

5 Diskussion

5.1 Fehlerdiskussion

5.1.1 Eignung der Messmethode

5.1.1.1 Zugversuch

Der Zugversuch selbst ist seit 1975 in der DIN 50 145 als zerstörendes Prüfverfahren für metallische Werkstoffe vom deutschen Normenausschuss erarbeitet worden. Bis 1991 ist er in seinen Grundzügen erhalten und zur Norm 10002 umgearbeitet worden [11]. Er hat sich zur Ermittlung der Materialkenngrößen Elastizitätsmodul, Dehngrenze, Bruchfestigkeit und Zugfestigkeit bewährt. Im Bereich der Fehlerdiskussion ist hier nur ein nicht erheblich ins Gewicht fallender Fehler zu finden, der im unteren Prozentbereich liegt. Durch Verwendung geeigneter Kraftmessdosen konnte das Messen in Extrembereichen vermieden werden. In diesen Bereichen steigt der Messfehler stark an. Ergebnisse können dann lediglich tendenziell bewertet werden.

5.1.1.2 EDX-Analyse

Zur quantitativen Bestimmung von Legierungsbestandteilen ist in der vorliegenden Arbeit die EDX-Analyse eingesetzt worden. Da die EDX-Analyse nur eine punktuelle Oberflächenmessung vornimmt, ist die Zusammensetzung in der Tiefe einer Legierung nicht zu ermitteln. Es können erhebliche Abweichungen des Gesamtkörpers im Gegensatz zur Oberfläche vorliegen. Untersuchungen von WICHMANN und Mitarbeitern, die die EDX-Analyse der ICP-MS-Analyse gegenüberstellten, weisen auf die Möglichkeit der reproduzierbaren und simultanen Multi-Element-Nachweismethode bei ICP-MS-Analysen hin [79]. Hier wird durch ein nasschemisches Verfahren die Probe aufgeschlüsselt und anschließend mit einer Argon-Plasma-Flamme thermisch atomisiert. Mit der ICP-Analyse kann, im Gegensatz zur EDX-Analyse, das gesamte Materialvolumen erfasst werden [79].

5.1.2 Fehler bei der Probenherstellung

Zur Durchführung des Zugversuches wurden, wie im Schrifttum erläutert, fehlerfreie Proben definierter Geometrie benötigt.

Mit Hilfe einer Stoppuhr wurde der Gussvorgang exakt ausgelöst. Fehler konnten hier gering gehalten werden. Die erstellten Prüfkörper mussten für die weitere Versuchsanordnung getrennt und anschließend mit der zu testenden Fügemethode wieder zusammengefügt werden. Auf eine Längenausmessung der Prüfkörper nach dem Wiederausfügen wurde verzichtet. Der Focus ist auf die Dicke der Fügestelle zu richten, die mit einem Fehler von $3 \pm 0,1$ mm ausgemessen wurde. Ein Fehler der Schublehre wird als gering eingestuft. Er beträgt erfahrungsgemäß ca. 1 %.

Das Löten von Hand stellt die größte Fehlerquelle trotz visueller Überprüfung der Lotnaht dar. Auch bei der Durchführung der Lasernaht liegt ein wesentlicher Fehler vor, da die Stoß auf Stoß gelaserten Serien ebenfalls von Hand verlasert wurden. Für die in Kunstspeichel eingelagerten Prüfkörper konnte die angefertigte Korrosionslösung durch pH-Papier in regelmäßigen Abständen auf ihre Richtigkeit überprüft werden.

5.1.3 Vergleich der Messfehler

In einer Gesamtbetrachtung sind Fehler bei der Probenherstellung denen bei der Erstellung der Messergebnisse im Zugversuch und in der EDX-Analyse gegenüberzustellen. Aufgrund der angewendeten mechanischen Methoden sowie der entstandenen Werte, die sich größtenteils mit denen in der Literatur decken, sind die Messfehler gering.

Bei Betrachtung der Variationskoeffizienten, die bei den unbearbeiteten Proben 4 %, bei der gelöteten Serie 4 39 % und bei Serie 3 18,4 % betragen, sind erhebliche Abweichungen, also große Fehler festzustellen.

