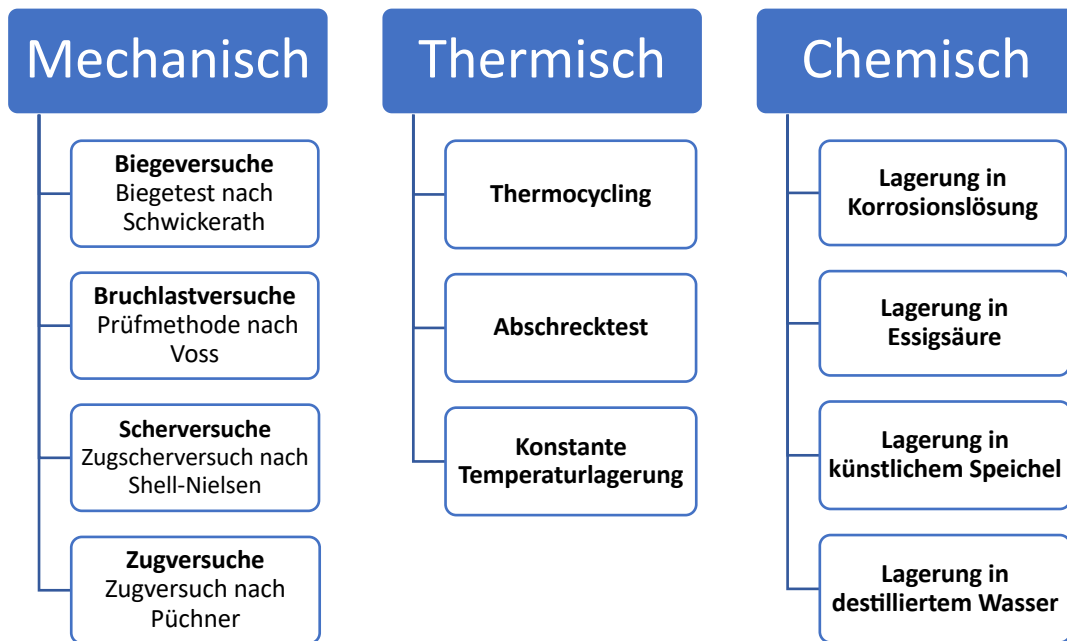


Abbildung 1: Verfahren der Haftverbundprüfung (nach Schwalbe [53])

Weiterhin können Prüfkörper physikalischen und chemischen Belastungen ausgesetzt werden, welche die Bedingungen der Mundhöhle imitieren sollen, um so deren korrosiven Einfluss zu überprüfen. Auch die Kombination einer chemischen oder thermischen Alteration mit einer sich anschließenden mechanischen Belastungsprobe findet häufig Anwendung.

Die Prüfverfahren, welche in der vorliegenden Studie Anwendung finden, werden im Folgenden dargestellt.

### 1.3.1 Mechanische Prüfung: Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath

Das mechanische Prüfverfahren dieser Studie ist der Drei-Punkt-Biegetest nach Schwickerath. Dieser ist in der DIN EN ISO 9693 als gültiges Prüfverfahren zur Ermittlung klinischer Anforderungen an Metall-Keramik-Systeme enthalten. [11]

Die Mindestanforderung entspricht dabei einer Biegefestigkeit von 25 MPa, welche moderne Metallkeramiken in der Regel leicht erreichen. [26,30,42,53]

Zur Ermittlung dieses Wertes müssen aus der Legierung genau genormte rechteckige Prüfkörper hergestellt werden, auf welche die Keramiksicht mittig gesintert wird. Der Prüfkörper liegt dabei mit den Enden auf, während eine Finne senkrecht auf die Unterseite der Legierungen drückt. Dies führt zu senkrecht

wirkenden Druck- und Zugkräften, da der Prüfkörper teilweise gestaucht und teilweise gedehnt wird, sowie zu daraus resultierenden horizontalen Scherkräften zwischen Metall und Keramik. [26] Dieses Prüfverfahren kann folglich die Schwächen eines Werkstoffes gegenüber mehreren einwirkenden Kräften definieren. Die größten Kräfte wirken an den Enden der Keramiksicht, was hier meist zum initialen Rissbeginn führt. [3,69]

Ein solcher Biegeversuch ermöglicht eine gute Darstellung mechanischer Eigenschaften der metallkeramischen Systeme. [58] Während andere mechanische Prüfverfahren nicht genormt sind und weder vereinheitlichte Prüfkörpergeometrien noch Versuchsbedingungen aufweisen, sind die Ergebnisse des Schwickerath-Tests aufgrund der Normierungen reproduzierbar und vergleichbar. [53,58,60] Auch werden die Prüfkörper in realitätsnahen Materialsichtstärken hergestellt und getestet. [53] Ein Nachteil dieses Biegeversuchs ist es, dass starre Werkstoffe mit hohem Elastizitätsmodul biegegeister sind und somit eine bereits höhere Kraft einwirken muss, um den Verbund an sich zu testen. [26,30]

Insgesamt gesehen, ist die Verbundprüfung nach Schwickerath aufgrund ihrer sehr guten Reproduzierbarkeit, Vergleichbarkeit und der realitätsnahen Widerspiegelung einwirkender Kräfte gut für die Haftverbundkraftprüfung geeignet.

### **1.3.2 Thermische Belastung: Thermocycling**

Die sich in der Mundhöhle befindenden Restaurationen werden durch Zufuhr kalter und heißer Nahrungsbestandteile starken Temperaturschwankungen ausgesetzt. Studien zeigen, dass die Verbundstärke metallkeramischen Zahnersatzes durch feuchtes Umgebungsmilieu um 20-30 % geschwächt werden kann. [47] Diese Temperaturschwankungen können bereits im Metall-Keramischen-System vorhandene Spannungen verstärken und ein frühzeitiges Versagen begünstigen.

Um diesen Einfluss zu evaluieren, können Prüfkörper entweder schlagartig großen Temperaturdifferenzen von 100 °C oder mehr ausgesetzt werden, wie es im Abschrecktest durchgeführt wird, oder im Thermocycling eine Vielzahl von

Zyklen moderaten Temperaturunterschieds durchlaufen. Ebenso kann eine konstante Lagerung der Prüfkörper in einem Wasserbad, welches auf physiologische 37 °C erhitzt wird, durchgeführt werden. [53,59]

Rein mechanische Prüfungsverfahren stellen den Haftverbund von Prüfkörpern dar, ohne dabei zu unterscheiden, welchen Einflüssen diese ausgesetzt wurden. Da es aber von großem Interesse ist, Prognosen über die Langlebigkeit des Zahnersatzes durch Simulation möglichst realitätsnaher Verhältnisse zu treffen, werden bei Studien unterstützende künstliche Alterungsverfahren eingesetzt.

Das Thermocycling dient dieser künstlichen Alterung. Hierzu werden die Prüfkörper in verschiedenen temperierte Wasserbäder eingebracht, wodurch diese Temperaturdifferenzen von meist 50 °C ausgesetzt werden. [29]

Studien zeigen, dass Thermocycling deutlichen Einfluss auf die Haftverbundstärke haben kann. [55,65] Dies ist auf eine Hydrolyse zurückzuführen, welche bei Lagerung im korrosiven Medium auftritt. [40,42,47] So werden durch Feuchtigkeit Silizium-Sauerstoff-Bindungen geschwächt, wodurch keramische Partikel leichter herausgelöst werden können. Dies kann eine Rissentstehung begünstigen und somit die Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit der Metallkeramik herabsetzen.

### **1.3.3 Versagensmusteranalyse anhand akustischer Emissionen**

Bilden sich durch Spannungen Risse in spröden Materialien, wie Keramiken, können sich diese nicht wieder schließen. [29] Durch jede erneute Belastung vergrößern sich diese und können schließlich unterhalb von kritischen Belastungsgrößen Auslöser von Brüchen werden.

Die Rissentstehung und deren Art kann bei rein mechanischen Prüfverfahren kaum erkannt werden. [3,5,13,37,54]

Bei der Rissentstehung wird gespeicherte Energie freigesetzt, was zu elastischen Wellen innerhalb des Materials führt, welche als akustische Emissionen erkennbar werden. Solche Emissionen werden auch von Mikrorissen gebildet, welche weder makroskopisch noch durch ein konventionelles mechanisches Prüfverfahren zu erkennen sind. [3,5,13,37,54]

Simultane Aufnahmen und spätere Analysen dieser Emissionen haben sich als

sehr förderlich erwiesen, um eine Rissentstehung zu detektieren, bevor ein Versagen der Prüfkörper im Rahmen des rein mechanischen Tests deutlich wird. [13] So zeigen vergleichende Studien, dass bereits bei 19-66,4 % geringerer Kraftereinwirkung als zum finalen Versagen nötig gewesen wäre, eine Rissentstehung mittels akustischer Emission nachzuweisen war. [13]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es durch eine Kombination des Schwickerath-Tests mit der Schallemissionsanalyse möglich wird, das Riss- und Bruchverhalten eines metall-keramischen Systems zu erfassen und Aussagen über die Qualität des Werkstoffverbunds zu machen. Das vorgeschaltete künstliche Alterungsverfahren mittels Temperaturlastverfahren ist von großer Bedeutung. Es ermöglicht eine Beurteilung von Prüfkörpern unter realitätsnahen Bedingungen. [3,5,13,37,54]

## **2. Material**

Bei der Wahl der für die Testkörper verwendeten Legierung und Keramik wurde darauf geachtet, dass diese keinen Bezug zu den Herstellerfirmen der Bonder haben. Dies gewährleistet, dass keiner der Haftvermittler durch eine Verwendung im System eines Herstellers Vorzüge erhält und dass somit alle Produkte unter gleichen Voraussetzungen getestet werden.

Die gewählte Kombination der Keramik und Legierung wird jedoch von den Herstellern empfohlen.

### **2.1 EMF-Legierung**

Für das metallene Gerüst der Testkörper wurde die edelmetallfreie CAD/CAM-gefräste Legierung Zenotec NP (Wieland Dental + Technik GmbH & Co., Pforzheim, Deutschland; REF 000659133, LOT U39360) ausgewählt. Der Hersteller gibt folgende Eigenschaften an [22]:

*Tabelle 2.1: Eigenschaften der Legierung „Zenotec NP“*

Legierungstyp	3
Dichte	8,8 g/cm <sup>3</sup>
Vickershärte	300 HV 5/30
WAK-Wert	(25-500 °C) 14,4 * 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
E-Modul	210 GPa
0,2 % Dehngrenze	330 MPa
Bruchdehnung	7 %
Massengehalte aller Bestandteile	Co 63 %, Cr 29 %, Mo 6 %, Mn • Nb • Si • Fe, Kobalt-Chrom

### **2.2 Verblendkeramik**

Zur Verblendung der Metallstreifen wurde die feldspatfreie Keramik IPS Style Ceram (Ivoclar Vivadent AG, Fürstentum Liechtenstein) gewählt. Folgende

Komponenten wurden dazu verarbeitet [19]:

*Tabelle 2.2: Verwendete Bestandteile der Keramik „IPS Style Ceram“*

Komponente	WAK Ø (25–500 °C) [ $10^{-6}/K$ ]	Glastransformations-temperatur [°C]	REF	LOT
IPS Style Ceram Powder Opaquer 870, A2, 18 g	13,6 ± 0,5	540 ± 20	673149	U32913
Powder Opaquer Liquid, 60 ml	-	-	673371	U26740
IPS Style Ceram Dentin, A2, 100 g	12,2 ± 0,5	525 ± 20	673276	U24660
Build-up Liquid allround, 60 ml	-	-	673375	U26743

### 2.3 Metall-Keramik-Bonder

Die Auswirkung auf den Metall-Keramik-Haftverbund wurde bei den nachfolgenden Bondern getestet. Zu Zwecken der Übersichtlichkeit und der wissenschaftlichen Betrachtung werden die Produkte im weiteren Verlauf entsprechend ihrer Nummerierung benannt.

#### **Bonder 1:**

Chrom-Kobalt-Bonding; Firma bredent GmbH & Co. KG, Senden, Deutschland; 19 g; REF 52000320; LOT 421248

Durch Bonder 1 soll laut Hersteller eine mikrofeine keramische Schicht zwischen Metall und Keramik erzeugt werden, welche Differenzen des Wärme-



ausdehnungskoeffizienten (WAK) ausgleichen soll. Zudem soll die Bildung der Oxidschicht verringert werden. [14]

**Bonder 2:**

GC Initial INmetalbond Firma; GC EUROPE N.V., Leuven, Belgien; 4 g; Prod. No: 877050; LOT 201404031

Der zweite Bonder soll laut Produktangabe sowohl die Bildung von Oxiden unterdrücken als auch die Differenz der WAKs neutralisieren. [17]

**Bonder 3:**

Crea Alloy Bond; Firma Creation Willi Geller International GmbH, Meiningen Österreich; 8 g; REF 000080; LOT C842F1

Durch Bonder 3 sollen laut Hersteller austretende Metalloxide neutralisiert und eine Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten ausgeglichen werden. Zudem soll er eine ästhetische warme Grundfarbe erzielen. [15]

**Bonder 4:**

Universal NP-Bonder Paste; Firma Dentsply International Inc., York, Pennsylvania, USA; 4 ml; REF 5368900501; LOT 129599

Metall-Keramik-Bonder 4 soll nach Herstellerangabe den Haftverbund durch eine homogene Verglasung der Oberfläche stärken. [16]

**Bonder 5:**

NP-Primer; Firma Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland; 2 ml; LOT 10814

Laut Produktangabe soll Bonder 5 eine unkontrollierte Oxidation der NEM-Legierungsoberfläche verhindern. Auch soll die Benetzbarkeit der Gerüstoberfläche durch die Keramik verbessert werden. [18]

**Bonder 6:**

VITA NP-Bond Paste, VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Bad Säckingen, Deutschland; 5 g; LOT 49511

Bonder 6 soll laut Hersteller zu einer Art elastischen Zwischenschicht werden, welche durch WAK-Differenz auftretende Spannungen abpuffern kann. [20]

**2.4 Sonstige Arbeitsmittel**

Diamantwalze:	Firma Horico, REF H112014, LOT 22669
Hartmetallfräser:	Firma Komet Dental, REF H251NEX104060
Punktstrahlgerät:	P-G 400; Harnisch+Rieth GmbH+Co.KG, Winterberg, Deutschland
Strahlmittel:	Cobra 125 µm, rosa; Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); Renfert GmbH, Hilzingen, Deutschland
Keramik-Isoliermittel:	Carat; Hager & Werken GmbH & Co. KG, Duisburg, Deutschland, 10 ml REF 604222ISOL
Keramikkbrennofen:	VITA Vacumat 40; Firma VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Bad Säckingen, Deutschland
Plasmaanlage:	Type Yocto IV; Niederdruck-Plasmaanlage; Manuf.: 2016; Serial No.: 116008; Firma Diener electronic GmbH + Co. KG, Ebhausen, Deutschland Verwendeter Sauerstoff: Reinheit 100 %

Sputter: SCD 005 Cool Sputter Coater; Firma BAL-TEC AG,  
Fürstentum Liechtenstein,  
Verwendetes Gas: Argon; Reinheit 5.0

Prüfmaschine für den  
Drei-Punkt-Biegetest: Zwick Z010; Zwick GmbH & Co. KG, Ulm,  
Deutschland

Thermocycling-Anlage: Firma Haake, Karlsruhe, Deutschland

Einbettkunststoff: Palavit G, Firma Heraeus Kulzer GmbH, Hanau,  
Deutschland; Polymer LOT R010027; Monomer LOT  
010464

Schleifmaschine für die  
Querschleife: Metaserv; Firma Buehler, USA

Schleifpapier/  
Polierscheibe: Firma Buehler, USA; Körnungen 600, 1200, 2500,  
4000 sowie feingeflocktes Synthetiktuch

Diamantpolierpaste: Metadi II, 6 µm, 10 g; Firma Buehler, USA  
Diapat S, 3 µm; Firma Jean Wirtz, Düsseldorf,  
Deutschland

### **3. Methode**

#### **3.1 Anfertigung der Prüfkörper**

In dieser Studie wurden 9 verschiedene Methoden zur Herstellung des metall-keramischen Haftverbunds untersucht: eine Kontrollgruppe ohne zusätzliche Oberflächenkonditionierung, die Applikation von 6 kommerziell vertriebenen Bondern, das Aufbringen einer Gold-Palladium-Schicht durch Sputtern sowie eine oberflächliche Reinigung beziehungsweise Aktivierung durch Plasma. Da auch der Einfluss eines künstlichen Alterungsverfahrens überprüft werden sollte, wurden zu jeder dieser Methoden zwei Testreihen angefertigt.

Die Maße, welchen die herzustellenden Prüfkörper entsprechen müssen, sind in der DIN EN ISO 9693 festgelegt. [11] Die ISO-Norm gibt weiterhin vor, dass mindestens 6 Prüfkörper benötigt werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erreichen. Um eine höhere Aussagekraft zu erzielen und einen möglichen vorzeitigen Verlust eines Prüfkörpers zu kompensieren, wurden für jede Testreihe 10 Prüfkörper für den Haftverbundtest gefertigt.

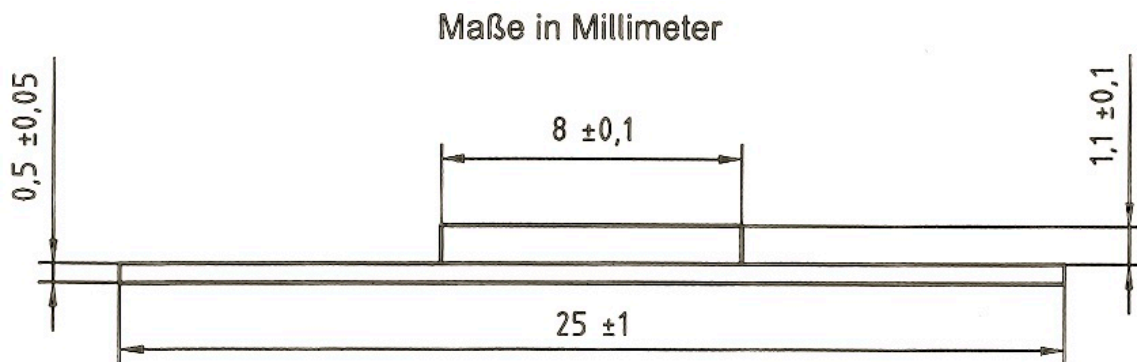


Abbildung 3.1: Maße der Prüfkörper aus DIN EN ISO 9693 [11]

Bei der Anfertigung der Prüfkörper wurde darauf geachtet, alle Prozesse präzise zu standardisieren. Dies bedeutet, dass bis auf die direkte Applikation und Anwendung des Bonders divergierende Anweisungen der Hersteller bezüglich zusätzlicher Oxid- oder Wash-Brände sowie unterschiedlicher Sandstrahl-

körnung und eines unterschiedlichen Sandstrahl-drucks im Sinne der Vergleichbarkeit vereinheitlicht wurden.

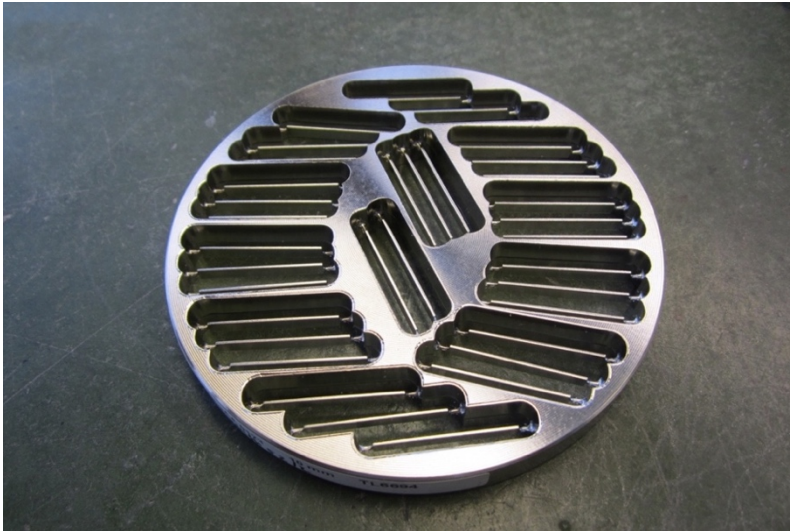
Um die Verblendung der Prüfkörper gleichmäßig zu gestalten und um eine schnellere Verblendung zu ermöglichen, wurde eine hochpräzise Messingschablone angefertigt. Diese besteht aus einem Hauptkörper, welcher Vertiefungen für 11 Prüfkörper aufweist und mittig Stege besitzt. Diese Stege entsprechen den Vorgaben durch die DIN EN ISO 9693 für die Größe des aufzubrennenden Keramikblocks. Zur seitlichen Begrenzung des Keramikblocks wurden zwei Messingplatten aufgeschraubt. Die Form ermöglicht eine erhöhte Präzision und Vereinfachung mehrerer Schritte bei der Herstellung der Prüfkörper.

### **3.1.1 Anfertigung der Legierungsstreifen**

Entsprechend den Vorgaben durch die ISO-Norm wurden 300 Metallstreifen durch die Firma Wieland Dental + Technik GmbH & Co., Pforzheim, aus den Zenotec NP-Rohlingen herausgefräst. Dies entsprach acht Trägerrohlingen zu 35 Metallstreifen sowie einem neunten Trägerrohling mit 20 Metallstreifen. Die einzelnen Metallstreifen wurden mit einem walzenförmigen Diamanten mit 25.000 Umdrehungen/min<sup>-1</sup> aus dem Träger herausgelöst.

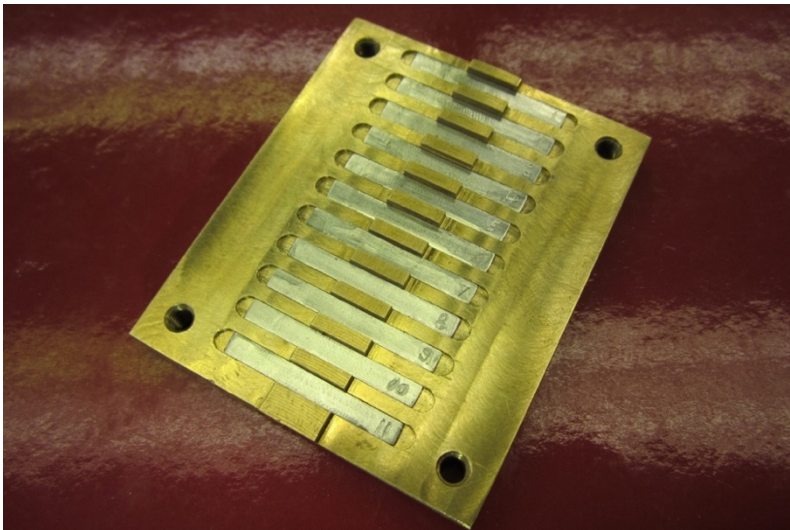
Jeder einzelne Streifen wurde in allen Dimensionen mit einer digitalen Messlehre auf Abweichungen von den ISO-Vorgaben bis in den Hundertstelmillimeterbereich überprüft und - wenn nötig - korrigiert. Dies geschah, auch nach Herstellerangabe im Sinne einer Vorbehandlung des Gerüsts, mit Hartmetallfräsern für Kobalt-Chrom-Legierungen mit 20.000 Umdrehungen/min<sup>-1</sup> im Handstück. Da die Oberflächenbeschaffenheit sehr große Bedeutung für den durchgeführten Haftverbundtest hat, wurden die Oberflächen aller Metallstreifen mit diesen Fräsern gleichmäßig bearbeitet. Die jeweils am Rand und in der Mitte der Metallstreifen gemessenen Dicken sowie deren Mittelwert wurden für die spätere Berechnung nach ISO-Norm notiert und die Legierungsstreifen am Rand durchnummeriert. Obwohl alle Rohlinge dem gleichen LOT entsprangen, wurden die Metallstreifen der verschiedenen Träger gleichmäßig auf die Testreihen

verteilt. Dies geschah auch,



*Abbildung 3.2: Zenotec NP Disc mit CAD/CAM-gefrästen Legierungsstreifen*

um etwaige Abnutzungserscheinungen der Fräser auszugleichen, da diese einen Einfluss auf die Oberflächengeometrie hätten haben können. Diese Verfahrensweise sorgt somit für weitestgehend homogene Testbedingungen.



*Abbildung 3.3: Fertige Legierungsstreifen in der Präzisionsschablone*

### 3.1.2 Konditionierung der Legierungsoberfläche

#### Grundlegende Konditionierung

Zur ersten Konditionierung wurde die Legierungsoberfläche sandgestrahlt. Dazu wurden zunächst die Metallstreifen in die Schablone eingelegt und der zu verblendende Bereich lateral mit Klebeband abgeklebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die sandgestrahlte Fläche beidseitig 0,5-1 mm breiter war als der spätere Keramikblock. Somit wurde sichergestellt, dass sich die Ränder der Keramik vollkommen auf der sandgestrahlten Oberfläche befanden und somit keine Rissinitiation begünstigt wurde. Die Metallstreifen wurden mit dem Klebeband auf eine Box geklebt und mit 120 µm grob gekörntem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und einem Druck von 2 bar zweimal gleichmäßig abgestrahlt. Dies geschah aus einer Entfernung von 2 cm und unter einem Winkel von ungefähr 45°. Anschließend wurden diese Metallstreifen zur Reinigung abgedampft. Nach dem Sandstrahlen wurden die Proben nur noch mit einer Pinzette angefasst.

Das weitere Vorgehen variierte je nach Testreihe. Während die Kontrollgruppe sowie die Testreihen der Bonder nur der ersten manuellen Beschichtung und dem ersten Brand zugeführt wurden, wurde die Oberfläche der Sputter-Gruppe und der Plasma-Gruppe zusätzlich behandelt.

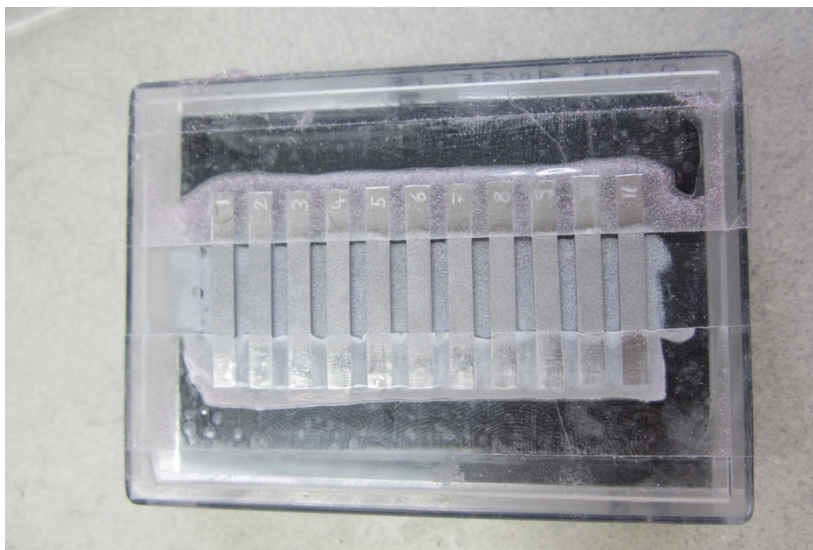
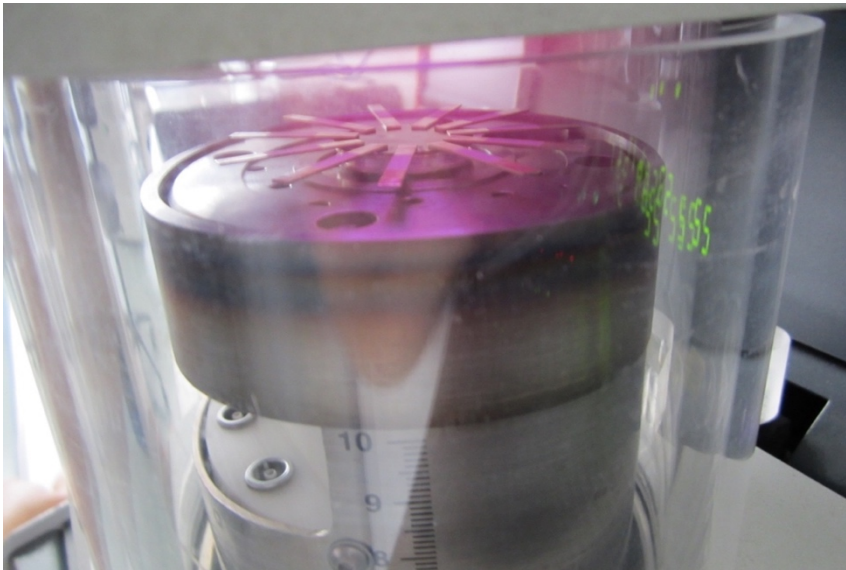


Abbildung 3.4: Sandgestrahlte Legierungsstreifen mit schützendem Klebeband

### Sputter-Gruppe

Die gestrahlten und gereinigten Metallstreifen wurden ohne zeitlichen Verzug mit einer doppelseitig klebenden Folie auf einen Probenhalter aufgebracht. Um eine ununterbrochene Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurde von unten ein kleiner Tropfen Silberlack zwischen Probenhalter und Metallstreifen appliziert. Der Probenhalter wurde im Sputter (Arbeitsabstand: 50 mm; Betriebsgas: Argon; Arbeitsdruck: 0,5 mbar) platziert. Anschließend wurde ein Vakuum erzeugt.



*Abbildung 3.5: Testkörper während des Besputterns*

Nach viermaligem Ausspülen der Kammer mit Argon-Gas wurden die Legierungsstreifen für 100 Sekunden mit einem Sputterstrom von 60 mA besputtert. Beim Sputtern gehen Atome eines Feststoffes durch Beschuss mit Ionen in die Gasphase über und scheiden sich an Objekten ab. Das Target, aus dem die Atome herausgeschossen werden, bestand aus einer Gold-Palladium-Legierung (Verhältnis Au 80:20 Pd). Laut Herstellerangaben entsprach die erzeugte Schicht einer Dicke von 25-30 nm. Die Proben wurden entnommen und der basal angebrachte Silberlack konnte restlos und ohne Widerstand abgeschoben werden. Anschließend wurde die erste Schicht - wie unten beschrieben - ohne zeitlichen Verzug aufgebrannt.

### Plasma-Gruppe

Die Metallstreifen wurden nach dem Strahlen und Abdampfen unverzüglich in



den Plasmaofen eingebracht. Dieser wurde mit reinem Sauerstoff bei einem Vordruck von 0,3 bar betrieben. Durch gläserne Probenhalter hatten die Proben einen Arbeitsabstand von 9 mm zur Elektrode. Die Verweildauer entsprach 15 Minuten bei einer Stromstärke von 40 Watt. Nach der Entnahme aus dem Plasmaofen wurden die Proben unverzüglich der ersten manuellen Beschichtung und dem ersten Brand zugeführt, was im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.



*Abbildung 3.6: Testkörper während der Konditionierung durch Sauerstoffplasma*

### **3.1.3 Applikation und Brand der Kontaktschicht**

Nachdem die Metallstreifen in die Messingschablone gelegt worden waren, erfolgte abermals eine Abklebung. Diese schloss exakt an den Rändern des zu verblendenden Bereiches ab. Die erste Beschichtung der Legierungsoberfläche erfolgte je nach untersuchter Testreihe unterschiedlich. Die Applikation und Verarbeitung der Bonder entsprachen genau den Herstellerangaben. Alle Brände erfolgten im Vakuum.

Die entsprechenden Brennparameter sind in folgender Tabelle dargestellt:

*Tabelle 3.1.3: Brennparameter der Metall-Keramik-Bonder*

Bonder	Starttemperatur [°C]	Trockenzeit [min]	Heizrate [°C/min]	Endtemperatur [°C]	Haltezeit [min]
1	650	0:00	55	980	keine
2	550	6:00	80	980	1:00 (kein Vakuum)
3	550	6:00	80	980	1:00
4	575	7:00	55	980	2:00
5	600	3:00	100	950	1:00
6	600	6:00	60	960	1:00

Kontrollgruppe/  
Sputtergruppe/  
Plasmagruppe: Es wurde entsprechend den Angaben des Keramikherstellers ein Wash-Brand durchgeführt. Dieser entsprach dem 1. Opaquerbrand (siehe Tabelle 3.1.4). Das Opaquerpulver wurde dazu sehr dünn mit dem Opaquer-Liquid angemischt und unter hohem Anpressdruck mit einem Opaquerpinsel dünn einmassiert. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.

Bonder 1: Bonder 1 lag als einziges Produkt in Pulverform vor. Es wurde mit destilliertem Wasser dünn angemischt, mit einem Malfarbepinsel einmassiert und deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift; die Testkörper wurden geriffelt.

Bonder 2: Der pastöse Bonder wurde gut umgerührt, anschließend mit dem Opaquerpinsel einmassiert und dünn, aber deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.

Bonder 3: Der pastöse Bonder wurde gut umgerührt, anschließend mit dem Opaquerpinsel einmassiert und dünn, aber deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.

- Bonder 4: Der pastöse Bonder wurde gut umgerührt, anschließend mit dem Opaquerpinsel einmassiert und dünn, aber deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.
- Bonder 5: Der pastöse Bonder wurde gut umgerührt und anschließend mit dem Opaquerpinsel unter hohem Druck einmassiert und dünn, aber deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.
- Bonder 6: Der pastöse Bonder wurde gut umgerührt, anschließend mit dem Opaquerpinsel einmassiert und dünn, aber nicht deckend aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift.

