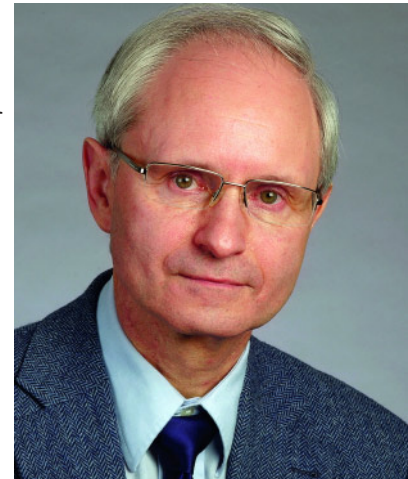


G. Richter<sup>1</sup>, A. Schubert<sup>1</sup>, H. Meißner<sup>1</sup>, U. Range<sup>2</sup>, K. Böning<sup>1</sup>, B. Reitemeier<sup>1</sup>

# Verbundfestigkeit von Titan und Titankeramiken bei Nutzung von amorphem Titan-Silizium

*Bond strength of titanium and titanium-ceramic using amorphous titanium-silicon surface coating*



G. Richter

**Einführung:** Diese Studie sollte den Einfluss einer aufgesputterten amorphen Titan-Siliziumschicht auf die Verbundfestigkeit von Titan bzw. Titanlegierung und Titankeramiken untersuchen.

**Material und Methode:** Zum Einsatz gelangte das Magnetronsputterverfahren mit Hilfe dessen eine bis zu 1 µm dicke Ti-Si-Schicht unterschiedlicher Konzentration auf der Titanoberfläche abgeschieden wurde. An der Studie beteiligten sich verschiedene Dentalfirmen mit im Handel befindlichen Werkstoffen (Titan/Titanlegierung und Titankeramiken).

**Ergebnisse:** Bei allen Versuchsserien mit je 10 Proben wurden die Ergebnisse für die besputterten und unbesputterten Teile nach einer thermochemischen Belastung mit 10.000 Zyklen sowohl im Dreipunktbiegetest nach Schwickerath (ISO 9693) als auch durch die Elementverläufe der EDX-Analysen im Übergangsbereich Titan/Titankeramik gegenübergestellt.

**Schlussfolgerung:** Das Sputtern mit einer amorphen Ti-Si-Schicht bewirkte bei allen geprüften Varianten eine Erhöhung der Verbundfestigkeit von Titan und Titankeramik. Die Festigkeitssteigerung zwischen den unbesputterten und besputterten Proben betrug maximal 60 %.

(Dtsch Zahnärztl Z 2011, 66: 271–278)

*Schlüsselwörter: Titan-Keramik, amorphes Titan-Silizium, thermochemische Belastung, Verbundfestigkeit*

**Introduction:** The study investigated the influence of a sputtered amorphous titanium-silicon layer on the metal-ceramic bond between titanium and veneering ceramic. Sputtering was carried out using magnetron-sputter-technique producing Ti-Si layers up to 1 µm in different concentrations. Titanium specimens and titanium-ceramics were provided by different companies.

**Material and Method:** All coated and non-coated test series with 10 specimens each were tested after thermo-cycling (10000 cycles) using the three-point bending test (ISO 9693). Furthermore element distribution of the metal-ceramic interfaces was assessed by EDX analysis.

**Result and conclusion:** The coating with amorphous Ti-Si layer increased the bond strength between titanium and ceramic up to 60 % in all specimens.

*Keywords: titanium, ceramic, amorphous titanium-silicon, thermo-cycling, bond strength*

<sup>1</sup> Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, TU Dresden, Fetscherstrasse 74, 01307 Dresden

<sup>2</sup> Institut für Medizinische Informatik und Biometrie, TU Dresden, Fetscherstrasse 74, 01307 Dresden

**Peer-reviewed article:** eingereicht: 02.09.2010, revidierte Fassung akzeptiert: 07.12.2010

**DOI** 10.3238/dzz.2011.0271

Material	Handelsname	Hersteller	WAK ( $\mu\text{m}/\text{m}^*\text{K}$ )	Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Elastizitätsmodul (MPa)	Zusammensetzung (Masseprozent)
Reintitan Grad 1	Tritan	Dentaurum	9,6	4,5	110.000	Ti: 99,6 ; O: <0,1
Reintitan Grad 2	Biotan	Schütz Dental	9,6	4,5	108.000	Ti: 99,5 ; C: <0,1 ; O: <0,2 ; N: 0,03
Titanlegierung	Girotan	Amann Girschbach	10,1	4,52	110.000	Ti: 87,0 ; Nb: 7,0 ; Al: 6,0

**Tabelle 1** Verwendete Metalle und Legierung.**Table 1** Metals and alloy used in the study.

(Tab. 1–7, Abb. 1–13: G. Richter)

Materialgruppe	Handelsname	Hersteller	WAK ( $\mu\text{m}/\text{m}^*\text{K}$ )	Löslichkeit ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Titankeramik	Triceram	Dentaurum	Bonder: 9,2	
			Opaker: 8,8	Opaker: 55
			Dentin: 8,6	Dentin: 31
Titankeramik	Tizian	Schütz Dental	Opaker: 9,2	<20
			Liner: 9,3	
			Dentin: 8,5	
Titankeramik	Creation Ti	Amann Girschbach	8,6	11
Titankeramik	Vita Titankeramik	Vita	Opaker: 9,1–9,4	5,3
			Dentin: 8,2–8,9	

**Tabelle 2** Verwendete Dentalkeramiken (Herstellerangaben).**Table 2** Dental veneering ceramics used in the study (manufacturer's data).

## 1 Einleitung

Vergleicht man die Verbundfestigkeiten von Titan und Titankeramik mit denen für etablierte edelmetallfreie und Edelmetalllegierungen, so liegen die Haftverbundfestigkeitswerte für Titan und Titankeramik meist über dem nach ISO 9693 für den klinischen Einsatz geforderten Mindestwert von 25 MPa. Diese erreichen aber nicht das Niveau der bewährten edelmetallfreien bzw. Edelmetall-Keramik-Systeme [2, 13, 14, 18, 19].

