

Zirkoniumdioxid ist nicht gleich Zirkoniumdioxid

Von Erwin Klose, Warthausen

Vollkeramische Restaurationen erfreuen sich zunehmender Beliebtheit in der dentalen Anwendung. Der Vorteil keramischer Materialien liegt in ihrer chemischen Beständigkeit, der Biokompatibilität und optischen Ästhetik. Allerdings ist eine genaue Auswahl der entsprechenden Keramik für den jeweiligen Zweck erforderlich. Im Folgenden werden Werkstoffeigenschaften, Indikation und Herkunft genauer unter die Lupe genommen.

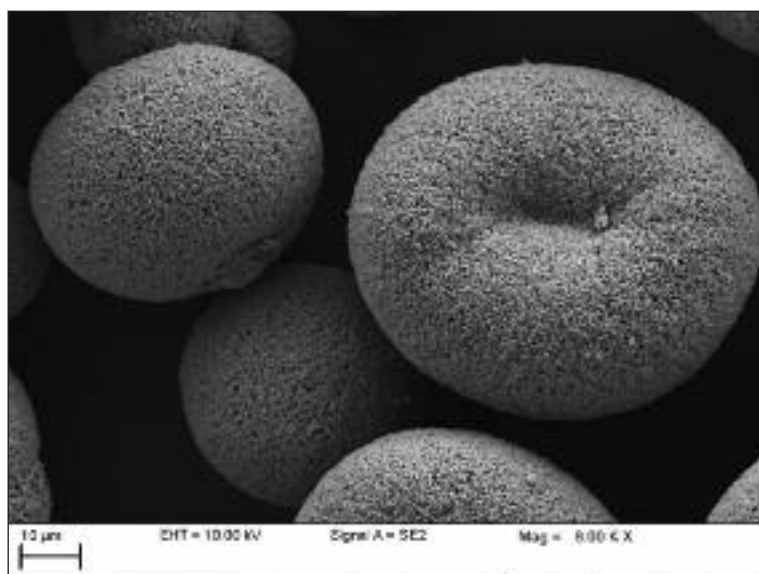


Abb. 1 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines einzelnen, sphärischen Pressgranulatteilchens zur Verarbeitung zu Zirkoniumdioxidkeramik

Quellenangabe: Fa. TOSOH Internet Homepage www.tosoh.com

Indizes:
CAD/CAM
Indikation
Werkstoffeigenschaften
Zirkoniumdioxid

Speziell gesintertes Zirkoniumdioxid steht als High-Tech-Gerüstkeramik für einen breiten medizinischen Indikationsbereich zur Verfügung [PIC99]. Es wird seit zirka 20 Jahren in der Medizin eingesetzt. Dentalkeramische Blanks aus Zirkoniumdioxid werden überwiegend teilgesintert vertrieben. Demnach muss der Kunde selbst dafür Sorge tragen, dass der Brennprozess zur optimalen Sinterdichte bzw. zu den gewünschten Werkstoffeigenschaften führt.

Werkstoffeigenschaften

Bei dicht gesintertem Zirkoniumdioxid als Strukturkeramik entscheidet nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch das Gefüge über die Werkstoffeigenschaften und damit über die Lebensdauer. Grundlage für eine exzellente Passung ist neben der Präzision der Fräseinheit ein isotropes Schwinden der gefrästen Arbeit beim Sin-

tern, d. h. in alle Richtungen gleichmäßige, von Geometrie und Wandstärke unabhängige Schwindung, sowie eine genau eingestellte Sinterschwindung.