#### **3.1.4 Aufbrennen der Keramik**

Nach dem Wash- oder Bonderbrand wurde mit allen Proben einheitlich verfahren. Zunächst wurden alle Prüfkörper abgedampft. Anschließend wurde der Opaquer mit dem zugehörigen Liquid angemischt und mit einem Opaquerpinsel deckend auf die Kontaktschicht aufgetragen. Seitliche Überschüsse wurden abgestreift und die Proben wurden geriffelt. Der Pinsel wurde zwischen den einzelnen Proben mit destilliertem Wasser gereinigt und angefeuchtet. Anschließend wurden die Opaquerschichten entsprechend Tabelle 3.1.4 gebrannt.

Nachdem die gebrannten Prüfkörper abgedampft worden waren, wurden diese in die Messingschablone gelegt und die seitlichen Platten wurden aufgeschraubt. Die Schablone wurde zuvor mit dem Keramik-Isoliermittel dünn ausgestrichen.

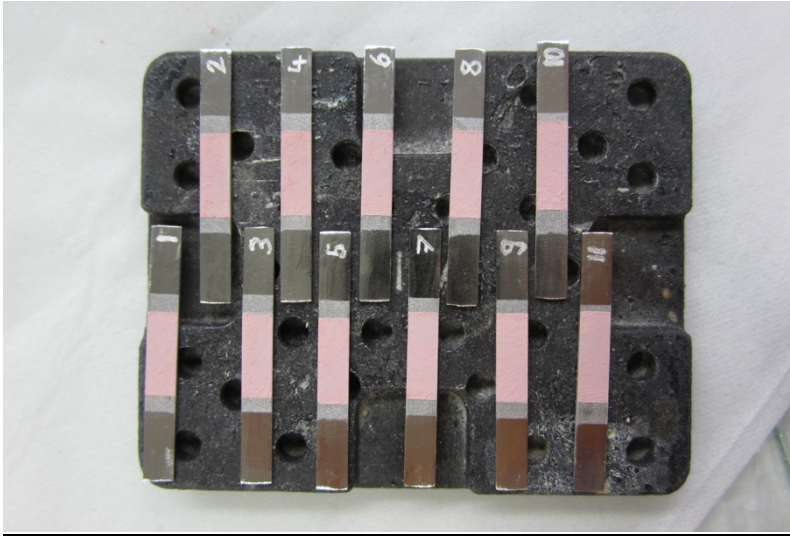


Abbildung 3.7: Legierungsstreifen mit ungebrannter Opaquer-Schicht

War es wegen einer möglichen Anhaftung von keramischen Partikeln an den Seiten der Metallstreifen nicht möglich, diese drucklos in die Schablone zu legen, so wurden die Seiten vorsichtig mit einer Rasierklinge gereinigt. Die keramische Dentinmasse wurde mit dem Build-up Liquid angemischt und mit einem Modellierpinsel vom Boden der Passform nach oben hin aufgefüllt. Für die Reinigung und das Anfeuchten des Pinsels wurde wieder destilliertes Wasser verwendet. Danach wurde mit einem Kosmetiktuch die Keramik verdichtet und überschüssiges Wasser aufgenommen. Mögliche Unterschüsse wurden aufgefüllt und die Keramik erneut verdichtet. Mit einer auf den Messingstegen abgestützten Rasierklinge wurden Überschüsse entfernt und die Keramik entsprechend den geforderten Maßen geglättet. Die aufgeschraubten Platten wurden gelöst und die Prüfkörper vorsichtig aus der Schablone gehoben. Es erfolgte der erste Dentinbrand entsprechend der Tabelle 3.1.4.

Die gebrannten Prüfkörper wurden erneut abgedampft und in die Schablone eingelegt. Der durch Sintern entstandene Volumenverlust des Keramikblocks wurde durch die zweite keramische Dentinschicht kompensiert. Das Vorgehen entsprach dabei der Applikation der ersten keramischen Dentinschicht. Danach erfolgte der zweite Dentinbrand (Tabelle 3.1.4).

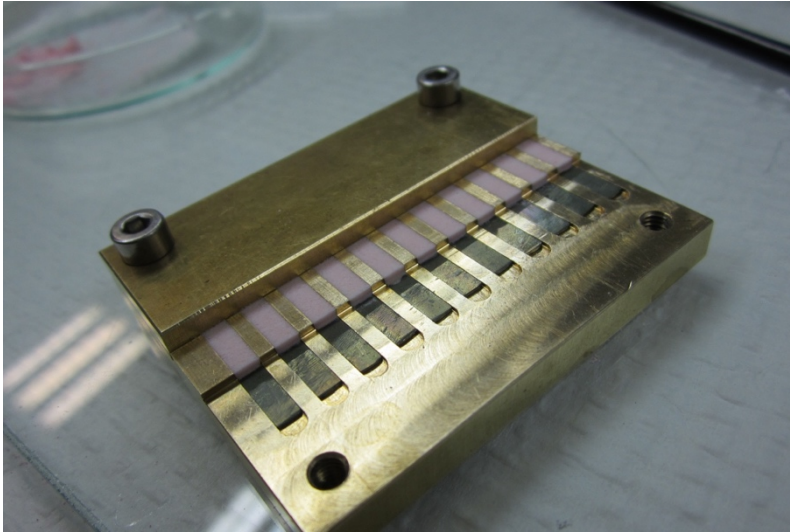


Abbildung 3.8: Prüfkörper mit ungebrannter Keramik in Präzisionsform

Nach Abkühlen der Proben wurde ein Glanzbrand durchgeführt. Dies geschah ohne das Auftragen von Glanzmasse, da diese keinen Einfluss auf den Metall-Keramik-Verbund gehabt hätte. Der Brand an sich ist jedoch wegen der Spannungsverhältnisse innerhalb des Prüfkörpers notwendig.

Tabelle 3.1.4: Vorgaben des Herstellers zur Verarbeitung der jeweiligen Keramikschichten

Komponente	Brenn-temp. [°C]	Bereitschafts-temp. [°C]	Schließzeit [min]	Heizrata [°C/min]	Haltezeit [min]	Vakuum an [°C]	Vakuum aus [°C]
1./2. Opaquer-Brand 870	870	403	4:00	100	1:00	450	869
1. Dentinbrand	790	403	6:00	60	1:00	450	789
2. Dentinbrand	780	403	6:00	60	1:00	450	779
Glanzbrand	750	403	6:00	60	1:00	450	749

### 3.2 Thermocycling

Um den Einfluss eines feuchten Milieus und stark schwankender Temperaturen auf die Verbundkraft der metall-keramischen Testkörper zu untersuchen, wurde die Hälfte der Testgruppen einem Thermocycling-Verfahren (im Weiteren auch als TC abgekürzt) unterzogen.

Die Thermocycling-Anlage bestand aus zwei beheizbaren Wasserbädern, einem mechanischen Arm mit Trägerkorb und Temperaturreglern. Die Wasserbäder waren mit destilliertem Wasser gefüllt und um 50 °C unterschiedlich temperiert. Während die Wassertemperatur im ersten Becken 5 °C betrug, lag diese im zweiten Becken bei 55 °C.

Die Prüfkörper wurden zunächst in chirurgische Haarnetze verpackt und in den Trägerkorb gelegt. Sie wurden anschließend 10.000 Temperaturwechselzyklen unterworfen. Die Verweildauer in einem Wasserbad betrug 30 Sekunden und die Transferzeit zwischen den Bädern umfasste 5 Sekunden, sodass ein vollständiger Zyklus annähernd 70 Sekunden dauerte.

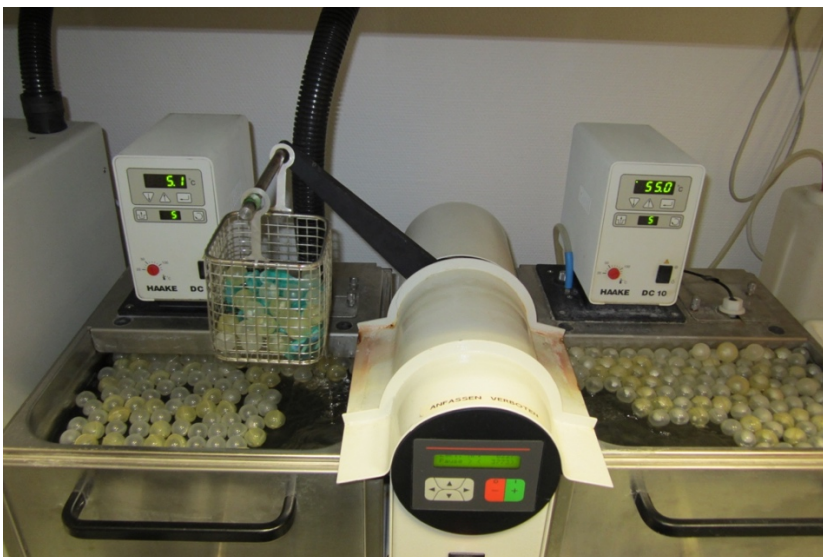


Abbildung 3.9: Prüfkörper während des Thermocyclings

### 3.3 Prüfung des Haftverbundes

#### 3.3.1 Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath

Um den Einfluss der verschiedenen Konditionierungen auf die Stärke des Haftverbundes zu ermitteln, wurde die nach EN ISO 9693 vorgeschriebene Rissbeginnprüfung nach Schwickerath durchgeführt.

In dieser Studie wurde dazu die Universalprüfmaschine Zwick Z010 (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm) verwendet, welche eine Spanne von 20 mm zwischen den Auflagen aufwies. Der Krümmungsradius dieser Auflagen sowie der Druckfinne entsprach 1,0 mm.

##### Durchführung

Der Prüfkörper wurde symmetrisch auf den Auflagen der Prüfmaschine platziert. Der Keramikblock zeigte dabei nach unten, sodass die Druckfinne auf die freie Legierungsoberfläche mittig des Keramikblocks traf.

Die Druckfinne bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von 1,5 mm/min auf den Testkörper zu und begann beim Auftreffen auf den Widerstand mit der Aufzeichnung der Werte. Die gemessenen Werte wurden von der Prüfmaschine an das Programm testXpert II (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) übermittelt und dort graphisch dargestellt.

##### Auswertung

Das Ziel des Haftverbundtests ist es, den Wert der Ablöse-/Rissbeginn-Festigkeit eines jeden Prüfkörpers zu bestimmen. Dieser wird in der Einheit Megapascal [MPa] angegeben und im Folgenden mit der Variablen  $\tau_b$  bezeichnet.

Der Schwickerath-Test ergibt für jeden Prüfkörper einen Kraftwert  $F_{max}$  [N], welcher dem Bruch zwischen Metall und Keramik entspricht ( $F_{max} = F_{fail}$ ).

Um anhand dieses Wertes zu  $\tau_b$  zu gelangen, muss man den Wert von  $F_{fail}$  mit einem Koeffizienten  $k$  multiplizieren.

Der Koeffizient  $k$  stellt eine Funktion dar, gebildet aus dem Elastizitätsmodul ( $E_M$ ) der verwendeten Legierung sowie der durchschnittlichen Dicke des Metall-

streifens ( $d_M$ ).

$k$  kann entweder durch das Ablesen eines Graphen oder aber durch Berechnung bestimmt werden.

Die Berechnung des Koeffizienten  $k$  erfolgt durch Berechnung der Koeffizienten  $k_1, k_2, k_3, A, B$  und  $C$  sowie der Determinanten  $DET$  bei vorgegebenen konstanten Dickewerten  $d_1 = 0,44, d_2 = 0,5$  und  $d_3 = 0,56$  und dem legierungsspezifischen E-Modul nach folgender Formel: [11]

$$k_1 = 1,818 \times 10^{-5} \cdot E_M^2 - 1,873 \times 10^{-2} \cdot E_M + 7,802$$

$$k_2 = 1,695 \times 10^{-5} \cdot E_M^2 - 1,521 \times 10^{-2} \cdot E_M + 6,131$$

$$k_3 = 1,614 \times 10^{-5} \cdot E_M^2 - 1,3 \times 10^{-2} \cdot E_M + 4,986$$

$$DET = d_2 \cdot d_3 \cdot (d_2 - d_3) + d_3 \cdot d_1 \cdot (d_3 - d_1) + d_1 \cdot d_2 \cdot (d_1 - d_2)$$

$$A = \frac{1}{DET} \cdot (d_3 \cdot k_2 - d_2 \cdot k_3 + d_1 \cdot k_3 - d_3 \cdot k_1 + d_2 \cdot k_1 - d_1 \cdot k_2)$$

$$B = \frac{1}{DET} \cdot (d_2^2 \cdot k_3 - d_3^2 \cdot k_2 + d_3^2 \cdot k_1 - d_1^2 \cdot k_3 + d_1^2 \cdot k_2 - d_2^2 \cdot k_1)$$

$$C = \frac{1}{DET} \cdot [k_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot (d_2 - d_3) + k_2 \cdot d_3 \cdot d_1 \cdot (d_3 - d_1) + k_3 \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot (d_1 - d_2)]$$

Durch die Erstellung einer Tabelle nach den oben genannten Formeln und durch Einsetzung des E-Moduls (Zenotec NP = 210 GPa) erhält man die Werte  $k_1 = 4,670438, k_2 = 3,684395, k_3 = 2,967774, DET = -0,000432, A = 37,42, B = -51,60858889$  und  $C = 20,13375889$ .

Weiterhin wurden die Daten  $d_M$  [mm] und  $F_{fail}$  [N] aller Prüfkörper tabellarisch erfasst.

Da nun alle Werte für die Berechnung von  $\tau_b$  gegeben waren, ließ sich die Ablöse-/Rissbeginn-Festigkeit nach folgender Formel errechnen:

$$\tau_b = F_{fail} \cdot (A \cdot d_M^2 + B \cdot d_M + C)$$



Die erhaltenen Werte geben die Größe der mechanischen Spannung im Testkörper an und haben die Einheit Megapascal (MPa).

Anschließend an die Berechnung der Ablöse-/Rissbeginn-Festigkeit wurden der Mittelwert und die Standardabweichung jeder Testreihe ermittelt und als Säulendiagramme dargestellt.

Die Beurteilung der Ergebnisse fand zunächst bezüglich der Anforderung der DIN EN ISO 9693 statt. Diese gibt an, dass mindestens 4 von 6 Prüfkörpern eine Ablöse-/Rissbeginn-Festigkeit von  $\geq 25$  MPa aufweisen müssen, um den Test als bestanden werten zu können.

Dann wurde durch einen t-Test zunächst ermittelt, ob durch das künstliche Alterungsverfahren (Thermocycling) eine signifikante Abschwächung ( $p. < 0.05$ ) der ermittelten Spannungswerte bei der Testgruppe zu erkennen ist und somit eine Aussage über mögliche Alterationen im dauerhaften klinischen Einsatz machen zu können.

Im Anschluss wurde durch eine Analysis of Variance nach Tukey geprüft, ob es zwischen den verschiedenen Oberflächenkonditionierungen signifikant ( $p.<0.05$ ) große Unterschiede in den durch den Schwickerath-Test ermittelten und anschließend berechneten Spannungswerten gibt.

### **3.3.2 Messung akustischer Emissionen**

In Ergänzung zu der in der EN ISO 9693 geforderten Untersuchung wurde in die Prüfmaschine ein Mikrofon zur Messung akustischer Emissionen eingebaut. Dieses befand sich direkt unterhalb des Prüfkörpers.

So wurden simultan zu der Messung der mechanischen Kraft mit dem eingebauten Mikrofon akustische Emissionen aufgenommen, welche durch die Rissbildungen entstanden. Auch diese Daten wurden in das Programm „testXpert II“ eingespeist und waren so direkt mit den gemessenen Kraftwerten vergleichbar.

Weiterhin wurden die gemessenen Kraftwerte in Bezug zu dem zurückgelegten Weg der Druckfinne graphisch in einem Liniendiagramm dargestellt, um den

Zusammenhang auftretender Peaks zuordnen zu können.

Auftretende Peaks akustischer Emissionen in den Graphen wurden erst ab einer auftretenden Mindestkraft von 3 N als Peak eines frühzeitigen Versagens gewertet. Dies ist dadurch begründet, dass man davon ausgehen kann, dass eine solche akustische Emission unterhalb eines so kleinen Wertes mit hoher Wahrscheinlichkeit eher Fehlern bei der Herstellung, möglichem Verrutschen einer Probe, oder anderen nicht zwangsläufig einem mangelhaften Haftverbund zuzuordnenden Ereignissen geschuldet ist. Deshalb sollen diese Werte nicht als relevant für das Versagen einer Metallkeramik gewertet werden.

### **3.3.3 Optische Analyse**

Die optische Analyse fand auf zwei Ebenen statt:

#### Untersuchung der Kontaktschicht mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM)

Für die Untersuchung der Kontaktschicht wurde ein Querschliff jeder Gruppe mit dem REM untersucht. Der gewählte Prüfkörper jeder Testreihe entsprach jenem, welcher einen dem Mittelwert der Testreihe am nächsten gelegenen Versagenswert aufwies. Dieser Prüfkörper wurde in Kunststoff eingebettet und mit Schleifpapier bis zur feinsten Körnung von 4000 bei 150 rpm geschliffen. Im Anschluss wurde der Querschliff mit einer Polierscheibe aus feingeflocktem Synthetiktuch und zwei unterschiedlich fein gekörnten Diamantpolierpasten (6  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$ ) auf Hochglanz poliert. Da der Einbettkunststoff elektrisch als Isolator und somit nichtleitend anzusehen ist, besteht die Gefahr, dass durch lokale Akkumulation negativer Ladungen ein Störbild entsteht. [23] Um dies zu verhindern, musste vor der Untersuchung im REM eine elektrisch leitende Schicht aufgesputtert werden. Dies geschah analog zum Besputtern der Legierungsstreifen mit einem Gold-Palladium Target (Au 80:20 Pd).

#### Lichtmikroskopische Untersuchung der Verbundfläche

Bei den Prüfkörpern, die nicht im REM untersucht wurden, wurde der Keramikblock – sofern die Keramik nicht schon gänzlich abgesprungen war –

vorsichtig vom Metallstreifen entfernt. Die nun freiliegende Verbundfläche wurde unter dem Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung hinsichtlich des Rissmusters untersucht. Ein adhäsives Versagen lag vor, wenn der Riss zwischen Metall und Keramik oder an den Grenzflächen des Bonders zum Metall oder zu der Keramik verlief. Verließ er innerhalb der Bonder- oder Keramikschicht, so lag ein kohäsiver Bruch vor. Waren an den Grenzflächen geschätzte 30-70 % der Oberfläche von Residuen der anliegenden Schicht bedeckt, so lag ein adhäsiv-kohäsiver Mischbruch vor.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Schwickerath-Test

Tabelle 4.1.1: Berechnete tau-beta Werte nach Durchführung des Schwickerath-Tests; TC = Testreihe hat Thermocycling durchlaufen

Testreihe	Mittelwert von tau-beta (MPa)	Standardabweichung (MPa)
Kontrollgruppe	30,54	3,73
Kontrollgruppe, TC	26,55	5,10
Bonder 1	24,63	1,96
Bonder 1, TC	24,61	1,74
Bonder 2	30,64	4,06
Bonder 2, TC	24,11	2,88
Bonder 3	27,54	3,26
Bonder 3, TC	27,49	3,60
Bonder 4	33,30	3,88
Bonder 4, TC	31,60	3,01
Bonder 5	34,83	3,93
Bonder 5, TC	29,83	3,19
Bonder 6	24,13	2,90
Bonder 6, TC	25,87	4,01
Sputter	31,05	5,41
Sputter, TC	28,47	4,15
Plasma	33,28	4,25
Plasma,TC	30,13	4,67

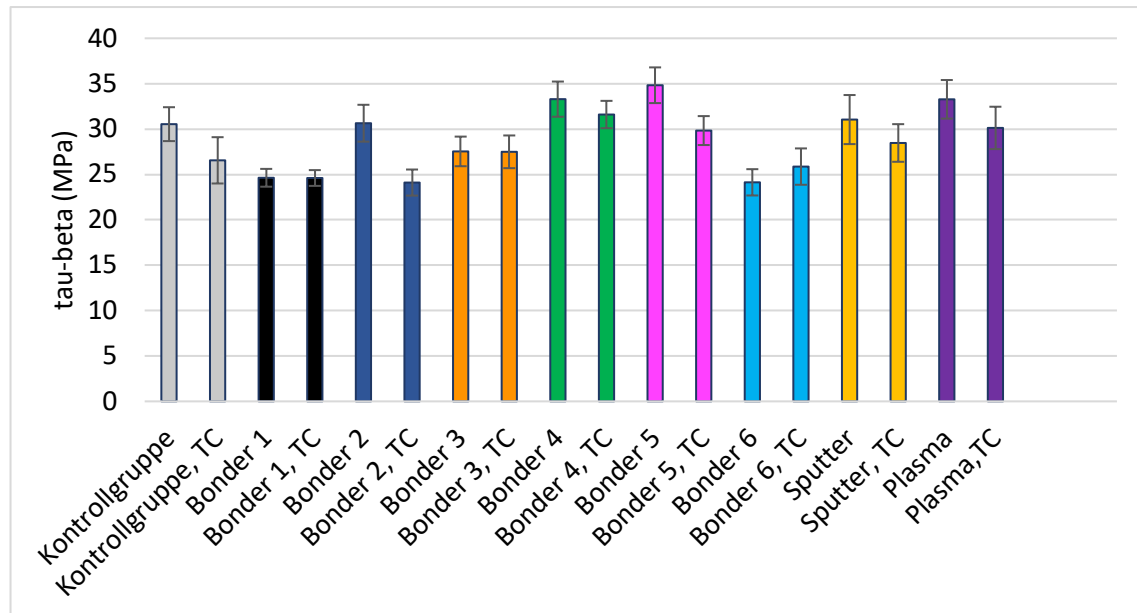


Diagramm 4.1.2: Mittelwert und Standardabweichung der Ablösefestigkeit (in MPa); TC = Testreihe hat Thermocycling durchlaufen

Tabelle 4.1.1 sowie das darstellende Diagramm 4.1.2 zeigen die im Schwickerath-Test festgestellten und nach DIN EN ISO 9693 berechneten Mittelwerte der Haftverbundkraft aller Testreihen in Megapascal sowie deren errechnete Standardabweichung. Die Bestehensgrenze liegt laut DIN EN ISO 9693 bei 25 MPa. [11] Die vollständigen Tabellen liegen im Anhang vor.

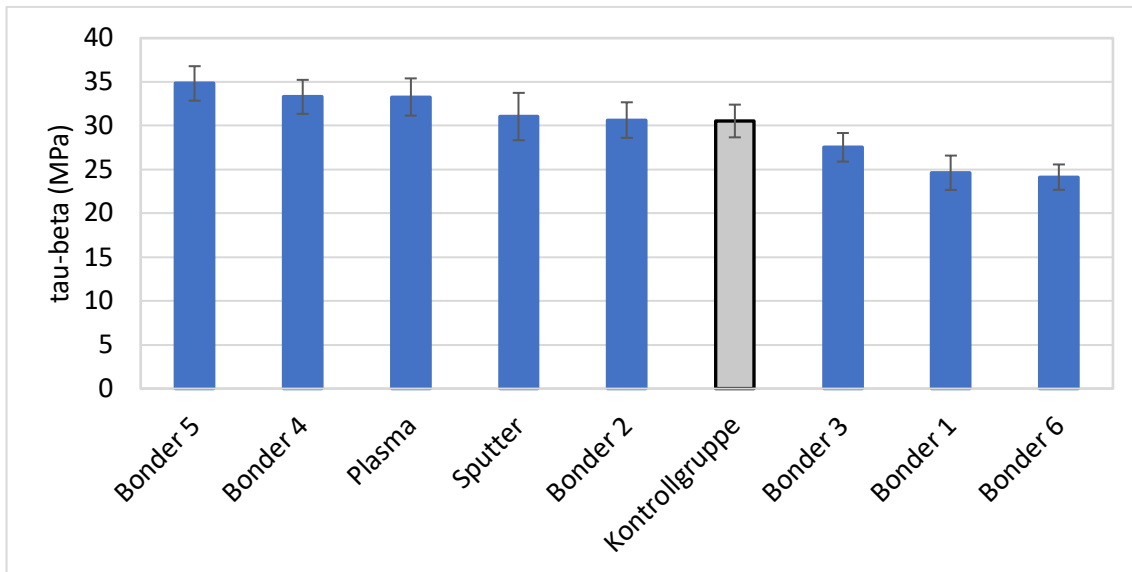


Diagramm 4.1.3: Mittelwert und Standardabweichung aller Testreihen ohne Thermocycling

Diagramm 4.1.3 zeigt die berechneten Mittelwerte tau-beta der Testgruppen ohne Thermocycling in Megapascal mit zugehöriger Standardabweichung in von links nach rechts absteigender Höhe. Der Vergleichswert der Kontrollgruppe ist in Hellgrau dargestellt und liegt bei 30,54 MPa.

Bonder 5 zeigte mit 34,83 MPa den höchsten Spannungswert, Bonder 6 mit 24,13 MPa den niedrigsten. Auch wenn die Werte variieren, gibt es keine Testgruppe mit statistisch signifikant höheren Haftverbundwerten als die Kontrollgruppe. Allerdings sind die errechneten Spannungswerte der Kontrollgruppe signifikant höher als die der Testgruppe „Bonder 6“ ( $p = 0,0124$ ) und der Testgruppe „Bonder 1“ ( $p = 0,0291$ ).

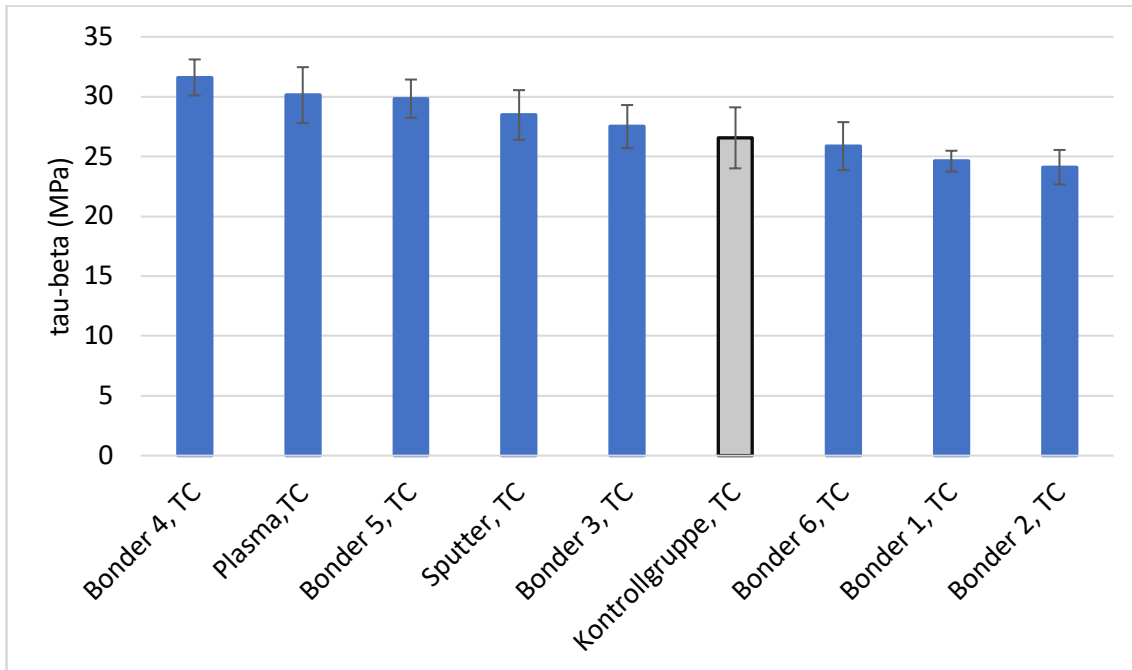


Diagramm 4.1.4: Mittelwert und Standardabweichung aller Testreihen mit Thermocycling; TC = Testreihe hat Thermocycling durchlaufen

Diagramm 4.1.4 zeigt die berechneten Mittelwerte tau-beta der Testreihen nach Durchführung eines Thermocycling in Megapascal mit zugehöriger Standardabweichung in von links nach rechts absteigender Höhe. Die Vergleichswerte der Kontrollgruppe, TC sind in Hellgrau dargestellt und liegen bei 26,55 MPa. Den höchsten Wert erreicht die Testgruppe „Bonder 4, TC“ mit 31,6 MPa, den niedrigsten die Testgruppe „Bonder 2, TC“ mit 24,11 MPa. Es liegt keine Testgruppe mit einem sich signifikant von dem der Kontrollgruppe unterscheidenden Wert vor.

#### Kontrollgruppe

Die Kontrollgruppe, bei der die Kontaktfläche von Metall und Keramik nur sandgestrahlt wurde, gibt die Richtwerte zur Bewertung der untersuchten Methoden vor. Dieser Richtwert liegt mit 30,54 MPa um 5,54 MPa über der durch die ISO 9693 vorgegebenen Mindestanforderung von 25 MPa. Nach dem Thermocycling wurde der Mittelwert der Spannungswerte um 3,99 MPa auf 26,55 MPa signifikant geschwächt ( $p = 0,03$ ), was einem Verlust von 13,07% entspricht.

### Bonder 1

Bonder 1 zeigte mit 24,63 MPa im Schwickerath-Test als eine von zwei Gruppen Spannungswerte unterhalb der geforderten ISO-Norm. Allerdings schien das künstliche Alterungsverfahren kaum Auswirkungen zu haben, da die erreichten Haftverbundwerte mit 24,61 MPa insignifikant ( $p.= 0,49$ ) geringer sind.

### Bonder 2

Der zweite Bonder dieser Studie zeigte im Test mit einem mittleren Spannungswert von 29,98 MPa eine um 4,98 MPa höhere Leistung als die Anforderung der ISO-Norm. Nach dem Thermocycling sank dieser signifikant ( $p.= 0,0006$ ) um 5,88 MPa auf 24,11 MPa und lag damit unterhalb der geforderten 25 MPa. Dies entspricht einem Verlust von 21,34%.

### Bonder 3

Die Testkörper mit Bonder 3 zeigten im Schwickerath-Test einen durchschnittlichen Haftverbundwert von 27,54 MPa. Durch Thermocycling wurde dieser insignifikant ( $p.= 0,49$ ) auf 27,49 MPa im Durchschnitt gesenkt.

### Bonder 4

Durch Applikation des Bonders 4 wurde der zweithöchste Haftverbundwert von 33,3 MPa erreicht. Nach Thermocycling fiel dieser insignifikant ( $p.= 0,14$ ) auf 31,6 MPa.

### Bonder 5

Bonder 5 erreichte mit 34,83 MPa den höchsten Spannungswert. Durch das Thermocycling wurde dieser um 4,99 MPa auf 29,83 MPa signifikant ( $p.= 0,003$ ) gesenkt. Der Verlust entspricht dabei 14,34%.

### Bonder 6

Die Testgruppe mit Bonder 6 zeigte mit durchschnittlich 24,13 MPa den schwächsten Haftverbundwert, welcher 0,87 MPa unterhalb der durch ISO-Norm

geforderten 25 MPa liegt. Nach dem Thermocycling lag der Verbundwert um 1,73 MPa insignifikant ( $p = 0,85$ ) auf 25,87 MPa.

#### Sputter-Beschichtung

Durch Applikation einer Gold-Palladium-Schicht mit dem Sputtergerät erreichten die Testkörper einen Haftverbundwert von 31,05 MPa. Dieser sank durch Thermocycling insignifikant ( $p = 0,12$ ) auf 28,47 MPa.

#### Plasma-Konditionierung

Die Oberflächenkonditionierung der Legierung durch ein Sauerstoffplasma bewirkte einen durchschnittlichen Spannungswert von 33,28 MPa. Das Thermocycling ließ diesen insignifikant ( $p = 0,77$ ) auf 30,13 MPa fallen.

### **4.2 Versagensmuster im Schwickerath-Test mit aufgezeichneter akustischer Emission**

Der folgende Abschnitt zeigt die graphische Darstellung der in der Ablöse-/Rissbeginnprüfung nach Schwickerath ermittelten Kraftwerte [N] und setzt diese in Bezug zur aufgenommenen Amplitude akustischer Emissionen [mV] bei gleicher zurückgelegter Strecke [mm]. Die Messungen erfolgten simultan. Die Graphen der Proben wurden exemplarisch und nah dem Kraft-Mittelwert der Testreihe ausgewählt.