Die Besonderheit des Titans beruht auf seiner hohen Affinität zu den Elementen Sauerstoff und Stickstoff. Beim keramischen Brennprozess ist deshalb eine Oxidation der Titanoberfläche nicht auszuschließen. Über den Einfluss dieser Oxidationsschicht herrscht in der Literatur Uneinigkeit. Einige Autoren gehen von einer Initialfunktion dieser Oxidschicht aus [11], während andere dieser nur in Verbindung mit dem Titan-silizid eine Wirkung zuschreiben [9]. Die Bildung der Oxide wird von *Adachi* et al. [1] sowie *Kimura* et al. [8] eher kritisch hinsichtlich einer Oxidhaftung zwischen Titan und Titankeramik beurteilt.

Unabhängig davon, ob Titanoxid am primären Zustandekommen des Verbundes von Titan und Titankeramik beteiligt ist, wird diese Schicht als Schwachstelle der weiteren Funktionsperiode eingeschätzt, die zum Versagen des Haftverbundes führen kann [10]. Die weitere Oxidation des Titans auch nach Abschluss der Verarbeitung wird ursächlich für eine Schwächung des Haftmechanismus angesehen [11, 12, 21, 22].

Möglichkeiten zur Verbesserung der Ankopplung der Titankeramik an Titan bieten Oberflächenkonditionierungen wie die Ionenimplantation, bei der Fremdionen (Si) in die oberflächennahen Bereiche eingeschossen werden. Eine mit dieser Technologie erzielte Fremdionenkonzentration von 10–50 Atom % [4, 22] kann die Sauerstoffversprödung der Titanoberfläche während und nach dem Aufbrennprozess verringern.

Eine weitere Methode zur Modifikation von Oberflächen stellt das Magnetronspütern (Hochleistungskathodenzerstäubung) dar. Dieses Verfahren zählt zu den PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) und ermöglicht das Abscheiden der Elemente Ti und Si als

amorphe Schicht auf dem Substrat [15] im Argonplasma. Es war zu untersuchen, ob das Element Silizium während des Aufbrennprozesses in das Titan diffundiert und eine Festigkeitserhöhung des Verbundes bewirkt.

Statistisch war zu prüfen, ob differenzierbare Ergebnisse entstehen und ob diese ein Produkt des Zufalls oder ein Effekt des angewendeten Verfahrens sind.

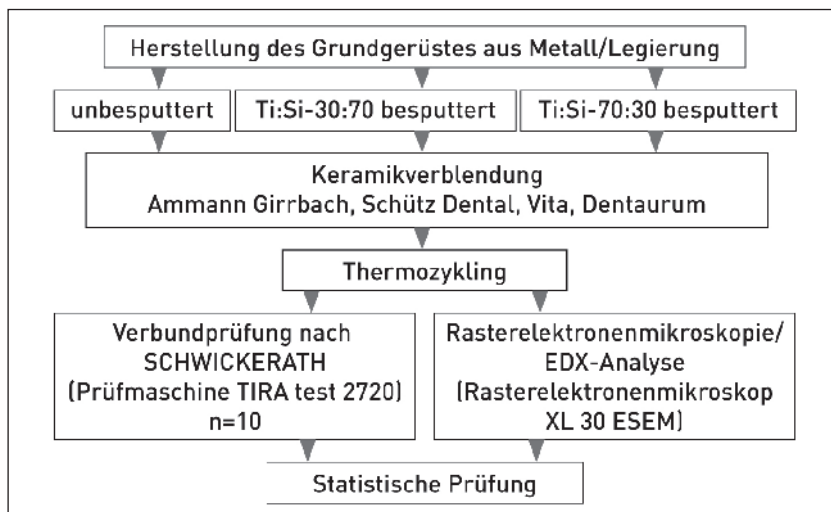
## 2 Material und Methode

Die Abbildung 1 zeigt schematisch das Studiendesign.

### 2.1 Herstellung der Prüfkörper und thermo-chemische Belastung

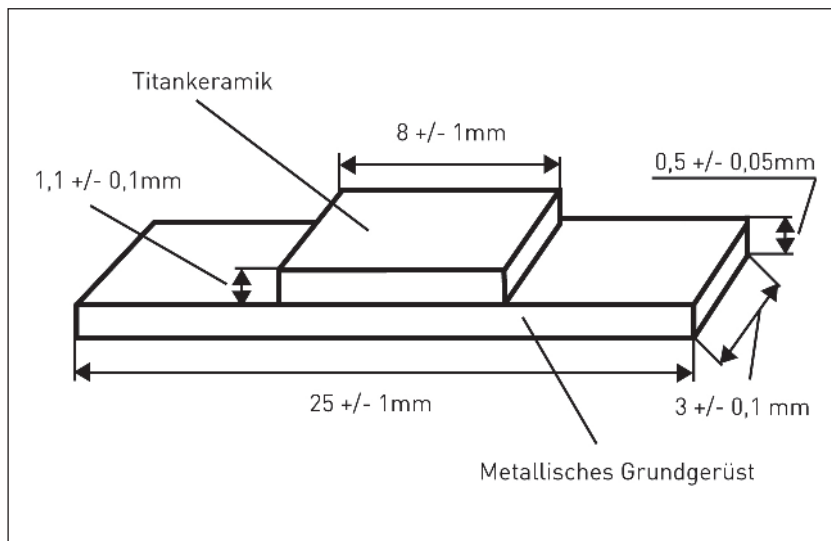
Die Herstellung der Probekörper erfolgte in Kooperation mit verschiedenen Dentalfirmen (Dentaurum, Ispringen, D; Schütz Dental, Rosbach, D; Amann Girschbach, Pforzheim, D), die sowohl Titan als auch Titankeramiken im eigenen Vertriebsortiment haben und einem Hersteller (Vita Zahnfabrik, Bad-Säckingen, D), der nur Titankeramik produziert. Zum Einsatz gelangten Reintitan Grad 1, eine Titanlegierung und vier titankeramische Massen, deren Spezifikationen in den Tabellen 1 und 2 enthalten sind.

Die Herstellung der metallischen Grundgerüste (Abb. 2) wurde von den Dentalfirmen übernommen, um die korrekte Verarbeitung gemäß den Herstellerangaben zu gewährleisten. Da die Firma Vita über keine eigene Titanverarbeitungsstrecke verfügte, übernahm die Berufszahntechnik des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde die Herstellung dieser Titangerüste aus Titan unter Nutzung der Vakuum-Druckgussmaschine Rematitan (Dentaurum Ispringen, D).