Die Variationskoeffizienten der sowohl stumpf als auch mit Zulegematerial gelaserten Prüfkörper stellen sich von 9,3 % (Serie 6) als sehr gut, bis 24,8 % (Serie 10) mit dem höchsten Wert auch als relativ variabel dar. Es ist festzustellen, dass die manuellen Verarbeitungsschritte die größten Fehlerquellen darstellen.

5.2 Diskussion der Messwerte

Die von KAPPERT im Zugversuch erreichten 1000 MPa konnten durch Laserschweißen, unabhängig davon, ob stumpf oder mit Zulegematerial geschweißt wurde, in der vorliegenden Versuchsanordnung nicht erreicht werden. Versuchsergebnisse von KAPPERT, der Palladium mit Palladium (Albabond E) verlaserte, lagen im Vergleich zu den ungefügten Prüfkörpern nur um ca. 10 % höher. Aus den Angaben seiner Arbeit konnte ermittelt werden, dass er mit einem Laserschweißgerät der Fa. Haas bei 1300 V und einer Fokussierungsstufe von 6 sowie einer Impulslänge von 2,5 ms gearbeitet hat [33].

In der vorliegenden Arbeit ergab sich für das Neumaterial der Serie 1 eine mittlere Zugfestigkeit von 829 ± 31 MPa. Bei Serie 2 aus Altmaterial (ebenfalls ungefügt) ließen sich für die mittlere Zugfestigkeit 838 ± 34 MPa ermitteln.

Die gelötete Serie 3, vor chemischer Belastung, genügte mit 4 von 8 Prüfkörpern den geforderten minimalen Zugfestigkeitsansprüchen von 350 MPa (nach DIN EN 29333). Damit wurden 42 % (349 ± 64 MPa) der Zugfestigkeit der unbehandelten Serie 1 (ebenfalls nicht in Kunstspeichel eingelagert) erreicht. 40 % (335 ± 131 MPa) der Festigkeit der Serie 1 konnten bei Serie 4 festgestellt werden, wobei nur 3 Prüfkörper die minimalen Zugfestigkeitswerte erreichten.

Bei den Stoß auf Stoß gelaserten Serien 5 bis einschließlich 8 lagen die Ergebnisse des Zugversuches der aus Neumaterial bestehenden Prüfkörper teilweise über 100 MPa höher als die der aus Altmaterial vergleichbar behandelten. Im Vergleich zu den unbearbeiteten Serien wurden bis zu 77 % (Serie 5) bzw. bei Serie 6, also nach chemischer Belastung, 82 % (682 ± 63 MPa) erreicht.

Die mit Zulegematerial verarbeiteten Prüfkörper aus Neumetall erreichten eine Zugfestigkeit von 78% (649 ± 103 MPa) vor chemischer Belastung und 69 % nach chemischer Belastung.

5.2.1 EDX-Messwerte

Der erhöhte Anteil von Oxidbildnern an der Metalloberfläche ist durch Oxidationsvorgänge zu erklären. Es kommt zur Anreicherung unedler Legierungsbestandteile sowie ihrer Oxide. Dies ist, wie im Schrifttum erklärt, auf die Spannungsreihe der Metalle zurückzuführen. Unedlere Metalle gehen eher in

Lösung. Zusätzlich ist die Messmethode natürlich ausschlaggebend für die Ergebnisse. Durch die Auswahl des Elektrolyten (0,1 mol/l Natriumchlorid und 10,4 ml/l Milchsäure bei 36 °C) mit niedrigem pH-Wert wurde im Vergleich zu natürlichem Speichel eine sehr aggressive Umgebung geschaffen.

Die EDX-Analyse in der Fügezone ergab eine erhebliche Elementverschiebung für die gelöteten Serien vor und auch nach Kunstspeichelexposition. Gallium und Indium reduzierten sich nach der sechsmonatigen Einlagerungszeit um teilweise 1 % - 3 %.

