

Neuartige reaktionsgesinterte Keramiken zur Herstellung von vollkeramischem Zahnersatz

J. R. Binder, N. Schlechtriemen, E. Günther, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt, IMF;
 A. Bodenmiller, E. Klose, E. Knorpp, KaVo Dental GmbH;
 G. Heydecke, J. R. Strub, Universitätsklinikum Freiburg, Abteilung für Zahnärztliche Prothetik

Einleitung

Maßgeschneiderte, auf spezifische Anforderungen hin optimierte Keramiken gewinnen in vielen technischen Bereichen zunehmend an Bedeutung. Ihre besonderen Eigenschaften erhalten die modernen Hochleistungswerkstoffe erst durch die Verwendung synthetischer Ausgangsverbindungen, die unter kontrollierten Bedingungen weiterverarbeitet werden. Die Herstellung der keramischen Bauteile basiert in der Regel auf pulvertechnologischen Formgebungsverfahren und einer Verdichtung der porösen Formkörper durch einen Hochtemperaturprozess, dem Sintern. Dabei tritt eine lineare Schwindung von typischerweise 15–20 % auf. Die so genannte Sinterschwindung wird bei der Fertigung berücksichtigt, in dem der zu sinternde Formkörper entsprechend größer dimensioniert wird. Erfolgt die Schwindung nicht isotrop, so muss das Bauteil aufwändigen und kostenintensiven Nachbearbeitungsprozessen unterzogen werden. Speziell bei Mikrobauteilen ist eine Nachbearbeitung aufgrund der geringen Di-

mensionen häufig nicht möglich. Daher sind für den Einsatz von keramischen Werkstoffen in der Mikrosystemtechnik Verfahren vorteilhaft, mit denen der Sinterschwund minimiert werden kann. Zur Herstellung von „near net shape“-Keramiken [1] stellen Reaktionsinterverfahren eine interessante Prozesstechnik dar.

Basierend auf dem Prinzip des Reaktionsinterns wurde im Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe innerhalb des Programms Nano- und Mikrosysteme ein Verfahren entwickelt, mit dem die Sinterschwindung nicht nur minimiert, sondern vollständig kompensiert werden kann. Dies wird durch den Einsatz von intermetallischen Verbindungen ermöglicht. Im System Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 stehen mit $ZrSi_2$, Zr_2Si und $ZrAl_3$ drei intermetallische Verbindungen zur Verfügung, mit denen eine ganze Reihe von keramischen Materialien mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften (Tab. 1) hergestellt werden können [2–5].

Zur Etablierung dieser form- und dimensionstreu sinternden Kera-

miken in der Mikrosystemtechnik werden derzeit verschiedene Mikrostrukturierungsverfahren verfolgt [6, 7]. Im Bereich der Dentaltechnik ist man bezüglich der industriellen Nutzung dieses innovativen Werkstoffes bereits einen Schritt weiter. Hier gelang der Technologietransfer einer reaktionsgesinterten Zirkonkeramik. Der Werkstoff wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma KaVo Dental GmbH im Hinblick auf die Bearbeitung mit dem KaVo Everest® CAD/CAM-System [8] und den Anforderungen der Zahnmedizin bis zur Marktreife weiterentwickelt. Begleitet wurden die Entwicklungen von Beginn an durch In-vitro- und später durch In-vivo-Studien des Universitätsklinikums Freiburg.

CAD/CAM-Technologie in der Dentaltechnik

Mit der CAD/CAM-Technologie hat ein automatisiertes Fertigungsverfahren Einzug in die Dentaltechnik gehalten, das nicht nur aus wirtschaftlicher Sicht interessant ist, sondern die Herstellung von vollkeramischem Zahnersatz, insbesondere aus oxidkeramischen

	Sintertemperatur	Sinterdichte		Weibull-Parameter		Risszähigkeit
	[°C]	[g/cm ³]	[% TD]	σ_0 [MPa]	m [-]	K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]
SiO ₂ -Zirkon (Zr/Si = 0,75)	1600	4,19	99	311	8	3,3
Zirkon-ZrO ₂ *) (Zr/Si = 2,0)	1550	4,97	97	468	10	4,8
Mullit-ZrO ₂	1450	4,31	97	632	12	5,0
Al ₂ O ₃ -Mullit-ZrO ₂	1500	4,21	99	635	18	4,7
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ *)	1575	4,61	98	779	17	–

*) Bei diesen Keramiken konnte die Schwindung nicht vollständig kompensiert werden.