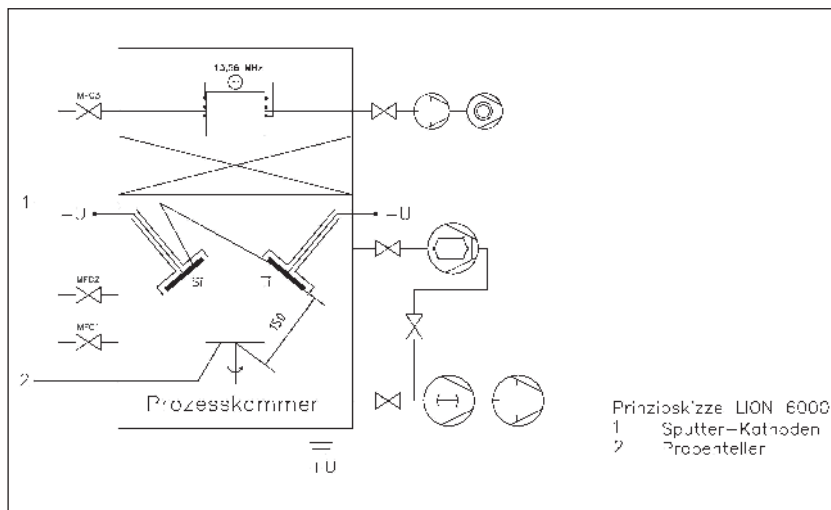
**Abbildung 1** Übersicht- Studiendesign.

**Figure 1** Flow chart of the study design.



**Abbildung 2** Schwickerath Testkörper.

**Figure 2** Specimens for 3-point bending test according to Schwickerath.



**Abbildung 3** Schema: Magnetronspalterapparat (Fa. MAT-Plasmatec).

**Figure 3** Scheme: Magnetron sputtering apparatus (company MAT-Plasmatec).

Für die Probenserien der Firmen Schütz Dental, Amann Girrbach und Vita wurden die Probekörper aus ausbrennfähiger Copolyesterfolie (Erkodur, Fa. Erkodent Pfalzgrafenweiler, D) maßgerecht hergestellt, angestiftet, eingebettet, ausgebrannt und in den firmeneigenen Gießanlagen gegossen.

Die Verarbeitungsweise der Probenserie der Firma Dentaorium wich von jener der anderen Firmen ab. Zunächst wurde eine Platte der Maße 64 mm x 15 mm x 1 mm gegossen. Die Separierung auf die geforderten Abmessungen erfolgte mit dem Drahterodierverfahren.

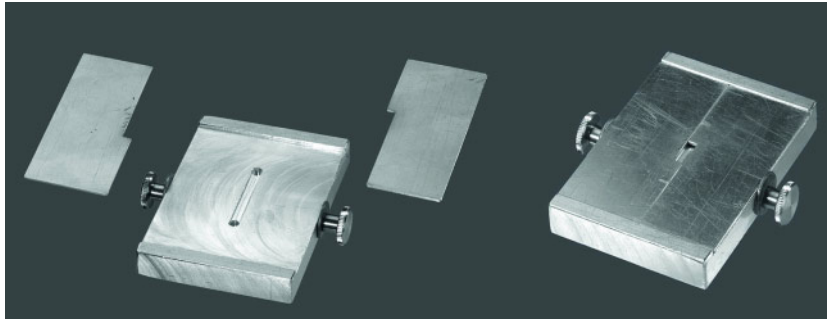
Vor der Oberflächenkonditionierung mittels Magnetronspalter (Fa. MAT-Plasmatec, Dresden, D) war die Entfernung der Aufhärtungszone (-case) von der Oberfläche des Grundgerüsts notwendig. Das Abstrahlen dieser Schicht erfolgte mittels Alustrahl (Fa. Omnident, Rodgau, D) der Körnung 110 µm bei 2 bar für 3 Minuten [9]. Die Endmaße der Probekörper entsprachen den Vorgaben von ISO 9693 (Abb. 2).

Basierend auf Ergebnissen von Vorversuchen mit Hilfe des Magnetronspalterverfahrens (Abb. 3) wurden zur Besputterung die Legierungszusammensetzungen Ti:Si – 70:30 und Ti:Si – 30:70 gewählt. Die teilnehmenden Firmen stellten jeweils 11 Proben her. Dabei dienten 10 der Ermittlung der mechanischen Festigkeit und eine Probe der energiedispersiven Elementanalyse der Verbundzone Titan/Titankeramik.

Vor dem Sputtern erfolgte eine Säuberung und Entfettung im Ultraschallbad Sonorex Super RK 106 (Fa. Bandelin electronic, Berlin, D) mit Aceton für 5 Minuten. Die gesputterte Schichtdicke betrug für alle Proben 1 µm.

Anschließend erfolgte der Keramikaufbau auf das metallische Grundgerüst. Zur Gewährleistung der Maßhaltigkeit nach ISO 9693 erhielten die Dentalfirmen identische Beschichtungslehren (Abb. 4). Damit erübrigte sich eine nachträgliche Korrektur der Titankeramikdimensionen nach dem Brand. Ein künstlicher Alterungsprozess simulierte die Gebrauchsperiode im oralen Milieu. Dazu diente das Temperatur-Lastwechsel-Gerät (Fa. H & H Gerätetechnik Dresden, D) mit dem Prüfmedium Kunstspeichel (DIN EN ISO 10271) mit einem pH-Wert von 2,3 (Abb. 5).

Die Prüfkörper lagerten während der 10.000 Zyklen in perforierten Behältern



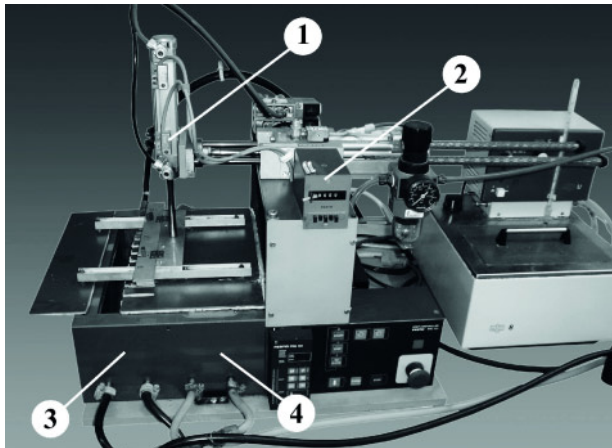
**Abbildung 4** Lehre zur maßhaltigen Dimensionierung der Titankeramik.

