

Zirkoniumdioxid – Die Hightech-Keramik

| Dr. Sascha Cramer von Clausbruch

Der Werkstoff Zirkoniumdioxid gewinnt von Jahr zu Jahr Marktanteile bei den Dentalmaterialien für festsitzenden und herausnehmbaren Zahnersatz. Die klinische Bewährung des oxidkeramischen Materials konnte im Rahmen von zahlreichen klinischen Studien aufgezeigt werden, womit Vertrauen in diesen Werkstoff bei den Anwendern und Patienten geschaffen wurde. Somit steigt die Zahl der Zirkoniumdioxid-Restaurationen stetig und es werden ständig weitere Indikationen erschlossen, welche durch die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit und Bruchzähigkeit realisierbar sind.

Im Folgenden werden die Grundlagen und Eigenschaften des Werkstoffs Zirkoniumdioxid dargestellt. Weiterhin wird auf die Herstellung der Rohlinge für Zahnersatz eingegangen und Unterschiede bzgl. Rohstoffqualität und Produktionsverfahren beleuchtet. Außerdem wird aufgezeigt, dass intensive Qualitätssicherungsprozesse notwendig sind, um eine optimale Qualität des Endproduktes zu gewährleisten.

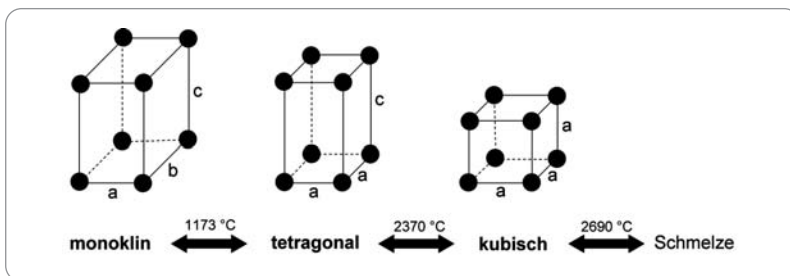


Abb. 1: Zirkoniumdioxid Phasenumwandlungen.

Polymorphie

Beim Zirkoniumdioxid (ZrO_2) für Implantat- und Dentalanwendungen handelt es sich nicht um „reines“ Zirkoniumdioxid, sondern um eine „keramische Legierung“, in der neben der Hauptkomponente ZrO_2 weitere

Komponenten enthalten sind, um ganz besondere Eigenschaften zu erlangen. Bei reinem Zirkoniumdioxid, einem oxidkeramischen Werkstoff mit kristalliner Struktur, erfolgen beim Abkühlen aus der Schmelze verschiedene reversible Phasenumwandlungen (Abb. 1).

Beim Abkühlen erfolgt bei 2.370 °C eine Gitterumwandlung von kubisch zu tetragonal und bei 1.173 °C eine Umwandlung von tetragonal zu monoklin. Ein Festkörper würde bei dieser Umwandlung durch induzierte Spannungen zerstört werden, da die monokline Phase ein ca. 5 % höheres Volumen einnimmt. Um diese Ver-

sprödung des Zirkoniumdioxids zu verhindern und die tetragonale Phase bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren, gibt man dem Zirkoniumdioxid ca. 5 Gew.-% Yttriumoxid (Y_2O_3) hinzu (s. Tabelle 1). Man spricht dann von Y-TZP (Yttria partially-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals), was „mit Yttriumoxid teilstabilisiertes, tetragonales, polykristallines Zirkoniumdioxid“ bedeutet.

Durch die teilstabilisierte tetragonale Phase wird ein besonderer Verstärkungsmechanismus realisiert, die sog. Umwandlungsverstärkung, die in dieser Art bei Dentalkeramiken

| Komponente (Gew.-%) | Chem. Formel | ISO 13356 [1] |
|--------------------------|--------------|---------------|
| Zirkoniumdioxid | ZrO_2 | Rest |
| Yttriumoxid | Y_2O_3 | 4,5 – 5,4 |
| Hafniumoxid | HfO_2 | # 5 |
| Aluminiumoxid | Al_2O_3 | ,0,5 |
| andere Oxide | | ,0,5 |
| $ZrO_2 + Y_2O_3 + HfO_2$ | | .99 |

Tabelle 1

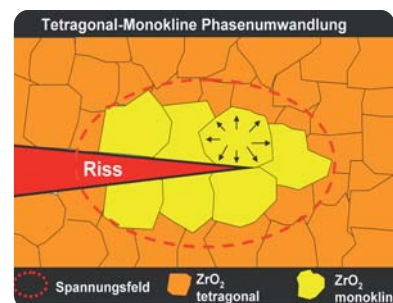


Abb. 2: Verstärkungsmechanismus (Umwandlungsverstärkung) des Y-TZP Zirkoniumdioxids.

