



KfK 5026

Juli 1992

Grenzflächen- und Adhäsionsenergien von Dentalwerkstoffen und deren biologische und werkstoffkundliche Relevanz

H. Röhlen

Institut für Materialforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Materialforschung

KfK 5026

Grenzflächen- und Adhäsionsenergien von Dentalwerkstoffen und
deren biologische und werkstoffkundliche Relevanz *

Heike Röhlen

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*D 82 (Diss. TH Aachen)

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Nach der Beschreibung der auf dem Dentalsektor verwendeten oder in Erprobung befindlichen Materialien wurden die verschiedenen Reaktionen zwischen möglichen Biowerkstoffen und Körperflüssigkeiten, Weich- bzw. Hartgewebe dargestellt. Hierbei waren sowohl Metalle, keramische Werkstoffe als auch Kunststoffe von Interesse.

Neben den Faktoren Implantationsort, Implantatform, mechanische Eigenschaften etc. ist für die Verträglichkeit von Implantaten vor allem die Kontaktfläche zum Körpergewebe von entscheidender Bedeutung. Sie läßt sich u.a. durch die Oberflächenenergie eines Implantatwerkstoffs, die Phasengrenzenenergie und die Adhäsionsenergie im System Implantat-Lagergewebe charakterisieren. Aber auch Korrosions- und Degradationserscheinungen an der Oberfläche spielen eine wichtige Rolle.

Im experimentellen Teil sollten für verschiedenen Dentalwerkstoffe die Oberflächenenergien ermittelt werden. Desweiteren erfolgte die Bestimmung der Phasengrenzen- und der Adhäsionsenergien zwischen verschiedenen Materialien und dem "Knochen-simulat" Hydroxylapatit. Der Vergleich mit den Literaturergebnissen über die Körperverträglichkeit und die Bindungsfestigkeit verschiedener Werkstoffe ergab, daß mit der Phasengrenzen- und der Adhäsionsenergie zwischen Implantatwerkstoffen und der anorganischen Hauptkomponente von Knochen, Hydroxylapatit, möglicherweise zwei Werkstoffparameter gefunden wurden, die die Hartgewebereaktionen auf Implantatwerkstoffe ausreichend beschreiben können. Zur Bestätigung dieser These ist aber zu fordern, daß in der Zukunft neben weiteren Ergebnissen über Phasengrenzen- und Adhäsionsenergien zwischen bioinerten Werkstoffen und Hydroxylapatit vergleichbare histologische Untersuchungen durchgeführt werden. Um den Einflußfaktor mechanische Eigenschaften zu eliminieren, muß man dabei immer das gleiche Kernmaterial bei den Implantaten verwenden. Der zu untersuchende Werkstoff wird dann als Oberflächenschicht aufgebracht.

Abschließend wurde noch die Phasengrenzen- und die Adhäsionsenergie dreier keramischer Implantatwerkstoffe in Kontakt mit Polymethylmethacrylat bzw. Polyethylen ermittelt. Es stellte sich heraus, daß bei allen Systemen eine Bindung zustande kommt und die Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Stoffverbunden bei diesen Kombinationen möglich ist. Eine gezielte Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften kann somit erfolgen.

Interface Energies and Adhesion Energies of Dental Materials and their Relation to Biocompatibility

The physiological reactions of various biomaterials were described. The reactions were influenced by different factors like the site of implantation the form of the implant and the mechanical properties. It was assumed that the surface energy of the implant material the interface energy and the adhesion energy between the implant and the surrounding tissue are very important too. Therefore the surface energies of some ceramics some polymers and one alloy and their interface and adhesion energies in contact with hydroxyapatite were determined experimentally. Hydroxyapatite was chosen to simulate the behaviour of the inorganic component of bone. The comparison to their behaviour as hard tissue implant materials shows a correlation between the stability of bonding and the biocompatibility and the described properties of the tested materials. These correlations have to be verified by additional studies with other bioinert materials.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil soll die Auswertung einer Literaturstudie über Dentalwerkstoffe, die sich auf über 1300 Quelltexten stützt, den Dentalwerkstoffsektor beschreiben und die Eigenschaften von Biomaterialien aufzeigen. Zusätzlich erfolgt eine Darstellung der möglichen Reaktionen einer physiologischen Umgebung auf verschiedene Prothesenwerkstoffe.

Der zweite Teil befaßt sich mit der Bestimmung der Oberflächen-, Grenzflächen- und Adhäsionsenergien bei Dentalwerkstoffen. Diese könnten möglicherweise für das Verhalten im Körper mitverantwortlich sein. Potentielle Zusammenhänge zwischen den Werkstoffkenngrößen und den Reaktionen der physiologischen Umgebung werden nachfolgend diskutiert.

Am Ende der Arbeit befindet sich neben dem Literaturverzeichnis noch ein Anhang über biowerkstoffkundliche und medizinische Fachbegriffe. Zum besseren Verständnis werden sie dort noch einmal kurz erklärt.

Im Rahmen eines Doktorandenstipendiums am Kernforschungszentrum Karlsruhe (IMF I) wurde die vorliegende Arbeit von mir erstellt. Während dieser Zeit habe ich die Unterstützung vieler Mitarbeiter des Kernforschungszentrums erfahren. Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei ihnen bedanken.

Folgende Firmen stellten mir freundlicherweise Dentalwerkstoffe zur Verfügung. Auch ihnen gilt mein Dank:

Fa. BASF AG
Carl Bosch Straße
6700 Ludwigshafen

Fa. Merck
Frankfurter Str. 250
6100 Darmstadt 1

Fa. Bego
Bremer Goldschlägerei
Wilhelm Herbst GmbH & Co
Emil Sommer Str. 7-9
2800 Bremen 41

Fa. Kulzer GmbH
Postfach 1320
6382 Friedrichsdorf 1

Fa. Dentsply GmbH
Postfach 101074
6072 Dreieich

Fa. Feldmühle AG
Produktbereich Humanmedizin
Fabrikstr. 23-29
7310 Plochingen/Neckar

Fa. Hafner GmbH & Co
Postfach 708
7530 Pforzheim

Fa. Krupp Medizintechnik GmbH
Postfach 102142
4300 Essen 1

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Problemstellung und Zielsetzung	1
2. Biowerkstoffe als Prothesenmaterialien	3
3. Der Dentalbereich	6
3.1 Aufbau der menschlichen Zähne	6
3.2 Der Speichel	8
3.3 Der Alveolarknochen	9
3.4 Forderungen an zahnärztliche Ersatzwerkstoffe	10
4. Dentallegierungen	12
4.1 Edelmetallegierungen	14
4.1.1 Hochgoldhaltige Legierungen	14
4.1.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften hochgoldhaltiger Gußlegierungen	14
4.1.1.2 Zusammensetzung und Eigenschaften hochgoldhaltiger Aufbrennlegierungen	17
4.1.1.3 Anwendung	21
4.1.2 Goldreduzierte Edelmetallegierungen	24
4.1.2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	24
4.1.2.2 Anwendung	25
4.1.3 Weiße Edelmetallegierungen	26
4.1.3.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	26
4.1.3.2 Anwendung	28
4.2 Nichtedelmetallegierungen	28
4.2.1 Edelstahl	29
4.2.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	29
4.2.1.2 Anwendung	31
4.2.2 NEM-Legierungen auf Ni-Cr-Basis	32
4.2.2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	32
4.2.2.2 Anwendung	34
4.2.3 Ni-Ti-Legierungen	35

	Seite
4.2.3.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	35
4.2.3.2 Anwendung	38
4.2.4 Co-Cr-Legierungen	38
4.2.4.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	38
4.2.4.2 Anwendung	42
4.2.5 Titan und Ti-Legierungen	44
4.2.5.1 Zusammensetzung und Eigenschaften	44
4.2.5.2 Anwendung	47
4.2.6 Tantal	48
4.2.7 Niob	48
4.2.8 Amalgame	49
5. Kunststoffe	51
5.1 Polymethylmethacrylat	51
5.1.1 Aufbau und Eigenschaften	51
5.1.2 Anwendung	55
5.2 Polyethylen	56
5.2.1 Aufbau und Eigenschaften	56
5.2.2 Anwendung	58
5.3 Polytetrafluorethylen	58
5.3.1 Aufbau und Eigenschaften	58
5.3.2 Anwendung	59
5.4 Andere Kunststoffe	60
6. Implantatmaterial Kohlenstoff	61
7. Dentalkeramische Werkstoffe	65
7.1 Geschichte der Dentalkeramik	65
7.2 Charakteristika zahnärztlich verwendeter Keramiken	65
7.3 Dentalkeramische Massen für Jacketkronen, Inlays und künstliche Zähne bei herausnehmbaren Prothesen	66
7.3.1 Aufbau und Eigenschaften	66

	Seite
7.3.2 Herstellungsverfahren von keramischem Zahn- ersatz	73
7.3.3 Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei keramischem Zahnersatz	74
7.4 Aufbrennfähige keramische Massen zur Verblendung von Metallgerüsten	78
7.4.1 Aufbau und Eigenschaften	78
7.4.2 Herstellung eines metallkeramischen Zahner- satzes und Voraussetzungen für eine dauerhaft funktionsfähige Verbindung	81
7.4.3 Vor- und Nachteile der Metallkeramik	84
7.5 Keramische Massen bei Composites	85
7.6 Implantate aus Keramik	86
7.6.1 Dentalimplantate aus Al_2O_3	89
7.6.2 Implantate auf Calciumphosphatbasis	90
7.6.3 Implantate aus Biogläsern und -glaskeramiken	94
7.6.4 Keramische Werkstoffe im Erprobungsstadium	96
8. Verbundwerkstoffe und Stoffverbunde	98
9. Die Verträglichkeit von Biowerkstoffen	100
9.1 Werkstoffverhalten im Weichgewebe	102
9.1.1 Wundheilungsprozeß ohne Implantat	102
9.1.2 Weichgewebewiederherstellung nach Implantation	103
9.1.3 Weichgewebereaktionen auf Metalle und Legie- rungen	104
9.1.4 Weichgewebereaktionen auf Kunststoffe	113
9.1.5 Weichgewebereaktionen bei keramischen Werk- stoffen und Kohlenstoffmodifikationen	116
9.2 Werkstoffverhalten im Hartgewebe	120
9.2.1 Heilungsprozeß ohne Implantat	120
9.2.2 Gewebereaktionen nach Implantation von Fremd- körpern in den Knochen	120
9.2.3 Gewebereaktionen auf Metalle und Legierungen	122

	Seite
9.2.4 Gewebereaktionen nach Implantation von Kunststoffen	131
9.2.5 Gewebereaktionen auf keramische Werkstoffe und Kohlenstoff	131
9.3 Werkstoffe in Kontakt mit Körperflüssigkeiten	143
9.3.1 Blutverträglichkeit	143
9.3.1.1 Blutzusammensetzung	143
9.3.1.2 Werkstoffe in Kontakt mit Blut	147
9.3.1.3 Thromboseverhalten von Implantatwerkstoffen	157
9.3.2 Werkstoffe in Kontakt mit Speichel	162
10. Spezifische Grenzflächenenergien	164
10.1 Theoretische Grundlagen	164
10.2 Bestimmung der Oberflächenenergie flüssiger Phasen	171
10.3 Bestimmung von Grenzflächenenergien fester Phasen	178
10.3.1 Oberflächenenergien fester Phasen	178
10.3.2 Bestimmung der Korngrenzenenergie eines Werkstoffs	192
10.3.3 Bestimmung der Phasengrenzenenergie	193
11. Literaturdaten über Grenzflächenenergien flüssiger und fester Phasen	194
EXPERIMENTELLER TEIL	
12. Oberflächenenergien von Dentalwerkstoffen	200
12.1 Oberflächenenergien von Metallen	200
12.1.1 Edelmetallegierungen	200
12.1.1.1 Materialauswahl	201
12.1.1.2 Benetzungsversuche im System Orplid hart-Glas 167	222
12.1.1.3 Interferenzmikroskopische Ermittlung der Korngrenzenwinkel und des Dihedralwinkels	228

	Seite
12.1.1.4 Berechnung der Grenzflächenenergien und der Adhäsionsenergie im System Orplid hart-Glas 167	230
12.1.2 Nichtedelmetallegierungen	232
12.2 Oberflächenenergien von Kunststoffen	237
12.2.1 Materialauswahl und Probenpräparation	237
12.2.2 Versuchsaufbau	240
12.2.3 Versuchsablauf und Auswertung	240
12.2.4 Ergebnisdarstellung der Oberflächenenergien verschiedener Kunststoffe	242
12.2.4.1 Polytetrafluorethylen	242
12.2.4.2 Polyethylen	244
12.2.4.3 Kunststoffe auf PMMA-Basis zur Verblendung von Metallgerüsten	246
12.2.4.4 Lichthärtende Kunststoffe auf PMMA-Basis	259
12.2.4.5 PMMA-Kunststoffe für herausnehmbaren Zahnersatz	267
12.2.4.6 Knochenzement auf PMMA-Basis	271
12.3 Oberflächenenergien von keramischen Werkstoffen	273
12.3.1 Aluminiumoxid	273
12.3.1.1 Material	273
12.3.1.2 Verfahren und Präparation	275
12.3.1.3 Ergebnisdarstellung	276
12.3.2 Titandioxid	285
12.3.2.1 Material	285
12.3.2.2 Mehrphasengleichgewichtsmethode	289
12.3.2.3 Ermittlung der Bruchoberflächenenergie von TiO_2 über die Hertz'sche Pressung	295
12.3.3 Hydroxylapatit	300
12.3.3.1 Material	300
12.3.3.2 Mehrphasengleichgewichtsmethode	304
12.3.3.3 Hertz'sche Pressung	311

	Seite
12.3.3.4 Vickerseindrücke	313
12.3.4 Dentalkeramische Massen	315
12.3.4.1 Materialeigenschaften und Präparation	315
12.3.4.2 Ergebnisse der Hertz'schen Pressung	322
13. Phasengrenzenenergien bei Dentalwerkstoffen	337
13.1 Hydroxylapatit-TiO ₂	338
13.2 Hydroxylapatit-Al ₂ O ₃	341
13.3 Hydroxylapatit-Orplid hart	344
13.4 Hydroxylapatit-Nickel	347
13.5 Hydroxylapatit-Kupfer	349
13.6 Hydroxylapatit-Kunststoffe auf PMMA-Basis zur Verblendung von metallischem Zahnersatz	351
13.7 Hydroxylapatit-PMMA-Kunststoffe Paladur, Palapress und Palacos R	352
13.8 Hydroxylapatit-Polyethylen	353
13.9 Al ₂ O ₃ -Polyethylen	354
13.10 TiO ₂ -Polyethylen	354
13.11 Al ₂ O ₃ -PMMA-Kunststoff Palapress	355
13.12 TiO ₂ -PMMA-Kunststoff Palapress	355
14. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Biowerkstoffe	356
15. Schlußfolgerungen	359
16. Zusammenfassung	363

1. Problemstellung und Zielsetzung

Biowerkstoffe finden heute immer stärker Anwendung in der Medizin. Dies beruht einerseits auf einer steigenden Lebenserwartung und der damit verbundenen erforderlichen Sicherung der Lebensqualität auch im fortgeschrittenen Alter. Andererseits treten heutzutage vermehrt bereits in jungen Jahren Zivilisationskrankheiten auf, welche durch die immer stärker hervortretenden ökologischen Probleme sicherlich in der Zukunft noch verstärkt sichtbar werden. Die Implantation von Prothesen gerät somit zunehmend in den Blickpunkt der Medizin.

Schon heute existiert beispielsweise im Dentalbereich ein großes Aufgabenfeld für Biowerkstoffe. So werden Kronen und Brücken aus Edelmetallegierungen, Co-Cr-Legierungen oder Ni-Cr-Legierungen gefertigt. Kunststoffe und die sogenannten Dentalgläser finden bei der Verblendung von Zahnersatz Verwendung. Zahnfüllungen werden auch heutzutage noch aus dem umstrittenen Amalgam, einer Quecksilberlegierung, oder Kunststoff-Composites mit keramischen Einlagerungen hergestellt. Auch das Gebiet der Dentalimplantate wird mehr und mehr für die verschiedenen Materialien erschlossen.

Es wird klar, daß der Bedarf an wissenschaftlich ausgewiesenen Kriterien für die Auswahl geeigneter Biowerkstoffe gedeckt werden muß. Hierbei reicht aber wegen der bisher in der Werkstoffkunde unbekanntem in vivo-Zustandsbedingungen, also den Bedingungen im lebenden Körpergewebe, die Übernahme von bekannten Forschungskonzepten aus der konventionellen Werkstoffkunde nicht aus. Auch Faktoren wie

- die Bioverträglichkeit zu den verschiedenen Formen der lebenden Materie
- das Anwachsverhalten von Körpergewebe an mögliche Biowerkstoffe
- die Benetzbarkeit mit Gewebeflüssigkeiten, Blut oder Speichel
- die Thrombosegefahr
- die Anpassung der Prothesenwerkstoffe an das zu ersetzende Gewebe durch geeignete Phasenkombination unter Berücksichtigung der Verträglichkeit der Phasen (Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde)

spielen in der Biowerkstoffkunde eine zentrale Rolle. Die Oberflächen der Prothesenwerkstoffe als auch die Grenzflächen zwischen dem Implantat und dem jeweiligen angrenzenden Körpergewebe sowie die zwischen den verschiedenen Phasen bei Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden sind demnach von großer Bedeutung für den Erfolg der Prothesen beim Einsatz im menschlichen Körper.

Die Aufgabe dieser Arbeit besteht somit darin, durch eine eingehende Literaturstudie über Dentalwerkstoffe und die Entwicklung und Anwendung geeigneter Meßverfahren zur Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien von Materialien, die im Dentalbereich zum Einsatz kommen oder kommen könnten, einen Beitrag dazu zu leisten, die folgenden Fragen zu klären:

- Inwieweit kann die Grenzfläche Gewebe-Implantatwerkstoff über Oberflächenenergien oder Grenzflächenenergien, die man

nicht unter in vivo-Zustandsbedingungen mißt, beurteilt werden?

- Sind Korrelationen zwischen meßbaren in vitro-Eigenschaften (Eigenschaften, die im Laborversuch außerhalb des Körpers gemessen werden können) der Grenzflächen bzw. der Oberflächen und dem Verhalten im Körper vorhanden ?

- Läßt sich die langfristig störungsfreie Funktion eines Implantates durch die Kombination von biokompatiblen Matrixphasen mit eingelagerten Sekundärphasen oder durch die Beschichtung von - aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften - günstigen Materialien ohne ausreichende Körperverträglichkeit mit biokompatiblen Werkstoffschichten gewährleisten?

2. Biowerkstoffe als Prothesenmaterialien

Es stellt sich zunächst die Frage, worin der Unterschied zwischen Biowerkstoffen und sonstigen in der Technik verwendeten Materialien besteht. Welche Anforderungen kommen beim Einsatz im menschlichen Körper zu den üblichen Erfordernissen hinzu? Welche Aufgaben können die aus den jeweiligen Biomaterialien hergestellten Prothesen überhaupt übernehmen?

Heutzutage versteht man unter Prothesen sowohl externe Vorrichtungen als auch Implantate, die gewöhnlich für einen längeren Zeitraum im menschlichen Körper verbleiben und dort definierte Aufgaben übernehmen sollen. Es handelt sich dabei in der Regel um passive Funktionen wie

- die Kraftübertragung (z.B. Schrauben bei Frakturen, künstliche Sehnen, Zahnprothesen)
- Gelenkersatz (z.B. künstliches Hüftgelenk)
- Kontrolle oder Umleitung des Flüssigkeitsflusses (z.B. Herzklappe, Bypass)
- Gewebeersatz aus kosmetischen Gründen (z.B. Ersatz/Veränderung von Nase, Kinn, Brust)
- Platzfüller aus funktionellen Gründen (Kopfplatte zum Gehirnschutz, Alveolarkammvergrößerung zur Unterstützung von Zahnersatz)
- Stimulation gewisser Körperfunktionen (z.B. Herzschrittmacher)
- Geräusch- und Lichtübertragung

(vgl. :/292/)

Bei dieser Aufstellung wird deutlich, wie unterschiedlich die Anforderungen an eine Prothese und damit letztendlich auch an ein mögliches Prothesenmaterial sein können. Zur Simulation von Knochen oder Zähnen (Hartgewebeersatz) werden feste harte Werkstoffe benötigt, während bei der Rekonstruktion von Weichgewebe wie Sehnen oder der Haut weiche, biegsame und auch dehnbare Werkstoffe von Interesse sind. Manche müssen zur Funktionserfüllung bestimmten optischen Kriterien genügen, andere wiederum sind wegen ihrer elektrischen Eigenschaften von Interesse.

In der Regel sind Werkstoffe, die als Prothesenmaterial zum Einsatz kommen, chemisch sehr stabil und es kommt kaum zu Auflösungserscheinungen oder anderweitig ungünstigen Reaktionen an der Materialoberfläche. Sie verhalten sich weitgehend bioinert. In anderen Fällen kann aber auch eine begrenzte Reaktivität an der Grenzfläche zwischen Implantatwerkstoff und Körpergewebe erwünscht sein, um z.B. das Anwachsverhalten des umliegenden Knochens zu verbessern. Bei derartigen Biomaterialien spricht man von begrenzter Bioaktivität oder Oberflächenaktivität. Schreiten die Auflösungserscheinungen immer weiter fort, so ist es möglich, den Werkstoff als temporären Gewebeersatz mit Platzhalterfunktion oder zur kontinuierlichen Medikamentenfreigabe einzusetzen. In diesem Fall ist von Biodegradation oder Resorption die Rede.

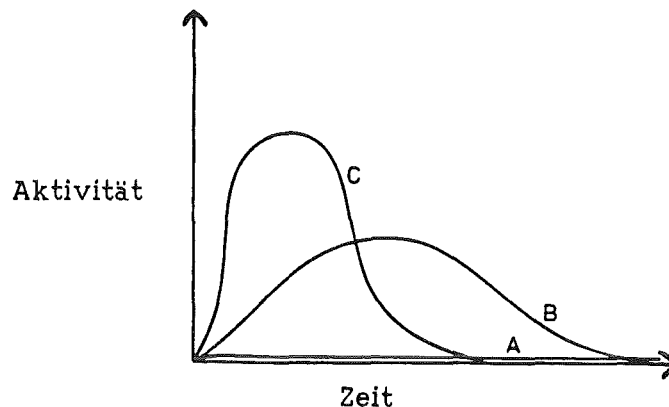


Abb.2.1: Aktivitätsunterschiede bei Biowerkstoffen (A:nahezu inert; B:sich selbst begrenzende Aktivität; C:absorbierbar bzw. löslich; aus /292/)

Alle diese Werkstoffe müssen jedoch einige generelle Forderungen erfüllen, die man unter den drei Gesichtspunkten

- Biokompatibilität
- Biofunktionalität und
- wirtschaftliche Verarbeitungsfähigkeit

zusammenfaßt. Unter Biokompatibilität versteht Williams (/292/) die allgemeine Verträglichkeit in der jeweiligen physiologischen Umgebung. Das Material darf dort weder den menschlichen Körper in irgendeiner Weise negativ beeinflussen noch selbst durch das umliegende Gewebe derart angegriffen werden, daß nach dieser Interaktion die Entstehung und Freigabe schädlicher Substanzen erfolgt. Hierbei können die Auswirkungen an der Grenzfläche noch durch mechanische Beanspruchung verstärkt werden. Die Folgen einer schlechten Biokompatibilität können in folgenden Gewebereaktionen erkennbar sein:

- Bildung einer dicken faserigen Kapsel, Gewebeverhärtungen, -verfärbungen
- Erhöhung der Empfindlichkeit gegen Infektionen
- allergische Reaktionen
- Veränderung der Blutversorgung; Thrombosen/Embolien
- toxische, karzinogene, teratogene Wirkung
- Unwohlsein des Patienten

(vgl. :/14/46/132/274/292/)

Auch die Biofunktionalität muß gewährleistet sein. So ist es erforderlich, daß das Material in den Körper integriert werden kann, ohne durch physiologische Abwehrreaktionen vorzeitig beseitigt, in den Eigenschaften negativ beeinflusst oder stark isoliert zu werden.

Folglich müssen Biowerkstoffe nach Bünsing, Zöllner und Heimke (/46/S.186) entweder "eine reaktionslose Toleranz" im Körper aufweisen und daher "keinerlei Reaktion des Körpers auf den eingebrachten Fremdkörper" verursachen (inerte Werkstoffe) oder zu einer "passiven Stimulation der Umgebung führen" (bioaktive Materialien). Die Anforderungen an die mechanischen und andere physikalischen Eigenschaften sind selbstverständlich ebenfalls zu erfüllen.

Unter dem Gesichtspunkt der wirtschaftlichen Verarbeitungsfähigkeit sind folgende Aspekte zusammengefaßt:

- Materialkosten
- Bearbeitbarkeit
- Zuverlässigkeit
- Haltbarkeit

u. v. m.

Weitere auf dem Biowerkstoffsektor zu berücksichtigende Kriterien sind die

- Reinigungsmöglichkeit
- Sterilisierbarkeit
- Entfernbarekeit
- röntgenologische Stabilität
- Ästhetik

der Materialien.

3. Der Dentalbereich

Um die Anforderungen an Dentalwerkstoffe beurteilen zu können, ist es notwendig, zuerst das Einsatzgebiet dieser Materialien kennenzulernen.

3.1 Aufbau der menschlichen Zähne

Man unterscheidet den im Mund sichtbaren Teil des Zahns, die Zahnkrone und den im Kiefer befindlichen nicht sichtbaren Teil, die Zahnwurzel (vgl. Abb. 3.1). Die Grenze zwischen Krone und Wurzel bildet der Zahnhals. Die Hauptmasse der Zahnhartsubstanz bildet das Zahnbein, welches auch Dentin genannt wird. Es entspricht im Aussehen und in den Eigenschaften dem Elfenbein der Elefanten. Dentin hat ein wesentlich geringeres Elastizitätsmodul als der Zahnschmelz, so daß es unter dem Schmelz, der im Bereich der Zahnkrone das Zahnbein umhüllt, wie eine Art Polster zum Auffangen des Kaudrucks wirkt.

Der Schmelz (Enamelum) ist die härteste, abrasionsfesteste aber auch die sprödeste der drei Zahnhartsubstanzen (vgl. Tab. 3.2). Das Zahnbein umschließt das sogenannte Pulpencavum, in welchem sich Weichgewebe, die Zahnpulpa, befindet. Man unterscheidet die Kronenpulpa von der Wurzelpulpa. Der Wurzelkanal hat an der Wurzelspitze eine kleine Öffnung, das Foramen apicale. Durch diese Öffnung führen Nervenfasern und Blutgefäße zur Pulpa.

Die Zahnwurzel ist vom Zahnzement allseitig umgeben. Dessen Hauptaufgabe besteht darin, die Bindegewebsfasern des am Kieferknochen befestigten Zahnhalteapparates (Periodontium) zu verankern. Durch diese Bindegewebsfasern ist der Zahn elastisch in der Alveole aufgehängt und hat die Möglichkeit, stärkeren Druckwirkungen auszuweichen. Die einwirkenden Kräfte werden dabei über die Fasern in Form von Zugkräften an den umgebenden Knochen weitergeleitet.

Der zum Zahnhalteapparat gehörende Teil der Mundschleimhaut ist das Zahnfleisch (Gingiva propria), welches mit Ausnahme des Zahnfleischsaumes unverschiebbar mit dem Alveolarknochen verwachsen ist.

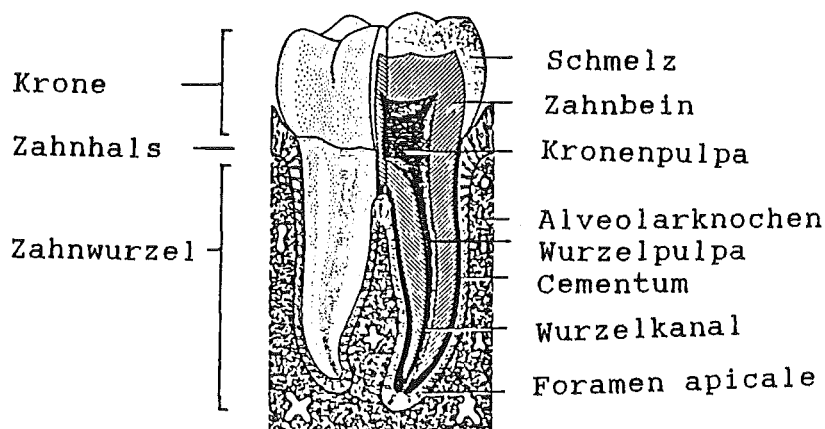


Abb. 3.1: Der Zahnaufbau (aus /270/)

Sowohl Schmelz als auch Dentin bestehen aus Mineralien, organischen Bestandteilen und Wasser. Bei den Mineralien ist v.a. Hydroxylapatit, eine Calciumphosphatkeramik mit der chemischen Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hervorzuheben, welches den mineralischen Hauptbestandteil der Zähne darstellt. Wie aus Tab.3.1 und Abb.3.2 ersichtlich, besteht der Zahnschmelz fast ausschließlich aus dieser Calciumphosphatkeramik.

Zahnsubstanzen	Zusammensetzung in Gew.%				
	Ca	P	Mg	CO ₂	org.Subst.
Zahnschmelz	36	17	0,4	2,5	1,3
Dentin	27	13	0,9	3,3	20

Tab.3.1: Zusammensetzung der Zahnhartsubstanzen (in Prozent des Trockengewichts; aus /157/)

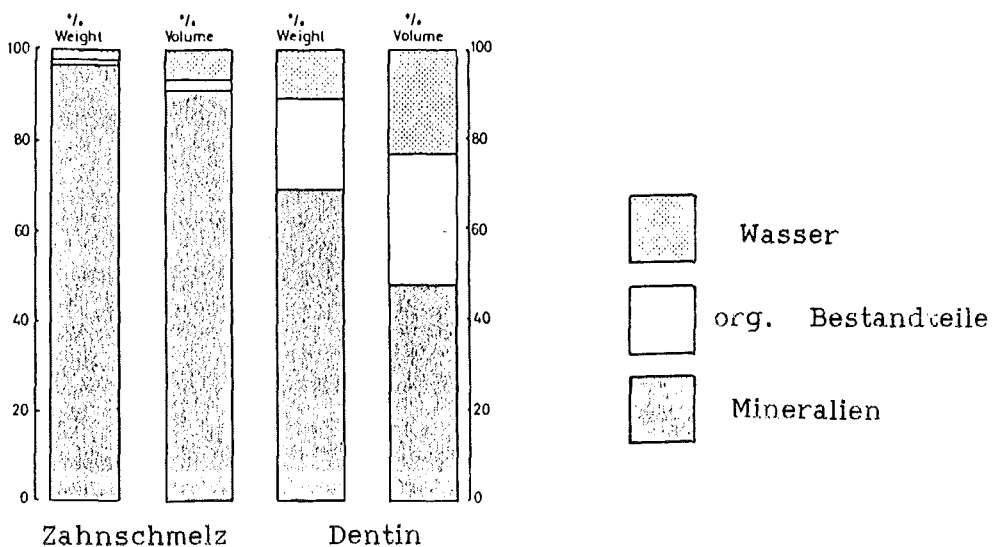


Abb.3.2: Gewichts- und Volumenanteile an Wasser, Mineralien und org. Substanzen in Schmelz und Dentin (aus /157/)

Der Anteil an organischen Substanzen liegt im Dentin mit annähernd 20 Gew.% wesentlich höher als im Zahnschmelz (nach /157/).

Eigenschaften	Zahnschmelz	Dentin
lin.therm Ausdehnungskoeff. in $10^{-6}/K$	11	8
Wärmeleitfähig- keit in $W/m \cdot K$	0,9	0,6
Elastizitäts- modul in GPa	50 - 85	15 - 20
Brinellhärte in N/mm^2	3000 - 3500	600 - 700
Druckfestig- keit in N/mm^2	100 - 400	200 - 350

Tab.3.2: Eigenschaften von Schmelz und Dentin (vgl./205/)

3.2 Der Speichel

Da die Mundbeständigkeit dentaler Werkstoffe stark durch die Anwesenheit von Speichel beeinflusst wird, erfolgt eine nähere Betrachtung dieser Körperflüssigkeit. Lehmann (/193/ S.38ff) beschreibt den Speichel folgendermaßen:

"Der Speichel ist ein Gemisch der Sekrete der Speicheldrüsen bzw. der Drüsen der Mundhöhle und besteht zu 99% aus Wasser. Er hat eine Vielzahl von Funktionen. Er dient der Selbstreinigung der Mundhöhle durch Abspülen von Speiseresten und zur Feuchterhaltung der Mundschleimhäute. Auch können ohne Einspeichelung trockene Speisen nur mit zusätzlicher Flüssigkeit geschluckt werden.

Durch Speichelenzyme kann bereits in der Mundhöhle die Spaltung von Kohlehydraten eingeleitet werden. Der Speichel hat antibakterielle Eigenschaften und wirkt beschleunigend auf die Blutgerinnung."...

"Ferner beinhaltet der Speichel eine Vielzahl von Stoffen wie Proteine, Vitamine, Aminosäuren sowie blutgruppenspezifische Substanzen. Auch Kationen wie Ca, Na, K, Mg, Fe, Cu sind im Speichel vertreten. Es finden sich entsprechende Anionen wie Chlor-, Rhodan-, Fluor- und Phosphationen. Zwischen den Apatitbausteinen des Zahnschmelzes und den entsprechenden, im Speichel vorkommenden Ionen besteht ein Gleichgewicht.

Der PH-Wert des Speichels liegt im schwach sauren Bereich (6,7 bis 6,8). Er ist wegen seines Ionengehaltes ein Elektrolyt. Stehen somit in der Mundhöhle Metalle mit unterschiedlicher Lösungstension im metallischen Kontakt, so bildet sich durch die Gegenwart des Speichels ein galvanisches Element und es besteht die Möglichkeit zur Korrosion der Metalle."...

Weiterhin sind zahlreiche Mikroorganismen in einer Mischflora im Speichel anzutreffen. Der Keimgehalt ist außerordentlich hoch. Lehmann (/193/) spricht von bis zu 10^7 Keimen pro Tropfen Speichel, wobei kaum eine Keimart existiert, die sich nicht gelegentlich im Speichel befindet.

3.3 Der Alveolarknochen

Da Zahnimplantate ebenfalls behandelt werden und man diese in den Alveolarknochen einsetzt, ist auch hier eine kurze Beschreibung notwendig:

Die Alveole kann man als das größere negative Modell der Zahnwurzel, in die die Zähne eingebettet sind, bezeichnen. Durch das Periodontium sind die Zähne mit dem Alveolarknochen verbunden. Die Verteilung und Dichtigkeit von spongiösem Knochen, der durch eine lockere schwammartige Struktur gekennzeichnet ist, und der Kompaktarchitektur ist nach Untersuchungen allein von funktionellen Beanspruchungen abhängig. Allgemein läßt sich aber sagen, daß im oberen und mittleren Alveolardrittel die Knochenstruktur kompakter ist als im apikalen Drittel (in der Nähe der Wurzelspitze; vgl. /270/).

Nach Carter und Spengler (/53/) dient Knochen neben der mechanischen Unterstützung des Körpers als Ionenreservoir zur Beibehaltung physiologischer Konzentrationen z.B. an Ca^{2+} oder Mg^{2+} . Es handelt sich demnach um ein dynamisches System, wobei starke Konzentrationsänderungen im Knochen zu erheblichen Veränderungen der mechanischen Eigenschaften dieser physiologischen Hartschubstanz beitragen können.

Mineralisierter Knochen besteht aus einer fibrösen organischen Matrix, welche von großen anorganischen Salzansammlungen durchdrungen ist (vgl. Tab. 3.3). Die genaue Zusammensetzung ist sowohl vom Alter des Knochengewebes als auch von der Region des Knochens abhängig.

Bestandteile des Knochens	Konzentration in Gew. %
Knochensalze	45
org. Substanzen (ca 90% Kollagen)	35
Wasser	20

Tab. 3.3: Zusammensetzung von mineralisiertem Knochen (nach /53/)

Die anorganische Komponente des Knochens besteht aus Calciumphosphaten und Calciumcarbonaten. Auch Ionen von Na, Mg und F sind anzutreffen. Als anorganische Hauptbestandteile sind i. d. R. nicht stöchiometrisches Hydroxylapatit ($HA; Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) und amorphe Calciumphosphate zu nennen. Die plattenförmigen HA-Kristalle besitzen eine Dicke von 250 bis 500 nm. Ihre größte Ausdehnung beträgt 2500 bis 3500 nm (nach /246/).

Carter und Spengler (/53/) bezeichnen Knochen als ein lamellenartiges Composit mit Knochenschichten, die durch interlamellaren Zement voneinander getrennt sind. Die Lamellen ihrerseits besitzen eine Compositstruktur. Sie bestehen vorwiegend aus Hydroxylapatitkristallen, die in einer organischen Matrix aus Kollagen eingebettet sind.

Material	Druckfestigkeit in MPa	Zugfestigkeit in MPa	Elastizitätsmodul in GPa
Knochen	88,3 - 163,8	88,9 - 113,8	3,88 - 11,7
Dentin	295	51,7	18,2
Schmelz	384	10,3	82,4

Tab.3.4: Mechanische Eigenschaften von Hartgewebe (nach /3/)

3.4 Forderungen an zahnärztliche Ersatzwerkstoffe

Auch im Dentalbereich ist das Hauptanliegen der Prothesen und damit auch der gewählten Werkstoffe, fehlendes Gewebe zu ersetzen oder eine bessere Funktionsfähigkeit zu gewährleisten. Sie sollten die Aufgabe natürlicher Zähne der Nahrungszerkleinerung übernehmen können, aber auch der erheblichen Bedeutung des Gebisses hinsichtlich der Physiognomie (Gesichtsausdruck) und der Phonetik Rechnung tragen.

Vermutlich finden Dentalwerkstoffe die schwierigsten Bedingungen aller im Körper eingesetzten Materialien vor. Neben der bei allen Biowerkstoffen zu fordernden Biokompatibilität dürfen sie sich weder im Speichel noch in einer anderen durch Nahrungsaufnahme in den Mund gelangenden Flüssigkeit lösen. Eine Korrosion durch Kontakt mit Speichel, Nahrung oder Medikamenten muß ebenfalls ausgeschlossen werden können.

Um den kaufunktionellen Belastungen gewachsen zu sein, sind die mechanischen Eigenschaften der Zahnprothesen an das zu ersetzende Gewebe anzupassen. Auch andere Faktoren wie eine geringe Dichte (Materialkosteneinsparungen, Minderung der gewichtsmäßigen Belastung des Patienten), die Wärmeleitfähigkeit (Gefahr der

Pulpenschädigung bei zu großer Wärmeleitfähigkeit), die Temperaturwechsel- und Temperaturschockbeständigkeit sind zu beachten.

Je nach Anwendungsgebiet haben Dentalwerkstoffe auch ästhetischen Attributen zu genügen. Vor allem für Verblendungen und Füllungen im sichtbaren Bereich des Mundes besteht diese Notwendigkeit. Weiterhin erfordern Dentalwerkstoffe günstige Oberflächen- und Haftungseigenschaften. Sowohl die Haftung von Zahnfüllungen oder Zahnkronen am Schmelz oder Dentin (bzw. an erforderlichen Zwischenschichten) als auch eine gute Bindung von Dentalimplantaten an das Implantatbett sind Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit im jeweiligen Anwendungsgebiet. Beim Einsatz von Verbundwerkstoffen bzw. Stoffverbunden sind diese Fragen für den sicheren und langfristig funktionsfähigen Verbund der Phasen ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Eine verstärkte Plaqueretention darf jedoch nicht die Folge guter Haftungsmerkmale sein.

Desweiteren lassen sich noch Faktoren wie paßgenaue, wirtschaftliche Verarbeitung, Zuverlässigkeit, Lagerfähigkeit, Wiederverwendbarkeit und Materialkosten als Auswahlkriterien für Materialien im Dentalwerkstoffsektor nennen.

4. Dentallegierungen

Dentallegierungen finden aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften als Ersatzwerkstoffe für Kronen und Brücken, als belastbare Gerüste bei herausnehmbarem Zahnersatz, für Füllungen und als Dentalimplantate Anwendung.

Aufgrund der Gegenwart von Speichel, Nahrung und möglicherweise auch Medikamenten ist die Mundhöhle eine geradezu ideale Umgebung für Korrosionserscheinungen an metallischen Werkstoffen. Um diesen von der Oberfläche ausgehenden möglichen zerstörerischen Prozeß chemischer oder elektrochemischer Natur, der durch Abrasion oder Belastungen noch verstärkt werden kann, widerstehen zu können, muß jede Metallegierung für den Einsatz in der Mundhöhle und als Dentalimplantat entweder edler Natur sein oder gut passiviert werden können.

Bei Edelmetallegierungen mit hohem Edelmetallgehalt ist die Korrosionsgefahr i. a. auszuschließen. Sie verhalten sich - wie der Name schon sagt - edel. Nur im Falle inhomogener Mischkristallstrukturen kann sogar bei goldreichen Legierungen die lokale Konzentration an Unedelmetallen so hoch sein, daß in den betroffenen Bereichen Korrosion auftritt (Lokalelementbildung).

Moderne Edelmetallegierungen mit ihrem geringen Anteil an unedlen Metallen erstarren jedoch praktisch homogen, so daß sie unter normalen Mundbedingungen nicht korrodieren und keine größeren Verfärbungen im Mund zeigen.

Nichtedelmetallegierungen (NEM-Legierungen) eignen sich für den Einsatz als Dentallegierung nur, wenn sie eine Passivierungsschicht bilden, die sich selbst unter Einwirkung größerer Kaukraftbelastungen in physiologischer Umgebung nicht ablöst und durch Anwesenheit von Körperflüssigkeiten und Nahrung nicht aufgelöst wird. Unter diesen Umständen verhindert die "edle" Passivierungsschicht jegliche weitere Korrosion.

Zur Ausbildung einer gleichmäßigen Schutzschicht und zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an den Grenzflächen zwischen den Körnern ist auch hier die Homogenität und Feinkörnigkeit der Legierungen eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz im Dentalsektor.

In den meisten Fällen erfordert die konservierende und prothetische Versorgung eines Lückengebisses die Inkorporation verschiedener Metallegierungen in die Mundhöhle des Patienten. Dabei ist das Nebeneinander von Amalgamrestaurationen, Kronen und Brücken aus unterschiedlichen Legierungen, Goldfüllungen usw. die Regel. Es interessiert somit nicht nur die grundsätzliche Verträglichkeit der in die Mundhöhle eingebrachten Legierung sondern auch die Frage, ob eine langfristige Biokompatibilität der metallischen Werkstoffe auch noch gewährleistet ist, wenn gleichzeitig mehrere verschiedene Materialien im Mund des Patienten vorzufinden sind (siehe Abb. 4.1). Im elektrolytischen Milieu des Speichels könnte durch Stromfluß ein Ausgleich der Potentialdifferenzen erfolgen. Elektronen fließen dann von unedlen zu edlen Metallen, Kationen gehen in Lösung und würden an der als Kathode wirkenden, edleren Legierung in Form von Niederschlägen sichtbar oder mit dem Speichel verschluckt.

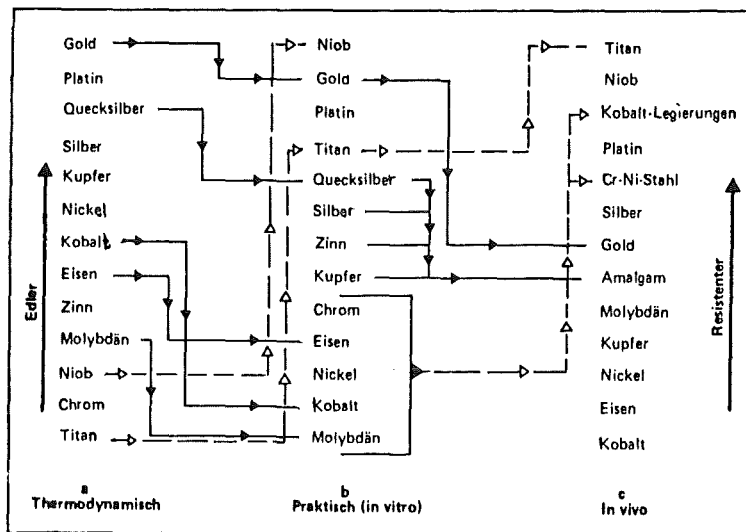


Abb.4.1: Schematische Darstellung der Beständigkeit verschiedener Metalle und Legierungen (nach /295/)

Dieser theoretisch bis zur völligen Zerstörung ablaufende Prozeß wird zumeist durch Oxidablagerungen verlangsamt bzw. ganz zum Erliegen gebracht. Außerdem haben nach Meyers Ausführungen (/217/ S.266) "Dentallegierungen aus Edelmetallen, Silberamalgame sowie Co-Cr-Mo-Legierungen sehr ähnliche Korrosionspotentiale, so daß i. a. keine großen Potentialdifferenzen im Mund der Patienten auftreten dürften, die die Vorbedingung korrosiver Prozesse wären."

Die Folge von Korrosionserscheinungen wären ästhetische und funktionelle Einbußen, aber v. a. eine schlechte Biokompatibilität mit allen ihren Auswirkungen durch herausgelöste und mit dem Organismus des Patienten in Kontakt gelangende Legierungsbestandteile. Weiterhin können durch elektrolytische Korrosion Ströme zwischen 3 und 25 μA fließen, die die Ursache vielerlei Beschwerden sind.

Korrosion ist aber nicht der einzige Mechanismus durch den Metallionen an den Körper abgegeben werden können. Auch die Diffusion ist hier zu nennen. Selbst bei Legierungen, die sich im passivierten Stadium befinden, ist diese Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, und es besteht somit immer die Gefahr eventuell gewebschädigender Akkumulationen von Metallionen im Körper.

Da Metallprothesen im Dentalbereich i. d. R. gußtechnisch hergestellt werden, ist es zur präzisen Nachbildung der Zahnform oder einer Halterung notwendig, daß das Metall eine leichte Vergießbarkeit aufweist, wenig zu Gaseinschlüssen neigt und die jeweilige Schrumpfung des metallischen Werkstoffs beim Abkühlen durch die Einbettmasse, die für die Gußform verwendet wird, ausreichend berücksichtigt werden kann. Desweiteren sind Kriterien wie Verlötbarekeit und Polierbarkeit zu nennen.

Dentallegierungen, die zum Aufbrennen einer keramischen Verblendung nochmals erhitzt werden müssen (sogenannte Aufbrennlegierungen), stellen darüber hinaus noch besondere Anforderungen an die thermische Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegen Verformungen im erhitzten Zustand. Bereits im Zusammenhang mit der Korrosionsbeständigkeit von Metallen kam der Korngröße des Werkstoffs eine große Bedeutung zu. Bei Aufbrennlegierungen, die für einen Verbund mit keramischen Massen geeignet sind, zeigte sich ferner, daß ein grobkörniges Gefüge für Warmrisse anfällig ist. Es ist daher eine gezielte Korngrößenverkleinerung durch Zulegieren bestimmter Elemente bei den verwendeten metallischen Materialien von Vorteil und allgemein üblich. Zudem kann dadurch die Streckgrenze und Steifigkeit erhöht werden. Ferner ist ein weniger stark wechselndes Verhalten der Legierung nach dem Guß zu verzeichnen.

4.1 Edelmetallegierungen

4.1.1 Hochgoldhaltige Legierungen

Der Einsatz reiner Edelmetalle in der Zahnmedizin scheitert in den meisten Fällen an ihren ungenügenden physikalisch technologischen Eigenschaften. So ist zwar reines Gold wegen seiner hervorragenden Korrosionsbeständigkeit als Prothesenwerkstoff geradezu prädestiniert, aufgrund seiner geringen Härte und Festigkeit ist dieses Metall für Kronen, Brücken oder Gußfüllungen (Inlays) jedoch nicht geeignet. Nur als Füllmaterial für Kavitäten, die keiner Kaukraftbelastung ausgesetzt sind, wird heutzutage noch Feingold verwendet.

Bei den Edelmetallen Pt, Pd und Ag sieht es ähnlich aus. Entsprechende Arbeiten verformten sich im Mund unter gewöhnlichen Belastungen und wären damit unbrauchbar.

4.1.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften hochgoldhaltiger Gußlegierungen

Die für die Zahntechnik entwickelten Legierungen bestehen in aller Regel aus einer größeren Anzahl von Komponenten, deren prozentualer Anteil die Eigenschaften stark beeinflußt und die Dentallegierungen für den jeweiligen Einsatzzweck entsprechend modifiziert (Tab. 4.1).

Die heutige Generation an hochgoldhaltigen Edelmetallegierungen besteht aus Au-Pt-Legierungen, denen hervorragende chemische und physikalische Eigenschaften nachgesagt werden. Käse (/167/) bezeichnet sie als die "heute noch bedeutendste und marktherrschende Gruppe aller zahnärztlichen Edelmetallegierungen". Die allgemeine Wertschätzung ihrer Eigenschaften zeigt sich auch daran, daß eine spezielle Norm für Au-Pt-Legierungen besteht, die die Mindestanforderungen der Goldgußlegierungen bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften je nach Typenklasse auflistet (DIN 13906). Gleichzeitig ist der Mindestgehalt an Au und Pt-Metallen für diesen Legierungstyp auf 75 Gew% festgesetzt worden.

<p>Mundbeständigkeit und Korrosion:</p> <ul style="list-style-type: none"> - wird durch die Hauptbestandteile Au, Pt, Pd und zum Teil auch Ag gewährleistet - andere Metalle der Pt-Gruppe wirken in gleicher Weise - Kornverfeinerungszusätze vermeiden Inhomogenitäten und bewirken dadurch eine Herabsetzung der Korrosionsgefahr durch Lokalelementbildung
<p>Festigkeit und Härte:</p> <ul style="list-style-type: none"> - hierbei sind die Elemente Ir, Fe, Ni, Ti, Sn, In, Cu, Ag, Pt und Pd zu nennen (Grund: Mischkristallverfestigung, Kornverfeinerung u. a.)
<p>Kornverfeinerung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - durch Elemente wie In, Ir, Fe, Pt
<p>Thermische Eigenschaften:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Wärmeausdehnung sinkt mit steigendem Pt- bzw. Pd-Gehalt; bei Ag-Pd-Legierungen vom Verhältnis der beiden Hauptbestandteile abhängig - Schmelzpunkt von Au-Legierungen wird durch Cu gesenkt und durch Pt bzw. Pd erhöht; bei Ag-Pd-Legierungen von der Relation dieser Elemente abhängig
<p>Verarbeitungseigenschaften:</p> <ul style="list-style-type: none"> - für die Gießfähigkeit sind hauptsächlich die Bestandteile Au, Sn, In, Zn, Cu und Ni verantwortlich - Zn dient als Desoxidationsmittel - Steigerung der Warmfestigkeit durch Kornverfeinerung oder durch Zulegierung von Pd
<p>Farbe:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cu verstärkt bei ausreichender Menge die Rot- bzw. Goldfärbung - Ag und Pd wirken entfärbend

Tab.4.1: Auswirkungen verschiedenener Bestandteile bei EM-Legierungen (nach /58/101/183/224/274/)

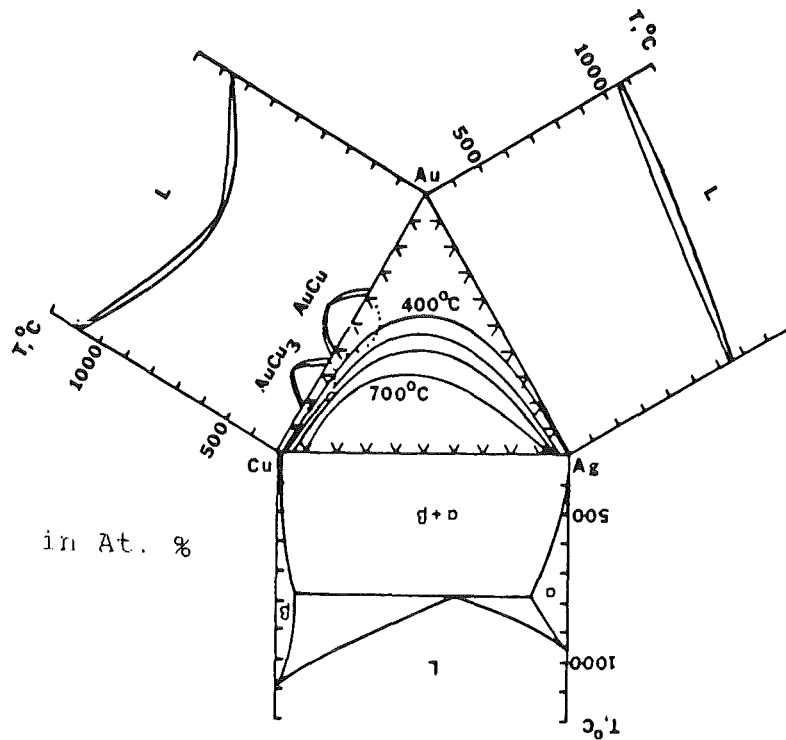


Abb.4.2: Ternäres Phasendiagramm von Au-Ag-Cu (aus /112/)

Karatgolde: Au-Ag-Cu- Legierungen	aus den Werkstätten der Goldschmiede; werden heute selten verwendet (z.B. für okklusale Inlays)
Hochgoldhaltige Gußlegierungen: Au-Pt-Leg.	Zusammensetzung: 65-85 Gew.-% Au 1-10 Gew.-% Pt 1-4 Gew.-% Pd 10-15 Gew.-% Ag 0-10 Gew.-% Cu 0-1 Gew.-% Zn Farbe: sattgelb bis gelb Norm: DIN 139U6
Edelmetallreduzierte Gußlegierungen (Blaßgolde)	Zusammensetzung: 50-60 Gew.-% Au 5-10 Gew.-% Pd ~1 Gew.-% Pt daneben Ag, Cu, Zn Farbe: gelb bis hellgelb Norm: in Arbeit
Weißer Edelmetalllegierungen: Ag-Pd-Leg.	Zusammensetzung: ca. 65 Gew.-% Ag 20-30 Gew.-% Pd 0-10 Gew.-% Au sowie Cu, Zn Farbe: weiß Norm: keine

Tab.4.2: Gußlegierungen für Zahnersatzarbeiten (aus /167/)

Eigenschaften	Goldlegierungen
Dichte in mg/mm ³ weich, hart extrahart	17 - 18 14 - 15
Schmelztemperatur in K weich mittelhart hart extrahart	1223 - 1373 1193 - 1253 1173 - 1273 1143 - 1223
lin. therm. Ausdehnungs- koeff. in 10 ⁻⁶ /K	11 - 16
Wärmeleitfähigkeit in W/m·K	120 - 300
Elastizitätsmodul in N/mm ²	75 000 - 105 000
Streckgrenze in N/mm ² weich mittelhart hart/w* hart/a* extrahart/w* extrahart/a*	60 - 100 140 - 175 160 - 210 170 - 400 240 - 360 420 - 690

(w*:nach dem Guß; a*:ausgehärtet)

Tab.4.3: Eigenschaften von Goldgußlegierungen (aus /205/)

4.1.1.2 Zusammensetzung und Eigenschaften hochgoldhaltiger Aufbrennlegierungen

Der Gedanke, die hohe Festigkeit und Zähigkeit der Metalle mit dem zahnähnlichen Aussehen, der hervorragenden Schleimhautverträglichkeit und der Mundbeständigkeit der keramischen Werkstoffe zu kombinieren, führte zur Entwicklung von Aufbrennlegierungen. Diese kommen im Verbund mit keramischen Aufbrennmassen im sichtbaren Zahnbereich zum Einsatz (sogenannte Metallkeramik). Ein gußtechnisch hergestelltes Metallgerüst wird dabei mit mehreren keramischen Schichten versehen, so daß der Zahnkrone oder der -brücke ein zahnähnliches Aussehen verliehen wird.

Durch die keramische Verblendung stellen sich an potentielle Aufbrennlegierungen einige wichtige Forderungen, die über die Ansprüche einer "normalen" Gußlegierung hinausgehen. So dürfen sich die Legierungen während des Aufbrennens keramischer Massen nicht verformen oder gar schmelzen. Auch ihr lin. therm. Ausdehnungskoeffizient sollte nicht zu hoch sein, da andernfalls keine geeigneten Keramiken zur Verfügung ständen und Spannungen aufgrund unangepaßten Wärmeausdehnungsverhaltens aufträten, die letztendlich zu Sprüngen in der keramischen Verblendung oder

sogar zu Abplatzungen führten. Um die Dentalkeramik unter schwache Druckspannungen zu setzen, sollte die Wärmeausdehnung der Legierung leicht über der der Keramik liegen. Weiterhin sind natürlich die Benetzungs- und Haftungseigenschaften des Metall-Keramik-Systems zu beachten. Gute Benetzung ist eine Grundvoraussetzung für die Eignung im Werkstoffverbund.

Beim Aufbrennen der dentalkeramischen Schichten auf die jeweilige Aufbrennlegierung sorgt ein recht kompliziertes Bindungssystem für die Bindung des Metallgerüsts mit der keramischen Verblendung. Man zieht dabei folgende Mechanismen in Erwägung (vgl. Abb. 4.3):

1. mechanische Haftung (durch aufgeraute Metalloberflächen ; gute Benetzung der Keramik ist Voraussetzung)
2. Bindung durch Adhäsion (zwischenmolekulare Kräfte, die die Bindung begünstigen; Vorauss.: die spez. Grenzflächenenergie muß kleiner als die Summe der beiden spez. Oberflächenenergien sein; gute Benetzung, damit Kräfte wirken können)
3. chemische Bindung (Zwischenschaltung einer Oxidschicht auf der Metalloberfläche, welche über positive Metallionen an die Oberfläche des Metallgerüsts gebunden ist und durch die Ionenbindung des Sauerstoffs mit den Si-Ionen der keramischen Masse in Verbindung steht.)

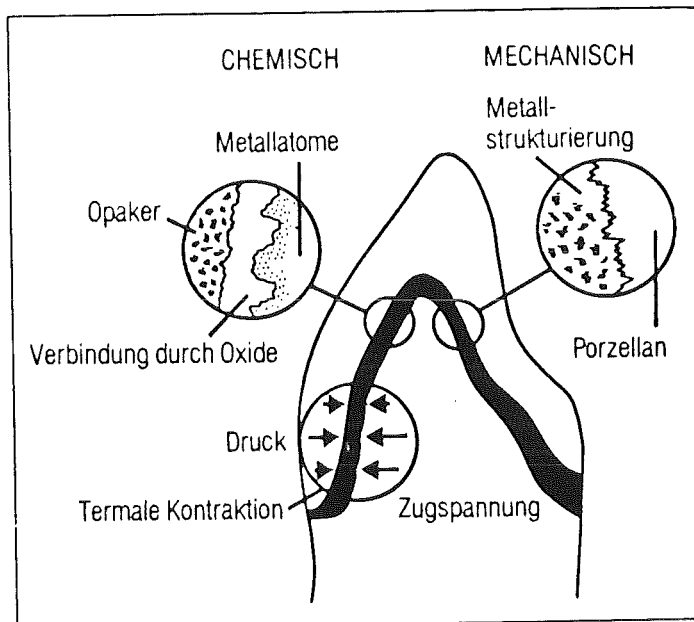


Abb. 4.3: Bindungsmechanismen an der Grenze zwischen Metall und Keramik (nach /244/)

Hochgoldhaltige Aufbrennlegierungen unterscheiden sich von den hochgoldhaltigen Gußlegierungen durch folgende Merkmale:

- Ihr Gehalt an Au und Pt-Metallen ist wesentlich höher (95 Gew%; /167/).
- Sie enthalten kein Cu, da ansonsten beim Brennvorgang eine Grünfärbung zwischen der Legierung und der Keramik zu befürchten wäre.
- Bei allen Legierungen muß sichergestellt sein, daß beim Aufbrennen der keramischen Massen keine färbenden Oxide gebildet oder Größe, Form und funktionelle Eigenschaften der Rekonstruktion geändert werden. Eine homogene Struktur durch gezielte Korngrößenverkleinerung erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Verfärbungen.
- Für den Verarbeitungsschritt der keramischen Verblendung muß das Metallgerüst auch bei Brenntemperaturen zwischen ungefähr 1173 und 1253 K (/183/) standfest sein. Weiterhin darf das Schmelzintervall nicht zu hoch liegen, da andernfalls nicht mehr mit herkömmlichen Laboratoriumsausrüstungen gearbeitet werden könnte. Die Schmelzintervalle liegen demnach rund 150 K über denen der Gußlegierungen (nach /88/167/). Diese Forderungen werden durch die Zugabe größerer Mengen Pd (z.T. auch Fe; /183/) erfüllt.
- Neben anderen Faktoren ist eine Metall-Keramik-Paarung umso kompatibler je näher ihre lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten beieinander liegen. Bei europäischen Aufbrennlegierungen liegen sie zwischen $13,8$ und $14,8 \cdot 10^{-6}/K$. Diese recht niedrige Ausdehnung wird durch Zusätze an Pt und Pd ermöglicht.
- Um eine ausreichende Bindung mit der keramischen Verblendung zu sichern, werden hochgoldhaltigen Aufbrennlegierungen Haftoxidbildner wie Sn und In zugesetzt.

Die Berücksichtigung der oben genannten Faktoren führte zu einer mit am häufigsten verwendeten Legierungsgruppe, den hochgoldhaltigen Aufbrennlegierungen, deren annähernde Zusammensetzung in Tabelle 4.4 aufgelistet ist. Ihre mechanischen Eigenschaften sind i.a. mit den hochgoldhaltigen Gußlegierungen vergleichbar. Das Verhalten beim Verarbeiten und in der Ausarbeitungsphase ist ausgezeichnet. Auch ihre Verbindung mit der Dentalkeramik wirft keine größeren Probleme mehr auf.

Hochgoldhaltige Aufbrennlegierungen	75 - 90 Gew.% Au 5 - 10 Gew.% Pt 1 - 10 Gew.% Pd 0 - 3 Gew.% Ag geringe Zusätze an: Fe, In, Sn, Zn
Edelmetallreduzierte Aufbrennlegierungen	50 - 60 Gew.% Au 20 - 30 Gew.% Pd 0 - 10 Gew.% Ag sowie Fe, In, Zn, Sn
Weißer Aufbrennlegierungen	ca. 60 Gew.% Pd ca. 30 Gew.% Ag evtl. etwas Pt, In, Sn
Ni-Cr-Aufbrennlegierungen	60 - 70 Gew.% Ni 15 - 20 Gew.% Cr daneben zahlreiche Zusätze: z.B. Mo, Si, Al, Fe, Mn

Tab.4.4: Zusammensetzung von Aufbrennlegierungen (aus /167/)

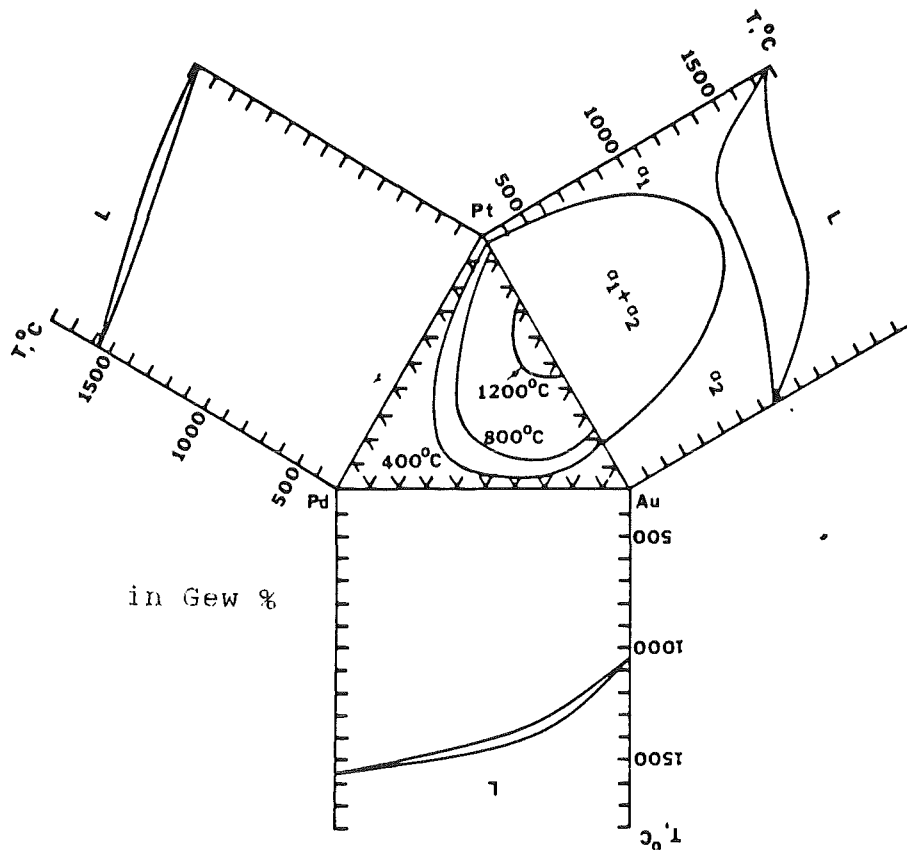


Abb.4.4: Ternäres Phasendiagramm Au-Pd-Pt (aus /112/)

4.1.1.3 Anwendung

Hochgoldhaltige Dentallegierungen können sowohl als Implantatwerkstoff als auch für jeglichen "normalen" Verwendungszweck eingesetzt werden. Da sie jedoch im Vergleich zu den später behandelten Nichtedelmetallegierungen (NEM-Legierungen) schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen und zudem noch bei den Materialkosten eine erhebliche Belastung darstellen, wird bei dem Einsatz hochgoldhaltiger und auch anderer Edelmetallegierungen als Dentalimplantatwerkstoff meist abgesehen (vgl. /179/ /224/292/). Dies ist wohl auch der Grund, weshalb über EM-Legierungen für Dentalimplantate jegliche Informationen fehlen. Es erscheint somit sinnvoller, an dieser Stelle nicht weiter auf Dentalimplantate einzugehen und erst bei den NEM-Legierungen die Beschaffenheit dentaler Implantate zur Sprache zu bringen. Im folgenden richtet sich demnach das Augenmerk auf Anwendungsgebiete, die keiner chirurgischen Eingriffe bedürfen.

Reines Gold kann nur bei Kavitäten, die keiner Kaukraftbelastung ausgesetzt sind, als Füllungswerkstoff verwendet werden. Dafür wird eine saubere entgaste Goldfolie portionsweise in die Kavität gefüllt. Man stopft und verdichtet sie mit einem Treiber, Hammer oder Vibrator (vgl. /58/). Da jedoch das infolge dieser sogenannten Kondensierung auftretende Trauma zur Abtötung der Pulpa führen kann, sollten i. d. R. andere Materialien bevorzugt werden.

Größere Füllungen aus hochgoldhaltigen EM-Legierungen (Inlays) können gußtechnisch hergestellt werden. Hierbei wird von dem geschädigten Zahn ein Abdruck genommen und eine Gegenform erstellt. Anschließend gießt man die flüssige Legierung in die fertige Hohlform und kühlt sie ab. Es eignen sich nur relativ weiche Legierungen, weil bei dieser Indikation eine gewisse Plastizität zum Anpolieren der Ränder erforderlich ist.

Um künstliche Zahnkronen bei abgetöteten Zähnen auf einer Zahnwurzel zu befestigen, werden Wurzelstifte benötigt. Man benutzt dafür vorgefertigte oder im Gußverfahren hergestellte Stifte, die aus einer harten Goldgußlegierung oder aus unedlen Legierungen größerer Härte und Festigkeit bestehen. Die daran befestigten Stiftaufbauten erfordern nur geringe Festigkeitswerte der hochgoldhaltigen Gußlegierungen. Sie dienen als Basis einer darüber befindlichen Krone.

Weiche Au-Pt-Legierungen finden bei Kronenringen Anwendung. Sie stellen eine weitere Möglichkeit zur Retention einer Brücke an die natürlichen Zähne dar. Um eine unphysiologische Belastung natürlicher Zähne zu vermeiden, sind hierbei Werkstoffe höherer Härte und Festigkeit nicht gebräuchlich. Auch sollten nur wenige oder gar keine Unedelmetalle enthalten sein, um während des Vorwärmens und Gießprozesses eine Oxidationsschicht zu vermeiden, welche eine gute Verschweißung des Kronenrings mit der angegossenen Legierung verhinderte.

Ein weiteres Einsatzgebiet der hochgoldhaltigen EM-Legierungen sind die Modellgüsse. Die Bezeichnung Modellguß leitet sich vom Herstellungsverfahren ab. Das komplette, als Halteapparat einer

herausnehmbaren Prothese dienende Gerüst (vgl. Abb.4.5) wird dabei in eine "Negativmodellform" gegossen. Somit ist kein späteres Anlöten der zur Retention an die natürlichen Zähne notwendigen Klammerarme mehr erforderlich.

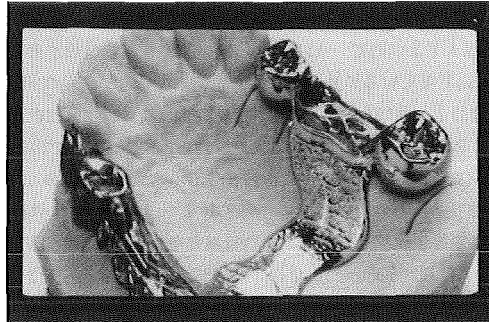


Abb.4.5: Modellgußprothese (aus /185/)

Modellgußwerkstoffe sollten ein großes Elastizitätsmodul und eine hohe Elastizitätsgrenze besitzen, damit die Prothesenbügel ausreichend steif sind und keine bleibenden Verformungen auftreten. Es sind daher sehr steife Konstruktionen unumgänglich. Nur extrem harte und feste Au-Pt-Legierungen vermögen z.T. diesen Belastungen standzuhalten. Sie werden zumeist aber nur benutzt, wenn biegsame Klammern erforderlich sind oder Allergien gegen die ansonsten gebräuchlichen äußerst steifen Co-Cr-Legierungen auftreten. Auch die geringe Schrumpfung in der Abkühlphase nach dem Gießen spricht manchmal für den Einsatz hochgoldhaltiger EM-Legierungen in der Modellgußtechnik.

Neben der mechanischen Beanspruchbarkeit schränken v.a. die hohen Materialkosten den Einsatz der Au-Pt-Legierungen bei diesen materialintensiven Konstruktionen erheblich ein. In Tab.4.5 sind die Eigenschaften verschiedener Modellgußlegierungen zum Vergleich gegenübergestellt.

Material	Zustand	Elastizitätsmodul (GN/m ²)	Dehngrenze (N/mm ²)	Zugfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)	Härte (HB)	Schmelzintervall (°C)	Dichte (g/cm ³)
Goldlegierung Typ IV	weich	95	360	480	15	130-150	850-950	15
Goldlegierung Typ IV	ausgehärtet	100	585	790	10	210-230	850-950	15
Kobalt-Chrom-Legierung	Guß	250	515	690	4	370	1250-1450	8
Silber-Palladium-Legierung	weich	95	345	480	9	140-170	950-1050	12

Tab.4.5: Eigenschaften von Modellgußlegierungen (nach /58/)

Bei der Herstellung von Kronen und Brücken haben sich hochgoldhaltige Legierungen hervorragend bewährt. Die erschmolzenen Legierungen werden dafür in eine vorgefertigte Hohlform im Vakuumguß- oder Schleudergußverfahren gefüllt. Nach der Abkühlung des Gusses erfolgt die Ausarbeitungsphase mit dem Abtrennen der Gußkanäle, der Entfernung von Verunreinigungen, dem Polieren etc.. Hierbei zeichnen sich die EM-Legierungen sowohl bei den Materialien, die ohne Verblendung verwendet werden, als auch bei denen, die mit keramischer oder Kunststoffverblendung zum Einsatz kommen, durch eine einfache Bearbeitbarkeit aus und sind deswegen in der Herstellung den NEM-Legierungen überlegen.

Welche mechanischen Eigenschaften eine Dentallegierung für Kronen- und Brückenarbeiten besitzen muß, hängt vom jeweiligen Einsatzzweck ab. So erfordern weitspannende Brücken z.B. eine erheblich größere mechanische Festigkeit als Brücken mit nur einem Zwischenglied oder Einzelkronen.

Ein weiteres Anwendungsfeld zahnärztlicher Legierungen ist das Löten. Dadurch erst wird es möglich, zwei verschiedene Legierungen, die nicht zusammen gegossen werden konnten, oder aber einzelne Kronen und Brückenelemente nachträglich miteinander zu verbinden.

Ferner wird Gold manchmal zur Oberflächenveredlung von Metallen eingesetzt. Man versucht durch Vergolden eine biologisch neutrale, gleichzeitig aber auch ästhetisch gute Oberfläche zu erzielen. So findet beispielsweise ein Vergolden von Prothesenteilen

- bei goldhaltigen Legierungen der Aufbrennkeramik, um der weißschimmernden Oberfläche eine mattgoldene Farbe zu geben;

- bei NEM-Legierungen, ebenfalls in der Aufbrenntechnik, zum Zwecke einer biologischen Neutralisation und der Vermeidung zu großer Oxidbildung an der Grenzfläche zwischen Keramik und Legierung, die sowohl die Haftung als auch die ästhetische Qualität der keramischen Verblendung beeinträchtigen könnte;

- bei Co-Cr-Legierungen in der Modellgußtechnik

(nach /181/)

statt. Zur Erzeugung dieses Goldüberzugs werden entweder Elektrolyte mit Zyanidkomplexsalzen wie z.B. $K[Au(CN)_2]$ (/181/) verwendet, oder man trägt eine goldhaltige organische Lösung auf die Metalloberfläche auf und bindet diese Schicht durch eine Wärmebehandlung unter Vertreibung der organischen Substanzen an die Metalllegierung.

4.1.2 Goldreduzierte Edelmetallegierungen (Blaßgolde)

4.1.2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Dem Zahnarzt stehen neben den zuvor genannten hochgoldhaltigen Dentallegierungen auch noch andere metallische Werkstoffe, die goldreduzierten EM-Legierungen, zur Verfügung. Wegen ihrer weniger intensiven Goldfärbung werden diese Legierungen oftmals als Blaßgolde bezeichnet.

Aus Kostengründen wurde bei diesem Legierungstyp der Goldgehalt reduziert und durch erhöhte Mengen an Pd und Ag ersetzt. Ihre geringere Dichte baut ihren Materialkostenvorteil noch weiter aus, da bei gleichbleibendem Volumen nach Gewicht bezahlt werden muß. Die weiße Farbe aufgrund der stark entfärbenden Wirkung von Pd scheint dagegen bisher weniger Zuspruch zu finden. Die Verarbeitungseigenschaften wie Gießverhalten, Polierbarkeit usw. entsprechen annähernd denen der hochgoldhaltigen EM-Legierungen. Der hohe Pd-Gehalt birgt jedoch die Gefahr einer verstärkten Gasabsorption während des Gußprozesses. Wäre aber die Pd-Menge zu niedrig, müßte aufgrund höherer Ag- und NEM-Anteile mit Verfärbungen der Dentallegierung im Mund gerechnet werden.

In Tabelle 4.2 wurde bereits die annähernde Zusammensetzung der edelmetallreduzierten Gußlegierungen angegeben. Dabei berücksichtigte man die im Bundesanzeiger Nr.192 (Juni 1981) veröffentlichten Richtlinien über die Zusammensetzung der Blaßgolde, wonach bei Gußlegierungen der Gehalt an Au und Pt-Metallen zwischen 60 und 75 Gew.% liegen sollte, während höchstens 20 Gew.% Unedelmetalle enthalten sein dürfen. Die Mindestmenge an Au wurde auf 50 Gew.% festgelegt.

Auch bei den Aufbrennlegierungen unterliegt der Anteil an Au und Pt-Metallen der goldreduzierten Legierungen den Richtlinien zufolge einer Beschränkung. Mindestens 75 Gew.% der Aufbrennlegierung muß aus Au und Pt-Metallen bestehen. Die obere Grenze wurde mit 95 Gew.% festgesetzt. Allgemein kann von der in Tab. 4.4 angegebenen Zusammensetzung ausgegangen werden.

Bei der Verwendung goldreduzierter Aufbrennlegierungen sind folgende Merkmale zu beachten:

- Legierungen dieses Typs besitzen zumeist aufgrund ihres hohen Pd-Gehaltes bereits keine Goldfärbung mehr. Es besteht daher die Möglichkeit, daß die weiße Metallfarbe als grau im Dentalporzellan durchscheint und ästhetisch min-

derwertige keramische Verblendungen auftreten (nach /210/).

- Ihre physikalischen Eigenschaften, wie z.B. ihr Schmelzintervall oder ihre Dichte sind dem des aufbrennfähigen Au-Pt-Systems überlegen. Auch ihre thermische Stabilität beim Aufbrennen der keramischen Massen und ihre Verarbeitungseigenschaften sind besser.

- Wie bei den edelmetallreduzierten Gußlegierungen werden diese Legierungen durch Zugabe von In und Sn gefestigt. Gleichzeitig dienen diese Elemente als Haftoxidbildner, die eine sichere Bindung zwischen dem Metallgerüst und den keramischen Massen gewährleisten.

- Negative Merkmale dieser Werkstoffe sind in der durch den hohen Pd-Gehalt bedingten Gefahr einer Gasabsorption zu sehen. Diese Gase können nicht nur Inhomogenitäten in der Legierung verursachen, sie führen z.T. beim anschließenden Keramikbrand zu einer Blasenbildung in der Verblendung (vgl. /265/). Die Folge sind ungünstige mechanische Eigenschaften der Keramik und eine schlechte optische Nachbildung der natürlichen Zahnhartsubstanzen. Durch Verwendung eines Keramiktiegels statt eines Graphittiegels beim Aufschmelzen läßt sich hierbei aber meist Abhilfe schaffen.

- Ag-haltige edelmetallreduzierte Aufbrennlegierungen neigen beim Keramikbrand in Verbindung mit empfindlichen keramischen Massen zu einer Grünfärbung der Verblendung. Es sollten deshalb entweder unempfindliche Keramiken verwendet werden oder der Brennvorgang in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgen.

- Der lin. Wärmeausdehnungskoeffizient liegt ungefähr zwischen $14,0$ und $14,6 \cdot 10^{-6}/K$ (/265/). Hierbei gehören die silberhaltigen EM-reduzierten Legierungen zu denen mit einer höheren Wärmeausdehnung. Sie erfordern nach dem Aufbrennen der keramischen Schichten eine längere Abkühlungsphase, um eine ausreichende Leuzitbildung und damit eine entsprechende Manipulation des lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten der Dentalkeramik zu höheren Werten hin zu bewirken.

Blaßgolde sind neben den mechanischen Eigenschaften auch in ihrem chemischen Verhalten den Au-Pt-Legierungen ebenbürtig (/101/). Sie können somit ihren Platz im Angebot namhafter Hersteller dentaler EM-Legierungen behaupten. Da der Kostenfaktor eine immer wichtigere Rolle spielt und für den Einsatz dieser kostengünstigeren Alternative spricht, treten sie sogar zunehmend in den Blickpunkt.

4.1.2.2 Anwendung

Verwendung finden Blaßgolde sowohl bei Inlays, Kronenringen, Kronen- und Brückenkonstruktionen als auch bei den Modellgüßen. Von goldreduzierten Implantatlegierungen war in der Literatur nicht die Rede. Dies deutet darauf hin, daß die Werkstoffe

an die keramischen Massen angepaßten Wert zu erhalten, ist ein hoher Pd-Anteil von Vorteil.

- Ein negatives Charakteristikum ist in den relativ hohen Pd-Mengen zu sehen. Hierdurch kann die Porosität des Gusses aufgrund verstärkter Gasabsorption gesteigert werden. Auch eine nicht ganz so exakte Nachbildung der Modellform und eine schlechte Bindung zur keramischen Verblendung bei den Aufbrennlegierungen können folgen.

- Ihre Eigenschaft, grundsätzlich nach dem Guß dendritisch zu erstarren und sich auch durch längere Wärmebehandlungen bei hohen Temperaturen nicht mehr vollständig homogenisieren zu lassen, läßt ihre Verarbeitung problematisch erscheinen.

- Eine weitere Schwierigkeit der Ag-Pd-Legierungen ist in den Verfärbungen im Mund zu sehen. Sie werden v.a. durch Silbersulfidbildung verursacht. Demnach sind Verfärbungen speziell bei hohen Ag-Gehalten zu befürchten.

Durch Cu kann die Gefahr noch vergrößert werden. So begünstigt man durch den Zusatz von Cu die Bildung einer Zweiphasenstruktur, bei der die zweite Phase entweder aus einer Ag- oder Cu-reichen Phase besteht, welche den positiven Effekt des Palladiums auf die Korrosionsbeständigkeit vermindert und mit der anderen Pd-reichen Phase eine galvanische Zelle ausbildet. Es sollte daher von Cu oder anderer in ähnlicher Weise fungierender Elemente als Legierungsbestandteil möglichst abgesehen werden.

- Ag kann beim Aufbrennen der keramischen Massen aber auch die Verblendung verfärben. So entsteht manchmal ein gelbgrüner Schimmer im Bereich der Metall-Keramik-Grenzfläche. Um diesen Effekt einzuschränken bzw. zu beseitigen, besteht die Möglichkeit, "Gold-Metall-Conditioners" einzusetzen. Sie fungieren als Barriere zwischen Metall und Keramik und verhindern, daß die keramische Verblendung mit der weißen Aufbrennlegierung in Berührung kommt. Bei Au-Metall-Conditioners reduziert die Deckschicht aus 24-Karat-Gold nach korrektem Aufbrennen den relativen Ag-Anteil in der Oberfläche der Legierung und senkt somit die Wahrscheinlichkeit einer Verfärbung.

- Bezüglich der Ausarbeitung (Abtrennen der Gußkanäle, Entgraten, Polieren etc.) entsprechen weiße EM-Legierungen ungefähr den Goldlegierungen. Der Grund dafür liegt in den mit denen der Goldlegierungen vergleichbaren Festigkeitswerten (vgl. Tab. 4.6).

- Verglichen mit den goldhaltigen Dentallegierungen sind erheblich niedrigere Materialkosten anzusetzen. Durch die geringe Dichte wird dieser Vorteil noch ausgebaut.

Eigenschaften	Ag-Pd-Legierung
Dichte in mg/mm ³	12 - 13
Schmelzintervall in K	1193 - 1323
Elastizitäts- modul in N/mm ²	95 000 - 100 000
Streckgrenze in N/mm ² nach dem Guß ausgehärtet	345 - 380 450 - 700
Brinellhärte in N/mm ² nach dem Guß ausgehärtet	1400 - 1700 2000 - 2800

Tab.4.6: Eigenschaften von Ag-Pd-Legierungen (nach /205/)

Es wird klar, daß v.a. bei Aufbrennlegierungen auf Pd-Ag-Basis mit Schwierigkeiten zu rechnen ist und sie bezüglich ihrer Handhabung den anderen EM-Legierungen zur Zeit noch unterlegen sind. Aufgrund der geringen Materialkosten erscheinen die weißen EM-Legierungen aber als eine interessante Alternative zu den goldhaltigen EM-Legierungen.

4.1.3.2 Anwendung

Das Einsatzfeld dieser Legierung deckt fast sämtliche Indikationen einer Dentallegierung für die Gußtechnik ab. Sie eignen sich für Inlays und Kronenringe. Bei der Anfertigung von Stiftaufbauten oder bei Langzeitprovisorien stehen die weißen EM-Legierungen ebenfalls in Verwendung. Ferner können Einzelkronen und Brücken mit und ohne Verblendung aus diesem Werkstofftyp gefertigt werden. Weiterhin ist im Zusammenhang mit der Modellgußtechnik von weißen EM-Legierungen die Rede. Diesem Anwendungsfeld kommt allerdings nur geringe Bedeutung zu, da ihre schnelle Kalthärtung den Versuch, eine Klammer nachzubiegen, durch einen Bruch der Modellgußprothese beenden kann. Demnach sind dem nachträglichen Anpassen des Modellgusses an die natürlichen Zähne enge Grenzen gesetzt.

Von Dentalimplantaten aus Ag-Pd- bzw. Pd-Ag-Legierungen ist nichts bekannt. Vermutlich kommen hier als Begründung ebenfalls die Materialkosten, die im Vergleich zu den verwendeten NEM-Legierungen schlechteren mechanischen Eigenschaften und möglicherweise ihre Körperverträglichkeit in Betracht.

4.2 Nichtedelmetallelegierungen

NEM-Legierungen haben bezüglich ihres mechanischen Verhaltens recht günstige Eigenschaften anzubieten: große Festigkeit, hohe

Elastizitätsgrenze usw..Es besteht somit Grund genug nach Modifikationen zu suchen, die auch den Biokompatibilitätsansprüchen genügen und die Biofunktionalität sicherstellen.Es existieren bereits heute einige NEM-Legierungen für den Dentalsektor, die diesen Forderungen weitgehend genügen.Die Wichtigsten werden nachfolgend vorgestellt.

4.2.1 Edelstahl

4.2.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Aufgrund ihrer Verfügbarkeit und den relativ günstigen Verarbeitungsmöglichkeiten gehören Fe-C-Legierungen zu den allgemein gebräuchlichsten metallischen Werkstoffen in der Technik. Sie können durch Zulegierung verschiedener Elemente und gezielte Wärmebehandlungen in ihren Eigenschaften dem jeweiligen Einsatzgebiet hervorragend angepaßt werden.Durch Kaltverfestigung besteht die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften noch weiter zu modifizieren.

Reines Eisen kann in Abhängigkeit von der Temperatur in drei verschiedenen Modifikationen vorliegen, als kubisch raumzentriertes α -Eisen (bis 1183 K), als kubisch flächenzentriertes γ -Eisen (zwischen 1183 und 1665 K) und danach bis zum Schmelzpunkt als kubisch raumzentriertes δ -Eisen.

Durch Zugabe verschiedener Elemente zu Fe-C-Legierungen lassen sich das Ferrit- bzw. das Austenitgebiet aufweiten.Die chemische Zusammensetzung ist dabei genauestens zu beachten, da geringe Abweichungen zu unerwünschten Änderungen der Eigenschaften führen können.

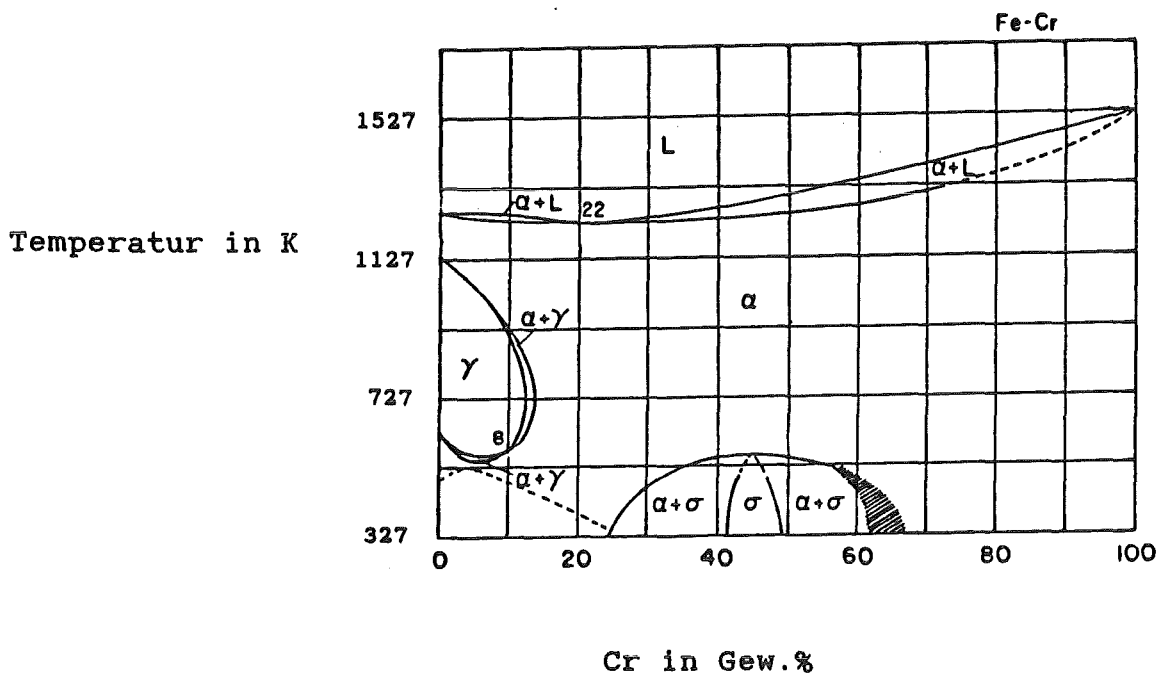


Abb.4.7: Binäres Phasendiagramm Fe-Cr (aus /240/)

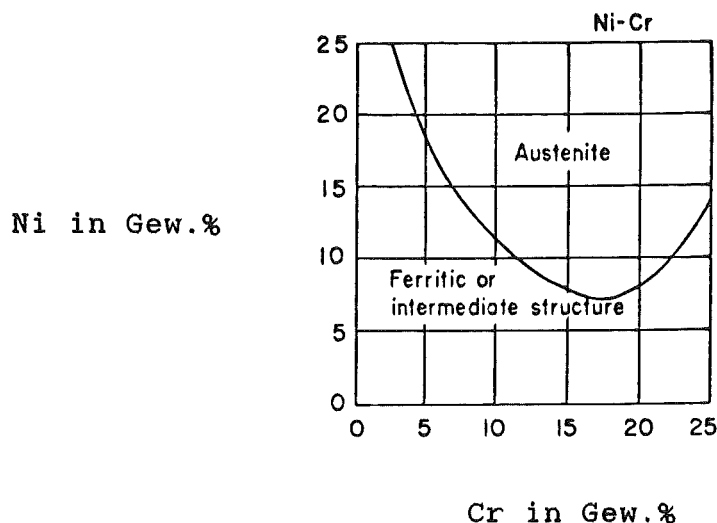


Abb.4.8: Der Effekt von Ni und Cr auf die austenitische Phase von Edelstahl (0,1 Gew.% C ; aus /240/)

Aus den vom American Institute of Steel and Iron angegebenen vier Gruppen rostfreier Stähle kommen für medizinische Zwecke nur die martensitischen Cr-Stähle bzw. die austenitischen Cr-Ni-Stähle in Betracht.

Der Typ 420 aus Tab.4.7 wird v.a. bei Instrumenten für den medizinischen Bereich eingesetzt. Wegen seiner ungenügenden Korrosionsbeständigkeit verwendet man ihn für Implantationszwecke jedoch nicht. Die austenitischen Cr-Ni-Stähle zeichnen sich dagegen durch eine gute Korrosionsbeständigkeit aus. Sie sind die wichtigste Gruppe der Edelstähle für Implantationszwecke. Wie in Abb.4.8 zu sehen ist, bleibt die Austenitstruktur bei entsprechenden Anteilen an Cr und Ni bis zur Raumtemperatur erhalten. Bei geringeren Gehalten an Ni und Cr besteht die Möglichkeit den Edelstahl einer Härtung durch Wärmebehandlung zugänglich zu machen (Martensitumwandlung). Damit verschlechtert sich aber gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit und man sollte auch hier - wie allgemein auf dem Biowerkstoffsektor erforderlich - einen Kompromiß zwischen ausreichenden mechanischen Eigenschaften und der Verträglichkeit im Körper suchen.

Der in der Implantologie am häufigsten verwendete Edelstahl ist der Typ 316 aus Tab.4.7. Bei diesem Material konnten durch Zugabe von Mo (Verhinderung von Lochfraßkorrosion) und Verminderung des C-Gehaltes (Vermeidung einer interkristallinen Korrosion durch Cr-Carbidausscheidungen) die Korrosionseigenschaften noch weiter verbessert werden. Die mechanischen Charakteristika dieses Typs und einer Modifikation mit noch geringeren C-Anteilen sind in Tab.4.8 nachzulesen.

AISI-Typ	Zusammensetzung in Gew.%			
	C	Cr	Ni	andere El.
Martensitischer Edelstahl:				
420	0,35-0,45	12-14	-	-
Austenitische Edelstähle:				
316	0,10 max.	16-18	10-14	2-3 Mo
316L	0,03 max.	16-18	10-14	2-3 Mo

Tab.4.7: Zusammensetzung von Edelstählen für den Biowerkstoffsektor (nach /240/)

Material	Zugfestigkeit in MPa	Streckgrenze in MPa	Dehnung in %
Typ 316 geglüht kaltverformt	min. 515	min. 205	min. 40
	min. 860	min. 690	min. 12
Typ 316L geglüht kaltverformt	min. 505	min. 195	min. 40
	min. 860	min. 690	min. 12

Tab.4.8: Mechanische Eigenschaften von Edelstählen nach /240/)

Im Gegensatz zu den EM-Legierungen verwendet man bei den Edelstählen für den Biowerkstoffsektor zumeist Schmiedelegierungen. Ihre Bearbeitung sollte unterhalb der Rekristallisationstemperatur erfolgen, um eine Kornvergrößerung und Inhomogenitäten zu vermeiden.

4.2.1.2 Anwendung

Der Einsatz von Edelstahl ist trotz seiner vorzüglichen Dauerwechselfestigkeit und guten Bearbeitbarkeit weitgehend zurückgedrängt worden. Der Grund dafür liegt in seiner im Vergleich zu den heute angebotenen Alternativen unzureichenden Korrosionsbeständigkeit im aggressiven physiologischen Milieu (vgl. /58/149/224/247/274/293/), so daß zum Teil erhebliche Abwehrreaktionen des Körpers durch die hohe Ionenfreigabe des Materials beim Einsatz als Biowerkstoff zu verzeichnen sind. Aber auch die Funktionsfähigkeit wird im Verlauf seiner Verwendung durch die fortschreitende Korrosion in Mitleidenschaft gezogen.

Man bevorzugt daher aufgrund unzureichender Biokompatibilität und Biofunktionalität i.a. andere Werkstoffe im Dentalwerkstoffsektor. Nur noch seltener werden Implantate, Prothesenbasen, Klammerdrähte oder Wurzelstifte aus Edelstahl gefertigt.

In Verbindung mit einer biokompatiblen Schutzschicht könnten Edelstahlimplantate aber wieder vermehrt in den Blickpunkt geraten. Es bestände dabei die Möglichkeit, ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften zu nutzen, ohne daß sich ihre ungünstige Körperverträglichkeit auswirkte.

4.2.2 NEM-Legierungen auf Ni-Cr-Basis

4.2.2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Die i.a. gußtechnisch zu verarbeitenden Legierungen auf Ni-Cr-Basis unterscheiden sich teilweise in Zusammensetzung und Eigenschaften recht erheblich voneinander. Auch gibt es keine Normen und Richtlinien, die verhindern, daß ungeeignete Ni-Cr-Legierungen auf dem Dentalmarkt vertreten sind. Es werden daher nur einige allgemeine Gesichtspunkte für diesen Werkstofftyp beschrieben.

Legierungen, die als Hauptbestandteile Ni und Cr enthalten, haben seit ihrem Erscheinen einige Entwicklungen zur Verbesserung ihrer biologischen und mechanischen Eigenschaften mitgemacht. So enthielten die Legierungen zu Anfang größere Mengen an Beryllium. Man wollte sich damit die positiven Wirkungen dieses Elements auf Gefügestruktur, Härte, Dehnbarkeit, Schmelzintervall und Fließfähigkeit der Schmelze (vgl./181/274/) zunutze machen. Der Be-Einsatz in Biowerkstoffen ist jedoch sehr umstritten. Speziell die Toxizität wurde und wird immer wieder diskutiert und führte zur Entwicklung Be-freier oder der zumindest erheblich an Be reduzierten Ni-Cr-Legierungen.

Auch die Hauptkomponente Ni ist heftig umstritten. So ist in der Literatur vielfach von toxischen und karzinogenen Wirkungen dieses Elements die Rede (/167/217/274/). Besonders die Zahn-techniker gelten durch Inhalation der Ni-Stäube als gefährdet. Bei Ni-Konzentrationen von über 80 Gew.% wird die Verwendung von Ni-Cr-Legierungen jedoch auch für die Patienten als gefährlich eingestuft. Weiterhin besteht die Gefahr einer Sensibilisierung durch Ni und den daraus folgenden allergischen Reaktionen.

Die Korrosionsbeständigkeit der Ni-Cr-Legierungen wird unterschiedlich beurteilt. Ob man den Grund dafür in den verschiedenen Legierungen oder im Testverfahren sehen muß, ist nicht bekannt. De Micheli und Riesgo (/66/) sprechen beispielsweise bei ihren Korrosionstests mit "Wiron S, Wiron 77 und Biobond" von korrodierten Regionen an allen drei Legierungen. Nach ihrer Meinung scheinen dabei höhere Ni-Konzentrationen eine gesteigerte Korrosionstendenz zur Folge zu haben. Bei Pourbaix (/247/) wird zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit die Addition der Elemente Mo, Mn, Cr, Co, Ga empfohlen. Die Dentalfirmen sprechen hingegen i.a. von einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit ihrer Legierungen.

Vielfach wird auf Schwierigkeiten bei der Verarbeitung hingewiesen. Man sollte beispielsweise keine Kohletiegel beim Aufschmelzen verwenden, um die Ausbildung harter Carbide und infolgedessen eine unphysiologische Härte der Legierung und ein nachteiliges Korrosionsverhalten zu vermeiden. In der Regel sind höhere Schmelztemperaturen erforderlich. Eine stärkere Kontraktion während der Abkühlphase der in Gußformen gegossenen Legierungen auf Ni-Cr-Basis gilt es durch entsprechende Wahl der Einbettmassen auszugleichen. Aber selbst dann ist die formgenaue Herstellung einer Dentalprothese nicht immer gewährleistet. Das Polieren dieser Werkstoffe wird durch ihre Härte erschwert. Auch das Löten und die Entfernung von defekten Kronen und Brücken aus dem Mund des Patienten durch den Zahnarzt ist problematischer als bei EM-Legierungen.

Man kann resümierend sagen, daß die Verarbeitung der NEM-Legierungen auf Ni-Cr-Basis schwieriger als die der EM-Legierungen ist und auf eine sorgfältige Fertigung der Prothesen zur Vermeidung von Fehlschlägen wesentlich mehr Wert gelegt werden muß als dies bei EM-Legierungen ohnehin üblich ist.

Ni-Cr-Legierungen weisen aber gegenüber den EM-Legierungen auch ganz entscheidende Vorteile auf. So ermöglichen die hervorragenden mechanischen Eigenschaften dieses Legierungstypus, wie hohes Elastizitätsmodul, große Zugfestigkeit usw. die Gestaltung grazilerer Metallgerüste oder weitspannenderer Brücken, die genauso belastungsfähig wie die wesentlich voluminöser zu konstruierenden EM-Modellationen sind. Auch begünstigt ihr mechanisches Verhalten den Einsatz als Implantatwerkstoff.

In Tab. 4.9 sind die Eigenschaften und die ungefähre Zusammensetzung von Ni-Cr-Legierungen dargestellt. Durch Zugabe der Elemente Al, Mo, Si, Mn und C können die Eigenschaften dieser Werkstoffe noch weiter modifiziert werden.

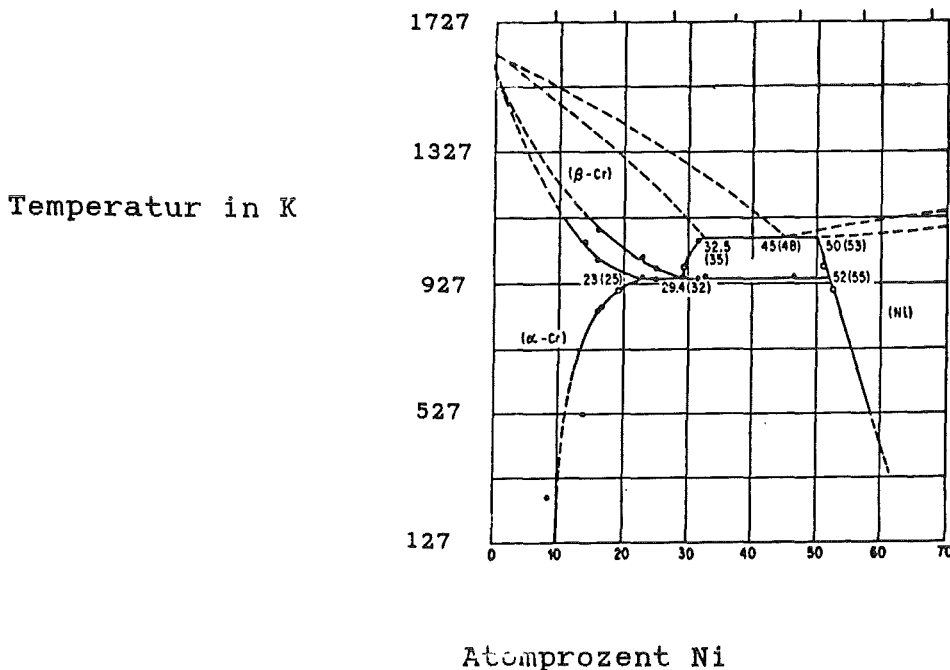


Abb. 4.9: Binäres Phasendiagramm Cr-Ni (aus /124/)

	Ni-Cr-Basislegierungen
Zusammensetzung in Gew.%	
Ni	75
Cr	20
Rest	Al, Mo, Si, C
Dichte in mg/mm ³	8
Schmelzintervall in K	1553 - 1673
Lin. therm. Ausdehnungs- koeffizient in 10 ⁻⁶ /K	12 - 14
Wärmeleitfähigkeit in W/m·K	40 - 60
Elastizitätsmodul in N/mm ²	185 000 - 215 000
Streckgrenze in N/mm ²	690 - 790
Brinellhärte in N/mm ²	3000 - 3300

Tab.4.9: Zusammensetzung und Eigenschaften dentaler Ni-Cr-Legierungen (nach /58/205/274/)

Sehr vorteilhaft ist die wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit der Ni-Cr-Legierungen. So kann man eine Reizung der Pulpa selbst bei äußerst dünnen Dentinschichten mit Kronen und Brücken aus diesem Material vermeiden bzw. spürbar verringern. Auch die geringere Gewichtsbelastung durch leichtere Metallkonstruktionen ist für den Patienten von Vorteil. Ein weiteres positives Merkmal sind die geringeren Materialkosten gegenüber sämtlichen EM-haltigen Alternativen.

4.2.2.2 Anwendung

Die ursprünglich speziell für die Verblendung mit keramischen Massen entwickelten NEM-Legierungen auf Ni-Cr-Basis finden z.T. auch bei den Gußlegierungen ihre Anwendung. Sowohl für Kronen und Brücken ohne und mit Kunststoffverblendung als auch für herausnehmbare Teilprothesen sind sie geeignet. Von Stiftaufbauten und Modellgüssen aus Ni-Cr-Legierungen ist ebenfalls in der Literatur die Rede. Für die Inlaytechnik scheiden sie wegen ihrer bisher allgemein schlechten Polierbarkeit aus.

Wie bereits erwähnt, werden diese Materialien auch als Aufbrennlegierungen eingesetzt. Sie zeichnen sich unter den NEM-Legierungen durch die günstigsten Verarbeitungseigenschaften und die beste Bindung mit den dentalkeramischen Massen aus. Durch ein wesentlich höheres Schmelzintervall kann die Standfestigkeit

des Metallgerüstes beim Aufbrennen der keramischen Verblendung im Gegensatz zu manchen hochgoldhaltigen Aufbrennlegierungen sicher gewährleistet werden.

Da genügend Oxidbildner in der Legierung vorhanden sind, müßten sie sich als Aufbrennlegierung besonders eignen. Beim Aufbrennvorgang kann es jedoch durch Oxidbildung an der Grenzfläche zwischen Keramik und Metall zu Verfärbungserscheinungen kommen. Speziell das dunkle Ni-Oxid und das eine Grünfärbung hervorrufende Cr-Oxid wären dabei für eine schlechtere Qualität des Zahnersatzes verantwortlich. Bei übermäßiger Oxidbildung bestände zudem noch eine andere Gefahr. Wanderten die Oxide während des Brennprozesses durch Diffusion in die Dentalkeramik, dann reduzierten sie den lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten der Keramik ganz erheblich (vgl. /209/). Es träten Restspannungen an der Grenzfläche auf, so daß entweder die Bindung zwischen Metall und Keramik erst gar nicht zustande käme oder schon geringe Belastungen zum Abplatzen der keramischen Verblendung führten.

Für Dentalimplantate kommen Ni-Cr-Legierungen gleichfalls in Betracht. Wegen ihrer umstrittenen Biokompatibilität sollte man aber gerade diesem Anwendungsfeld mit Skepsis begegnen. Es ist daher auch kaum verwunderlich, daß bis auf Smith und Williams (/274/) kein weiterer Autor die Verwendung von Ni-Cr-Basislegierungen bei Dentalimplantaten erwähnt.

4.2.3 Ni-Ti-Legierungen

4.2.3.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Ni-Ti-Legierungen gehören zu den in der Erprobung als Biowerkstoffe befindlichen sogenannten Memorylegierungen. Voraussetzung für derartige Legierungen ist, daß sie einer Martensit-Austenit-Umwandlung zugänglich sein müssen.

Der Werkstoff wird in seiner martensitischen Tieftemperaturphase verformt und behält seine Gestalt solange bei, bis die Temperatur A_s (Austenit start temperature) erreicht wird. Durch weitere Erhöhung der Temperatur auf A_f (Austenit finish temperature) wird der Werkstoff bei mäßigen Verformungsgraden ohne jegliche mechanische Einwirkung allmählich in seinen ursprünglichen unverformten Zustand übergeführt. Unterbindet man rechtzeitig eine weitere Wärmezufuhr, ist aber auch eine stufenweise Formänderung möglich.

Eine Umwandlung der Hochtemperaturform in die Niedertemperaturform erfolgt durch Abkühlung auf die Temperatur M_s (Martensit start temperature). Bei der Temperatur M_f (Martensit finish temperature) wird dann von dem Werkstoff die ursprüngliche Martensitgestalt wieder eingenommen (vgl. Abb. 4.10)

Durch geeignete Wahl der Legierungszusammensetzung können diese Umwandlungen in den jeweils erwünschten Temperaturbereichen stattfinden.

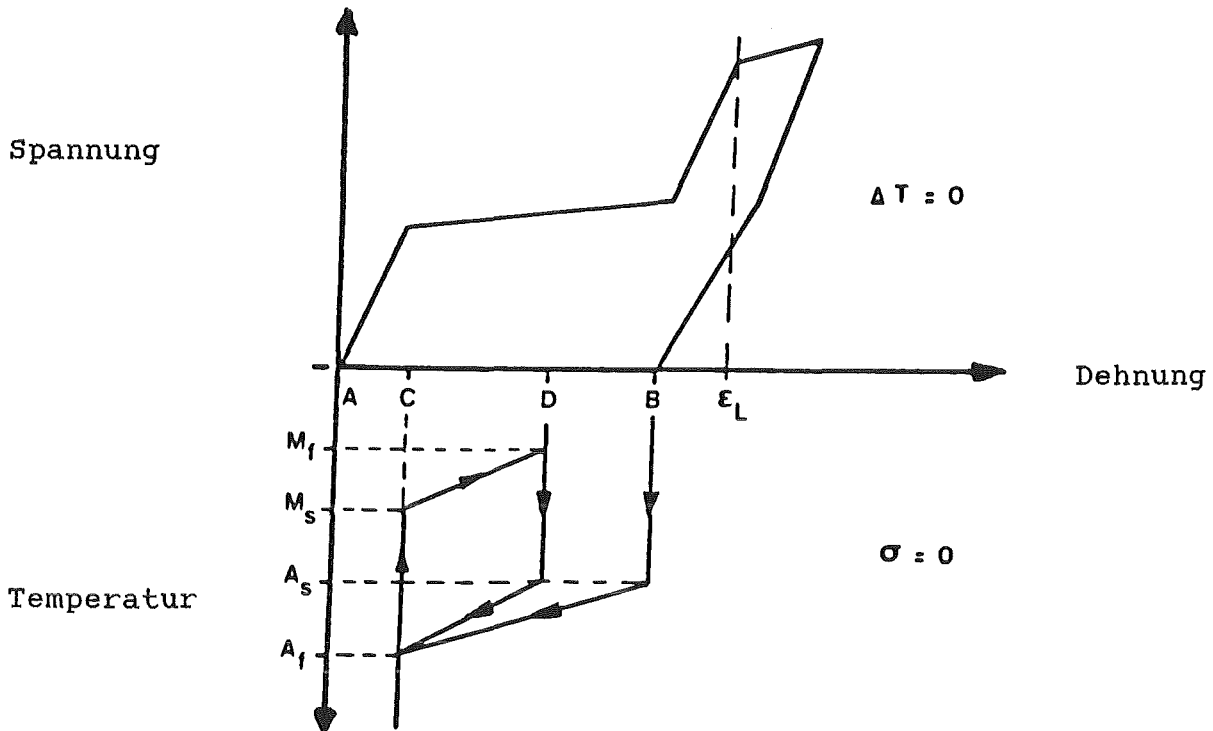


Abb.4.10: Memory-Effekt (aus /80/)

Diese allein durch Temperaturveränderung herbeigeführte Umwandlungsmöglichkeit einer Niedertemperaturform in eine Hochtemperaturform und umgekehrt kann viele Millionen Zyklen erhalten bleiben, so daß damit auch für den Biowerkstoffsektor diese interessante Werkstoffgruppe in Betracht kommt.

Ni-Ti-Legierungen erwiesen sich nach Implantation in Tieren als gut verträglich. Castleman et al. (/54/) beispielsweise beobachteten keine signifikanten Unterschiede zwischen Implantaten aus der Ni-Ti-Legierung 55-Nitinol und der allgemein als gut verträglich eingestuften Co-Cr-Legierung Vitallium. Gehrke et al. (/110/) stellten sogar ein direktes Knochenanwachsen ohne Bindegewebsschicht in Ratten fest, so daß auch von dieser Seite eine sehr gute Gewebeverträglichkeit vermerkt wird.

Häufig wird im medizinischen Bereich die Memorylegierung 55-Nitinol erwähnt. Ihre Zusammensetzung ist in Tab.4.10 angegeben. Sie besteht aus zwei Phasen, einer TiNi-Matrix mit Einlagerungen aus Ti_2Ni (vgl. /54/). Je nach Herstellungsbedingungen sind erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften dieser Legierung (Tab.4.11) zu erwarten. Sie sind in der jeweiligen Gefügestruktur begründet.

4.2.3.2 Anwendung

Da sich die Ni-Ti-Legierungen noch im Versuchsstadium befinden, kann man über ihren Einsatz im Dentalbereich nur mutmaßen. Civjan et al. (/55/) schlagen für 55-Nitinol folgende Anwendungsfälle vor:

- flexible Drahtklammern
- vorgespannte chirurgische Platten und Klammern zur Fixierung
- sich selbst verankernde Implantatvorrichtungen
- in der Zahnorthopädie bei Zahnspangen

4.2.4 Co-Cr-Legierungen

4.2.4.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Co-Cr-Legierungen werden schon seit Mitte der dreißiger Jahre in der Zahnmedizin verwendet. V.a. ihre hervorragende Korrosionsbeständigkeit, die besonders auf das Legierungselement Cr zurückzuführen ist, prädestinieren sie für den Einsatz als Zahnersatzwerkstoff. Sogar in den als aggressiv einzustufenden Körperflüssigkeiten bleibt ihre Passivierungsschicht stabil, so daß nur äußerst selten bei Co-Cr-Legierungen Korrosionserscheinungen und Verfärbungen anzutreffen sind (vgl. /149/292/). Nach den langjährigen Erfahrungen mit diesen mehrphasigen Co-Cr-Basislegierungen wird von einer guten Gewebeverträglichkeit ausgegangen (/224/247/293/).

Temperatur in K

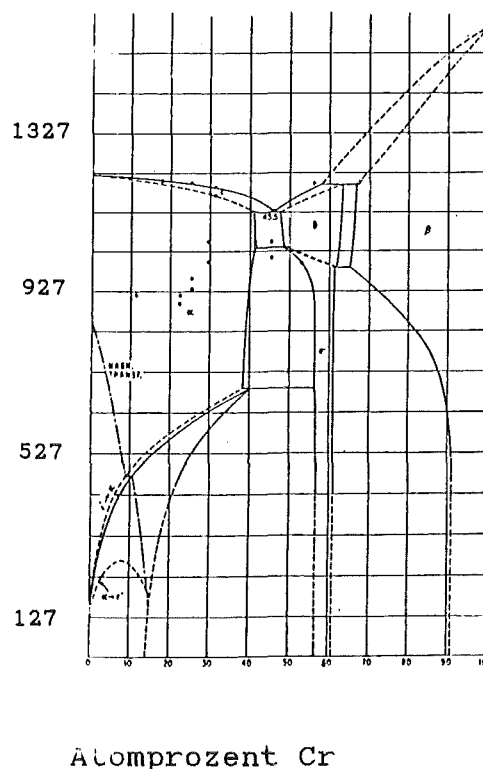


Abb.4.12: Binäres Phasendiagramm Co-Cr (aus /124/)

Diese i.a. relativ einheitlich zusammengesetzte Legierungsgruppe mit ca. 62 Gew.% Co, 30 Gew.% Cr, 5 Gew.% Mo (Rest andere Elemente) hat gegenüber den Ni-Cr-Legierungen den Vorteil, einen Verzicht bzw. eine Reduzierung der Elemente Ni und Be zu gestatten und somit die darauf basierenden Gefahren auszuschließen. Eine Gefährdung des Zahntechnikers durch Inhalation toxisch wirkenden Co-Staubs ist jedoch zu befürchten.

Allergische Reaktionen auf Co sind zwar bekannt, schränken die Anwendung aber wegen ihrer ausgesprochenen Seltenheit nur unwesentlich ein.

Die Wirkung der verschiedenen Bestandteile von Co-Cr-Legierungen ist in Tab.4.12 nachzulesen. Je nach Zusammensetzung können die Eigenschaften in einem weiten Rahmen variieren. Co-Cr-Legierungen sind daher für die verschiedensten Indikationen geeignet.

Element	Wirkung
Co	<ul style="list-style-type: none"> - härte- und festigkeitssteigernd - größere Steifigkeit - bewirkt dünnflüssige Schmelze
Cr	<ul style="list-style-type: none"> - verbessert Korrosionsbeständigkeit
Ni	<ul style="list-style-type: none"> - verringert Härte - steigert Dehnbarkeit
Mn	<ul style="list-style-type: none"> - steigert Dehnbarkeit - erhöht Feinkörnigkeit - vergrößert Härte - verbessert Festigkeit
Si	<ul style="list-style-type: none"> - härte- und festigkeitssteigernd
Mo	<ul style="list-style-type: none"> - härte- und festigkeitssteigernd - verringert Korngröße
C	<ul style="list-style-type: none"> - härtesteigernd - erhöht Versprödungsgefahr
W, F	<ul style="list-style-type: none"> - härte- und festigkeitssteigernd
Ti	<ul style="list-style-type: none"> - zugfestigkeitssteigernd - erhöht Bruchdehnung, steigert Duktilität - verstärkt Korrosionsbeständigkeit
Ta	<ul style="list-style-type: none"> - festigkeitssteigernd - bei höheren Konz. Versprödungsgefahr

Tab.4.12: Einfluß verschiedener Bestandteile von Co-Cr-Legierungen (nach /58/153/181/255/274/)

Ihr Vorteil gegenüber den EM-Legierungen besteht in dem wesentlich höheren Elastizitätsmodul, der i.d.R. noch höher als bei Ni-Cr-Legierungen liegt (vgl. Tab.4.13). Eine grazilere Gestaltung metallischer Gerüste oder von Brückenkonstruktionen grös-

serer Spannweite ist demnach viel eher möglich als bei EM-Legierungen. Ihre Streckgrenze und ihre Zugfestigkeit entsprechen annähernd einer gehärteten Goldgußlegierung. Beachtet werden sollte ihre hohe Härte und die geringe Bruchdehnung. Speziell die fehlende Duktilität ist ein begrenzendes Faktum, das bei der Prothesengestaltung berücksichtigt werden muß, um Sprödbrüche zu vermeiden.

Eigenschaften	Co-Cr-Legierung
Dichte in mg/mm^3	8
Schmelzintervall in K	1523 - 1723
lin. therm. Ausdehnungs- koeff. in $10^{-6}/\text{K}$	9 - 12
Wärmeleitfähigkeit in $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	40 - 60
Elastizitätsmodul in N/mm^2	205 000 - 230 000
Streckgrenze in N/mm^2	490 - 680
Brinellhärte in N/mm^2	3000 - 3700

Tab.4.13: Eigenschaften dentaler Co-Cr-Legierungen (nach /205/)

Die hervorragenden tribologischen Eigenschaften von Legierungen auf Co-Cr-Basis erschweren die Ausarbeitungsphase nach dem Guß erheblich. Es ist daher von einem Mehraufwand an Instrumentarium und Arbeitskraft bei diesen Legierungen auszugehen. Zur Kompensierung ihrer erhöhten Schwindung beim Abkühlen des Gußobjektes erfordern diese Werkstoffe spezielle Einbettmassen. Aber selbst dann ist eine gute Paßform des Gusses nicht immer garantiert. Ihr Schmelzintervall schränkt die Wahl geeigneter Einbettmassen und des Schmelz- und Gußverfahrens noch zusätzlich ein. Auch muß während des Schmelz- und Gießvorgangs dafür Sorge getragen werden, daß keine Kohlenstoffaufnahme zu einer unphysiologischen Härte durch Carbidbildung führt und die Qualität der hergestellten Prothese beeinträchtigt.

Der arbeitstechnische Mehraufwand wird aber durch einige Vorzüge wieder kompensiert. So ist neben den mechanischen Eigenschaften auch die Dichte hervorzuheben. Sie ist nur etwa halb so groß wie bei den Goldgußlegierungen. Zusammen mit der Tatsache, daß der Zahnersatz aus Co-Cr-Legierungen zierlicher angefertigt werden kann, bedeutet dies, daß die Prothese für den Patienten weder eine gewichtsmäßige noch eine finanzielle Belastung darstellt.

Für Implantate haben sich neben den Co-Cr-Mo-Legierungen auch Co-Cr-Ni-Mo-Legierungen bewährt. In Tab. 4.14 und 4.15 sind Beispiele zur Zusammensetzung und die Eigenschaften derartiger Legierungen aufgeführt.

Material	Zusammensetzung in Gew. %								Spez. Gew. Zugfestigk. Dehnung		
	Co	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	Fe	In mg/mm ³	In kg/mm ²	In %
Rein-Co	99,9	-	-	-	-	-	-	-	8,85	77-89	18-30
Vitallium	62,5	30,8	-	5,1	0,4	0,3	0,5	0,7	8,30	68	4
Nobillum	65,0	28,0	0,1	5,0	0,4	0,05	0,1	0,5	-	118	4
Wiel	66,2	27,0	-	4,5	0,35	0,4	1,0	<1,0	-	86	10
Croform	60,0	30,0	-	5,0	a	a	a	a	-	70	5
Virillum	67,9	24,1	1,4	5,3	a	a	a	a	-	67-69	10-11
Ticonium	28,7	27,4	37,5	4,6	0,2	0,2	-	-	-	-	-
Wiptam	45,5	28,3	24,4	-	0,1	1,1	0,7	-	-	93	55

a: Gehalt nicht genannt

Tab. 4.14: Zusammensetzung von Co-Legierungen für Implantatzwecke (nach /103/) in Gew. %

Eigenschaften	Co-Cr-Legierungen
Dichte in mg/mm ³	8,3 - 9,2
Zugfestigkeit in MPa	500 - 1200
Streckgrenze in MPa	320 - 830
Dehnung in %	1 - 55

Tab. 4.15: Eigenschaften von Co-Legierungen für Implantatzwecke (nach /103/)

Da es in jüngerer Zeit gelang, die Tendenz zur Kaltverfestigung durch Legierungszusätze zu vermindern, können in zunehmendem Maße auch Schmiedelegerungen eingesetzt werden. Wie bei den Gußlegierungen ist auch bei ihnen davon auszugehen, daß die kubisch flächenzentrierte α -Phase (Hochtemperaturphase) aufgrund der Reaktionsträgheit auch häufig bis zur Raumtemperatur erhalten bleibt (vgl. Abb. 4.12). Die Tendenz zur Umwandlung, in die

hexagonale Modifikation (Niedertemperaturphase) wird durch die Umformung begünstigt.

Schmiedelegierungen auf Co-Basis verfügen wegen der geringen Neigung zur Kaltverfestigung aber auch wegen ihres verminderten Co-Anteils über bessere mechanische Eigenschaften.

4.2.4.2 Anwendung

Co-Cr-Legierungen sind für die Inlaytechnik wegen ihrer mechanischen Eigenschaften ungeeignet. Auch der Einsatz als Kronen- und Brückenwerkstoff scheint problematisch, dennoch wird die Verwendung auf diesem Indikationsfeld vielfach für sinnvoll gehalten. So bieten verschiedene Dentalfirmen derartige Legierungen für diesen Zweck an. Bei herausnehmbaren Prothesen sind Co-Cr-Legierungen wegen ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaften und ihrer ausgezeichneten Gießfähigkeit allen anderen Werkstoffen überlegen. Sie sind für diesen Verwendungszweck daher unbestritten das bevorzugte Material. Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß für dieses spezielle Anwendungsfeld sogar eine Norm für Co-Cr-Legierungen existiert (DIN 13912).

Ein anderes Einsatzfeld ist für diesen Legierungstyp ebenfalls interessant. Sie eignen sich nämlich aufgrund ihrer guten biologischen Verträglichkeit für Dentalimplantate. Bereits in den dreißiger Jahren fanden sie in der Chirurgie Verwendung. Hierbei ist v.a. die Legierung "Vitallium" zu nennen.

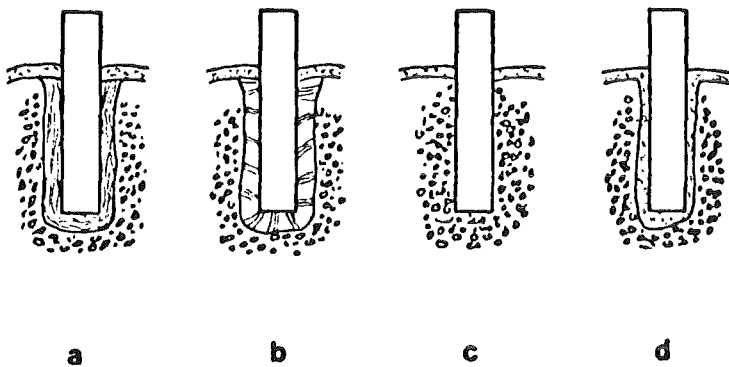
Zahnimplantate werden jedoch zur Zeit nur in Ausnahmefällen indiziert. Sie dienen entweder dem vollständigen Ersatz eines Zahns oder stellen in Form eines Pfostens die Basis für eine Zahnkrone dar. Je nach Lage oder Funktion werden sie in verschiedene Gruppen eingeteilt.

- Die einfachste Konzeption besteht aus Zahnimplantaten, die direkt ohne weitere Vorkehrungsmaßnahmen an die Stelle eines extrahierten Zahns eingesetzt werden. Zumeist schlugen dahingehende Versuche jedoch wegen unzureichender Stabilisierung des Implantates fehl. Es bildete sich gewöhnlich eine Kapsel aus faserigem (fibrösem) Bindegewebe, die nicht in der Lage war, wie eine periodontale Membran zu funktionieren und das Implantat in seiner Stellung zu halten. Auch wanderte oft das Epithelium um das Zahnimplantat herum (vgl. Abb. 4.13), so daß der letztendliche Ausfall nur eine Frage der Zeit war.

- Enossale Implantate dienen der Befestigung von Kronen. Sie werden in den Kieferknochen oder Alveolarknochen eingesetzt. Werkstoffe für derartige Implantate müssen daher nicht nur bezüglich des Weichgewebes biokompatibel sein, sondern dürfen auch den sie umgebenden Knochen nicht schädigen.

Es lassen sich negative Reaktionen des Körpers aber nicht immer ganz ausschließen. Besonders durch die Epitheliumwanderung ist die mechanische Stabilität gefährdet. Ferner können Infektionen, Knochenresorptionen und ein Funktionsausfall folgen.

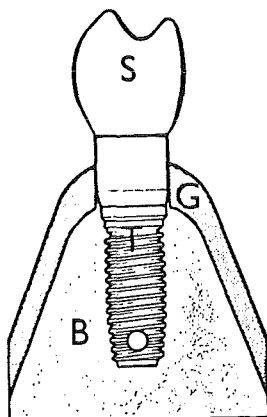
Die Gestalt enossaler Implantate ist recht vielfältig. Sowohl Schraubenimplantate, spiralförmige Versionen als auch Blattformen sind üblich (siehe Abb.4.14). Da unbelastete Implantate nach allgemeinem Konsens ein günstigeres Knochenwachstum und daher eine bessere Stabilisierung hervorrufen, werden zum Teil auch enossale Wurzelimplantate eingesetzt. Erst nach dem Heilungs- und Stabilisierungsstadium wird dann ein Pfosten auf der Implantatwurzel verankert, der als Basis für eine darüberliegende Krone fungiert (vgl./293/).



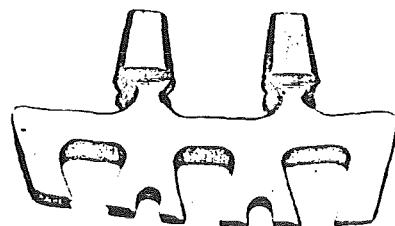
- Bild a: fibröse Kapsel mit parallel zur Implantatoberfläche ausgerichteten Kollagenfasern
 Bild b: pseudo-periodontale Membran
 Bild c: Ankylose
 Bild d: Epitheliumwanderung

Abb.4.13: Reaktionen auf enossale Implantate (aus /293/)

Schraubenimplantat



Blattimplantat



- T:Ti-Implantat
 B:Alveolarknochen
 G:Gingiva
 S:Kronenbasis

spiralenförmiges
Implantat

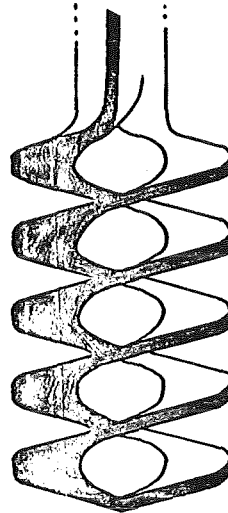


Abb.4.14: Implantatformen enossaler Implantate (aus /63/293/)

Subperiostale Implantate werden auf der Oberfläche des Knochens unter der Knochenhaut angebracht. Neben den generellen Schwierigkeiten muß man sie dabei auch noch für jeden Patienten individuell anfertigen. Die Verwendung gießfähiger Werkstoffe ist folglich notwendig.

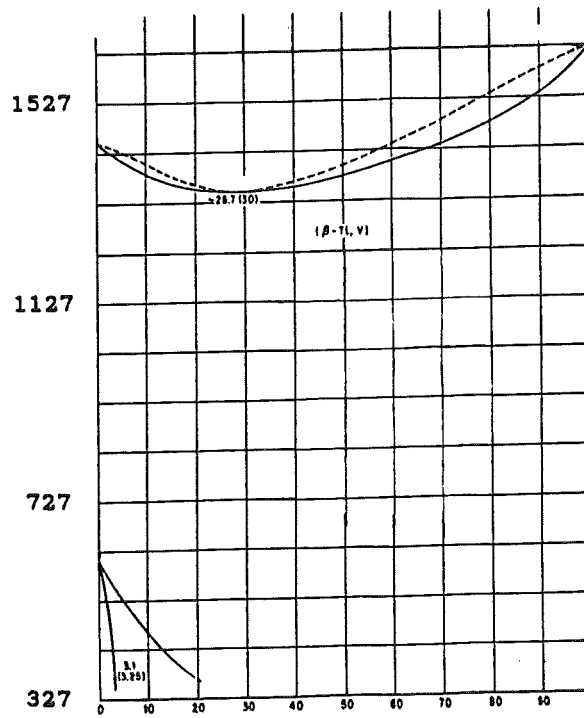
Vor allem subperiostale Dentalimplantate werden aus Co-Cr-Legierungen hergestellt. Hierbei sind sie den im weiteren Verlauf vorgestellten Implantatwerkstoffen überlegen. Nur sie besitzen eine ausreichend gute Vergießbarkeit zur paßgenauen Herstellung derartiger Implantate (/88/224/292/293/). Bei den anderen Implantationsverfahren und -formen existieren jedoch andere, bezüglich ihrer Biokompatibilität bessere Werkstoffe, die nur wegen ihrer schlechten Gießeigenschaften für den subperiostalen Anwendungsfall nicht in Frage kommen.

4.2.5 Titan und Ti-Legierungen

4.2.5.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

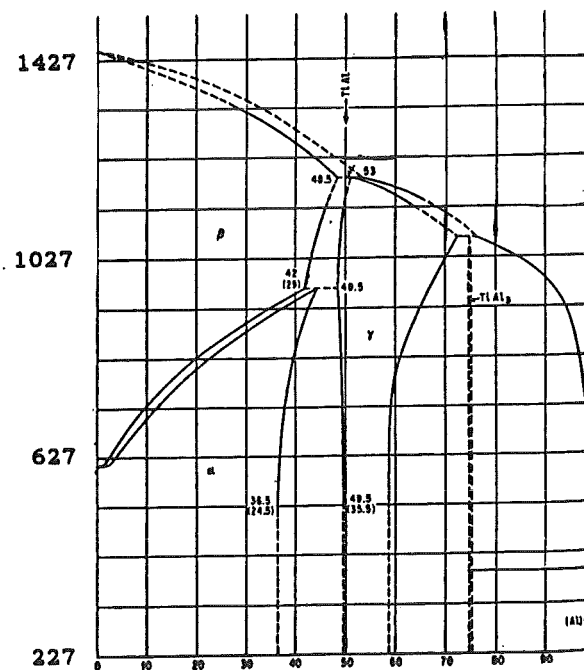
Das Metall Titan kann je nach Temperatur eine hexagonales Gitter (α -Ti: bis 1155 K) bilden oder in einer kubisch raumzentrierten Form (β -Ti: über 1155 K; vgl. Abb. 4.15) auftreten. Durch den Zusatz verschiedener Elemente kann man gezielt eine der beiden Gitterstrukturen stabilisieren (α -Phase: Al; β -Phase: Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ta, V; nach /139/).

Temperatur in K



Atomprozent V

Temperatur in K



Atomprozent Al

Abb.4.15: Binäre Phasendiagramme Ti-Al und Ti-V (aus /124/)

Titan ist ein hochreaktives Metall, das sofort bei Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff eine Oxidschicht bildet. Diese Passivierungsschicht ist äußerst stabil. Sie ist der Grund für die allgemein bekannte hervorragende Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität dieses Metalls (vgl. /58/63/88/247/293/). Mit

einem extrem hohen Schmelzpunkt eignet sich Ti allerdings nur schlecht für die Gußtechnik. Auch die hohe Reaktivität von Ti, die sich im Körper als ausgesprochen vorteilhaft erweist, stellt beim Gießen ein ernsthaftes Problem dar. So läßt sich eine Verunreinigungsgefahr durch O_2 und N_2 nicht ausschließen (Versprödung).

Zu Beginn der Verwendung von Ti in der Chirurgie richtete sich das Augenmerk v.a. auf reines Ti mit nur äußerst geringen Mengen an Sauerstoff und Eisen. Die günstigen mechanischen Eigenschaften konnten allerdings durch Zulegierung von Al und V noch weiter verbessert werden. So entstand z.B. die Legierung Ti6Al4V. Aufgrund der starken Toxizität des Legierungsbestandteils Vanadium werden mittlerweile auch V-freie Legierungen, wie z.B. die 2-phasigen Legierungen Ti5Al2,5Fe und Ti6Al7Nb (/272/) angeboten. Ihre Zusammensetzungen und Eigenschaften sind in Tab. 4.16 und 4.17 aufgelistet.

Titanium Alloys	C	H ₂	N ₂	O ₂	Fe	Al	V	Nb	Ta	Others	Ti	Weight %
<u>Ti pure</u>	<u>ISO 5832-2</u>											
Grade 1	<u>ASTM F 67</u>		0,10	0,015	0,03	0,18	0,20				Basis	max.
Grade 2			0,10	0,015	0,03	0,25	0,30				Basis	max.
Grade 3			0,10	0,015	0,05	0,35	0,30				Basis	max.
Grade 4			0,10	0,015	0,05	0,50	0,50				Basis	max.
<u>Ti-6Al-4V</u>												
Standard	<u>ISO 5832-3</u>		0,08	0,015	0,05	0,20	0,30	6,75	4,50		Basis	max.
								5,50	3,50			min.
ELI	<u>ASTM F136</u>		0,08	0,012	0,05	0,13	0,25	6,50	4,50		Basis	max.
								5,50	3,50			min.
<u>Ti-5Al-2.5Fe</u>	0,08	0,015	0,05	0,20	3,0	5,50				0,40	Basis	max.
					2,0	4,50				(0,10each)		min.
<u>Ti-6Al-7Nb</u>	<u>SN 056 512</u>		0,08	0,009	0,05	0,20	0,25	6,50	7,50	0,50	Basis	max.
								5,50	6,50			min.

Tab.4.16: Zusammensetzung von Ti und Ti-Legierungen (nach /272/)

Material	Streckgrenze in MPa	Zugfestigkeit in MPa	Dehnung in %
Ti			
1	170	240	24
2	275	345	20
3	380	450	18
4	485	550	15
Ti6Al4V	780	860	10
Ti5Al2,5Fe	895	1020	15
Ti6Al7Nb	800 - 1000	900 - 1100	10 - 15

Tab.4.17: Eigenschaften von Ti und Ti-Legierungen (nach /272/)

Ti und seine Legierungen besitzen neben ihrem guten biologischen und mechanischen Verhalten ferner den Vorteil, daß sie infolge ihrer geringen Dichte von ca. $4,51 \text{ mg/mm}^3$ (/232/) keine große gewichtsmäßige Belastung für den Patienten darstellen. Ein Nachteil ist in ihren ungünstigen tribologischen Eigenschaften zu sehen. Schon bei mittleren Lasten und Geschwindigkeiten sind große Verschleißraten zu befürchten. Eine Passivierung des Implantates findet dann nur unvollständig statt. Da derartige Beanspruchungen auf dem Gebiet der Dentalimplantate fast gänzlich fehlen, ist dieses negative Charakteristikum von Ti und Ti-Legierungen aber nur von geringer Bedeutung.