Die auf den ersten Blick betrachtet einfachen Methoden zur Herstellung von Dentalzirkonoxid müssen akribisch genau ausgeführt und überwacht werden (Abb. 2). Trotz scheinbar stofflicher Gleichheit können strukturelle Unterschiede zu unterschiedlichen Qualitäten führen. Derzeitige normative Anforderungen wie z.B. die aktuelle DIN EN ISO 6872 stellen eine Art Mindestanforderung im Sinne eines „kleinsten gemeinsamen Nenners“ dar. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Anforderungen an das Material steigen, die Normen jedoch nicht mitwachsen. So werden in der Praxis zum Beispiel bis zu 14-gliedrige Zirkoniumdioxid-Gerüste eingesetzt. Studien und Herstellerfreigaben beziehen sich haupt-

sächlich auf Restaurationen mit Einzelkappchen oder kleineren Brücken. Hier liegt die Verfahrensweise weit über dem Indikationsbereich, der mittels einer zurzeit gültigen Norm zu Beschreiben angedacht war. Eine sofortige Aktualisierung der Normen an den aktuellen Fortschritt ist aus heutiger Sicht nicht realisierbar. Demnach reicht es nicht aus, die gängigen Anforderungen zu erfüllen, sondern es sollten eigene deutlich höhere Qualitätsstandards gesetzt werden. Es ist also nicht verwunderlich, dass die Fachwelt die ständig wachsende Anzahl der Anbieter von Dentalzirkonoxid nicht ganz sorglos betrachtet.

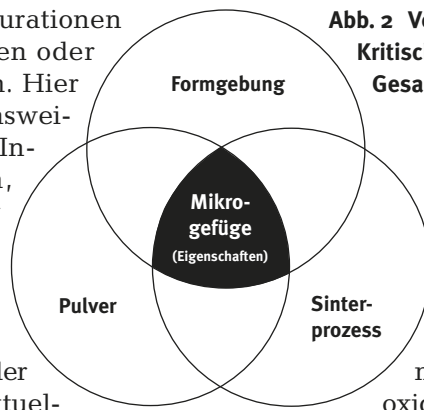


Abb. 2 Vom Rohstoff zur Keramik: Kritische Prozesse bestimmen die Gesamtqualität

heit“ bei. Das Rohmaterial kann als fertiges binderhaltiges Pressgranulat bezogen werden (Abb. 2). Seriöse Hersteller unterscheiden hier für den Kunden klar ersichtlich zwischen medizinisch anwendbaren Zirkonoxiden und anderen „Industriezirkonoxiden“. Der Herstellungsprozess sollte so gestaltet sein, dass das Erreichen der materialbedingt machbaren Festigkeiten ermöglicht wird, die Passung nach dem Bearbeiten und Sintern einwandfrei ist und der Anspruch an die weiteren Eigenschaften wie Ästhetik stets erfüllt werden können.

Voraussetzung: gute Qualität und Verarbeitung

Gerüstwerkstoffe müssen erheblichen mechanischen Druckbelastungen standhalten, was zu kritischen Zugspannungen führen kann. Trotz der Tatsache, dass bei yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid durch einen aktiven Mechanismus (Umwandlungsverstärkung) ein unerwartetes vorzeitiges Versagen der Keramik weitgehend vermieden wird, kann das bekannte Phänomen des Festigkeitsverlustes nach geraumer Zeit nicht verhindert werden. Die Kaubelastung wirkt jedoch im Sinne einer Dauerbelastung unverändert ein. Neben exakter Passgenauigkeit werden also sehr hohe anfängliche Werte für die mechanische Belastbarkeit gefordert, insbesondere für mehrgliedrige Arbeiten. Um diese Startvoraussetzungen zu erreichen, bedarf es zunächst der richtigen Wahl des Rohstoffes und dann ein genau darauf abgestimmter Verarbeitungsprozess zum dentalkeramischen Blank.

Wo die Qualität beginnt

Für die medizintechnische Anwendung stellt die Reinheit des Rohstoffes eines der wichtigsten Kriterien dar. Die Reingewinnung von Zirkoniumdioxid z. B. über nasschemische Verfahren ist sehr aufwändig. Nach der Reindarstellung dürfen keine färbenden oder trübenden Metalle anwesend sein. Das trägt wesentlich zu einer geringeren Transluzenz bzw. höheren „Weiß-

Fertigungsmethoden

Die Fabrikation von ZSoft Blanks sollte einerseits möglichst kostengünstig erfolgen, muss aber andererseits die Anforderungen an den Verwendungszweck erfüllen oder besser, übertreffen. In der Regel erfolgt die Formgebung kleiner Blanks mit Aspektverhältnis nahe bei 1 über uniaxial-instrumentelles Pressen. Prinzipbedingt wird eine Pressanisotropie erzeugt, welche sich nachteilig auf die Passung auswirken kann. Vorteil: Kostengünstig.