Links: Grundkörper mit Nut zur Positionierung des Grundgerüsts und Lehren.

Rechts: Grundkörper und Lehrenteil zur Dimensionierung der Titankeramik.

**Figure 4** Gage to ensure a defined geometry of the ceramic veneering.

Left: parts for positioning the metal substructure. Right: parts to control the size of the ceramic veneering.



**Abbildung 5** Temperatur-Lastwechsel-Gerät.

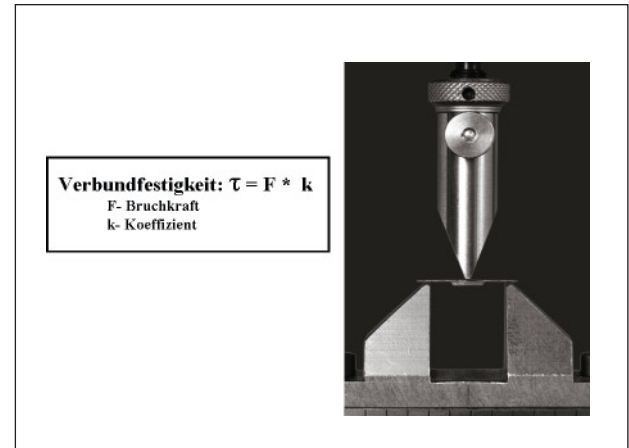
1 Umlagerungspneumatik 3 Kunstspeichelwanne T= 5°C.

2 Zyklenzähler 4 Kunstspeichelwanne T= 55°C.

**Figure 5** Device for thermo-cycling.

1 control unit 3 basin for artificial saliva T= 5°C.

2 counter 4 basin for artificial saliva T= 55°C.



**Abbildung 6** Gleichung der Verbundfestigkeit und Prüfanordnung des 3-Punkt-Biegetests nach Schwickerath.

**Figure 6** Equation to calculate the bond strength from the raw data.

zum schnellen Flüssigkeitsaustausch. Die Temperaturdifferenz betrug 50 K (5°C/55°C). Ein Zyklus dauerte 70 Sekunden, wobei die Verweildauer in jedem Bad 27 s betrug.

## 2.2 Mechanische Prüfung

Die Ermittlung der mechanischen Verbundfestigkeit erfolgte gemäß Dreipunkt-Biegetest nach Schwickerath (Abb. 6) mit Hilfe der Prüfmaschine TIRAtest 2720 (Fa. TIRA, Schalkau, D). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Als Bruchkriterium wurde ein Kraftabfall von 10 % gewählt. Die Ermittlung des Koeffizienten k und der Verbundfestigkeit erfolgte gemäß ISO 9693 [16, 17].

## 2.3 Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse

Zur Vorbereitung der Analysen erfolgte eine Einbettung der 11. Probe einer je-

den Versuchsreihe in Epoxidharz Specifix 20 (Fa. Struers, Rødovre, DK) mit dem Ziel, beim Trennen senkrecht zur Verbundzone keine Defekte im Verbund zu erzeugen. Die Schnitte wurden mittels Präzisionstrenn- und Schleifmaschine Accutom-50 (Fa. Struers, Rødovre, DK) angefertigt. Die Schnittrichtung wies immer von der Titankeramik zum Titan hin, um ein Verschleppen von Titanpartikeln in die Titankeramiksichtung zu vermeiden. Aus gleichem Grund entfiel das Feinschleifen und die Politur der Schnittfläche.

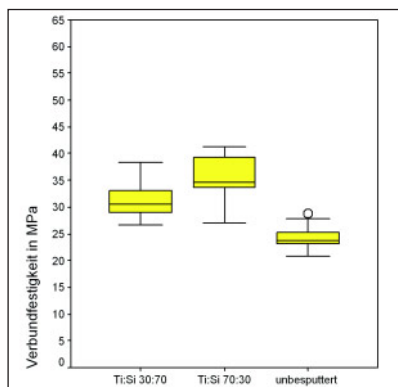
Die Mikrobereichsanalysen erfolgten mittels des Raster-Elektronen-Mikroskops XL 30 ESEM (Fa. Philips, Eindhoven, NL) mit einer Zusatzeinrichtung zur energiedispersiven Röntgenanalyse (Fa. EDAX Inc., Mahwah, USA). Die gewählten Parameter der Beschleunigungsspannung von 20 kV, der Arbeitsabstand von 10 mm und die Messdauer von 100 Livesekunden waren für alle

Analysen gleich. Für die Festlegung der Lage der Messpunkte wurde die Kontaktzone Titan-Titankeramik in der Vergrößerung 2.000-fach gewählt. Dabei bildete die sichtbare Grenzfläche Titan-Titankeramik den Messpunkt „0“. Dieser konnte mit Hilfe des Materialkontrasts leicht bestimmt werden. Die Tabelle 3 enthält die Lage der weiteren Messpunkte. Die Mittelwertberechnung für die Konzentrationsverläufe erfolgte an fünf Stellen, die über die gesamte Schnittflächenbreite verteilt wurden.

Die Spektren beinhalteten eine Vielzahl von Elementen, welche nur in sehr geringer Konzentration vorlagen und offensichtlich keine Relevanz für Aussagen zum Haftverbund hatten. Diese Elemente wurden gemeinsam als REST dargestellt.

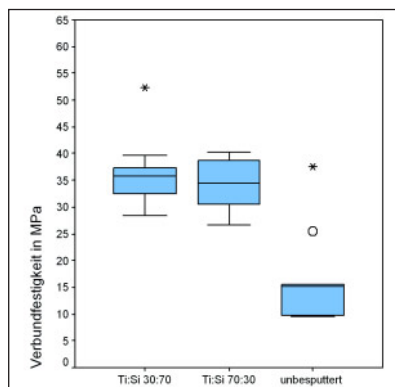
## 2.4 Statistische Auswertung

Die statistische Prüfung erfolgte mittels U-Test nach Mann und Whitney



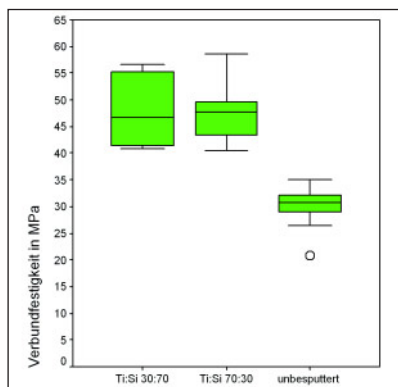
**Abbildung 7** Box-Plots – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Schütz Dental.