4.2.5.2 Anwendung

Aufgrund der großen Affinität zu O_2 und die darauf basierenden Probleme beim Gießen scheiden Ti und Ti-Legierungen für die Verwendung bei den im Gußverfahren herzustellenden Kronen, Brücken usw. aus. Manchmal wird Ti als Legierungsbestandteil (nur in geringen Mengen; z.B. "Dentitan" der Firma Krupp) verwendet. Aber bereits dann ist ein Vakuumguß angezeigt. Mit industriell gefertigten Implantaten kann man sich jedoch die Vorteile dieses Metalls zunutze machen. Gerade für Dentalimplantate ist eine gute Körperverträglichkeit - wie sie durch die Passivierungsschicht geschaffen wird - außerordentlich wichtig. Es diffundieren zwar trotz der äußerst stabilen Schutzschicht immer noch Ti-Ionen in geringen Mengen in das umliegende Gewebe und verfärben es, andere negative Auswirkungen von Ti-Implantaten sind laut Williams (/292/) jedoch unbekannt. Auch allergische Reaktionen scheinen nicht aufzutreten.

Ti-Implantate werden v.a. bei endossalen Implantaten verwendet. Es kann dabei von einer jahrelangen Lebensdauer ausgegangen werden, so daß man den Einsatz von Dentalimplantaten aus Ti und Ti-Legierungen als erfolgversprechend beurteilen kann (vgl. /63/292/293/). Für die subperiostale Indikation hingegen werden, wie bereits erwähnt, Co-Cr-Legierungen bevorzugt.

4.2.6 Tantal

Tantal ist ebenso wie Ti aufgrund seiner kaum löslichen Passivierungsschicht sehr inert und körperverträglich. Sein Schmelzpunkt von 3269 K (/232/) und seine extrem hohe Reaktionsbereitschaft mit Sauerstoff schließen die Verwendung dieses Metalls und seiner Legierungen für die Kronen- und Brückenprothetik aber auch für die ebenfalls nicht fabrikmäßig herzustellenden subperiostalen Implantate aus.

Die hohe Duktilität dieses Metalls muß durch geeignete Formgebung und Dimensionierung bzw. durch Kaltverfestigung oder Zugabe geeigneter Legierungsbestandteile kompensiert werden. Ta besitzt ein recht hohes spezifisches Gewicht, so daß es bei seinem Einsatz Probleme bezüglich der ohnehin aufgrund der erforderlichen massiven Form erheblichen Gewichtsbelastung für den Patienten schafft. In Tabelle 4.18 sind die Merkmale von Ta übersichtsmäßig zusammengestellt.

Eigenschaften	Tantal
Dichte in mg/mm^3	16,6
Vickershärte in MPa	500 - 1800
Zugfestigkeit in MPa	300 - 1000
Streckgrenze in MPa	200 - 930
Dehnung in %	10 - 40
Elastizitätsmodul in MPa	190 000
Ausdehnungskoeff. in $10^{-6}/\text{K}$	6,5

Tab.4.18: Eigenschaften von Tantal (nach /103/266/)

Ta wird i.d.R. als Werkstoff für endossale Implantate verwendet. Wegen seiner im Vergleich zu Ti ungünstigeren Eigenschaften kommt diesem Material aber nur geringe Bedeutung zu.

4.2.7 Niob

Niob besitzt einen Schmelzpunkt von 2688 K (/232/). Das Metall hat eine im Vergleich zu Ta günstigere Dichte (siehe Tab. 4.19). Niob gehört ebenfalls zu den hochreaktiven Metallen mit stabiler Passivierungsschicht. Somit ist die in vielen Tierversuchen bestätigte gute Körperverträglichkeit bezüglich Weich- und Hartgewebe (/245/266/) nicht weiter verwunderlich.

Bei manchen Indikationen befindet sich dieses Metall bereits im Einsatz beim Patienten (Schrauben und Rückgratstützimplantate). Auch im Dentalbereich wäre der Einsatz von Nb-Implantaten vorstellbar.

Eigenschaften	Niob
Dichte in mg/mm ³	8,66
Vickershärte in MPa	500 - 1800
Zugfestigkeit in MPa	300 - 1000
Streckgrenze in MPa	200 - 540
Dehnung in %	10 - 40
Elastizitätsmodul in MPa	115 000
lin.therm.Ausdehnungs- koeff. in 10 ⁻⁶ /K	6,9

Tab.4.19: Eigenschaften von Niob (aus /103/266/)

4.2.8 Amalgame

Auch die am häufigsten verwendeten Füllungswerkstoffe, die Amalgame, sollen nicht unerwähnt bleiben. Zu ihrer Herstellung wird ein Metallpulver mit flüssigem Quecksilber gemischt und es kommt zur Ausbildung einer intermetallischen Phase. Derartige Füllwerkstoffe für Zahnkavitäten sind weitaus härter als andere für Füllungen verwendete Materialien wie Kunststoff-Keramik-Composites. Sie eignen sich daher besonders für den hochbelasteten Seitenzahnbereich. Für Füllungen an den Frontzähnen sollten hingegen ästhetisch günstigere Werkstoffe vorgezogen werden.

Man unterscheidet bei den Dentalamalgamen zwischen Cu-reichen und Cu-armen Versionen. Bei den Kupferarmen besteht das Metallpulver aus einer Ag-Sn-Legierung (67-74 Gew.% Ag, 0-6 Gew.% Cu, 25-27 Gew.% Sn, 0-2 Gew.% Zn; aus /58/). Kupferreiche Werkstoffe enthalten in etwa 60-70 Gew.% Ag, 15 Gew.% Cu, 17 Gew.% Sn und geringere Mengen an Zn. Diese Materialien unterscheiden sich von der erstgenannten Alternative durch ein vollständiges Fehlen einer sogenannten γ_2 -Phase. Diese Phase stellt die elektrochemisch Aktivste dar. Sie verursacht die verstärkte Korrosionsanfälligkeit Cu-armer Amalgame (/58/181/221/247/). Aber auch Cu-reiche Füllungen neigen manchmal zur Korrosion. Das Korrosionsvolumen und die -geschwindigkeit sind bei ihnen jedoch um einiges geringer. In der Festigkeit übertreffen sie die Cu-armen Typen ebenfalls. Bei korrekt verarbeitetem Material reichen allerdings die mechanischen Eigenschaften Cu-armer Versionen durchaus.

Wie bei jedem anderen Füllungswerkstoff muß auch bei diesen Materialien die Wärmeleitfähigkeit beachtet werden. Sie ist deshalb so wichtig, weil ein gut leitendes Material bei dünnen Dentinschichten die Pulpa schädigen könnte. Genau dieses Problem tritt bei Amalgamen auf (vgl. Tab. 4.20). Sie besitzen eine im Vergleich mit anderen Füllungsmaterialien recht hohe Wärmeleitfähigkeit. Um ihr zu begegnen, sind daher bei großen Füllungen Zementunterfütterungen notwendig, die die Pulpa vor extremen Temperaturen schützen sollen.

Eine weitere Problematik steckt in der Verwendung von Hg. So kommt es vor, daß flüssiges Quecksilber in Form von kleinen Kügelchen bei der Herstellung einer Füllung vom Patienten verschluckt wird. Ihre Toxizität scheint jedoch bisher nicht erwiesen. Offensichtlich durchläuft das Hg den Körper, ohne nachweisbaren Schaden anzurichten.

Quecksilberdämpfe hingegen beurteilt man allgemein als giftig. Es stellt sich nunmehr die Frage, ob solche Dämpfe in gesundheitsschädigendem Maße aus den Füllungen entweichen. Combe und Dermann (/58/) vergleichen zu diesem Zweck die abgegebene Tagesdosis der Füllungen mit den maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen der Industrienationen und kommt zu dem Schluß, daß die durch Füllungen abgegebenen Dämpfe als ungefährlich einzustufen sind.

Amalgame weisen somit einige bemerkenswerte Nachteile auf. Daß sie dennoch zum Einsatz kommen, verdanken sie ihren mechanischen Eigenschaften. Sie konnten bisher noch von keinem anderen Füllungswerkstoff, der erst beim Patienten im Mund abbindet, erreicht werden. Es bleibt aber abzuwarten, ob Weiterentwicklungen bei den keramischen Massen und bei den Kunststoff-Keramik-Composits die biologisch und ästhetisch fragwürdigen Materialien nicht überflüssig machen.

Eigenschaften	Amalgame
lin. therm. Ausdehnungskoeff. in $10^{-6}/K$	20 - 28
Wärmeleitfähigkeit in $W/m \cdot K$	23
Elastizitätsmodul in N/mm^2	14 000
Brinellhärte in N/mm^2	900
Druckfestigkeit in N/mm^2	300 - 430

Tab. 4.20: Eigenschaften von Amalgamen (aus /205/)

5. Kunststoffe

Biokompatible Kunststoffe, die im Dentalbereich zum Einsatz kommen, zeichnen sich durch ihre i.d.R. relativ gute chemische Beständigkeit, ihre optischen Eigenschaften und ihre einfache Handhabung aus. Dennoch treten immer noch Verfärbungen bei Kunststoffmantelkronen, künstlichen Zähnen oder Kunststoffverblendungen von Metallkronen und -brücken auf. Der Verfärbungszeitraum hängt dabei sowohl vom Kunststoff selber, aber auch von möglichen Verarbeitungsfehlern ab. Selbst bei einer sehr sorgfältigen Präparation ist eine absolute Farbbeständigkeit nicht erreichbar (/142/193/205/218/).

Aufgrund ihrer geringen Härte wird ein Zahnersatz aus Kunststoff immer mehr abgetragen, was im Gegensatz zu keramischen Kronen die potentielle Schädigung natürlicher Zähne verhindert. Auch die Vermeidung von Kronenbrüchen bei Fehlbelastungen wird gelegentlich als Vorteil gegenüber den dentalkeramischen Massen angesehen. Dies beruht auf der höheren Elastizität und Plastizität der Werkstoffe. Sie müssen jedoch in weitaus voluminöseren Formen hergestellt werden als vergleichbare keramische Arbeiten.

Für Brückenkonstruktionen erscheinen Kunststoffe nicht zweckmäßig. Ihre Zug-, Druck- und Biegebruchfestigkeitswerte liegen dafür zur Zeit noch viel zu niedrig (/149/). Sie sind aus diesem Grund auch im Bereich der Dentalimplantate nur recht selten anzutreffen. Meist finden sie dort mit einer verstärkenden, biokompatiblen Keramik oder bei Implantaten, die keiner großen mechanischen Belastung ausgesetzt sind (z.B. als reiner Gewebeersatz) ihre Verwendung (/63/197/293/).

Weitere Nachteile von Kunststoffen sind in der mangelhaften Oberflächendichte (Porositäten, anpolierte Polymerisationsblasen, Rauigkeiten), ihrer Flüssigkeitsaufnahme, ihrer problematischen Sterilisierbarkeit und der Polymerisationsschwindung zu sehen. Ferner besteht die Gefahr, daß ein Kunststoff im Körper mehr und mehr zur Degradation (Abbau-, Zerfallsprozeß) neigt. Die Ursachen dafür können in thermischen Belastungen oder Bestrahlungen liegen, aber auch Proteine und Enzyme forcieren diesen Abbauprozess und verschlechtern somit die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Materials.




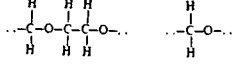
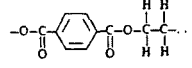
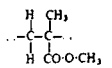

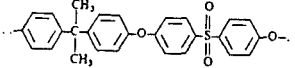
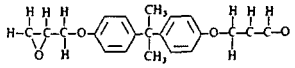
Bereits bei der Herstellung, Lagerung und der Sterilisation sollte demnach die Anfälligkeit des jeweiligen Kunststoffs auf die Umgebungsbedingungen und damit die Neigung zur Degradation immer berücksichtigt werden.

5.1 Polymethylmethacrylat (PMMA)

5.1.1 Aufbau und Eigenschaften

Das körperverträgliche PMMA gehört zu den amorphen thermoplastischen Kunststoffen (vgl. Abb. 5.1 und Tab. 5.1). Es ist für den Dentalbereich ausreichend stabil (Abb. 5.2) und läßt sich zur Imitation von Zahnhartsubstanzen oder der Gingiva leicht einfärben. Ungünstiger ist die Aufnahme von Flüssigkeiten und ihr Verhalten gegenüber γ -Strahlen zu beurteilen. In Abb. 5.3 sieht man, daß eine Sterilisation mit derartigen Strahlen zu einer

Zerstörung des Materials (Versprödung) führt und somit auf andere Verfahren zurückgegriffen werden muß.

Kunststoff	Strukturformel	Dichte in mg/mm ³	Kristallinität in %
Polyethylen (PE, HDPE)		0,92 - 0,97	55 - 95
Polypropylen (PP)		0,9 - 0,91	60 - 70
Polytetrafluor- ethylen (PTFE)		2,0 - 2,3	55 - 62
Polyacetal (POM)		1,41 - 1,42	70 - 80
Polyethylenglycol- terephthalat (PETP)		1,38	30 - 40
Polymethylmetha- crylat (PMMA)		1,18	amorph
Polyphenylen- oxid (PPO)		1,06	amorph
Polysulfon (PPOS)		1,24	amorph
Epoxidharz (EP)		1,2	hochvernetzt

Tab.5.1: Eigenschaften verschiedener Kunststoffe (aus /206/)

thermoplast.Kunststoffe Duroplaste

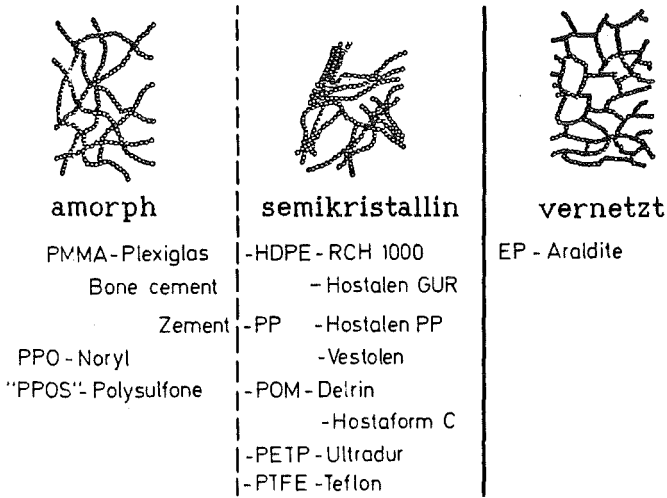


Abb.5.1: Polymere für den Biowerkstoffsektor (aus /206/; Abkürzungen siehe Tab.5.1)

	strong acids	oxidizing	strong organic	weak alkaline acids	strong alkaline	fatty oils
HDPE	⊕	-	+	+	+	+
PP	-	-	+	+	+	⊕
PTFE	+	+	+	+	+	+
POM	-	-	+	+	+	+
PETP	+	-	+	+	-	+
PMMA	⊕	⊕	-	+	⊕	+
PPO	⊕	+	+	+	⊕	+
"PPOS"	+	-	⊕	+	+	+
EP	-	-	⊕	⊕	⊕	+

⊕ resistant ⊕ generally resistant
 ⊕ moderately resistant ⊕ weakly resistant
 - not resistant

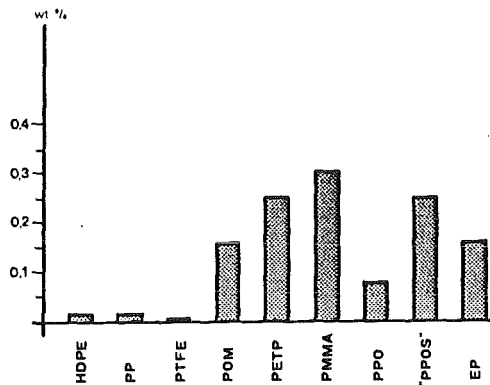


Abb.5.2: Chemische Widerstandsfähigkeit von versch.Kunststoffen
 a: Kontakt mit versch. Medien
 b: Flüssigkeitsaufnahme bei 50 % rel.Luftfeuchtigkeit (aus /206/)

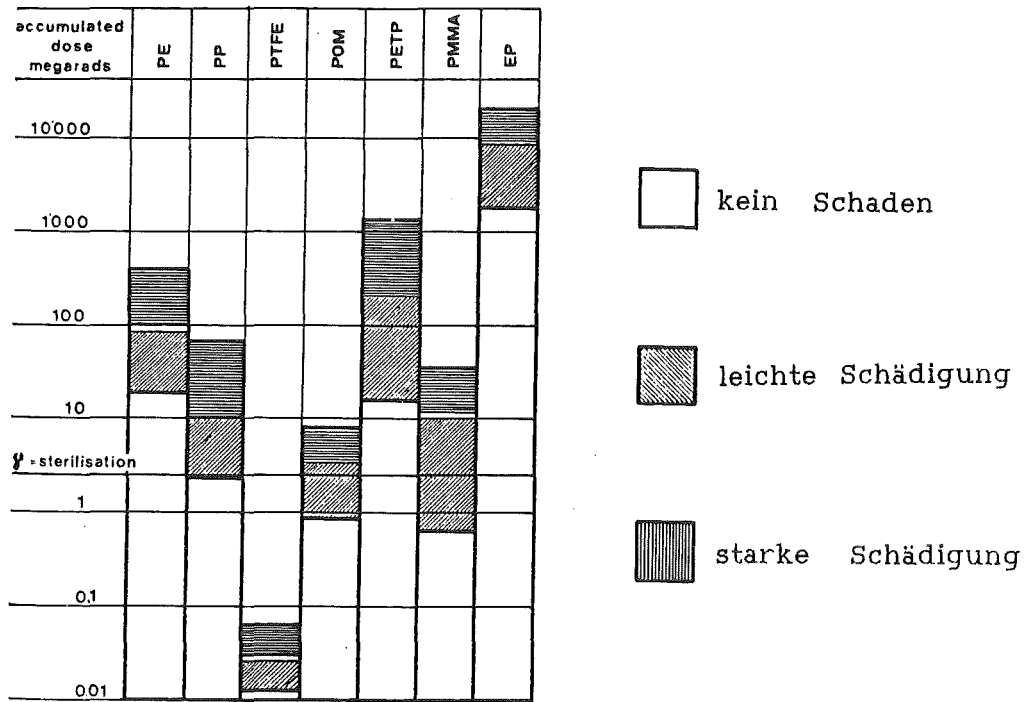


Abb.5.3: Widerstand von Kunststoffen gegen γ -Strahlen
(aus /206/)

PMMA kann im Gegensatz zu anderen Kunststoffen nicht nur als massiver Werkstoff sondern auch als Pulver und Monomerflüssigkeit geliefert werden. Es besteht daher die Möglichkeit, den Werkstoff an die Erfordernisse beim jeweiligen Patienten anzupassen und den Kunststoff im Mund (in situ) auspolymerisieren zu lassen. Dieser Vorteil birgt aber auch einige Schattenseiten. Die Polymerisationswärme kann u.U. zu einer Irritation des umliegenden Gewebes führen. Auch ein erhöhter Restmonomergehalt ist bei einer Kaltpolymerisation zu befürchten. So ist allgemein bekannt, daß die Monomerflüssigkeit toxisch wirkt. Die Polymerisationsschwindigkeit ist ebenfalls zu beachten.

Mit einer Dichte von nur $1,18 \text{ mg/mm}^3$ ist bei Oberkieferprothesen eine gute Haftung zu erzielen. Die geringe Wärmeleitfähigkeit, die einfache Bearbeitbarkeit und Reparaturmöglichkeit sprechen ebenfalls für ihren Einsatz. Ihre mechanischen Eigenschaften sind beim Hartgewebeersatz den Eigenschaften der Metalle unterlegen (siehe Tab.5.2), im Vergleich zu den keramischen Alternativen bieten sie bezüglich ihrer Elastizität aber auch Vorteile.

Eigenschaften	PMMA
Dichte in mg/mm^3	1,17 - 1,20
Zugfestigkeit in MPa	1,48 - 1,50
Dehnung in %	55 - 80
Elastizitätsmodul in GPa	3 - 7
Erweichungspunkt in K	373
Verformungstemperatur in K	413 - 433
Wärmeleitfähigkeit in $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	0,10 - 0,19

Tab.5.2: Eigenschaften von Polymethylmethacrylat
(aus /61/76/240/)

5.1.2 Anwendung

PMMA ist für Brückenkonstruktionen aufgrund der mechanischen Eigenschaften keine Alternative für Legierungen. Bei Kronen, künstlichen Zähnen oder Verblendungen im sichtbaren Bereich der Zähne kommen sie unter der Voraussetzung, daß die mechanische Beanspruchung nicht zu groß wird, zur Anwendung. Ferner werden herausnehmbare Prothesenbasen aus diesem Material gefertigt. Die mechanische Belastbarkeit wird hierbei durch ein Metallgerüst sichergestellt. Für die oben genannten Indikationen wird heißpolymerisierendes PMMA verwendet. Der Werkstoff wird dabei vom Zahntechniker einer abschließenden Wärmebehandlung unterzogen, so daß nur sehr geringe Restmonomeranteile enthalten sind.

Die Kaltpolymerisate aus PMMA werden v.a. von Zahnarzt verarbeitet und direkt beim Patienten eingesetzt. Sie dienen als Füllungen im Frontzahnbereich, in dem sie den Amalgamfüllungen wegen ihrer guten farblichen Anpassung an die natürlichen Zähne überlegen sind.

Durch den Einbau pulverförmiger keramischer Massen in den Kunststoff können aber auch die mechanischen Eigenschaften stark verbessert werden. Voraussetzung ist eine gute Benetzung der kleinen keramischen Partikel mit der Matrixphase. Ihre Eigenschaften sind in Tab.5.3 aufgelistet.

Eigenschaften	Kunststoff-Keramik-Verbundwerkstoff
lin.therm Ausdehnungskoeff. in $10^{-6}/K$	22 - 40
Wärmeleitfähigkeit in $W/m \cdot K$	0,5 - 0,7
Elastizitätsmodul in MPa	12 000 - 16 000
Zugfestigkeit in MPa	40
Druckfestigkeit in MPa	140 - 350
Brinellhärte in MPa	250 - 350

Tab.5.3: Eigenschaften von Kunststoff-Keramik-Composits
(nach /58/205/)

Kunststoffverblendungen können durch lichtpolymerisierende Kunststoffe auf PMMA-Basis im Munde des Patienten repariert werden. Es ist damit möglich, ein durch Abrasion des Polymerwerkstoffs sichtbar gewordenes Metallgerüst in situ abzudecken und den Zahnersatz ästhetisch zu verbessern.

Implantate auf PMMA-Basis werden im Dentalbereich v.a. zur Erhöhung des Alveolarkamms oder als Füllwerkstoff verwendet (/63/). Bei Zahnimplantaten kommen sie i.d.R. nur in Verbindung mit einer belastbaren zweiten Phase in Betracht (/293/). Mit derartigen Verbundwerkstoffen oder Stoffverbunden könnten sowohl die mechanischen Eigenschaften an das zu ersetzende Gewebe als auch die Körperverträglichkeit zum umliegenden Gewebe besser angepaßt werden. Zahnwurzelimplantate aus PMMA finden nach Lemons (/197/) zwar manchmal auch Verwendung, sie sind den Alternativen aus Metall jedoch stark in ihren mechanischen Eigenschaften unterlegen, so daß diese Indikation i.a. vernachlässigt werden kann.

5.2 Polyethylen (PE, HDPE, LDPE, UHMWPE)

5.2.1 Aufbau und Eigenschaften

Polyethylen gehört zu den teilkristallinen Thermoplasten (vgl. Abb.5.1). Ein Standardpolyethylen weist nach Domininghaus (/76/) folgende Eigenschaften auf:

- im Vergleich mit anderen Kunststoffen niedrige Dichte
- sehr gute elektrische und dielektr. Charakteristika
- sehr geringe Wasseraufnahme (siehe Abb.5.2)

- hohe Beständigkeit gegen chem. Angriff (vgl. Abb. 5.2)
- die Beständigkeit gegen Spannungsrißbildung nimmt mit der Molmasse zu
- gute Ver- und Bearbeitbarkeit

Man kann Polyethylen in Klassen mit unterschiedlicher Dichte und Molekulargewicht einteilen. Unter LDPE versteht man dabei ein Polyethylen mit niedriger Dichte, HDPE besitzt eine höhere Dichte und von UHMWPE wird bei Modifikationen mit großer Dichte und hohem Molekulargewicht gesprochen. Eigenschaften dieser drei Klassen sind in Tab. 5.4 aufgeführt. In Abb. 5.4 sind die verschiedenen mechanischen Eigenschaften von PE denen anderer Kunststoffe gegenübergestellt. Man sieht deutlich, daß dieses Material als Hartgewebeersatz mit mechanischer Beanspruchung kaum eingesetzt werden kann.

Eigenschaften	LDPE	HDPE	UHMWPE
Dichte in mg/mm^3	$\leq 0,920$	$\leq 0,954$	0,94
Schmelzbereich in K	378 - 383	403 - 408	398 - 408
Zugfestigkeit in MPA	7,6	23 - 40	21
Druckfestigkeit in MPa	-	18 - 25	25 - 28
Bruchdehnung in %	600	400 - 800	> 600
Elastizitätsmodul in MPa	96 - 260	410 - 1240	800 - 1000

Tab. 5.4: Eigenschaften von Polyethylen (nach /76/96/195/240/)

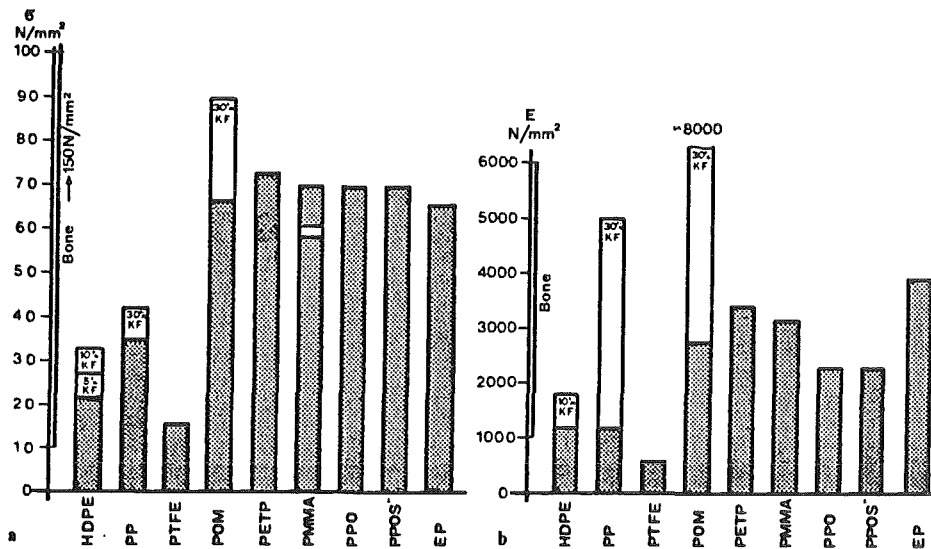


Abb.5.4: Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen (aus /206/;
a: Zugfestigkeit bei Raumtemperatur; b: Elastizitätsmodul)

Ihre gute Körperverträglichkeit, ihre ausgezeichnete chemische Beständigkeit, ihre Verformungsfähigkeit und Zähigkeit zählen neben der Sterilisierbarkeit durch γ -Strahlen zu den günstigen Eigenschaften dieses Werkstoffs. Auch die Gleiteigenschaften können in manchen Anwendungsbereichen (z.B. für Hüftgelenkpfannen) genutzt werden.

5.2.2 Anwendung

Während LDPE v.a. für Weichgewebeimplantate eingesetzt wird, bevorzugt man UHMWPE aufgrund der tribologischen Eigenschaften bei Hüftgelenksimplantationen. Im Dentalbereich wird Polyethylen bisher wenig Beachtung geschenkt. Nur Young et al. (/299/) sprechen von einem erfolgreichen Einsatz porösen Polyethylens als Wurzeloberfläche von Dentalimplantaten bei Hunden. Als besonders weichgewebeverträgliches Material kann PE jedoch zunehmend als Schutzschicht im Weichgewebekontaktbereich der Dentalimplantate in den Blickpunkt rücken. Auch Zahnimplantate aus Verbundwerkstoffen mit einer PE-Phase wären ein potentielles Indikationsfeld.

5.3 Polytetrafluorethylen (PTFE)

5.3.1 Aufbau und Eigenschaften

PTFE gehört zu der Gruppe der teilkristallinen Thermoplaste (vgl. Abb. 5.1). Es besitzt eine hervorragende chemische und thermische Beständigkeit (Abb. 5.2), welche auf der hohen Kristallinität und den geringen intermolekularen Kräften beruht (nach /76/). Selbst bis zu Temperaturen von 573 K ist PTFE in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Die hohe Thermostabilität

ermöglicht, daß der Werkstoff von Temperaturen zwischen 3 K und 533 K dauernd verwendbar bleibt. Dabei sind aber die Umwandlungstemperaturen dieses Materials in Abhängigkeit vom Druck zu beachten (Volumenänderung! ;/131/). Weiterhin kennzeichnend sind das geringe Adhäsionsvermögen und die niedrige Reibungszahl. Auch die Beständigkeit gegen Spannungsrißbildung ist zu erwähnen. Die mechanischen Eigenschaften sind weniger günstig und beschränken das Indikationsfeld für diesen gut verträglichen Biowerkstoff erheblich. Eine Sterilisierung durch γ -Strahlen (vgl. Abb. 5.3) sollte wegen der Versprödungsgefahr vermieden werden. In Tab. 5.5 sind Eigenschaften dieses Materials aufgelistet.

Eigenschaften	PTFE
Dichte in mg/mm^3	2,15 - 2,20
Zugfestigkeit in MPa	25 - 36
Bruchdehnung in %	350 - 550
Elastizitätsmodul in MPa	408
Druckfestigkeit in MPa	12
Schmelztemperatur in K	600

Tab. 5.5: Eigenschaften von Polytetrafluorethylen (aus /76/)

5.3.2 Anwendung

PTFE wird hauptsächlich als Nahtmaterial und bei Gefäßprothesen verwendet. Im Dentalbereich kommen sie bisher kaum zum Einsatz. Nur Lemons (/197/) erwähnt den Gebrauch dieses Werkstoffs als Zahnwurzelimplantat. Wegen seiner mechanischen Eigenschaften dürfte er jedoch im Vergleich zu den möglichen Alternativen nur äußerst geringe Bedeutung besitzen.

Auch dem Einsatz bei Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden sind erhebliche Grenzen gesetzt. So bestehen i. d. R. enorme Schwierigkeiten, einen festen Verbund mit einer zweiten Phase herzustellen. Ein Composit aus PTFE und Kohlenstoffasern könnte jedoch im Dentalbereich eingesetzt werden. Schon seit einigen Jahren ist ein derartiges Material mit dem Namen Proplast im Handel erhältlich. Es dient der Alveolarkammerhöhung (siehe /63/293/).

5.4 Andere Kunststoffe

Es existieren noch andere Kunststoffe, die als Biomaterialien Verwendung finden. Darunter fallen die relativ thromboresistenten Polyurethane, Polyethylenterephthalat, Polydimethylsiloxan (Silikon), Polyoxymethylen (Polyacetal), Polypropylen u.a.. Diese Werkstoffe werden v.a. bei Gelenkersatz, für Gefäße, als chirurgisches Nahtmaterial oder in der plastischen Chirurgie eingesetzt. Im Dentalbereich sind sie jedoch kaum vertreten, so daß eine weitere Beschreibung unnötig erscheint.

6. Implantatmaterial Kohlenstoff

Die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs gehören zu den bioinerten Materialien. Man unterscheidet dabei:

- Glaskohlenstoff
- LTI-Kohlenstoff (LTI=low temperature isotropic)
- ULTI-Kohlenstoff (ULTI=ultra low temperature isotropic)

Glaskohlenstoff, auch Polymerkohlenstoff genannt, ist ein isotropes Material geringerer Festigkeit als der sehr häufig verwendete LTI-Kohlenstoff. Die Herstellung von Glaskohlenstoff erfolgt durch kontrollierte Pyrolyse von Polymeren. Die Materialdicke ist auf 4 mm begrenzt (/84/), was das Indikationsfeld dieses Werkstoffs erheblich einschränkt. Auch lassen sich die tribologischen Eigenschaften für einige Gebiete als unzureichend einstufen.

LTI-Kohlenstoff wird auch z.T. als pyrolytischer Kohlenstoff bezeichnet. Er wird bei Temperaturen zwischen 1473 und 1773 K durch Pyrolyse eines Hydrocarbongases (z.B. CH_4) im CVD-Verfahren hergestellt. Der sich abspaltende Kohlenstoff schlägt sich dabei auf einem hochtemperaturfesten Substrat (z.B. Graphit) nieder. Das Material besitzt günstige Festigkeits- und Verschleißigenschaften, die durch geeignete Variation der Prozessparameter Temperatur, Gaszusammensetzung, Kontaktzeit etc. und durch Zugabe von Si (zwischen 5 und 12 Gew.%) noch weiter verbessert werden können. Die maximale Schichtdicke auf den Substraten beträgt 1 mm (/84/). LTI-Kohlenstoff ist die bisher am häufigsten eingesetzte Kohlenstoffmodifikation im Biowerkstoffsektor (Tab.6.1).

Kohlenstofftyp	Klinische Anwendung	Entwicklungsstadium
CVD-C (Pyrokohlenstoff, LTI, Si-LTI)	Herzklappen, Zahnsockel perkutane und transkutane Elemente, Implantate für Finger und Zehen	
Glaskohlenstoff	perkutane und transkutane Elemente, Elektroden, Harz- schlittmacher, Paukenhöhen- drainagen	Herzklappen
Kohlenstofffasern (Täue, Gewebe, Bänder)	Band- und Sehnenersatz	
Kohlenstoffaserverst. Kunststoffe (CFK)	Zahnstütze	Hüftgelenkschaft, Knochen- platten, Knochennägel, Zahn- implantate
Kohlenstoffaserverst. Kohlenstoff (CFC)		Hüftgelenkschaft, Knochen- platten, Zahnsockel
Kohlenstoff/SiC		Gleitkomponenten

Tab.6.1: Einsatz von Kohlenstoffmodifikationen auf dem Biowerkstoffsektor (aus /145/)

ULTI-Kohlenstoff findet bei Stoffverbunden Anwendung. Es ist durch die niedrigen Temperaturen und den geringen Druck des PVD-Verfahrens möglich, auf Substrate sehr verschiedener Natur (Keramiken, Polymere, Metalle) dünne Kohlenstoffschichten ($<1 \mu\text{m}$; /84/) aus der Gasphase abzuscheiden. Die mechanischen Eigenschaften des Substrates können demnach mit der Körperverträglichkeit der Schutzschicht aus ULTI-Kohlenstoff (Werkstoffverbund) gepaart werden.

Bei allen Carbonstrukturen sind planare hexagonale Felder mit starken kovalenten Bindungen vorhanden. Die Bindung zwischen den einzelnen Schichten erfolgt über van der Waals'sche Kräfte. Z.T. existieren aber auch zusätzliche Querverbindungen, die für einen hochfesten pyrolytischen Kohlenstoff außerordentlich wichtig sind.

Pyrolytischer Kohlenstoff, aber auch Glaskohlenstoff gehören zu den wenig kristallinen Kohlenstoffmodifikationen, bei denen benachbarte Schichten nicht gegeneinander geordnet sind und somit nur eine zweidimensionale Ordnung (turbostratische Struktur; vgl. Abb. 6.2 ; /38/) besteht.

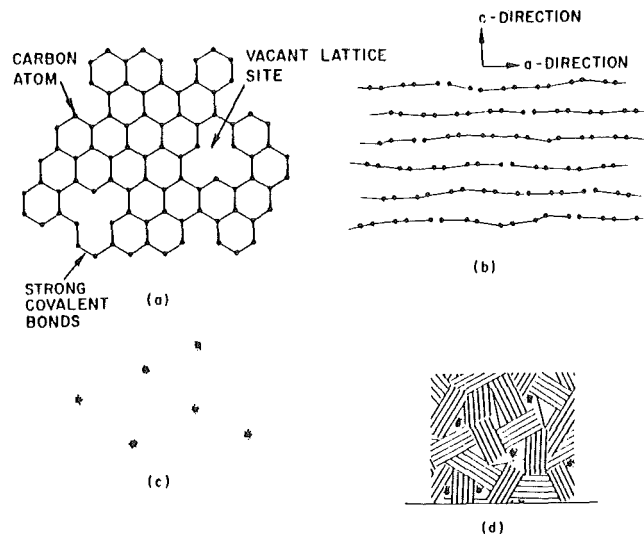


Abb. 6.1: Schematische Atomanordnung in wenig kristallinen Carbonen (aus /38/)

- a: eine einzige Schicht
- b: parallele Schichten in einem Kristalliten
- c: ungebundener Kohlenstoff
- d: Ansammlung von Kristalliten, einzelnen C-Ebenen und ungeordnetem Kohlenstoff

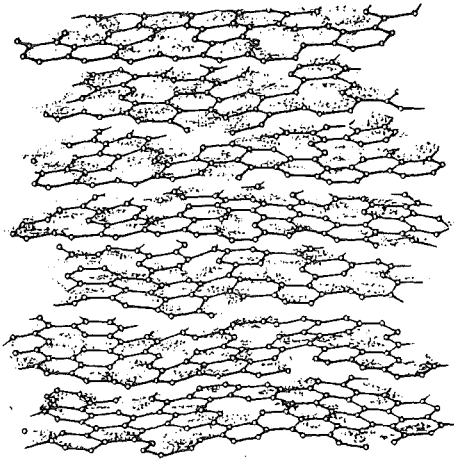


Abb.6.2: Turbostratische Kohlenstoffstruktur (/38/)

Biowerkstoffe aus Kohlenstoff gehören zu den am meisten biokompatiblen Materialien. Sie können sowohl in Kontakt mit Blut als auch im Hart- und Weichgewebe zum Einsatz kommen. Daneben besteht mit ihnen die Möglichkeit, Implantate hoher Festigkeit und geringer Steifigkeit herzustellen, die auch bei zyklischen Belastungen keinen Festigkeitsverlust befürchten lassen müssen. Die Elastizität dieser Werkstoffe ist dabei günstigerweise mit Knochen vergleichbar (Tab.6.2).

Eigenschaften	Glas-C	LTI-C	LTI-C mit Si
Dichte in mg/mm ³	1,5	1,5 - 2,1	2,0 - 2,2
Elastizitätsmodul in GPa	24	28	28 - 31
Druckfestigkeit in MPa	172	517	575
Biegefestigkeit in MPa	70 - 255	270 - 550	550 - 620
Dehnung in %	0,8 - 1,3	1,6 - 2,1	2,0

Tab.6.2: Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffmodifikationen (aus /34/36/80/240/)

Im Dentalbereich wird hauptsächlich pyrolytischer Kohlenstoff (LTI und LTI-Si) eingesetzt. Die Materialien finden als Zahnwurzelimplantate Verwendung. Wegen ihrer ungünstigen schwarzen Farbe muß aber darauf geachtet werden, daß sie im Randbereich zwischen Zahnkrone und Gingiva nicht mit der Zeit sichtbar werden.

Verbundwerkstoffe aus einer Kunststoffmatrix mit eingelagerten Kohlenstoffasern (CFK) kommen auch bei Zahnstiften in Betracht. Für Zahnimplantate befinden sie sich noch im Erprobungsstadium (/145/). Als Kunststoffe für CFK-Materialien bieten sich ultrahochmolekulares PE und Epoxidharze an. Eine ausreichende Benetzung und Haftung ist für die Herstellung derartiger Verbundwerkstoffe zwingende Voraussetzung.

7. Dentalkeramische Werkstoffe

7.1 Geschichte der Dentalkeramik

Schon ab dem Jahre 1792 stellte Dubois de Chemant Gebisse aus Porzellan her. Die schlechten mechanischen Eigenschaften setzten aber enge Grenzen, nur aus ästhetischen Gesichtspunkten fanden daher diese Gebisse ihre Verwendung. Zur Nahrungsaufnahme eigneten sie sich nicht und wurden, um einen Bruch zu vermeiden, vor jeder Mahlzeit entfernt.

Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts meisterte die Zahnärzteschaft die Kunst der Dentalkeramik. Hervorzuheben ist dabei v.a. Dr. Land, der im Jahre 1889 ein Patent über die Herstellung von Jacketkronen anmeldete, die nicht mehr herausgenommen werden mußten. Porzellaninlays folgten einige Jahre später. Im weiteren Verlauf entwickelte man immer bessere keramische Massen, günstiger gestaltete Zahnprothesenformen und vorteilhaftere Fertigungstechniken, so daß keramische Zähne für herausnehmbare Prothesen und Jacketkronen neben ihrer bemerkenswerten Biokompatibilität, ihrer unübertroffenen guten Nachbildung der natürlichen Zähne auch halbwegs akzeptable mechanische Eigenschaften anzubieten hatten.

Ihre für Brückenkonstruktionen unzureichende Festigkeit forcierten dann die Versuche, durch Dentallegierungen den keramischen Zahnersatz zu verfestigen. Unter diese Rubrik fallen beispielsweise Pt-folienverstärkte Jacketkronen und auch die Metallkeramik, welche aus einem metallischen Gerüst und einer keramischen Verblendung gefertigt wird.

Mit der Entwicklung neuer, stark verbesserter keramischer Massen und Herstellungstechniken wächst das Interesse an der Dentalkeramik immer mehr. Besonders die anderen Werkstoffen überlegene Körperverträglichkeit, welche in den frühen Jahren des Zahnersatzes gegenüber funktionellen Gesichtspunkten nicht soviel Berücksichtigung fand, trug das Ihre dazu bei. Mittlerweile werden sogar Dentalimplantate aus keramischen Materialien angeboten, welche sich in der Praxis bereits bestens bewährt haben.

Selbst unter der Annahme daß das Kariesproblem in der Zukunft beseitigt werden sollte, müßten infolge der natürlichen Abrasion der Zahnhartsubstanzen, eventueller Unfallfolgen oder möglicher Umwelteinflüsse Zahnersatzwerkstoffe zur Verfügung gestellt werden, die der länger lebenden Bevölkerung einen ästhetischen, körperverträglichen und funktionstüchtigen Ersatz ihrer natürlichen Zähne gewährleisten. Es ist daher zu erwarten, daß keramische Werkstoffe in Anbetracht vermehrter werkstoffkundlicher Kenntnisse und immer neuerer günstigerer Herstellungstechniken auf diesem Gebiet das Material der Zukunft sein wird (in Anlehnung an /42/149/209/274/).

7.2 Charakteristika zahnärztlich verwendeter Keramiken

Die im Dentalbereich in Anwendung stehenden Keramiken besitzen eine hervorragende Biokompatibilität. Sie unterscheiden sich dabei in ihrer Wirkung auf den Körper zum Teil jedoch erheblich voneinander. Während sich beim üblichen Zahnersatz das Interesse

auf inerte Werkstoffe richtet, finden bei Implantaten z.T. auch oberflächenaktive Dentalkeramiken ihre Verwendung.

Zahnärztliche keramische Werkstoffe müssen häufig ästhetischen Ansprüchen genügen. So unterliegen sie im sichtbaren Bereich zur Imitation natürlicher Zahnhartsubstanzen gewissen farblichen Beschränkungen. Zusätze von Metalloxiden helfen hierbei eine individuelle Farbabstimmung zu schaffen.

Probleme sind von der Seite der mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Keramische Materialien sind spröde und besitzen meist nur geringe Zug- und Biegebruchfestigkeit. Gegen Druckbelastungen sind sie jedoch recht widerstandsfähig. Folglich sollten sie nur derartigen Belastungen ausgesetzt oder durch geeignete Formgebung den anderen Beanspruchungsarten entsprechend angepaßt werden.

7.3 Dentalkeramische Massen für Jacketkronen, Inlays und künstliche Zähne bei herausnehmbaren Prothesen

7.3.1 Aufbau und Eigenschaften

Keramischer Zahnersatz besteht vorwiegend aus einer Glasphase. Je nach der zu betrachtenden Schicht sind darin in größeren oder kleineren Mengen Kristalle eingelagert. Besonders in der sogenannten Grundmasse, der innersten Schicht eines keramischen Zahnersatzes (vgl. Abb. 7.1), ist ein hoher Anteil an Kristallen vorzufinden. In den darüberliegenden Schichten, den Dentin- und Schmelzmassen, schadeten eine größere Anzahl von Kristallen nur der Transparenz der gefertigten künstlichen Zähne oder Jacketkronen.

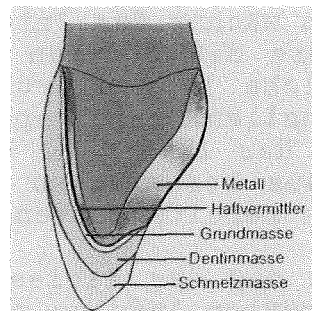


Abb. 7.1: Aufbau einer künstlichen keramischen Krone (aus /67/)

Vielfach ist auch heute noch statt der Bezeichnung "dentalkeramische Zähne" der Begriff "Porzellanzähne" anzutreffen. Dieser Ausdruck ist aber nicht ganz korrekt. So weist das Porzellangefüge eine Vielzahl von aus der Schmelzphase auskristallisierten, nadelförmigen Mullitkristallen auf, die als typisches Merkmal sämtlicher Porzellane bezeichnet werden können. Bei den dentalkeramischen Massen sind derartige Kristallformationen jedoch nicht anzutreffen.

Auch die zur Herstellung verwendeten Rohstoffe unterscheiden sich. Porzellan wird i.a. aus einem Gemenge von Kaolin (46-66

Gew.%), Quarz (18-33 Gew.%) und Feldspat (12-30 Gew.%) hergestellt. Diese Zusammensetzung wurde auch zunächst für keramische Zähne beibehalten, so daß zu Anfang die Bezeichnung Porzellan-zahn also durchaus der Wirklichkeit entsprach. Heutzutage fertigt man dagegen künstliche Zähne nur noch aus Feldspat und Quarz. Ihre Lage im Dreistoffsystem Tonmineralsubstanz - Feldspat - Quarz (Abb. 7.2) ist daher von den Porzellanen grundverschieden. Ferner werden den dentalkeramischen Massen noch geringe Prozentsätze an oxidischen Rohstoffen zugesetzt. Die Zielsetzung der wichtigsten Ausgangsstoffe läßt sich in Tab. 7.1 nachlesen.

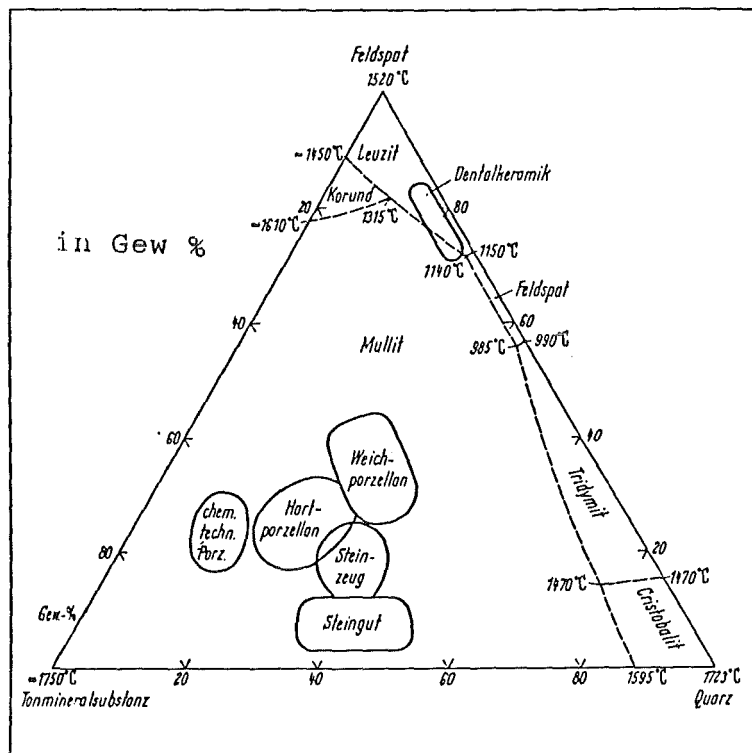


Abb. 7.2: Lage der Dentalkeramik im Dreistoffsystem Tonmineralsubstanz - Feldspat - Quarz (aus /57/)

Ausgangsstoffe	Zielsetzung
Feldspate: - Kaliumfeldspat - Natriumfeldspat - Calciumfeldspat	nach Erhitzen: Glasbildung Alkaloxide wirken als Flußmittel
Quarz: SiO_2 , nur sehr reine Formen wie z.B. Rosenquarz	sinkende Transparenz viskositätssteigernde Wirkung Glasbildner als Kristallphase im Glas: evtl. festigkeitssteigernd
Kaolin: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	fördert Beständigkeit beim Brennen starke Weißfärbung Verbesserung der mech. Eig. wird kaum noch verwendet, da ästhet. unbefriedigend
Boroxid: B_2O_3	Flußmittel Glasbildner
Alkali-oxide: $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Li}_2\text{O}, \text{MgO}$	Flußmittel Veränderung der therm. Ausdehnung
Al_2O_3	fördert Beständigkeit beim Brennen härtesteigernd
P_2O_5	steigert Opaleszenz glasbildendes Oxid

Tab.7.1: Ausgangsstoffe dentaler Glaskeramiken (nach /42/58/67/
/160/209/274/)

Feldspat	70 - 80 Gew.%
Quarz	10 - 30 Gew.%
Kaolin	0 - 3 Gew.%

Tab.7.2: Rohstoffzusammensetzung dentalkeramischer Massen
(/67/)

Das Hauptnetzwerk der "Dentalgläser" besteht somit aus SiO_2 , das bekanntlich gegen chemische Angriffe von Säuren äußerst beständig ist. Es eignet sich daher als Hauptbestandteil dentalkeramischer Massen, die im leicht sauren Milieu des Speichels keinerlei Auflösungserscheinungen zeigen dürfen.

Mit Boroxid ist ein weiterer Glasbildner - wenn auch nur in geringen Mengen - vertreten. Da sich seine Bindungen im Gegensatz zu SiO_2 bei Anwesenheit von geringen Anteilen an Alkaliionen nur in drei Richtungen ausdehnen, ist die Stabilität dieser Struktur schwächer. Ein niedrigerer Erweichungspunkt, geringere Viskosität und eine stärkere Ausdehnung des Borosilikatglases sind die Folge. Parallel dazu sinkt die chemische Beständigkeit des Glases. B_2O_3 wirkt somit wie die später genannten Alkalioxide als ein starkes Flußmittel.

Der Einbau zusätzlicher Alkaliionen kann die ungünstige Stabilitätsminderung jedoch verhindern. Durch Änderung der Borkoordination von 3 auf 4 werden festere BO_4 -Tetraeder gebildet, die nicht wie die BO_3 -Dreiecke eine extreme Glasschwächung nach sich ziehen. Eine niedrigere Ausdehnung und gute chemische Resistenz sind hierbei ebenfalls hervorzuheben. Durch Unterbrechung des SiO_4 -Netzwerkes können die BO_4 -Tetraeder aber dennoch als Flußmittel fungieren, so daß zur Herstellung niedrig schmelzender Dentalgläser für zahnärztliche Zwecke die BO_4 -Modifikation angestrebt wird (vgl. /209/267/). Tab. 7.3 zeigt zwei typische Dentalkeramiken, deren B_2O_3 -Gehalt die von Mc Lean (/209/) angegebene Höchstgrenze einhalten.

(a)

Oxid	Gewichtsprozent	
SiO_2	69,36	} Glasbildner
B_2O_3	7,53	
CaO	1,85	} Glasmodifiziermittel
K_2O	8,33	
Na_2O	4,81	
Al_2O_3	8,11	Zwischenoxid

(b)

Oxid	Gewichtsprozent
SiO_2	64,2
B_2O_3	2,8
K_2O	8,2
Na_2O	1,9
Al_2O_3	19,0
Li_2O	2,1
MgO	0,5
P_2O_5	0,7

Tab. 7.3: Dentalkeramiken mit niedrigem (a) und mittlerem (b) Schmelzintervall (/209/)

Zur weiteren Modifikation der keramischen Massen besteht die Möglichkeit, Oxide von K, Na, Li und Ca (/274/) hinzuzusetzen, die als Flußmittel eine Rolle spielen. Durch Unterbrechung der Vernetzung im Glasnetzwerk (vgl. Abb. 7.3) erzielen sie dabei die für Flußmittel typische Erniedrigung der Glaserweichungstemperatur. Eine Steigerung der Wärmeausdehnung ist ebenfalls zu bemerken. V.a. für die Verbindung mit Metall ist dies von besonderer Bedeutung.

Die Verwendung der Alkaloxyde muß aber sehr sorgfältig dosiert werden. Übermäßige Mengen zerstörten nämlich das glasbildende Netzwerk so stark, daß Trübungen die Verwendung der keramischen Massen als sichtbaren Zahnersatzwerkstoff in Frage stellten.

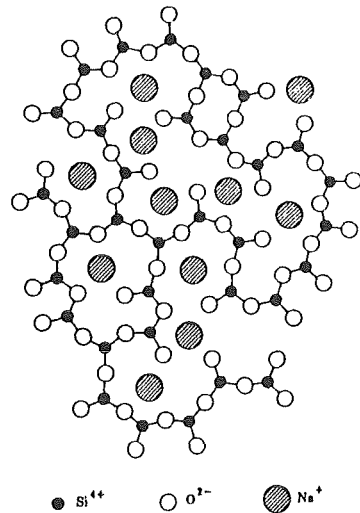


Abb.7.3: SiO₂-Netzwerk nach dem Einbau von Alkaliionen (/274/)

Ferner sinkt mit höheren Alkaligehalten auch die chemische Beständigkeit und die Viskosität der Glasschmelze, die die Formstabilität der Dentalkeramik während des Brennvorgangs gewährleistet. Meist wird K₂O anderen Flußmitteln vorgezogen, da die viskositätssenkenden Eigenschaften dieses Alkaloxyds nicht so stark ausgeprägt sind wie beispielsweise bei Na₂O.

Manchmal ist bei den dentalkeramischen Massen ein weiteres glasbildendes Oxid anzutreffen. Mit P₂O₅ wird das Ziel verfolgt, die Opaleszenz der Dentalkeramik zu verbessern.

Da der Zusatz von Flußmitteln ungünstigerweise die Viskosität herabsetzt, ist man gezwungen, zur paß- und farbgenauen Herstellung eines keramischen Zahnersatzes viskositätssteigernde Zwischenoxide zuzugeben. Gewöhnlich sind diese Zwischenoxide nicht in der Lage, ein Netzwerk zu bilden. Nur unter bestimmten Voraussetzungen können sie sich am Netzwerk beteiligen. Zur Veranschaulichung ist die resultierende Netzwerkstruktur beim Einbau solcher Zwischenoxide in Abb.7.4 dargestellt.

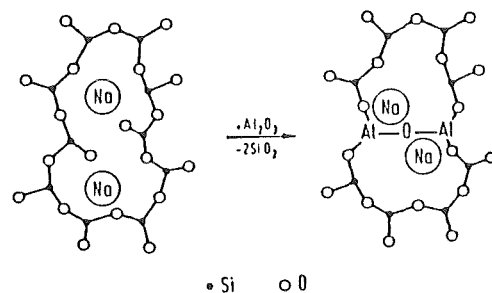


Abb.7.4: Schematische Darstellung des Einbaus von Al₂O₃ in ein Natriumsilikatglas (nach /267/)

Wie bereits zu Anfang geschildert, basieren dentalkeramische Massen auf natürlichen Feldspaten. Für Dentalzwecke sind i. a. nur Feldspate mit hohem Pottascheanteil (K_2O) von Bedeutung. Feldspate besitzen von allen natürlichen Silikaten die tiefsten Erweichungstemperaturen (/42/), so daß die später beschriebene Herstellung des keramischen Zahnersatzes wesentlich vereinfacht wird. Auch kann das geschmolzene Feldspatglas beträchtliche Mengen an Quarz auflösen. Der bei dentalkeramischen Werkstoffen übliche Mindestanteil von etwa 60 Gew.% SiO_2 (/209/) kann somit ohne Schwierigkeiten erreicht werden.

Feldspate zerfallen beim Erhitzen in eine glasartige Masse und ein kristallines Material, dem Leuzit ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$). Wird diese Masse nun bei der Zahnersatzherstellung nochmals erhitzt, so erweicht sie aufgrund der stärker amorphen Struktur bereits bei niedrigeren Temperaturen, die für die sogenannten hochschmelzenden Dentalkeramiken (1523-1623 K; /209/) vollkommen ausreichen.

Die Forderung nach noch günstigeren Schmelztemperaturen führte zum Einsatz der genannten Flußmittel, die die Herstellung mittel- bis niedrigschmelzender (niedrigschmelzend: < 1273 K) Dentalkeramiken ermöglichte.

Um eine möglichst homogene Masse aus den Ausgangsstoffen zu erhalten, die je nach Einsatzzweck einen gewünschten Schmelzbereich und eine bestimmte Transparenz besitzen sollte, werden die vorher gemischten pulverförmigen Ausgangsstoffe erschmolzen und anschließend in Wasser abgeschreckt. Dabei bricht das rotglühende Glas sofort. Der kristalline Anteil sinkt bei diesem Prozeß (auch Frittung genannt) ganz erheblich, und die Transparenz des keramischen Materials nimmt infolge der stärker amorphen Struktur zu. Es entstehen Dentalgläser mit einer vornehmlich aus Leuzitkristallen bestehenden eingelagerten Phase.

Die Fritte wird anschließend zu einem feinen Pulver gemahlen, welchem dann zur Simulation eines natürlichen Zahns entsprechend dem Verwendungszweck Färbemittel und Fluoreszenz fördernde Pigmente hinzugefügt werden. Es stehen dafür verschiedene farbgebende Metalloxide oder -salze, die mit einem Teil der primären keramischen Masse gefrittet und der Grundsubstanz beige mischt werden, zur Verfügung.

Die optische Beschaffenheit der gebrannten Dentalkeramiken ist aufgrund ihrer leichten Einfärbung durch Metalloxide für Zahnersatzzwecke ausgezeichnet. Auch ihr Wärmeausdehnungskoeffizient liegt näher bei dem von Schmelz und Dentin als irgendein anderer Zahnersatzwerkstoff (/58/). Ferner sind dentalkeramische Massen wegen ihres hohen Si-Anteils gegen den Angriff von Säuren und im neutralen Milieu äußerst beständig und i. d. R. sowohl den metallischen Materialien als auch den Kunststoffen überlegen (vgl. /274/). Selbst nach einigen Jahren in physiologischer Umgebung zeigen sie keine größeren Aufrauungen an der Oberfläche, die die Gefahr von Plaqueansammlungen vergrößerten und die Wirksamkeit der Mundpflege beeinträchtigten.

Zur weiteren Verbesserung der Dauerbeständigkeit keramischen Zahnersatzes werden vielfach Glasuren vorgeschlagen. Ihr Zweck besteht darin, die Oberfläche der gebrannten Dentalkeramik zu glätten und zu versiegeln. Die verringerte Oberfläche bietet dann den Körperflüssigkeiten, der Nahrung und Bakterien weniger

Angriffsmöglichkeit, so daß bei glasiertem Zahnersatz noch weit- aus weniger Entzündungen zu befürchten sind als bei polierten keramischen Oberflächen oder Metallen und Kunststoffen.

Auch in bezug auf ihre Druckfestigkeit, Härte, Abrasions- und Hochtemperaturfestigkeit sind keramische Werkstoffe heutzutage für die Verwendung bei Zahnersatz geeignet (siehe Tab.7.4). Es muß aber beachtet werden, daß bei ungünstigen Formen der Zahnprothesen die Härte und Abrasionsfestigkeit zu einer verstärkten Abrasion der natürlichen Zahnhartsubstanzen führen kann.

Das spröde Verhalten der Dentalkeramiken und ihre geringe Biege- und Zugfestigkeit entsprechen nicht den Idealvorstellungen eines Zahnersatzwerkstoffes. Es werden daher normalerweise nur Kronen und Inlays aus rein keramischem Material gefertigt. Um einen Bruch zu vermeiden, sollten dabei Formen mit geringen Wandstärken und/oder schlechter Abstützung durch den darunterliegenden Zahnstumpf nicht verwendet werden.

Eigenschaften	Dentalkeramik
Dichte in mg/mm^3	2,2 - 2,4
Wärmeleitfähigkeit in $\text{W/m}\cdot\text{K}$	1,0
Elastizitätsmodul in MPa	70 000 - 130 000.
Brinellhärte in N/mm^2	bis 4000
Druckfestigkeit in MPa	350 - 550
Zugfestigkeit in MPa	40
Biegefestigkeit in MPa	60

Tab.7.4: Eigenschaften gebrannter keramischer Massen (nach /181/205/)

Es lassen sich aber dennoch nicht immer Funktionsausfälle verhindern und es existieren demzufolge verschiedene Verfestigungsmethoden, um den Kaukräften (ca. 350 MPa; /274/) standhalten zu können. Sie werden im Anschluß an das Herstellungsverfahren von Jacketkronen, keramischen Verblendungen und Inlays dargestellt.

7.3.2 Herstellungsverfahren von keramischem Zahnersatz

Sowohl die industriell vorgefertigten keramischen Zähne als auch die im Dentallabor individuell für die Patienten hergestellten Jacketkronen und Inlays bestehen aus mehreren verschiedenartigen, jedoch im Ausdehnungs- und Bindungsverhalten aufeinander abgestimmten Schichten. Man unterscheidet dabei die Grund- (bzw. Kern-), Dentin-, Schmelz- und Halsmassen. Desweiteren existieren noch einige Spezialmassen. Die wichtigsten Schichten (siehe Abb.7.1) haben folgende Eigenschaften zu erfüllen:

- Die Grundmasse sollte wegen der fehlenden Abstützung der Krone durch ein Metallgerüst eine erhöhte Biegefestigkeit aufweisen. Ihre Opazität muß ebenfalls bestimmten Ansprüchen genügen, sie braucht jedoch nicht so extrem hoch wie bei den Aufbrennkeramiken zu sein, da i. a. kein Metallgerüst abgedeckt werden muß. Nur bei Jacketkronen, in denen sich eine innen fest verankerte Pt-Folie befindet, oder bei stark verfärbten Zahnstümpfen ist eine stärker opake Wirkung erwünscht. Weiterhin muß die Grundmasse sowohl mit der darüberliegenden Dentinmasse als auch mit der evtl. innen befestigten Pt-Folie eine feste Bindung eingehen.
- Die transparenten Dentin- und Schmelzmassen gewährleisten eine optimale Simulation natürlicher Zähne. Ihr kristalliner Anteil ist wesentlich geringer als bei der Grundmasse. Sie dienen, wie ihr Name schon sagt, dem Aufbau der beiden Zahnhartsubstanzen bei einer Zahnkrone.
- Halsmassen benutzt man v. a. zur Abdeckung von Metall im Zahnhalsbereich. Sie dürfen während des Aufbrennvorgangs nur wenig schrumpfen, da andernfalls ein Überdecken des ästhetisch unschönen Metallrandes nicht sichergestellt werden kann.

Zur Herstellung einer Jacketkrone wird zunächst vom präparierten Zahnstumpf ein Abdruck genommen und ein Modell angefertigt. Dieses ummantelt man mit einer Pt-Folie, die als Brennunterlage für die darauf geschichteten keramischen Massen dient. Nach Fertigstellung wird das Pt-Hütchen entfernt. Zum Anmischen der verschiedenen pulverförmigen keramischen Werkstoffe werden Modellierflüssigkeiten oder destilliertes Wasser verwendet. Es entstehen plastische Massen, die für eine bestimmte Zeit die Modellation auf der Pt-Folie ermöglichen und während des Brennvorgangs nicht durch pyroplastisches Fließen ihre Form verlieren.

Es kann jeweils immer nur eine Masse aufgetragen werden, die durch den nachfolgenden Brennprozeß verdichtet wird. Vor allem das Vakuumbrennverfahren hat sich für diesen Arbeitsschritt bestens bewährt. Die Anzahl der im Material eingeschlossenen Gasbläschen konnte man auf diese Weise erheblich reduzieren, was eine Steigerung der Transparenz zur Folge hatte. Bei jedem Brand müssen die erforderlichen Temperaturen für eine bestimmte Zeit genau eingehalten werden. Zur Vermeidung innerer Spannungen ist die anschließende Abkühlphase ebenfalls zu beachten. Die aus dem Sintern resultierende Brennschwindung der keramischen Massen ist dahingehend zu berücksichtigen, daß beim

Auftragen einer Schicht diese jeweils überdimensioniert werden muß.

Benachbarte keramische Schichten sollten für die Fertigung künstlicher Zähne oder Zahnkronen bezüglich ihrer grundsätzlichen Eigenschaften aufeinander abgestimmt sein. Sie müssen - damit die Grenzflächen keine Schwachstellen darstellen - gut aneinander haften. Auch ihr Ausdehnungsverhalten sollte weitgehend gleich sein, so daß während der Aufheiz- und Abkühlphasen, wie dem Aufbrennen weiterer Schichten oder dem Kontakt mit heißen Speisen, keine inneren Spannungen zum Abplatzen der Keramik führen. Es hat sich nach langjährigen Erfahrungen herausgestellt, daß der lin. therm. Ausdehnungskoeffizient leicht niedriger als die der benachbarten inneren Schicht liegen sollte. So ist es möglich, die äußeren keramischen Schichten unter leichte Druckspannungen zu setzen und somit den Zahnersatz zu verfestigen. Ferner muß man bei der Wahl der keramischen Massen beachten, daß die aufzutragende Schicht immer eine leicht niedrigere Brenntemperatur besitzen sollte als die bereits aufgebrannten Schichten. Ansonsten könnte man die Schichtung und die farblich exakte Nachbildung eines Zahns nicht erzielen.

Die Herstellung künstlicher Zähne für herausnehmbare Prothesen erfolgt im wesentlichen nach dem gleichen Prinzip. Nur der zur Verankerung im Prothesenbasismaterial notwendige Goldmantelstift ist einer der wenigen Unterschiede.

Künstliche Zähne müssen nicht auf einen Zahnstumpf individuell angepaßt werden. Es ist daher möglich, die verschiedenen Variationen nicht erst in einem Dentallabor herstellen zu lassen, sondern sie bereits von den Dentalfirmen geliefert zu bekommen. Dem Zahntechniker verbleibt dann nur noch die Aufgabe der paßgenauen Verankerung im Prothesenbasismaterial.

Im sichtbaren Bereich der Frontzähne sind keramische Füllungen anderen Werkstoffen wie Amalgamfüllungen oder Kunststofffüllungen entweder hinsichtlich ihres Aussehens oder aufgrund ihrer besseren Abrasionsfestigkeit überlegen. Ebenso wie bei Jacketkronen muß man auch bei der sogenannten "Porzellaninlaytechnik" zuerst ein Abdruck nehmen. Daraufhin wird ein entsprechendes Modell gefertigt. Das Einbringen der keramischen Massen erfolgt dann ebenfalls in mehreren Schichten, die nacheinander aufgebrannt werden.

7.3.3 Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei keramischem Zahnersatz

Bei den mechanischen Eigenschaften eines keramischen Zahnersatzes spielt die Zusammensetzung eine große Rolle. Ihre Wirkung kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Die Festigkeit bestimmter Borosilikatgläser ist ungefähr 50% größer als die von Aluminosilikatgläsern bei gleicher Menge an SiO_2 und Na_2O . Es scheint daher vorteilhaft, ausreichende Mengen an Boroxid bei der Herstellung dentalkeramischer Massen zu verwenden.

- Durch den Zusatz geringer Mengen Na_2O oder CaO zu reinem Silikatglas sinkt aufgrund zerstörter Si-O-Si-Bindungen

die Härte des Glases. Gleichzeitig steigt die Zugfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit an (/267/274/).

Ein hoher Alkalianteil wirkt aber im Speichel auslaugungsfördernd. Das Glas verarmt durch Ionenaustausch an der Oberfläche an Alkalien und H^+ -Ionen treten an die Stelle der Netzwerk wandler. Die Folge wäre nach einer gewissen Anlaufphase eine Reduzierung der Bruchfestigkeit, so daß die ursprünglich festigkeitssteigernde Wirkung verloren ginge.

- Bringt man Dentalkeramiken, die genügende Mengen Soda (Na_2O) beinhalten, für einen ausreichend langen Zeitraum mit einem erhitzten Kaliumnitratbad in Kontakt, so werden an der Oberfläche der Keramik einige Na^+ -Ionen mittels Diffusion durch Kaliumionen ausgetauscht. Durch den höheren Platzbedarf der größeren K^+ -Ionen entstehen an der Oberfläche Druckspannungen. Derartige Spannungen müssen also bei Belastungen immer erst überwunden werden, bevor in der Oberfläche die für die keramischen Werkstoffe so ungünstigen Zugspannungen auftreten (vgl. /82/209/267/). Die darauf zurückzuführenden Festigkeitssteigerungen reichen je nach Temperatur und Behandlungsdauer von 90 bis 140% (/274/). Verwendung findet diese Methode bei Jacketkronen, denn gerade bei diesen rein keramischen Kronen sind Festigkeitssteigerungen unerlässlich.

- Die wesentlich bessere Druckfestigkeit der keramischen Materialien macht man sich auch noch anderweitig zunutze. Keramische Kronen bestehen - wie bereits erwähnt - aus mehreren nacheinander aufgebrannten Schichten, deren Zusammensetzungen sich zwar generell gleichen, die aber dennoch durch verschiedene Zugaben so modifiziert werden können, daß man neben der optischen Wirkung auch die Ausdehnung der verschiedenen Schichten recht genau abstimmen kann. Wählt man nun für die äußeren Schichten Massen, die in der Abkühlphase nach dem Brennen einer geringeren Kontraktion unterliegen, dann werden diese infolge der inneren, sich stärker zusammenziehenden Schichten unter Druckspannungen gesetzt. Auch hier ist die festigkeitssteigernde Wirkung die Folge von Druckspannungen.

- Der bedeutendste Fortschritt zur Steigerung der Festigkeit besteht in der Möglichkeit, die Biege- und Zugfestigkeit durch kristalline Einschlüsse in der Glasmatrix zu erhöhen. Diese dispergierten Kristalle stellen dabei für Mikrorisse Barrieren dar, die nur durch höhere Belastungen umgangen werden können. V.a. bei kleinen, fein verteilten Kristallen ist diese Ausscheidungsverfestigung außerordentlich wirkungsvoll. Allerdings schränken folgende Aspekte die Wahl geeigneter Kristalle wesentlich ein:

Damit in der Aufheiz- und Abkühlphase keine Spannungen entstehen, müssen die hochfesten Kristalle eine annähernd gleiche Wärmeausdehnung wie die Glasmatrix besitzen.

Der verstärkende Effekt der Kristalle kommt nur zur Wirkung, wenn sie von der Glasmatrix ausreichend benetzt werden und eine gute Bindung zwischen der amor-

phen und der kristallinen Phase auftritt. Andernfalls wäre nur eine Schwächung der Dentalkeramik die Folge.

Die Farbe und Oberflächenstruktur des keramischen Zahnersatzes darf durch die kristallinen Einschlüsse nicht negativ beeinflusst werden.

Es wird somit verständlich, daß für Dentalkeramiken nur wenige verstärkende Kristalle in Betracht kommen. Die eine Möglichkeit besteht in Quarzkristallen. Sie sind bereits seit vielen Jahren als Bestandteil keramischer Massen gebräuchlich. Ihre Wirksamkeit als verstärkende Phase ist jedoch aufgrund der großen Volumenänderung der Kristalle während der Abkühlphase nach dem Brennprozeß sehr umstritten. Man suchte demzufolge nach einem anderen Material und stieß auf reine Al_2O_3 -Kristalle (α -Form). Reines hochdichtes Aluminiumoxid wird bereits seit Jahren in der orthopädischen Chirurgie als Implantatwerkstoff verwendet. Es hat sich als säuren- und laugenbeständiges, nicht kanzerogen wirkendes, biokompatibles Material bestens bewährt. Auch seine tribologischen Eigenschaften und seine im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen außerordentlich hohen Festigkeitswerte werden in der klinischen Anwendung sehr geschätzt. Der lin. therm. Ausdehnungskoeffizient liegt leicht unter dem der Feldspatgläser. Somit wird nach dem Brand von Al_2O_3 -verstärkten Dentalkeramiken die Glasphase durch die sich weniger stark zusammenziehende kristalline Aluminiumoxidphase unter geringe Druckspannungen gesetzt. Diese hochreinen Kristalle mit einem Durchmesser von 20 bis 30 μm und einem Gewichtsanteil von 45 bis 50% (/209/) verfestigen spezielle Borosilikatgläser so stark, daß nach dem Brand die Festigkeitswerte doppelt so hoch wie bei normalen Feldspatgläsern lagen (/209/274/). Nach Aussagen von Smith und Williams (/274/) können die Kristalleinschlüsse aber auch zu einer Festigkeitsminderung führen. Man nimmt bei diesen Beobachtungen an, daß zu hohe Viskosität eine ausreichende Benetzung während des Brennens verhindert. Der maximale Anteil an der Kristallphase aus Al_2O_3 sollte daher 50 Gew.% nicht überschreiten (/67/).

Durch den Zusatz der Kristalle wird die Transluzenz der Dentalkeramik erheblich vermindert. Sie finden daher vorwiegend für die Grundmassen von Jacketkronen Verwendung.

- Eine weitere Neuentwicklung stellen Profilteile aus reiner Tonerde dar. Diese werden von den Dentalfirmen zur Anfertigung von Kronen und kleinen Brücken angeboten. Demnach ist es sogar möglich, dreigliedrige Brücken im Frontzahnbereich ohne Metallgerüst herzustellen. Dabei wird das Stabilisierungselement aus Al_2O_3 mit aluminiumoxidverstärkter Kernmasse und den entsprechenden Dentin- und Schmelzmassen überzogen.

- Ferner werden auf dem Dentalsektor platinarmierte Jacketkronen angeboten. Ihre Festigkeit beruht auf der innigen, die Ausbildung von Mikrorissen an der Innenseite der Krone verhindernden Verbindung aus einer in der Krone verbleibenden Pt-Folienkappe und einer passenden Grundmasse.

Die Pt-Kappe wird dafür zunächst verzinnt und oxidiert. Diese auf der Oberfläche der Folie befindlichen Zinnoxide sichern nach dem Aufbrennen der keramischen Massen die gute Haftung mit der darüberliegenden Grundmasseschicht. Eine Zugfestigkeitssteigerung von bis zu 80% ist die Folge (vgl./57/264/).

Diese Technik ist der erste Schritt in Richtung Metallkeramik, dem Verbund zwischen einem Metallgerüst aus einer Aufbrennlegierung und einer keramischen Verblendung. Sie hat aber ihr gegenüber den Vorteil, daß wegen der äußerst dünnen Pt-Folie mehr Raum für die Erhaltung der Zahnhartsubstanzen bzw. für die Beschichtung mit Dentalkeramiken zur Verfügung steht. Auch ist der lin. therm. Ausdehnungskoeffizient der Pt-Kappen niedriger als der der Aufbrennlegierungen. Das Ausdehnungsverhalten der Keramik muß daher nicht durch die Zugabe großer Mengen an Flußmitteln verändert werden. In Tab. 7.5 wird die Festigkeit der Pt-armierten Dentalkeramiken anderen verfestigten keramischen Massen gegenübergestellt.

Material	Biegefestigkeit in MPa	
	Bereich	Mittelwert
Feldspatporzellan	46,4 - 66,7	56,5
Al ₂ O ₃ -haltiges Porzellan Vitadur N	69,1 - 115,3	92,2
Al ₂ O ₃ -haltiges Porzellan auf verzinnter und oxidiertes Pt-Folie	139,9 - 171,5	155,7
Verbindung aus Al ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃ -haltigem Porzellan	326,4 - 364,9	345,6
98 Gew.% reines Al ₂ O ₃	517,0 - 575,1	546,0
Calciumphosphatkeramik	-	116,0

Tab. 7.5: Biegefestigkeiten verschiedener Dentalkeramiken (aus /173/211/)

- Weiterhin wird über Calciumphosphat-Glaskeramiken zur Herstellung von Zahnersatz berichtet. Diese durch gesteuerte Kristallisierung verfestigten Materialien bestehen wie natürliche Zähne hauptsächlich aus Ca und P. Sie besitzen daher gute Affinität zum Zahnfleisch und zum Zahnhartgewebe. Außerdem werden sie kaum durch Speichel, Nahrungsmittel usw. ausgelaugt. Erfolgt dennoch einmal eine Auslaugung, sind keine schädlichen Auswirkungen auf den Körper des Pa-

tienten zu befürchten, da ihre Komponenten denen der natürlichen Zähne entsprechen.

In ihrer Feinstruktur und Härte sind sie ebenfalls mit dem Zahnschmelz vergleichbar. Das opake Aussehen läßt sie jedoch nur für Kernschichten geeignet erscheinen. Calciumphosphat-Glaskeramiken bestehen in der Hauptsache aus dem Glasbildner P_2O_5 und CaO . Andere Komponenten wie Al_2O_3 beispielsweise sind nur in geringen Mengen vorzufinden. Diese Zusammensetzung ermöglicht eine leichte Schmelz- und Ver gießbarkeit, so daß eine exakte Nachbildung des Zahnmodells keine Schwierigkeiten bereitet (/173/).

Trotz all dieser Verfestigungsmethoden ist rein keramischer Zahnersatz den Dentallegierungen in bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften aber immer noch unterlegen. Es sind daher auch heutzutage noch Risse und Abplatzungen zu befürchten. V.a. bei großen Temperaturschwankungen, wie sie im Mund durch Nahrungsaufnahme manchmal anzutreffen sind, ist die Gefahr, durch größere Kaubelastungen einen Ausfall des keramischen Zahnersatzes zu provozieren, gegeben.

Ihre chemischen, optischen und tribologischen Eigenschaften sind aber gegenüber den metallischen Werkstoffen und Kunststoffen so überlegen, daß ihre Nachteile wie aufwendigere Verarbeitung und ungünstige Festigkeit kompensiert werden. So sind zwar Dentallegierungen aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften als Zahnersatzwerkstoff im Seitenzahnbereich unübertroffen, für sichtbaren Zahnersatz kommen sie heutzutage nicht mehr in Betracht. Nur mit keramischen Verblendungen oder Kunststoffummantelungen finden sie dort noch Anwendung. Ihre Indikation wird dabei aber dadurch eingeschränkt, daß für Verblendtechniken in erheblichem Maße Zahnhartsubstanz abgetragen werden muß, um das Metall in ausreichendem Maße zu überdecken. Zum Schutz der Pulpa und aus anderen medizinischen Gründen sollte eine übermäßige Entfernung von Schmelz und Dentin aber möglichst unterbleiben.

7.4 Aufbrennfähige keramische Massen zur Verblendung von Metallgerüsten

7.4.1 Aufbau und Eigenschaften

Im Vergleich zu rein keramischem Zahnersatz müssen keramische Werkstoffe, die zum Aufbrennen auf ein Metallgerüst verwendet werden, noch weitere Anforderungen erfüllen:

- günstiges Ausdehnungsverhalten
- Unempfindlichkeit gegen erneutes Erhitzen, z.B. beim nachträglichen Verlöten oder Aufbrennen weiterer keramischer Schichten
- passendes Schmelzintervall
- sichere Verbindung mit dem Metallgerüst

Die mechanischen Eigenschaften derartiger keramischer Massen sollten den Kaubelastungen genügen. Durch die metallische Ab-

stützung tritt diese Forderung gegenüber der Anpassung an das Metallgerüst aber ein wenig in den Hintergrund.

Zur Abstimmung mit dem Metallgerüst werden der Dentalkeramik festigkeitsmindernde Oxide, die den lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten erhöhen, hinzugesetzt. V.a. Na_2O , K_2O und SnO_2 verbessern das Ausdehnungsverhalten. Durch den Zusatz von Kaliumoxid tritt eine verstärkte Leuzitbildung ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ein, die mit einem lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten von ca. $27 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (/211/) die Ausdehnung ganz beträchtlich steigern kann. Die für die Verblendung der Legierung erforderliche Wärmeausdehnung von 13 bis $15 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ kann somit durch diese Oxide, einer geeigneten Wärmebehandlung und der Zugabe von kristallisationskeimfördernden Komponenten wie TiO_2 annähernd erreicht werden.

Natürlich ist eine vollständige Abstimmung über den gesamten Temperaturbereich nicht möglich. Auch sind in der Praxis die keramischen Schichten mehreren Wärmebehandlungen unterworfen, die das Ausdehnungsverhalten stark verändern können. Dies ist auf den Ungleichgewichtszustand der Glasphase zurückzuführen, der beim Erhitzen auf die Brenntemperatur eine Umstrukturierung des Glases zur Folge hat und vermutlich das Glas-Kristall-Verhältnis verändert. Je nach Ausmaß dieser Umwandlungen treten u.U. derart große Unterschiede im Ausdehnungsverhalten auf, daß Sprünge und Abplatzungen einen belastbaren Zahnersatz unmöglich machen (vgl. /10/42/88/209/211/). Man hält daher den lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten der Keramik etwas niedriger als den des Metallgerüsts, so daß die Dentalkeramik selbst im ungünstigsten Fall nicht in den für sie so schädlichen Zugspannungsreich in der Kontraktionsphase nach dem Brand kommt.

Durch die Zugabe von Alkalioxiden ist es möglich, die für das Aufbrennen notwendigen niedrigen Temperaturen beim Brennvorgang zu erzielen. Durch ihren Einsatz kann man leichtschmelzende keramische Massen herstellen, die bei Temperaturen zwischen 1173 und 1253 K (/86/88/) auf die Legierungen aufgebrannt werden. Erheblich tiefere Aufbrenntemperaturen sind nur schwer mit den Forderungen einer guten chemischen Beständigkeit in Einklang zu bringen, da der entsprechend höhere Alkaligehalt das Risiko der hydrolytischen Instabilität stark vergrößert. Auch litten derartige Dentalkeramiken an Trübungen, die auf eine Entglasung zurückzuführen wären (/209/274/).

			Gewichtsprozent
Siliziumdioxid	SiO ₂	Glasbildner	48,00 – 59,00
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	Zwischenoxid	16,30 – 20,00
Pottasche	K ₂ O	Alkaliflußmittel	8,40 – 10,30
Soda	Na ₂ O		5,70 – 7,00
Kalziumoxid	CaO	Flußmittel	1,20 – 1,45
Boroxid	B ₂ O ₃		1,20 – 1,45
Titan	TiO ₂	Trübungsmittel	2,70 – 3,30
Zinnoxid	SnO ₂		4,30 – 5,25
Zinkoxid	ZnO		1,20 – 1,50
Ferrioxid	Fe ₂ O ₃		Spur
Fluor	F ₂		Spur

Tab.7.6: Zusammensetzung opaker Grundmassen (nach /209/)

			Gewichtsprozent
Siliziumdioxid	SiO ₂	59,20	– 66,20
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	14,50	– 18,90
Pottasche	K ₂ O	9,50	– 12,30
Soda	Na ₂ O	4,70	– 9,70
Kalziumoxid	CaO	0,40	– 2,10
Titan	TiO ₂	0,25	– 0,29
Ferrioxid	Fe ₂ O ₃	0,045	– 0,055
Fluor	F ₂	0,20	– 0,50

Tab.7.7: Dentinmassen für metallkeramische Zwecke (nach /209/)

Material	Biegefestigkeit in MPa	lin.therm.Ausdehnungskoeff. in 10 ⁻⁶ /K
Opaker	87,6	12,2
Dentinmasse	79,0	11,6
Schmelzmasse	77,7	12,4

Tab.7.8: Eigenschaften einer Aufbrennkeramik (aus /211/)

7.4.2 Herstellung eines metallkeramischen Zahnersatzes und Voraussetzungen für eine dauerhaft funktionsfähige Verbindung

Die Verbindung keramischer Massen mit der Metalloberfläche bestimmt die Haltbarkeit des metallkeramischen Kronen- und Brückenzahnersatzes und hängt u.a. stark von einer genauen Verarbeitungstechnik ab. Je nach Präparation der Zahnstümpfe und einer entsprechenden Indikation ergeben sich für keramisch verblendete Kronen und Brücken verschiedene Konstruktionsmöglichkeiten (Abb.7.5). Dabei wird wie bei rein metallischen Prothesen ein Metallgerüst gegossen. Nach dem Ausbetten, Abbeizen und Säubern, dem Abtrennen der Gußkanäle usw. werden die Metallgerüste von Graten und Kanten befreit. Einschlüsse und Blasen an der Oberfläche müssen ebenfalls beseitigt werden, da sie beim Brennen die Entwicklung von Gasblasen, die dann in die keramischen Schichten wanderten und sowohl festigkeitsmindernd wirkten als auch die Verblendung optisch beeinträchtigten, auslösen könnten. Anschließend erfolgt ein sogenannter Oxidbrand, bei dem das Metallgerüst in Luft erhitzt wird. Man entfernt dadurch eventuelle Verunreinigungen aus dem Metall. Im Guß eingeschlossene Gase werden freigesetzt, und auch ein Abbau der inneren Spannungen im Metallgefüge kann erfolgen. Neben dieser Homogenisierung dient die thermische Vorbehandlung der Bildung einer bindungsfördernden Oxidschicht aus nichtedlen Legierungsbestandteilen. Danach wird die Oberfläche sandgestrahlt, um die Verbundfestigkeit zwischen der Keramik und der Aufbrennlegierung durch eine optimale Oberflächenausbildung zu verbessern. Man trägt die opake Masse anschließend auf die Oberfläche auf, so daß sich eine gleichmäßig dünne Schicht bildet. Im erhitzten, evakuierten Ofen beginnt sie oberflächlich zu schmelzen und das Metall zu benetzen. Bei ausreichendem Benetzungsvermögen werden sämtliche Vertiefungen an der metallischen Oberfläche ausgefüllt, und es finden Diffusionsvorgänge an der Grenzfläche statt. Anschließend kühlt man den verblendeten Zahnersatz wieder ab und trägt weitere keramische Schichten auf, die wiederum aufgebrannt werden.

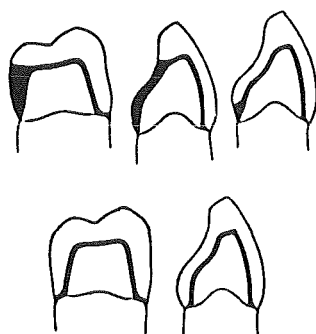


Abb.7.5: Metallkeramische Kronenformen (/88/; schwarz: Metallgerüst, darüber: keramische Verblendung)

Für die Bindung des Metallgerüsts mit der keramischen Verblendung werden folgende Mechanismen in Erwägung gezogen:

- mechanische Haftung
- Adhäsion
- chemische Bindung

Diese Mechanismen sind bei den verschiedenen Autoren nicht unumstritten. Manche messen einer einzelnen Haftungshypothese die ausschließliche Bedeutung zu, und andere wiederum betonen den gemeinsamen Beitrag aller drei Bindungsarten. Im folgenden werden die drei für das Zustandekommen der Bindung in Betracht kommenden Varianten beschrieben.

Mechanische Bindung

Man geht davon aus, daß auf der Metalloberfläche von Aufbrennlegierungen genügend viele Erhebungen und Vertiefungen existieren, die durch bestimmte Verfahren noch vermehrt werden können. Die aufgerauhte Oberfläche bietet der keramischen Masse die Gelegenheit, sich mit der Metalloberfläche zu verzahnen. Voraussetzung dafür ist, daß entweder die Oberfläche der Keramik selbst eine gewisse Rauigkeit besitzt, die nicht durch die Wärmebehandlung verloren geht und so ein Verhaken der beiden Oberflächen ermöglicht, oder daß das Benetzungsverhalten der Grundmasse auf der Metalloberfläche ausreicht, um sämtliche Unebenheiten auszufüllen. Wird ein Metallgerüst also gut benetzt, so bildet die Keramik an der Grenzfläche den Negativabdruck der Metalloberfläche, und eine Verankerung ist gewährleistet.

Auch können Retentionsperlen an dem Metallgerüst angebracht werden, die die mechanische Verankerung noch erhöhen. Es dürfen aber weder die Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche noch die Retentionsperlen zu einem Spannungsaufbau führen.

Nach verschiedenen Untersuchungen über die Oberflächenvorbehandlung hat sich herausgestellt, daß durch Sandstrahlen der Metalloberfläche die besten Ergebnisse bezüglich der Bindungsfestigkeit (c.p.) erzielt werden konnten (/104/105/209/211/). Der Anteil der mechanischen Bindung an der Gesamthaftfestigkeit kann zwar bei schlechter chemischer und adhäsiver Bindung der beiden Bindungspartner erheblich sein, nach einigen Untersuchungen scheint er jedoch dem spaltfreien chemischen Verbund eindeutig unterlegen zu sein. So konnten selbst bei hochglanzpolierten Metalloberflächen starke Metall-Keramik-Bindungen registriert werden, die nur durch adhäsive oder chemische Bindungsmechanismen zu erklären sind.

Die Rauigkeit der Metalloberfläche spielt allerdings für die beiden folgenden Bindungskomponenten eine wichtige Rolle. Es wird nämlich die zur Bindung zur Verfügung stehende Oberfläche stark vergrößert, so daß die Mechanismen Adhäsion und chemische Bindung an dieser vergrößerten Oberfläche viel besser zur Geltung kommen können.

Bindung durch Adhäsion

Bei einigen Bindungshypothesen werden die van der Waals'schen Kräfte zur Erklärung der Bindung zwischen Keramik und Metall herangezogen. Es handelt sich hierbei um zwischenmolekulare Kräfte. Derartige Kräfte existieren bei Atomen und Molekülen, die

entweder aufgrund ihrer asymmetrischen Konstruktion Dipole bilden oder bei denen es durch die ständige Bewegung der Elektronen zu vorübergehenden Ladungsgefällen kommt und eine Dipolkonfiguration eingenommen wird. Bei richtiger Orientierung und enger Annäherung werden diese Bindungskräfte wirksam, ohne daß es zu einem echten Austausch von Elektronen kommt.

Auch an Oberflächen von Werkstoffen treten aufgrund der unangesättigten Außenpositionen Adhäsionskräfte auf, die sich beim Aufbrennen der keramischen Masse in einem mehr oder weniger guten Benetzungsverhalten äußern. Sie begünstigen die Bindung der beiden Werkstoffe dann, wenn die resultierende Grenzflächenenergie geringer als die Summe der beiden Oberflächenenergien ist und somit eine gemeinsame Grenzfläche als energieärmster Zustand gebildet wird. Nur durch eine bestimmte Arbeit können die zwei Materialien wieder getrennt werden. Der Energieaufwand hängt dabei von der energetischen Differenz der beiden Zustände ab und ist damit ein Maß für die Bindungsfestigkeit der beiden Materialien durch Adhäsion.

Für Opaker werden i. a. Keramiken verwendet, die die Benetzung des Metallgerüsts während des Brennprozesses sicherstellen und damit gleichzeitig eine gute mechanische Bindung durch Verzahnung möglich machen. Auch für die chemische Bindung ist diese Annäherung der während des Brennens als viskose Schmelze vorliegenden Dentalkeramik an das Metallgerüst vonnöten. Nur so kann eine über den gesamten Grenzflächenbereich wirkende chemische Bindung aufgebaut werden, die ebenfalls den Verbund der beiden Werkstoffe sichert.

Chemische Bindung

Neben den bisher geschilderten Bindungshypothesen verdichtet sich immer mehr die Annahme, daß hauptsächlich chemische Bindungen für die hohe Festigkeit des Metall-Keramik-Verbunds verantwortlich sind. Durch die Zwischenschaltung einer Oxidschicht, die durch den Oxidbrand des Metalls gesteuert werden kann, kommt eine chemische Bindung der Legierung mit der keramischen Masse zustande. Die an der Metalloberfläche dafür verantwortlichen Metalloxide werden als Haftoxide bezeichnet.

Edelmetalle neigen unter normalen Bedingungen kaum zu einer Oxidation. Deshalb werden EM-Legierungen bestimmte unedle Elemente wie In, Fe, Sn zulegiert, die beim Erhitzen in einer ausreichenden Menge an die Oberfläche wandern und dort oxidieren. Bei NEM-Aufbrennlegierungen sind die Oxidbildner schon in der Legierung vorhanden. V. a. die Hauptbestandteile Ni und Cr, aber auch bestimmte Legierungszusätze wie Sn, Ta, Al oder Mn (/88/198/209/211/) sind dabei zu erwähnen. Die Oxidation erfolgt ebenfalls durch eine Wärmebehandlung. Sie muß jedoch wesentlich genauer durchgeführt werden, um eine übermäßige Oxidbildung an der Grenzfläche zu vermeiden. Im Gegensatz zu EM-Legierungen unterscheidet sich dabei die Zusammensetzung an Metallionen an der Grenzfläche von der im Innern der Legierung auch nach dem Brand kaum.

Der eigentliche Bindungsmechanismus kann folgendermaßen beschrieben werden:

Die beim Oxidbrand gebildeten Metalloxide sind über positive Metallionen an die Oberfläche des Metallgerüsts ge-

bunden, während O_2 -Gas durch die Aufnahme freier Elektronen aus dem Metallgitter zu negativen Sauerstoffionen wird, die über eine Ionenbindung an die zugehörigen Unedelmetalle fixiert sind. Die dabei entstehende Oxidschicht weist nun eine der keramischen Masse ähnliche Bindungsform auf und wird durch diese wesentlich besser benetzt als eine blanke Metalloberfläche. Es besteht damit die Möglichkeit einer Ionenbindung des Sauerstoffs der Metalloxidschicht mit den Siliziumionen der keramischen Masse. In einem weiteren Schritt diffundiert dann ein Teil der Metallionen in die angrenzende Schmelzphase der Dentalkeramik.

Die Brückensauerstoffe als Bindeglied zwischen den Bausteinen von Metall, Oxidschicht und Keramik bilden somit die Basis für einen guten chemischen Verbund der beiden Werkstoffe, der durch die Fähigkeit der Keramik, Metallionen aufnehmen zu können und damit u.U. den Kontakt zur Grundstruktur des Metalls abreißen zu lassen, gefährdet wird. Man setzt deshalb durch den Zuschlag entsprechender Metalloxide zur keramischen Grundmasse deren Auflösungsvermögen für Metalloxide herab, so daß sie in der kurzen Zeit des Grundmassebrands an den in Lösung gehenden Metalloxiden abgesättigt wird und noch eine ausreichende Anzahl an Metalloxiden an der Grenzfläche zwischen Metall und Keramik den festen Verbund sichern. Während der nachfolgenden Brände muß der abgesättigte Zustand des Glases weiterhin erhalten bleiben (/9/88/198/211/283/).

Bei EM-Legierungen wird heutzutage durch den Zusatz geringer Mengen an haftoxidbildenden Elementen nur eine recht dünne Metalloxidschicht geschaffen, die durch Diffusionsvorgänge leicht zu einer monomolekularen Oxidschicht reduziert werden kann. Damit wird einerseits eine sichere Bindung erzielt und andererseits eine verspröde wirkende Zwischenschicht vermieden.

Genau das erfolgt aber bei der Verbindung von NEM-Legierungen mit dentalkeramischen Massen. Da nämlich alle Legierungsbestandteile oxidierbar sind, kann die Keramik normalerweise nicht die gesamte Oxidschicht auflösen, so daß eine diskrete Schicht zwischen Legierung und Keramik verbleibt. Diese Schicht birgt eine mögliche Schwachstelle des Keramik-Metall-Verbunds. Es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß es bei NEM-Keramik-Verbindungen besonders häufig an der Grenzfläche zu Abplatzungen kommt. Ein weiterer Grund ist in den Hauptbestandteilen Ni und Cr zu sehen. Diese oxidieren wie andere Unedelmetalle und diffundieren während des Aufbrennprozesses in die keramische Grundschicht. Sie reduzieren dadurch den lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten der Dentalkeramik und vergrößern so die Gefahr von Restspannungen an der Grenzfläche. Das Risiko von Abplatzungen, Rissen oder Brüchen steigt erheblich.

7.4.3 Vor- und Nachteile der Metallkeramik

Metallkeramische Systeme werden hauptsächlich in der Kronen- und Brückenprothetik verwendet. Sind beide Werkstoffe optimal aufeinander abgestimmt, kann man sich die Vorteile der keramischen Massen und die der Aufbrennlegierungen zunutze machen. Es entsteht ein Zahnersatz mit folgenden Eigenschaften:

- Vorteile:
- gute Mundbeständigkeit gegenüber Körperflüssigkeiten und Nahrungsmitteln
 - Erfüllung der optischen Ansprüche im sichtbaren Zahnbereich
 - geringe Wärmeleitfähigkeit
 - günstiges Verhalten gegenüber der bedeckten Gingiva
 - große Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Belastungen

- Nachteile:
- Sprödigkeit und geringe Biegefestigkeit der Verblendung bei einer schlechten Abstützung durch das Metallgerüst
 - schwierige Herstellung
 - keine Reparaturmöglichkeit
 - Metallrand kann im Zahnhalsbereich sichtbar werden.

Es wird von Meyer (/217/) bestätigt, daß der Prozentsatz der abgeplatzten Verblendungen sich nur auf ungefähr 3% der Fälle beläuft. Man kann somit feststellen, daß die Verbundfestigkeit moderner metallkeramischer Kronen und Brücken sich in geeigneten Dimensionen bewegt.

7.5 Keramische Massen bei Composites

Erst in jüngster Zeit konnten Kunststoff-Keramik-Verbundwerkstoffe entwickelt werden, die die Probleme der Amalgamfüllungen, wie schlechte Bindung mit dem Zahngewebe, Toxizität, Randspaltbildung usw., fast vollständig vermeiden und dennoch wie Amalgame über exzellente mechanische Eigenschaften verfügen. Sie könnten möglicherweise die konventionellen Füllungen im Seitenzahnbereich aus Amalgam in der Zukunft ersetzen helfen (vgl. /170/).

Gewöhnlich werden diese Composites aus einem Gemisch aus Kunststoffen, pulverförmigen keramischen Füllmaterialien und einem die keramischen Partikel umhüllenden Bindungsmittel, welches eine gute Bindung der keramischen Masse mit dem Kunstharz sicherstellt, gefertigt. Der keramische Füller besteht bisher meist aus Quarz, CaCO_3 , CaSO_4 , verschiedenen Glaspulvern oder Al_2O_3 (/99/170/190/). Sie sind jedoch fast alle nicht in der Lage, die für Molarenfüllungen (Füllungen der Backenzähne) genügende Härte, Druckfestigkeit und Abrasionsfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Nur die mechanischen Eigenschaften von Al_2O_3 wären zur Herstellung derartiger Composites geeignet. Sie scheiden aber wegen ihrer schlechten Bindung mit der Kunststoffmatrix als ausreichend verfestigendes Material aus.

Statt dessen schlagen Kawahara et al. (/170/) vor, Metallnitride als Füller zu verwenden. Dadurch wird im Vergleich zu konventionellen Pulverfüllungen die Härte und Abrasionsfestigkeit so verbessert, daß derartige Composites Amalgamfüllungen substituieren könnten. V.a. Verbundwerkstoffe mit keramischen Partikeln aus VN, BN, Si_3N_4 und AlN zeigen stark verbesserte Festigkeitseigenschaften.

Der mengenmäßige Anteil dieser Füllmaterialien aus Keramik liegt zwischen 50 und 95 Gew.%. Damit können sowohl eine ausreichende Benetzung als auch hervorragende Festigkeitswerte erzielt werden.

Für Frontzahnfüllungen sind Verbesserungen bei der Druck- und Abrasionsfestigkeit zwar ebenfalls außerordentlich wichtig, das Augenmerk richtet sich aber v.a. auf eine optisch gute Wirkung. Gläser, die als Füllmaterial von Composites gebräuchlich sind, erfüllen diese Forderungen i.a. recht gut. Gewöhnlich liegen sie in einer fein dispergierten Form in der Kunststoffmatrix vor.

In der Zahnmedizin verwendet man eine Reihe von Zahnzementen. Diese eignen sich beispielsweise zur Befestigung von Kronen, Brücken und Inlays sowie als Unterfütterungen zum Schutz der Pulpa. Zahnzemente müssen sowohl mit der Zahnhartsubstanz als auch mit dem darüberbefindlichen Zahnersatzwerkstoff eine gute Bindung eingehen. Weiterhin sind niedrige Wärmeleitfähigkeit und Löslichkeit sowie eine hohe Festigkeit verlangt. Selbstverständlich ist auch die Forderung hinsichtlich der Biokompatibilität stets zu erfüllen.

Werkstoffe, die all diesen Anforderungen genügen müssen und zusätzlich erst "vor Ort", also erst bei ihrem Gebrauch, abbinden, bestehen i.d.R. aus einer polymerisierenden Flüssigkeit und einer Mischung aus Metalloxiden. Besonders Oxide bzw. Hydroxide der Elemente Zn, Sn, Ca, Ba, Al, Si und Mg sind in ihrer Verwendung weit verbreitet.

Die Sprödigkeit der Zahnzemente, ihre geringe Kantenfestigkeit und Resistenz gegen Mundflüssigkeiten, ihre unzureichende Haftung an der Zahnhartsubstanz werden z.T. aber immer noch bemängelt. Es sollten jedoch auch auf diesem Gebiet verschiedene Verbesserungen möglich sein.

7.6 Implantate aus Keramik

In der letzten Zeit hat der Einsatz keramischer Werkstoffe in der Chirurgie zunehmend an Bedeutung gewonnen (Abb. 7.6), da sie bezüglich der Biokompatibilität allen anderen möglichen Materialien ebenbürtig bzw. überlegen sind. Auch in der Dentalchirurgie gilt ihnen ein besonderes Interesse. Speziell für vorgefertigte enossale Implantate, die nicht individuell hergestellt werden müssen, können keramische Materialien verwendet werden. Auch ihre Wirkung auf das Knochengewebe spricht für diese Implantatform.

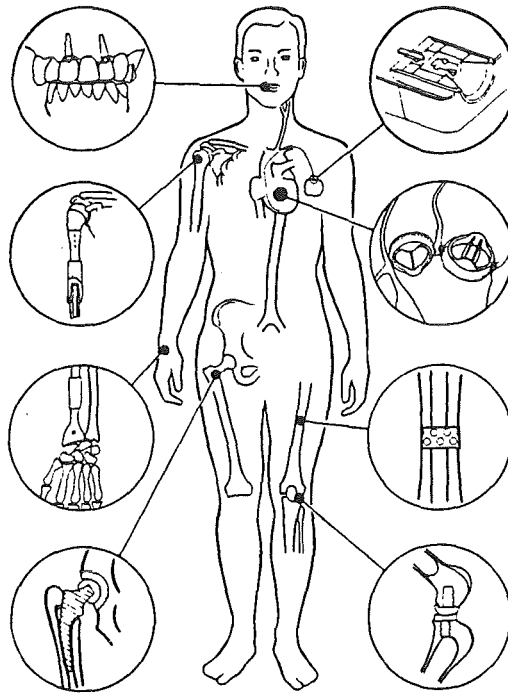


Abb.7.6: Chirurgische Implantate aus keramischen Werkstoffen
(aus /85/)

Keramische Werkstoffe für Dentalimplantate sind entweder inerte oder bioaktiver Natur. Zur Zeit werden i.d.R. bioinerte Keramiken im Dentalbereich eingesetzt. Nur sehr stabile Materialien wie beispielsweise Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO , Si_3N_4 , SiC oder Sialone kommen in Betracht. (/63/). Aluminiumoxid besitzt dabei wegen seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung.

Poröse inerte Keramiken ermöglichen zwar das Einwachsen des Knochens in das Implantat und eine Verankerung wäre somit z.T. schon durch den Werkstoff selber bewerkstelligt. Derartige Materialien besitzen aber aufgrund ihrer Porosität schlechtere mechanische Eigenschaften als ein gleichartiger dichter inerter Werkstoff.

Bei bioaktiven Werkstoffen unterscheidet man zwischen den teilresorbierbaren, oberflächenaktiven und den vollresorbierbaren Materialien. Vollresorbierbare Keramiken werden mit der Zeit vom Körper völlig aufgelöst und durch das nachwachsende Gewebe ersetzt. Ihnen kommt daher als Knochenfüllstoff eine gewisse Bedeutung zu, für tragende Funktionen sind sie jedoch wegen ihres fortschreitenden Festigkeitsverlustes ungeeignet.

Oberflächenaktive Materialien scheinen das Einwachsen und eine feste Verbindung mit dem umgebenden Knochen zu begünstigen. In vielen Schriften ist von einer ausreichenden Befestigung im Implantatlager alleine durch die an der Grenzfläche zwischen Implantat und Körpergewebe beabsichtigten Wechselwirkungen die Rede.

Die verhältnismäßig schlechten mechanischen Eigenschaften bezüglich Biege- und Zugfestigkeit sind bei Dentalimplantaten relativ leicht beherrschbar, da auf diesem Indikationsfeld Belastungen meist in Form von Druckspannungen auftreten.

7.6.1 Dentalimplantate aus Al_2O_3

Unter Aluminiumoxidkeramiken versteht man Werkstoffe, die zu mindestens 85 Gew.% aus Al_2O_3 bestehen (/127/). Als Ausgangsstoffe einer Al_2O_3 -Keramik werden hochreine Pulver benutzt, die für die Formgebung speziell aufbereitet werden müssen. Anschließend wird die Masse unter hohem Druck verfestigt und bei Temperaturen zwischen 1873 und 2073 K gesintert (/88/). Es entsteht ein polykristalliner Festkörper aus Korundkristallen.

Al_2O_3 ist der bei Dentalimplantaten am häufigsten eingesetzte keramische Werkstoff. Er wird in seiner über dem gesamten Temperaturbereich stabilen α -Modifikation (Korund) verwendet. Korund besitzt ein rhomboedrisches Gitter (vgl. Abb.7.7). Aufgrund des relativ hohen Schmelzpunktes von 2323 K (/232/) werden der Keramik als Sinterhilfe MgO zugesetzt (Abb.7.8).

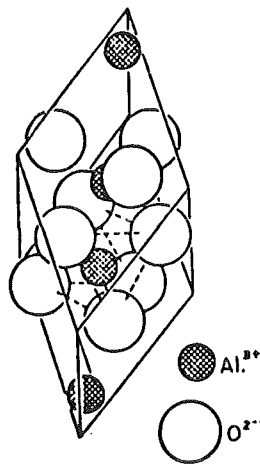


Abb.7.7: Gitterstruktur von Korund (aus /258/)

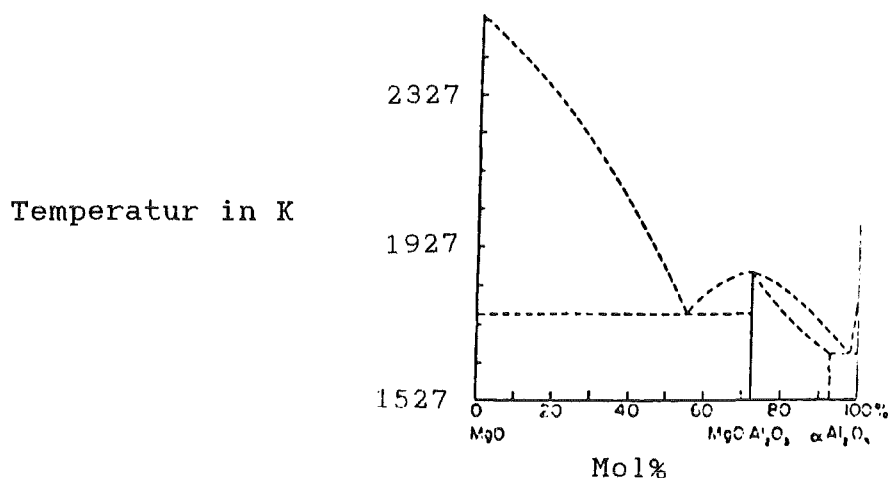


Abb.7.8: Binäres Phasendiagramm Al_2O_3 -MgO (nach /79/)

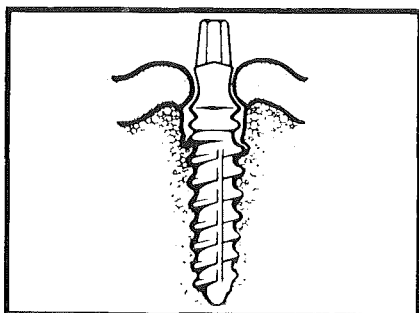
Es besteht im Dentalbereich ein großes Interesse an den außerordentlich guten Eigenschaften hochdichter, chemisch reiner Al_2O_3 -Keramik. Als Implantatwerkstoff sollte sie mindestens zu 99,5 Gew.% aus Al_2O_3 bestehen. Der Rest ist im wesentlichen Kornwachstum hemmendes MgO (ca. 0,3 Gew.%). Wie in Tab. 7.9 zu sehen ist, können durch die geringe Korngröße und Porosität die mechanischen Eigenschaften günstig beeinflusst werden. Die in der Tabelle aufgeführten Werte liegen oberhalb der in der DIN 58835 genannten diesbezüglichen Forderungen.

Eigenschaften	Al_2O_3
Porosität in %	≈ 0
Dichte in mg/mm^3	3,93 - 3,95
Elastizitätsmodul in GPa	380 - 400
Druckfestigkeit in MPa	4000 - 5000
Zugfestigkeit in MPa	350
Biegefestigkeit in MPa	400 - 560

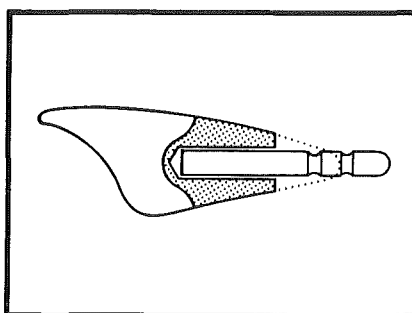
Tab. 7.9: Eigenschaften von Al_2O_3 (nach /80/)

Gerade bei Implantaten liegt in der Biokompatibilität der Al_2O_3 -Keramiken eine besondere Bedeutung. Viele Autoren betonen hierbei die ausgezeichnete Stabilität dieses bioinerten Materials, die sich selbst im biologischen Milieu kaum verschlechtert (/48/106/111/180/).

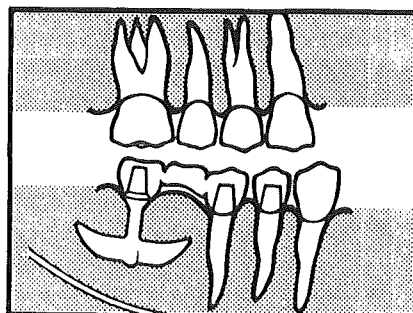
Seit einiger Zeit sind nun auf dem Dentalmarkt enorme Implantate aus Al_2O_3 -Keramik vertreten, die durchaus mit metallischen Implantaten konkurrieren können. Eine besonders interessante Form sind Sofortimplantate. Sie eignen sich zur sofortigen Einpflanzung nach Extraktion eines Zahns. Aber auch bei den sogenannten Spätimplantationen, bei denen auch andere Implantatformen in Betracht kommen, findet diese Implantatform Anwendung und hat sich bestens bewährt.

**Sofortimplantat**

nach Münch
bei Zahnverlust oder
nach traumatischer Wurzelfraktion.

**Keramikwurzeln**

nach Kirschner
zur chirurgischen Zahnerhaltung.

**Ankerimplantate**

nach Mutschelknauss/Brinkmann
für Implantationen im Seitenzahn-
bereich.

Abb.7.9: Implantate aus Al_2O_3 (aus /98/)

7.6.2 Implantate auf Calciumphosphatbasis

Zur Gruppe der Implantate auf Ca-Phosphatbasis gehören sowohl das resorbierbare Tricalciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$; Ca:P=1,5) als auch Hydroxylapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; Ca:P=1,67), welches der anorganischen Hauptkomponente von Knochen und den Zahnhartsubstanzen entspricht. Tricalciumphosphat (TCP) wandelt sich bei Wasserkontakt in die Hydroxylapatitstruktur um. Es kommt wegen seines Resorptionsverhaltens im Dentalbereich i.d.R. nicht zum Einsatz und wird daher nicht näher besprochen.

Aus den Bestrebungen, die Hartsubstanzen im menschlichen Körper zu simulieren und eine entsprechend herausragende Biokompatibilität zu erzielen, entwickelte man die Ca-Phosphatkeramik Hydroxylapatit (HA). Mit diesem Werkstoff konnte das erhöhte Narkose- und Infektionsrisiko, wie es bei autologem (körpereigenem) Knochengewebe auftrat, gesenkt werden. Auch die ausreichende Verfügbarkeit stellte im Gegensatz zu körpereigenem Gewebe kein Problem mehr dar.

HA weist sowohl in der porösen als auch in der dichten Modifikation eine exzellente Biokompatibilität auf. Diese führt dazu, daß das Material nach Implantation in einen Knochen von diesem vollständig ummantelt wird und ein bindegewebsfreier Verbund des Implantates mit dem Hartgewebe erfolgt (/62/69/154/155/).

HA wird i.d.R. bei den oberflächenaktiven Werkstoffen eingruppiert, wobei das Aktivitätsausmaß stark von der Mikroporosität abhängt. So ist bei Werkstoffen mit großer Anzahl an Mikroporen ein stärkerer Angriff zu beobachten als bei hochdichten Versionen. Reines defektfreies Hydroxylapatit besitzt eine monokline Struktur. Normalerweise sind jedoch Verunreinigungen eingebaut, die wie beispielsweise Fluor dazu führen, daß ein hexagonales Gitter energetisch günstiger ist und daher bevorzugt wird (/128/).

In Abb.7.10 und 7.11 sind ein binäres Phasendiagramm von P_2O_5 und CaO und ein ternäres Phasendiagramm (P_2O_5 -CaO- H_2O) abgebildet. HA zerfällt im wasserfreien System in $Ca_3(PO_4)_2$ und $Ca_4P_2O_9$. Bis ca. 1473 bis 1573 K bleibt jedoch das Apatitgitter stabil (/62/79/).

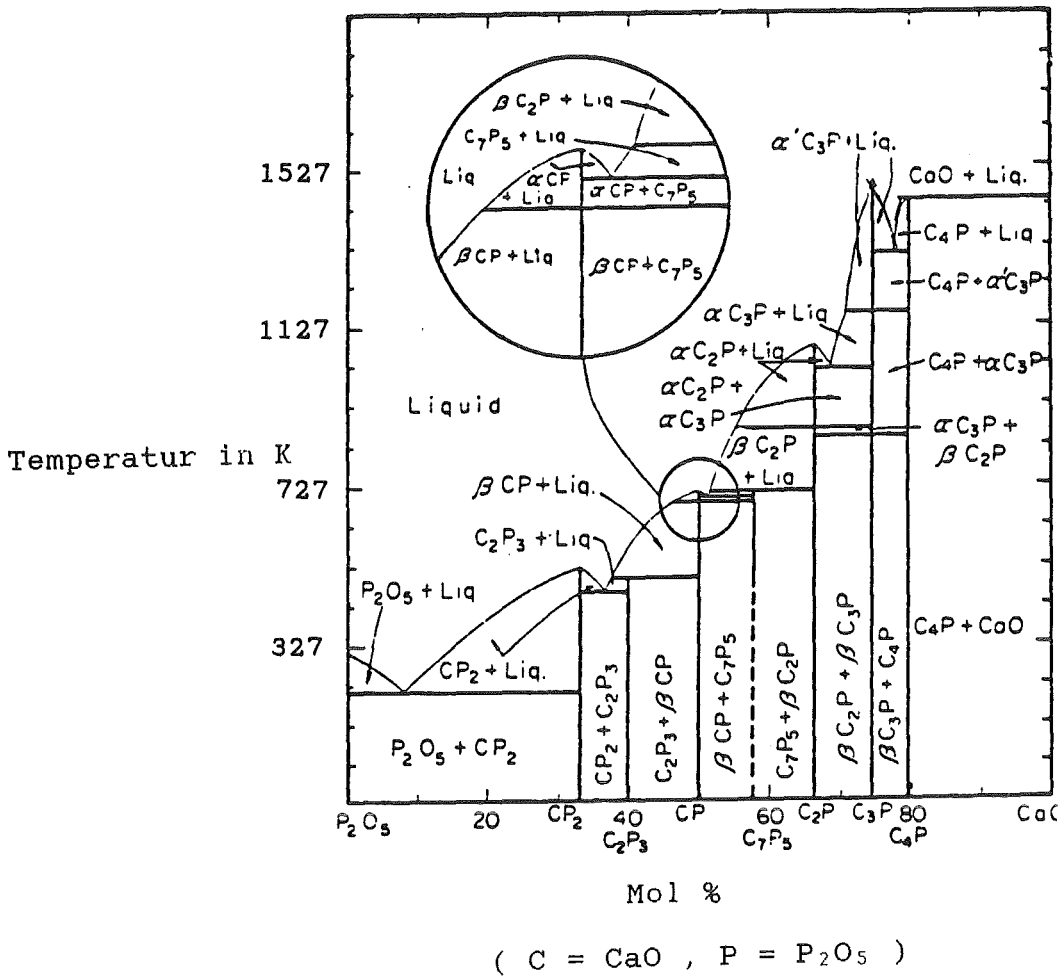


Abb.7.10: Binäres Phasendiagramm CaO-P₂O₅ (aus /79/)

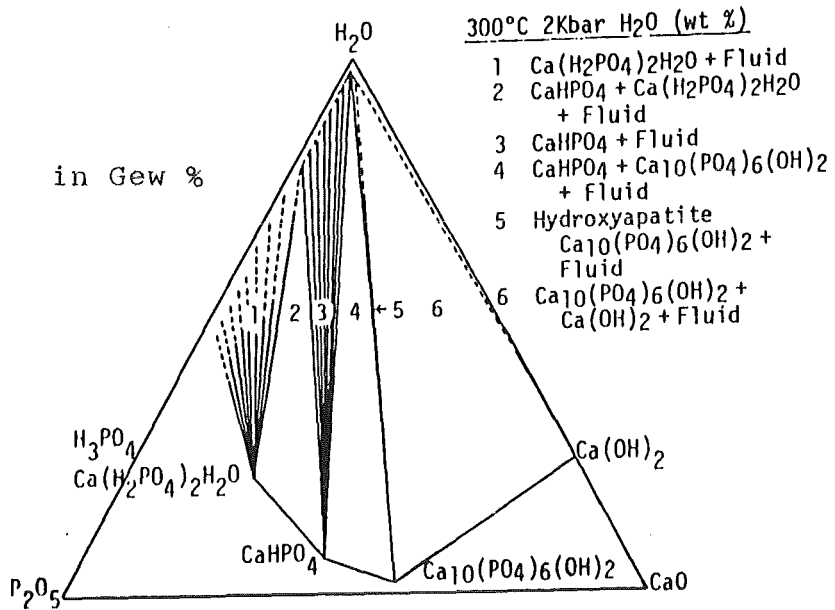


Abb.7.11: Ternäres Phasendiagramm CaO-P₂O₅-H₂O (aus /256/)

HA-Biowerkstoffe sind polykristallin. Sie werden bei Temperaturen zwischen 1373 und 1573 K gesintert (/154/286/). Der theoretische Schmelzpunkt liegt bei ca. 1873 K (/236/). Die Festigkeit und Opazität des Materials hängen von der Reinheit der verwendeten Ausgangsstoffe, der Zeit und der Temperatur des Sinterprozesses ab. So erzielt man durch eine Wärmebehandlung von 3 Stunden bei 1473 K nach Asada et al. (/11/) einen Werkstoff annähernd theoretischer Dichte und besseren mechanischen Eigenschaften als bei Modifikationen stärkerer Porosität. Wird die Sintertemperatur jedoch zu hoch gewählt, zerfällt HA z.T. an den Korngrenzen und schlechtere Festigkeit und höhere Opazität sind die Folge.

Die thermische und biologische Stabilität von Hydroxylapatit fällt mit sinkendem Ca:P-Verhältnis. Die Folge ist eine höhere Löslichkeit von unterstöchiometrischem Hydroxylapatit und deren Auswirkungen auf die Degradationsrate. Auch eine niedrigere Umwandlungstemperatur ist zu beachten.

Obwohl HA-Implantate eine hervorragende Biokompatibilität aufweisen, ist ihr Indikationsfeld bisher erheblich begrenzt. Dies beruht auf ihren recht ungünstigen mechanischen Eigenschaften, die in Tab. 7.10 aufgelistet sind. V.a. ihre Sprödigkeit und die geringe Zug- und Biegefestigkeit muß bei ihrer Anwendung berücksichtigt werden.

Eigenschaften	Hydroxylapatit
Dichte in mg/mm ³	3,05 - 3,15
Elastizitätsmodul in GPa	110*
Druckfestigkeit in MPa	350 - 450
Zugfestigkeit in MPa	38 - 48
Biegefestigkeit in MPa	100 - 120

Tab. 7.10: Eigenschaften von Hydroxylapatit (aus /80/; *: eigene Messung)

Mögliche Anwendungsgebiete von HA liegen somit vorwiegend bei Implantaten, die Druckbeanspruchungen ausgesetzt sind. Als Zahnwurzelimplantat wurden sie bereits getestet (/62/). Weiterhin wird versucht, verschiedene Materialien wie Al₂O₃, ZrO₂, Ti, Ti-Legierungen, Pt, Au, PMMA und PE mit Hydroxylapatit zu beschichten und so bei annähernd gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften der Implantate die Biokompatibilität durch eine HA-Oberfläche zu verbessern.

Als Granulat und Formkörper wird HA bereits heutzutage beim Auffüllen von Knochendefekten oder zur Alveolarkammerhöhung verwendet. Auch ein enossales Implantat mit einem Ti-Kern und einer HA-Hülle bietet man bereits auf dem Dentalmarkt an.

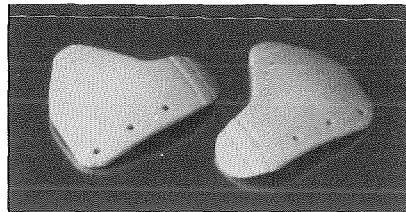
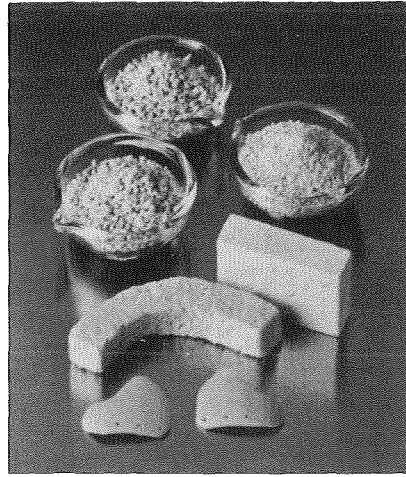


Abb.7.12: Hydroxylapatit im Dentalbereich (aus /98/)

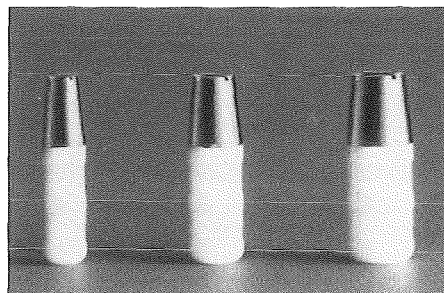
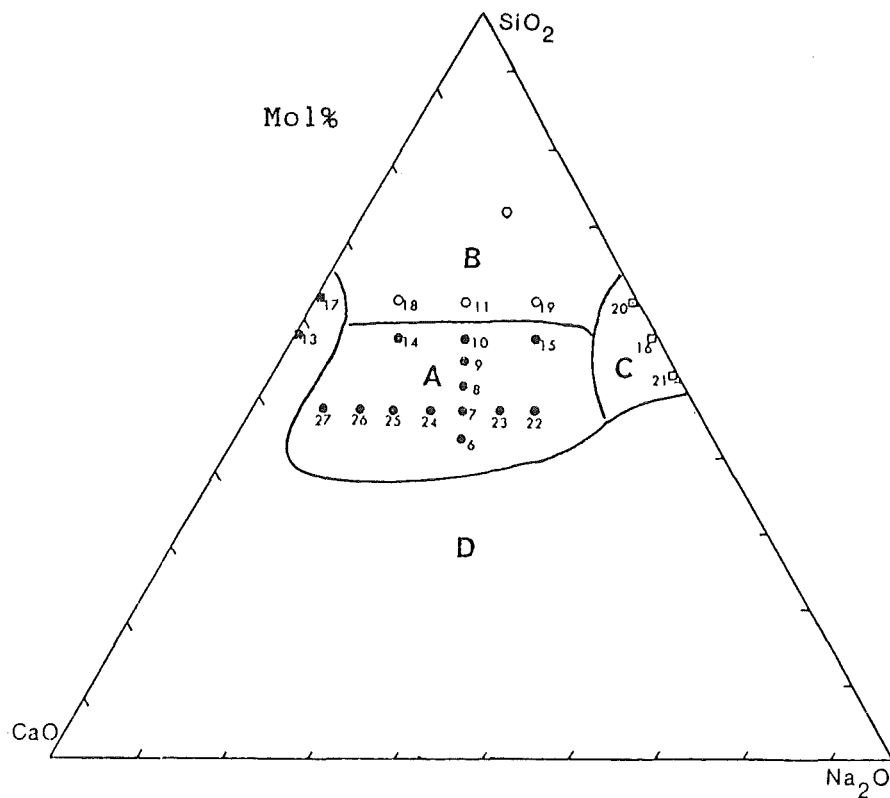


Abb.7.13: Ti-HA-Dentalimplantat (/242/)

7.6.3 Implantate aus Biogläsern und -glaskeramiken

Neben der HA-Keramik wurden auch andere bioaktive Werkstoffe entwickelt, die ebenfalls das Anwachsen von Knochen fördern. Diese Biogläser bzw. Glaskeramiken (der durch Wärmebehandlung kristallisierten Variante) bestehen hauptsächlich aus SiO_2 , Na_2O , CaO , B_2O_3 und P_2O_5 . Im ternären Phasendiagramm der drei Hauptbestandteile (Abb. 7.14) sind derartige bioaktive Materialien mit ausreichendem Bindungsverhalten und der notwendigen Beständigkeit gegen Auflösungserscheinungen im Feld A vorzufinden. Im Feld C ist die Reaktivität aufgrund des hohen Na-Gehalts zu hoch und der Werkstoff wird mehr und mehr abgebaut. Da ein zu hoher SiO_2 -Anteil eine zu geringe Löslichkeit bedingt, die das Anwachsverhalten verschlechtert, ist bei Feld B kein Verbund mehr feststellbar. Im Feld D ist eine Bindung zum Knochen möglich, der Werkstoff liegt jedoch in diesem Bereich nicht mehr in der amorphen Glasstruktur vor. Der geringere SiO_2 -Anteil birgt dabei die Gefahr einer stärkeren Degradation.



- : Bindung vorhanden, amorphe Struktur
- : Keine Bindung, amorphe Struktur
- ◻: Auflösungserscheinungen (in vivo)
- : Bindung vorhanden, stärker kristalline Struktur

Abb. 7.14: Ternäres Phasendiagramm SiO_2 - CaO - Na_2O (/287/)

Nach den Ergebnissen von Clark scheint ein bestimmter Anteil von P_2O_5 für eine normale Knochenneubildung (Osteogenese) und eine gute Bindung erforderlich zu sein. So ist ohne P_2O_5 nur ein schlechter Verbund vorhanden. Bei 3-6 Gew.% P_2O_5 findet dagegen eine normale Osteogenese statt und die Festigkeit an der Grenzfläche ist positiv zu beurteilen. Ist der Gehalt jedoch zu hoch (12 Gew.%), findet keine normale Knochenneubildung mehr statt.

Bei Augeruntersuchungen in vitro korrodierter Biogläser wurde festgestellt, daß eine Ca- und P-reiche Schicht an der Oberfläche abgelagert wird und diese sich mit der Zeit von einem zunächst amorphen Zustand in eine mehr und mehr kristalline HA-Struktur umwandelt (/56/). In der darunterliegenden SiO_2 -reichen Schicht liegt das SiO_2 durch den Kontakt mit Gewebeflüssigkeiten in $Si(OH)_4$ -Form (Silanol) vor. Durch Polymerisierung bildet sich dann aus der an Silanol übersättigten Lösung ein Hydrogel (/287/).

Silanoloberflächen vermögen verschiedene organische und anorganische Substanzen wie z.B. Kollagen - dem organischen Hauptbestandteil von Knochen - zu adsorbieren. Auch die Keimbildung und Kristallisation von HA wird in vitro durch Silanol stimuliert (/287/). Desweiteren verhindert diese Gelschicht eine weiter fortschreitende Auflösung des im Knochen eingelagerten Bioglasses.

Nach Implantationsergebnissen in Ratten (vgl. /56/) scheint die SiO_2 -reiche Schicht die Osteoblasten (Vorstufe der Knochenzellen) dazu anzuregen, organische interzelluläre Knochensubstanz (Kollagen, Mucopolysaccharide) abzugeben, nach deren Sekretion normalerweise die Mineralisierung einsetzt. In dieser Phase spielt dann vermutlich der P-Gehalt des Glases bei der Bildung von Ca-Phosphaten eine wichtige Rolle.

Ein optimales Bioglas sollte daher aufgrund seiner Komposition die Bildung einer SiO_2 -reichen Schicht ermöglichen und ausreichend Ionen für den Mineralisierungsprozeß zur Verfügung stellen. Die besten Ergebnisse erzielte Clark (/56/) mit dem Glas 45S-6% P_2O_5 , dessen Zusammensetzung in Tab.7.11 aufgeführt ist.

Bestandteile	Gew. %
SiO_2	45
CaO	24,5
Na_2O	24,5
P_2O_5	6

Tab.7.11: Zusammensetzung eines Bioglasses (nach /56/)

Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften kommen Biogläser oder -glaskeramiken derzeit als Dentalimplantat nicht in Betracht. Sie werden aber als Wurzelimplantate erprobt. An den Einsatz als Oberflächenschicht bei Implantaten mit einem hochfesten Kern ist ebenfalls zu denken. Hierbei dürfen Auflösungserscheinungen an der Oberfläche jedoch nicht zu einem Freilegen

des Kernmaterials führen. Auch eine ausreichende Festigkeit des Werkstoffverbunds muß vorausgesetzt werden.

Eigenschaften	Bioglas
Dichte in mg/mm^3	2,8
Druckfestigkeit in MPa	500
Zugfestigkeit in MPa	56 - 83
Biegefestigkeit in MPa	100 - 150

Tab.7.12: Eigenschaften von Biogläsern (aus /80/)

7.6.4 Keramische Werkstoffe im Erprobungsstadium

Hulbert et al. (/147/) untersuchten die Mischoxide $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ und $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ im Muskel- und Bindegewebe von Kaninchen. Es traten dabei keine toxischen oder karzinogenen Erscheinungen auf. Auch die mechanischen Eigenschaften erlauben ihren Einsatz als Implantatwerkstoff. Eine Knochenanlagerung im Hartgewebe war jedoch nicht festzustellen.

Für keramische Zahnwurzelimplantate wäre auch ZrO_2 (/197/) ein interessanter Werkstoff. ZrO_2 gehört zu den bioinerten Materialien und zeigt in vitro keine zytotoxischen Reaktionen. Rudelt und Donath beobachteten einen direkten Kontakt zwischen Zirkonoxid und der Gingiva beim Menschen. Wegen ihrer günstigen mechanischen Eigenschaften wäre ZrO_2 v.a. in Verbindung mit HA eine Alternative bei den Dentalimplantaten (siehe Tab.7.13).

Hüttinger et al. (/144/) untersuchten das Verhalten von SiC im Weichgewebe von Kaninchen. Es traten keine Oberflächenveränderungen auf und auch die Kontrolle des Kapselgewebes ergab, daß SiC zu den bioinerten Werkstoffen zu zählen ist. Nach Implantation in Tierknochen war eine völlig normale Knochenformation festzustellen. Da die mechanischen Eigenschaften ebenfalls akzeptabel erscheinen, wäre eine weitere Erforschung dieses Materials zu wünschen.

Eigenschaften	ZrO ₂ (stab.)	SiC
Dichte in mg/mm ³	4,9 - 5,56	3,1 - 3,2
Elastizitätsmodul in GPa	150 - 190	385 - 420
Druckfestigkeit in MPa	1750	1500 - 3000
Biegefestigkeit in MPa	150 - 700	170 - 800

Tab.7.13: Eigenschaften von stabilisiertem ZrO₂ und SiC
(aus /80/)

8. Verbundwerkstoffe und Stoffverbunde

Im Laufe der Zeit zeigte sich immer mehr die Notwendigkeit, auf Verbundwerkstoffe und Stoffverbunde zurückzugreifen. Durch ihre Verwendung ist es möglich, die Vorteile eines Werkstoffs mit den Vorteilen eines anderen Materials zu paaren und gleichzeitig einige Nachteile kompensieren zu können. Als Beispiel sei hier auf die keramischen und die Kunststoffverblendungen von Metallgerüsten hingewiesen, die schon seit geraumer Zeit in klinischer Verwendung sind. Auch auf anderen Indikationsfeldern werden Schritte in dieser Richtung immer weiter forciert. Z.T. ist dabei das Erprobungsstadium bereits abgeschlossen, z.T. beginnt man aber erst gerade die enormen Möglichkeiten von Verbundwerkstoffen und Stoffverbunden zur Anpassung an die mechanischen, chemisch-biologischen und ästhetischen Notwendigkeiten bei jeder einzelnen Indikation zu untersuchen. So wäre es sinnvoll, Dentalimplantate herzustellen, die einen mit den mechanischen Eigenschaften von Knochen vergleichbaren hochfesten elastischen Kern besitzen und gleichzeitig durch geeignete Beschichtungen im Hart- und Weichgewebereich eine optimale Verträglichkeit und ein Heranwachsen des jeweiligen Körpergewebes sicherstellen.

Oonishi et al. (/235/), Ducheyne et al. (/78/) und Hulbert et al. (/148/) weisen beispielsweise auf erfolgversprechende Versuche mit HA-Beschichtungen auf verschiedenen Substratmaterialien hin, wobei die HA-Schicht ein direktes Knochenanwachsen und eine sichere Bindung zwischen Implantatlager und Implantat gewährleisten soll.

Durch geeignete Wahl der Gefügeparameter - Form, Größe, Anzahl, Orientierung und Verteilung der Gefügebestandteile - besteht die Möglichkeit Verbundwerkstoffe in ihren mechanischen Eigenschaften so anzupassen, daß das zu ersetzende Gewebe hervorragend simuliert werden kann (vgl. /232/233/). Auch eine Materialeinsparung von teuren Bestandteilen bei gleichbleibendem mechanischen Verhalten wäre denkbar.

Es wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln auf die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Materialien bei Verbundwerkstoffen und Stoffverbunden hingewiesen, so daß hier nur noch einige wesentliche Voraussetzungen für derartige Systeme genannt werden:

- Es sollte eine ausreichende Benetzung zwischen den Phasen vorhanden sein, um eine große Kontaktfläche sicherzustellen.
- Die Bindungskräfte zwischen den Verbundpartnern müssen hoch genug sein, damit die mechanischen Anforderungen erfüllt werden können.
- Mögliche Reaktionen an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen dürfen den Verbund nicht schwächen. Auch andere ungünstige Auswirkungen (z.B. Verfärbungen von Zahnverblendungen, Änderung des Bindungsverhaltens zum Körpergewebe) sind zu vermeiden.
- Manchmal ist die Resorption einer Phase sinnvoll, um das Einwachsen des Lagergewebes zu verbessern und nur eine zeitlich begrenzte Platzhalterfunktion zu übernehmen. I.d.R. möchte man Degradationserscheinungen an der Ober-

fläche jedoch vermeiden, da ein weniger kompatibles Kernmaterial bei Werkstoffverbunden freigelegt werden könnte bzw. die mechanischen Eigenschaften des Implantates sich in Abhängigkeit von der Zeit verschlechterten.