So günstig, dass man *jeden* damit versorgen könnte...



Zirkondioxid mit optimalen Eigenschaften, zu einem konkurrenzlosen Preis-/Leistungsverhältnis:

- made in Germany
- optimiert für Ihr CAD/CAM-System
- homogene Korngrößen- und Porenverteilung
- zertifiziert nach DIN EN ISO 13485

Zirkonhotline:
0521-29936-0



Qualität die *allen* offen steht.



Abb. 3: Y-TZP Pulverherstellungsprozess.

einzigartig ist. So können Zugspannungen, die an Risspitzen im Material auftreten, durch eine Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase abgebaut werden. Durch das um ca. 5 % höhere Volumen der monoklinen Phase wird der Riss „eingeklemmt“ und ein unterkritisches Risswachstum wird verhindert (Abb. 2).

Die Norm ISO 13356:1997¹ gibt für Y-TZP Implantatwerkstoffe folgende Zusammensetzungsbereiche für Y-TZP Zirkoniumdioxid vor (Tabelle 1). Das Y_2O_3 muss auf atomarer Ebene homogen im Werkstoff verteilt sein, damit die tetragonale Phase auch dauerhaft stabilisiert wird. Dies erfordert einen komplexen und aufwendigen Pulverproduktionsprozess (Abb.3).

Ausgehend vom natürlichen Rohstoff Zirkonsand (Zirkonsilikat, $ZrSiO_4$), wird durch Chlorierungs-, Trocknungs-, Kalzinierungs- und Mahlprozesse ein nanoskaliges Pulver erhalten. Sowohl Partikelgröße als auch Partikelgrößenverteilung des Pulvers wirken sich auf das Gefüge des dichtgesinterten Materials aus. Nach Anforderung der ISO 13356 darf die mittlere Korngröße im dichtgesinterten Zustand nicht mehr als $0,6 \mu m$ betragen. Während des Sprühtrocknungsprozesses wird dem Pulver Presshilfsmittel zugegeben und somit ein pressfähiges Granulat erhalten.

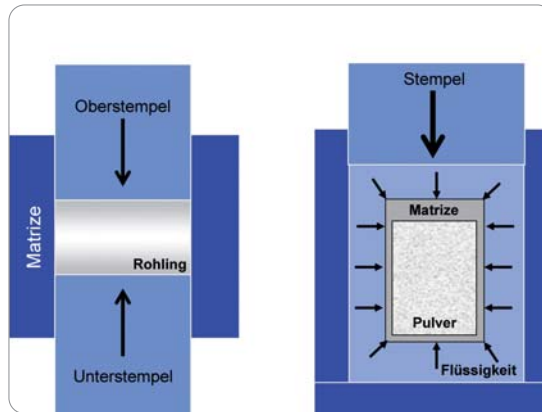


Abb. 4: Pressverfahren zur Herstellung von Zirkoniumdioxid-Rohlingen.

Pressverfahren

Zirkoniumdioxid-Blöcke nach dem Press- bzw. Formgebungsverfahren werden in der Keramiktechnologie Grünlinge genannt. Grünlinge können durch uniaxiale oder isostatische Trockenpressverfahren erhalten werden (Abb. 4).

Beim uniaxialen Pressen wird das Pulver von einem Füllschuh in die von Matrize und Unterstempel gebildete Kavität des Werkzeugs gefüllt und dann in die gewünschte Endform gepresst. Das isostatische Pressen zeichnet sich dadurch aus, dass das Pulver in einer elastischen Form („Wet-Bag“) in einer nicht kompressiblen Flüssigkeit durch einen äquitriaxialen Druck verdichtet wird. Die Qualität und Homogenität der Presslinge ist nicht nur vom Pressverfahren, sondern auch vom eingesetzten

Pulver und von den Verfahrensparametern abhängig (Abb. 5).

In einer Studie wurden aus uniaxial und isostatisch gepressten Rohlingen verschiedener Hersteller Biegestäbe präpariert und danach die 4-Punkt-Biegefestigkeiten nach DIN EN 843-1² ermittelt. Man kann den Ergebnissen entnehmen, dass mit

beiden Pressverfahren sowohl gute als auch schlechte Zirkoniumdioxid-Qualitäten erzielt werden können. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass für den Einsatz eines Werkstoffs als Medizinprodukt immer die höchsten mechanischen Eigenschaften vorzuziehen sind, da dann eine höhere Sicherheit in der Anwendung gewährleistet ist. Der Anwender kann die Unterschiede der verschiedenen Materialien nicht prüfen oder feststellen und muss somit dem Materialhersteller und dessen Produktionsprozessen und Qualitätssicherungsmaßnahmen vertrauen.