## 4.2.1 Graphen der Testreihen

### Kontrollgruppe

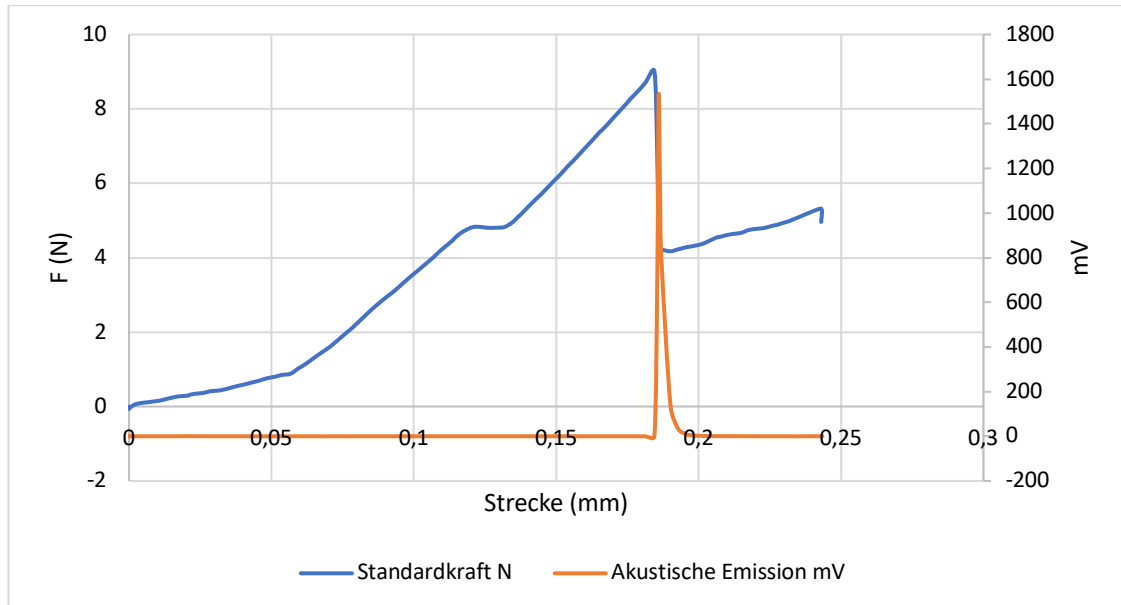


Diagramm 4.2.1: Kontrollgruppe, Probe 6

Probe 6 der Kontrollgruppe zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 8,59 N. Der leichte Abfall des Kraftwertes bei ungefähr 5 Newton zeigt keinen entsprechenden Peak der akustischen Emission.

Probe 3 der Kontrollgruppe nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 8,43 N.

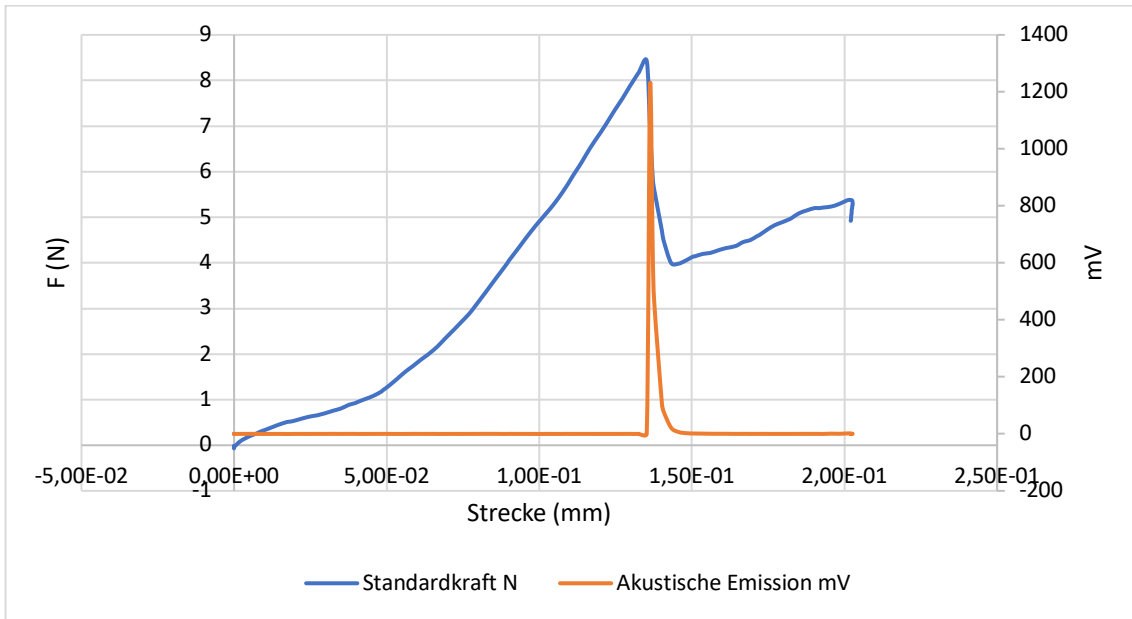


Diagramm 4.2.2: Kontrollgruppe, TC, Probe 3

### Bonder 1

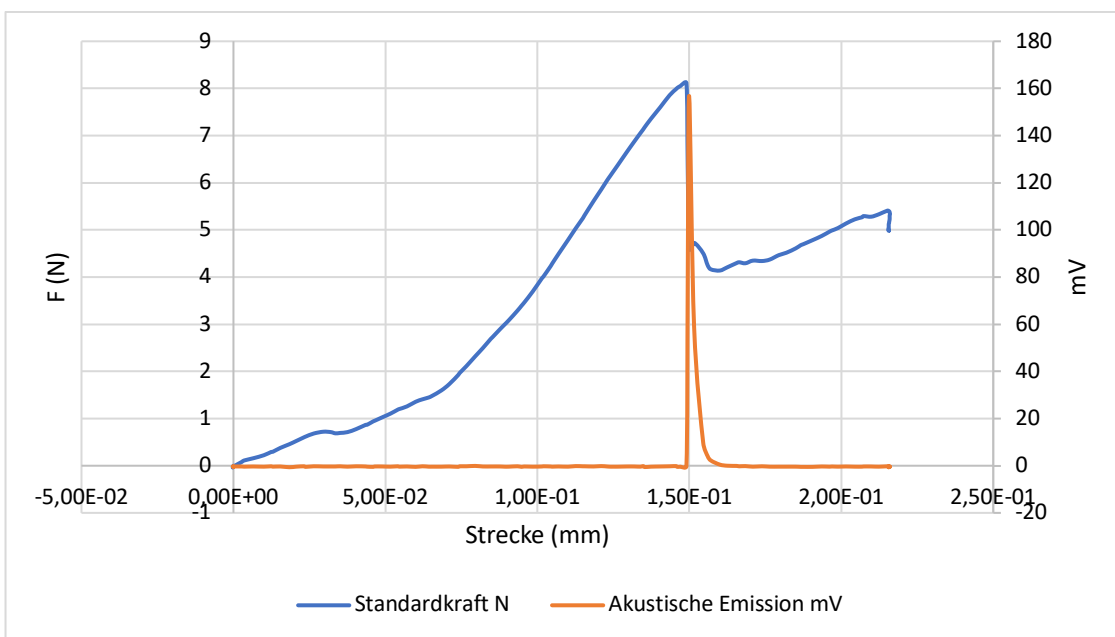


Diagramm 4.2.3: Bonder 1, Probe 8

Probe 8 der Testreihe mit Bonder 1 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 8,11 N.

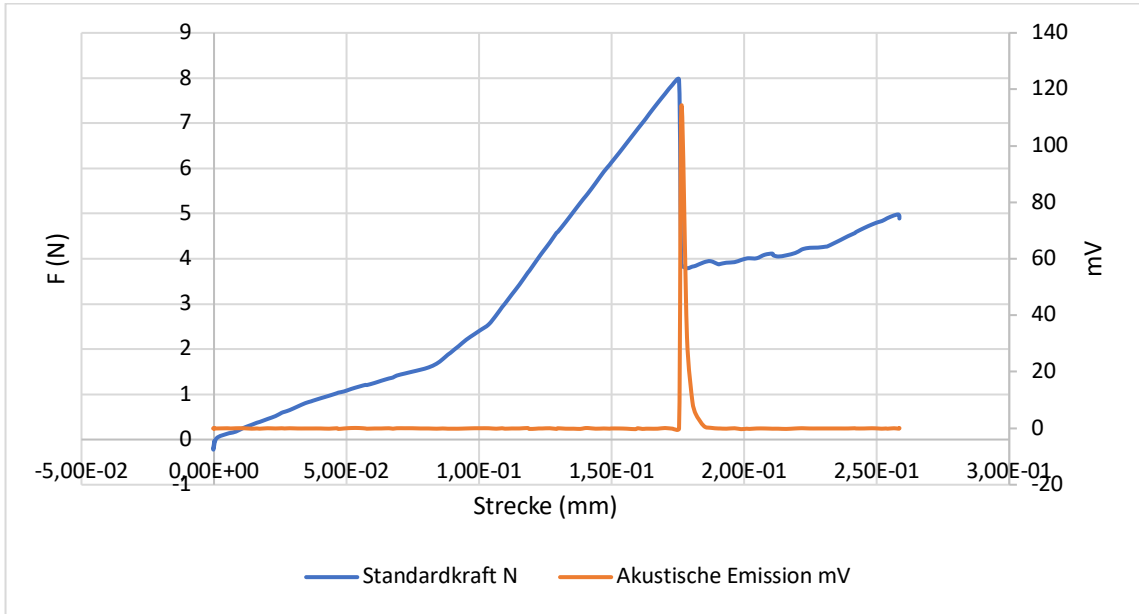


Diagramm 4.2.4: Bonder 1, TC, Probe 9

Probe 9 der Testreihe mit Bonder 1 nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emissionen. Der Peak der Kraftmessung  $F_{\max}$  liegt bei 7,96.

### Bonder 2

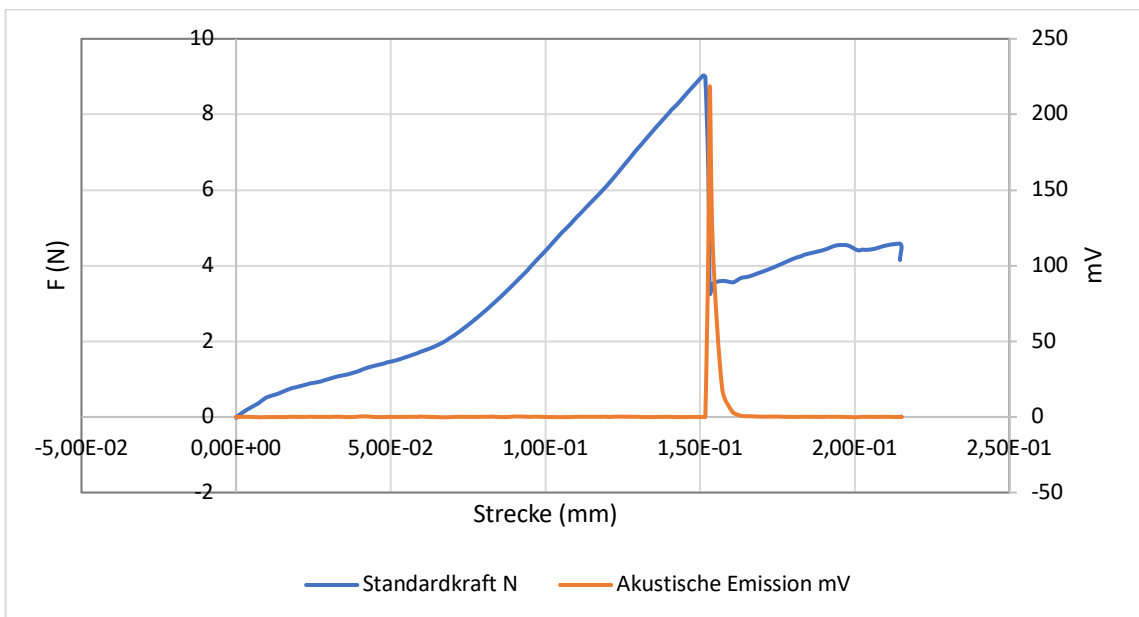


Diagramm 4.2.5: Bonder 2, Probe 5

Probe 5 der Testreihe mit Bonder 2 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.

$F_{\max}$  liegt bei 9,03 N.

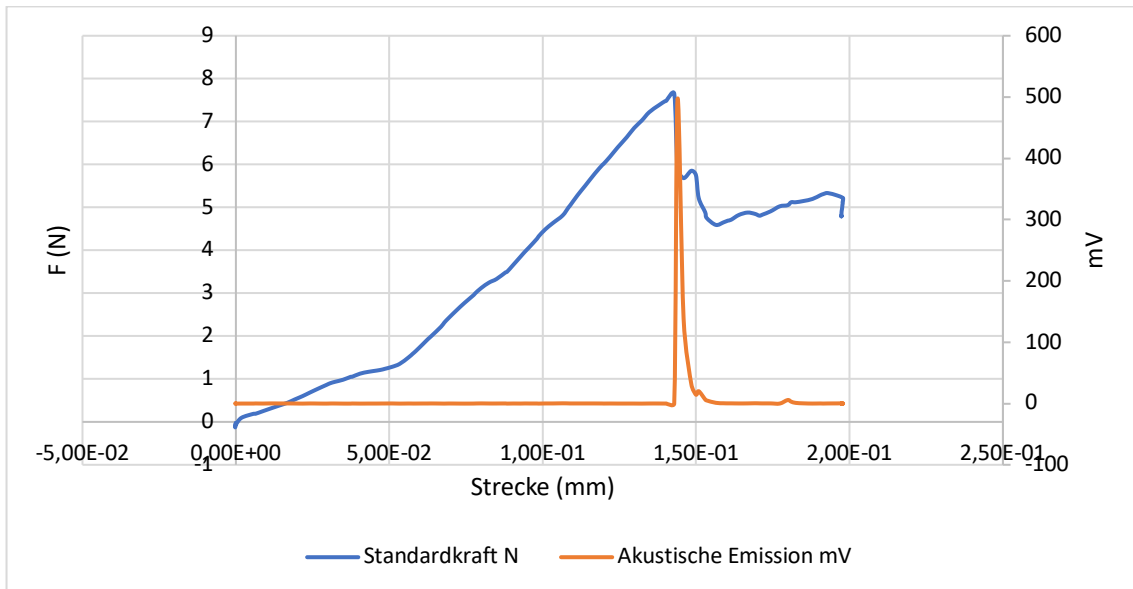


Diagramm 4.2.6: Bonder 2, TC, Probe 8

Probe 8 der Testreihe mit Bonder 2 nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 7,65 N.

### Bonder 3

Probe 3 der Testreihe mit Bonder 3 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.

$F_{\max}$  liegt bei 8,46 N.

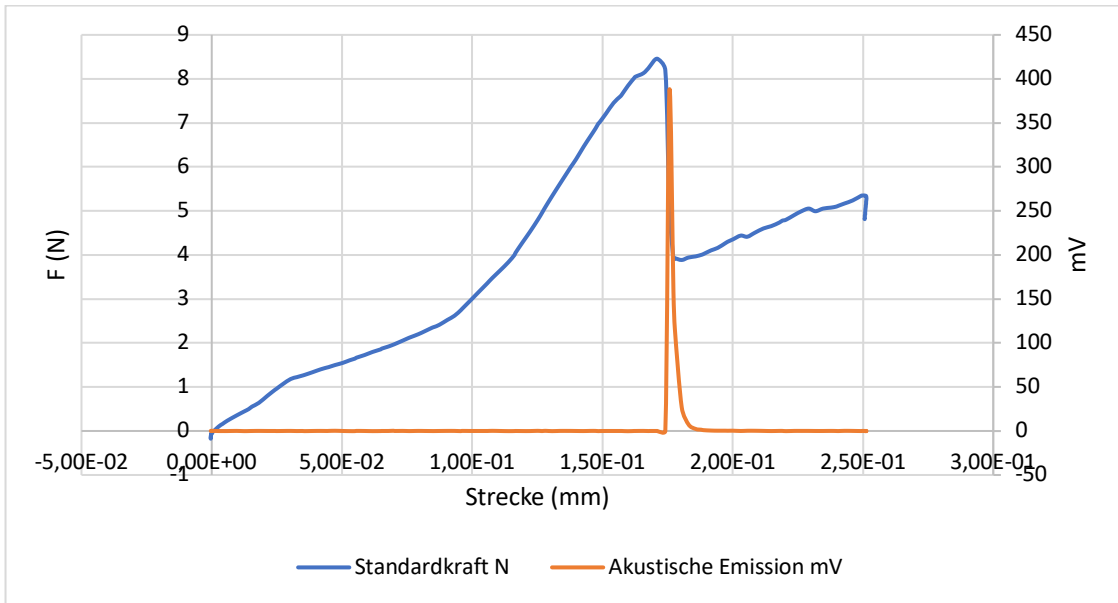


Diagramm 4.2.7: Bonder 3, Probe 3

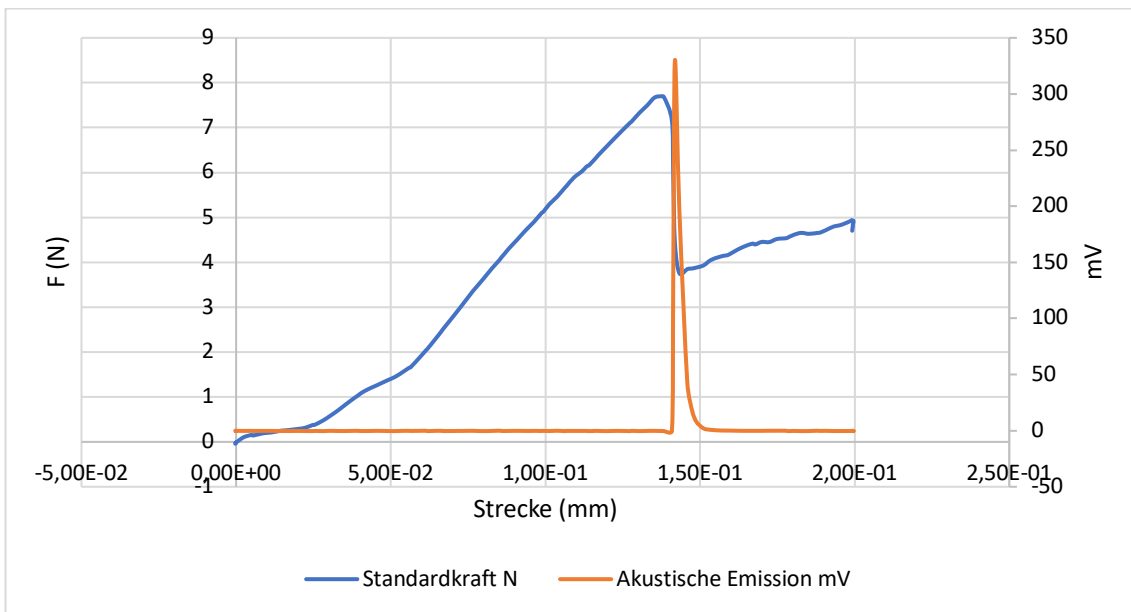


Diagramm 4.2.8: Bonder 3, TC, Probe 5

Probe 5 der Testreihe mit Bonder 3 nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 7,7 N.

## Bonder 4

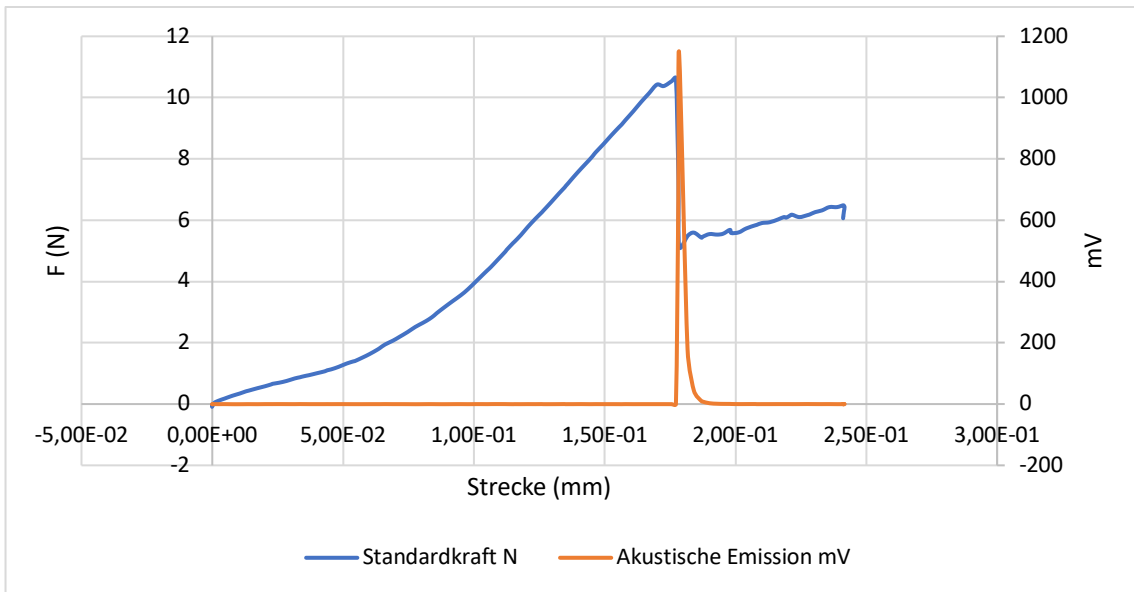


Diagramm 4.2.9: Bonder 4, Probe 8

Probe 8 der Testreihe mit Bonder 4 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission. Es ist ein kleiner akzessorischer Peak der Kraftwerte kurz vor dem tatsächlichen  $F_{\max}$  zu erkennen.  $F_{\max}$  liegt bei 10,64 N.

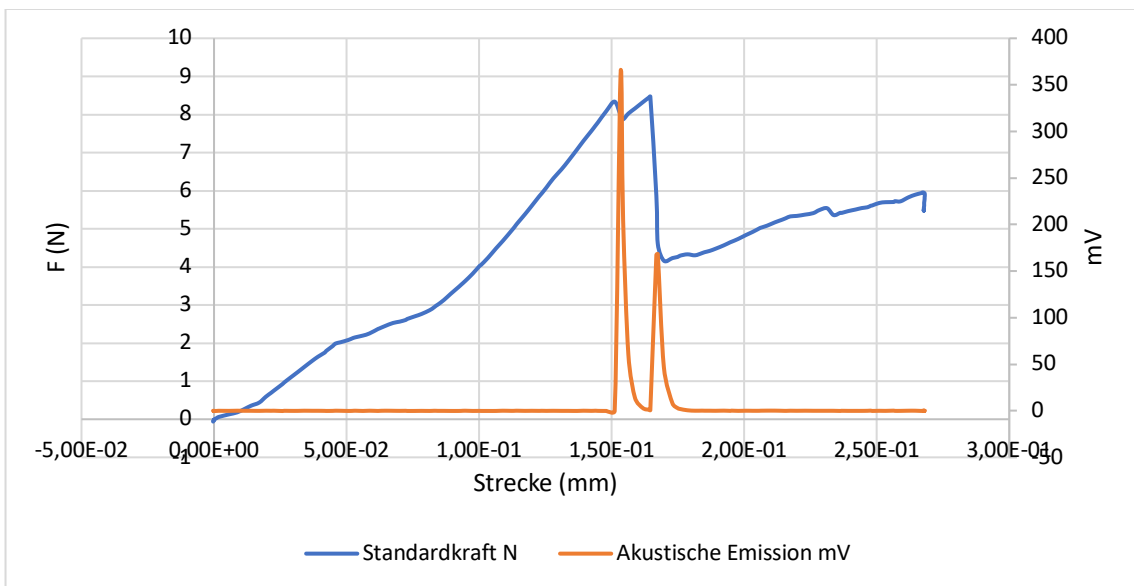


Diagramm 4.2.10: Bonder 4, TC, Probe 5

Probe 5 der Testreihe mit Bonder 4 nach Thermocycling zeigt sowohl bei den gemessenen Kraftwerten als auch bei den aufgezeichneten akustischen Emissionen zwei Peaks. Die Peaks treten zwar direkt zusammen auf, die größere Amplitude der akustischen Emission liegt jedoch bei dem ersten etwas schwächeren Kraft-Peak (8,34 N). Das gemessene  $F_{\max}$  (8,47 N) zeigt einen deutlich geringeren Ausschlag der akustischen Emission.

### Bonder 5

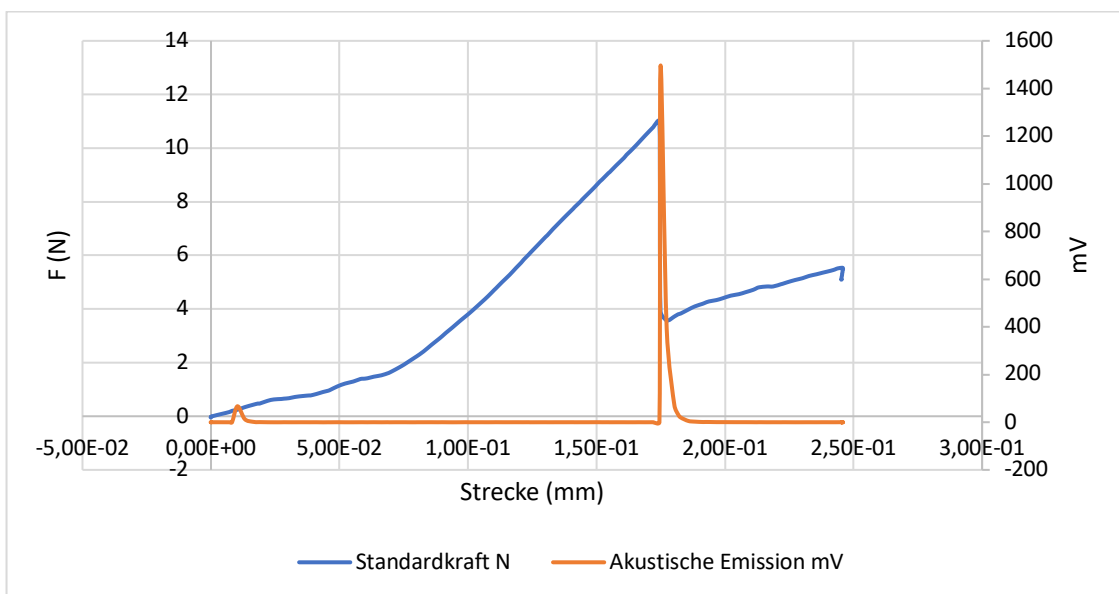


Diagramm 4.2.11: Bonder 5, Probe 4

Probe 4 der Testreihe mit Bonder 5 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission. Bei Beginn der Aufnahme ist ein sehr kleiner Peak der akustischen Emission zu erkennen.  $F_{\max}$  liegt bei 11 N.

Probe 4 der Testreihe mit Bonder 5 nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission. Es ist vor dem gemessenen  $F_{\max}$  ein zweiter Kraft-Peak (8,18 N) zu erkennen, der jedoch nur von sehr geringer akustischer Emission widerspiegelt wird.  $F_{\max}$  liegt bei 8,32 N.

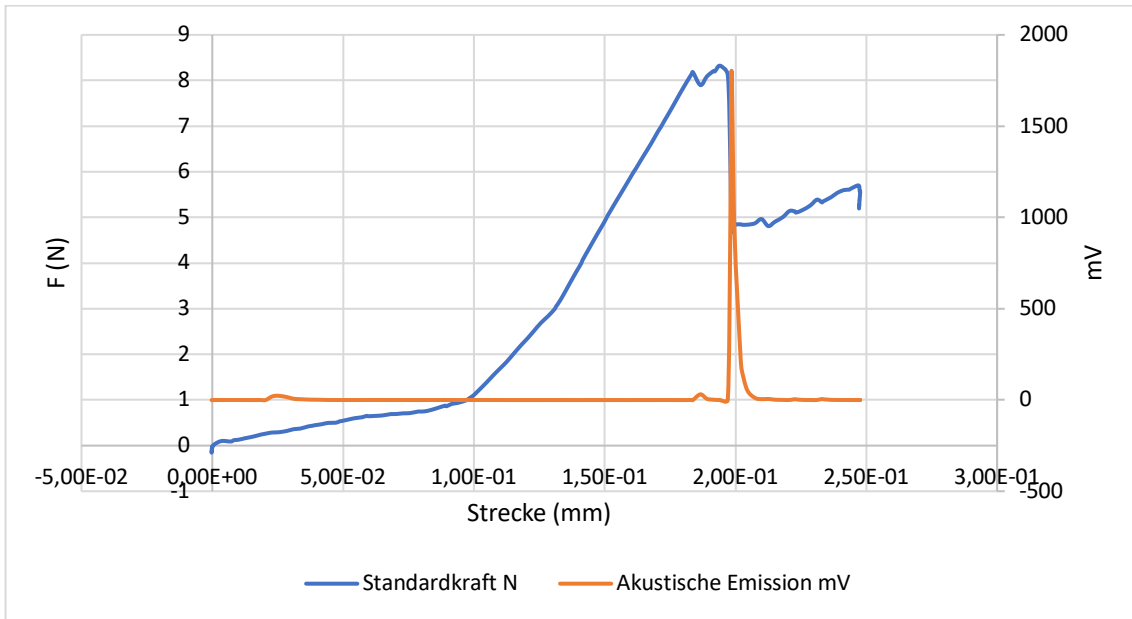


Diagramm 4.2.12: Bonder 5, TC, Probe 4

### Bonder 6

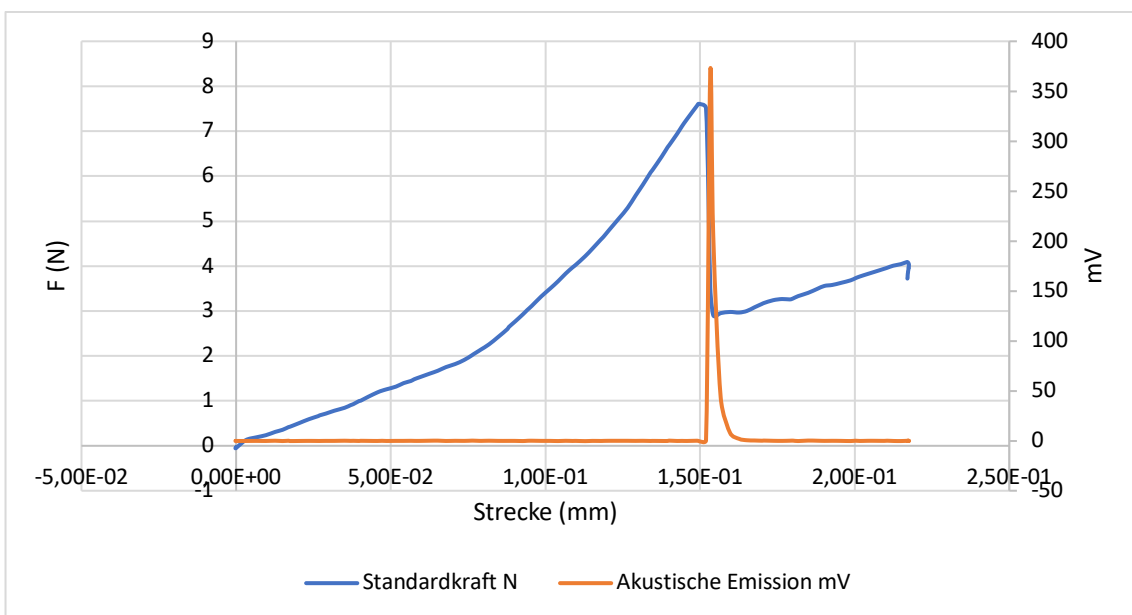


Diagramm 4.2.13: Bonder 6, Probe 3

Probe 3 der Testreihe mit Bonder 6 zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 7,12 N.



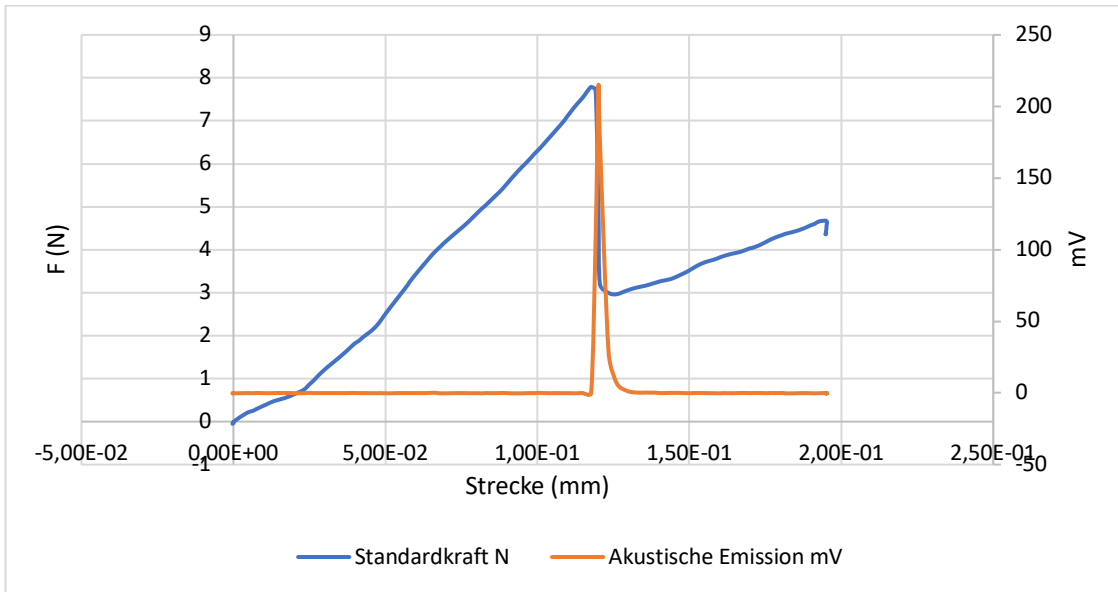


Diagramm 4.2.14: Bonder 6, TC, Probe 6

Probe 6 der Testreihe mit Bonder 6 nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 7,79 N.