Für die gelaserten Prüfkörper konnten im Vergleich nur geringfügige Verschiebungen der unedlen Legierungsbestandteile und ihrer Oxide festgestellt werden. Indium erhöhte sich in den vier Stoß auf Stoß gelaserten Serien jeweils von 4 % auf 5 %, bei Ruthenium und Gallium blieb die Konzentration davor und danach gleich.

Lichtmikroskopisch konnten weder an den gelöteten noch an den gelaserten Probekörpern Korrosionserscheinungen festgestellt werden. Der unterschiedliche Gehalt an Indium und Gallium deutet jedoch auf eine erhöhte Reaktionsbereitschaft der gelöteten Serien gegenüber den gelaserten hin.

Eine Änderung der Zugfestigkeit, die im Diagramm Abb.5 zwischen Serie 1 und 2 deutlich wird, kann eventuell mit dem leicht erhöhten Anteil von Gallium, das die Härte und Bruchdehnung erhöhen kann, erklärt werden. Korrelierend mit dem sinkenden Anteil an Indium, welches reduzierend auf die Bruchdehnung wirkt, kann eine Verbindung zu den Zugfestigkeitsergebnissen gefunden werden [58].

5.2.2 Gelötete Prüfkörper

Die im Diagramm (Abb. 5) dargestellten Zugversuchswerte zeigen deutlich die niedrigsten Zugfestigkeitswerte bei den gelöteten Serien. Diese Ergebnisse fordern jedoch nicht die generelle Vermeidung von gelöteten Verbindungen, denn wird die DIN EN 29333 betrachtet, wird dort eine minimale Zugfestigkeit von 350 MPa gefordert, die im durchgeführten Zugversuchsverfahren 50 % der Prüfkörper erreichen konnten [12]. Dennoch ist, wie im Schrifttum erläutert, eine erheblich hohe Streuung der Werte vorzufinden. Gegenüber den anderen gefügten Serien erreichen die gelöteten Serien deutlich die niedrigsten Zugfestigkeitswerte. Alle Zugproben rissen, wie schon KLAGGES feststellte, in der Lotnaht [34]. Diese Tatsache ist bei näherer Betrachtung der Bruchflächen nicht nur auf eine unsachgemäße Durchführung der Lötung zurückzuführen. Abb. 9 zeigt die Probe 5 mit dem besten

Wert der Serie 3 (Neumaterial gelötet, nicht korrodiert). Hier ist deutlich das geschossene Lot zu erkennen, das sich zu beiden Seiten der Bruchnaht darstellt. An weiteren Prüfkörperoberflächen sind jedoch auch deutlich Fehler beim Lötvorgang festzustellen, die sich in Lunkern widerspiegeln, die die Lotnaht schwächen. (Abb. 13 Serie 4 Probe 3 medianer Wert). Auch zu kalt abgelaufene Lötvorgänge konnten erkannt werden (Abb. 14 Serie 4 Probe 8 schlechtester Wert).

Die quantitative Analyse der Lotnaht verdeutlicht gegenüber dem Neu- und auch Altmaterial die durch den Lötprozeß veränderte Zusammensetzung der Oberfläche. In diesem Zusammenhang wird damit nicht nur die Gefahr der Korrosion erhöht, sondern es ist auch fraglich, inwiefern die Senkung der Oxidbildner Indium und Gallium sich auf den Keramik-Metall-Verbund auswirkt. Dies wäre in weiterführenden Abscherversuchen zu klären.

5.2.3 Lasergeschweißte Prüfkörper

Beim Verschweißen von Werkstoffen ohne einen Zusatzwerkstoff (also Stoß auf Stoß) erstarren die über den Liquiduspunkt erwärmten Metalle in einer gußgefügeartigen Struktur. Bei geeigneter Einstellung der Schweißparameter ist das Gefüge dicht und im allgemeinen kontaminationsfrei. Beachtet werden muss jedoch Gas, das im Metall gelöst sein kann und bei ungenügend eingestellten Schweißparametern als Gaslunker im Nahtbereich erscheint [67].