**Figure 7** Box-Plots of the bond strength ( $\tau$ ) of the sputtered and non-sputtered specimens by the Schütz Dental Company.



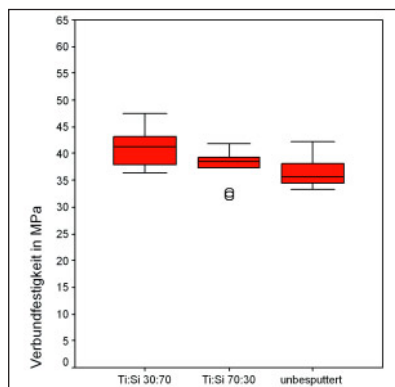
**Abbildung 8** Box-Plots – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Amann Girrbach.

**Figure 8** Box-Plots of the bond strength ( $\tau$ ) of the sputtered and non-sputtered specimens by the Amann Girrbach Company.



**Abbildung 9** Box-Plots – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Vita.

**Figure 9** Box-Plots of the bond strength ( $\tau$ ) of the sputtered and non-sputtered specimens by the Vita Company.



**Abbildung 10** Box-Plots – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Dentaaurum.

**Figure 10** Box-Plots of the bond strength ( $\tau$ ) of the sputtered and non-sputtered specimens by the Dentaaurum Company.

(einseitiger Test) mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit = 0,05. Um einer Kumulation der Irrtumswahrscheinlichkeit durch das mehrfache Testen innerhalb der gleichen Grundgesamtheit entgegenzuwirken, wurde eine Bonferroni-Adjustierung vorgenommen. Hieraus ergab sich eine Irrtumswahrscheinlichkeit für die Einzeltests der Probenreihen eines Herstellers von = 0,017 und für den Vergleich zwischen den Herstellern von = 0,008.

Die grafische Auswertung der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse erfolgte für die einzelnen Messpunkte mittels Microsoft EXCEL 2003 und die Box-Plot-Darstellung mit der

Software SPSS for WINDOWS Version 11.0 (SPSS Inc., Chicago, USA).

### 3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Verbundfestigkeitsprüfung und die dazugehörige statistische Auswertung aller Probenreihen sind in den Abbildungen 7 bis 10 und den Tabellen 4 bis 7 dargestellt.

Bei der Firma Schütz Dental wiesen die Proben nach dem Sputtern mit Ti:Si – 70:30 die höchste Verbundfestigkeit auf. Die Differenz zu den unbesputterten Proben war mit 32 % am größten. Auch die Verbundfestigkeit der im Verhältnis Ti:Si – 30:70 gesputterten Serie

lag mit 12 % unter den Werten der Besputterungsvariante Ti:Si – 70:30. Zwischen allen Serien waren die Unterschiede signifikant (Abb. 7, Tab. 4).

Die Proben der Firma Amann Girrbach zeigten, dass die Werte für Ti:Si – 30:70 und Ti:Si – 70:30 Besputterung nur eine geringe Differenz aufwiesen. Alle Haftverbundwerte der unbesputterten Proben lagen mit 54 % bzw. 52 % signifikant unterhalb dieser Werte. Der Box-Plot lässt erkennen, dass die meisten Werte relativ nahe zusammen lagen und nur einzelne Werte erheblich vom Median abwichen (Abb. 8, Tab. 5).

Während die Proben der Firma Vita für beide Sputtervarianten fast identisch hohe Haftverbundwerte aufwiesen, bewirkte der Verzicht auf diese Oberflächenkonditionierung 37 % niedrigere Verbundfestigkeitswerte. Diese Unterschiede waren gegenüber beiden Besputterungsvarianten signifikant (Abb. 9, Tab. 6).

Wie aus Abbildung 10 für die Proben der Firma Dentaaurum ersichtlich ist, wiesen die Haftverbundwerte der Serien Ti:Si – 70:30 und unbesputtert nur eine geringe Differenz auf und waren statistisch nicht signifikant (Tab. 7). Die Ergebnisse der Proben mit der Sputterung Ti:Si – 30:70 lagen um 8,5 % über denen der Serie Ti:Si – 70:30 und 10,7 % über denen der unbesputterten Serie. Allerdings ergab der U-Test nach *Mann* und *Whitney* nur für den Vergleich der Versuchsreihen Ti:Si – 30:70 und unbesputtert einen signifikanten Unterschied. Die Differenzen der Werte beider Sputtervarianten waren statistisch nicht signifikant.

In den Abbildungen 11 bis 13 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse am Beispiel der Firma Vita, stellvertretend für die Ergebnisse der anderen Firmen, deren Elementeverteilungsverläufe ähnlich waren, dargestellt. Beim Betrachten der Verläufe von Titan und den Restelementen (REST) in den Diagrammen fiel eine weitgehende Übereinstimmung der prozentualen Verteilung auf. Bei allen Proben begann der Titananteil mit 80 Masseprozent und sank ab der Grenzfläche deutlich ab und näherte sich der Nachweisgrenze. Die Elemente REST, die von der Keramik stammten, wiesen in der Titanmessstrecke konstant niedrige Werte auf und zeigten damit eine geringe Diffusionsneigung ins Titan. In den Verläufen der Elemente Sauerstoff und

Messpunkt +10	10 µm innerhalb der Titankeramik
Messpunkt + 5	5 µm innerhalb der Titankeramik
Messpunkt + 2	2 µm innerhalb der Titankeramik
Messpunkt 0	sichtbare Titan-Titankeramik-Grenze
Messpunkt – 2	2 µm innerhalb Metall/Legierung
Messpunkt – 5	5 µm innerhalb Metall/Legierung

**Tabelle 3** Analysemesspunkte.**Table 3** Measuring points for EDX analysis.

	Ti:Si –70:30	Ti:Si –30:70	unbesputtert
Ti:Si – 70:30	#	/	/
Ti:Si – 30:70	s. (0,011)	#	/
unbesputtert	s. (<0,001)	s. (<0,001)	#

**Tabelle 4** Prüfstatistik – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Schütz Dental.**Table 4** Statistical analysis – comparison of bond strength ( $\tau$ ) of metal-ceramic specimens after different surface treatments (sputtered and non-sputtered). Specimens by Schütz Dental Company.