### Sputter-Gruppe

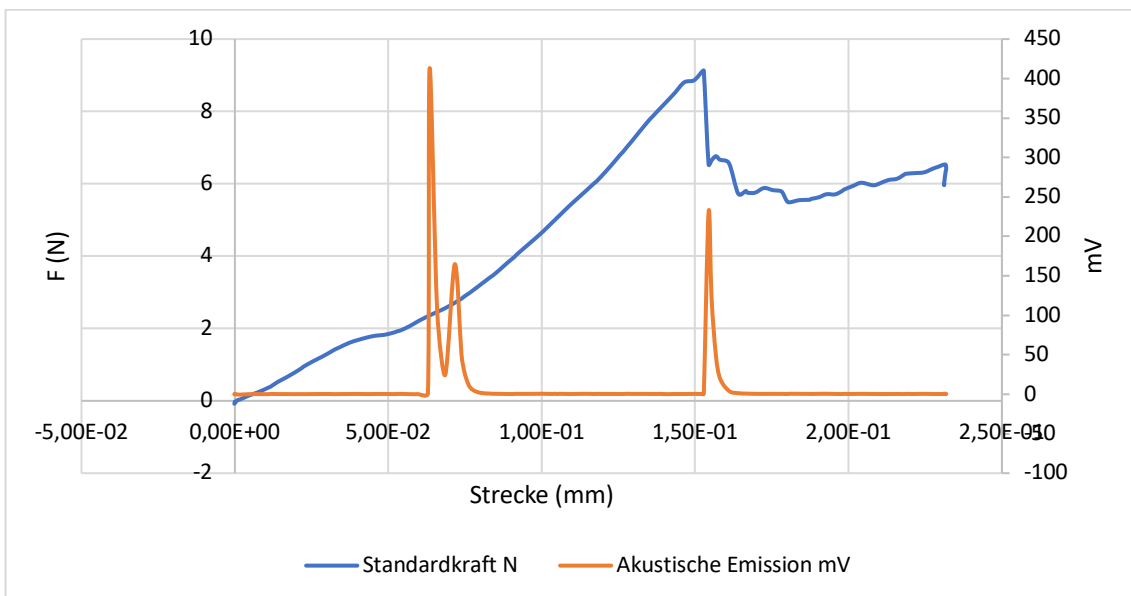


Diagramm 4.2.15: Sputter, Probe 1

Probe 1 der Testgruppe der mit Gold-Palladium besputterten Oberfläche zeigt zwei akustische Peaks nach einem Drittel der Strecke zum gemessenen  $F_{\max}$ . Hier sind keine übereinstimmenden Peaks bei den gemessenen Kraftwerten zu erkennen. Das aufgezeichnete  $F_{\max}$  liegt bei 9,13 N und zeigt einen übereinstimmenden Peak mit der akustischen Emission. Der zuerst verzeichnete akustische Peak entspricht dem größeren Ausschlag.

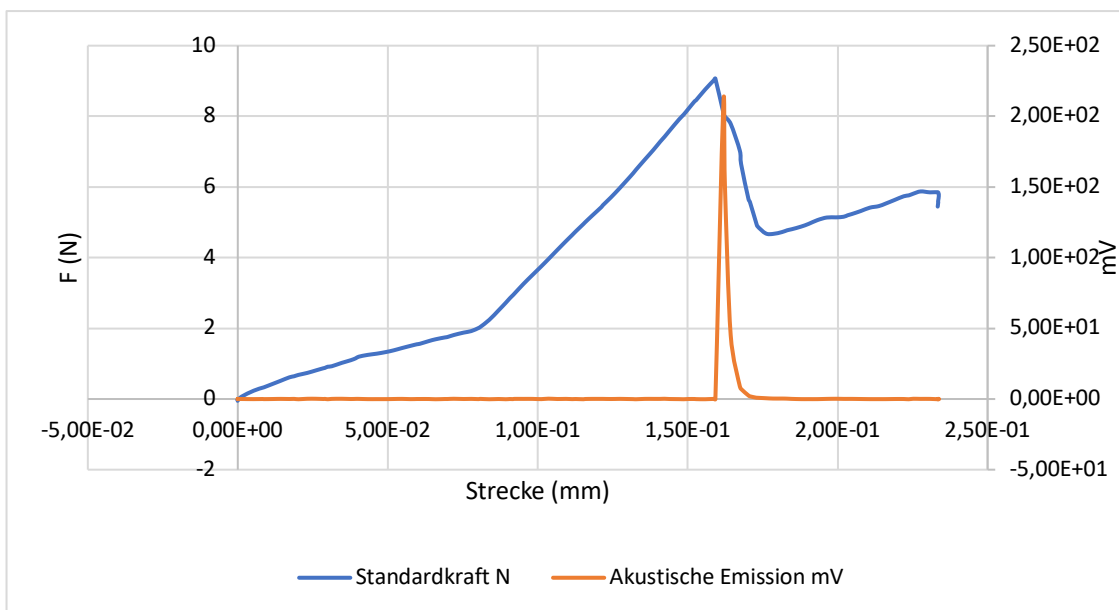


Diagramm 4.2.16: Sputter, TC, Probe 2

Probe 2 der Testreihe mit Gold-Palladium besputterter Oberfläche nach Thermocycling zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission.  $F_{\max}$  liegt bei 9,07 N.

### Plasma-Gruppe

Probe 10 der Testreihe der plasmabehandelten Oberfläche zeigt eine Übereinstimmung der Peaks des gemessenen  $F_{\max}$  und der aufgezeichneten akustischen Emission. Vor dem  $F_{\max}$ -Peak ist ein weiterer kleiner Kraft-Peak (4,29 N) ohne entsprechende akustische Emission zu erkennen.  $F_{\max}$  liegt bei 9,28 N.

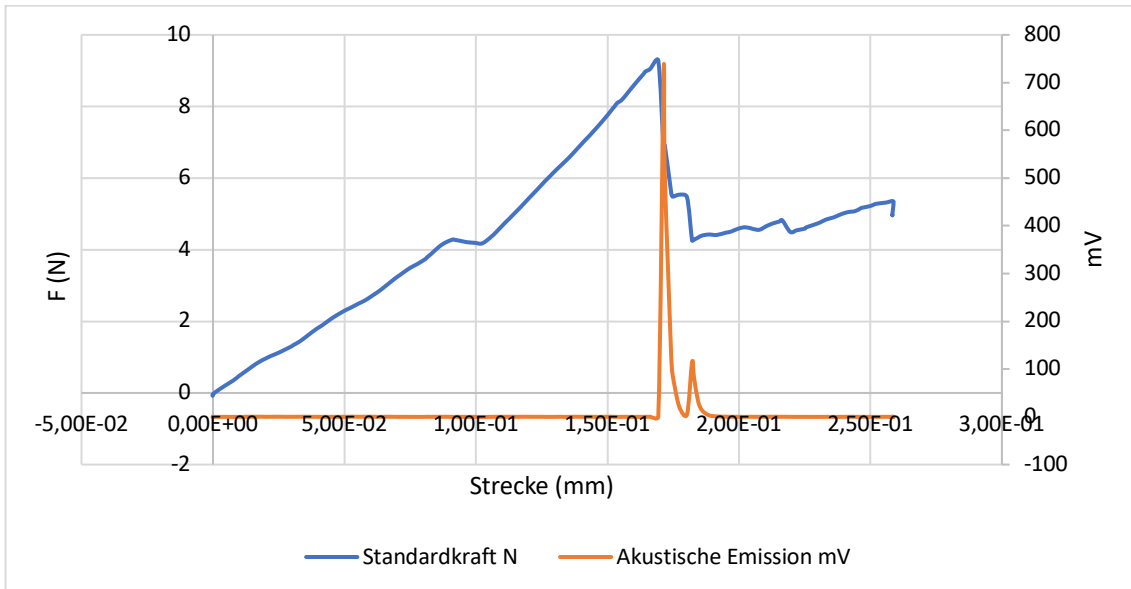


Diagramm 4.2.17: Plasma, Probe 10

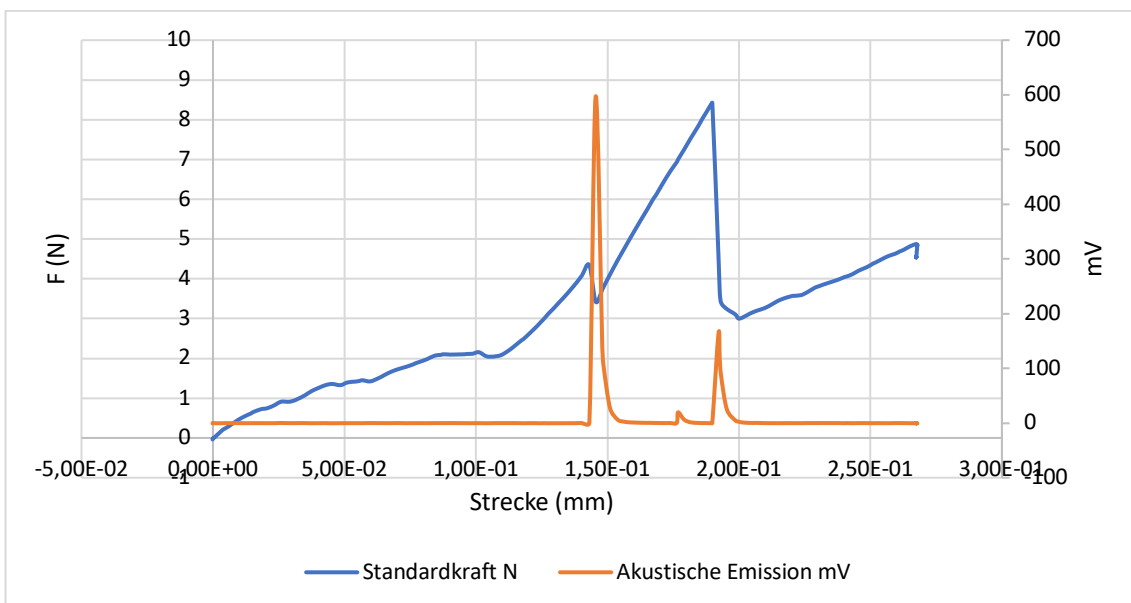


Diagramm 4.2.18: Plasma, TC, Probe 5

Probe 5 der Testreihe mit plasmabehandelte Oberfläche nach Thermocycling zeigt zwei Kraft-Peaks mit gleichzeitig auftretenden akustischen Peaks. Dabei zeigt der erste kleinere Kraft-Peak (4,35 N) einen deutlich höheren akustischen Ausschlag als das gemessene  $F_{\max}$  (8,42 N). Zusätzlich ist zwischen den beiden großen akustischen Peaks ein sehr geringer akustischer Ausschlag erkennbar.

#### 4.2.2 Neuberechnung der Spannungswerte durch Einbeziehung der akustischen Emissionen

Tabelle 4.2.19 sowie das Diagramm 4.2.20 zeigen die nach EN ISO 9693 berechneten Mittelwerte der Haftverbundkraft aller Testreihen in Megapascal sowie die errechnete Standardabweichung. Die linke gruppenspezifisch gefärbte Säule des Säulenpaars stellt dabei die berechneten Spannungswerte nach Schwickerath-Test dar. Die rechte Säule in Rot zeigt den neu berechneten Durchschnittswert nach Einbeziehung der akustischen Emissionen an. Die vollständigen Tabellen liegen im Anhang vor.

*Tabelle 4.2.19: Neu berechnete Werte von tau-beta nach Auswertung akustischer Emissionen*

<b>Testreihe</b>	<b>Mittelwert von tau-beta nach Auswertung akustischer Emissionen (MPa)</b>	<b>Standardabweichung (MPa)</b>
Kontrollgruppe	29,71	3,58
Kontrollgruppe, TC	20,92	12,25
Bonder 1	25,62	1,18
Bonder 1, TC	25,29	-
Bonder 2	30,57	3,14
Bonder 2, TC	22,59	5,91
Bonder 3	25,81	7,81
Bonder 3, TC	25,06	8,56
Bonder 4	31,46	7,62
Bonder 4, TC	30,31	2,73
Bonder 5	29,48	9,01
Bonder 5, TC	27,10	8,04
Bonder 6	21,79	9,61
Bonder 6, TC	25,67	4,60
Sputter	24,68	11,71
Sputter, TC	29,04	4,37
Plasma	24,51	12,80
Plasma,TC	20,52	13,41

Tabelle 4.2.19 sowie Diagramm 4.2.20 zeigen die neu berechneten Haftverbundwerte von tau-beta in Megapascal nach Auswertung der akustischen Emissionen. Die neu ermittelten Spannungswerte sind als rote Säulen rechts von den

ursprünglichen Spannungswerten nach Schwickerath-Test (verschiedenfarbig) dargestellt. Die Bestehensgrenze liegt laut DIN EN ISO 9693 bei 25 MPa. [11]

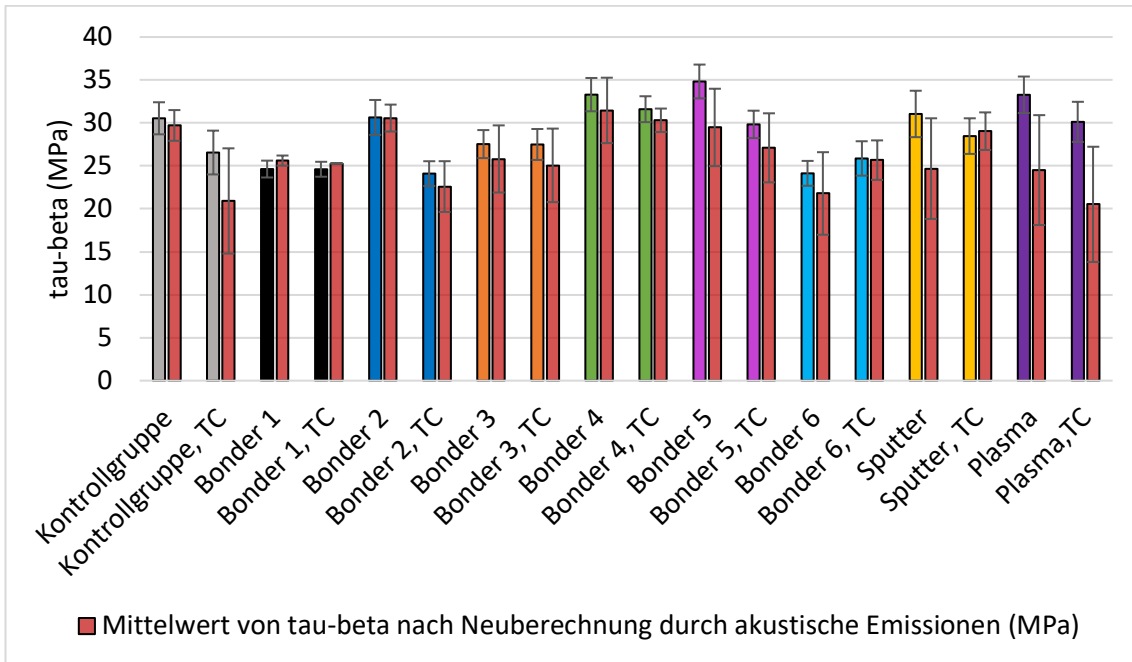


Diagramm 4.2.20: Mittelwert und Standardabweichung der Ablösefestigkeit nach Schwickerath-Test und Auswertung akustischer Emissionen (MPa)

Entsprach der  $F_{\max}$ -Wert einer Probe dem akustischen Peak, wurde der ermittelte Wert beibehalten. Trat vor dem  $F_{\max}$  ein Peak im Graphen der akustischen Emission auf, so wurde der entsprechende Kraftwert aus dem Datensatz abgelesen und als Korrekturwert bei der Berechnung eingesetzt.

Zur Minimierung technischer Fehler und nicht bedeutsamer Ereignisse wurde dabei ein Mindestwert von 3 Newton festgelegt. Es ist zu erkennen, dass die Standardabweichung im Vergleich zu den mechanisch gemessenen Werten bei den meisten Testreihen deutlich größer geworden ist.

## 4.3 Optische Analyse

### 4.3.1 Lichtmikroskopische Untersuchung der Verbundfläche

Tabelle 4.3.1: Bruchverhalten anhand lichtmikroskopischer Untersuchung

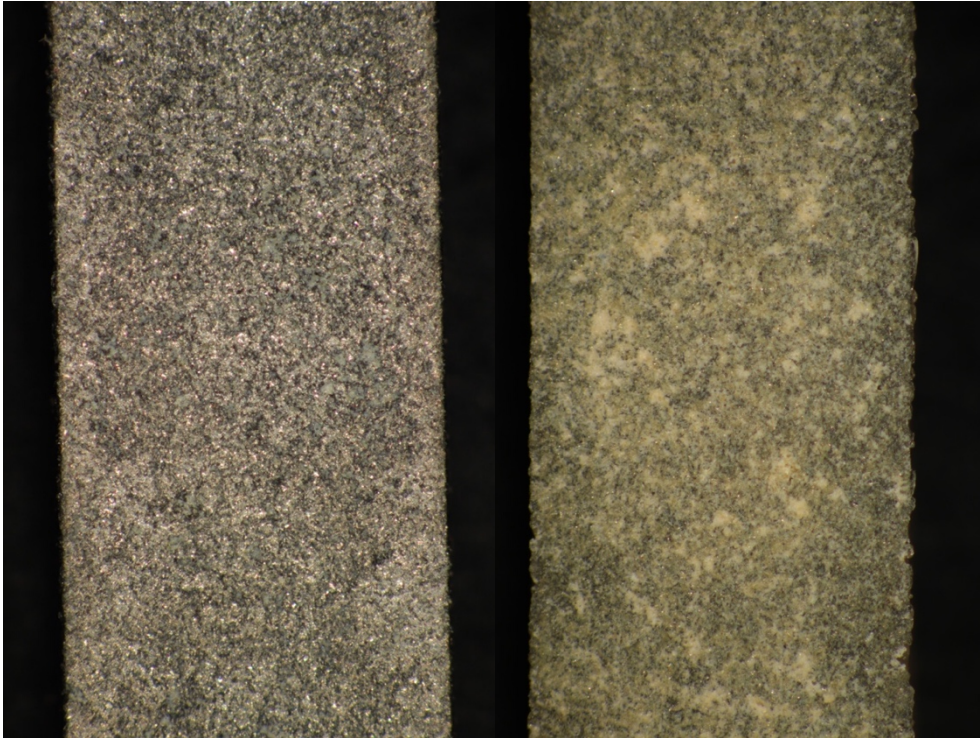
#	Kontroll- gruppe	Bonder 1	Bonder 2	Bonder 3	Bonder 4	Bonder 5	Bonder 6	Sputter	Plasma	
ohne Thermocycling	1	A	A	A/K	A/K	K	A	A/K	REM	A/K
	2	A	A/K	A/K	A/K	K	A	A/K	A/K	A/K
	3	A	A/K	A/K	A	A/K	A	A/K	A/K	K
	4	A	A	A/K	A	A/K	REM	A/K	A/K	K
	5	A	A	REM	A	A/K	A	A/K	A/K	A/K
	6	REM	A	A/K	A	K	A	A	A/K	K
	7	A	A	A/K	A	K	A	REM	A/K	K
	8	A	REM	A/K	A/K	A	A	A/K	A/K	K
	9	A	A	A/K	REM	REM	A	A/K	A/K	K
	10	A	A/K	A/K	A/K	K	A	A/K	A/K	REM
nach Thermocycling	1	A	A/K	A/K	A	K	A	A/K	K	K
	2	A	A/K	A/K	A/K	K	A	A/K	K	K
	3	A/K	A/K	A/K	A	K	A	A/K	K	K
	4	A/K	A	A/K	A	A/K	A	A/K	K	K
	5	-	A/K	A/K	A	K	A	A/K	K	K
	6	A/K	A/K	A/K	A	A/K	A	A/K	K	K
	7	A/K	A	A/K	A	K	A	A/K	K	K
	8	A/K	A	A/K	A	K	A	A/K	K	K
	9	A	A	A/K	A/K	A/K	A	A/K	K	A/K
	10	A	A/K	A/K	A	A/K	A	A/K	A/K	K

A = adhäsives Versagen, A/K = adhäsiv-kohäsives Versagen, K = kohäsives Versagen;  
 REM = Probe wurde zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop verwendet  
 (keine lichtmikroskopische Untersuchung); - = Probe nicht verwertbar

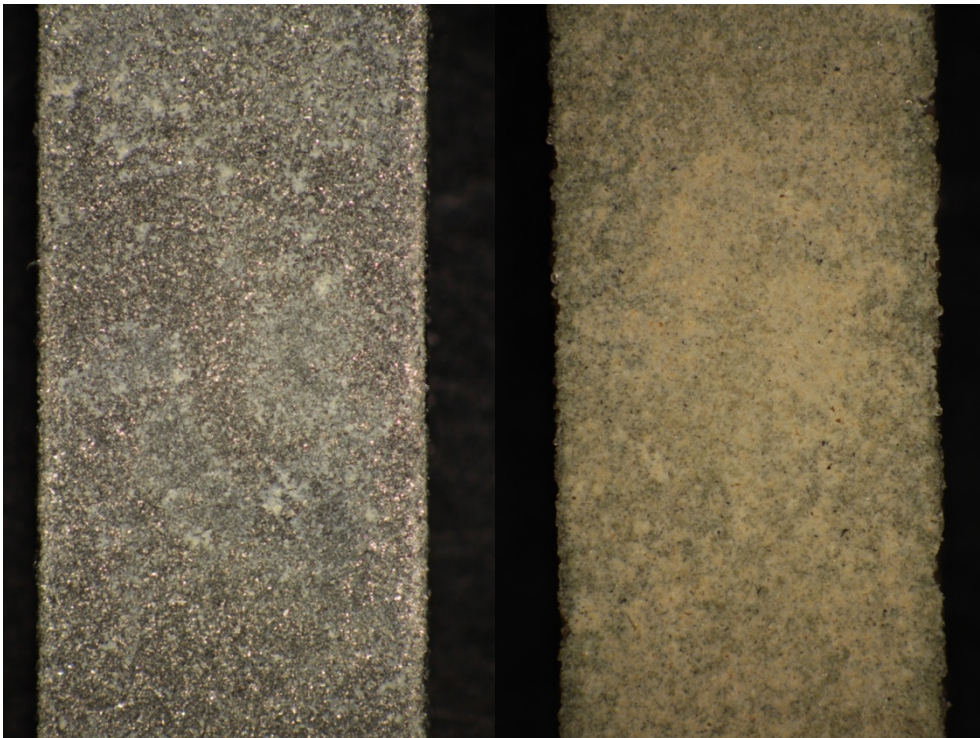
#### Kontrollgruppe

In der Kontrollgruppe zeigte sich ein adhäsives Bruchverhalten zwischen der Keramik und der Legierung. Vereinzelt waren Keramikresiduen auf der sandgestrahlten Oberfläche zu erkennen.

Die Testgruppe, welche das Thermocycling durchlief, wies in unterschiedlicher Ausprägung deutlich mehr Keramikreste auf dem Metall auf. Im Vergleich zu den trocken gelagerten Proben trat also vermehrt eine Kombination von kohäsivem Versagen in der Keramik und von adhäsivem Ablösen auf.



*Abbildung 4.3.2: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.)  
der Probe 1 der Kontrollgruppe*



*Abbildung 4.3.3: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.)  
von Probe 3 der Kontrollgruppe, TC*

### Bonder 1

Bonder 1 zeigte an den Verbundflächen adhäsives Versagen zwischen Bonder und Opaquer. Bei manchen Testkörpern waren adhäsiv-kohäsive Mischbrüche zu erkennen, bei denen Risswachstum sowohl zwischen Bonder und Keramik als auch in der Bonderschicht selbst stattfand.



*Abbildung 4.3.4: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 1 der Testreihe mit Bonder 1*

Nach dem Thermocycling war vermehrt ein adhäsiv-kohäsiver Rissverlauf zu erkennen. Das Ablösen fand ebenfalls sowohl innerhalb der Bonderschicht als auch zwischen Bonder und Keramik statt. Verdeutlicht wird dies auch durch die stärker gefärbten Residuen des Bonders auf der Keramikunterseite.



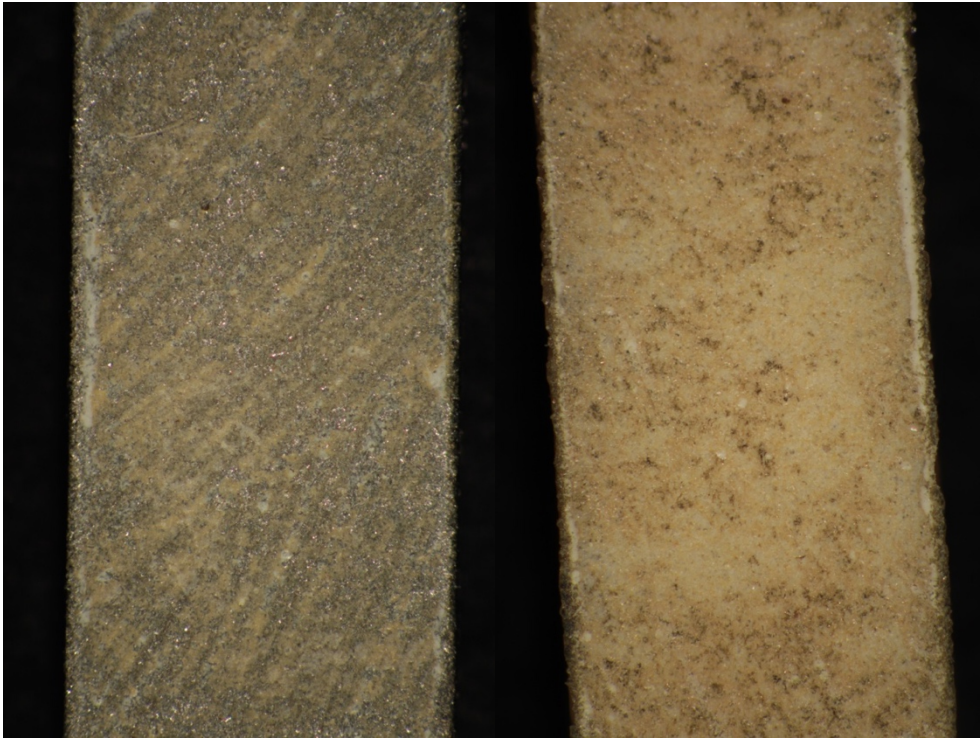


*Abbildung 4.3.5: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 3 der Testgruppe mit Bonder 1, TC*

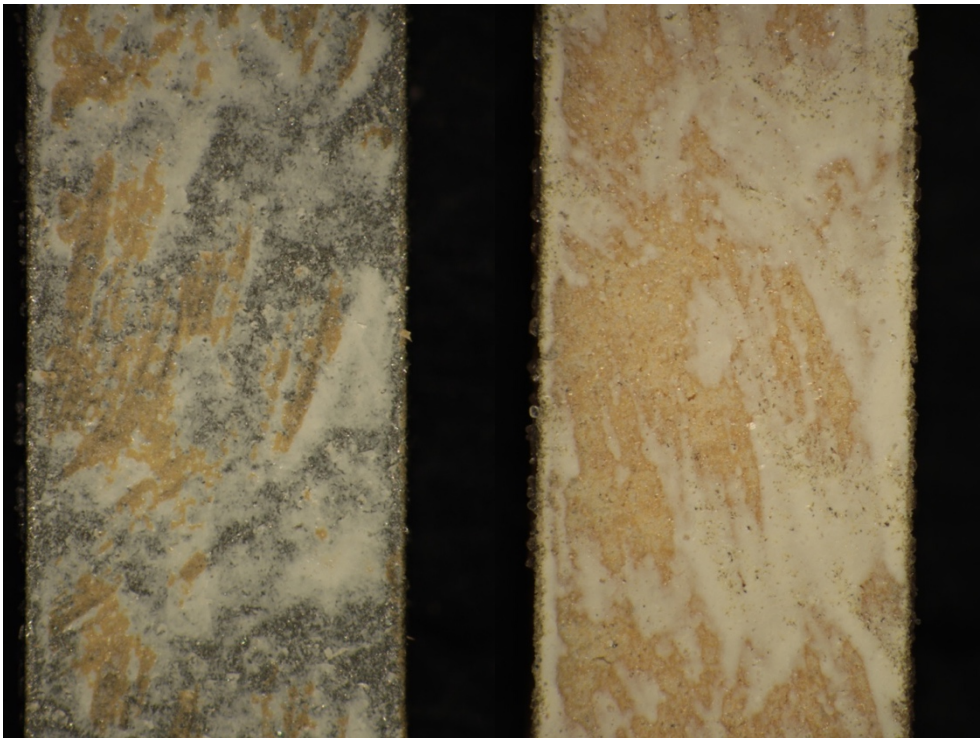
### Bonder 2

Die Testreihe mit Bonder 2 zeigte adhäsiv-kohäsive Mischbrüche. Das beim Applizieren durch den Pinsel erzeugte Relief ist gut zu erkennen. Die Kontaktfläche der Keramik weist sowohl Überbleibsel des Bonders als auch dunkle Metalloxide auf, was zeigt, dass der Riss sowohl durch die Bonderschicht als auch an ihren beiden Grenzflächen verlief.

Die Verbundfläche der Prüfkörper, die mit Bonder 2 hergestellt wurden, zeigten nach dem Thermocycling starke Veränderungen. Der vorher orangefarbene Bonder erscheint viel heller, beinahe weiß. Die Verbundfläche der Legierung zeigt sowohl freies Metall, freien Bonder als auch Keramikreste, welche dem Bonder aufgelagert sind. Es fand somit ein komplizierter Rissverlauf statt, bei dem der Bruch zwischen Bonder und Metall, innerhalb des Bonders, zwischen Bonder und Keramik als auch innerhalb der Opaquerschicht stattfand.



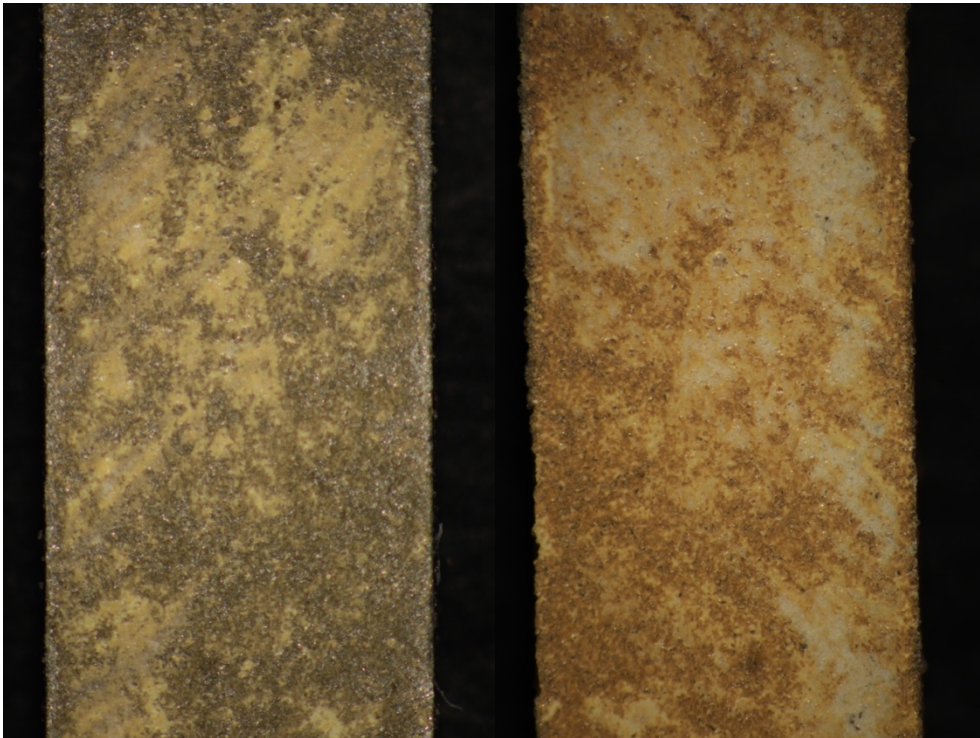
*Abbildung 4.3.6: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 1 der Testgruppe mit Bonder 2*



*Abbildung 4.3.7: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 6 der Testgruppe mit Bonder 2, TC*

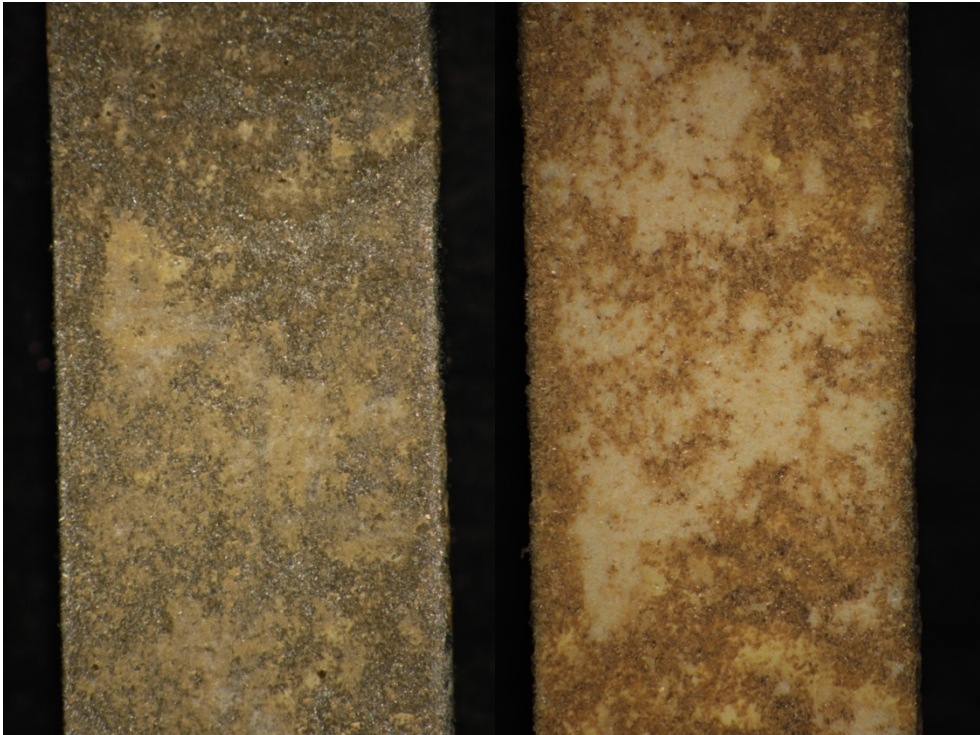
### Bonder 3

Bonder 3 zeigte ohne Thermocycling sowohl adhäsives Versagen zwischen Bonder und Keramik als auch adhäsiv-kohäsive Mischbrüche, bei denen der Riss sowohl durch die Grenzflächen des Bonders als auch durch die Bonderschicht selbst verlief. Auch sind vereinzelt Keramikresiduen auf der Bonderschicht zu finden.