9. Die Verträglichkeit von Biowerkstoffen

Materialien, die auf dem Biowerkstoffsektor zum Einsatz kommen sollen, müssen die verschiedensten Anforderungen erfüllen. Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften ist eine gute Übereinstimmung mit dem zu ersetzenden Gewebe erforderlich. Dies ist nicht nur zur Funktionserfüllung notwendig sondern auch darin begründet, das umliegende Gewebe nicht zu schädigen. Beständen starke Differenzen zwischen den Belastungen durch ein Implantat und denen durch das natürliche (zu ersetzende) Gewebe, wäre die Umbildung des um den Implantationsort herum befindlichen Körpergewebes nicht auszuschließen. Die Folgen beständen in einer starken Abkapselung des Implantates, dessen Lockerung im Implantatbett oder sogar in einer derart massiven Abstoßung, die zum allmählichen Herauswachsen des Fremdkörpers führten. Auch könnte möglicherweise das umliegende Gewebe geschädigt werden (Knochenresorptionen, Schwellungen, Entzündungen).

Wie man sieht, können Abwehrreaktionen des Körpers also nicht nur durch eine schlechte allgemeine biologische Verträglichkeit des Implantatwerkstoffs verursacht werden, sondern auch alleine auf den mechanischen Eigenschaften bzw. auf einer unangepaßten Implantatform oder -oberfläche basieren.

Desweiteren spielt für die zu beobachtenden Reaktionen neben dem Implantationsort und den dortigen Anforderungen auch eine Rolle, welche Tiere (Menschen) man für die Experimente verwendet, wie beim chirurgischen Eingriff vorgegangen wurde, wer die Versuche durchgeführt hat oder wie die Belastungen direkt nach der Implantation aussahen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die Ergebnisse von Implantationen gleicher Materialien z. T. erheblich unterscheiden. Man sollte daher Werkstoffe nur dann bezüglich ihrer biologischen Eigenschaften vergleichen, wenn die Versuchsbedingungen exakt übereinstimmen. Dies wäre der Fall bei gleicher Implantationsform und -oberfläche, gleicher Präparation der Implantatmaterialien vor dem Eingriff, gleichen Versuchstieren, dem gleichen Implantationsort und der gleichen Implantationstechnik.

Will man die Werkstoffe nur auf ihre allgemeine Biokompatibilität in jeweiligen Gewebe testen, sind unbelastete Implantate besser. Zur Auswahl der günstigsten Alternative für eine bestimmte Indikation sollte man hingegen von belasteten Implantaten ausgehen, da auch beim späteren Einsatz die mechanischen Eigenschaften für das Verhalten im Körper mitentscheidend sind. Üblicherweise werden Verträglichkeitsuntersuchungen zu Beginn des Erprobungsstadiums erst in lebenden Zellkulturen (in vitro) und bei Tieren (in vivo) durchgeführt. Die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse auf den Menschen ist aber nicht unbedingt gegeben.

Ein Werkstoff kann im jeweiligen Einsatzgebiet unter Berücksichtigung der oben genannten Einflußkriterien nur dann als biokompatibel eingestuft werden, wenn folgende Forderungen erfüllt sind:

- keine lokale oder systemische Toxizität
- nicht karzinogen (krebserzeugend), teratogen (eine Mißbildung auslösend) oder mutagen

- keine Sensibilisierung (keine Allergien)
- biologisch stabil (keine Degradation oder Korrosion, Resorptionsstop; Ausnahme: resorbierbare Biowerkstoffe)
- nur minimale Fremdkörperreaktionen (keine Fremdkörperriesenzellen, geringe Infiltration von Granulozyten und Rundzellen, keine Gewebekrosen), keine Einkapselung bzw. nur eine dünne fibröse Zwischenschicht
- Tolerierung oder noch besser Bindung mit dem umliegenden Gewebe
- in den Lagerstoffwechsel einbezogen
- keine Thrombosen und Embolien fördernd

Jedes Material induziert im menschlichen Gewebe eine Reaktion. Diese kann sowohl erwünscht (bei Biogläsern, HA und TCP) als auch unerwünscht (Ionenfreigabe nach Korrosion von Metallen) sein. Man spricht dann von positiver bzw. negativer Bioaktivität (Abb. 9.1). Auch lassen sich die Körperreaktionen hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs einteilen. So spielen in den ersten Sekunden und Minuten Adsorptionserscheinungen von Proteinen, Zellen u. a. eine wichtige Rolle. Lokale Gewebereaktionen auf ein Material lassen sich erst nach einiger Zeit beurteilen, da Implantationen alleine durch den chirurgischen Eingriff Abwehrmechanismen des Körpers in Gang setzen, um z. B. Blutansammlungen oder zerstörtes Gewebe abzutransportieren. Die anschließend sichtbar werdenden lokalen Auswirkungen eines Materials beruhen auf der biologischen Aktivität der durch Korrosion oder Degradation freigegebenen Reaktionsprodukte. Bei bioinerten Werkstoffen sind keine oder nur äußerst geringe Mengen an derartigen Abbauprodukten zu erwarten, während bei den oberflächenaktiven Materialien eine zeitlich begrenzte Umstrukturierung und Reaktion an der Oberfläche stattfindet. Resorbierbare Werkstoffe induzieren bis zu ihrem vollständigen Abbau Gewebereaktionen.

Selbst bei sehr inerten Materialien sollten keine Substanzen verwendet werden, die auf den menschlichen Organismus giftig (toxisch) wirken. Mit zunehmender Grenzflächenaktivität der Biomaterialien und dadurch verstärkter Ionenfreigabe rückt diese Forderung noch weiter in den Vordergrund. Die toxischen Reaktionen können sowohl lokaler als auch systemischer Natur sein. Es besteht somit nicht nur die Gefahr von lokalen Veränderungen im Gewebe wie Bildung einer dicken fibrösen Kapsel oder Gewebekrosen (abgestorbenes Gewebe), sondern je nach Mechanismus und Geschwindigkeit des Abtransportes von Reaktionsprodukten im Blutkreislauf oder dem lymphatischen System, der Verweildauer im Körper und der Zusammensetzung kann ein Implantatwerkstoff auch eine systemische Toxizität nach sich ziehen und Störungen an Organen wie Leber und Nieren zur Folge haben.

Es besteht die Gefahr, daß die Reaktionsfreudigkeit eines Implantatmaterials durch die extrem aggressive physiologische Umgebung noch erhöht wird und bei einem ohnehin zur Korrosion bzw. Degradation neigenden Werkstoff im Körper ein massiver Angriff erfolgt.

Da sich die Anforderungen an einen Biowerkstoff je nach Einsatzgebiet u.U. sehr unterscheiden, werden die jeweiligen Körperreaktionen auf die im Dentalbereich eingesetzten bzw. einsetzbaren Materialien nach Indikationsfeld getrennt behandelt.

Ferner ist darauf hinzuweisen, daß auch diejenigen Dentalwerkstoffe, die i.d.R. nicht als Implantatwerkstoff sondern in der Mundhöhle Verwendung finden, meist im Weich- bzw. Hartgewebe getestet werden. Besteht dort eine gute Verträglichkeit, so kann man davon ausgehen, daß sie bezüglich ihrer Biokompatibilität auch für ihren eigentlichen Einsatzbereich geeignet sind.

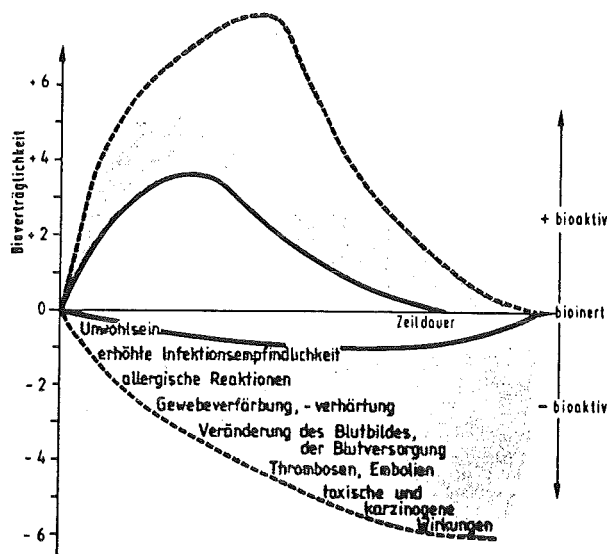


Abb.9.1: Bioverträglichkeit und -aktivität in Streubändern (schematisch; aus /234/)

9.1 Werkstoffverhalten im Weichgewebe

9.1.1 Wundheilungsprozeß ohne Implantat

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß alleine durch den chirurgischen Eingriff Mechanismen zur Abtötung von Bakterien, zum Abtransport zerstörten Gewebes und Blutgerinnseln und zum Aufbau neuen Gewebes in Gang gesetzt werden. Dieser Wundheilungsprozeß im Weichgewebe läßt sich nach Hench und Ethridge (/134/) folgendermaßen charakterisieren:

Während einer anfänglichen Entzündungsphase, die sich äußerlich durch Schwellungen des umliegenden Gewebes und eine Rötung bemerkbar machen kann, werden körpereigene Abwehrmechanismen ausgelöst. So sind zu Beginn der Weichgewebewiederherstellung in der Nähe der Verletzung Neutrophile vorzufinden. Diese zu der Gruppe der Leukozyten gehörenden Zellen töten vorhandene Bakterien und "fressen" sie auf. Den Prozeß nennt man Phagozytose. Innerhalb der nächsten 12 Stunden nach dem Auftreten der Verletzung treffen Monozyten ein. Sie gehören ebenfalls zu den Leukozyten. Mit der Zeit reifen die Monozyten zu Makrophagen (Histiozyten oder Clasmatozyten), welche durch Phagozytose zelluläre Trümmer und Fremdpartikel zerstören und anschließend be-

seitigen. Zur Entfernung sehr großer Bestandteile können sich Makrophagen zu Fremdkörperriesenzellen zusammenschließen. In weiteren Verlauf sind auch Fibroblasten anzutreffen. Sie leiten durch Sekretion von Proteinpolysacchariden und Kollagen die Wundheilungsphase ein. Die Kollagenmoleküle polymerisieren in den interzellulären Zwischenräumen zu Fibrillen. Die Proteinpolysaccharide binden diese dann zu Kollagenfasern, welche die Wunde kreuz und quer überspannen. Fast gleichzeitig mit der Anwesenheit von Fibroblasten sind in der Umgebung der Wunde verstärkt Kapillaren vorzufinden, die sich mit der Zeit zu einem untereinander verbundenen Netzwerk zusammenschließen. Über dieses Netzwerk können die Fibroblasten mit Sauerstoff und Nährstoffen versorgt werden. Durch den Aufbau neuer Kollagenfasern, die Anwesenheit von Kapillaren und das Hineinwachsen von Blutgefäßen heilt die Wunde langsam ab. Das entstehende Narbengewebe unterscheidet sich dabei vom ursprünglichen Bindegewebe dadurch, daß weniger Zellen und Kapillaren vorhanden sind und die Kollagenfasern mehr parallel angeordnet sind. Durch einen Bluterguß wird dabei ein bedeutend dickeres fibröses Narbengewebe gebildet (Granulationsgewebe).

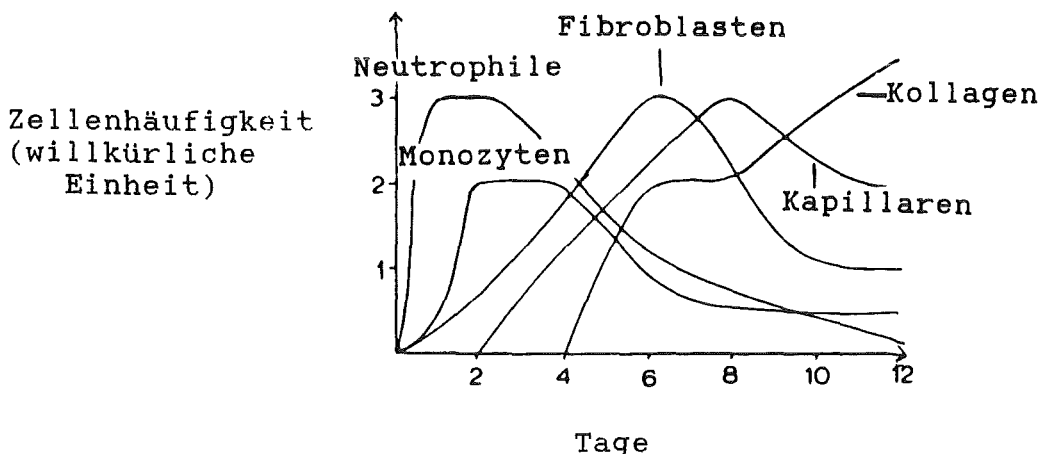


Abb.9.2: Schematische Darstellung der Zellpopulation bei der Weichgewebewiederherstellung (aus /134/)

9.1.2 Weichgewebewiederherstellung nach Implantation

Die Reaktionen auf einen Implantatwerkstoff sind stark von der Bioinertheit des Materials abhängig. So verläuft die Einheilung des Implantates bei weitgehend inerten Werkstoffen ähnlich wie bei der Wundheilung nach einer Verletzung. Auch hier kommt es nach der anfänglichen Blutgerinnung und Thrombenbildung zu Ansammlungen von Zellen, die durch Phagozytose abgestorbenes Gewebe und Fremdkörper zu beseitigen suchen. Ihre Konzentration ist abhängig von der Menge der zu eliminierenden Partikel und damit neben dem chirurgischen Eingriff von der physikalischen und chemischen Beständigkeit des Implantatwerkstoffs. An korrodierten aber auch an abrasiv geschädigten Oberflächen ist sie wesentlich höher. Können die Korrosionsprozesse nicht in ein Passivierungsstadium überführt werden oder kommt es bei einem Implantat zu einer permanenten Freigabe von Abriebpartikeln, so

sind die Phagozyten über den gesamten Zeitraum bis zur Entfernung des Implantates im Implantatbett anzutreffen.

Das neu um ein Implantat herum gebildete Gewebe ist i.d.R. durch eine fibröse Kapsel, deren Stärke ein Maß für die Menge und Verträglichkeit der Reaktionsprodukte, Fremdpartikel und des abgestorbenen Gewebes ist, gekennzeichnet. Es existieren jedoch auch Fälle, in denen ein dickes Narbengewebe selbst bei sehr inerten Materialien auftreten kann. Die Ursachen sind dann, wie bereits erwähnt, im chirurgischen Eingriff selbst, in Relativbewegungen an der Grenzfläche zwischen Implantat und Gewebe, einer ungünstigen Implantatform (Ecken und Kanten) oder Infektionen zu suchen. Eine bessere Implantatform, die Vermeidung von Implantatbelastungen während der Einheilungsphase und eine bessere Sterilisation des Implantates und der chirurgischen Instrumente durch Wärme, Chemikalien oder Strahlung können hierbei z.T. Abhilfe schaffen.

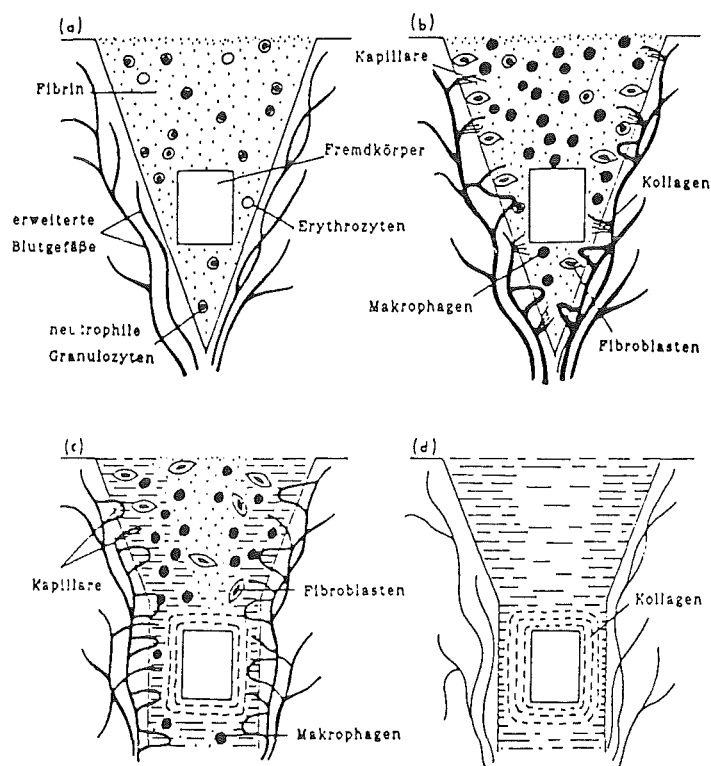


Abb.9.3 Schematische Darstellung der Wundheilung nach Implantation eines Werkstoffs in das Weichgewebe (nach /84/)

9.1.3 Weichgewebereaktionen auf Metalle und Legierungen

Metalle und Legierungen unterliegen im biologischen Milieu häufig korrosiven Prozessen. Diese können durch Bildung einer stabilen Passivierungsschicht stark begrenzt werden, oder sie führen zur vollständigen Zerstörung des Materials. Auch auf andere Art können Ionen an das umliegende Gewebe abgegeben werden und dort möglicherweise zu einer Schädigung des Lagergewebes führen (Metallose). Selbst bei Ti-Implantaten mit ihrer äußerst stabilen Oxidschicht konnte man im umliegenden Gewebe Ti feststellen. Die Biokompatibilität von Metallen wird somit

sehr durch die Metallfreigabe und der Toxizität des jeweiligen Metalls bestimmt (vgl. Tab.9.1).

Material	Korrosionsgeschw. in $10^2 \cdot \text{ng}/(\text{mm}^2 \cdot \text{Tag})$	
	in vitro	in vivo
Edelstahl CrNi	-	100 - 300
Edelstahl CrNiMo	90 - 7000	30 - 120
Edelstahl 316R	-	20 - 70
Vitallium CoCrMo	1000 - 4000	50
Titan	20 - 300	3 - 40
Ti-Legierungen	5 - 2000	20 - 120

Tab.9.1: Korrosionsgeschwindigkeit von Implantatmaterialien
(nach /277/)

Viele Metalle sind von Natur aus im Körper vertreten und sogar z.T. für die Aufrechterhaltung gewisser Körperfunktionen wichtig. Sie wirken erst oberhalb eines erhöhten Levels toxisch. Der Mangel an essentiellen Elementen kann sogar zu Krankheiten oder dem Tod eines Menschen führen. In Abb.9.4 sind die Auswirkungen dieser Elemente schematisch in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im Organismus dargestellt. Man sieht, daß in einem bestimmten Bereich die günstigsten Körperreaktionen zu erwarten sind. Großen Einfluß bei dieser Problematik hat die Aufnahme- und Ausscheidungsrate des jeweiligen Elements. Andere Substanzen hingegen üben keine positive Wirkung aus und sind bereits in geringsten Mengen toxisch.

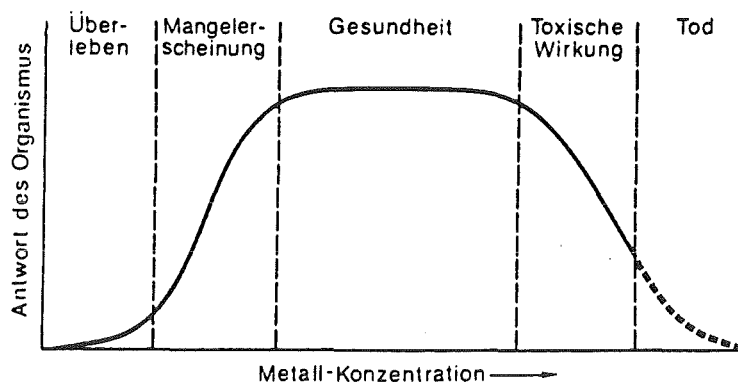


Abb.9.4: Dosis-Wirkungskurve eines (essentiellen) Metalls
(nach /216/)

Die im Dentalbereich gebräuchlichen Metalle werden von Steinemann (/277/) bezüglich ihrer Toxizität folgendermaßen eingruppiert:

	Elemente																	
	Al	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Ag	Sn	Sb	Ta	Pt	Au
a) Gewebe um Metall	k	v	t		k	t	t	t		v	v	k	k			v	v	k
b) Fibrozytenkultur, Metall 10 ⁻⁸ molar				+	o	+	+	+	+				+	+	+			o
c) Hühnerfemura, Metall 10 ⁻⁸ molar	o	o	+	+	o	+	+			o	+							

o keine Wachstumshemmung, + schwache Hemmung, = starke Hemmung (teils Absterben Explantat); t toxisch, k abgekapselt, v vital

Bem.: zu a) histologische Untersuchung an Kaninchengewebe
vital: Im Kontakt mit dem Metall finden sich Epithelzellen und lockeres, vaskularisiertes Bindegewebe.
abgekapselt: Im Kontakt mit dem Metall finden sich feine amorphe Schichten, möglicherweise Fibrin, dann mehr oder weniger dickes Bindegewebe, welches nicht oder nur schwach durchblutet ist. Entzündliche Reaktionen (Auf-treten von Leukozyten) fehlen gewöhnlich.
toxisch: In der Histologie werden abgestorbene Zellen und Leukozyten gefunden. Co, V und Ni haben diese Wirkung; meist sterben die Versuchstiere 2-3 Wochen nach Einsetzen des Implantates, um welches sich ein Abzeß entwickelt.

Tab.9.2: Experimentelle Beobachtungen zur Toxizität von Metallen (aus /277/)

Man sieht bereits hier Widersprüche in den experimentellen Beobachtungen der verschiedenen Versuchsaufbauten. Auch von anderen Autoren liegen Ergebnisse vor, die mit den in Tab.9.2 Genannten inkonsistent sind. Die Ursache unterschiedlicher Resultate liegt zum einen in dem Meßverfahren begründet, zum anderen können sie aber auch von einer nicht berücksichtigten unterschiedlichen Freisetzungsrates von Ionen in physiologischer Umgebung herrühren. Steinemann (/277/) stellte daher ein Diagramm auf, in dem die Gewebereaktionen der verschiedenen Metalle und dreier Legierungen in Abhängigkeit vom Korrosionsverhalten aufgeführt wird (Abb.9.5). Es wird sichtbar, daß bei Legierungen nicht nur das Verhalten der Elemente selbst entscheidend ist, sondern auch die Korrosionsbeständigkeit der Legierung und der verschiedenen Phasen einer Legierung eine wichtige Rolle spielen.

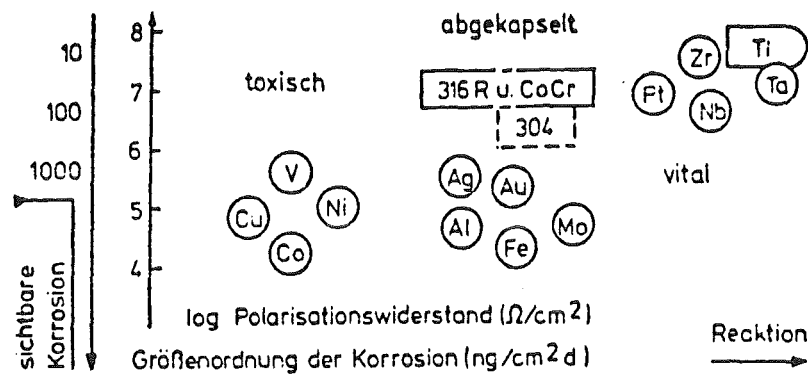


Abb.9.5: Der zur Korrosionsresistenz proportionale Polarisationswiderstand von Reinetallen und wichtigen Legierungen, gruppiert nach Gewebereaktionen (Die Metalle sind durch ihr chemisches Symbol bezeichnet, 304 entspricht dem Edelstahl CrNi und CoCr der Legierung Vitallium aus Tab.9.1. Der Werkstoff 316R ist in dieser Tabelle ebenfalls aufgeführt. Die Skala für die Korrosionsgeschwindigkeit ist approximativ.; aus /277/)

Nach intramuskulärer Implantation von reinen Metallimplantaten (Pb, Cu, Co, Ni, Al) gleicher Abmessungen in Ratten stellten Mc Namara und Williams (/212/213/) folgendes fest:

Die Kapselstruktur ist vom implantierten Metall und der Natur und Menge der abgegebenen Metallionen abhängig. Normalerweise toxische Materialien müssen nicht notwendigerweise starke Körperreaktionen in der direkten Umgebung auslösen.

- Pb: Es bildet sich eine dichte kollagene Kapsel. In einiger Entfernung vom Implantat treten anomale Veränderungen im Muskelgewebe auf. Trotz bekannter Toxizität sind sonst keine weiteren Reaktionen feststellbar. Vermutlich ist die Freigabe von Pb-Ionen am Anfang relativ niedrig, so daß eine Kapselsynthese stattfinden kann. Es besteht eine feste Bindung zwischen dem leicht verfärbten Implantat und dem Gewebe (Abb.9.6 b).

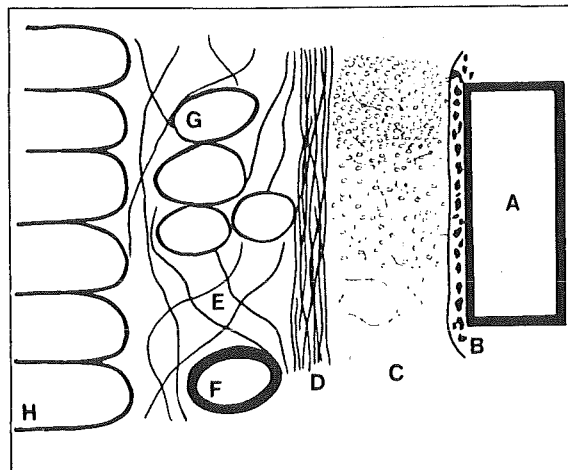
- Cu: Im Gegensatz zu Pb ist eine starke Reaktion vorhanden. Es sind Makrophagen und Zellen mit schwarz pigmentiertem Material zu erkennen. Eine große Anzahl an Blutgefäßen lassen sich in der Kapsel feststellen. Mit der Zeit kommt es zu einer fortschreitenden Vakuolisierung und Resorption des Muskelgewebes. Es besteht keine Bindung zwischen dem teilweise korrodierten Metall und dem umliegenden Gewebe (Abb.9.6 c).

- Ni: Das Aussehen des Gewebes ähnelt dem der Cu-Implantate. Auch hier sind immer noch Leukozyten und Makrophagen in unmittelbarer Nähe des Implantates anzutreffen. Korrosionserscheinungen führen wie bei Cu zu einer Verfärbung des Metalls. Es ist keine Bindung zwischen Metall und Gewebe feststellbar (Abb.9.6 d).

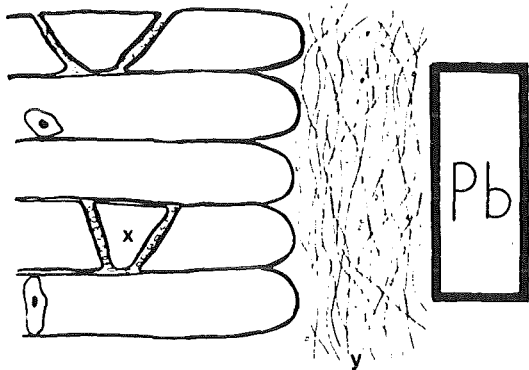
- Al:Nur eine relativ dünne Schicht um das Implantat herum ist gestört. Direkt an der Metalloberfläche befindet sich eine nekrotische Zone mit einer darüberliegenden aus Makrophagen und Leukozyten bestehenden Zellschicht. Die Kapselgrenze wird durch sehr wenige Kollagenschichten markiert, die von gesundem Muskelgewebe umgeben sind. Bei Al-Implantaten ist wie bei den Pb-Implantaten eine leichte oberflächliche Korrosion mit entsprechenden Verfärbungen zu beobachten. Die Bindung mit dem Gewebe ist jedoch schlechter als bei Pb (Abb.9.6 e).

- Co:Es ist keine klar abgegrenzte Kapsel sondern ein allmählicher Übergang zu normalem Gewebe festzustellen. Die lymphoiden Agglomerationen zwischen den Muskelfasern und dem Implantat deuten auf eine gewisse immunologische Aktivität hin. Das Metall weist in einigen Fällen Verfärbungen auf, an anderen Co-Implantaten hingegen waren derartige Veränderungen nicht zu sehen. Sogar bei ein und demselben Tier konnten diese Unterschiede auftreten. Co-Implantate ohne Verfärbungen zeigten gutes Bindungsverhalten zum Körper, während stärker korrodierte Versionen einfach zu entfernen waren (Abb.9.6 f).

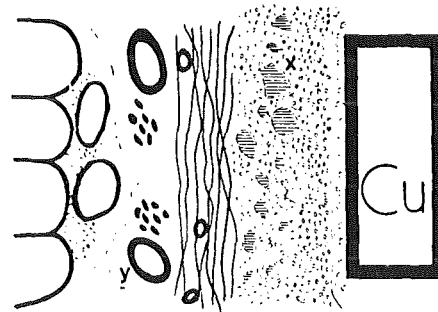
(a):generelle Kapselstruktur um ein Metallimplantat
(A:Implantat,B.Nekrosezone,C:zelluläre Infiltration,D:orientierte Kollagenfasern,E:lose verknüpftes Kollagen,F:Blutgefäße,G:Muskelfaserinseln,H:normales Muskelgewebe)



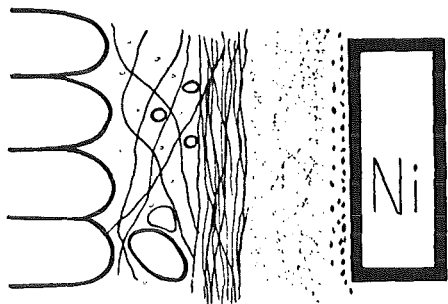
(b):Kapselstruktur bei Pb



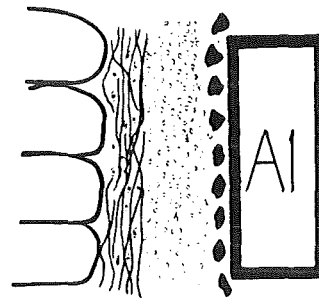
(c):Kapselstruktur bei Cu



(d):Kapselstruktur bei Ni



(e):Kapselstruktur bei Al



(f):Kapselstruktur bei Co

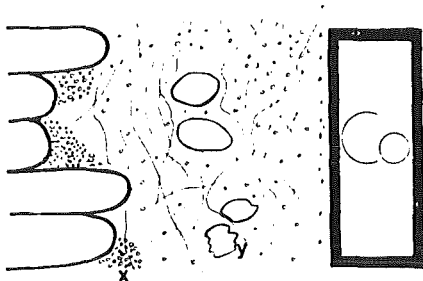


Abb.9.6: Kapselstruktur von Metallimplantaten im Rattengewebe
(aus /212/)

- Edelmetallegierungen mit hohem Au-Anteil (≥ 75 Gew.%) weisen keine oder nur geringfügige Schädigungen des Gewebes auf. Es sind keine Nekrosen zu beobachten. Sie werden als gut biokompatibel eingestuft.
- Edelmetallegierungen mit geringerem Au-Gehalt besitzen befriedigende Biokompatibilität. Auch bei ihnen sind keine Nekrosen vorhanden.
- Die Biokompatibilität von Co-Cr-Legierungen ist als befriedigend zu klassifizieren. Nekrotische Bezirke wurden nicht bemerkt.
- Legierungen auf Ni-Basis sind aufgrund des Auftretens von Nekrosen und der massiven Aktivität von Abwehrmechanismen i.d.R. als schlecht biokompatibel zu beurteilen.

Die metallischen Implantatwerkstoffe Ti, Nitinol (Ni-Ti-Legierung), Ta, Nb und Zr werden in der Literatur ebenfalls als weichgewebeverträglich mit dünner Kapselbildung charakterisiert (vgl. /6/110/). Da diese Elemente alle zu den hochreaktiven Metallen zählen, die sehr schnell bei Anwesenheit von Sauerstoff oberflächlich oxidieren und eine stabile Passivierungsschutzschicht ausbilden, beruht ihre gute Weichgewebeverträglichkeit vermutlich in erster Linie auf der Tatsache, daß nur geringe Mengen oder gar keine Metallionen an das umliegende Gewebe abgegeben werden.

Wie man unschwer an den beispielhaft aufgeführten Untersuchungen erkennen kann, lassen sich die auftretenden Unterschiede der Reaktionen im Weichgewebe auf das Korrosionsverhalten der Metalle und Legierungen und die Toxizität der Reaktionsprodukte zurückführen. So findet man bei Werkstoffen, die zum einen sehr edel wie die hochgoldhaltigen Legierungen sind oder innerhalb kürzester Zeit eine stabile Passivierungsschicht bilden und sich anschließend wie eine inerte Oxidkeramik verhalten und zum anderen aus relativ untoxischen Bestandteilen aufgebaut sind, günstigeres Weichgewebeverhalten als bei Materialien, die aufgrund von starken Korrosionserscheinungen erhebliche Mengen an toxisch wirkenden Partikeln freigeben.

Auch der relativ günstig einzuschätzende Kapselaufbau von Pb-Implantaten wäre durch das recht inerte Verhalten dieses Werkstoffs zu erklären.

Das Bindungsverhalten ist vermutlich ebenfalls stark durch Korrosionserscheinungen geprägt. Aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich nämlich feststellen, daß bei korrosiv stark geschädigten Implantaten keine Bindung zwischen Gewebe und Werkstoff zustande kommt.

Man kann somit folgende Schlußfolgerungen für das Verhalten von Metallen und Legierungen im Weichgewebe ziehen:

- Die Körperreaktionen sind außerordentlich stark vom Korrosionsverhalten der Legierungen abhängig, so daß nur Werkstoffe verwendet werden sollten, die extrem korrosionsbeständig sind.

- Da sich die Ionenfreigabe selbst bei sehr inerten Materialien nicht immer vollständig vermeiden läßt, sind nur bezüglich ihrer Toxizität unbedenkliche Bestandteile einzusetzen. Diese Forderung wird umso wichtiger, je stärker ein Implantatwerkstoff abgebaut wird.

- Um Aussagen darüber treffen zu können, ob Werkstoffeigenschaften wie die Oberflächenenergie oder die -ladung von metallischen Werkstoffen mit der Verträglichkeit oder dem Bindungsverhalten zum Weichgewebe zu korrelieren sind, ist es notwendig, vergleichende Gewebeuntersuchungen mit Implantaten aus inerten Metallen und Legierungen ohne Korrosionserscheinungen durchzuführen. Es sind jedoch zur Zeit kaum vergleichbare Ergebnisse für diese Werkstoffgruppe vorhanden.

Bei vielen Studien stellte man fest, daß die Oberflächen von Biowerkstoffen beim Einbringen in eine physiologische Umgebung (Mundhöhle, Weichgewebe, Hartgewebe, Blut) von einer Proteinschicht bedeckt werden (vgl. /5/21/294/; siehe auch Kapitel 9.3). Inwieweit diese Adsorptionsschicht durch die Oberflächeneigenschaften des Implantates modifiziert wird und dadurch das Verhalten zu Zellen und Körpergewebe prägt, soll erst an anderer Stelle untersucht werden. Es scheint aber nicht von der Hand zu weisen zu sein, daß Unterschiede existieren. So berichten Baier et al. (/20/26/) von der Implantation von Ge bzw. Vitallium (Co-Cr-Mo-Legierung) in Kaninchen. Sie beobachteten, daß die Bindungsstärke zwischen Implantat und Gewebe sehr vom Originalzustand der Implantatoberfläche vor der Implantation abhängt. So war die Glimmentladungsbehandlung, die eine sehr hohe kritische Oberflächenspannung (γ_c) der beiden Werkstoffe zur Folge hatte, günstig für eine gute Bindung. Nach einer Vorbehandlung mit Polydimethylsiloxan bedingt die niedrige krit. Oberflächenspannung eine geringere Adhäsivität zum Gewebe.

Unter kritischer Oberflächenspannung versteht man diejenige Oberflächenspannung einer flüssigen Phase, oberhalb der bei Versuchen mit homologen Flüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung keine vollständige Benetzung mehr auftritt. Bei Flüssigkeiten mit niedrigerer Oberflächenspannung als γ_c breitet sich ein Tropfen über den Werkstoff aus, ohne daß noch ein meßbarer Kontaktwinkel zu beobachten wäre ($\theta=0^\circ$).

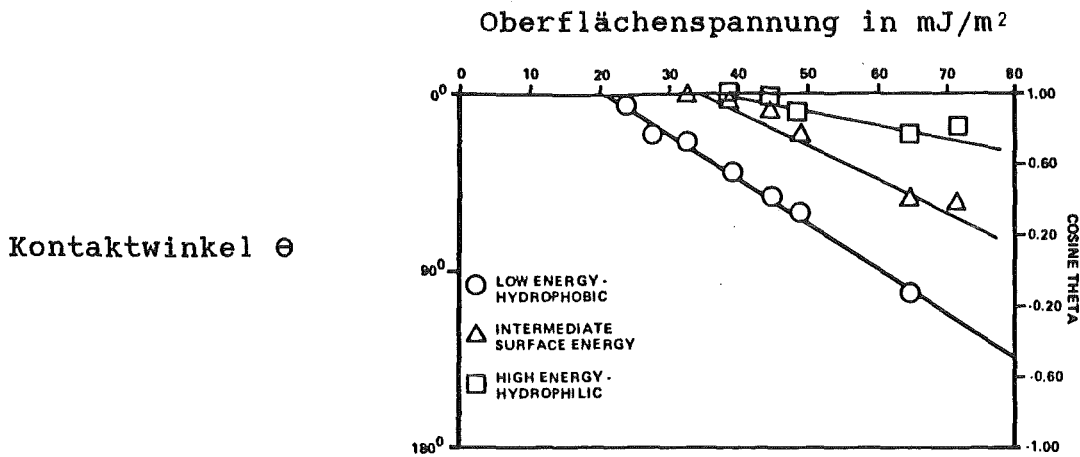


Abb.9.8: Benetzbarkeit verschiedener Oberflächen (nach (/26/))

Bei Implantaten mit niedrigem γ_c behielten die Zellen an der Grenzfläche ihre Geometrie bei und waren lose miteinander verbunden. Ihr rundes sphärisches Aussehen führte zu keinem guten Einwachsverhalten des Gewebes und die Bindung zwischen Metall und Gewebe riß auf. Eine exzellente Gewebeadhäsion war hingegen bei den Implantaten mit hoher krit. Oberflächenspannung festzustellen. So führten Trennversuche eher zu einem Zellaufreißen als daß es zu einem Versagen der Bindung an der Grenzfläche kam (vgl. /21/26/).

Man muß bei den vorliegenden Ergebnissen aber beachten, daß nicht Metalloberflächen mit niedrigem bzw. hohem γ_c miteinander verglichen wurden, sondern jeweils eine hochenergetische Metalloberfläche (Ge bzw. Vitallium) mit einer Kunststoffoberfläche (Silikon).

Meenaghan et al. (/214/) testeten unbehandelte und glimmentladungsbehandelte Ta-Proben in Affen. Auch dabei waren in Abhängigkeit von der krit. Oberflächenspannung Unterschiede in der Gewebereaktion beobachtet worden. Das Bindungsverhalten wurde jedoch nicht auf Differenzen hin untersucht.

Die Frage, ob Metalle oder Legierungen sich untereinander in Abhängigkeit von ihrer krit. Oberflächenspannung in ihrem Bindungsverhalten unterscheiden läßt sich damit aber noch nicht beantworten. Auch ist darauf hinzuweisen, daß die krit. Oberflächenspannung ein ungeeignetes Kriterium bei der Beurteilung von Werkstoffen darstellt, da es sich hierbei um einen empirischen Parameter handelt, der stark von den gewählten Flüssigkeiten zur γ_c -Bestimmung abhängt. Der Übergang zu der Werkstoffkenngröße Oberflächenenergie scheint daher angebracht.

9.1.4 Weichgewebereaktionen auf Kunststoffe

Die Weichgewebereaktionen bei Kunststoffen hängen u.a. stark von möglichen Degradationserscheinungen und deren Folgen ab. Es sollten daher nur Materialien zur Anwendung kommen, die biostabil sind. Desweiteren ist zu fordern, daß nur auspolymerisierte

Kunststoffe eingesetzt werden. Es bestände ansonsten die Gefahr von toxischen Reaktionen auf die enthaltenen Restmonomere. Bei PMMA beispielsweise sind unerwünschte Effekte häufig auf die systemische Toxizität des Methylmethacrylatmonomers zurückzuführen (/291/).

Nach Implantation von Kunststoffen in das Weichgewebe von Kaninchen (/21/) befanden sich auf den niedrig energetischen Oberflächen Proteinschichten. Ferner war ein relativ hoher Anteil an lipoidalen (fettähnlichen) Bestandteilen vertreten. Die angelagerten Zellen hatten ein rundes Aussehen und waren wenig adhäsiv. Ein Abreißen des Gewebes erfolgte schon bei geringen Kräften.

Eriksson (/94/) machte folgende Beobachtungen:

- Kunststoffe, die fest mit dem lebenden Gewebe verbunden sind, besitzen eine hohe kritische Oberflächenspannung (z.B. Nylon: $\gamma_c = 46 \text{ mJ/m}^2$, Dacron (PETP): $\gamma_c = 43 \text{ mJ/m}^2$)
- Materialien mit geringer Adhäsionsneigung zum Gewebe lassen sich durch einen niedrigeren γ_c -Wert charakterisieren (z.B. Teflon (PTFE): $\gamma_c = 18,5 \text{ mJ/m}^2$, Polypropylen: $\gamma_c = 29 \text{ mJ/m}^2$)

In Tab. 9.3 ist das Verhalten verschiedener Kunststoffe zum Weichgewebe aufgelistet. Die Abhängigkeit zwischen guter Bindung zum Gewebe und der krit. Oberflächenspannung fällt auch hier ins Auge.

Material	Gewebeadhäsion	Makrophagen und Riesenzellen	γ_c in mJ/m^2
PTFE	keine Adhäsion	keine	18,5
PE	leichte Adhäsion dicke Deckschicht	geringe Zahl	31
PMMA	gute Adhäsion dicke Deckschicht	vorhanden	38
PETP	gute Adhäsion dicke Deckschicht	vorhanden	43
Nylon	gute Adhäsion	geringe Zahl	46
PVC	gute Adhäsion	geringe Zahl	39
Polyurethan	gute Adhäsion	geringe Zahl	ca. 30

Tab. 9.3: Weichgewebereaktionen bei verschiedenen Polymerwerkstoffen (aus /18/134/192/)

Baier faßt das Verhalten von Kunststoffen in einem Schaubild zusammen (Abb.9.9). Inwieweit diese Korrelation allgemeingültig ist - also auch auf Werkstoffe anderer Hauptgruppen übertragen werden kann - und wie der Verlauf in den eingezeichneten Grenzbereichen ist, sollte durch weitere Experimente noch untersucht werden.

(Es muß hier aber wiederum kritisch angemerkt werden, daß die empirische Werkstoffeigenschaft krit. Oberflächenspannung herangezogen wurde. Der Grund liegt vermutlich in der Möglichkeit, diese Größe relativ einfach zu ermitteln. Die Aussagekraft des Parameters wird jedoch durch die Abhängigkeit von den verwendeten Flüssigkeiten zur γ_c -Bestimmung so geschmälert, daß für die Zukunft besser die spezifische Oberflächenenergie der Materialien dem Gewebeverhalten gegenübergestellt werden sollte.)

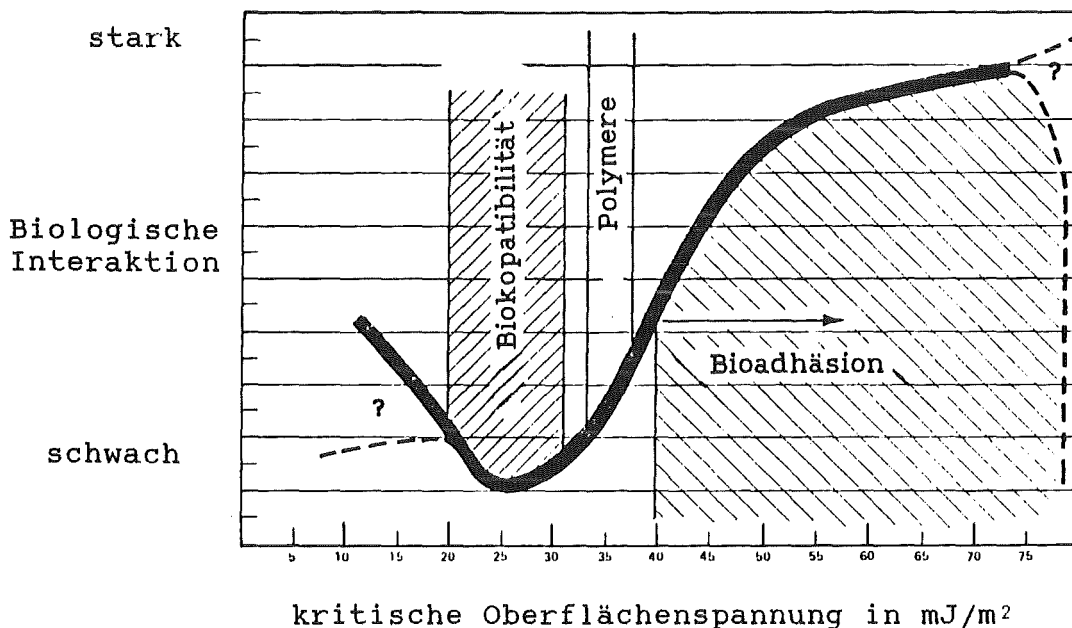


Abb.9.9: Zusammenhang zwischen biologischen Wechselwirkungen und der kritischen Oberflächenspannung (nach /16/)

Eine andere Studie kommt hingegen bei den histologischen Untersuchungen verschiedener Werkstoffe nach Implantation in das Muskelgewebe von Ratten zu einem ganz anderen Ergebnis (vgl. /251/). Sie registrierten zwar bei allen Implantaten eine in etwa gleich gute Weichgewebsverträglichkeit, die Bindung zum Weichgewebe war jedoch bei dem niedrig energetischen UHMWPE am besten. Mit der höher energetischen Co-Cr-Mo-Legierung wurde das zweitbeste Ergebnis erzielt, während die keramischen Werkstoffe im Weichgewebe bezüglich ihrer Bindung am schlechtesten abschnitten (ebenfalls im Vergleich zum Kunststoff relativ hohe Oberflächenenergien von $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ZrSiO_4). Eine Erklärung für dieses vollkommen gegensätzliche Verhalten vermag nicht gegeben werden. Man kann nur vermuten, daß die Belastung des Weichgewebes nach der Implantation bei dem Kunststoff günstiger als bei den anderen Materialien verlief und die ursprünglich bessere Bindung der hochenergetischen Werkstoffe durch die schlechte Übereinstimmung der mechanischen Eigenschaften mit dem substituierten Gewebe wieder zunichte gemacht wurde.

9.1.5 Weichgewebereaktionen bei keramischen Werkstoffen und Kohlenstoffmodifikationen

Aufgrund ihrer i.a. extremen Stabilität sind bei inerten keramischen Materialien und den Kohlenstoffmodifikationen i.d.R. nur geringe Weichgewebeantworten zu erwarten. Dennoch ist auch bei dieser Werkstoffgruppe zu fordern, daß alle herauslösbaren Bestandteile untoxisch sind. Für die oberflächenaktiven Gläser und Glaskeramiken und besonders bei den voll resorbierbaren Keramiken sollte dies besonders beachtet werden. Man geht dabei davon aus, daß sie sich bezüglich ihrer Toxizität wie die jeweiligen metallischen Bestandteile verhalten.

Zur Zeit sind keramische Werkstoffe im Weichgewebe noch relativ selten vertreten. Das beruht wohl weniger auf ihrer allgemeinen Verträglichkeit sondern vielmehr auf ihren mechanischen Eigenschaften (besonders der Steifigkeit).

Al_2O_3 , vermutlich die in der Implantologie zur Zeit wichtigste Keramik, gehört zu den äußerst biokompatiblen inerten Werkstoffen und es wird i.a. im Weichgewebe nur eine relativ dünne fibröse Kapsel gebildet. Auch von einem Anwachsen des Epitheliums an der Durchtrittspforte von Al_2O_3 -Dentalimplantaten in die Mundhöhle ist die Rede (vgl./276/). Heimke et al. (/129/) berichten von Anzeichen einer Oberflächenbeschichtung der Keramik durch Körpermoleküle aufgrund der durch die ionische Struktur dieses Materials verursachten, die Gewebeverträglichkeit begünstigenden Benetzungseigenschaften.

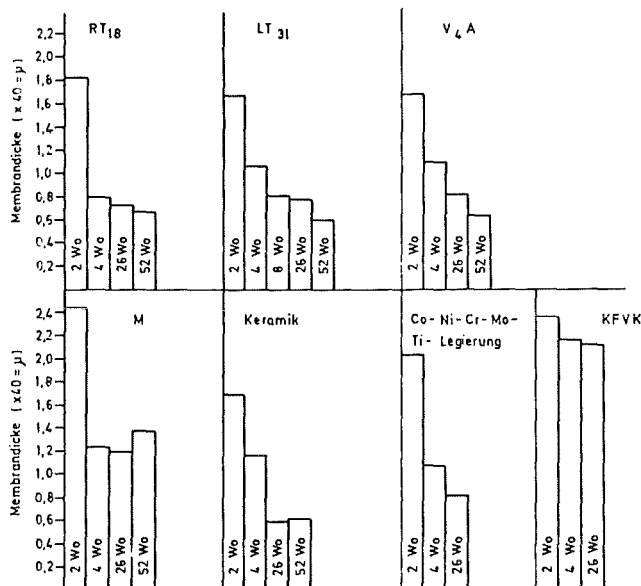
Escalas et al. stuft nach Untersuchungen von verschiedenen Werkstoffen im Muskelgewebe von Kaninchen das Weichgewebeverhalten von Al_2O_3 jedoch nicht besser als das von gut verträglichen Metallen ein (siehe Tab. 9.4). Vergegenwärtigt man sich, daß derartige Metalle (Ti, Ta, Nb) bei Kontakt mit Luft sofort eine stabile Oxidschicht aufbauen und damit das Verhalten des Gewebes von den entsprechenden Oxidkeramiken an der Oberfläche der metallischen Implantate entscheidend geprägt wird, ist diese Beurteilung nicht verwunderlich.

Material	durchschnittl. Kapseldicke in μm
TiO ₂	10
Vitallium (Co-Cr-Mo-Leg.)	14
Quarz	14
Chromoxid	14
Borcarbid	14
Ti	15
Al ₂ O ₃	15
Ti6Al4V	17
316L (Edelstahl)	18
SiC	19
HDPE	20
Zircalloy	51

(Bem.: Schwankungsbreite ca. 5 μm ; Materialien, die sich in der Kapseldicke um maximal 5 μm unterscheiden, gehören zur gleichen Verträglichkeitsklasse.)

Tab.9.4: Histologische Untersuchung von Werkstoffen nach Implantation in Kaninchen (/95/)

Auch Harms et al. (/125/) ziehen die Dicke der fibrösen Membran als Kriterium für die Weichgewebsverträglichkeit heran. Sie bestätigen die Ergebnisse von Escalas et al.:



(Bem.: LT₃₁: Ti-Legierung , Keramik: Al₂O₃ , V₄A: Edelstahl , RT₁₈: Reines Ti , *:Co-Ni-Cr-Mo-Ti-Leg. , KFVK: Kohlefaserverstärkter Kunststoff , M: Co-Cr-Mo-Legierung)

Abb.9.10: Kapseldicke bei intramuskulärer Implantation in Ratten (aus /125/)

Die Verträglichkeit von Ti-Aluminat im Weichgewebe ist nach histologischen Befunden (/95/) gleichfalls positiv zu bewerten. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ zeigten nach neunmonatiger Implantation im Muskel- und Bindegewebe von Kaninchen (/147/) keine histologisch sichtbaren Zeichen einer toxischen, allergischen oder karzinogenen Reaktion. Nach einer anfänglichen akuten Entzündungsphase wurden sie vom Weichgewebe toleriert. Es bildeten sich bei den kompakten Proben fibröse Kapseln mittlerer Dicke (i.d.R. 100-200 μm). Poröse Implantate aus den genannten Materialien führten hingegen zu einem schnelleren Einheilen mit einer dünneren Kapsel. Die Bindung zum Implantat kann dabei durch das Einwachsen von Körpergewebe bei geeigneter Porengeometrie und -größe verbessert werden. Diese Feststellung gilt auch für andere biokompatible inerte Werkstoffe. Man muß allerdings dabei stets berücksichtigen, daß sich parallel dazu die mechanischen Eigenschaften aufgrund der Porosität verschlechtern.

Auch einen SiC-C-Verbundwerkstoff (Matrix aus SiC) testete man in der Muskulatur von Kaninchen (/144/). Bezüglich der Kapseldicke konnte man eine günstigere Reaktion erkennen als bei Polyethylen:

Material	Kapseldicke in μm
Polyethylen	438 \pm 55
Graphit	171 \pm 59
SiC-C	251 \pm 127

Tab.9.5: Kapseldicke nach Implantation von Festkörpern in das Weichgewebe von Kaninchen (nach /144/)

Hydroxylapatit wurde ebenfalls verschiedentlich untersucht. So berichten de Lange et al. (/65/) von permukosalen Dentalimplantaten aus HA in Hunden. Wie bei natürlichen Zähnen war ein Heranwachsen von flachen nicht keratinisierten Epitheliumzellen festzustellen. Darunter lag eine schmale Bindegewebszone ohne sichtbare Entzündungen. Andere Autoren kommen zu ähnlich günstigen Ergebnissen (/69/70/97/154/). Nur bei Misiek et al. (/219/) traten nach Implantation in das Weichgewebe von Hunden Entzündungen auf. Diese scheinen jedoch von der Implantatform (scharfkantige Implantate) herzurühren.

Biogläser und -glaskeramiken verhalten sich hinsichtlich ihrer Weichgewebeverträglichkeit z.T. recht unterschiedlich. Dies läßt sich mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen und Löslichkeiten der untersuchten Materialien begründen. Dixon et al. (/74/) beurteilen beispielsweise die Gewebereaktionen von einer Dentalkeramik (im Kaninchen) im Vergleich zu Ag, Cu und verschiedenen Amalgamen als relativ günstig. Andere Autoren (/95/) stufen reines SiO_2 als zu den am wenigsten reaktiven keramischen Biowerkstoffen gehörend ein (vgl. Tab.9.4), während die von ihnen gleichzeitig getesteten glaskeramischen Werkstoffe

bezüglich ihrer Weichgewebsverträglichkeit keine so guten Eigenschaften besaßen. Hench et al. (/133/) berichten über Implantationen von Biogläsern in Ratten. Sie bemerkten bei ihren histologischen Untersuchungen nur eine dünne fibröse Kapsel, die auf ein recht positives Verhalten im Weichgewebe hindeutet.

LTI-Kohlenstoff besitzt eine ausgesprochen gute Weichgewebeverträglichkeit (/35/97/). So ist nach 24 Monaten Implantationszeit im Affen eine gesunde Gingiva in Kontakt zum Dentalimplantat zu beobachten. Auch eine Epitheliumwanderung war nicht festzustellen. Die Ausbildung einer dünnen fibrösen Kapsel und das darumherumbefindliche gesunde Gewebe läßt ebenfalls den Schluß einer guten Verträglichkeit von LTI-Kohlenstoff zu (vgl. /140/).

In Tab.9.6 ist das Verhalten von Weichgewebe zu verschiedenen keramischen Materialien und Kohlenstoff aufgelistet. Inwieweit sich die Bindung zu dem Lagergewebe innerhalb dieser Werkstoffgruppe unterscheidet, vermag wegen fehlender Untersuchungsergebnisse nicht beurteilt zu werden. Eine derartige Aufgabenstellung wäre als zukünftiger Forschungsschwerpunkt sicherlich wünschenswert.

Material	Versuchstier	Gewebeantwort	Bemerkungen
Ca-Aluminat	Kaninchen	keine Abwehr	fibröse Kapsel
Ca-Titanat	Kaninchen	keine Abwehr	fibröse Kapsel
Ca-Zirkonat	Kaninchen	keine Abwehr	fibröse Kapsel
Al ₂ O ₃ (porös)	Ratten	keine Abwehr	Gewebeeinwachsen
Pb-Glas (a)	Ratten	keine Abwehr	Oberfl.-Degradat.
Borosilikatglas (b)	Ratten	keine Abwehr	Oberfl. aufgerauht
SiO ₂	Ratten	keine Abwehr	kein Angriff der Oberfläche
Ca-Fluorapatit	Ratten	keine Abwehr	kein sichtbarer Angriff d. Oberfl.
Glaskeramik (c)	Ratten	Phagozytose	-
Glaskeramik	Ratten	keine Abwehr	-

(Bem.: (a) 3% SiO₂, 11% Al₂O₃, 11% B₂O₃, 75% PbO (Gew.%)

(b) 81% SiO₂, 2% Al₂O₃, 13% B₂O₃, 4% Na₂O (Gew.%)

(c) 40% SiO₂, 5% B₂O₃, 6% P₂O₅, 24, 5% CaO, 24, 5% Na₂O (Gew.%)

Tab.9.6: Weichgewebeverhalten gegenüber verschiedenen keramischen Werkstoffen (nach /147/)

9.2 Werkstoffverhalten im Hartgewebe

9.2.1 Heilungsprozeß ohne Implantat

Nach einem Knochenbruch lassen sich laut Hench et al. (/134/) i. d.R. mehrere Phasen der Heilung unterscheiden. Direkt nach dem Bruch sind in der dortigen Umgebung viele Blutgefäße und Zellen zerstört. Ein Bluterguß mit anschließender Bildung einer Knochennarbe (Kallus) ist die Folge. Mit der Zeit wird der Kallus durch die verschiedenen Zelltypen umstrukturiert. In der ersten Woche ist die zelluläre Aktivität zum Abbau von abgestorbenem Gewebe und Fremdpartikeln am größten (Phagozytose). Die Fibroblasten produzieren Mucopolysaccharide und Kollagen, so daß nach etwa zwei Wochen eine kollagene Matrix in der Bruchregion gebildet ist. Neben den Fibroblasten und den Phagozyten treffen vermehrt osteogenetische Zellen (Chondroblasten: Knorpelbildungszellen, Osteoblasten: Vorstufe der Knochenzellen) ein, die mit dem Aufbau von Knochenbälkchen beginnen. Mit der zunehmenden Verknöcherung in der Folgezeit wird die Heilung nach Bildung von kompaktem Knochen in ca. 6-8 Wochen abgeschlossen.

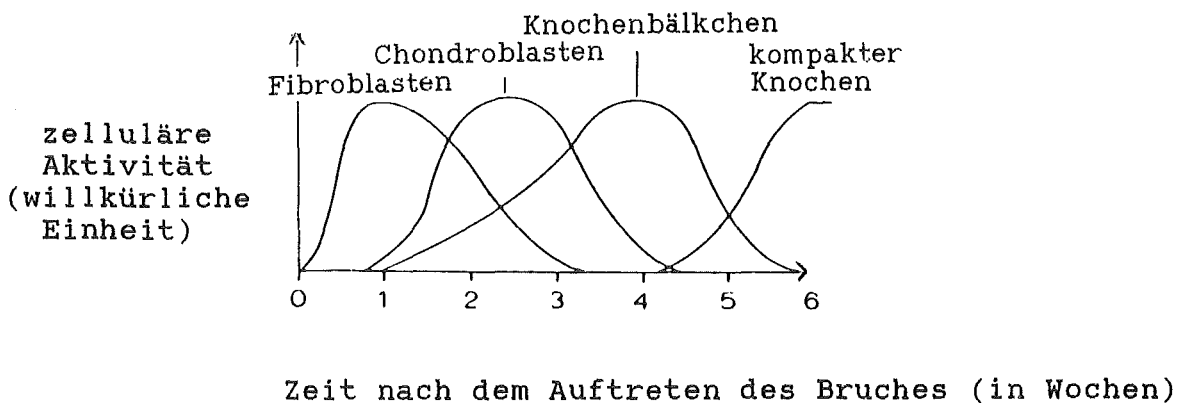


Abb.9.11: Bruchheilung nach (/134/)

9.2.2 Gewebereaktionen nach Implantation von Fremdkörpern in den Knochen

Während die Reorganisation des Gewebes nach Verletzungen i.a. in relativ kurzer Zeit erfolgt, können Implantate sogar z.T. chronische Gewebereaktionen hervorrufen. Je nach Inertheit und den mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs, der Toxizität freigegebener Partikel und der Implantatform kann man drei verschiedene Reaktionsformen des Knochengewebes unterscheiden. Ist eine bindegewebige Trennschicht zwischen Implantat und Knochen anzutreffen, so spricht man von Distanzosteogenese. Unter Kontaktosteogenese versteht man ein direktes Heranwachsen des Knochens an das Implantat. Die günstigste Variante stellt die Verbundosteogenese dar. Hierbei kommt es zu einer positiven Reaktion, die zu einer extrem starken Bindung an der Grenzfläche führt.

Werkstoffklasse	Reaktion des Implantatlagers	Biodynamik	Symbol
1. bone cement stainless steel	Distanzosteogenese	biotolerant	— —
2. Al ₂ O ₃ -Keramik Kohlenstoff-Werkst.	Kontaktosteogenese	bioinert	—X—
3. Ca-Phosphat-Keram. Bioglas Hydroxylapatit-Keram.	Verbundosteogenese	bioaktiv	↔

Tab.9.7: Klassifizierung der Implantatwerkstoffe nach dem Reaktionsmodus des knöchernen Lagergewebes (aus /236/)

Wie man in Tab.9.7 sieht, entsprechen den drei verschiedenen Reaktionsformen im Hartgewebe die Biokompatibilitätsklassen bioaktiv, bioinert und biotolerant. Ungünstigerweise stehen die mechanischen Qualitäten möglicher Implantatwerkstoffe genau im umgekehrten Verhältnis zu ihrer biologischen Verträglichkeit. Es bedarf, wie Abb.9.12 verdeutlicht, also auch im Bereich des Hartgewebeersatzes immer eines Kompromisses bei der Auswahl eines geeigneten Implantatwerkstoffs.

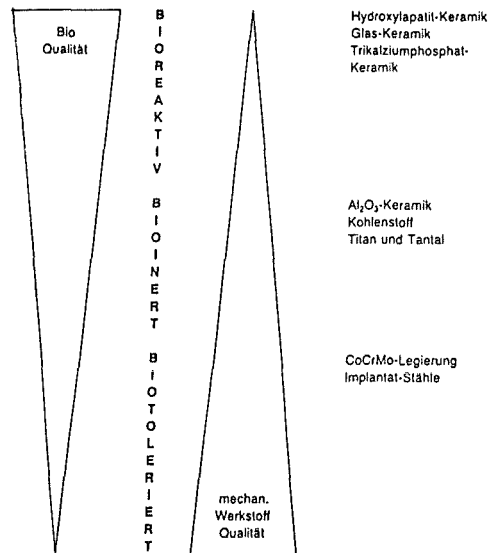


Abb.9.12: Dualismus der biologischen und mechanischen Eigenschaften von Implantatmaterialien (aus /285/)

9.2.3 Gewebereaktionen auf Metalle und Legierungen

Die meisten Metalle und Legierungen gehören zu den biotolerierten Materialien, bei denen eine bindegewebige Trennschicht zwischen Implantat und Knochenlager festzustellen ist (Abb.9.13). Je nach Korrosionsbeständigkeit und Toxizität ist eine mehr oder weniger starke Einkapselung zu erwarten.

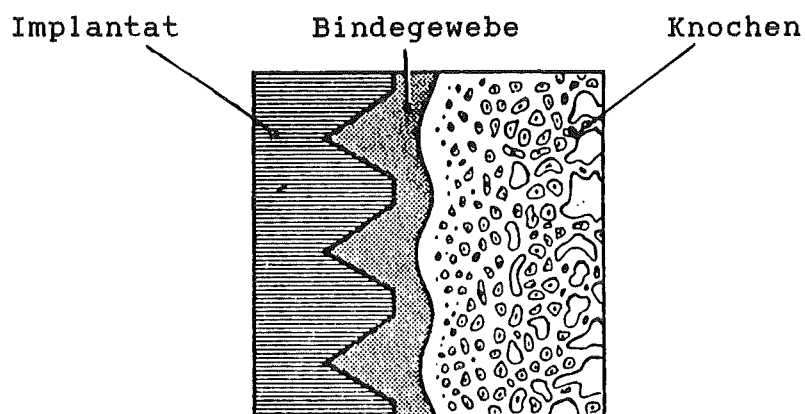


Abb.9.13: Schematische Darstellung eines biotolerierten Materials (nach /40/)

Zierold (/304/) beispielsweise führte histologische Untersuchungen an verschiedenen Metallen nach Implantation in Hunden durch. Er kam dabei zu folgenden Resultaten:

- Beim Vergleich zwischen normaler Knochenheilung (Kontrolle) und Stelliteimplantaten traten die geringsten Unterschiede auf. An manchen Stellen war bis dicht an das Implantat Knochen herangewachsen. In anderen Regionen umgab die Legierung eine sehr dünne fibröse Bindegewebsschicht. Eine negative Beeinflussung bei der Regeneration von Knochen und der Knochenhaut (Periosteum) fand nicht statt.
- Fast das gleiche Bild trat bei Implantaten aus Au und Al auf. Auch um diese Werkstoffe herum war nur eine sehr dünne fibröse Kapsel zu bemerken. Daneben ist leicht übermäßiges subperiostales Knochenwachstum festzustellen. Die Implantatoberfläche wurde vom Knochen geringfügig weniger akkurat nachgebildet als bei den Stelliteimplantaten.
- Die Reaktion auf Ag- und Pb-Implantate ähneln denen bei Au und Al. Man findet jedoch eine stärker fibröse Zwischenschicht. Die Implantatoberfläche ist nicht mehr überall von Knochengewebe bedeckt.
- Zn-Implantate waren von einem Bindegewebssaum mittlerer Dicke umgeben. Man beobachtete eine darüberliegende, nur unvollständige Verknöcherung.

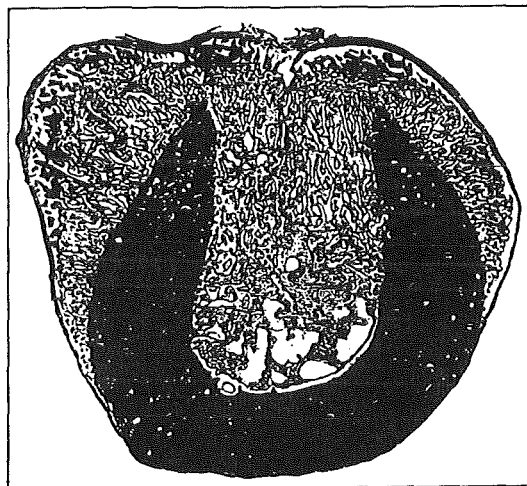
- Cu-Implantate werden von einer dünnen Bindegewebsschicht umgeben. Trotz erheblicher Korrosionserscheinungen konnte man einen massiven Knochenaufbau bemerken.

- Bei Mg erfolgt eine weitaus stärkere fibröse Einkapselung. Die Knochenproduktion wird eher verhindert als gefördert.

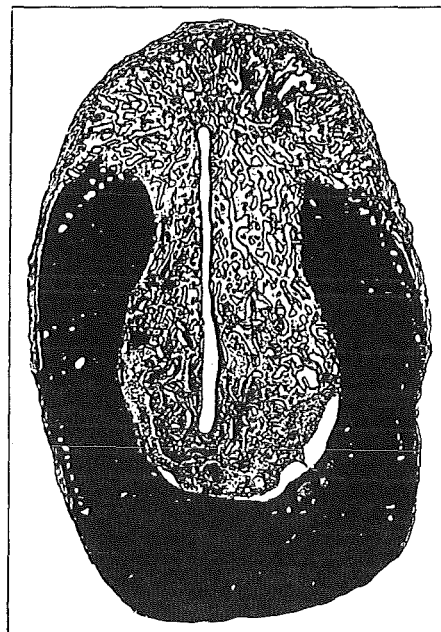
- Um die Ni-Implantate ist keine fibröse Bindegewebsschicht festzustellen. Die Fremdkörperreaktionen sind noch nicht abgeklungen, so daß immer noch Leukozyten und gelegentlich auch Fremdkörperriesenzellen angetroffen werden. Auch der Knochenaufbau findet im Vergleich zu den Cu-Implantaten nur verlangsamt statt.

- Während die Au-, Al- und Stellite-Proben nur im geringen Maße Verfärbungen aufweisen, sind derartige Oberflächenreaktionen bei den Implantaten aus Ag und Pb schon besser sichtbar. Bei Mg ist eine mittlere Verfärbungsrate zu beobachten. Auch bei Ni, Cu und Zn treten korrosive Prozesse vermehrt in Erscheinung.

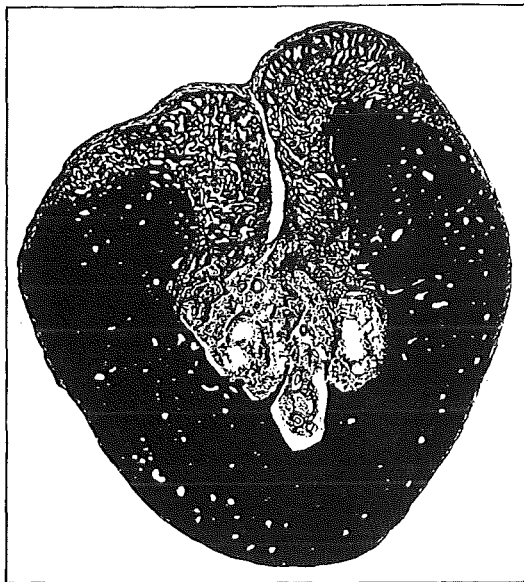
(a): Kontrolle



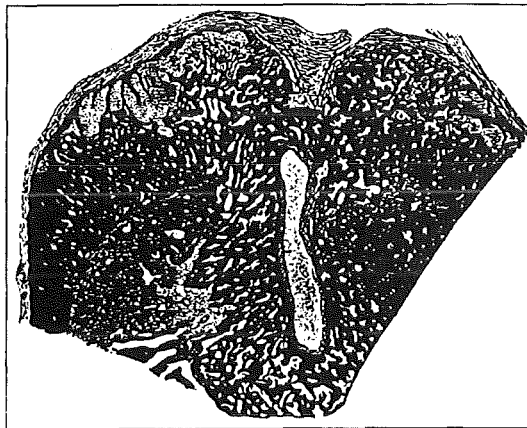
(b): Au-Implantat



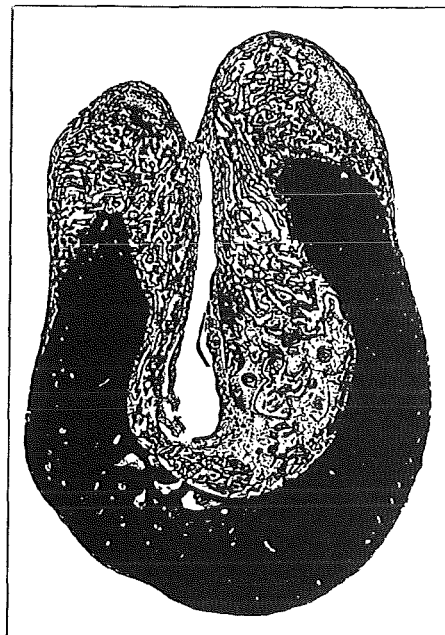
(c): Zn-Implantat



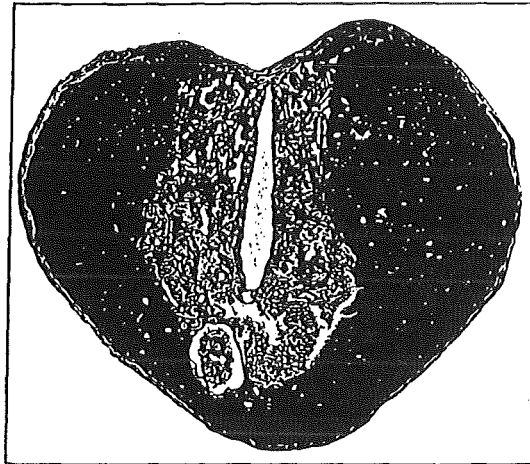
(d): Cu-Implantat



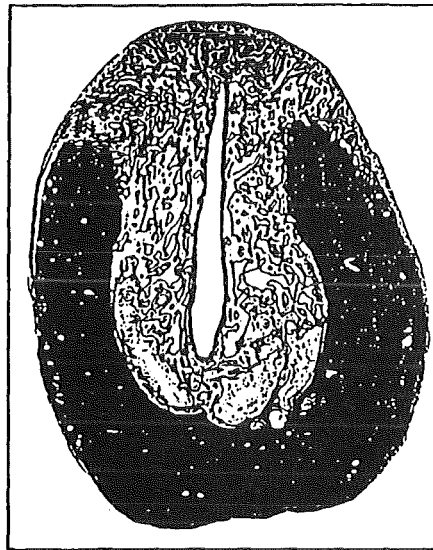
(e): Ni-Implantat



(f): Al-Implantat



(g): Ag-Implantat



(h): Stelliteimplantat

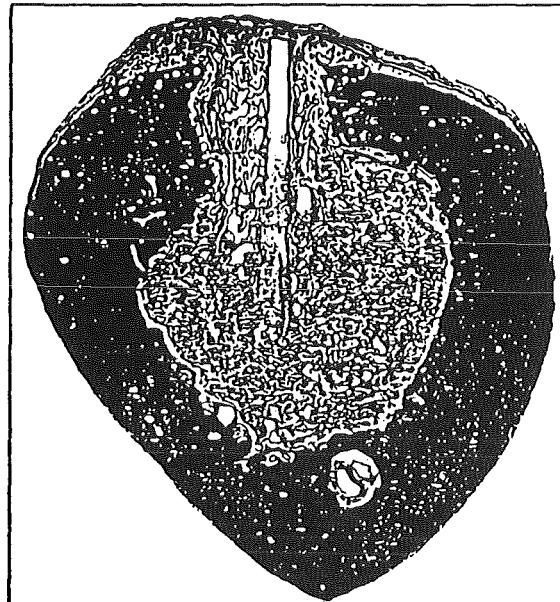


Abb.9.14: Metallimplantate im Hundeknochen (aus /304/)

Bei der obigen Untersuchung ist festzustellen, daß die Gewebereaktionen im Hartgewebe ebenfalls in erster Linie vom Korrosionsverhalten der Metalle geprägt ist.

Andere Autoren registrierten ebenfalls, daß Au und Au-Legierungen keine Entzündungen hervorrufen und ein Knochenwachstum vorhanden ist (/4/179/). Ein direkter Kontakt zwischen Au und Knochen wird jedoch durch eine dünne fibröse Kapsel verhindert. Nach Implantation von Ti- und Au-Proben in Kaninchen beobachteten Albrektsson et al. (/4/), daß bei mechanischer Belastung Ti am Knochen hängen bleibt, während bei Au die Haftung zum Kunststoffsubstrat besser war. Es scheint sich damit bei diesem Versuch zu bewahrheiten, daß die Bindung bei direktem Knochenkontakt, wie sie bei Ti-Implantaten möglich ist, fester als bei Distanzosteogenese ist.

Auch Edelstahlimplantate sind vom Hartgewebe i. d. R. durch eine fibröse Bindegewebszone abgegrenzt (/136/248/304/). Das gleiche gilt für Co-Cr-Mo-Legierungen (/54/59/136/248/). Durch eine ausreichende Oberflächenporosität kann aber ein Einwachsen von Knochen in die Poren erreicht werden, so daß eine mechanische Verankerung zwischen Implantat und Lagergewebe die Belastbarkeit eines Implantates verbessert. Cook et al. (/59/) führte dazu Untersuchungen mit porösen Zahnwurzelimplantaten aus einer Co-Cr-Mo-Legierung in Kaninchen durch. Nach zwei Jahren konnten die Implantate (siehe Abb. 9.15) durch ein erhebliches Maß an eingewachsenem Knochen stabilisiert werden.

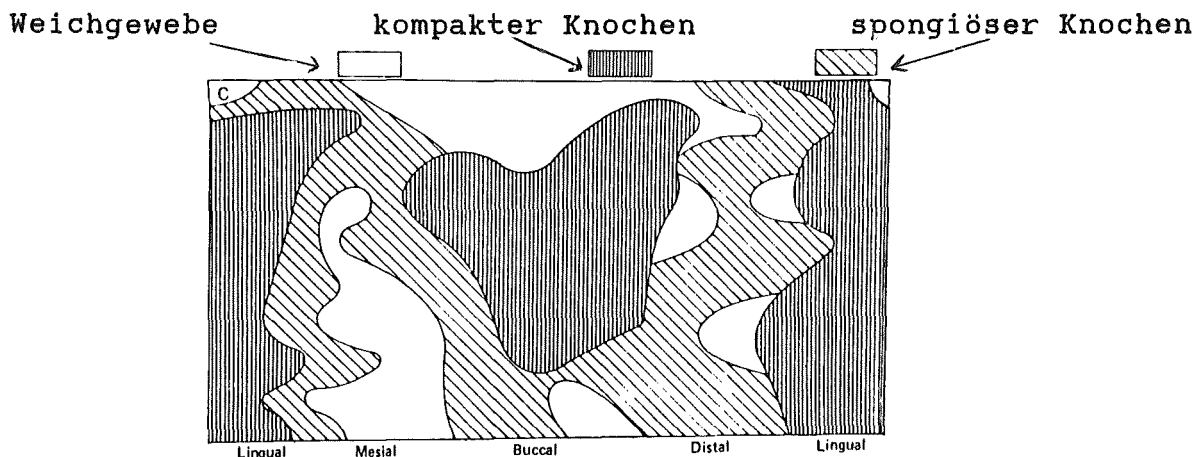


Abb. 9.15: Schaubild über die Verteilung verschiedener Gewebestrukturen an der Oberfläche eines porösen Dentalimplantats aus einer Co-Cr-Mo-Legierung (nach /59/)

Probennr.	komp. Knochen	spong. Knochen	Weichgewebe
1	39,8	28,2	Rest
2	12,0	13,6	Rest
3	42,1	33,4	Rest
4	30,1	17,3	Rest

Tab. 9.8: Prozentualer Anteil des jeweiligen Gewebes an der Implantatoberfläche (Co-Cr-Mo-Legierung in Kaninchen ;/59/)

Die Reaktion auf Ni-Ti-Legierungen wird unterschiedlich gedeutet. Zum einen ist nach Implantation in Hunden eine Bindegewebskapsel festgestellt worden, die ungefähr der einer Co-Cr-Mo-Le-

gierung (Vitallium) entsprach (/54/). Andererseits fanden Gehrke et al. (/110/) bei histologischen Untersuchungen von Ni-Ti-Implantaten keine derartige bindegewebige Einscheidung und ein direkter reizloser Kontakt mit dem Knochengewebe wurde attestiert.

Ti und Ti-Legierungen zählt man zu den bioinerten Werkstoffen. Sie werden i.d.R. vom Körper so gut toleriert, daß sich unter günstigen Bedingungen ein direkter Kontakt ohne störende Bindegewebsschicht ausbilden kann (Abb.9.16).

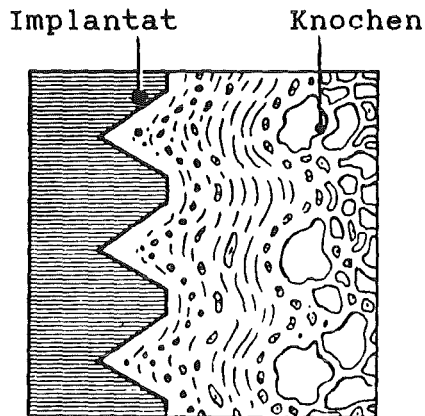


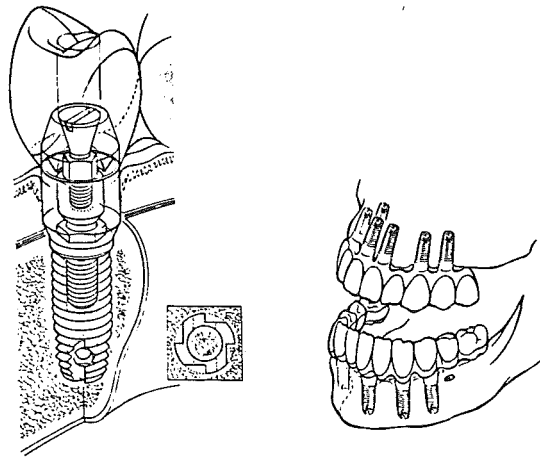
Abb.9.16: Direkter Knochenkontakt bei bioinerten Werkstoffen
(aus /40/)

So berichten Brunski et al. (/45/) von einem Knochenanwachsen unbelasteter Dentalimplantate in Ziegen und Hunden. Belastete Dentalimplantate waren hingegen von einem Bindegewebssaum umgeben. Es traten jedoch auch bei diesen keinerlei Korrosionserscheinungen auf.

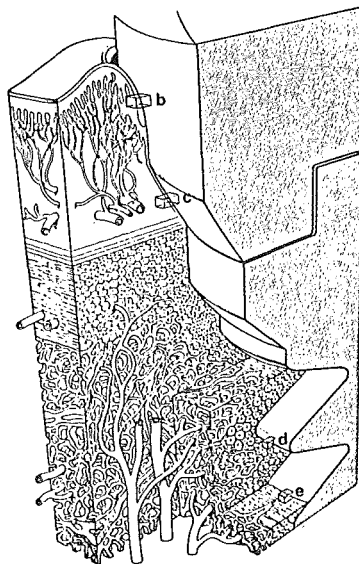
Nach Implantation von Ti und Ti-Legierungen in Affen stellte man ebenfalls ein Knochenanwachsen bzw. ein Einwachsen in die Oberflächenporen fest (/269/298/300/). Selbst unter Last wurde die ankylotische Verankerung nicht durch eine fibröse Zwischenschicht ersetzt. Vergleichbar gute Ergebnisse erzielte man nach Versuchen im Hartgewebe von Kaninchen (/4/199/).

Beim Menschen sind ähnlich positive Körperreaktionen zu beobachten (/6/41/191/). So ist ein stabiler funktionstüchtiger Knochenkontakt mit der Oxidschicht (TiO_{2+x}) an der Implantatoberfläche vorhanden. Eine direkte Bindung zwischen Implantatwerkstoff und dem Knochen wäre demnach möglich. Die schematische Darstellung von enossalen Ti-Dentalimplantaten im Menschen und deren Auswirkungen auf das umliegende Gewebe ist in Abb.9.17 zu sehen.

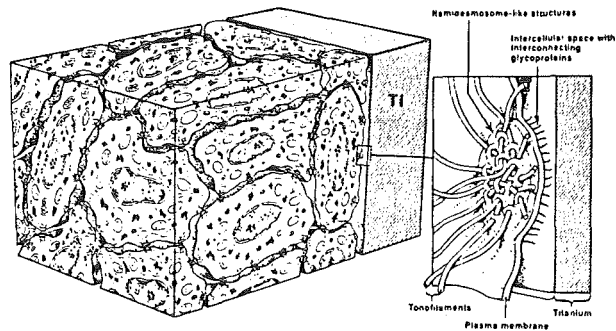
(a):Ti-Dentalimplantat beim Menschen



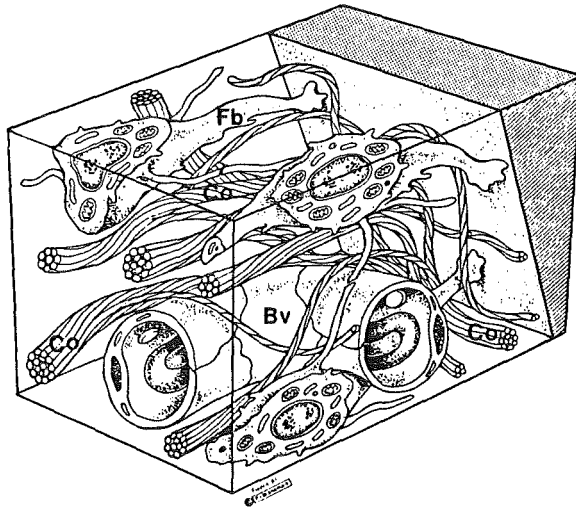
(b):Grenze zwischen Implantat und Gewebe



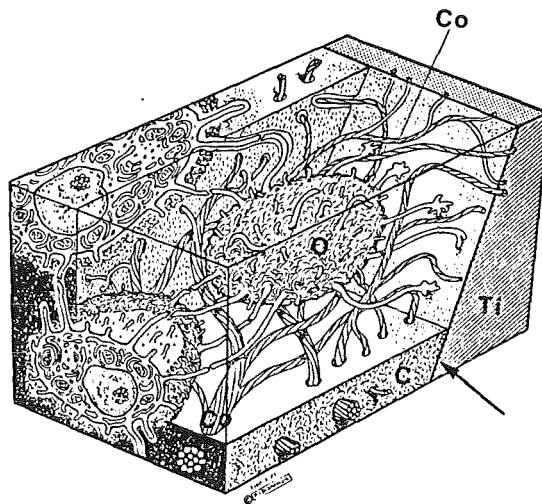
(c):Vergrößerung von b ;(Gingiva-Ti-Kontaktzone)



(d):Vergrößerung von c ;(subgingivales Gewebe im Kontakt zum Ti-Implantat ; Fb: Fibroblasten Co: Kollagen Bv: Blutgefäße)



(e):Vergrößerung von d ;(Grenze zwischen kortikalem Knochen und Ti;die verknöcherte Grundsubstanz um den Osteozyten wurde entfernt ; O: Osteozyt Co: Kollagen C: Grundsubstanz)



(f): Vergrößerung von e ; (Grenze zwischen spong. Knochen und dem Implantat ; Fb: Fibroblasten Ob: Osteoblasten Bt: Knochenbälkchen Bv: Blutgefäße)

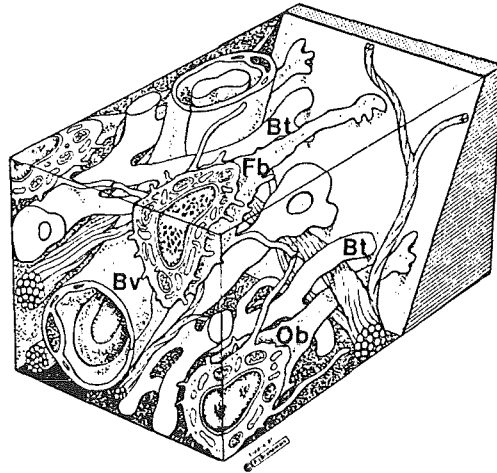


Abb.9.17: Ti-Dentalimplantat beim Menschen (aus /5/)

Auch Implantate aus Nb und Ta sind fest von Knochengewebe umschlossen (/245/266/302/). Man beobachtete sowohl bei Ta als auch bei Nb nach Implantation in Hunden im proximalen, mittleren und distalen Bereich der Hüftgelenksendoprothesen (Abb. 9.18) einen festen Knochenkontakt. Aufgrund des Elastizitätsmoduls scheint bei Nb (\approx Elastizitätsmodul von Knochen) die Verankerung besser als bei Ta zu sein.

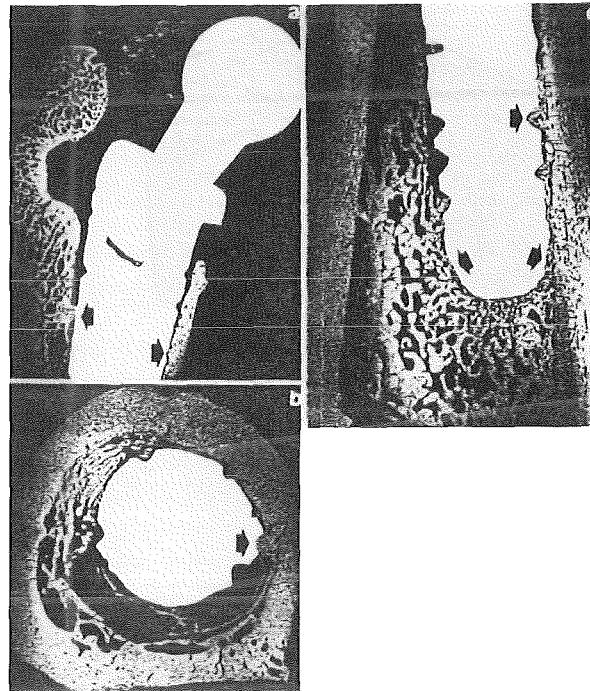


Abb.9.18: Ta-Hüftgelenkendoprothese in einem Hund (nach /245/ (a) proximaler Knochenkontakt, (b) Knochenkontakt im mittleren Bereich, (c) distale Region mit Knochenkontakt)

Bei allen bioinerten Metallen (Ti, Ta, Nb) ist somit unter günstigen Bedingungen ein Heranwachsen des Knochengewebes direkt an die hochenergetische Materialoberfläche und eine gute Bindung zwischen Werkstoff und Implantatlager festgestellt worden. Es stellt sich die Frage, welche Bindungskräfte dabei eine Rolle spielen und ob die Oberflächenenergien der Bindungspartner oder die Phasengrenzenenergien wesentliche Einflußgrößen für die Verbundfestigkeit darstellen.

9.2.4 Gewebereaktionen nach Implantation von Kunststoffen

Genauso wie bei den meisten Metallen ist auch nach der Implantation von Kunststoffen in das Hartgewebe mit einer mehr oder weniger massiv ausgeprägten fibrösen Bindegewebskapsel zu rechnen. Man beobachtete nach Implantation von PMMA in verschiedene Tierarten (Hunde, Schweine, Kaninchen Affen ; /49/125/126/223/) um das gut verträgliche Material einen Bindegewebsaum. Durch poröse Oberflächen konnte ein Einwachsen von Weichgewebe aber auch von Knochen erzielt werden. Healey et al. (/126/) berichten sogar von Zonen direkter Knochenanlagerung. Eine Stimulation des Knochenaufbaus durch PMMA wird jedoch verneint (/125/). Die Bindung zwischen Polymer und Implantatlagergewebe ist nach Ergebnissen von Fuchs, Bunte et al (/49/108/) als schlecht einzustufen. Implantate aus PMMA konnten schon unter leichtem Druck ausgestoßen werden. Eine Langzeitstabilität ist somit nur begrenzt gegeben.

Auch Polyethylen wird übereinstimmend eine gute Gewebeverträglichkeit nachgesagt. Es ist dabei i. d. R. von einer Bindegewebsmembran an der Grenzfläche auszugehen. Manche Autoren stellten hingegen nach einigen Wochen ein Anwachsen des Knochens an den Kunststoff fest (/92/125/). Über die Stärke der Bindung sind in der Literatur keine Aussagen vorzufinden.

Leider liegen zu dem Thema Hartgewebeverträglichkeit von Kunststoffen nur äußerst wenig konkrete Daten vor, so daß eine weitergehende Beurteilung der oben genannten oder anderer Kunststoffe unterbleiben muß. Der Grund für das geringe Interesse von Kunststoffen als Hartgewebeersatz liegt vermutlich in ihren im Vergleich zu anderen Alternativen ungünstigen mechanischen Eigenschaften.

9.2.5 Gewebereaktionen auf keramische Werkstoffe und Kohlenstoff

Die Osteogenese bei keramischen Biowerkstoffen ist i. a. in zwei große Bereiche einzuteilen. Dabei gehört z. B. Al_2O_3 oder ZrO_2 zu den bioinerten Materialien, während man die Phosphatkeramiken (HA, TCP) und einen Teil der Biogläser (-glaskeramiken) den bioaktiven Werkstoffen zurechnet.

Die gute Gewebeverträglichkeit von Al_2O_3 führte dazu, daß sich dieses Material schon lange Zeit in klinischer Anwendung in der Hüftchirurgie, der Kieferchirurgie etc. befindet. Es existieren daher in einem entsprechend umfangreichen Ausmaß Untersuchungsergebnisse über die Verträglichkeit dieses Materials. Steflik et al. (/276/) berichten bei Zahnwurzelimplantaten in Hunden von einer direkten Anlagerung von Knochensubstanz an das Implantat. Auch Zichner u. Mitarb. (/303/) bestätigen das in manchen Regionen beobachtbare direkte Heranwachsen des Knochens an diese Oxidkeramik in Schafen und Hunden. In anderen Bereichen wiederum befanden sich dazwischen dünne Schichten aus Bindegewebe. Griss u. a. (/121/) implantierten Platten aus verschiedenen Werkstoffen in Knochen von Ratten und stellten nach sechs Monaten Implantationszeit fest, daß sich bei Al_2O_3 wie bei einem Bioglas ein direkter Knochenkontakt ausbildete, während bei Edelstahl- bzw. Si_3N_4 -Implantaten eine Weichgewebeschicht zu beobachten war (Tab. 9.9, Abb. 9.19). Auch Versuche in Ratten und Affen bestätigen, daß Al_2O_3 von Knochen umgeben ist (/77/137/).

Al_2O_3 ceramic		Bioglass		Si_3N_4	
Al_2O_3	99.6%	SiO_2	45.0%	Si_3N_4	90.0%
MgO	0.4%	Na_2O	24.5%	MgO	} 10.0%
		CaO	24.5%	SiO_2	
		P_2O_5	6.0%	FeO	

Tab. 9.9: Zusammensetzung der in Ratten getesteten Materialien in Gew.% (nach /121/)

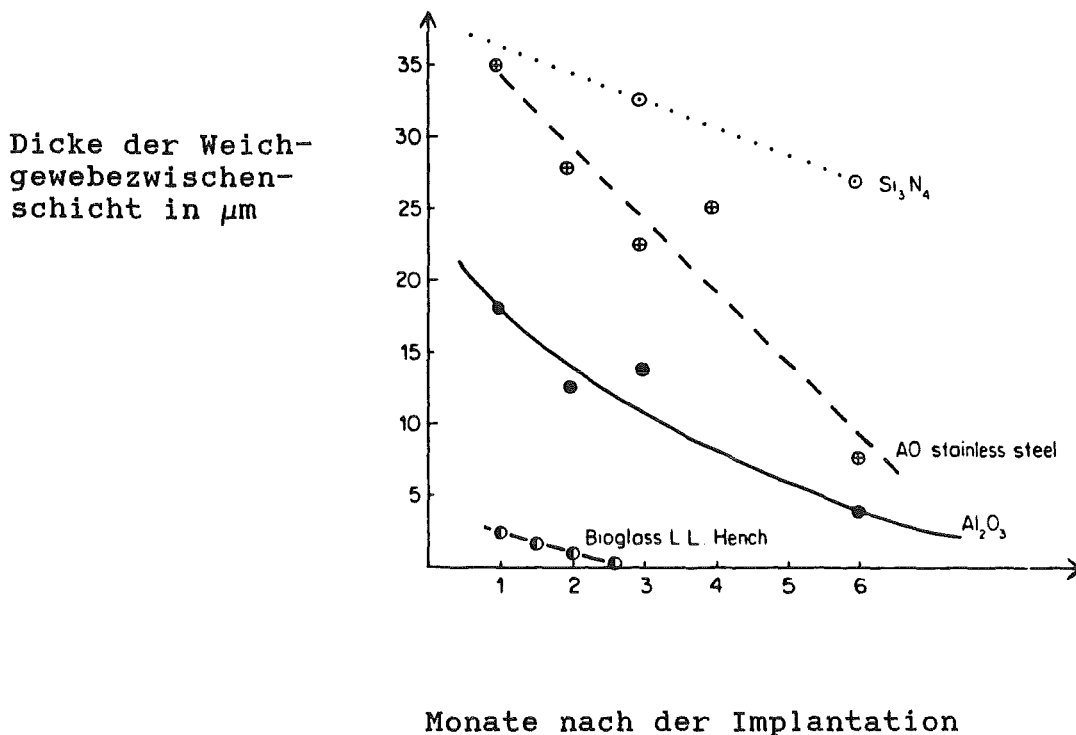


Abb. 9.19: Vergleich der Weichgewebeinterposition nach Implantation verschiedener Werkstoffe in Knochensubstanz von Ratten (nach /121/)

Die Ergebnisse der Tierversuche stimmen mit den klinischen Erfahrungen überein. So ist es beim Menschen ebenfalls möglich, daß an der Oberfläche von Al_2O_3 ein Kontakt mit Knochen zustande kommt (/47/72/77/).

Unter ungünstigen Bedingungen ist die Ausbildung einer Weichgewebeinterposition hingegen nicht zu vermeiden. Bei Versuchen mit Al_2O_3 -Implantaten in Schweinen beispielsweise ist anzunehmen, daß der vorhandene Bindegewebssaum der Grund dafür ist, daß die Prüfkörper schon unter leichtem Druck ausgestoßen werden konnten (/49/). Atkinson et al. bestätigen diese Vermutung durch einen Vergleich von Al_2O_3 mit HA-Implantaten (/13/). So ist bei Proben, die den höchsten Knochenanteil in der unmittelbaren Umgebung aufweisen (i.d.R. bei HA), auch der Widerstand gegen das Auspressen am größten (vgl. Abb. 9.20-9.22, Tab. 9.10).

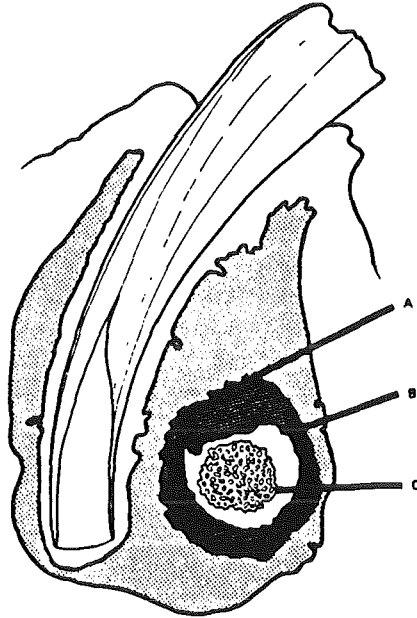
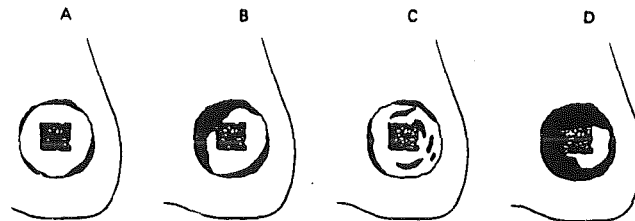
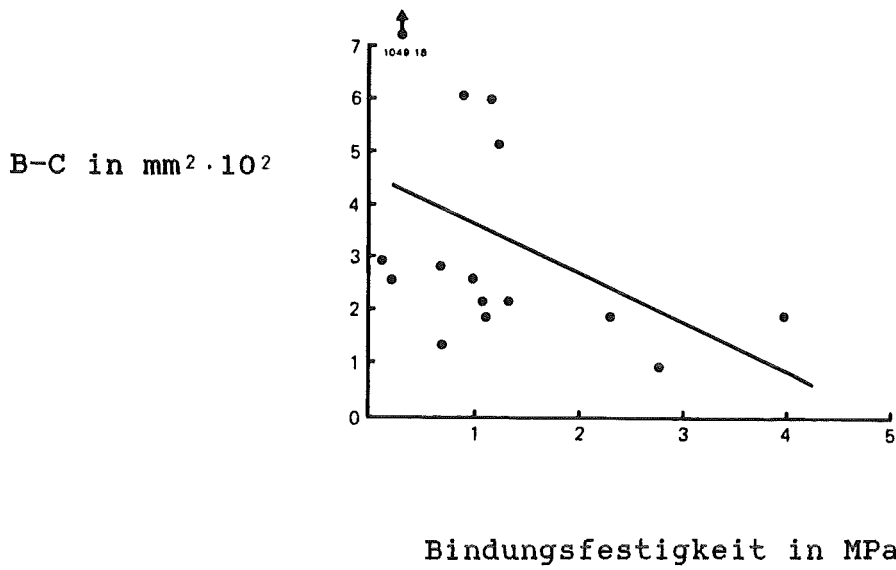


Abb.9.20: Schematische Darstellung des Kieferknochenbereichs in dem die Implantate eingesetzt wurden (Die Regionen A B und C sind in Abb.9.21 erklärt ; nach (/13/))



Neuer Knochen:	■	(Region A in Abb.9.20
fibröses Gewebe:	□	Region B
Implantat:	■	RegionC)

Abb.9.21: Die vier typischen Gewebeantworten nach Implantation in Knochensubstanz (aus /13/)

Al_2O_3 

Hydroxylapatit

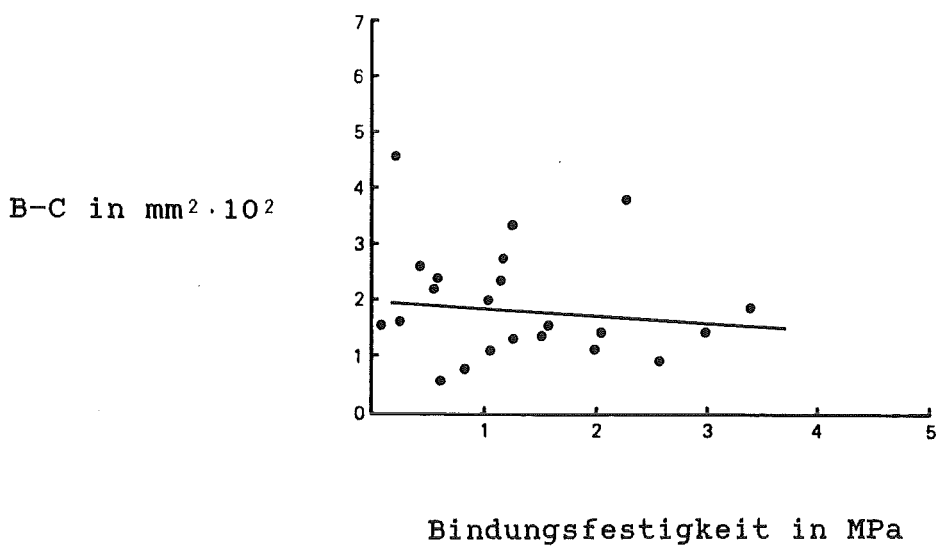


Abb.9.22: Bindungsfestigkeit in Abhängigkeit vom Umfang der Weichgewebezweischicht (B-C ; nach /13/)

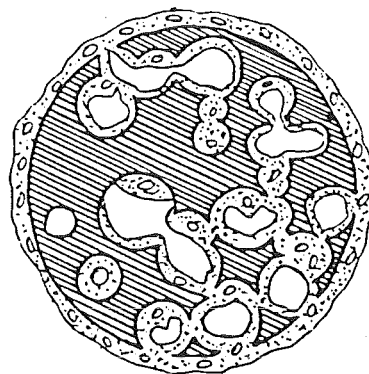
Ausdrücktest						Fläche B-C	
	N	Ap	Al	MPa	sd	mm ² × 10 ²	
A	12	3	9	0.99	± 0.81	259.30	± 169.16
B	6	5	1	0.76	± 0.52	169.0	± 38.91
C	9	5	4	1.02	± 0.73	388.34	± 303.8
D	10	9	1	1.52	± 0.87	128.13	± 64.11
TOTAL 37		22	15				

Tab.9.10: Vergleich der Ausstoßtests mit Hydroxylapatit (Ap) und Al₂O₃ (Al) und Größe des Weichgewebereichs (B-C) für die vier verschiedenen Gewebeantworten laut Abb.9.21 (nach /13/ ; N:Gesamtzahl der Proben in der jeweiligen Kathégorie ;SD: Standardabweichung)

Es besteht die Möglichkeit durch entsprechende Oberflächenporosität die Verankerung von Implantaten durch das Einwachsen von Knochen bzw. Weichgewebe zu verbessern. Wie bei anderen bioinerten Werkstoffen ist die Knocheneinlagerung dabei meist von einem dünnen Bindegewebssaum umgeben (siehe Abb.9.23).



bioinerte Oxidkeramiken



bioaktives Hydroxylapatit

Abb.9.23: Osteogenese bei porösen Keramiken (nach /237/)

Nach Implantation von Si₃N₄ in die Femur von Ratten bildet sich eine Weichgewebemembran, die selbst nach sechs Monaten nicht

durch einen direkten Knochenkontakt des Implantates ersetzt wird (/121/). Das gleiche gilt für eine poröse Ca-Phosphat-Ca-Aluminat-Mischkeramik nach zweimonatiger Verweildauer in Hundeknochen (vgl. Tab. 9.11).

Implantatmaterial	Anteil der mit Knochen gefüllten Poren	durchschnittliche Ausfüllung der Einzelpore mit Knochen	durchschnittliche Breite der osteoiden Säume	Anteil des direkten Knochen-Keramik-Kontaktes an der Gesamtoberfläche	Vorkommen von Fibrose
Al ₂ O ₃	64%	70%	1-2 µm	0%	78%
Calciumphosphat-Calciumaluminat (2 Monate)	48%	40%	5-7 µm	0%	33%
Tetracalciumphosphat	100%	100% (abzüglich Havers-Kanäle)	ca. 1 µm	75%	19%
Gemisch von Ca-Phosphaten	100%	100% (abzüglich Havers-Kanäle)	ca. 1 µm	85%	0%

Tab. 9.11: Histologische Befunde an verschiedenen Keramiken nach 3 Monaten Verweildauer in der Tibia eines Hundes (nach /182/)

Auch ein SiC-C-Verbundwerkstoff mit einer SiC-Matrix wurde histologisch untersucht. Man stellte nach 16-20 Wochen im Oberschenkelknochen von Hunden eine völlig normale Knochenformation bis dicht an das Implantat fest (/144/). Vermehrt gilt das Interesse ZrO₂, welches für eine Keramik relativ günstige mechanische Eigenschaften (bzgl. Bruchfestigkeit) besitzt. Hentrich et al. erzielten bei Experimenten mit Affen für ZrO₂ die gleichen guten Ergebnisse wie mit Al₂O₃ (/137/). Auch hier ist das Material von Knochen umgeben.

Ein weiterer Werkstoff für den Hartgewebeersatz stellt Kohlenstoff dar. Bei LTI-Kohlenstoff-Dentalimplantaten in Ratten konnte man nicht nur eine gesunde Gingiva sondern auch normales Knochenanwachsen beobachten. Eine sichtbare Einkapselung fand nicht statt (/172/). Durch das Einwachsen von Knochen erfolgte eine Nachbildung der mikroporösen Oberfläche und eine mechanische Verankerung war sichergestellt. Ähnlich positiv beurteilen andere Autoren das Verhalten des Körpergewebes gegenüber Kohlenstoffmodifikationen (/97/140/172/177/285/). Es ist aber auch hier zu bemerken, daß unter ungünstigen Bedingungen Bindegewebszwischenschichten zu erwarten sind.

In Tab. 9.12 ist das Gewebeeinwachsen von verschiedenen Werkstoffen in Tierknochen aufgelistet. Wie man sieht, läßt sich dabei durch ausreichende Porosität die Eindringtiefe des Gewebes vergrößern und eine bessere mechanische Verankerung erzielen. Für die Bindungsfestigkeit weitgehend inerter Werkstoffe spielt somit auch die Oberflächenstruktur eine wesentliche Rolle.

Material	Porengröße in μm	Tier	Gewebeeinwachsen	
			Zeit in Wochen	Tiefe in μm
Ca-Aluminat Typ I	0,1-5	Hund	22	0
Typ V	0,1-100 (37%) > 100 (63%)	Hund	22	1500
Ti	275	Hund	2,5	800
Ti	500	Hund	8	Knochen:3000 Weichgw:8000
Kohlenstoff	100	Hund	12	550
Ti-Fasern	170-350	Hund	12	3125
Al_2O_3	525	Hund	8	Knochen:2000 Weichgw:4000

Tab.9.12: Gewebeeinwachsen bei verschiedenen Systemen
(aus /143/)

Der wichtigste oberflächenaktive Werkstoff ist das Hydroxylapatit. Da es der anorganischen Hauptkomponente von physiologischem Hartgewebe entspricht, müßte es besonders gut vom Implantatlager adaptiert werden. Dies wird auch immer wieder durch Untersuchungen bestätigt:

Nach Implantation in Hunden besteht ein extrem dichter Kontakt mit Knochen und eine direkte Bindung zwischen Implantat und Lager ist die Folge (/71/154/155/188/). Auch bei Ducheyne et al. (/79/182/) ist von einer direkten ankylotischen Bindung die Rede.

Nach den vorliegenden klinischen Ergebnissen kann beim Menschen ebenfalls ein bindegewebsfreier Kontakt zwischen Knochen und Hydroxylapatit und ein rasches Einwachsen in die Rillen und Poren an der Implantatoberfläche erzielt werden (/62/254/).

Die Bindung zwischen Knochen und HA ist selbst bei 100% dichten HA-Implantaten extrem gut (/155/) und kann möglicherweise durch eine gewisse Oberflächenporosität noch gesteigert werden. Bei derart oberflächenaktiven Materialien bildet sich in den Poren im Gegensatz zu den bioinerten Oxidkeramiken keine Bindegewebsmembran, sondern es ist unter günstigen Bedingungen ein Kontakt zwischen Implantatwerkstoff und Hartgewebe und eine extrem gute Bindung zu erwarten (siehe Abb.9.23).

Die außerordentlich gute Haftung zwischen Knochengewebe und HA ist nach Osborne (/236/) auf eine komplexe Reaktion an der Grenzfläche zurückzuführen. So besitzt HA eine hydrophile Oberfläche mit einem elektronegativen Charakter. Auch Ionenaustauschprozesse sind vorzufinden. Desweiteren vereinfacht die Epitaxie von synthetischem HA die Anlagerung der Knochenmineralien und damit den Aufbau der Knochensubstanz.

Aufgrund der bemerkenswerten Eigenschaften dieses Werkstoffs werden in neuester Zeit immer mehr Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, durch HA-Beschichtungen auf Werkstoffen mit besseren mechanischen Eigenschaften die biologische Verträglichkeit und die Bindungsfestigkeit mit dem Knochen zu verbessern. Auch die Zeit bis zur sicheren Fixierung der Implantate soll verkürzt werden. Oonishi et al. (/235/) oder de Lange (/64/) beispielsweise berichten von Versuchen, Ti-Platten mit HA zu beschichten. Desweiteren existieren Anstrengungen traditionelles Knochenzement aus PMMA durch eine Zwischenschicht aus HA-Partikeln in seinem Bindungsverhalten positiv zu beeinflussen (/188/). Rudelt und Donath (/257/) beschäftigen sich mit Composites aus HA und ZrO_2 , um bei einem guten Einwachsverhalten im Knochen die Zähigkeit rein keramischer Dentalimplantate zu steigern.

Wie man sieht, ist das Gebiet der Verbundwerkstoffe und Stoffverbunde mit einer extrem kompatiblen Phase aus HA von zunehmendem Interesse.

Auch die Biogläser und -glaskeramiken gehören zu den Werkstoffen, bei denen eine Verbundosteogenese möglich ist. Ogino et al. (/230/) testeten verschiedene Gläser in einer an Ca- und P-Ionen reichen Lösung (in vitro) und stellten fest, daß selbst bei Gläsern ohne Ca und P sich ein Phosphatfilm an der Oberfläche bildet. Dieser Film ist mit synthetischem Hydroxylapatit vergleichbar. Man könnte daraus folgern, daß selbst bei Gläsern ohne die Bestandteile Ca und P bei ausreichender Menge an Ca- und P-Ionen in den Gewebeflüssigkeiten in vivo eine direkte Bindung zum Knochen möglich wäre. Ogino u.a. (/231/) verneinen jedoch bei einem SiO_2 -Gehalt von über 60 Mol.% eine Verbundosteogenese.

Andere Autoren (/120/) kommen zu dem Ergebnis, daß es bei Biogläsern (Glaskeramiken) nicht unbedingt zu einem hervorragenden Bindungsverhalten kommen muß. So beobachteten sie in Tierversuchen bei einem Glas eine direkte feste Bindung zum Knochen, während bei einem anderen F-haltigen Glas mit geringerer Löslichkeit sich fibröses Bindegewebe an der Grenzfläche ausbildete. Gross et al. (/123/) führen die Verschlechterung des Knochenanwachsens von verschiedenen Implantatwerkstoffen bei Ratten auf die Löslichkeit der untersuchten Gläser zurück. So erkennt man in den Tab. 9.13 und 9.14, daß durch Zugabe von TiO_2 , Ta_2O_5 und ZrO_2 ein erhöhter Anteil an Weichgewebe an der Grenzfläche auftrat. Gleichzeitige Folge der Zusätze war eine höhere Stabilität der Gläser.

Bestandteil	Zusammensetzung in Gew.%			
	KG E4	KG E10	KG S	UF 45 S 5
SiO ₂	38,5	41	46	45
Ca(PO ₃) ₂	16	16	16	-
Na ₂ O	3,5	3,5	5	24,5
K ₂ O	0,3	0,3	-	-
MgO	0,2	0,2	-	-
CaO	34	34	33	24,5
ZrO ₂	2,5	2,5	-	-
TiO ₂	2,5	2,5	-	-
Ta ₂ O ₅	2,5	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	6

Tab.9.13: Zusammensetzung verschiedener Gläser und Glaskeramiken zur Implantation in das Hartgewebe von Ratten (nach /123/)

Material	Weichgew. %	osteoid./chondriod.Gew. %	Knochenkontakt %
UF 45 S 5	4±1	0,2±0,1	96±1
KG S	6±1	4±2	91±2
KG E 10	28±3	14±2	58±4
KG E 4	34±4	24±4	42±5

Tab.9.14: Prozentsatz der jeweiligen Gewebeanlagerung an der Grenzfläche zum Implantat nach 60 Tagen in Rattenknochen (aus 123/)

Bei Biogläsern mit ausreichendem Gehalt an Ca und P und einer hinlänglichen Löslichkeit von Glasbestandteilen in physiologischer Umgebung erfolgt unter günstigen Bedingungen eine Bindung zwischen Knochen und Implantat (vgl./56/121/122/125/). Resümierend ist zu sagen, daß Biogläser folgende Voraussetzungen für ein Knochenanwachsen und eine feste Bindung erfüllen müssen:

- ausreichende Konzentration an Ca und P
- Mindestmaß an Löslichkeit
- nur Oberflächenaktivität, keine vollständige Degradation

Unter diesen Bedingungen ist das Bindungsverhalten von Gläsern bzw. Glaskeramiken außerordentlich gut. So sind nach Testung des Ausstoßverhaltens verschiedener Werkstoffe, die für eine längere Zeit im Knochengewebe von Schweinen (/49/) bzw. Kaninchen (/133/) implantiert waren, für diese Materialien die erforderlichen Kräfte wesentlich höher als bei Al₂O₃, PMMA, Edelstahl oder einer Co-Cr-Mo-Legierung. In Tab.9.15 sind die Resultate nach Implantation verschiedener Materialien in Kaninchen bei-

spielhaft aufgelistet. Es wäre dabei interessant festzustellen, ob man ähnliche Ergebnisse mit Hydroxylapatit erzielen könnte. Man könnte damit die Annahme unterstützen, daß der oberflächliche Ca-Phosphatfilm auf den Biogläsern und -glaskeramiken das Verhalten dieser Werkstoffe prägt und nur geringe Unterschiede zu einem HA-Implantat im Hartgewebeverhalten festzustellen sind.

Material	Probenanzahl	Mittlere Kraft in N
Edelstahl 316L	5	12±13
Co-Cr-Mo-Legierung	4	13±11
Al ₂ O ₃ 99% dicht	4	19±4
Al ₂ O ₃ mit Bio- glasüberzug	6	61±54
Bioglaskeramik	15	262±117
Bioglas	5	209±92

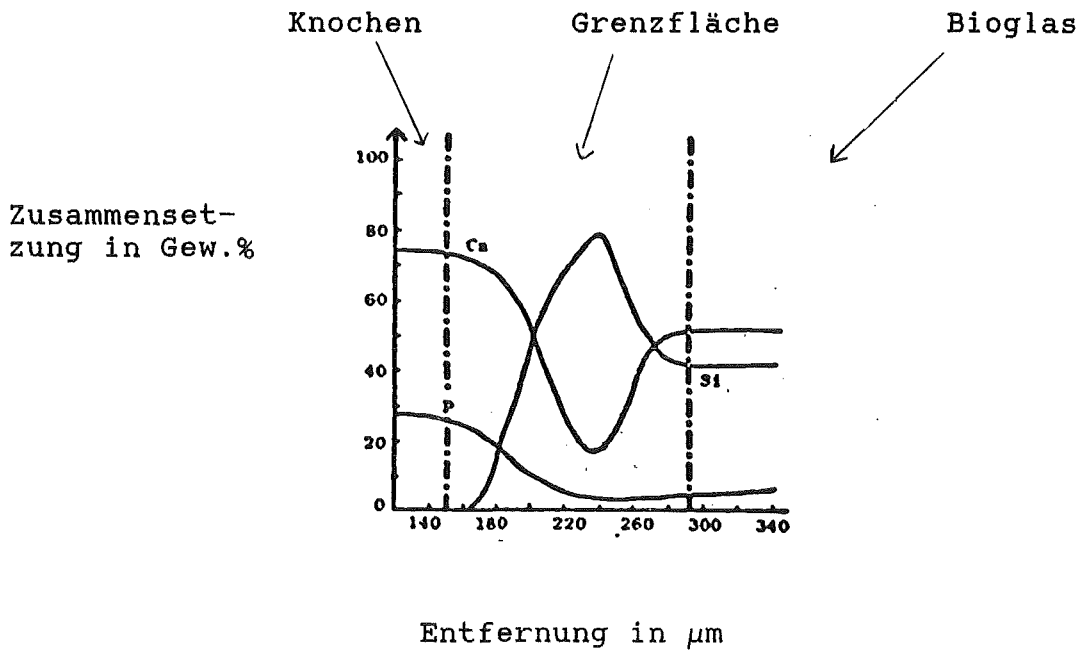
Tab.9.15: Push-Out-Tests mit verschiedenen Biowerkstoffen (in Kaninchenknochen implantiert ; nach /133/)

Es existieren bereits heute Versuche mit Verbundwerkstoffen und Stoffverbunden, wobei eine Phase aus einem Bioglas bzw. einer Bioglaskeramik besteht. So berichten Folger et al. (/100/) z.B. über die Implantation von Biogläsern mit Al₂O₃-Einlagerungen, Co-Cr-Mo-Implantaten (Vitallium) und mit Bioglas beschichteten Al₂O₃-Zylinder in Kaninchen. Wie Tab.9.16 verdeutlicht, sind die Ausstoßkräfte bei den beschichteten Al₂O₃-Proben signifikant niedriger als die der Bioglasprüfkörper mit Al₂O₃-Einlagerungen. Es wird angenommen, daß das (durch die Wärmebehandlung beim Aufbringen des Glases) in die Oberflächenschicht diffundierte Al₂O₃ für das ungünstigere Verhalten verantwortlich ist, indem die Reaktivität negativ beeinflusst wird.

Material	Last in kg
Bioglas 0,3 Gew.% Al ₂ O ₃	30,33 ± 4,97
Bioglas 1,8 Gew.% Al ₂ O ₃	21,63 ± 4,36
Bioglasbeschichtung auf 96 Gew.% Al ₂ O ₃	10,09 ± 3,30
Bioglasbeschichtung auf 99 Gew.% Al ₂ O ₃	5,79 ± 3,31
Co-Cr-Mo-Legierung	3,13 ± 2,31

Tab.9.16: Push-Out-Tests mit verschiedenen Werkstoffen (in Kaninchen implantiert ; /100/)

(a): Bioglas mit 0,3 Gew.% Al_2O_3



(b): Bioglasbeschichtung auf 99 Gew.% Al_2O_3

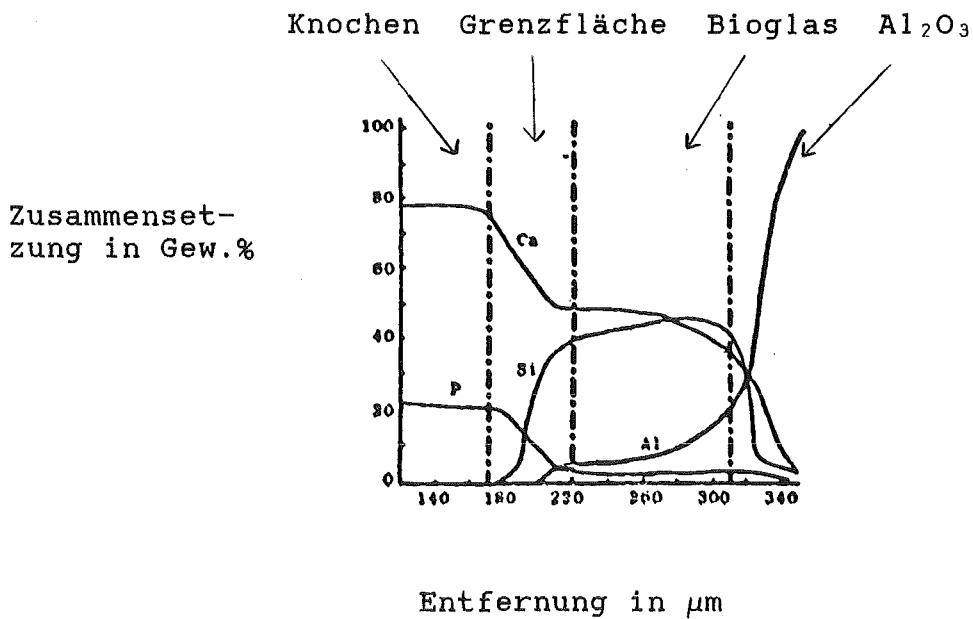


Abb.9.24: Zusammensetzung an der Grenzfläche Knochen-Implantat
(aus /100/)

Pernot und Rogier (/243/) bzw. Kasuga und Nakajima (/168/) berichten von Untersuchungen mit Glaskeramik-Metall- und Glaskeramik-ZrO₂-Composits, die bessere mechanische Eigenschaften wie eine reine Glaskeramik und gleichzeitig eine direkte Bindung gewährleisten sollen.

9.3 Werkstoffe in Kontakt mit Körperflüssigkeiten

9.3.1 Blutverträglichkeit

9.3.1.1 Blutzusammensetzung

Man bezeichnet Blut als ein flüssiges Organ zum Stofftransport und zur humoralen Verknüpfung der Organe und der Abwehrprozesse (/241/). Es besteht zu 54-59% aus Blutplasma, dem flüssigen Teil des ungeronnenen Blutes. Blutplasma enthält sowohl anorganische Bestandteile (z.B. Salze, Wasser) als auch Transportstoffe wie Kohlehydrate, Lipide, Enzyme, Vitamine und Proteine (Die wichtigsten Eiweißfraktionen: 5 % Fibrinogen, 60 % Albumin, 35 % Globulin nach /75/)). Den Rest kann man in der Gruppe der Blutkörperchen zusammenfassen (siehe Abb.9.25). Sie bestehen aus den roten Blutkörperchen (den Erythrozyten), den weißen Blutkörperchen (die Leukozyten) und den Blutplättchen (auch Thrombozyten genannt).

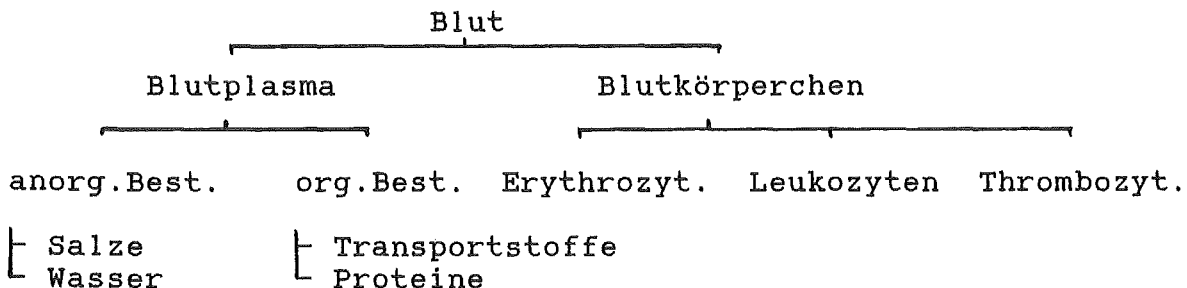


Abb.9.25: Zusammensetzung des menschlichen Blutes

Doerr (/75/) beschreibt die Erythrozyten als kernlose hochspezialisierte Zellen. Sie dienen dem Transport des Sauerstoffs von der Lunge zu den Verbrauchsorganen bzw. von CO₂ in umgekehrter Richtung. Rote Blutkörperchen werden im Knochenmark gebildet. Ihre Lebensdauer beträgt durchschnittlich 120 Tage. Die Auflösung von Erythrozyten unter Austritt von Hämoglobin, dem Farbstoff der Erythrozyten, nennt man Hämolyse. Eine frühzeitige Hämolyse kann neben verschiedenen Krankheiten u.U. auch auf mechanische Ursachen zurückzuführen sein. Um einer vorzeitigen Destruktion der roten Blutkörperchen und einem möglichen Ungleichgewicht zwischen Auf- und Abbau vorzubeugen, muß man daher dem Implantatdesign und der Oberflächenrauigkeit beim Einsatz mit permanentem Blutkontakt (z.B. Herzklappen, künstl. Herzen) besondere Beachtung schenken.

Die weißen Blutkörperchen lassen sich in drei Gruppen einteilen, den Granulozyten, den Monozyten und den Lymphozyten. Bei den Granulozyten unterscheidet man eosinophile, basophile und neutrophile Zellen. Neutrophile Blutkörperchen sind wie andere unter dem Begriff Phagozyten zusammengefaßte Zellen (Makrophagen, Fremdkörperriesenzellen) in der Lage, körperfremde bzw. als körperfremd empfundene Stoffe aufnehmen und unschädlich machen zu können. Diesen Vorgang nennt man Phagozytose (Abb. 9.26). Die Eosinophilen spielen v.a. bei allergischen Reaktionen eine wichtige Rolle, während die basophilen Granulozyten bei der Serumlipolyse und der Lipidassimilation ihre Aufgabe erfüllen. Monozyten gehören zu den mononuklearen Phagozyten und dienen dem Schutz des Organismus vor Fremdkörpern. Sie besitzen die Möglichkeit, sich in andere Zellformen umzuwandeln. Monozyten übernehmen bei der Einleitung immunologischer Reaktionen wichtige Funktionen.

Körperfremde Makromoleküle wie z.B. Viren und Mikroorganismen werden primär durch Lymphozyten erkannt. Sie synthetisieren nach dem Kontakt mit den sogenannten Antigenen spezielle Glykoproteine (Antikörper). Nachfolgend werden diese Antikörper dann entweder freigesetzt oder sie bleiben auf der Lymphozytenoberfläche haften. Es bilden sich Antikörper-Antigen- bzw. Lymphozyten-antikörper-Antigen-Komplexe, welche von Phagozyten eliminiert werden können. Lymphozyten dienen der spezialisierten Abwehr von körperfremden Stoffen.

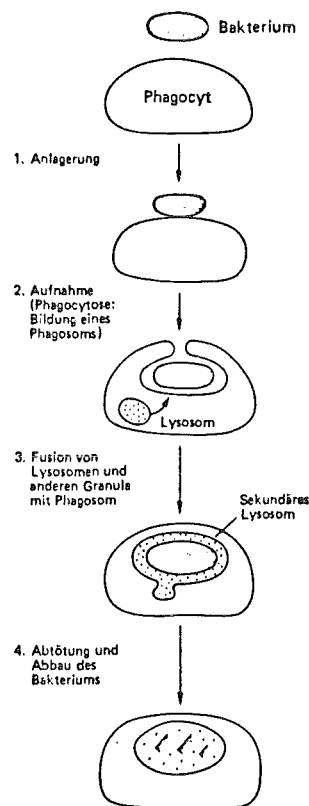


Abb. 9.26: Schema der Phagozytose eines Bakteriums durch einen Phagozyten (nach /162/)

	Zelltyp	Vorkommen
Frei bewegliche Phagozyten	Polymorphonucleäre, neutrophile Leukocyten	Blut und alle Gewebe
	Monocyten (Umwandlung zu Makrophagen)	Blut und alle Gewebe
Im Gewebe fixierte Phagozyten	Gewebsmakrophagen	Alle Gewebe, besonders Milz, Lymphknoten u. Knochenmark
	z. B. Kupffersche Sternzellen	Lebersinus
	Alveolare Makrophagen	Pulmonales-alveolares Septum und Lufträume

Tab.9.17: Phagozyten (aus /162/)

Nach Verletzungen erfolgt normalerweise eine Blutstillung (Hämostase) durch Bildung einer Thrombose. Die Thrombogenese beruht im wesentlichen auf zwei Prozessen, der Adhäsion und Aggregation von Thrombozyten und der Blutgerinnung durch Bildung von Fibrin an der geschädigten Gefäßwand. Je nach Strömungsgeschwindigkeit bilden sich entweder durch Thrombozytenaggregation und in das Fibrinnetzwerk eingelagerte vornehmlich weiße Blutkörperchen weiße Thromben oder infolge vermehrt eingefangener Erythrozyten rote Thromben.

Zwischen den Prozessen der Fibrinnetzwerkbildung und der Thrombozytenaggregation bestehen Wechselwirkungen. So steigert das bei der Gerinnung gebildete Thrombin die Plättchenaggregation, während umgekehrt die Blutgerinnung über den sogenannten Plättchenfaktor 3 (Pf3) mit der Aggregation der Thrombozyten verknüpft ist. In Abb.9.27 ist die Hämostase durch Blutgerinnung und Thrombozytenaggregation schematisch dargestellt.

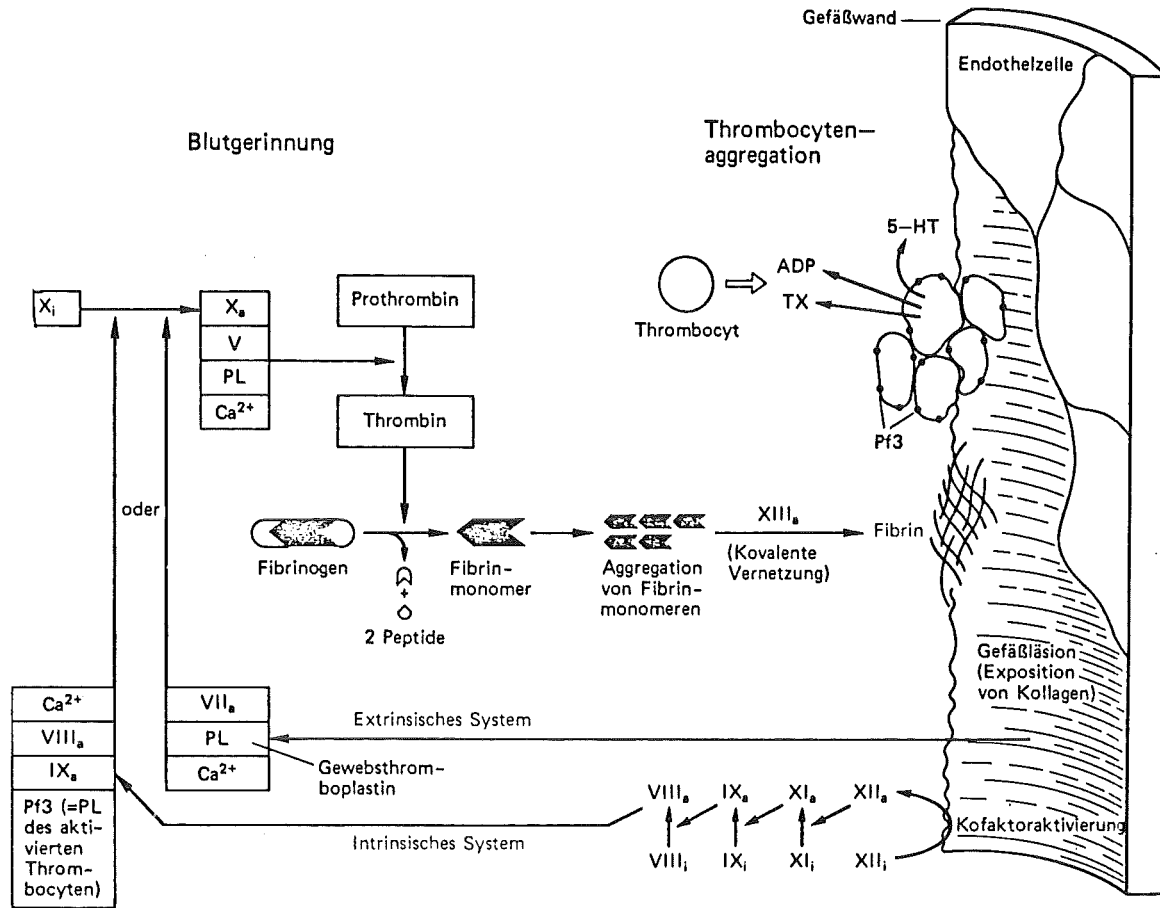


Abb.9.27: Schema der Blutstillung durch Thrombozytenaggregation und Blutgerinnung (Plättchenaggregation und Blutgerinnung finden an derselben Stelle statt. Nur aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Fibrinpolymere und Plättchentrombus an unterschiedlichen Stellen der Gefäßläsion dargestellt. Die Gerinnungsfaktoren sind mit römischen Ziffern bezeichnet (vgl. Tab.9.18). a=aktiv; i=inaktive Vorstufe; PL=Phospholipid; 5-HT=Serotonin; TX=Thromboxan; Pf3=Plättchenfaktor 3, der erst bei der Aktivierung der Plättchen auf der Plättchenoberfläche exponiert und damit zugänglich wird; aus /162/)

Faktor	Bezeichnungen	Biologische Halbwertszeit	Biosynthese Vitamin K-abhängig	Congenitale Coagulopathien
I	Fibrinogen	ca. 5 Tage	-	Afibrinogenämie, Hypofibrinogenämie, Dysfibrinogenämie
II	Prothrombin	2-3 Tage	+	Hypoprothrombinämie
V	Accelerin, Accelerator-globulin, labiler Faktor	ca. 1 Tag	-	Hypoaccelerinämie (Parahämophilie)
VII	Proconvertin, stabiler Faktor	5 Std	+	Hypoproconvertinämie
VIII	Antihämophiler Faktor A	15 Std	-	Hämophilie A
IX	Antihämophiler Faktor B, Christmas-Faktor	20 Std	+	Hämophilie B
X	Stuart-Prower-Faktor	2 Tage	+	Stuart-Prower-Faktor-Mangel
XI	Plasma thromboplastin antecedent (PTA)	2 Tage	-	PTA-Mangel
XII	Hageman-Faktor	2 Tage	-	Hageman-Faktor-Mangel
XIII	Fibrin stabilisierender Faktor (FSF), Laki-Lorand-Faktor	ca. 5 Tage	-	FSF-Mangel

Tab.9.18: Blutgerinnungsfaktoren (nach /162/)

Die Pfropfenbildung an der Blutgefäßwand schützt vor weiterem Blutverlust. Ist der Heilungsprozeß soweit fortgeschritten, daß der Thrombus seine Aufgabe erfüllt hat und überflüssig geworden ist, kann er durch Phagozytose und Fibrinolyse (Abbau von Fibrin) wieder abgebaut werden. Es besteht aber auch die Gefahr, daß der Plättchenthrombus weggeschwemmt wird und die periphere Strombahn verstopft.