Ein weiteres fertigungstechnisches Verfahren stellt die allseitige (isostatische) Aufbringung des Druckes zum Verdichten des Pulvers dar. Dies stellt ein gleichmäßiges Verdichten des Pulvers sicher und erlaubt ferner das Einstellen höherer Dichten im Presskörper. Unterschieden wird hierbei zwischen zwei gängigen Verfahren:

Dry-bag-Verfahren

Das abgewogene Rohpulver wird in eine Matrize aus Elastomer eingebracht. Diese befindet sich in einem Druckbehälter, der durch einen Stempel wie in einer hydraulischen Presse verschlossen wird. Eine Öl-Emulsion wird nun mit hohem Druck um die Elastomerenform geleitet und presst diese regelmäßig allseitig zusammen. Die erreichbaren Gründichten liegen etwas tiefer als beim wet bag-Verfahren. Nachteil: In der Regel müssen die Rohlinge mechanisch nachbearbeitet werden.

Wet-bag-Verfahren

Das kaltisostatische Pressen wird in einem Druckbehälter durchgeführt, der nach Beladen hermetisch verschlossen und mit Druckflüssigkeit gefüllt wird. Der Druck wird mittels spezieller Pumpen aufgebaut. Die möglichen Drücke sind deutlich höher als beim dry-bag-Prinzip. Besonders beansprucht werden hier die elastischen Hüllen, in denen sich das Formteil oder das zu pressende Pulver befindet. Diese werden vor dem Prozess zunächst evakuiert. Häufig werden auch zunächst axial formgegebene Teile isostatisch nachverdichtet, um die endgültige Gründichte einzustellen. Neben dem Vorteil der hervorragenden Homogenität lassen sich bei letzterem Verfahren sehr hohe Gründichten erzeugen. Die Pressanisotropie wird speziell beim wet-bag-Verfahren auf ein Minimum reduziert, was sich auch positiv auf die Sinterschwindung auswirkt. Jenes kommt besonders bei mehrgliedrigen Arbeiten zum Tragen und ermöglicht die Herstellung wirklich passgenauer verzugsarmer Arbeiten in gleichbleibender Qualität.

Im nachfolgenden thermischen Prozess werden die Dentalblanks dann teilgesintert. Hierbei handelt es sich um einen weiteren kritischen Prozess, bei dem einerseits der Binder möglichst vollständig ausgetrieben wird und andererseits die erforderliche Festigkeit zur Verarbeitung im CAD/CAM-System hergestellt wird (Abb. 2). Die Keramik wird also in einen porösen, fräsaren Zustand überführt

Umweltaspekte

Moderne Ofenanlagen in dentalkeramischen Produktionen verfügen über effektive Abgasreinigungssysteme für den Binderausbrand nach der Formgebung. Die Bindersysteme der Zirkoniumoxide für medizinische Zwecke sind auch auf diese Reinigungssysteme abgestimmt, so dass bei bestimmungsgemäßem Betrieb alle schädlichen organischen Ausgasungen oxidiert werden. Die Kontrolle darüber liegt beim Betreiber und bei den zertifizierenden Stellen. Je nach Betriebsort sind die Gegebenheiten und Vorschriften hier sicherlich unterschiedlich.

Vergleich der Eigenschaften von Keramiken

Eine häufig in der Literatur zum Vergleich herangezogene Kenngröße ist die mecha-