*Abbildung 4.3.8: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 1 der Testgruppe mit Bonder 3*

Nach dem Thermocycling verliefen Risse durch die Kontaktfläche des Bonders mit dem Metall als auch durch die Kontaktfläche mit der Keramikschicht.

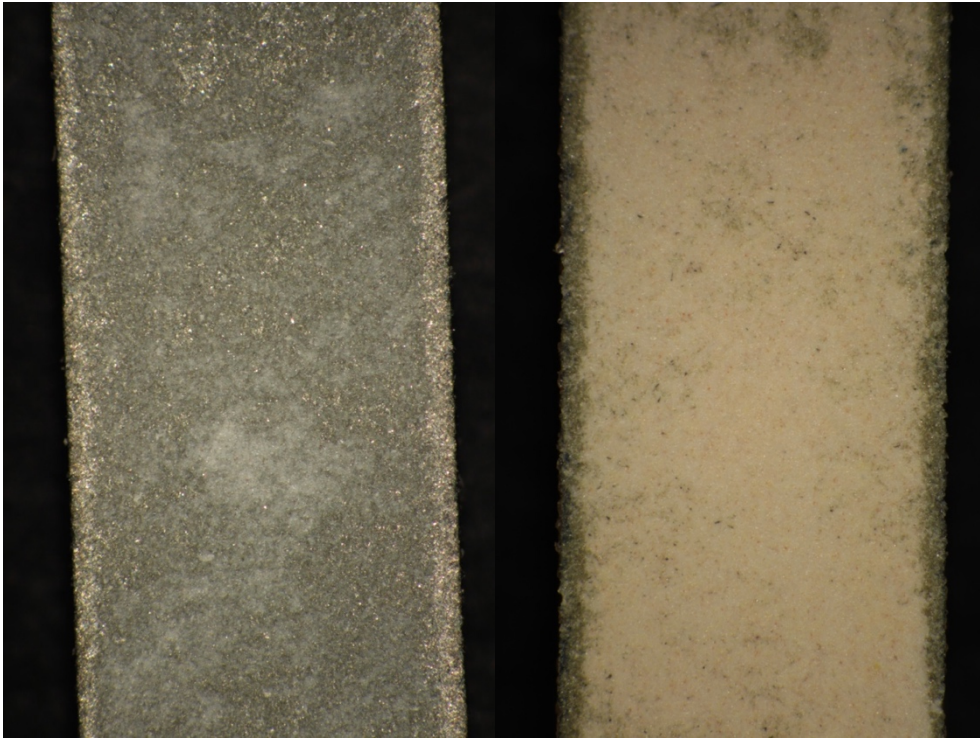


*Abbildung 4.3.9: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 1 der Testgruppe mit Bonder 3, TC*

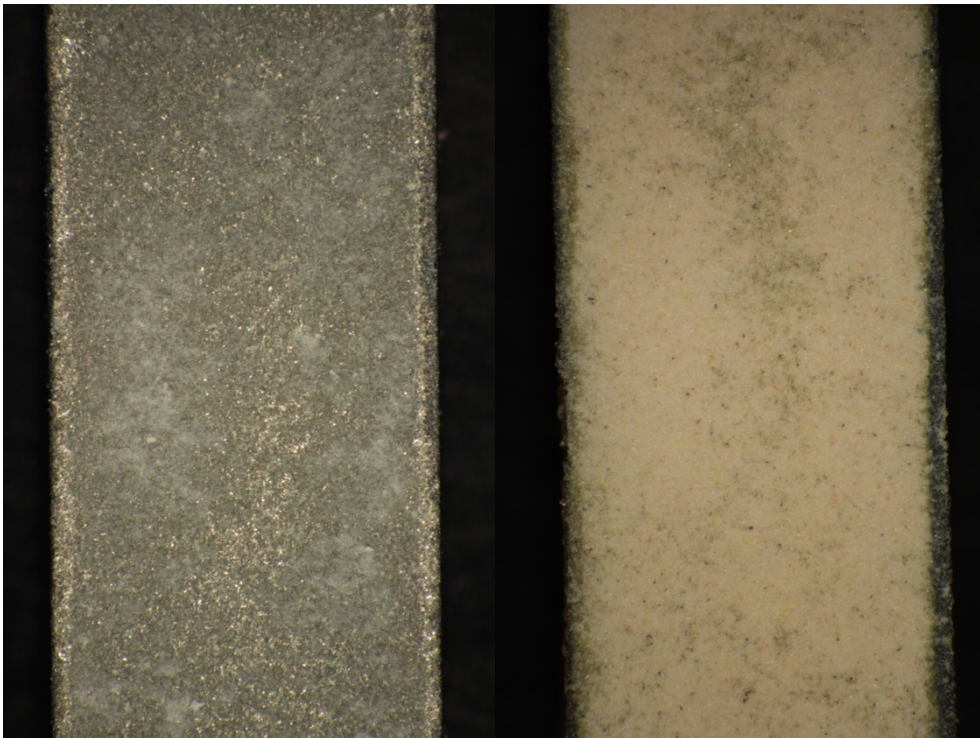
#### Bonder 4

Die Testreihe mit Bonder 4 zeigte überwiegend ein kohäsives Bruchverhalten. Der Riss ging durch die Keramik. Erkennbar ist dies an der sehr dünnen weißlichen Keramiksicht auf der Metalloberfläche und an den größtenteils fehlenden dunklen Metalloxiden an der Unterseite der meisten Keramikblöcke. Die Proben, die einen Mischbruch zeigten, wiesen den adhäsiven Rissverlauf zwischen Bonder und Legierung und ein kohäsives Versagen innerhalb der Keramiksicht auf.

Auch nach Thermocycling findet sich das gleiche Rissverhalten. Es sind größtenteils kohäsive Brüche durch die Keramiksicht zu erkennen. Kommt ein Mischbruch vor, so zeigte sich auch hier ein Versagen innerhalb der Keramiksicht und zwischen Bonder und der Legierung.



*Abbildung 4.3.10: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Bonder 4*



*Abbildung 4.3.11: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Bonder 4, TC*

### Bonder 5

Bonder 5 zeigte sowohl vor als auch nach Thermocycling das gleiche Bruchverhalten. Der Bruch fand adhäsiv zwischen Bonder und Keramik statt. Durch die farblose Eigenschaft des Bonders ist dies an den fehlenden dunklen Oxiden an der Kontaktfläche der Keramik zu erkennen. Es fanden sich vereinzelt Residuen der Keramik auf dem Bonder, welche nach dem Thermocycling etwas vermehrt auftraten.



*Abbildung 4.3.12: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 1 der Testgruppe mit Bonder 5*



*Abbildung 4.3.13: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 3 der Testgruppe mit Bonder 5, TC*

#### Bonder 6

Die Prüfkörper, auf denen Bonder 6 appliziert wurde, zeigten vorwiegend ein adhäsiv-kohäsives Versagensmuster. Der Riss verlief dabei vorwiegend durch die Bonderschicht sowie an der Grenzfläche zwischen Bonder und Keramik.

Die Verbundfläche zeigte auch nach dem Thermocycling den Rissverlauf eines adhäsiv-kohäsiven Mischbruchs. Es ist jedoch zu erkennen, dass ein vermehrtes adhäsives Versagen der Kontaktfläche zwischen Bonder und Metall stattfand.

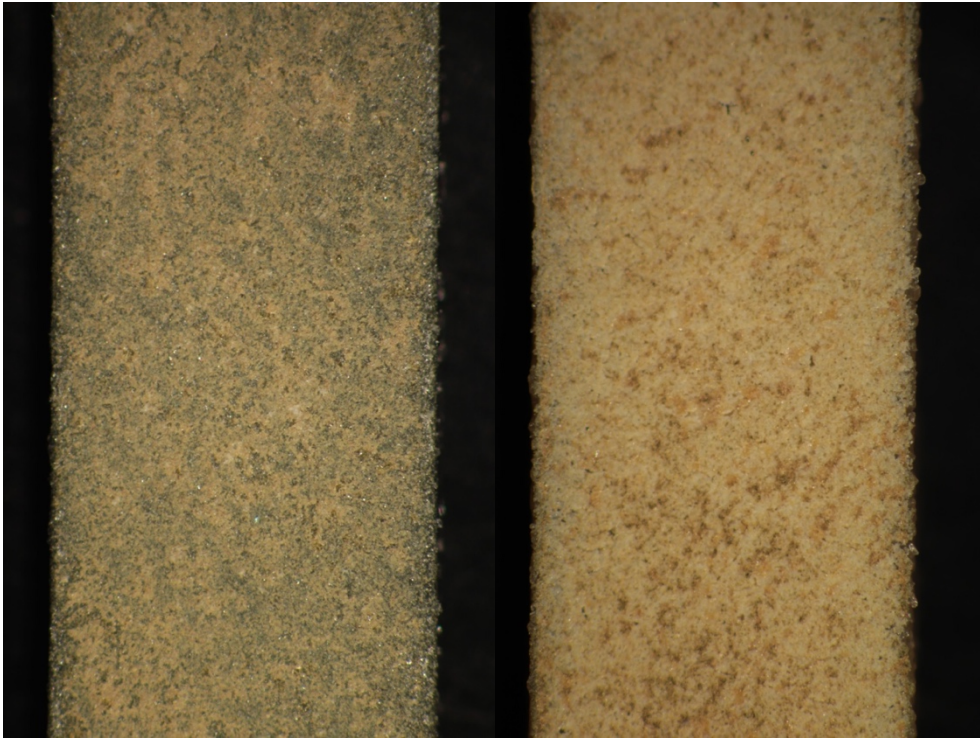


Abbildung 4.3.14: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Bonder 6

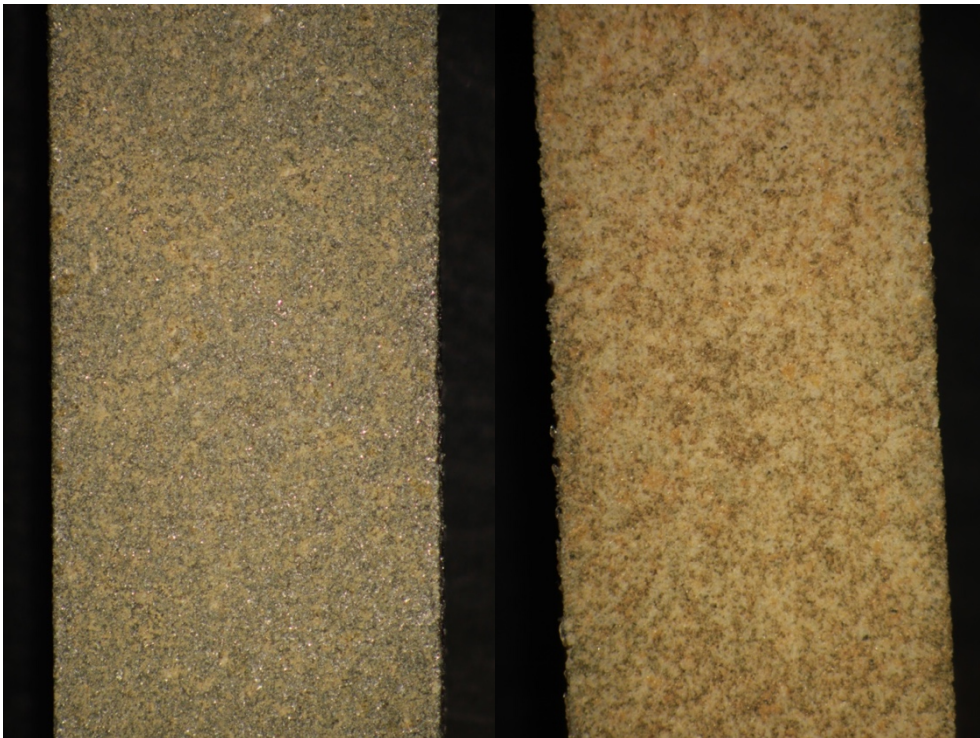
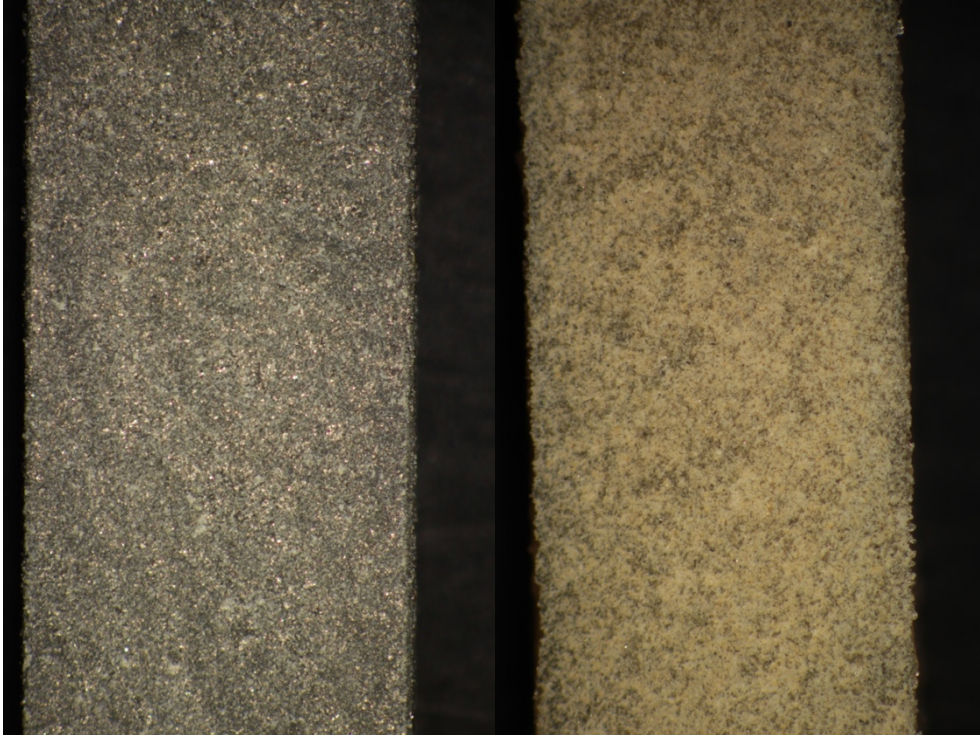


Abbildung 4.3.15: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Bonder 6, TC



### Sputter

An den Kontaktflächen der besputterten Prüfkörper fand sich ein adhäsiv-kohäsiver Mischbruch. Auf den mit Gold-Palladium beschichteten Oberflächen waren viele Keramikpartikel vorzufinden.

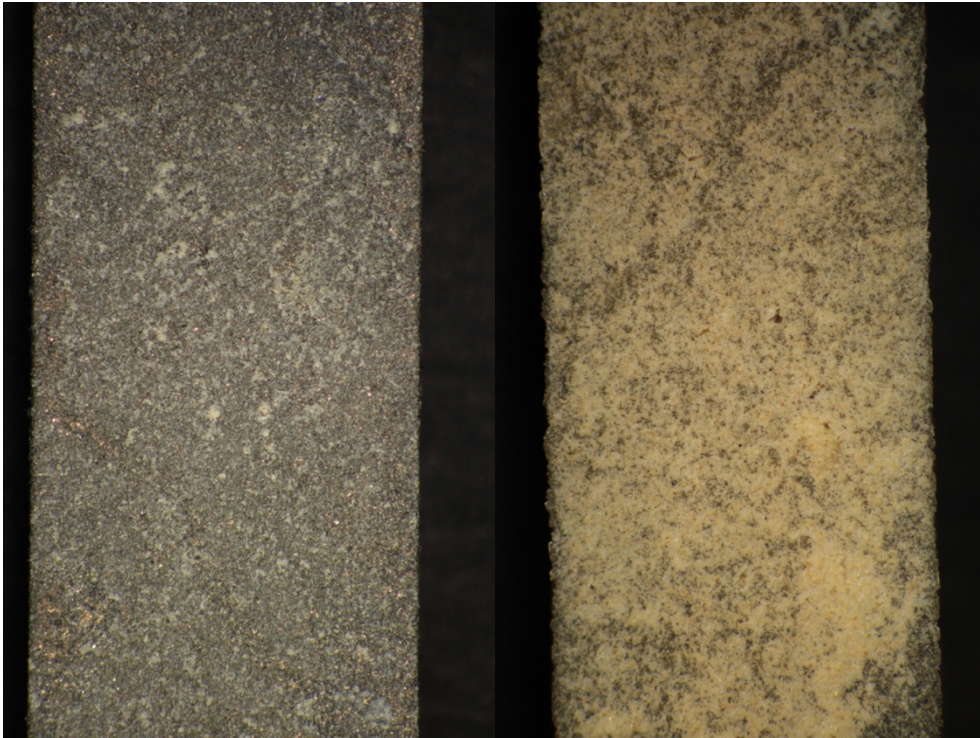


*Abbildung 4.3.16: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 5 der Testgruppe mit Sputter-Konditionierung*

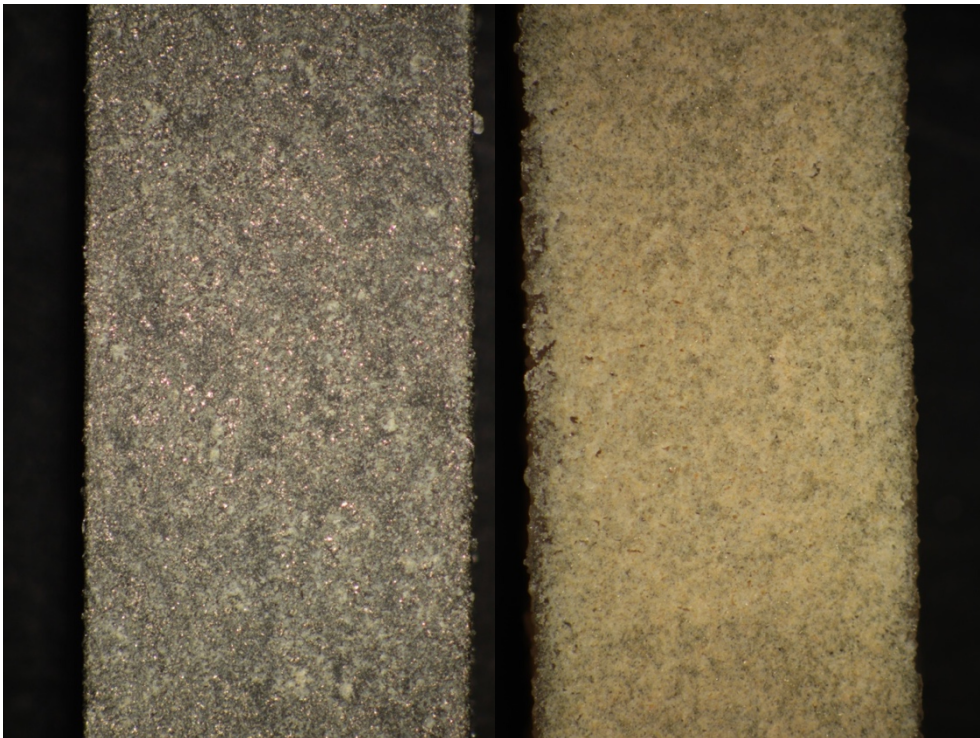
Nach dem Thermocycling war bei fast allen Prüfkörpern der Großteil der ehemaligen Verbundfläche mit Keramikpartikeln überzogen. Hier war ein kohäsives Bruchverhalten festzustellen.

### Plasma

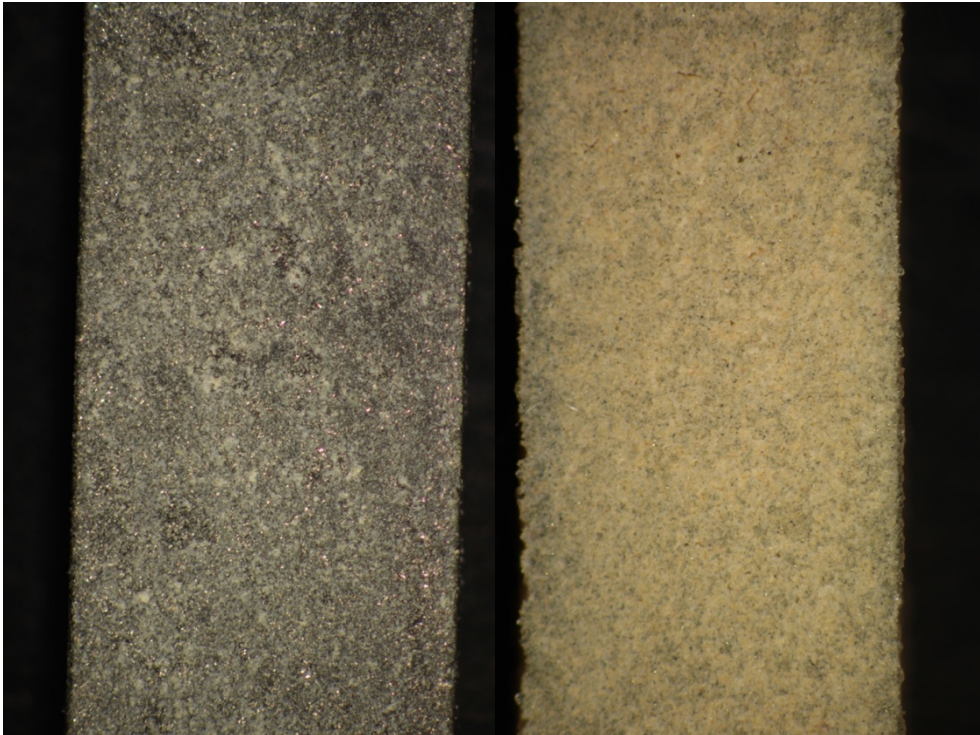
Bei der plasmabehandelten Testgruppe zeigte sich sowohl mit als auch ohne Thermocycling ein vorwiegend kohäsives Bruchverhalten in der Keramik. Die Verbundflächen waren größtenteils mit keramischen Partikeln bedeckt, was jedoch nach dem Thermocycling deutlich stärker ausgeprägt war als davor.



*Abbildung 4.3.17: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Sputter-Konditionierung, TC*



*Abbildung 4.3.18: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 3 der Testgruppe mit Plasma-Konditionierung*



*Abbildung 4.3.19: Verbundfläche des Legierungsstreifens (li.) und des Keramikblocks (re.) von Probe 2 der Testgruppe mit Plasma-Konditionierung, TC*

#### **4.3.2 Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Bei der Auswertung der Bilder aus dem REM ist zu beachten, dass sich der entstandene Bruchspalt mit dem Einbett-Kunststoff füllt. Dieser spielt allerdings bei der Auswertung keine Rolle.

##### Kontrollgruppe

Die REM-Aufnahme der Probe 6 aus der Kontrollgruppe zeigt eine Opaquerschicht mit kleinen Bläschen. Die Dicke der Opaquerschicht ist jedoch recht homogen. Die Keramik zeigt eine vollständig adhäsive Ablösung von der Legierung. (Abbildung 4.3.20)

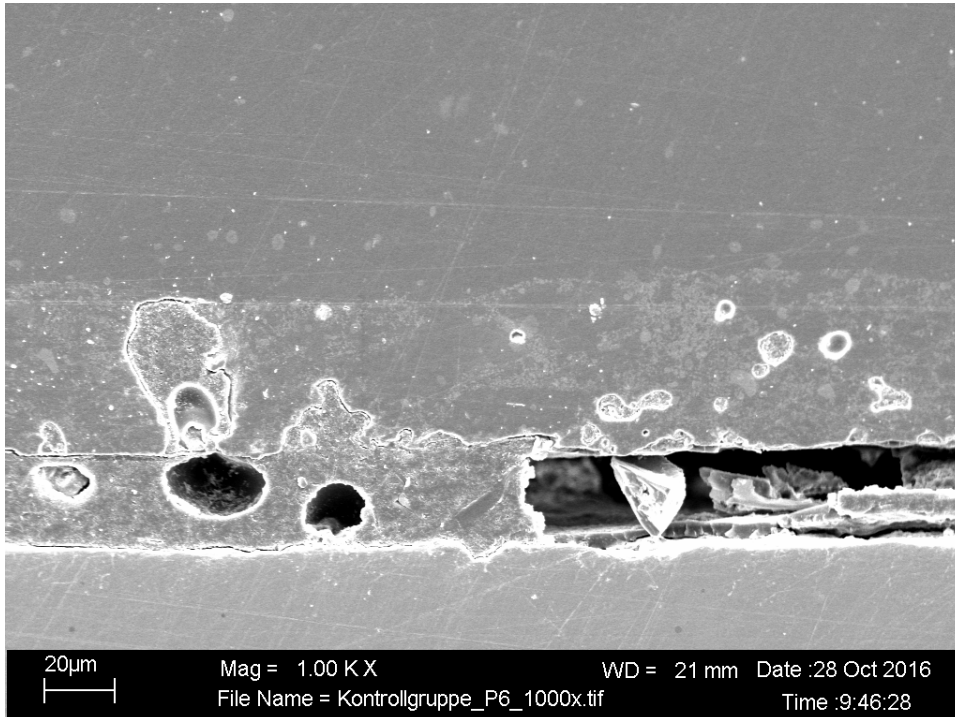


Abbildung 4.3.20: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 6 der Testreihe Kontrollgruppe

### Bonder 1

Bonder 1 zeigt in der REM-Aufnahme von Probe 8 eine Bonder-/Opaquerschicht mit leichten Porositäten. Es liegen sowohl adhäsive Ablösungen der Keramik von der Legierung als auch Reste von Keramik auf der Legierung vor. (Abbildung 4.3.21)

### Bonder 2

Probe 5 des Bonders 2 zeigt eine Bonder-/Opaquerschicht mit geringen Porositäten jedoch mit einer heterogeneren Dicke. Es zeigen sich Keramikreste auf der Legierungsoberfläche wie auch adhäsive Verbundverluste von Keramik zu Legierung. (Abbildung 4.3.22)

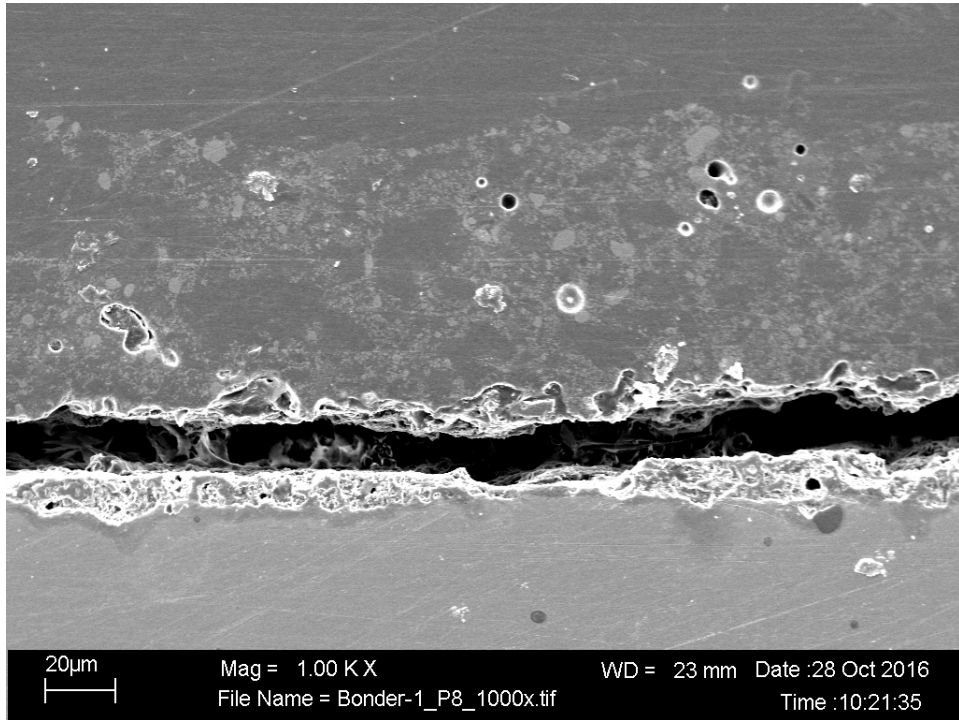


Abbildung 4.3.21: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 8 der Testreihe mit Bonder 1

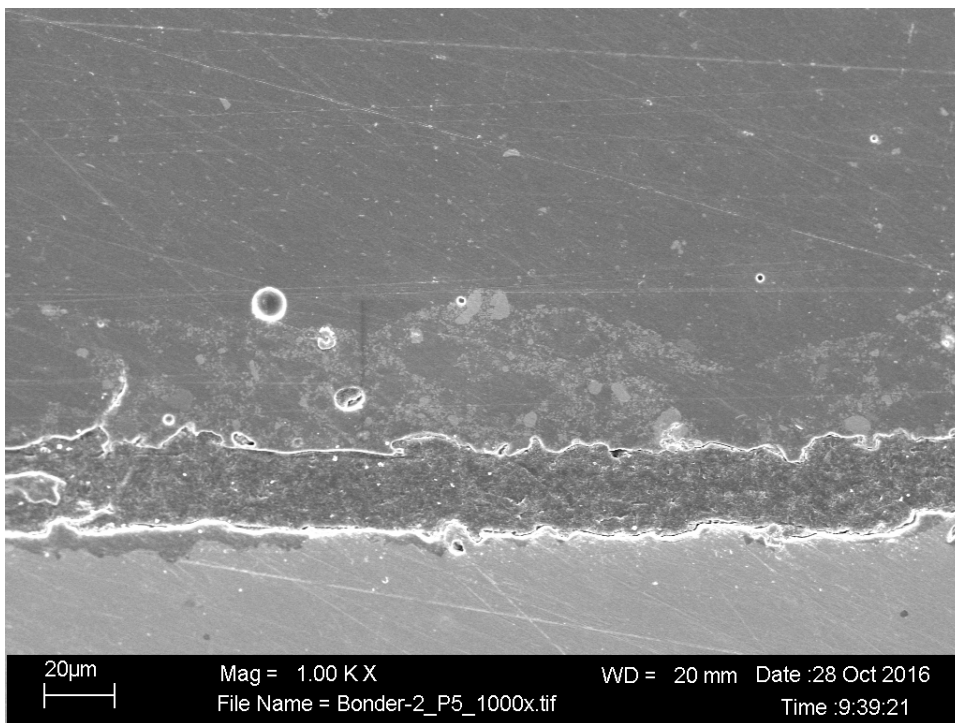


Abbildung 4.3.22: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 5 der Testreihe mit Bonder 2

### Bonder 3

Die REM-Untersuchung der Probe 9 mit Bonder 3 lässt eine recht homogen dicke Bonder-/Opaquerschicht erkennen. Es befinden sich leichte Porositäten in dieser Schicht. Das Ablösen hat vorwiegend auf adhäsive Art an der Grenze zur Legierung stattgefunden. (Abbildung 4.3.23)