Nach Implantation spielen Thrombozytenhaftung und Fibrinbildung ebenfalls eine entscheidende Rolle. Einerseits müssen zugefügte Verletzungen behoben werden, andererseits können aber durch den Kontakt vom Blut mit dem Implantatwerkstoff Prozesse aktiviert werden, die das Thrombose- und Embolierisiko möglicherweise beträchtlich erhöhen.

9.3.1.2 Werkstoffe in Kontakt mit Blut

Alle implantierten Materialien besitzen aufgrund ihres Blutkontaktes an der Oberfläche eine adsorbierte Proteinschicht mit einer maximalen Dicke von ca. 20 nm (/22/119/). Hauptbestandteile dieser Schicht sind vermutlich die Proteine Fibrinogen, Albumin und Globulin. Ob nach der Adsorption größere Akkumulationserscheinungen von Blutplättchen und anderen Zellen auftreten und es zu einer erhöhten Thromboseneigung kommt, scheint nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen davon abhängig zu sein, inwieweit die adsorbierten Proteine denaturieren und dadurch eine weitere Anlagerung begünstigen (vgl. /18/).

Bei thrombosefördernden Oberflächen bildet sich i. d. R. eine wachsende weiße Thrombosemasse. Die Thrombozyten reichern in den Blutstrom hinein, kurbeln die Fibrinbildung an und rote Blutkörperchen werden eingefangen. An thromboseresistenten Oberflächen helfen weiße Blutzellen dabei, die angelagerten Blut-

plättchen wieder abzulösen. Ein passiver blutverträglicher Proteinfilm bleibt zurück (/18/).

Es kann somit davon ausgegangen werden, daß - wie Wolf (/296/S.628) es beschreibt - "die Substratoberfläche beim Kontakt mit Blut den geformten Bestandteilen des Blutes niemals in der ursprünglichen Form gegenübertritt..." und "...eine Zelladhäsion stets an einer Oberfläche stattfindet, deren physikalische und chemische Oberflächeneigenschaften infolge dieser Proteinadsorptionsvorgänge gegenüber dem fließenden Blut teilweise abgeschirmt bzw. passiviert wurden."

Die adsorbierte Proteinschicht wird nach Meinung vieler Autoren (vgl. z.B. /275/) durch die Materialoberfläche modifiziert, so daß zumindest indirekt eine Beeinflussung der Blutverträglichkeit durch den Implantatwerkstoff erfolgt. Die Elemente dieser Proteinschicht können dabei durchaus wieder freigegeben und durch andere ersetzt werden. Die Grenzfläche befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht.

Die Reaktionen an thrombosefördernden Materialoberflächen lassen sich folgendermaßen beschreiben (nach /18/):

- Proteinadsorption und nachfolgende Anlagerung von Blutplättchen
- Abflachen der zuerst gebundenen Thrombozyten
- Degranulation (Zellzerstörung), Blutplättchen werden klebrig
- Plättchenagglomerationen mit pyramidischer Form, die in den Blutstrom hineinragen
- chemotaktische Stimulierung von weißen Blutkörperchen und deren Anlagerung
- Bildung von Mikrothrombosen, die den Blutfluß nahe der Oberfläche beeinträchtigen
- Ankurbelung des Koagulationsprozesses, Bildung freier Fibrinbänder, welche für rote Blutkörperchen Fallen darstellen und diese in ihr Netzwerk einbinden
- Thrombosen

Bei thromboseresistenten Werkstoffen ist hingegen folgende Wirkung zu erwarten (/18/):

- Proteinadsorption und anschließende Plättchenadhäsion
- Thrombozyten bleiben rund, keine Degranulation
- Zellen sind resistent gegen dreidimensionale Agglomerationsbildung mit nachfolgend ankommenden Thrombozyten oder weißen Zellen
- chemotaktische Stimulation von weißen Blutkörperchen, die in vielen Fällen die zuerst adsorbierten, nur geringfügig zerstörten Thrombozyten umgeben und vielfach überlappen
- Blutplättchen kehren durch Unterstützung der weißen Blutkörperchen in den Blutstrom zurück
- keine Thrombosen

Das Bestreben, die nach Implantation erhöhte Gefahr von Thrombosen und Embolien zu reduzieren, führte zu zwei grundverschiedenen Ansatzpunkten. Die erste Lösung zielt darauf ab, die Gerinnungsfähigkeit des Blutes durch medikamentöse Verabreichungen

(z.B. von Heparin oder Dicumarol ; /162/) zu mindern. Es wird gezielt in den Gerinnungsmechanismus des Blutes eingegriffen. Die Problematik dieser Vorgehensweise besteht darin, daß gleichzeitig der lebensnotwendige Mechanismus der Blutgerinnung bei Verletzungen z.T. außer Kraft gesetzt wird und eine auftretende Blutung nicht gestillt werden kann.

Die andere Alternative besteht aus dem Versuch, bei Implantaten mit permanentem Blutkontakt das Thrombose- und Embolierisiko durch den Einsatz von extrem thromboseresistenten Werkstoffen mit geeigneten Oberflächenstrukturen zu reduzieren. Es wurden im Laufe der Zeit vielerlei Konzepte entwickelt, um über die Oberflächenbeschaffenheit eines Implantates dessen Blutverträglichkeit zu beeinflussen. Man imitierte jeweils bestimmte der Endothelschicht der Blutgefäße zugeschriebenen Oberflächeneigenschaften beim Implantatwerkstoff, um dadurch das Adsorptionsverhalten an synthetischen Oberflächen steuern zu können. In Abb. 9.28 sind die in der Literatur vorgestellten Ansatzpunkte zur Herstellung thromboseresistenter Materialien dargestellt. Die Pfeile auf der linken Seite deuten dabei auf die dem Endothelgewebe zugeschriebenen Charakteristika. Darunter sind entsprechende Ansätze für thromboseresistente Materialien aufgeführt. Auf der rechten Seite sind weitere bisher weniger intensiv verfolgte Konzepte zur Herstellung blutkompatibler Implantatoberflächen aufgelistet.

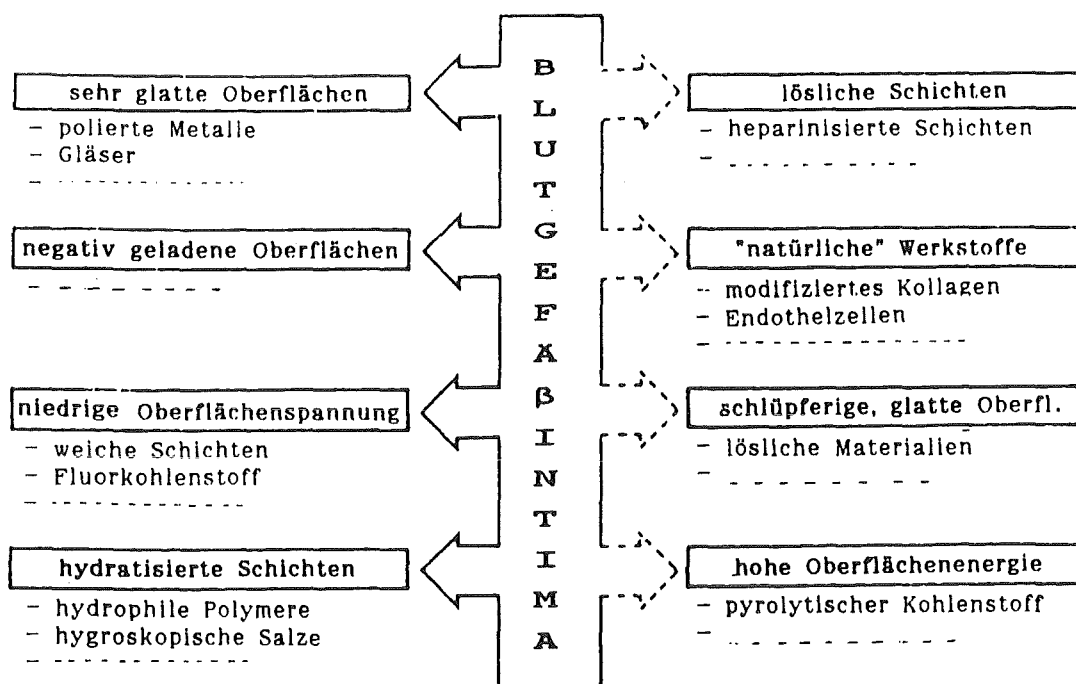


Abb.9.28: Konzepte zur Herstellung thromboseresistenter Werkstoffe (aus /16/)

Aus werkstoffkundlicher Sicht sind zur Herstellung thromboseresistenter Materialien folgende Ansatzpunkte von Bedeutung:

1. Die Oberflächenstruktur

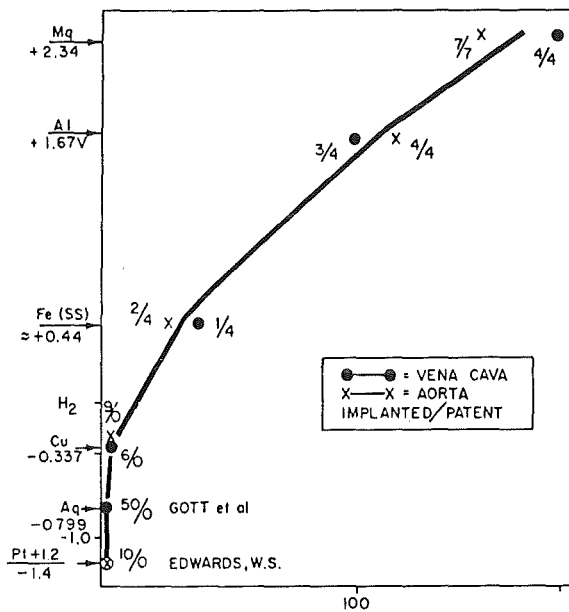
Wie bereits erwähnt, führen Rauigkeiten an der Implantatoberfläche zu einem erhöhten Thromboserisiko. Es besteht die Gefahr, daß Blutzellen an Vorsprüngen zerstört werden und dadurch möglicherweise weitere Anlagerungen induzieren. Auch eine mechanische Verankerung von Blutbestandteilen steigert das Risiko. Ferner birgt die aufgrund der Unebenheiten vergrößerte Kontaktfläche zwischen Blut und Implantatoberfläche eine massive Gefährdung in sich. Im Gegensatz zu den Implantaten für den Weich- bzw. Hartgewebeersatz, bei denen durch gezielte Oberflächenporosität das Bindungsverhalten verbessert werden kann, ist also bei Implantaten mit permanentem Blutkontakt eine möglichst glatte Oberfläche erwünscht.

2. Die Oberflächenladung

Weißer und rote Blutkörperchen, Thrombozyten und die verschiedenen Proteine tragen bei normalen PH-Werten negative Oberflächenladungen (/117/). Da keine Akkumulationserscheinungen an den Gefäßwänden auftreten, wird vermutet, daß auch die Blutgefäßintima, also die Grenzfläche zum Blut, negativ geladen ist. Die Abstoßungskräfte zwischen gleichen Ladungen sorgen dann für den reibungslosen Fluß der Blutbestandteile durch die Blutgefäße. Diese Überlegungen forcierten Untersuchungen über die Oberflächenladung thromboseresistenter und thrombosefördernder Werkstoffe. Man nahm an, daß hier ebenfalls Korrelationen zwischen der Häufigkeit und dem Ausmaß der Thrombosebildung und der Oberflächenladung bestünden. Hulbert et al. weisen beispielsweise darauf hin, daß sich Blutkomponenten bei Anwesenheit einer positiven Elektrode an diese anlagern während bei negativen Elektroden keine Gerinselnbildung festzustellen ist (/146/). Auch Sawyer u.a. (/260/) gehen davon aus, daß sowohl Erythrozyten als auch Leukozyten und Blutplättchen sich bei einem bestimmten kritischen Potential auf Metalloberflächen niederschlagen. Desweiteren beobachtete man in verschiedenen in vitro Versuchen die Akkumulation von Blutbestandteilen auf Edelmetallelektroden mit einem stärker positiven Potential als dem sogenannten kritischen Potential. Wird die Elektrode hingegen negativer, so lösen sich die gebundenen Leukozyten und Erythrozyten wieder (/262/). Die Autoren beurteilen daher Metalloberflächen mit einem stärker positiven Potential als 0,3 V (NHE) sowohl in vitro als auch in vivo (Hund) thrombosefördernd. Ist das Potential dagegen negativer als 0 V (NHE), so bilden sich keine Thrombosen (Tab. 9.19, Abb. 9.29).

Die Allgemeingültigkeit dieser Korrelation wird allerdings bezweifelt (vgl. /146/253/). So konnte man bei Nichtmetallen einen derartigen Zusammenhang nicht feststellen und es wird sogar von gegenteiligen Reaktionen berichtet. Bei Glas - obwohl Träger negativer Oberflächenladungen - beobachtete man beispielsweise in vitro Gerinselnbildungen an der Oberfläche, die mit der Oberflächenladung als einzigem Kriterium nicht zu begründen sind. Die Korrelation zwischen Oberflächenpotential und Blutkompatibilität ist bei Kunststoffen ebenfalls nicht aufrecht zu erhalten (/146/194/253/).

Elektr. Potential
verschiedener Metalle
in V



durchschnittliche Funktionsdauer in Tagen

Abb.9.29: Abhängigkeit der mittleren Funktionsdauer von Metallimplantaten in Abhängigkeit von elektr. Potential (nach /260/)

Metall	Elektr. pot. in V (NHE)	Restpotential an der Metall-Blut-Grenzfläche in V (NHE)	Thrombosen
Mg	-2,375	-1,360	nein
Al	-1,670	-0,750	nein
Cd	-0,402	-0,050	nein
Cu	+0,346	+0,025	ja
Ni	-0,230	+0,029	ja
Au	+1,420	+0,120	ja
Pt	+1,200	+0,125	ja

Tab.9.19: Abhängigkeit der Thrombosebildung vom Potential des jeweiligen Metalls (nach /262/)

3. Kritische Oberflächenspannung

Ein weiterer Ansatz nimmt die kritische Oberflächenspannung als Erklärungsmöglichkeit der Blutkompatibilität zu Hilfe. Man hat festgestellt, daß bei Benetzungsversuchen mit homologen Flüssigkeiten auf verschiedenen Substraten ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Benetzungswinkel und den jeweiligen Oberflächenspannungen der flüssigen Medien (σ_{lv}) besteht. Bei Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung unterhalb der sogenannten kritischen Oberflächenspannung tritt i.d.R. vollständige

Benetzung auf (vgl. Abb. 9.30). Dieser empirische Oberflächenparameter wird als Maß für die Benetzbarkeit des jeweiligen Substrates, also als eine seiner Kenngrößen angesehen. Man zieht ihn häufig zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften eines Werkstoffs heran, da er im Vergleich zur spezifischen Oberflächenenergie eines Materials (= der für die Oberflächenbildung pro Fläche aufgebrauchte Energieanteil) ohne größeren Aufwand bestimmt werden kann. Die kritische Oberflächenspannung γ_c besitzt aber eine gewisse Abhängigkeit von den Eigenschaften der gewählten Flüssigkeiten. Nicht umsonst sollen Flüssigkeiten einer homologen Reihe mit ähnlichem Bindungsverhalten zur Ermittlung der kritischen Oberflächenspannung herangezogen werden. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß die in der Literatur sehr häufig zu findende Gleichsetzung von kritischer Oberflächenspannung und spezifischer Oberflächenenergie (γ_{sv}) nicht korrekt ist. Zwar kann davon ausgegangen werden, daß ein Werkstoff mit einer hohen Oberflächenenergie wesentlich besser benetzt wird als einer mit nur einer geringeren energetischen Oberfläche, eine Übereinstimmung von γ_c und γ_{sv} ist aber ausgehend von folgender Gleichung nur unter bestimmten Bedingungen gegeben:

$$\text{Gleichung von Young-Dupré: } \gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

(Voraussetz.: $\pi=0$)

für eine vollständige Benetzung gilt:

$$\gamma_c \geq \gamma_{lv} \quad (\cos \theta = 1)$$

mit $\gamma_c = \gamma_{lv}$ kann man schreiben:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_c$$

und es folgt nur für $\gamma_{sl} = 0$: $\gamma_{sv} = \gamma_c$

γ_{sv} : Spezifische Oberflächenenergie der Festphase

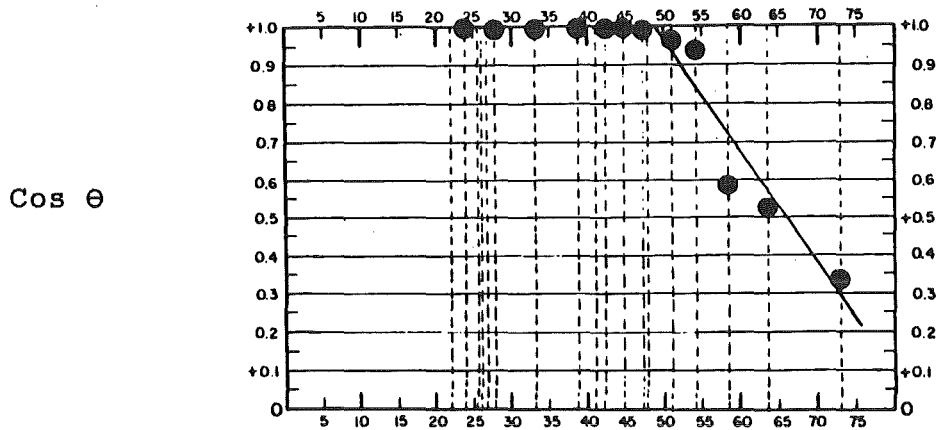
γ_{sl} : Spezifische Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und fester Phase

γ_{lv} : Spezifische Oberflächenenergie der Flüssigkeit

γ_c : kritische Oberflächenspannung

θ : Benetzungswinkel zwischen flüssiger und fester Phase

π : Spreitungsdruck (Differenz zwischen Oberflächenenergie der Festphase mit und ohne Anwesenheit der Flüssigkeit)



Oberflächenenergie der flüssigen Phase in mJ/m^2

Abb.9.30: Kritische Oberflächenspannung eines Substrates aus LTI-Kohlenstoff (aus /68/)

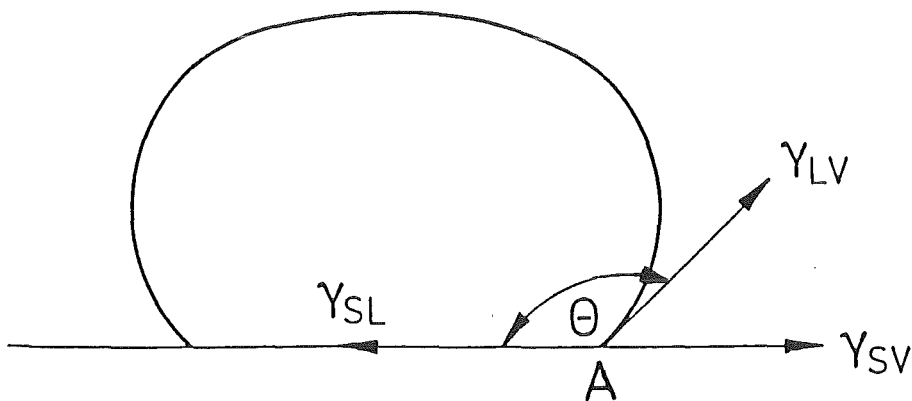


Abb.9.31: Grenzflächenenergien am System Festphase - Schmelzphase - Gasphase (Zeichenerklärung s.o.)

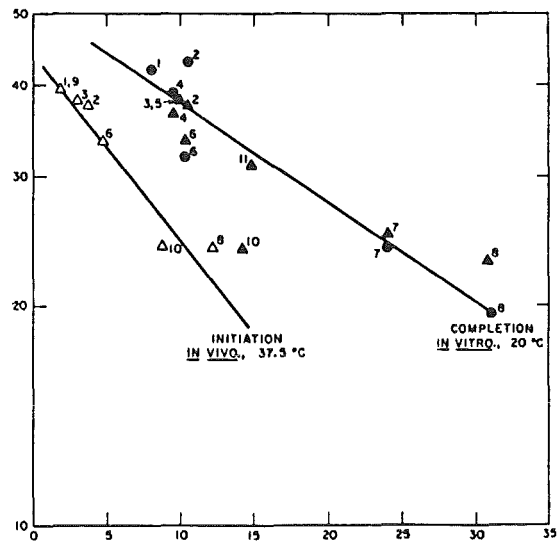
Viele Autoren messen γ_c einen maßgeblichen Einfluß auf das Thromboseverhalten eines Werkstoffs bei. So beobachtete z.B. Baier (/21/) bei verschiedenen Werkstoffen in Kontakt mit Blut, daß sich zwar immer eine proteinhaltige Konditionierungsschicht bildete, die Thrombozyten sich jedoch bei Substraten mit γ_c -Werten zwischen 20 und 30 mJ/m^2 bis auf wenige Pseudopodien (Scheinfüßchen, Fortsätze) kaum verändern. Die Ablösung in den Blutkreislauf ist somit möglich und ein Gleichgewicht zwischen proteinhaltiger Schicht und fließendem Blut wird als gegeben angesehen. Außerhalb dieses Bereiches stellte er eine festere Bindung zwischen Blutplättchen und dem denaturierten Fibrinogenreichen Film fest. Die angelagerten Thrombozyten flachen ab und werden klebrig. Es kommt zur Bildung von thromboseartigen Niederschlägen, die die Bildung von Fibrin und das Einfangen von roten und weißen Blutkörperchen begünstigen.

Man kommt zu dem Ergebnis, daß die Reaktion der Thrombozyten auf die Proteinschicht von Materialien sehr spezifisch und individuell verlaufen (/18/). Baier (/20/) unterscheidet einen sogenannten nichtadhäsiven Oberflächenzustand ($\gamma_c = 20$ bis 30 mJ/m^2) mit den bekannten Reaktionen von einer Bioadhäsion oberhalb dieses Bereiches.

Nach Adsorption einer Proteinschicht aus dem Blut verändert sich bei den meisten Materialien die kritische Oberflächenspannung. Zuerst niedrig-energetische Oberflächen tendieren in Richtung höhere Werte, während bei zu Beginn hochenergetischen Werkstoffen niedrigere kritische Oberflächenspannungen zu erwarten sind. Die Unterschiede scheinen jedoch nicht vollständig nivelliert zu werden (vgl. /25/). Die Autoren halten niedrig-energetische Oberflächen aufgrund einer blutkompatiblen Proteinschicht für thromboseresistenter als hochenergetische Oberflächen, die einen adsorbierten Film aus Blutproteinen vorzuweisen haben, welcher eine γ_c -Verminderung verursacht. I.d.R. erfolgt aber bei anfänglich hohen γ_c -Werten eine Modifizierung der Oberflächenproteine, so daß mit einer erhöhten Akkumulationsgefahr von Blutbestandteilen gerechnet werden muß.

Wie Lyman et al. (/203/) in Abb. 9.32 zeigen, ist bei Kunststoffen die Blutgerinnungszeit (Hundblut) mit der kritischen Oberflächenspannung korrelierbar. Hench et al. (/135/) und Bischoff (/33/) kommen zu dem gleichen Ergebnis.

krit. Oberflächenspannung in mJ/m^2



Koagulationszeit in Minuten

Abb. 9.32: Abhängigkeit der kritischen Oberflächenspannung von der Koagulationszeit in Hundblut (aus /203/)

Auch andere Autoren (/202/) korrelieren die krit.Oberflächenspannung mit der Blutverträglichkeit eines Materials.Sie benutzen dabei als Maß für die Kompatibilität die Adsorptionsrate der Thrombozyten (Tab.9.20).

Material	krit.Oberflächensp. in mJ/m ²	Thrombozytenadhäsion pro 20 000 µm ²
PTFE	18,5	4,6
FEP*	20,0	5,4
Silikon	21,0	4,6
Polybutyl- acrylat	22,0	1,7
PP	30,0	8,9
PE	31,0	15,3
Polystyren	36,0	11,3
PVC	39,0	17,1
PMA**	40,0	16,7
PETP	43,0	16,1

Tab.9.20: Zusammenhang zwischen krit.Oberflächenspannung und Thrombozytenadhäsion nach einer Minute Kontaktzeit (aus /202/ ; FEP*: fluoriertes Ethylen/Propylen-Copolymer , PMA**: Polynonamethylenadipamid)

Auch an einfacheren Systemen als der komplexen Blutflüssigkeit wurden vielfältige Untersuchungen durchgeführt.Die wichtigsten Resultate werden nachfolgend vorgestellt:

Kim et al. (/174/) testeten die konkurrierende Adsorption der wichtigsten Blutproteine Albumin, Fibrinogen und γ -Globulin auf verschiedenen Polymeroberflächen (in vitro).Die verwendete Lösung enthielt 50 mg Albumin, 30 mg γ -Globulin und 10 mg Fibrinogen.Wie Tab.9.21 zeigt,stellten sie dabei fest,daß an der Oberfläche mit viel Fibrinogen bzw. γ -Globulin beträchtlich mehr Thrombozyten haften blieben als auf stärker mit Albumin beschichteten Kunststoffen.Es lag somit der Schluß nahe,daß ein Werkstoff mit einer nicht thrombosefördernden Oberfläche die Adsorption einer höheren Konzentration Albumin begünstigen müßte.Lyman et al. bestätigten diese Vermutung (/204/).Eine Korrelation zur krit.Oberflächenspannung wurde von den Autoren jedoch nicht aufgestellt.

Material	Albumin in Gew.%	γ -Globulin in Gew.%	Fibrinogen in Gew.%	Thrombozyten pro 20000 µm ²
FEP	3	28	69	30 ± 3,7
Silikon	27	13	60	7,3 ± 1,2
PEUU	43	5	52	1,8 ± 0,5

Tab.9.21: Zusammensetzung der Proteinschicht und Anzahl der haftenden Thrombozyten nach 3 Minuten (nach (/174/; FEP:fluoriertes Ethylen/Propylen-Copolymer , PEUU: Copolyäther-Urethan)

Das Zellanlagerungsverhalten aus Zellkulturmedien auf verschiedenen Substraten wurde ebenfalls getestet. Hierbei gehen Goupil et al. (/118/) davon aus, daß Thrombozyten aus menschlichem Blutplasma sich in einem γ_c -Bereich von 20 bis 30 mJ/m² weniger stark ausbreiten als bei Werkstoffen, die eine höhere bzw. niedrigere Oberflächenspannung besitzen (siehe Abb.9.33).

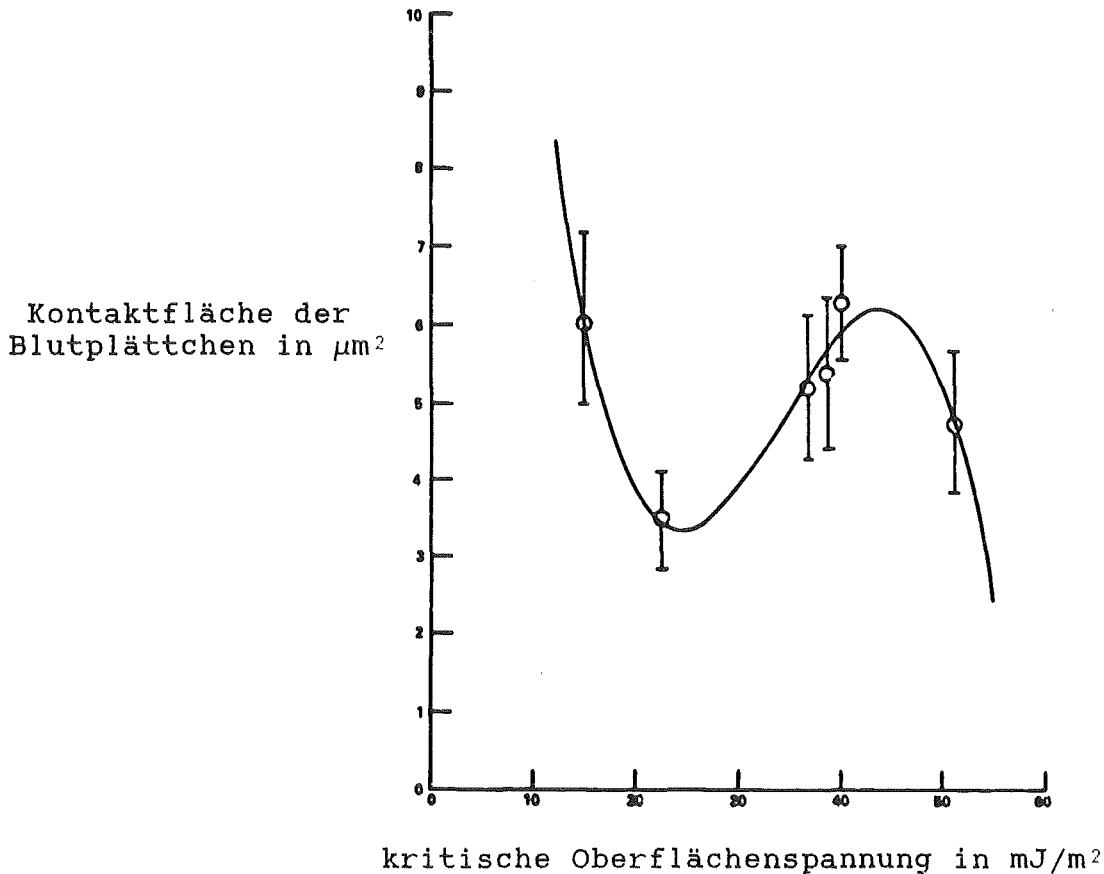


Abb.9.33: Kontaktfläche der Thrombozyten auf verschiedenen Substraten in Abhängigkeit von der krit. Oberflächenspannung (nach /118/)

Baier (/19/) beurteilt die adsorbierten Schichten aus Bakterienhaltungen von Seewasserkulturen in ähnlicher Weise. Auch hier wird eine starke Kolonisierung und Zellausbreitung mit hohen γ_c -Werten korreliert.

Es läßt sich somit für Werkstoffe im permanenten Blutkontakt zusammenfassend feststellen:

Die sich auf den unterschiedlichen Substraten niederschlagenden Proteinschichten scheinen sich in ihrer Zusammensetzung und ihrer Morphologie bei den verschiedenen Werkstoffen zu unterscheiden. Die nachfolgenden Anlagerungen und Bindungsmöglichkeiten werden daher sowohl von diesen Zwischenschichten aber letztendlich auch von den ursprünglichen Oberflächeneigenschaften des darunterliegenden Werkstoffs beeinflusst. Durch die mittelbare Modifizierung der Blutplättchen läßt sich erklären, daß bei Materialoberflächen mit höherem γ_c die Thrombosegefahr größer und der

Zeitraum bis zur Blutgerinnung geringer ist. Das Maß der Denaturierung der angelagerten Thrombozyten spielt vermutlich eine große Rolle. Für das Verhalten von Werkstoffen mit extrem hohen und niedrigen kritischen Oberflächenspannungen lassen sich noch keine verlässlichen Schlußfolgerungen ziehen.

Desweiteren kann man für Implantatwerkstoffe als Hart- und Weichgewebeersatz folgern:

Auch bei ihnen läßt sich ein Blutkontakt nicht vermeiden, so daß gleichfalls mit adsorbierten Proteinschichten zu rechnen ist. Das weitere Zellanlagerungsverhalten wird vermutlich auch von den Oberflächeneigenschaften des Werkstoffs durch den Proteinfilm hindurch geprägt. Es scheint einen Zusammenhang zwischen den Bindungseigenschaften an der Grenzfläche und der krit. Oberflächenspannung zu bestehen. Man kann vermuten, daß für Werkstoffe, bei denen eine gute Haftung notwendig ist, eine hohe krit. Oberflächenspannung ($> 40 \text{ mJ/m}^2$) zu fordern ist.

9.3.1.3 Thromboseverhalten von Implantatwerkstoffen

Die Thromboseresistenz vieler Materialien wurde untersucht. Da die Ergebnisse stark von den Untersuchungsbedingungen (in vivo oder in vitro, Strömungsgeschwindigkeit, menschliches oder tierisches Blut etc.) abhängen, sind v.a. die Berichte, in denen mit den verschiedenen Werkstoffen unter gleichen Bedingungen experimentiert wurde, interessant.

Auf die in vitro Koagulationszeit von Hundeblut nach Kontakt mit Kunststoffoberflächen in Abhängigkeit von γ_c wurde bereits in Abb. 9.32 hingewiesen. Dutton et al. testete ebenfalls verschiedene Werkstoffe bezüglich ihres Thromboseverhaltens gegenüber Hundeblut (/83/). Es wurden dafür Glasproben mit den Testmaterialien beschichtet. Die Ergebnisse der in vitro-Versuche sind in Tab. 9.22 dargestellt.

Material	Thrombosebildung in Minuten	
	Agglomerationen	Netzwerk
Glas	5,2±1,4	10,7±2,5
PMMA	>14,2±1,8	>15
FEP	>11,4±4,6	>15
PVP	6,1±1,2	11,8±1,7

Tab. 9.22: Thrombosebildung von Hundeblut an verschiedenen Substraten (nach /83/ ; FEP:fluoriertes Ethylen/Propylen-Copolymer , PVP:Polyvinylpyridin)

Gott et al. (/117/) führten in vivo-Untersuchungen bei Kaninchen durch. Das Thromboseverhalten der getesteten Materialien ist in Tab. 9.23 aufgeführt. Es wird deutlich, daß mit Graphitschichten die besten Ergebnisse erzielt wurden, obwohl es sich hierbei um eine hochenergetische Oberfläche handelt.

Material	Zeit in Stunden	Agglomeration in der Röhre
PVC	1	● ● ● ○ ○
	2	● ● ● ● ●
PP	1	● ● ● ● ○
	2	● ● ● ● ●
HDPE	1	● ○ ○ ○ ○
	2	● ○ ○ ○ ○
PTFE	1	● ● ● ● ●
	2	● ● ● ● ●
PMMA	1	● ● ○ ○ ○
	2	● ● ● ● ●
Silicon	1	○ ○ ○ ○ ○
	2	● ● ○ ○ ○
Graphit auf PMMA	1	○ ○ ○ ○ ○
	2	○ ○ ○ ○ ○

Tab.9.23: Gerinselbildung an verschiedenen röhrenförmigen Materialoberflächen (aus /117/ ; in Kaninchen getestet ; Röhrenansicht nach Kontakt mit Blut)

Die von Leininger (/194/) angegebenen Daten über die in vitro Blutgerinnung unterstützt ebenfalls die These, daß niedrig-energetische Oberflächen weniger thrombosefördernd sind als Materialien mit höheren γ_c -Werten. Auch hier bildet Graphit wiederum die Ausnahme:

Material	Zeit bis zur Gerinselbild. in Minuten	krit. Oberfl. spannung in mJ/m ²
Glas	6,5±1,5	45
PE	11,5±1,5	31
PS	13,5±1,5	36
Silikon	15,5±1,5	24
Graphit auf Glas	20,5±1,5	50

Tab.9.24: In vitro-Gerinselbildung auf verschiedenen Oberflächen (aus /194/; PS:Polystyren; γ_c -Werte aus /15/24/192/194/)

Bischoff (/33/) stellt die Blutkoagulationszeit nach Kontakt mit Kunststoffoberflächen bzw. Glas der Adhäsionsenergie (=entspricht der Energie, die aufgewendet werden muß, um das Blut vom Substrat zu trennen) gegenüber. Dabei wurde von einer Oberflä-

chenenergie von $\gamma_{lv}=60 \text{ mJ/m}^2$ für Blut ausgegangen. Eine Abhängigkeit der Thrombosebildungszeit von der energetischen Größe ist nicht zu verleugnen (vgl. Tab. 9.25, Abb. 9.34).

Material	Koagulationszeit in Minuten	Adhäsionsenergie in mJ/m^2
1. Paraffin	24,0	≈52
2. PTFE	13,0	55
3. PETP	10,5	88
4. PE	10,0	78
5. PS	10,0	77
6. Glas	5,3	≈120

Tab. 9.25: In vitro-Thrombosebildung (aus /33/ ; Hundeblut)

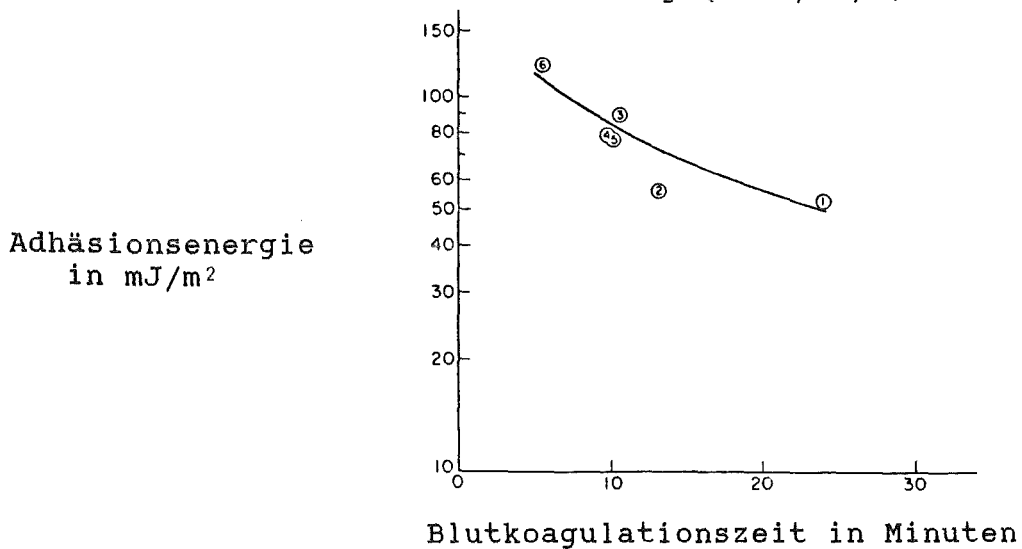


Abb. 9.34: Korrelation zwischen Blutkoagulationszeit und der Adhäsionsenergie bei Kunststoffen und Glas in Kontakt mit Hundeblut (aus /33/)

Ross u.a. (/253/) gruppieren die verschiedenen Kunststoffe als thrombosefördernd, neutral oder thromboseresistent ein. In Tabelle 9.26 ist das in vivo-Verhalten in Abhängigkeit von der krit. Oberflächenspannung aufgelistet.

Material	in vivo-Gerinnungsrate*	krit.Oberfl.spannung in mJ/m ²
Thrombose- fördernd:		
Pyrexglas	0,67	170
Polystyren	0,46	36
Nylon	0,44	42
Neutral:		
PETP	0,35	43
PMMA	0,33	38
PP	0,27	29
HDPE	0,25	31
PTFE	0,21	18
Thrombose- resistent:		
Silikon	0,18	24

Tab.9.26: In vivo-Blutgerinnung verschiedener Kunststoffe in Kontakt mit Hundeblut (nach /253/ ; in vivo-Gerinnungsrate*: Verhältnis des Blutgerinnungsausmaß zur Kontaktzeit)

Kohlenstoffmodifikationen werden allgemein als äußerst thromboresistent angesehen. So berichten viele Autoren übereinstimmend von der hervorragenden Blutverträglichkeit pyrolytischen Kohlenstoffs (vgl. /36/37/38/109/171/172/). Neben den beiden vergleichenden Studien von Kunststoffen und Kohlenstoff bezüglich der Blutverträglichkeit liegt nur noch eine Untersuchung zwischen Kohlenstoff und zwei metallischen Werkstoffen vor (/201/). Wie Tab.9.27 verdeutlicht, schneiden Oberflächen aus pyrolytischem Kohlenstoff auch hierbei sehr gut ab.

Material	Beginn der Gerinselbild. in Minuten	Zellverschluß in Minuten
Graphit	2	7
Stellit	6	11
Ti	7	12
LTI-Carbon rauhe Oberfl.	7	12
LTI-Carbon poliert	13	18

Tab.9.27: In vitro-Blutkompatibilität verschiedener Materialien in Kontakt mit Ziegen- und Schafsblut (aus /201/)

In Tab.9.19 und Abb.9.29 war bereits zu erkennen, daß die Thrombosebildung bei Metallen stark differiert. So bilden sich an Oberflächen von Pt, Au und Ag schon nach wenigen Stunden Blutgerinnsel während bei Mg und Al auch nach einem wesentlich längeren Zeitraum noch kein Verschuß der Versuchsröhren festzustellen war (/260/). Mg zerstört aber Blutzellen und Plasmaproteine und erscheint daher für den Einsatz als blutkompatibler Implantatwerkstoff ungeeignet.

Ti beurteilt man ebenfalls als thromboseresistent (/152/). Vergleichende Studien mit anderen Materialien liegen jedoch nicht vor. Sawyer et al. (/261/) listen in Tab.9.28 die ihrer Meinung nach vielversprechendsten blutverträglichen Materialien auf. Ihre Eigenschaften bezüglich Blutzerstörung und die zur Zeit noch auftretenden Probleme werden ebenfalls genannt.

Material	Blutzerstörung	in vivo Ergebnisse	Probleme
Al	minimal	keine Thrombosen- niederschläge	Korrosion
Ti	keine Angaben	keine Thrombosen- niederschläge	keine
Stellit	minimal	keine Thrombosen- niederschläge	Pannus*
PTFE (be- handelt)	minimal	gut	keine

Tab.9.28: Vielversprechende Werkstoffe für den Einsatz im permanentem Blutkontakt (nach /261/ ; Pannus*: jede Gefäßneubildung in der normalerweise gefäßlosen Hornhaut)

Resümierend läßt sich feststellen, daß v.a. Implantate aus Kunststoffen bezüglich ihrer Blutverträglichkeit getestet wurden. Nur LTI-Kohlenstoffimplantate wurden noch hinreichend bzgl. ihrer Hämokompatibilität untersucht. Bei keramischen und metallischen Werkstoffen liegen so gut wie keine Ergebnisse vor. Die von Baier in Abb.9.9 dargestellte Relation wurde daher weitgehend auf Ergebnisse aus dem Kunststoffbereich gestützt. Die krit. Oberflächenspannung von den i.a. hochenergetischen Materialien wie Keramiken und Metalle läßt sich zudem mit den bei dem Verfahren üblicherweise zur Anwendung kommenden Flüssigkeiten kaum bestimmen, da deren spezifische Oberflächenenergien i.d.R. unter 100 mJ/m^2 liegen. Es müßten flüssige Metalle zu den Untersuchungen herangezogen werden, die jedoch den experimentellen Aufwand erheblich vergrößerten. Z.T. sind in der Literatur dennoch γ_c -Werte für hochenergetische Materialien genannt. Diese Daten spiegeln jedoch ein falsches Bild von den Materialeigenschaften wieder. Sie sind vielmehr ein Indiz für Kontaminationsschichten, die von der präparativen Vorbehandlung bzw. von der umgebenden Atmosphäre herrühren. Es ist sicherlich

durchaus möglich, daß diese Oberflächenfilme einen großen Einfluß auf die Blut- und Gewebeverträglichkeit eines Materials ausüben, man sollte sich jedoch davor hüten die krit. Oberflächenspannung dieser Schicht mit den Oberflächeneigenschaften des Werkstoffs als solches gleichzusetzen.

Darin liegt die eigentliche Problematik bei der Beurteilung der Blutverträglichkeit oder des Anwachsverhaltens im Weich- bzw. Hartgewebe von Werkstoffen. Es drängen sich folgende Fragen auf:

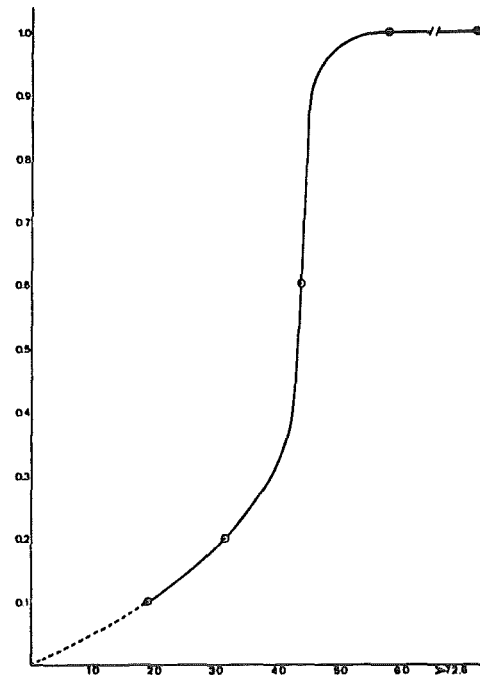
- Läßt sich das Verhalten eines Implantates nur durch die Werkstoffoberflächeneigenschaften begründen?
- Inwieweit werden Körperreaktionen durch präparative Maßnahmen vor der Implantation des Werkstoffs beeinflusst?
- Werden adsorbierte Filme durch die Proteinschicht ersetzt oder bleiben sie auf der Implantatoberfläche erhalten?
- Kann die Proteinschicht durch Zellen oder anorganische Substanzen (z.B. HA) ausgetauscht werden?

9.3.2 Werkstoffe im Kontakt mit Speichel

Auch die menschlichen Zähne besitzen durch den Kontakt mit Speichel eine Schicht selektiv aus dem Speichel adsorbierter Proteine. Dieses sogenannte Zahnoberhäutchen besteht nach verschiedenen Untersuchungen v.a. aus Glykoproteinen (vgl. z.B. /17/20/21/). In Abhängigkeit von der jeweiligen Testperson bestehen sowohl in der Gesamtproteinmenge als auch in den relativen Intensitäten Unterschiede. Die Adsorptionsschicht ermöglicht die nachfolgende Kolonisierung mit Bakterien und die Bildung von Plaque. Die krit. Oberflächenspannung menschlicher Zähne schwankt in vivo zwischen 30 und 50 mJ/m².

Künstlicher Zahnersatz adsorbiert ebenfalls auf der Oberfläche eine Proteinschicht. Nach experimentellen Ergebnissen kann man davon ausgehen, daß sie sich je nach Substrat unterscheidet. So berichten Baier und Glantz (/23/) von oralen Filmen, die Differenzen in der Dicke und dem Packungsmuster aufweisen. Nach ihrer Meinung ist bei niedrig energetischen Oberflächen die Teilchendicke größer und die Proteinkonfiguration natürlicher als bei Werkstoffen mit hohem γ_c -Wert. Man beobachtet zudem in klinischen Studien eine vermehrte Plaqueadhäsion bei Substraten mit höherer Oberflächenenergie (nach /114/ ; vgl. Abb. 9.35).

Relative Plaqueadhäsion (A/A_{\max} .)



Oberflächenenergie in mJ/m²

Abb.9.35: Plaqueadhäsion in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie verschiedener Materialien (aus /114/ ; A: Plaqueadhäsion des jeweiligen Materials ; A_{\max} :maximale Plaqueadhäsion aller untersuchten Werkstoffe)

Man kann nach den vorliegenden Resultaten somit davon ausgehen, daß Werkstoffe im Kontakt mit Speichel sich bezüglich der Proteinadsorption und den Plaqueablagerungen ähnlich wie Oberflächen nach dem Blutkontakt mit nachfolgendem Proteinschichtaufbau und der Thrombosegefahr verhalten.

10. Spezifische Grenzflächenenergien

Wie im vorausgegangenen Kapitel dargestellt wurde, spielen für das Verhalten im Körper neben der Korrosionsbeständigkeit, der Toxizität und den mechanischen Eigenschaften auch die Oberflächeneigenschaften der Implantate eine wichtige Rolle. Systematische Studien über Korrelationen mit den Oberflächeneigenschaften spezifische Oberflächenenergie oder Phasengrenzenergie sind jedoch nicht vorhanden. Es soll daher in dieser Arbeit ein Beitrag dazu geleistet werden zu klären, ob die zu erwartende Körperreaktion ausreichend durch die Werkstoffkenngrößen Oberflächenenergie, Phasengrenzenergie oder Adhäsionsenergie beschrieben werden kann. Im experimentellen Teil der Arbeit ist demzufolge für verschiedene Dentalwerkstoffe die Bestimmung dieser Größen vorgesehen. Mit Hilfe der klinischen Daten soll anschließend untersucht werden, inwieweit Korrelationen zwischen den Werkstoffkenngrößen und der Körperverträglichkeit vorhanden sind.

10.1 Theoretische Grundlagen

Die Diskontinuitätsbereiche zwischen Phasen, Aggregatzuständen oder Kristalliten werden Grenzflächen genannt. Man unterscheidet drei Arten von Grenzflächen:

- Oberflächen
- Phasengrenzen
- Korngrenzen

Die Oberfläche kennzeichnet den Übergang zwischen einer kondensierten (flüssig oder fest) und einer nicht kondensierten Phase (Gas oder Vakuum). Als Phasengrenzen bezeichnet man die Grenzfläche zwischen zwei kondensierten Phasen, während die Korngrenze zwei Bereiche unterschiedlicher Orientierung der gleichen Phase trennt.

Grenzflächenatome bzw. -moleküle sind immer bestrebt, eine abgesättigte Position, die den energetisch günstigsten (energieärmsten) Zustand darstellt, zu realisieren. Es besteht somit der Hang, die Grenzfläche in Richtung Werkstoffinneres zu verlassen (siehe Abb. 10.1). Dadurch wird ein nach innen gerichteter Druck, der Kapillardruck erzeugt. Wird nun versucht, ein Atom oder Molekül von seiner Innenposition in die energetisch ungünstigere Außenlage zu bringen, muß man in Abhängigkeit von dem Ausmaß der Asymetrie und der Bindungskräfte eine bestimmte Arbeit investieren, die der Grenzflächenenergie, einer temperaturabhängigen Materialkonstante, entspricht. Jeder Werkstoff ist demnach bemüht, seine gesamte Grenzflächenenergie gering zu halten und möglichst nur solche Grenzflächen einzugehen, die unter den gegebenen Bedingungen dem energieärmsten Zustand entsprechen. Dieses Phänomen läßt sich besonders gut bei Flüssigkeiten ohne Gravitations- oder Adhäsionseinflüsse beobachten. Sie nehmen eine Form mit minimaler Oberfläche, die energetisch günstigste Kugelform, ein.

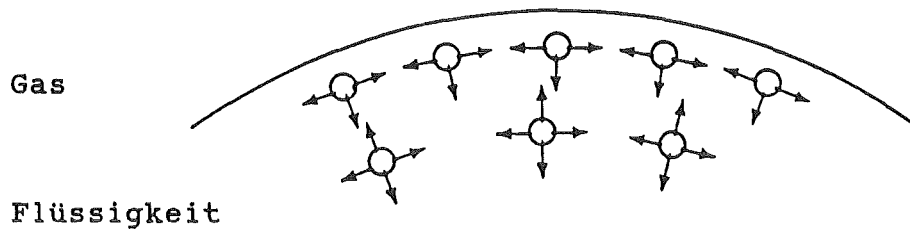


Abb.10.1: Bindungskräfte an der Oberfläche und im Innern einer Flüssigkeit (aus (/60/))

Bezieht man den Energieüberschuß der Oberfläche auf eine Flächeneinheit, so spricht man je nach betreffender Grenzfläche von spezifischer Oberflächenenergie, Korngrenzenenergie oder Phasengrenzenenergie. Häufig wird die Bezeichnung "spezifisch" weggelassen und man redet nur noch von Grenzflächenenergien. Dies soll auch für die folgenden Kapitel dieser Arbeit gelten. Grenzflächenenergien sind aufgrund der Änderungen im Kristallgitter, des Gasdrucks und des Adsorptionsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur ebenfalls temperaturabhängige Größen.

Die Oberflächenenergie von Feststoffen ist i.a. orientierungsabhängig. Bei ausreichend hohen Temperaturen nahe des Schmelzpunktes (-intervalls) spielt die Orientierung der Kristalle jedoch keine so große Rolle mehr (vgl. Abb.10.2). Die Bindungseigenschaften und damit die Oberflächenenergie ist bei Werkstoffen im festen Aggregatzustand nicht nur von der Orientierung sondern auch davon abhängig, ob ein inneres Atom zu einer Vertiefung oder auf eine Erhöhung einer rauhen Oberfläche gebracht werden muß. Die Abweichung der Oberflächendichte vom Gleichgewichtszustand nach Verformung ist für die Höhe der Oberflächenenergie bei Feststoffen ebenfalls mitentscheidend.

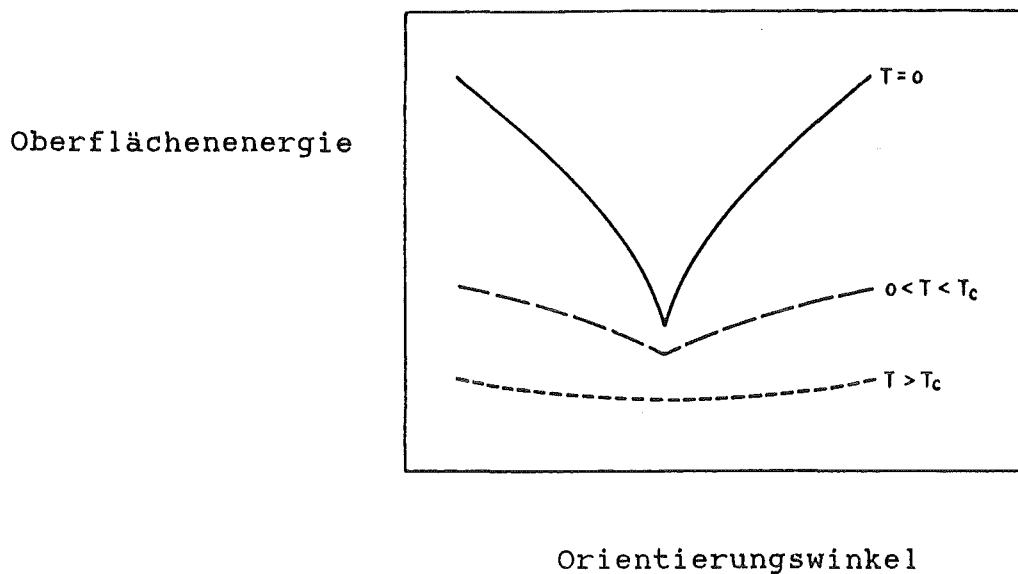


Abb.10.2: Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Orientierung bei verschiedenen Temperaturen ($T=0$ K, $T>T_c$ und $0<T<T_c$; T_c :krit. Temperatur; aus /115/)

Im Gegensatz dazu kann man bei flüssigen Phasen davon ausgehen, daß die Oberflächenenergie eine isotrope Größe darstellt. Durch die hohe Beweglichkeit der Atome kann der Gleichgewichtszustand schnell eingenommen werden und eine Abhängigkeit von äußeren mechanischen Kräften auf die Oberflächenenergie besteht nicht. Gase breiten sich soweit möglich ungehindert aus, so daß man die Oberflächenenergie von Gasen gleich Null setzen kann.

Häufig wird in der Literatur auch der Begriff Oberflächenspannung oder Grenzflächenspannung verwendet. Man versteht darunter die auf eine Längeneinheit bezogene Kraft zur Vergrößerung der Oberfläche. Sie wirkt, wie Abb.10.3 zeigt, tangential und ist bei Flüssigkeiten dem Betrage nach mit der Oberflächenenergie (Grenzflächenenergie) identisch.

$$\sigma_{1v} = \gamma_{1v} = (K \cdot dx) / (2 \cdot l \cdot dx) = K / (2 \cdot l) \quad (2)$$

σ_{1v} : Oberflächenspannung einer Flüssigkeit

γ_{1v} : Oberflächenenergie einer Flüssigkeit

K : Kraft zur Verschiebung des Bügels

dx : Verschiebung des Bügels

l : Länge des Bügels

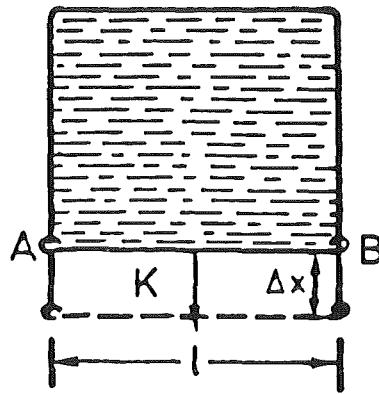


Abb.10.3: Grenzflächenspannung bei Flüssigkeiten (nach /232/)

Bei Festkörpern gilt diese zahlenmäßige Übereinstimmung nur unter der Bedingung, daß bei der Bildung einer neuen Grenzfläche die Atombeweglichkeit groß genug ist, um die Gleichgewichtslage einzunehmen. Dies kann v.a. bei erhöhten Temperaturen nahe des Schmelzpunktes (-intervalls) vorausgesetzt werden.

Thermodynamisch lassen sich die Vorgänge an Grenzflächen folgendermaßen beschreiben (/60/):

$$dF = - S \cdot dT - p \cdot dV + \gamma \cdot dA + \sum \mu_i \cdot dN_i \quad (i:1\dots n) \quad (3)$$

(dF : infinitesimale Änderung der Helmholtz'schen freien Energie für ein n -Komponentensystem:

S : Entropie
 p : Druck
 γ : Grenzflächenenergie
 μ_i : chemisches Potential der i -ten Komponente
 N_i : Molzahl der i -ten Komponente
 T : Temperatur
 V : Volumen
 A : Grenzfläche

für $T, V, N_i = \text{konstant}$ gilt:

$$dF = \gamma \cdot dA \quad \text{oder} \quad \gamma = (dF/dA)_{T, V, N} \quad (4)$$

Setzt man für $dF = d(A \cdot F^s)$ mit

F^s : Helmholtz'sche freie Energie pro Fläche

folgt: $\gamma = (dF/dA)_{T, V, N} = (d(A \cdot F^s)/dA)_{T, V, N}$

$$= F^s + A \cdot (dF^s/dA)_{T, V, N} \quad (5)$$

$$\text{mit } dF^s/dA = 0 \quad \text{ist} \quad \gamma = F^s = \sigma \quad (6)$$

(σ : Oberflächenspannung)

(Setzt man $T, P, N_i = \text{konstant}$, entspricht die Oberflächenenergie der Gibbs'schen freien Energie G^s .)

Betrachtet man die Gibbs'sche Fundamentalgleichung der freien Enthalpie für eine sogenannte Grenzflächenphase S (Abb.10,4)

bei ausreichend hohen Temperaturen, so daß Diffusionsprozesse an der Grenzfläche stattfinden können, dann gilt:

$$S^s \cdot dT - V^s \cdot dp + A \cdot d\gamma + \sum N_i^s \cdot d\mu_i = 0 \quad (i:1\dots n) \quad (7a)$$

$$-d\gamma = (S^s \cdot dT)/A - l \cdot dp + \sum \Gamma_i^s \cdot d\mu_i \quad (i:1\dots n) \quad (7b)$$

(S^s : Grenzflächenentropie
 V^s : Volumen der Grenzflächenphase
 $l = V^s/A$
 $\Gamma_i^s = N_i^s/A$)

Für ein Einkomponentensystem läßt sich Gleichung (7) unter Vernachlässigung von $l \cdot dp$ (sehr klein) folgendermaßen vereinfachen:

$$d\gamma = -(S^s \cdot dT)/A \quad \text{oder} \quad S^s/A = -(d\gamma/dT) \quad (8)$$

Aufgrund der größeren Beweglichkeit der Oberflächenatome mit steigender Temperatur folgt aus Gleichung (8), daß die Oberflächenentropie bei höheren Temperaturen steigt, während der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie negativ ist.

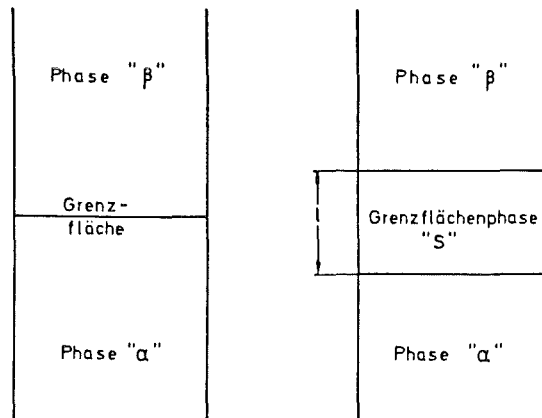


Abb.10.4: Thermodynamische Darstellung einer Grenzfläche
 (aus /225/)

Nach Inman et al. (/151/) gilt für die Oberflächenenthalpie pro Fläche E^s :

$$E^s = F^s + (T \cdot S^s)/A$$

$$\text{mit } dF^s/dA=0$$

$$E^s = \gamma + (T \cdot S^s)/A \quad (9a)$$

mit Gleichung (8) läßt sich dann die Oberflächenenthalpie folgendermaßen beschreiben (vgl./2/):

$$E^s = \gamma - T \cdot (d\gamma/dT) \quad (9b)$$

Der allgemeine Temperaturverlauf bei einem Einkomponentensystem läßt sich somit wie in Abb.10.5 darstellen:

Oberflächenenergie bzw.
Oberflächenenthalpie

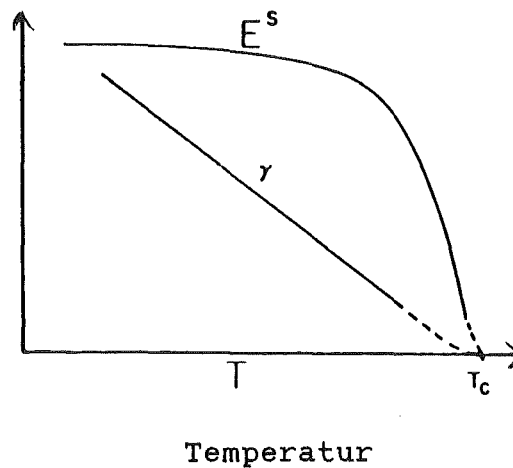


Abb.10.5: Die Oberflächenenergie und die Oberflächenenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur (aus /2/)

Ein System strebt immer den energieärmsten Zustand an. Dieser ist durch ein stabiles Gleichgewicht gekennzeichnet. Er kann nur unter der Bedingung, daß Diffusionsprozesse möglich sind, erreicht werden. Dieses Prinzip gilt auch bei der Bildung von Grenzflächen. Zwei Werkstoffe bilden nur unter folgender Voraussetzung eine gemeinsame Grenzfläche:

$$\gamma_{s1v} + \gamma_{s2v} \geq \gamma_{s1s2} \quad (10)$$

(γ_{s1v} : Oberflächenenergie der Phase S1
 γ_{s2v} : Oberflächenenergie der Phase S2
 γ_{s1s2} : Grenzflächenenergie zwischen S1 und S2)

Will man umgekehrt die zwei Phasen voneinander trennen, so muß eine bestimmte Arbeit aufgewendet werden. Diese sogenannte Adhäsionsenergie oder Adhäsionsarbeit W_a läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$W_a = \gamma_{s1v} + \gamma_{s2v} - \gamma_{s1s2} \quad (11)$$

Die Adhäsionsenergie ist somit ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Atomen (Molekülen) der beiden Phasen. An ihr läßt sich die Neigung zur Bildung einer gemeinsamen Grenzfläche ablesen.

(Bei vielen Prozessen wie der Herstellung von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden oder der Verwendung von Klebstoffen und Lacken muß die Gleichung (11) beachtet werden. Auch nach Implantation von Werkstoffen ist zu erwarten, daß diesem Prinzip Rechnung getragen wird.)

Befindet sich eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer festen Phase, so versucht das System ebenfalls den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen. Man redet hierbei von Benetzung. Es handelt sich um ein Grenzflächenproblem zwischen Phasen verschiedener Aggregatzustände.

Zur Bestimmung des sogenannten Benetzungswinkels θ verwendet man häufig die Methode des liegenden Tropfens (Abb.10.6). Der Benetzungswinkel dient als Maß für das Benetzungsverhalten zwischen einer flüssigen und einer festen Phase. Zur Bestimmung von θ wird im Punkt A der Abbildung 10.6 an die Oberfläche des Tropfens eine Tangente gelegt. Die Winkel zwischen dieser Tangente und der Grenzfläche zwischen Festphase und Schmelzphase entspricht dem Benetzungswinkel. Je kleiner dieser Winkel ist, umso besser ist die Benetzung. Man spricht bei einem Benetzungswinkel von 0 Grad von vollständiger Benetzung. Bei dem theoretischen Wert von 180 Grad findet keine Benetzung statt. Normalerweise liegt der Benetzungswinkel aber zwischen diesen Grenzen. Man redet bei $0^\circ < \theta < 90^\circ$ von guter Benetzung, während in dem Bereich $90^\circ < \theta < 180^\circ$ eine schlechte Benetzung vorhanden ist. Der Benetzungswinkel ist eine temperaturabhängige Größe, welche i.d.R. mit der Temperatur abnimmt.

- (γ_{sl} : Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festphase
- γ_{sv} : Oberflächenenergie der Festphase
- γ_{lv} : Oberflächenenergie der Flüssigkeit
- θ : Benetzungswinkel)

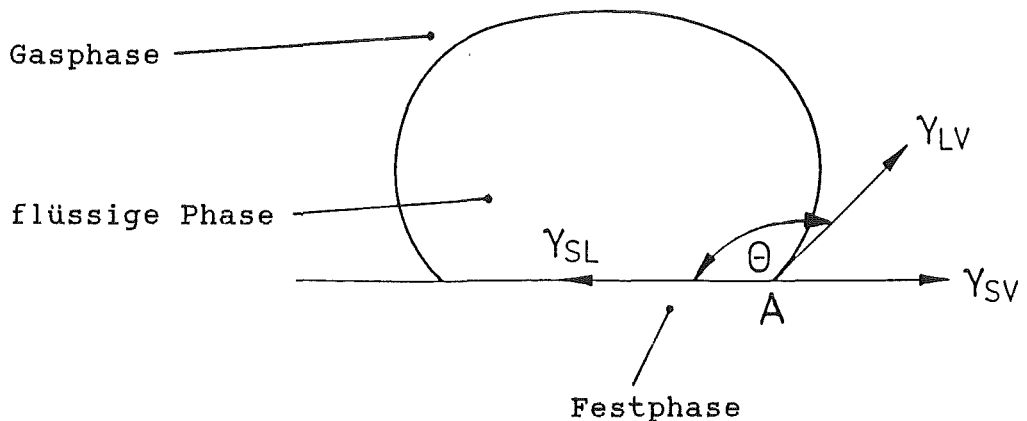


Abb.10.6: Grenzflächenenergie am System Festphase - Schmelzphase - Gasphase (Methode des liegenden Tropfens)

Besitzt die Unterlage aus Abb.10.6 aber eine gewisse Rauigkeit, so stimmen gemessener Kontaktwinkel θ' und Benetzungswinkel θ nicht überein und es gilt (/27/60/159/):

- für $\theta < 90^\circ$: $\theta' < \theta$
- für $\theta > 90^\circ$: $\theta' > \theta$

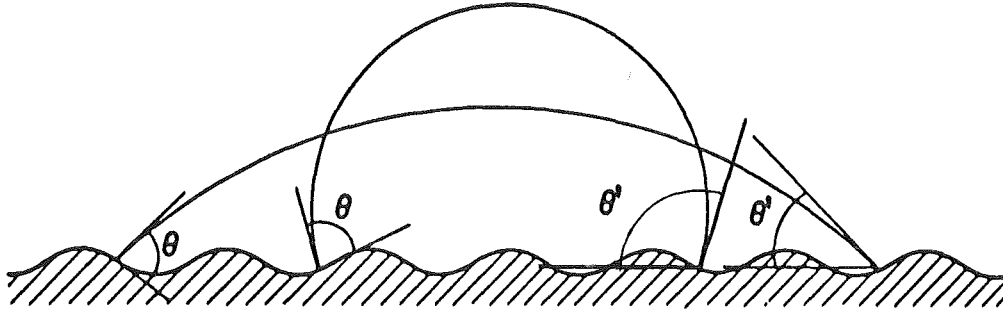


Abb.10.7: Benetzungswinkel bei rauhen Oberflächen (nach /159/;
 θ : Benetzungswinkel, θ' : gemessener Kontaktwinkel)

Im Gleichgewichtszustand gilt für den Schnittpunkt A (eigentlich eine Linie, die rund um den Tropfen verläuft) der drei Grenzflächen die bereits erwähnte Young-Dupré-Gleichung:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad 0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ \quad (1)$$

Der Spreitungsdruck π (Differenz zwischen der Oberflächenenergie ohne und mit Anwesenheit der flüssigen Phase; Maß für adsorbierte Flüssigkeitsschichten) wird in Gleichung (1) nicht berücksichtigt.

Die Adhäsionsenergie in diesem System lautet dann mit $\pi = 0$ und Beziehung (11):

$$W_a = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (12)$$

Es existieren für die Bestimmung von Grenzflächenenergien fester und flüssiger Phasen verschiedene Verfahren, die man in drei Gruppen zusammenfassen kann:

1. thermodynamische
2. mechanische und
3. theoretische Methoden

In den folgenden Kapiteln sollen einige Verfahren vorgestellt werden.

10.2 Bestimmung der Oberflächenenergie flüssiger Phasen

Die Basis der experimentellen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergien flüssiger Phasen bildet die Kapillaritätsgleichung:

$$dp = \sigma_{lv} \cdot (1/R_1 + 1/R_2) \quad (13)$$

(σ_{lv} : Oberflächenspannung der flüssigen Phase

dp : Druckdifferenz

R_1/R_2 : Radien der gekrümmten Oberfläche)

Unter Zuhilfenahme dieser Gleichung bestehen verschiedene Möglichkeiten, die Oberflächenenergie einer flüssigen Phase zu bestimmen. Es kommen dabei z.B. folgende Verfahren in Betracht:

- Methode des hängenden Tropfens
- Maximaler Blasendruck
- Kapillaranstieg
- Methode des liegenden Tropfens
- Methode des Ring- oder Plattenabrisses
- Gewicht eines Tropfens

Es sollen jedoch nur zwei Verfahren näher erläutert werden, die bei den experimentellen Arbeiten Anwendung fanden. Für die anderen sei auf die Beschreibungen in der Literatur hingewiesen (vgl. z.B. /1/60/220/249/).

(1) Methode des liegenden Tropfens (vgl. /301/)

Im Gleichgewicht läßt sich für die drei Phasen folgende Gleichung aufstellen:

$$F = F_s + F_l + F_g \quad (14)$$

($F_{s/l/g}$: freie Energie der drei Phasen S=fest, L=flüssig, G=gasförmig)

Nach Umformung erhält man

$$F = A_{s1} \cdot (\sigma_{s1} - \sigma_s) + A_l \cdot \sigma_l + g \cdot V_l \cdot (\delta_l - \delta_g) \cdot z_1 + C \quad (15)$$

- (A_{s1} : Grenzfläche zwischen S und L
 A_l : Grenzfläche zwischen L und G
 $\delta_{l/g}$: Dichte der Phasen L bzw. G
 V_l : Volumen der Phase L
 z_1 : z-Koordinate des Massenschwerpunkts der Phase L
 $\sigma_{s1/l/s}$: Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen S und L, L und G bzw. S und G
C: Konstante
g: Erdbeschleunigung)

Da bei konstanten Temperaturen die Größen $V_l, g, \sigma_{s1}, \sigma_s, \delta_l$ und δ_g konstant bleiben, ist die freie Energie des Systems eine Funktion von A_{s1}, A_l und z_1 . Diese Größen sind von der Tropfengestalt im Gleichgewicht abhängig. Sie ist dergestalt, daß die freie Energie F ein Minimum einnimmt. Desweiteren kann man davon ausgehen, daß der Tropfen aufgrund der Isotropie flüssiger Phasen die Form eines Rotationskörpers einnimmt, dessen Rotationsachse mit der z-Achse (senkrechte Achse durch den Mittelpunkt des Tropfens) zusammenfällt. Nach weiterer Umformung folgt daraus die Kapillaritätsgleichung unter Einfluß der Schwerkraft:

$$\sigma_{lv} \cdot (1/R_1 + 1/R_2) = g \cdot (\delta_l - \delta_g) \cdot z + dp \quad (16)$$

(Zeichenerklärungen s.o.; R_1, R_2 : Radien der gekrümmten Oberfl.)

Eine Lösung dieser Gleichung kann in expliziter Form nicht angegeben werden. In langjähriger Arbeit schufen daher Bashfort

und Adams (/28/) ein - mit Hilfe eines Näherungsverfahrens - entwickeltes Tabellenwerk. Dieses ermöglicht für Benetzungswinkel $\Theta > 90^\circ$, die Oberflächenspannung (-energie) der flüssigen Phase und den Benetzungswinkel aus den Tropfenabmessungen (Abb. 10.8) und dem Tropfengewicht G zu ermitteln:

$$\gamma_{lv} = \sigma_{lv} = (G \cdot g \cdot b^2) / (V_1 \cdot \beta) \quad (17)$$

wobei β die Gestalt und b die Größe bei gegebenem β des Tropfens angeben.

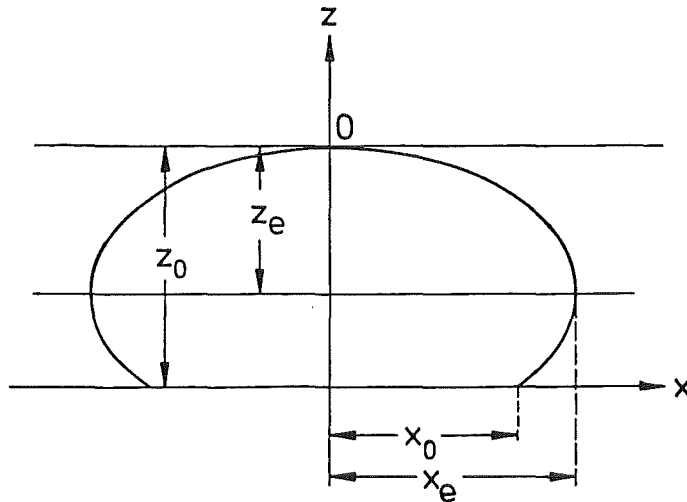


Abb.10.8: Tropfenmaße bei der Methode des liegenden Tropfens

Ist der Benetzungswinkel kleiner als 90° , so kann der Tropfen als Segment eines Rotationskörpers betrachtet werden, wobei sehr kleine Tropfen eine Approximierung an ein Kugelsegment erlauben und folgende Beziehung gilt:

$$z_0/x_0 = \tan(\Theta/2) \quad (18)$$

(z_0 : Tropfenhöhe, x_0 : Tropfenbreite)

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit läßt sich für $\Theta < 90^\circ$ mit diesem Verfahren jedoch nicht bestimmen.

Fehler bei der Bestimmung von Θ und σ_{lv} können durch folgende Einflußfaktoren bedingt sein:

- Reinheitsgrad der Atmosphäre und der Komponenten, Adsorptionsschichten
- chemische Reaktionen an der Grenzfläche flüssig-fest
- Rauigkeit und Porosität der festen Phase (Unterlage)
- Stabilität des Tropfens bei $\Theta > 120^\circ$ (Vibrationsanfälligkeit)
- Blasen im Tropfen (Verfälschung von G/V_1)
- Temperaturmessung (Θ und σ_{lv} sind temperaturabhängig!)
- Abmessung des Tropfens

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie auch bei höheren Temperaturen zur Bestimmung von σ_{lv} von Metallen oder Gläsern Anwendung finden kann. Die Beschränkung auf $\Theta > 90^\circ$ ist jedoch ein gravierender Nachteil.

(2) Kapillarer Anstieg (siehe /249/)

Taucht man eine Kapillare senkrecht in ein Gefäß mit einer Flüssigkeit, so steigt eine benetzende Flüssigkeit bis zu einer Höhe h in der Kapillare an. Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten erfolgt ein Absinken des Innenpegels um h . Es stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein, für das gilt:

$$dp = g \cdot h \cdot (\delta_2 - \delta_1) = \sigma_{lv} \cdot (1/R_1 + 1/R_2) = (\sigma_{lv} \cdot 2 \cdot \cos \Theta) / r \quad (19a)$$

$$\sigma_{lv} = (g \cdot h \cdot r \cdot (\delta_2 - \delta_1)) / (2 \cdot \cos \Theta) \quad (19b)$$

(Zeichenerklärungen s.o. bzw. Abb.10.9)

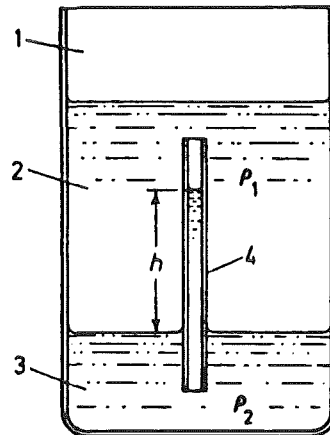


Abb.10.9: Bestimmung der Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit gegenüber einer zweiten flüssigen Phase bzw. einer Gasatmosphäre mit Hilfe des Kapillaranstiegs ((1): Flüssigkeitsbehälter, (2): leichtere Flüssigkeit bzw. Gas der Dichte δ_1 , (3): schwerere Flüssigkeit der Dichte δ_2 , (4): Kapillare ; Kapillare hat den Radius r ; aus /249/)

Um die Höhe h exakt ablesen zu können ist eine ausreichend große Oberfläche der Flüssigkeit außerhalb der Kapillare vonnöten. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge ist entsprechend umfangreich. Zur deren Reduzierung ist ein anderer Aufbau vorteilhaft: Befinden sich zwei Kapillaren unterschiedlicher Radien r_1 und r_2 in einem Gefäß mit einer Flüssigkeit, so läßt sich die Steighöhendifferenz h folgendermaßen beschreiben:

$$h = 2 \cdot \sigma_{lv} \cdot \cos \Theta \cdot (1/r_1 + 1/r_2) / (g \cdot \delta_2 - g \cdot \delta_1) \quad (20)$$

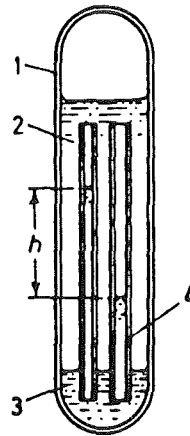


Abb.10.10: Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasatmosphäre bzw. zwei flüssigen Phasen bei nur geringem Flüssigkeitsvolumen (aus /249/; Bezeichnung: siehe Abb.10.9)

Voraussetzung für die Methode des kapillaren Anstiegs ist ein sphärischer Flüssigkeitsmeniskus und eine exakt runde Kapillare. Man kann dann aus der Höhendifferenz bei bekanntem Kapillardurchmesser und Benetzungswinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillare die Oberflächenenergie einer Flüssigkeit berechnen. Dieses Verfahren ist jedoch für alle Werkstoffe mit hohem Schmelzpunkt ungeeignet. Auch das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit darf sich während der Messung nicht verändern. Häufig wird in der Literatur eine vollständige Benetzung vorausgesetzt. Dies ist i. d. R. nicht korrekt. Benetzungswinkel sollten daher immer berücksichtigt werden. Die Bestimmung von θ in einem separaten Versuch ist aufgrund unkontrollierbarer Einflußfaktoren zu vermeiden. Auf die schwierigere Kontaktwinkelmessung direkt an der Kapillare kann folglich nicht verzichtet werden.

Es existieren neben den oben genannten Methoden der Oberflächenenergiebestimmung von Flüssigkeiten auch diverse Versuche über empirische Korrelationen diese Eigenschaft berechnen zu können. So stellte beispielsweise Eötvös folgende Gleichung für γ_{lv} auf. Er geht davon aus, daß die Oberflächenenergie mit steigender Temperatur abnimmt (siehe /225/):

$$\gamma_{lv}(T) = K \cdot (T_c - T) \cdot (\delta_1/M)^{2/3} \quad (21)$$

(T_c : kritische Temperatur, bei der $\gamma_{lv} = 0$; $T_c \approx 6,6 T_s$

T_s : Schmelzpunkt der Flüssigkeit

T : Temperatur

M : Molekulargewicht der fl. Phase

δ_1 : Dichte der Flüssigkeit

K : Konstante ($K = 0,64$ für Metalle, $K = 2,1$ für keram. Schmelzen; aus /232/))

Bei oberflächenaktiven oder verunreinigten flüssigen Phasen ist die Änderung des Vorzeichens von $d\gamma/dT$ durchaus möglich. Die Allgemeingültigkeit der oben aufgeführten Relation ist daher anzuzweifeln. In Abb.10.11 ist beispielhaft das Verhalten von

verschiedenen Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Verunreinigungen können nicht nur positive Temperaturkoeffizienten bedingen, sie beeinflussen auch die Oberflächenspannung bei gleicher Temperatur durch den Zusatz geringer Mengen oberflächenaktiver Elemente (/7/).

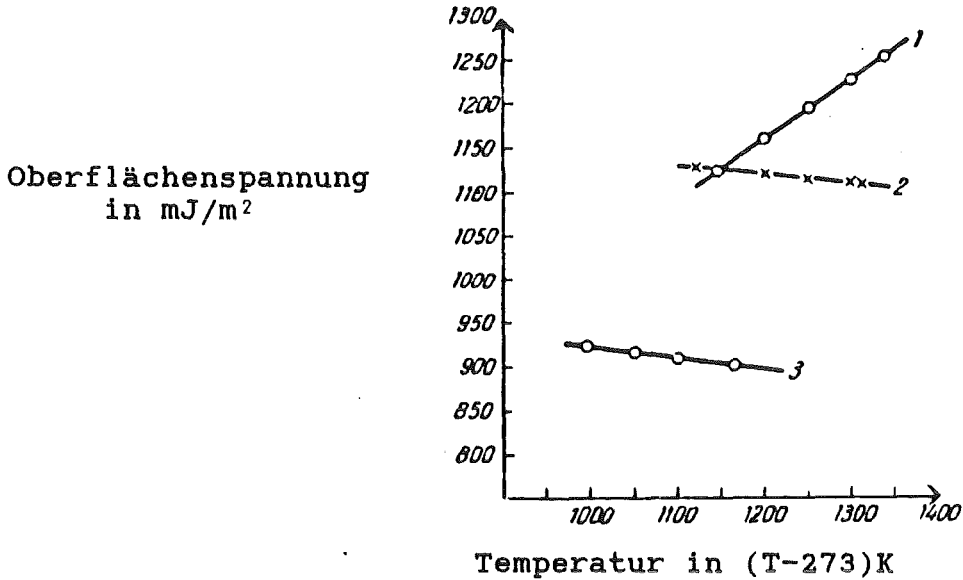


Abb.10.11a: Oberflächenspannung von Cu (1), Au (2) und Ag (3) in Abhängigkeit von der Temperatur (aus /271/)

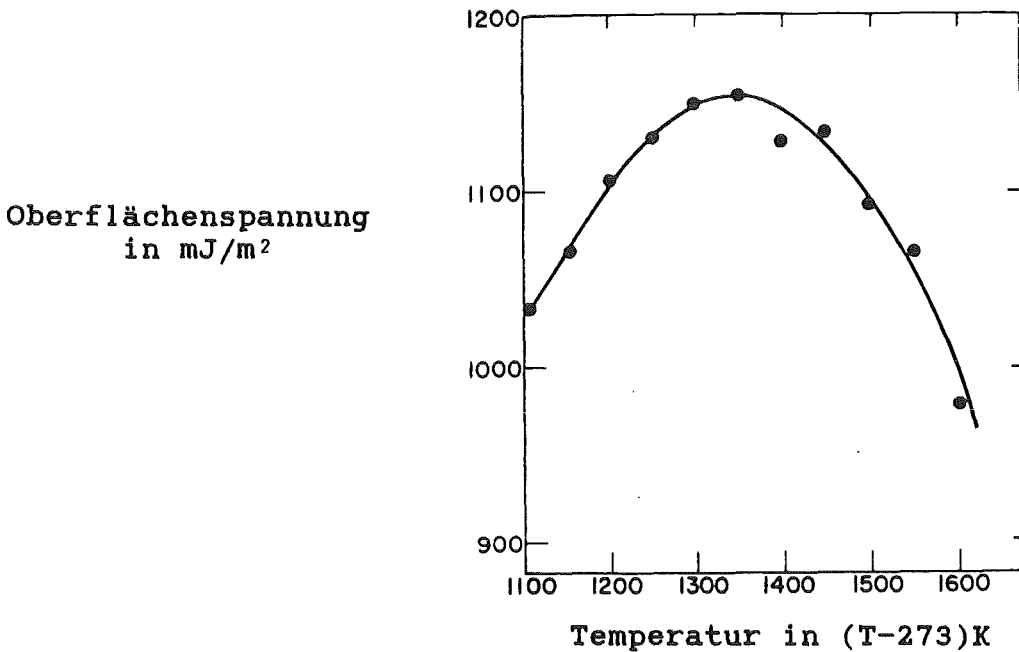


Abb.10.11b: Oberflächenspannung von Cu in Abhängigkeit von der Temperatur (nach /290/)

Zusammenhänge zwischen der Verdampfungswärme oder der Schmelztemperatur und der Oberflächenenergie einer flüssigen Phase bieten ebenfalls Anlaß entsprechende empirische Korrelationen aufzustellen.

Abschließend sei noch auf eine Arbeit von Dietzel (/73/) hingewiesen. Er schlägt zur Berechnung der Oberflächenenergie von Glasschmelzen ein additives Verfahren vor, bei dem für die oxidischen Bestandteile von Gläsern empirische Faktoren bestimmt worden sind (siehe Tab.10.1). Nach Multiplikation mit der jeweiligen Konzentration im betreffenden Glas und Addition der verschiedenen Summanden läßt sich die Oberflächenspannung von flüssigen Gläsern bei einer Temperatur von 1173 K ermitteln. Interessiert man sich für σ_{lv} bei höheren Temperaturen, so sind für je 100 K 4 mJ/m² vom Gesamtergebnis zu subtrahieren. Im folgenden Beispiel wird die Berechnung der Oberflächenspannung deutlich:

Glaszusammensetzung in Gew. %:

SiO ₂	54,9
B ₂ O ₃	18,7
Al ₂ O ₃	2,0
Na ₂ O	21,9

$$\sigma_{lv} (T = 1473 \text{ K}) = (54,9 \cdot 3,4 + 18,7 \cdot 0,8 + 2,0 \cdot 6,2 + 21,9 \cdot 1,5 - 3,4) \text{ mJ/m}^2 \approx 235 \text{ mJ/m}^2$$

Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem experimentellen Ergebnis von Dietzel überein. Für die weiteren von ihm untersuchten Gläser trifft dies i. d. R. ebenfalls zu, so daß man ein bequemes Verfahren zur Abschätzung von Oberflächenenergien flüssiger Gläser zur Hand hat.

Bestandteil	Faktor	Bestandteil	Faktor
Li ₂ O	4,6	B ₂ O ₃	0,8
Na ₂ O	1,5	Al ₂ O ₃	6,2
K ₂ O	0,1	SiO ₂	3,4
MgO	6,6	TiO ₂	3,0
CaO	4,8	V ₂ O ₅	-6,1
BaO	3,7	ZrO ₂	4,1
PbO	1,2	CaF ₂	3,7
ZnO	4,7	Fe ₂ O ₃	4,5
CoO	4,5	NiO	4,5
MnO	4,5		

Tab.10.1: Faktoren zur Berechnung der Oberflächenspannung von Glasschmelzen (nach /73/)

10.3 Bestimmung von Grenzflächenenergien fester Phasen

10.3.1 Oberflächenenergien fester Phasen

Die gemessene Oberflächenenergie von Festkörpern ist von der Vorgeschichte des Materials abhängig. Nur bei hohen Temperaturen nahe des Schmelzpunktes (-intervalls) oder bei Werkstoffen, die sich selbst bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht befinden, kann davon ausgegangen werden, daß sie annähernd der Oberflächenspannung entspricht. Es sollten daher für Versuche zur Bestimmung von Oberflächenenergien bei tiefen Temperaturen möglichst nur unverformte Werkstoffe verwendet werden. Experimente bei hohen Temperaturen bieten neben der größeren Beweglichkeit der Atome zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes auch den Vorteil, daß sich das Ausmaß der Anisotropie von Oberflächenenergien vermindert. Sie kann daher bei höheren Versuchstemperaturen vernachlässigt werden. Bei tiefen Temperaturen hingegen wird die Anisotropie i. d. R. zwar ebenfalls vernachlässigt, man sollte sich in diesem Fall aber darüber im klaren sein, daß bei der Bestimmung von Oberflächenenergien polykristalliner Materialien eine Mittelwertbildung vorgenommen wird.

Mißt man die Oberflächenenergie bei hohen Temperaturen, so wird davon ausgegangen, daß eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit besteht und eine lineare Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen hin erlaubt ist. Das unterstellte Temperaturverhalten wurde durch viele Versuche bestätigt.

(1) Theoretische bzw. empirische Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie fester Phasen

Theoretische Verfahren stützen sich häufig auf die Wechselwirkungskräfte der Atome bzw. Moleküle. So argumentiert Skapski (/263/), daß Oberflächenatome (-moleküle) nicht die gleiche Anzahl an Nachbarn wie die im Innern des Werkstoffs gelegenen haben und daher eine Potentialdifferenz besteht. Sie entspricht der aufzuwendenden Arbeit, um ein Atom aus dem Innern eines Körpers an seine Oberfläche zu bringen. Die Oberflächenenergie γ_{sv} am Schmelzpunkt T_s läßt sich dann nach der Skapski-Formel folgendermaßen berechnen:

$$\gamma_{sv} \approx (z_i - z_a)/z_i \cdot Q_f/A_{ms} + (\delta_s/\delta_l)^{2/3} \cdot \sigma_{lv} \quad (22)$$

(z_i : Anzahl der nächsten Nachbarn im Innern des Werkstoffs)

z_a : Anzahl der nächsten Nachbarn an der Oberfläche

Q_f : molare Schmelzwärme

A_{ms} : molare Oberfläche

$\delta_{s/l}$: Dichte im festen bzw. flüssigen Zustand

σ_{lv} : Oberflächenspannung im flüssigen Zustand)

Bruce (/43/) schlägt folgende Relation zur Berechnung der Oberflächenenergie fester Phasen vor:

$$\gamma_{sv}^0 = (H_s \cdot b)/2 \cdot c \cdot N \quad T = 0 \text{ K} \quad (23)$$

$$\gamma_{sv}^T = \gamma_{sv}^0 - (\gamma_{sv}^0/T_c) \cdot T \quad 0 < T < T_s$$

- ($T_c = 1,52 T_s$ für Oxide der Formel MO
 $T_c = 1,50 T_s$ für Oxide der Formel MO₂
 $T_c = 1,40 T_s$ für Oxide der Formel M₂O₃
 T_s : Schmelzpunkt
 H_s : Sublimationswärme
b: Anzahl der Bindungen pro betrachteter Fläche)
c: Anzahl der Bindungen pro Mol
N: Avogadro'sche Zahl)

Durch folgende Näherung kann man mit Hilfe der wesentlich besser zugänglichen Oberflächenenergien flüssiger Phasen die jeweilige Oberflächenenergie im festen Aggregatzustand abschätzen (vgl./232/):

$$\gamma_{sv}(T_s) \approx 1,1 \cdot \gamma_{sl}(T_s) \quad (24)$$

(2) Thermodynamische Verfahren

Es existieren verschiedene Methoden, die Oberflächenenergie über thermodynamische Verfahren zu bestimmen. Zu ihnen zählen :

- Benetzungsversuche
- γ_c -Bestimmung
- freiwerdende Energie beim Eintauchen in eine Flüssigkeit (Heat of Immersion)
- Lösungsrate von verschieden großen Partikeln
- Lösungswärme
- Mehrphasengleichgewichtsmethode

Sie sind in der Literatur ausreichend beschrieben, so daß auf die Darstellung nicht verwendeter Verfahren verzichtet wird.

(a) Benetzungsversuche zur Bestimmung der Oberflächenenergie

Es existieren zwei Methoden zur Bestimmung von γ_{sv} mit Hilfe von Benetzungsversuchen. Für beide gilt, daß von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen wird, bei dem Unterschiede zwischen der Oberflächenenergie γ_{sv} und der Oberflächenspannung σ_{sv} vernachlässigt werden. Bei der Methode von Good et al. (vgl./33/116/203/) muß neben den experimentell ermittelten Benetzungswinkeln auch die chemische Oberflächennatur bzgl. Zusammensetzung, Ladungsverteilung, adsorbierter Schichten usw. bekannt sein. Das Verfahren wird v.a. bei niedrig energetischen Oberflächen angewendet, bei denen der Spreitungsdruck π nicht berücksichtigt wird und Flüssigkeiten für die Benetzungsversuche in ausreichender Zahl zur Verfügung stehen. Es gilt (siehe /116/):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cdot \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (1)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \cdot \Omega \cdot (\gamma_{sv} \cdot \gamma_{lv})^{1/2} \quad (25a)$$

$$\cos \theta = -1 + 2 \Omega_{sl} \cdot (\gamma_{sv} / \gamma_{lv})^{1/2} \quad (25b)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta)^2 / 4 \cdot (\Omega_{sl})^2 \quad (25c)$$

$$W_a = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \Omega_{s1} \cdot (\gamma_{sv} \cdot \gamma_{lv})^{1/2} \quad (26)$$

Man geht bei den obigen Gleichungen davon aus, daß die Gasadsorption und damit π bei niedrigen Oberflächenenergien und Benetzungswinkeln $\theta > 0^\circ$ vernachlässigt werden kann (vgl. /158/) Ω_{s1} stellt eine Funktion der Molekulareigenschaften der beiden Substanzen (Dipolmoment, Polarisierbarkeit, Ionisationsenergie, Molekularradius) dar. Sind Flüssigkeit und Substrat in ihrer Natur sehr ähnlich, so ist $\Omega_{s1} \approx 1$. Bei starken Unterschieden schwankt der Wert von Ω_{s1} zwischen 0,51 und 1,15 (/203/). Die exakte Gleichung für Ω_{s1} ist bei Good (/116/) nachzulesen.

Problematisch bei diesem Verfahren ist die Bestimmung der verschiedenen Einflußfaktoren auf Ω_{s1} . Auch die Vernachlässigung des Spreitungsdrucks π ist nicht immer korrekt. Desweiteren ist zu bemerken, daß es bei Benetzungswinkelmessungen zu einem Hystereseverhalten kommen kann. Dabei ist beim ersten Kontakt der Flüssigkeit mit dem Substrat der Benetzungswinkel θ_a größer als der zu messende Kontaktwinkel θ_r bei Verkleinerung des Tropfens. Dieses Verhalten wird durch Verunreinigungen, v.a. aber adsorbierte Flüssigkeitsfilme und Unebenheiten an der Oberfläche verursacht. Man muß daher bei Benetzungswinkelmessungen immer darauf achten, daß nur saubere, gut polierte Werkstoffoberflächen mit geringer Rauigkeit und Porenanzahl verwendet werden.

Ein anderes Verfahren schlagen Owens, Wendt, Kaelble et al. vor (siehe /32/51/164/166/178/238/297/). Sie gehen, wie in Abb. 10.12 zu sehen ist, von einem Kräftegleichgewicht an der Grenze zwischen Werkstoffunterlage und Flüssigkeit aus. Man unterscheidet den polaren (σ^p) und den dispersiven Anteil (σ^d) der Oberflächenspannungen.

Dispersionskräfte treten auch zwischen neutralen symmetrischen Atomen auf: In jedem Moment nehmen die Elektronen der Atome eine bestimmte Konfiguration ein und es kommt zur Ausbildung eines momentanen Dipols, welcher in den Nachbaratomen ebenfalls einen Dipol zu induzieren vermag. Durch Mittelwertbildung der vorhandenen Anziehungskräfte über einen größeren Zeitraum erhält man dann den dispersiven Anteil der Kräfte an der Grenzfläche.

Im polaren Teil der Oberflächenspannung werden alle Oberflächenspannungsanteile, die nicht auf Dispersionskräfte zurückzuführen sind, zusammengefaßt. Dies wird häufig als Kritikpunkt an diesem Verfahren angemerkt.

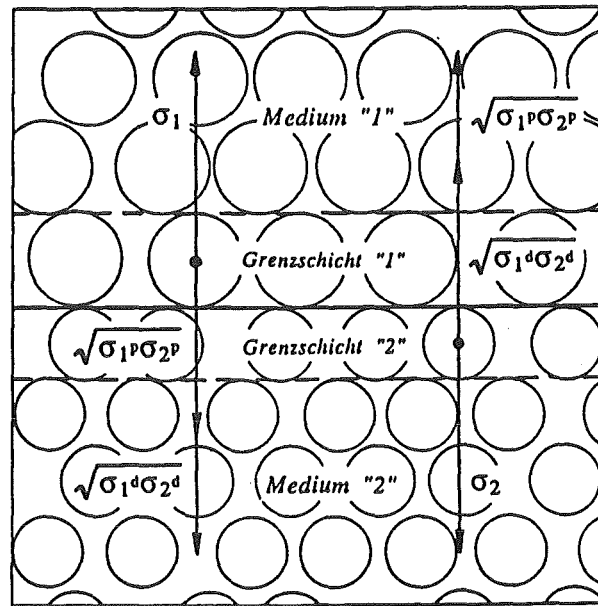


Abb.10.12: Kräftegleichgewicht an der Grenze zwischen zwei Phasen

An der Grenzfläche der beteiligten Phasen unterliegen die benachbarten Molekülschichten beider Stoffe den verschiedensten Kraftfeldern, welche mit wachsender Distanz von ihrem Ursprung stark abnehmen. Es genügt daher für die theoretische Betrachtung der Grenzschicht nur die benachbarten Atomschichten zu beachten (vgl./102/). Man erhält für die resultierende Oberflächenspannung in den Grenzschichten:

$$\text{Schicht 1: } \sigma_1 - (\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d)^{1/2} - (\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p)^{1/2}$$

$$\text{Schicht 2: } \sigma_2 - (\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d)^{1/2} - (\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p)^{1/2}$$

($\sigma_{1(2)}$: Oberflächenspannungen der Phasen 1 und 2
 p: polarer Anteil
 d: dispersiver Anteil)

Für die Grenzflächenspannung σ_{s1} zwischen einer festen und einer flüssigen Phase läßt sich somit folgende Gleichung aufstellen (Voraus.: $\pi = 0$):

$$\sigma_{s1} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2 \cdot (\sigma_{svd} \cdot \sigma_{lvd})^{1/2} - 2 \cdot (\sigma_{svp} \cdot \sigma_{lvp})^{1/2} \quad (27)$$

$$\text{mit } \sigma_{sv(lv)} = \sigma_{svd(lvd)} + \sigma_{svp(lvp)}$$

und es gilt für die Adhäsionsenergie:

$$W_{a/2} = \sigma_{lv} \cdot (\cos \theta + 1)/2 = (\sigma_{svd} \cdot \sigma_{lvd})^{1/2} + (\sigma_{svp} \cdot \sigma_{lvp})^{1/2} \quad (28)$$

Aus der Kenntnis der dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenspannung jeweils zweier Flüssigkeiten läßt sich mit Hilfe von Benetzungsversuchen die Oberflächenspannung (entspricht annähernd der Oberflächenenergie γ_{sv}) einer niedrig energetischen Werkstoffoberfläche berechnen. Da geringe Abweichungen der gemessenen Kontaktwinkel von den Benetzungswinkeln z.T. zu er-

heblichen Schwankungen bei der Oberflächenspannung führen können, wird von Kaelble (/164/) vorgeschlagen, nur solche Flüssigkeitskombinationen zu wählen, für die gilt:

$$|D| \geq 10 \quad \text{mit} \quad D = \begin{pmatrix} (\sigma_{lv}^d)_i^{1/2} & (\sigma_{lv}^p)_i^{1/2} \\ (\sigma_{lv}^d)_j^{1/2} & (\sigma_{lv}^p)_j^{1/2} \end{pmatrix}$$

$$|D| = (\sigma_{lv}^d)_i^{1/2} * (\sigma_{lv}^p)_j^{1/2} - (\sigma_{lv}^p)_i^{1/2} * (\sigma_{lv}^d)_j^{1/2}$$

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- wenig aufwendige Methode
- genaue Kenntnis der Oberflächeneigenschaften nicht notwendig
- kann im Gegensatz zu den bruchmechanischen Verfahren auch bei duktilen Materialien eingesetzt werden
- Proben werden nicht zerstört
- auch bei amorphen Werkstoffen verwendbar
- die Adhäsionsenergie kann man ebenfalls ermitteln

Kritikpunkte an der Methode:

- nur bei niedrig energetischen Oberflächen einsetzbar (wegen $\pi!$)
- Verformungen der Oberfläche müssen vermieden werden (wegen der Gleichsetzung von σ_{sv} und γ_{sv})
- nur bei niedrigen Temperaturen durchführbar (sonst Gefahr von plastischen Verformungen und Adsorptionsschichten nach Verdampfung der flüssigen Phase)
- Benetzungswinkel empfindlich gegen äußere Einflüsse (Erschütterungen, Verunreinigungen, Oberflächenrauigkeit, Grenzflächenreaktionen)

(b) Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung

Man geht bei diesem Verfahren davon aus, daß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel θ und den Oberflächenspannungen homologer Flüssigkeiten besteht. Durch Extrapolation auf $\theta = 0^\circ$ läßt sich dann die kritische Oberflächenspannung γ_c berechnen. Es wird angenommen, daß dieser Wert ein Charakteristikum der Werkstoffoberfläche darstellt und unabhängig von den Oberflächenenergien der gewählten Flüssigkeiten ist (vgl. z.B. /81/225/). Dieser empirische Parameter verhält sich angeblich wie die Oberflächenenergie der Unterlage und γ_{sv} und γ_c werden oftmals gleichgesetzt. Rhee (/250/) und Nikolopoulos (/225/) dagegen leiten den Zusammenhang zwischen γ_{sv} und γ_c folgendermaßen ab:

$$\cos \theta = 1 + b \cdot (\gamma_c - \gamma_{lv}) \quad (29)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - (\gamma_c + (1 - \cos \theta)/b) \cdot \cos \theta \quad (30)$$

Nimmt man nun an, daß für das Minimum dieser parabolischen Gleichung $\gamma_{sl} = 0$ ist, folgt:

$$b \cdot \gamma_{sv} - (b \cdot \gamma_c + 1)^2 / 4 = 0 \quad (31a)$$

$$Y_{sv} = (b \cdot Y_c + 1)^2 / (4 \cdot b) \quad (31b)$$

(b: Steigung der Geraden für $\cos \theta \leq 1$)

Die Vorteile dieses Verfahrens entsprechen denen der vorhergenannten Methode. Negative Eigenschaften lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Voraussetzung der linearen Abhängigkeit zwischen θ und der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten nicht immer gegeben
- die kritische Oberflächenspannung ist von den gewählten Flüssigkeiten abhängig und daher nicht nur ein Charakteristikum der Werkstoffoberfläche
- θ empfindlich gegen äußere Einflüsse
- Voraussetzung, daß die Grenzflächenenergie Y_{s1} im Minimum gleich Null ist, muß nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen

(c) Kalorimetrische Methode (Lösungswärme)

Bei diesem Verfahren ermittelt man die Lösungswärme von Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße aber gleicher Masse und Zusammensetzung. Bezieht man dann die mit dem Kalorimeter bestimmte Energiedifferenz auf die Differenz der verschiedenen Gesamtoberflächen, so läßt sich die Oberflächenenthalpie E_s eines Materials ermitteln aus (vgl./2/163/):

$$E_s = F^s + T \cdot S^s / A = (E_1 - E_2) / (A_1 - A_2) = Y_{sv} + T \cdot S^s / A \quad (32)$$

(Voraussetzung: $dF^s/dA = 0$)

($E_{1(2)}$: Lösungswärmen bei Partikelgröße 1 bzw. 2)

$A_{1(2)}$: Gesamtoberfläche bei Partikelgröße 1 bzw. 2)

Nach Abschätzung der spezifischen Oberflächenentropie mit

$$S^s/A = 1/A \int_0^T dC_p/T \, dT \quad (33)$$

(dC_p : Differenz der Wärmekapazität zwischen den unterschiedlichen Partikelgrößen 1 und 2 für $p = \text{konstant}$)

ist die Oberflächenenergie des untersuchten Werkstoffs berechenbar. Voraussetzungen für diese Methode sind:

- vollständige Auflösung des Materials
- exakt gleiche Masse der beiden Pulverfraktionen
- keine Verunreinigungen durch den Zerkleinerungsprozeß
- keine Deformationen an der Partikeloberfläche
- Auswirkungen von Ecken und Kanten vernachlässigbar
- keine vorzeitige Adsorption des Lösungsmittels an der Partikeloberfläche

Es wird klar, daß diese Forderungen eine enorme Einschränkung des Verfahrens darstellen und bei der Messung der Oberflächenenergie i.d.R. viel zu hohe Ergebnisse erzielt werden. Auch die Genauigkeit des Kalorimeters und der Oberflächenbestimmung spielen eine große Rolle.

(d) Mehrphasengleichgewichtsmethode

Zur Ermittlung der Oberflächenenergie nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode (MPGGM) werden durch vier voneinander unabhängige Versuche verschiedene Gleichgewichtswinkel und die Oberflächenspannung einer sogenannten Hilfsflüssigkeit bestimmt. In Abb. 10.13 sind die betreffenden Winkel mit den jeweils geltenden Gleichgewichtsbedingungen dargestellt. Zur Ausbildung der Gleichgewichtswinkel muß das zu untersuchende Material im Kontakt mit einem Hilfswerkstoff bzw. in entsprechender Atmosphäre längere Zeit bei Temperaturen, die Diffusionsvorgänge an der Oberfläche erlauben, gegläht werden. Wurden die beiden Furchenwinkel Ψ (Winkel am Durchstoßpunkt einer Korngrenze an der Oberfläche zur Schutzgasatmosphäre) und Ψ^* (Winkel am Durchstoßpunkt einer Korngrenze an der Oberfläche zur Schutzgasatmosphäre bei Anwesenheit der Hilfsflüssigkeit), der Dihedralwinkel Φ (Winkel am Durchstoßpunkt einer Korngrenze in Kontakt mit der Hilfsflüssigkeit) und der Benetzungswinkel Θ bei der gleichen Temperatur bestimmt, so kann über folgendes Gleichungssystem die Oberflächenenergie bei der betreffenden Temperatur und bekanntem $\gamma_{lv}(T)$ berechnet werden:

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{sv} \cdot \cos(\Psi/2) \quad (34.1)$$

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{sv}^* \cdot \cos(\Psi^*/2) \quad (34.2)$$

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{s1(s_s^*)} \cdot \cos(\Phi/2) \quad (34.3)$$

$$\gamma_{sv}^* = \gamma_{s1} + \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta \quad (34.4)$$

- (γ_{ss} : Korngrenzenenergie des zu untersuchenden Werkstoffs
- γ_{sv} : Oberflächenenergie in reiner Schutzgasatmosphäre
- γ_{sv}^* : Oberflächenenergie in Schutzgasatmosphäre bei Anwesenheit des Hilfswerkstoffs (Berücksichtigung möglicher Adsorptionsschichten)
- γ_{s1} : Grenzflächenenergie zwischen Material und flüssigem Hilfswerkstoff
- γ_{ss}^* : Grenzflächenenergie zwischen zwei festen Phasen)

Die Gleichgewichtswinkel werden in Abb. 10.13 erklärt.

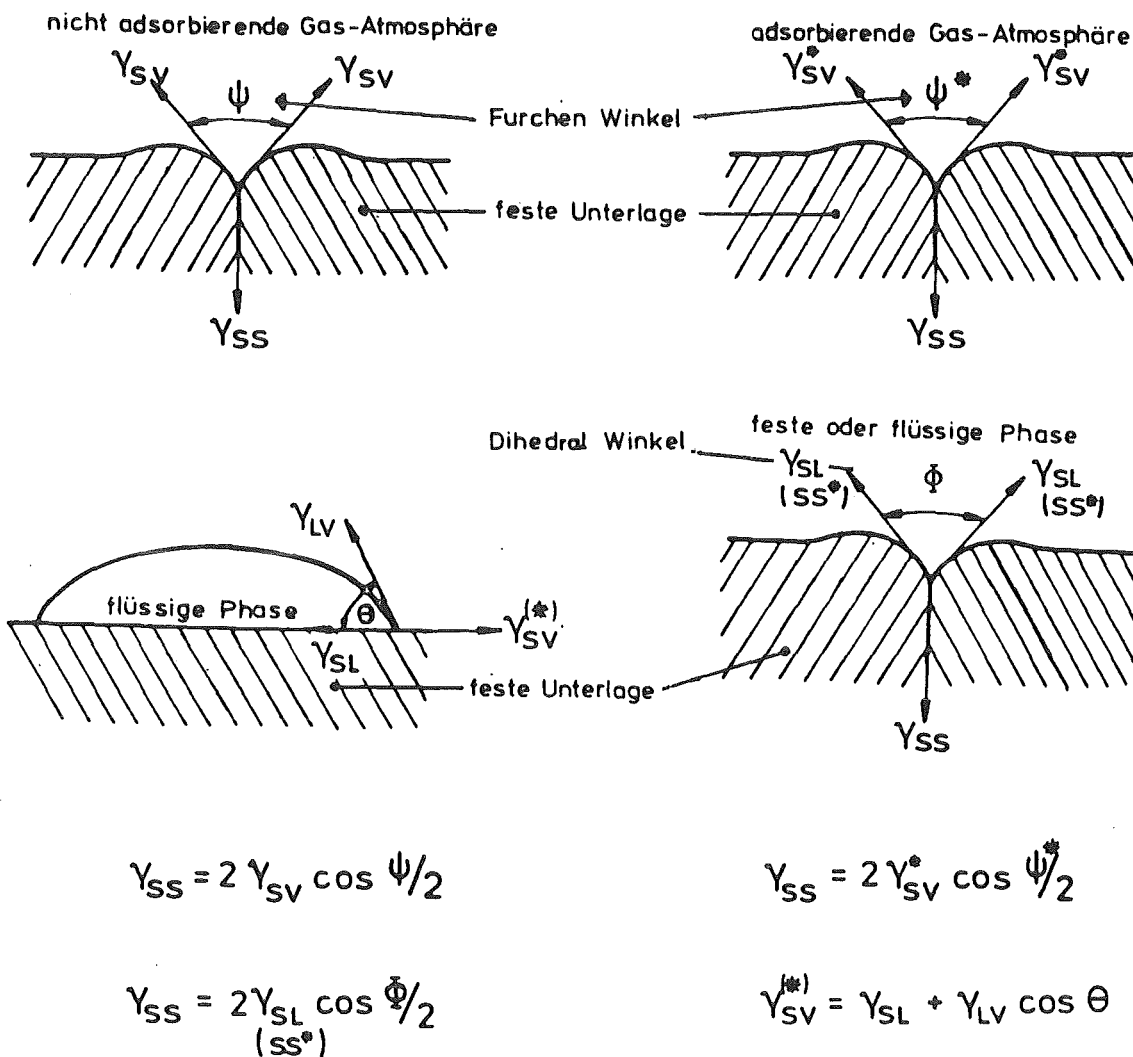


Abb.10.13: Schematische Darstellung des Systems Material-flüssiger Hilfswerkstoff-Schutzgasatmosphäre bei der Mehrphasengleichgewichtsmethode (nach /225/)

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \frac{\cos \theta \cdot \cos (\phi/2) \cdot \cos (\psi^*/2)}{\cos (\psi/2) \cdot (\cos (\phi/2) - \cos (\psi^*/2))} \quad (35)$$

Man setzt bei diesem Verfahren folgendes voraus:

- Der feste Werkstoff, für den die Oberflächenenergie bei einer bestimmten Versuchstemperatur bestimmt werden soll, ist isotrop, kristallin und einphasig.
- Der Hilfswerkstoff muß bei der Versuchstemperatur, bei der eine ausreichende Diffusion in der Materialoberfläche die Einstellung der Gleichgewichtswinkel gewährleisten, flüssig sein.
- Das Abdampfen des Hilfswerkstoffes bei der entsprechenden Temperatur sollte wegen des möglichen Einflusses auf den

Benetzungswinkel nur äußerst gering sein.

- Es darf keine Diffusion oder Reaktion zwischen der Unterlage und der Flüssigkeit auftreten.
- Die Korngrenzen durchstoßen die Oberfläche bzw. die Grenzfläche senkrecht.

Soll bei den Benetzungsversuchen gleichzeitig mit Hilfe der Methode des liegenden Tropfens die Oberflächenenergie der flüssigen Phase ermittelt werden, so ist zusätzlich noch eine schlechte Benetzung ($\theta > 90^\circ$) des Substrates durch den Hilfs- werkstoff bei der Versuchstemperatur zu fordern.

Da die Oberflächenenergie bekanntermaßen eine temperaturabhängige Größe darstellt, erscheint es sinnvoll, bei mehreren verschiedenen Temperaturen die Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtswinkel und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit durchzuführen. Durch Extrapolation kann man dann unter der Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der festen Phase eine Gleichung für $\gamma_{sv}(T)$ aufstellen. Es besteht zudem die Möglichkeit, die Adhäsionsenergie zwischen den beiden Phasen zu bestimmen.

(3) Mechanische Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie

Auch auf mechanischem Wege wurde vielfach versucht, die Oberflächenenergie eines Werkstoffs zu ermitteln. Hierunter fallen folgende Verfahren:

- Bruchfortpflanzung bei Spaltung
- Zermahlen
- Faserspannung (Kriechkompensationsmethode , Zero Creep)
- Hertz'sche Pressung
- Vickershärteeindrücke

Bis auf die Kriechkompensationsmethode, welche bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes eines Materials durchgeführt wird, ist für die anderen genannten Verfahren ein sprödes Verhalten notwendig. Damit soll gewährleistet werden, daß plastische Verformungen nicht das Ergebnis verfälschen und die Oberflächenenergie überschätzt wird. Von den oben angesprochenen Methoden werden nur die zwei vorgestellt, die im experimentellen Teil Anwendung finden. Die anderen sind in der Literatur hinreichend beschrieben (vgl. /31/81/113/151/239/).

(a) Hertz'sche Pressung

Bei dieser Methode geht man davon aus, daß bei der Neubildung von Oberflächen interatomare Bindungen gespalten werden, ohne auf andere Weise die Energie oder Geometrie des Werkstoffs zu verändern. Ein absolut sprödes Verhalten ist demgemäß zu fordern. Wie bei allen bruchmechanischen Methoden spricht man in der Literatur meist von Bruchoberflächenenergie. Diese Bezeichnung wird im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten.

Die Hertz'sche Pressung kann folgendermaßen beschrieben werden: Man drückt einen sphärischen Prüfkörper langsam mit der Kraft P auf die homogene isotrope Probenoberfläche. Ist die Last ausreichend groß, so bildet sich ein konischer Bruch der Länge c aus

(siehe Abb.10.14).Die konische Bruchformation wird dabei mit der Freigabe von Dehnungsenergie und der Bildung von Oberflächenenergie begründet.Zur Initiierung eines konischen Risses ist mindestens die sogenannte kritische Last P_c notwendig.Ihre Größe ist abhängig von dem Radius des Druckkörpers und es gilt unter speziellen Bedingungen das Auerbachgesetz:

$$P_c = A \cdot R \quad (36)$$

(P_c : krit. Last
A: Konstante
R: Radius des Prüfkörpers)

Dieses Gesetz ist nur bei Proben mit adäquater Fehlerzahl bestimmter Größe und unter der Voraussetzung eines Sprödbruches gültig.

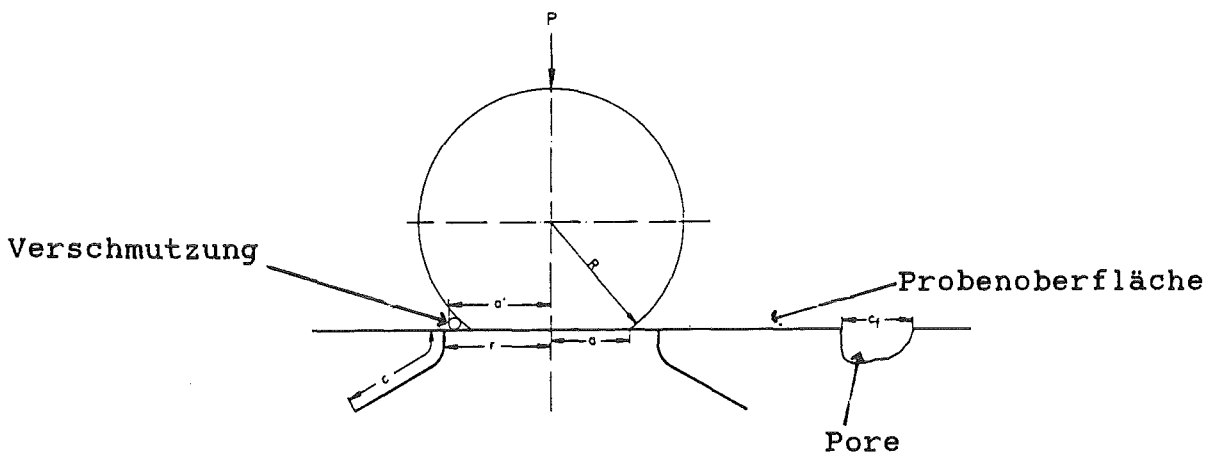


Abb.10.14: Schematische Darstellung der Hertz'schen Pressung
(nach /208/)

Es bildet sich unter und um den Druckkörper herum beim Einwirken der Last P ein komplexes Spannungsfeld.Hierbei sind Druckspannungen unter der Kontaktfläche und radiale Zugspannungen, welche an der Oberfläche am größten und mit zunehmendem Abstand vom "Kontaktring" und (noch stärker) mit der Werkstofftiefe abnehmen, außerhalb dieses Bereiches vorzufinden.Für den Radius der Kontaktfläche a gilt(vgl./208/):

$$a^3 = 4 \cdot k \cdot P \cdot R / (3 \cdot E) \quad (37)$$

mit $k = 9/16 \cdot [(1 - \nu^2) + (1 - \nu'^2) \cdot E/E']$ (38)

(E: Elastizitätsmodul des zu untersuchenden Werkstoffs
E': Elastizitätsmodul des Druckkörpers
 ν : Poissonzahl des zu untersuchenden Materials
 ν' : Poissonzahl der Prüfkörpers)

Der Faktor k wird eingeführt, um ein eventuell unterschiedliches elastisches Verhalten von Druckkörper und Werkstoff zu berücksichtigen. Im Idealfall bestehen beide aus dem gleichen Material und es gilt $k \approx 1$. Bei Paarungen aus verschiedenen Werkstoffen sind höhere Werte für die berechnete Bruchoberflächenenergie durch Reibung an der Grenzfläche bedingt.

An isotropen Werkstoffen bildet sich bei ausreichend großer Last an der Stelle mit maximalen Zugspannungen ein annähernd symmetrischer konischer Riß. Nach Analysen der Bruchmechanik wurde für die Last P_e , die zur Bruchausdehnung erforderlich ist, die folgende Gleichung aufgestellt (/208/):

$$P_e = \beta \cdot Y_{sv} \cdot k \cdot R / (1 - \nu^2) \cdot a/c \cdot \left[\int_0^c \frac{\Phi(b)}{(c^2 - b^2)^{1/2}} db \right]^{-2}$$

$$P_e = \beta \cdot Y_{sv} \cdot k \cdot R / (1 - \nu^2) \cdot a/c \cdot [\Phi''']^{-2} \quad (39)$$

$\Phi(b)$ gibt die Zugspannung im Abstand b von der Oberfläche entlang des Risses an. Unter der Annahme, daß der konische Bruch den gleichen Spannungsintensitätsfaktor wie ein ebener interner Bruch der Länge $2c$ hat, gilt: $\beta = 8 \cdot \pi^3 / 27$.

Durch numerische Integration der Gleichung (39) können Kurven für die zur Rißausbreitung notwendige Last aufgestellt werden. In Abb. 10.15 sind für den Fall $r/a = 1$ und $r/a \approx 1,1$ (r : Bruchradius an der Oberfläche) die Kurven schematisch dargestellt.

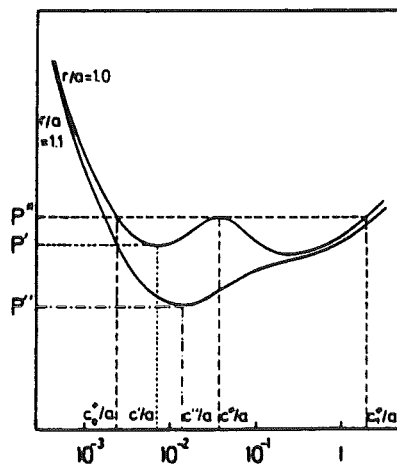
Last P normalisierte Rißlänge c/a

Abb. 10.15: Schematische Darstellung der Bruchausdehnungslast in Abhängigkeit von der Rißlänge für $r/a = 1$ bzw. $r/a = 1,1$ (nach /208/)

Nach eingehenden Studien kann man davon ausgehen, daß sich der Riß außerhalb der Kontaktfläche bildet ($r/a > 1$) und nur ein Minimum für $P(c/a)$ existiert. Unter der Bedingung, daß Fehler wie Poren und Risse an der Materialoberfläche größer als c''/a

sind, läßt sich nach Matzke et al. (/208/) für gegebenes r/a dann folgende Gleichung aufstellen:

$$P_c = P'' = \beta \cdot \gamma_{sv} \cdot k \cdot R / (1 - \nu^2) \cdot a/c'' \cdot [\Phi'']^{-2} \quad (40)$$

Warren (/288/) bestimmte mit numerischer Integration für gewisse Bereiche von r/a und ν die Bruchausbreitungsfunktion $a/c'' \cdot [\Phi'']^{-2}$. Seine Ergebnisse sind in Abb.10.16 aufgeführt.

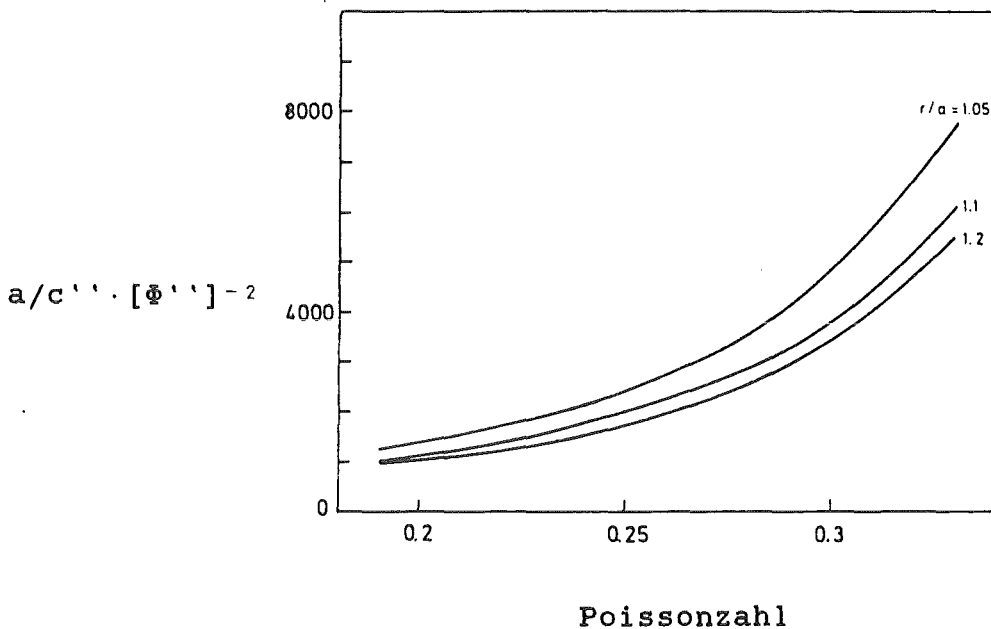
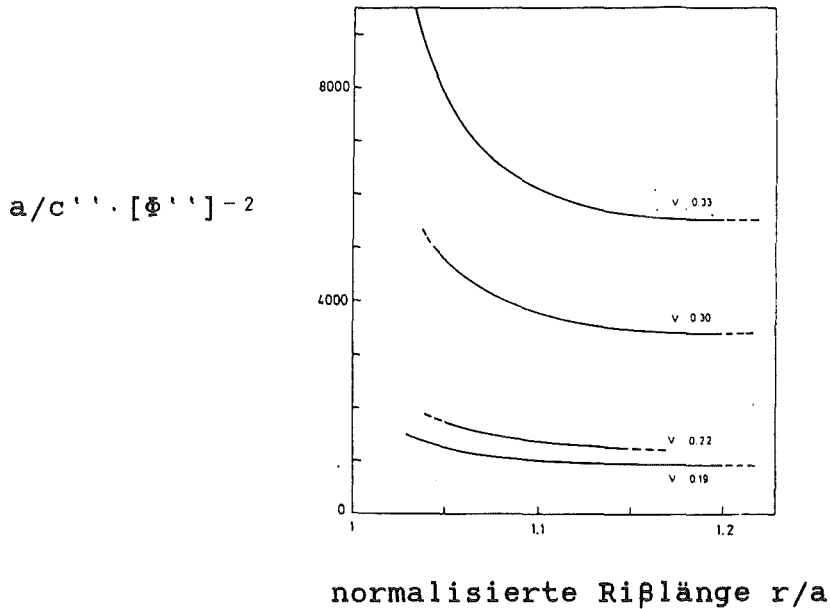


Abb.10.16: Bruchausbreitungsfunktion $a/c'' \cdot [\Phi'']^{-2}$ in Abhängigkeit von der Poissonzahl des Werkstoffs und der normalisierten Rißlänge (nach /288/)

Die Bruchoberflächenenergie für spröde Werkstoffe läßt sich demnach bei Kenntnis von ν, ν', E, E', R, r , bei ausreichender Größe von c/a (Mindestgröße von $c \approx 0,01 - 0,06 a$) und bekanntem $a/c''' \cdot [\Phi''']^{-2}$ mit Hilfe dieses Verfahrens bestimmen:

$$Y_{sv} = \frac{P_c \cdot (1 - \nu^2)}{\beta \cdot k \cdot R \cdot a / c''' \cdot [\Phi''']^{-2}} \quad (41)$$

Für den Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} gilt:

$$K_{IC} = [2 \cdot Y_{sv} \cdot E / (1 - \nu^2)]^{1/2} \quad (42)$$

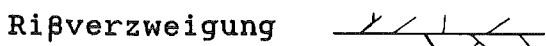
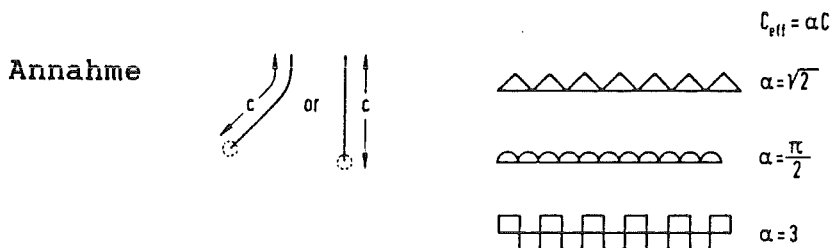
Diese Methode birgt folgende Schwachstellen:

- nur bei extrem spröden Werkstoffen verwendbar
- P_c -Bestimmung schwierig
- $a/c''' \cdot [\Phi''']^{-2}$ in bestimmten Bereichen sehr stark von r/a bzw. ν abhängig
- nur bei extrem niedrigen Temperaturen durchführbar (sonst plastische Verformungen)
- Anzahl, Größe und Verteilung von Oberflächenfehlern kann Ergebnis beeinflussen.
- Spannungen in der Materialoberfläche können Y_{sv} verfälschen

Auch die Gleichsetzung mit einem ebenen Bruch der Länge $2c$ ist nicht immer korrekt. So kann durch Abweichung von der idealen Bruchgeometrie eine Überschätzung der berechneten Bruchoberflächenenergie erfolgen. Der Grund liegt dabei in der Unterschätzung der wahren Bruchfläche (Abb.10.17). Zur Ermittlung der tatsächlichen Bruchoberflächenenergie sollte in einem solchen Fall ein Korrekturfaktor eingeführt werden:

$$Y_{sv} = Y_{sv \text{ berechnet}} / \alpha$$

Für die Carbide verschiedener Übergangsmetalle ermittelte Warren (/289/) beispielsweise einen Korrekturfaktor von $\alpha \approx 4$.

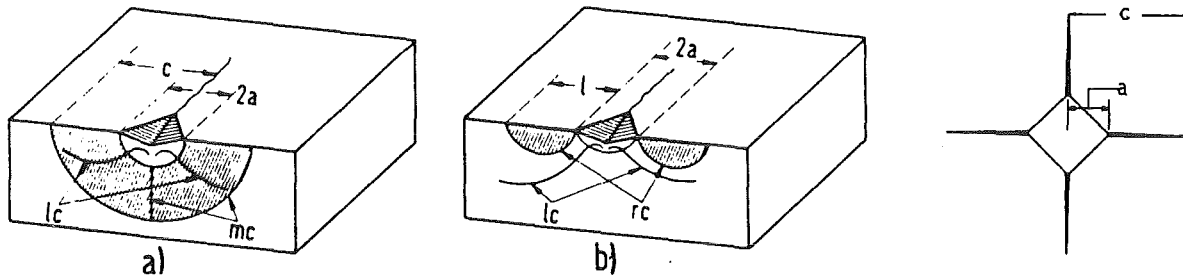


empirisches Ergebnis: $\alpha \approx 4$ für Übergangsmetallcarbide

Abb.10.17: Schematische Darstellung der theoretischen und realen Rißausbreitung (Erklärung für zu hohe Bruchoberflächenenergien ; nach /207/)

(b) Vickershärteeindrücke

Bei dieser Methode wird ein Vickersdiamant mit einer bestimmten Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt. Ist die Last ausreichend hoch, entsteht bei spröden Materialien typischerweise eine der beiden in Abb.10.18 dargestellten Bruchgeometrien.



Half-Penny-Riß

Palmquist-Riß

Abb.10.18: Bruchausbreitung bei Vickers-Eindrücken (nach /207/)

Der Spannungsintensitätsfaktor wird dabei durch folgende Beziehung beschrieben:

$$K_{IC} = H \cdot a^{1/2} \cdot (E/H)^{2/5} \cdot g(c/a) \quad (43a)$$

(H: Vickershärte

a und c siehe Abb.10.18

E: Elastizitätsmodul

g(c/a) siehe unten)

Diese Gleichung war zunächst nur für Half-Penny-Risse abgeleitet worden. Es wurde jedoch von verschiedenen Autoren gezeigt, daß sie auch bei Palmquistrissen Anwendung finden kann. Nach empirischen Resultaten kann man für g(c/a) mit $c > a$ auch schreiben:

$$g(c/a) = 0,057 \cdot (c/a)^{-3/2}$$

daraus folgt:

$$K_{IC} = H \cdot a^{1/2} \cdot (E/H)^{2/5} \cdot 0,057 \cdot (c/a)^{-3/2} \quad (43b)$$

Damit läßt sich die Oberflächenenergie berechnen:

$$Y_{sv} = K_{IC}^2 \cdot (1 - \nu^2) / (2 \cdot E) \quad (42)$$

Problematisch bei dieser Methode erscheinen folgende Punkte:

- nur bei extrem spröden Werkstoffen anwendbar
- nur bei niedrigen Temperaturen durchführbar
- Spannungen in der Oberfläche können Ergebnis verfälschen
- Die Rißgeometrie entspricht nicht immer dem in Abb.10.18 dargestellten Idealfällen, so daß die Rißlängenbestimmung schwierig ist.

10.3.2 Bestimmung der Korngrenzenenergie eines Werkstoffs

Die Korngrenzenenergie γ_{ss} fester polykristalliner Phasen läßt sich bei Großwinkelkorngrenzen näherungsweise durch folgende Beziehung abschätzen (vgl. 232/):

$$\gamma_{ss} \approx \alpha \cdot \gamma_{sv} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \alpha = 0,33 & \text{für metall. Phasen} \\ \alpha = 0,5 & \text{für keram. Werkstoffe} \end{array}$$

Ferner existieren auch Methoden, über die Messung der abgegebenen freien Energie während des Kristallwachstums die Korngrenzenenergie zu ermitteln. Bei diesem Verfahren ist jedoch zu beachten, daß die Ausheilung von Fehlern, die Verdampfung usw. nicht mitberücksichtigt wird (siehe /12/151/222/225/).

Eine andere interessante Möglichkeit bietet die thermische Ätzung bzw. die Mehrphasengleichgewichtsmethode. Hierbei kann bei bekannter Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Temperatur γ_{ss} folgendermaßen bestimmt werden:

Der polykristalline Werkstoff wird einer Glühbehandlung bei ausreichend hohen Temperaturen unterzogen bis sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Durch Messung der Furchenwinkel an den Durchstoßpunkten der Korngrenzen zur Oberfläche läßt sich dann über die Beziehung

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{sv} \cdot \cos(\psi/2) \quad (34.1)$$

die Korngrenzenenergie ermitteln. (Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Oberflächenenergie orientierungsunabhängig ist.)

Bei der MPGGM kann die Korngrenzenenergie eines Werkstoffs auch direkt über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{1v} \frac{\cos \theta \cdot \cos(\phi/2) \cdot \cos(\psi^*/2)}{\cos(\phi/2) - \cos(\psi^*/2)} \quad (44)$$

(Zeichenerklärung siehe Gleichung (34))

Ist der Furchenwinkel und die Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen bekannt, so läßt sich über lineare Extrapolation die Korngrenzenenergie in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln.

10.3.3 Bestimmung der Phasengrenzenergie

Die Phasengrenzenergie zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit ist bei bekannten Oberflächenenergien der beiden Phasen und des Benetzungswinkels des Systems über die Young-Dupré-Gleichung zu berechnen:

$$Y_{s1} = Y_{sv} - Y_{lv} \cdot \cos \Theta \quad (1)$$

(Voraussetzung: $\pi = 0$)

Diese Möglichkeit besteht ebenfalls, wenn statt der Flüssigkeit ein Material bei einer Temperatur nahe seines Schmelzpunktes gewählt wird. Auch hier kann sich ein Gleichgewicht zwischen Partikeln dieser Phase und der Unterlage einstellen, so daß der Benetzungswinkel Θ gemessen werden kann.

Bei bekannten polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenspannungen der beiden Phasen ist die Phasengrenzenergie Y_{12} über die Beziehung

$$Y_{12} \approx \sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \cdot (\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d)^{1/2} - 2 \cdot (\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p)^{1/2} \quad (27)$$

berechenbar. In diesem Fall muß man voraussetzen, daß der Oberflächenzustand beider Phasen einem stabilen Gleichgewicht entspricht und keine Spannungen aufgrund von Verformungen an den Oberflächen bzw. der Grenzfläche vorhanden sind.

Die Bestimmung des Dihedralwinkels in Abhängigkeit von der Temperatur bei bekannter Korngrenzenergie einer Phase bietet ebenfalls eine elegante Alternative die Phasengrenzenergie $Y_{s1(s^*)}$ zu ermitteln:

$$Y_{s^*(s1)} = Y_{ss} / (2 \cdot \cos(\Phi/2)) \quad (34.3)$$

(Eine Diffusion bzw. Reaktion der beiden Phasen muß ausgeschlossen werden.)

