

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 61 K / 303 602 0

(22) 09.06.87

(44) 11.01.89

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

(72) Tiller, Hans-Jürgen, Prof. Dr., DD; Magnus, Brigitte, DD; Göbel, Roland, Dr., DD; Wowra, Hans-Jürgen, DD; Hilpmann, Bernd, DD; Schmidt, Albert, DE

(54) Dental-Verbundwerkstoffe und Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes

(55) Dental-Verbundwerkstoff, Zahnersatz, Edelmetall-Trägerschicht, silanisierte Deckschicht, Wärmeschutzschicht aus Metall

(57) Die Erfindung betrifft einen Dental-Verbundwerkstoff und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes. Der Verbundwerkstoff soll insbesondere für Zahnersatz Verwendung finden. Er besteht aus einer Trägerschicht, die mindestens 20 Gew.-% Silber und mindestens 20 Gew.-% Palladium enthält, wobei die Summe dieser beiden Anteile mindestens 50 Gew.-% beträgt. Zwischen der Oberfläche des Trägers und der Deckschicht ist eine 10 bis 150 nm dicke Wärmeschutzschicht aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold angeordnet. Die Deckschicht besteht aus silanisiertem Silizium oder Siliziumoxid.

Patentansprüche

1. Dental-Verbundwerkstoff, insbesondere für Zahnersatz, mit einer Edelmetall enthaltenden Trägerschicht, deren Oberfläche mit einer silanisierten Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Deckschicht, die ihrerseits eine Kunststoff-Schicht trägt, beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (1) mindestens 20 Gewichts-% Silber und mindestens 20 Gewichts-% Palladium enthält und die Summe des Gewichts an Palladium und Silber mindestens 50 Gewichts-% beträgt und daß zwischen der Oberfläche des Trägers (1) und der Deckschicht (3) eine 10 bis 150 nm dicke Wärmeschutzschicht (2) aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold angeordnet ist.
2. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (4) der Wärmeschutzschicht (2) zwischen 15 und 75 nm beträgt.
3. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (4) der Wärmeschutzschicht (2) zwischen 20 bis 55 nm beträgt.
4. Dental-Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschutzschicht (2) aus Zinn, Chrom oder Silber besteht.
5. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschutzschicht (2) eine Chrom-Schicht ist.
6. Dental-Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschutzschicht (2) eine elektrolytisch aufgebraute Schicht ist.
7. Dental-Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die der Wärmeschutzschicht (2) zugewandte Oberfläche des Trägers (1) aufgerauht ist.
8. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenrauigkeit im Bereich von 1 bis 8 μm liegt.

9. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenrauigkeit im Bereich von 3 bis 5 μm liegt.
10. Dental-Verbundwerkstoff nach Anspruch 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschutzschicht (2) eine Chrom-Schicht ist mit einer Dicke (4) von 30 bis 55 nm.
11. Verfahren zur Herstellung eines Dental-Verbundwerkstoffes ~~nach einem der Ansprüche 1 bis 11~~, bei dem auf einer Edelmetall enthaltenden Trägerschicht zunächst eine silanisierte Silizium oder Siliziumoxid enthaltende Deckschicht und anschließend auf die Deckschicht eine Kunststoff-Schicht aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Träger, der mindestens 20 Gewichts-% Silber und mindestens 20 Gewichts-% Palladium enthält bereitgestellt wird, wobei die Summe des Gewichtes an Palladium und Silber mindestens 50 Gewichts-% beträgt und daß vor Aufbringen der Deckschicht eine zwischen 10 und 150 nm dicke Wärmeschutzschicht aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold auf den Träger aufgebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschutzschicht elektrolytisch aufgebracht wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

263700

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Dental-Verbundwerkstoff, insbesondere für Zahnersatz, mit einer Edelmetall enthaltenden Trägerschicht, deren Oberfläche mit einer Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Deckschicht, die ihrerseits eine Kunststoff-Schicht trägt, beschichtet ist sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes, bei der auf einer Edelmetall enthaltenden Trägerschicht zunächst eine silanisierte Silizium- oder Siliziumoxid enthaltende Deckschicht und anschließend auf die Deckschicht eine Kunststoff-Schicht aufgebracht wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Eine Vorrichtung, die verfahrensgemäß betrieben wird und mit der solche Dental-Verbundwerkstoffe aufbaubar sind, ist aus der DE-OS 34 04 894 bekannt. Mittels einer solchen Vorrichtung werden edelmetallhaltige Dentalprothesenteile mit einer Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Schicht abgedeckt, bevor auf diese Deckschicht beispielsweise eine Verblendung aus Kunststoff aufgebracht wird. Durch diese Deckschicht wird eine große Haftfestigkeit des darauf aufgetragenen Kunststoffes erreicht.