Tab. 1: Werkstoffkennwerte von reaktionsgesinterten Keramiken im System Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

Werkstoffen wesentlich erleichtert bzw. erst ermöglicht. Dies führt zu einem zunehmenden Angebot an unterschiedlichen keramischen Materialien. Unter dem Gesichtspunkt der CAD/CAM-Fertigung können Dentalkeramiken in vier Gruppen eingeteilt werden [9]. Man steht vor der Wahl zwischen der Hartbearbeitung, die mit langen Maschinenlaufzeiten sowie einem hohen Werkzeugverschleiß verbunden ist, und der Weißbearbeitung, bei der der anschließende Sinterprozess zu einer linearen Schwindung von ca. 20 % führt. Des Weiteren hat man nach der Weißbearbeitung auch die Möglichkeit, über die Infiltration von Glas einen dichten Werkstoff zu erhalten [10]. Diese so genannten Infiltrationskeramiken konnten bereits mit „klassischen“ Methoden

im Dentallabor hergestellt werden [11]. Bei der seit Ende 2006 kommerziell erhältlichen KaVo Everest® HPC (high performance ceramic) handelt es sich um eine neuartige Dentalkeramik. Diese kann im Grünzustand bearbeitet werden und wird im anschließenden Reaktionssinterprozess form- und dimensionstreu gesintert.

Prinzip der KaVo Everest® HPC

Das Prinzip der schwindungsfrei sinternden Zirkonkeramik beruht auf der Kompensation der beim Sinterprozess unvermeidbar auftretenden Schwindung durch eine volumenvergrößernde Oxidationsreaktion [2]. Hierbei hat sich die Verwendung der intermetallischen Verbindung Zirkoniumdisilicid

($ZrSi_2$) als besonders günstig erwiesen, weil die Oxidationsreaktion des $ZrSi_2$ zu $ZrSiO_4$ und SiO_2 mit einer relativen hohen Volumenzunahme von 121 % verbunden ist. Die relative Volumenänderung $\Delta\tilde{V}$ während des Reaktionssinterprozesses wird letztendlich durch die Zusammensetzung des Grünkörpers bzw. durch dessen relative Massenänderung $\Delta\tilde{m}$, durch die nach der Formgebung erzielte Gründichte $\rho_{\text{Grünkörper}}$ und durch die Sinterdichte der Keramik ρ_{Keramik} bestimmt:

$$\Delta\tilde{V} = (1 + \Delta\tilde{m}) \cdot \frac{\rho_{\text{Grünkörper}}}{\rho_{\text{Keramik}}} - 1$$

In Abb. 1 wird anhand der Ergebnisse der thermischen Analyse das Prinzip des Reaktionssinterprozesses veranschaulicht.