nische Festigkeit – z.B. die biaxiale Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 6872 (Kolben auf Plättchen auf drei Kugeln – Prüfung). Am Beispiel dieser Bruchmechanik kann gezeigt werden, dass der größte Riss im belasteten Bereich einer Bruchprobe bruchauslösend ist. Prüfungen, bei denen die Bestimmung der Zuverlässigkeit von Keramiken oder von Komponenten ein Ziel ist und das Versagen stets durch die schwächste Stelle erfolgt, können durch die Weibull-Statistik sehr gut beschrieben werden. Theoretisch sollte diese für die Zirkoniumoxidmaterialien mit fast identischer Zusammensetzung etwa gleich sein. In der Praxis fallen diese Werte jedoch abhängig vom Herstellungsprozess unterschiedlich aus. Voraussetzung für einen Vergleich von Proben ist die jeweils identische Probenvorbereitung. Aus den Bruchlasten wird in der Regel als Resultat einer statistischen Weibull-Auswertung (Abb. 3) die errechnete Weibull-Festigkeit s_0 angegeben mit einem dimensionslosen Weibull-Modul in dem sich die Streuung der ermittelten Werte verbirgt [KHA90]. s_0 sollte möglichst hoch sein und kann dann als Startwert der mechanischen Festigkeit angesehen werden. Im Zuge der mechanischen Belastung nimmt die Festigkeit dann zukünftig nur noch ab. Der Weibull-Modul sollte bei diesem Material ebenfalls möglichst hoch liegen, mindestens 10; über 15 ist ein sehr guter Wert. Obwohl hier deutliche Unterschiede sichtbar werden können, lassen sich die Zahlenwerte nicht 1:1 zur Bewertung von Dentalkronen aus dem jeweiligen Material heranziehen. Es sind reine Materialkennwerte an gefrästen symmetrischen Prüfkörpern. Im Fall von Dentalkronen oder Brücken spielen weitere Faktoren, wie z. B. der Geometrieinfluss, eine Rolle, so dass die Tendenzen unter Umständen weniger ausgeprägt erscheinen.

Des Weiteren ist die Einhaltung der geforderten DIN-Werte bezüglich der Radioaktivität entscheidend. Die chemische Löslichkeit ist bei guten unverblendeten Dentalzirkonoxiden ohnehin sehr gering.

Die Hersteller von Dentalkeramik sind dafür verantwortlich, dem Kunden bestmögliche Qualität anzubieten, besonders

Medizinanwendung verpflichtet zur Qualität

Die Hersteller von Dentalkeramik sind dafür verantwortlich, dem Kunden bestmögliche Qualität anzubieten, besonders

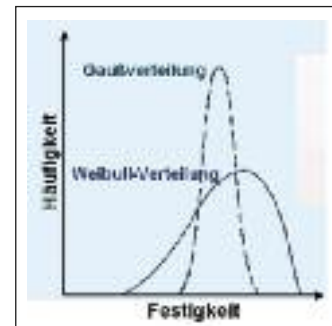


Abb. 3 Weibull-Festigkeitsverteilung bei Keramiken



Abb. 4 KaVo Everest Zirkoniumdioxid Blank mit CE-Kennzeichnung

wenn es sich um Medizinprodukte handelt. Der Qualitätsgedanke steht hier sicher über dem wirtschaftlichen Gesichtspunkt. Es müssen von vorne herein hohe und unterschiedliche normative Anforderungen über das Unterhalten eines effektiven Qualitätsmanagementsystems nach den Richtlinien der Zertifizierung nach EN ISO 9001 und EN ISO 13485 erfüllt werden. Darüber hinaus wird eine Zertifizierung benötigt, die zur Vergabe des CE-Zeichens für Medizinprodukte (hier Klasse IIa) berechtigt (Abb. 5). Für die USA-Zulassung ist das Erfüllen der sehr strengen Erfordernisse der Food and Drug Administration (FDA) Vorbedingung. Das überprüfbare Einhalten und Pflegen dieser hohen Standards und alle vorab nötigen materialtechnischen und klinischen Erprobungen ziehen einen immensen finanziellen und personellen Aufwand nach sich – hohe Kosten also für die Unternehmen. Daher ist Qualität in diesem Produktbereich in der Regel nicht billig und nicht günstig, sondern bestenfalls preiswert.

Zirkonoxid aus „grauen“ Quellen – ein Risiko?