Wie auch in der Beschreibungseinleitung der DE-PS 34 03 894 zum Stand der Technik angegeben ist, ist aus der US-PS 4,364,731 bekannt, metallische Dentalprothesenteile mit einer Siliziumoxid-Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zur Beschichtung wird eine im Höchstfrequenzbereich arbeitende Magnetron-Sputtervorrichtung empfohlen, mit der das Siliziumoxid von hochreinem Quarzglas abgesputtert und in einer Vakuumkammer auf dem Dentalprothesenteil abgeschieden wird.

Die in der DE-PS 34 03 894 beschriebene Vorrichtung hat sich im praktischen Einsatz gut bewährt, da entsprechend beschichtete Dentalprothesenteile eine hohe Haftfestigkeit der Kunststoffschicht, beispielsweise einer Verblendschicht, die aus Opaker (Decklack) und Kunststoff besteht, zeigen.

Es hat sich herausgestellt, daß Dentalprothesenteile mit einer derartigen Kunststoff-Verblendung, die auf einem Träger mit einem hohen Anteil an Silber und Palladium aufgebaut sind und auf den eine Silizium oder Siliziumoxid enthaltende Deckschicht aufgebracht ist, zwar gegenüber Trägern ohne einer solchen Deckschicht eine verbesserte Haftfestigkeit der darauf aufgetragenen Kunststoffschicht zeigen, jedoch nicht in der Größenordnung, die mit aus anderen Metallen aufgebauten Trägern erzielbar ist. Eine Erklärung für diese geringere Haftfestigkeit ist darin zu sehen, daß durch die hohen Temperaturen, die beim Aufbringen der Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Deckschicht mit einem Flammhydrolyse-brenner kurzzeitig auf die obere Schicht des Trägers einwirken, eine Entmischung des Silber-Palladium-Verbundes auftritt. Diese verminderten Hafteigenschaften wurden insbesondere an Dentalliegierungen beobachtet, die einen hohen Anteil an Silber im Bereich von 40 bis 75 Gewichts-% und einen Anteil von Palladium von 20 bis 30 Gewichts-% aufweisen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Dental-Verbundwerkstoff, dessen Anwendung bei Zahnersatzteilen eine wesentlich erhöhte Lebensdauer dieser Teile garantiert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen Dental-Verbundwerkstoff anzugeben, der gegenüber den bekannten Dental-Verbundwerkstoffen mit einem hohen Anteil an Silber und Palladium eine erhöhte Haftfestigkeit der darauf aufzubringenden Kunststoffschicht zeigt sowie ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines solchen Dental-Verbundwerkstoffes aufzuzeigen.

Diese Aufgabe wird hinsichtlich eines Dental-Verbundwerkstoffes dadurch gelöst, daß bei einem Träger, der mindestens 20 Gewichts-% Silber und mindestens 20 Gewichts-% Palladium enthält und bei dem die Summe des Gewichtes an Palladium und Silber mindestens 50 Gewichts-% beträgt, zwischen dieser Oberfläche und der Deckschicht eine mindestens 10 bis 150 nm dicke Wärmeschutzschicht aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold angeordnet ist. Hinsichtlich des Verfahrens wird die

Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Träger, der mindestens 20 Gewichts-% Silber und mindestens 20 Gewichts-% Palladium enthält, bereitgestellt wird, wobei die Summe des Gewichtes an Palladium und Silber mindestens 50 Gewichts-% beträgt und daß vor Aufbringen der Deckschicht eine zwischen 10 und 150 nm dicke Wärmeschutzschicht aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold auf den Träger aufgebracht wird.