Dies ist an der Bruchfläche der Serie 5 Probe 8 (bester Wert der Serie) trotz guter Zugfestigkeitsergebnisse mit 733,6 MPa festzustellen.

Die Probe 5 medianer Wert der Serie 5 stellt sich jedoch an der Bruchoberfläche homogen dar und konnte nicht den höchsten Wert im Zugversuch erreichen.

Im Pulsbetrieb des Lasers wird wegen der impulsförmig emittierten Energie die Probe punktuell aufgeschmolzen, so dass die Schweißnaht durch das Überlappen der einzelnen Schmelzzonen der Schußfolge entsteht sowie durch die Bewegung der Probe bei relativer Geschwindigkeit zum Laserstrahl. Durch hohe Leistungen des Lasers kann es neben den Gaslunkern zu Wirbelungen in der Schweißnaht kommen. Dies lässt auf eine gute Durchmischung der Probematerialien schließen. Weiterhin ist bei den gepulsten Lasern mit einer Pulslänge von max. 16 ms von einem Abschreckungseffekt zu sprechen. Im Gefüge ist dies durch eine relativ scharfe

Abgrenzung zwischen der Schweißnaht und dem nichtbestrahlten Material zu erkennen.

In diesem Grenzbereich sind auch Porositäten zu finden, die durch das Verdampfen unedler Legierungsbestandteile mit niedrigen Schmelz- und Siedepunkten entstehen.

Diese verdampfen daher selektiv aus der Legierung [72].

An sämtlichen Probenoberflächen der Serien 5 - 8 konnte dies festgestellt werden.

5.2.4 Vergleich gelötete und lasergeschweißte Prüfkörper

Ohne Ausnahme konnten alle lasergeschweißten Prüfkörper gegenüber den gelöteten von ca. 150 MPa bis zu ca. 330 MPa höhere Zugfestigkeitsergebnisse erreichen. Die Standardabweichungen waren jedoch ebenso wie bei den gelöteten Serien sehr variabel. Werden die Stoß auf Stoß gelaserten Serien (5-8) verglichen, so ist deutlich eine gesteigerte Festigkeit im Zugversuch bei den aus Neumaterial gegenüber denen aus Altmaterial bestehenden festzustellen. Der 5-fache Aufschmelzvorgang hat sehr wahrscheinlich die Gefügestruktur der Legierung negativ beeinflusst.

Eine Beeinflussung der Verbundzone durch das Korrosionsmedium kann in Bezug auf die Zugfestigkeit nicht festgestellt werden, da beide eingelagerten Serien (6 und 8) höhere Werte erzielten als die gleichartig behandelten nicht korrodierten Serien. Damit werden Versuche von SCHWARZ bestätigt, die an lasergeschweißten Fügezonen im Vergleich zu gelöteten zu deutlich späteren Zeitpunkten Korrosionsangriffe feststellte.

Eine erhöhte Zugfestigkeit aufgrund der Verwendung von artgleichem Zuglegematerial konnte bei gleicher Laser-Parameterwahl nicht erreicht werden. Die Prüfkörper verhielten sich im Zugversuch ähnlich denen der Stoß auf Stoß gelaserten, die Standardabweichung war jedoch deutlich höher. Damit werden Versuche von van BENTHEM und VAHL bestätigt, die bei Spaltbreiten über 0,2- 0,5 mm empfehlen, ein komplettes Gussstück einzusetzen, um Stabilität zu erreichen bzw. bei Versuchen mit Zulegematerial im Gegensatz zu Stoß auf Stoß verlaserten Prüfkörpern geringere Zugfestigkeitswerte erhielten [23, 74]. Aufgrund des Einbringens von Zulegematerial sind Lufteinschlüsse erhöht, die sich nicht nur negativ auf die Zugfestigkeit auswirken, sondern durch die erhöhten Porositäten stärker vom Korrosionsmedium angegriffen werden [73]. In den vorliegenden

Ergebnissen sind diese Effekte an Serie 9 und 10 nach Einlagerung in die Elektrolytlösung zu erkennen (siehe Diagramm der Zugfestigkeit). Auch zeigten sich wie z. B. in Abb. 28 der Serie 9 Gaslunker, die wahrscheinlich durch das Aufschweißen mit Zulegematerial und damit mehrmaligem Überschweißen entstanden sind.