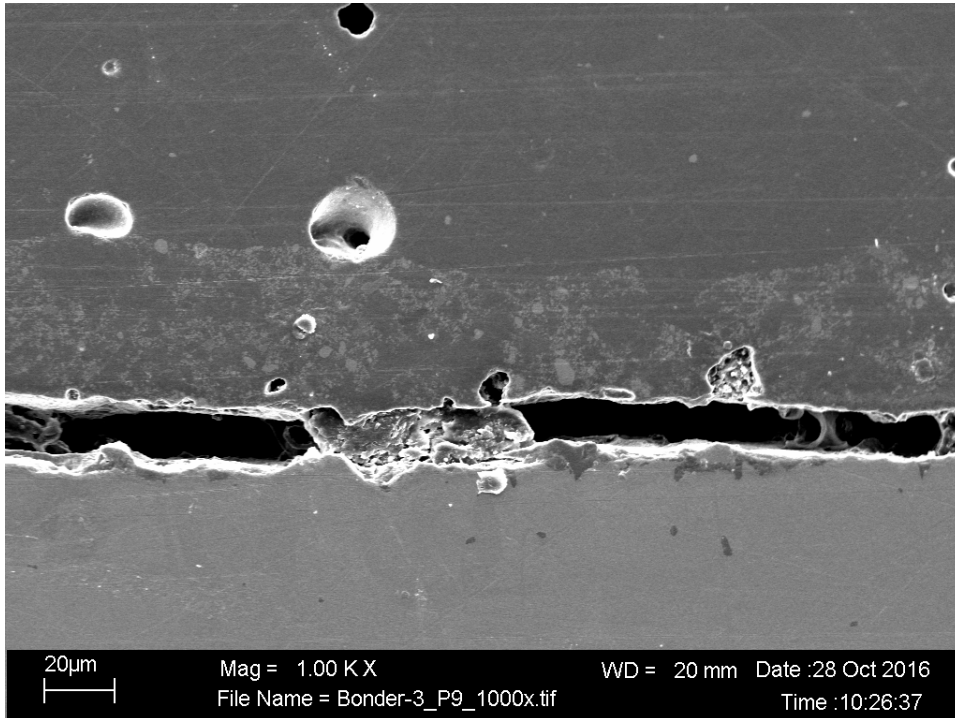


Abbildung 4.3.23: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 9 der Testreihe mit Bonder 3

### Bonder 4

Bonder 4 zeigt bei Probe 9 eine homogene sowie gleichmäßig dicke Bonder-/Opaquerschicht. Es sind kaum Porositäten zu sehen. Der Bruch dieser Probe fand vorwiegend adhäsiv an der Legierungsoberfläche statt. (Abbildung 4.3.24)

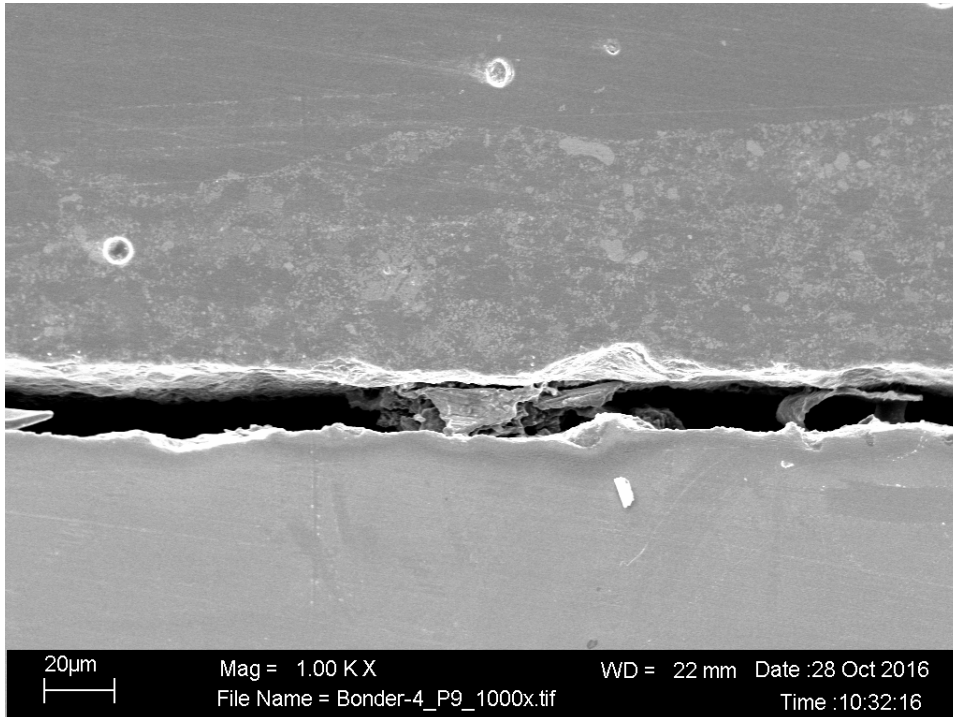


Abbildung 4.3.24: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 9 der Testreihe mit Bonder 4

#### Bonder 5

Probe 4 der Testgruppe mit Bonder 5 zeigt eine in Dicke und Konsistenz sehr homogene Bonder-/Opaquerschicht. Es sind noch sehr viele Keramikpartikel auf der Legierungsoberfläche zu erkennen, was einem kohäsiven Bruch innerhalb der Opaquer-/Bonder-Schicht entspricht. Der Spalt zwischen der Legierung und der Keramik ist mit Einbettkunststoff ausgefüllt. (Abbildung 4.3.25)

#### Bonder 6

Die REM-Aufnahme von Probe 7 mit Bonder 6 zeigt eine homogen dicke Bonder-/Opaquerschicht, welche einige Porositäten enthält. Es liegt ein adhäsiv-kohäsiver Mischbruch vor. (Abbildung 4.3.26)

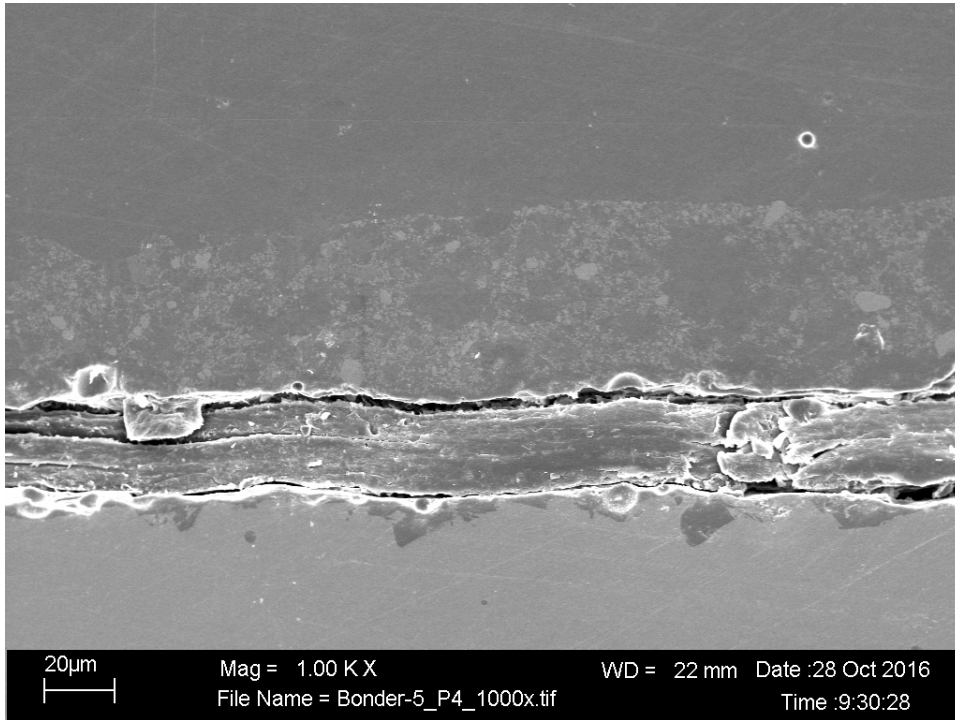


Abbildung 4.3.25: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 9 der Testreihe mit Bonder 5

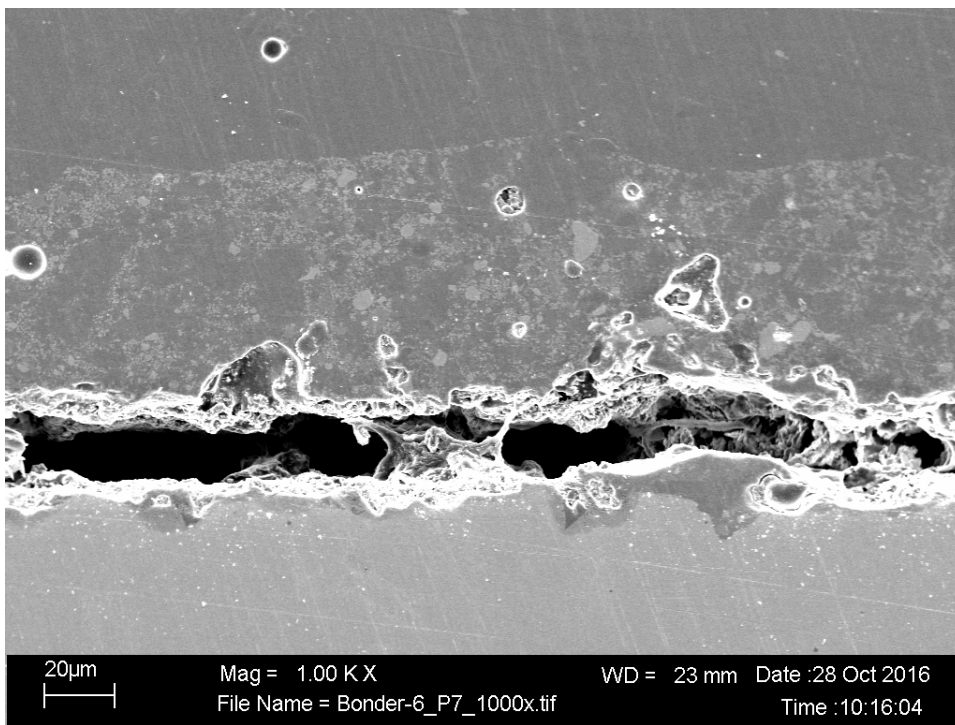


Abbildung 4.3.26: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 7 der Testreihe mit Bonder 6



### Sputter-Beschichtung

Die besputterte Probe 1 zeigt eine in Konsistenz und Dicke recht homogene Gold-Palladium-/Opaquerschicht. In dieser Aufnahme ist eine Luftblase an der Oberfläche der Legierung zu sehen. Der Bruchverlauf ist vorwiegend adhäsiv an der Oberfläche der Legierung zu sehen. Der Bruchverlauf ist vorwiegend adhäsiv an der Legierungsoberfläche geschehen. (Abbildung 4.3.27)

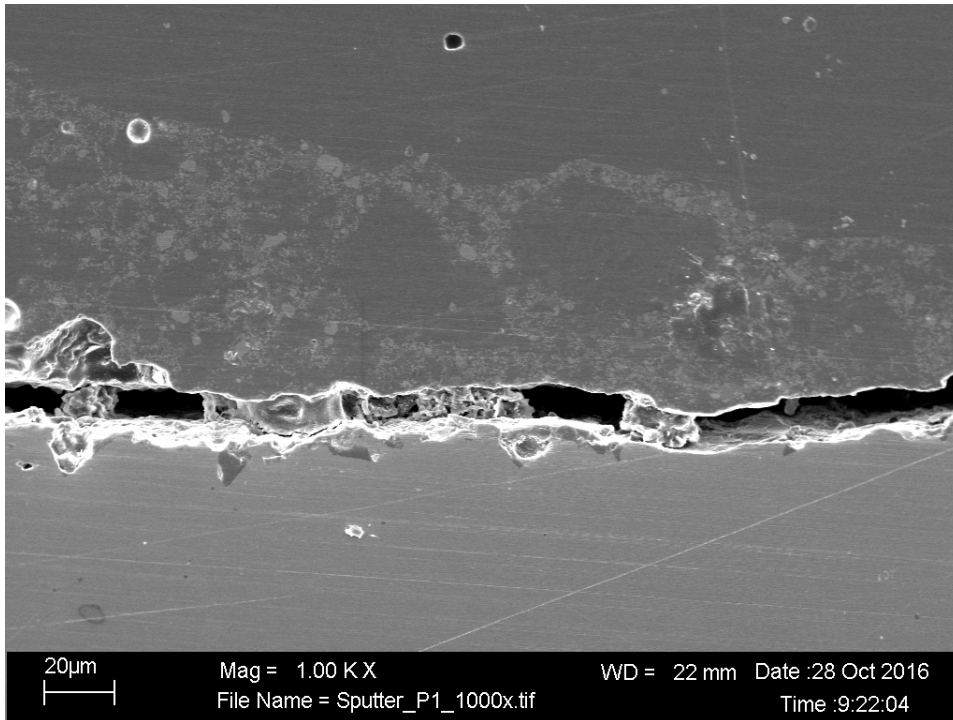


Abbildung 4.3.27: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 1 der Testreihe mit Sputter-Beschichtung

### Plasma

Probe 10 der Testreihe, die eine Oberflächenkonditionierung durch Plasma erfahren hat, zeigt eine in Dicke und Konsistenz homogen erscheinende Opaquerschicht. Es sind kleine Porositäten zu erkennen. Der Bruch verläuft vorwiegend adhäsiv an der Kontaktfläche der Keramik zur Legierung. (Abbildung 4.3.28)

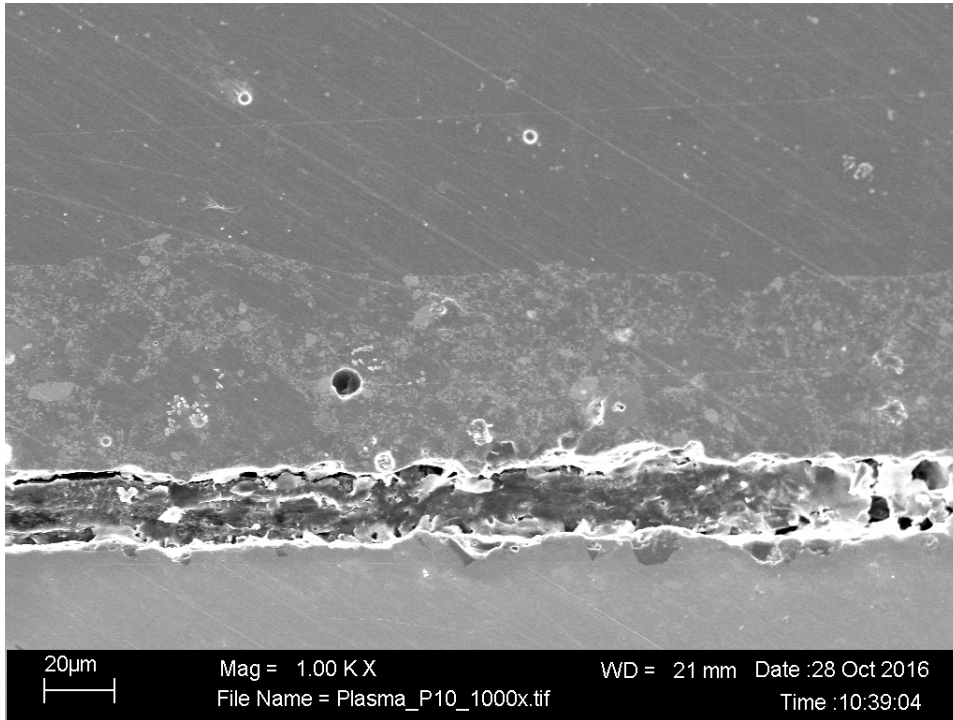


Abbildung 4.3.28: REM-Aufnahme des Prüfkörpers 10 der Testreihe mit Plasma-Konditionierung

## **5. Diskussion**

Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in folgenden Schritten und beinhaltet Schlussfolgerungen bezüglich der zu Anfang gestellten Nullhypothesen:

1. Die Haftverbundwerte jeder Oberflächenkonditionierung werden im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Studien betrachtet. Auch wird der Einfluss des Thermocyclings auf die Belastbarkeit des Verbundes dargestellt. Die Auswirkungen der Oberflächenkonditionierung auf die Eigenschaften des Bruches, welche durch eine optische Analyse erkennbar werden, werden hier ebenfalls mit den Ergebnissen des Schwickerath-Tests verglichen. Folgende Hypothesen werden überprüft:

- (1) Die Verwendung eines Bonders hat keinen Einfluss auf die Stärke des Haftverbunds.
- (2) Eine Vergoldung der Legierungsoberfläche kann den Haftverbund nicht verbessern.
- (3) Eine Plasmakonditionierung hat keinen Einfluss auf den Haftverbund.
- (4) Die durch das Thermocycling bewirkten Haftkraftverluste der zusätzlich konditionierten Testgruppen unterscheiden sich nicht von denen der Kontrollgruppe.

2. Diskussion der Ergebnisse akustischer Emissionen mit Evaluation der Hypothese:

- (5) Akustische Emissionen können nicht zur Detektion initialer Rissbildung dienen

3. Kritische Betrachtung der eigenen Methoden

## 5.1 Betrachtung der Untersuchungsergebnisse

Betrachtet man die Ergebnisse der Haftverbundmessungen in der vorliegenden Studie und vergleicht diese mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, so lässt sich keine generelle Tendenz erkennen.

Während manche Studien eine erfolgreiche Verwendung von Bondern belegen konnten, erkannten weitere Studien keine Verbesserung.

Kohorst et al. wiesen einen verbesserten Haftverbund durch Gebrauch eines oxidauflösenden Bonders nach, welcher eine Art Glasschicht auf der Legierung bildete. [33] Hier kam es zu einem kohäsiven Bruchverhalten in der Keramik. Dies zeigte sich allerdings nur bei gegossener Legierung; bei der CAD/CAM-Legierung nahm der Haftverbund sogar ab. [33]

In einer Untersuchung von Minesaki et al. zeigte der gleiche Bonder ebenfalls eine signifikante Verbesserung des Haftverbunds. [43] Auch der zweite in dieser Untersuchung getestete Bonder bewirkte eine Verstärkung der Haftverbundwerte im Vergleich zur Kontrollgruppe. Zwischen den beiden getesteten Bondern bestand jedoch ebenfalls ein signifikanter Unterschied bei deren Einfluss auf den Haftverbund.

Untersuchungen eines Bonders auf Wolfram-Basis von Ting et al. zeigten, dass dieser den Haftverbund sogar verschlechterte. [63]

Al Bakkar, Spintzyk et al. konnten beim Vergleich des Haftverbunds unter Verwendung eines Bonders und von neun verschiedenen Verblendkeramiken nur geringe Auswirkungen auf die Verbundkraft feststellen. [1] Je nach verwendeter Keramik wurde der Verbund leicht gestärkt oder geschwächt. [1]

Einige der in weiteren Studien verwendeten Bonder enthielten Goldpartikel, welche auf der Legierungsoberfläche als Barriere dienen sollten. Hinsichtlich einer Wirkung zeigten sich konträre Ergebnisse. Während manche Studien eine Stärkung des Verbundes belegen konnten, zeigten andere jedoch keine Verbesserung. [49,61,62,69]

Andere Bonder beinhalteten Keramikpartikel. [21,58,69] Diese waren dazu gedacht, eine feste Bindung zum Opaquer zu entwickeln, während sie mit eben-

falls im Bonder enthaltenen Metallpartikeln auf die Gerüstoberfläche gesintert wurden.

Dies zeigte sich bei Yamada et al. als effektiv, da die Goldpartikel eine wirksame Fassung der Keramikpartikel darstellten. [69]

Der von Ting et al. getestete Bonder enthielt nach Angaben des Herstellers ebenfalls Keramikpartikel und zudem Wolframpartikel. [21] Im Test mit diesem Bonder gelang dieser Fassung der keramischen Partikel jedoch nicht, was möglicherweise daran lag, dass die enthaltenen Wolframpartikel deutlich höhere Temperaturen benötigt hätten. [63]

Auch Böhme und Striezel testeten vier für EMF-Legierungen zugelassene Bonder sowie einen Haftvermittler, welcher eigentlich für Galvanokäppchen vorgesehen ist. [6] Obwohl die Testkörper mit Bonder im Biegetest anfänglich etwas höhere Werte als die Referenzprobe verzeichneten, zeigten sich dort nach einer Lagerung von mehreren Monaten in 0,1-molarer Milchsäurelösung Werte unterhalb der Referenzserie.

Während die Vergleichsprobe ohne Bonder nach einer Lagerungszeit von 24 Wochen in korrosiver Lösung 33% ihrer ursprünglichen Haftkraft einbüßte, ließ die Biegefestigkeit der Prüfkörper, welche vorher eine Beschichtung mit den EMF-Bondern erfahren hatten, um 41-62% nach. Dieses ließ sich laut Böhme und Striezel vor allem auf ein Versagen der Bonder zurückführen. Erstaunlicherweise zeigte ein Bonder, dessen Verwendung vom Hersteller für Galvanokäppchen gedacht ist, trotz des nicht vorgesehenen Einsatzgebietes nur 38% Verlust der Verbundkraft und ein kohäsives Bruchverhalten der Keramik. Diese Studie erklärt den Gebrauch von Bondern als nicht sinnvoll, da bei ausbleibender Verbesserung des Verbundes auch Fragen bezüglich der Wirtschaftlichkeit und - bei Versagen - mögliche rechtliche Folgen entstehen könnten.

In der hier vorliegenden Studie zeigten zwei der getesteten Bonder gleichwertige oder bessere Verbundwerte als die Kontrollgruppe. Diese höheren Werte sind jedoch nicht statistisch signifikant.

Drei Bonder hingegen zeigten schlechtere Haftverbundwerte als die Kontrollgruppe, wovon zwei sogar statistisch signifikant schlechter sind.

Weiterhin scheinen große Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten vorzuliegen. So zeigten Bonder 5 und 4 (ohne Thermocycling) signifikant bessere ( $p < 0,03$ ) Ergebnisse als Bonder 6, Bonder 1 und Bonder 3.

Bonder 4, der auch in der Studie von Kohorst et al. untersucht wurde, zeigte dort - im Gegensatz zur vorliegenden Studie - eine leichte Verschlechterung des Haftverbundes bei CAD/CAM-Legierungen. [33] Bei gegossener Legierung zeigte dieser Bonder jedoch in zwei anderen Studien eine Verbesserung des Haftverbunds. [33,43] Kohorst et al. schrieben dem Bonder oxidauflösende Eigenschaften zu. Es liegt die Vermutung nahe, dass die unterschiedliche Wirkung auf den Haftverbund mit der Zusammensetzung der an der Legierungsoberfläche oxidierten Elemente zusammenhängt. Der von Minesaki et al. ebenfalls bereits getestete Bonder 2 zeigte bei den hier vorliegenden Ergebnissen ohne Thermocycling keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit der Metallkeramik. In der Studie Minesakis zeigte dieser hingegen einen positiven Einfluss auf den Haftverbund. [43]

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Hypothese (1) nicht zutrifft. Durch Applikation eines Bonders wurde zwar keine signifikante Änderung des Haftverbunds gegenüber der Kontrollgruppe erreicht, jedoch sind zwischen den Testwerten der jeweiligen Produkte große und signifikante Unterschiede festzustellen. Die Art und Verwendung eines Bonders nehmen somit Einfluss auf die Verbundkraft und die Eigenschaften des Metall-Keramik-Haftverbunds.

Ein Vergleich verschiedener Studien und Erkenntnisse zeigt, dass der Haftverbund von goldhaltigen Legierungen trotz des Einsatzes von Bondern bisher nicht erreicht werden konnte. [4,12,46,48,56,66,67]

Es stellt sich die Frage, ob eine Beschichtung des Gerüsts mit Gold einen positiven Effekt haben könnte. Studien zu dieser Fragestellung gibt es kaum.

So beschrieb der australische Zahnarzt Dr. Olbert Rogers 1969 das Vergolden einer Cobalt-Chrom-Legierung. [50] Anlass für sein Vorgehen war die kalte, unästhetische Farbe herausnehmbaren Zahnersatzes, welche er durch eine galvanisierte Goldschicht überdecken wollte. Die Legierung wurde hierfür

zunächst in einem Nickelbad (240 g/l NiCl<sub>2</sub>, 86 ml/l 10N Salzsäure) anodisch von Oxiden befreit und dann kathodisch mit Nickel beschichtet. Die Nickelschicht bildete dann die Grundlage für die Goldschicht.

Zehn Jahre später setzte Rogers das galvanische Vergolden erstmals als alternative Oberflächenbehandlung für den Metall-Keramik-Verbund ein. [51] Die Testkörper für ein Elektronenmikroskop aus zwei verschiedenen Nickel-Chrom-Legierungen wurden dafür erst anodisch, dann kathodisch in 15%iger Schwefelsäure gereinigt, aktiviert und anschließend vergoldet. Dann wurde Keramik aufgebrannt. Während die Testkörper ohne Vergoldung zwischen Legierung und Keramik Porositäten aufwiesen, zeigten die vergoldeten Grenzschichten eine vollständige Benetzung und Kontinuität.

Weiterhin wurden drei Legierungen - wie oben beschrieben - aktiviert, vergoldet und einem Scherhaftfestigkeitstest unterzogen. Während sich eine Legierung nicht beschichten ließ, verdreifachte die Goldbeschichtung die Scherfestigkeit der weiteren Legierungen.

Daftary und Donovan testeten 1987 drei vergoldete EMF-Legierungen im Vergleich zu einer hochgoldhaltigen Legierung. [9] Es wurde ein Zug-Scher-Versuch nach Shell-Nielsen durchgeführt. Die EMF-Gerüste wurden mit Aluminiumoxid abgestrahlt, mit Alkohol und Ultraschall gereinigt und mit Gold besputtert.

Die Goldschicht wurde in zwei Schichtstärken, 180 Ångström (18 nm) und 720 Ångström (72 nm) aufgetragen. Das Ergebnis war, dass die Testkörper aller drei EMF-Legierungen mit der 180 Å dicken Schicht die mit Abstand größte Verbundkraft aufwiesen, auch deutlich besser als die Goldlegierung. Die dickere Goldschicht von 720 Å führte bei zwei Legierungen zu einer geringeren Verbundkraft als bei Testkörpern ohne Vergoldung. Auch wiesen Testkörper mit 180 Å Vergoldung genau wie die Goldlegierung ein kohäsives Bruchverhalten innerhalb der Keramik auf, wohingegen die übrigen Testgruppen, bis auf eine Legierung, adhäsives Versagen zeigten.

Okazaki et al. zeigten 1998 in einem Drei-Punkt-Biegetest die Verbesserung des Haftverbundes durch Aufbringen einer komplexen Zwischenschicht auf eine

Palladiumlegierung. [45] Sie bestand aus drei Schichten, nämlich aus Gold, Gold-Palladium und einer Goldkeramik-Schicht, welche als Pasten aufgetragen wurden. Mit Hilfe eines Elektronenmikroskops wurde die Dicke der kompositären Zwischenschicht auf 240-270 µm bestimmt. Die Verbesserung des Verbunds ergab sich laut Okazaki et al. sowohl durch einen mechanischen Effekt („mechanical anchor bonding“) als auch durch eine Pufferwirkung bei der mechanischen Belastung.

Khung und Suansuwan testeten 2013 die Wirkung einer Gold-Sputter-Beschichtung auf gegossenes und gefrästes Titan. [32] Nach dem Abstrahlen wurde eine 150 nm starke Goldschicht aufgesputtert. In einem Vier-Punkt-Biegetest zeigten die vergoldeten Testkörper beider Herstellungsarten eine Verdopplung der Haftverbundkraft gegenüber den unvergoldeten. Der Bruch fand innerhalb der Verbundschicht statt.

2014 konnten Lin und Huang den stärkenden Einfluss einer Gold-Sputter-Beschichtung bestätigen. [38] Gefrästes Titan wurde nach Sandstrahlen in zwei verschiedenen Schichtstärken von ungefähr 20 nm und 40 nm mit Gold besputtert. Beide Schichtstärken führten zu einer Stärkung des Haftverbundes. Die Goldschicht schien die Oberflächenrauigkeit nicht zu verringern; eine Oxidbildung wurde weitgehend inhibiert. Es wurde ein adhäsives Bruchverhalten vorgefunden.

In der vorliegenden Studie zeigte die Oberflächenkonditionierung der Legierung durch eine aufgesputterte Gold-Palladium-Schicht Haftverbundwerte, die höher als die der Kontrollgruppe und mit den besten industriell gefertigten Bondern vergleichbar waren. Wie beschrieben, bestätigen auch andere Studien die positive Auswirkung einer Beschichtung des NEM-Gerüsts mit Gold oder Goldlegierungen. [9,32,38,45,51]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Haftverbund, unabhängig von den verwendeten Verfahren, durch eine Goldschicht verbessert wird. Hypothese (2) ist somit widerlegt.

Eine weitere Technologie, deren Einsatz und Nutzen im Bereich der Zahnmedizin



immer häufiger untersucht wird, ist die Oberflächenkonditionierung durch Plasma.

Ein Plasma stellt den sogenannten vierten Aggregatzustand eines Stoffes dar. Der dritte Aggregatzustand, ein Gas, zeichnet sich dadurch aus, dass sich einzelne Moleküle oder Atome aufgrund der vorhandenen Bewegungsenergie in großem Abstand voneinander bewegen können. Wird diesem Gas durch elektrischen Strom oder Wärme weitere Energie zugeführt, so beginnen die Atome mit so hoher kinetischer Energie aufeinander zu prallen, dass Elektronen aus ihrer Hülle gerissen werden und sich somit positiv geladene Teilchen bilden. Diese geladenen Atome werden Ionen genannt. Ein Plasma stellt somit ein ionisiertes Gas dar. [25,31,41]

Durch die geladenen Teilchen bringt ein Plasma eine hohe Reaktivität mit sich, die bei Kontakt mit einem Festkörper verschiedene Wirkungen hat. [10,41] Durch das Auftreffen der reaktiven Elektronen und Ionen können die Bindungen organischer Moleküle aufbrechen und diese dadurch in flüchtigere Stoffe umgewandelt werden. Dies hat zur Folge, dass durch ständiges Evakuieren der Plasmakammer die organischen Verbindungen abgeführt und beinahe restlos von der behandelten Oberfläche entfernt werden können. [10,24,41,68]

Die reinigenden und aktivierenden Eigenschaften eines Plasmas werden häufig zur Behandlung von Implantatoberflächen genutzt.

Bezüglich der Verbesserung des Haftverbundes zweier anorganischer Materialien liegen nur sehr wenige Studien vor. Dierkes et al. zeigten in ihrer Studie, dass Zirkon nach der Behandlung mit einem Sauerstoffplasma eine deutlich bessere Benetzbarkeit als unbehandelte Proben aufwies. Gegenüber sandgestrahlten Proben zeigte sich jedoch eine schlechtere Benetzbarkeit. [10] Trotz der oben genannten besseren Benetzbarkeit konnten Dierkes et al. in diesem Versuch keine Verbesserung des Haftverbunds im Schwickerath-Test nachweisen.

Eine Untersuchung über den Einfluss auf den Haftverbund zwischen Metall und Keramik durch eine Oberflächenkonditionierung mit Plasma liegt zum Zeitpunkt dieser Studie nach Kenntnis des Verfassers nicht vor.

Die erwähnte Untersuchung bezüglich der Anwendung eines Plasmas auf ein Zirkongerüst zeigte jedoch keine Verbesserung des Haftverbundes. [10]

In der vorliegenden Studie wiesen die durch ein Sauerstoffplasma konditionierten Testkörper höhere Werte als die der Kontrollgruppe auf und waren entsprechend der oberflächlichen Beschichtung mit Gold-Palladium vergleichbar mit den besten industriellen Bondern. Hypothese (3) ist somit widerlegt.

Im Vergleich der Resultate der alternativen Verfahren durch Gold- und Plasmakonditionierung mit den konventionellen Bondern ist hier festzustellen, dass keines der industriell gefertigten Produkte signifikant besser abschnitt. Jedoch zeigte die Konditionierung durch Plasma gegenüber Bonder 6, Bonder 1 sowie Bonder 3 signifikant bessere ( $p < 0,05$ ) Verbundwerte. Die besputterten Testreihen waren ebenfalls gegenüber Bonder 6 und Bonder 1 signifikant besser. Nach Thermocycling wiesen die Testkörper der Plasma-Testreihe noch signifikant bessere Werte als Bonder 2 und 1 auf.

Schaut man sich die Auswirkungen des Thermocycling als künstliches Alterungsverfahren an, so zeigt sich, dass die Testreihen in ihren Werten näher zusammengerücken. Im Durchschnitt weisen die Ergebnisse der Testreihen einen Verlust an Haftkraft von 7,19% auf. Die berechneten Werte der Kontrollgruppe sanken dabei um 13,07%. Der durchschnittliche Haftverbundwert aller 6 Bonder liegt bei 5,64%. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie machen somit deutlich, dass durchschnittlich gesehen ein Bonder nicht zu einem stärkeren Verschleiß durch das künstliche Alterungsverfahren führte, sondern teilweise sogar den Verschleiß abminderte. Ebenfalls lag die Gruppe „Gold-Sputter“ mit 8,31% Verlust sowie die Gruppe „Plasma“ mit 9,47% Verlust unterhalb der Verlustwerte der Kontrollgruppe.

Diese Ergebnisse stehen konträr zu denen, die Böhme und Strietzel in ihrer Studie ermittelten. Dort zeigte jede additive Konditionierung der Legierungsoberfläche durch Bonder einen stärkeren Verlust an Haftkraft nach Lagerung in einem korrosiven Milieu.

Die Annahme entsprechend Hypothese (4), dass ein zusätzliches Material - wie ein Bonder oder eine Goldschicht – die Widerstandsfähigkeit eines metall-keramischen Systems gegenüber Alterungsprozessen nicht beeinflusst, ist damit widerlegt. In dieser Untersuchung zeigten die meisten additiv konditionierten Testgruppen geringere Verlustwerte der Haftverbundkraft als die lediglich sandgestrahlte Kontrollgruppe. Nur Bonder 2 (21,34%) sowie Bonder 5 (14,34%) wurden durch das Thermocycling stärker negativ beeinflusst als die Kontrollgruppe (13,07%). Jedoch ist zu bedenken, dass ein Werkstoff, der im menschlichen Körper und insbesondere in der Mundhöhle eingesetzt wird, vielen verschiedenen Kräften und Einflüssen ausgesetzt wird, welche die werkstoffinhärenten Eigenschaften verändern und somit zu frühzeitigem Versagen führen können. Weitere Untersuchungen sollten somit weitere Einflüsse testen, welche im klinischen Einsatz auf den Werkstoff einwirken.

