


25 Jahre Zirkonoxid – sind wir am Ziel angekommen?



01 Zirkonoxid-Pulver zum Herstellen eines Rohlings

Seit zirka 25 Jahren verarbeiten Zahntechniker und Zahnärzte nun schon Materialien aus Zirkonoxid. Ein spannendes Vierteljahrhundert, in dem die Forschung sowie Entwicklung rasant vorangeschritten ist und in dem sich damit einhergehend die Fertigung prothetischer Restaurationen stark verändert hat. Sind wir am Ziel angekommen? Die Autoren geben in diesen Artikel einen Rückblick auf die Entwicklung des Materials Zirkonoxid, beschreiben den Status-quo und geben einen Ausblick auf die nahe Zukunft.

Geschichte der Rohlinge

Vor rund einem Vierteljahrhundert wurde das erste dentale Zirkonoxid auf dem Markt gebracht. Damals konnte das Material entweder im durchgesinterten (gehippten) Zustand oder als Grünling bearbeitet werden. Das durchgesinterte Zirkonoxid war sehr hart, sodass mehrere Stunden zum Fräsen einer Einzelzahnrestauration mit einem sehr hohen Werkzeugverschleiß notwendig waren. Die Herstellung der Zirkonoxid-Restau-

rationen aus dem durchgesinterten Material war nicht nur wirtschaftlich fragwürdig, sondern auch werkstoffkundlich. Es war unbekannt, welche Folgen in Bezug auf die Langzeitstabilität des Werkstoffs aufgrund der Bearbeitung entstehen können. Initial durch die industrielle Sinterung zeigte dieses Zirkonoxid sehr hohe Festigkeiten von mehr als 1600 MPa [1]. Doch nach einer gewissen Alterung wurde eine Abnahme der Festigkeit beobachtet, welche in direktem Zusammenhang entweder mit Erzeugung von Mikrorissen an der Ober-

fläche beziehungsweise einer Phasenumwandlung und somit einer Veränderung der Wärmeausdehnungskoeffizienten stehen könnte [2].

Damals brachte das Unternehmen DeguDent als erstes einen Grünling auf den Markt. Vorteile waren die schnelle Bearbeitung (Fräsen einer Einzelzahnrestauration in zirka 30 min) in einem weichen Zustand [3]. Ein Grünling ist industriell nicht vorgesintert und beinhaltet Bindemittel (Wachse, Kunststoffe), die nach dem Fräsen im Sinterprozess verbrannt werden müssen. Grünlinge sind sehr weich, sodass es während der Herstellung bereits zur Schädigung der Restauration (beispielsweise Kantenausbrüche) kommen kann.

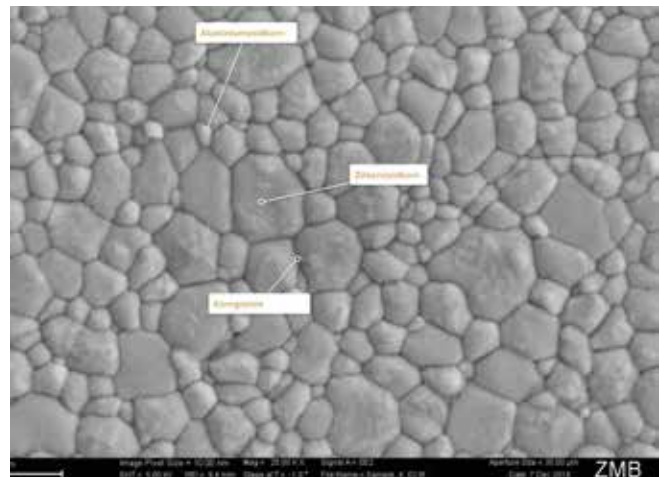
Eine Verarbeitung von durchgesintertem Zirkonoxid sowie einem Zirkonoxid im Grünzustand findet aus genannten Gründen nicht mehr statt. Heutzutage werden von allen Herstellern Zirkonoxid-Weißlinge angeboten. Ein Weißling entsteht aus einem Grünling. Durch die Vorsinterung seitens der Hersteller werden die Bindemittel verbrannt und das Material leicht vorgesintert. Somit ist das Material bei der Bearbeitung stabiler und die späteren Sinterzeiten im Labor können verringert werden.