5.2.5 Klinische Hinweise

Der Lötvorgang als Fügemethode wird nach wie vor seine Anwendung finden. Schnelle Dienstleistung am Patienten und immer weiter im Vordergrund stehender Konkurrenzkampf zwischen den Praxen sowie eine zusätzliche Einnahmequelle in Form eines Praxislabor wird diese Fügemethode bestehen lassen. Aufgrund räumlicher Bedingungen und der Größe des Gerätes sowie hoher Anschaffungskosten ist selten oder nie ein Lasergerät in einem Praxislabor zu finden.

Dennoch sprechen die vorliegenden Ergebnisse dafür, das Löten möglichst zu vermeiden, weil es Korrosion begünstigen und Metall-Keramik-Haftung negativ beeinflussen kann und, wie sich im Zugversuch zeigte, teilweise nicht reproduzierbare und erniedrigte Werte gegenüber den gelaserten Prüfkörpern erzielte.

Im Ergebnis sind in der EDX-Analyse und im Zugversuch die gelaserten Prüfkörper den gelöteten überlegen, das heißt, sie kommen den nicht getrennten Prüfkörpern am nächsten.

Im klinischen Bezug wird die Fügemethode gefordert, die lang anhaltend hoher Belastbarkeit in Form von Kaukraft und dauerhafter Einwirkung durch Speichel widerstehen kann. Mit Anwendung des Laserschweißgerätes kann Haltbarkeit unter chemischer Belastung erreicht werden und sollte daher fortschreitend praktiziert werden. Da Fehler beim Lasern außerdem relativ klein bleiben, liefert diese Methode verlässlichere Fügeergebnisse.

5.2.6 Schlussfolgerung

In der Zusammensetzung von 1-mal (Neumaterial) und 5-mal (Altmaterial) vergossenem BegoPal® 300 liegen nach den Messungen der EDX-Analyse teilweise nur 1 %ige oder keine Abweichungen vor.

Werden die gelöteten Prüfkörper mit den ungelöteten in der EDX- Analyse verglichen, ist die Elementverteilung der Legierungsbestandteile an den gelöteten Proben erheblich verändert.

Im Vergleich der Stoß auf Stoß gelaserten Prüfkörper und x-förmig zueinander gefügten Prüfkörper ist kein Unterschied in der EDX-Analyse festzustellen.

Die unbearbeiteten Serien 1 (Neumaterial) und 2 (Altmaterial) erreichten eine mittlere Zugfestigkeit von 829 ± 31 MPa bzw. 838 ± 34 MPa, die von keiner Fügemethode im Zugversuch erreicht wurde. Im Vergleich zueinander weisen die beiden Serien keine erheblichen Unterschiede in ihrer Zugfestigkeit auf.

Im Zugversuch der Serien 5/6 Neumaterial versus 7/8 Altmaterial Stoß auf Stoß gelasert ergibt sich eine erhöhte Zugfestigkeit von bis zu 100 MPa für die Probekörper aus Neumaterial.

Die gelöteten Serien erreichen 40 % - 42 % der Zugfestigkeit der unbearbeiteten Prüfkörper, während alle anderen Fügemethoden zwischen 69 % bis zu 82 % der Festigkeit der unbearbeiteten Prüfkörper erreichen.

Die mit Zulegematerial verarbeiteten Prüfkörper konnten hinsichtlich des Zugversuches keine Vorteile gegenüber den Stoß auf Stoß gelaserten Prüfkörpern aufweisen. Die Standardabweichung und der Variationskoeffizient der x-förmig zueinander gefügten Serien ist variabler als der der Stoß auf Stoß gelaserten Serien. Es besteht ein Einfluss der Verarbeitung des Materials und der Anwendung der Form der zu fügenden Probekörperoberflächen auf die Zugfestigkeit bei der Anwendung des Lasers.