Mit dem angegebenen Aufbau wird ein Verbundwerkstoff erhalten, dessen Scherfestigkeitswerte weit oberhalb derjenigen liegen, die mit einem entsprechenden Verbundwerkstoff, dessen Oberfläche ebenfalls mit einer Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Deckschicht überzogen ist, erreicht werden können. Außerdem ist der Verbundrandspaltfrei, d. h. es sind keine Spaltbildungen in der Grenzfläche nachweisbar. Die Scherfestigkeitswerte liegen bei einem erfindungsgemäßen Aufbau des Verbundwerkstoffes um einen Faktor 1,5 bis 2 und mehr höher als bei vergleichbaren Trägern, die keine entsprechende Wärmeschutzschicht aufweisen. Die erfindungsgemäß eingefügte Wärmeschutzschicht verhindert bei den hohen Temperaturen, die gerade beim Aufbringen einer Silizium oder Siliziumoxid enthaltenden Schicht mit einem Flammhydrolysebrenner auftreten werden, eine Entmischung des Silber-Palladium-Verbundes im oberen Schichtbereich des Trägers. Um einer Entmischung der Silber und Palladium enthaltenden Oberfläche des Trägers zu entgegenzuwirken, ist eine 10 bis 150 nm dicke Wärmeschutzschicht aus einem Metall der Gruppe Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold auf der Oberfläche des Trägers angeordnet.

Damit die Deckschicht, insbesondere dann, wenn sie mit einem Flammhydrolysebrenner aufgebracht wird, eine gute Haftfestigkeit auf der Wärmeschutzschicht erhält, ist von Vorteil, die Oberfläche der Trägerschicht aufzurauen. Die Oberflächenrauigkeit sollte im Bereich von 1 bis 8 μm , bevorzugt im Bereich von 3 bis 5 μm liegen. Bei einer darauf aufgetragenen Wärmeschutzschicht von 10 bis 150 nm, bevorzugt von 15 bis 75 nm bzw. 20 bis 55 nm, zeigt die Oberfläche der Wärmeschutzschicht, auf der die Deckschicht aufgebracht wird, noch eine ausreichende Oberflächenrauigkeit. Bevorzugt besteht die Wärmeschutzschicht aus Zinn, Chrom oder Silber, die einerseits sehr gute Scherfestigkeitswerte ergeben und andererseits gerade im Dentalbereich verträglich sind. In diese Gruppe ist zusätzlich Gold mit einzuschließen. Besonders hohe Scherfestigkeitswerte wurden mit einer Wärmeschutzschicht aus Chrom

erzielt, deren Dicke bevorzugt im Bereich von 30 bis 55 nm liegen sollte.

Gut bewährt hat sich eine Wärmeschutzschicht, die elektrolytisch auf den Träger aufgebracht wird. Diese Schicht zeichnet sich durch ihre gleichmäßige Dicke, insbesondere dann aus, wenn der Träger an seiner Oberfläche aufgeraut ist, so daß die Rauigkeit trotz dieser Wärmeschutzschicht erhalten bleibt.

Ausführungsbeispiele

Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung verschiedener Ausführungsbeispiele. Die Zeichnung, auf die nachfolgend bezug genommen wird, zeigt

Figur 1 den Schichtaufbau eines Dental-Verbundwerkstoffes gemäß der Erfindung,

Figur 2 eine Elektrolyseanordnung zur Aufbringung der Wärmeschutzschicht und

Figur 3 ein Diagramm, in dem die Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Dicke einer Wärmeschutzschicht aus Chrom aufgetragen ist.

In Figur 1 ist der prinzipielle Aufbau eines Verbundwerkstoffes gezeigt mit einem Träger 1, der mindestens 20 Gewichts-% Palladium und mindestens 20 Gewichts-% Silber enthält und bei dem die Summe des Gewichtes an Palladium und Silber mindestens 50 Gewichts-% beträgt. Auf diesem Träger 1 ist eine Wärmeschutzschicht 2 angeordnet, auf der ihrerseits eine Deckschicht 3 aufgebracht ist. Die Wärmeschutzschicht 2, deren Dicke, durch den Pfeil 4 angedeutet, 10 bis 150 nm, bevorzugt 20 bis 55 nm, beträgt, besteht aus Zinn, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Zink oder Gold, bevorzugt aus Zinn, Chrom oder Silber.