Geschichte der Bearbeitung von Rohlingen

Ebenso hat die Technologie der Bearbeitung von Zirkonoxid in den vergangenen 25 Jahren rasante Fortschritte macht. Konventionelles Vormodellieren in Kunststoff oder Wachs mit anschließendem Scannen (DeguDent) beziehungsweise Abtasten (Pantograph, Zirkonzahn oder AmannGirrbach) der Restauration hat sich nicht durchgesetzt. Heute findet die Modellation der Restauration (CAD-Konstruktion) am Bildschirm statt. Die CAD-Daten werden verarbeitet und an die CAM-Einheit gesendet, in der die Fräsung aus dem Zirkonoxid-Rohling oder -Block stattfindet. Und während zunächst Zirkonoxid-Rohlinge ausschließlich als Blank verfügbar waren, gibt es mittlerweile einige Anbieter, die Zirkonoxid auch in Blockform anbieten.

Geschichte von Zirkonoxid-Generationen

Das erste Zirkonoxid in der Zahnmedizin war 3Y-TZP. Das bedeutet, dass das Material mit 3 mol % mit Yttriumoxid dotiert und im tetragonalen Zustand meta-



► REM-Aufnahme eines Zirkonoxid-Gefüges

stabil gemacht wurde. So ist das Material tetragonal teilstabilisiert. Die Festigkeiten liegen bei zirka 1200 MPa und die Bruchzähigkeiten bei zirka 5 MPam^{1/2}. Die hohen mechanischen Eigenschaften sind vor allem dem Transformationsverhalten dieses Werkstoffs zu verdanken. Hier findet bei Entstehung und weiterem Fortschritt eines Risses eine Phasenumwandlung von tetragonal in das Monokline statt. So wird das Volumen um zirka 3 bis 4 % vergrößert und der Riss wird initial im ersten Moment „zugeschrumpft“. Es werden höhere Kräfte benötigt, damit der Riss weiter voranschreitet und die Restauration frakturiert. Die erste Generation von 3Y-TZP-Material beinhaltet 0,25 Gew% Aluminiumoxid. Aluminiumoxid ist für die Langzeitstabilität dieses Werkstoffs verantwortlich, führt aber dazu, dass der Werkstoff extrem opak erscheint. Sobald das Material jedoch konventionell mit silikatischen Keramikmassen verblendet ist, spielt die Opazität von Zirkonoxid eine untergeordnete Rolle.

→ Erste Generation Zirkonoxid = 3Y-TZP: 3 mol% Yttriumoxid, 0,25 Gew% Aluminiumoxid

Doch der Trend nach einfachen und kostengünstigen monolithischen Restaurationen führte dazu, dass eine Modifikation des Werkstoffs in Bezug auf die Ästhetik vorgenommen wurde. Im Jahr 2013 kam die zweite Generation von Zirkonoxid – 3Y-TZP – auf den Markt. Hier wurden die Korngröße verkleinert, die Anteile von Aluminiumoxid auf 0,05 Gew.% reduziert und auf die Korngrenzen von Zirkonoxid positioniert. Durch diese Modifikation ist es gelungen, das Material trans-

luzenter zu machen und zugleich die mechanischen Eigenschaften fast beizubehalten [4]. Doch dieser Werkstoff wurde in Bezug auf die Anwendung mit Silikatkeramiken verglichen und eignete sich nur sehr eingeschränkt für Indikationen in ästhetischen Bereichen.