Insgesamt zeigten die getesteten Oberflächenkonditionierungen ausreichende Haftverbundwerte. Die durch DIN EN ISO 9693 geforderten 25 MPa als Mindestwert wurden von fast allen Gruppen deutlich überschritten. Zwei Testgruppen ohne künstliches Alterungsverfahren sowie zwei Testgruppen nach Thermocycling erreichten zwar mit den gemessenen Kraft-Mittelwerten nicht ganz die geforderten 25 MPa, lagen jedoch mit ihrer Standardabweichung noch oberhalb des geforderten Mindestwertes.

Betrachtet man nun die Bruchverläufe beziehungsweise Brucharten genauer, so lässt sich keine klare Beziehung zwischen Bruchverlauf und Widerstandsfähigkeit der Testkörper feststellen.

Da ein kohäsiver Bruch innerhalb der Keramik dafür sprechen könnte, dass die Verbundschicht stärker als die Einzelkomponenten wäre, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass bei Testgruppen mit besonders gutem Haftverbund ein kohäsives Bruchverhalten vorzufinden ist. Es zeigte sich jedoch, dass beispielsweise die Testgruppe mit Bonder 5 ein rein adhäsives Trennverhalten der Legierung vom Bonder, beziehungsweise des Bonders zum Keramikblock, zu erkennen war. Dieses adhäsive Bruchverhalten veränderte sich auch nach dem

Thermocycling nicht, wohingegen die Haftverbundstärke deutlich reduziert wurde. Das gleiche Bruchverhalten zeigte wiederum die Kontrollgruppe, welche jedoch durchschnittlich nur die sechstbesten Ergebnisse erzielte. Kohäsives Bruchverhalten war überwiegend sowohl ohne als auch nach Thermocycling bei Bonder 4 und der durch Sauerstoffplasma konditionierten Testreihe vorzufinden. Das gilt auch für die besputterten Testkörper nach durchlaufenem Thermocyclingverfahren. Die entsprechenden Gruppen rangierten jeweils im oberen Drittel der Testreihen.

Adhäsiv-kohäsive Mischbrüche waren beinahe in jeder Testreihe und in jedem Bereich der Testplatzierungen vorzufinden.

Die Annahme, dass bei Belastung ein besonders starker Haftverbund in einem kohäsiven Versagen innerhalb der Keramik vorzufinden ist, kann somit durch diese Studie nicht bestätigt werden. Es zeigte sich dagegen, dass Bruchverläufe und das erzielte Schwickerath-Testergebnis einer Oberflächenkonditionierung nicht voneinander abhängen müssen.

Sowohl nach Auswertung der hier ermittelten Ergebnisse als auch nach vergleichender Überprüfung entsprechender Ergebnisse anderer Studien ist eine klare, generell gültige positive oder negative Auswirkung durch Verwendung eines Bonders auf den Metall-Keramik-Haftverbund nicht festzustellen.

Die alternativen Oberflächenkonditionierungen durch Gold oder Plasma stellten sich, verglichen mit den Resultaten beim Einsatz eines Bonders, als gleichwertig dar.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die hier vorgenommenen vielfältigen Untersuchungen verdeutlichen, dass jede Art einer Oberflächenkonditionierung genau überprüft und auf ihre Wertigkeit hin einer Untersuchung unterzogen werden sollte beziehungsweise muss, da zwischen verschiedenen Oberflächenkonditionierungen große Unterschiede bestehen können.

Auf Grundlage der Hypothesen und deren Überprüfung lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- (1) Die Applikation eines Bonders kann einen signifikanten Einfluss auf den Haftverbund bewirken. Die Art und Verwendung eines Bonders nehmen somit Einfluss auf die Verbundkraft und die Eigenschaften des Metall-Keramik-Haftverbunds und sollten vor Verwendung in dem spezifischen verwendeten metall-keramischen System getestet werden.
- (2) Sowohl in der vorliegenden Studie als auch in anderen Untersuchungen konnte eine Verbesserung der Haftverbundwerte durch Applikation einer Goldschicht festgestellt werden. Ob und in welcher Art ein solches Verfahren in die zahntechnische Routine übernommen werden kann, sollte in weiteren Untersuchungen überprüft werden.
- (3) Die Untersuchungen haben ergeben, dass eine Konditionierung mit einem Sauerstoffplasma den Haftverbund positiv beeinflussen kann. Auch die Anwendbarkeit dieses Verfahrens sollte für den zahntechnischen Alltag weiterentwickelt und erforscht werden.
- (4) Es zeigte sich, dass eine zusätzliche Konditionierung, respektive Applikation eines weiteren Materials in der Verbundschicht, die Auswirkungen langzeitiger äußerlicher Einflüsse auf den Haftverbund verändern kann. Auch dies sollte vor der jeweiligen Konditionierung bedacht und überprüft werden.

## **5.2 Diskussion der Ergebnisse akustischer Emissionen**

Auch wenn die Auswertung akustischer Emissionen in anderen Studien bereits erfolgreich durchgeführt wurde, unterliegen die hier festgestellten Resultate starken Schwankungen, die eine wissenschaftliche Auswertung und Inter-

pretation der hier vorliegenden Ergebnisse sachlich wenig sinnvoll und nahezu unmöglich machen.

Betrachtet man die Aufnahme der akustischen Emissionen, so ist festzustellen, dass die Werte in ihrer Amplitude sehr stark variieren. Manche Werte sind in nicht nachvollziehbarer Weise in einem E-Wert dargestellt, was die Amplituden der Ausschläge nicht mehr vergleichbar macht. Das bei den Aufnahmen eingesetzte Mikrophon unterlag offenbar keiner geeigneten Kalibrierung.

Weiterhin muss es aufgrund der nicht durchgängigen Auswertbarkeit der Daten zu einer zwangsläufigen Streichung einzelner Proben aus der sich anschließenden Neuberechnung kommen, wodurch die Testwerte mancher Gruppen in ihren Durchschnittswerten sogar relativ ansteigen. Dies widerspricht dem Gedanken, dass durch akustische Emissionen vorzeitige Risse detektiert werden können, welche zu einer Reduzierung der ermittelten Widerstandskraft führen würden.

Zudem musste die Testreihe „Bonder 1“ auf eine Stückzahl von fünf Proben und die Testreihe „Bonder 1, TC“ sogar auf eine Stückzahl von einer Probe aufgrund der fehlenden Verwertbarkeit reduziert werden. Diese lag somit unterhalb der Anzahl der geforderten sechs Proben. Die Aussagekraft der ermittelten Ergebnisse ist somit bei diesen Testgruppen gemindert.

Weiterhin ist aufgrund der deutlich vergrößerten Standardabweichung eine statistische Relevanz bei diesen gewonnenen Werten kaum vorhanden.

Betrachtet man die vorliegenden Ergebnisse der vorher angesprochenen Untersuchungen und vergleicht die Graphen der Kraftwerte mit denen der akustischen Emissionen, so zeigt sich kein zuverlässiger Ausschlag. Es ergeben sich hierbei folgende mögliche Szenarien:

#### Kongruenz der Peaks

Die beiden Graphen zeigen simultane Peaks. Hier trifft die Detektion der akustischen Emissionen zu. Diagramm 4.2.18 zeigt ein Beispiel, bei dem neben dem verzeichneten  $F_{\max}$  ein vorheriger Kraftabfall einen akustischen Peak hervorruft. Das tatsächliche  $F_{\max}$  liegt unter dem durch die Prüfmaschine aufgezeichneten Maximalwert. Hier hat das Versagen frühzeitig stattgefunden.

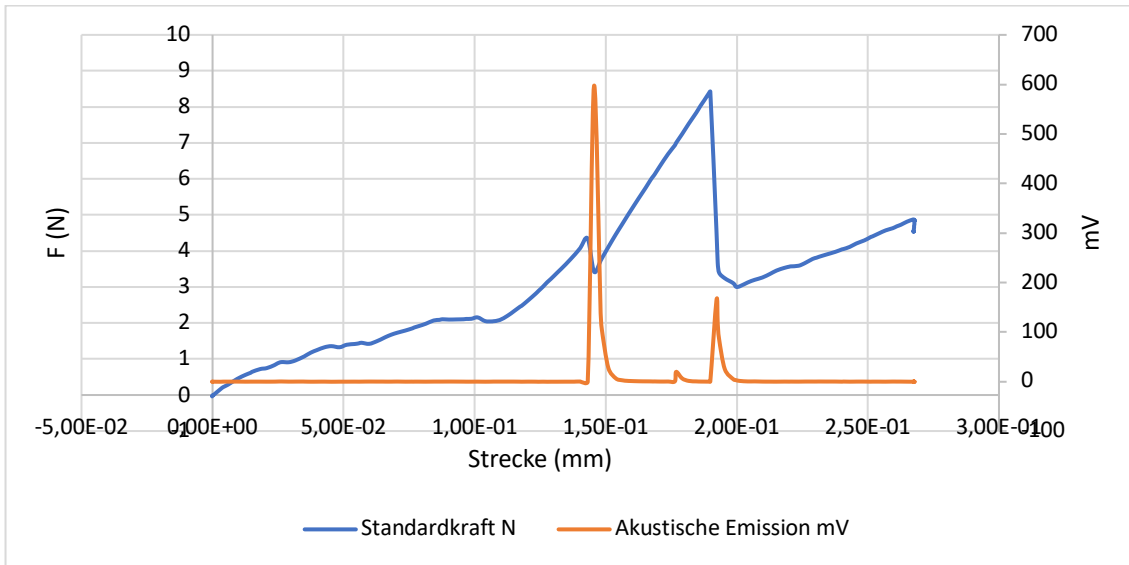


Diagramm 4.2.18: Plasma, TC, Probe 5

### Detektion akustischer Emissionen ohne Kraftabfall

Obwohl kein Abfall des Kraftwertes festgestellt wurde, tritt eine akustische Emission auf. Die akustische Emission tritt entweder aufgrund eines Bruches in der Keramik auf, welcher sich nicht in einem Kraftabfall widerspiegelt, oder aufgrund anderer nicht für den Haftverbund relevanter Ereignisse. Zur genauen Ermittlung der Ursache müsste die Keramik zu diesem Zeitpunkt, also vor dem definitiven Versagen, auf Rissbildung untersucht werden. In Diagramm 4.2.15 ist ein entsprechendes Ereignis erkennbar.

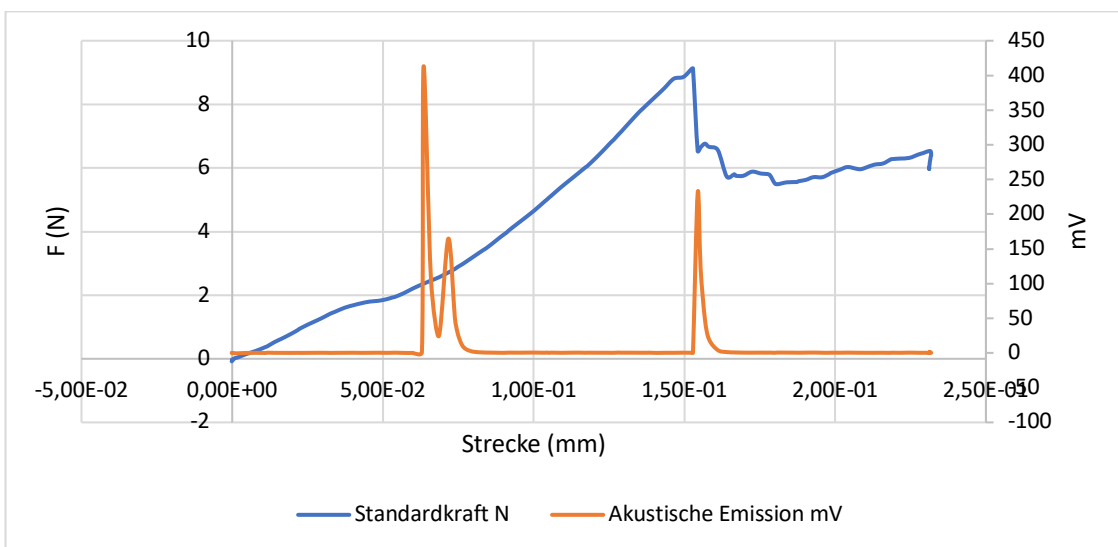


Diagramm 4.2.15: Sputter, Probe 1

### Peak der Kraftwerte ohne entsprechende akustische Emission

Die Graphen der Haftverbundwerte mancher Proben zeigten einen Peak, ohne dass ein entsprechender Peak im Graphen der akustischen Emission auftrat. Diagramm 4.2.17 zeigt einen entsprechenden Fall, bei dem die Rissdetektion durch Aufnahme akustischer Emission versagt hat. Diagramm 5.2.1 zeigt einen Test, bei dem zwar zu Anfang der Aufzeichnung eine akustische Emission wahrgenommen, im Bereich der maximalen Kraftwerte jedoch gar keine akustische Emission aufgezeichnet beziehungsweise dargestellt wurde.

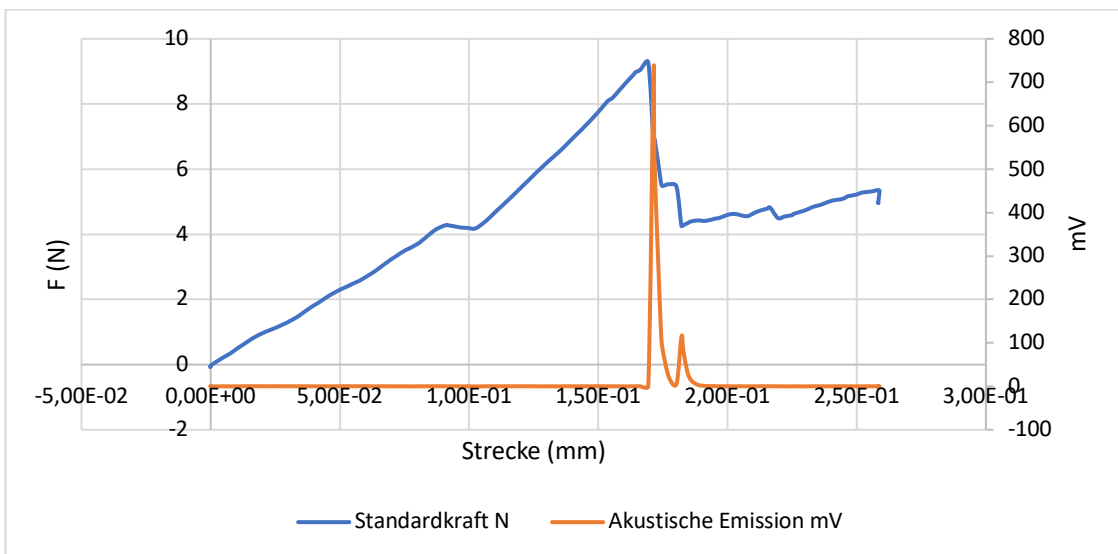


Diagramm 4.2.17: Plasma, Probe 10

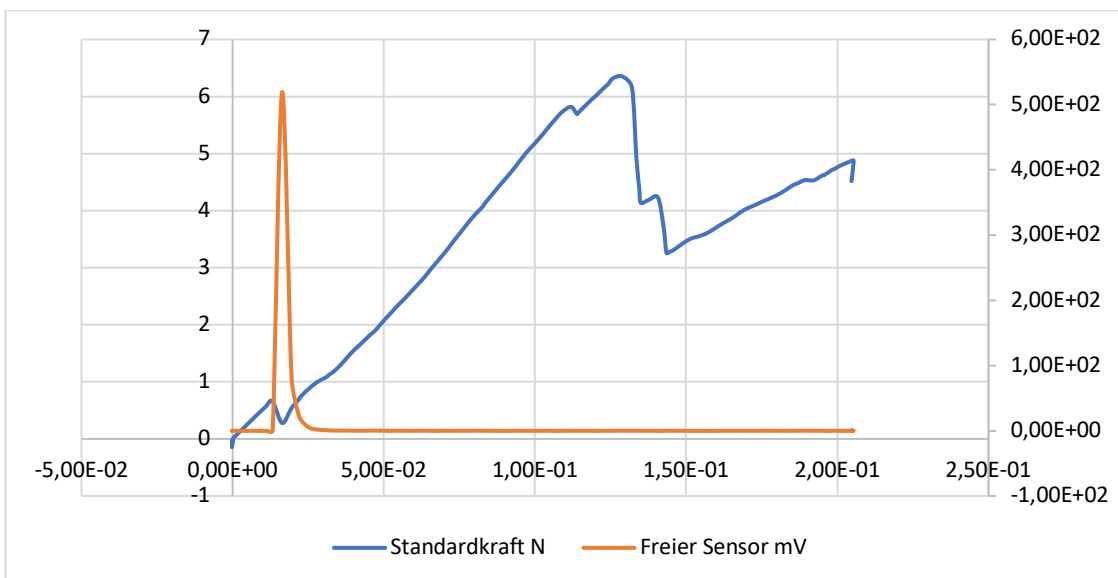


Diagramm 5.2.1: Bonder 1, TC, Probe 7



### Ausfall der Aufzeichnung

Die Testergebnisse mancher Proben zeigen einen vollkommenen Ausfall der Aufzeichnung akustischer Emissionen. Aufgrund der nicht vorhandenen hohen Werte der Peaks erfolgt die Skalierung durch sehr geringe Werte, was sich in einer Art von akustischem Rauschen darstellt. Diagramm 5.2.2 zeigt eine der nicht auswertbaren Messungen.

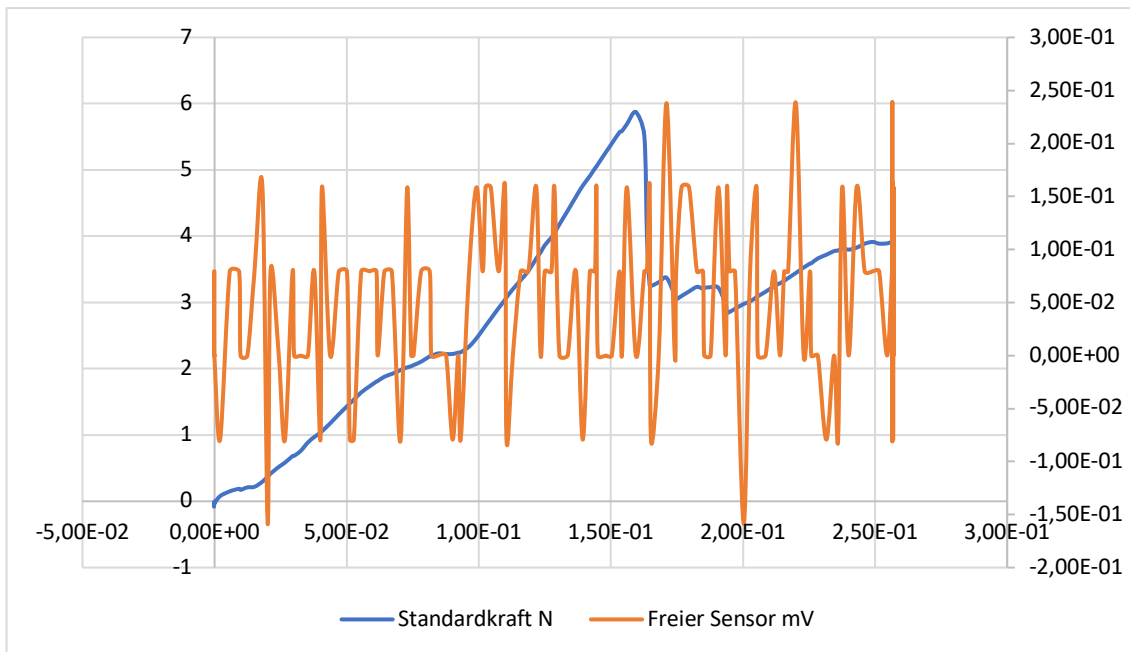


Diagramm 5.2.2: Bonder 1, TC, Probe 1

Aufgrund dieser großen Unterschiede in der Zuverlässigkeit der Detektion mag eine Auswertung der akustischen Emissionen zur Wahrnehmung und Darstellung frühzeitigen Versagens von Werkstoffen hilfreich sein, konnte aber in den hier durchgeführten Untersuchungen nicht generell nachgewiesen werden. Somit kann Hypothese (5) in dieser Studie nicht widerlegt werden.

Es lässt sich daraus schlussfolgern, dass bei weiteren Untersuchungen, bei denen man die Aufnahme akustischer Emissionen zur Analyse des Bruchverhaltens eines Werkstoffes einsetzen möchte, präzisere und einheitlichere Einstellungen vorgenommen werden sollten.

### 5.3 Kritik der eigenen Methoden

Die in dieser Studie durchgeführten Untersuchungen zeigen – wie fast jede wissenschaftliche Studie – Stärken und Schwächen bei der Durchführung sowie in ihrer Aussagekraft über die untersuchten Materialien und ihre Praxistauglichkeit.

Die zentrale Fragestellung dieser Studie war es, ob Metall-Keramik-Bonder oder alternative Konditionierungsverfahren den metall-keramischen Haftverbund einheitlich verbessern können oder ob der Einfluss eines Bonders unvorhersehbare Auswirkungen auf einen solchen Haftverbund haben könne. Um dies überprüfen zu können, wurde für alle Versuche nur jeweils eine Legierung beziehungsweise eine Keramik eingesetzt. Dies ermöglichte es zu zeigen, dass die Auswirkungen eines Bondereinsatzes nicht genau vorhersehbar sind und deshalb vor einer klinischen Verwendung zunächst eine Testung eines jeden Bonders im metall-keramischen System erfolgen muss.

Die vorliegende Studie ermöglicht es jedoch nicht, eine generelle Aussage über die Qualität der einzelnen Produkte zu treffen. Gleiches gilt für die alternativen Konditionierungsverfahren durch das Besputtern mit Gold-Palladium und für die Konditionierung durch ein Sauerstoffplasma. Um umfassende Empfehlungen bezüglich der jeweiligen Oberflächenkonditionierung treffen zu können, müssten die Modifikationen der jeweiligen Oberfläche an mehreren Kombinationen von unterschiedlichen Legierungen mit verschiedenen Verblendkeramiken getestet werden.

Wollte man darüber hinaus die beste Art des Wirkmechanismus einer Konditionierung bestimmen, welche durch einen bestimmten Metall-Keramik-Bonder bedingt ist, so müssten die molekularen Komponenten mitsamt der chemischen Reaktion aufgeschlüsselt werden.

Da die Hersteller der Bonder jedoch keine Informationen über die Inhaltsstoffe ihrer Produkte herausgeben, müssten präzise chemische Laboranalysen darüber Aufschluss geben. Solche chemischen Analyseverfahren sind jedoch recht kostspielig und gingen über den Umfang der geplanten Studie hinaus.

Eine Stärke der vorliegenden Studie besteht darin, dass die Auswirkungen vieler verschiedener Oberflächenkonditionierungen unter einheitlichen Testbedingungen dargestellt werden. Der Großteil der weiteren Studien, welche sich mit Bondern und weiteren Konditionierungen der Legierungsoberfläche beschäftigen, untersuchten jeweils nur eine einzige Art der Konditionierung ohne diese mit anderen zu vergleichen.

Der in dieser Arbeit durchgeführte Schwickerath-Test ist die einzige mechanische Testung, welche zur Prüfung metall-keramischer Systeme genormt ist und durch die DIN 9693 vor der klinischen Verwendung eines Materials vorgeschrieben ist. Dieser erfasst jedoch – so wie alle werkstoffkundlichen Testungen - nur einen begrenzten Anteil der Kräfte, welche in der Mundhöhle des Patienten auf den Zahnersatz einwirken. Da eine Oberflächenkonditionierung die Eigenschaften der metall-keramischen Verbundfläche jedoch grundlegend verändern kann, sollten vor einer detaillierten und möglichst umfassenden Beurteilung weitere Verfahren zur Haftverbundtestung, entsprechend möglichen Verfahren, wie sie in Abschnitt 1.3 beschrieben sind, durchgeführt werden.

Das in dieser Untersuchung verwendete Gerät zur oberflächlichen Vergoldung der Legierungsstreifen ist aufgrund des technischen Aufwandes sowie der hohen Anschaffungskosten für den alltäglichen Gebrauch im Labor wenig geeignet. Jedoch könnte bei weitergehenden Untersuchungen und bei fortschreitender Entwicklung der Technologie ein Gerät mit verbesserten sachbezogenen Nutzungsmöglichkeiten für das zahntechnische Labor von Nutzen sein und präzisere Ergebnisse erzielen.

Das hier für die Plasmakonditionierung verwendete Plasmagerät ist allerdings sowohl in seiner Funktion als auch hinsichtlich des Kostenfaktors für den zahnärztlichen und zahntechnischen Alltag gut geeignet. Es findet seine Anwendung beispielsweise auch bei der Säuberung und Aktivierung von Implantatoberflächen vor der Insertion der Implantate in den Kieferknochen. Grundlegende Voraussetzungen und Anwendungsmöglichkeiten für eine Verwendung im zahntechnischen Labor sind somit gegeben.

Wie bereits angesprochen, konnten in dieser Studie keine wissenschaftlich interpretierbaren Messungen der akustischen Emissionen während der Drei-Punkt-Biegeprüfung durchgeführt werden.

Bei anderen vorliegenden Studien wurden jedoch Messungen der durch Rissbildung emittierten Geräusche erfolgreich durchgeführt, deren Ergebnisse auch erfolgreich angewendet wurden.

Messungen akustischer Emissionen sind wissenschaftlich nur dann sinnvoll, wenn es gelingt, neben einer präzisen Kalibrierung eine absolut schallabweisende Versuchsanordnung herzustellen. Dies erweist sich allein schon deshalb als äußerst schwierig, da hochsensible Mikrophone, wie sie für die Untersuchungen notwendig sind, selbst sehr geringe Umgebungsgeräusche wahrnehmen und damit Testergebnisse verfälschen können. Die bei der vorliegenden Untersuchung zur Verfügung stehenden Laborräumlichkeiten konnten wegen der in angrenzenden Räumen stattfindenden Tätigkeiten den hier notwendigen akustischen Anforderungen nicht genügen.

Wie jede experimentelle Studie unterliegt auch die vorliegende Untersuchung Fehlern und Ungenauigkeiten, welche trotz exakter und einheitlicher Durchführung aller Einzelschritte nicht absolut perfekt sein kann. Um den menschlichen Einflussfaktor bei allen Untersuchungsergebnissen so gering wie möglich zu halten und durch eine größere Fallzahl einen Mittelwert zu erhalten, welcher der jeweiligen Testreihe gerecht wurde, wurde die Anzahl der Testkörper von den geforderten sechs auf zehn erhöht. Zudem wurde für die keramische Verblendung eine zuvor maschinell gefertigte Hochpräzisionsschablone verwendet, welche bei jeder Testreihe gleichermaßen eingesetzt wurde. Dennoch ließen sich geringfügige Schwankungen bei den Ergebnissen nicht gänzlich ausschließen.

Größtmögliche Genauigkeit war das Ziel bei allen Untersuchungen dieser Studie.

## **6. Zusammenfassung**

Der Haftverbund metall-keramischen Zahnersatzes, dessen Gerüst aus einer edelmetallfreien Legierung besteht, zeigt bis heute Schwächen, welche zu frühzeitigem Versagen führen können. Verschiedene Ansätze, diesen durch eine zusätzliche Oberflächenkonditionierung durch sogenannte Bonder zu verbessern, sind durch Studien bisher wenig erforscht und zeigen konträre Ergebnisse, die keine umfassenden allgemeingültigen Aussagen zulassen. Die vorliegende Arbeit stellt den Einfluss von sechs verschiedenen Bondern auf den metall-keramischen Haftverbund dar und untersucht, ob eine oberflächliche Vergoldung oder eine Konditionierung durch ein Sauerstoffplasma den Haftverbund positiv beeinflussen können.

Hierfür wurden 9 Oberflächenkonditionierungen mit jeweils 10 Testkörpern untersucht: eine Kontrollgruppe, die Applikation von 6 kommerziell vertriebenen Bondern, das Aufbringen einer Gold-Palladium-Schicht durch Besputtern sowie eine oberflächliche Konditionierung durch ein Sauerstoffplasma. Da auch der Einfluss eines künstlichen Alterungsverfahrens (Thermocycling) überprüft werden sollte, wurde für jede Konditionierung eine zweite Testreihe angefertigt. Die Testkörper wurden nach Vorgaben der EN DIN ISO 9693 gefertigt und durch den Drei-Punkt-Biegeprüfung nach Schwickerath geprüft. Zur weiteren Rissanalyse wurde simultan eine Aufzeichnung akustischer Emissionen sowie anschließend eine optische Analyse mit Licht- und Elektronenmikroskop durchgeführt. Alle Testkörper wurden zuerst sandgestrahlt ( $120\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ ; 2 bar Druck; Distanz 2 cm) und anschließend entweder dem Opaquerbrand, einem Bonderbrand oder der Konditionierung mit Gold-Palladium-Sputter (Au:Pd 80:20; Arbeitsabstand 50 mm; Betriebsgas Argon; Arbeitsdruck 0,5 mbar; Sputterstrom 60 mA; Sputterzeit 100 s; Schichtstärke 25-30 nm) oder Sauerstoffplasma (100% Sauerstoff; Vordruck 0,3 bar; Arbeitsabstand 9 mm; Stromstärke 40 Watt; Konditionierungsdauer 15 min) unterzogen. Es folgte ein Opaquerbrand, zwei Dentinbrände sowie ein Glanzbrand. Die Hälfte der Testgruppen wurde einem Thermocycling ( $5^\circ\text{C}$  und  $55^\circ\text{C}$ ; 10000 Zyklen) unterzogen.

Bonder 5 zeigte mit einem  $F_{\max}$  von 34,83 MPa den besten Haftverbund. Zwei weitere Bonder sowie die Testreihen mit Plasma- und Gold-Palladium-Konditionierung zeigten bessere Werte als die Kontrollgruppe, deren  $F_{\max}$  30,54 MPa betrug. Die restlichen drei Bonder lagen unterhalb der Werte der Kontrollgruppe. Zwei von diesen lagen sogar unterhalb der geforderten 25-MPa-Grenze. Die Unterschiede der Spannungswerte zu denen der Kontrollgruppe waren nicht signifikant, jedoch fanden sich signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Oberflächenkonditionierungen. Nach Thermocycling verloren die Objekte der Testreihen im Durchschnitt 7,19% ihrer Haftverbundkraft. Während die Haftverbundwerte der Kontrollgruppe um 13,07% geringer wurden, sanken die der Bonder im Durchschnitt um 5,64%. Der Haftverbundkraftverlust der alternativen Verfahren lag zwischen diesen Werten (Sputter 8,31%; Plasma 9,47%). Die akustischen Emissionen zeigten zu große Schwankungen, um eine wissenschaftliche Interpretation zuzulassen.

Die optische Untersuchung zeigte, dass bei 6 Testreihen ein vorwiegend adhäsives Bruchverhalten auftrat, bei 7 Gruppen ein Mischbruch und bei den übrigen 5 Testreihen ein kohäsiver Bruchmodus vorlag. Es zeigte sich keine Korrelation zwischen Bruchmodus und den erzielten Ergebnissen der Testreihen im Schwickerath-Test.

Die Ergebnisse dieser Studie sowie die Resultate anderer Studien zeigen, dass der Einfluss eines industriell gefertigten Bonders auf den Metall-Keramik-Haftverbund sehr unterschiedlich ausfallen kann, wodurch es äußerst schwierig ist, eine umfassende generelle Aussage zu treffen.

Die Gold-Palladium-Beschichtung verbesserte - in Übereinstimmung mit Erkenntnissen anderen Studien - den Haftverbund. Durch Konditionierung mit einem Sauerstoffplasma konnte dieser ebenfalls gestärkt werden. Diese Verfahren könnten somit eine Alternative zu konventionellen Verfahren darstellen.