Bei der Mehrphasengleichgewichtsmethode ist es möglich, neben der Oberflächenenergie und der Korngrenzenergie auch die Phasengrenzenergie zu berechnen:

$$Y_{s1(s^*)} = Y_{lv(s^*v)} \frac{\cos \Theta \cdot \cos(\Psi^*/2)}{\cos(\Phi/2) - \cos(\Psi^*/2)} \quad (45)$$

Über die Mehrphasengleichgewichtsmethode bzw. die Methode des liegenden Tropfens kann man zudem die Adhäsionsenergie W_a bestimmen:

$$W_a = Y_{sv} + Y_{s^*v(lv)} - Y_{ss^*(s1)} \quad (11)$$

$$W_a = Y_{lv(s^*v)} \cdot (1 + \cos \Theta) \quad (\pi = 0) \quad (12)$$

11. Literaturdaten über Grenzflächenenergien flüssiger und fester Phasen

In der folgenden Tabelle sind die in der Literatur aufgeführten Daten für Oberflächenenergien und kritische Oberflächenspannungen fester und flüssiger Phasen, die für den Biowerkstoffsektor und speziell für die Aufgabenstellung dieser Arbeit relevant sein könnten, aufgelistet. Neben der Temperatur, bei der die Werte bestimmt wurden, sind noch jeweils das Verfahren und die Autoren genannt.

Material	γ_{sv} / σ_c in mJ/m ²	Temperatur in K	Verfahren	Literatur
Ag in N ₂	1140±35 / -	1023	Zero Creep	/161/
Ag in He	1140±90 / -	1182	Zero Creep	/161/
Ag in Luft	920-400 / -	923-1223	Zero Creep	/151/
Ag in He	1130 / -	1173-1223	Zero Creep	/151/
Ag	1031-1200 / -	?	?	/263/
Ag(100)	1920 / -	293	Subl.wärme	/39/
Ag(111)	1650 / -	293	Subl.wärme	/39/
Ag	1100 / -	1223	?	/222/
Ag	1120±65 / -	1234	Subl.wärme	/161/
Al in Vak.	1140±200 / -	453	Ausheilung	/161/
Al(100)	1909 / -	293	Subl.wärme	/39/
Al(111)	1648 / -	293	Subl.wärme	/39/
Al	1080±200 / -	933	Subl.wärme	/161/
Al	- / 45	293	Ben.winkel	/30/
Al	980 / -	723	Zero Creep	/222/
α -Al ₂ O ₃ (0001)	2970 / -	0	kalk.	/279/
Al ₂ O ₃	2559-0,784 T / -	T	MPGGM	/8/
Al ₂ O ₃	638 / -	?	?	/176/
Al ₂ O ₃	905 / -	2123	bek. γ_{ss} und ϕ	/81/
Al ₂ O ₃	1050±100 / -	1773	?	/81/
Al ₂ O ₃	560 / -	298	Lösungswärme	/81/
Al ₂ O ₃	30000-35000 / -	298	Dehnungsfreig.	/81/
Al ₂ O ₃	20000-50000 / -	298	Bruchenergie	/81/
Al ₂ O ₃	693 / -	298	Eintauchwärme	/81/
Al ₂ O ₃	$\gamma_{ss}=1913-0,611 T$ / -	T	MPGGM	/226/
Au	1400±65 / -	1573	Zero Creep	/39/
Au	1400 / -	1273	Zero Creep	/222/
Au(110)	2516 / -	293	Subl.wärme	/39/
Au(111)	2175 / -	293	Subl.wärme	/39/
Au	1390 / -	1336	Subl.wärme	/161/
Au	- / 45	293	Ben.winkel	/30/
Au in Luft	1780±10 / -	1048	Zero Creep	/161/
Au in Vak.	1450±80 / -	1243	Zero Creep	/161/
Au in He	1400±65 / -	1298	Zero Creep	/161/
Au in Vak.	1350±100 / -	1313	Zero Creep	/161/
Au in Luft	1240 / -	1223	Zero creep	/161/
Au in Luft	1390±80 / -	1241	Zero Creep	/161/
Au in He	$\gamma_{ss}=378$ / -	1300	Therm.Ätz.	/151/
Au in Vak.	$\gamma_{ss}=337$ / -	1123	Therm.Ätz.	/151/

Material	γ_{sv} in mJ/m ²	/ σ_c	Temperatur in K	Verfahren	Literatur
C(Graphit)	100000	/ -	298	Bruchenergie	/81/
C(Graphit)	50000	/ -	298	Dehnungsfreig.	/81/
C(Graphit)	122,5	/ -	298	Eintauchwärme	/81/
C(Diamant)					
(100)	7050	/ -	0	kalk.	/81/
C(Diamant)					
(110)	5500	/ -	0	kalk.	/81/
C(Diamant)					
(111)	3500	/ -	0	kalk.	/81/
C-LTI vor Implantation	-	/ 50	?	Ben.winkel	/44/
C-LTI nach Implantation	-	/ 28	?	Ben.winkel	/44/
Co in H ₂	1970±175	/ -	1627	Zero Creep	/161/
Co	1950±175	/ -	1768	kalk.	/161/
Co-Cr-Mo (Vitallium)	-	/22-26	?	Ben.winkel	/52/
Co-Cr-Mo glimmentladungsbehandelt (Vitallium)	-	/ >72	?	Ben.winkel	/52/
Cr in Ar	2500±300	/ -	1473	MPGGM	/161/
Cr in Ar	1440	/ -	1573	MPGGM	/161/
Cu in Vak.	1710±100	/ -	1273	Zero Creep	/161/
Cu in He	1770	/ -	1248	Zero Creep	/161/
Cu in Vak.	1750±89	/ -	1173	Zero Creep	/161/
Cu	1368-1650	/ -	?	?	/263/
Cu	1430	/ -	1323	Zero Creep	/39/
Cu	1780	/ -	1198	Zero Creep	/222/
Cu(100)	2892	/ -	293	Subl.wärme	/39/
Cu(111)	2499	/ -	293	Subl.wärme	/39/
Cu	-	/ 44	293	Ben.winkel	/30/
Fe	2080±110	/ -	1809	Subl.wärme	/161/
Fe-Cr-Ni (304)	$\gamma_{ss}=835$	/ -	1333	?	/222/
Mg(0001)	704	/ -	293	Subl.wärme	/39/
Nb in Vak.	2100±100	/ -	2523	Zero Creep	/161/
Nb in Vak.	2550±550	/ -	1773	MPGGM	/161/
Nb	2260±300	/ -	2740	Subl.wärme	/161/
Nb	-	/ 44	293	Ben.winkel	/30/
Ni in Ar	1820±180	/ -	1616	Zero Creep	/161/
Ni in Vak.	1860±190	/ -	1492	?	/161/
Ni	2280	/ -	1333	?	/222/
Ni in Ar	1810±180	/ -	1726	Subl.wärme	/161/
Ni	-	/ 45	293	Ben.winkel	/30/
Pd in Vak.	1520±30	/ -	2013	Zero Creep	/186/
PDMS	22,1	/ 24	?	Ben.winkel	/164/
PDMS	-	/ 27	?	Ben.winkel	/15/

Material	γ_{sv} in mJ/m ²	σ_c	Temperatur in K	Verfahren	Literatur
PDMS	20-22	/19-20	?	Ben.winkel	/203/
PE(LD)	33,1	/ 31	?	Ben.winkel	/200/
PE(HD)	34,6	/ -	?	Ben.winkel	/93/
PE	34	/30,6	293	Ben.winkel	/250/
PE	32,4	/ 31	?	Ben.winkel	/164/
PETP	41,3	/ 43	?	Ben.winkel	/200/
PETP	41,1	/ -	?	Ben.winkel	/91/
PETP	44,0	/43,4	293	Ben.winkel	/250/
PMMA	40,2	/ 39	?	Ben.winkel	/238/
PMMA	45,2	/ -	?	Ben.winkel	/93/
PMMA	44,3	/ -	293	Ben.winkel	/51/
PS	38,0	/33-43,3	?	Ben.winkel	/203/
PS	42,0	/ 43	?	Ben.winkel	/238/
PS	43,3	/43,2	293	Ben.winkel	/250/
PS	40,6	/ 33	?	Ben.winkel	/164/
PTFE	24	/ 18	?	Ben.winkel	/203/
PTFE	$\gamma_{sv}^d=22,2$	/ -	293	Ben.winkel	/51/
PTFE	$\gamma_{sv}^p=0$	/ -	293	Ben.winkel	/51/
PTFE	21,6	/ -	?	Ben.winkel	/166/
PTFE	19,6	/18,8	293	Ben.winkel	/250/
PVC	41,5	/ 39	?	Ben.winkel	/200/
PVC	39,6	/ 39	?	Ben.winkel	/165/
PU	-	/ 29	?	Ben.winkel	/44/
PU aliph.	38,6	/ -	?	Ben.winkel	/228/
PU aromat.	36,3	/ -	?	Ben.winkel	/228/
Pt in Vak.	2340±800	/ -	1583	?	/161/
Pt	1800±200	/ -	1946	Zero Creep	/161/
Pt	2100	/ -	1583	?	/151/
Pt	2200	/ -	1573	?	/222/
SiO ₂					
Quarz	410-1030	/ -	298	Rißfortpfl.	/81/
SiO ₂ (amorph)	290	/ -	1373-1573	Zero Creep	/239/
SiO ₂ (110)	925-0,193 T	/ -	T	Subl.wärme	/46/
Pyrexglas	-	/170	?	Ben.winkel	/203/
Pb-Glas	210	/ -	673-973	Zero Creep	/239/
Na-Glas	315	/ -	723-973	Zero Creep	/239/
Sn in Vak.	685	/ -	488	Zero Creep	/151/
Sn in H ₂	555	/ -	504	?	/161/
Sn	704	/ -	423	Zero Creep	/39/
Ta in Vak.	2680±500	/ -	1773	MPGGM	/187/
Ta	2500±500	/ -	3250	Subl.wärme	/161/
Ta	-	/ 42	293	Ben.winkel	/30/
Ta pol.	-	/27,2	?	Ben.winkel	/214/

Material	γ_{sv} in mJ/m ²	σ_c	Temperatur in K	Verfahren	Literatur
Ta glimm- entlad.beh.	-	/34,9	?	Ben.winkel	/214/
Ti in Vak.	1700	/ -	1873	Zero Creep	/187/
Ti	1690	/ -	1943	Subl.wärme	/161/
TiO ₂ (Rutil)	409-498	/ -	298	Eintauchwärme	/81/
TiO ₂ (Anatas)	504	/ -	298	Eintauchwärme	/81/
TiO ₂	800-0,167 T/	-	T	Subl.wärme	/81/
Zahnsbst.mit Häutchen	59,9±8,3	/ -	298	Ben.winkel	/282/
Zahnsbst.ohne Häutchen	84,6±7,8	/ -	298	Ben.winkel	/282/
Zahnsbst. (in vivo)	-	/30-40	310	Ben.winkel	/17/
Zn(0001)	859	/ -	293	Subl.wärme	/39/
Zn	830	/ -	693	Subl.wärme	/161/
Zn in He	830	/ -	653	Zero Creep	/161/
ZrO ₂	590	/ -	2123	kalk.	/81/
ZrO ₂	600	/ -	298	Eintauchwärme	/81/
ZrO ₂	190	/ -	298	Eintauchwärme	/81/
ZrO ₂	1227-0,3 T/	-	T	?	/227/

(PDMS: Polydimethylsiloxan PS: Polystyren PU: Polyurethan)

Tab.11.1: Oberflächenenergien und krit.Oberflächenspannung
fester Werkstoffe

Material	Y_{1v} in mJ/m ²	Y_{1v}^d in mJ/m ²	Y_{1v}^p in mJ/m ²	Temperatur in K	Autor
Ag	930	-	-	?	/263/
Ag	923	-	-	1268	/39/
Ag	916	-	-	1323	/271/
Ag	909	-	-	1373	/271/
Ag	902	-	-	1436	/271/
Ag(H ₂)	903-0,16(T-T _s)	-	-	T	/7/
Ag	795	-	-	1273	/301/
Al ₂ O ₃	580	-	-	2323	/39/
Al ₂ O ₃	690	-	-	2323	/7/
Au	1135	-	-	?	/263/
Cu	1240	-	-	?	/263/
Cu	1120	-	-	1413	/39/
Cu	1300	-	-	1473	/184/
Cu	1103	-	-	1404	/271/
Cu	1145	-	-	1423	/271/
Cu	1151	-	-	1473	/271/
Cu	1166	-	-	1488	/271/
Cu	1311-0,2(T-T _s)	-	-	T	/227/
Cu(He)	1360-0,21(T-T _s)	-	-	T	/7/
Cu	1150	-	-	1393	/301/
Decan	23,9	23,9	0	293	/166/
Dentalpor- zellan	365	-	-	?	/229/
Diiod- methan	50,8	48,5	2,3	293	/164/
Dodecan	25,4	25,4	0	293	/166/
Formamid	58,2	39,5	18,7	293	/164/
Glycerin	63,4	37,0	26,4	293	/164/
n-Hexa- decan	27,6	27,6	0	293	/164/
H ₂ O	73,9	23,4	50,5	?	/282/
H ₂ O	72,8	21,8	51,0	293	/164/
Ni	1924	-	-	1823	/184/
Ni	1754-0,28(T-T _s)	-	-	T	/227/
Ni(H ₂)	1778-0,38(T-T _s)	-	-	T	/7/
Ni	1600	-	-	1753	/301/
Octan	21,8	21,8	0	293	/166/
PE	28,1	-	-	413	/297/
PE	25,6	-	-	453	/297/
PMMA	32,0	-	-	413	/297/

Material	γ_{lv} in mJ/m ²	γ_{lv}^d in mJ/m ²	γ_{lv}^p in mJ/m ²	Temperatur in K	Autor
PMMA	28,9	-	-	453	/297/
SiO ₂	200-260	-	-	1673	/39/
SiO ₂	307+0,03(T-T _s)	-	-	T	/7/
Tetra- decan	26,7	26,7	0	293	/166/

($b=d\sigma/dT$ T_s:Schmelzpunkt)

Tab.11.2: Oberflächenenergien von flüssigen Phasen

EXPERIMENTELLER TEIL

12. Oberflächenenergien von Dentalwerkstoffen

In dem folgenden experimentellen Teil sollen sowohl Kunststoffe als auch keramische und metallische Werkstoffe untersucht werden. Das jeweils bei der Bestimmung der Oberflächenenergie verwendete Verfahren hängt ganz entscheidend von den Materialeigenschaften ab.

12.1 Oberflächenenergien von Metallen

Neben den EM-Legierungen kommen v.a. Co-Cr-, Ni-Cr-Legierungen und Ti im Dentalbereich zum Einsatz. Da NEM-Legierungen zur Bildung von Oxidschichten in physiologischer Umgebung neigen, erscheint es problematisch, ihre Oberflächeneigenschaften im unkorrodierten Zustand mit dem in vivo-Verhalten zu korrelieren. Bei Legierungen mit hohem EM-Anteil läßt sich die Körperverträglichkeit schon eher auf die Metalloberflächencharakteristika zurückführen, obwohl auch hier z.T. Korrosionserscheinungen zu befürchten sind.

Von den potentiellen Methoden zur Bestimmung von Oberflächenenergien sind folgende Verfahren von vorneherein auszuschließen:

- Bruchmechanische Verfahren sind ungeeignet, da bei Metallen i.d.R. plastische Verformungen auftreten. Ein sprödes Verhalten ist jedoch Voraussetzung für die Bestimmung der Bruchoberflächenenergie.
- Die Methode, über Benetzungsversuche γ_{sv} zu bestimmen, erscheint ebenfalls unpassend, da organische Flüssigkeiten und Wasser zu niedrige Oberflächenspannungen aufweisen. Bei metallischen Schmelzen hingegen existierte die Gefahr von Grenzflächenreaktionen. Aus dem gleichen Grunde ist es i.d.R. abzulehnen, auf Glasschmelzen zurückzugreifen. Zudem dürfte bei metallischen Flüssigkeiten und Glasschmelzen die Bestimmung des dispersiven und polaren Anteils der Oberflächenspannung Probleme schaffen.

12.1.1 Edelmetallegierungen

Die Oberflächenenergien reiner Metalle sind aus der Literatur hinlänglich bekannt, so daß nur Legierungen untersucht werden sollen. EM-Legierungen besitzen, wie ihr Name schon sagt, einen erheblichen Edelmetallanteil. Die Oberflächenenergie über eine kalorimetrische Messung von Lösungswärmen zu bestimmen, ist daher aus Kostengründen abzulehnen. Es existieren daneben noch weitere Argumente, die diese Methode nicht sinnvoll erscheinen lassen. Sie werden jedoch erst bei den NEM-Legierungen ausführlich besprochen.

Das einzig mögliche Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergien von EM-Legierungen ist demnach die Mehrphasengleichgewichtsmethode. Hierbei bestehen jedoch gewisse Einschränkungen, die bei der Auswahl der Edelmetallegierungen beachtet werden müssen. So wird neben der Kristallinität und der Isotropie auch die Einphasigkeit des zu untersuchenden Materials gefordert.

Ferner muß man einen geeigneten Hilfswerkstoff mit passendem Schmelzpunkt (-intervall) finden, bei dem keinerlei Diffusions- oder Reaktionserscheinungen festzustellen sind.

12.1.1.1 Materialauswahl

Für die folgenden Untersuchungen wurden von der Firma C.Hafner GmbH & Co (Pforzheim) freundlicherweise folgende Edelmetallegerierungen zur Verfügung gestellt:

- Orplid hart (OH ;hochgoldhaltige Gußlegierung)
- Elfenbeingold G2 (EG2 ;goldreduzierte Gußlegierung)
- Pangold (PG ;weiße EM-Legierung)
- Orplid Keramik 4 (OK4 ;hochgoldhaltige Aufbrennleg.)
- Cehadentor Keramik SF (CKSF ;goldred. Aufbrennleg.)
- Pangold Keramik (PGK ;weiße Aufbrennlegierung)

Material	Zusammensetzung in Gew.%							
	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Sn	In	Zn
Orplid hart	70,0	4,0	2,0	13,0	9,5	-	-	Rest
Elfenbein- gold G2	50,1	-	10,0	30,9	5,6	-	-	3,4
Pangold	5,0	-	23,0	59,0	12,0	-	-	Rest
Orplid Keramik 4	74,5	10,3	10,0	1,7	Rest		2,9	-
Cehadentor Keramik SF	44,8	0,5	42,3	-	Rest	3,8	8,5	-
Pangold Keramik	0,1	0,3	54,6	35,0	Rest	6,5	3,0	-

Tab.12.1: Zusammensetzung der untersuchten EM-Legierungen
(Firmenangaben)

Material	Dichte in mg/mm ³	Schmelzintervall in K	Bruchdehnung in %	Zugfestigkeit in MPa
OH	15,4	1213-1233	9-20	530-725
EG2	13,4	1143-1243	8-20	510-810
PG	10,8	1213-1293	11-17	480-770
OK4	17,8	1403-1548	5-23	440-695
CKSF	14,1	1473-1568	11-24	580-610
PGK	10,6	1473-1538	10-25	480-570

Tab.12.2: Eigenschaften untersuchter EM-Legierungen
(Firmenangaben)

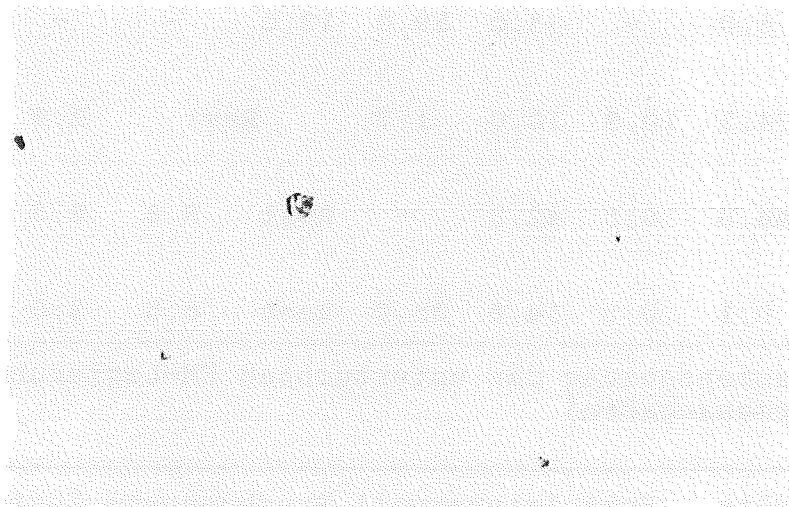
Die scheibchenförmigen Proben besaßen folgende Abmessungen:

Höhe: 2 mm

Durchmesser: 20 mm

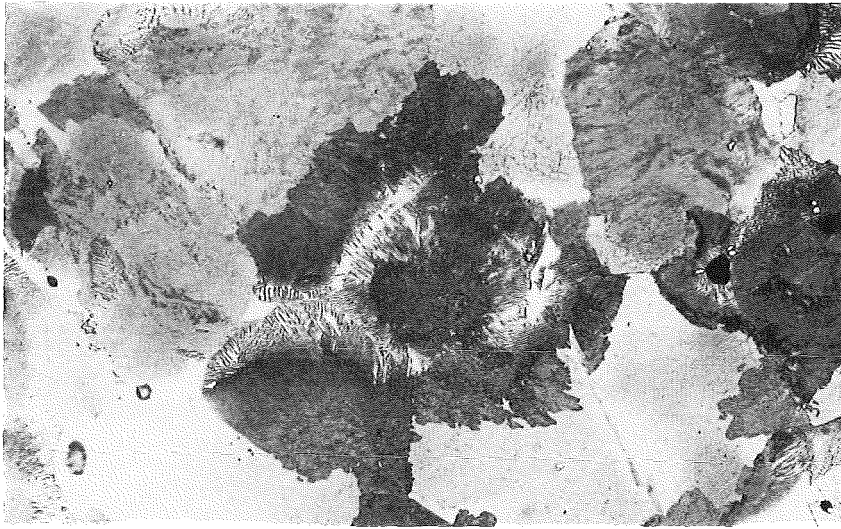
Bei der notwendigen Oberflächenpräparation wurden die EM-Legierungen zuerst mit SiC-Schleifpapier geschliffen und anschließend mit 6 μm , 3 μm , 1 μm und 0,25 μm Diamantspray poliert. In Abb.12.1 bis 12.6 ist das Gefüge der Legierungen bei Anlieferung dargestellt. Es ist zu betonen, daß sich die Gußproben möglicherweise nicht im Gleichgewicht befinden und nach längerem Glühen mehrphasig werden. In dem vorliegenden Gußzustand, der dem der Legierungen bei der Verwendung als Zahnersatzwerkstoff entspricht, ist nach Firmenangaben von einem weitgehend homogenen Gefüge auszugehen. I.d.R. sind neben Gußporen und Seigerungen nur vereinzelt Ausscheidungen feststellbar.

Nach eigenen Untersuchungen ist zwar nach einer Gasätzung meist eine einheitliche Färbung zu beobachten (Ausnahme: EG2), Inhomogenitäten im Mischkristall werden jedoch nach einer chemischen Ätzung in einem weit größeren Maße sichtbar wie ursprünglich angenommen. Die zum Teil recht inhomogene Verteilung wird durch Mikrosondenuntersuchungen bestätigt.



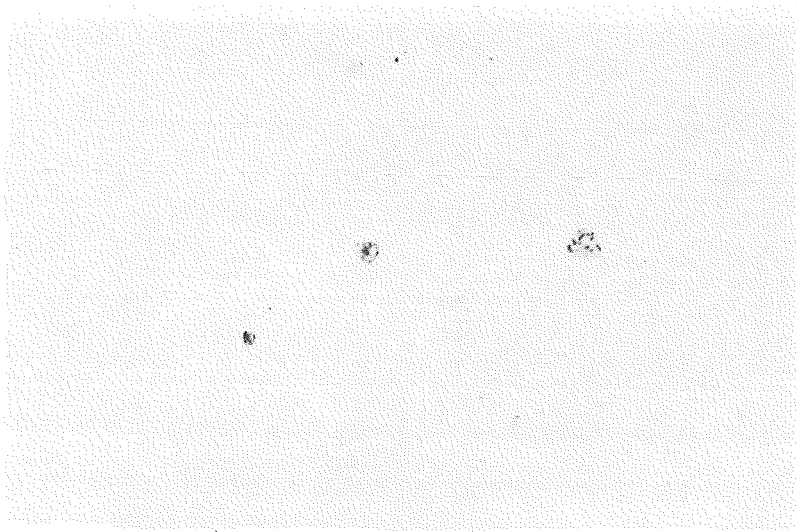
Vergrößerung: 500x

Abb.12.1a: Orplid hart im Anlieferungszustand (ungeätzt)



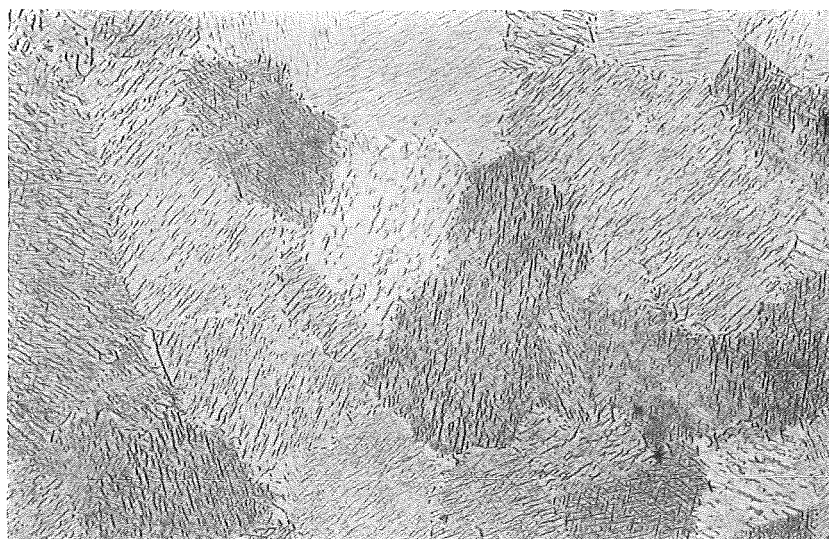
Vergrößerung: 500x

Abb.12.1b: Orplid hart im Anlieferungszustand (geätzt)



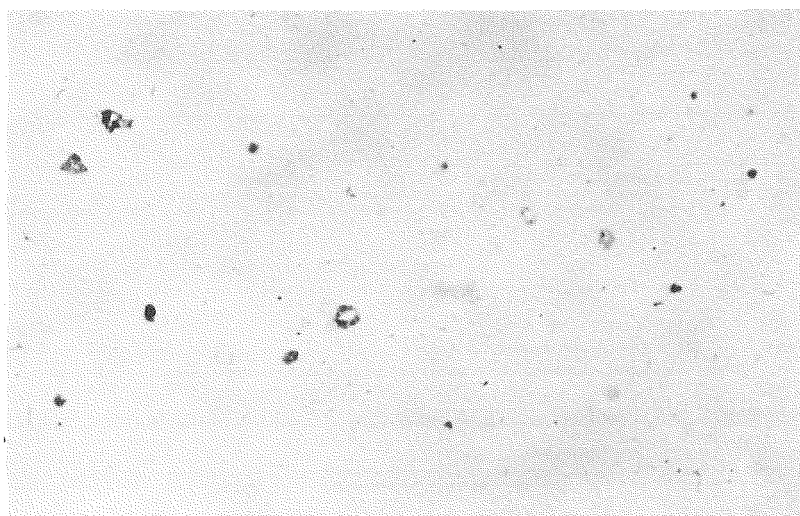
Vergrößerung: 500x

Abb.12.2a: Elfenbeingold G2 im Anlieferungszustand (ungeätzt)



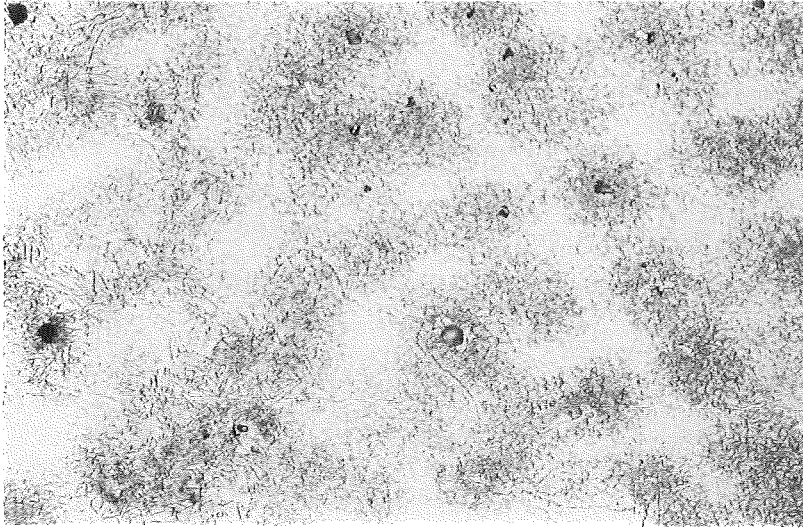
Vergrößerung: 500x

Abb.12.2b: Elfenbeingold G2 im Anlieferungszustand (geätzt)



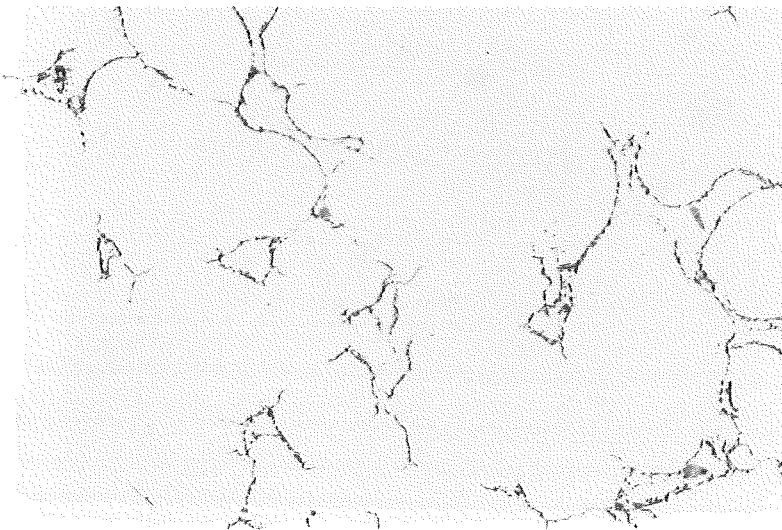
Vergrößerung: 500x

Abb.12.3a: Pangold im Anlieferungszustand (ungeätzt)



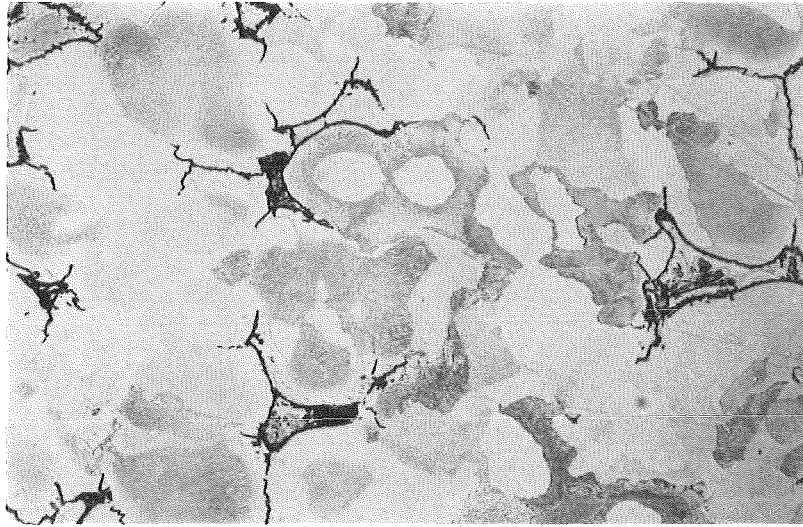
Vergrößerung: 500x

Abb.12.3b: Pangold im Anlieferungszustand (geätzt)



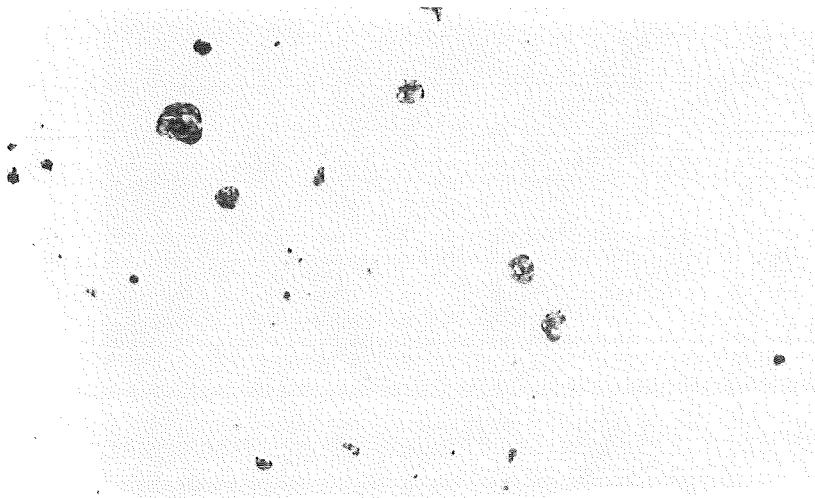
Vergrößerung: 500x

Abb.12.4a: Orplid Keramik 4 im Anlieferungszustand (ungeätzt)



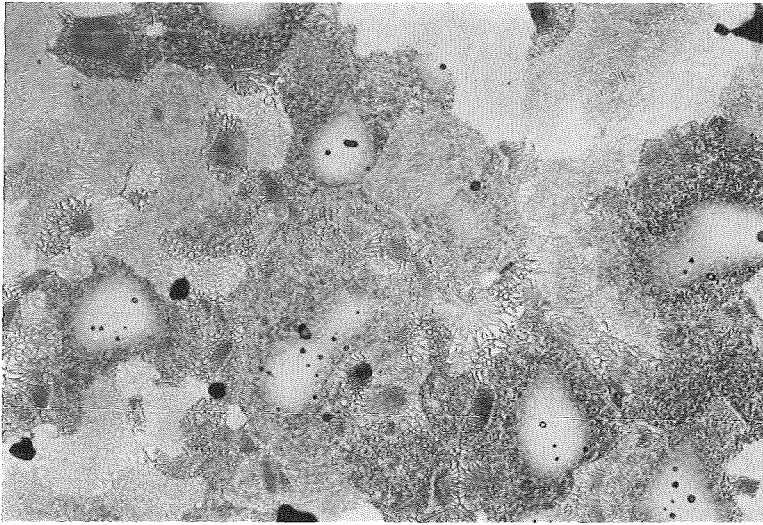
Vergrößerung: 500x

Abb.12.4b: Orplid Keramik 4 im Anlieferungszustand (geätzt)



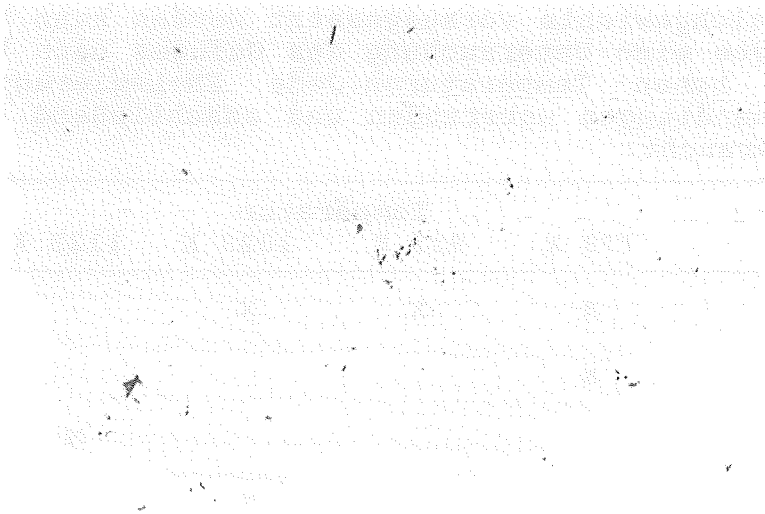
Vergrößerung: 500x

Abb.12.5a: Cehadentor Keramik SF im Anlieferungszustand (ungeätzt)



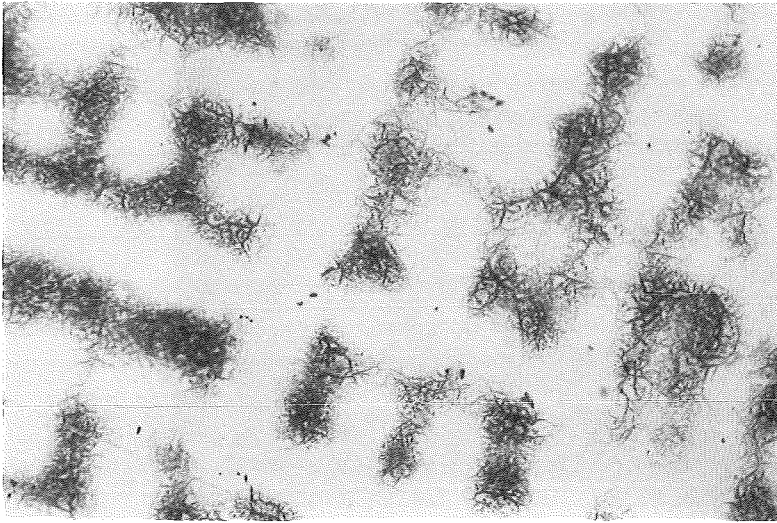
Vergrößerung: 500x

Abb.12.5b: Cehadentor Keramik SF im Anlieferungszustand (geätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.6a: Pangold Keramik im Anlieferungszustand (ungeätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.6b: Pangold Keramik im Anlieferungszustand (geätzt)

Da bei der Mehrphasengleichgewichtsmethode die Einphasigkeit bei den entsprechenden Versuchstemperaturen gefordert werden muß, interessiert v.a. das Gefüge der EM-Legierungen in einem Temperaturbereich, in dem eine ausreichende Diffusion zur Einstellung des Gleichgewichts vorausgesetzt werden kann. Aus diesem Grund erfolgte eine Untersuchung des Gefüges nach Wärmebehandlungen bei hohen Temperaturen. Jede EM-Legierung wurde folgenden Glühbehandlungen unterzogen und anschließend lichtmikroskopisch untersucht:

Dauer der Wärme- behandlung	Temperatur			
	773 K	923 K	1023 K	1123 K
60 min.	x	x	x	
240 min.	x			
420 min.				x
480 min.			x	

Tab.12.3: Wärmebehandlung der Edelmetallegierungen

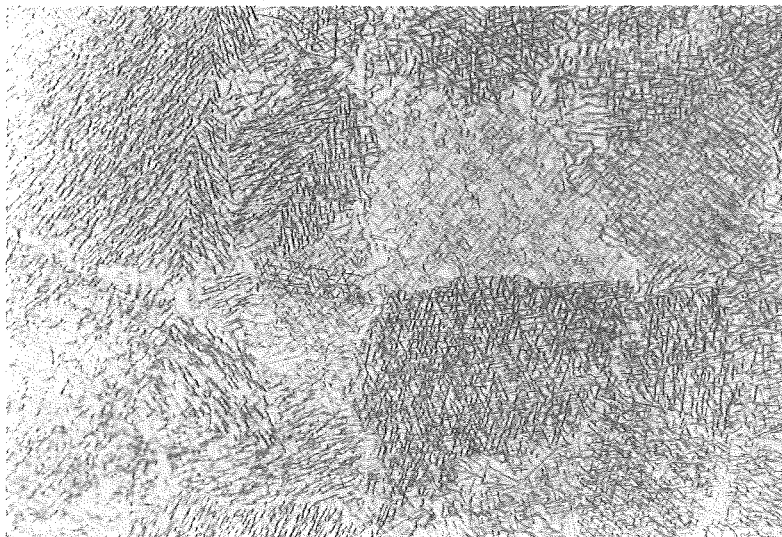
Zur Vermeidung einer Oxidation bei erhöhtem Temperaturen mußte man die Proben unter Schutzgasatmosphäre (He) einquarzen. Der Innendruck bei Raumtemperatur wurde dabei so gewählt, daß sich bei der jeweiligen Versuchstemperatur ein Normaldruck von einem bar einstellte. Nach Ablauf der Glühzeit erfolgte ein Abschrecken der eingequarzten EM-Proben. Man wollte damit gewährleisten, daß das Hochtemperaturgefüge eingefroren wird und weitgehend bis Raumtemperatur erhalten bleibt.

Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß mit Ausnahme von Orplid hart alle EM-Legierungen trotz der verschiedenen Wärmebehandlungen erhebliche Inhomogenitäten bzw. mehrere Phasen aufwiesen. Als Beispiel sind in Abb.12.7 -12.11 die Gefügestrukturen der EM-Legierungen nach einer Wärmebehandlung von sieben Stunden bei 1123 K aufgeführt. Das Verhalten der Legierung Orplid hart wird in Abhängigkeit von der Glühbehandlung in den Abb.12.12 -12.15 dargestellt. Man sieht daß mit steigender Versuchstemperatur eine Homogenisierung einsetzt. Für Temperaturen ab ca. 1023 K ist daher bei ausreichend langer Wärmebehandlung von einem weitgehend homogenen Gefüge auszugehen.



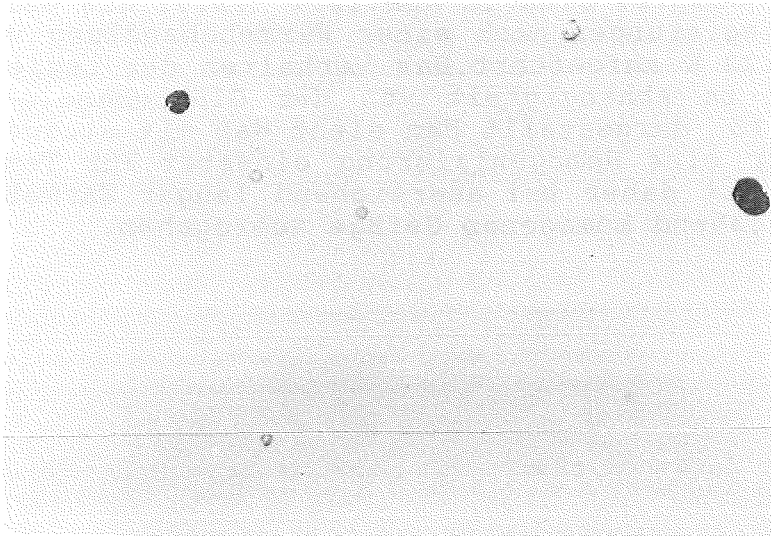
Vergrößerung: 500x

Abb.12.7a: Elfenbeingold G2 (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; ungeätzt)



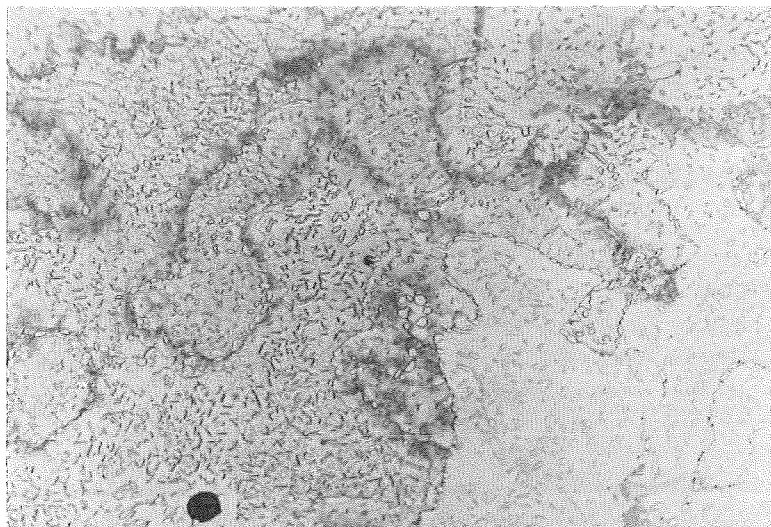
Vergrößerung: 500x

Abb.12.7b: Elfenbeingold G2 (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt)



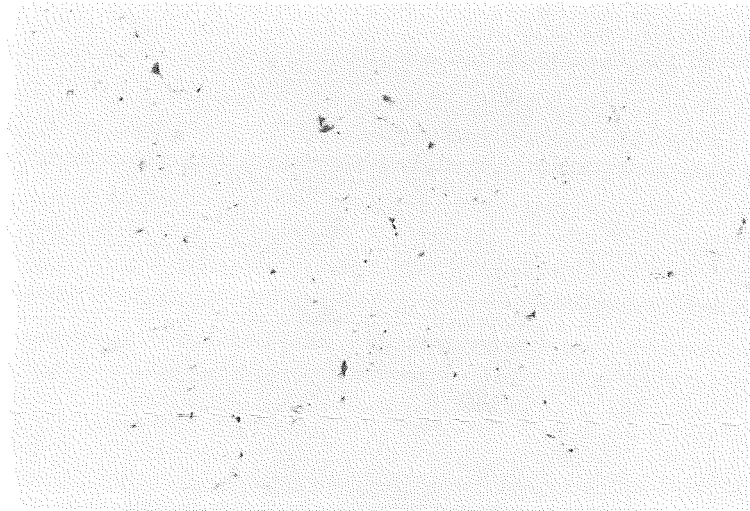
Vergrößerung: 500x

Abb.12.8a: Pangold (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; ungeätzt)



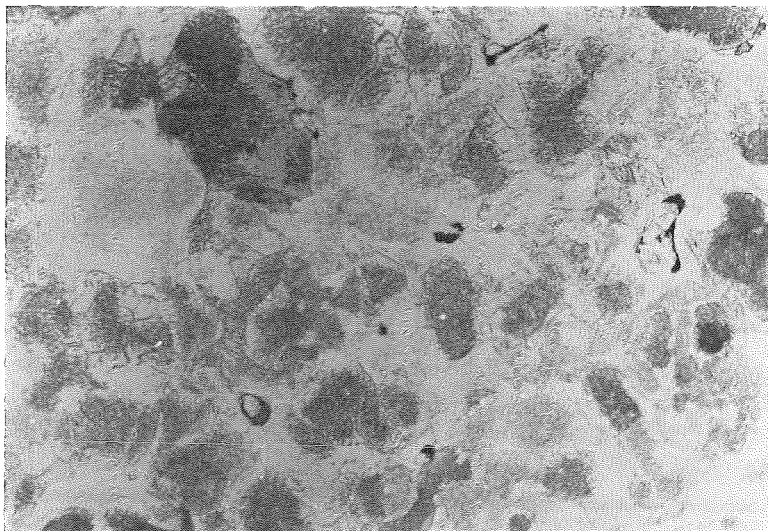
Vergrößerung: 500x

Abb.12.8b: Pangold (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K ; geätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.9a: Orplid Keramik 4 (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; ungeätzt)



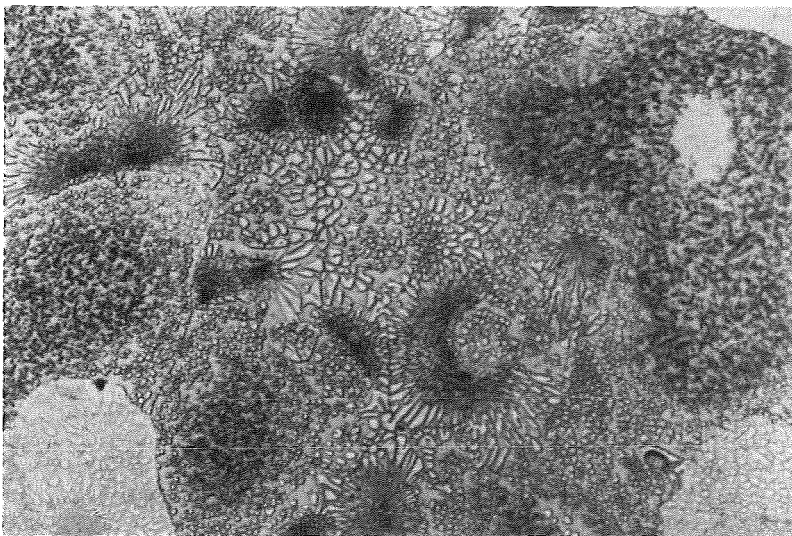
Vergrößerung: 500x

Abb.12.9b: Orplid Keramik 4 (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt)



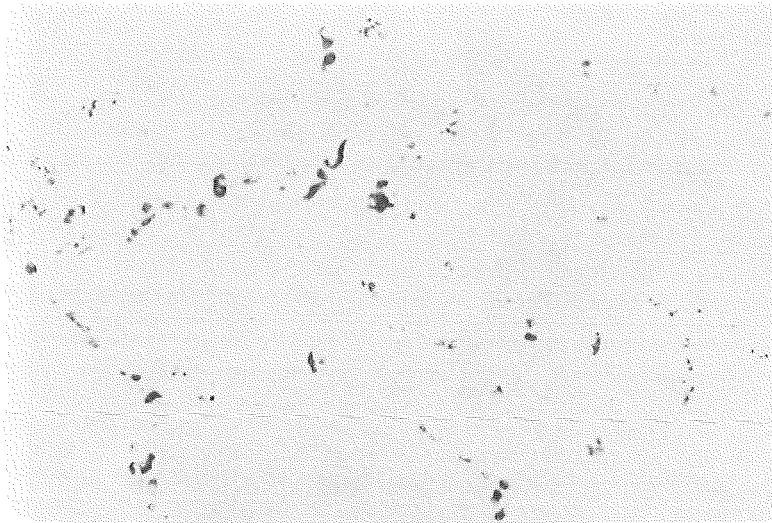
Vergrößerung: 500x

Abb.12.10a: Cehadentor Keramik SF (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; ungeätzt)



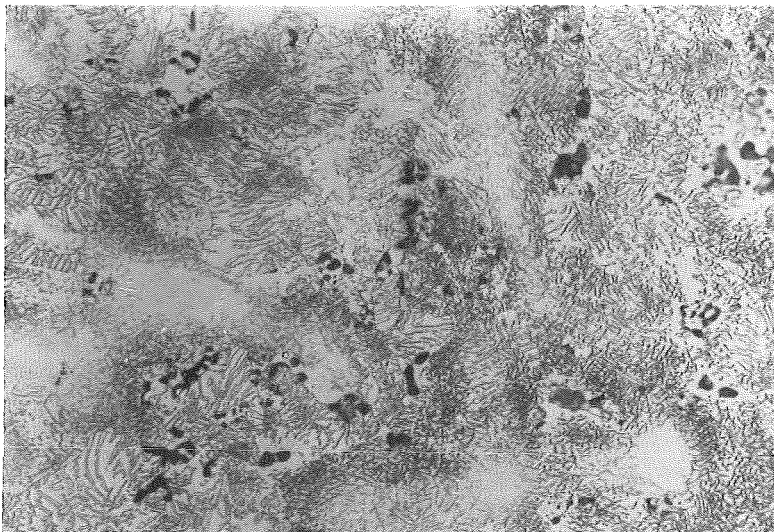
Vergrößerung: 1000x

Abb.12.10b: Cehadentor Keramik SF (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt)



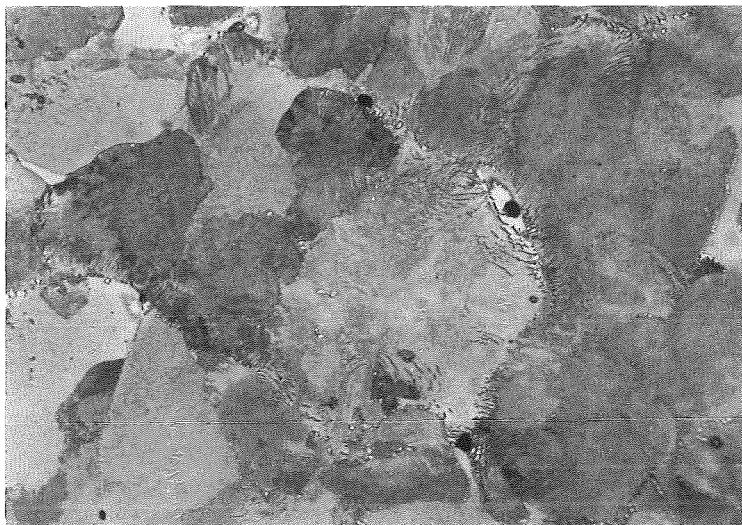
Vergrößerung: 500x

Abb.12.11a: Pangold Keramik (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; ungeätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.11b: Pangold Keramik (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt)



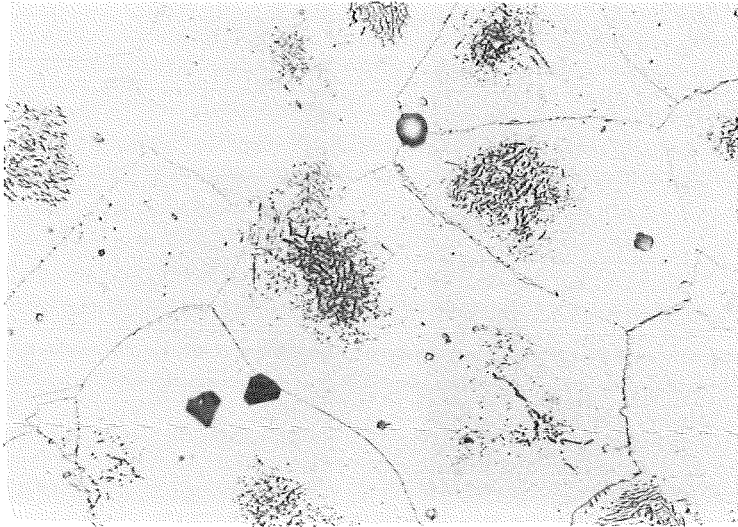
Vergößerung: 500x

Abb.12.12: Orplid hart (Wärmebehandlung: 4 Stunden bei 773 K ; geätzt)



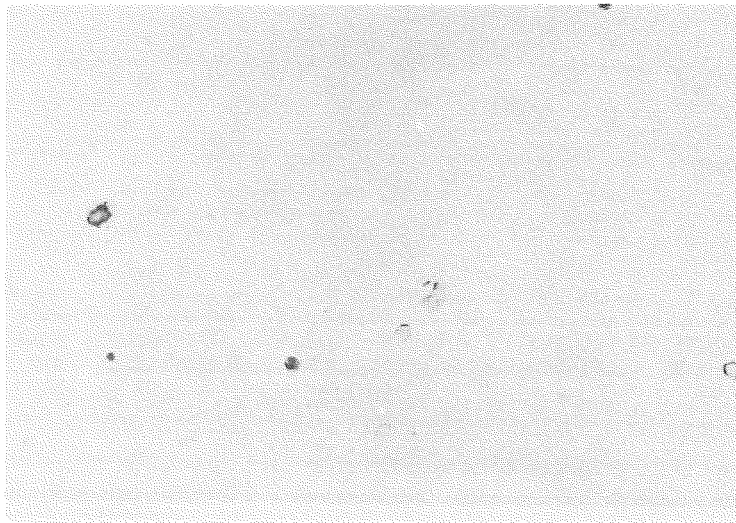
Vergößerung: 500x

Abb.12.13: Orplid hart (Wärmebehandlung: 1 Stunde bei 923 K ; geätzt)



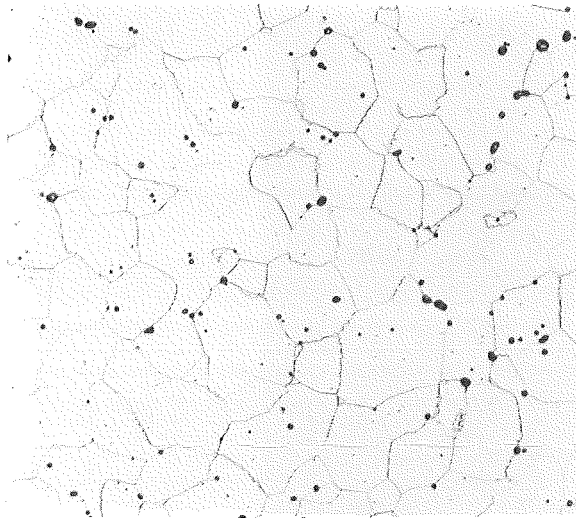
Vergrößerung: 500x

Abb.12.14: Orplid hart (Wärmebehandlung: 8 Stunden bei 1023 K ; geätzt)

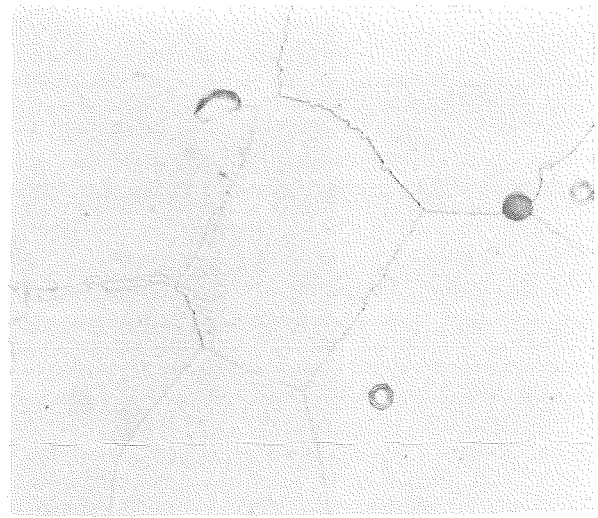


Vergrößerung: 500x

Abb.12.15a: Orplid hart (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K ; ungeätzt)

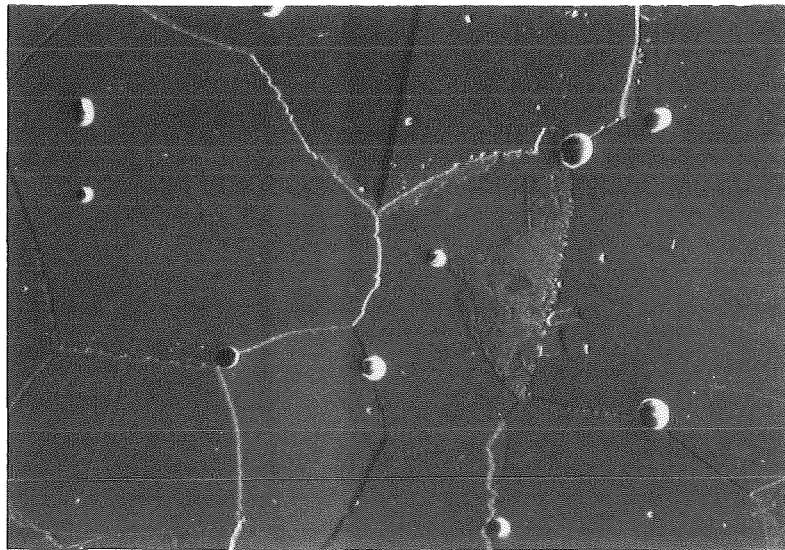


Vergrößerung: 100x



500x

Abb.12.15b: Orplid hart (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.15c: Orplid hart (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K; geätzt ; REM-Aufnahme)

Die homogenen EM-Proben der Legierung Orplid hart wurden diffraktometrisch untersucht. Man kann danach von einem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter ($a=3,975 \cdot 10^{-10}$ m) ausgehen.

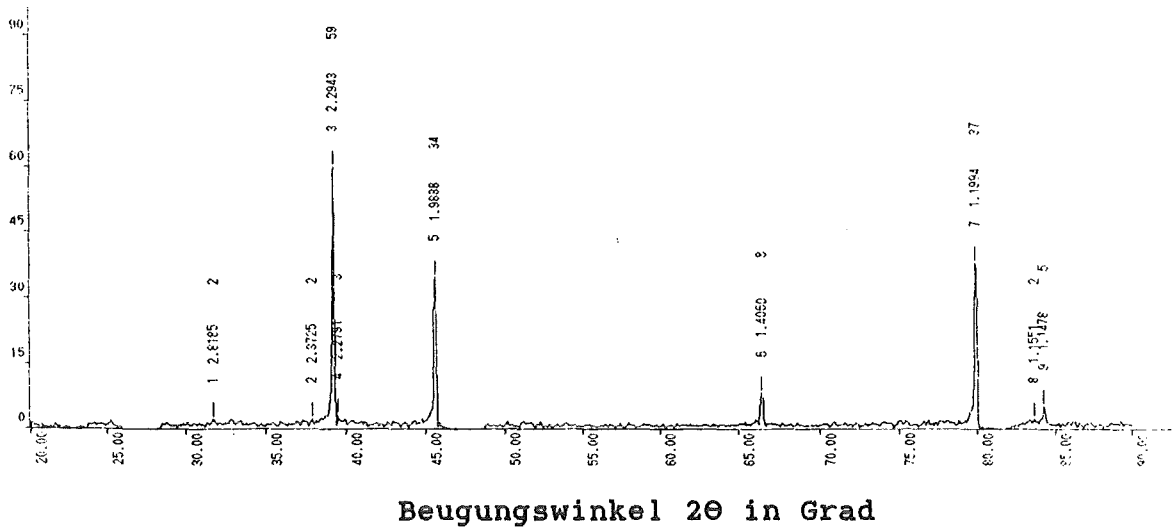


Abb.12.16: Röntgenfeinstruktur einer homogenen Probe der Legierung Orplid hart (Wärmebehandlung: 7 Stunden bei 1123 K)

Parallel zu den Wärmebehandlungen erfolgte die Suche nach einem geeigneten Hilfswerkstoff. Es wurden hierbei verschiedene Gläser in Kontakt mit den EM-Legierungen getestet. Die Zusammensetzung dieser Gläser ist in Tab.12.4, die Eigenschaften in Tab.12.5 nachzulesen.

Zusammensetzung in Gew.%	Material			
	Glas 123	Glas 167	Glas W	Glas 368
SiO ₂	52	44	50	56
B ₂ O ₃	16	17	17	6,5
PbO	10	-	-	-
MgO	-	-	-	1,9
Na ₂ O	8	11	12	5,8
BaO	-	-	5	-
Al ₂ O ₃	6	8,3	-	12
ZrO ₂	5	-	-	-
Li ₂ O	3	-	-	-
K ₂ O	-	17	5	-
CaO	-	2,3	-	18
TiO ₂	-	-	5	-
CoO	-	-	3	-
Fe ₂ O ₃	-	-	3	-

Tab.12.4: Zusammensetzung der gewählten Gläser nach Firmenangaben (Glas 123: Fa Degussa ; Glas 167: Fa Degussa ; Glas W: Fa Weika Armaturen,CH ; Glas 368: Fa Degussa)

Eigenschaften	Glas 123	Glas 167	Glas W	Glas 368
WAK* in 10 ⁻⁶ /K	5,8	15	9,8	7,6
Dichte in mg/mm ³	2,6	2,5	2,7**	2,5
Erweichungs- beginn in K	873	918	923**	1103

(WAK*: lin.therm.Ausdehnungskoeffizient

** : Messung wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe (IMF I) durchgeführt)

Tab.12.5: Eigenschaften der gewählten Gläser (nach Firmenangaben)

Für die Versuche stellte man Glaszylinder auf polierte Metallunterlagen. Sie wurden unter Schutzgas bei einer Temperatur von

1123 K erschmolzen. Nach einem Zeitraum von mehreren Stunden erfolgte das Abheizen des Benetzungssystems und die Proben konnten bezüglich möglicher Diffusionserscheinungen untersucht werden. Es ergab sich bei der makroskopischen Beurteilung der verschiedenen Kombinationen folgendes Bild:

OH-Glas 167:	Kontaktfläche nicht sichtbar keine Haftung gute Benetzung
OH-Glas W:	Kontaktfläche leicht sichtbar keine Haftung schlechte Benetzung
OH-Glas 368:	Kontaktfläche leicht sichtbar keine Haftung schlechte Benetzung Verfärbungen im Glas
EG2-Glas 123:	Kontaktfläche gut sichtbar keine Haftung schlechte Benetzung leichte Verfärbungen im Glas
EG2-Glas 167:	Kontaktfläche nicht sichtbar keine Haftung gute Benetzung leichte Verfärbungen im Glas
EG2-Glas W:	Kontaktfläche gut sichtbar keine Haftung gute Benetzung
PG-Glas 167:	Kontaktfläche nicht sichtbar keine Haftung gute Benetzung
PG-Glas W:	Kontaktfläche leicht sichtbar keine Haftung schlechte Benetzung
PG-Glas 368:	Kontaktfläche gut sichtbar keine Haftung schlechte Benetzung Verfärbungen im Glas
OK4-Glas 123:	Kontaktfläche leicht sichtbar keine Haftung gute Benetzung
OK4-Glas 167:	Kontaktfläche nicht sichtbar gute Haftung gute Benetzung
OK4-Glas W:	Kontaktfläche leicht sichtbar sehr gute Haftung schlechte Benetzung

CKSF-Glas 123: Kontaktfläche gut sichtbar
keine Haftung
gute Benetzung

CKSF-Glas 167: Kontaktfläche nicht sichtbar
gute Haftung
gute Benetzung

CKSF-Glas W: Kontaktfläche nicht sichtbar
sehr gute Haftung
schlechte Benetzung

PGK-Glas 167: Kontaktfläche leicht sichtbar
keine Haftung
gute Benetzung

PGK-Glas W: Kontaktfläche leicht sichtbar
keine Haftung
gute Benetzung

PGK-Glas 368: Kontaktfläche leicht sichtbar
keine Haftung
schlechte Benetzung
Verfärbungen im Glas

Die Ergebnisse einer anschließenden Röntgenfluoreszenzanalyse der Metallunterlagen und der Glastropfen zeigten folgende Veränderungen gegenüber den Untersuchungen an Werkstoffpaarungen vor den Wärmebehandlungen:

OH-Glas 167: Metall: -
Glas: -

OH-Glas W: Metall: Co *
Glas: Zn *

OH-Glas 368: Metall: -
Glas: Zn *

EG2-Glas 123: Metall: Pb *
Glas: -

EG2-Glas 167: Metall: -
Glas: -

EG2-Glas W: Metall: Co *
Glas: -

PG-Glas 167: Metall: -
Glas: -

PG-Glas W: Metall: Co *
Glas: -

PG-Glas 368: Metall: -
Glas: -

OK4-Glas 123:	Metall: Pb *
	Glas: In *
OK4-Glas 167:	Metall: -
	Glas: In *
OK4-Glas W:	Metall: -
	Glas: In *
CKSF-Glas 123:	Metall: Pb *
	Glas: In *
CKSF-Glas 167:	Metall: -
	Glas: In *
CKSF-Glas W:	Metall: Co *
	Glas: In *
PGK-Glas 167:	Metall: -
	Glas: -
PGK-Glas W:	Metall: -
	Glas: -
PGK-Glas 368:	Metall: -
	Glas: -

* : betreffendes Element wurde (verstärkt) festgestellt
 - : keine Veränderungen bemerkbar

Bei CKSF erscheint es problematisch, ein geeignetes Glas zu finden, da der hohe Anteil an dem Haftoxidbildner In offensichtlich dazu führt, daß In ins Glas diffundiert. Diese Aussage läßt sich auch für OK4 treffen. Bei PGK findet entweder tatsächlich keine Diffusion statt oder sie ist so gering, daß sie mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse noch nicht analysiert werden kann. Bei PG und EG2 sind nach den vorliegenden Ergebnissen keine Probleme zu erwarten. Dagegen ist für OH möglicherweise die Zn-Abgabe ein einschränkendes Kriterium bei der Wahl eines passenden Glases.

Über die untersuchten Gläser lassen sich folgende Aussagen treffen: Das Glas 123 erscheint wegen des Pb-Gehalts ungeeignet, während für die Gläser 167 und 368 bisher keine Negativmerkmale festzustellen waren. Das Glas der Firma Weika scheidet für die weiteren Untersuchungen wegen der Gefahr der Co-Diffusion aus.

Es kommen somit nach den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse für den weiteren Verlauf nur noch die Kombinationen

OH -Glas 167
 EG2-Glas 167
 PG -Glas 167
 PG -Glas 368
 PGK-Glas 167
 PGK-Glas W
 PGK-Glas 368

in Betracht. Diese Metall-Glas-Systeme wurden einer abschließenden AES-Untersuchung unterzogen. Eine Diffusion von Glaselementen in die Metallunterlagen war dabei nicht nachweisbar.

Man kann resümierend feststellen, daß nach den Resultaten der Wärmebehandlungen und der Benetzungsversuche nur das System Orplid hart-Glas 167 für die Mehrphasengleichgewichtsmethode geeignet erscheint. Die Oberflächenenergien der anderen fünf EM-Legierungen lassen sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmen.

12.1.1.2 Benetzungsversuche im System Orplid hart-Glas 167

a) Präparation

Für die folgenden Benetzungsversuche (Methode des liegenden Tropfens) mußten die durch Wärmebehandlung homogenisierten Proben der Legierung Orplid hart mit SiC-Schleifpapier geschliffen und bis $0,25 \mu\text{m}$ (Diamantspray) poliert werden. Anschließend erfolgte eine gründliche Reinigung im Ultraschallbad. Der Einfluß von Rauigkeiten und Kontaminationsschichten auf den Benetzungswinkel sollte mit dieser Vorgehensweise möglichst gering gehalten werden.

Das in Pulverform vorliegende Glas erschmolz man in einem Pt-Tiegel. Es wurde in vorgewärmte Kohlenstoffkokillen gegossen. Durch den langsamen Abkühlungsprozeß von 24 Stunden war es möglich, rißfreie Glasbolzen herzustellen. Sie wurden in ca. 25 bis 30 mm lange Zylinder zersägt und zu ungefähr 4 mm dicken Stäben gezogen. Man mußte diese anschließend kürzen und auf einen Durchmesser von 3 mm und eine Höhe von 4 mm herunterschleifen. Es wurde dadurch sichergestellt, daß die sich bei den Benetzungsversuchen auf der Unterlage bildenden Tropfen nicht bis oder über den Metallrand hinausflossen und eine Auswertung verhinderten. Ferner war bei zu hohen Proben ein seitliches Wegkippen beim Erweichen nicht zu verhindern. Zu niedrige Zylinder hingegen führten zu nicht rotationsellipsoiden Tropfenformen, so daß eine Berechnung des Benetzungswinkels θ über die Tropfengeometrie nicht möglich gewesen wäre. Auch sollte der Einfluß des Tropfengewichts auf die Form durch ein kleines Materialvolumen möglichst gering gehalten werden.

Um eventuelle Abdampfverluste feststellen zu können, wurden die Glaszylinder vor Versuchsbeginn gewogen. Eine unkontrollierte Beeinflussung des Benetzungssystems war wiederum durch eine abschließende Reinigung im Ultraschallbad zu vermeiden.

b) Versuchsaufbau

Zur Messung des Benetzungswinkels eines Tropfens auf einer Werkstoffunterlage steht am Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe die folgende Benetzungsapparatur zur Verfügung (vgl. Abb. 12.17):

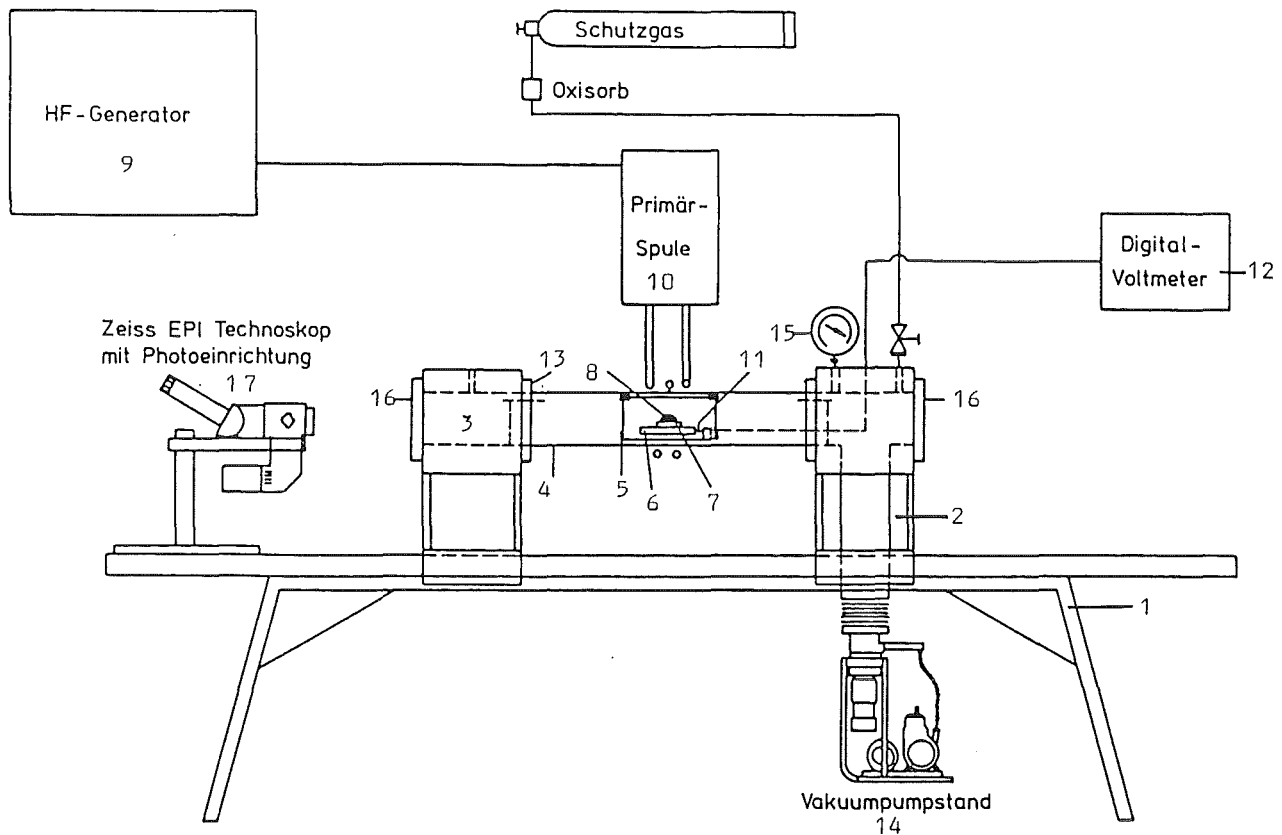
Auf einem Tisch (1) sind zwei Stahlträger (2) befestigt, auf die zwischen zwei Endköpfen (3) ein Quarzrohr (4) montiert ist. In dem Quarzrohr befindet sich ein Graphitsuszeptor (5), der als Sekundärspule verwendet wird, und ein Graphittisch (6), auf welchen man das zu untersuchende System plaziert. Das System besteht im vorliegenden Fall aus einer Edelmetallunterlage (7)

und einem darauf befindlichen Glaszylinder (8). Ein regelbarer Hochfrequenzgenerator (9 ; Fa.EMA Elektromaschinen KG Schulze & Co Typ HGR 2, Leistung 15 kW, Arbeitsfrequenz 335 kHz) beheizt während der Versuche eine um das Quarzrohr geführte Primärspule (10). Durch ihr Primärfeld wird im als Sekundärspule dienenden Suszeptor induktiv eine Erwärmung erreicht. Die jeweilige Temperatur kann dabei durch ein Thermoelement (11 ; Pt10%Rh-Pt bzw. Pt30%Rh-Pt6%Rh), das in einer Bohrung am Graphittisch angebracht ist, an einem entsprechend geeichten Millivoltmeter (12) abgelesen und falls nötig über die Steuerung des HF-Generators korrigiert werden.

Damit die Benetzungsversuche sowohl unter Vakuum als auch unter Schutzgas gefahren werden können, ist das Quarzrohr über wassergekühlte Vakuumdichtungen (13) mit den Endköpfen verbunden. Unter dem rechten Träger in Abb.12.17 ist ein Vakuumpumpstand (14) angeflanscht. Mit ihm ist es möglich, den Rezipienten nach dem Einrichten der Probe auf $\leq 10^{-4}$ mbar zu evakuieren. Der entsprechende Druck läßt sich an einem Manometer (15) und über zwei Druckmeßdosen an einem Vakuummeßgerät ablesen. Für die Versuche in Schutzgasatmosphäre ist das jeweilige Gas über eine Oxisorbereinrichtung (zur Reinigung vom restlichen Sauerstoff) und ein Nadelventil an dem rechten Endkopf angeschlossen. Es ist möglich, Benetzungsversuche unter strömender Schutzgasatmosphäre durchzuführen.

Zum Beobachten, Fotografieren und Auswerten der Benetzungsversuche befinden sich an den beiden äußeren Enden der Endköpfe Quarzglasscheiben (16). Durch das linke Glas wird die Probe während des Versuchs mit einem Zeiss EPI-Technoskop (17) beobachtet und fotografiert. Die andere ermöglicht mit einer dahinter befindlichen Lichtquelle die zur Gegenlichtaufnahme notwendige Ausleuchtung des Benetzungssystems. Allerdings ist (aufgrund ausreichender Eigenstrahlung der Probe und des Suszeptors bei hohen Temperaturen) die Beleuchtung nur bei relativ niedrigen Temperaturen wie im vorliegenden Fall erforderlich.

Die Probe kann durch das Öffnen einer der beiden Scheiben in die Benetzungsapparatur eingeführt und auf dem Graphittisch eingerichtet werden.



- | | |
|---------------------------|------------------------|
| (1) Tisch | (10) Primärspule |
| (2) Stahlträger | (11) Thermoelement |
| (3) Endköpfe | (12) Millivoltmeter |
| (4) Quarzrohr | (13) Vakuumdichtungen |
| (5) Graphitsuszeptor | (14) Vakuumpumpstand |
| (6) Graphittisch | (15) Manometer |
| (7) Metallunterlage | (16) Quarzglasscheiben |
| (8) Glaszylinder | (17) EPI-Technoskop |
| (9) Hochfrequenzgenerator | |

Abb.12.17: Benetzungsapparatur

c) Versuchsablauf

Benetzungsversuche werden i.d.R. an Werkstoffsystemen durchgeführt, bei denen ein Material flüssig ist und ein anderes einen festen Aggregatzustand einnimmt. In dem hier vorliegenden Fall diente die EM-Legierung als Unterlage.

Die Glaszylinder, die man auf die Metallprobe stellte, wurden vor den Versuchen gewogen, vermessen und im Ultraschallbad gereinigt. So konnte man später die mit diesen Werten errechnete Dichte des Tropfens mit theoretischen Daten vergleichen und feststellen, ob sich der Tropfen rotationsellipsoid ausgebildet

hatte. Nur unter dieser Voraussetzung entsprachen die ermittelten Benetzungswinkel den tatsächlichen Gegebenheiten.

Nachdem die gereinigte Metallunterlage mit dem darauf befindlichen Zylinder in die Mitte des waagrecht justierten Graphitischen gelegt worden ist, wurde die Apparatur vakuumdicht verschlossen und der Rezipient mit der Pumpe evakuiert. Anschließend erfolgte das Fluten der Anlage mit 6,0 Ar. Durch dreimalige Wiederholung der Evakuierung und Flutung sollte eine möglichst reine Schutzgasatmosphäre geschaffen werden. Um ein nachfolgendes Eindringen von Bestandteilen der Umgebungsatmosphäre zu unterbinden, wurden die Benetzungsversuche unter strömendem hochreinen Ar-Gas durchgeführt.

Mit dem Ende der Aufheizphase ($t=0$) begann der eigentliche Benetzungsversuch, der spätestens nach $t=180$ min endete. Während dieses Zeitraums blieb die Versuchstemperatur konstant (± 5 K), um die Abhängigkeit des Benetzungswinkels von der Zeit erfassen zu können. Die Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von der Temperatur konnte durch entsprechende Variation der Versuchstemperaturen ermittelt werden. Als tiefste Temperatur wählte man diejenige, bei der einerseits der Zylinder sich gerade durch sein Eigengewicht zu verformen begann und in einem Zeitraum von maximal 180 min einen auswertbaren Tropfen bildete und andererseits eine Diffusion in der Unterlage zur Gleichgewichtsausbildung möglich war. Die obere Grenze bei den Benetzungsversuchen war zum einen dadurch gegeben, daß die Abdampfverluste des Tropfenmaterials wegen ihres Einflusses auf den Benetzungswinkel θ vernachlässigbar bleiben mußten. Zum anderen durfte die Werkstoffunterlage nicht erweichen.

Zur fotografischen Darstellung der einzelnen Phasen der Tropfenbildung wurden hochempfindliche Filme verwendet. Das Benetzungssystem war zu Beginn eines jeden Versuchs in situ abzulichten, um einen Vergleich der Abmessungen auf der Fotografie mit den vorher gemessenen Daten für die Höhe und den Durchmesser des Zylinders zur Hand zu haben. Man konnte damit die Vergrößerung der Aufnahmen bestimmen. Nach dem Erreichen des zeitlichen Nullpunkts des Experimentes, dem Ende der Aufheizphase, wurde der weitere Versuchsablauf fotografisch festgehalten. Die Aufnahmen zeigten dabei den jeweiligen Schattenriß des Tropfens auf der Metallunterlage.

Je nach System und Versuchstemperatur war ein gewisser Zeitraum notwendig, bis sich der Zylinder gleichmäßig aufgeheizt hatte und einen auswertbaren rotationsellipsoiden Tropfen bildete. Im weiteren Verlauf änderte sich seine Form bis zum Erreichen des Gleichgewichtswinkels θ . Man konnte das Experiment beenden, sobald der Kontaktwinkel sich nicht mehr änderte. Andere Abbruchkriterien waren eine Versuchsdauer von 180 min und eine derart gute Benetzung, die fotografisch nicht mehr auswertbar war.

d) Auswertung der Benetzungsversuche

Es wurden von den belichteten und entwickelten Filmen Papierabzüge hergestellt, die den Schattenriß der Proben in den einzelnen Versuchsphasen zeigten. Der Verkleinerungsfaktor v dieser

Bilder errechnete sich aus den Originalabmessungen des Zylinders und der Höhe und dem Durchmesser seiner Abbildung:

$$v = 1/2 (\text{Originalhöhe/Bildhöhe} + \text{Originaldurchm./Bilddurchm.})$$

Man stützte sich bei der Berechnung des Benetzungswinkels auf die Geometrie des Tropfens, die mit Hilfe eines Koinzidenzmaßstabes (Genauigkeit von 1/10 mm) bestimmt wurde. Desweiteren mußten die Eingabeparameter Gewicht des Tropfens und der Verkleinerungsfaktor v (s.o.) bekannt sein.

Aufgrund des relativ niedrigen Schmelzintervalles von Orplid hart und seines schmalen Homogenitätsbereiches (oberhalb ungefähr 1023 K bis zum Erweichen) war der Benetzungswinkel für das vorliegende System in einem Bereich von 1023 bis 1123 K zu ermitteln.

Im System Orplid hart-Glas 167 war eine gute Benetzung feststellbar ($\theta < 90^\circ$). Demzufolge läßt sich nur der Benetzungswinkel ermitteln (Tab.12.6). Die Oberflächenspannung der flüssigen Glasphase in Abhängigkeit von der Temperatur mußte anderweitig bestimmt werden:

Aufgrund der stark homöopolaren Bindung im SiC wurden polierte Siliciumcarbidscheibchen als Unterlage für weitere Benetzungsversuche zur Ermittlung von σ_{lv} des Glases herangezogen. Ziel war es, über eine schlechte Benetzung in diesem System die Oberflächenenergie des Tropfenmaterials der Berechnung über die Methode des liegenden Tropfens zugänglich zu machen. Die Annahme $\theta > 90^\circ$ wurde durch Benetzungsergebnisse laut Tab.12.7 bestätigt. Bei höheren Temperaturen als 973 K wird die Benetzung jedoch zunehmend besser, so daß eine Berechnung von σ_{lv} für $T > 973$ K unterbleiben mußte.

Temperatur in K	Benetzungswinkel in Grad	Atmosphäre	Unterlage	fl.Phase
1023	72,33±2,0	6,0 Ar	OH	Glas 167
1123	67,08±0,8	6,0 Ar	OH	Glas 167

(Die angegebenen Daten für θ sind Mittelwerte aus mehreren unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen.)

Tab.12.6: Benetzungsergebnisse im System Orplid hart-Glas 167

Temperatur in K	Benetzungsw. in Grad	Oberflächensp. in J/m ²	Benetzungssystem
953	162,4±5,1	0,6085±0,05	SiC/Glas 167
973	160,1±1,8	0,5846±0,01	SiC/Glas 167

(Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus mehreren unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen. Reaktionen im System wurden nicht festgestellt.)

Tab.12.7: Benetzungsergebnisse im System SiC-Glas 167
(SiC -Scheibchen der Fa Elektroschmelzwerk Kempten
GmbH; Prod.Nr.08017246, Qualität HD)

Die mit Tab.12.7 berechnete lineare Temperaturfunktion für die Oberflächenenergie der flüssigen Phase lautet:

$$Y_{1v}(T) = 1,7473 - 1,195 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J/m}^2 \quad (T > \text{Erweichungstemperatur})$$

$$Y_{1v}(1023 \text{ K}) = 0,525 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{1v}(1123 \text{ K}) = 0,405 \text{ J/m}^2$$

Nach einem Vergleich mit Literaturdaten über Oberflächenspannungen bei höheren Temperaturen (1273-1573 K: $\sigma_{1v} \approx 0,250 - 0,300 \text{ J/m}^2$; /220/) erscheinen die ermittelten Werte plausibel. Bemerkenswert ist der starke Abfall der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Es hat den Anschein, daß sich die Steigung der Geraden bei höheren Temperaturen abflacht. Im Bereich [1023 K, 1123 K] ist jedoch davon auszugehen, daß die errechneten Werte für die Oberflächenenergie Y_{1v} eine gute Annäherung darstellen.

Alternativ läßt sich die Oberflächenspannung des Glases 167 auch nach der Methode von Dietzel (/73/) berechnen:

$$Y_{1v}(1173 \text{ K}) = \sigma_{1v}(1173 \text{ K}) = 0,2439 \text{ J/m}^2$$

Unter der Bedingung, daß die von Dietzel beschriebene Temperaturabhängigkeit auch für niedrigere Temperaturen anzuwenden ist, folgt:

$$Y_{1v}(1023 \text{ K}) = \sigma_{1v}(1023 \text{ K}) = 0,2499 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{1v}(1123 \text{ K}) = \sigma_{1v}(1123 \text{ K}) = 0,2459 \text{ J/m}^2$$

Wenn man bedenkt, daß bei Werkstoffen mit einem definierten Schmelzpunkt i.d.R. beim Phasenübergang von einem starken Abfall der Oberflächenenergie auszugehen ist, erscheinen die Werte von Dietzel für den Übergangsbereich zwischen Festphase und Flüssigkeit recht niedrig. Zur Berechnung der Oberflächenenergie der EM-Legierung werden daher die extrapolierten Daten aus den Benetzungsversuchen zwischen SiC und Glas 167 herangezogen.

12.1.1.3 Interferenzmikroskopische Ermittlung der Korngrenzenwinkel und des Dihedralwinkels

Wie bereits bei der Beschreibung der Mehrphasengleichgewichtsmethode geschildert, müssen auch die Korngrenzenwinkel in reinem Schutzgas bzw. in einer Atmosphäre aus Schutzgas und dem Hilfswerkstoff und der Dihedralwinkel bestimmt werden. Zur Messung dieser Gleichgewichtswinkel ist es notwendig, polykristalline EM-Proben mit möglichst großen Kristalliten zur Verfügung zu haben. Diese Voraussetzung wurde von Orplid hart erfüllt und die homogenisierten Edelmetallscheibchen mußten nur noch folgendermaßen präpariert werden:

Nach dem Schleifen und Polieren reinigte man die Proben im Ultraschallbad. Zur Bestimmung des Furchenwinkels (Ψ) erfolgte im Anschluß daran die Einquarzung in reiner Schutzgasatmosphäre. Der Innendruck wurde dabei so gewählt, daß sich bei der jeweiligen Versuchstemperatur ein Normaldruck von 1000 mbar einstellte. Bei den Proben für die Ermittlung von Ψ^* fügte man noch eine geringe Menge an Glas 167 in das Quarzglas hinzu. Nach dem Einquarzen unter Schutzgas war bei den nachfolgenden Wärmebehandlungen davon auszugehen, daß sich bei der jeweiligen Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem Edelmetall und der Atmosphäre aus Schutzgas und möglicherweise abdampfenden Glasbestandteilen bildete.

Für den Dihedralwinkel ϕ wurden die Metallproben mit einer größeren Menge an Glas 167 eingequarzt. Man wollte damit während der Wärmebehandlungen gewährleisten, daß eine ausreichend große Kontaktfläche zwischen Orplid hart und dem Glas 167 entstehen konnte.

Anschließend wurden die eingequarzten Proben auf die jeweilige Versuchstemperatur erhitzt und für eine bestimmte Zeit zur Ausbildung der Gleichgewichtswinkel auf der Temperatur gehalten. Die dafür erforderlichen Zeiträume konnten durch Vorversuche ermittelt werden.

Nach Ablauf der Glühbehandlung (auch thermisches Ätzen genannt) erfolgte ein Abschrecken der eingequarzten Proben. Man wollte dadurch eine Veränderung der Gleichgewichtswinkel vermeiden, was bei einer Zeitdauer von ≥ 300 min zur Einstellung des Gleichgewichts auch als gesichert gelten kann.

System	zu bestimm. Winkel	Temperatur in K	Zeitdauer in min
OH	Ψ	1023	480
OH-Glas 167	Ψ^*	1023	480
OH-Glas 167	ϕ	1023	480
OH	Ψ	1123	300
OH-Glas 167	Ψ^*	1123	300
OH-Glas 167	ϕ	1123	300

Tab.12.8: Wärmebehandlungen im System Orplid hart-Glas 167-Schutzgas

Die Auswertung erfolgte an einem Leitz Interferenzmikroskop. Es wurde mit einer Interferenzanordnung nach Linnik gearbeitet (Abb.12.18). Das berührungslose Vermessen von Vertiefungen und Winkel an der EM-Oberfläche war somit möglich.

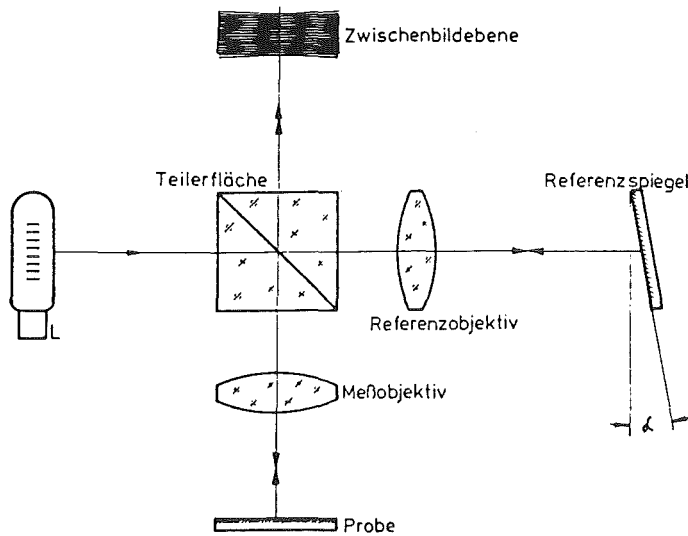


Abb.12.18: Interferenzanordnung nach Linnik (/196/)

Neben der Verwendung von monochromatischem, kohärentem Licht für eine korrekte Zuordnung der Interferenzstreifen war es bei diesem Verfahren unerlässlich, Proben mit ausreichend großen Körnern zur Verfügung zu haben, so daß durch einen ungestörten Verlauf der Interferenzstreifen der Winkel α und der Streifenabstand d gemessen werden konnten (siehe Abb.12.19).

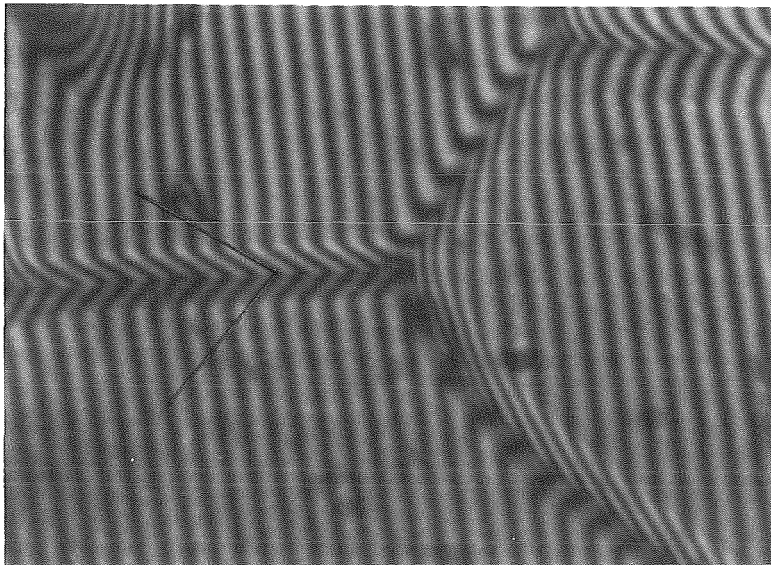


Abb.12.19: Interferenzstreifen und der Winkel α an thermisch geätzter Korngrenze

Verlaufen die Interferenzstreifen senkrecht zur untersuchten Korngrenze, so besteht folgende Beziehung zwischen dem meßbaren Winkel α und dem jeweiligen an der Korngrenze eingestellten Gleichgewichtswinkel (Ψ , Ψ^* , Φ):

$$\tan(\Psi^*/2) = 2 \cdot d \cdot \tan(\alpha/2) / (1,1 \cdot \lambda \cdot m) \quad (46a)$$

$$\tan(\Phi/2) = 2 \cdot d \cdot \tan(\alpha/2) / (1,1 \cdot \lambda \cdot m) \quad (46b)$$

(d: Streifenabstand
 λ : Wellenlänge des verwendeten Lichts
 m: Vergrößerung
 α : Streifenwinkel)

(Der Faktor 1.1 ist ein Korrekturfaktor für starke Objektivlinsen mit großer numerischer Apertur, vgl./141/280/)

Voraussetzung für eine unverfälschte Auswertung ist, daß die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche durchstoßen. Dies ist nur bei Korngrenzen sichergestellt, bei denen der Winkel α spiegel-symmetrisch zur Verlängerung der Korngrenze verläuft.

Die Vermessung des Streifenabstandes d und des Winkel α erfolgte anhand von Fotos, die mit einer dafür am Interferenzmikroskop angebrachten Vorrichtung gemacht werden konnten. Die Vergrößerung m ließ sich mit Hilfe eines unter dem Mikroskop liegenden und fotografierten Mikrometermaßstabes berechnen.

Neben den unvermeidbaren Meßfehlern bei der Bestimmung von α und d ist eine weitere Fehlerquelle in der Anisotropie der Oberflächenenergie mit der Kristallorientierung zu sehen. Dieser Fehler ist, wie bereits erwähnt, bei hohen Temperaturen jedoch zu vernachlässigen.

Um die Meßfehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtswinkel möglichst gering zu halten, wurden pro Winkel mehrere, z.T. über 100 Aufnahmen ausgewertet, so daß die in Tab.12.9 zusammengefaßten Ergebnisse Mittelwerte für die jeweiligen Gleichgewichtswinkel darstellen.

Temperatur in K	Gleichgewichtswinkel in Grad				γ_{1v} in J/m ²
	Ψ	Ψ^*	Φ	Θ	
1023	162,00 ± 2,51	162,64 ± 2,78	159,64 ± 3,93	72,33 ± 2,0	0,525
1123	162,86 ± 2,44	162,86 ± 1,92	159,90 ± 4,02	67,08 ± 0,8	0,405

Tab.12.9: Experimentelle Ergebnisse im System Orplid hart-Glas 167

12.1.1.4 Berechnung der Grenzflächenenergien und der Adhäsionsenergie im System Orplid hart-Glas 167

Die Grenzflächenenergien lassen sich bei der Mehrphasengleichgewichtsmethode über folgende Beziehungen berechnen:

$$Y_{sv} = Y_{lv} \frac{\cos \theta \cdot \cos (\Phi/2) \cdot \cos (\Psi^*/2)}{\cos (\Psi/2) \cdot (\cos (\Phi/2) - \cos (\Psi^*/2))} \quad (35)$$

$$Y_{ss} = 2 \cdot Y_{lv} \frac{\cos \theta \cdot \cos (\Phi/2) \cdot \cos (\Psi^*/2)}{\cos (\Phi/2) - \cos (\Psi^*/2)} \quad (44)$$

$$Y_{sl} = Y_{lv} \frac{\cos \theta \cdot \cos (\Psi^*/2)}{\cos (\Phi/2) - \cos (\Psi^*/2)} \quad (45)$$

Mit Hilfe der in Tab.12.9 angegebenen Daten ergab sich im System Orplid hart-Glas 167 folgendes Bild:

Temperatur in K	Grenzflächenenergien			Adhäsionsenergie
	Y_{sv}	Y_{ss} in J/m ²	Y_{sl}	W_a in J/m ²
1023	1,052	0,329	0,931	0,684
1123	1,022	0,322	0,923	0,563

Tab.12.10: Grenzflächenenergien und Adhäsionsenergie im System Orplid hart-Glas 167

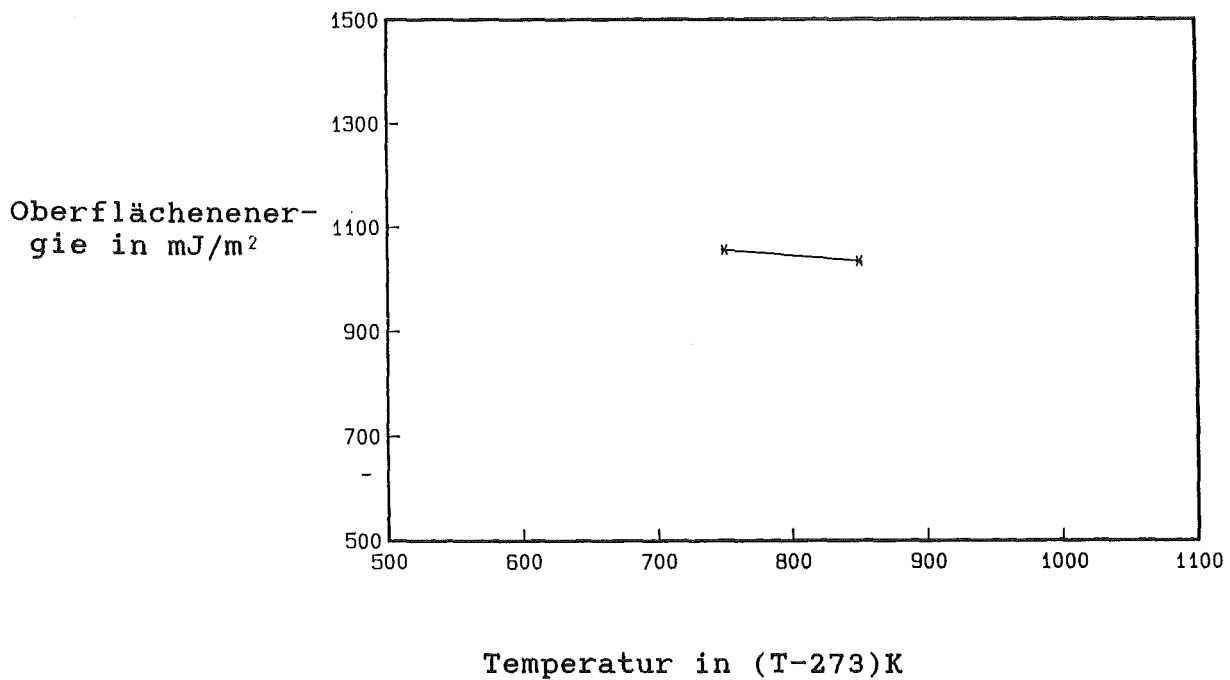


Abb.12.20a: Oberflächenenergie von Orplid hart

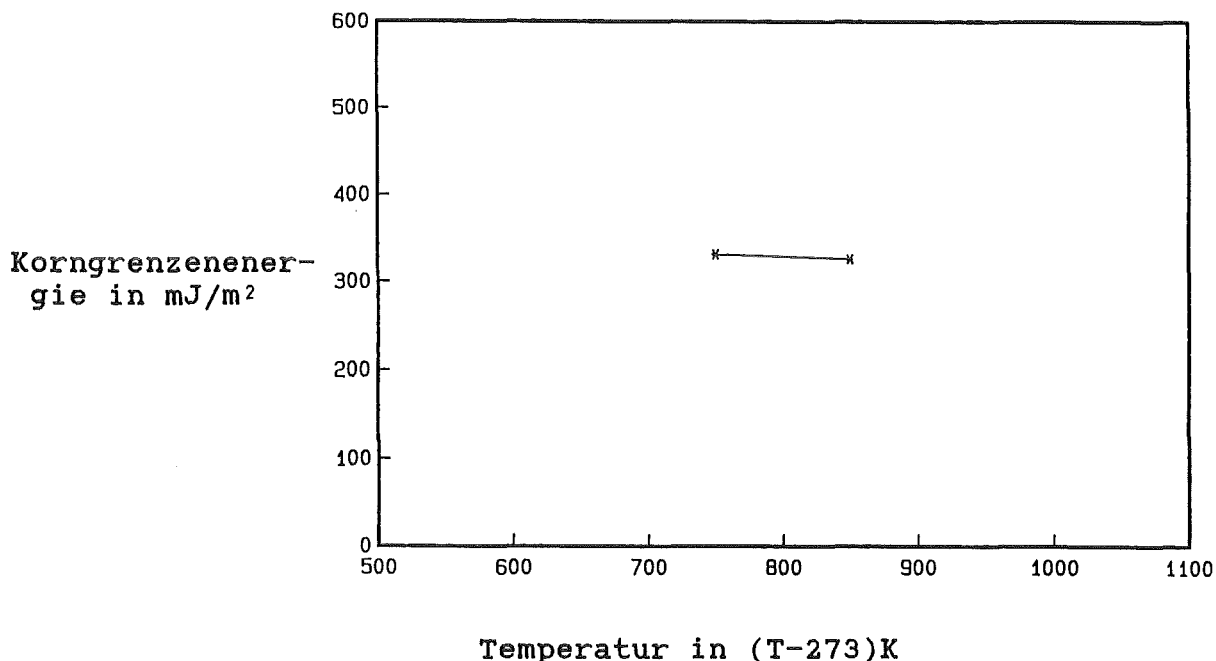


Abb.12.20b: Korngrenzenenergie von Orplid hart

Unter der Bedingung, daß für die oben genannten Größen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur besteht, lassen sich die folgenden Gleichungen aufstellen:

$$Y_{sv} (\text{Orplid hart; } T) = 1,359 - 0,300 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J/m}^2 \quad (47)$$

$$Y_{ss} (\text{Orplid hart; } T) = 0,401 - 0,070 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J/m}^2 \quad (48)$$

mit $T < 1213 \text{ K}$

Für die Körpertemperatur $T = 310 \text{ K}$ erhält man:

$$Y_{sv} (\text{Orplid hart; } 310 \text{ K}) = 1,266 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{ss} (\text{Orplid hart; } 310 \text{ K}) = 0,379 \text{ J/m}^2$$

Vergleicht man die Ergebnisse für die Oberflächenenergie und die Korngrenzenenergie der Edelmetallegierung mit den Literaturdaten aus Tab.11.1, so ist eine recht gute Übereinstimmung mit den Werten der Hauptbestandteile festzustellen. Man kann demzufolge davon ausgehen, daß die berechneten Größen annähernd die Wirklichkeit widerspiegeln.

12.1.2 Nichtedelmetallegierungen

Im Dentalbereich finden hauptsächlich NEM-Legierungen auf Ni-Cr und Co-Cr-Basis Verwendung. Es wurden daher folgende Legierungen für die Untersuchungen ausgewählt:

Material	Zusammensetzung in Gew.%								
	Co	Ni	Cr	Mo	Ti	Mn	Si	Fe	Rest#
Wisil vac	65	-	27	4,5	-	#	#	#	C,Fe,Si,Mn
Dentitan	72	-	20	5	3	-	-	-	-
Wirobond	64	-	30	5	-	0,5	1	0,5	-
Wirolloy	-	63	23	3	-	#	#	#	C,Fe,Si,Mn

Tab.12.11a: Zusammensetzung ausgewählter NEM-Legierungen aus dem Dentalbereich (nach Firmenangaben ; Wisil vac: Fa.Krupp ; Dentitan: Fa.Krupp ; Wirobond: Fa.Bego; Wirolloy: Fa.Bego)

Material	Zusammensetzung in Gew.%							
	Co	Ni	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ti
Wisil vac	Rest	0,08	29,3	<0,01	0,21	0,90	5,9	<0,1
Dentitan	Rest	0,07	22,8	<0,01	0,07	<0,02	4,6	3,1
Wirobond	Rest	0,06	33,3	<0,01	1,39	0,11	2,6	<0,1
Wirolloy	0,10	Rest	23,5	0,08	7,41	0,05	2,6	<0,1

Tab.12.11b: Zusammensetzung ausgewählter NEM-Legierungen nach chemischer Analyse

Material	Dichte	Schmelzinterv.	Bruchdehnung	0,2% Dehngrenze
	in mg/mm ³	in K	in %	in MPa
Wisil vac	8,4	-1648	7	550-650
Dentitan	8,3	1574-1673	6-10	550
Wirobond	8,2	1623-1653	11	370
Wirolloy	8,1	1493-1533	6	355

Tab.12.12: Eigenschaften der untersuchten NEM-Legierungen (Firmenangaben)

Diese Legierungen besitzen nach dem Vergießen ein mehrphasiges Gefüge. Auch durch Wärmebehandlungen konnte keine Einphasigkeit erzielt werden, so daß die MPGGM zur Bestimmung der Oberflächenenergie dieser Materialien nicht möglich war. Zudem wäre es extrem problematisch, einen geeigneten Hilfswerkstoff zu finden.

Bei den Versuchen, die Oberflächenenergie auf kalorimetrischem Wege zu ermitteln, traten während der Vorversuche folgende Schwierigkeiten auf:

Es zeigte sich, daß man die NEM-Legierungen bei Raumtemperatur in Königswasser, einer Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, lösen konnte. Stets war jedoch das Auftreten von Niederschlägen zu beobachten. Derartige Niederschläge sollten aber wegen ihres nicht zu quantifizierenden Einflusses auf die zu messende Oberflächenenergie vermieden werden. Die nachfolgenden Lösungsversuche erfolgten daher in Aufschlußbomben der Fa. Berghof bei Temperaturen von ca. 473 K. Durch Verminderung der aufzulösenden Metallmenge auf ≤ 100 mg war es dann zwar möglich, die NEM-Legierungen rückstandslos aufzulösen, durch ein Zischen beim Öffnen der Aufschlußbomben konnte man jedoch gleichzeitig einen erheblichen Druckaufbau durch Bildung von H_2 im Gefäß feststellen.

Da für die Lösungsversuche verschieden feines Metallpulver hergestellt werden mußte, stellte sich die Frage, welche Pulverisierungsmöglichkeiten sich anböten. Durch mechanische Verfahren lassen sich nur relativ große Partikel (Durchmesser bei Keramiken: $< 1 \mu m$, bei Metallen: $5-10 \mu m$; Angaben von Prof. Clausen TU Hamburg/Harburg) herstellen. Die spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Einheitsgewicht der jeweiligen Substanz) ist daher als klein einzustufen. Im Vergleich dazu ist bei Carboneisenoxid eine durchschnittliche Partikelgröße von $1-8 \cdot 10^{-2} \mu m$ notwendig, um eine spezifische Oberfläche zwischen 10 und $25 m^2/g$ zu erzielen. Eine exakte Bestimmung der Oberflächenenergie erfordert aber gerade bei geringem Probenvolumen und schlechtem Lösungsverhalten eine derart große spezifische Oberfläche.

Auch die Faktoren Verunreinigungen und Spannungen aufgrund von Verformungen sind problematisch. Je stärker nämlich ein Werkstoff zerkleinert werden muß, desto größer ist die Gefahr der Verunreinigung bzw. der Induzierung energetisch ungünstiger Zustände durch den Aufbau innerer Spannungen einzustufen. Da der Möglichkeit, Abriebpartikel zu entfernen und innere Spannungen abzubauen, jedoch sehr enge Grenzen gesetzt sind, ist eine Ergebnisverfälschung alleine durch das Ausmaß der Zerkleinerung für die zwei notwendigen Partikelfraktionen zu erwarten.

Chemische Verfahren zur Herstellung feiner Pulver wären zwar im Hinblick auf die zu erreichenden Partikelgrößen sehr wünschenswert, sie scheiden jedoch aus technischen Gründen bei den Dentalwerkstoffen aus.

Bei niedrig schmelzenden Materialien, also v.a. bei den Metallen und Gläsern, bietet sich noch die Verdüsung an. Hierbei werden zwar z.T. metastabile Zustände eingefroren, diese könnten möglicherweise aber durch geeignete Wärmebehandlungen wieder abgebaut werden. Bei dieser Methode sind Verunreinigungen durch das Tiegelmateriale und Adsorptions- bzw. Reaktionsschichten durch das Verdüsungsmittel zu befürchten. Das Hauptproblem liegt allerdings in der durchschnittlichen Partikelgröße von im günstigsten Fall $30-36 \mu m$ (Angaben von Dr. Kainer, TU Clausthal) begründet. Das Verfahren ist daher nur akzeptabel, wenn der

Werkstoff sehr gut löslich ist bzw. ein ausreichend großes Reaktionsvolumen zur Verfügung steht.

Für ein geeignetes Kalorimeter lassen sich somit folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Das Gerät muß so ausgelegt sein, daß der Lösungsvorgang nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes ohne Adsorptionsvorgänge an der Partikeloberfläche herbeigeführt werden kann. Der Reaktionsraum sollte daher aus zwei Kammern mit entfernbarer Zwischenwand bestehen.
- Es muß bei höheren Temperaturen (bis ca. 573 K) betreibbar sein und einem erhöhten Druck (bis 100 bar) standhalten, ohne daß aus dem Reaktionsgefäß Gase entweichen können (geschlossenes System).
- Da eine Vielzahl von Lösungsmitteln Anwendung finden sollen, muß der Probenraum auch bei höheren Temperaturen und Drücken chemisch resistent sein. Man muß also entweder auf eine Beschichtung mit sehr teuren Edelmetallen (z.B. Ir; Au und Pd ungeeignet, da sie von Königswasser zersetzt werden.) oder auf eine Kunststoffbeschichtung zurückgreifen. Hierbei scheint PTFE recht erfolgversprechend zu sein, da es ein chemisch höchst resistenter Werkstoff ist, der sich bereits bei den Auflösungsversuchen in den Aufschlußbomben bewährt hat.
- Der Probenraum sollte ausreichend groß sein, damit zum einen der Druck im Reaktionsgefäß nicht zu hoch wird und zum anderen das Probenvolumen groß genug ist, um eine ausreichende Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.
- Sowohl bei langsam als auch bei schnell ablaufenden Reaktionen ist eine sehr gute Meßgenauigkeit zu fordern. Auch ist es notwendig, daß selbst bei sehr stark exothermen oder endothermen Reaktionen geringste Unterschiede in der freiwerdenden Energie meßbar bleiben.

Das einzige auf dem Markt befindliche Kalorimeter, das annähernd die gestellten Forderungen erfüllte, ist ein Wärmeflußkalorimeter der Fa Setaram (Abb. 12.21). Bei diesem Gerät waren jedoch immer noch Schwierigkeiten festzustellen:

- Der Probenraum von ca. 10^4 mm^3 ist extrem klein.
- Das Zellenmaterial erwies sich bei Korrosionstest als nicht ausreichend beständig und mußte demgemäß beschichtet werden, was zu einer weiteren Reduzierung des Probenvolumens führte.
- Es werden nur Mischzellen, die einen Druck bis ca. 20 bar standhalten, angeboten. Die benötigten, für höhere Drücke ausgelegten Zellen sind folglich selbst zu bauen. Da aber die Außenmaße der Zellen nicht verändert werden können, bedeutet eine erhöhte Druckbeständigkeit eine weitere Reduzierung des zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumens.

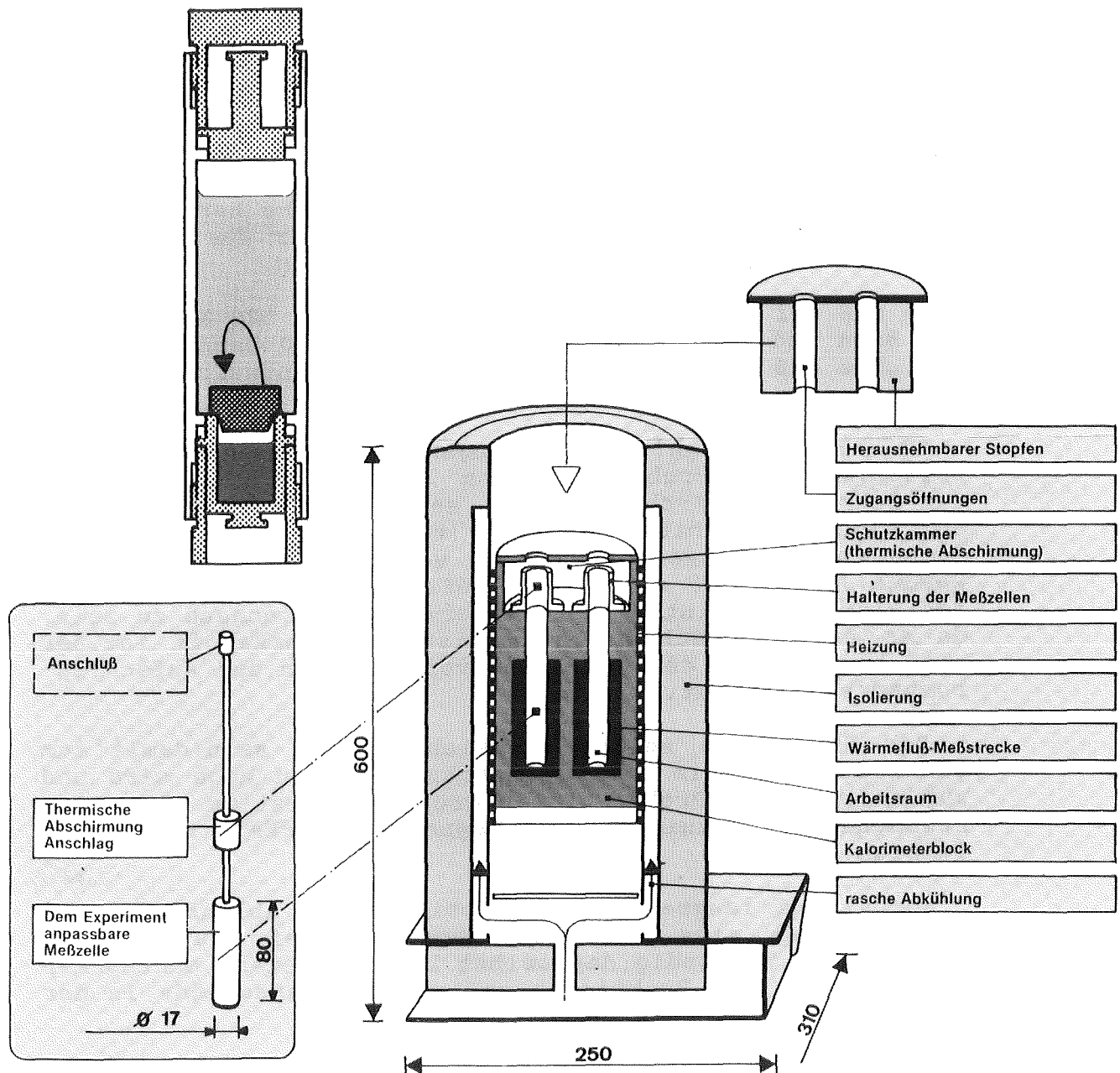


Abb.12.21: Das Wärmeflußkalorimeter C 80 der Firma Setaram (/273/)

Zur Überprüfung der Meßgenauigkeit dieses Gerätes wurden Lösungsversuche mit drei verschiedenen Werkstoffen (NaCl , MgO , Fe_2O_3) und unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Die spezifische Oberfläche ermittelte man jeweils mit dem BET-Verfahren. Der Vergleich der mit dem Wärmeflußkalorimeter der Firma Setaram erzielten experimentellen Ergebnisse mit Literaturangaben über Oberflächenenergien der untersuchten Materialien führte zu dem Schluß, daß die bekannten auf dem Markt befindlichen Kalorimeter zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Dentalwerkstoffen ungeeignet sind. Da die Konstruktion eines eigenen modifizierten Kalorimeters den Zeitrahmen der Arbeit gesprengt

hätte und zudem bei den Dentallegierungen durch die Herstellung feiner Pulverfraktionen eine erhebliche Verfälschung der Ergebnisse zu erwarten war, mußte das Vorhaben, die Oberflächenenergien dieser Dentallegierungen zu bestimmen, fallengelassen werden. Es stehen daher nur die in Tab. 11.1 aufgelisteten Literaturdaten zur Verfügung.

Wie bereits angesprochen, befindet sich auf der Oberfläche der NEM-Legierungen nach Kontakt mit dem physiologischen Milieu eine mehr oder minder stabile Oxidschicht. Es erscheint somit sinnvoller, zumindest bei extrem stabilen Oxidschichten, diese Oxidschichten für das Verhalten im Körper verantwortlich zu machen und wenn möglich deren Oberflächenenergie zu ermitteln. Diese Überlegungen führten zu dem Schluß, statt der im Bereich der Dentalimplantate äußerst wichtigen Ti-Legierungen bzw. Ti besser die Oberflächenoxidschicht aus TiO_2 zu untersuchen. Dieser Werkstoff wird im Rahmen der keramischen Werkstoffe im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher beschrieben.

12.2 Oberflächenenergien von Kunststoffen

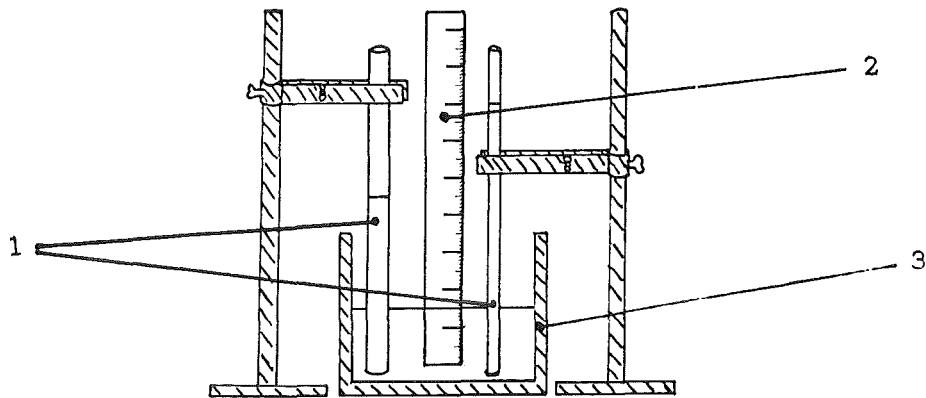
Zur Bestimmung der Oberflächenenergien von Kunststoffen war zunächst ebenfalls das kalorimetrische Verfahren ins Auge gefaßt worden. Es konnten jedoch auch in diesem Fall nur geringe Mengen unter Bildung erheblicher Volumina an Reaktionsgasen gelöst werden. Die Herstellung extrem reiner Pulver mit großer spezifischer Oberfläche warf neben der Suche nach einem geeigneten Kalorimeter erhebliche Probleme auf. Es mußte daher auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen werden.

Die Mehrphasengleichgewichtsmethode fiel wegen fehlender Kristallinität der zu untersuchenden Materialien aus. Bruchmechanische Verfahren waren aufgrund mangelnder Sprödigkeit nicht anzuwenden. Dagegen erschien die Methode, über Benetzungsversuche die Oberflächenenergien von Kunststoffen zu ermitteln, erfolgversprechend.

12.2.1 Materialauswahl und Probenpräparation

Kriterium für die Auswahl geeigneter Benetzungsflüssigkeiten bei der Methode von Kaelble, Owens, Wendt et al. (vgl. Kap. 10.3.1) ist, daß deren Oberflächenspannung bezüglich ihres polaren und dispersiven Anteils bekannt sind. Auch dürfen keine Reaktionen zwischen den Flüssigkeiten und den zu untersuchenden Kunststoffen auftreten.

Es wurden sowohl niedrig-energetische als auch höherenergetische Flüssigkeiten verwendet. Zunächst mußten die in der Literatur angegebenen Daten für die Oberflächenspannungen der gewählten Benetzungsflüssigkeiten überprüft werden. Der dafür erforderliche Versuchsaufbau ist in Abb. 12.22 dargestellt.



- (1) Kapillaren
 (2) Maßstab
 (3) Gefäß mit Benetzungsflüssigkeit

Abb.12.22: Versuchsaufbau zur Messung der Oberflächenspannung von Benetzungsflüssigkeiten bei Raumtemperatur (Kapillaranstieg)

Durch Messung des Kapillaranstiegs und der fotografischen Auswertung der Benetzungswinkel zwischen Kapillare und der jeweiligen Flüssigkeit konnten für die in Tab.12.13 aufgelisteten Flüssigkeiten die Literaturdaten für σ_{1v} bestätigt werden. Der dispersive und polare Anteil für die Oberflächenspannungen wurde daher aus der Literatur übernommen.

Benetzungsflüssigkeit	σ_{1v}	σ_{1v}^d in mJ/m ²	σ_{1v}^p	Firma
Wasser	72,8	21,8	51,0	-
Glycerin	63,4	37,2	26,2	Merck
Formamid	58,2	39,5	18,7	Merck
2,2'Thiodiethanol	54,0	38,5	15,5	Merck
Diiodmethan	50,8	46,6	4,2	Schuchardt
Tetrabromethan sym.	47,5	42,1	5,4	Merck
n-Hexadecan	27,7	27,7	0	Schuchardt
n-Tetradecan	26,7	26,7	0	Merck
n-Tridecan	25,9	25,9	0	Merck
n-Dodecan	25,4	25,4	0	Schuchardt
n-Decan	23,9	23,9	0	Schuchardt
n-Octan	21,8	21,8	0	Merck

Tab.12.13: Oberflächenspannung von Benetzungsflüssigkeiten bei Raumtemperatur (/228/)

Es wurden folgende Kunststoffe bezüglich ihrer Oberflächenenergie untersucht:

- PTFE der Fa.Cadillac Plastic (Karlsruhe)
- LDPE der Fa.BASF (Ludwigshafen)
- 12 Kunststoffe auf PMMA-Basis der Fa.Dentsply (Dreieich) für die Verblendung von Metallgerüsten im sichtbaren Zahnbereich
- 7 lichthärtende Kunststoffe auf PMMA-Basis der Fa.Dentsply (Dreieich) zur Ausbesserung von Kunststoffverblendungen in situ
- 2 Kunststoffe auf PMMA-Basis der Fa.Kulzer (Friedrichsdorf) für herausnehmbaren Zahnersatz (Paladur: zur Reparatur von herausnehmbaren Prothesen ; Palapress: zur Herstellung von Modellgußprothesen
- PMMA-Knochenzement der Fa.Merck (Darmstadt)

(Bem.:Bei den Kunststoffen der Fa.Dentsply verwendet man nach RFA-Untersuchungen Fe,Ti und Zr-Oxide zur Einfärbung.Nach Herstellerangaben enthält Paladur tertiäres Amin während bei Palapress diese Substanz nicht vorzufinden ist.Der Knochenzement beinhaltet nach Aussagen der Fa Merck ZrO_2 .Die Darstellung der Eigenschaften dieser Kunststoffe erfolgte bereits in Kapitel 5. Weitergehende Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.)

Zur Herstellung geeigneter Benetzungsunterlagen präparierte man die verschiedenen Kunststoffe folgendermaßen:

- PTFE wurde als Stangenmaterial (Durchmesser=20 mm) bezogen und mußte nur noch in Zylinder passender Größe (Höhe: 15mm) zersägt werden.Nach dem Schleifen und Polieren (bis 3 μm Diamantpaste) erfolgte die Reinigung in einem Ultraschallbad.
- Polyethylen lag in der Ausgangskonfiguration als Granulat vor.Es wurde bei einer Temperatur von ca. 393 K erschmolzen und in kleine rechteckige Proben der Kantenlänge 20 mm zerteilt.Diese mußten ebenfalls geschliffen, poliert und im Ultraschallbad gereinigt werden.
- Sowohl die 12 Kunststoffe zum Verblenden von Metallgerüsten der Fa.Dentsply als auch die Materialien der Firmen Kulzer und Merck lagen in Form eines Polymerpulvers und einer Monomerflüssigkeit vor.Sie wurden entsprechend den Herstellerangaben in einem bestimmten Verhältnis angerührt.Nach der Polymerisation in Einbettformen passender Größe (Durchmesser = 20mm) erfolgte die weitere Präparation wie bei PTFE und PE.
- Die lichthärtenden Kunststoffe waren flüssig.Da nur geringe Mengen zur Verfügung standen,wurden dünne Schichten der Materialien auf aufgerauhten Probenträgern aus PMMA aufgebracht und unter UV-Licht polymerisiert.Die nachfolgenden Präparationsschritte des Schleifens,Polierens und der Reinigung waren mit denen bei den anderen Werkstoffen vergleichbar.

12.2.2 Versuchsaufbau

Die Benetzungsversuche wurden an einer speziellen, für niedrige Temperaturen (von Raumtemperatur bis 373 K) konzipierten Benetzungsapparatur (Abb.12.23) durchgeführt. Sie besteht aus einem Glaskolben, der durch Entfernen eines Klemmverschlusses geöffnet werden kann. Als Probenträger dient eine in der Höhe verstellbare Hülse, welche durch eine Glasscheibe zu beobachten ist. Eine an der Rückseite des Glaskolbens angebrachte Lampe sorgt für die Ausleuchtung des Benetzungssystems während der Versuche. Nach der Evakuierung des Probenraums erfolgte ein Fluten der Anlage mit Argon. Durch diese Maßnahme sollte eine gleichbleibende Atmosphäre während der Versuche sichergestellt sein. Die bei Raumtemperatur ($T=294\text{ K}$) durchgeführten Experimente konnten mittels eines Zeiss EPI-Technoskops beobachtet und fotografiert werden.

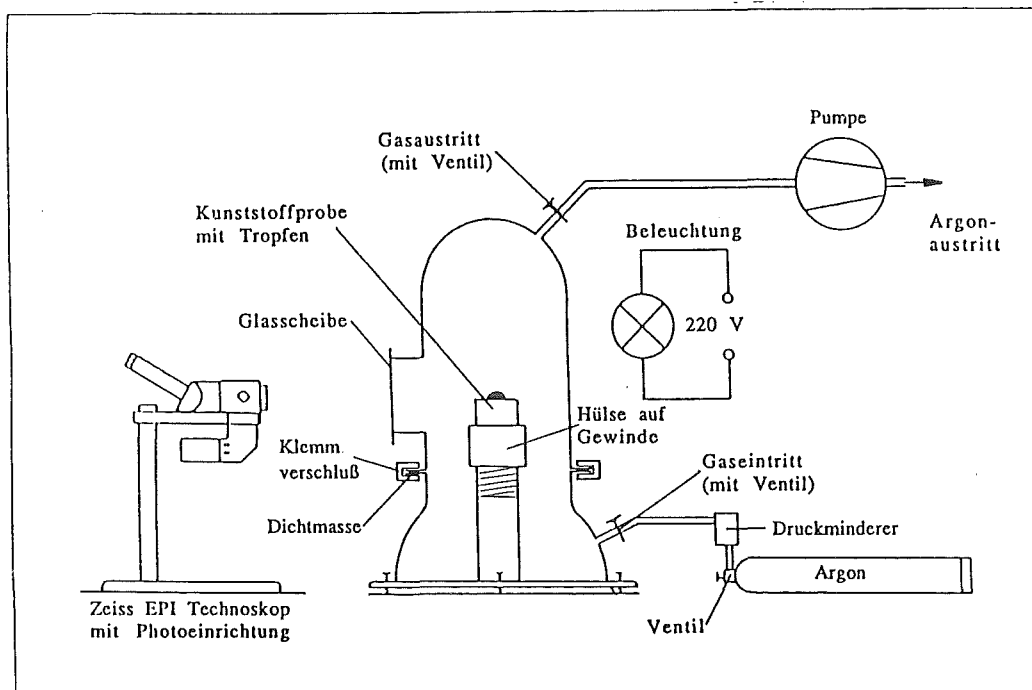


Abb.12.23: Benetzungsapparatur für niedrige Temperaturen

12.2.3 Versuchsablauf und Auswertung

Nach Abnahme des oberen Teils des Glaskolbens wurde die jeweilige Kunststoffprobe auf den Probenträger gelegt und durch Drehen der Hülse in der Höhe justiert. Das Aufbringen der Benetzungsflüssigkeit erfolgte mit Hilfe einer Pipette. Ziel war es dabei, möglichst kleine Tropfen auf der Kunststoffoberfläche herzustellen, um Schwerkrafteinflüsse auf die Tropfengeometrie vernachlässigen zu können. Anschließend mußte die obere Glaskolbenhälfte wieder erschütterungsfrei aufgesetzt werden. Nach dem Verschließen der Apparatur und der Evakuierung erfolgte das Fluten der Anlage mit 4.8 Ar. Nach ca. 10 Minuten wurde die Beleuchtung eingeschaltet und das Benetzungssystem fotografiert. Nach weiteren 15 Minuten erfolgte eine Wiederholung dieses Vorgangs. (Um die auf Dauer hohe Wärmeentwicklung durch die

Lampe und ein unbeabsichtigtes Verdampfen der Benetzungsflüssigkeit zu vermeiden, mußte die Lampe immer zwischenzeitlich abgeschaltet werden.)

Nach Abschluß des Versuchs entfernte man die Flüssigkeit von der Materialoberfläche und reinigte die Probe. Durch Untersuchung der Kunststoffoberfläche auf etwaige Veränderungen sollte anschließend festgestellt werden, ob eine Reaktion zwischen Unterlage und Flüssigkeit stattgefunden hat.

Wie bei den Benetzungsversuchen bei höheren Temperaturen erfolgte die Auswertung über die Geometrie der auf den Abzügen abgebildeten Schattenrisse der Tropfen. Es wurden dabei nur solche Benetzungssysteme berücksichtigt, bei denen keine Veränderungen an der Probenoberfläche auftraten. Auch Versuche, bei denen zeitliche Schwankungen festzustellen waren, die auf Veränderungen im System hindeuten, ließ man außer acht. So war z.B. bei Experimenten mit Wasser im Laufe der Zeit stets eine Abnahme des Benetzungswinkels zu beobachten. Da man parallel dazu eine Reduzierung des Tropfenvolumens registrierte, konnten für die Unterschiede im Benetzungswinkel keine Reaktionen an der Grenzfläche sondern das Hystereseverhalten durch adsorbiertes Wasser an der ursprünglichen Grenzfläche zwischen Tropfen und Unterlage verantwortlich gemacht werden. Wasser wurde daher nicht weiter als Benetzungsflüssigkeit verwendet.

Für die Berechnung der Oberflächenenergie wurde das Verfahren von Owens, Wendt, Kaelble et al. herangezogen. Dieses stützt sich auf folgende Beziehung :

$$\sigma_{1v} \cdot (1 + \cos \theta) / 2 = (\sigma_{1vd} \cdot \sigma_{svd})^{1/2} + (\sigma_{1vp} \cdot \sigma_{svp})^{1/2} \quad (28)$$

Da in der obigen Gleichung mit σ_{svd} und σ_{svp} zwei Unbekannte vorhanden sind, mußten jeweils die Meßdaten aus Versuchen mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten und der gleichen Unterlage kombiniert werden. Um die durch Meßfehler bei der Ermittlung von θ bedingte Schwankungsbreite der Ergebnisse möglichst gering zu halten, wurde der Vorschlag von Kaelble (/164/) aufgegriffen und nur solche Kombinationen ausgewertet, für die gilt:

$$|D| = \left| \begin{pmatrix} (\sigma_{1vi d})^{1/2} & (\sigma_{1vi p})^{1/2} \\ (\sigma_{1vj d})^{1/2} & (\sigma_{1vj p})^{1/2} \end{pmatrix} \right| \geq 10 \quad (\text{vgl. S.182})$$

(i: Flüssigkeit i
j: Flüssigkeit j)

Man setzt dabei voraus, daß die Kunststoffoberflächen sich im Gleichgewichtszustand befinden. Unterschiede zwischen der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung werden somit vernachlässigt. Desweiteren geht man wegen $\theta > 0^\circ$ davon aus, daß der Spreitungsdruck π gleich 0 gesetzt werden kann.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wird im folgenden die Methode von Good verwendet, wobei näherungsweise mit $\Omega = 1$ und $\pi = 0$ folgende Formel Gültigkeit hat:

$$\gamma_{sv} \approx \gamma_{1v} \cdot (1 + \cos \theta)^2 / 4 \quad (49)$$

Stimmt die mit dieser Gleichung bestimmten Oberflächenenergie bei einer Kunststoff-Flüssigkeitskombination mit der nach dem

Verfahren von Kaelble, Owens und Wendt bestimmten Oberflächenenergie überein, so kann man davon ausgehen, daß der Kunststoff ähnliche Bindungseigenschaften besitzt wie die Flüssigkeit.

12.2.4 Ergebnisdarstellung der Oberflächenenergien verschiedener Kunststoffe

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beruhen auf Mittelwertbildung einer Vielzahl durchgeführter Versuche. Es wurden nur Benetzungssysteme zur Berechnung der Oberflächenenergie herangezogen, bei denen keinerlei Reaktionen zwischen den Phasen festzustellen waren.