	Ti:Si –70:30	Ti:Si –30:70	unbesputtert
Ti:Si – 70:30	#	/	/
Ti:Si – 30:70	n.s. (0,597)	#	/
unbesputtert	s. (0,001)	s. (0,003)	#

**Tabelle 5** Prüfstatistik – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Amann GIRRbach.**Table 5** Statistical analysis – comparison of bond strength ( $\tau$ ) of metal-ceramic specimens after different surface treatments (sputtered and non-sputtered). Specimens by Amann GIRRbach Company.

	Ti:Si –70:30	Ti:Si –30:70	unbesputtert
Ti:Si – 70:30	#	/	/
Ti:Si – 30:70	n.s. (0,880)	#	/
unbesputtert	s. (<0,001)	s. (<0,001)	#

**Tabelle 6** Prüfstatistik – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Vita.**Table 6** Statistical analysis – comparison of bond strength ( $\tau$ ) of metal-ceramic specimens after different surface treatments (sputtered and non-sputtered). Specimens by Vita Company.

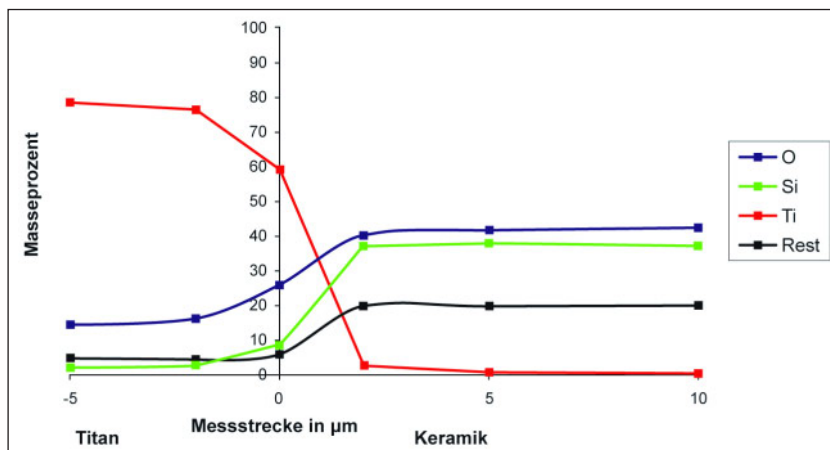
	Ti:Si –70:30	Ti:Si –30:70	unbesputtert
Ti:Si – 70:30	#	/	/
Ti:Si – 30:70	n.s. (0,070)	#	/
unbesputtert	n.s. (<0,406)	s. (<0,010)	#

**Tabelle 7** Prüfstatistik – Vergleich der Verbundfestigkeit ( $\tau$ ) der Sputtervarianten, Proben der Firma Dentaforum.**Table 7** Statistical analysis – comparison of bond strength ( $\tau$ ) of metal-ceramic specimens after different surface treatments (sputtered and non-sputtered). Specimens by Dentaforum Company.

Silizium unterschied sich die Probe ohne amorphe Ti-Si-Sputterung (Abb. 11) von den beiden Ti-Si-Sputtervarianten (Abb. 12 und 13). Zwischen den Messpunkten –2 µm und +2 µm war bei beiden besputterten Proben ein kontinuierlicher Anstieg des Siliziums im Titan zu verzeichnen. Bei unbesputterter Oberfläche stieg der Siliziumgehalt erst ab der Titankeramik-Messstrecke sprunghaft an und verhartete auf diesem Niveau. Im direkten Kontaktbereich (Messpunkt 0) war die Siliziumkonzentration der besputterten Proben (Abb. 12 und 13) im Vergleich zur unbesputterten Probe (Abb. 11) deutlich erhöht. Die Sauerstoffkonzentration zeigte in den untersuchten Varianten ein ähnliches Diffusionsverhalten. In den unbesputterten Proben lag diese jedoch im Titan um 5 % höher.

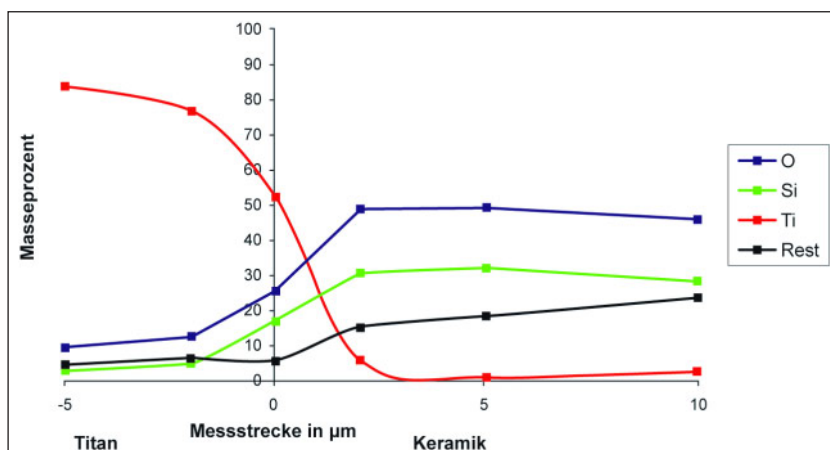
## 4 Diskussion

Die Verbundprüfung nach *Schwickerath* lässt den Vergleich zu edelmetallfreien und Edelmetall-Keramik-Systemen [2, 3, 5, 13, 18] zu. Es zeigte sich, dass mindestens eine Ti-Si-Sputtervariante bei jeder Firma eine Verbesserung der Verbundfestigkeit bewirkte. Alle unbesputterten Serien lieferten die niedrigsten Werte. Damit scheint das Magnetronsputterverfahren durch Modifikation der Titanoberfläche geeignet, um eine Verbesserung des Titankeramikverbundes herbeizuführen. Die Ergebnisse unterstreichen die Aussagen der Studien [13, 20, 22, 23], in denen eine Verbundfestigkeitssteigerung durch das Ein- bzw. Aufbringen von Silizium auf die Titanoberfläche nachgewiesen wurde. Der Vergleich der Proben der verschiedenen Firmen lässt erkennen, dass erhebliche Unterschiede in den Verbundfestigkeiten bestehen. Bei den Proben der Firmen Schütz Dental und Ammann GIRRbach fiel die Verbundfestigkeitssteigerung prozentual höher aus als bei den Herstellern, die bereits hohe Haftverbundwerte im unbesputterten Zustand erzielten. Die Verbundfestigkeit der Ammann GIRRbach-Proben konnte durch das Sputtern mehr als verdoppelt werden. Im Vergleich dazu war die Steigerung der Festigkeitswerte bei der Firma Dentaforum auch signifikant, jedoch geringer als bei den Proben der anderen Firmen. Die Steigerungsfaktoren für die Proben