Aufgrund der stark divergierenden Ergebnisse bei den unterschiedlichen Bondern sowie der geringen Kenntnisse über die Verwendung einer Gold- oder Plasmakonditionierung sollten weitere Untersuchungen erfolgen, um eine möglichst genaue Voraussage für eine klinische Verwendung treffen zu können.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Al Bakkar H., Spintzyk S., Schille C., Schweizer E., Geis-Gerstorfer J., Rupp F.: Influence of a bonding agent on the bond strength between a dental Co-Cr alloy and nine different veneering porcelains, *Biomed. Eng.-Biomed. Tech.* (2016)
- [2] Aronsson B.-O., Lausmaa J., Kasemo B.: Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials, *J Biomed Mat Res*, Vol. 35, 49-73, John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- [3] Bauer P. A.: Prüfung des Metall-Keramik-Haftverbunds zwischen einer Co-Basislegierung und verschiedenen Aufbrennkeramiken, Universität Tübingen, Med. Diss. (2011)
- [4] Behr M. et al.: Risk of chipping or facing failures of metal ceramic fixed partial protheses – a retrospective data record analysis, *Clin Oral Invest* 16:401-405 (2012)
- [5] Berkovits A., Fang D.: Study of fatigue crack characteristics by acoustic emission, *Engineering Fracture Mechanics* 51: 401-416, (1995)
- [6] Böhme N., Strietzel R.: Bonder für edelmetallfreie Legierungen?, *Quintessenz Zahntech* 35: 274-283 (2009)
- [7] Carpenter M. A. et al.: Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy, *J Prosthet Dent* 42: 86-95 (1979)
- [8] Craig R. G., Powers J. M., Wataha J. C.: *Zahnärztliche Werkstoffe*, 1. Aufl., Elsevier, Urban & Fischer, München (2006)
- [9] Daftary F., Donovan T.: Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength, *J Prosthet Dent* 57: 41-57 (1987)
- [10] Dierkes S., Busemann S., Zylla I.: Einfluss der Oberflächenaktivierung auf den Haftverbund von Verblendkeramik auf Zirkonoxid, *Quintessenz Zahntech* 2014; 40(8):966-978 (2014)
- [11] DIN EN ISO 9693: Dentale restaurative Metallkeramiksysteme, Beuth Verlag, Berlin (2001)
- [12] Eliasson A. et al.: A clinical evaluation of cobalt-chromium metal-ceramic fixed partial dentures and crowns: A three- to seven-year retrospective study, *J Prosthet Dent* 98:6-16 (2007)
- [13] Ereifej N. et al.: Initial versus final fracture of metal-free crowns, analyzed via acoustic emission, *Dental Materials* 24: 1289-1295 (2008)
- [14] Firma bredent GmbH & Co. KG, Senden, Deutschland; offizielle Produktangabe zu Chrom-Kobalt-Bonding (2017)
- [15] Firma Creation Willi Geller International GmbH, Meiningen, Österreich; offizielle Produktangabe zu Crea Alloy Bond (2017)
- [16] Firma Dentsply International Inc., York, Pennsylvania, USA; offizielle Produktangabe zu Universal NP-Bonder Paste (2017)
- [17] Firma GC EUROPE NV, Leuven, Belgien; offizielle Produktangabe zu GC Initial INmetalbond (2017)
- [18] Firma Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland offizielle Produktangabe zu HeraCeram NP-Primer (2017)
- [19] Firma Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, offizielle Produktangabe zu IPS Style Ceram (2017)

- [20] Firma VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Deutschland offizielle Produktangabe zu VITA NP BOND (2017)
- [21] Firma Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim, Deutschland offizielle Produktangabe zu Reflex NP safe (2017)
- [22] Firma Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG Pforzheim, Deutschland, offizielle Produktangabe zu Zenotec NP (2017)
- [23] Flegler Stanley L.: Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg – Berlin – Oxford (1995)
- [24] Fraunhofer IGB: Anwendungsbeispiel: Plasma-Feinreinigung von Metalloberflächen, gefunden auf:  
<https://www.igb.fraunhofer.de/de/forschung/kompetenzen/grenzflaechentechnik/plasmaverfahren/reinigung-und-entkeimung/plasma-feinreinigung.html>
- [25] Goldston R.J., Rutherford P.H.: Plasmaphysik – Eine Einführung, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1998)
- [26] Hammad I. A. et al.: Designs of bond strength test for metal-ceramic complexes: Review of the literature, J Prosthet Dent 75:602-608 (1996)
- [27] Heintze S. D., Rousson V.: Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental protheses: A systematic review. Int J Prosthodont 6: 493-502 (2010)
- [28] Joias R. M. et al.: Shear bond strength of a ceramic to co-cr alloys, J Prosthet Dent 99:54- 59 (2008)
- [29] Kappert H. F., Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1 Grundlagen und Verarbeitung, 6. Aufl., Hüthig Verlag, Heidelberg (2008)
- [30] Kappert H. F., Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Bd. 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten. 6. Aufl., Thieme, Stuttgart (2008)
- [31] Kegel W.H.: Plasmaphysik – Eine Einführung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [32] Khung R., Suansuwan N. S.: Effect of gold sputtering on the adhesion of porcelain to cast and machined titanium, J Prosthet Dent 110: 41-46 (2013)
- [33] Kohorst P. et al.: Enhancement of the adhesion between cobalt-base alloys and veneer ceramic by application of an oxide dissolving primer, Dental Materials 29: 1295-1302 (2013)
- [34] Lei Y. C.: 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 26: 329-332 (1991)
- [35] Lenz J., Kessel S.: Thermal stresses in metal-ceramic specimens for the ISO crack initiation test (three-point flexure bond test), Dent Mater 14: 277-280 (1998)
- [36] Li J. et al.: Effect of oxidation heat treatment on the bond strength between a ceramic and cast and milled cobalt-chromium alloys, Eur J Oral Sci 123: 297-304 (2015)
- [37] Lin C. et al.: Examination of ceramic restorative material interfacial debonding using acoustic emission and optical coherence tomography, Dental Materials 29: 382-388 (2013)
- [38] Lin M., Huang H.: Improvement in Dental Porcelain Bonding to Milled, Noncast Titanium Surfaces by Gold Sputter Coating, J Prosthodont 23: 540-548 (2014)
- [39] Lombardo G. H. L.: Influence of Surface Treatment on the Shear Bond Strength of Ceramics Fused to Cobalt-Chromium, J Prosthodont 19: 103-111 (2010)
- [40] Marxkors R., Meiners H., Geis-Gerstorfer J.: Taschenbuch der zahnärztlichen



Werkstoffkunde, 6. Aufl., Deutscher Zahnärzterverlag, Köln (2008)

- [41] Metelmann H., Woedtke T., Weltmann K.: Plasmamedizin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016)
- [42] Mietko, M.: Vergleich verschiedener Prüfmethode zur Bestimmung der Verbundfestigkeit zwischen einer Kobalt-Chrom-Legierung und einer Verblendkeramik, Med. Diss., Berlin (2008)
- [43] Minesaki et al.: Effect of metal conditioner on bonding of porcelain to cobalt-chromium alloy, J Adv Prosthodont 2016;8:1-8 (2016)
- [44] Naumann M. et al.: Galvano- vs. metal-ceramic crowns: up to 5-year results of a randomised split-mouth study, Clin Oral Invest 15: 657-660 (2011)
- [45] Okazaki M. et al.: Improvement of Bond Strength in Metal-Ceramic Systems Using a Gold Intermediate Layer, Dental Materials J 17(3): 163-173 (1998)
- [46] Oyafuso D. K. et al.: Influence of thermal and mechanical cycling on the flexural strength of ceramics with titanium or gold alloy frameworks, Dental Materials 24: 351-356 (2008)
- [47] Özcan M.: Fracture reasons in ceramic-fused to metal restorations, J Oral Rehab 30: 265-269 (2003)
- [48] Rake P. C. et al.: Effect of two opaquing techniques and two metal surface conditions on metal-ceramic bond strength, J Prosthet Dent 74: 8-17 (1995)
- [49] Roessler D. M., Walton T. R.: The effect of gold coating agents on residual stress in alloy-ceramic specimen, Australian Dent J 35: 463-467 (1990)
- [50] Rogers O. W.: Gold-plating of cobalt-chromium, Australian Dent J 14: 79-81 (1969)
- [51] Rogers O. W.: The dental application of electroformed pure gold. III., Australian Dent J 25: 205-208 (1980)
- [52] Rokni S. R., Baradaran H.: The Effect of Oxide Layer Thickness on Bond Strength of Porcelain to Ni-Cr Alloy, J Mashhad Dental School 31: 17-21 (2007)
- [53] Schwalbe N.: Vergleichende Untersuchungen zum SCHWICKERATH- Versuch, VOSS-Versuch und Abschrecktest, Charité Universität Berlin, Med. Diss. (2009)
- [54] Scruby C. B.: An introduction to acoustic emission, J Phys E: Sci Instrum 20: 946-953 (1987)
- [55] Serra-Prat J. et al.: Adhesion of dental porcelain to cast, milled, and laser-sintered cobalt-chromium alloys: Shear bond strength and sensitivity to thermocycling, J Prosthet Dent 112: 600-605 (2014)
- [56] Shillingburgh T., Hobo S., Whitsett L. D. et al.: Fundamentals of Fixed Prosthodontics, ed. 3, Chicago: Quintessence 455-483 (1997)
- [57] Silva N. R. F. A. et al.: Reliability of Metallo-ceramic and Zirconia-based Ceramic Crowns. J Dent Research 89, 1051-1056 (2010)
- [58] Strietzel R.: Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme, 1. Aufl., Verlag Neuer Merkur GmbH, München (2005)
- [59] Strietzel R.: Metall-Keramik-Verbundsysteme, Quintessenz Zahntech 2017; 43(11):1420-1433 (2017)
- [60] Strietzel R.: Wie Prüfe ich den Metall-Keramik-Verbund?, Quintessenz Zahntech 2012; 38(4):471-475 (2012)
- [61] The Korean Society of Dental Hygiene Science: SEM/EDS Evaluation of Gold Bonding Agent Applied on Non-precious Alloys and Cast CP-Ti, J Dent Hyg Sci 9: 153-160 (2009)
- [62] The Korean Society of Dental Hygiene Science: The Effect of an Au Based

Bonding Agent Coating on Non-Precious Metals-Ceramic Bond Strength, J Dent Hyg Sci 9:405-412 (2009)

- [63] Ting S. et al.: Influence of a tungsten metal conditioner on the adhesion and residual stress of porcelain bonded to cobalt-chromium alloy, J Prosthet Dent 112: 584-590 (2014)
- [64] de Vasconcellos L. G. O. et al.: Effect of Airborne-Particle Abrasion and Mechano-Thermal Cycling on the Flexural Strength of Glass Ceramic Fused to Gold or Cobalt-Chromium Alloy, J Prosthodont 20: 553-560 (2011)
- [65] Vasquez V. Z. C. et al.: Evaluation of interface characterization and adhesion of glass ceramics to commercially pure titanium and gold alloy after thermal- and mechanical loading, Dental Materials 25: 221-231 (2009)
- [66] Venkatachalam B. et al.: Ceramic Pressed to Metal Versus Feldspathic Porcelain Fused to Metal: A Comparative Study of Bond Strength, Int J Prosthodont 22: 94-100 (2009)
- [67] Walter M. et al.: Six-year follow-up of titanium and high-gold porcelain-fused-to-metal fixed partial dentures, J Oral Rehab 26: 91-96 (1999)
- [68] Wepler M: Plasmatechnologie – das Multitalent für neue zahntechnische Anwendungen?, Quintessenz Zahntech 2015; 41 (6):700-716 (2015)
- [69] Yamada K. et al.: The effect of Goldbonder on the adhesion between porcelain and pure titanium, J Oral Rehab 31:775-784 (2004)

## **Erklärung zum Eigenanteil der Dissertationsschrift**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Universitätsklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde Tübingen in der Sektion für Medizinische Werkstoffkunde und Technologie der Universitätsklinik für Thorax-, Herz- und Gefäßchirurgie unter Betreuung von Herrn Professor Dr. J. Geis-Gerstorfer angefertigt.

Die Konzeption der Studie erfolgte in Absprache und Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr. J. Geis-Gerstorfer, Leiter der Sektion für Medizinische Werkstoffkunde und Technologie der Universität Tübingen.

Die Herstellung sämtlicher Testkörper, die Herstellung der Querschliffe sowie die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden nach Einarbeitung durch die Mitarbeiter der Sektion für Medizinische Werkstoffkunde und Technologie durch Herrn S. Spintzyk, Dentaltechnologe M.Sc., Frau C. Schille, Physikalisch-Technische Assistentin und Herrn E. Schweizer, Chemisch-Technischer Assistent, von mir eigenständig durchgeführt. Die Durchführung des Schwickerath-Tests an der Universalprüfmaschine erfolgte durch Frau C. Schille. Die optische Aufnahme der Grenzfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop erfolgte durch Herrn E. Schweizer.

Die statistische Auswertung erfolgte nach Beratung durch das Institut für Klinische Epidemiologie und angewandte Biometrie und nach Anleitung durch Herrn Dr. G. Blumenstock durch mich.

Ich versichere, das Manuskript selbstständig verfasst und keine weiteren als die von mir angegebenen Quellen verwendet zu haben.

Tübingen, den 10.03.2019

Maximilian Küffer

## Anhang

### Tabelle zur Berechnung der Ablösefestigkeit nach EN DIN ISO 9693

KG = Kontrollgruppe; B = Bonder; S = Sputter; P = Plasma; TC = Thermocycling; dm = Dicke im Mittel; - = Kraftwert nicht bestimmbar

Testreihe	Probe Nr.	F-fail (N)	dm (mm)	Tau-beta (MPa)	Mittelwert von tau-beta (MPa)	Standard-abweichung
KG	1	10,51	0,52	35,89780419	30,54065363	3,734022706
KG	2	8,92	0,51	31,63253489		
KG	3	9,67	0,53	31,83757327		
KG	4	9,06	0,51	32,12900965		
KG	5	8,86	0,53	29,17072381		
KG	6	8,59	0,51	30,46227294		
KG	7	9,9	0,53	32,59482683		
KG	8	7,58	0,53	24,95644317		
KG	9	7,18	0,53	23,63948047		
KG	10	8,98	0,5	33,0858671		
KG, TC	1	10,98	0,51	38,9378064	26,55458413	5,100193901
KG, TC	2	7,75	0,52	26,47078806		
KG, TC	3	8,43	0,53	27,7549889		
KG, TC	4	7,88	0,53	25,94416519		
KG, TC	5	8,5	0,53	27,98545738		
KG, TC	6	6,8	0,51	24,11448848		
KG, TC	7	6,98	0,53	22,98099912		
KG, TC	8	6,56	0,51	23,26338888		
KG, TC	9	5,19	0,49	19,87783307		
KG, TC	10	8,57	0,53	28,21592585		
B1	1	6,17	0,48	24,57597517	24,63168852	1,962263294
B1	2	7,77	0,53	25,58200045		
B1	3	-	0,52			
B1	4	7,58	0,52	25,89013851		
B1	5	6,53	0,53	21,49941608		
B1	6	7,47	0,53	24,59427842		
B1	7	7,22	0,52	24,66052771		
B1	8	8,11	0,53	26,70141874		
B1	9	5,83	0,5	21,48002285		
B1	10	8,11	0,53	26,70141874		
B1, TC	1	5,87	0,48	23,3810331	24,6085311	1,739214372
B1, TC	2	7,69	0,54	24,42891443		
B1, TC	3	7,19	0,53	23,67240453		
B1, TC	4	8,49	0,54	26,97028394		
B1, TC	5	7,28	0,52	24,86546284		
B1, TC	6	7,81	0,51	27,69619927		
B1, TC	7	6,35	0,52	21,68896828		
B1, TC	8	7,6	0,54	24,14301036		
B1, TC	9	7,96	0,54	25,28662664		
B1, TC	10	7,54	0,54	23,95240764		
B2	1	-	0,46		29,9812794	3,691166375
B2	2	7,75	0,54	24,61951714		
B2	3	9,45	0,52	32,2772835		
B2	4	7,58	0,53	24,95644317		

B2	5	9,03	0,52	30,84273757		
B2	6	7,84	0,52	26,77819076		
B2	7	9,49	0,52	32,41390692		
B2	8	10,12	0,53	33,31915631		
B2	9	9,44	0,54	29,98816023		
B2	10	10,52	0,53	34,63611901		
B2, TC	1	7,69	0,53	25,31860791	24,10596081	2,875111012
B2, TC	2	8,75	0,53	28,80855906		
B2, TC	3	6,27	0,52	21,41572143		
B2, TC	4	5,62	0,52	19,19559082		
B2, TC	5	6,55	0,54	20,80746287		
B2, TC	6	7,68	0,54	24,39714731		
B2, TC	7	6,92	0,51	24,54003827		
B2, TC	8	7,65	0,54	24,30184595		
B2, TC	9	7,91	0,53	26,04293739		
B2, TC	10	7,68	0,52	26,23169707		
B3	1	10,11	0,53	33,28623224	27,53737688	3,26278201
B3	2	8,06	0,53	26,53679841		
B3	3	8,46	0,53	27,85376111		
B3	4	7,21	0,53	23,73825267		
B3	5	6,74	0,53	22,1908215		
B3	6	8,21	0,52	28,04195741		
B3	7	7,87	0,53	25,91124112		
B3	8	9,77	0,54	31,03647515		
B3	9	7,72	0,51	27,37703692		
B3	10	8,93	0,53	29,40119228		
B3, TC	1	9,83	0,51	34,85962084	27,4937522	3,603314977
B3, TC	2	7,57	0,5	27,89087015		
B3, TC	3	9,76	0,53	32,13388988		
B3, TC	4	6,66	0,52	22,7477998		
B3, TC	5	7,7	0,51	27,30611195		
B3, TC	6	7,07	0,52	24,14818988		
B3, TC	7	7,99	0,52	27,29052859		
B3, TC	8	7,07	0,51	25,07197552		
B3, TC	9	8,2	0,53	26,99773535		
B3, TC	10	7,19	0,5	26,49080005		
B4	1	11,69	0,52	39,92819514	33,29517567	3,879191061
B4	2	8,37	0,54	26,58907851		
B4	3	11,21	0,53	36,90787967		
B4	4	10,37	0,54	32,94250229		
B4	5	11,3	0,54	35,89684434		
B4	6	9,01	0,53	29,66458482		
B4	7	10,66	0,54	33,86374874		
B4	8	10,64	0,53	35,03120782		
B4	9	9,48	0,53	31,21201599		
B4	10	9,39	0,53	30,91569938		
B4, TC	1	8,56	0,48	34,0956803	31,60054982	3,013845798
B4, TC	2	10,64	0,53	35,03120782		
B4, TC	3	8,68	0,53	28,57809059		
B4, TC	4	9,51	0,53	31,31078819		
B4, TC	5	8,47	0,5	31,20682565		
B4, TC	6	9,58	0,53	31,54125667		
B4, TC	7	8,63	0,55	26,48116339		
B4, TC	8	11,16	0,54	35,45210468		
B4, TC	9	8,46	0,48	33,69736628		

B4, TC	10	8,69	0,53	28,61101466		
B5	1	12,47	0,53	41,05631217	34,82756467	3,93332831
B5	2	11,99	0,53	39,47595693		
B5	3	11,16	0,54	35,45210468		
B5	4	11	0,54	34,94383078		
B5	5	8,97	0,54	28,49510564		
B5	6	9,94	0,53	32,7265231		
B5	7	9,88	0,54	31,38591346		
B5	8	11,21	0,53	36,90787967		
B5	9	9,44	0,53	31,08031972		
B5	10	10,76	0,52	36,75170058		
B5, TC	1	9,07	0,52	30,97936099	29,83315415	3,188808145
B5, TC	2	7,39	0,52	25,24117726		
B5, TC	3	9,64	0,54	30,62350261		
B5, TC	4	8,32	0,51	29,5047859		
B5, TC	5	9,14	0,52	31,21845198		
B5, TC	6	10,53	0,52	35,9661159		
B5, TC	7	8,55	0,54	27,16088665		
B5, TC	8	7,74	0,52	26,4366322		
B5, TC	9	8,65	0,53	28,47931839		
B5, TC	10	9,58	0,52	32,72130962		
B6	1	-	0,51		24,13247707	2,896664872
B6	2	6,32	0,51	22,41228929		
B6	3	7,12	0,52	24,31896916		
B6	4	7,61	0,52	25,99260608		
B6	5	5,67	0,52	19,3663701		
B6	6	5,55	0,49	21,2566423		
B6	7	7,66	0,54	24,33361307		
B6	8	7,57	0,52	25,85598266		
B6	9	8,26	0,51	29,292011		
B6	10	7,4	0,53	24,36380995		
B6, TC	1	7,04	0,49	26,9633805	25,86544613	4,005742166
B6, TC	2	10,49	0,52	35,82949248		
B6, TC	3	7,19	0,52	24,55806014		
B6, TC	4	6,93	0,52	23,6700079		
B6, TC	5	5,82	0,51	20,63916514		
B6, TC	6	7,79	0,52	26,60741148		
B6, TC	7	7,08	0,51	25,107438		
B6, TC	8	7,23	0,52	24,69468357		
B6, TC	9	6,86	0,52	23,43091691		
B6, TC	10	7,95	0,52	27,15390517		
S	1	9,13	0,53	30,05967363	31,04631382	5,405180575
S	2	9,09	0,53	29,92797736		
S	3	13,76	0,54	43,71155559		
S	4	8,51	0,54	27,03381817		
S	5	8,15	0,52	27,83702228		
S	6	9,23	0,51	32,73187186		
S	7	8,52	0,52	29,10078893		
S	8	9,33	0,54	29,63872192		
S	9	7,19	0,52	24,55806014		
S	10	10,5	0,52	35,86364833		
S, TC	1	8,96	0,5	33,0121792	28,4673843	4,146560585
S, TC	2	9,07	0,52	30,97936099		
S, TC	3	7,16	0,54	22,74525712		
S, TC	4	5,98	0,5	22,0326821		

S, TC	5	7,72	0,53	25,41738011		
S, TC	6	7,78	0,52	26,57325562		
S, TC	7	8,84	0,54	28,0821331		
S, TC	8	9,68	0,54	30,75057108		
S, TC	9	9,22	0,52	31,49169882		
S, TC	10	8,77	0,49	33,58932485		
P	1	10,81	0,51	38,33494418	33,27709805	4,25020815
P	2	10,13	0,52	34,59988168		
P	3	7,93	0,53	26,10878553		
P	4	9,3	0,54	29,54342057		
P	5	10,55	0,53	34,73489121		
P	6	10,42	0,49	39,90886716		
P	7	9,47	0,53	31,17909192		
P	8	-	0,52			
P	9	9,42	0,52	32,17481593		
P	10	9,28	0,51	32,90918428		
P, TC	1	9,25	0,51	32,80279683	30,12702718	4,667760402
P, TC	2	10,61	0,5	39,09143095		
P, TC	3	-	0,53			
P, TC	4	8,19	0,53	26,96481128		
P, TC	5	8,42	0,51	29,85941073		
P, TC	6	9,1	0,5	33,5279945		
P, TC	7	8,31	0,53	27,35990009		
P, TC	8	9,68	0,54	30,75057108		
P, TC	9	6,96	0,53	22,91515098		
P, TC	10	8,16	0,52	27,87117813		

Folgende Werte waren für alle Testreihen konstant gültig:

Em (GPA)	dm(1) (mm)	dm(2) (mm)	dm(3) (mm)	k(1)	k(2)	k(3)
210	0,44	0,5	0,56	4,670438	3,684395	2,967774

DET	A	B	C
-0,000432	37,4197222	-51,608589	20,1337589

### Tabelle zur Neuberechnung der Ablösefestigkeit nach EN DIN ISO 9693 nach Auswertung der akustischen Emission

KG = Kontrollgruppe; B = Bonder; S = Sputter; P = Plasma; TC = Thermocycling; dm = Dicke im Mittel; NB = nicht bestimmbar

Testreihe	Probe Nr.	F-fail (N)	dm (mm)	Tau-beta (MPa)	Mittelwert	Standardabweichung	Neuberechnet nach AE
KG	1	NB	0,52		29,7088949	3,577123469	
KG	2	8,92	0,51	31,63253489			
KG	3	NB	0,53				
KG	4	9,06	0,51	32,12900965			
KG	5	8,86	0,53	29,17072381			
KG	6	8,59	0,51	30,46227294			
KG	7	9,9	0,53	32,59482683			

KG	8	7,58	0,53	24,95644317			
KG	9	7,18	0,53	23,63948047			
KG	10	8,98	0,5	33,0858671			
KG, TC	1	11	0,51	38,9378064	20,9174861	12,25380685	
KG, TC	2	6,49	0,52	22,16715026			x
KG, TC	3	8,43	0,53	27,7549889			
KG, TC	4	7,88	0,53	25,94416519			
KG, TC	5	8,5	0,53	27,98545738			
KG, TC	6	NB	0,51				
KG, TC	7	0,88	0,53	2,89731794			x
KG, TC	8	2,82	0,51	10,00042022			x
KG, TC	9	1,24	0,49	4,749231792			x
KG, TC	10	8,45	0,53	27,82083704			x
B1	1	6,06	0,48	24,13782975	25,6182667	1,175724087	x
B1	2	NB	0,53				
B1	3	NB	0,52				
B1	4	7,58	0,52	25,89013851			
B1	5	NB	0,53				
B1	6	NB	0,53				
B1	7	7,22	0,52	24,66052771			
B1	8	8,11	0,53	26,70141874			
B1	9	NB	0,5				
B1	10	8,11	0,53	26,70141874			
B1, TC	1	NB	0,48		25,2866266	-	
B1, TC	2	NB	0,54				
B1, TC	3	NB	0,53				
B1, TC	4	NB	0,54				
B1, TC	5	NB	0,52				
B1, TC	6	NB	0,51				
B1, TC	7	NB	0,52				
B1, TC	8	NB	0,54				
B1, TC	9	7,96	0,54	25,28662664			
B1, TC	10	NB	0,54				
B2	1	7,31	0,46	31,51941313	30,5662847	3,137654406	x
B2	2	7,75	0,54	24,61951714			
B2	3	9,07	0,52	30,97936099			x
B2	4	NB	0,53				
B2	5	9,03	0,52	30,84273757			
B2	6	7,84	0,52	26,77819076			
B2	7	9,49	0,52	32,41390692			
B2	8	10,1	0,53	33,31915631			
B2	9	9,44	0,54	29,98816023			
B2	10	10,5	0,53	34,63611901			
B2, TC	1	7,69	0,53	25,31860791	22,5943910	5,906568477	
B2, TC	2	7,38	0,53	24,29796182			x
B2, TC	3	2,17	0,52	7,411820656			x
B2, TC	4	NB	0,52				
B2, TC	5	6,55	0,54	20,80746287			
B2, TC	6	7,68	0,54	24,39714731			
B2, TC	7	6,92	0,51	24,54003827			
B2, TC	8	7,65	0,54	24,30184595			
B2, TC	9	7,91	0,53	26,04293739			
B2, TC	10	7,68	0,52	26,23169707			
B3	1	10,1	0,53	33,28623224	25,8088633	7,814103363	
B3	2	8,06	0,53	26,53679841			



B3	3	8,46	0,53	27,85376111			
B3	4	7,21	0,53	23,73825267			
B3	5	1,49	0,53	4,905686058			x
B3	6	8,21	0,52	28,04195741			
B3	7	7,87	0,53	25,91124112			
B3	8	9,77	0,54	31,03647515			
B3	9	7,72	0,51	27,37703692			
B3	10	8,93	0,53	29,40119228			
B3, TC	1	9,83	0,51	34,85962084	25,0611015	8,561698053	
B3, TC	2	7,57	0,5	27,89087015			
B3, TC	3	9,76	0,53	32,13388988			
B3, TC	4	5,84	0,52	19,94701964			x
B3, TC	5	7,7	0,51	27,30611195			
B3, TC	6	7,07	0,52	24,14818988			
B3, TC	7	7,99	0,52	27,29052859			
B3, TC	8	1	0,51	3,546248306			x
B3, TC	9	8,2	0,53	26,99773535			x
B3, TC	10	7,19	0,5	26,49080005			
B4	1	11,5	0,52	39,14261047	31,4592819	7,615778842	x
B4	2	8,3	0,54	26,36670868			x
B4	3	11,2	0,53	36,90787967			
B4	4	10,4	0,54	32,94250229			
B4	5	11,3	0,54	35,89684434			
B4	6	3,74	0,53	12,31360125			x
B4	7	10,7	0,54	33,86374874			
B4	8	10,7	0,53	35,03120782			
B4	9	9,48	0,53	31,21201599			
B4	10	9,39	0,53	30,91569938			
B4, TC	1	8,01	0,48	31,90495318	30,3079752	2,733605782	x
B4, TC	2	9,05	0,53	29,79628109			x
B4, TC	3	8,68	0,53	28,57809059			
B4, TC	4	9,51	0,53	31,31078819			
B4, TC	5	8,34	0,5	30,7278543			x
B4, TC	6	9,58	0,53	31,54125667			
B4, TC	7	8,11	0,55	24,88554288			x
B4, TC	8	11,1	0,54	35,45210468			
B4, TC	9	7,6	0,48	30,27186569			
B4, TC	10	8,69	0,53	28,61101466			
B5	1	8,07	0,53	26,56972247	29,4775252	9,009365105	x
B5	2	12	0,53	39,47595693			
B5	3	11,1	0,54	35,45210468			
B5	4	11	0,54	34,94383078			
B5	5	8,97	0,54	28,49510564			
B5	6	9,94	0,53	32,7265231			
B5	7	6,17	0,54	19,60031235			x
B5	8	2,94	0,53	9,679675845			x
B5	9	9,44	0,53	31,08031972			
B5	10	10,8	0,52	36,75170058			
B5, TC	1	9,07	0,52	30,97936099	27,1022720	8,038361662	
B5, TC	2	7,39	0,52	25,24117726			
B5, TC	3	9,64	0,54	30,62350261			
B5, TC	4	8,18	0,51	29,00831114			x
B5, TC	5	9,14	0,52	31,21845198			
B5, TC	6	10,5	0,52	35,9661159			
B5, TC	7	8,55	0,54	27,16088665			

B5, TC	8	7,74	0,52	26,4366322			
B5, TC	9	8,65	0,53	28,47931839			
B5, TC	10	1,73	0,52	5,908963011			x
B6	1	NB	0,51		21,7908302	9,608736801	
B6	2	NB	0,51				
B6	3	7,12	0,52	24,31896916			
B6	4	7,61	0,52	25,99260608			
B6	5	NB	0,52				
B6	6	NB	0,49				
B6	7	NB	0,54				
B6	8	1,46	0,52	4,986754911			x
B6	9	8,26	0,51	29,292011			
B6	10	7,4	0,53	24,36380995			
B6, TC	1	7,04	0,49	26,9633805	25,6710553	4,596829549	
B6, TC	2	10,4	0,52	35,82949248			
B6, TC	3	7,19	0,52	24,55806014			
B6, TC	4	6,93	0,52	23,6700079			
B6, TC	5	5,82	0,51	20,63916514			
B6, TC	6	7,79	0,52	26,60741148			
B6, TC	7	NB	0,51				
B6, TC	8	7,23	0,52	24,69468357			
B6, TC	9	NB	0,52				
B6, TC	10	6,56	0,52	22,40624124			x
S	1	2,36	0,53	7,77007993	24,6845429	11,71353532	x
S	2	9,09	0,53	29,92797736			
S	3	1,45	0,54	4,606232239			x
S	4	NB	0,54				
S	5	8,15	0,52	27,83702228			
S	6	9,23	0,51	32,73187186			
S	7	8,52	0,52	29,10078893			
S	8	9,33	0,54	29,63872192			
S	9	NB	0,52				
S	10	10,5	0,52	35,86364833			
S, TC	1	NB	0,5		29,043503	4,373103328	
S, TC	2	9,07	0,52	30,97936099			
S, TC	3	NB	0,54				
S, TC	4	5,98	0,5	22,0326821			
S, TC	5	7,72	0,53	25,41738011			
S, TC	6	NB	0,52				
S, TC	7	NB	0,54				
S, TC	8	9,68	0,54	30,75057108			
S, TC	9	9,22	0,52	31,49169882			
S, TC	10	8,77	0,49	33,58932485			
P	1	10,8	0,51	38,33494418	24,5098780	12,166147	
P	2	0,77	0,52	2,630000878			x
P	3	7,93	0,53	26,10878553			
P	4	9,3	0,54	29,54342057			
P	5	10,6	0,53	34,73489121			
P	6	2,38	0,49	9,115461021			x
P	7	9,47	0,53	31,17909192			
P	8	2,45	0,52	8,368184611			x
P	9	9,42	0,52	32,17481593			
P	10	9,28	0,51	32,90918428			
P, TC	1	0,62	0,51	2,198673949	20,5222374	12,68619898	x
P, TC	2	10,6	0,5	39,09143095			

P, TC	3	1,57	0,53	5,169078598			x
P, TC	4	8,19	0,53	26,96481128			
P, TC	5	4,34	0,51	15,39071765			x
P, TC	6	7,32	0,5	26,9697714			x
P, TC	7	NB	0,53				
P, TC	8	NB	0,54				
P, TC	9	NB	0,53				
P, TC	10	8,16	0,52	27,87117813			

Folgende Werte waren für alle Testreihen konstant gültig:

Em (GPA)	dm(1) (mm)	dm(2) (mm)	dm(3) (mm)	k(1)	k(2)	k(3)
210	0,44	0,5	0,56	4,670438	3,684395	2,967774

DET	A	B	C
-0,000432	37,4197222	-51,608589	20,1337589

## Danksagung

Herrn Professor Dr. Jürgen Geis-Gerstorfer möchte ich für die umfassende Betreuung dieser Arbeit herzlich danken.

Auch möchte ich dem gesamten Team der MWT danken, welches mir in allen Fragestellungen immer hilfreich zur Seite stand.

Besonders gilt mein Dank Herrn Sebastian Spintzyk und Frau Christine Schille, deren Beratung und Hilfestellungen für die erfolgreiche Durchführung der Untersuchungen von großer Bedeutung waren.

Meinen Eltern widme ich diese Arbeit, denn ihre allumfassende Unterstützung machte meine Promotion überhaupt erst möglich.

Ich danke meinen Freunden und Kollegen, die mir moralisch und mit guten Ratschlägen immer zur Seite standen. Für seine technische Beratung und Hilfe möchte ich mich besonders bei Herrn Magnus Glasder bedanken.

Und ich danke meiner Anne, die auch in Momenten großer Belastung immer an meiner Seite war, um mich zu unterstützen.