In der nichtmedizinischen keramischen Technologie sind seit Langem verschiedene Zirkonoxide zur Herstellung von hochbelasteten Bauteilen im Einsatz. Es muss nicht zwingend so sein, dass jedes günstige Zirkoniumdioxid auch gleichbedeutend völlig ungeeignet für den medizinischen Anwendungsbereich sein muss – aber eine exakte Trennlinie ist schwer zu finden, da die Materialien in der Zusammensetzung zunächst sehr ähnlich sind. Das betrifft auch das strukturelle Unterscheidungsmerkmal. Auch hier gestaltet sich



Abb. 5 KaVo Everest-Zirkoniumdioxid-Blanks in verschiedenen Größen

der Ursprungsnachweis des Zirkoniumdioxids sehr schwierig. Werden Medizinprodukte aus Zirkonoxiden unklarer Herkunft (bzw. Reinheit) produziert und vertrieben, so kann das Material bewusst als „Risikozirkonoxid“ bezeichnet werden. Besonders fatal ist es, wenn etwa begleitende radioaktive Isotopen, z.B. von Uran oder Thorium die Radioaktivität deutlich erhöhen.

Gut und günstig – Dentalblanks zu Dumpingpreisen?

Zurzeit drängen diverse Anbieter verschiedener Zirkonoxide und Blanks auf den Markt. Erstaunlicherweise werden die Produkte zu teilweise extrem geringen Preisen angeboten. Das heißt nicht, dass alle diese Anbieter zu den „schwarzen Schafen“ gehören und ihre Rohstoffe aus „Grauen Quellen“ beziehen oder etwas bei der Herstellung zu verbergen haben. Aber sicher ist doch: Alle Unternehmen müssen rechnen. Die Art und Weise der Produkt- und Betriebszertifizierung ist auch unter Umständen unklar und entspricht möglicherweise nicht den üblichen Regeln. Die Technik entwickelt sich auch ständig weiter. Es muss hinterfragt werden, ob jeder Anbieter auch das Potenzial hat, nach neuesten Erkenntnissen der Technik zu fertigen. Vom ersten Eindruck her sind manche Materialien hervorragend verarbeitet und liefern beim maschinellen Bearbeiten ein sehr gutes Ergebnis. Und ein tolles Fräsergebnis kann richtig Vertrauen aufbauen. Obwohl sicherlich das Fräsergebnis wesentlich für die Verwendung ist, so stellt es doch kein sicheres Kriterium für gute Qualität des späteren Sinterteils dar. Die Kunst – das gilt auch für andere keramische CAD/CAM-Materialien – besteht darin, alle wichtigen Parameter sinnvoll in Kombination zu vereinen. Damit sind gemeint Biokompatibilität, Biegefestigkeit, Risszähigkeit, Ästhetik, Langlebigkeit, Passgenauigkeit. Einige Parameter sind miteinander gekoppelt. Letztendlich muss die Kombination stimmen. Darüber hinaus adaptieren und testen die Hersteller ihr Material für die Verwendung auf bestimmten Maschinen. Maschine und Material müssen also ebenfalls zueinander passen, das bedeutet Frässtrategie, Fräsparameter und Geschwindigkeiten müssen genau abgestimmt werden. Gleiches gilt auch für den thermischen Prozess. Die optimalen Sin-

terkurven sind für die Materialien etwas unterschiedlich und werden genauso auf die Sinteröfen der Systemhersteller abgestimmt. Generell ist daher von der Verwendung nicht einwandfrei spezifizierten und zertifizierten Blanks dringend abzuraten.

Kavo Everest-Zirkoniumdioxid

KaVo bietet seinen Kunden mit dem KaVo Everest Zirkon Soft (Abb. 5) ein zertifiziertes, qualitativ hochwertiges und klinisch erprobtes Material an. Dieses besteht aus yttriumstabilisiertem, vorgesintertem Zirkoniumdioxid; ein etablierter, intrinsisch ästhetischer und hochbelastbarer Gerüstwerkstoff, dessen günstige mechanische Eigenschaften auch auf längere Sicht nicht nur hochwertige, sondern auch belastbare dentale Restaurationen ermöglichen. Für diese Keramik wurden in Übereinstimmung mit der DIN EN ISO 10993-1: „Biologische Beurteilung und Prüfung“ die Risiken zur Einschätzung der Biokompatibilität geprüft. Als Material und CAD/CAM-Hersteller hat KaVo darüber hinaus die Möglichkeit, System und Material optimal aufeinander einzustellen. So eignet sich das Everest Zsoft Material ideal zur Verarbeitung auf dem Kavo Everest System.