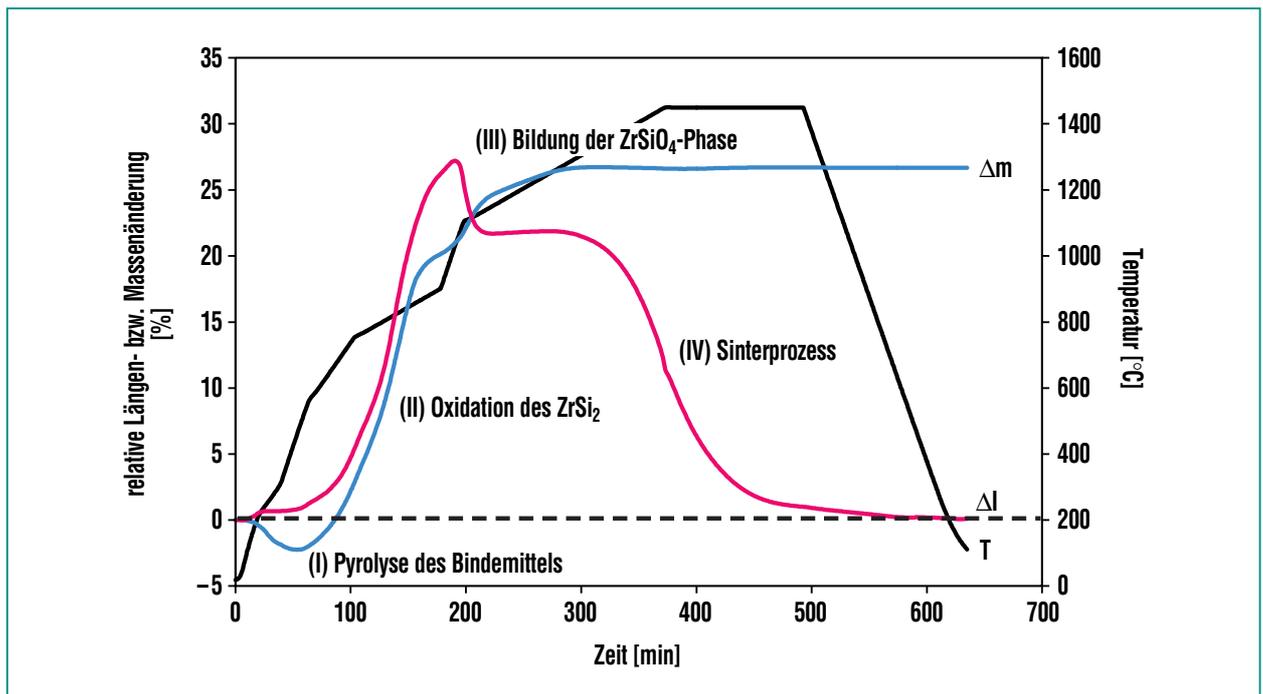


Abb. 1: Thermische Analyse einer reaktionsgesinterten Zirkonkeramik. Die vier Stadien des Reaktionssinterns – Pyrolyse des Bindemittels, Oxidation des $ZrSi_2$, Bildung der $ZrSiO_4$ -Phase und Sinterprozess – lassen sich anhand der Längen- (rot) und Massenänderung (blau) zuordnen. Am Ende hat der Formkörper wieder seine ursprüngliche Länge erreicht.

Neben Zirkoniumdisilicid sind Zirkoniumdioxid und ein siliziumorganisches Polymer die wesentlichen Bestandteile dieses Reaktionssinterverfahrens. Der Anteil des Zirkoniumdioxids beeinflusst zum einen die relative Volumenzunahme und zum anderen über das Zr/Si-Verhältnis die Werkstoffeigenschaften [3]. Das siliziumorganische Polymer ist für die Formgebung und die Grünkörperstabilität entscheidend. Zudem hat dieser so genannte „low loss binder“ gegenüber konventionellen Bindemitteln den Vorteil, dass er beim keramischen Brand zu über 80 % keramisiert und dadurch die Schwindung von vornherein minimiert. Neben diesen drei Hauptbestandteilen wurden während der Werkstoffentwicklung weitere anorganische Additive zugegeben, die nicht nur zu verbesserten Werkstoffeigenschaften führten, sondern mit denen auch die Sinter-temperatur von über 1600 °C auf 1450 °C verringert werden konnte. Dadurch ist es möglich, Kronen aus KaVo Everest® HPC und Zahnersatz aus Zirkoniumdioxid zusammen in einem Ofen zu sintern. Des Weiteren konnte durch die Zugabe von Farbpigmenten bzw. Metalloxiden eine Einfärbung der an sich weißen Keramik in dentale Grundfarben realisiert werden (Abb. 2).

Werkstoffeigenschaften der reaktionsgesinterten Keramik

Die Keramik zeichnet sich durch ihre hervorragende chemische Beständigkeit aus. Die chemische Löslichkeit liegt mit $7,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ [12] deutlich unter dem in der DIN EN ISO 6872 geforderten Grenzwert