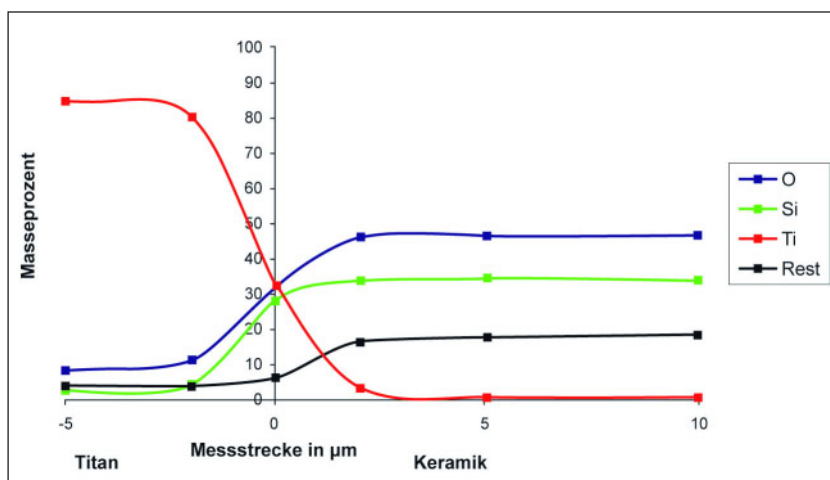
**Abbildung 11** Vita-Titankeramik der unbesputterten Proben – Masseprozent Silizium am Messpunkt 0: 9 %, Verbundfestigkeit: 30,0 MPa.

**Figure 11** Vita-titanium ceramic, non-sputtered specimen. Amount of silicon at the measurement point 0: 9 % by mass. Bond strength: 30 MPa.



**Abbildung 12** Vita-Titankeramik der Ti:Si: 70:30 besputterte Proben – Masseprozent Silizium am Messpunkt 0: 17 %, Verbundfestigkeit: 48 MPa.

**Figure 12** Vita-titanium ceramic, Ti:Si: 70:30 sputtered specimen. Amount of silicon at the measurement point 0: 17 % by mass. Bond strength: 48 MPa.



**Abbildung 13** Vita-Titankeramik der Ti:Si: 30:70 besputterten Proben – Masseprozent Silizium am Messpunkt 0: 28 %, Verbundfestigkeit: 48 MPa.

**Figure 13** Vita-titanium ceramic, Ti:Si: 30:70 sputtered specimen. Amount of silicon at the measurement point 0: 28 % by mass. Bond strength: 48 MPa.

der Firmen Vita und Schütz Dental lagen dazwischen. Die Maximalwerte erreichten mit 48 MPa (Fa. Vita) fast die Werte der Edelmetall-Keramik-Systeme und stehen im Gegensatz zu den Studien [5, 12, 13, 18]. Zu beachten ist, dass für alle Proben eine thermo-chemische Belastung von 10.000 Zyklen im aggressiven Medium zugrunde lag. Die Verbundfestigkeiten aller besputterten Proben übertrafen den geforderten Mindestwert von 25 MPa nach ISO 9693 und sollten eine weitere klinische Prüfung rechtfertigen. Mit Ausnahme der Proben der Firma Schütz Dental konnte kein signifikanter Unterschied im Einfluss der beiden Sputtervarianten festgestellt werden. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse führten zu der Einschätzung, dass ein Mindestmaß an Silizium innerhalb der Verbundzone zur Steigerung der Verbundfestigkeit notwendig ist und einen allmählichen abfallenden Verlauf in das Grundmetall Titan aufweisen sollte. Eine weitere Erhöhung über das Maß (17 % Si im Punkt „0“ Abb. 12, 13) hinaus, bewirkte keine weitere Verbesserung. Der Effekt der keramischen Bonder der Firmen muss unterschiedlich bewertet werden. Die überlegene Effektivität des Bonders der Firma Dentaurum könnte das Ergebnis eines hohen Anteils an  $\text{SiO}_2$  sein. Der hieraus resultierende Titan-Titankeramikverbund der unbesputterten Proben lag nur geringfügig unterhalb des Verbundfestigkeitsniveaus der besputterten Probenvarianten des gleichen Herstellers. Auch der Bonder der Firma Vita enthielt in hoher Konzentration  $\text{SiO}_2$ , der aber einen geringeren Haftverbund im Vergleich zur Firma Dentaurum zeigte. Keine Siliziumbestandteile wies der Bonder CREA TI BOND von Amann Girrbach auf und führte folgerichtig zu einer geringeren Verbundfestigkeit der unbesputterten Proben. Die Firma Schütz Dental verzichtete gänzlich auf einen Bonder, der Opaker wurde direkt auf das Titan aufgetragen und sollte zur Versiegelung führen. Die Siliziumbestandteile dieses Opakers bewirkten aber keine nennenswerte Erhöhung der Si-Konzentration im Übergangsbereich und führten dazu, dass die Verbundfestigkeit nicht in gleicher Höhe der besputterten Probenvarianten zu erzielen war.