Im oberen Bereich der Wärmeschutzschicht 2 ist, durch die unterbrochene Linie 5 angedeutet, eine obere Schicht begrenzt, in der eine verstärkte Erwärmung beim Aufbringen der Deckschicht 3 durch einen Flammhydrolysebrenner auftritt. Der untere, dem Träger 1 zugewandte Bereich der Wärmeschutzschicht 2 wird nur auf eine

Temperatur erwärmt, die unterhalb der Entmischungstemperatur des Trägers 1 aus Silber und Palladium, also unterhalb 600 °C, liegt. Ohne diese Wärmeschutzschicht 2 würde die Erwärmungszone in der oberen Schicht 6 des Trägers 1, durch die unterbrochene Linie 7 abgeteilt, liegen.

Die metallene Wärmeschutzschicht 2 muß eine solche Dicke aufweisen, daß eine thermische und chemische Abschirmung der Oberflächen-schicht des Trägers 1 gewährleistet ist. Aus dieser Forderung ergibt sich eine Mindestdicke der Wärmeschutzschicht 2 von 10 nm. Durch die obere Grenze der Dicke der Wärmeschutzschicht 2 von 150 nm ist gewährleistet, daß die Eigenspannungen der Schicht in einem tolerierbaren Bereich liegen und die aufgerauhte Oberfläche des Trägers 1 erhalten bleibt.

Eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche des Trägers 1 mit einer Wärmeschutzschicht ist auf elektrolytischem Wege möglich. Eine prinzipielle Elektrolyseanordnung zeigt Figur 2. Die Elektrolyseanordnung weist ein Elektrolysegefäß 8 (Durchmesser 10 cm, Höhe 8 cm), das mit einem Deckel 9 verschlossen ist. Durch den Deckel 9 ist eine Kohle-Anode 10 (Durchmesser etwa 1,8 cm, Länge 6,5 cm) sowie eine Kathode 11 geführt. Eine solche Anode 10 aus Kohle hat sich als vorteilhaft erwiesen, da sie den Elektrolysevorgang durch ihr inertes Verhalten selbst nicht beeinflusst. Das Elektrolysegefäß 8 ist mit 300 ml Elektrolyt-Flüssigkeit 12 gefüllt. Am Ende der Kathode 11 ist eine Halteklammer 13 befestigt, in der zu galvanisierende Brücken oder Kronenteile 14 eingeklemmt werden können. Als Gleichstromversorgung wurde eine von 0 bis 12 V regelbare Spannungsquelle mit einer maximalen Stromstärke von 1 A eingesetzt. Mit dieser Anordnung wurden folgende Elektrolysebäder angewandt, und zwar auf einem Träger, der etwa 70 Gewichts-% Silber und etwa 30 Gewichts-% Palladium enthielt:

1. Chrom-Elektrolysebad

8,0 g pro 1 H ₂ O	CrO ₃
2,0 g pro 1 H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇
0,1 g pro 1 H ₂ O	Chromsulfat

Elektrolyseparameter:

Stromdichte: 10 mA cm⁻²
Spannung: 10 V
Galvanisierzeit: 5 min.

2. Zinn-Elektrolysebad

a) 15 g pro 1 Methanol SnCl₂
 5 g pro 1 Methanol Phenol

b) 15 g pro 1 H₂O SnCl₂
 1 g pro 1 H₂O HCl (37 %ig)
 5 g pro 1 H₂O Phenol
 2 g pro 1 H₂O Gelatine

Elektrolyseparameter:

Stromdichte: 1,7 mA cm⁻²
Spannung: 10 V
Galvanisierzeit: 5 min

Die beschichteten Träger wurden anschließend mittels Flammhydrolyse-
brenner mit einer Siliziumoxidschicht überzogen, silanisiert, dann
mit einer Opaker-Schicht ("Dentacolor^R Opaker" der Firma Kulzer)
abgedeckt und mit einer 3 mm dicken Kunststoffschicht (Dentacolor^R
(Dentacolor ist ein eingetragener Warenzeichen der Firma Kulzer))
beschichtet. Diese Dental-Verbundwerkstoffe wurden auf ihre Rand-
spaltfreiheit, nachdem sie einem Kochtest unterworfen wurden, unter-
sucht. Im Rahmen dieses Kochtestes wurden die Teile in einem mit
Wasser gefüllten, offenen Gefäß 30 Minuten gekocht und auf Zimmer-
temperatur abgekühlt.