12.2.4.1 Polytetrafluorethylen (PTFE)

Die Resultate der Benetzungsversuche zwischen PTFE und verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Benetzungsflüssigkeit	Benetzungswinkel in Grad
Formamid	88,62 ± 0,81
Thiodiethanol	84,87 ± 0,74
Diiodmethan	75,07 ± 0,45
Hexadecan	43,00 ± 0,81

Tab.12.14: Benetzungswinkel zwischen PTFE und verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten bei 294 K

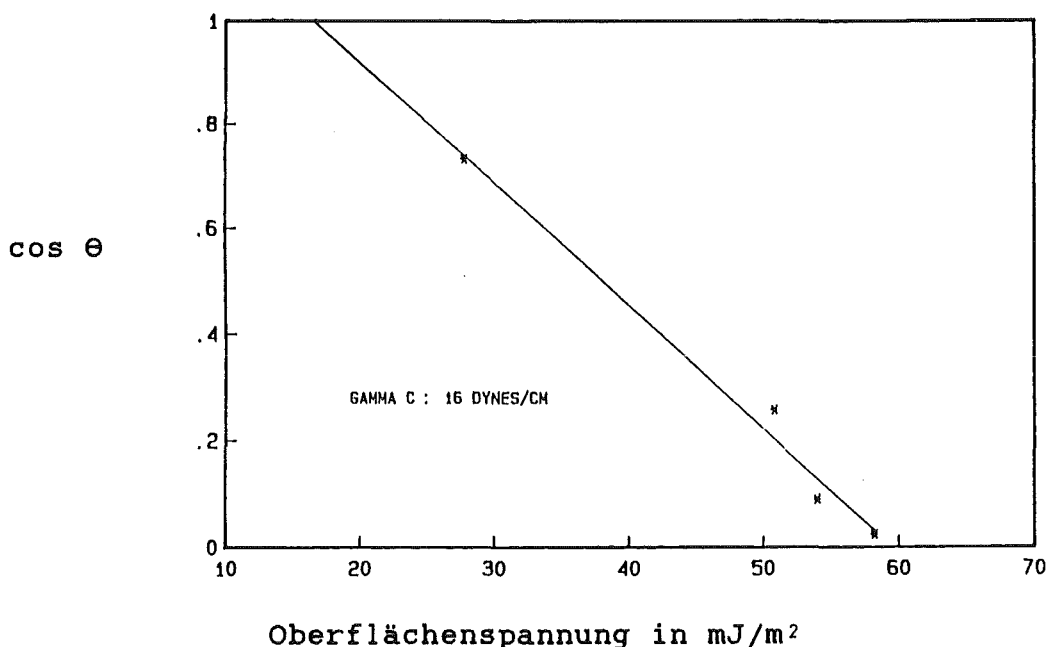


Abb.12.24: Benetzungswinkel zwischen PTFE und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Die Ergebnisse des Verfahrens von Owens, Wendt, Kaelble et al. mit $|D| \geq 10$ sind in Tab.12.15 aufgelistet.

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
PTFE-Formamid -Diiodmethan	21,42	21,39	0,03
PTFE-Formamid -Hexadecan	20,85	20,78	0,07
PTFE-Thiodiethanol -Diiodmethan	21,46	21,43	0,03
PTFE-Thiodiethanol -Hexadecan	20,86	20,78	0,08
PTFE-Diiodmethan -Hexadecan	20,93	20,76	0,17
Mittelwerte	21,10±0,31	21,03±0,35	0,08±0,06

Tab.12.15: Oberflächenspannung von PTFE bei 294 K

Demnach erhält man für die Oberflächenenergie:

$$\gamma_{sv} = 21,10 \pm 0,31 \text{ mJ/m}^2$$

Die lineare Regression zur Ermittlung der kritischen Oberflächenspannung von PTFE ergab:

$$\gamma_c = 16 \text{ mJ/m}^2$$

Mit der Näherungsformel (49) läßt sich die Oberflächenenergie γ_{sv} berechnen als:

$$\gamma_{sv} \approx 18,03 \pm 2,79 \text{ mJ/m}^2$$

Kombination	Oberflächenenergie in mJ/m ²
PTFE-Formamid	15,26
PTFE-Thiodiethanol	16,02
PTFE-Diiodmethan	20,09
PTFE-Hexadecan	20,76
Mittelwert	18,03±2,79

Tab.12.16: Oberflächenenergie von PTFE nach Good mit $\Omega=1$ und $\pi=0$

Der Wert des Näherungsverfahrens bestätigt ebenso wie die Literaturdaten in Tab.11.1 die Ergebnisse für PTFE bei Raumtemperatur von:

$$Y_{sv} = 21,10 \pm 0,31 \text{ mJ/m}^2$$

$$(Y_{sv}^d = 21,03 \pm 0,35 \text{ mJ/m}^2 ; Y_{sv}^p = 0,08 \pm 0,06 \text{ mJ/m}^2)$$

12.2.4.2 Polyethylen (LDPE)

Die Benetzungswinkel zwischen PE und den verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten sind in Tab.12.17 aufgelistet:

Benetzungsflüssigkeit	Benetzungswinkel in Grad
Glycerin	79,27 ± 1,16
Formamid	75,26 ± 1,06
Thiodiethanol	71,57 ± 1,42
Diiodmethan	59,99 ± 3,02

Tab.12.17: Benetzungswinkel zwischen PE und verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten bei 294 K

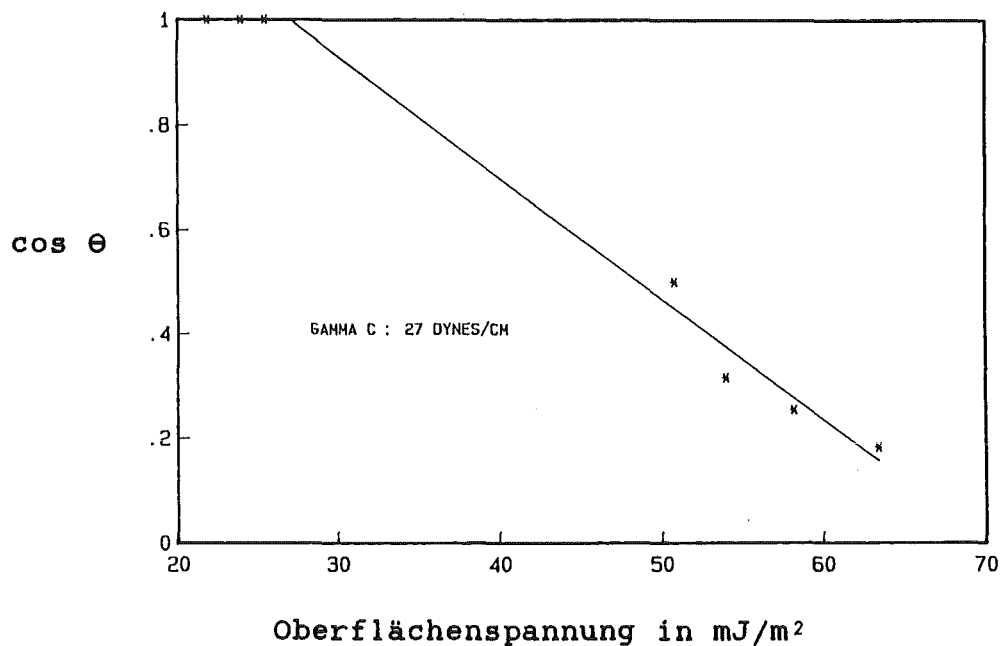


Abb.12.25: Benetzungswinkel zwischen PE und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Die Berechnung der Oberflächenspannung mit der Gleichung (28) ergab folgendes Bild:

Kombination	Oberflächenspannung in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
PE-Glycerin -Diodmethan	28,81	27,64	1,17
PE-Formamid -Diodmethan	29,57	29,23	0,34
PE-Thiodiethanol -Diodmethan	29,91	29,72	0,19
Mittelwerte	29,43±0,56	28,86±1,09	0,57±0,53

Tab.12.18: Oberflächenspannung von PE bei T=294 K

Die Oberflächenenergie von Polyethylen beträgt demnach:

$$\gamma_{sv} = 29,43 \pm 0,56 \text{ mJ/m}^2$$

Man erhält nach linearer Regression für die kritische Oberflächenspannung:

$$\gamma_c = 27 \text{ mJ/m}^2$$

Näherungsweise gilt mit der Formel (49):

$$\gamma_{sv} \approx 24,29 \pm 2,89 \text{ mJ/m}^2$$

Kombination	Oberflächenenergie in mJ/m ²
PE-Glycerin	22,30
PE-Formamid	22,90
PE-Thiodiethanol	23,39
PE-Diodmethan	28,58
Mittelwert	24,29 ± 2,89

Tab.12.19: Oberflächenenergie von PE nach Gleichung (49)

Der mit dem Näherungsverfahren ermittelte Wert scheint im Vergleich zu den vorhandenen Literaturdaten (Tab.11.1) zu niedrig, was möglicherweise darin begründet liegt, daß die Voraussetzung $\Omega=1$ in den vorliegenden Fällen nicht erfüllt war. Dagegen stehen die Ergebnisse der Tabelle 12.18 im Einklang mit der Literatur. Die Oberflächenenergie von LDPE beträgt somit bei 294 K:

$$\gamma_{sv} = 29,43 \pm 0,56 \text{ mJ/m}^2$$

$$(\gamma_{sv}^d = 28,86 \pm 1,09 \text{ mJ/m}^2 ; \gamma_{sv}^p = 0,57 \pm 0,53 \text{ mJ/m}^2)$$

12.2.4.3 Kunststoffe auf PMMA-Basis zur Verblendung von Metallgerüsten

Die Kunststoffe der Fa. Dentsply zur Verblendung von Metallgerüsten im sichtbaren Zahnbereich unterscheiden sich in ihrer Pigmentierung durch Metalloxide. Sie bestehen alle im wesentlichen aus Polymethylmethacrylat, so daß sie in diesem Kapitel gemeinsam behandelt werden sollen. Wegen der nur äußerst geringen Unterschiede in der Zusammensetzung ist davon auszugehen, daß sie sich in ihren Oberflächeneigenschaften nur wenig unterscheiden.

In Tab. 12.20 ist das Benetzungsverhalten der untersuchten Kunststoffe mit den verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten aufgelistet. Hierbei bedeutet ein H bei der Kunststoffbezeichnung, daß es sich um eine Halsmasse handelt. S steht für Schmelzmasse und ein D für einen Kunststoff, der das Dentin des natürlichen Zahns simulieren soll.

Kunststoff	Benetzungswinkel in Grad			
	Glycerin	Formamid	Thiodiethanol	Diiodmethan
H 11	62,74±1,68	51,18±1,48	45,96±0,84	24,87±3,08
H 24	62,60±1,35	50,22±0,96	44,00±1,74	30,50±2,05
H 32	64,27±2,15	53,29±1,04	44,48±1,76	29,29±1,39
H 39	62,20±0,65	50,77±0,87	47,28±2,02	31,88±1,87
S 11	61,75±2,84	48,16±1,06	42,91±0,90	25,52±1,60
S 24	63,54±1,26	52,02±2,08	45,24±2,82	31,12±3,05
S 32	61,91±1,18	50,45±1,74	42,27±1,38	25,71±2,24
S 39	61,69±1,62	52,20±1,57	44,20±1,42	28,76±2,03
D 11	59,68±2,35	50,25±1,47	44,28±1,17	25,46±1,70
D 24	60,44±1,55	50,04±1,15	44,91±1,77	29,69±2,40
D 32	61,81±1,34	50,42±1,63	42,32±1,52	31,88±2,15
D 39	61,15±3,10	50,59±0,96	44,50±2,32	29,66±2,13

Tab. 12.20: Benetzungswinkel Kunststoffe-Flüssigkeiten bei 294 K

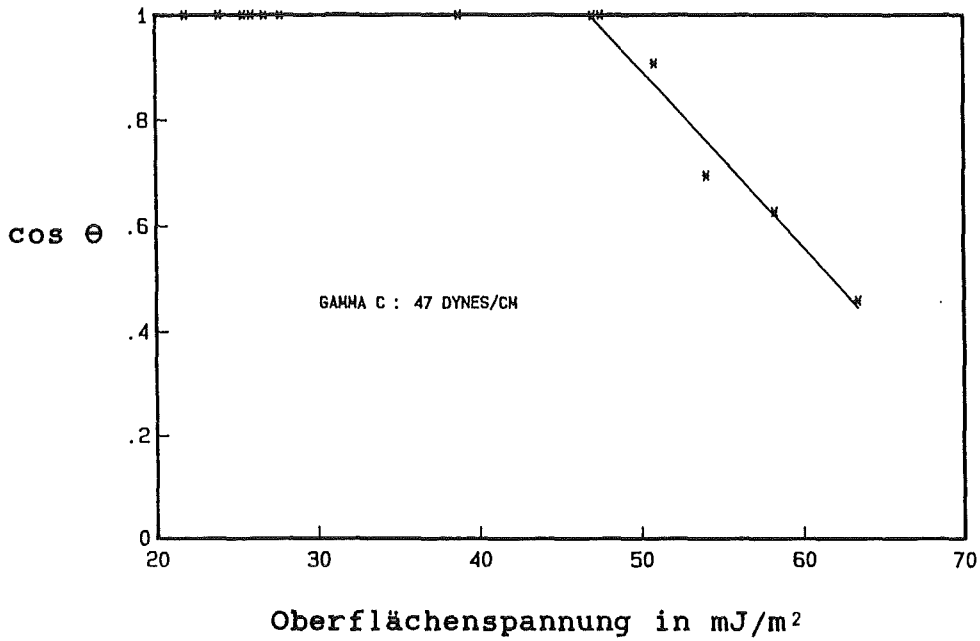


Abb.12.26: Benetzungswinkel zwischen H 11 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

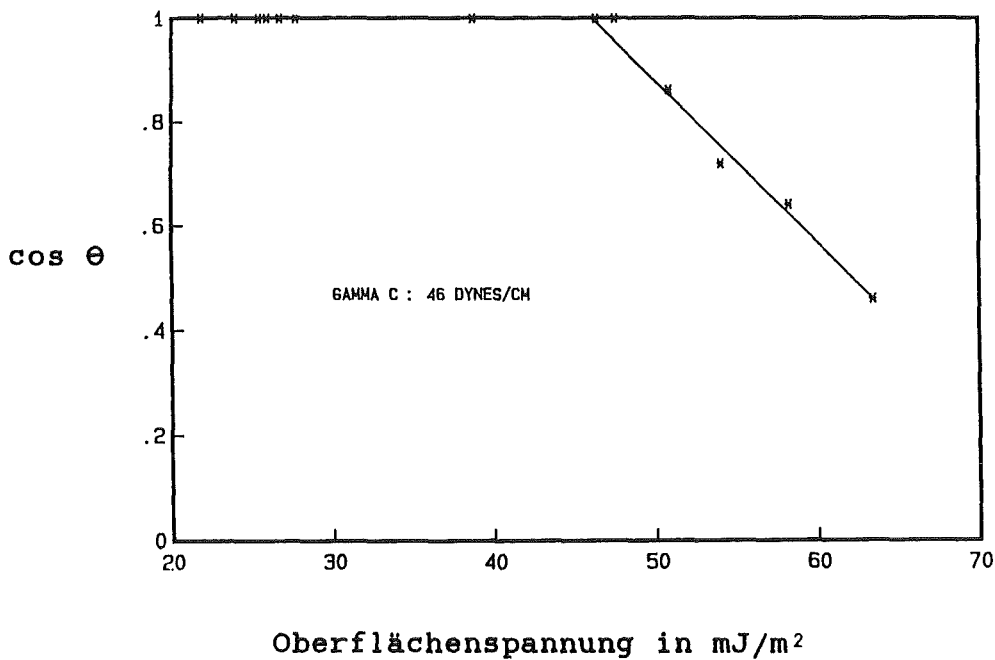


Abb.12.27: Benetzungswinkel zwischen H 24 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

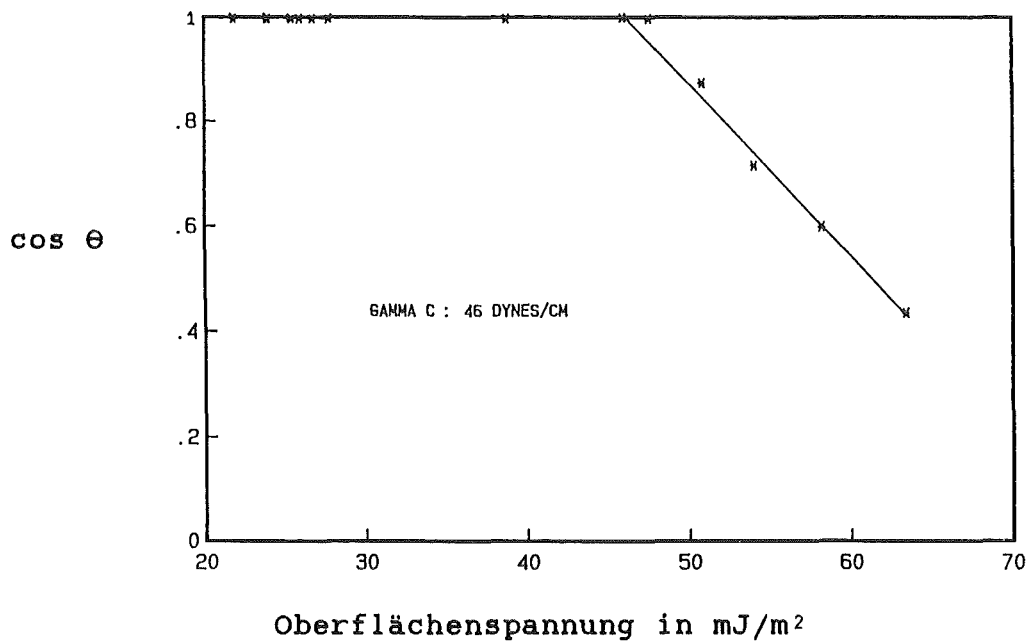


Abb.12.28: Benetzungswinkel zwischen H 32 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

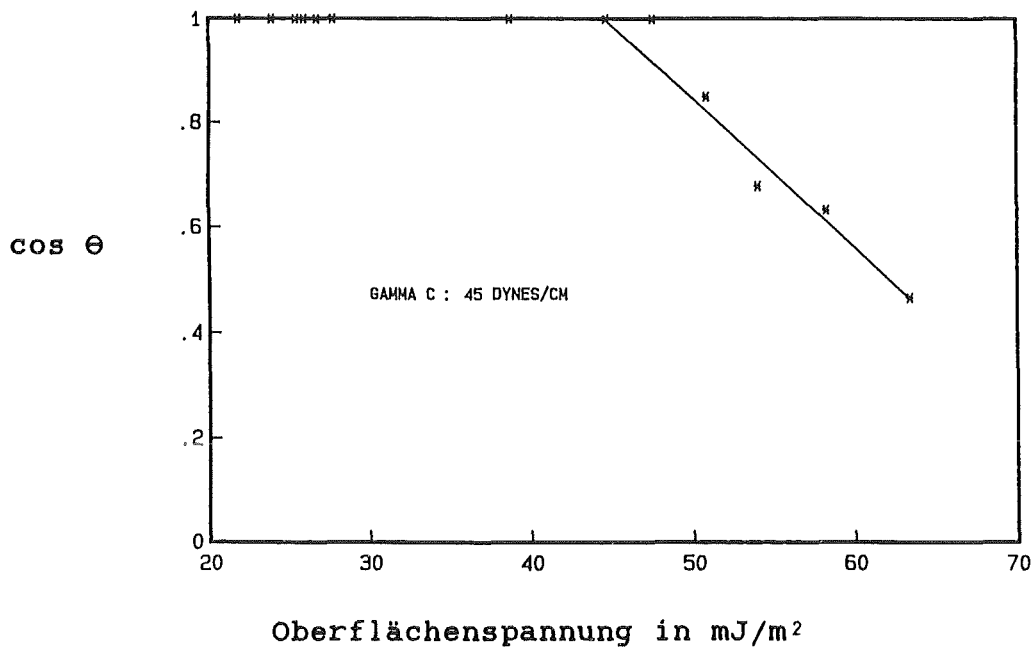


Abb.12.29: Benetzungswinkel zwischen H 39 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

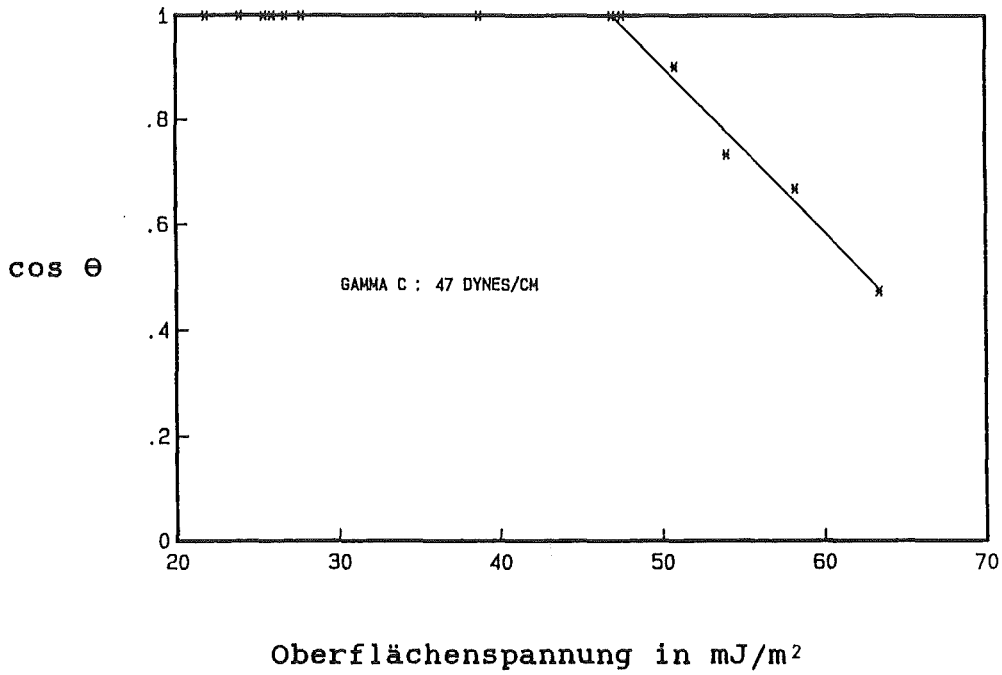


Abb.12.30: Benetzungswinkel zwischen S 11 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

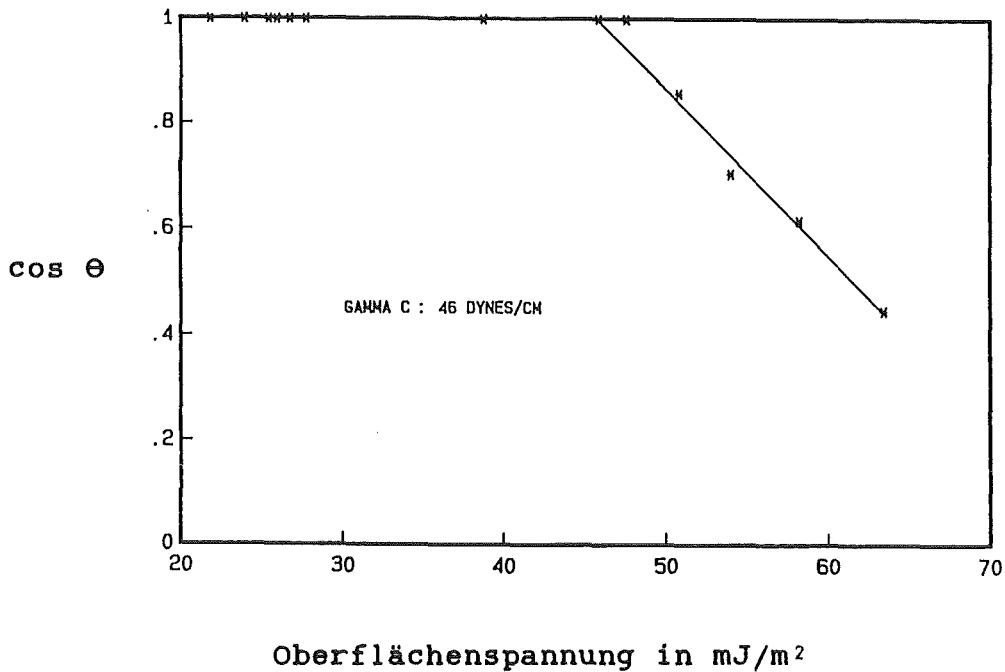


Abb.12.31: Benetzungswinkel zwischen S 24 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

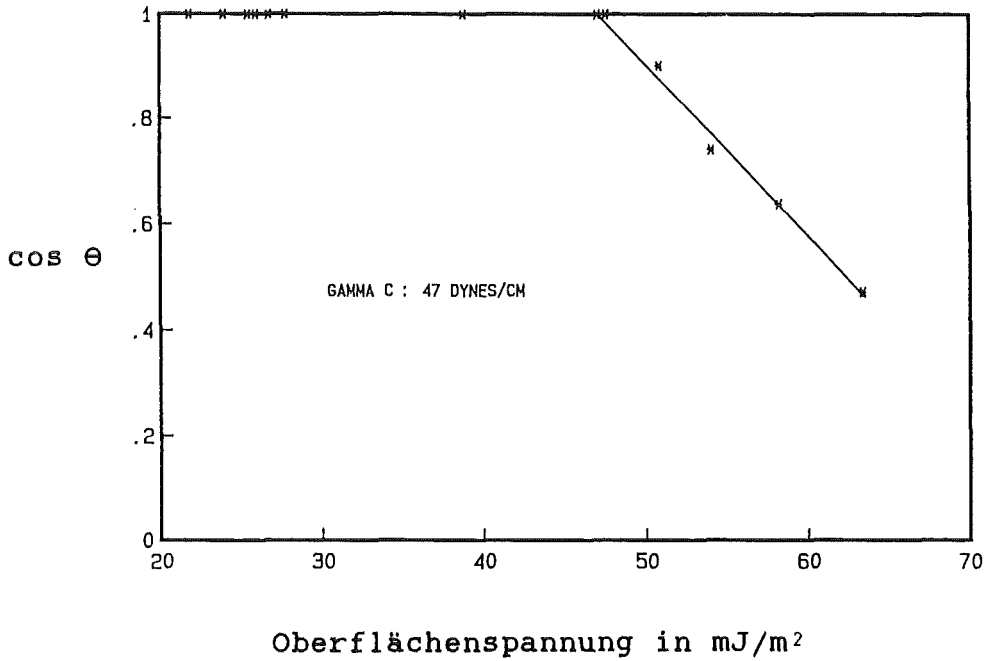


Abb.12.32: Benetzungswinkel zwischen S 32 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

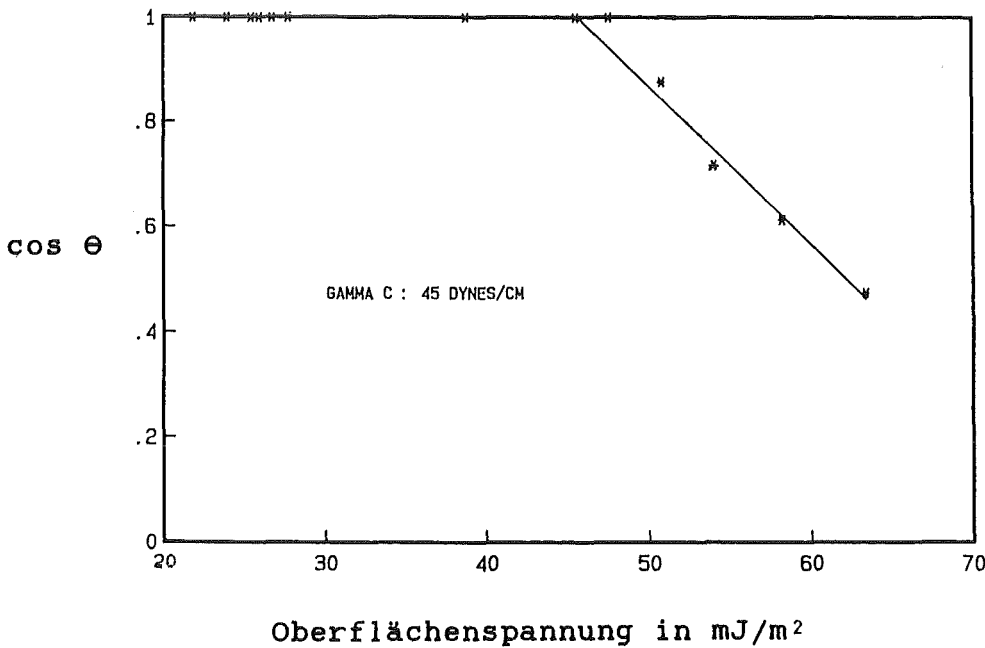


Abb.12.33: Benetzungswinkel zwischen S 39 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

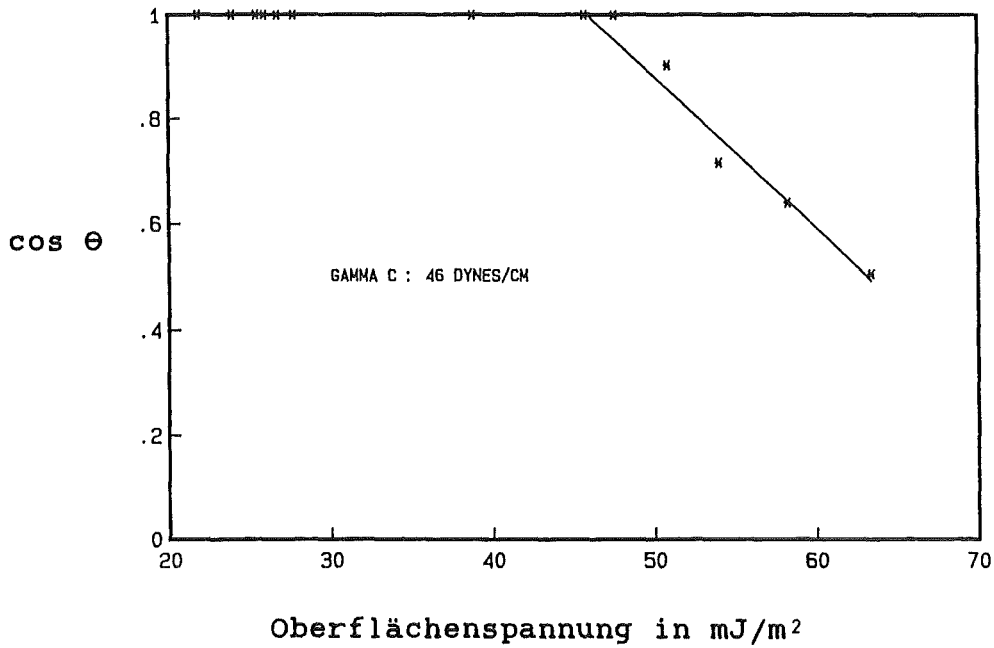


Abb.12.34: Benetzungswinkel zwischen D 11 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

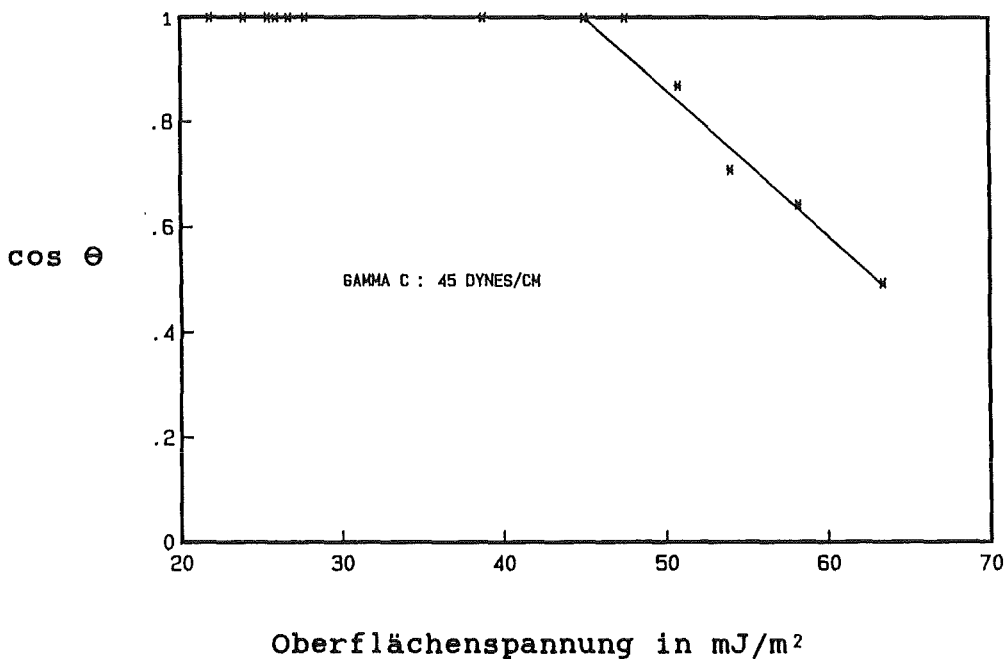


Abb.12.35: Benetzungswinkel zwischen D 24 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

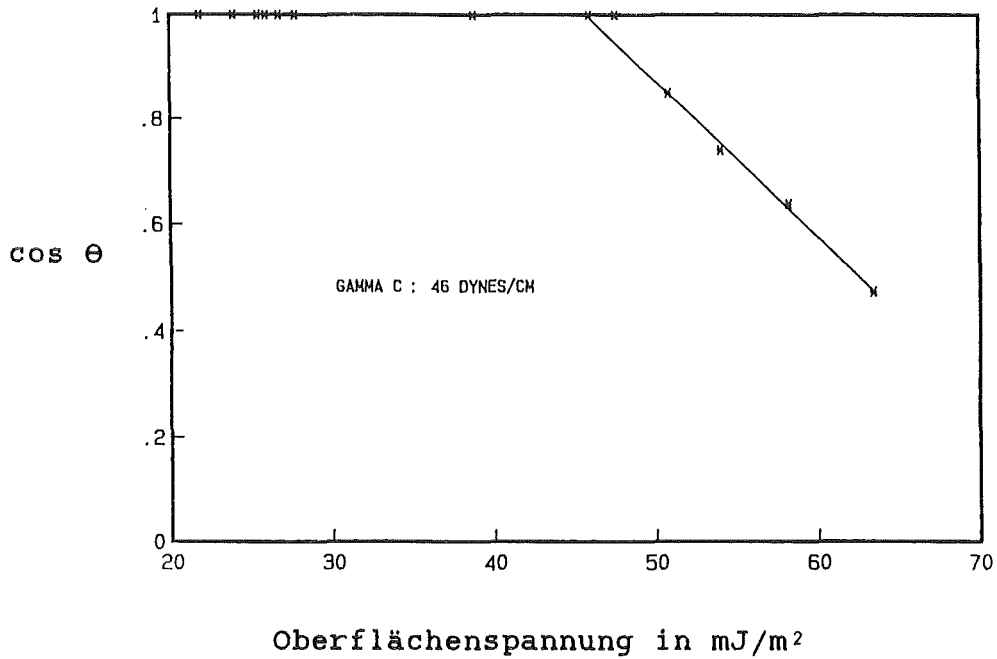


Abb.12.36: Benetzungswinkel zwischen D 32 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

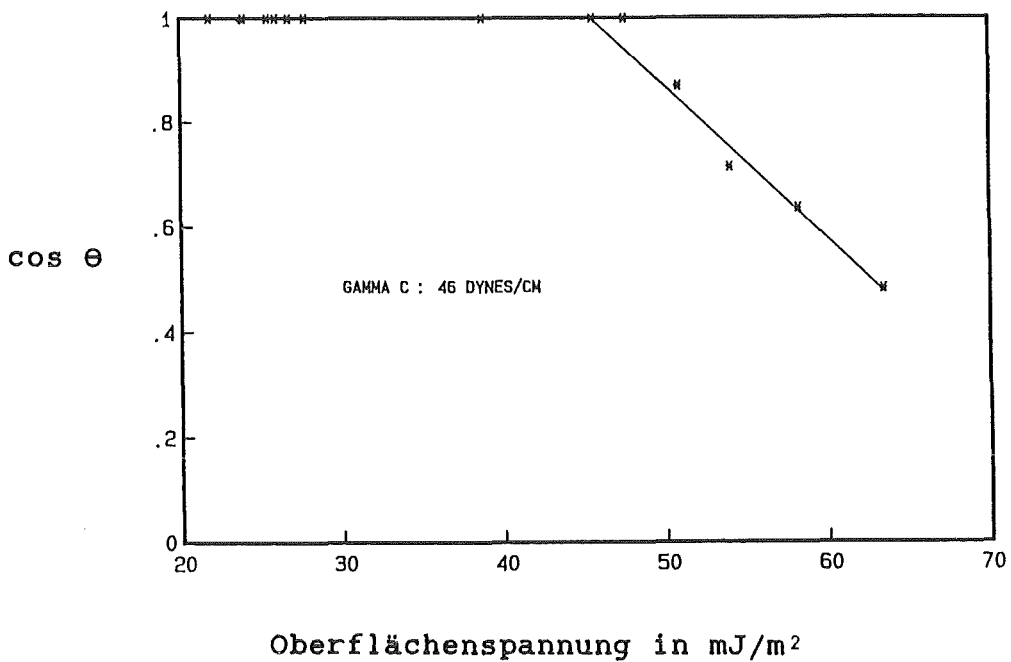


Abb.12.37: Benetzungswinkel zwischen D 39 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Mit dem Verfahren von Kaelble, Owens, Wendt et al. ließ sich für $|D| \geq 10$ die Oberflächenspannung berechnen (Tab.12.21-12.32):

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
H 11-Glycerin -Diiodmethan	47,41	46,61	0,80
H 11-Formamid -Diiodmethan	46,94	45,67	1,27
H 11-Thiodiethanol -Diiodmethan	47,56	46,86	0,70
Mittelwerte	47,30±0,32	46,38±0,63	0,92±0,30

Tab.12.21: Oberflächenspannung von H 11 bei 294 K (Gl. (28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
H 24-Glycerin -Diiodmethan	44,53	43,02	1,51
H 24-Formamid -Diiodmethan	44,07	41,13	2,94
H 24-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,10	41,36	2,74
Mittelwerte	44,23±0,26	41,84±1,03	2,40±0,77

Tab.12.22: Oberflächenspannung von H 24 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
H 32-Glycerin -Diiodmethan	45,63	44,81	0,82
H 32-Formamid -Diiodmethan	45,21	43,96	1,25
H 32-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,73	42,58	2,15
Mittelwerte	45,19±0,45	43,78±1,13	1,41±0,68

Tab.12.23: Oberflächenspannung von H 32 bei 294 K (Gl. (28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
H 39-Glycerin -Diiodmethan	43,72	41,83	1,89
H 39-Formamid -Diiodmethan	43,45	40,40	3,05
H 39-Thiodiethanol -Diiodmethan	43,87	42,27	1,60
Mittelwerte	43,68±0,21	41,50±0,98	2,18±0,77

Tab.12.24: Oberflächenspannung von H 39 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
S 11-Glycerin -Diiodmethan	46,80	45,65	1,15
S 11-Formamid -Diiodmethan	46,07	43,35	2,72
S 11-Thiodiethanol -Diiodmethan	46,32	44,42	1,90
Mittelwerte	46,40±0,37	44,47±1,15	1,92±0,79

Tab.12.25: Oberflächenspannung von S 11 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
S 24-Glycerin -Diiodmethan	44,40	43,13	1,27
S 24-Formamid -Diiodmethan	43,94	41,75	2,19
S 24-Thiodiethanol -Diiodmethan	43,91	41,59	2,32
Mittelwerte	44,08±0,27	42,16±0,85	1,93±0,57

Tab.12.26: Oberflächenspannung von S 24 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
S 32-Glycerin -Diiodmethan	46,78	45,66	1,12
S 32-Formamid -Diiodmethan	46,37	44,68	1,69
S 32-Thiodiethanol -Diiodmethan	46,13	43,91	2,22
Mittelwerte	46,43±0,33	44,75±0,88	1,68±0,55

Tab.12.27: Oberflächenspannung von S 32 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
S 39-Glycerin -Diiodmethan	45,23	43,65	1,58
S 39-Formamid -Diiodmethan	45,22	43,65	1,57
S 39-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,97	42,84	2,13
Mittelwerte	45,14±0,15	43,38±0,47	1,76±0,32

Tab.12.28: Oberflächenspannung von S 39 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
D 11-Glycerin -Diiodmethan	46,34	44,45	1,89
D 11-Formamid -Diiodmethan	46,41	44,67	1,74
D 11-Thiodiethanol -Diiodmethan	46,66	45,32	1,34
Mittelwerte	46,47±0,17	44,81±0,45	1,66±0,28

Tab.12.29: Oberflächenspannung von D11 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
D 24-Glycerin -Diiodmethan	44,55	42,30	2,25
D 24-Formamid -Diiodmethan	44,42	41,61	2,81
D 24-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,62	42,57	2,05
Mittelwerte	44,53±0,10	42,16±0,50	2,37±0,39

Tab.12.30: Oberflächenspannung von D 24 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
D 32-Glycerin -Diiodmethan	43,66	41,60	2,06
D 32-Formamid -Diiodmethan	43,44	40,19	3,25
D 32-Thiodiethanol -Diiodmethan	43,46	39,23	4,23
Mittelwerte	43,52±0,12	40,34±1,19	3,18±1,09

Tab.12.31: Oberflächenspannung von D 32 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
D 39-Glycerin -Diiodmethan	44,65	42,70	1,95
D 39-Formamid -Diiodmethan	44,48	41,96	2,52
D 39-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,55	42,30	2,25
Mittelwerte	44,56±0,09	42,32±0,37	2,24±0,29

Tab.12.32: Oberflächenspannung von D 39 bei 294 K (Gl.(28))

Die Oberflächenenergien der Verblendkunststoffe auf PMMA-Basis betragen somit:

Kunststoff	Oberflächenenergien in mJ/m^2		
	γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^P
H 11	47,30±0,32	46,38±0,63	0,92±0,30
H 24	44,23±0,26	41,84±1,03	2,40±0,77
H 32	45,19±0,45	43,78±1,13	1,41±0,68
H 39	43,68±0,21	41,50±0,98	2,18±0,77
S 11	46,40±0,37	44,47±1,15	1,92±0,79
S 24	44,08±0,27	42,16±0,85	1,93±0,57
S 32	46,43±0,33	44,75±0,88	1,68±0,55
S 39	45,15±0,15	43,38±0,47	1,76±0,32
D 11	46,47±0,17	44,81±0,45	1,66±0,28
D 24	44,53±0,10	42,16±0,50	2,37±0,39
D 32	43,52±0,12	40,34±1,19	3,18±1,09
D 39	44,56±0,09	42,32±0,37	2,24±0,29
Mittelwerte	45,13±1,25	43,16±1,73	1,97±0,57

Tab.12.33: Oberflächenenergien verschiedener Kunststoffe zur Verblendung von Metallgerüsten bei 294 K (mit Gleichung (28) ermittelt)

Die lineare Regression zur Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung führte zu dem in Tab.12.34 aufgelisteten Werten:

Kunststoff	krit.Oberflächenspannung in mJ/m ²
H 11	47
H 24	46
H 32	46
H 39	44
S 11	47
S 24	46
S 32	47
S 39	46
D 11	46
D 24	45
D 32	46
D 39	45
Mittelwert	46±0,9

Tab.12.34: Kritische Oberflächenspannungen von Verblendkunststoffen bei 294 K

Nach der Näherungsformel (49) errechnen sich folgende Daten:

Kunststoff	Oberflächenenergie in mJ/m ²
H 11	39,30±5,16
H 24	39,21±4,20
H 32	38,47±4,97
H 39	38,58±3,83
S 11	40,33±4,72
S 24	38,51±4,37
S 32	40,01±4,80
S 39	39,21±4,29
D 11	40,19±4,22
D 24	39,58±3,69
D 32	39,41±3,82
D 39	39,43±3,90
Mittelwert	39,35±0,62

Tab.12.35: Oberflächenenergien von Verblendkunststoffen auf PMMA-Basis bei 294 K nach Gleichung (49)

Die relativ hohe Standardabweichung der Ergebnisse aus Tabelle 12.35 läßt darauf schließen, daß die Voraussetzung $\Omega=1$ nicht bei allen Flüssigkeiten der Wirklichkeit entspricht. Dennoch liegen die berechneten Werte im Bereich der Literaturdaten für PMMA. Wenn man aber bedenkt, daß zur Einfärbung der Kunststoffe auch geringe Mengen an hochenergetischen Metalloxiden in den Verblendmaterialien vorhanden sind, erscheinen die mit dem ersten Verfahren berechneten Oberflächenenergien eher den wahren

Gegebenheiten zu entsprechen. Desweiteren ist festzustellen, daß die unterschiedliche Pigmentierung der einzelnen Kunststoffe kaum Einfluß auf die Ergebnisse in Tab.12.33 hat und nur geringe Unterschiede zwischen den Werkstoffen zu beobachten sind. Die mittlere Oberflächenenergie von Verblendkunststoffen auf PMMA-Basis beträgt demnach:

$$\gamma_{sv} = 45,13 \pm 1,25 \text{ mJ/m}^2$$

$$(\gamma_{sv}^d = 43,16 \pm 1,73 \text{ mJ/m}^2 ; \gamma_{sv}^p = 1,97 \pm 0,57 \text{ mJ/m}^2)$$

12.2.4.4 Lichthärtende Kunststoffe auf PMMA-Basis

Die lichthärtenden Kunststoffe, die der in vivo-Reparatur von kunststoffverblendetem Zahnersatz dienen, unterscheiden sich untereinander nur in ihrer Pigmentierung. Sie werden daher ebenfalls gemeinsam behandelt.

Die Benetzungsversuche mit verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten, bei denen weder eine Reaktion sichtbar wurde noch eine vollständige Benetzung eintrat, erbrachten folgende Daten für θ :

Kunststoffe	Benetzungswinkel in Grad			
	Glycerin	Formamid	Thiodiethanol	Diiodmethan
OD 11	64,29±1,30	40,74±0,23	33,04±0,46	21,85±0,72
OD 24	63,16±0,36	42,14±0,51	34,74±0,35	27,42±0,70
OD 32	63,59±0,61	46,34±0,40	39,49±0,22	30,01±0,58
OD 39	58,89±0,31	44,84±0,44	37,80±0,33	26,67±0,38
OH 10	60,13±0,59	47,62±0,36	40,57±0,32	30,58±0,35
OH 23	66,30±0,50	40,68±0,51	34,05±0,27	31,42±0,61
OH 39	64,28±0,71	40,75±0,22	32,75±0,32	22,55±0,44

Tab.12.36: Benetzungswinkel lichthärtende Kunststoffe-Flüssigkeiten bei 294 K

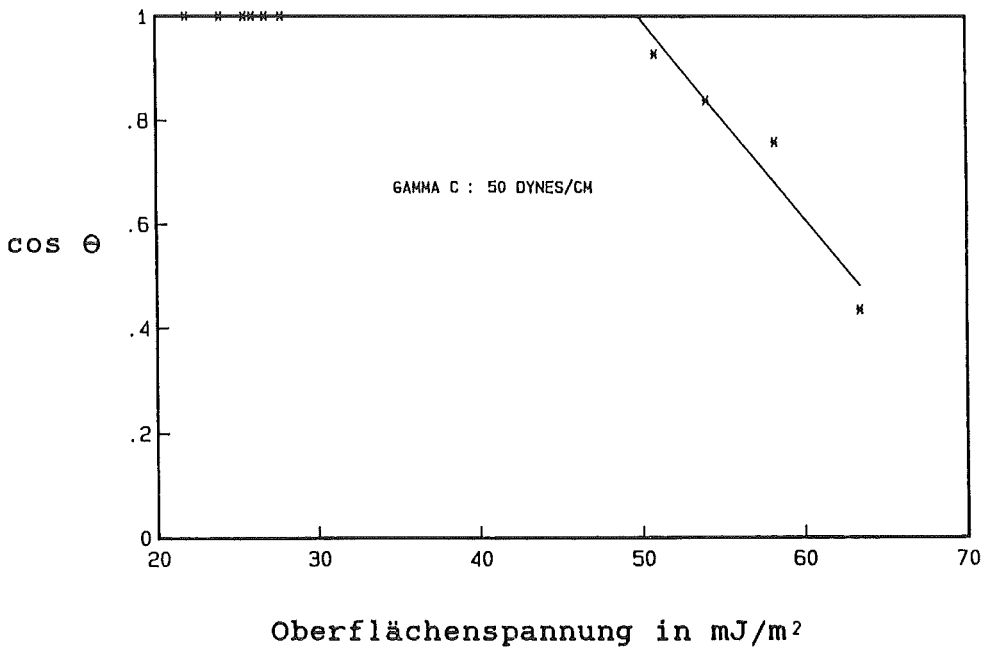


Abb.12.38: Benetzungswinkel zwischen OD 11 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

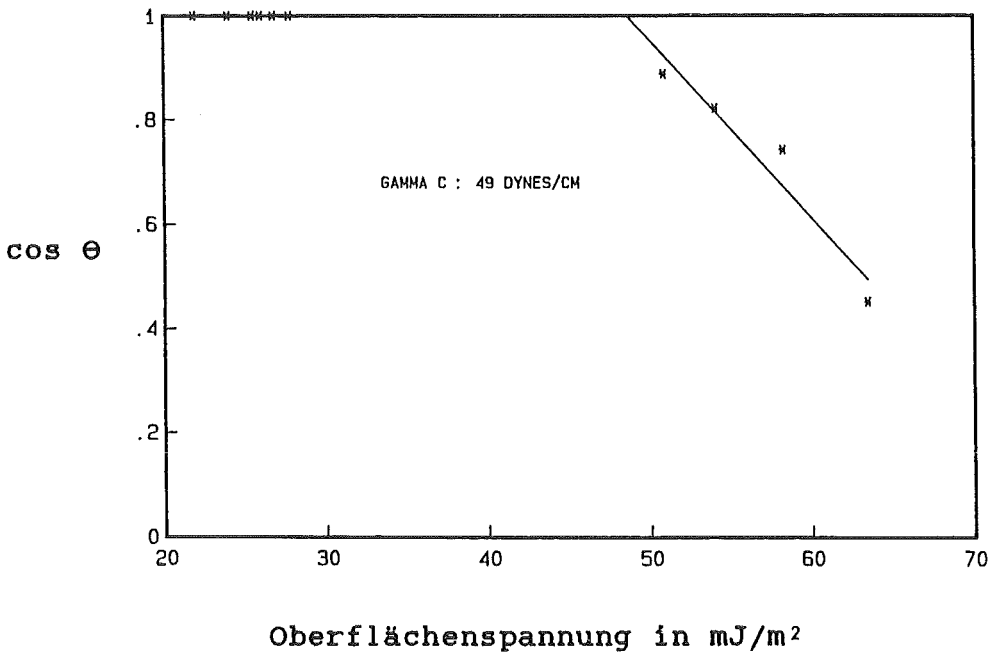


Abb.12.39: Benetzungswinkel zwischen OD 24 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

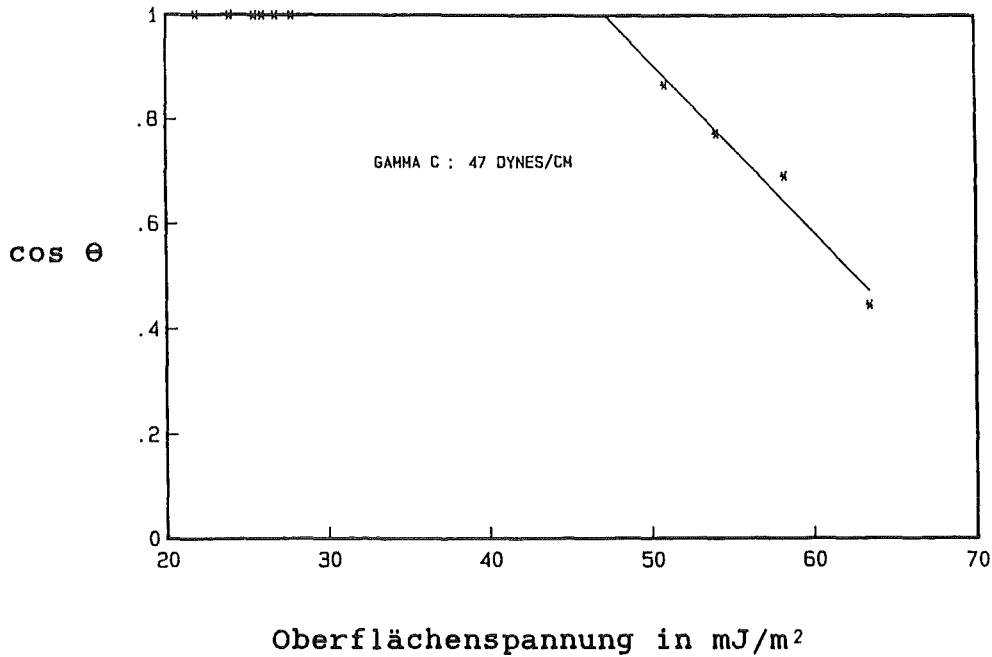


Abb.12.40: Benetzungswinkel zwischen OD 32 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

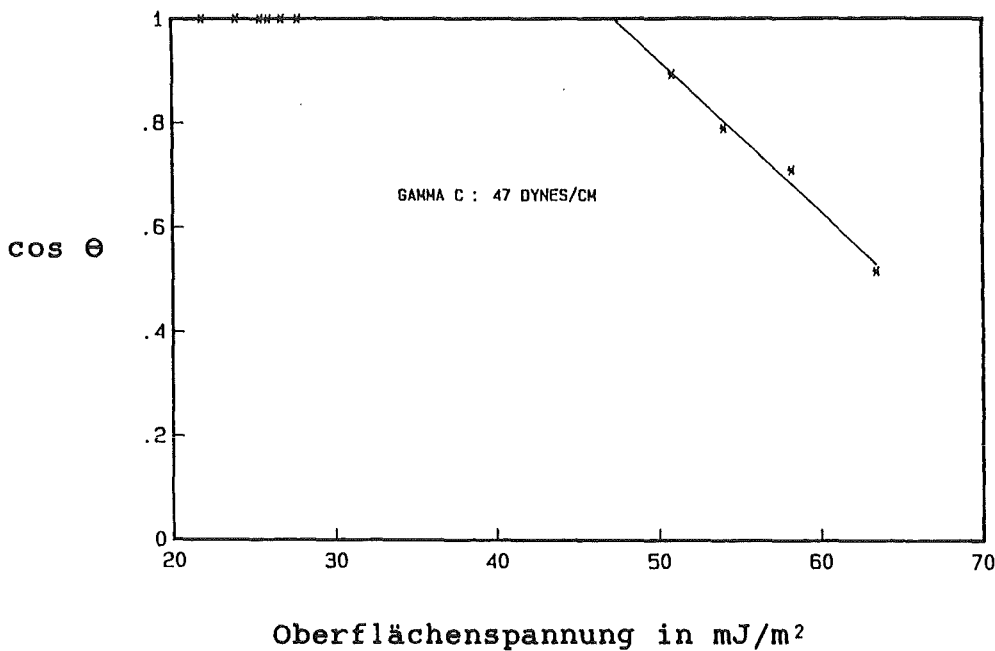


Abb.12.41: Benetzungswinkel zwischen OD 39 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

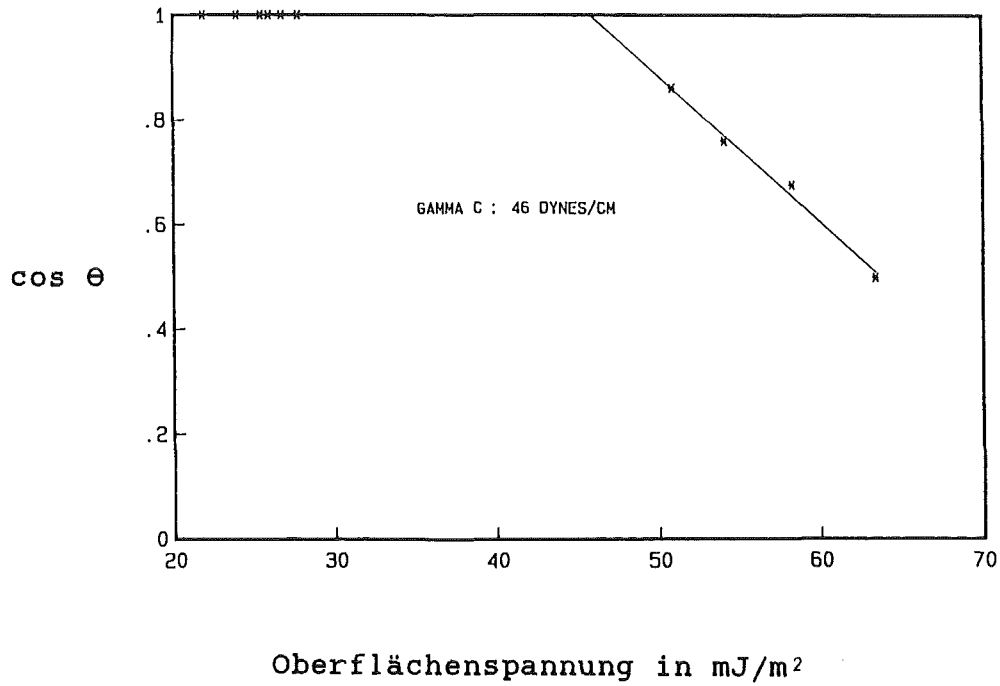


Abb.12.42: Benetzungswinkel zwischen OH 10 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

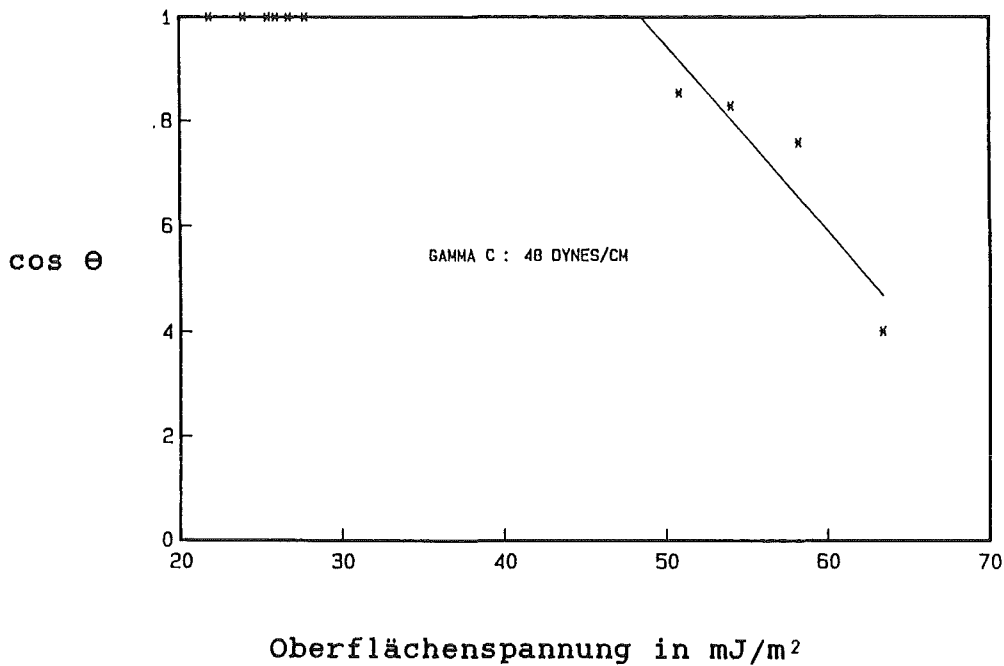


Abb.12.43: Benetzungswinkel zwischen OH 23 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

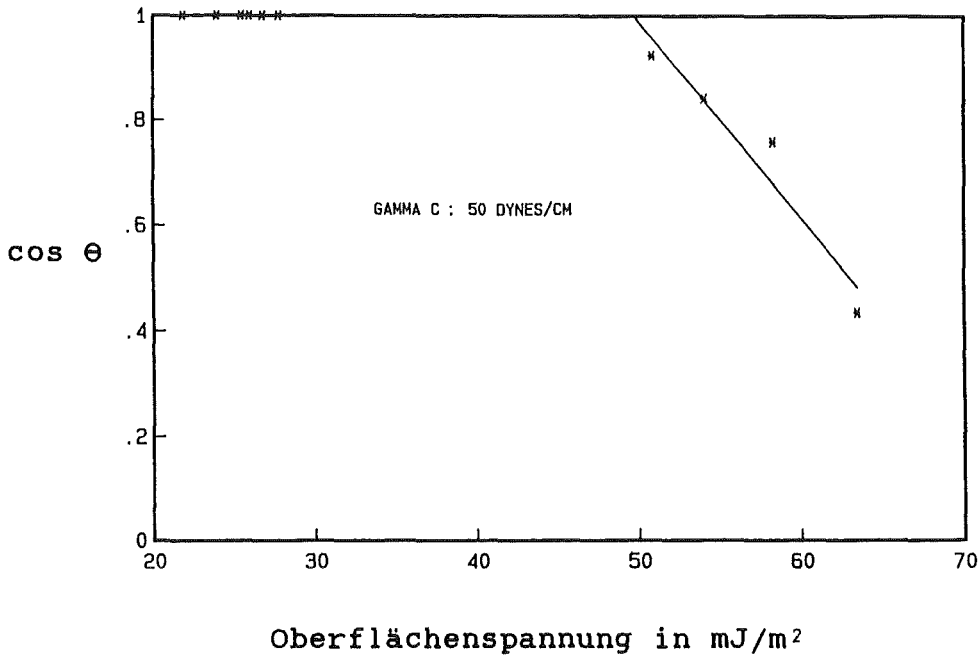


Abb.12.44: Benetzungswinkel zwischen OH 39 und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Nach der Methode von Kaelble, Owens, Wendt et al. ließen sich für $|D| \geq 10$ folgende Werte berechnen:

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OD 11-Glycerin -Diiodmethan	49,59	49,33	0,26
OD 11-Formamid -Diiodmethan	47,51	41,34	6,17
OD 11-Thiodiethanol -Diiodmethan	47,48	41,41	6,07
Mittelwerte	48,19±1,21	44,03±4,59	4,17±3,38

Tab.12.37: Oberflächenspannung von OD 11 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OD 24-Glycerin -Diiodmethan	46,29	45,36	0,93
OD 24-Formamid -Diiodmethan	45,87	38,69	7,18
OD 24-Thiodiethanol -Diiodmethan	45,91	38,61	7,30
Mittelwerte	46,02±0,23	40,89±3,87	5,14±3,64

Tab.12.38: Oberflächenspannung von OD 24 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OD 32-Glycerin -Diiodmethan	45,01	43,90	1,11
OD 32-Formamid -Diiodmethan	44,36	39,16	5,20
OD 32-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,37	39,09	5,28
Mittelwerte	44,58±0,37	40,72±2,76	3,86±2,38

Tab.12.39: Oberflächenspannung von OD 32 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OD 39-Glycerin -Diiodmethan	45,71	43,30	2,41
OD 39-Formamid -Diiodmethan	45,64	40,65	4,99
OD 39-Thiodiethanol -Diiodmethan	45,63	40,69	4,94
Mittelwerte	45,66±0,04	41,55±1,52	4,11±1,48

Tab.12.40: Oberflächenspannung von OD 39 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OH 10-Glycerin -Diiodmethan	44,09	41,53	2,56
OH 10-Formamid -Diiodmethan	44,04	39,51	4,53
OH 10-Thiodiethanol -Diiodmethan	44,07	39,27	4,80
Mittelwerte	44,07±0,03	40,10±1,24	3,96±1,22

Tab.12.41: Oberflächenspannung von OH 10 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OH 23-Glycerin -Diiodmethan	45,16	44,64	0,52
OH 23-Formamid -Diiodmethan	45,51	35,21	10,30
OH 23-Thiodiethanol -Diiodmethan	45,39	35,34	10,05
Mittelwerte	45,35±0,18	38,40±5,41	6,96±5,58

Tab.12.42: Oberflächenspannung von OH 23 bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
OH 39-Glycerin -Diiodmethan	49,20	48,90	0,30
OH 39-Formamid -Diiodmethan	47,33	40,93	6,40
OH 39-Thiodiethanol -Diiodmethan	47,37	40,84	6,53
Mittelwerte	47,97±1,07	43,56±4,63	4,41±3,56

Tab.12.43: Oberflächenspannung von OH 39 bei 294 K (Gl.(28))

Die Oberflächenenergien der lichthärtenden Kunststoffe betragen somit:

Kunststoff	Oberflächenenergien in mJ/m ²		
	γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p
OD 11	48,19±1,21	44,03±4,59	4,17±3,38
OD 24	46,02±0,23	40,89±3,87	5,14±3,64
OD 32	44,58±0,37	40,72±2,76	3,86±2,38
OD 39	45,66±0,04	41,55±1,52	4,11±1,48
OH 10	44,07±0,03	40,10±1,24	3,96±1,22
OH 23	45,35±0,18	38,40±5,41	6,96±5,58
OH 39	47,97±1,07	43,56±4,63	4,41±3,56
Mittelwerte	45,98±1,58	41,32±1,96	4,66±1,10

Tab.12.44: Oberflächenenergien lichthärtender Kunststoffe auf PMMA-Basis bei 294 K (Gl.(28))

Bei der linearen Regression zur Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung wurden folgende Daten ermittelt:

Kunststoff	kritische Oberflächenspannung in mJ/m ²
OD 11	50
OD 24	49
OD 32	47
OD 39	47
OH 10	46
OH 23	48
OH 39	50
Mittelwert	48±1,57

Tab.12.45: Kritische Oberflächenspannung lichthärtender Kunststoffe auf PMMA-Basis bei 294 K

Die Näherungsformel von Good mit $\Omega=1$ und $\pi=0$ ergibt:

Kunststoff	Oberflächenenergie in mJ/m ²
OD 11	42,59±6,74
OD 24	41,89±5,69
OD 32	40,32±4,94
OD 39	41,94±3,88
OH 10	40,53±3,57
OH 23	41,23±6,75
OH 39	42,57±6,71
Mittelwert	41,58±0,92

Tab.12.46: Oberflächenenergie lichthärtender Kunststoffe bei 294 K nach Gleichung (49)

Auch hier ist festzustellen, daß die näherungsweise ermittelten Werte doch erheblich in Abhängigkeit von den verschiedenen Flüssigkeiten schwanken. Demnach scheint die Voraussetzung $\Omega=1$ nicht erfüllt zu sein. Bei den mit der Formel von Kaelble, Owens, Wendt et al. ermittelten Oberflächenenergien trifft dies für γ_{sv} nicht zu und ein Mittelwert von

$$\gamma_{sv} = 45,98 \pm 1,58 \text{ mJ/m}^2$$

kann für die lichthärtenden Kunststoffe auf PMMA-Basis berechnet werden. Dieser Wert liegt ein wenig über den Ergebnissen von PMMA in der Literatur (Tab.11.1), was vermutlich auf der Pigmentierung und anderen Zusätzen basiert.

Bei den Ergebnissen aus Tab.12.44 fällt auf, daß die Standardabweichung beim dispersiven und polaren Anteil höher ist als bei γ_{sv} . Dies ist auf die Kombination Kunststoff-Glycerin-Diiodmethan zurückzuführen, deren Resultate erheblich von den anderen jeweils berechneten Werten abweicht. Möglicherweise kommt es an der Grenzfläche Kunststoff-Glycerin doch zu Reaktionen, die bei den Versuchen nicht festzustellen waren. Solange aber keine plausible Erklärung für dieses Verhalten existiert, sollten die dispersiven und polaren Anteile für weitere Schlußfolgerungen nicht herangezogen werden.

12.2.4.5 PMMA-Kunststoffe für herausnehmbaren Zahnersatz

Von der Firma Kulzer werden PMMA-Kunststoffe für herausnehmbaren Zahnersatz angeboten. Die Handelsnamen der beiden untersuchten Versionen lauten Paladur und Palapress.

In Tab.12.47 sind die Ergebnisse der Benetzungsversuche aufgelistet.

Kunststoff	Benetzungswinkel in Grad			
	Glycerin	Formamid	Thiodiethanol	Diiodmethan
Paladur	73,45±2,21	54,42±0,40	47,25±0,36	39,30±0,96
Palapress	73,40±1,41	56,48±0,77	49,61±0,97	39,64±1,93

Tab.12.47: Benetzungswinkel PMMA-Kunststoffe-Flüssigkeiten bei 294 K

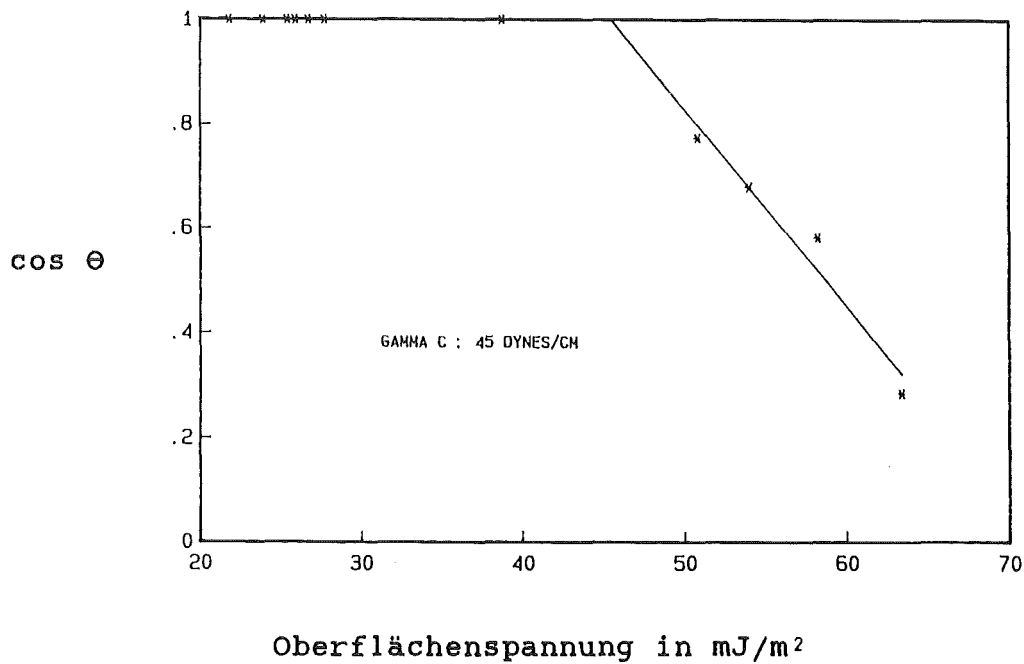


Abb.12.45: Benetzungswinkel zwischen Paladur und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

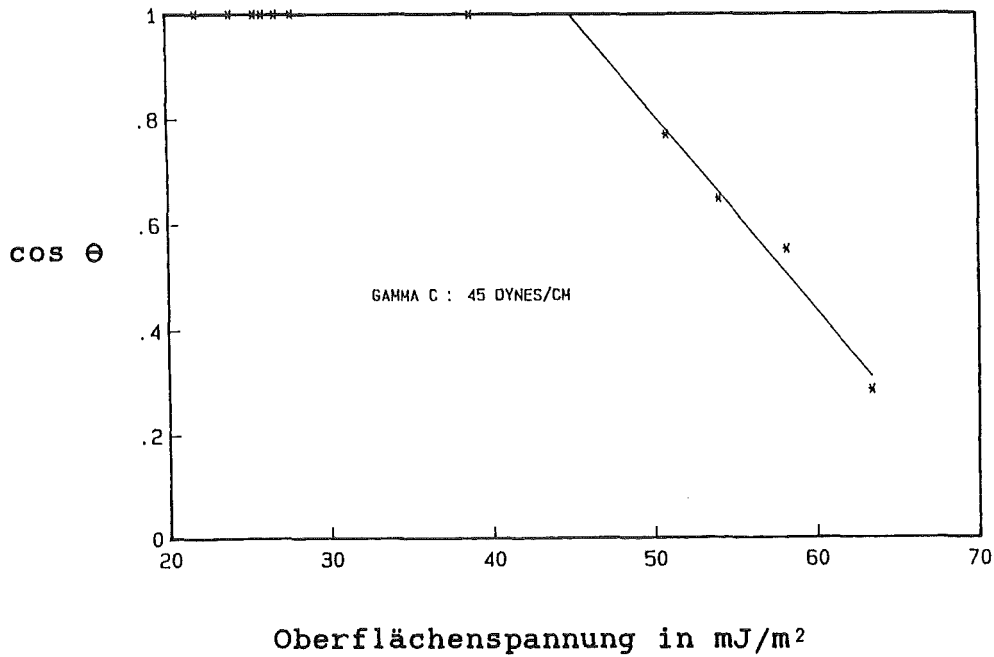


Abb.12.46: Benetzungswinkel zwischen Paladur und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Mit Gleichung (28) konnten folgende Oberflächenspannungen berechnet werden:

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
Paladur-Glycerin -Diiodmethan	43,04	43,02	0,02
Paladur-Formamid -Diiodmethan	39,97	36,49	3,48
Paladur-Thiodiethanol -Diiodmethan	40,06	35,62	4,44
Mittelwerte	41,02±1,75	38,38±4,04	2,65±2,32

Tab.12.48: Oberflächenspannung von Paladur bei 294 K (Gl.(28))

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
Palapress-Glycerin -Diiodmethan	42,75	42,72	0,03
Palapress-Formamid -Diiodmethan	39,87	37,47	2,40
Palapress-Thiodiethanol -Diiodmethan	39,80	36,73	3,07
Mittelwerte	40,81±1,68	38,97±3,27	1,83±1,60

Tab.12.49: Oberflächenspannung von Palapress bei 294 K
(Gl.(28))

Die Oberflächenenergien von Paladur und Palapress betragen somit:

Kunststoff	Oberflächenenergien in mJ/m ²		
	γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p
Paladur	41,02±1,75	38,38±4,04	2,65±2,32
Palapress	40,81±1,68	38,97±3,27	1,83±1,60

Tab.12.50: Oberflächenenergien von Paladur und Palapress bei 294 K nach Gleichung (28)

Die kritischen Oberflächenspannungen für die beiden Kunststoffe lauten:

Kunststoff	kritische Oberflächenspannung in mJ/m ²
Paladur	45
Palapress	45

Tab.12.51: Kritische Oberflächenspannung von Kunststoffen für herausnehmbaren Zahnersatz bei 294 K

Mit der Beziehung von Good und $\Omega=1$ und $\pi=0$ ergibt sich:

Kunststoff	Oberflächenenergie in mJ/m ²
Paladur	35,15±6,16
Palapress	34,43±5,83

Tab.12.52: Oberflächenenergien von PMMA-Kunststoffen für herausnehmbaren Zahnersatz bei 294 K (Gl.(49))

Auch hier ist die Schwankungsbreite der Ergebnisse aus Tab.12.52 nicht nur auf die unvermeidlichen Meßfehler sondern vornehmlich auf die Nichterfüllung der Bedingung $\Omega=1$ zurückzuführen. Die Ergebnisse der Tab.12.50 dagegen stimmen gut mit den Literaturdaten für PMMA überein. So ist bei diesen beiden Kunststoffen, bei denen keine Metalloxide zur Einfärbung beige-fügt wurden, die Oberflächenenergie etwas geringer als bei den Kunststoffen auf PMMA-Basis der Firma Dentsply. Die Oberflächenenergien der beiden Kunststoffe betragen demnach:

Paladur: $\gamma_{sv} = 41,02 \pm 1,75 \text{ mJ/m}^2$

($\gamma_{sv^d} = 38,38 \pm 4,04 \text{ mJ/m}^2$; $\gamma_{sv^p} = 2,65 \pm 2,32 \text{ mJ/m}^2$)

Palapress: $\gamma_{sv} = 40,81 \pm 1,68 \text{ mJ/m}^2$

($\gamma_{sv^d} = 38,97 \pm 3,27 \text{ mJ/m}^2$; $\gamma_{sv^p} = 1,83 \pm 1,60 \text{ mJ/m}^2$)

12.2.4.6 Knochenzement auf PMMA-Basis

Zur Verankerung von Zementendoprothesen werden z.T. Knochenzemente auf PMMA-Basis verwendet. Ein derartiger Werkstoff wird unter dem Namen Palacos R von der Firma Merck vertrieben. Bei den Benetzungsversuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten ergaben sich folgende Benetzungswinkel:

Kunststoff	Benetzungswinkel in Grad			
	Glycerin	Formamid	Thiodiethanol	Diiodmethan
Palacos R	73,12±1,49	49,97±0,63	48,86±0,47	38,72±0,40

Tab.12.53: Benetzungswinkel zwischen Palacos R und verschiedenen Flüssigkeiten bei 294 K

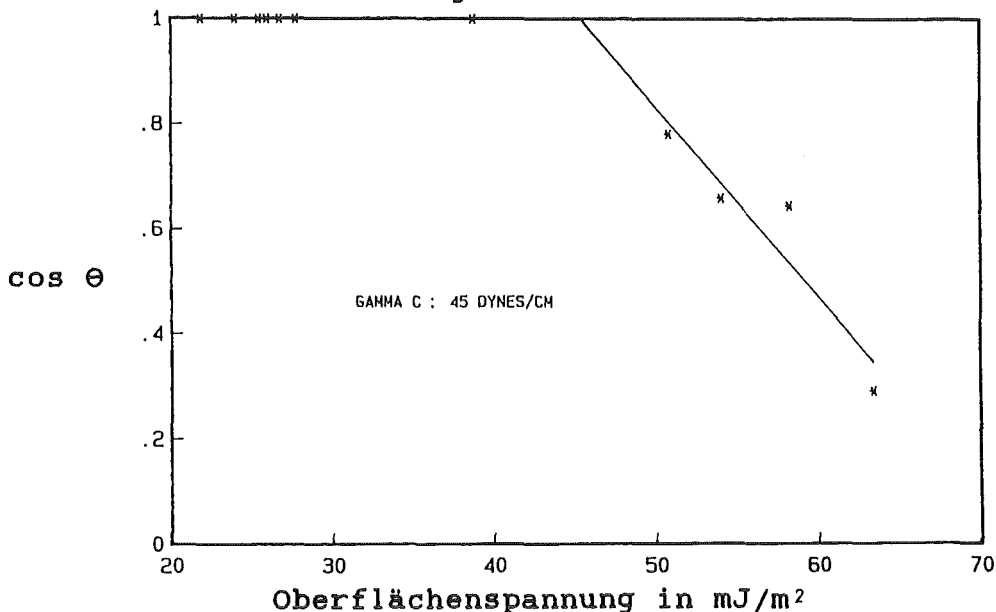


Abb.12.47: Benetzungswinkel zwischen Palacos R und verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung bei 294 K

Die Oberflächenspannung in Tab.12.54 wurde über die Beziehung von Owens, Wendt, Kaelble et al. für $|D| \geq 10$ berechnet.

Kombination	Oberflächenspannungen in mJ/m ²		
	σ_{sv}	σ_{sv}^d	σ_{sv}^p
Palacos R-Glycerin -Diiodmethan	43,38	43,36	0,02
Palacos R-Formamid -Diiodmethan	40,81	34,37	6,44
Palacos R-Thiodiethanol -Diiodmethan	40,26	37,15	3,11
Mittelwerte	41,48±1,67	38,29±4,60	3,19±3,21

Tab.12.54: Oberflächenspannung von Palacos R bei 294 K
(Gl.(28))

Die Oberflächenenergie von Palacos R beträgt somit:

$$\gamma_{sv} = 41,48 \pm 1,67 \text{ mJ/m}^2$$

$$(\gamma_{sv}^d = 38,29 \pm 4,60 \text{ mJ/m}^2 ; \gamma_{sv}^p = 3,19 \pm 3,21 \text{ mJ/m}^2)$$

Man erhält für die kritische Oberflächenspannung:

$$\gamma_c = 45 \text{ mJ/m}^2$$

Nach Beziehung (49) läßt sich folgende Oberflächenenergie ermitteln:

$$\gamma_{sv} = 35,76 \pm 6,38 \text{ mJ/m}^2$$

Auch hier erscheint die mit dem Verfahren von Kaelble, Owens, Wendt et al. berechnete Oberflächenenergie die sinnvollere Lösung zu sein, was auch durch die Literaturdaten für PMMA aus Tab.11.1 bestätigt wird. Wegen der relativ hohen Schwankungen bei dem dispersiven und dem polaren Oberflächenenergieanteil sollten diese Werte jedoch nicht für eine weitere Beurteilung herangezogen werden. Die Oberflächenenergie des Knochenzementes Palacos R beträgt demnach:

$$\gamma_{sv} = 41,48 \pm 1,67 \text{ mJ/m}^2$$

Faßt man die Ergebnisse der Kapitel 12.2.4.3 bis 12.2.4.6 zusammen, so kann man feststellen, daß die im Biowerkstoffsektor verwendeten Kunststoffe auf PMMA-Basis eine Oberflächenenergie im Bereich zwischen 40 und 45 mJ/m² besitzen. Die höherenergetischen Materialien beinhalten dabei geringe Mengen hochenergetischer Metalloxidzusätze.

12.3 Oberflächenenergien von keramischen Werkstoffen

Für die Bestimmung der Oberflächenenergien keramischer Werkstoffe bietet sich bei einphasigen kristallinen Materialien die Mehrphasengleichgewichtsmethode an. Desweiteren ist für Keramiken mit guter Löslichkeit auch an die Verwendung des kalorimetrischen Verfahrens zu denken. Eine weitere Alternative stellt bei extrem spröden Materialien die Ermittlung von γ_{sv} auf bruchmechanischem Wege dar.

12.3.1 Aluminiumoxid (Al_2O_3)

12.3.1.1 Material

Für die Bestimmung der Oberflächenenergie von Bio- Al_2O_3 wurde hochreines Al_2O_3 der Firma Feldmühle mit dem Namen Biolox eingesetzt. Dieses Material besitzt folgende Eigenschaften:

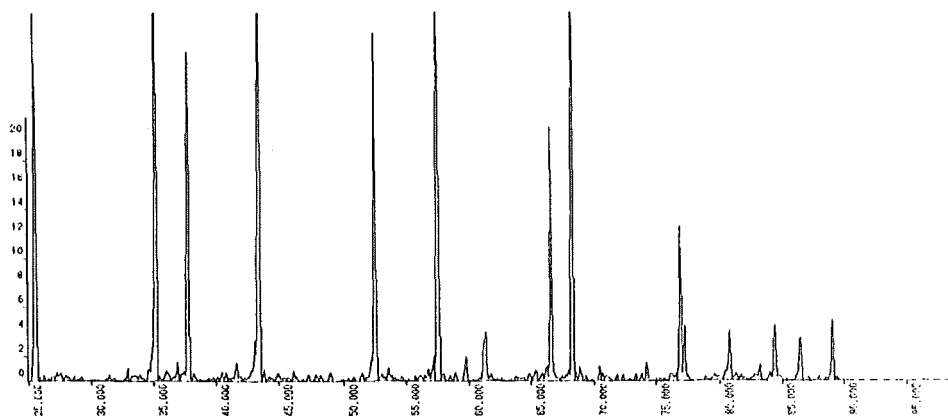
Oxide	Zusammensetzung in Gew. %
Al_2O_3	99,7
MgO	0,25

Tab.12.55 Zusammensetzung von Bio- Al_2O_3 nach Firmenangaben

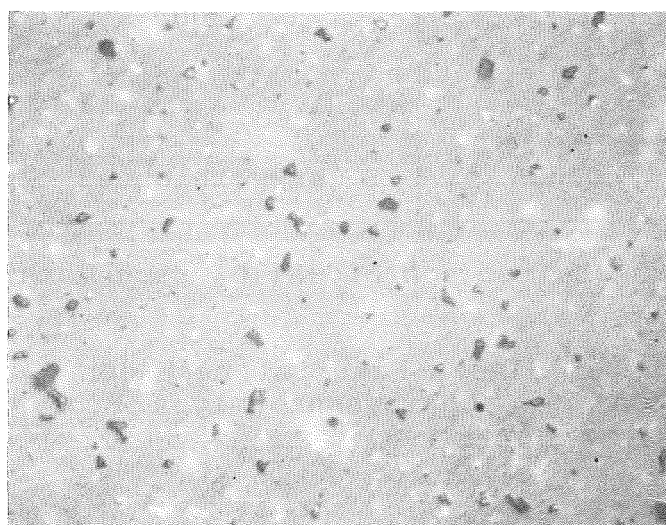
Eigenschaften	Bio- Al_2O_3
Dichte in mg/mm^3	3,9
Druckfestigkeit in MPa	5000
Biegefestigkeit in MPa	500
Zugfestigkeit in MPa	300
Elastizitätsmodul in MPa	380 000
Korrosionsbeständigkeit im Körper	ausgezeichnet

Tab.12.56: Eigenschaften von Bio- Al_2O_3 nach Herstellerangaben

Es handelt sich bei diesem Material nach den Röntgenfeinstrukturuntersuchungen der scheibchenförmigen Proben um reines α - Al_2O_3 (Korund ; vgl. Abb.12.48).

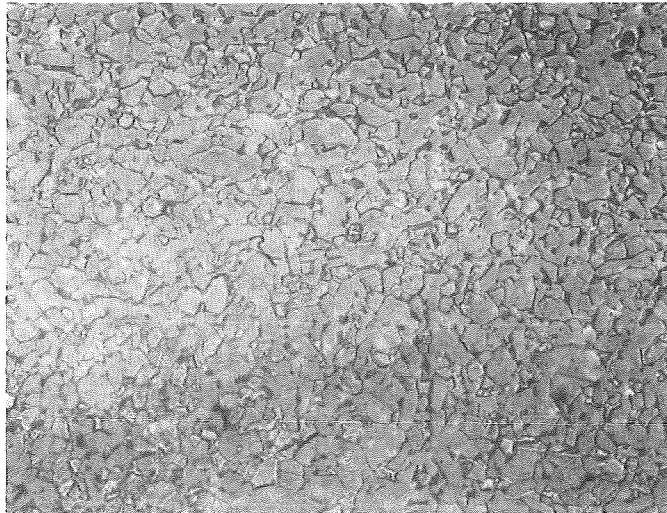
Beugungswinkel 2θ Abb.12.48: Röntgenbeugungsdiagramm von Al_2O_3 (Biolox)

Die Gefügeuntersuchungen bestätigen im wesentlichen die Einphasigkeit des Materials. Nur an wenigen Stellen wird nach Gasätzung eine zweite Phase sichtbar. Die daraufhin durchgeführte Mikrosondenuntersuchung deutet darauf hin, daß es sich dabei um Anreicherungen von MgO handelt. Wegen des äußerst geringen Anteils wird diese Phase jedoch vernachlässigt und der Werkstoff Biolox als einphasig betrachtet.



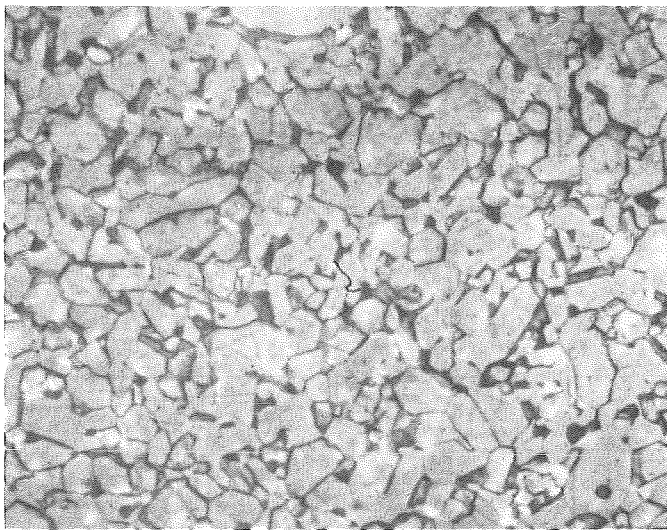
Vergrößerung: 1000x

Abb.12.49: Gefüge von Al_2O_3 im Anlieferungszustand (ungeätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.50: Gefüge von Al₂O₃ im Anlieferungszustand (geätzt)



Vergrößerung: 1000x

Abb.12.51: Gefüge von Al₂O₃ im Anlieferungszustand (geätzt)

12.3.1.2 Verfahren und Präparation

Bio-Al₂O₃ ist, wie in Abb.12.50 und 12.51 zu sehen war, ein äußerst feinkörniger Werkstoff mit einer durchschnittlichen Korngröße von 10 µm. Wegen seines hohen Reinheitsgrades besitzt es eine schlechte Löslichkeit, so daß die kalorimetrische Methode von vorneherein ausfällt. Desweiteren wurde zur Ermittlung der

Oberflächenenergie die Hertz'sche Pressung in Betracht gezogen. Es zeigte sich aber bereits in den Vorversuchen, daß das Material aufgrund der extrem hohen Probandichte und der somit nicht ausreichenden Oberflächenporosität zur Ripfinitierung für die Ausbildung eines Risses stark überlastet werden mußte und daher die gemessene Oberflächenenergie als zu groß eingeschätzt werden kann. Dieses Verfahren wurde nicht weiter verfolgt.

Dagegen verliefen die Vorversuche für die Mehrphasengleichgewichtsmethode erfolgversprechend. So konnten mit Cu und Ni zwei Hilfswerkstoffe gefunden werden, die einen geeigneten Schmelzpunkt aufwiesen. Auch ließen sich bei den Augeruntersuchungen an den Grenzflächen zwischen Biolox und Cu bzw. Ni nach einer Wärmebehandlung bei entsprechend hohen Temperaturen keinerlei Reaktionen nachweisen.

Die Präparation der Al_2O_3 -Scheibchen für die Benetzungsversuche erfolgte gemäß dem Verfahren, daß bereits bei der EM-Legierung zur Anwendung kam. Da jedoch keine weiteren sichtbaren Veränderungen beim Polieren mit feinerer Diamantpaste als $3 \mu\text{m}$ festzustellen waren, wurde der Poliervorgang mit $3 \mu\text{m}$ Diamantpaste abgeschlossen. Nach der Reinigung im Ultraschallbad standen für die Versuche die notwendigen sauberen Al_2O_3 -Scheibchen mit geringer Rauhtiefe zur Verfügung.

Die hochreinen Hilfswerkstoffe Cu und Ni wurden von der Firma Ventron (Karlsruhe) bezogen. Da sie bereits in Stabform vorlagen, mußten sie nur noch für die Benetzungsversuche in Zylinder passender Größe zersägt und an beiden Stirnseiten planparallel geschliffen werden. Auch sie wurden kurz vor den Versuchen vermessen, gewogen und anschließend im Ultraschallbad gereinigt. Die Durchführung und Auswertung von Benetzungsversuchen wurde bereits an anderer Stelle eingehend geschildert.

Hilfswerkstoff	Reinheit in Gew. %
Kupfer	99,999
Nickel	99.9975

Tab.12.57: Reinheit der Hilfswerkstoffe Cu und Ni nach Herstellerangaben

12.3.1.3 Ergebnisdarstellung

Um die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von Al_2O_3 bestimmen zu können, führte man die MPGGM bei drei verschiedenen Temperaturen durch. Die tiefste Temperatur wurde dabei von der Biolox-Unterlage vorgegeben. So stellten sich die Gleichgewichtswinkel ψ , ψ^* und ϕ erst ab Temperaturen von 1498 K in absehbarer Zeit ein. Die Versuche bei dieser Temperatur erfolgten mit Cu, welches oberhalb von 1356 K in flüssiger Form vorlag. Auch bei einer Temperatur von 1723 K verwendete man Cu als Hilfswerkstoff. Da mit steigender Temperatur aber mit zunehmenden Abdampfverlusten bei Cu gerechnet werden mußte und diese den meßbaren Kontaktwinkel beeinflussten (θ wird kleiner!), wurde für die Temperatur von 1923 K auf Ni mit einem Schmelzpunkt

von 1726 K zurückgegriffen. Höhere Temperaturen erschienen nicht sinnvoll, da ein Erweichen des Quarzglasrohres beobachtet werden konnte und das Durchhängen des Rohres dazu führte, daß sich das Benetzungssystem Al_2O_3 -Hilfswerkstoff nicht mehr im Mittelpunkt der Spule befand. Ein Verrutschen der Probe konnte daher nicht ausgeschlossen werden.

In Tab. 12.58 sind die ermittelten Benetzungswinkel der Systeme Al_2O_3 -Cu und Al_2O_3 -Ni bei der jeweiligen Temperatur aufgelistet. Da bei Cu im Gegensatz zu den sonst bei flüssigen Metallen üblichen negativen Temperaturkoeffizienten ein Anstieg der Oberflächenspannung zu verzeichnen war und diese vermutlich auf der Oberflächenaktivität von Verunreinigungen im Material basiert, wurde bei den Benetzungsversuchen mit Cu zusätzlich noch die Oberflächenspannung des flüssigen Metalls ermittelt. Dieses außergewöhnliche Verhalten von Cu konnte auch von anderen Autoren festgestellt werden (vgl. /271/290/). Bereits geringste Meßfehler führten bei der Bestimmung von z_e und z_o zu starken Schwankungen für die berechneten γ_{lv} -Werte. Man zog es daher vor, bei Ni auf Literaturdaten (siehe /7/) zurückzugreifen.

Temperatur in K	1498	1723	1923
Unterlage	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
Hilfswerkstoff	Cu	Cu	Ni
Atmosphäre	Ar	Ar	Ar
Benetzungswinkel in Grad	$140,68 \pm 0,69$	$116,50 \pm 0,79$	$108,23 \pm 0,32$
Oberflächenspannung des HW* in J/m^2	$1,1526$ $\pm 0,091$	$1,3098$ $\pm 0,209$	$1,7031^{**}$
Adhäsionsenergie W_a in J/m^2 (W_a siehe Gl.(12))	0,261	0,725	1,170

(HW*: Hilfswerkstoff

** : berechnet nach Allen (/7/))

Tab. 12.58: Benetzungswinkel zwischen Al_2O_3 und Cu bzw. Ni

In der Literatur waren für die beiden Systeme folgende Daten vorzufinden:

Temperatur in K	Atmosph. in Grad	Benetzungsw. in Grad	Oberfl.sp. in J/m ²	Adhäs.energ. in J/m ²	Autor
1370	Ar	143,9	-	0,252	/227/
1373	Ar	137,5	1,388	0,366	/84/
1393	Ar	134,0	1,170	0,357	/301/
1450	Ar	131,9	-	0,430	/227/
1493	Ar	135,9	1,308	0,368	/84/
1573	Ar	123,6	1,299	0,580	/84/
1575	Ar	124,0	-	0,559	/227/
1695	Ar	118,4	-	0,651	/227/
1720	Ar	116,1	-	0,693	/227/
1773	Ar	117,1	1,143	0,682	/84/

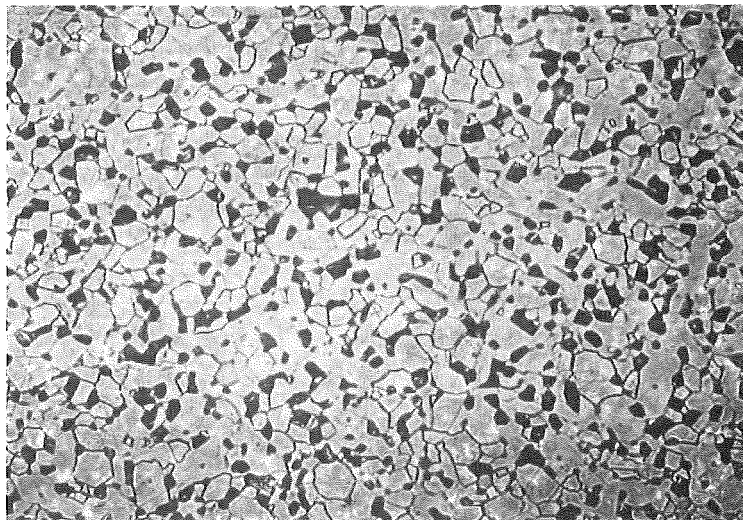
Tab.12.59: Literaturdaten über Benetzungsversuche im System
Al₂O₃-Cu (Adhäsionsenergie nach Gl.(12))

Temperatur in K	Atmosph.	Benetzungsw. in Grad	Oberfl.sp. in J/m ²	Adhäs.energ. in J/m ²	Autor
1773	Vak.	100,7	1,770	1,390	/278/
1773	Vak.	128,2	1,760	0,672	/150/
1773	H ₂	133,4	1,590	0,498	/150/
1773	He	140,7	1,505	0,340	/150/
1773	Vak.	109,7	1,666	1,104	/252/
1773	Ar	110,6	1,778	1,152	/252/
1773	Ar	108,1	1,709	1,178	/252/
1773	H ₂	109,1	1,802	1,212	/252/
1843	Ar	129,3	-	0,631	/227/
1908	Ar	121,2	-	0,821	/227/
2003	Ar	111,3	-	1,067	/227/
2123	?	130,0	1,480	0,529	/175/

Tab.12.60: Literaturdaten über Benetzungsversuche im System
Al₂O₃-Ni (Adhäsionsenergie nach Gl.(12))

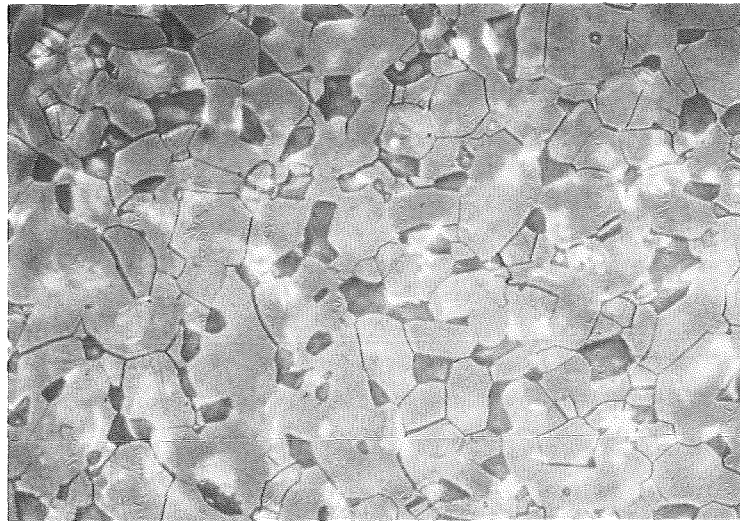
Beim Vergleich der eigenen experimentelle Ergebnisse mit den Literaturdaten fallen die zum Teil beträchtlichen Unterschiede für θ auf, die nicht nur auf der Temperaturabhängigkeit basieren können. Vermutlich waren Verunreinigungen der Phasen und der Atmosphäre dafür ausschlaggebend. Man sieht, wie wichtig es war, immer unter den gleichen Zustandsbedingungen zu arbeiten und auch bei der Materialauswahl für die MPGGM keine Veränderungen vorzunehmen. Bei der interferenzmikroskopischen Bestimmung der Korngrenzenwinkel und der Dihedralwinkel wurde daher auch nicht auf ein grobkörnigeres Material wie Al23 oder Al25 der Firma Friedrichsfeld zurückgegriffen. Es mußten demzufolge extrem lange Wärmebehandlungen zur Herstellung eines grobkörnigeren Gefüges und zur Einstellung der Gleichgewichtswinkel bei Biolox in Kauf genommen werden.

Das Gefüge nach der Wärmebehandlung von 8 Stunden bei 2073 K wird in den Abb. 12.52 und 12.53 dargestellt. Man sieht deutlich die Vergrößerung der Al_2O_3 -Körner.



Vergrößerung: 200x

Abb. 12.52: Al_2O_3 -Gefüge nach einer Wärmebehandlung von 8 Stunden bei 2073 K (geätzt)



Vergrößerung: 500x

Abb.12.53: Al_2O_3 -Gefüge nach einer Wärmebehandlung von 8 Stunden bei 2073 K (geätzt)

Die Präparation und Wärmebehandlung zur Einstellung der Gleichgewichtswinkel wurde bereits bei der EM-Legierung Orplid hart geschildert. Die Dauer der Wärmebehandlung ist in Tab.12.61 aufgelistet.

System	zu bestimmender Winkel	Temperatur in K	Zeitdauer in min
Al_2O_3	Ψ	1498	18 720
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	Ψ^*	1498	9 840
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	Φ	1498	9 840
Al_2O_3	Ψ	1723	1 920
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	Ψ^*	1723	1 440
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	Φ	1723	1 440
Al_2O_3	Ψ	1923	1 350
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$	Ψ^*	1923	1 050
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$	Φ	1923	1 050

Tab.12.61: Wärmebehandlungen zur Einstellung der Gleichgewichtswinkel in den Systemem Al_2O_3 -Cu bzw. Al_2O_3 -Ni

Da sich sowohl Kupfer als auch Nickel nach den Wärmebehandlungen von den Biolox-Unterlagen ablösen ließen, konnten neben den Korngrenzenwinkeln auch die Dihedralwinkel interferenzmikroskopisch ausgewertet werden. Die Ergebnisse für die verschiedenen Gleichgewichtswinkel in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tab.12.62 aufgeführt.

Temperatur in K	Hilfswerkstoff	Benetzungswinkel in Grad		
		Ψ	Ψ^*	Φ
1498	Cu	140,06 ±2,32	141,72 ±2,88	157,09 ±1,80
1723	Cu	143,63 ±2,83	142,06 ±4,45	156,19 ±2,54
1923	Ni	142,67 ±4,31	141,17 ±4,87	156,09 ±2,69

Tab.12.62: Gleichgewichtswinkel in den Systemen Al_2O_3 -Cu bzw. Al_2O_3 -Ni

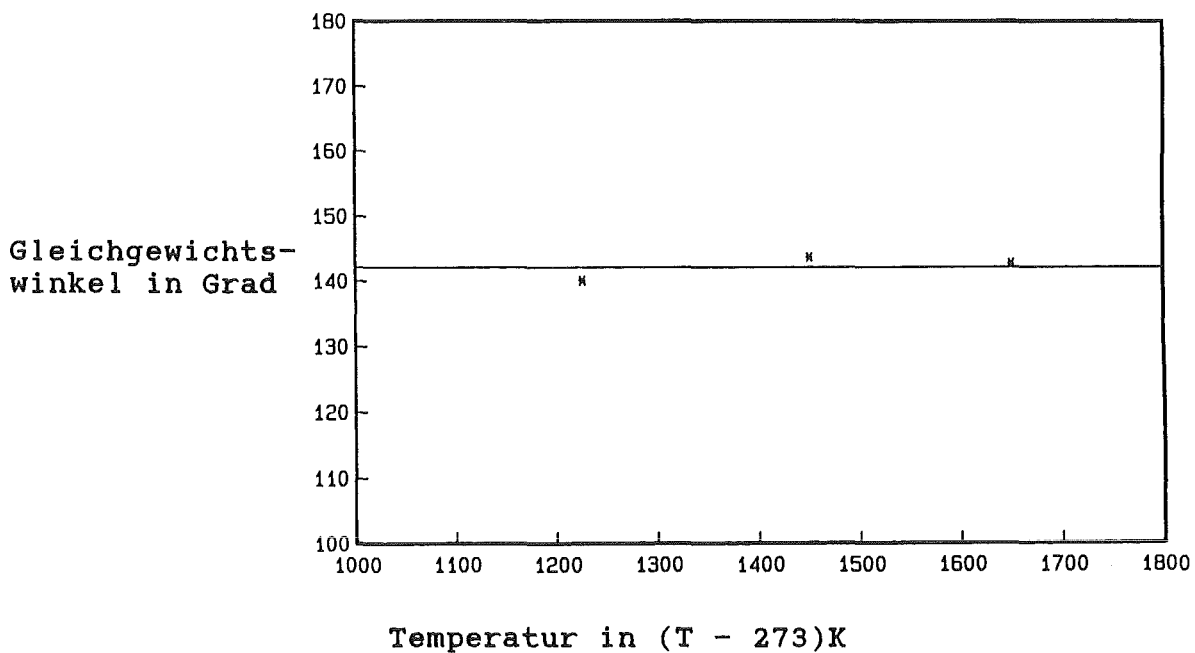


Abb.12.54: Korngrenzenwinkel Ψ in Abhängigkeit von der Temperatur (Al_2O_3 -Cu/Ni)

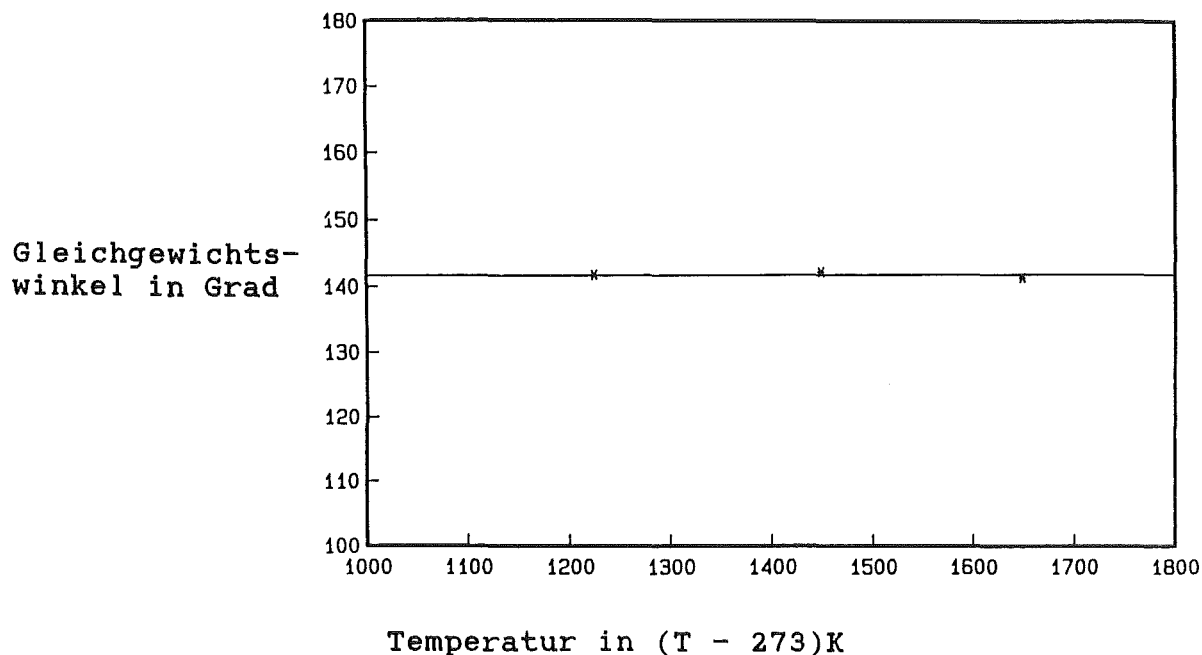


Abb.12.55: Korngrenzenwinkel Ψ^* in Abhängigkeit von der Temperatur ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu/Ni}$)

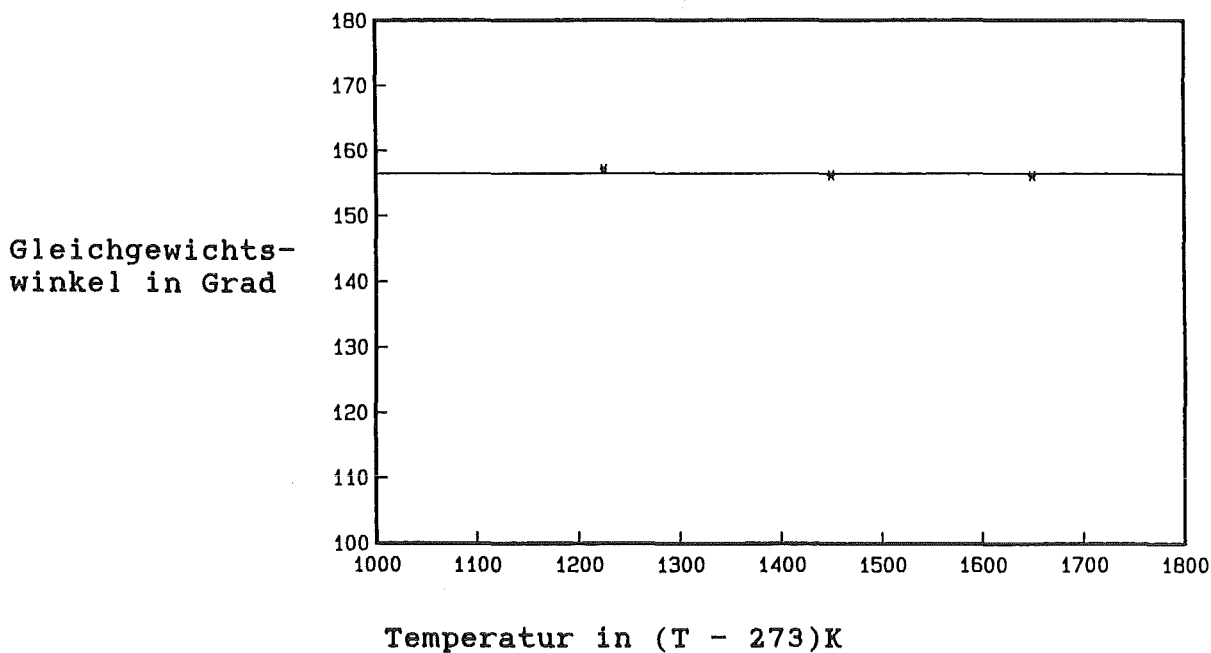


Abb.12.56: Dihedralwinkel ϕ in Abhängigkeit von der Temperatur ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu/Ni}$)

Wie in den Abb.12.54 bis 12.56 zu sehen ist, lassen sich im betrachteten Temperaturbereich kaum Unterschiede für die ermittelten Gleichgewichtswinkel feststellen. Dies gilt auch für den Vergleich der beiden Systeme untereinander.

Mit den Daten aus Tab.12.58 und 12.62 sind für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ folgende Grenzflächenenergien zu berechnen:

Temperatur in K	Grenzflächenenergien in J/m^2			HW*
	γ_{sv}	γ_{ss}	γ_{sl}	
1498	1,315	0,898	2,262	Cu
1723	1,057	0,660	1,599	Cu
1923	0,915	0,586	1,414	Ni

(HW*: Hilfswerkstoff)

Tab.12.63: Grenzflächenenergien in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu/Ni}$

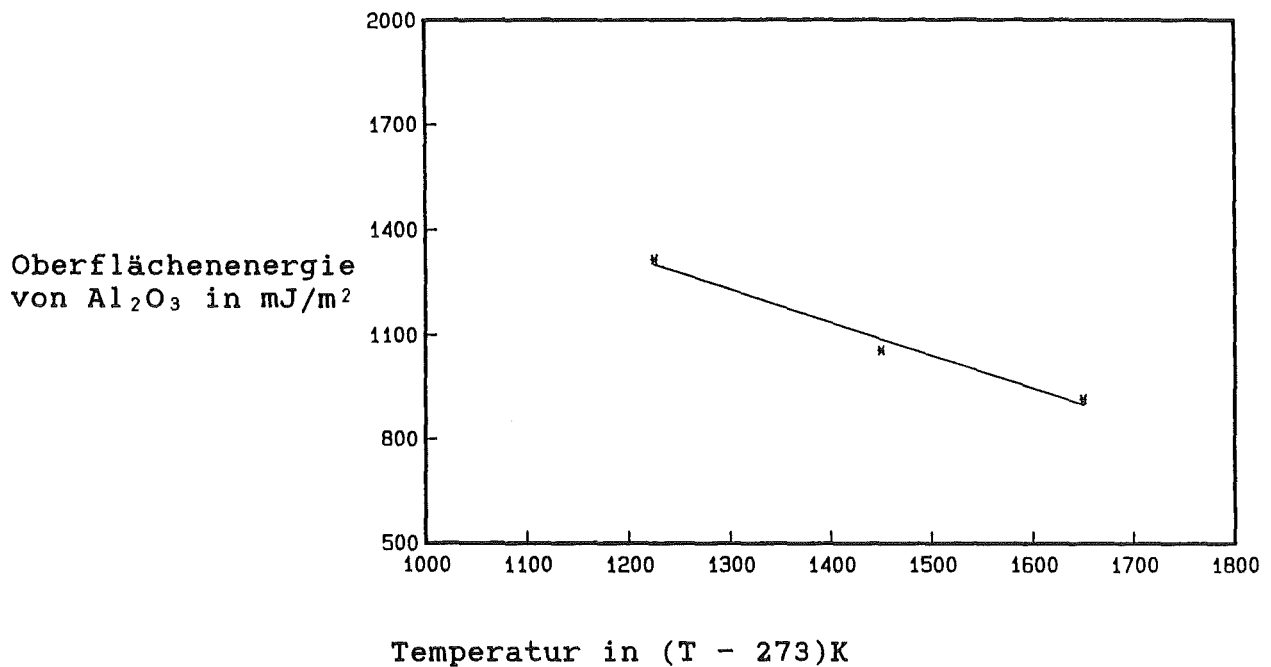


Abb.12.57: Oberflächenenergie von Biolox in Abhängigkeit von der Temperatur

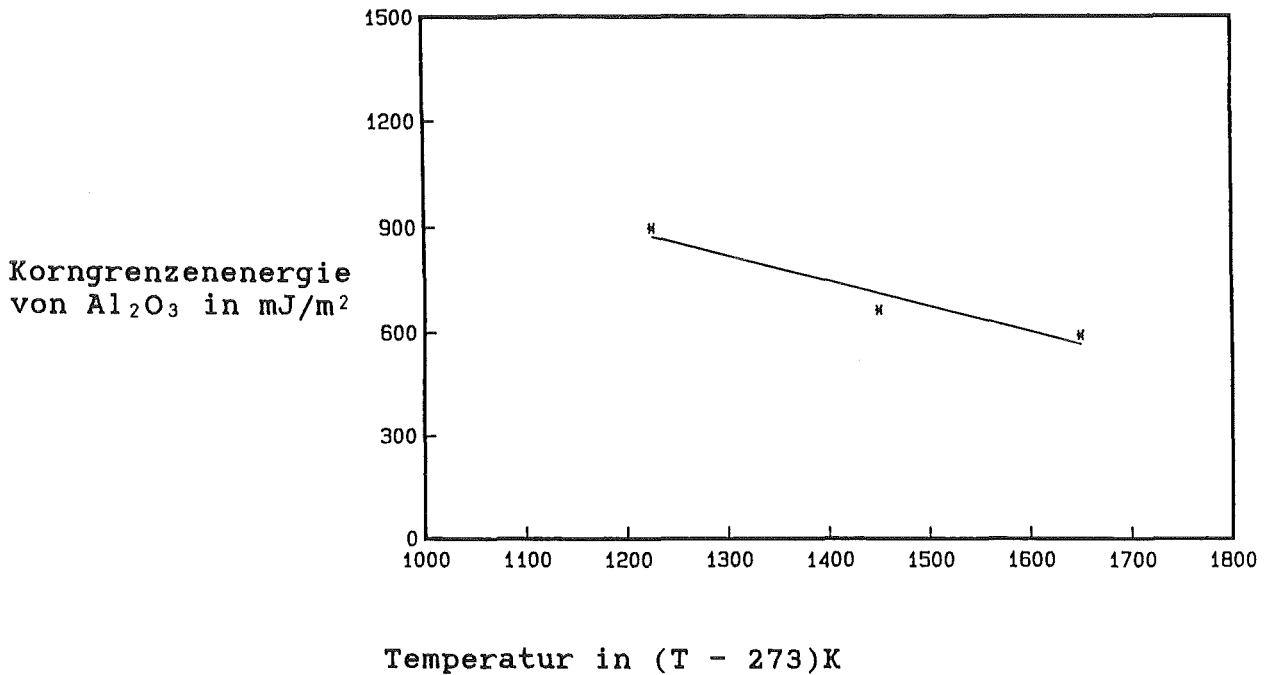


Abb.12.58: Korngrenzenenergie von Biolox in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter der Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenenergien kann man mittels linearer Regression folgende Gleichungen aufstellen:

$$Y_{sv}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 2,7168 - 0,9454 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (50)$$

$$Y_{ss}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 1,9849 - 0,7408 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (51)$$

$$Y_{s1}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu} ; T) = 6,6761 - 2,9467 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (52)$$

Somit gilt für die Körpertemperatur $T = 310 \text{ K}$:

$$Y_{sv}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; 310 \text{ K}) = 2,424 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{ss}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; 310 \text{ K}) = 1,755 \text{ J/m}^2$$

Nikolopoulos (/226/) ermittelte mit der MPGGM bei den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ für die Oberflächenenergie und die Korngrenzenenergie von Al_2O_3 folgende Beziehungen:

$$Y_{sv}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 2,559 - 0,784 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (53)$$

$$Y_{ss}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 1,913 - 0,611 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (54)$$

Es ist eine recht gute Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen festzustellen. Dagegen ergaben sich nach Untersuchungen von Ebel (/84/) folgende temperaturabhängige Gleichungen:

$$Y_{sv}(\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 3,25 - 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (55)$$

$$Y_{ss} (\text{Al}_2\text{O}_3 ; T) = 3,58 - 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (56)$$

Die relativ große Abweichung von den eigenen Daten basieren möglicherweise auf folgenden Ursachen:

- Die untersuchten Al_2O_3 -Werkstoffe unterscheiden sich tatsächlich sehr stark in ihren Eigenschaften und damit auch in ihrer Oberflächenenergie.
- Bei den Experimenten von Ebel wurden für die interferenzmikroskopische Auswertung der Gleichgewichtswinkel aufgrund des extrem feinkörnigen Gefüges von Bio- Al_2O_3 der Firma Friedrichsfeld, welches bei seinen Benetzungsversuchen Anwendung fand, auf ein anderes Material mit größeren Körnern zurückgegriffen (pers. Mitteilung). Schon der Vergleich der zur Einstellung des Gleichgewichts notwendigen Glühdauern (bei Ebel: für Temperaturen von 1573 und 1973 K wurden 30 bis 960 min benötigt) bestätigt das sehr unterschiedliche Verhalten von Bio- Al_2O_3 und dem bei der Interferenzmikroskopie von Ebel verwendeten Werkstoff.

Es läßt sich abschließend feststellen, daß die eigenen Untersuchungen mit der Mehrphasengleichgewichtsmethode zu sinnvollen Ergebnissen für die Oberflächenenergie und die Korngrenzenergie von Biolox führen.

12.3.2 Titandioxid (TiO_2)

12.3.2.1 Material

Wie bereits erwähnt, besitzen Implantate aus Titan und Ti-Legierungen an ihrer Oberfläche eine äußerst stabile Oxidschicht. Da diese Schicht das Verhalten an der Grenzfläche stark beeinflusst und einen direkten Kontakt zwischen metallischem Ti und dem Körpergewebe verhindert, soll in diesem Kapitel die Oberflächenenergie von TiO_2 (Rutil) bestimmt werden.

TiO_2 ist polymorph und weist einen Homogenitätsbereich von TiO_2 bis $\text{TiO}_{1,96}$ (/29/) auf. Es existieren drei verschiedene Modifikationen. Anatas und Brookit sind instabil und wandeln sich in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger schnell irreversibel in Rutil um. Diese thermodynamisch stabilste Modifikation ist tetraedrisch aufgebaut. Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt schwanken zwischen 2103 und 2143 K.

Die Oberflächenenergie dieses Materials wurde über zwei verschiedene Verfahren ermittelt. So besteht zum einen die Möglichkeit, die MPGGM anzuwenden. Zum anderen erschien auch die Hertz'sche Pressung für die Untersuchung geeignet.

Die benötigten Proben stellte man aus reinen TiO_2 -Pulver der Firma Ventron (Karlsruhe) her. Das Pulver wurde durch Heißpressen bei 1423 K und 20 MPa in - mit BN ausgesprühten - Graphitmatrizen verdichtet. Die dünne BN-Schicht erwies sich dabei als gute Barriere gegen einen starken Sauerstoffentzug bei TiO_2 durch Kohlenstoff.

Dennoch deuteten die Verfärbungen auf den TiO_2 -Proben auf eine immer noch vorhandene Unterstöchiometrie hin. Das Material mußte daher einer 16-stündigen Wärmebehandlung bei 1123 K in Luft unterzogen werden, um das TiO_{2-x} weiter zu oxidieren.

Eigenschaften	TiO_2
Reinheit in Gew. %	99,998*
verunreinigende Elemente in Gew. %	$7 \cdot 10^{-4}$ Si* $5 \cdot 10^{-4}$ Fe*
Fülldichte in mg/mm^3	1,41
Klopfdichte (500 Hub) in mg/mm^3	1,92
theoret. Dichte in mg/mm^3	4,21**

(*: Firmenangaben

** : aus /259/)

Tab.12.64: Pulvercharakteristik von TiO_2

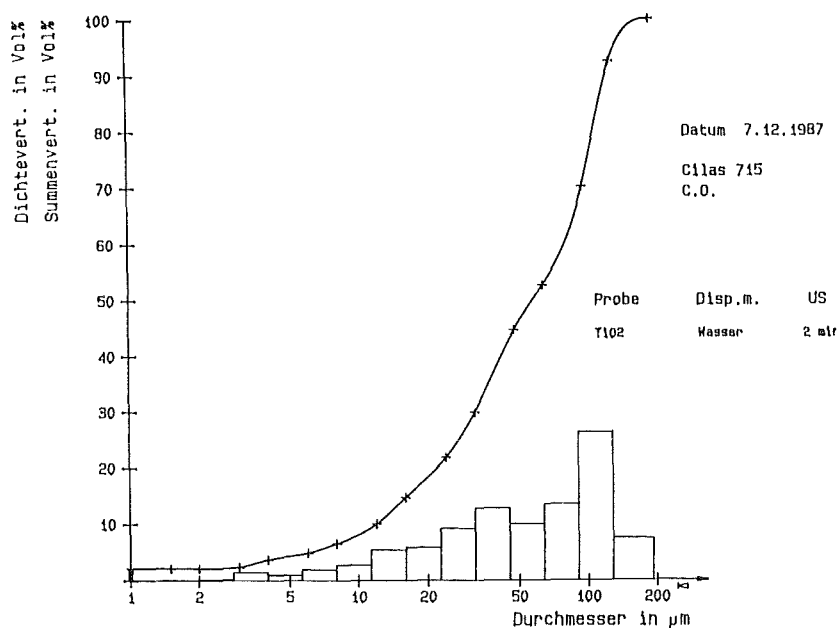


Abb.12.59: Partikelgrößenverteilung von TiO_2 -Pulver

Die scheibchenförmigen TiO_2 -Proben besaßen eine Dichte von $4,03 \text{ mg}/\text{mm}^3$. Das entspricht 96% der theoretischen Dichte. Bei der chemischen Analyse des Werkstoffs (Tab.12.65) waren keine Verunreinigungen der Presslinge durch BN festzustellen. Dagegen konnte man immer noch einen geringen Anteil Kohlenstoff bemerken:

Material	Verunreinigungen in Gew.%	
	C	B
TiO ₂ -Pulver	0,008	0,003
TiO ₂ heißgepreßt	0,303	0,003

Tab.12.65: Chemische Analyse von TiO₂-Pulver und TiO₂-Presslingen

Die diffraktometrische Untersuchung bestätigte die Einphasigkeit des heißgepreßten Werkstoffs. Es konnte eindeutig als Rutil identifiziert werden.

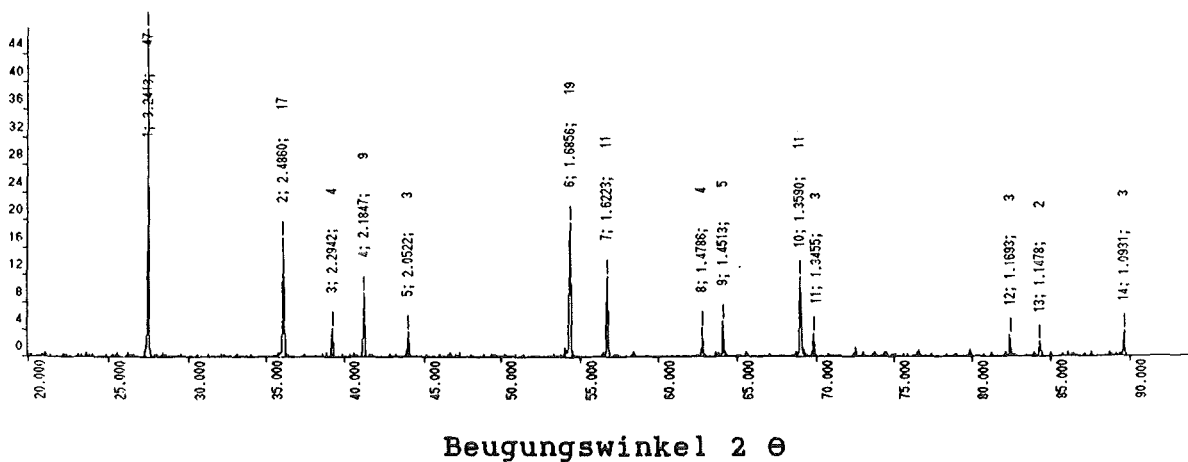
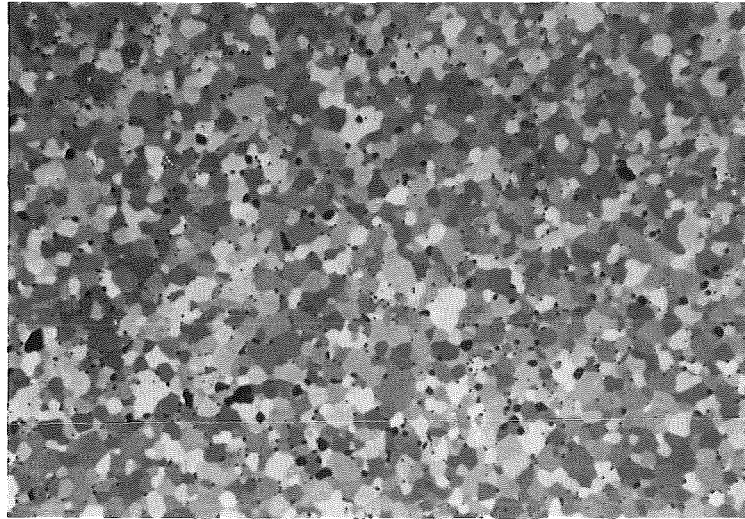


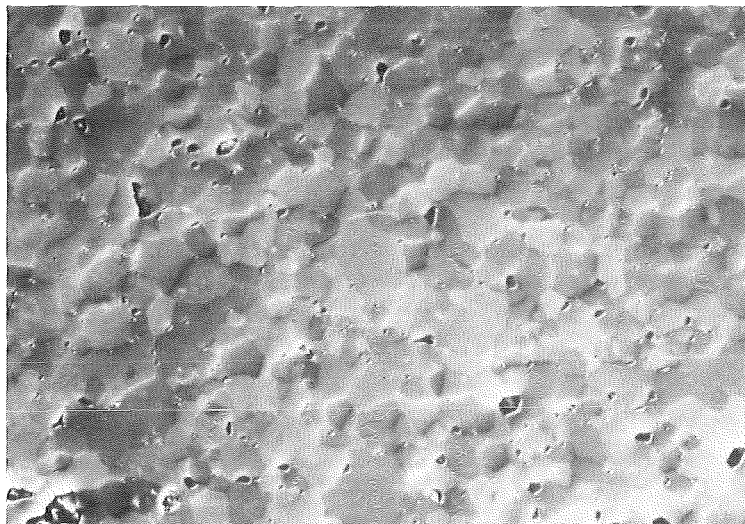
Abb.12.60: Feinstrukturuntersuchung von heißgepreßter TiO₂-Probe nach Wärmebehandlung (zur Oxidation)

Da für die interferenzmikroskopische Auswertung große Körner erwünscht waren, wurden die TiO₂-Scheibchen nochmals 24 Stunden bei 1673 K gegläht. Das sich daraufhin einstellende Gefüge ist in Abb.12.61-12.62 dargestellt.



Vergrößerung: 100x

Abb.12.61: TiO_2 -Gefüge nach Wärmebehandlung (zur Kornvergrößerung)



Vergrößerung: 200x

Abb.12.62: TiO_2 -Gefüge nach Wärmebehandlung (zur Kornvergrößerung)

Die im Zusammenhang mit den bruchmechanischen Untersuchungen relevanten Daten für das Elastizitätsmodul E und die Poissonzahl ν wurden nach dem Ultraschallverfahren bestimmt. Durch Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen (v_{s1})

und transversalen (v_{st}) Schallwellen im Material konnten über die Beziehungen

$$v_{st} = [E/(2 \cdot \delta \cdot (1 + \nu))]^{1/2} \quad (57)$$

$$v_{sl} = [E \cdot (1 - \nu) / (\delta \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2 \cdot \nu))]^{1/2} \quad (58)$$

(δ : Dichte des Werkstoffs)

die folgenden Werte für die Rutil-Scheibchen berechnet werden:

$$E = 270\,000 \text{ MPa} \quad \nu = 0,27$$

12.3.2.2 Mehrphasengleichgewichtsmethode

Es standen mit Ag und Cu zwei Hilfswerkstoffe zur Verfügung, die nach AES-Untersuchungen keinerlei Reaktionen mit der TiO_2 -Unterlage nach entsprechender Wärmebehandlung aufwiesen. Bei der niedrigsten Versuchstemperatur von 1253 K wurde Ag als Tropfenmaterial verwendet. Für die beiden höheren Temperaturen fand dagegen zur Vermeidung unnötiger Abdampfverluste Cu seine Anwendung als Hilfswerkstoff. Sowohl Cu als auch Ag wurden in Drahtform von der Firma Ventron (Karlsruhe) geliefert.

Hilfswerkstoff	Reinheit in Gew. %
Kupfer	99,999
Silber	99,999

Tab.12.66: Reinheit der Hilfswerkstoffe Cu und Ag nach Firmenangaben

Die Materialien TiO_2 , Cu und Ag präparierte man gemäß dem Verfahren, das bei den Benetzungsversuchen von Al_2O_3 mit Cu und Ni Verwendung fand. Auch die Durchführung und Auswertung erfolgte entsprechend. Die Ergebnisse sind in Tab.12.67 dargestellt.

Temperatur in K	1253	1423	1573
Hilfswerkstoff	Ag	Cu	Cu
Atmosphäre	Ar	Ar	Ar
Benetzungswinkel in Grad	131,2±1,4	134,7±1,4	106,0±0,8
Oberflächenspannung des HW* in J/m ²	0,900**	1,01±0,01	0,98±0,01
Adhäsionsenergie W _a in J/m ² (W _a nach Gl.(12))	0,307	0,300	0,710

(HW*:Hilfswerkstoff

** : nach Allen (/7/) berechnet)

Tab.12.67: Ergebnisse der Benetzungsversuche der Systeme TiO₂-Ag bzw. TiO₂-Cu

Auffallend war die nach jedem Versuch sichtbare Dunkelfärbung der TiO₂-Proben, die auf eine Sauerstoffabgabe bei hohen Temperaturen in Schutzgasatmosphäre hindeuten. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung in Luft konnten diese Verfärbungen wieder beseitigt werden. Es erfolgten daraufhin thermogravimetrische Untersuchungen von unterstöchiometrischen Proben. Das vorhandene Sauerstoffdefizit des Werkstoffs war jedoch so gering, daß keine eindeutigen Gewichtsveränderungen bemerkt werden konnten. (Die Verfärbungen von leicht unterstöchiometrischem TiO₂ wurden auch in der Literatur festgestellt (vgl. z.B./50/284/).)

Die für die interferenzmikroskopische Auswertung präparierten Proben wurden zur Einstellung der Gleichgewichtswinkel den in Tab.12.68 aufgelisteten Wärmebehandlungen unterzogen. Man quartzte sie dafür unter Schutzgasatmosphäre ein.

System	zu bestimmender Winkel	Temperatur in K	Zeitdauer in min
TiO ₂	ψ	1253	1800
TiO ₂ -Ag	ψ*	1253	1200
TiO ₂ -Ag	φ	1253	1200
TiO ₂	ψ	1423	480
TiO ₂ -Cu	ψ*	1423	300
TiO ₂ -Cu	φ	1423	300
TiO ₂	ψ	1573	300
TiO ₂ -Cu	ψ*	1573	180
TiO ₂ -Cu	φ	1573	180

Tab.12.68: Wärmebehandlungen im System TiO₂-Ag/Cu

Die anschließende interferenzmikroskopische Auswertung erbrachte folgendes Bild:

Temperatur in K	Hilfswerkstoff	Gleichgewichtswinkel in Grad		
		ψ	ψ*	φ
1253	Ag	134,86	132,06	156,56
		±4,73	±5,62	±5,22
1423	Cu	136,36	132,98	159,82
		±4,63	±5,33	±4,18
1573	Cu	137,26	134,32	150,01
		±4,46	±6,28	±3,65

Tab.12.69: Gleichgewichtswinkel im System TiO₂-Ag/Cu

Aufgrund der guten Haftung der Metalltropfen wurden für die Bestimmung von φ die Hilfsmetalle jeweils mit verdünnter Salpetersäure abgelöst. Um sicherzustellen, daß keine Veränderungen an der TiO₂-Oberfläche durch die Einwirkung der Säure aufgetreten waren, erfolgte eine Messung des Korngrenzenwinkels vor und nach dem Kontakt mit Salpetersäure. Die ermittelten ψ-Werte ergaben keine nennenswerten Abweichungen. Man konnte somit davon ausgehen, daß sich der Gleichgewichtswinkel φ ebenfalls nicht beim Ablösen des Tropfenmaterials änderte.

Wie in den Abb.12.63-12.65 zu sehen ist, sind auch im System TiO₂-Ag/Cu keine starken Änderungen der Gleichgewichtswinkel mit der Temperatur bzw. mit dem Hilfswerkstoff zu bemerken.