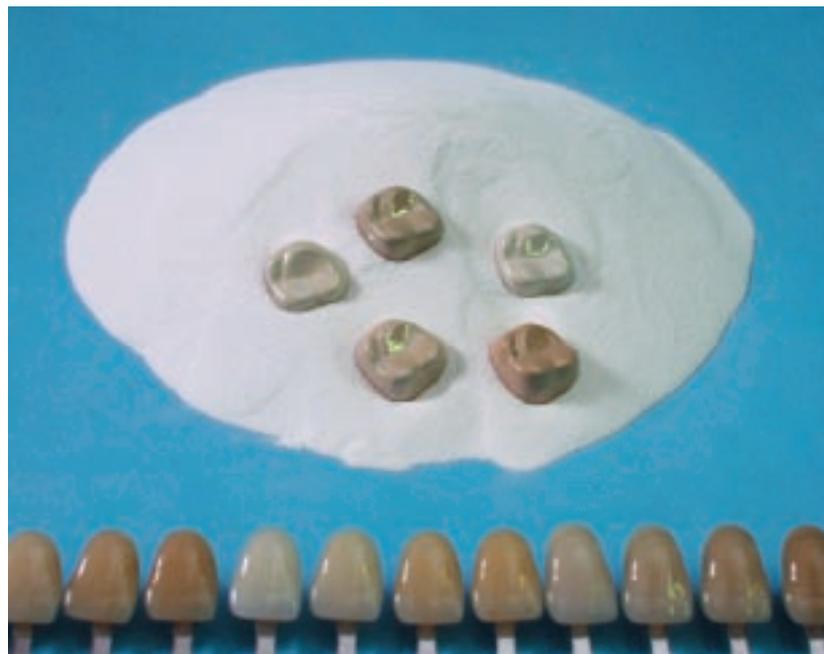


Abb. 2: Reaktionsgesinterte Vollkronen, die mit verschiedenen Metalloxiden und Farbpigmenten in dentale Grundfarben eingefärbt wurden (unten: Beispiele aus dem Vita Lumin-Vakuum Farbring).

von $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die gute chemische Beständigkeit führt auch zu ausgezeichneten Ergebnissen bei der Prüfung der Biokompatibilität. Diese wurde von einer unabhängigen Firma, die auf die Prüfung von Medizinprodukten spezialisiert ist, durchgeführt.

Die mechanischen Eigenschaften wurden ebenfalls innerhalb einer In-vitro-Studie am Universitätsklinikum Freiburg ermittelt [12]. Die gesinterte Keramik weist eine nach der Weibull-Statistik ermittelte Biegefestigkeit σ_0 von 339 MPa und einen Weibull-Modul m von 17 auf. Der im Vergleich zu anderen entsprechenden Dentalkeramiken [13] hohe Weibull-Modul bestätigt die Zuverlässigkeit der HPC-Keramik. Neben der Festigkeitsprüfung wurden an der Universitätsklinik Freiburg auch Kausimulator-Tests an reaktionsgesinterten Kronen durch-

geführt. Dabei wurden die Kronen 1,2 Mio. Zyklen mit 49 N (entspricht ca. fünf Jahren) belastet. Bei diesen Untersuchungen lag die Überlebensrate bei 100 %. Nach der Kausimulation wurden die Kronen in einer Prüfmaschine bis zum Bruch belastet. Diese so genannten Bruchlasten geben die maximale Belastung in N an, die zum Versagen der Keramik führen. Diese Werte sind stark von der Dicke und Geometrie der Kronen abhängig und erstreckten sich bei der In-vitro-Studie zur Befestigung von KaVo Everest® HPC-Kronen von 966 N bis 3964 N [14]. Im Rahmen dieser Studie wurden zwei verschiedene Befestigungszelemente auf ihre Eignung getestet. Aufgrund der sehr guten mechanischen Werkstoffeigenschaften kann festsitzender Zahnersatz aus HPC konventionell befestigt werden.

Neben der Werkstoffentwicklung war für den erfolgreichen Transfer dieses innovativen Werkstoffansatzes auch die Etablierung eines industriellen Prozesses von großer Bedeutung.