Entbinderung und Vorsinterung

Nach der Formgebung der Grünlinge erfolgt die Wärmebehandlung, d.h. die Entbinderung und Vorsinterung, die in der Regel innerhalb eines Pro-

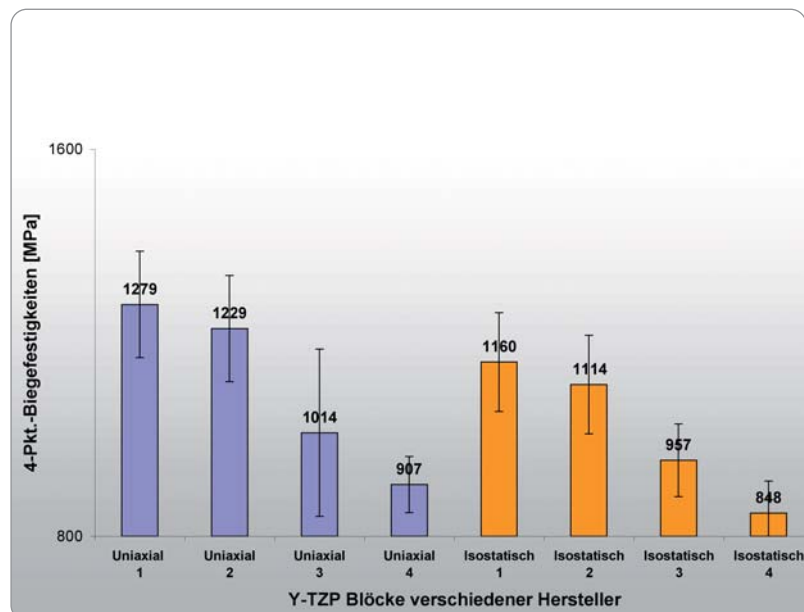


Abb. 5: Biegefestigkeiten uniaxial und isostatisch gepresster Rohlinge.

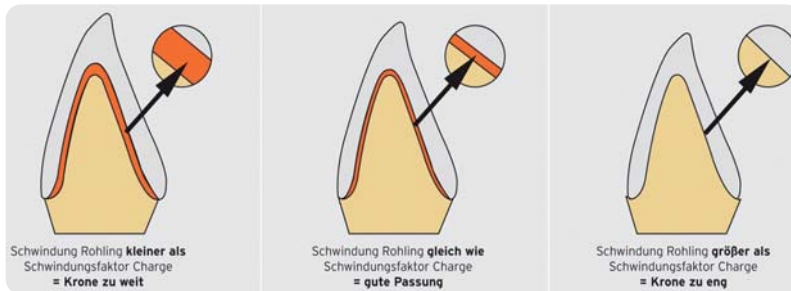


Abb. 6: Auswirkungen eines falschen Schwindungsfaktors auf die Kronenpassung.

zesses, der ca. zwei Tage dauert, ablaufen. Das in den Grünlingen vorhandene Presshilfsmittel wird beim Aufheizen thermisch zersetzt und rückstandslos ausgetrieben. Nach dem Entbinderungsverfahren folgt eine weitere Temperaturerhöhung bis zur Vorsinterstufe, bei der Kontakte zwischen den Pulverpartikeln durch Diffusionsprozesse gebildet werden. Durch das Vorsintern werden wichtige Eigenschaften der Zirkoniumdioxid-Weißlinge wie Festigkeit, Härte und Schwindungsfaktor eingestellt. Der Schwindungsfaktor innerhalb einer Rohlingscharge ist abhängig von der Höhe des Temperaturgradienten im Sinterofen. Weicht der Schwindungsfaktor eines Rohlings stark von dem mittleren Schwindungsfaktor der Charge ab, so wirkt sich das auf die Passgenauigkeit des Gerüstes nach dem Dichtsintern aus (Abb. 6).