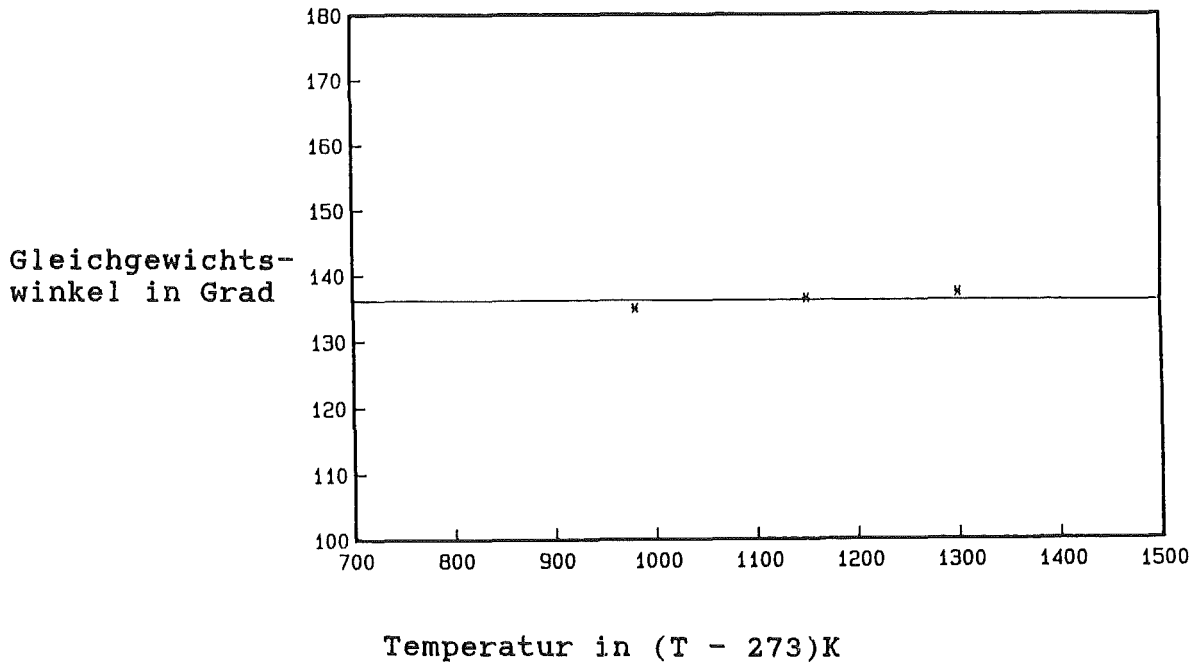


Abb.12.63: Korngrenzenwinkel Ψ in Abhängigkeit von der Temperatur im System TiO_2 -Ag/Cu

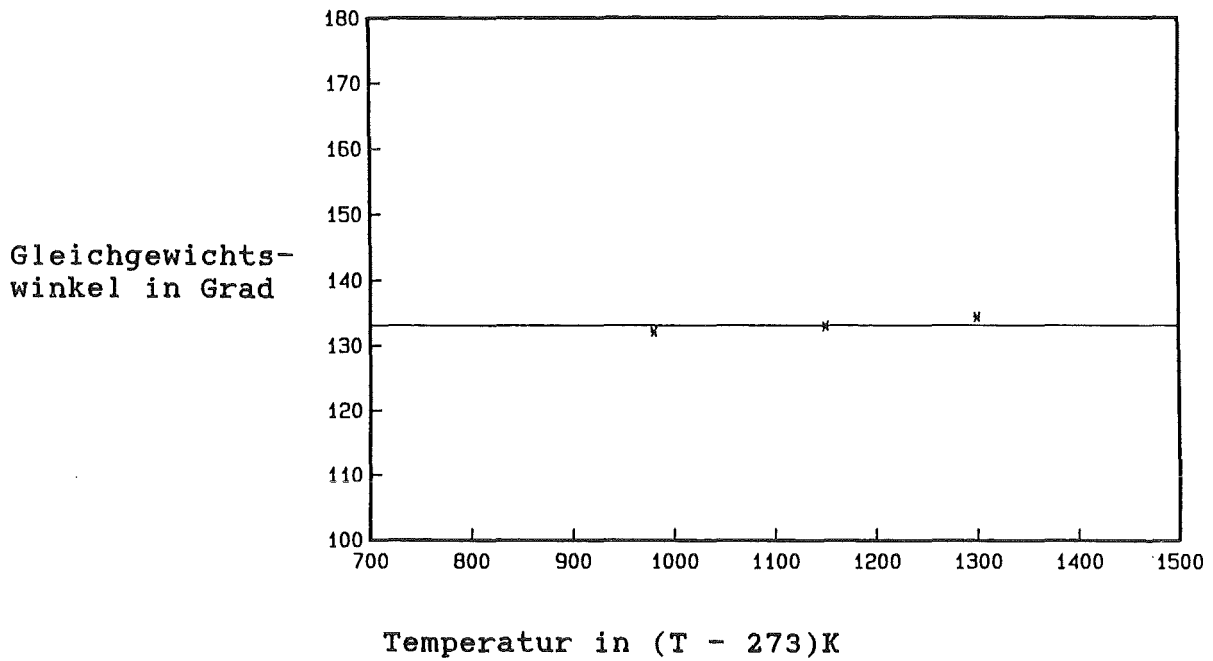


Abb.12.64: Korngrenzenwinkel Ψ^* in Abhängigkeit von der Temperatur im System TiO_2 -Ag/Cu

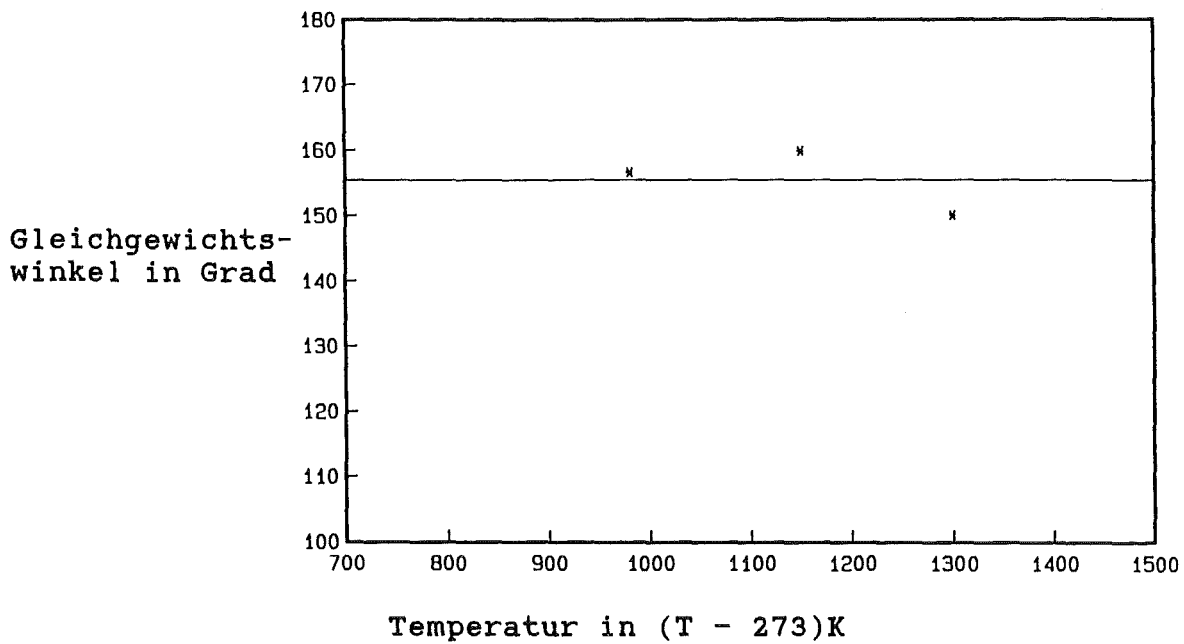


Abb.12.65: Dihedralwinkel Φ in Abhängigkeit von der Temperatur im System $\text{TiO}_2\text{-Ag/Cu}$

Mit Hilfe der Gleichung (35) lassen sich dann folgende Grenzflächenenergien berechnen:

Temperatur in K	Grenzflächenenergien in J/m^2			HW*
	γ_{sv}	γ_{ss}	γ_{sl}	
1253	0,628	0,482	1,186	Ag
1423	0,597	0,444	1,267	Cu
1573	0,575	0,419	0,810	Cu

(HW*:Hilfswerkstoff)

Tab.12.70: Grenzflächenenergien im System $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ bzw. $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

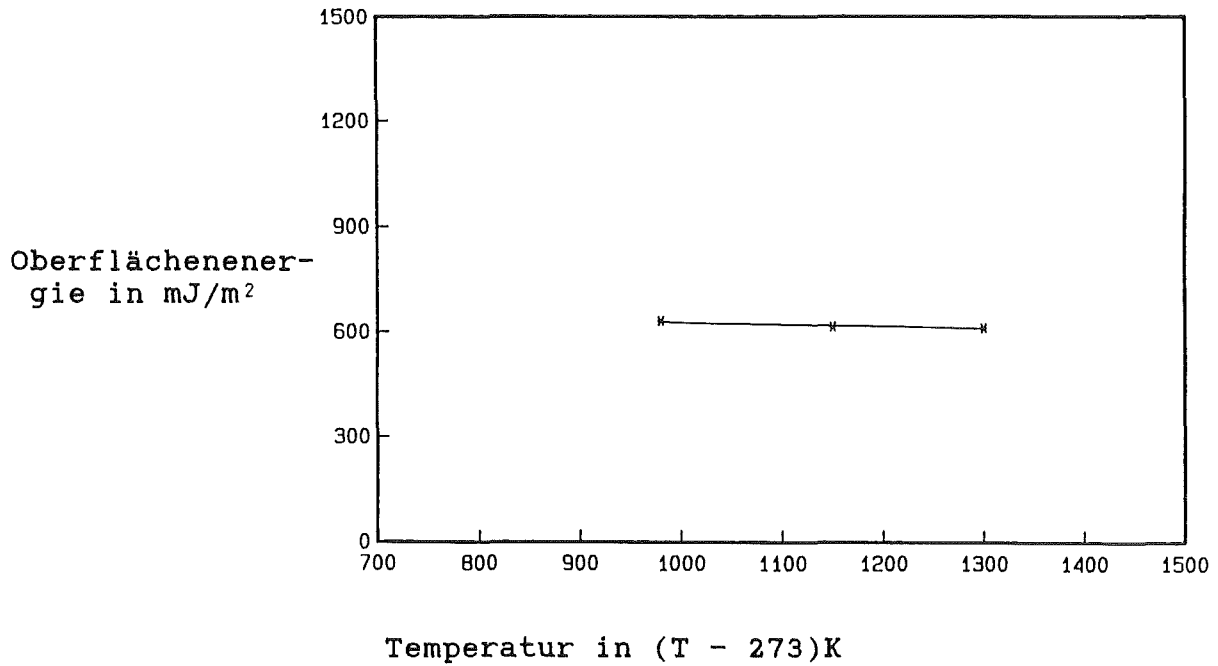


Abb.12.66: Oberflächenenergie von TiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

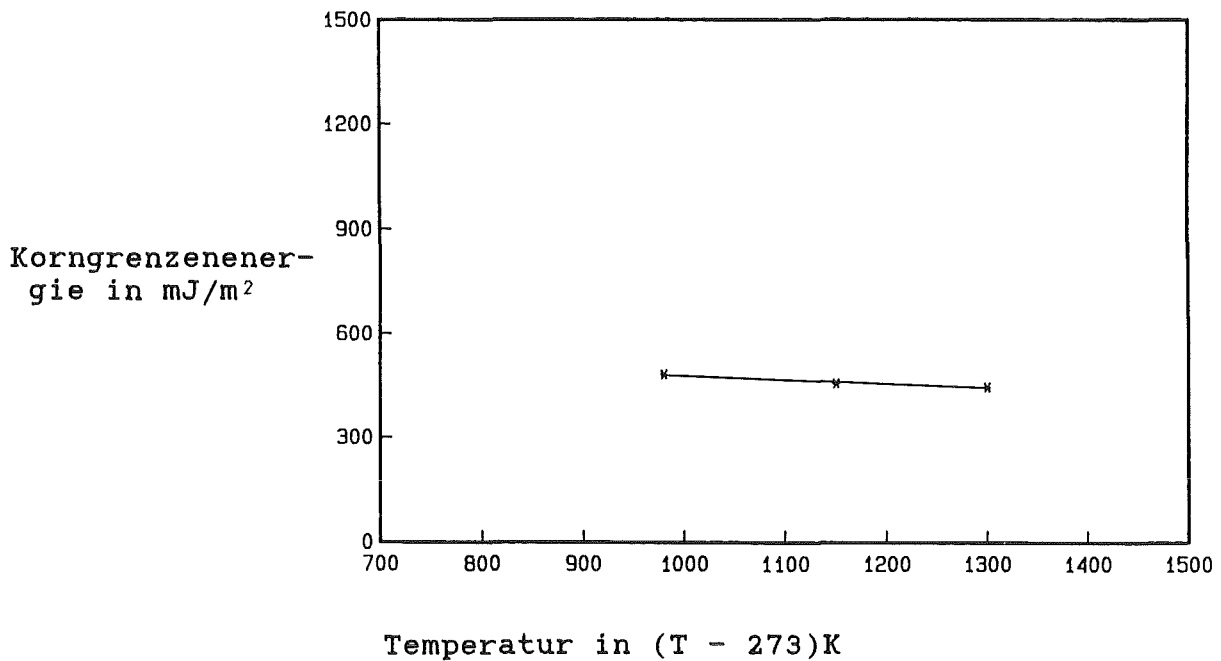


Abb.12.67: Korngrenzenenergie von TiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter der Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit von γ_{sv} und γ_{ss} ergaben sich nach linearer Regression folgende Beziehungen:

$$\gamma_{sv} (\text{TiO}_2 ; T) = 0,8351 - 0,166 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (59)$$

$$Y_{ss} (\text{TiO}_2 ; T) = 0,7280 - 0,198 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (60)$$

Gemäß obiger Gleichungen berechnet man für die Oberflächen- und die Korngrenzenenergie bei Körpertemperatur $T=310 \text{ K}$:

$$Y_{sv} (\text{TiO}_2 ; 310 \text{ K}) = 0,784 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{ss} (\text{TiO}_2 ; 310 \text{ K}) = 0,667 \text{ J/m}^2$$

Duga (/81/) stellt über Korrelationen zur Sublimationsenergie für TiO_2 (110) folgende temperaturabhängige Gleichung auf:

$$Y_{sv} (\text{TiO}_2 ; T) = 0,800 - 0,167 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (61)$$

Damit ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten dieser beiden vollkommen verschiedenen Verfahren zu konstatieren. Die eigenen Ergebnisse erscheinen plausibel.

12.3.2.3 Ermittlung der Bruchoberflächenenergie von TiO_2 über die Hertz'sche Pressung

Wie bereits erläutert läßt sich bei spröden Werkstoffen die Oberflächenenergie bei Raumtemperatur mittels der Hertz'schen Pressung bestimmen. Die dabei verwendete Apparatur ist in Abb. 12.68 dargestellt.

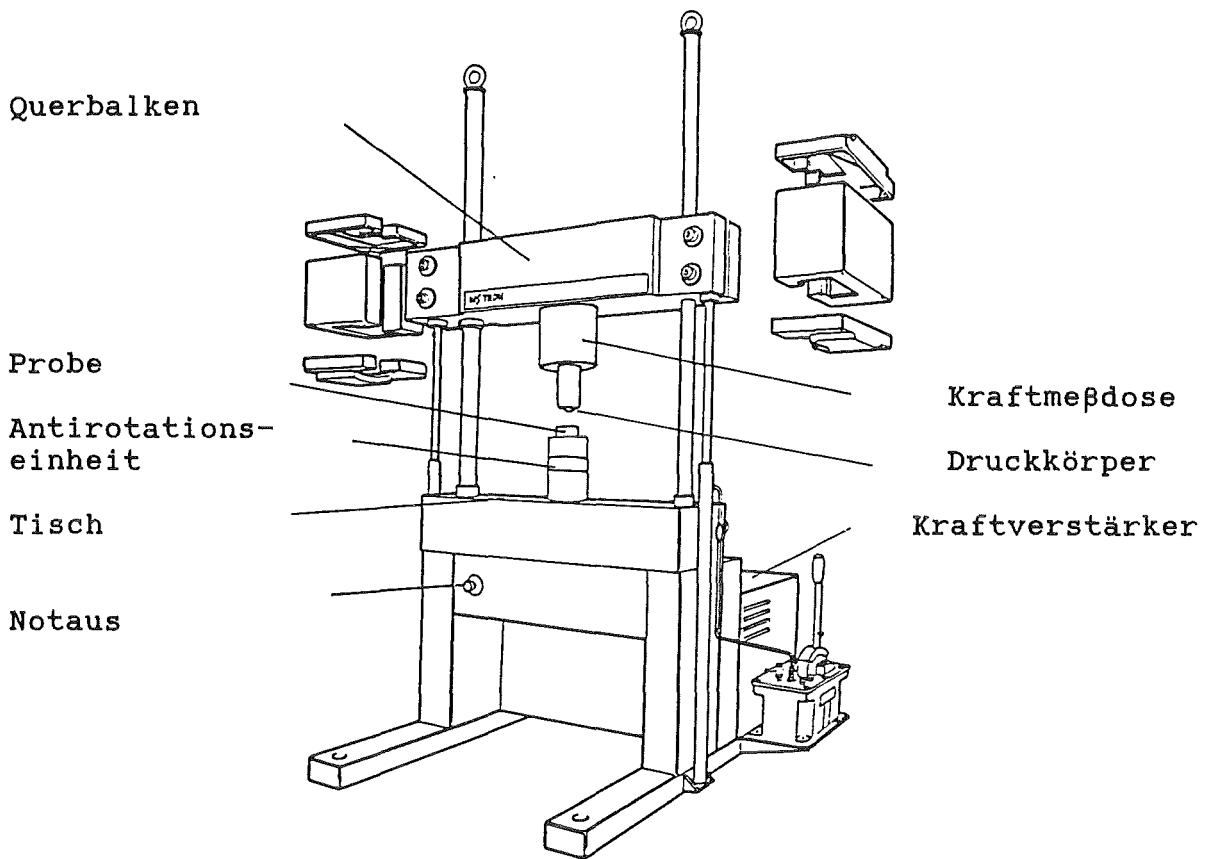


Abb.12.68: Universelle Prüfmaschine Instron 1362

Als Prüfkörper wurden Kugeln aus Al_2O_3 (Saphirwerk Industrie-
produkte, Brügg CH) und Edelstahl (Graner GmbH & Co, Karlsruhe)
eingesetzt. Es ist davon auszugehen, daß bei guter Übereinstim-
mung der Elastizitätsmoduli und der Poissonzahlen von Kugelma-
terial und Probe die Reibungsverluste an der Grenzfläche rela-
tiv gering bleiben, während bei großen Unterschieden die Ober-
flächenenergie doch stark überschätzt wird.

Da für die Berechnung der Bruchoberflächenenergie auch die Ela-
stizitätsmoduli und die Poissonzahlen der Prüfkörper bekannt
sein müssen, wurden die beiden Kugelmateriale dem Ultraschall-
verfahren zur Ermittlung dieser Größen unterzogen. Es ergaben
sich folgende Werte:

Material	Elastizitätsmodul (E') in MPa	Poissonzahl (ν')
Al ₂ O ₃	389 000	0,24
Edelstahl	212 000	0,28

Tab.12.71: Elastizitätsmodul und Poissonzahl der Eindruckkörper

Mit Tab.12.71 ,einem Elastizitätsmodul von $E=270\,000$ MPa und einer Poissonzahl $\nu=0,27$ für TiO₂ läßt sich k (siehe Gl.(38)) für die Paarungen TiO₂-Stahlkugel und TiO₂-Al₂O₃-Kugel berechnen:

$$k(\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3) = 0,8894$$

$$k(\text{TiO}_2\text{-Edelstahl}) = 1,1817$$

Die scheibchenförmigen TiO₂-Proben mußten für die nachfolgenden Versuche planparallel geschliffen und bis 3 μm poliert werden. Zur Ermittlung der kritischen Last P_c bei einem Kugelradius R wurde sukzessive die einwirkende Kraft erhöht und die Proben anschließend unter dem Mikroskop bezüglich der Rißinitiation kontrolliert. War der Bereich, in dem P_c liegen mußte, gefunden, so vergrößerte man die jeweilige Last nur noch in kleinen Schritten. Bei jeder Preßkraft erfolgten mindestens 40 Preßversuche. Die Probenoberflächen wurden daraufhin unter dem Mikroskop untersucht. Wegen der sehr feinen Ausbildung der Risse erwies sich die Auswertung als recht schwierig.

Bei bekannter kritischer Last P_c ermöglichte dann die nachfolgende Vermessung des Rißdurchmessers (anhand von Fotografien) die Berechnung der Bruchoberflächenenergie mit Hilfe der Gleichung (41). Wie in Abb.12.69 und 12.70 zu sehen ist, bestätigen die Preßversuche die Gültigkeit des Auerbachgesetzes.

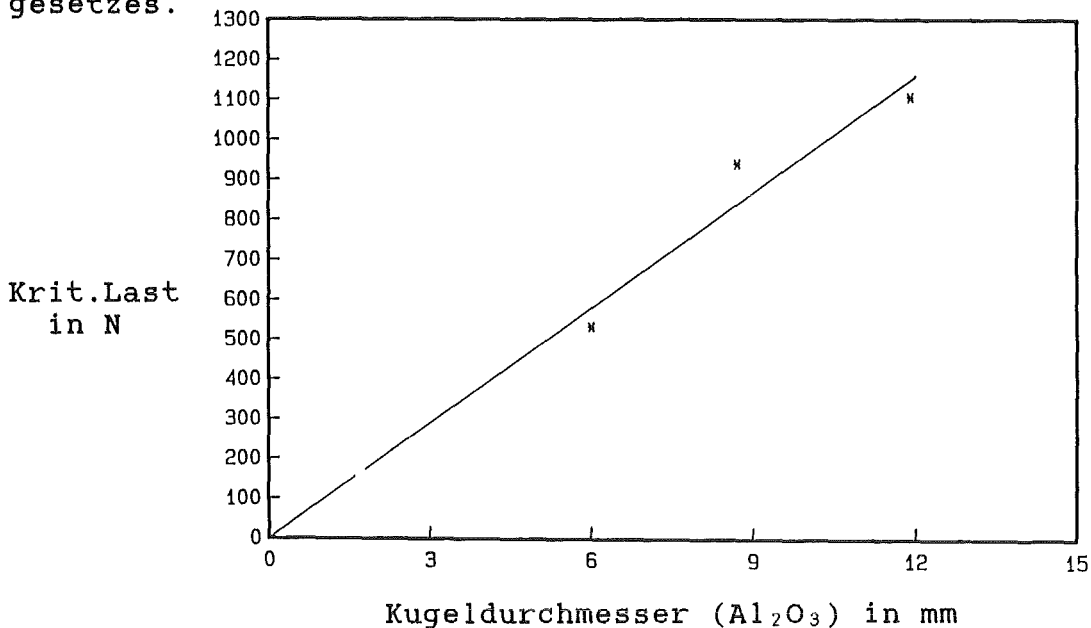
Abb.12.69: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser (TiO₂-Al₂O₃)



Abb.12.70: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser (TiO₂-Edelstahl)

Kugelmat./-durchm. in mm	P _c in N	a in mm	r in mm	r/a	Z*	Y _{sv} in J/m ²
Al ₂ O ₃ /11,9	1106	0,307	0,354	1,15	2480	8,511
Al ₂ O ₃ / 8,7	940	0,262	0,283	1,08	2850	8,610
Al ₂ O ₃ / 6,0	531	0,191	0,211	1,10	2600	7,730
						8,284 ±0,48
Edelstahl/11,11	805	0,297	0,320	1,08	2850	4,346
Edelstahl/ 9,0	650	0,258	0,286	1,11	2600	4,748
Edelstahl/ 6,0	467	0,202	0,220	1,09	2750	4,838
						4,644 ±0,26

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.72: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung für TiO₂

Da bei den Versuchen mit Stahlkugeln die Reibungsverluste aufgrund geringerer Unterschiede der Elastizitätsmoduli und der

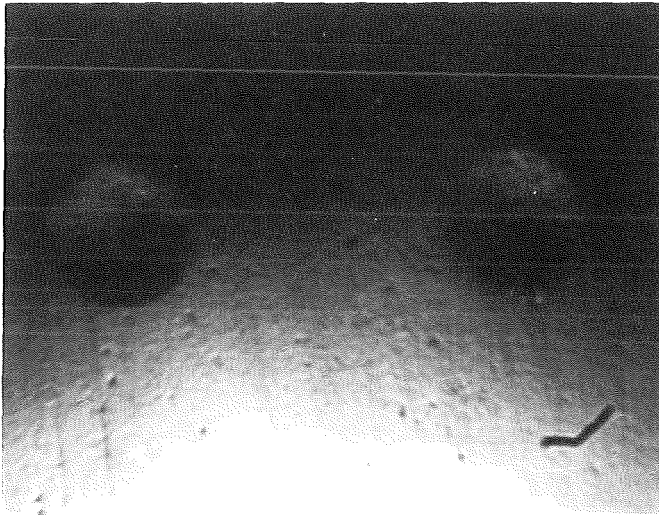
Poissonzahlen von Edelstahl und TiO_2 relativ niedrig einzuschätzen waren, sind die Ergebnisse dieser Paarung vorzuziehen. Demnach beträgt die Bruchoberflächenenergie von TiO_2 :

$$\gamma_{sv} = 4,644 \pm 0,26 \text{ J/m}^2$$

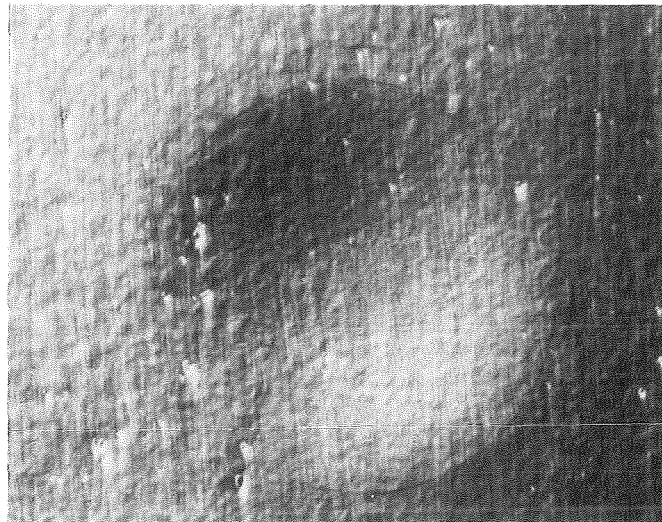
Dieser im Vergleich zu den Literaturdaten und den eigenen Ergebnissen der Mehrphasengleichgewichtsmethode enorm hohe Wert läßt sich folgendermaßen begründen:

- Das Material besitzt eine relativ geringe Oberflächenporosität, so daß möglicherweise die zur Rißinitiation notwendigen Fehler nicht ausreichen und erst eine wesentlich höhere Last zur Rißausbildung führte.

- Wie in Abb.12.71 zu sehen ist, kam es bei diesem als spröde eingestuften Material wider Erwarten zu plastischen Verformungen. Da dies aber bei der Berechnung von γ_{sv} keine Berücksichtigung fand, wurde die Bruchoberflächenenergie überschätzt.



Vergrößerung: 50x



Vergrößerung: 150x

Abb.12.71: Plastische Verformungen an der TiO_2 -Oberfläche nach Hertz'scher Pressung

Es ist somit resümierend festzustellen, daß die Oberflächenenergie von TiO_2 besser mit der Mehrphasengleichgewichtsmethode zu ermitteln ist. Sie beträgt bei Körpertemperatur:

$$\gamma_{sv} (\text{TiO}_2 ; 310 \text{ K}) = 0,784 \text{ J/m}^2$$

12.3.3 Hydroxylapatit (HA)

12.3.3.1 Material

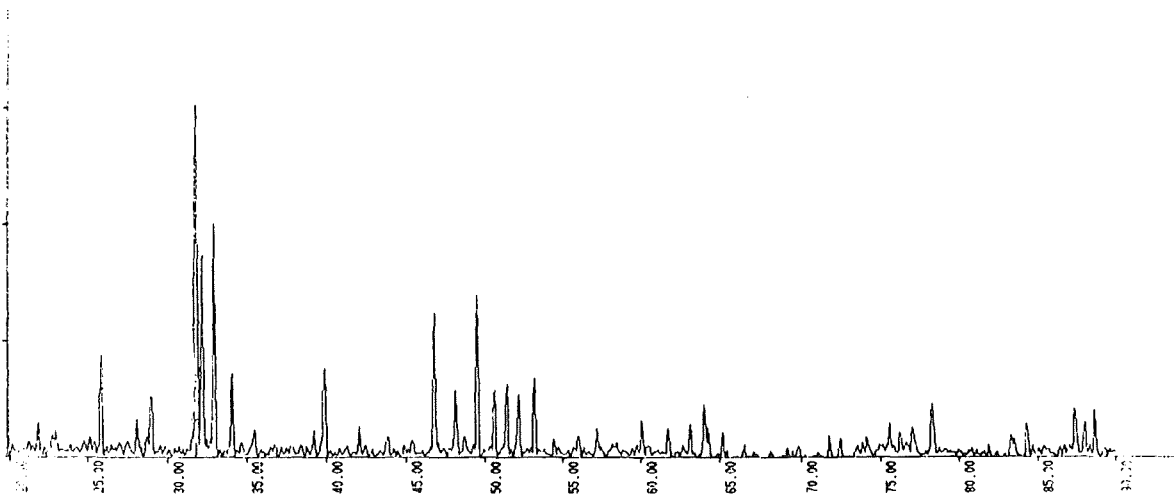
Hydroxylapatit ist in zweierlei Hinsicht ein interessantes Material. Zum einen wird es mit großem Erfolg als Biowerkstoff eingesetzt, zum anderen kann man HA als einfaches Knochensimulat betrachten.

Für die nachfolgenden Versuche verwendete man scheibchenförmige Hydroxylapatitproben, die freundlicherweise von der Firma Merck zur Verfügung gestellt wurden. Aufgrund eines geringen Anteils an Mangan besaß das Material eine blaue Färbung. Verunreinigungen im Werkstoff ermittelte man durch eine chemische Analyse:

Element	Verunreinigungen in $\mu\text{g/g}$
Al	166 ± 2
Mn	100 ± 1
Cu	< 40
Zn	< 25
F	0,9

Tab.12.73: Verunreinigungen der HA-Proben nach chemischer Analyse

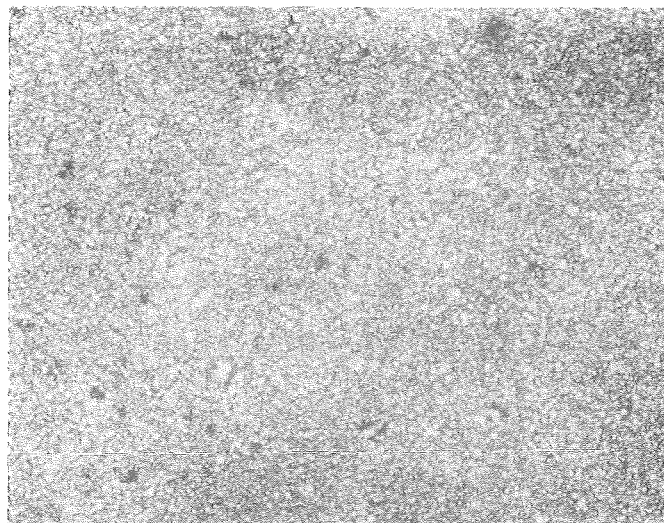
Die Röntgenfeinstrukturuntersuchung der Proben ergab, daß es sich um reines Hydroxylapatit handelt. Nach Firmenangaben war das Vorhandensein geringer Mengen an Tricalciumphosphat nicht ausgeschlossen. Sie lagen jedoch unterhalb der Nachweisgrenze des Diffraktometers.



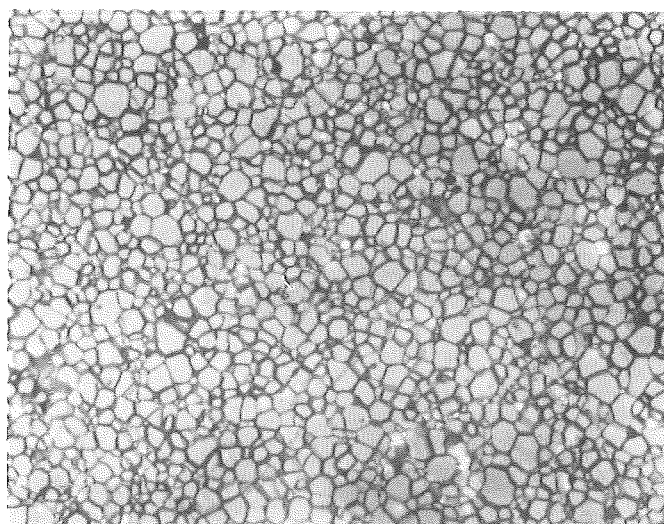
Beugungswinkel 2θ

Abb.12.72: Röntgenfeinstruktur von Hydroxylapatit im Anlieferungszustand

Auch bei den Gefügaufnahmen konnte eine zweite Phase in den Proben nicht entdeckt werden (Abb.12.73). Dagegen war ein sehr feinkörniges Gefüge der gelieferten HA-Proben festzustellen.



Vergrößerung: 200x



Vergrößerung: 1000x

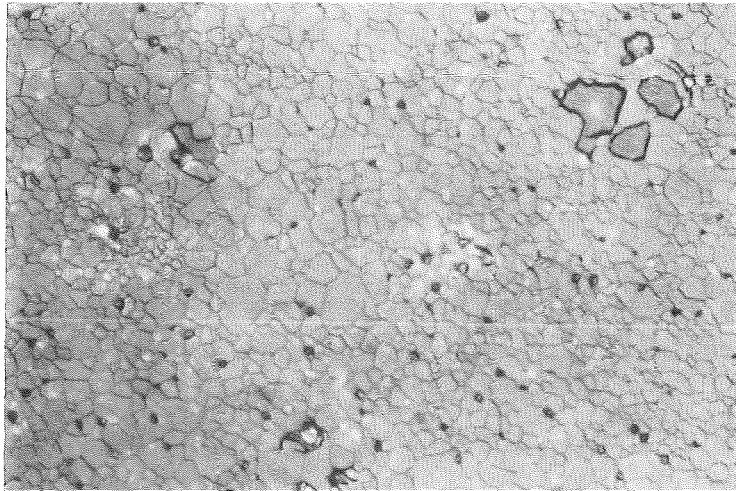
Abb.12.73: Gefüge von Hydroxylapatit im Anlieferungszustand (geätzt)

Da die Keramik mit der Mehrphasengleichgewichtsmethode untersucht werden sollte, mußte sichergestellt werden, daß keinerlei Umwandlungsprozesse bis zu den Versuchstemperaturen stattfinden. Aus diesem Grunde wurde eine Differentialthermoanalyse bis 1482 K in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es waren keine Veränderungen im Material zu beobachten. Eine eventuell "schleichende Umwandlung" oder das Abdampfen von Probenbestandteilen mußte ebenfalls ausgeschlossen werden. Die dafür notwendigen diffraktometrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen

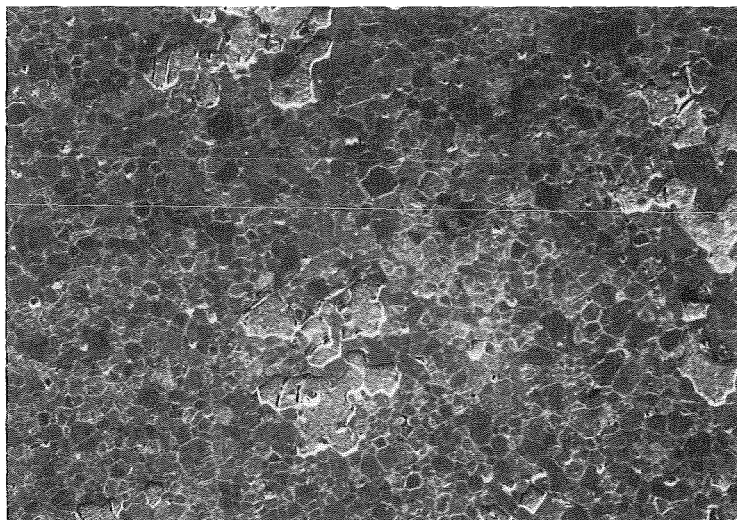
bestätigten, daß im Bereich bis 1482 K keine Änderungen im Material auftraten.

Die Versuche zur erforderlichen Kornvergrößerung zeigten, daß bei einer Wärmebehandlung von ca. 200 Stunden bei 1498 K sich eine zweite Phase auszuscheiden begann. Nach den Gefügeaufnahmen (Abb. 12.74) scheint diese einen größeren lin. therm. Ausdehnungskoeffizienten zu besitzen als Hydroxylapatit, so daß sich an den Phasengrenzen ein Spalt bildete.

Die für die Kornvergrößerung notwendige Wärmebehandlung mußte demzufolge bei etwas tieferen Temperaturen durchgeführt werden.



Vergrößerung: 500x (Lichtmikroskop)



Vergrößerung: 500x (REM-Aufnahme)

Abb. 12.74: Hydroxylapatit nach einer Wärmebehandlung von ca. 200 Stunden bei 1498 K

Es handelt sich bei HA um ein überaus sprödes Material, so daß auch die bruchmechanische Untersuchung erfolgversprechend schien. Die Ermittlung des Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl mit Hilfe des Ultraschallverfahrens ist daher erforderlich.

Eigenschaften	Hydroxylapatit
Dichte in mg/mm ³	3,00
Elastizitätsmodul in MPa	110 000
Poissonzahl	0,27

Tab.12.74: Eigenschaften der HA-Proben

12.3.3.2 Mehrphasengleichgewichtsmethode

Da das Probenmaterial oberhalb von ca. 1480 K mehrphasig wird, beschränkte man die maximale Versuchstemperatur auf 1473 K. Die untere Grenze, bei der noch eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit vorhanden war, lag bei ca. 1273 K. Es mußte somit ein geeigneter Hilfswerkstoff gefunden werden, der innerhalb dieses Temperaturbereiches als flüssige Phase vorlag und nur ein geringes Abdampfverhalten aufwies. Im Rahmen einer AES-Untersuchung war eine Reaktion an der Grenzfläche zwischen HA und dem Hilfswerkstoff auszuschließen. Diese Voraussetzungen wurden von reinem Ag der Fa. Ventron (Karlsruhe) erfüllt.

Die Hydroxylapatit-Unterlagen und das Silber wurden gemäß den bereits bei Al₂O₃ und TiO₂ geschilderten Verfahrensschritten präpariert. Auch die Versuchsdurchführung und die Auswertung verliefen entsprechend. Die ermittelten Benetzungswinkel sind in Tab.12.75 aufgelistet.

System	Atmosph.	Temperatur in K	Ben.winkel in Grad	Oberfl.sp. σ_{1v} in J/m ²	Adh.energ. in J/m ²
HA-Ag	Ar	1273	135,34±0,83	0,897	0,259
HA-Ag	Ar	1373	131,08±0,59	0,881	0,302
HA-Ag	Ar	1473	129,23±1,03	0,865	0,318

Tab.12.75: Ergebnisse der Benetzungsversuche im System HA-Ag
(Die Oberflächenspannung von Ag wurde nach Allen
(/7/) berechnet.)

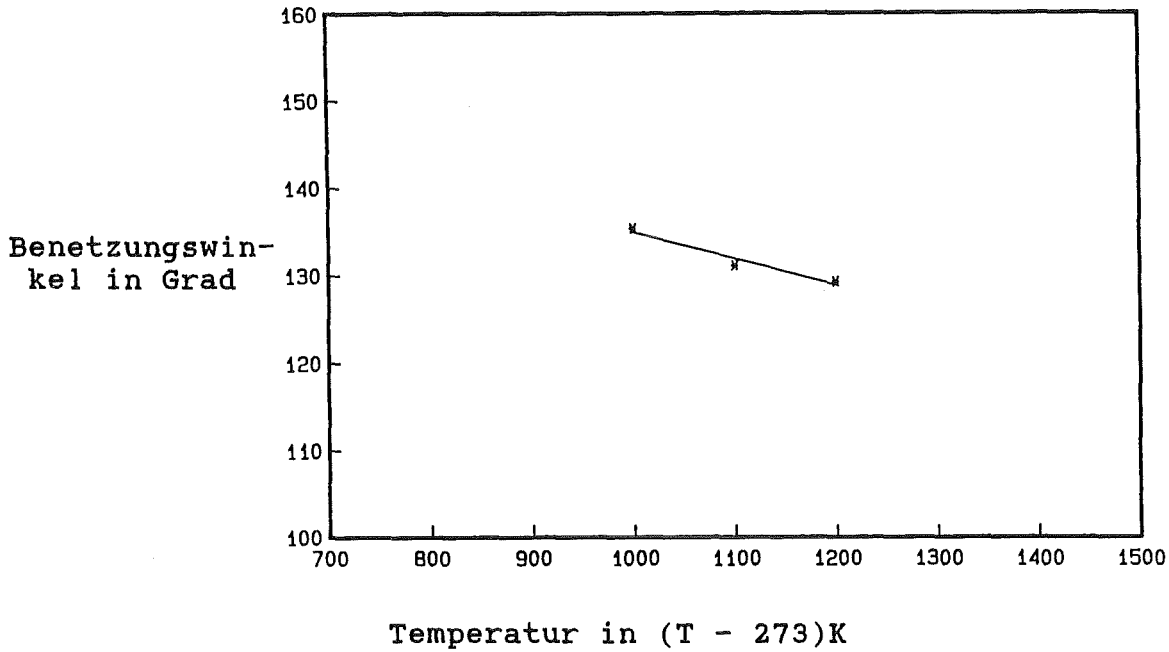


Abb.12.75: Benetzungswinkel im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

Nach der notwendigen Präparation und Wärmebehandlung (vgl.Tab. 12.77) für die interferenzmikroskopischen Auswertung ergab sich für die Gleichgewichtswinkel:

Temperatur in K	Gleichgewichtswinkel in Grad		
	Ψ	Ψ^*	Φ
1273	158,59 ±3,33	155,70 ±3,12	161,99 ±1,55
1373	156,34 ±2,85	155,04 ±3,23	160,77 ±2,12
1473	157,37 ±2,64	155,29 ±3,08	161,04 ±1,99

Tab.12.76: Gleichgewichtswinkel im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

System	zu bestimmender Winkel	Temperatur in K	Zeitdauer in min
HA	ψ	1273	2580
HA-Ag	ψ'	1273	1920
HA-Ag	ϕ	1273	1920
HA	ψ	1373	450
HA-Ag	ψ'	1373	450
HA-Ag	ϕ	1373	450
HA	ψ	1473	360
HA-Ag	ψ'	1473	360
HA-Ag	ϕ	1473	360

Tab.12.77: Wärmebehandlungen im System HA-Ag

Es ist dabei auf folgendes hinzuweisen:

- Da die HA-Proben beim Abschrecken zerplatzten, wurden sie einer langsameren Abkühlungsphase von 60 min unterzogen. Aufgrund der relativ langen Zeiträume zur Einstellung der Gleichgewichtswinkel bei den entsprechenden Versuchstemperaturen kann man jedoch davon ausgehen, daß die Gleichgewichtswinkel erhalten bleiben.

- Es bestand nach der Abkühlung zwischen den HA-Unterlagen und den Ag-Tropfen eine feste Bindung. Daraufhin ließ man bei den darauffolgenden Versuchen das flüssige Ag schon bei der jeweiligen Versuchstemperatur am Ende der Wärmebehandlung von dem Hydroxylapatit ablaufen. Es war somit möglich, auch ϕ mit dem Interferenzmikroskop zu ermitteln.

Wie in den Abb.12.76 bis 12.78 zu sehen ist, ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtswinkel in diesem Temperaturbereich festzustellen.

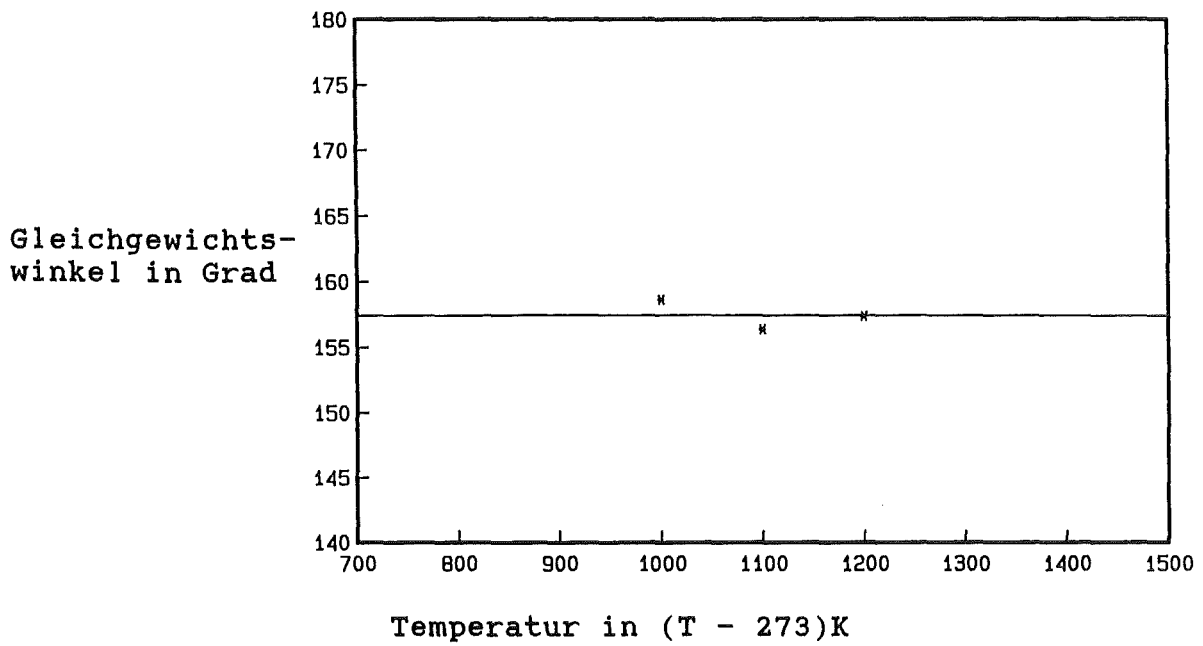


Abb.12.76: Korngrenzenwinkel ψ im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

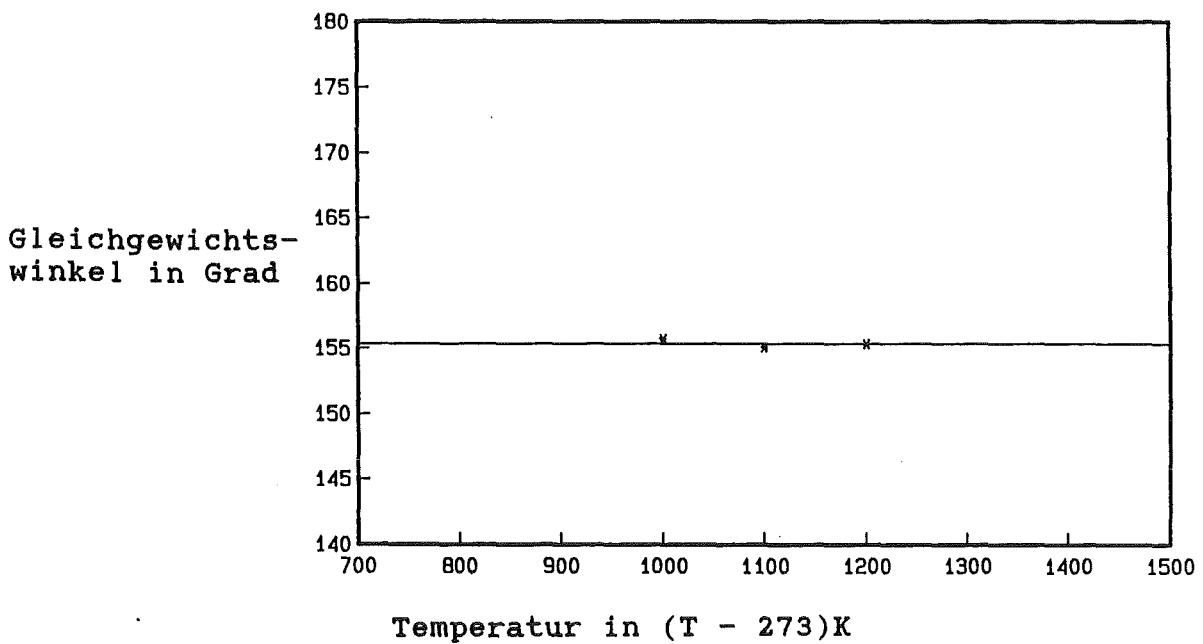


Abb.12.77: Korngrenzenwinkel ψ^* im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

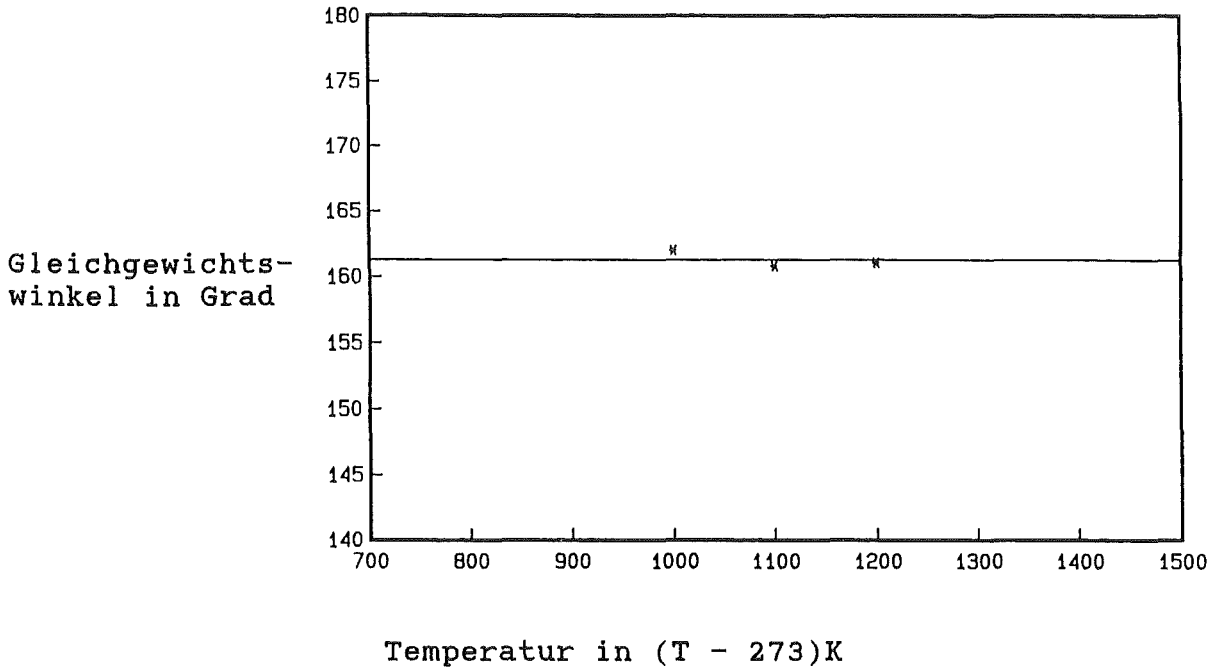


Abb.12.78: Dihedralwinkel ϕ im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

Es lassen sich mit Hilfe der Tab.12.75 und 12.76 folgende Werte für die Grenzflächenenergien berechnen:

Temperatur in K	Grenzflächenenergien in J/m ²		
	γ_{sv}	γ_{ss}	γ_{sl}
1273	2,097	0,779	2,489
1373	2,077	0,852	2,549
1473	1,995	0,783	2,376

Tab.12.78: Grenzflächenenergien im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

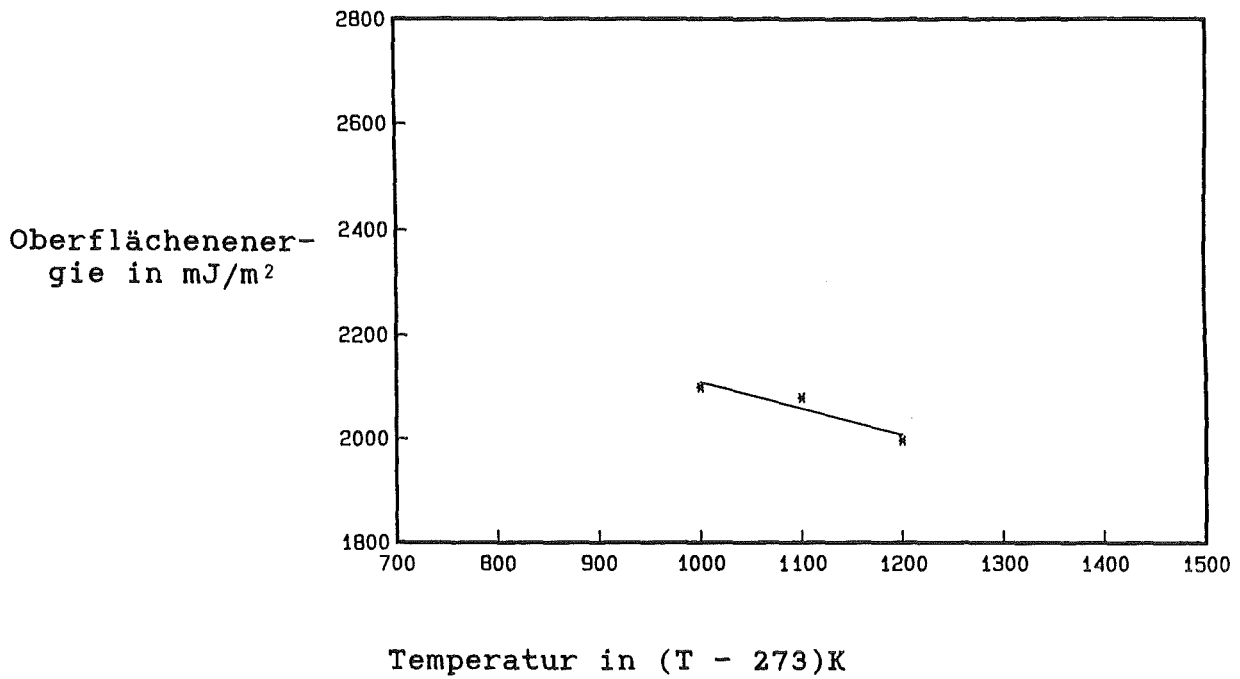


Abb.12.79: Oberflächenenergie von Hydroxylapatit in Abhängigkeit von der Temperatur

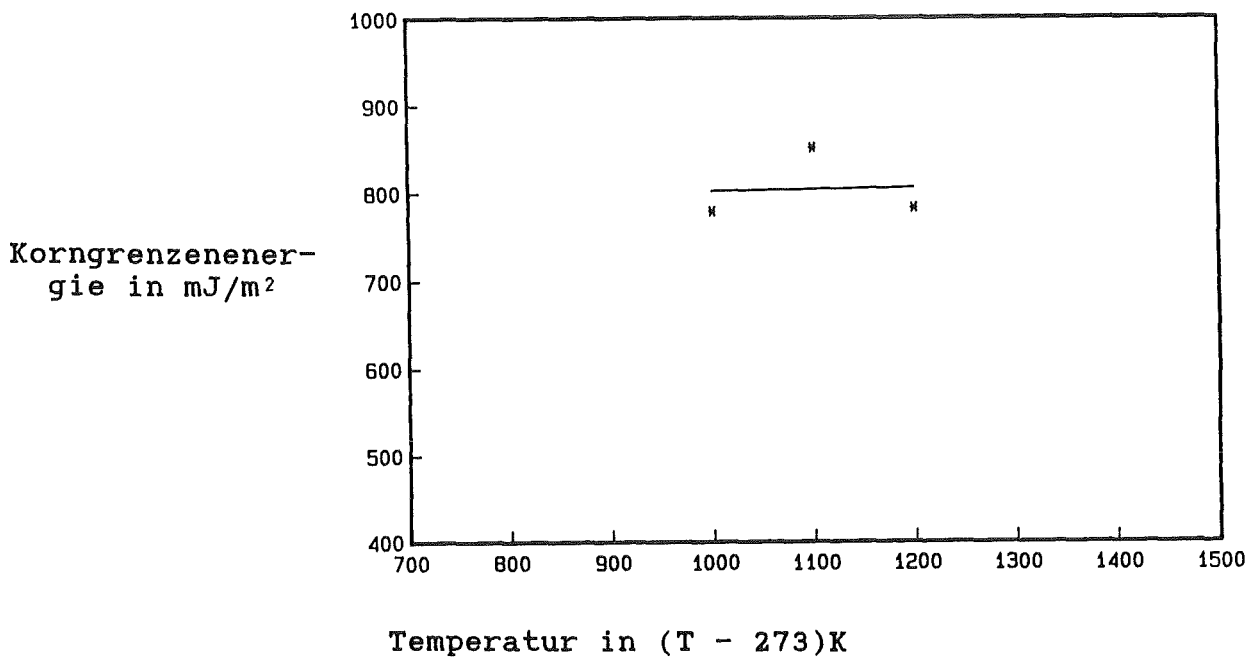


Abb.12.80: Korngrenzenenergie von Hydroxylapatit in Abhängigkeit von der Temperatur

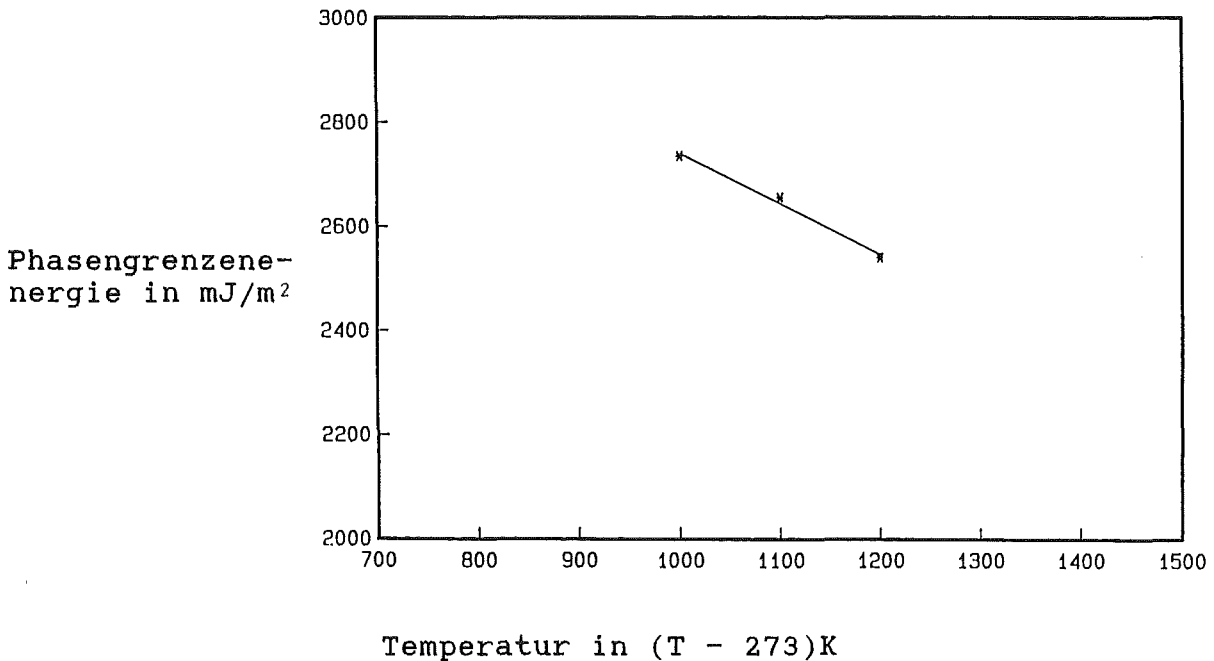


Abb.12.81: Phasengrenzenergie im System HA-Ag in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenenergien lassen sich durch lineare Regression folgende Gleichungen aufstellen:

$$Y_{sv} (\text{HA} ; T) = 2,7566 - 0,510 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (62)$$

$$Y_{ss} (\text{HA} ; T) = 0,7772 + 0,020 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (63)$$

$$Y_{s1} (\text{HA-Ag} ; T) = 3,2471 - 0,565 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (64)$$

Demnach gilt für die Oberflächen- und die Korngrenzenergie von Hydroxylapatit bei der Körpertemperatur von 310 K:

$$Y_{sv} (\text{HA} ; 310 \text{ K}) = 2,599 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{ss} (\text{HA} ; 310 \text{ K}) = 0,783 \text{ J/m}^2$$

Vergleicht man das Ergebnis für die Oberflächenenergie von HA in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Beziehung, die nach den Untersuchungen von Ebel (/84/) aufgestellt werden kann, so ist eine erhebliche Diskrepanz festzustellen, die vermutlich kaum mit den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien alleine zu begründen ist (vgl. Gl. (65)). Da die gleiche Methode zur Bestimmung von Y_{sv} gewählt wurde, scheiden Unterschiede im Verfahren zur Ermittlung von Y_{sv} als Ursache ebenfalls aus. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bietet die Wahl von Sn als Hilfswerkstoff bei Ebel. So ist bei Versuchstemperaturen von 1373 bis 1573 K für Sn schon mit erheblichen Abdampfverlusten zu rechnen (Schmelzpunkt für Sn: 505 K), die einen verkleinernden Einfluß auf θ ausüben. Damit wird für $\theta > 90^\circ$ auch $|\cos \theta|$ und

γ_{sv} bei den jeweiligen Temperaturen unterschätzt. Da das Ausmaß der Verdampfung mit zunehmender Temperatur immer mehr ansteigt, wäre auch die große Steigung von $-3,42 \cdot 10^{-3} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ K})$ bei Ebel zu erklären.

$$\gamma_{sv} (\text{HA} ; T) = 6,528 - 3,42 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{nach Ebel; in } \text{J}/\text{m}^2) \quad (65)$$

Dagegen ist die Übereinstimmung der eigenen auf Raumtemperatur extrapolierten Daten für die Oberflächenenergie mit

$$\gamma_{sv} (\text{HA} ; 294 \text{ K}) = 2,607 \text{ J}/\text{m}^2$$

und den nach der Methode der Hertz'schen Pressung von Ebel erzielten Ergebnissen recht gut:

$$\gamma_{sv} (\text{HA} ; 294 \text{ K}) = 2,225 \pm 0,21 \text{ J}/\text{m}^2 \quad (\text{nach Ebel: } /84/)$$

12.3.3.3 Hertz'sche Pressung

Auch bei den HA-Proben wurde nach der Präparation zur Herstellung planparalleler Proben wie im Fall von TiO_2 vorgegangen. Es mußte jedoch eine starke Überlastung der Proben vermieden werden, da sie ein Zerplatzen des Materials zur Folge hätte. Wie in Abb. 12.82 und 12.83 dargestellt, war sowohl für die Stahlkugeln als auch für die Al_2O_3 -Kugeln die Gültigkeit des Auerbachgesetzes sichergestellt. Ferner konnte man einen glatten Verlauf des konischen Bruches ohne "Rißausfransung" beobachten (Abb.

12.84). Es war somit gewährleistet, daß die Bruchoberfläche nicht unterschätzt wurde.

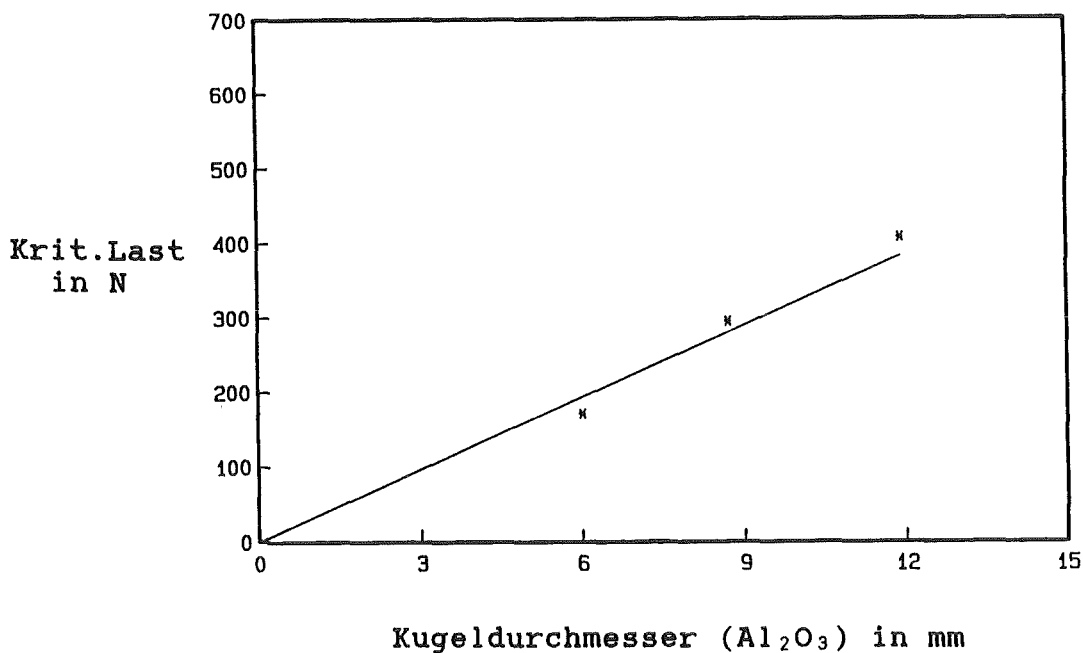


Abb. 12.82: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser (HA- Al_2O_3)

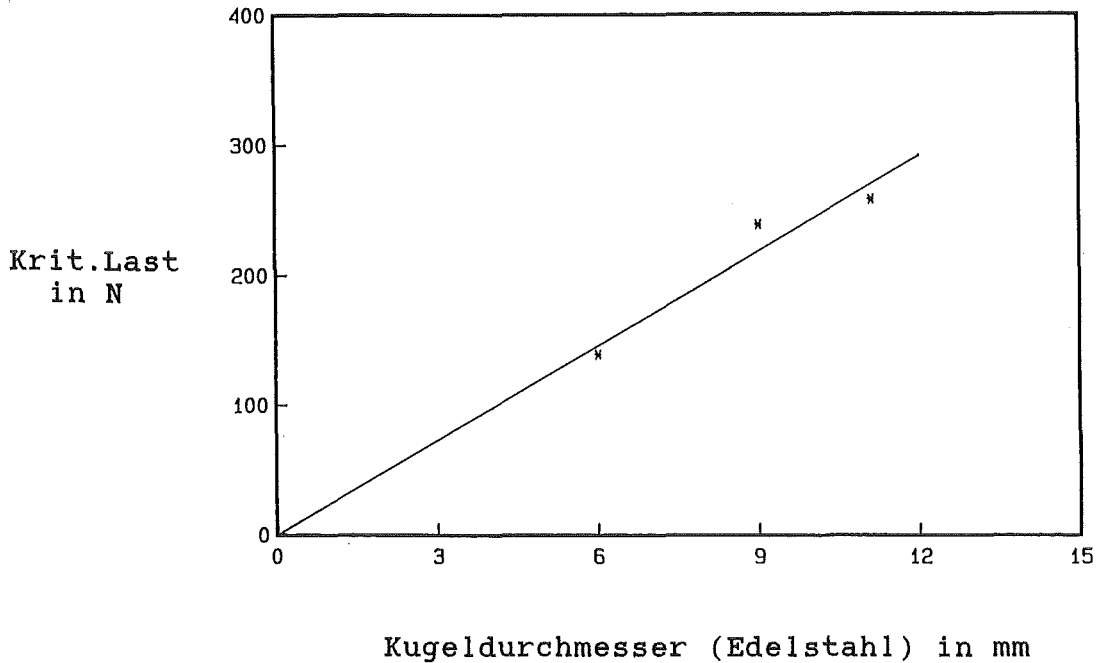
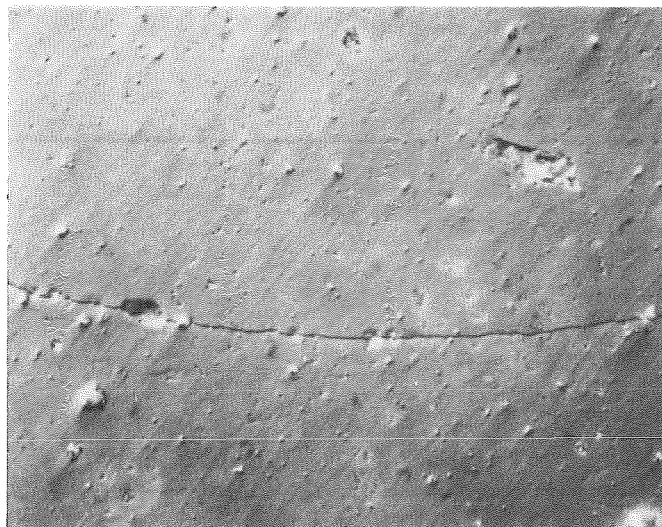


Abb.12.83: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser (HA-Edelstahl)



Vergrößerung: 750x

Abb.12.84: Hertz'scher Bruch bei Hydroxylapatitprobe (Al_2O_3 -Kugel mit einem Durchmesser von 8,7 mm ,P = 310 N)

Die Ergebnisse der Preßversuche sind in Tab.12.79 aufgeführt. Man sieht deutlich, daß die Werte bei den Al_2O_3 -Kugeln aufgrund mangelnder Übereinstimmung beim Elastizitätsmodul und der Poissonszahl mit HA und den dadurch bedingten hohen Reibungsverlusten erheblich über den Resultaten mit den Stahlkugeln liegen.

Wegen der besseren Übereinstimmung dieser Materialeigenschaften bei den Versuchen mit den Prüfkörpern aus Stahl ist die Kombination HA-Stahlkugel vorzuziehen und für die Bruchoberflächenenergie bei Raumtemperatur gilt:

$$Y_{sv} = 2,298 \pm 0,31 \text{ J/m}^2$$

Kugelmat./-durchm. in mm	P _c in N	a in mm	r in mm	r/a	Z*	Y _{sv} in J/m ²
Al ₂ O ₃ /11,9	407	0,270	0,321	1,19	2400	4,287
Al ₂ O ₃ / 8,7	294	0,218	0,279	1,28	2230	4,559
Al ₂ O ₃ / 6,0	170	0,161	0,192	1,20	2350	3,627
						4,158 ±0,48
Edelstahl/11,11	258	0,240	0,289	1,21	2300	2,580
Edelstahl/ 9,0	239	0,218	0,234	1,07	2900	2,340
Edelstahl/ 6,0	139	0,159	0,169	1,06	3000	1,973
						2,298 ±0,31

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.79: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung für Hydroxylapatit

Dieses Resultat stimmt gut mit dem aus der Mehrphasengleichgewichtsmethode extrapolierten Wert von 2,607 J/m² bei Raumtemperatur überein. Auch die Preßversuche von Ebel (/84/) bestätigen mit 2,225 J/m² die eigenen Daten. Es zeigt sich demzufolge, daß es sich bei HA tatsächlich wie angenommen um einen extrem spröden Werkstoff handelt, der vorzüglich für bruchmechanische Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenenergie geeignet ist. Da diese Calciumphosphatkeramik im Biowerkstoffsektor von erheblicher Bedeutung ist, sollte das Material zur Sicherheit noch mit Hilfe einer weiteren Methode untersucht werden.

12.3.3.4 Vickerseindrücke

Die Versuche wurden am europäischen Institut für Transurane durchgeführt. Man verwendete dabei polierte HA-Scheibchen, die jeweils ca. 8 Mal mit 5 verschiedenen Kräften belastet wurden. Es konnte dabei die folgende Abhängigkeit der Rißlänge c von der Last P festgestellt werden:

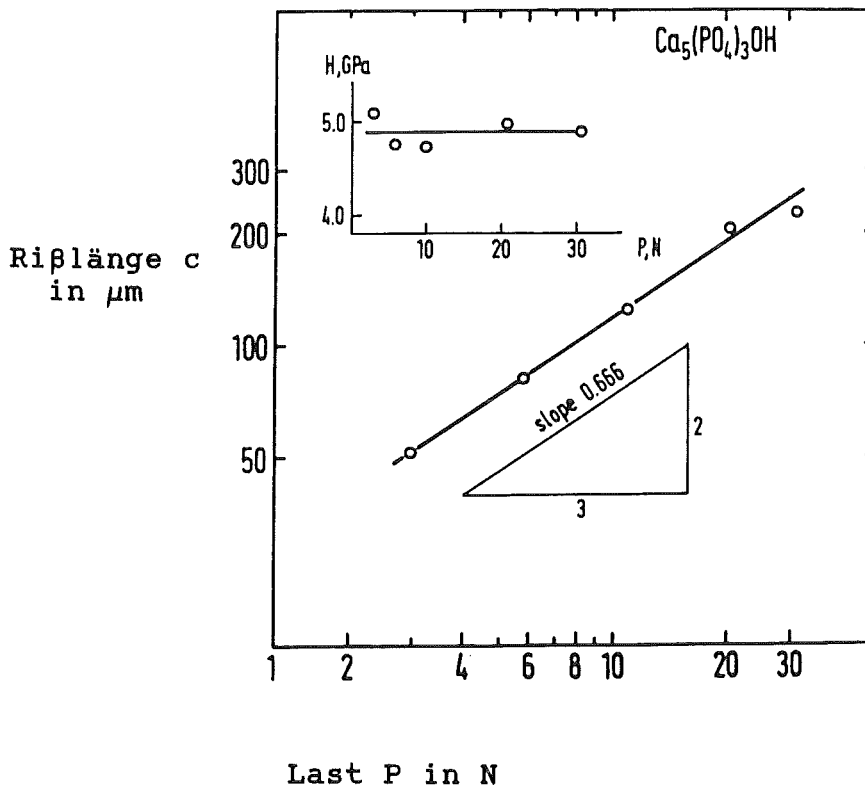


Abb.12.85: Rißlänge in Abhängigkeit von der Last bei Hydroxylapatit-Proben

Die Ergebnisse der Rißauswertung ergaben gemäß der Beziehungen (42) und (43) folgendes Bild:

Last P in N	Härte H in GPa	Rißwiderstand K_{IC} in $\text{MN}\cdot\text{m}^{-2/3}$	Oberflächenenergie in J/m^2
2,94	5,05	0,73	2,246
5,88	4,73	0,79	2,630
10,78	4,71	0,72	2,185
22,58	4,97	0,66	1,836
30,38	4,88	0,87	3,189

Tab.12.80: Ergebnisse der Vickers-Eindrücke bei Hydroxylapatit

Damit erhält man:

$$H = 4,87 \pm 0,1 \text{ GPa}$$

$$K_{IC} = 0,75 \pm 0,1 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2/3}$$

$$\gamma_{sv} = 2,417 \pm 0,52 \text{ J/m}^2$$

Auch dieses Ergebnis bestätigt die Resultate der beiden anderen Methoden., so daß man von der Richtigkeit der eigenen Werte ausgehen kann. Die Oberflächenenergie bei Raumtemperatur ($T=294 \text{ K}$) liegt demnach im Bereich zwischen $2,3$ und $2,6 \text{ J/m}^2$.

12.3.4 Dentalkeramische Massen

12.3.4.1 Materialeigenschaften und Präparation

Für die Untersuchungen an dentalkeramischen Massen wurden von der Firma Dentsply (Dreieich) freundlicherweise verschiedene pulverförmige Materialien zur Verfügung gestellt. Diese unterscheiden sich darin, daß sie für unterschiedliche Schichten verwendet werden. So steht ein G in der Bezeichnung der Massen für die Grundschicht, der innersten Schicht eines keramischen Zahnersatzes bzw. einer keramischen Verblendung. D steht für Dentinmassen, während mit S Dentalgläser (bzw. Glaskeramiken) zur Simulation der Schmelzschicht bezeichnet werden (vgl. Abb. 12.86).

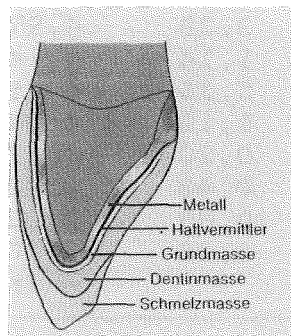


Abb.12.86: Schichtaufbau einer keramischen Verblendung (/67/)

Sie kommen bei verschiedenen Indikationen zum Einsatz. Die Dentalkeramiken GUP 20, GUP 23, DU 20, DU 23, SU 2 und SU 4 finden bei der Verblendung von Metallgerüsten Anwendung. Auf NG 1, NG 4, ND 20, ND 31, NS 2 und NS 10 wird dagegen für rein keramischen Zahnersatz zurückgegriffen. Zur Verfestigung beinhalten diese Substanzen daher auch einen wesentlich höheren Al_2O_3 -Anteil. Die Ermittlung der exakten Zusammensetzung erfolgte mit Hilfe einer chemischen Analyse:

Element	Zusammensetzung in Gew.%					
	GUP 20	GUP 23	DU 20	DU 23	SU 2	SU 4
Si	24,72	24,14	29,86	29,15	30,98	30,35
Al	8,29	7,82	8,32	7,65	8,22	8,11
K	6,07	6,36	8,87	8,19	7,55	9,09
Na	3,21	3,20	5,54	3,92	3,72	4,16
Sn	1,50	1,93	-	-	-	-
Ce	9,98	9,40	-	-	-	-
Ba	0,17	0,18	0,24	0,24	0,24	0,25
Ca	0,17	0,16	0,42	0,43	0,47	0,55
Sr	0,02	-	-	-	-	-
Mg	0,02	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02
B	0,16	0,16	0,10	0,10	0,09	0,10
Rest	Zr,Ti,O	Zr,Ti,O	Zr,Y,O	Zr,Y,O	Y,Rb,O	Y,Rb,O

Tab.12.81: Chemische Analyse dentalkeramischer Massen zur Verblendung von Metallgerüsten

Element	Zusammensetzung in Gew.%					
	NG 1	NG 4	ND 20	ND 31	NS 2	NS 10
Si	15,39	15,38	32,45	31,97	32,44	31,80
Al	29,41	29,44	6,67	6,48	6,97	6,64
Na	2,52	2,41	3,39	4,97	4,44	3,37
B	1,54	1,55	1,14	1,14	1,12	1,18
K	1,27	1,30	5,35	5,71	6,04	7,53
Ba	0,12	0,11	1,12	0,94	0,83	0,91
Ca	0,18	0,14	0,20	0,17	0,23	0,21
Mg	0,14	0,13	0,43	0,42	0,36	0,50
Sr	-	-	0,03	0,03	0,03	0,04
Ce	-	-	0,38	0,30	0,34	0,39
Rest	Zr,Ti,O	Zr,Ti,O	Zr,Y,Rb,O			

Tab.12.82: Chemische Analyse dentalkeramischer Massen für rein keramischen Zahnersatz

Unter der Voraussetzung, daß die Bestandteile in der genannten oxidischen Form vorliegen, lassen sich die Tabellen 12.81 und 12.82 auch folgendermaßen umändern:

Oxide	Zusammensetzung in Gew.%					
	GUP 20	GUP 23	DU 20	DU 23	SU 2	SU 4
SiO ₂	52,87	51,63	63,86	62,35	66,26	65,91
Al ₂ O ₃	15,66	14,77	15,72	14,45	15,53	15,32
K ₂ O	7,31	7,66	10,68	9,87	9,09	10,95
Na ₂ O	4,33	4,31	7,47	5,28	5,01	5,61
SnO	1,70	2,19	-	-	-	-
CeO ₂	12,26	11,55	-	-	-	-
BaO	0,19	0,20	0,27	0,27	0,27	0,28
CaO	0,24	0,22	0,59	0,60	0,66	0,77
SrO	0,02	-	-	-	-	-
MgO	0,04	0,08	0,02	0,03	0,02	0,03
B ₂ O ₃	0,52	0,52	0,32	0,32	0,29	0,32
Rest	Zr,Ti-Oxid		Zr,Y-Oxid		Y,Rb-Oxid	

Tab.12.83: Oxidische Zusammensetzung keramischer Verblendungen

Oxide	Zusammensetzung in Gew.%					
	NG 1	NG 4	ND 20	ND 31	NS 2	NS 10
SiO ₂	32,92	32,89	69,40	68,38	69,38	68,01
Al ₂ O ₃	55,55	55,61	12,60	12,24	13,17	12,54
Na ₂ O	3,40	3,25	4,57	6,70	5,98	4,54
B ₂ O ₃	4,96	4,99	3,67	3,67	3,61	3,80
K ₂ O	1,53	1,57	6,44	6,88	7,28	9,07
BaO	0,13	0,12	1,25	1,05	0,93	1,02
CaO	0,25	0,20	0,28	0,24	0,32	0,29
MgO	0,23	0,22	0,71	0,70	0,60	0,83
SrO	-	-	0,04	0,04	0,04	0,05
CeO ₂	-	-	0,47	0,37	0,42	0,48
Rest	Zr, Ti-Oxid			Zr, Y, Rb-Oxid		

Tab.12.84: Oxidische Zusammensetzung keramischer Zahnmassen

Die Oberflächenenergie der Werkstoffe sollte mit zwei verschiedenen Verfahren ermittelt werden. Zum einen war an die Verwendung der kalorimetrischen Methode gedacht. Dies scheiterte aber an dem in den Lösungsversuchen beobachteten schlechten Lösungsverhalten der pulverförmigen Massen. So konnten nur jeweils weniger als 0,100 g in einem Gesamtvolumen von $8 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$ eines Säuregemisches aus Schwefel- und Flußsäure bei Temperaturen oberhalb 490 K in Druckaufschlußbehältern gelöst werden.

Die Mehrphasengleichgewichtsmethode stand wegen fehlender bzw. nicht ausreichender Kristallinität nicht zur Debatte. Dagegen sprach die Sprödigkeit von Gläsern (bzw. Glaskeramiken) für die Verwendung der Hertz'schen Pressung.

Da bei der Hertz'schen Pressung zur Rißinitiierung eine gewisse Porosität erforderlich war, wurden die pulverförmigen Ausgangsstoffe kaltgepreßt und anschließend gemäß Firmenangaben bei Temperaturen bis ca. 1273 K ohne weitere Krafteinwirkung wärmebehandelt. Die nachfolgende Präparation erfolgt nach den üblichen Verfahrensschritten:

- Schleifen planparalleler Proben
- bis 3 μm polieren
- Säuberung im Ultraschallbad

Für die Bestimmung der Elastizitätsmoduli und der Poissonzahlen griff man wiederum auf das Ultraschallverfahren zurück. Die Ergebnisse sind in Tab.12.85 aufgelistet.

Material	Dichte in mg/mm ³	Elastizitätsmodul in MPa	Poissonzahl
GUP 20	2,45	61 500	0,22
GUP 23	2,51	65 000	0,20
DU 20	2,32	63 500	0,21
DU 23	2,31	60 000	0,22
SU 2	2,27	54 500	0,18
SU 4	2,24	52 500	0,18
NG 1	2,50	84 000	0,18
NG 4	2,31	72 000	0,19
ND 20	2,30	68 000	0,18
ND 31	2,36	67 500	0,18
NS 2	2,27	69 000	0,22
NS 10	2,32	66 000	0,20

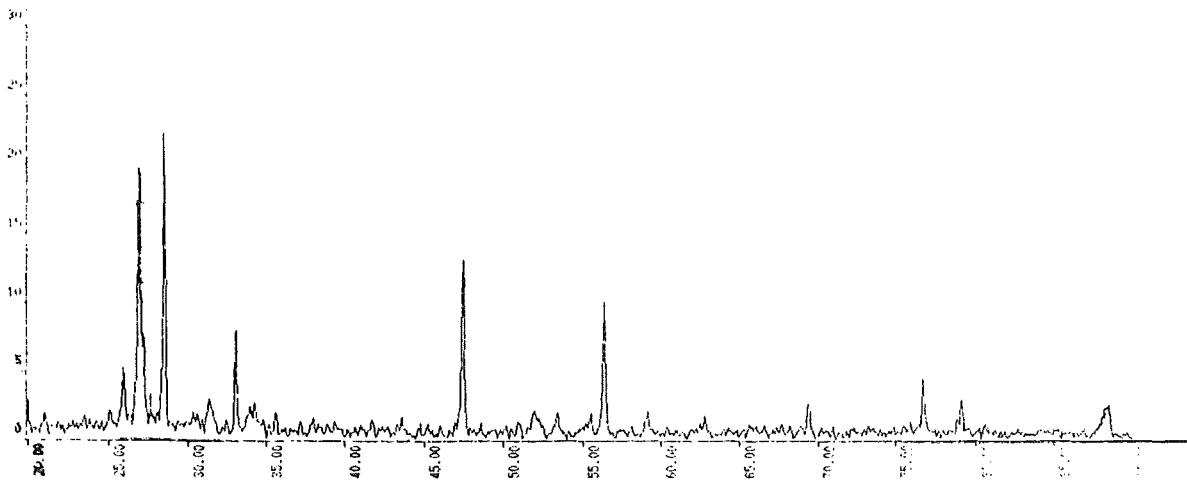
Tab.12.85: Eigenschaften dentalkeramischer Preßlinge

Material	Biegefestigkeit DIN 53452 in MPa	Härte DIN 50133 in MPa	WAK* in 10 ⁻³ /K
GUP	11 356	642	120-142
DU	5 433	594	120-138
SU	5 433	629	-
NG	13 242	630	70
ND	7 525	610	70
NS	5 450	615	-

(WAK*: lin.therm.Ausdehnungskoeffizient)

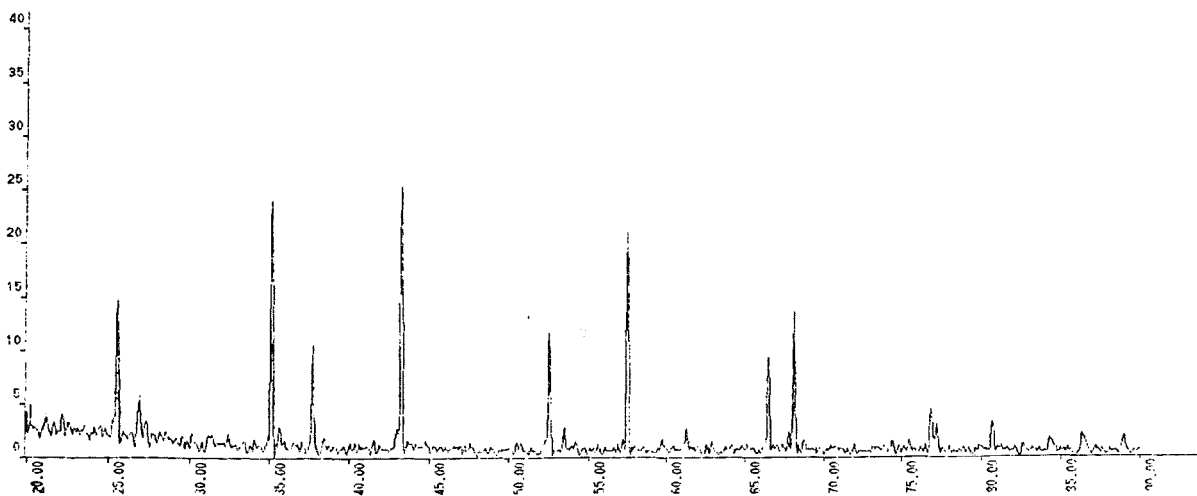
Tab.12.86: Eigenschaften dentalkeramischer Massen (nach Firmenangaben)

Da sich bereits bei den ersten Preßversuchen zeigte, daß die Materialien SU 2, SU 4, DU 20 und DU 23 doch einer erheblichen plastischen Verformung unterlagen, wurden bei den weiteren Experimenten diese Werkstoffe außer acht gelassen. Bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der anderen Dentalgläser war festzustellen, daß sich die Schmelz- und Dentinmassen NS 2, NS 10, ND 20 und ND31 röntgenamorph verhielten. Dagegen war bei den Grundmassen GUP 20, GUP 23, NG 1 und NG 4 die Existenz kristalliner Bestandteile zu beobachten. Diese lassen sich bei GUP 20 und GUP 23 als CeO₂ bzw. bei NG 1 und NG 4 als Al₂O₃ (Korund) identifizieren.



Beugungswinkel 2θ

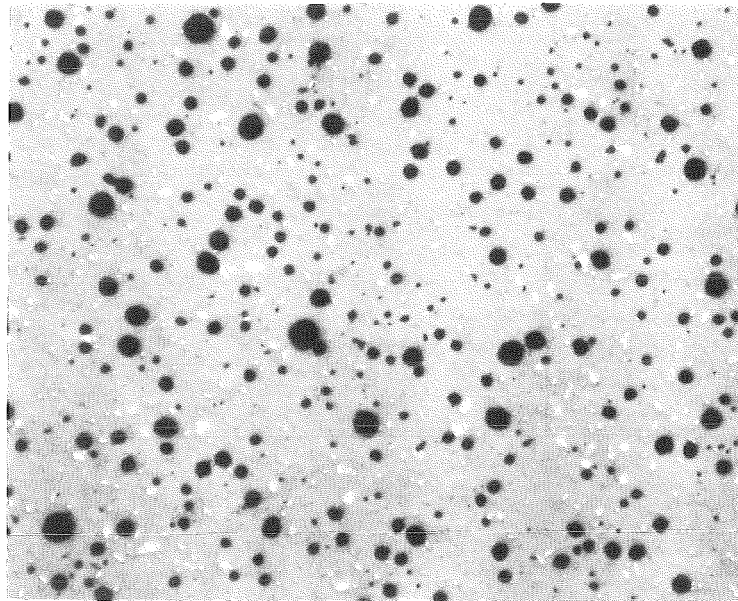
Abb.12.87: Röntgenfeinstruktur von GUP 23



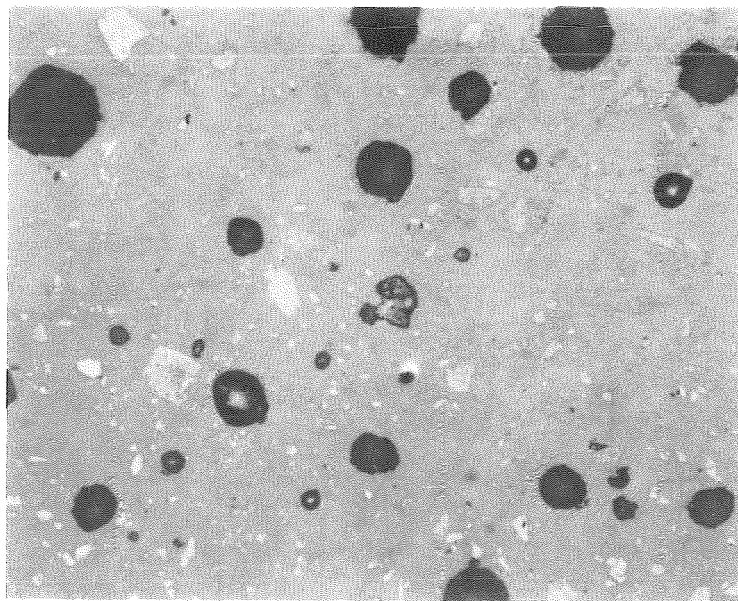
Beugungswinkel 2θ

Abb.12.88: Röntgenfeinstruktur von NG 4

Wie in Abb.12.89-12.91 zu sehen ist, wird dieser Unterschied auch von den Gefügaufnahmen bestätigt.

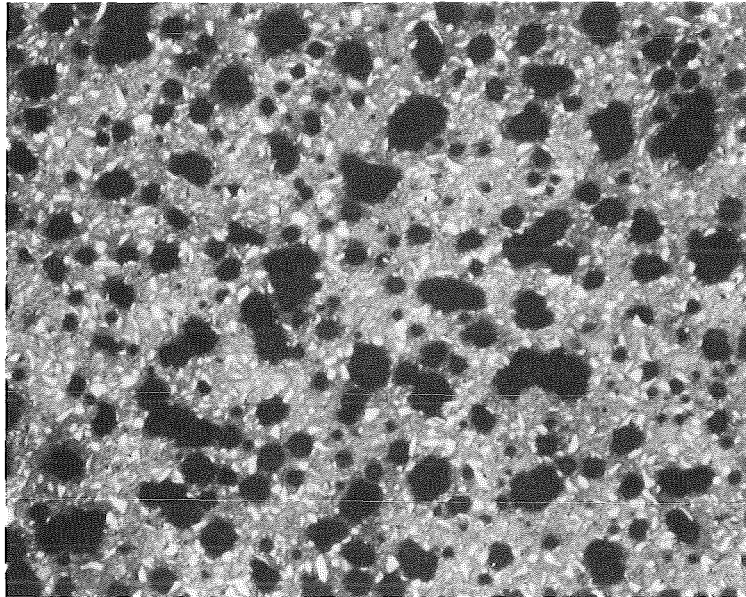


Vergrößerung: 50x (ungeätzt)

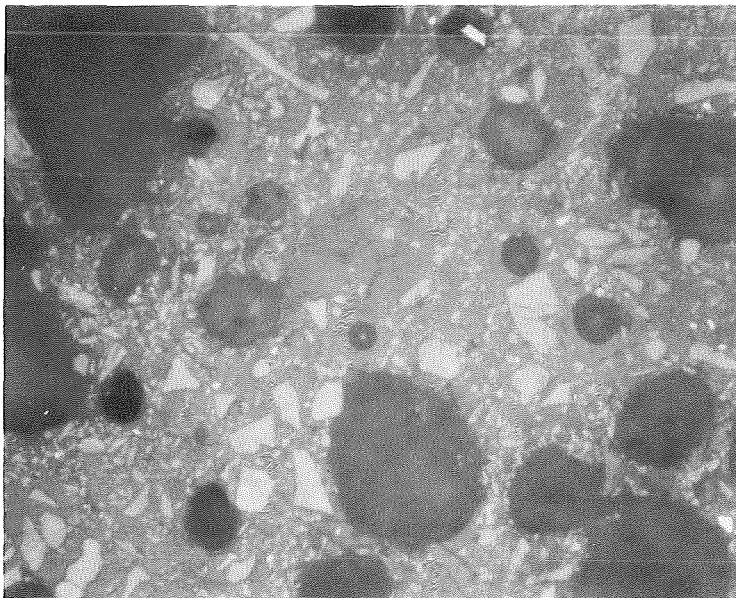


Vergrößerung: 200x (gasgeätzt)

Abb.12.89: Gefügebildungen von GUP 20

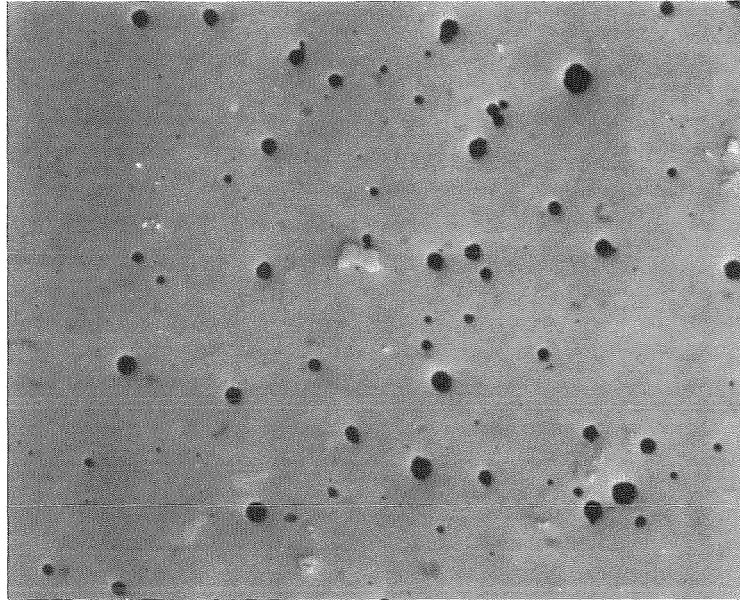


Vergrößerung: 50x

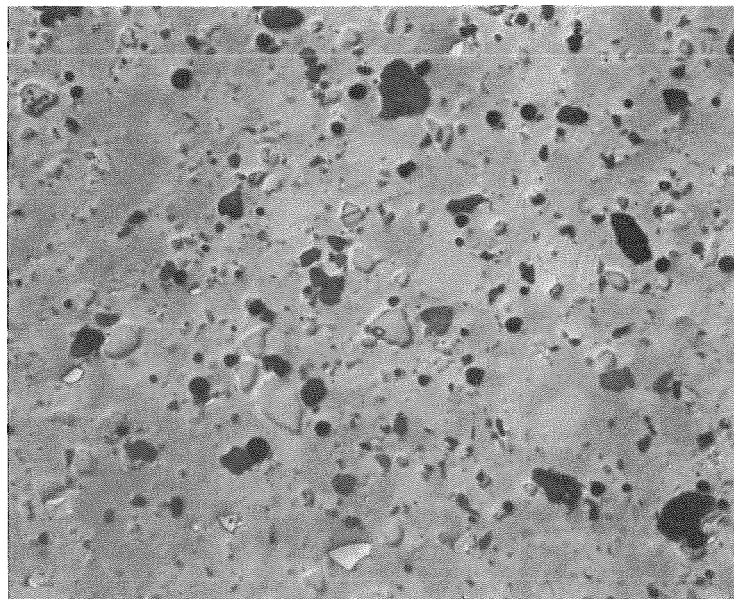


Vergrößerung: 200x

Abb.12.90: Gefügaufnahmen von NG 4 (geätzt)



Vergrößerung: 100x (ungeätzt)



Vergrößerung: 100x (geätzt)

Abb.12.91: Gefügaufnahmen von NS 10

12.3.4.2 Ergebnisse der Hertz'schen Pressung

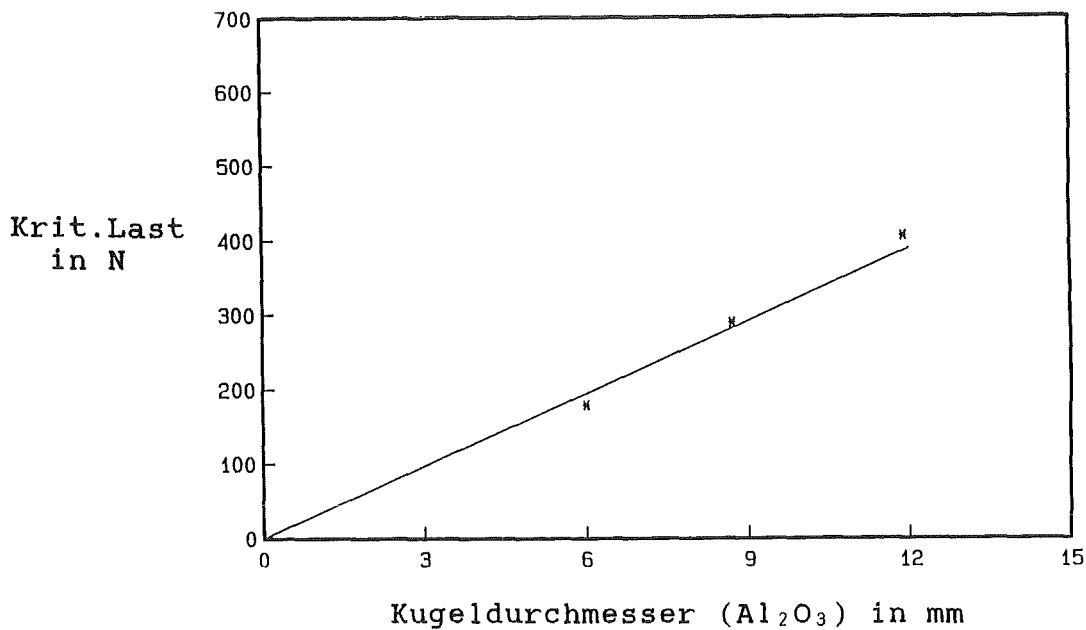
Die Durchführung und Auswertung der Preßversuche erfolgte gemäß den bei den vorher genannten Werkstoffen verwendeten Verfahren. Die Ergebnisse sind in den Tab.12.87-12.94 dargestellt. (Bem.:Die eingeklammerten Werte für Y_{sv} werden nicht verwendet, da das Auerbachgesetz nicht erfüllt zu sein scheint.)

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	γ_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	406	1,20	1200	9,521
$Al_2O_3/8,7$	289	1,04	1950	5,705
$Al_2O_3/6,0$	179	1,11	1400	7,136
				7,454
				$\pm 1,93$
Edelstahl/11,11	404	1,10	1420	(7,743)
Edelstahl/9,0	292	1,05	1730	5,670
Edelstahl/6,0	178	1,06	1650	5,436
				5,553
				$\pm 0,17$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.87: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei GUP 20

$$\gamma_{sv} (\text{GUP } 20) = 5,553 \pm 0,17 \text{ J/m}^2$$



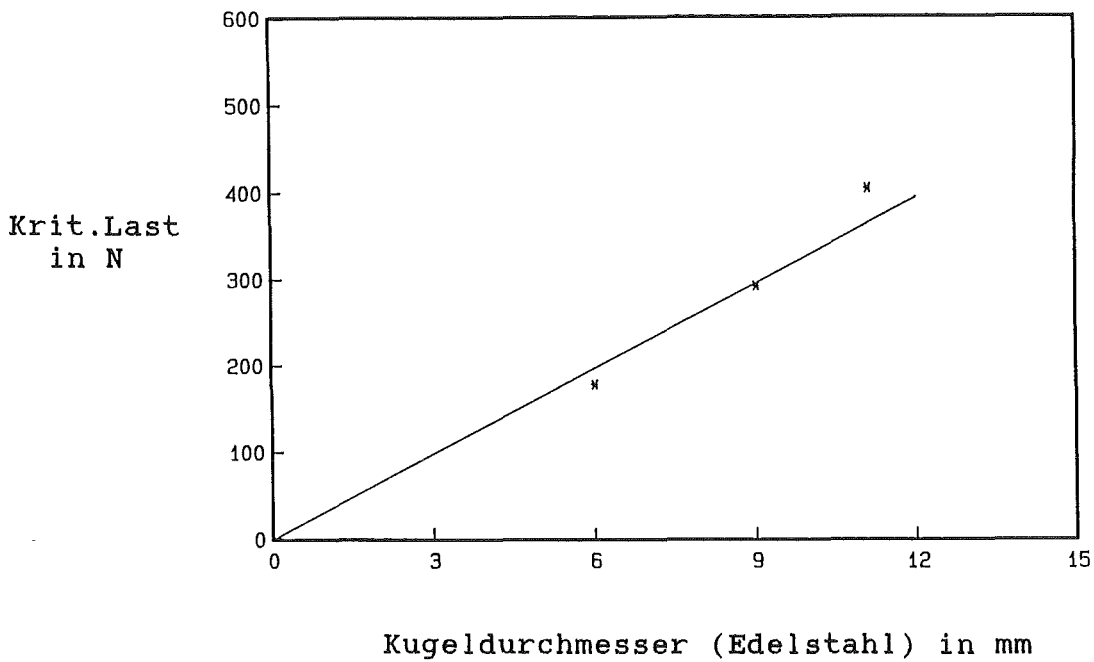


Abb.12.92: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei GUP 20

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	593	1,04	1500	(11,054)
$Al_2O_3/ 8,7$	393	1,07	1230	12,220
$Al_2O_3/ 6,0$	249	1,08	1200	11,507
				11,864 $\pm 0,50$
Edelstahl/11,11	629	1,07	1280	13,236
Edelstahl/ 9,0	512	1,04	1550	10,984
Edelstahl/ 6,0	294	1,08	1200	12,220
				12,147 $\pm 1,13$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.88: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei GUP 23

$$Y_{sv} \text{ (GUP 23)} = 12,147 \pm 1,13 \text{ J/m}^2$$

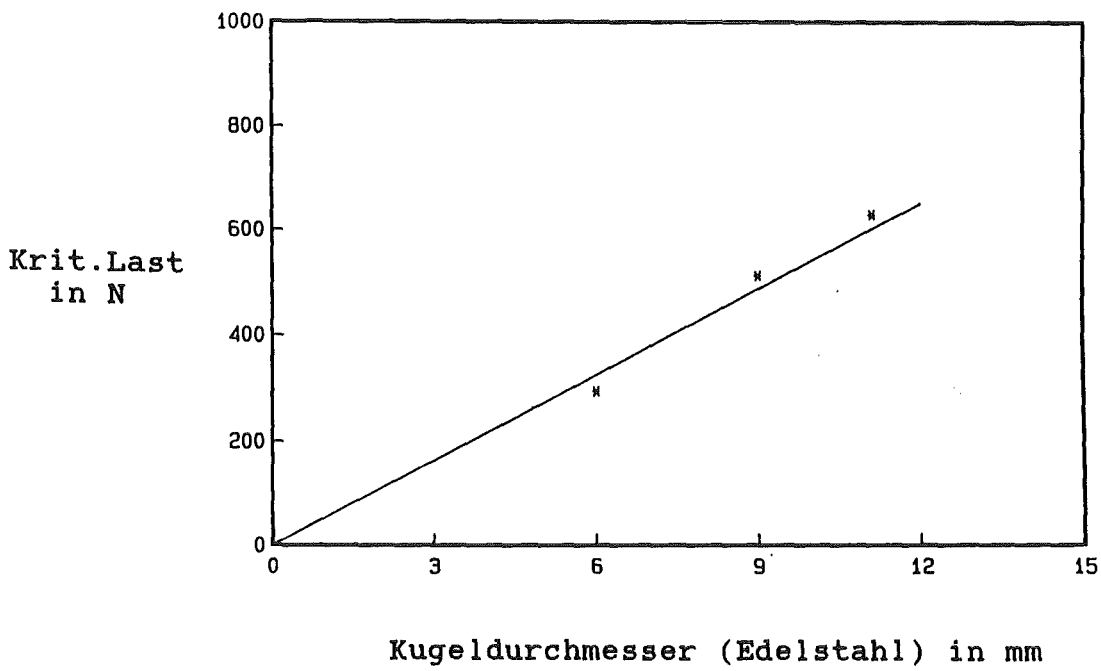
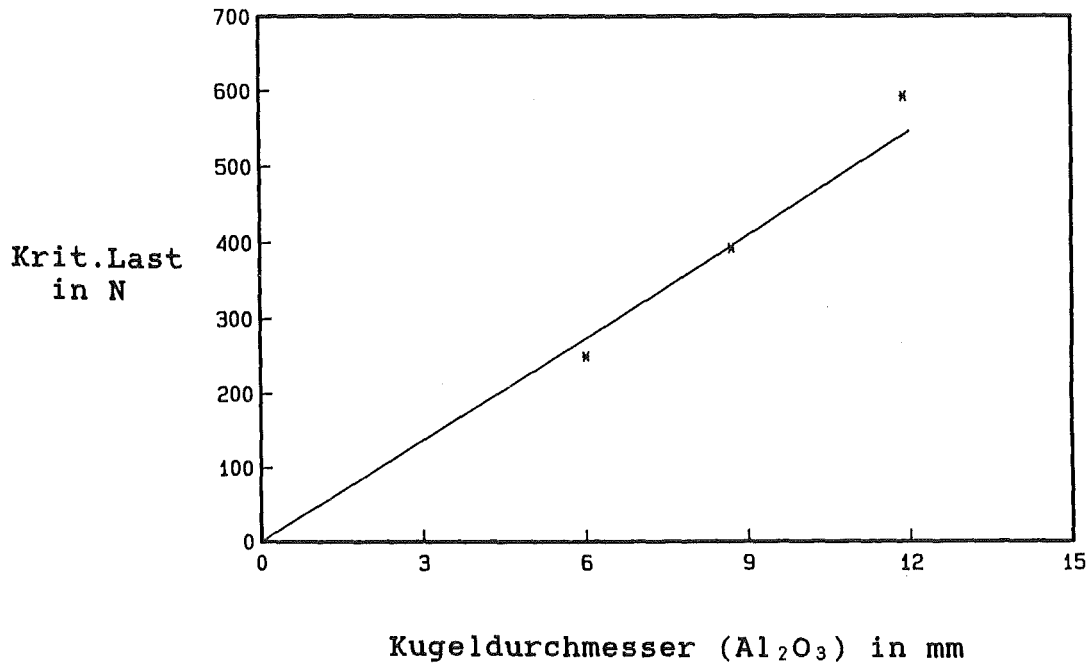


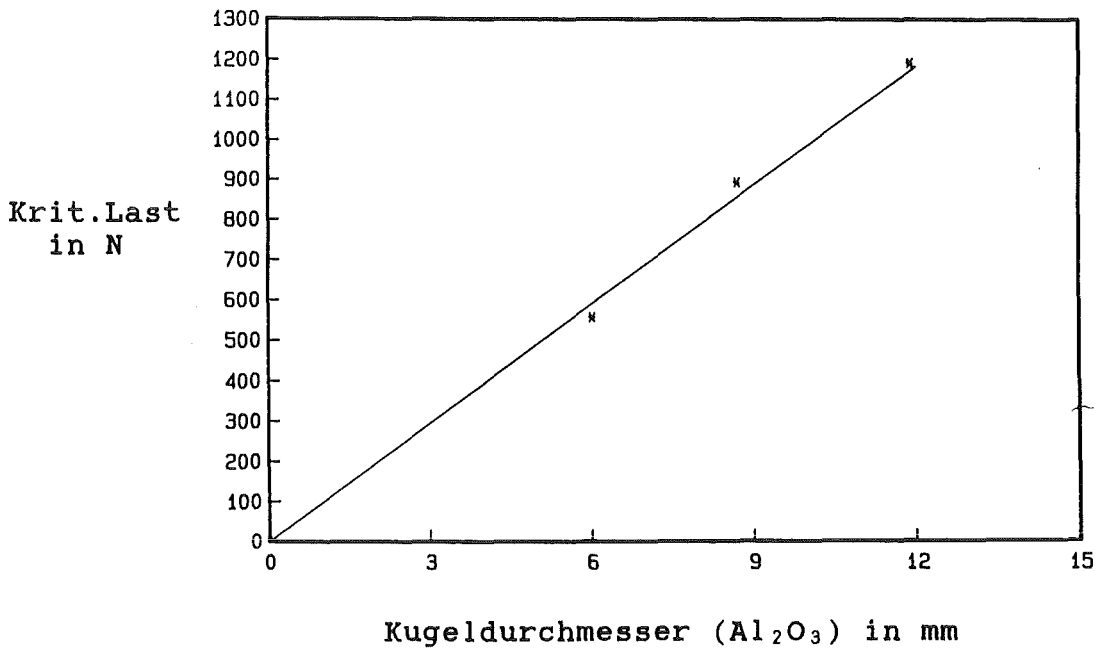
Abb.12.93: Kritische Last in Abhängigkeit von Kugeldurchmesser bei GUP 23

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	1192	1,06	1100	29,143
$Al_2O_3/ 8,7$	894	1,03	1350	24,360
$Al_2O_3/ 6,0$	557	1,05	1200	24,758
				26,087 $\pm 2,65$
Edelstahl/11,11	1231	1,03	1350	23,078
Edelstahl/ 9,0	1017	1,03	1350	23,536
Edelstahl/ 6,0	650	1,07	1000	30,462
				25,692 $\pm 4,14$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.89: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei NG 1

$$Y_{sv} (NG 1) = 25,692 \pm 4,14 J/m^2$$



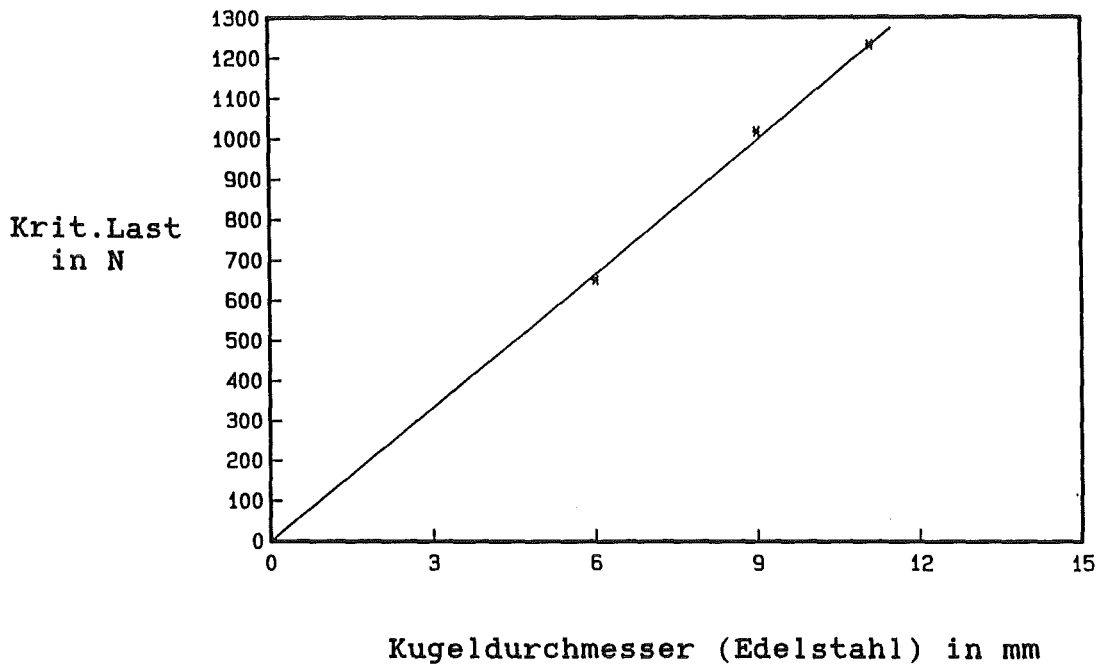


Abb.12.94: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei NG 1

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	1150	1,05	1250	25,356
$Al_2O_3/ 8,7$	912	1,02	1750	19,646
$Al_2O_3/ 6,0$	543	1,09	1020	29,099
				24,700 $\pm 4,76$
Edelstahl/11,11	1129	1,04	1380	21,529
Edelstahl/ 9,0	865	1,05	1250	22,479
Edelstahl/ 6,0	604	1,06	1230	23,927
				22,645 ± 1.21

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.90: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei NG 4

$$Y_{sv} (NG 4) = 22,645 \pm 1,21 J/m^2$$

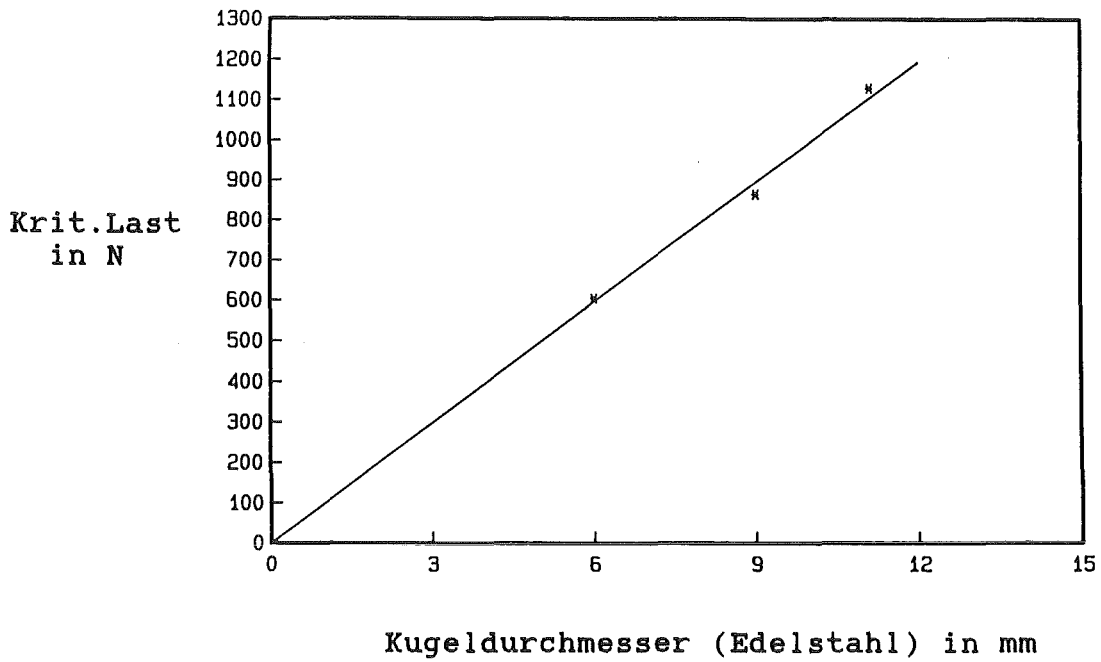
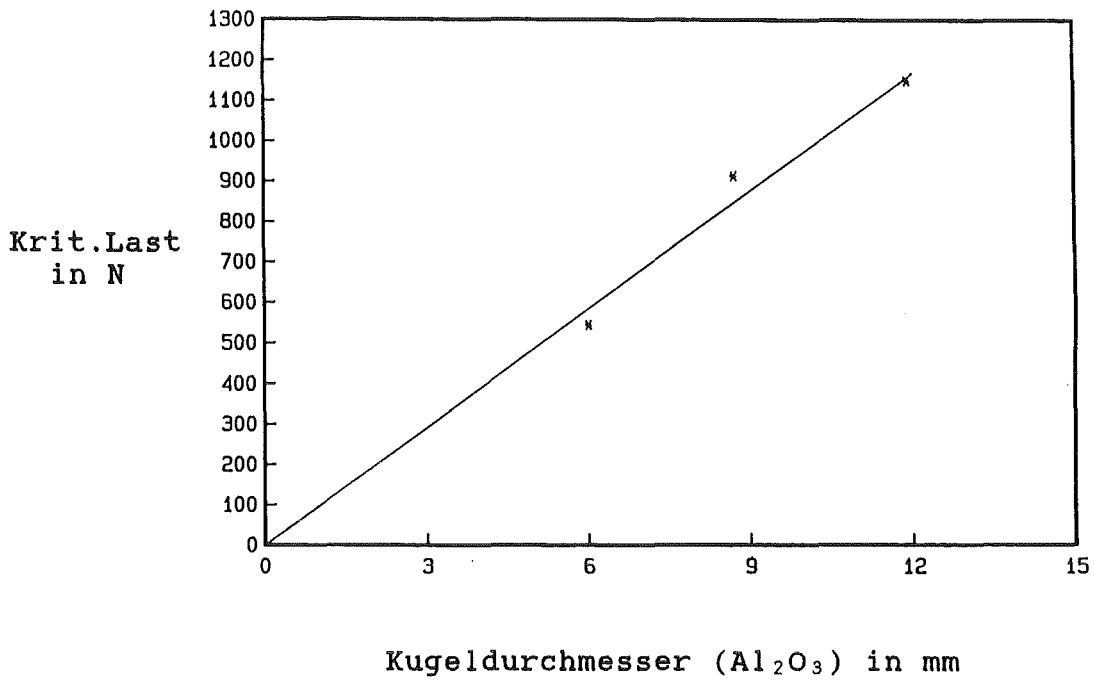


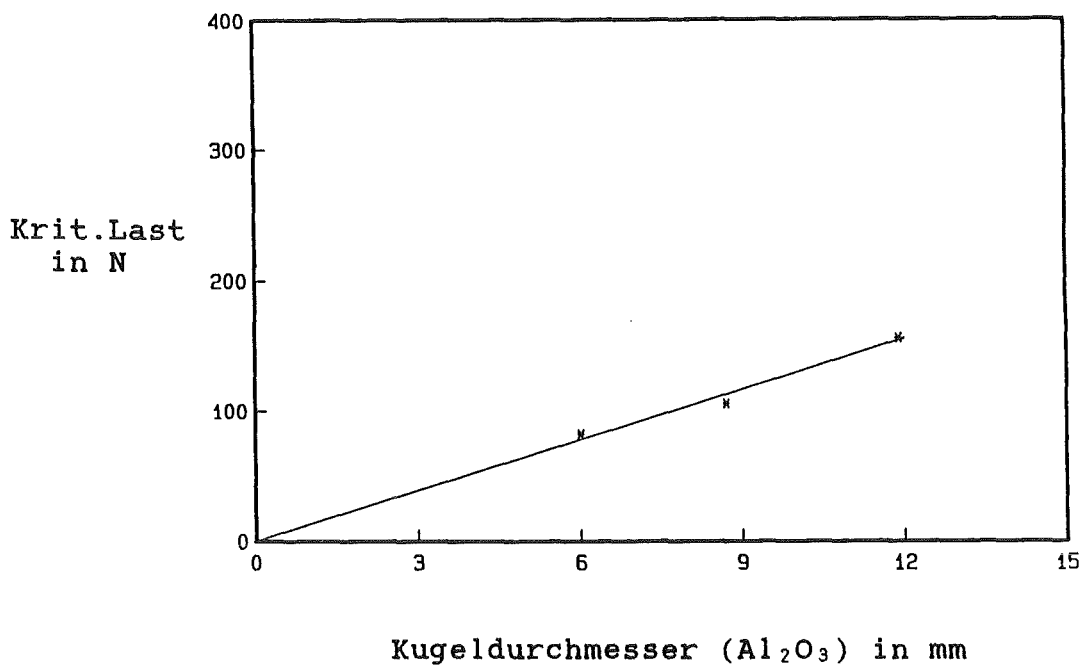
Abb.12.95: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei NG 4

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	156	1,08	950	4,567
$Al_2O_3/ 8,7$	106	1,09	920	4,383
$Al_2O_3/ 6,0$	82	1,08	930	4,864
				4,605 $\pm 0,24$
Edelstahl/11,11	148	1,31	870	4,542
Edelstahl/ 9,0	137	1,10	910	4,962
Edelstahl/ 6,0	90	1,12	900	4,944
				4,816 $\pm 0,24$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.91: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei ND 20

$$Y_{sv} (ND 20) = 4,816 \pm 0,24 J/m^2$$



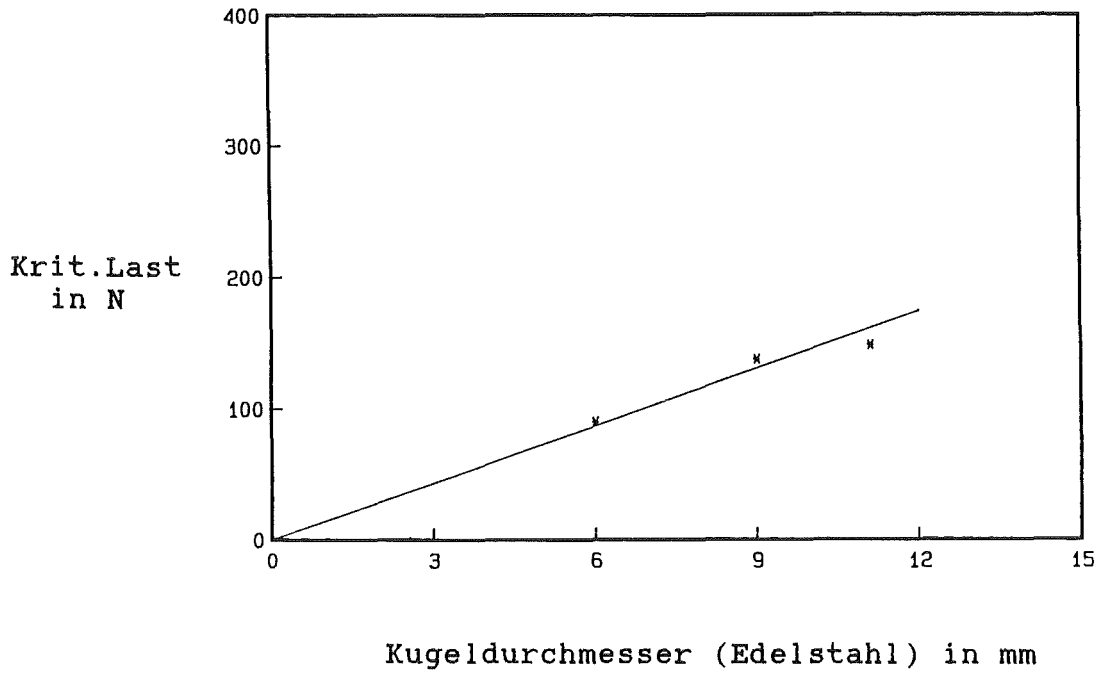


Abb.12.96: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei ND 20

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	185	1,19	800	6,438
$Al_2O_3/ 8,7$	144	1,27	780	7,030
$Al_2O_3/ 6,0$	86	1,17	820	5,791
				6,420 $\pm 0,62$
Edelstahl/11,11	196	1,38	750	(6,991)
Edelstahl/ 9,0	145	1,15	850	5,633
Edelstahl/ 6,0	97	1,11	900	5,339
				5,486 $\pm 0,21$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.92: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei ND 31

$$Y_{sv} (ND 31) = 5,486 \pm 0,21 J/m^2$$

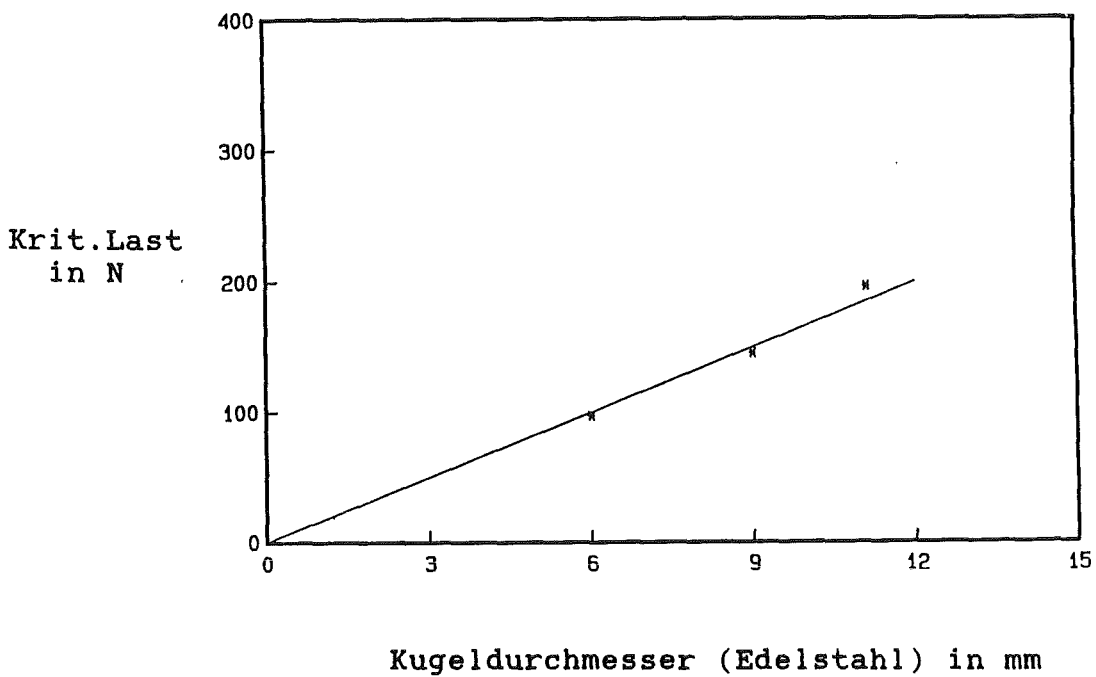
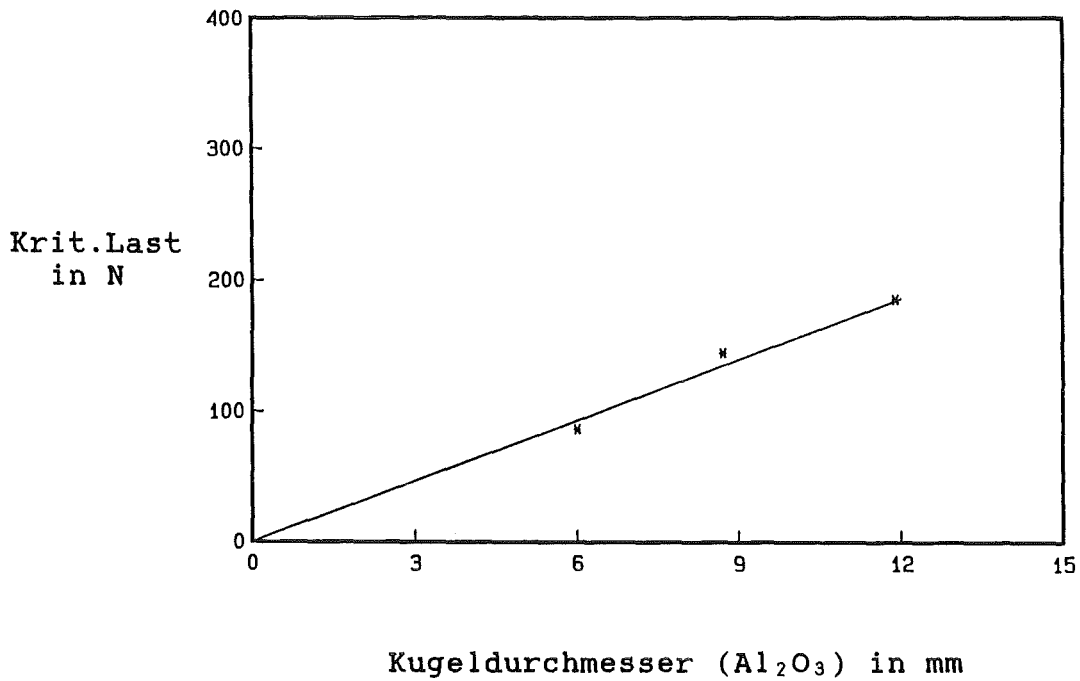


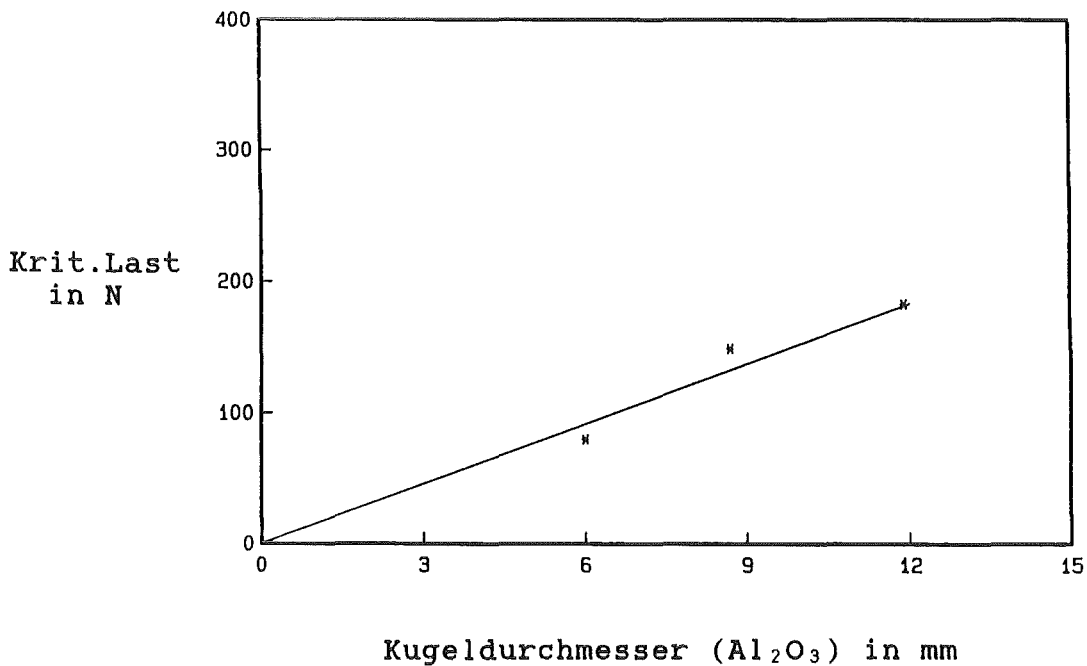
Abb.12.97: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei ND 31

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	183	1,07	1490	3,400
$Al_2O_3/ 8,7$	149	1,11	1400	4,030
$Al_2O_3/ 6,0$	80	1,16	1230	3,571
				3,667 $\pm 0,33$
Edelstahl/11,11	240	1,05	1710	(3,720)
Edelstahl/ 9,0	143	1,11	1380	3,391
Edelstahl/ 6,0	99	1,08	1450	3,351
				3,371 $\pm 0,03$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.93: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei NS 2

$$Y_{sv} (NS 2) = 3,371 \pm 0,03 J/m^2$$



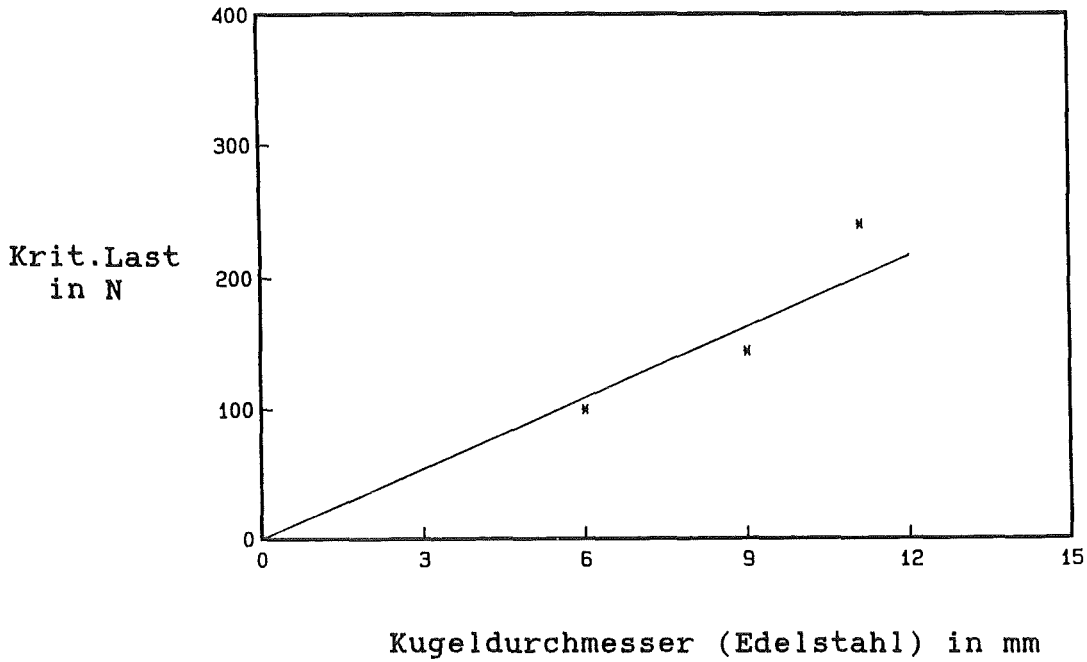


Abb.12.98: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei NS 2

Kugelmat./-durchm. in mm	P_c in N	r/a	Z^*	Y_{sv} in J/m^2
$Al_2O_3/11,9$	259	1,12	1070	6,754
$Al_2O_3/8,7$	200	1,08	1200	6,361
$Al_2O_3/6,0$	120	1,11	1100	6,037
				6,384 $\pm 0,36$
Edelstahl/11,11	236	1,08	1190	5,323
Edelstahl/9,0	154	1,06	1300	3,925
Edelstahl/6,0	121	1,14	1040	5,782
				5,010 $\pm 0,97$

$$(Z^* = a/c'' \cdot (\Phi'')^{-2})$$

Tab.12.94: Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bei NS 10

$$Y_{sv} (NS 10) = 5,010 \pm 0,97 J/m^2$$

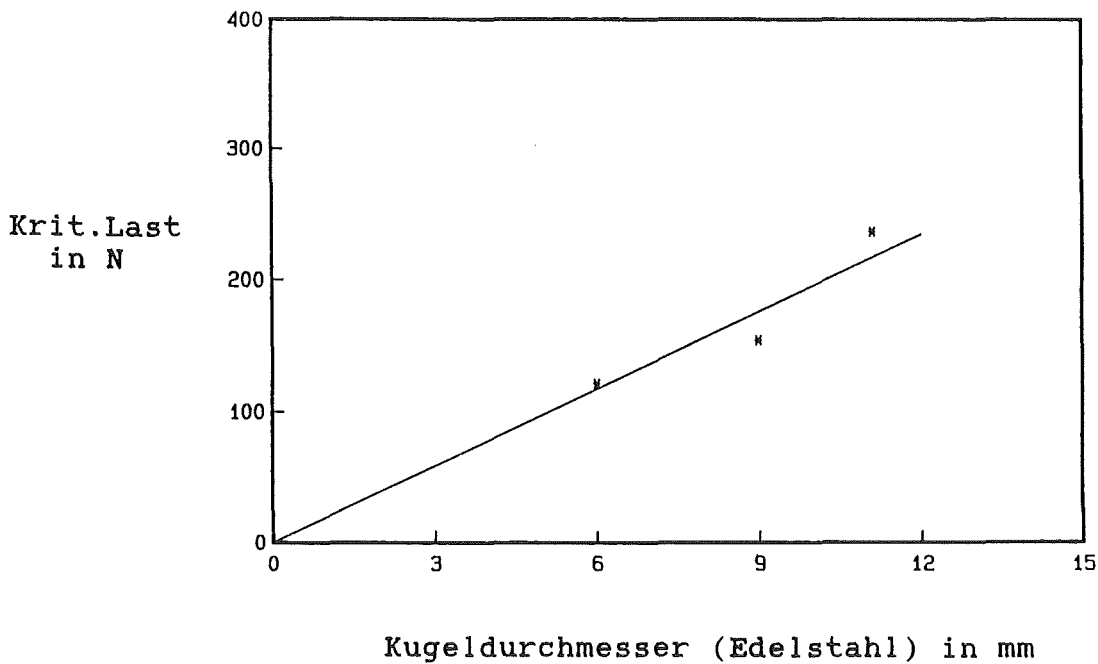
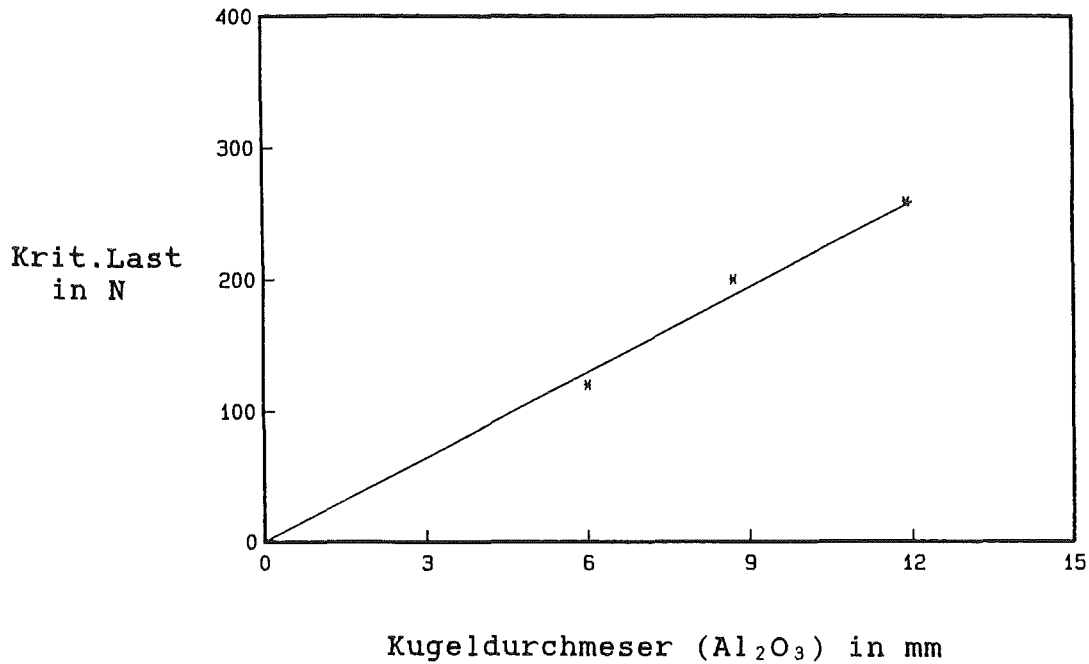


Abb.12.99: Kritische Last in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei NS 10

Da die Kombination dentalkeramische Massen-Stahlkugel einen höheren k-Faktor (bessere Übereinstimmung beim Elastizitätsmodul und der Poissonzahl) liefert, erscheinen die Ergebnisse dieser Systeme aufgrund geringerer Grenzflächenreibung sinnvoller. Dennoch läßt sich feststellen, daß immer noch ein großer Reibungsverlust zu bemängeln bleibt. Desweiteren ist zu beobachten, daß die reale Bruchfläche doch erheblich größer war, als in der Theorie vorausgesetzt wurde. Die Ripplängen an der Oberfläche

wurden daraufhin anhand von Fotografien mit einem Bildverarbeitungssystem der Fa. Kontron (München; Ibas 1&2) ausgewertet. Da sich der Bruch in Richtung Werkstoffinneres entsprechend fortsetzte, jedoch wegen der geringen Eindringtiefe nicht auswerten ließ, ging man davon aus, daß sich die wahre Bruchfläche durch den folgenden Korrekturfaktor von der theoretisch angenommenen Fläche unterscheidet:

$$K = \frac{\text{wahre Bruchfläche}}{\text{theor. Bruchfläche}} = \frac{(\text{reale Rißlänge an der Oberfläche})^2}{(\text{theor. Rißlänge an der Oberfläche})^2}$$

Damit läßt sich die berechnete Bruchoberflächenenergie γ_{sv} der untersuchten Werkstoffe korrigieren:

$$\gamma_{sv \text{ korr}} = \gamma_{sv} / K$$

Material	γ_{sv} in J/m ²	K	$\gamma_{sv \text{ korr}}$ in J/m ²
GUP 20	5,553	1,1453	4,849
GUP 23	12,147	1,2880	9,431
NG 1	25,692	1,3844	18,558
NG 4	22,645	1,4395	15,731
ND 20	4,816	1,2208	3,945
ND 31	5,486	1,2452	4,406
NS 2	3,371	1,1219	3,005
NS 10	5,010	1,2212	4,103

Tab.12.95: Berechnung der wahren Bruchoberflächenenergie mit Hilfe des Korrekturfaktors K

Die Oberflächenenergie der Werkstoffe GUP 20, GUP 23, NG 1 und NG 4 erscheinen trotz Korrektur doch erheblich zu hoch zu sein. Dies beruht möglicherweise auf einer noch erheblich größeren Bruchfläche, die jedoch durch das optische Meßverfahren nur ungenügend berücksichtigt wird, oder auch auf einer (doch existierenden) plastischen Verformung.