Industrielle Fertigung und Passgenauigkeit

Die Fertigung der HPC-Blanks erfolgt über typische Verfahren der keramischen Industrie. Hierbei konnte das Forschungszentrum Karlsruhe die KaVo Dental GmbH aufgrund der umfangreichen Erfahrungen sowie der technischen Ausstattung (Abb. 3) beim Aufbau eines industriellen Fertigungsverfahrens in erheblichem Umfang unterstützen. Bei der Auswahl der optimalen Prozessparameter stand stets die Prozesssicherheit im Vordergrund. Ein wichtiger Prozessschritt ist dabei die Einstellung



Abb. 3: Teil des Keramiktechnikums des Instituts für Materialforschung III.

der Schwindungsfreiheit. Exakt schwindungsfrei sinternde Keramiken erhält man, indem bei der isostatischen Verdichtung der Rohlinge die Dichte der Grünkörper $\rho_{\text{Grünkörper}}$ so eingestellt wird, dass folgende Beziehung erfüllt ist:

$$\rho_{\text{Grünkörper}} = \frac{\rho_{\text{Keramik}}}{1 + \Delta \tilde{m}}$$

Umfangreiche Untersuchungen zeigten, dass mit den industriell gefertigten Blanks Kronen bzw. spezielle Prüfkörper hergestellt werden können, die nach dem Sintern die gleichen Dimensionen aufweisen wie vor dem Reaktionssinterprozess. Hierbei wird eine Genauigkeit von wenigen Mikrometern erzielt [7]. Auch In-vitro-Untersuchungen der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik am Universitätsklinikum Freiburg bestätigen die gute Passgenauigkeit der Kronen aus diesem Material [14]. Hierbei wurde aber nicht nur die Schwindungsfreiheit der Keramik betrachtet, sondern die Passung nach der gesamten Prozesskette, d. h. von der Abdrucknahme präparierter Zähne über die Herstellung entsprechender Modelle und der CAD/CAM-Fertigung mit dem KaVo Everest® System bis hin zum Sintern der Kronen und der Überprüfung der Passung auf den Zahnstümpfen. Die mittlere Randspaltbreite der Kronen liegt mit 33 μm vor bzw. 45 μm nach der Zementierung unter dem gewünschten Wert von 50 μm .

CAD/CAM-Fertigung und Indikationsbereich

Die HPC-Keramik zeichnet sich aber nicht nur durch ihre Werk-

stoffeigenschaften und gute Passung aus, sondern auch durch eine hohe Stabilität der Grünkörper. Die Rohlinge lassen sich dadurch im Grünzustand ideal bearbeiten und ermöglichen eine detailgetreue Abbildung selbst von sehr feinen Strukturen. Die Detailtreue wird vor allem bei der Gestaltung von Kauflächen deutlich (Abb. 4). Zudem wirkt sich die Grünkörperstabilität positiv auf die Kantenstabilität, insbesondere im Kronenrandbereich, aus. Das Material ist mit Hartmetallwerkzeugen ideal maschinell zu bearbeiten und das bei kurzen Bearbeitungszeiten und einem geringen Werkzeugverschleiß.

Die mittels CAD/CAM gefertigten Kronen werden über Nacht bei 1450 °C form- und dimensionstreu gesintert. Die nach dem Sintern dunkel erscheinenden Kronen werden zunächst durch Abstrahlen mit 50 μm Edelmetall behandelt [15]; die endgültige Fertigstellung erfolgt über eine einfache und schnelle Hochglanzpolitur der Oberfläche. Die polierten Vollkronen weisen eine hohe Oberflächengüte auf. Die Kronen können mit üblichen Befestigungsmaterialien beim Patienten eingegliedert werden. Die Indikation der KaVo Everest® HPC sind Vollkronen im Seitenzahnbereich. Zahnersatz aus HPC stellt eine preisgünstige keramische, biokompatible Alternative zu unverblendeten NEM- bzw. Goldkronen dar.

Schlussfolgerung

Durch die enge Kooperation zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe, der KaVo Dental GmbH und der Universitätsklinik Freiburg