Folgende drei Versuche wurden durchgeführt:

- A) Trägerschicht, auf die eine SiO_x-Schicht mit einem Flammhydro-
lysebrenner aufgebracht wurde, ohne Wärmeschutzschicht
- B) Versuch wie A), jedoch mit einer elektrolytischen Verzinnung
(Wärmeschutzschicht) auf der Trägerschicht

C) Versuch wie A), jedoch mit einer elektrolytischen Verchromung (Wärmeschutzschicht) auf der Trägerschicht

Erläuterung der aus den vorstehenden Versuchen gewonnenen Ergebnisse:

Zu Versuch A): Es wurden partielle Spaltbildungen im Grenzbereich zwischen der Trägerschicht, der Opaker-Schicht und der Kunststoff-Schicht festgestellt.

Zu Versuch B): Im Vergleich zu den Ergebnissen nach Versuch A) wurde eine verminderte Spaltbildung festgestellt.

Zu Versuch C): Bei diesem Verbund konnte keine Spaltbildung nachgewiesen werden.

Die Verbundwerkstoffe nach Versuch B) und C) zeigten im Vergleich zu den Verbundwerkstoff nach Versuch A) erhöhte Scherfestigkeitswerte.

In weiteren Versuchen wurden Wärmeschutzschichten aus unterschiedlichen Metallen auf gleichen Trägern, entsprechend der vorstehenden Zusammensetzung, miteinander verglichen. Die Dicke der Wärmeschutzschicht betrug 50 nm; die nachfolgende Probenpräparation erfolgte analog der vorstehenden Versuche. Die Scherfestigkeitswerte wurden nach einem Kochtest, wie vorstehend aufgeführt, ermittelt.

Material der Wärmeschutzschicht	Scherfestigkeit mit zusätzlicher $\text{SiO}_x\text{-C-Schicht (N/cm}^2\text{)}$
---------------------------------	--

Zink	$1350 \pm 10 \%$
Zinn	$1570 \pm 10 \%$
Nickel	$1530 \pm 10 \%$
Chrom	$1660 \pm 10 \%$

Verglichen mit den vorstehenden Werten von beschichteten Trägern, bei denen, wie aufgeführt, vier verschiedene Wärmeschutzschichten auf Trägerschichten untersucht werden, zeigten entsprechend aufgebaute Träger ohne eine Wärmeschutzschicht im Mittel eine Scherfestigkeit von 850 N/cm^2 .

Wie die Zusammenstellung zeigt, konnten mit einer Wärmeschutzschicht aus Chrom die höchsten Scherfestigkeitswerte erreicht werden, gefolgt von einem Träger mit einer Wärmeschutzschicht aus Zinn und Nickel, wobei ein Träger mit Zink Scherfestigkeitswerte zeigte, die bis zu 20 % unter denjenigen lagen, die mit einem eine Chrom-Wärmeschutzschicht aufweisenden Träger erreicht werden konnten.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Schichtdicke für Chrom-Schichten überprüft. Die erhaltene Abhängigkeit ist in der Grafik in Figur 3 gezeigt.

Verglichen mit dem weiter oben angegebenen Wert der Scherfestigkeit der bei einem Träger mit einer 50 nm dicken Chrom-Schicht erzielt wurde, liegt das Maximum der erzielbaren Scherfestigkeit bei Schichtdicken zwischen 35 und 45 nm.