Everest Zirkoniumdioxid Blanks wurden besonders hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und Passung optimiert. Im Herstellungsprozess findet auch das kaltisostatische Pressverfahren Anwendung (wet bag). Unsicherheiten durch Wandreibungseffekte, Schleppfehler bei Matrizenstempeln usw. treten somit nicht auf. Unter hohem Druck wird chargenweise ein sehr dichtes, homogenes Grüngefüge erzeugt – eine wesentliche Vorbedingung, um ein eben solches homogenes feinkörniges Sintergefüge zu erhalten (Abb. 6). Die gleichmäßige Kornverteilung ist ebenso entscheidend für die Qualität des Gefüges. Zudem gelingt es dadurch, die Toleranz der Sinterschwindung beim anschließenden Weißbrand (Vorsintern) einheitlich sehr eng zu tolerieren. Sämtliche Kenndaten für KaVo ZSoft wurden von einem Forschungsinstitut untersucht und publiziert [KAU05]. Die Mindestanforderung der Biegefestigkeit bei KaVo Zirkonoxid beträgt 1050 MPa mit einem Weibull-Modul von mindestens 15. Typische Werte von KaVo Everest Zirkoniumdioxid liegen deutlich höher.

Fazit

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Keramik aus Zirkoniumdioxid aufgrund der Kombination von vorteilhaften Werkstoffeigenschaften für die Anwendung im Dentalbereich hervorragend geeignet ist. Jedoch existieren zahlreiche Qualitätsunterschiede bei ZrO_2 -Keramiken zum einen aufgrund der Wahl des Rohstoffs, zum anderen wegen der äußerst komplexen Verfahrensweise bei der Herstellung. So stellt nur die Wahl bester Rohstoffe und deren optimale Verarbeitung die Grundvoraussetzung für ein sehr gutes Pressgefüge sicher und liefert da-

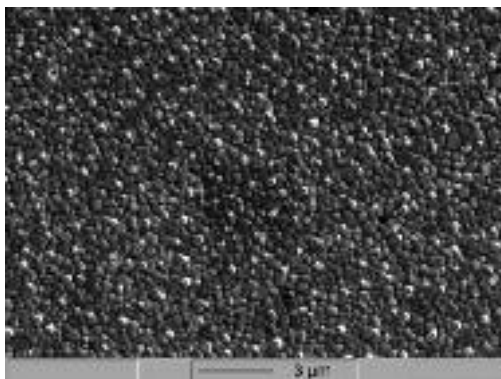


Abb. 6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des geätzten Sintergefüges von KaVo Everest-Zirkoniumdioxid

mit die weiteren Voraussetzungen für eine gleichmäßige, hochwertige Gefügestruktur bei gleichzeitig guter Passung nach dem Sintervorgang beim Kunden. Zur eigenen Sicherheit und der des Endkunden dürfen trotz bestehender Systementscheidungsfreiheit keine Qualitätskompromisse bei der Materialauswahl eingegangen werden – denn man muss sich lange darauf verlassen können. ■



Korrespondenzadresse:

Dr. rer. nat. Erwin Klose
E-Mail
erwin.klose@onlinehome.de

Literatur

[BINo4] J. R. Binder: Die Qual der Wahl – Materialvielfalt bei vollkeramischem Zahnersatz. ZWL Zahntechnik Wirtschaft Labor 07 (2004) 46-51.

[PIC99] Piconi and G. Maccauro: Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 20 (1999) 1-25.

[KHA90] Khalili, A. und Kromp, K.: Vergleich von Auswerteverfahren zur Bestimmung der Weibullparameter. Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft Band 5 Heft 1 (1990) 255-271.

[KAU05] U. Kaufmann: KaVo Everest Zirkonkeramik. In vitro Untersuchung. Sonderdruck Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III 4 (2005).