In eigenen Untersuchungen wurde die Verbundfestigkeit von Titan/Titankeramik mit verschiedenen Methoden

(Schertest nach *Schmitz/Schulmeyer*, Schlagtest nach *Claus*, Dreipunktbiegetest nach *Schwickerath* und Biegeversuch DIN EN ISO 9693) vergleichend geprüft. Den höchsten Aussagewert ergab die Prüfung nach *Schwickerath* [7]. Wohl wissend, dass dieser Test aufgrund seines Momentenverlaufs höhere Festigkeitswerte als der Vierpunktbiegetest zur Folge hat, wurde der Dreipunktbiegetest bei der Festigkeitsprüfungen favorisiert, um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen anderer Studien zu ermöglichen.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse für den Verlauf der Sauerstoffkonzentration ergab für keinen Hersteller einen deutlichen Unterschied innerhalb der Titan-Messstrecke und bestätigte die Aussage, dass die Sauerstoffdiffusion in das Titan trotz hoher Siliziumkonzentration im Kontaktbereich weiterhin stattfindet und nicht als alleinige Ursache für eine Verbundschwächung angesehen wer-

den kann [21]. Die Verwendung einer Titanlegierung (Firma Amann Girrbach) brachte in Bezug auf die Verbundfestigkeit gegenüber Reintitan keine Vorteile und bestätigte die Ergebnisse von *Geis-Gersdorfer* [6].

## 5 Schlussfolgerungen

Das Magnetronspütern einer amorphen Titan-Silizium-Legierung als Konditionierung vor dem Aufbringen der Titankeramiken bewirkte eine Steigerung der Verbundfestigkeit nach künstlicher Alterung bis zu 60 %, in Abhängigkeit der verwendeten Titankeramik. Um klinische Prüfungen an Kronen- und Brückengerüsten durchzuführen, ist es notwendig, den Aufbau der Magnetronspüterapparatur zu modifizieren, um ein gleichmäßiges Spütern unregel-

mäßig geformter Oberflächen zu ermöglichen. DZT

**Interessenkonflikte:** Die Autorin/der Autor erklärt, dass kein Interessenkonflikt im Sinne der Richtlinien des International Committee of Medical Journal Editors besteht.

### Korrespondenzadresse

Dr.-Ing. Gert Richter  
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik  
Fetscherstr. 74  
01307 Dresden  
Tel.: 03 51 / 458 41 31  
Fax.: 03 51 / 458 43 68  
E-Mail:  
gert.richter@uniklinikum-dresden.de

## Literatur

- Adachi M, Mackert jr JR, Parry EE, Fairhurst EE: Oxide adherence on porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res* 69, 1230–1235 (1990)
- Blume A, Raser G, Lenz E, Dietz W: Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht. *Dtsch Zahnärztl Z* 53, 718–721 (1998)
- Derfert B: Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von verschiedenen Metall-Keramik-Kombinationen auf der Basis von EM- und NEM-Legierungen in Verbindung mit herkömmlicher und niedrigschmelzender Keramik. *Diss Med Fak FU Berlin* (2003)
- Enghardt S. Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Haftoxide auf den Metall-Keramik-Verbund. *Diss Med Fak TU Dresden* (2002)
- Gürtler T: Der Titan-Keramik-Verbund aus experimenteller Sicht – eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme. *Diss Med Fak Uni Jena* (2004)
- Geis-Gersdorfer J: Titan und Titanlegierungen. *zm* 93, 828–832 (2003)
- Hentschel M: Werkstoffkundliche Untersuchungen des Titan-Keramik-Verbundes unter Berücksichtigung von Temperaturbelastungen – Methodenstudie-. *Diss Med Fak TU Dresden* (1997)
- Kimura H, Hrong CJ, Okazaki M, Takahashi J: Oxidation effects on porcelain-titanium Interface reactions and bond strength. *Dent. Mater J* 9, 91–99 (1990)
- Klapper HU, Gehre G: Einfluß von Gußstruktur und Oberflächenbehandlung auf die Verbundfestigkeit bei Titankeramik. *Dtsch Zahnärztl Z* 53, 728–731 (1998)
- Könönen M, Kivilathi J: Bonding of low fusing dental porcelain to commercial pure titanium. *J Biomed Mat Res* 28, 1027–1035 (1994)
- Moormann A: Vergleichende Untersuchung der Verbundfestigkeit von neun Titan-Keramik-Verbundkombinationen in Abhängigkeit von Lagerbedingungen. *Diss Med Fak FU Berlin* (1993)
- Moormann A, Wehnert L, Kessler K, Freesmeyer WB, Radlanski RJ: Haftfestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes in Abhängigkeit von der Anzahl der Temperaturwechsel im Thermocyclinverfahren. *Dtsch Zahnärztl Z* 55, 34–37 (2000)
- Oyafuso DK, Özcan M, Bottino MA, Itinche MK: Influence of thermal and mechanical cycling on the flexural strength of ceramics with titanium or goldalloy frameworks. *Dent Mater* 24, 351–356 (2008)
- Özcan I, Uysal H: Effect of silicon coating on bonding strength of two different titanium ceramic to titanium. *Dent. Mat* 21, 773–779 (2005)
- Richter G, Pompe W, Worch H: Amorphous titanium-silicon alloys for implants. In: Brehme J, Tull R, Kirkpatrick C J (Hrsg.): *Metallic Biomaterial Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim 2008, 11–18
- Schwickerath H: Der Einfluß unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten auf das mechanische Verhalten metallischer Konstruktionen. *Dtsch Zahnärztl Z* 38, 554–556 (1983)
- Schwarz S, Lenz J, Schwickerath H: Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. *Dtsch Zahnärztl Z* 43, 1152–1158 (1988)
- Troja MG Jr, Henriques GEP, Mesquita ME, WS Fragoso WS: The effect of surface modification on titanium to enable titanium-porcelain bonding. *Dent Mater* 24, 28–33 (2008)
- Walter M, Böning K, Reppel PD: Metallkeramik mit nicht-gegossenem Titan. *ZWR* 101, 364–367 (1992)
- Wang RR, Welsch GE, Monteiro O: Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46, 262–27 (1999)
- Wehnert L, Moormann A, Freesmeyer WB: Simulationsrechnung zur Thermodynamik des konventionellen Titan-Keramik-Verbundes und zum Einfluss des verbundverbessernden Ionenimplantationsverfahrens. *Quintessenz Zahntechnik* 24, 1027–1037 (1998)
- Wehnert L: Vergleichende Untersuchungen zur Verbesserung des Titan-Keramik-Haftverbundes unter Berücksichtigung eines ausgewählten oberflächenkonditionierenden Verfahrens. *Diss Med Fak FU Berlin* (1996)
- Wehnert L, Fleck S, Fleck A, Radlanski RJ, Freesmeyer WB: Einfluss der Bonder auf die Titan-Keramik-Verbundfestigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 64, 28–33 (2009)