Quantitativ wirkt sich z.B. eine Abweichung des Schwindungsfaktors um 0,5% bei einer anatomischen Spannweite von 40 mm auf die Gesamtlänge des Gerüstes um 0,2 mm aus. Das heißt, das Gerüst wäre z.B. um 0,2 mm zu breit, was nachträglich

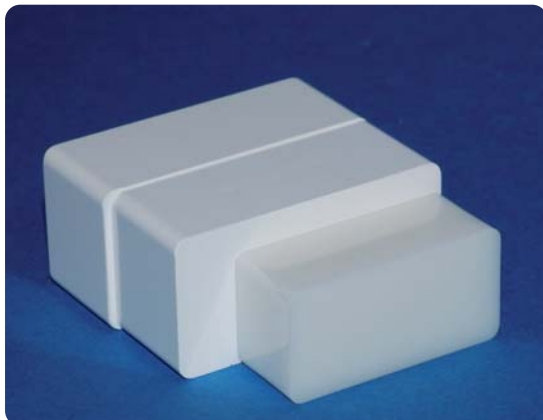


Abb. 7: Grünling, Weißling und dichtgesintertes Zirkoniumdioxid-Rohling.

nicht mehr korrigierbar und klinisch nicht akzeptabel wäre.

Dichtsintern

Die Herstellung der Zirkoniumdioxid-Gerüste erfolgt mittels computerunterstützter Fräsmaschinen oder Kopierfräsverfahren. Dabei werden aus den Weißlingen mit Hartmetallfräsern oder Diamantschleifkörpern Kronen- oder Brückengerüste herausgearbeitet.

Bei der Herstellung der Gerüste wird der Schwindungsfaktor des Materials berücksichtigt, d.h. sie werden um ca. 25 % größer hergestellt. Anschließend werden die Gerüste bei ca. 1.450 °C dichtgesintert, wobei eine lineare Schwindung von ca. 20 % stattfindet (Abb. 7).

Nach dem Dichtsintern sollte das Gefüge porenfrei sein und das Material erreicht seine guten mechanischen und optischen Eigenschaften (Abb. 8).

Breites Indikationsspektrum

Zirkoniumdioxid ist ein keramischer Werkstoff mit besonderen mechanischen und optischen Eigenschaften. Durch die teilstabilisierte tetragonale Kristallphase des Y-TZP Materials und

der damit möglichen Umwandlungsverstärkung wird Zirkoniumdioxid zur Hochleistungskeramik, mit der sich ein breites Indikationsspektrum erschließen lässt. Das Material wird heute überwiegend als Weißling in einem vorgesinterten, offenporösen und kreideähnlichem Zustand mittels CAD/CAM-Verfahren oder Kopierfräs-

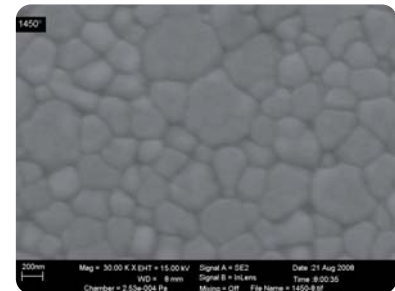


Abb. 8: Feinkörniges, homogenes und porenfreies Ceramill Zi Zirkoniumdioxid-Gefüge nach dem Dichtsintern.

verfahren bearbeitet. Die Qualität der Zirkoniumdioxid-Weißlinge wird beeinflusst durch die Qualität des verwendeten Pulvers sowie durch das Pressverfahren und dessen Prozessparameter. Sowohl uniaxiale als auch isostatische Pressverfahren sind zur Herstellung von Zirkoniumdioxidrohlingen geeignet, wenn der Prozess beherrscht wird und entsprechende Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt werden. Auch der Vorsinterprozess wirkt sich auf wichtige Eigenschaften der Rohlinge wie z.B. die Sinterschwindung aus. Da es sich bei den hier beschriebenen Produkten um Halbzeuge zur Herstellung von Medizinprodukten handelt, sollte stets auf die bestmögliche Qualität zurückgegriffen werden, um eine höchstmögliche Sicherheit zu gewährleisten. Die Qualität der Zirkoniumdioxid-Weißlinge ist für den Anwender nicht nachprüfbar, weswegen er sich auf das Material- und Fertigungs-Know-how, die Qualitätssicherungsmaßnahmen und Seriosität der Hersteller verlassen muss.

Literatur

- [1] ISO 13356:1997; Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
- [2] DIN EN 843-1:2006; Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur – Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit.

kontakt.

Amann Girschbach GmbH Dr. Sascha Cramer von Clausbruch

Leiter Forschung und Entwicklung
Dürrenweg 40, 75177 Pforzheim
Tel.: 0 72 31/9 57-2 50
Fax: 0 72 31/9 57-1 59
E-Mail:
sascha.cramer@amanngirschbach.com
www.amanngirschbach.com