→ **Zweite Generation Zirkonoxid = 3Y-TZP: 3 mol% Yttriumoxid, 0,05 Gew% Aluminiumoxid**

2015 kam zum ersten Mal die 5Y-TZP-Keramik auf dem Markt – die dritte Generation von Zirkonoxid. Herstellerabhängig wurden hier Transluzenzwerte nahe an denen der Silikatkeramiken erreicht [5]. Allerdings lagen die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Zirkonoxid-Generationen deutlich niedriger. Die Festigkeiten der 5Y-TZP Keramiken liegen bei zirka 550 MPa und die Bruchzähigkeiten bei zirka 3 MPam^{1/2}. Die Ästhetik ist jedoch nicht nur durch die Transluzenz bestimmt, sondern auch durch weitere Parameter, wie zum Beispiel Fluoreszenz und Opaleszenz. Hierzu wurden bei einem Hersteller sogar fluorisierende Farbpartikeln in das Zirkonoxid-Pulver beziehungsweise die Glasurmassen eingearbeitet.

→ **Dritte Generation Zirkonoxid = 5Y-TZP: 5 mol% Yttriumoxid, 0,05 Gew% Aluminiumoxid**

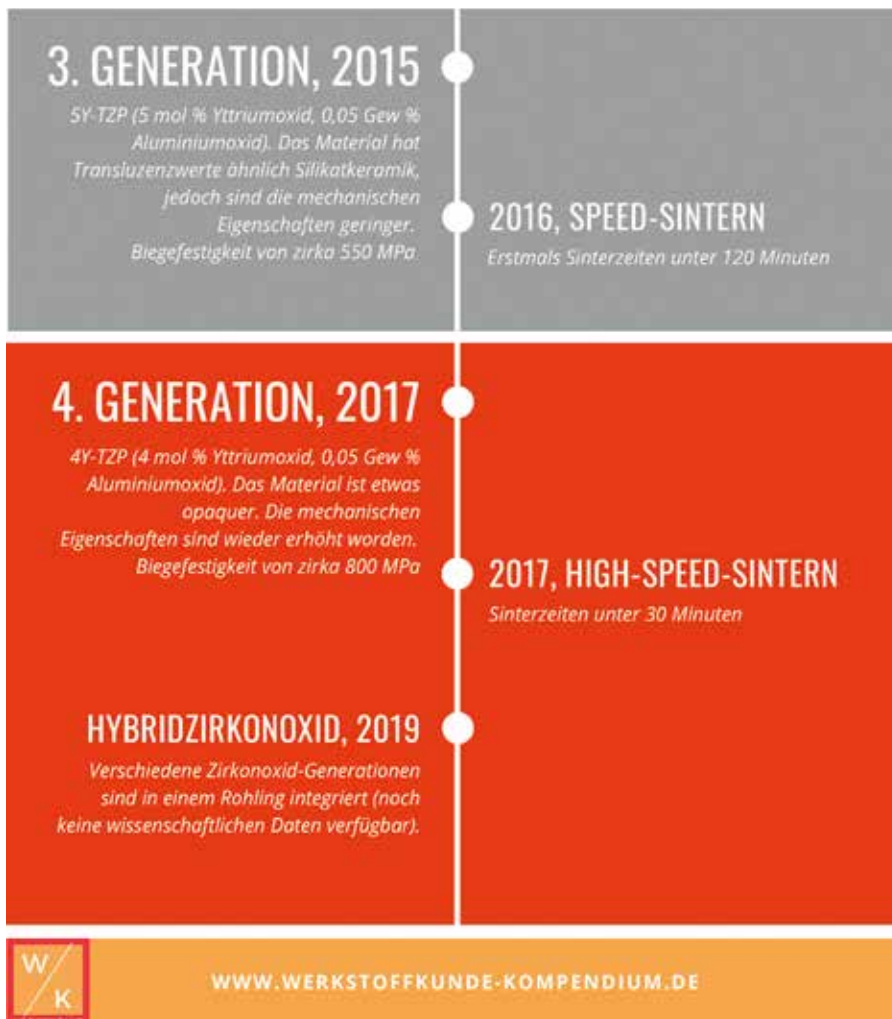
Im Jahr 2017 kam eine vierte Generation von Zirkonoxid – 4Y-TZP – auf den Markt. Bei diesem Material wurden die Anteile an Yttriumoxid auf 4 mol% reduziert. Das Material war minimal opaker, aber die mechanischen Eigenschaften nahmen wieder zu. So liegen die Festigkeit von 4Y-TZP Keramiken bei zirka 800 MPa und die Bruchzähigkeiten bei zirka 4,5 MPam^{1/2} [6].