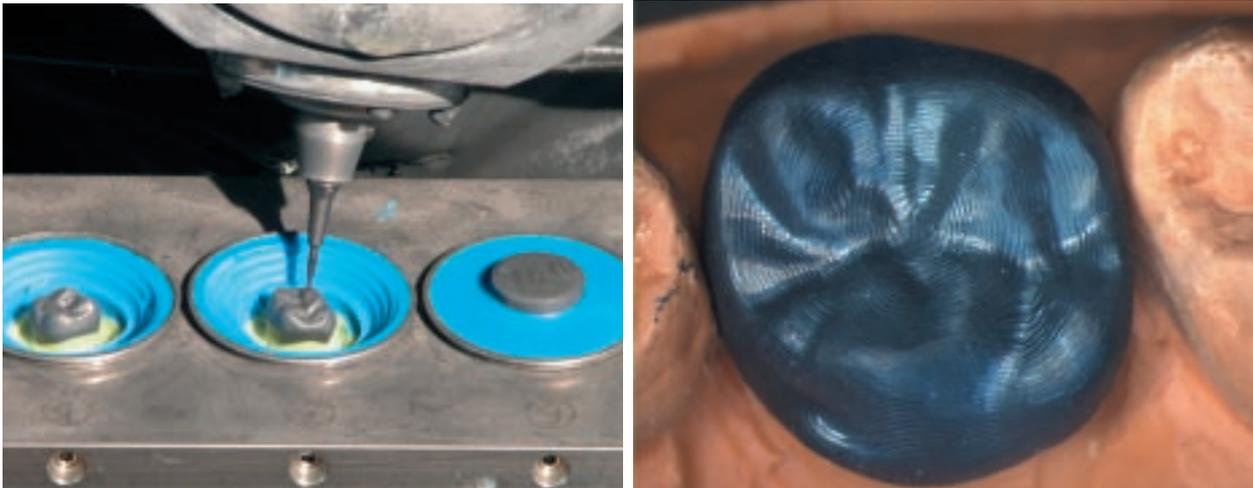


Abb. 4: Fräsen einer HPC-Zahnkrone mit dem KaVo Everest® CAD/CAM-System (links) und Blick auf die Kaufläche einer gefrästen HPC-Krone (rechts).

ist es gelungen, eine neuartige reaktionsgesinterte Keramik für die Anwendung in der Zahnmedizin zu entwickeln. Die Keramik zeichnet sich vor allem durch ihre Eigenschaften, wie gute mechanische Stabilität, hohe chemische Beständigkeit, Biokompatibilität und sehr gute Passgenauigkeit aus. Des Weiteren konnte eine

ideale CAM-Bearbeitbarkeit der HPC-Blanks durch gezielte Werkstoff- und Verfahrensentwicklungen erreicht werden. Seit der Markteinführung Ende 2006 wird die biokompatible Keramik in einem Farbton als vollkeramische Alternative zu metallischem Zahnersatz für den Seitenzahnbereich angeboten. Im Entwicklungssta-

dium befinden sich derzeit zum einem HPC-Keramiken in weiteren dentalen Grundfarben und zum anderen Malfarben, Glasurmassen und Verblendmassen, die eine individuellere Gestaltung des Zahnersatzes ermöglichen.

Literatur

- [1] P. Greil,
Mater. Chem. Phys. 61 (1999) 64–68
- [2] V.D. Hennige, J. Haußelt,
H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, T. Windmann,
J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999)
2901–2908
- [3] E. Klose, J.R. Binder,
H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt,
*Symposium D4 – Materials Week
2001, München*
- [4] H. Geßwein,
*Dissertation Universität Freiburg,
2005*
- [5] H. Geßwein, J.R. Binder,
H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt,
J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006)
697–702
- [6] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J.R. Binder,
E. Klose, J. Haußelt,
cfi/Ber. DKG 79 (2002) E9-E12
- [7] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J.R. Binder,
T. Gietzelt, J. Kotschenreuther,
Adv. Eng. Mater. 8 (2006) 983–988
- [8] G. Hoffmann,
Quintessenz Zahntech. 27 (2001)
1050–1053
- [9] J.R. Binder,
ZWL 7 (2004) 46–51
- [10] A. Baltzer, V. Kaufmann-Jonian,
Quintessenz Zahntech. 29 (2003)
1318–1342
- [11] H. Claus,
Quintessenz Zahntech. 16 (1990)
35–46
- [12] G. Heydecke, F. Butz, J.R. Binder,
J.R. Strub,
Dent. Mater. 23 (2007) 785–791
- [13] H. Fischer, R. Marx,
ZWR 109 (2000) 240–244
- [14] M. Okutan, G. Heydecke, F. Butz,
J.R. Strub,
J. Oral Rehabil. 32 (2006) 838–843
- [15] *Verarbeitungsanleitung für
KaVo Everest® HPC-Blanks*