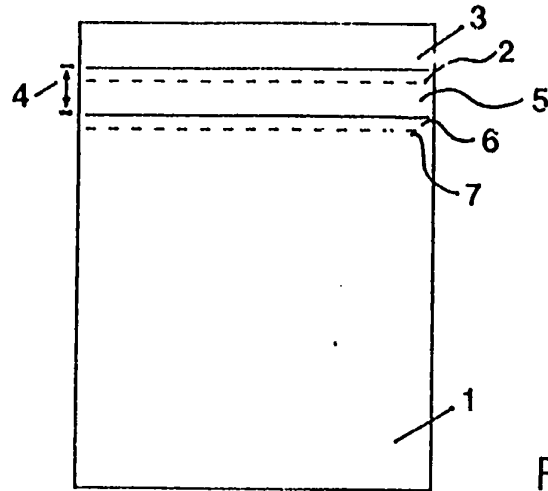


FIG. 1

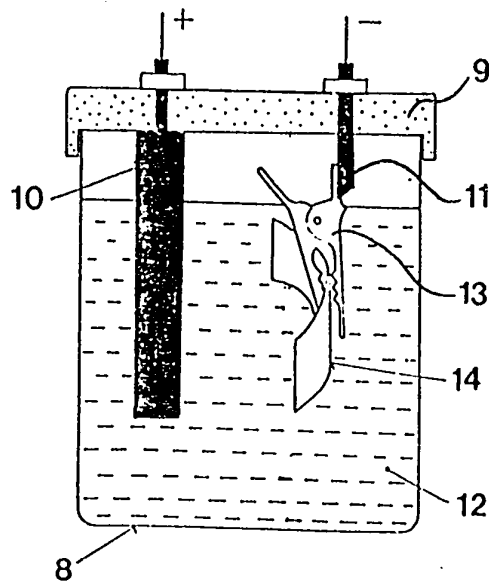


FIG. 2

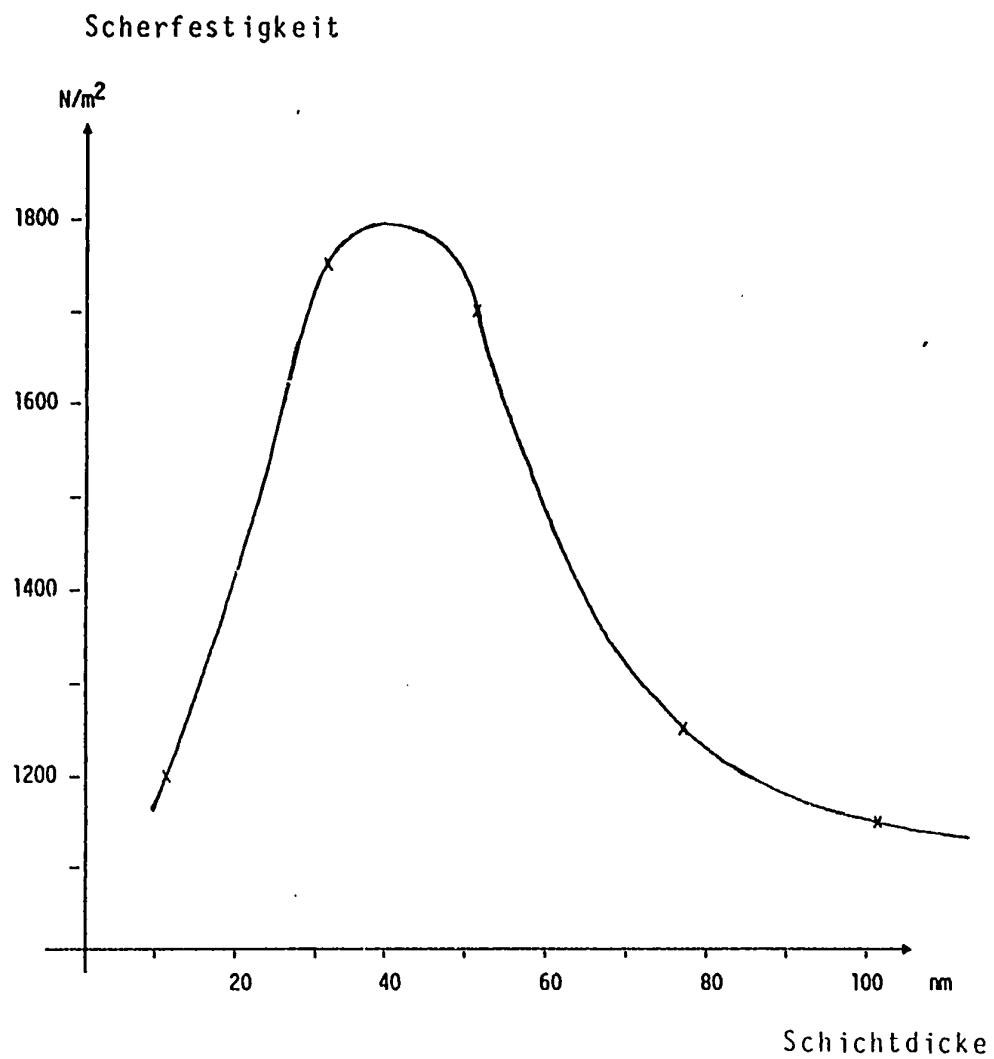


FIG.3