Die Bruchoberflächenenergien der Werkstoffe ND 20, ND 31, NS 2 und NS 10 scheinen dagegen schon eher ein korrektes Bild widerzuspiegeln. So gibt Duga (/81/) die Bruchoberflächenenergie von Kalifeldspat mit 7,7 J/m² an. Dagegen erhält Parikh (/239/) nach der Zero-Creep-Methode bei Temperaturen zwischen 673 und 973 K für Bleiglas und ein Na-Glas Oberflächenenergien zwischen 0,210 und 0,315 J/m². Inwieweit diese Literaturwerte, die für den plastischen und flüssigen Zustand von Gläsern typisch zu nennen sind, auf Raumtemperatur übertragen werden können, vermag nicht entschieden zu werden. Die obigen Werte für ND 20, ND 31, NS 2 und NS 10 sollten aber mit einiger Vorsicht betrachtet werden.

Geht man davon aus, daß das angewendete optische Verfahren zur Ermittlung der Rißverastelung zu grob ist und der von Warren (/289/) für verschiedene Carbide berechnete Wert von $\beta = 40$ statt $\beta = 8 \pi^3/27$ die wahren Verhältnisse bei den untersuchten Gläsern eher wiedergeben, so lassen sich für die verschiedenen Dentalkeramiken folgende Bruchoberflächenenergien berechnen:

Material	Bruchoberflächenenergie mit $\beta=40$ in J/m ²
GUP 20	1,274
GUP 23	2,788
NG 1	5,896
NG 4	5,197
ND 20	1,105
ND 31	1,259
NS 2	0,774
NS 10	1,150

Tab.12.96:Bruchoberflächenenergien von Dentalkeramiken mit $\beta=40$

Diese Ergebnisse für ND 20,ND 31,NS 2 und NS 10 sind nach dem Vergleich mit den Literaturdaten,die mit anderen Methoden ermittelt wurden,am plausibelsten.

13. Phasengrenzenenergien bei Dentalwerkstoffen

Für den Biowerkstoffsektor erscheint die Betrachtung folgender Grenzflächen sinnvoll:

1. Biowerkstoff - Weichgewebe
2. Biowerkstoff - Hartgewebe
3. Biowerkstoff - Körperflüssigkeiten (Synovialflüssigkeit, Blut, Speichel)
4. Biowerkstoff 1 - Biowerkstoff 2

Da im Bereich der Dentalwerkstoffe der Kontakt zum Hartgewebe - sei es das Zahnhartgewebe oder sei es bei Dentalimplantaten der heranwachsende Knochen - eine extrem wichtige Rolle spielt, wurde in dieser Arbeit versucht, die Grenzfläche Biowerkstoff - Hartgewebe zu simulieren und die Phasengrenzenenergien der jeweiligen Systeme zu bestimmen. Es mußte dabei folgendes vorausgesetzt werden:

- Ein direkter Kontakt zwischen Material und Hartgewebe ohne dazwischenliegende Protein- bzw. Weichgewebsschichten ist möglich.
- Da die Ermittlung der Grenzflächenenergien in den vorliegenden Fällen i.d.R. bei höheren Temperaturen erfolgt, wurde kein Knochen bzw. keine natürliche Zahnhartsubstanz verwendet. Zur Simulierung des anorganischen Hauptbestandteils physiologischen Hartgewebes griff man statt dessen auf Hydroxylapatit zurück. Es wird somit vorausgesetzt, daß diese Substanz das Verhalten des Hartgewebes im wesentlichen mitprägt und nicht nur die organischen Bestandteile für die Körperverträglichkeit oder das Anwachsverhalten verantwortlich sind.

In der Literatur wird zum Teil davon ausgegangen, daß das Weichgewebsverhalten von Polymeren anderen Alternativen überlegen ist (vgl. /251/). Eine Untersuchung zwischen keramischen Dentalimplantatwerkstoffen und Kunststoffen soll daher klären, ob aus grenzflächenenergetischer Sicht die Herstellung von Verbundwerkstoffen bzw. Werkstoffverbunden möglich ist.

Bei positiven Resultaten wäre dann auch an den Einsatz von Keramik-Polymer-Composit-Implantaten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu denken. Durch gezielte Beeinflussung der Gefügestrukturen und geschickte Wahl der Phasenanteile bestände demzufolge die Möglichkeit ein Implantat besser an die Erfordernisse des zu ersetzenden Gewebes anzupassen und eine erfolgreiche Implantation auch durch Beeinflussung der so wichtigen mechanischen Eigenschaften zu gewährleisten.

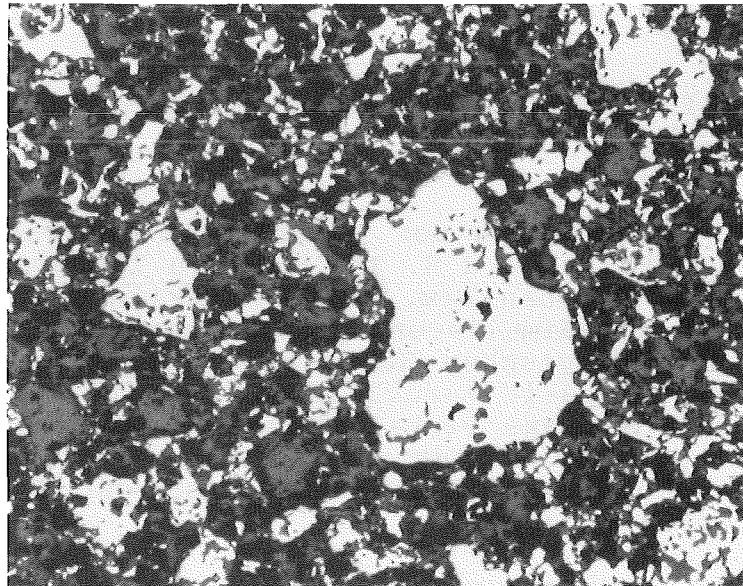
Die in diesem Kapitel verwendeten Materialien wurden bereits alle bei der Berechnung der Oberflächenenergien ausreichend charakterisiert. Es sei daher auf die entsprechenden Stellen verwiesen.

Da keine Literaturergebnisse für die folgenden Systeme vorliegen, muß auf einen Literaturvergleich verzichtet werden. Die be-

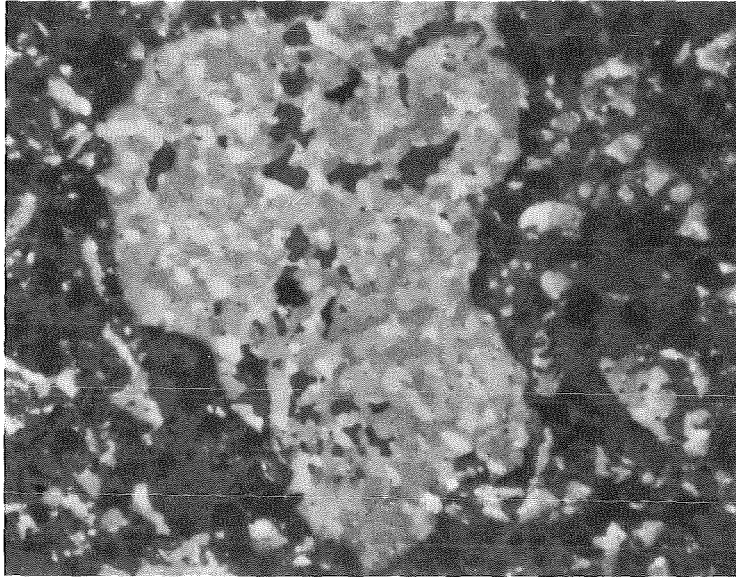
rechneten Daten erscheinen jedoch plausibel und werden daher für weitere Schlußfolgerungen herangezogen.

13.1 Hydroxylapatit-TiO₂

Zur Bestimmung der Phasengrenzenenergie zwischen Ti-Implantaten und Knochen wurden kaltgepreßte (150 MPa) und anschließend wärmebehandelte (1473 K) Proben aus TiO₂- (Rutil) und HA-Pulver hergestellt. Als TiO₂-Pulver stand noch Material aus der TiO₂-Probenfertigung zur Verfügung, während man das pulverförmige Hydroxylapatit durch mechanisches Zerkleinern der von der Firma Merck gelieferten HA-Scheibchen herstellte. Wie in Abb.13.1 zu sehen ist, sind gefügeanalytisch neben einer großen Anzahl von Poren nur zwei Phasen erkennbar. Nach Mikrosondenuntersuchungen handelt es sich bei der hellen Phase um reines TiO₂, während in der dunkelgrauen Phase neben Ca und P kein Ti vorzufinden ist. Gemäß den vorliegenden Ergebnissen ist demnach eine Reaktion zwischen TiO₂ und HA bis zu einer Temperatur von 1473 K an der Grenzfläche auszuschließen.



Vergrößerung: 50x (nicht polarisiert)



Vergrößerung: 100x (polarisiert)

Abb.13.1: Gefüge einer kaltgepreßten und anschließend wärmebehandelten TiO_2 -HA-Probe

Zur Einstellung des Gleichgewichtswinkels Φ wurden die zweiphasigen Proben bei drei verschiedenen Temperaturen unter Schutzgas wärmebehandelt. Die Ermittlung des Dihedralwinkels erfolgte anhand von Schliffbildern, wobei sich aufgrund der Polarisierbarkeit von TiO_2 jeweils die Winkel an der Korngrenze zweier TiO_2 -Körner und der angrenzenden HA-Phase anboten (siehe Abb. 13.2).

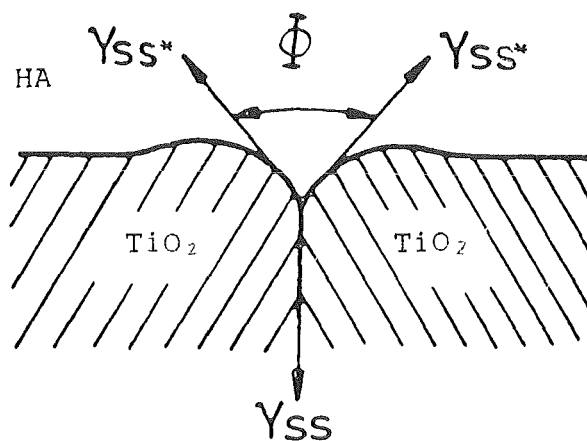


Abb.13.2: Zu bestimmender Dihedralwinkel Φ (TiO_2 - TiO_2 -HA)

Die ermittelten Werte für den Dihedralwinkel sind in Tab.13.1 aufgelistet.

Temperatur in K	Dihedralwinkel (TiO ₂ -TiO ₂ -HA) in Grad
1273	113,93±5,33
1373	112,47±6,04
1473	112,01±6,30

Tab.13.1: Dihedralwinkel zwischen zwei TiO₂-Körnern und Hydroxylapatit

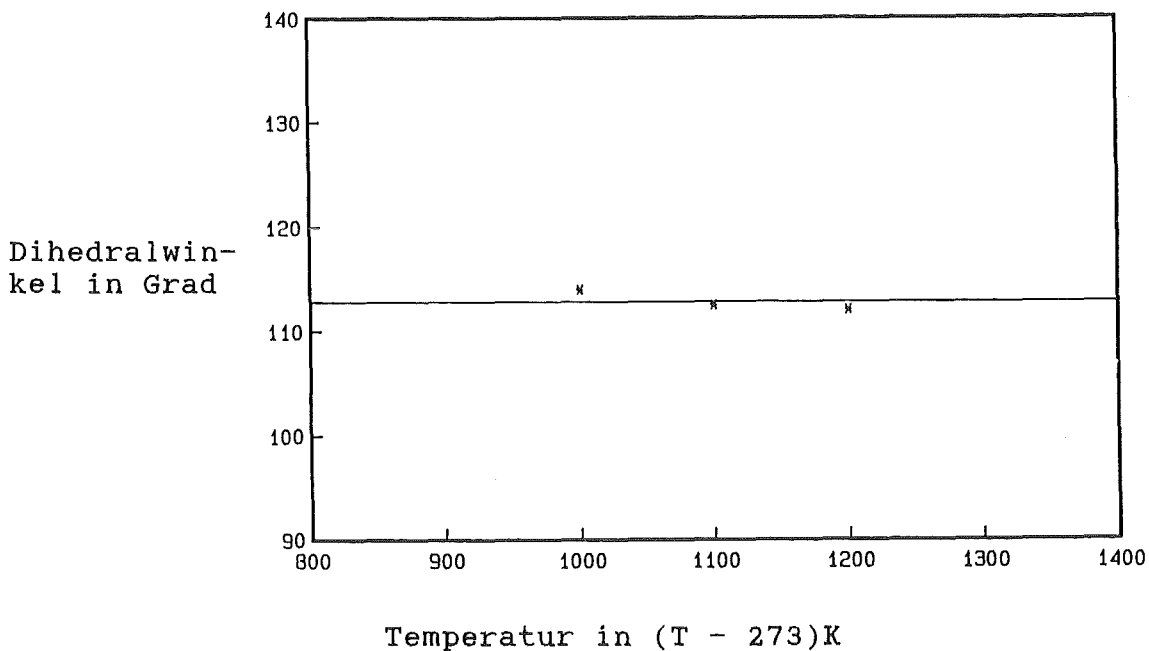


Abb.13.3: Dihedralwinkel Φ (TiO₂-TiO₂-HA) in Abhängigkeit von der Temperatur

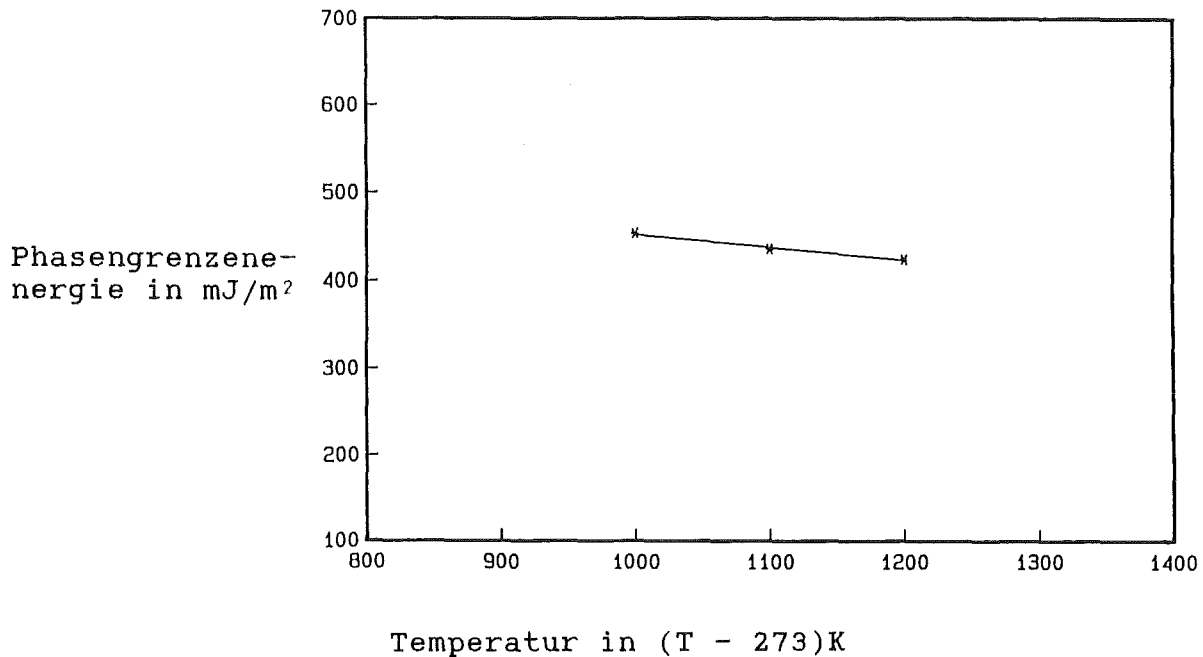
Mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma_{ss}(\text{TiO}_2, T) = 0,728 - 0,198 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (60)$$

und der obigen Tabelle läßt sich die Phasengrenzenergie über folgende Beziehung berechnen:

$$\gamma_{ss}^*(\text{TiO}_2\text{-HA}) = \frac{\gamma_{ss}(\text{TiO}_2)}{2 \cdot \cos(\Phi/2)} \quad (34.3)$$

Temperatur in K	Phasengrenzenergie γ_{ss}^* (TiO ₂ -HA) in J/m ²
1273	0,437
1373	0,410
1473	0,390

Tab.13.2: Phasengrenzenergie im System TiO₂-HAAbb.13.4: Phasengrenzenergie von TiO₂-HA in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzenergie gilt:

$$\gamma_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-HA} ; T) = 0,735 - 0,235 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (66)$$

$$\gamma_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-HA} ; 310 \text{ K}) = 0,662 \text{ J/m}^2$$

Die Adhäsionsenergie W_a bei einer Temperatur von 310 K lautet somit gemäß Beziehung (11):

$$\begin{aligned} W_a (\text{TiO}_2\text{-HA} ; 310 \text{ K}) &= (0,784 + 2,599 - 0,662) \text{ J/m}^2 \\ &= 2,721 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

13.2 Hydroxylapatit-Al₂O₃

Die zur Bestimmung des Dihedralwinkels notwendige Probenherstellung aus reinem α -Al₂O₃-Pulver der Firma Feldmühle (vgl. Abb.13.5) und HA-Pulver erwies sich als problematisch. So durfte

wegen der Bildung eines zweiphasigen Gefüges von Hydroxylapatit bei Temperaturen oberhalb 1482 K eine Wärmebehandlung nur bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. Es war jedoch nicht möglich, unter diesen Bedingungen die erforderlichen Proben herzustellen.

Wie in Abb.13.6 und 13.7 dargestellt, waren die Proben selbst bei einer Wärmebehandlung bei 1623 K noch nicht ausreichend dicht, so daß die Bestimmung der Phasengrenzenergie unterbleiben mußte. Eine Reaktion an der Grenze zwischen HA und Al_2O_3 konnte nach REM-Untersuchungen bis zu 1623 K jedoch nicht festgestellt werden.

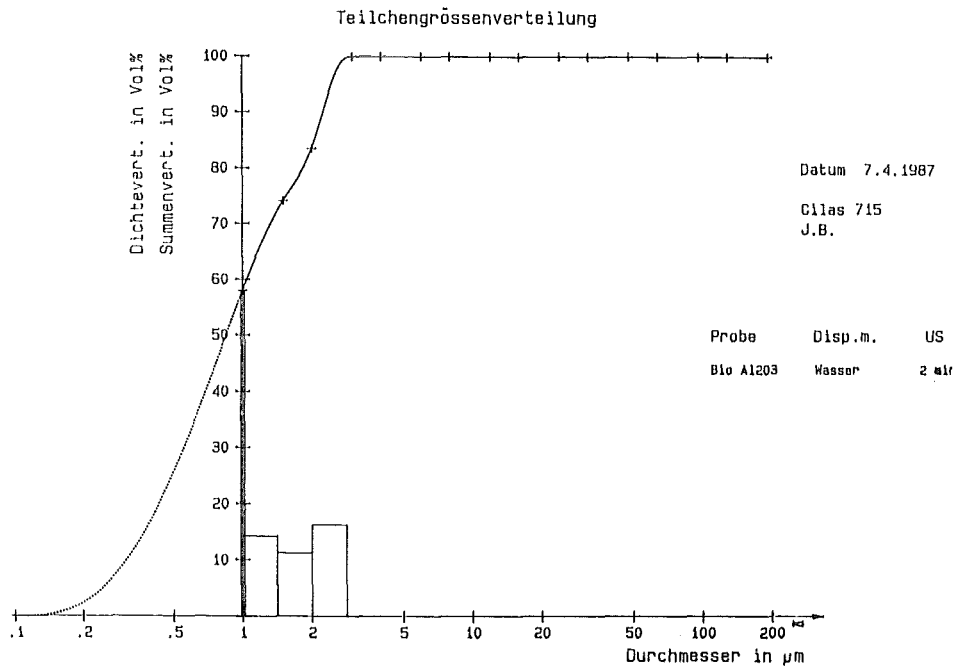
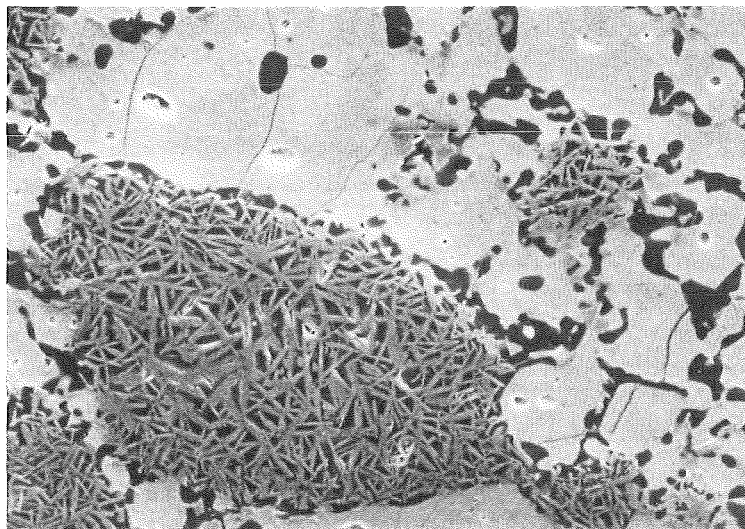
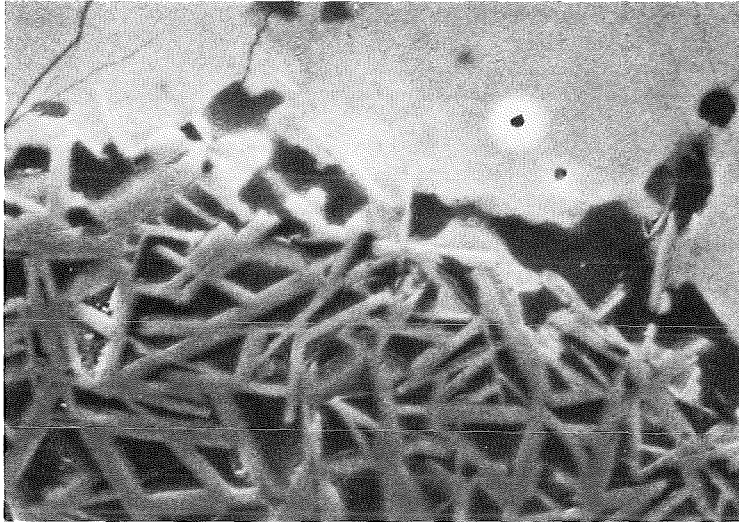


Abb.13.5: Teilchengrößenverteilung von Bio- Al_2O_3 -Pulver der Fa. Feldmühle

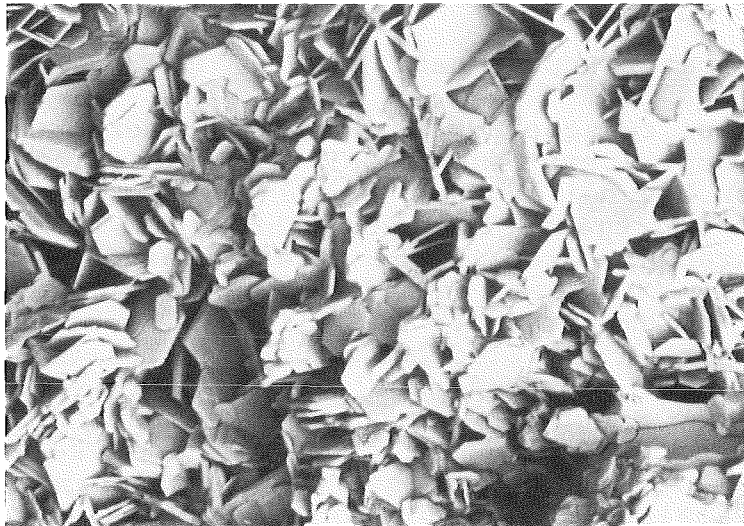


Vergrößerung: 500x (REM)



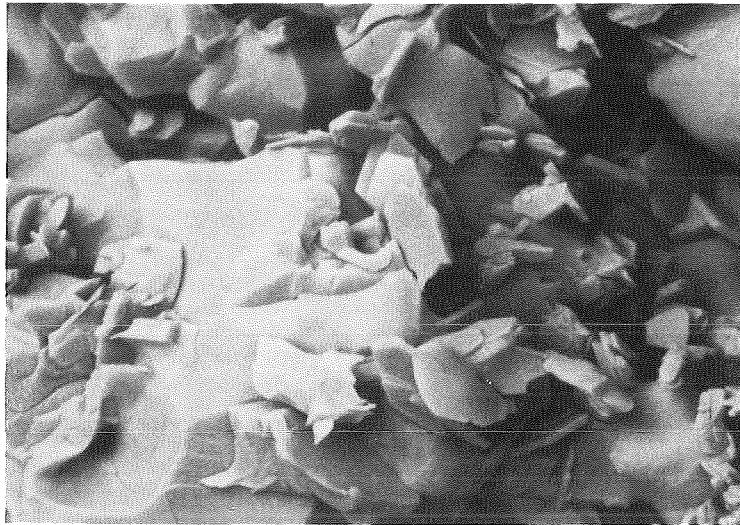
Vergrößerung: 2000x (REM)

Abb.13.6: Gefügebildungen einer Al_2O_3 -HA-Probe (bei 1623 K wärmebehandelt ; Man sieht deutlich die hohe Porosität.)



Vergrößerung: 2000x (REM)

(Es handelt sich nach den REM-Untersuchungen vermutlich um Al_2O_3 -Scheibchen.)



Vergrößerung: 2000x (REM)

(In den massiven Bereichen wurden Ca und P gefunden (Hydroxylapatit), während an der Oberfläche des HA z.T. noch Al_2O_3 -Scheibchen sichtbar sind.)

Abb.13.7: Bruchfläche einer Al_2O_3 -HA-Probe (bei 1623 K wärmebehandelt)

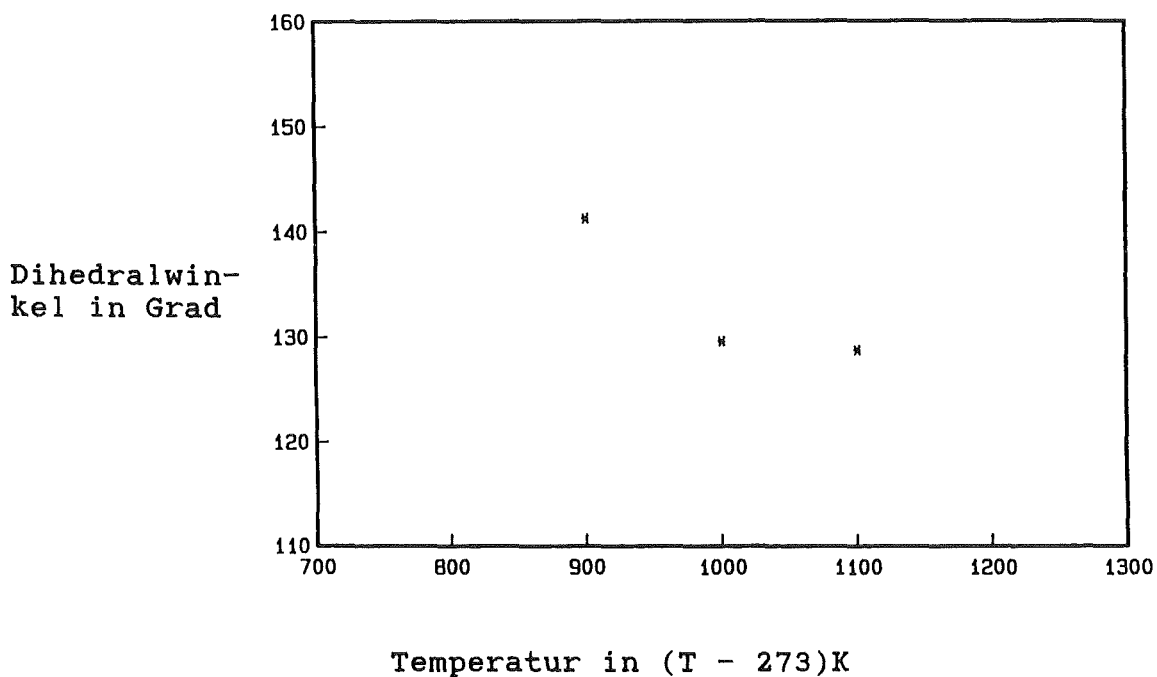
13.3 Hydroxylapatit-Orplid hart

Der Dihedralwinkel zwischen Hydroxylapatitkörnern und der Edelmetallelegierung Orplid hart wurde bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hierbei lag das Metall bei der tiefsten Temperatur im festen Aggregatzustand vor, während bei den beiden anderen Temperaturen die Grenzfläche zwischen einer festen HA-Unterlage und einem flüssigen Metalltropfen betrachtet wurde. Die Präparation der Keramik und des metallischen Werkstoffs verlief wie bei den Versuchen zur Gleichgewichtswinkelbestimmung im System HA-Ag. Auch hier mußten die polierten HA-Scheibchen mit der EM-Legierung unter Schutzgas eingequarzt und anschließend wärmebehandelt werden. Nach Augeranalysen war dabei keine Reaktion zwischen der Keramik und der Legierung feststellbar. Die Ermittlung des Dihedralwinkels konnte aufgrund der schlechten Haftung zwischen HA und Orplid hart (sehr unterschiedlicher lin. therm. Ausdehnungskoeffizient) interferenzmikroskopisch an der HA-Oberfläche erfolgen.

Temperatur in K	Dihedralwinkel (HA-HA-Orplid hart) in Grad
1173	141,24±3,20
1273	129,57±4,58
1373	128,71±4,39

Tab.13.3: Dihedralwinkel ϕ (HA-HA-Orplid hart)

Wie Abb.13.8 verdeutlicht, ist ein starker Abfall des Dihedralwinkels beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand zu beobachten:

Abb.13.8: Dihedralwinkel ϕ (HA-HA-Orplid hart) in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Phasengrenzenenergie ergibt sich dann mit Tab.13.3 und Gleichungen (34.3) und (63) folgendes Bild:

Temperatur in K	Phasengrenzenenergie (HA-HA-Orplid hart) in J/m ²
1173	1,206
1273	0,942
1373	0,930

Tab.13.4: Phasengrenzenenergie im System Hydroxylapatit-Orplid hart

Auch für die Phasengrenzenergie ist ein starker Abfall bei Änderung des Aggregatzustandes einer Phase zu bemerken.

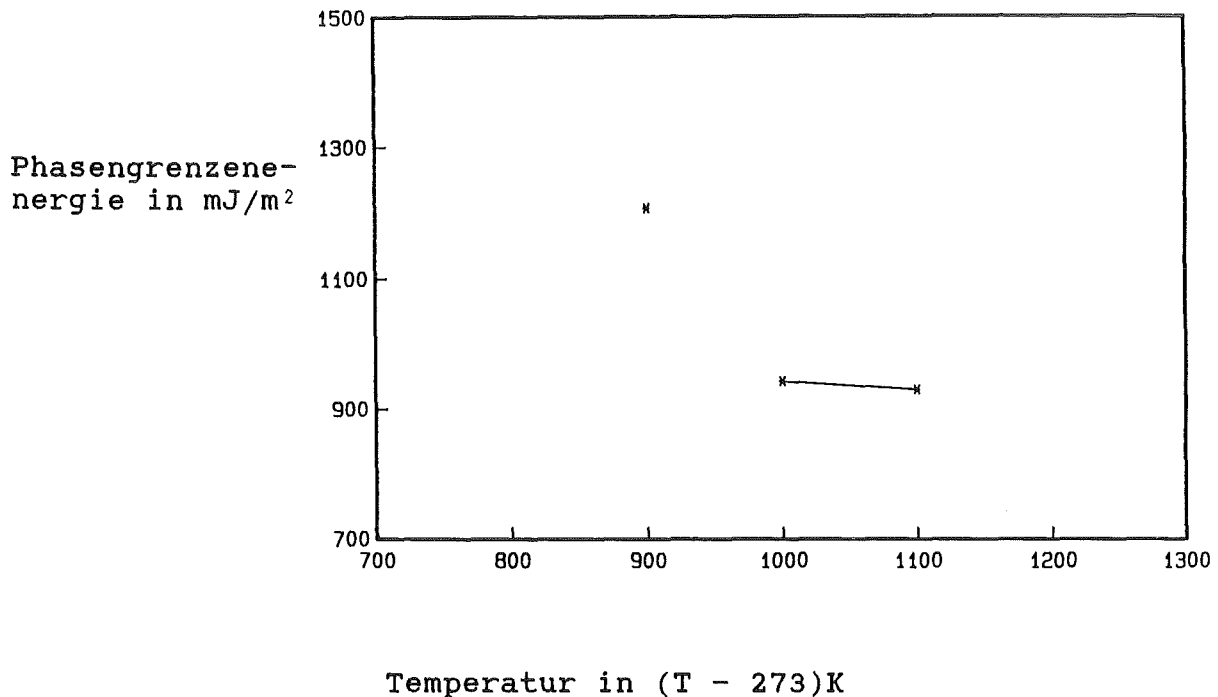


Abb.13.9: Phasengrenzenergie von HA-Orplid hart in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit gilt für den Bereich mit einer flüssigen Metallphase:

$$Y_{s1} (\text{HA-OH} ; T) = 1,095 - 0,120 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (67)$$

Bewegt sich der temperaturabhängige Abfall der Phasengrenzenergie mit zwei festen Phasen im Bereich von $0,120 \cdot 10^{-3}$ (s.o.) und $0,510 \cdot 10^{-3} \text{ J/(m}^2 \text{ K)}$ (vgl. Gl. (62)), so läßt sich der Minimal- und der Maximalwert für die Phasengrenzenergie im System HA-Orplid hart bei Körpertemperatur berechnen:

$$\begin{aligned} Y_{ss}^*_{\max} (\text{HA-OH}; 310 \text{ K}) &= [1,206 + 0,510 \cdot 10^{-3} \cdot (1173 - 310)] \text{ J/m}^2 \\ &= 1,646 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_{ss}^*_{\min} (\text{HA-OH}; 310 \text{ K}) &= [1,206 + 0,120 \cdot 10^{-3} \cdot (1173 - 310)] \text{ J/m}^2 \\ &= 1,310 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Für die Adhäsionsenergie bei 310 K gilt demnach:

$$W_{a \max} (\text{HA-OH} ; 310 \text{ K}) = (2,599 + 1,267 - 1,310) \text{ J/m}^2$$

$$= 2,556 \text{ J/m}^2$$

$$W_{a \min} (\text{HA-OH} ; 310 \text{ K}) = (2,599 + 1,267 - 1,646) \text{ J/m}^2$$

$$= 2,220 \text{ J/m}^2$$

13.4 Hydroxylapatit-Nickel

Auch für das System Hydroxylapatit-Nickel (reines Ni der Fa. Ventron ; siehe Benetzungsversuche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$) erfolgte die Präparation und Wärmebehandlung zur Bestimmung des Dihedralwinkels nach der bereits bei HA-Ag beschriebenen Methode. Aufgrund der Trennbarkeit der beiden Phasen nach der Wärmebehandlung wurde eine interferenzmikroskopische Auswertung von ϕ an der HA-Oberfläche ins Auge gefaßt. Reaktionen an der Grenzfläche der beiden festen Phasen wurden nach AES-Untersuchungen nicht beobachtet.

Temperatur in K	Dihedralwinkel (HA-HA-Ni) in Grad
1273	139,53±4,99
1373	137,49±4,31
1473	139,18±3,68

Tab.13.5: Dihedralwinkel im System HA-Ni

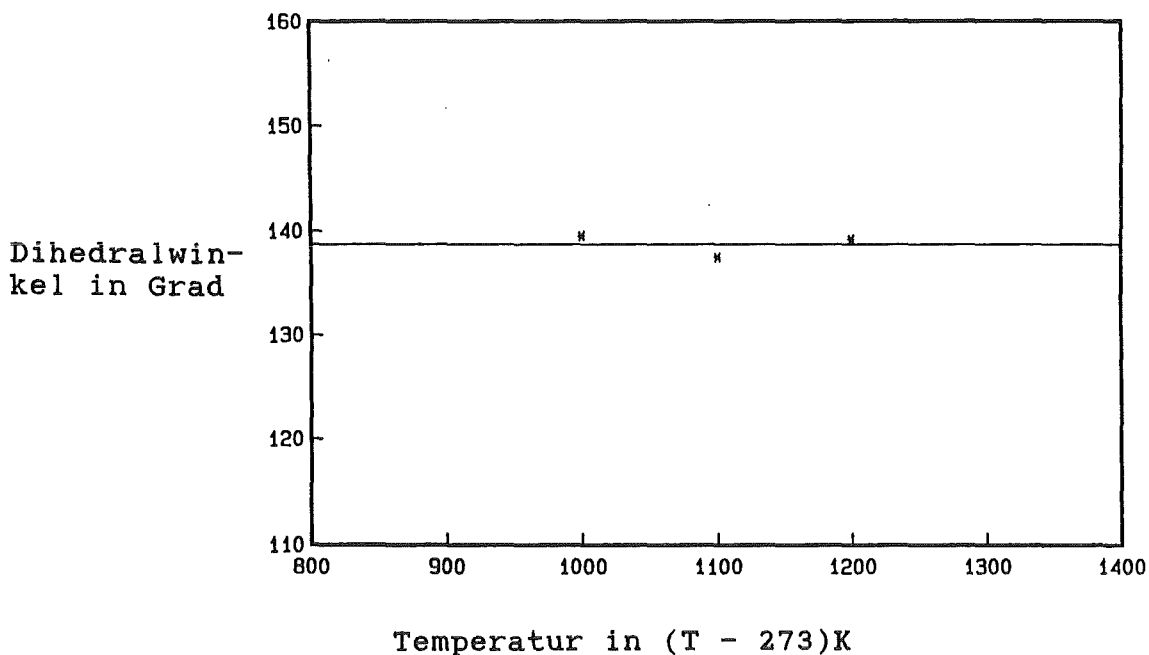


Abb.13.10: Dihedralwinkel ϕ (HA-HA-Ni) in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Phasengrenzenenergie lassen sich dann folgende Werte berechnen:

Temperatur in K	Phasengrenzenenergie (HA-Ni) in J/m ²
1273	1,160
1373	1,119
1473	1,157

Tab.13.6: Phasengrenzenenergie im System Hydroxylapatit-Nickel

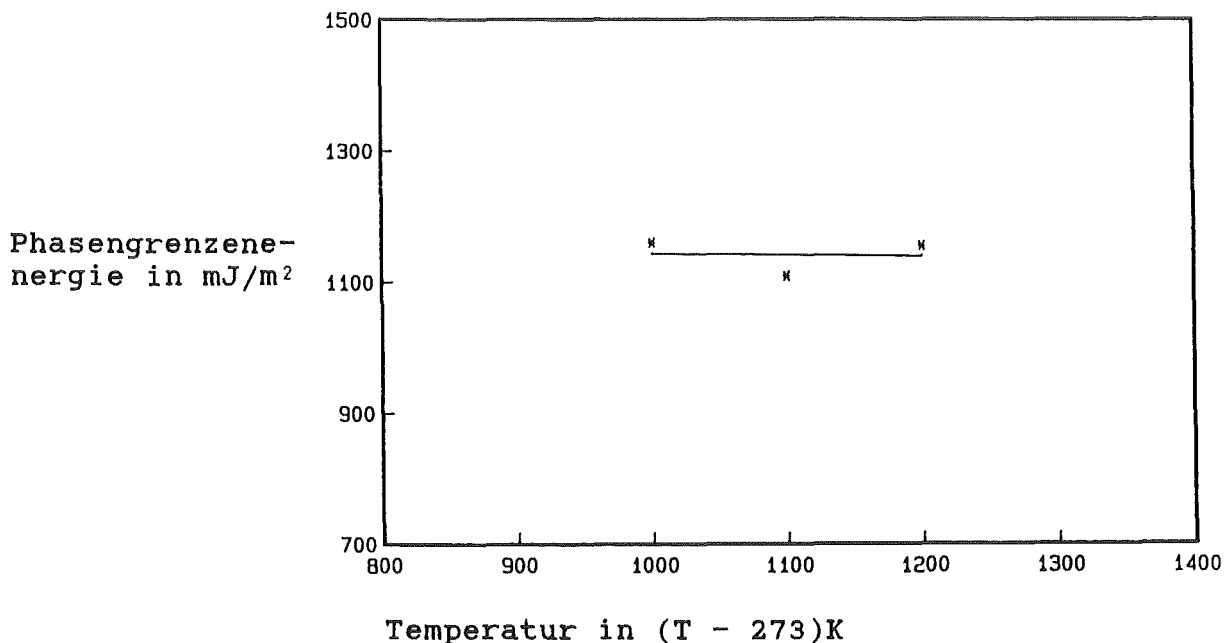


Abb.13.11: Phasengrenzenenergie von HA-Ni in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter der Bedingung einer linearen Temperaturabhängigkeit kann man somit folgende Beziehung aufstellen:

$$Y_{ss}^* (\text{HA-Ni} ; T) = 1,1659 - 0,015 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (68)$$

Somit gilt für die Körpertemperatur von 310 K:

$$Y_{ss}^* (\text{HA-Ni} ; 310 \text{ K}) = 1,161 \text{ J/m}^2$$

Mit

$$Y_{sv} (\text{Ni} ; T) = 4,323 - 1,65 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2; \text{vgl. /232/}) \quad (69)$$

kann man die Adhäsionsenergie bei 310 K berechnen:

$$W_a \text{ (HA-Ni ; 310 K) } = (2,599 + 3,812 - 1,161) \text{ J/m}^2$$

$$= 5,250 \text{ J/m}^2$$

13.5 Hydroxylapatit-Kupfer

Nach der bei der interferenzmikroskopischen Dihedralwinkelbestimmung üblichen Präparation und Wärmebehandlung unter Schutzgas ließen sich laut Augeranalysen keine Reaktionen zwischen HA und Cu (Cu der Fa. Ventron; siehe Benetzungsversuche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$) feststellen. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 1273 K durchgeführt, bei der beide Phasen im festen Aggregatzustand vorlagen. Bei den beiden höheren Temperaturen ermittelte man die Dihedralwinkel im System einer flüssigen und einer festen Phase.

Temperatur in K	Dihedralwinkel (HA-HA-Cu) in Grad
1273	140,20±4,81
1373	126,99±5,61
1473	126,40±8,13

Tab.13.7: Dihedralwinkel im System HA-Cu

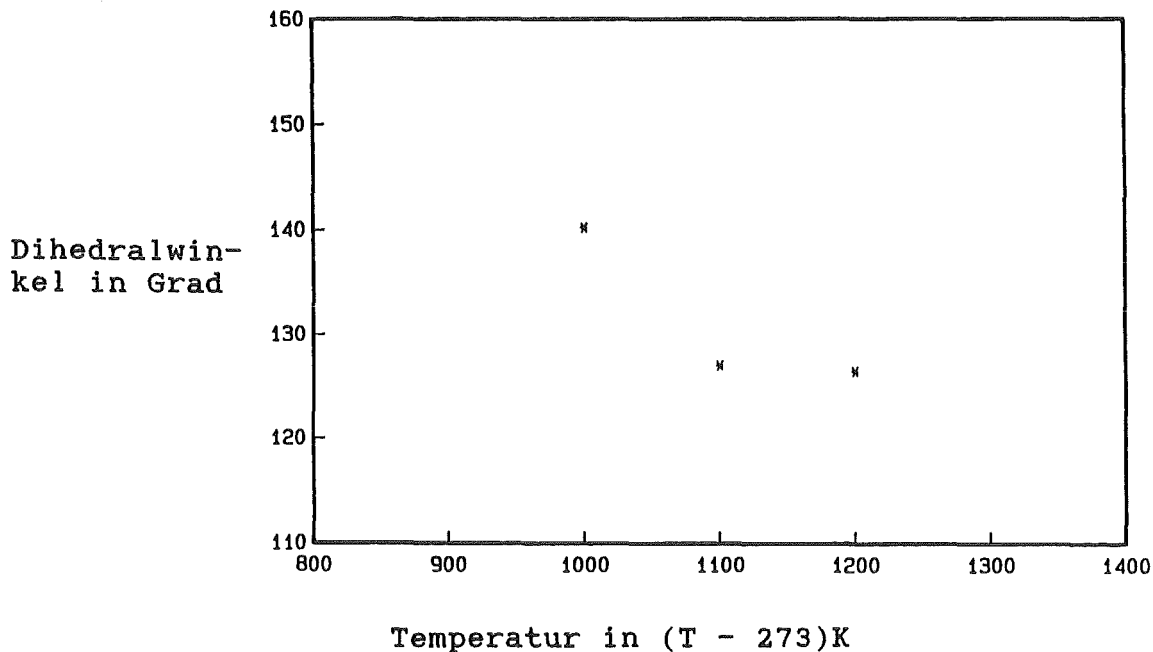


Abb.13.12: Dihedralwinkel ϕ (HA-HA-Cu) in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Phasengrenzenergie gilt dann:

Temperatur in K	Phasengrenzenergie (HA-Cu) in J/m ²
1273	1,179
1373	0,902
1473	0,895

Tab.13.8: Phasengrenzenergie im System Hydroxylapatit-Kupfer

Die Phasengrenzenergie in diesem System sinkt gemäß Abb.13.13 ebenfalls nach dem Schmelzen des Metalls merklich ab.

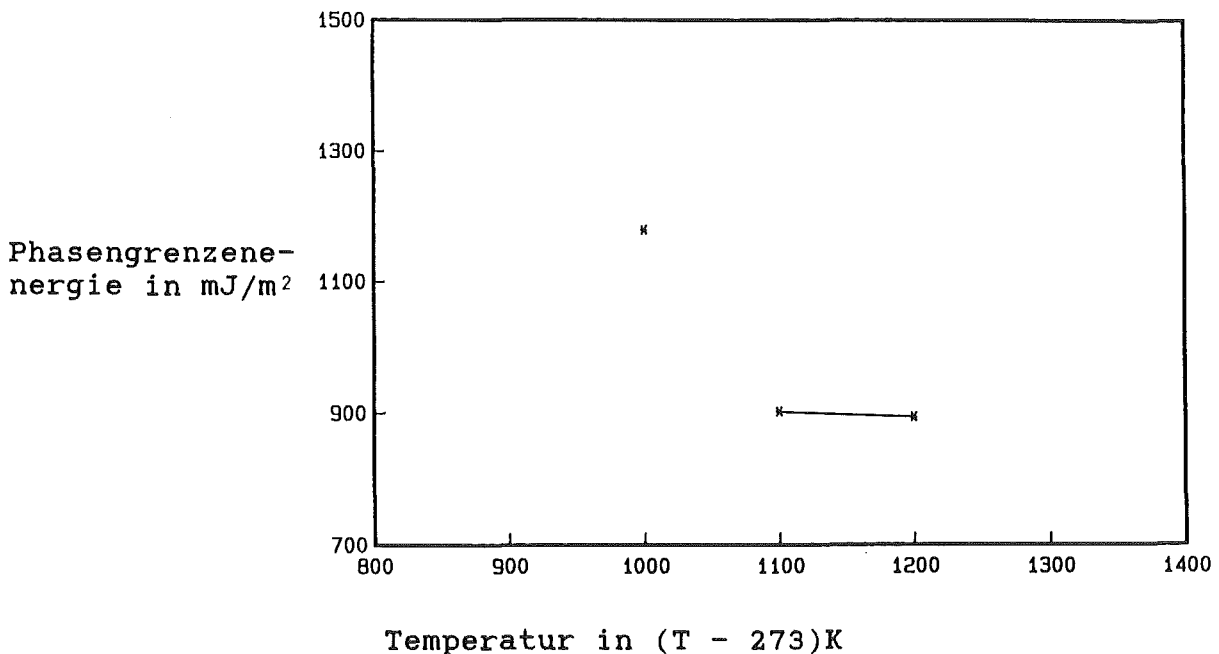


Abb.13.13: Phasengrenzenergie (HA-Cu) in Abhängigkeit von der Temperatur

Unter der Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit ermittelt man für die Phasengrenzenergie γ_{s1} :

$$\gamma_{s1} (\text{HA-Cu} ; T) = 0,9981 - 0,07 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2) \quad (70)$$

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergien von HA (Gl.(62)) und Cu

$$\gamma_{sv} (\text{Cu} ; T) = 2,161 - 0,35 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{in J/m}^2; \text{vgl./232/}) \quad (71)$$

läßt sich die Phasengrenzenergie zwischen HA und Cu bei 310 K in den folgenden Grenzen abschätzen:

$$Y_{ss}^*_{max} \text{ (HA-CU; 310 K)} = [1,179 + 0,510 \cdot 10^{-3} \cdot (1273 - 310)] \text{ J/m}^2$$

$$= 1,670 \text{ J/m}^2$$

$$Y_{ss}^*_{min} \text{ (HA-Cu; 310 K)} = [1,179 + 0,07 \cdot 10^{-3} \cdot (1273 - 310)] \text{ J/m}^2$$

$$= 1,246 \text{ J/m}^2$$

Somit bewegt sich die Adhäsionsenergie bei Körpertemperatur im Bereich:

$$W_{a \ max} \text{ (HA-Cu ; 310 K)} = (2,599 + 2,053 - 1,246) \text{ J/m}^2$$

$$= 3,406 \text{ J/m}^2$$

$$W_{a \ min} \text{ (HA-Cu ; 310 K)} = (2,599 + 2,053 - 1,670) \text{ J/m}^2$$

$$= 2,982 \text{ J/m}^2$$

13.6 Hydroxylapatit-Kunststoffe auf PMMA-Basis zur Verblendung von metallischem Zahnersatz

Die Bestimmung der Phasengrenzenenergie für HA-Kunststoffsysteme konnte wegen fehlender Temperaturbeständigkeit der Polymere nicht wie in den vorher genannten Fällen durchgeführt werden. Man griff daher auf die Young-Dupré-Gleichung (Gleichung 1) zurück (Voraus.: $\pi=0$):

$$Y_{ss}^* \text{ (HA-Kunststoff)} = Y_{sv} \text{ (HA)} - Y_{sv}^* \text{ (Kunststoff)} \cdot \cos \theta$$

Die Versuche erfolgten bei 298 K, wobei polierte und im Ultraschallbad gereinigte HA-Scheibchen als Unterlage dienten. Nachdem die Kunststoffe gemäß den Verarbeitungsvorschriften angebracht worden waren, ließ man geringe Mengen der viskosen Flüssigkeit auf die Keramik tropfen und dort polymerisieren. Es wurde bei der Auswertung dann davon ausgegangen, daß der am System gemessene Benetzungswinkel ungefähr den Gleichgewichtswinkel zwischen HA und polymerisiertem Kunststoff widerspiegelte. Diese Vermutung basiert darauf, daß sich die zu messenden Benetzungswinkel auch nach Temperaturbehandlungen bis 513 K nicht wesentlich änderten. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen HA und den Polymeren konnten nicht beobachtet werden. In Tab. 13.9 sind die Ergebnisse der Abschätzung der Phasengrenzenenergie ausführlich dargestellt.

Material	Oberfl.energie d. Kunstst.in mJ/m ²	Ben.winkel in Grad	Phasengrenz.energie in J/m ²
H 11	47,30	31,17±1,79	2,565
H 24	44,23	33,40±3,25	2,568
H 32	45,19	35,94±0,81	2,568
H 39	43,68	31,91±4,09	2,568
D 11	46,47	32,54±2,69	2,566
D 24	44,53	34,52±2,04	2,568
D 32	43,52	42,40±1,07	2,573
D 39	44,56	34,66±1,58	2,568
S 11	46,40	35,68±4,05	2,567
S 24	44,08	33,24±2,14	2,568
S 32	46,43	30,31±1,67	2,565
S 39	45,14	28,54±0,89	2,565
Mittelwert	45,13±1,25		2,567±0,002

Tab.13.8: Phasengrenzenergien zwischen HA und verschiedenen Kunststoffen auf PMMA-Basis bei 298 K

Unter Vernachlässigung der geringen Temperaturdifferenz von 12 K beträgt die durchschnittliche Phasengrenzenergie zwischen HA und den Kunststoffen der Fa.Dentsply bei Körpertemperatur ungefähr

$$Y_{s,s}^* \text{ (HA-H 11 bis S 39 ; 310 K) } \approx 2,567 \text{ J/m}^2$$

Die mittlere Adhäsionsenergie zwischen den Kunststoffen zur Verblendung von Metallgerüsten und Hydroxylapatit bei Körpertemperatur lautet somit:

$$W_a \text{ (HA-Kunststoffe H 11 bis S 39; 310 K) } \approx$$

$$(2,599 + 0,04513 - 2,567) \text{ J/m}^2 = 0,077 \text{ J/m}^2$$

(Bem.: Temperaturdifferenz von 12 K wurde vernachlässigt.)

13.7 Hydroxylapatit-PMMA-Kunststoffe Paladur, Palapress und Palacos R

Zur Ermittlung der Phasengrenzenergie wurde wie im vorherigen Kapitel vorgegangen. Die Ergebnisse sind in Tab.13.10 aufgelistet.

Material	Oberfl.energie d. Kunstst.in mJ/m ²	Ben.winkel in Grad	Phasengrenz.energie in J/m ²
Palapress	40,81	34,95±1,47	2,572
Paladur	41,02	33,48±1,86	2,571
Palacos R	41,48	36,30±0,88	2,572
Mittelwert	41,10±0,34		2,572±0,001

Tab.13.10: Phasengrenzenergien der Systeme HA-Palapress, HA-Paladur und HA-Palacos R bei 298 K

Die durchschnittliche Phasengrenzenergie dieser PMMA-Kunststoffe ist somit unter Vernachlässigung der Temperaturdifferenz von 12 K bei Körpertemperatur ungefähr:

$$Y_{ss}^* (\text{HA-PMMA-Kunststoffe ; 310 K}) \approx 2,572 \text{ J/m}^2$$

Die mittlere Adhäsionsenergie dieser Systeme beträgt demnach bei 310 K:

$$W_a (\text{HA-PMMA-Kunststoffe; 310 K}) \approx (2,599 + 0,0411 - 2,572) \text{ J/m}^2 \\ = 0,068 \text{ J/m}^2$$

(Bem.: Die Temperaturdifferenz von 12 K wurde vernachlässigt.)

Es ist festzustellen, daß sowohl die Phasengrenzenergien als auch die Adhäsionsenergien der Systeme aus Kapitel 13.6 und 13.7 annähernd übereinstimmen. Es ist somit davon auszugehen, daß diese Werte für das System HA-PMMA typisch sind:

$$Y_{ss}^* (\text{HA-PMMA ; 310 K}) \approx 2,57 \text{ J/m}^2$$

$$W_a (\text{HA-PMMA ; 310 K}) \approx 0,07 \text{ J/m}^2$$

13.8 Hydroxylapatit-Polyethylen

Auch bei dem System Hydroxylapatit-Polyethylen wurde die Phasengrenzenergie nach der Young-Dupré-Gleichung ermittelt. Da der Kunststoff bei Raumtemperatur in fester Form vorlag, erfolgte ein Aufschmelzen des Materials bei 393 K und eine Wärmebehandlung bei 373 K. Anschließend wurde der sich einstellende Gleichgewichtswinkel des Systems gemessen. Der Benetzungswinkel im System HA-PE beträgt danach bei 373 K:

$$\theta (\text{HA-PE ; 373 K}) = 56,31^\circ \pm 1,49$$

Für die Phasengrenzenergie bei dieser Temperatur errechnet man mit Gleichung (1):

$$Y_{ss}^* (\text{HA-PE ; 373 K}) \approx (2,566 - 0,02943 \cdot \cos 56,31^\circ) \text{ J/m}^2 \\ = 2,550 \text{ J/m}^2$$

(Bem.: Die Temperaturdifferenz von 75 K für Y_{sv} (PE ; 373 K) wurde vernachlässigt.)

Bei einer Körpertemperatur von 310 K lassen sich folgende Werte für die Phasengrenzenenergie und die Adhäsionsenergie im System HA-PE abschätzen:

$$Y_{ss}^* (\text{HA-PE ; 310 K}) \approx 2,550 \text{ J/m}^2$$

$$\begin{aligned} W_a (\text{HA-PE ; 310 K}) &\approx (2,599 + 0,02943 - 2,550) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,078 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

13.9 Al₂O₃-Polyethylen

Man ging bei der Ermittlung der gesuchten Größen wie in Kapitel 13.8 vor. Der Benetzungswinkel im System Al₂O₃-PE beträgt:

$$\theta (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PE ; 373 K}) = 45,81^\circ \pm 3,40$$

Somit gilt für die Phasengrenzenenergie bei 373 K:

$$\begin{aligned} Y_{ss}^* (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PE ; 373 K}) &\approx (2,364 - 0,02943 \cdot \cos 45,81^\circ) \text{ J/m}^2 \\ &= 2,344 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

(Bem.: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

Die Phasengrenzenenergie und die Adhäsionsenergie bei 310 K lassen sich demnach abschätzen:

$$Y_{ss}^* (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PE ; 310 K}) \approx 2,344 \text{ J/m}^2$$

$$\begin{aligned} W_a (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PE ; 310 K}) &\approx (2,424 + 0,02943 - 2,344) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,109 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

13.10 TiO₂-Polyethylen

Mit der gleichen Vorgehensweise wie bei HA-PE bzw. Al₂O₃-PE läßt sich die Phasengrenzenenergie im System TiO₂-PE berechnen:

$$\theta (\text{TiO}_2\text{-PE ; 373 K}) = 43,64^\circ \pm 2,75$$

$$\begin{aligned} Y_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-PE ; 373 K}) &\approx (0,773 - 0,02943 \cdot \cos 43,64^\circ) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,752 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Für die Körpertemperatur von 310 K erhält man:

$$Y_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-PE ; 310 K}) \approx 0,752 \text{ J/m}^2$$

$$\begin{aligned} W_a (\text{TiO}_2\text{-PE ; 310 K}) &\approx (0,784 + 0,02943 - 0,752) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,0614 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

(Bem.: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

13.11 Al₂O₃-PMMA-Kunststoff Palapress

Nach dem Verfahren aus Kapitel 13.6 läßt sich bei einer Temperatur von 298 K ein Benetzungswinkel von

$$\Theta (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA ; 298 K}) = 41,26^\circ \pm 2,92$$

ermitteln. Die Phasengrenzenergie berechnet sich demnach zu:

$$\begin{aligned} Y_{ss}^* (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA ; 298 K}) &\approx 2,435 - 0,04081 \cdot \cos 41,26^\circ \text{ J/m}^2 \\ &= 2,404 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Für die Körpertemperatur von 310 K erhält man:

$$Y_{ss}^* (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA ; 310 K}) \approx 2,404 \text{ J/m}^2$$

$$\begin{aligned} W_a (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA ; 310 K}) &\approx (2,424 + 0,04081 - 2,404) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,061 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

(Bem.: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

13.12 TiO₂-PMMA-Kunststoff Palapress

Nach der Methode aus Kapitel 13.6 stellt sich im System TiO₂-PMMA bei einer Temperatur von 298 K folgender Benetzungswinkel ein:

$$\Theta (\text{TiO}_2\text{-PMMA ; 298 K}) = 55,62^\circ \pm 2,41$$

Für die Phasengrenzenergie erhält man:

$$\begin{aligned} Y_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-PMMA ; 298 K}) &\approx (0,786 - 0,04081 \cdot \cos 55,62^\circ) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,763 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Bei T = 310 K lassen sich folgende Werte abschätzen:

$$Y_{ss}^* (\text{TiO}_2\text{-PMMA ; 310 K}) \approx 0,763 \text{ J/m}^2$$

$$\begin{aligned} W_a (\text{TiO}_2\text{-PMMA ; 310 K}) &\approx (0,784 + 0,04081 - 0,763) \text{ J/m}^2 \\ &= 0,062 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

(Bem.: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

14. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Biowerkstoffe

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Oberflächenenergie verschiedener Dentalwerkstoffe noch einmal zusammengefaßt:

Werkstoff	Oberfl.energie bei 310 K in J/m ²		Methode	Bemerkungen
EM-Legierung:				
Orplid hart	1,267		MPGGM	-
Kunststoffe:				
PTFE	0,021		Ben.winkel	Temp.diff.*
LDPE	0,029		Ben.winkel	Temp.diff.*
H 11	0,047		Ben.winkel	Temp.diff.*
H 24	0,044		Ben.winkel	Temp.diff.*
H 32	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
H 39	0,044		Ben.winkel	Temp.diff.*
D 11	0,046		Ben.winkel	Temp.diff.*
D 24	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
D 32	0,044		Ben.winkel	Temp.diff.*
D 39	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
S 11	0,046		Ben.winkel	Temp.diff.*
S 24	0,044		Ben.winkel	Temp.diff.*
S 32	0,046		Ben.winkel	Temp.diff.*
S 39	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
OD 11	0,048		Ben.winkel	Temp.diff.*
OD 24	0,046		Ben.winkel	Temp.diff.*
OD 32	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
OD 39	0,046		Ben.winkel	Temp.diff.*
OH 10	0,044		Ben.winkel	Temp.diff.*
OH 23	0,045		Ben.winkel	Temp.diff.*
OH 39	0,048		Ben.winkel	Temp.diff.*
Paladur	0,041		Ben.winkel	Temp.diff.*
Palapress	0,041		Ben.winkel	Temp.diff.*
Palacos R	0,041		Ben.winkel	Temp.diff.*
Keramiken:				
Al ₂ O ₃	2,424		MPGGM	-
TiO ₂	0,784		MPGGM	-
HA	2,599		MPGGM	-
Dentalkeram. Massen:	$\beta=9,18$	$\beta=40$		
GUP 20	4,849	1,274	Hertz.Press.	Temp.diff.*
GUP 23	9,431	2,788	Hertz.Press.	Temp.diff.*

Werkstoff	Oberfl.energie bei 310 K in J/m ²		Methode	Bemerkungen
	$\beta=9,18$	$\beta=40$		
NG 1	18,558	5,896	Hertz.Press.	Temp.diff.*
NG 4	15,731	5,197	Hertz.Press.	Temp.diff.*
ND 20	3,945	1,105	Hertz.Press.	Temp.diff.*
ND 31	4,406	1,259	Hertz.Press.	Temp.diff.*
NS 2	3,005	0,774	Hertz.Press.	Temp.diff.*
NS 10	4,103	1,150	Hertz.Press.	Temp.diff.*

(Temp.diff.*: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

Tab.14.1: Experimentelle Ergebnisse zur Oberflächenenergie von Dentalwerkstoffen bei 310 K

Bei der Bestimmung der Phasengrenzenenergie zwischen verschiedenen Dentalwerkstoffen und dem Knochensimulat Hydroxylapatit wurden die in Tab.14.2 aufgeführten Resultate bei T=310 K erzielt:

System	γ_{ss}^* (310 K) in J/m ²	W_a (310 K) in J/m ²	Bemerkungen
HA-TiO ₂	0,662	2,721	-
HA-OH	1,310-1,646	2,220-2,556	Temp.koeff.*
HA-Ni	1,161	5,250	-
HA-Cu	1,246-1,670	2,982-3,406	Temp.koeff.*
HA-Ag	$\gamma_{s1}=3,072$	-	extrapoliert
HA-Kunstst.f.d. Metallkeramik	2,567	0,077	Temp.diff.*
HA-PMMA-Kunstst. Paladur, Pala- press, Palacos R	2,572	0,068	Temp.diff.*
HA-PE	2,550	0,078	Temp.diff.*

(Temp.koeff.*: Abschätzung des Temperaturkoeffizienten
Temp.diff.*: Vernachlässigung der Temperaturdifferenz)

Tab.14.2: Phasengrenzenenergien γ_{ss}^* und Adhäsionsenergien W_a zwischen Dentalwerkstoffen und Hydroxylapatit bei 310 K

Zum Vergleich dazu gilt für die Korngrenzenenergie γ_{ss} und die Kohäsionsenergie W_{co} von Hydroxylapatit:

$$\gamma_{ss} \text{ (HA ; 310 K) } = 0,783 \text{ J/m}^2$$

$$W_{co} \text{ (HA-HA; 310 K) } = 2 \cdot \gamma_{sv} \text{ (HA; 310 K) } - \gamma_{ss} \text{ (HA; 310 K) } \quad (72)$$

Geht man von einem Abriß zwischen zwei HA-Körnern aus:

$$W_{c01} (\text{HA ; 310 K}) = (2 \cdot 2,599 - 0,783) \text{ J/m}^2$$

$$= 4,415 \text{ J/m}^2$$

Dagegen berechnet man für einen Abriß innerhalb eines Kristallits:

$$W_{c02} (\text{HA ; 310 K}) = (2 \cdot 2,599) \text{ J/m}^2 = 5,198 \text{ J/m}^2$$

Demnach beträgt die Kohäsionsenergie beim Anwachsen der anorganischen Komponente des Knochens an ein Hydroxylapatit-Implantat - je nachdem, ob sich eine Korngrenze dazwischen ausbildet oder es zu einer Vergrößerung der an der Oberfläche des HA-Implantates liegenden Körner kommt - bei einer Körpertemperatur von 310 K zwischen

$$4,415 \text{ und } 5,198 \text{ J/m}^2.$$

Um festzustellen, ob es möglich ist, die drei wichtigsten Dentalimplantatwerkstoffe mit PMMA bzw. PE zu verblenden und die in der Literatur vorausgesetzte bessere Weichgewebsverträglichkeit im Kontaktbereich zur Gingiva zu erzielen oder durch Herstellung von Verbundwerkstoffen eine größere Variationsbreite in den mechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, wurden die Phasengrenzenenergien und Adhäsionsenergien verschiedener Composit-Systeme ermittelt:

System	γ_{ss}^* (310 K) in J/m ²	W_a (310 K) in J/m ²	Bemerkungen
HA-PMMA	2,57	0,07	Temp.diff.*
HA-PE	2,55	0,08	Temp.diff.*
Al ₂ O ₃ -Palapress	2,40	0,06	Temp.diff.*
Al ₂ O ₃ -PE	2,34	0,11	Temp.diff.*
TiO ₂ -Palapress	0,76	0,06	Temp.diff.*
TiO ₂ -PE	0,75	0,06	Temp.diff.*

(Temp.diff.*: Temperaturdifferenz vernachlässigt)

Tab.14.3: Phasengrenzenenergien γ_{ss}^* und Adhäsionsenergien W_a zwischen Dentalimplantatwerkstoffen und Kunststoffen bei 310 K

15. Schlußfolgerungen

Vergleicht man die Ergebnisse der Literaturstudie über die Weich-, Hart- und Blutverträglichkeit von Materialien mit den experimentell bestimmten Daten über Grenzflächen- und Adhäsionsenergien, so lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Das Verhalten gegenüber Weichgewebe hängt eher mit dem Korrosions- oder Degradationsverhalten des Werkstoffs als mit dessen Oberflächenenergie zusammen: Vergleicht man die Beständigkeit der verschiedenen Werkstoffe im physiologischen Milieu mit den Weichgewebereaktionen, so kann man gewisse Zusammenhänge feststellen (Tab.9.1 und Abb.9.5 , 9.6). Je stabiler die Materialien waren, desto eher wurden sie im Weichgewebe ohne starke Abwehrreaktionen toleriert. Treten jedoch Korrosions- oder Degradationserscheinungen am Implantat auf, so ist die Körperverträglichkeit negativ zu beurteilen. Dagegen sind sowohl niedrig-energetische Materialien wie Ti und Zr (stabile Passivierungsschicht, deshalb Oberflächenenergie von TiO_2 bzw. ZrO_2) als auch das hochenergetische Edelmetall Platin und Graphit gut verträglich. Auch existieren Materialien wie niedrig-energetisches Polyethylen und die hochenergetischen Nichtedelmetalle Nickel und Kupfer (keine stabile Oxidschicht, deshalb Oberflächenenergie der Metalle ; vgl. Tab.9.2 , 9.4 , 9.5 und Abb.9.6 , 9.10), bei denen nach den vorliegenden Resultaten eine ungünstigere Kapselbildung zu beobachten war.
- Die Bindungsfestigkeit des Weichgewebes mit dem Implantat scheint ebenfalls stark von der Stabilität des Werkstoffs geprägt zu werden. So stellten Mc Namara und Williams (/212/213/) fest, daß eine gute Bindung zwischen den Materialien und dem Lagergewebe immer dann zu bemerken war, wenn keine oder nur geringe Korrosionserscheinungen sichtbar wurden.
- Inwieweit sich die Körperverträglichkeit und das Anwachsverhalten zum Weichgewebe bei bioinerten Werkstoffen unterscheidet, vermag wegen fehlender vergleichbarer Studien nicht entschieden zu werden. Die Ergebnisse von Baier et al. (/20/26/) weisen aber auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Bindungsfestigkeit zum Weichgewebe und dem energetischen Zustand der Oberfläche hin. Obwohl auf allen Oberflächen adsorbierte Proteinschichten zu beobachten waren, bedingte eine ursprünglich hochenergetische Oberfläche unter günstigen Bedingungen eine gute Bindung zum Weichgewebe. Sie war bei einem niedrig-energetischen Oberflächenzustand hingegen negativer zu beurteilen. Dies deutet darauf hin, daß die Oberflächeneigenschaften der Biowerkstoffe durch die angelagerte Proteinschicht hindurch die Reaktionen des Weichgewebes beeinflussen.
- Die mechanischen Eigenschaften des jeweiligen Implantatmaterials spielen bei den Körperreaktionen eine wichtige Rolle. Es ist daher schwer feststellbar, ob die Gewebeantworten auf die Oberflächeneigenschaften oder die mechanischen Eigenschaften zurückzuführen sind.
- Die Frage, ob nach der Adsorption von Proteinen es zu größeren Akkumulationserscheinungen von Blutplättchen und anderer Zellen aus dem Blut und zu einer erhöhten Thromboseneigung kommt,

scheint davon abhängig zu sein, inwieweit die adsorbierten Proteine denaturieren und dadurch eine weitere Anlagerung begünstigen. An thromboseresistenten, blutverträglichen Oberflächen bleiben die Thrombozyten in Kontakt mit der Proteinschicht rund und können durch Unterstützung der weißen Blutkörperchen wieder in der Blutstrom zurückkehren. Dagegen sind an thrombosefördernden Materialoberflächen abgeflachte, zerstörte und klebrige Blutplättchen vorzufinden, die die Anlagerung von weißen und roten Blutkörperchen und die Bildung von Fibrinbändern begünstigen. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich laut Abb. 9.32, 9.33, 9.34 und Tab. 9.20, 9.24 bei Kunststoffen weitgehend mit der kritischen Oberflächenspannung, aber auch mit der Oberflächenenergie bzw. der Adhäsionsenergie korrelieren. Wie beim Weichgewebe ist bei ihnen eine geringe Adhäsivität mit einem niedrig-energetischen Oberflächenzustand zu korrelieren, während bei höherenergetischen Kunststoffen i.d.R. eine stärkere Bindung und damit eine schlechtere Blutverträglichkeit festzustellen ist.

Über Metalle und Keramiken existieren kaum Untersuchungen. Nach Tab. 9.22, 9.26 und 9.27 ist Glas thrombosefördernd einzustufen, was den von Baier aufgestellten Zusammenhang (Abb. 9.9) bestätigt. Kohlenstoff ist trotz extrem hoher Oberflächenenergie (vgl. Tab. 11.1) thromboseresistent. Polytetrafluorethylen wird dagegen, obwohl es eine sehr niedrige Oberflächenenergie besitzt, in seinem Verhalten gegenüber Blut nicht so günstig eingestuft. Es ist demnach zu folgern, daß die Blutverträglichkeit bei den Kunststoffen mit einer Oberflächenenergie in einem Bereich zwischen 20 und 30 mJ/m² positiv beurteilt werden kann. Bei höherenergetischen Kunststoffen und Glas sind schlechtere Ergebnisse bezüglich der Blutverträglichkeit zu konstatieren. Inwieweit man bei Werkstoffen mit extrem niedriger bzw. extrem hoher Oberflächenenergie eine Umkehrung der Reaktionen (wie bei Kohlenstoff und PTFE) typisch nennen muß, läßt sich nicht feststellen, da zu wenig Daten über die Blutkompatibilität bioinertter Werkstoffe aus diesen Bereichen vorliegen.

- Die Reaktionen an verschiedenen Materialien in Kontakt mit Speichel sind mit denen bei Kontakt mit Blut vergleichbar. Auch hier lagern sich an den Oberflächen Proteine an, die je nach Oberflächenzustand der untersuchten Werkstoffe mehr oder weniger stark denaturieren. Bei hochenergetischen Materialoberflächen wird dann die Bindung von Zellen, Bakterien, Nahrung etc. und die Plaqueablagerungen durch die Proteinschicht hindurch begünstigt.

- Auch die Hartgewebereaktionen an Metallen werden stark von korrosiven Prozessen geprägt. So findet man bei den passivierten und den edlen Metallen unter günstigen Bedingungen eine direkte Knochenanlagerung bzw. nur eine dünne Bindegewebszwischen-schicht. Diese ist bei angegriffenen Implantaten weitaus dicker (Abb. 9.14). Inwieweit sich bioinerte Metalle untereinander unterscheiden, vermag wegen fehlender vergleichbarer Ergebnisse nicht beurteilt zu werden.

Bei Titan und der Edelmetallegierung Orplid hart ist die Phasengrenzenenergie im Kontakt mit der anorganischen Hauptkomponente von Hartgewebe, Hydroxylapatit, relativ niedrig (Tab. 14.2 System HA-TiO₂, HA-OH). Auch die Adhäsionsenergien dieser beiden Systeme deuten darauf hin, daß es zu einem direkten Knochenkontakt und einer Bindung zum Lagergewebe kommen kann. Die Er-

gebnisse der Systeme HA-Ni und HA-Cu sind zwar ebenfalls positiv zu beurteilen, durch Korrosionserscheinungen an der Oberfläche kann ein stabiler Grenzflächenzustand jedoch schwerlich erreicht werden. Eine gute Bindung ist nicht zu erwarten.

- Kunststoffe im Hartgewebe sind i.a. von einer fibrösen Bindegewebsschicht umgeben. Der fehlende direkte Knochenkontakt läßt sich dabei entweder auf Degradationserscheinungen oder eine schlechte Hartgewebeverträglichkeit im Vergleich zu bioinerten Metallen oder Keramiken zurückführen. Er könnte jedoch auch in der fehlenden Übereinstimmung der mechanischen Eigenschaften des Implantates mit denen des substituierten Gewebes begründet liegen.

Nach den experimentellen Ergebnissen verschiedener Kunststoffe in Kontakt mit Hydroxylapatit ist die Phasengrenzenenergie im Vergleich zu den inerten Metallen und Keramiken wesentlich höher. Auch die Adhäsionsenergie, die man als Maß für die Bindungsfestigkeit bzw. für das Bestreben, eine Bindung einzugehen, ansehen kann, erscheint recht niedrig. Es ist daher nicht verwunderlich, daß keine Bindung mit dem Hartgewebe zu beobachten ist.

- Die Hartgewebeverträglichkeit der untersuchten Keramiken läßt sich nicht mit der Oberflächenenergie korrelieren. So ist die Oberflächenenergie von dem vermutlich verträglichsten Werkstoff für Hartgewebeersatz Hydroxylapatit fast mit der von Aluminiumoxid identisch. Auch existieren mit TiO_2 und Kohlenstoff zwei weitere bioinerte Materialien, die - obwohl sie extrem unterschiedliche Oberflächeneigenschaften besitzen - ebenfalls eine Knochenanlagerung ermöglichen, jedoch im Vergleich zu Hydroxylapatit in ihrem Bindungsverhalten ungünstiger zu beurteilen sind.

Man unterscheidet die bioinerten keramischen Materialien von den bioaktiven Versionen wie z.B. Hydroxylapatit oder die verschiedenen Biogläser (Glaskeramiken). Bei den Letztgenannten ist eine feste Bindung zum Knochen vorhanden. Sie besitzen auf ihrer Oberfläche eine Hydroxylapatitschicht, so daß sich die Grenzfläche zur anorganischen Komponente des Knochens durch eine Korngrenze bzw. durch das Fehlen einer solchen beschreiben läßt (Voraussetzung: Keine dazwischenliegende Proteinschicht). Es ist somit von einer Grenzflächenenergie zwischen 0 und $0,8 \text{ J/m}^2$ auszugehen. Auch die Adhäsionsenergie von $4,4$ bis $5,2 \text{ J/m}^2$ bestätigt die extrem guten Bindungseigenschaften dieser Materialien. Sie ist höher als bei allen anderen untersuchten Werkstoffpaarungen.

Über die Bindungsfestigkeit von Keramiken liegen kaum Untersuchungen vor. Nur Folger et al. (/100/) und Hench et al. (/133/) berichten über Push-Out-Tests mit verschiedenen Biowerkstoffen (Tab. 9.15 und 9.16). Sie beobachteten im System Bioglas-Knochen eine festere Bindung als im System Al_2O_3 und Knochen. Für die Kombination Hydroxylapatit- Al_2O_3 konnte die Phasengrenzen- bzw. die Adhäsionsenergie leider nicht bestimmt werden. Nur für die Paarung Hydroxylapatit- TiO_2 wurden diese Größen ermittelt. Die Ergebnisse aus Tab. 14.2 bestätigen das im Vergleich zu Hydroxylapatit ungünstigere Verhalten.

- Vergleicht man alle untersuchten Kombinationen, so ist festzustellen, daß bei bioinerten und bioaktiven Materialien eine niedrige Phasengrenzenenergie bzw. eine hohe Adhäsionsenergie mit gutem Bindungsverhalten zum Hartgewebe zu korrelieren ist

und umgekehrt schlechte Bindungseigenschaften bei hohen Phasengrenzenenergien und niedrigen Adhäsionsenergien festzustellen sind. Mit der Phasengrenzen- und der Adhäsionsenergie scheinen demnach zwei Werkstoffkenngrößen gefunden worden zu sein, die das Bindungsverhalten bioinertter und bioaktiver Werkstoffe gegenüber Hartgewebe beschreiben können. Zur Verifizierung dieser These müßten in Zukunft vermehrt vergleichbare histologische Untersuchungen erfolgen, bei denen neben der Implantatform, -ort, Implantationszeit etc. auch die mechanischen Eigenschaften der Implantate übereinstimmen sollten. Dies ist dadurch zu erreichen, daß für den Implantatkern immer das gleiche Material verwendet wird. Durch eine darüberbefindliche Schicht des zu untersuchenden Werkstoffs kann dann die Verträglichkeit und das Bindungsverhalten ermittelt werden, ohne daß diese wesentlich von den mechanischen Einflußfaktoren modifiziert werden.

- Durch gezielte Beeinflussung der Gefügeparameter lassen sich bei Verbundwerkstoffen die mechanischen Eigenschaften eines Implantates an das zu ersetzende Gewebe anpassen. Auch zwischen den Keramiken Hydroxylapatit, Al_2O_3 und TiO_2 und den Kunststoffen Polymethylmethacrylat bzw. Polyethylen ist nach den experimentellen Ergebnissen (Tab.14.3) ein Verbund möglich. Es kann somit eine größere Variationsbreite der Eigenschaften durch Materialien aus den oben genannten Kombinationen zur Verfügung gestellt werden.

- Durch Beschichtung eines an das substituierte Hartgewebe bezüglich der mechanischen Eigenschaften angepaßten Kernmaterials aus einem Verbundwerkstoff mit einem biokompatiblen Material, das ein günstiges Anwachsverhalten kennzeichnet, ist eine gezielte Optimierung eines Dentalimplantates möglich.

16. Zusammenfassung

Nach der Beschreibung der auf dem Dentalsektor verwendeten oder in Erprobung befindlichen Materialien wurden die verschiedenen Reaktionen zwischen möglichen Biowerkstoffen und Körperflüssigkeiten, Weich- bzw. Hartgewebe dargestellt. Hierbei waren sowohl Metalle, keramische Werkstoffe als auch Kunststoffe von Interesse.

Neben den Faktoren Implantationsort, Implantatform, mechanische Eigenschaften etc. ist für die Verträglichkeit von Implantaten vor allem die Kontaktfläche zum Körpergewebe von entscheidender Bedeutung. Sie läßt sich u. a. durch die Oberflächenenergie eines Implantatwerkstoffs, die Phasengrenzenenergie und die Adhäsionsenergie im System Implantat-Lagergewebe charakterisieren. Aber auch Korrosions- und Degradationserscheinungen an der Oberfläche spielen eine wichtige Rolle.

Im experimentellen Teil sollten für verschiedenen Dentalwerkstoffe die Oberflächenenergien ermittelt werden. Desweiteren erfolgte die Bestimmung der Phasengrenzen- und der Adhäsionsenergien zwischen verschiedenen Materialien und dem "Knochen-simulat" Hydroxylapatit. Der Vergleich mit den Literaturergebnissen über die Körperverträglichkeit und die Bindungsfestigkeit verschiedener Werkstoffe ergab, daß mit der Phasengrenzen- und der Adhäsionsenergie zwischen Implantatwerkstoffen und der anorganischen Hauptkomponente von Knochen, Hydroxylapatit, möglicherweise zwei Werkstoffparameter gefunden wurden, die die Hartgewebereaktionen auf Implantatwerkstoffe ausreichend beschreiben können. Zur Bestätigung dieser These ist aber zu fordern, daß in der Zukunft neben weiteren Ergebnissen über Phasengrenzen- und Adhäsionsenergien zwischen bioinerten Werkstoffen und Hydroxylapatit vergleichbare histologische Untersuchungen durchgeführt werden. Um den Einflußfaktor mechanische Eigenschaften zu eliminieren, muß man dabei immer das gleiche Kernmaterial bei den Implantaten verwenden. Der zu untersuchende Werkstoff wird dann als Oberflächenschicht aufgebracht.

Abschließend wurde noch die Phasengrenzen- und die Adhäsionsenergie dreier keramischer Implantatwerkstoffe in Kontakt mit Polymethylmethacrylat bzw. Polyethylen ermittelt. Es stellte sich heraus, daß bei allen Systemen eine Bindung zustande kommt und die Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Stoffverbunden bei diesen Kombinationen möglich ist. Eine gezielte Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften kann somit erfolgen.

ANHANG

Erklärung biowerkstoffkundlicher und medizinischer
Fachausdrücke

- Albumine: bestimmte Eiweißarten im Blut und anderen Körperflüssigkeiten
- Alveolarknochen: Vertiefung, Ausbuchtung im Knochen; zur Aufnahme der Zahnwurzel
- Ankylose: Knöcherne Verankerung eines Implantates
- Antigen: jede körperfremde oder körperfremd gewordene Substanz, welche die Bildung von Antikörpern stimuliert
- Apex: Scheitel, Spitze (der Zahnwurzel)
- apikales Drittel: an der Zahnwurzel gelegenes Drittel
- Aufbrennlegierung: Legierung, die im Verbund mit einer keramischen Verblendung zum Einsatz kommt
- autologes Knochengewebe: körpereigenes Knochengewebe
- bioaktiv: es finden Reaktionen zwischen Material und physiologischer Umgebung statt
- Biodegradation: Abbau, Zerfall in physiologischer Umgebung
- Biofunktionalität: der Werkstoff behält auch im Körper seine Funktionstüchtigkeit bei
- bioinert: es finden keine (oder nur minimale) Reaktionen zwischen Material und physiologischer Umgebung statt
- Biokompatibilität: Verträglichkeit eines Werkstoffs in physiologischer Umgebung
- Bioresorption: ein Werkstoff wird nach und nach im Körper abgebaut bzw. aufgelöst
- Biowerkstoff, -material: Werkstoffe, die im Körper zum Einsatz kommen
- Blutgefäßintima: die innerste, aus Endothelien bestehende Schicht der Blutgefäßwand
- bukkal: die Wangenseite betreffend
- Bypass: künstliche Gefäßprothese zur Umleitung von Körperflüssigkeiten
- Chondroblasten: Knorpelbildungszellen
- Degranulation: Schwinden von Körnchen
- Dentin: Zahnbein, elastische Zahnhartsubstanz

Distanzosteogenese: Knochenbildung in gewissem Abstand vom Implantat; dazwischen fibröses Bindegewebe

Embolie: Verstopfung von Blutgefäßen

Enamelum: Zahnschmelz, härteste der Zahnhartsubstanzen

Endothelschicht der Blutgefäße: innere Auskleidung der Blutgefäße

Enossale Dentalimplantate: werden im Knochen eingesetzt

Enzyme: Ferment, natürlicher Katalysator

Epithelium: nur aus Zellen bestehendes, gefäßloses Gewebe

Erythrozyten: rote Blutkörperchen

Fibrinogen: Eiweißkörper im Blutplasma aus dem Fibrin entsteht

Fibrinolyse: Auflösung eines Fibringerinsels

Fibroblasten: Zellen, aus denen faseriges Bindegewebe entsteht

fibröses Bindegewebe: faseriges Bindegewebe

Foramen apicale: Loch an der Zahnwurzelspitze

Fremdkörperriesenzellen: Phagozyten zur Beseitigung großer Partikel

Gingiva propria: Zahnfleisch

Glykoproteine: tragen kovalent gebundene kurze Ketten aus Zuckergruppen

Granulozyten: gekörnte Leukozyten, Blutbestandteile

Hämoglobin: Farbstoff der roten Blutkörperchen

Hämolyse: Auflösung roter Blutkörperchen

Hämostase: Blutstillung

Hartgewebe: Knochen, Zähne

Inlay: gegossene Zahnfüllung

in vitro getestet: im Laborversuch (außerhalb des Körpers) getestet

in vivo getestet: im Körper von Tieren oder Menschen getestet

Kallus: Knochennarbe

karzinogen: krebserzeugend

Kavitäten: Zahnlöcher

Kollagen: Gerüsteiweißkörper

Kontaktosteogenese: Knochenbildung bis dicht an das Implantat heran

Leukozyten: weiße Blutkörperchen

Lipide: Fette

lipoid: fettähnlich

Lipolyse: chemische oder enzymatische Fettspaltung

Lymphozyten: im lymphatischen Gewebe gebildeter Leukozyt

Makrophagen: großzellige Phagozyten

Metallose: Körperreaktion auf Metalle

Monozyten: mononukleare Leukozyten

Nekrose: Gewebstod, abgestorbenes Gewebe

Neutrophile: Kurzbezeichnung für neutrophile Granulozyten

oberflächenaktiv: es treten Reaktionen an der Oberfläche eines Implantates auf

Osteoblasten: Vorstufe der Knochenzellen

Osteogenese: Knochenentstehung

Periodontium: Zahnhalteapparat

Periosteum: Knochenhaut

permukosal: durch die Schleimhaut

Phagozyten: Freßzellen; Zellen mit der Fähigkeit, Fremdkörper in sich aufzunehmen und unschädlich zu machen

Proteine: Eiweißkörper

Pseudopodien: Scheinfüßchen

spongiöser Knochen: schwammartiger Knochen

subperiostale Implantate: Implantate, die unter der Knochenhaut auf dem Knochen befestigt werden

teratogen: eine Mißbildung auslösend

Thrombose: Entstehung oder Vorhandensein eines Blut oder Aderpfropfes

Thrombozyten: Blutplättchen

Tibia: Schienbein

Toxizität: Giftigkeit

Trauma: Schaden

Vaskularisation: Gefäß(neu)bildung

Verbundosteogenese: Knochenbildung und Verbund mit dem Implan-
tat

Zahnpulpa: Weichgewebe im Zahn

zytotoxisch: zellschädigend

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ N.K.Adam (1949), The Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd Ed., Oxford, Univ. Press
- /2/ A.W.Adamson (1967), Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Ed., New York, Interscience
- /3/ M.Akao,H.Aoki,K.Kato (1981), J. Mater. Sci., 16, 809-812
- /4/ T.Albrektsson,P.I.Branemark,H.-A.Hansson,B.Ivarsson,U.Jönsson (1982), Adv. Biomater., 4, 167-177
- /5/ T.Albrektsson,P.I.Branemark,H.-A.Hansson,B.Kasemo,K.Larsson,I.Lundstrom,D.H.Mc Queen,R.Skalak (1983), Ann. Biomed. Eng., 11, 1-27
- /6/ T.Albrektsson,P.I.Branemark,H.-A.Hansson,J.Lindström (1981), Acta Orthop. Scand., 52, 155-170
- /7/ B.C.Allen (1972), The Surface Tension of Liquid Metals in: Liquid Metals - Chemistry and Physics, Ed. Beer, New York, Marcel Dekker, 161-212
- /8/ G.Angelopoulos,U.Jauch,P.Nikolopoulos (1988), Benetzungswinkel und Grenzflächenenergien der geschmolzenen Metalle Bi, Pb,Cu und Ni in Kontakt mit festem Al₂O₃, Mater. Wiss. u. Werkstofftech., 19, 168-172
- /9/ K.J.Anusavice,J.A.Horner,C.W.Fairhurst (1977), J. Dent. Res., 56, 1045-1052
- /10/ K.J.Anusavice,R.D.Ringle,P.K.Morse,C.W.Fairhurst,G.E.King (1981), J. Dent. Res., 60, 1686-1691
- /11/ M.Asada,A.Osaka,Y.Miura,K.Takahashi,K.Oukami,S.Nakamura (1987), Effect of Ca/C Ratio upon Microstructure and Sinterability of Calcium Hydroxyapatite in: Sintering 87 ,2, 1326-1331
- /12/ H.U.Aström (1956), Acta Met., 4, 562-563
- /13/ P.J.Atkinson,B.B.Seedhom,E.W.Roberts (1985), Biomater., 6, 75-81
- /14/ J.Autian (1978), Transactions of the 4th Annual Meeting Society for Biomaterials and the 10th Annual International Biomaterials Symposium, April 29 - May 2, San Antonio, Texas, 2, 42-43
- /15/ R.E.Baier (1970), Surface Properties Influencing Biological Adhesion in: Adhesion in Biological Systems, Ed. Manly, New York, 15-48
- /16/ R.E.Baier (1972), Bull. N.Y. Acad. Med., 48, 257-272

- /17/ R.E.Baier (1973), in: Surface Chemistry and Dental Integuments, Ed. Lasslo, Quintana, IL, Thomas Springfield, 337-391
- /18/ R.E.Baier (1977), Ann. N.Y. Acad. Sci., 283, 17-36
- /19/ R.E.Baier (1980), in: Adsorption of Microorganisms to Surfaces, Ed. G.Bitton, K.C.Marshall, New York, Wiley, 59-104
- /20/ R.E.Baier (1982), J. Biomech. Eng., 104, 257-271
- /21/ R.E.Baier (1984), in: Contemp. Biomater.: Mater. and Host Response, Clin. Appl., New Technol. and Leg. Aspects, Ed. J.W.Boretos, M.Eden, Park Ridge, Noyes Publ., 92-126
- /22/ R.E.Baier, R.C.Dutton (1969), J. Biomed. Mater. Res., 3, 191-206
- /23/ R.E.Baier, P.-O.Glantz (1978), Acta Odontol. Scand., 36, 289-301
- /24/ R.E.Baier, V.L.Gott, A.Furus (1970), Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 16, 50-57
- /25/ R.E.Baier, G.I.Loeb, G.T.Wallace (1971), Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol., 30, 1523-1538
- /26/ R.E.Baier, A.E.Meyer, J.R.Natiella (1984), J. Biomed. Mater. Res., 18, 337-355
- /27/ R.E.Baier, E.G.Shafrin, W.A.Zisman (1968), Science, 162, 1360-1368
- /28/ F.Bashfort, J.C.Adams (1883), An Attempt to Test the Theories of Capillary Actions, Cambridge
- /29/ C.Bauer (1982), Ein mögliches Endlagerprodukt für hochradioaktiven Abfall aus Wiederaufarbeitungsanlagen auf der Grundlage eines Überblicks über die Verfestigung und Endlagerung von hochradioaktivem Abfall, Dissertation, Universität Karlsruhe
- /30/ M.K.Bernett, W.A.Zisman (1968), Effect of Adsorbed Water on the Critical Surface Tension of Wetting on Metal Surfaces, Naval Res. Lab., Washington D.C., NRL 6727
- /31/ J.J.Bikerman (1965), Phys. Stat. Solidi, 10, 3
- /32/ K.S.Birdi, J.Jeppesen (1978), Colloid Polym. Sci., 256, 261-265
- /33/ K.B.Bischoff (1968), J. Biomed. Mater. Res., 2, 89-93
- /34/ J.C.Bokros (1977), Carbon, 15, 355

- /35/ J.C.Bokros (1983), in: Ceramics in Surgery, Proc. of the Intern. Symp. on Bioceramics 2nd, Ed. P.Vincenzini, Amsterdam, Elsevier, 199-214
- /36/ J.C.Bokros, R.J.Akins, H.S.Shim, A.D.Haubold, N.K.Agarwal (1977), Chemtech., 40-49
- /37/ J.C.Bokros, L.D.La Grange (1969), Contract Report No GA 9777, San Diego, Calif, Gulf General Atomic Corp.
- /38/ J.C.Bokros, L.D.La Grange, F.J.Schoen (1972), Chem. and Phys. of Carbon, 9, 104-171
- /39/ A.Bondi (1953), Chem. Rev., 52, 414-458
- /40/ P.-J.Branemark (1983), J. Prosth. Dent., 50, 399-410
- /41/ P.-J.Branemark, T.Albrektsson (1982), Scand. J. Plast. Reconstr. Surg., 16, 17-21
- /42/ A.Breustedt (1968), Zahnärztliche Keramik, Berlin, VEB Verlag Volk und Gesundheit
- /43/ R.H.Bruce (1965), Sci. of Ceram., 2, 359-381
- /44/ S.D.Bruck, S.R.Rabin, R.J.Ferguson (1973), J. Biomat. Med. Dev. Artif. Organs, 1, 191-222
- /45/ J.B.Brunski, A.F.Moccia Jr., S.R.Pollack, E.Korostoff, D.Trachtenberg (1983), ASTM Spec. Tech. Publ. 796, Philadelphia, ASTM
- /46/ C.M.Büsing, C.Zöllner, G.Heimke (1984), CFI Ceram. Forum Int. (Ber. Dt. Keram. Gesell.), 61, 185-189
- /47/ C.M.Büsing, B.d'Hoedt, W.Schulte (1986), Dtsch. Z. f. zahnärztl. Implantol., 2, 48-50
- /48/ Bundesministerium für Forschung und Technologie (1975), Umsch. Wiss. Techn., 75, 274-278
- /49/ M.Bunte, V.Strunz, U.M.Gross, H.Brömer, K.Deutscher (1977), Dtsch. zahnärztl. Z., 32, 825-828
- /50/ L.A.Bursill, B.G.Hyde, O.Terasaki, D.Watanabe (1969), Phil. Mag., 20, 347-359
- /51/ H.J.Busscher, J.Arends (1981), J. Colloid Interface Sci, 81, 75-79
- /52/ J.M.Carter, H.E.Flynn, M.A.Meenagham, J.R.Natiella, C.K.Akers, R.E.Baier (1981), J. Biomed. Mater. Res., 15, 843-851
- /53/ D.R.Carter, D.M.Spengler (1978), Clin. Orth. Rel. Res., 135, 193-217
- /54/ L.S.Castleman, S.M.Motzkin, F.P.Alicandri, V.L.Bonawit, A.A. Johnson (1976), J. Biomed. Mater. Res., 10, 695-731

- /55/ S.Civjan,E.F.Huget,L.B.De Simon (1975), J. Dent. Res., 54, 89-96
- /56/ A.E.Clark Jr. (1974), Solubility and Biocompatibility of Glass, Dissertation, University of Florida
- /57/ H.Claus (1980), Dent. Lab., 28, 1743-1750
- /58/ E.C.Combe,K.Dermann (1984), Zahnärztliche Werkstoffe - Zusammensetzung,Verarbeitung,Anwendung, München, Wien, Hanser Verlag
- /59/ S.D.Cook,A.M.Weinstein,T.A.Sander,J.J.Klawitter (1982), Biomater. Med. Dev. Artif. Organs, 10, 123-146
- /60/ J.T.Davies,E.K.Rideal (1963), Interfacial Phenomena, New York, Academic Press
- /61/ H.U.Debrunner (1953), Z. Orthop., 83, 557-580
- /62/ K.de Groot (1980), Biomater., 1, 47-50
- /63/ K.de Groot (1982), Med. Progr. Through Technol., 9, 129-136
- /64/ G.L.de Lange (1989), Tissue Reactions on Solid Hydroxyapatite and HA-Coated Titanium Implants, 2nd Intern. Symp. on Ceramics in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /65/ G.L.de Lange,C.de Putter,K.de Groot (1984), Gingival Attachment at Per mucosal Dental Root Implants of Dense Hydroxyapatite,Trans. of the 2nd World Congr. in Biomater., Washington D.C., 158
- /66/ S.M.de Micheli,O.Riesgo (1982), Biomater., 3, 209-212
- /67/ Dentsply GmbH,K.G.Krumbholz (1985), Produktinformation: Keramische Dentalwerkstoffe (Postfach 201160, 6072 Dreieich)
- /68/ V.A.de Palma,R.E.Baier,J.W.Ford,V.L.Gott,A.Furuse (1972), J. Biomed. Mater. Res. Symp., 3, 37-75
- /69/ C.de Putter,K.de Groot,P.A.E.Sillevis Smitt (1983), J. of Prosth. Dent., 49, 87-95
- /70/ C.de Putter,K.de Groot,P.A.E.Sillevis Smitt (1983), in: Ceram. in Surg.,Amsterdam, Elsevier, 395-403
- /71/ C.de Putter,G.L.de Lange,K.de Groot,P.A.E.Sillevis Smitt, A.Kootwijk (1984), in: Trans. of Alveolar Bone Around Per mucosal Dental Implants of Dense Hydroxyapatite, Trans. of the 2nd World Congr. on Biomater., Washington D.C., 159
- /72/ B.d'Hoedt,C.M.Büsing (1986), Dtsch. Z. zahnärztl. Implantol. II, 5-10

- /73/ A.Dietzel (1942), Sprechsaal, 75, 82-85
- /74/ L.M.Dixon,U.G.Rickert (1933), J. Amer. Dent. Ass., 20, 1458-1472
- /75/ W.Doerr (1974), Organpathologie, Bd.1, Stuttgart,Georg Thieme Verlag
- /76/ H.Dominghaus (1988), Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Düsseldorf, VDI Verlag
- /77/ T.D.Driskell,A.L.Heller (1977), Oral Implantol., 7, 53-76
- /78/ P.Ducheyne,J.Cuckler,J.Beight,S.Radin (1989), Calcium Phosphate Ceramic Coatings on Metallic Porous Surfaces: The Effect of Varying the Processing Conditions on Bone Tissue Ingrowth Enhancement, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /79/ P.Ducheyne,G.W.Hastings (1984), Metal and Ceramic Biomaterials, Vol.I, Boca Raton, Florida, CRC Press
- /80/ P.Ducheyne,G.W.Hastings (1984), Metal and Ceramic Biomaterials, Vol.II, Boca Raton, Florida, CRC Press
- /81/ J.J.Duga (1969), Surface Energy of Ceramic Materials, Defense Ceramic Information Center, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 69-2
- /82/ B.Dunn,M.N.Levy,M.H.Reisbick (1977), J. Dent. Res., 56, 1209-1213
- /83/ R.C.Dutton,R.E.Baier,R.L.Dedrick,R.L.Bowman (1968), Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 14, 57
- /84/ B.Ebel (1990), Zur Biokompatibilität von Implantatwerkstoffen, Dissertation, RWTH Aachen
- /85/ R.Ebert,P.Baurschmidt,M.Schaldach (1980), Biomed. Tech., 25, 74-80
- /86/ K.Eichner (1979), Metallkeramik in der zahnärztlichen Prothetik, München, Wien, Hanser
- /87/ K.Eichner (1981), Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Bd.I: Grundlagen und Verarbeitung, Heidelberg, Hüthig
- /88/ K.Eichner (1981), Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Bd.II: Werkstoffe unter klinischen Aspekten, Heidelberg, Hüthig
- /89/ R.Eisenring (1984), Gewebsverträglichkeit von zahnärztlichen Edelmetall-,Spar- und Ersatzlegierungen, Dissertation, Universität Basel

- /90/ R.Eisenring, J.Wirz, B.A.Rahn, V.Geret (1986), Schweiz. Mschr. Zahnmed., 96, 499-520
- /91/ A.H.Ellison, W.A.Zisman (1954), J. Phys. Chem., 58, 503-506
- /92/ M.Endler Jr., F.Endler, H.Plenk Jr. (1984), in: The Cementless Fixation of Hip Endoprostheses, Ed. Morscher, Berlin, Heidelberg, Springer, 191-199
- /93/ G.Erhard (1980), Zum Reibungs- und Verschleißverhalten von Polymerwerkstoffen, Dissertation, Universität Karlsruhe
- /94/ C.Eriksson (1985), J. Biomed. Mater. Res., 19, 833-849
- /95/ F.Escalas, J.Galante, W.Rostoker, P.Coogan (1976), J. Biomed. Mater. Res., 10, 175-195
- /96/ P.Eyerer (1986), Z. Werkstofftech., 17, 384-391, 422-428, 444-448
- /97/ C.Farrell, J.Kent, J.Klawitter, J.Bokros, S.Hulbert, R.Carr (1977), Histology of LTI Pyrolite Carbon Dental Implant-Tissue Interface in Primates, Abstr. No B-2(4) Extended Abstr., 13th Biennial Conf. of Carbon, Irvine, California, 159-160
- /98/ Feldmühle AG, Produktinformation: Biolox, Osprovit (Produktbereich Humanmedizin, Fabrikstr.23-29, 7310 Plochingen/Neckar)
- /99/ R.P.Fellman, M.J.Hurwitz, R.M.Myers, G.F.Slack (1984), Permanent Dental Restorative Material, Patent, US 4433958
- /100/ R.L.Folger, C.S.Kucheria, R.E.Wells, G.E.Gardiner (1984), in: Biomaterials 84, 2nd World Congr. on Biomater., Ed. Anderson, Washington D.C., Soc. for Biomater., 352
- /101/ Forschungsinstitut für die zahnärztliche Versorgung (1980), Werkstoffe in der zahnärztlichen Versorgung, 1. Goldalternativen, Deutscher Ärzte Verlag
- /102/ F.M.Fowkes (1963), J. Phys. Chem., 67, 2538-2541
- /103/ E.Frank, H.Zitter (1971), Metallische Implantate in der Knochenchirurgie Werkstoff, Verarbeitung, Operationseinsatz, Wien, New York, Springer
- /104/ W.B.Freesmeyer, W.Lindemann (1981), Dtsch. zahnärztl. Z., 36, 791-796
- /105/ W.B.Freesmeyer, W.Lindemann (1982), Dtsch. zahnärztl. Z., 37, 288-291
- /106/ G.Frenkel, K.Nowak, G.Schulz-Freywald, K.J.Bertram, W.Gruh, E.Dörre (1977), Dtsch. zahnärztl. Z., 32, 295-297

- /107/ Friedrichsfeld GmbH, Produktinformation: Frialit-Zahnimplantat (Postfach 710261, 6800 Mannheim 71)
- /108/ G.A.Fuchs (1982), Clin. Appl. of Biomater., Adv. in Biomater., 4, 61-68
- /109/ R.A.Fuller, J.J.Rosen (1986), Spektr. d. Wiss., 12, 84-94
- /110/ G.Gehrke, J.Geis-Gerstorfer, C.M.Büsing, N.Schwenzer (1986), Dtsch. Z. f. zahnärztl. Implantol., 2, 72-75
- /111/ S.A.Geiger, H.-J.Pesch (1980), Dtsch.zahnärztl. Z., 35, 57-60
- /112/ R.M.German (1982), Int. Met. Rev., 27, 260-288
- /113/ J.J.Gilman (1960), J. Appl. Phys., 31, 2208-2218
- /114/ P.-O.Glantz (1971), J. Colloid Interf. Sci., 37, 281-290
- /115/ R.Gomer, C.S.Smith (1953), Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. of Chicago Press
- /116/ R.J.Good (1979), in: Surface and Colloid Science, Vol.11, Experimental Methods, New York, London, Plenum Press, 1-30
- /117/ V.L.Gott, D.E.Koepke, R.L.Daggett, W.Zarnstorff, W.P.Young (1961), Surgery, 50, 382-389
- /118/ D.W.Goupil, M.A.Bronstein, V.A.de Palma, R.E.Baier (1979), in: Interfacial Biophysics of Materials in Contact with Blood, Ed. D.W.Goupil, M.A.Bronstein, V.A.de Palma, B.M.Mahar, R.E. Baier, C.K.Akers, A.E.Meyer, V.L.Gott, Nat. Heart, Lung and Blood Inst., 45-57
- /119/ D.W.Goupil, M.A.Bronstein, V.A.de Palma, B.M.Mahar, R.E.Baier, C.K.Akers, A.E.Meyer, V.L.Gott (1979), Interfacial Biophysics of Materials in Contact with Blood, Final Contract Report, Biomater. Progr., Nat. Heart, Lung and Blood Inst.
- /120/ T.K.Greenlee Jr., C.A.Beckham, A.R.Crebo, J.C.Malmorg (1972), J. Biomed. Mater. Res., 6, 235-244
- /121/ P.Griss, E.Werner, G.Heimke (1980), in: Mechanical Properties of Biomaterials, Ed. G.W.Hastings, D.F.Williams, New York, Wiley, 217-226
- Groot K. de siehe /62/63/
- /122/ U.Gross, J.Brandes, V.Strunz, I.Bab, J.Sela (1981), J. Biomed. Mater. Res., 15, 291-305
- /123/ U.Gross, V.Strunz (1982), Adv. in Biomater., 4, 237-244
- /124/ M.Hansen, K.Anderko (1958), Constitution of Binary Alloys, New York, Toronto, London, Mc Graw-Hill Book Company

- /125/ J.Harms,E.Mäusle (1980), Biokompatibilität von Implantaten in der Orthopädie, Hefte zur Unfallheilk., Berlin, Springer
- /126/ K.W.Healey,D.F.Taylor (1973), Symp. Int. Assoc. Dent. Res., Abstr. No 261
- /127/ G.Heimke (1978), Dtsch. zahnärztl. Z., 33, 306-310
- /128/ G.Heimke (1984), in: Biomaterials in Otolology, Ed. Grote, Martinus,Nijhoff, The Hague, 50-61
- /129/ G.Heimke,P.Griss,G.Jentschura (1978), Keram. Z., 30, 484-486
- /130/ E.Heitmann (1984), Quintessenz, 35, 435-444
- /131/ W.Hellerich,G.Harsch,S.Haenle (1975), Werkstoff-Führer Kunststoffe, München, Wien, Hanser
- /132/ L.L.Hench (1980), Science, 208, 826-831
- /133/ L.L.Hench,A.E.Clark (1982), in: Biocompatibility of Orthopaedic Implants, Vol.II, Ed. Williams, CRC Press, 129-170
- /134/ L.L.Hench,E.C.Ethridge (1975), Adv. in Biomed. Eng., 5, 35-150
- /135/ L.L.Hench,E.C.Ethridge (1982), Biomaterials,an Interfacial Approach, New York, Academic Press
- /136/ L.L.Hench,R.J.Splinter,W.C.Allen,T.K.Greenlee (1972), J. Biomed. Mater. Res. Symp., 2, 117-141
- /137/ R.L.Hentrich,G.A.Graves,H.G.Stein,P.K.Bajpai (1971), J. Biomed. Mater. Res., 5, 25-51
- /138/ Heraeus Edelmetalle GmbH, Produktinformation: Edelmetall-Dentallegierungen (Postfach 1552, 6450 Hanau 1)
- /139/ G.H.Hille (1966), J. of Mater., 1, 373-383
- /140/ J.A.Hobkirk (1982), Adv. in Biomater., 4, 109-114
- /141/ E.N.Hodkin,M.G.Nicholas (1973), J. Nucl. Mater., 47, 23-30
- Hoedt B. d' siehe /72/
- /142/ M.Hofmann (1980), Dtsch. zahnärztl. Z., 35, 849-858
- /143/ C.A.Homsy,J.N.Kent,E.C.Hinds (1973), J. Am. Dent. Assoc., 86, 817-832
- /144/ K.J.Hüttinger,H.Brückmann,H.Rettig,U.Weber (1981), Entwicklung und klinische Testung von Implantatwerkstoffen aus Kohlenstoff für die orthopädische Chirurgie, BMFT-FB-T 81-001

- /145/ W.Hüttner, R.Weiss, H.Rettig, U.Weber (1984), in: Entwicklungstendenzen bei Implantatwerkstoffen, Vorträge der 5. Sitzung des DVM-Arbeitskreis Implantate, 31-46
- /146/ S.F.Hulbert, F.M.King Jr., J.J.Klawitter (1971), J. Biomed. Mater. Res. Symp., 2, 69-89
- /147/ S.F.Hulbert, S.J.Morrison, J.J.Klawitter (1972), J. Biomed. Mater. Res., 6, 347-374
- /148/ S.F.Hulbert, M.A.Wack (1989), The Biocompatible and Mechanical Evaluation of a Composite Hip System, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /149/ S.F.Hulbert, F.A.Young (1969), Use of Ceramics in Surgical Implants, New York, London, Paris, Gordon and Breach Science Publ.
- /150/ M.Humenik Jr., W.D.Kingery (1954), J. Am. Ceram. Soc, 37, 18-23
- /151/ M.C.Inman, H.R.Tipler (1963), Met.. Rev., 8, 105-166
- /152/ B.Ivarsson, U.Jönsson, I.Lundström, D.Mc Queen (1981), Abstr. for 5th Nordic Meeting on Med. and Biol. Eng., Linköping, Schweden, 2, 501-503
- /153/ J.Jantzen (1971), Dtsch. zahnärztl. Z., 3, 394-397
- /154/ M.Jarcho (1981), Clin. Orthop. Relat. Res., 157, 259-278
- /155/ M.Jarcho, J.F.Kay, K.I.Gumaer, R.H.Doremus, H.P.Drobeck (1976), J. Bioeng., 1, 79-92
- /156/ U.Jauch, G.Ondracek, Grenzflächenenergien und Benetzung in Oxidcermets, Teil I: Grenzflächenenergien von Al_2O_3 -Metall-Systemen, DFG-Bericht
- /157/ G.N.Jenkins (1966), The Physiology of the Mouth, Oxford, Blackwell Scientific Publ.
- /158/ R.E.Johnson Jr., R.H.Dettre (1966), J. Colloid Interf. Sci., 21, 610-622
- /159/ R.E.Johnson Jr., R.H.Dettre (1969), Surface and Colloid Sci., 2, 85-153
- /160/ J.F.Johnston, G.Mumford (1969), Porzellan in der Zahnheilkunde, Stuttgart, Wien, Medica Verlag
- /161/ H.Jones (1971), Met. Sci. J., 5, 15-18
- /162/ K.Jungermann, H.Möhler (1980), Biochemie, Berlin, Heidelberg, Springer
- /163/ G.Jura, C.W.Garland (1952), J. of the Am. Chem. Soc., 74, 6033-6034

- /164/ D.H.Kaelble (1970), J. Adhesion, 2, 66-81
- /165/ D.H.Kaelble (1971), Physical Chemistry of Adhesion, New York, Wiley
- /166/ D.H.Kaelble, K.C.Uy (1970), J. Adhesion, 2, 50-60
- /167/ R.Käse (1983), Dent. Lab., 31, 1085-1089
- /168/ T.Kasuga, K.Nakajima (1989), Mechanical Properties of Bioactive Glass-Ceramic/Tetragonal Zirconia Composites (BTC), 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /169/ K.Kato, H.Aoki, T.Tabata, M.Ogiso (1979), Biomater. Med. Dev. Artif. Organs, 7, 291-297
- /170/ H.Kawahara, T.Makita, S.Kudo, T.Funakoshi (1983), A Composition of Restorative Material, Patent, EP 92260
- /171/ J.N.Kent (1984), in: Contemp. Biomater.: Mater. and Host Response, Clin. Appl., New Technol. and Leg. Aspects, Park Ridge, Noyes Publ., 254-301
- /172/ J.N.Kent, J.C.Bokros (1980), Dent. Clin. North Am., 24, 465-485
- /173/ S.Kihara, A.Watanabe, Y.Abe (1984), J. of the Am. Ceram. Soc., 67, C 100-C 101
- /174/ S.W.Kim, R.G.Lee, H.Oster, D.Coleman, J.D.Andrade, D.J.Lentz, D.Olsen (1974), Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 20, 449-455
- /175/ W.D.Kingery (1954), J. of Am. Ceram. Soc, 37, 42-45
- /176/ A.J.Kinloch, W.A.Dukes, R.A.Gladhill (1975), Adh. Sci. and Tech., 597-614
- /177/ J.J.Klawitter, S.F.Hulbert, J.Kent, C.Farrell, J.Bokros (1977), in: 13th Biennial Conf. on Carbon, Irvine, California, Abstr. No B-2(5), 161-162
- /178/ J.Kloubek (1974), J. Colloid Interf. Sci., 46, 185-190
- /179/ H.Knosp, M.Nowaz, M.Stümke (1981), Gold Bull., 14, 57-64
- /180/ S. Köhler, K.Retemeyer (1979), Dtsch. Gesundheitsw., 34, 2441-2444
- /181/ K.Körber, K.Ludwig (1982), Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie, Stuttgart, New York, Thieme
- /182/ K.Köster, H.Heide, R.König (1977), Z. Orthop., 115, 693-699
- /183/ P.Kollmannsperger, H.Helfmeier (1984), Dent. Lab., 32, 177-180

- /184/ P.Konzakevitch,G.Urbain (1957), J. Iron Steel Inst., 186, 167-173
- /185/ Krupp Medizintechnik GmbH, Produktinformation: Dentitan, Wisil (Postfach 102142, 4300 Essen 1)
- /186/ V.K.Kumykov,K.M.Guketlow (1985), Phys. Met. Metallogr., 56, 185-187
- /187/ V.K.Kumykov,K.B.Khokonov (1983), J. Appl. Phys., 54, 1346-1350
- /188/ S.Kushitani,H.Oonishi,M.Aono,J.Delecrin,H.Ishimaru,E.Tsuji (1989), Histological Studies of Interface Bioactive Bone Cement, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /189/ P.G.Laing,A.B.Ferguson Jr.,E.S.Hodge (1967), J. Biomed. Mater. Res., 1, 135-149
- /190/ B.R.Lang,M.E.Razzoog (1984), Artificial Teeth, Patent, US 4445863
- Lange G.L. de siehe /64/65/
- /191/ P.D.Lederman,A.Kallenberger,B.A.Rahn (1985), Quintessenz, 36, 429-439
- /192/ L.-H.Lee (1968), Adv. Chem. Ser., 87, 106-123
- /193/ K.M.Lehmann (1982), Einführung in die Zahnersatzkunde, München, Wien, Urban & Schwarzenberg
- /194/ R.I.Leininger (1965), in: Biophysical Mechanisms in Vascular Homeostasis and Intravascular Thrombosis, Ed. P.N. Sawyer, New York, Appleton, 288-294
- /195/ R.I.Leininger,D.M.Bigg (1986), in: Handbook of Biomaterials Evaluation-Scientific,Technical and Clinical Testing of Implant Materials, Ed. von Recum, New York, Macmillan Publ., 24
- /196/ Leitz GmbH, Produktinformation: Auflicht-Interferometer (Postfach 2020, 6330 Wetzlar)
- /197/ J.E.Lemons (1977), J. Oral Implantol., 7, 362-374
- /198/ W.Lindemann (1982), Dtsch. zahnärztl. Z., 37, 285-287
- /199/ L.Linder,T.Albrektsson,P.-I.Branemark,H.-A.Hansson, B.Ivarsson,U.Jönsson,I.Lundström (1983), Acta Orthop. Scand., 54, 45-52
- /200/ Y.Lipatov,A.Feinerma (1979), Adv. Colloid Interf. Sci., 11, 195-233
- /201/ M.P.Luboz,F.Vallana,P.Arru,F.Assone (1983), in: Ceramics in Surgery, Ed. P.Vincenzini, Amsterdam, Elsevier, 215-224

- /202/ D.J.Lyman, J.L.Brash, K.G.Klein (1969), in: Proc. of the Artif. Heart Progr. Conf., Nat. Inst. of Health, Bethesda, Maryland, June 9-13, 113-121
- /203/ D.J.Lyman, W.M.Muir, I.J.Lee (1965), Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 11, 301-306
- /204/ D.J.Lyman, W.I.Seare Jr. (1974), Ann. Res. Mater. Sci., 4, 415-433
- /205/ R.Marxkors, H.Meiners (1978), Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde, München, Wien, Hanser
- /206/ R.Mathys, R.Mathys Jr. (1984), in: The Cementless Fixation of Hip Endoprostheses, Ed. Morscher, Berlin, Heidelberg, Springer, 71-80
- /207/ H.J.Matzke (1981), Surface Energies of Actinide Compounds of the Fluorite and the Rocksalt Structure Using the Hertzian Indentation Method, Proc. of J.A., 11'eme Journée des Actinides, Jesolo Lido (Venezia), May 25-26
- /208/ H.J.Matzke, T.Inoue (1980), J. Nucl. Mater., 91, 205-220
- /209/ J.W.Mc Lean (1978), Wissenschaft und Kunst der Dentalkeramik, Bd.I, Berlin, Chicago, Buch- und Zeitschriftenverlag "Die Quintessenz"
- /210/ J.W.Mc Lean (1981), Wissenschaft und Kunst der Dentalkeramik, Bd.II, Berlin, Chicago, Quintessenz-Verlags GmbH
- /211/ J.W.Mc Lean (1984), Dentalkeramik, Vorträge und Diskussionen anlässlich des ersten internat. Keramik Symp., Chicago, Berlin, Quintessenz Verlags GmbH
- /212/ A.Mc Namara, D.F.Williams (1981), Biomater., 2, 33-40
- /213/ A.Mc Namara, D.F.Williams (1984), J. Biomed. Mater. Res., 18, 185-206
- /214/ M.A.Meenaghan, J.R.Natiella, J.L.Moresi, H.E.Flynn, J.E.Wirth, R.E.Baier (1979), J. Biomed. Mater. Res., 13, 631-643
- /215/ M.A.Meenaghan, J.R.Natiella, J.L.Moresi, H.E.Flynn, J.E.Wirth, R.E.Baier (1979), J. Biomed. Mater. Res., 13, 631-643
- /216/ E.Merian (1984), Metalle in der Umwelt-Verteilung, Analytik und biologische Relevanz, Weinheim, Verlag Chemie
- /217/ E.Meyer (1981), Dtsch.zahnärztl. Z., 36, 265-269
- /218/ E.Meyer, K.Eichner (1980), Dtsch. zahnärztl. Z., 35, 864-869

Micheli S.M. de siehe /66/

- /219/ J.J.Misiak, J.N.Kent, R.F.Carr, C.J.Saal (1983), The Inflammatory Response to Different Shaped Hydroxyapatite Particles Implanted in Soft Tissue, Birmingham, Alabama, 9th Ann. Meeting Soc. Biomater., 23
- /220/ D.W.Mitchell, S.P.Mitoff, V.F.Zackay, J.A.Pask (1952), The Glass Industry, 33, 453-523
- /221/ H.J.Müller (1980), Biomater., Med. Dev. A. Artif. Organs, 8, 59-87
- /222/ L.E.Murr (1975), Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, London, Addison-Wesley Publ.
- /223/ D.Nathanson, L.Gettleman, P.Schnittman, G.Shklar (1978), J. Biomed. Mater. Res., 12, 13-33
- /224/ H.Newesely (1983), Naturwiss., 70, 324-331
- /225/ P.Nikolopoulos (1974), Bestimmung von Grenzflächenenergien für Oxid-Metall-Kombinationen, Dissertation, Universität Karlsruhe
- /226/ P.Nikolopoulos (1985), J. Mater. Sci., 20, 3993-4000
- /227/ P.Nikolopoulos, D.Sotiropoulou, G.Ondracek (1988), J. Therm. Anal., 33, 633-642
- /228/ E.Nyilas, W.A.Morton (1977), J. Biomed. Mater. Res. Symp., 8, 51-68
- /229/ W.J.O'Brien, R.G.Craig (1985), Ceram. Eng. Sci. Proc., 6,
- /230/ M.Ogino, L.L.Hench (1980), J. Non-Crystall. Solids, 38 & 39, 673-678
- /231/ M.Ogino, F.Ohuchi, L.L.Hench (1980), J. Biomed. Mater. Res., 14, 55-64
- /232/ G.Ondracek (1979), Werkstoffkunde Leitfaden für Studium und Praxis, Grafenau/Württ., Expert
- /233/ G.Ondracek (1985), Die Umschau, 7, 400-404
- /234/ G.Ondracek (1988), Keram. Z., 40, 169-176
- /235/ H.Oonishi, E.Tsuji, H.Ishimaru, M.Yamamoto, J.Delecrin (1989), Comparative Effects of HAP Coated on Flat and Porous Metal Surfacers, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /236/ J.F.Osborn (1985), Implantatwerkstoff Hydroxylapatitkeramik, Berlin, Chicago, Quintessenz Verlags-GmbH
- /237/ J.F.Osborn, H.Newesely (1980), in: Dental Implants, Materials and Systems, Ed. Heimke, München, Wien, Hanser, 111-123

- /238/ D.K.Owens,R.C.Wendt (1969), J. Appl. Polym. Sci., 13, 1741-1747
- Palma V.A. de siehe /68/
- /239/ N.M.Parikh (1958), J. Am. Ceram. Soc., 41, 18-22
- /240/ J.B.Park (1984), Biomaterials Science and Engineering, New. York, London, Plenum
- /241/ M.Pawlak (1984), Fachwörterbuch der Medizin, Herrsching, Pawlak Verlagsgesellschaft
- Pelt A.W.J. van siehe /282/
- /242/ Pentax Handelsgesellschaft mbH, Produktinformation: Apaceram (Medizintechnik/New Ceramics, Julius-Vosseler-Str. 104, 2000 Hamburg 54)
- /243/ F.Pernot,R.Rogier (1989), Glass-Ceramic-Metal Composites for Orthopaedic Applications.Study of Elastic and Thermal Properties, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg, 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /244/ H.Pilawski (1983), Dent. Lab., 31, 791-796
- /245/ H.Plenk Jr.,G.Pflüger,S.Schider,N.Böhler,F.Grundschober (1984), in: The Cementless Fixation of Hip Endoprostheses, Ed. E.Morscher, Berlin, Heidelberg, Springer, 174-177
- /246/ A.S.Posner,N.C.Blumenthal,F.Betts (1984), in: Phosphate Minerals, Ed. Nriagu,Moore, Berlin, Heidelberg, Springer, 330-350
- /247/ M.Pourbaix (1984), Biomater., 5, 122-134
- /248/ P.Predecki,J.E.Stephan,B.A.Auslaender,V.L.Mooney,K.Kirkland (1972), J. Biomed. Mater. Res., 6, 375-400
- /249/ P.P.Pugachevich (1968), in: Experimental Thermodynamics, Bd.II, Ed. Mc Cullough,Scott, London, Butterworth, 991-1021
- Putter C. de siehe /69/70/71/
- Radnoth M. von siehe /283/
- /250/ S.K.Rhee (1973), Mater. Sci. and Eng., 11, 311-318
- /251/ W.C.Richardson Jr.,S.F.Hulbert,J.J.Klawitter,B.W.Sauer (1974), Washington D.C., NBS Special Publ., 415, 37-44
- /252/ J.E.Ritter,M.S.Burton (1967), Trans. Met. Soc. AIME, 239, 21-26
- /253/ J.Ross Jr.,L.J.Greenfield,R.L.Bowman,A.G.Morrow (1961), in: Prosthetic Valves for Cardiac Surgery, Ed. Merendino, Illinois, Springfield, 212-223

- /254/ H.Roth,W.Müller,B.Spiessl (1984), Schweiz. Mschr. Zahnmed., 94, 222-227
- /255/ A.P.Rowe,W.C.Bigelow,K.Asgar (1974), J. Dent. Res., 53, 325-333
- /256/ D.M.Roy,L.E.Drafall,R.Roy (1978), Phase Diagr.s, 5, 185-239
- /257/ H.G.Rudelt,K.Donath (1989), In Vivo Study of Epithelial Reactions and Mechanical Strength of Zirconia in Combination with HA-Ceramics, 2nd Intern. Symp. on Ceram. in Med., Heidelberg 10-11 Sept., Europ. Soc. for Biomater.
- /258/ E.Ryshkevitch (1960), Oxide Ceramics, New York, London, Academic Press
- /259/ H.Salmang,H.Scholze (1968), Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, Berlin,Heidelberg, Springer
- /260/ P.N.Sawyer,W.H.Brattain,P.J.Boddy (1965), in: Biophysical Mechanisms in Vascular Homeostasis and Intravascular Thrombosis, Ed. P.N.Sawyer, New York, Appleton, 337-348
- /261/ P.N.Sawyer,S.Srinivasan (1969), Proc. Artif. Heart Progr. Conf., Washington D.C., June 9-13, 243-256
- /262/ P.N.Sawyer,S.Srinivasan,P.S.Chopra,J.G.Martin,T.Lucas,C.B.Burrowes,L.Sauvage (1970), J. Biomed. Mater. Res., 4, 43-55
- /263/ A.S.Skapski (1956), Acta Met., 4, 576-585
- /264/ I.R.Scud,J.W.Mc Lean,P.Hotz (1977), J. Dent. Res., 56, 1067-1069
- /265/ H.Schebela (1984), Dent. Lab., 32, 169-174
- /266/ S.Schider,H.Bildstein (1980), Biomater., 13-20
- /267/ H.Scholze (1977), Glas: Natur,Struktur und Eigenschaften, Berlin, Heidelberg, Springer
- /268/ A.Schroeder,O.Pohler,F.Sutter (1976), Schweiz. Mschr. Zahnheilk., 86, 713-727
- /269/ A.Schroeder,E.van der Zypen,H.Stich,F.Sutter (1986), J. Oral Max. Fac. Surg., 9, 15-25
- /270/ G.H.Schumacher,H.Schmidt (1983), Anatomie und Biochemie der Zähne, Stuttgart, New York, Fischer
- /271/ V.K.Semechenko (1961), Surface Phenomena in Metals and Alloys, New York, London, Pergamon

- /272/ M.Semlitsch (1986), Classic and New Titanium Alloys for Production of Artificial Hip Joints, Symp. of the Inst. of Met. "Designing with Titanium", University of Bristol, 7-9 July 1986 and Intern. Conf. of Titanium Dev. Assoc. "Titanium Products and Applications", San Francisco, 19-22 Oct.
- /273/ Setaram, Produktinformation: Wärmeflußkalorimeter (101-103, rue de Seze, 69451 Lyon Cedex 6, France)
- /274/ D.C.Smith,D.F.Williams (1982), Biocompatibility of Dental Materials, Vol.IV, Florida, CRC Press
- /275/ J.A.Spadaro (1977), Clin. Orthop., 122, 325-332
- /276/ D.E.Steflik,R.V.J.Mc Kinney,D.L.Koth,B.B.Singh (1984), Scanning Electron Microsc., 2, 547-555
- /277/ S.Steinemann (1973), in: Die operative Behandlung der Verletzungen des Gesichtsschädels, Ed. K.Schuchardt, Stuttgart, Thieme, 50-56
- /278/ W.H.Sutton,E.Feingold (1966), Mater. Sci. Res., 3, 577-611
- /279/ P.W.Tasker,A.M.Stoneham (1984), Ceramic Surfaces and Surface Treatments, British Ceram. Proc. No 34, Brit. Ceram. Soc., 1-18
- /280/ F.R.Tolmon,J.G.Wood (1956), J. of Sci. Instr., 33, 236-244
- /281/ B.M.Tracy,R.H.Doremus (1984), J. Biomed. Mater. Res., 18, 719-726
- /282/ A.W.J.van Pelt,H.P.de Jong,H.J.Busscher,J.Arends (1983), J. Biomed. Mater. Res., 17, 637-641
- /283/ M.von Radnoth (1970), Dtsch. zahnärztl. Z., 25, 259-264
- /284/ E.Wäsch (1972), Kristall. und Tech., 7, 187-195
- /285/ W.Wagner (1984), in: Enossale Implantationen in der Zahnheilkunde, Ed. Tetsch, München, Hanser, 26
- /286/ H.Waisbrod,H.U.Gerbershagen (1986), Arch. Orthop. Trauma Surg., 105, 298-301
- /287/ M.M.Walker (1977), An Investigation into the Bonding Mechanims of Bioglas, MC Thesis, University of Florida
- /288/ R.Warren (1977), in: Institutionen för Konstruktionsmaterial I, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Department of Engineering Metals, R 305/77
- /289/ R.Warren (1978), Acta Met., 26, 1759-1769
- /290/ D.W.G.White (1968), Met. Rev., 13, 73-96

- /291/ H.G.Willert,G.H.Buchhorn (1984), in: The Cementless Fixation of Hip Endoprostheses, Ed. Morscher, Berlin, Heidelberg, Springer, 29-38
- /292/ D.F.Williams (1980), Phys. in Med. a. Biol., 25, 611-636
- /293/ D.F.Williams (1981), Biomater., 2, 133-146
- /294/ D.F.Williams,I.N.Askill,R.Smith (1985), J. Biomed. Mater. Res., 19, 313-320
- /295/ J.Wirz,S.Steinemann (1987), Phillip J. für restaur. Zahnmed., 2, 81-85
- /296/ H.Wolf (1981), Dtsch. Gesundheitsw., 36, 626-630
- /297/ S.Wu (1973), J. Adhesion, 5, 39-55
- /298/ F.A.Young,J.C.Keller (1984), Eng. Med., 13, 203-206
- /299/ F.A.Young;C.H.Kresch,M.Spector (1978), Mechanical Properties of the Bone-Implant Interface for Porous Titanium and Polymeric Implants, in: BES, 71th Scientific Meeting, 3rd Conf. on Mater. for Use in Med. and Biol., Mechanical Prop. of Biomater., 13-15 Sept. and Bioceram. Symp., 16 Sept., Univ. of Keele
- /300/ F.A.Young,M.Spector,C.H.Kresch (1979), J. Biomed. Mater. Res., 13, 843-856
- /301/ L.Zagar,W.Bernhardt (1966), Beitrag zur Frage der Binde-fähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermets, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr.1733, Köln, Opladen, Westdeutscher Verlag
- /302/ K.Zetner,H.Plenk Jr.,H.Strassl (1980), in: Dental Implants, Materials and Systems, Ed. Heimke, München, Wien, Hanser, 15-20
- /304/ A.A.Zierold (1924), Arch. Surg., 9, 365-412