→ **Vierte Generation Zirkonoxid = 4Y-TZP: 4 mol% Yttriumoxid, 0,05 Gew% Aluminiumoxid**



Geschichte der Farb- und Transluzenzgestaltung von Zirkonoxid-Rohlingen

Anfangs wurden Zirkonoxid-Rohlinge uneingefärbt beziehungsweise monochrom in einer Farbe eingefärbt angeboten. Das uneingefärbte Material kann im Weißzustand mit Einfärblösungen in einer Tauchtechnik (monochrom) oder mit einer Maltechnik (individuell) eingefärbt werden. Eine andere Möglichkeit ist, das Material nach dem Sintern mit silikatischen Malfarben (Liner) zu individualisieren. Ein monochrom



▣ Grafische Darstellung der wichtigsten Entwicklungsschritte des Materials Zirkonoxid für den zahnmedizinischen Gebrauch

eingefärbtes Material kann in einem Weißzustand nicht individualisiert werden. Hier kann jedoch eine weitere Individualisierung nach dem Sintern mit Mal-farben erfolgen [7].

Heute werden oft Multilayer-Rohlinge eingesetzt. Die Hersteller pressen die Rohlinge mit unterschiedlich eingefärbten Schichten. Es werden Rohlinge mit drei bis sieben verschiedenen Schichten angeboten. In der Regel werden die Schichten nach okklusal hin immer heller und transluzenter. Der Anwender kann mit dem Nesten der Restauration im Rohling den Farbverlauf weitestgehend selber beeinflussen. Hierzu sind gewisse Erfahrungswerte notwendig.

Seit kurzem werden die Helligkeiten und Transparenzen nicht nur durch die Rezepturen der Farbgradienten des Pulvers (gelb, pink, grau, weiß), sondern durch die Verwendung der verschiedenen Generation von Zirkonoxid erreicht [8]. Bei diesen Materialien werden verschiedene Zirkonoxid-Generationen in einem Rohling zusammengeführt. Allerdings liegen zum heutigen Zeitpunkt noch keine wissenschaftlichen Daten zu diesen Hybridzirkonoxid-Rohlingen vor.

Geschichte der Sinterung von Zirkonoxid

Auch im Bereich der Sinterung schreitet die Entwicklung schnell voran. Der konventionelle Sinterprozess kann mehr als neun Stunden dauern [9]. Im Labor kann bei kurzen Terminen die lange Sinterzeit extreme Folgen haben. Studien zeigen, dass alle Sinterparameter (Aufheizrate, Haltezeit, Haltetemperatur, Abkühlrate) die mechanischen und optischen Eigenschaften des Werkstoffs stark beeinflussen [9,10]. Je mehr Wärmeenergie die Restauration erfährt, desto transluzenter wird das Material. Zugleich nehmen die mechanischen Eigenschaften mit der Zeit ab [10]. Diese Erkenntnisse führen dazu,

dass das schnellere Sintern – gerade bei den transluzenteren Zirkonoxiden – immer interessanter wird. Man spricht heute von Speedsintern und meint damit Sinterprozesse von bis zu 120 Minuten Gesamtsinterzeit. Neu sind die High-Speed-Sinteröfen, die das Sintern von kleineren Restaurationen (bis zu drei Einheiten) innerhalb von bis zu 30 Minuten ermöglichen. Eine negative Auswirkung von einem schnelleren Sintervorgang wurde bis heute nicht in der wissenschaftlichen Literatur beobachtet [11-15]. Wichtig dabei ist, nur die dafür freigegebenen Rohlinge für das High-Speed-Sintern zu verwenden, da diese farblich dafür modifiziert sind [16]. Zudem sind spezielle Sinteröfen (Dentsply Sirona, Amann Girrbach) für das Speedsintern notwendig.



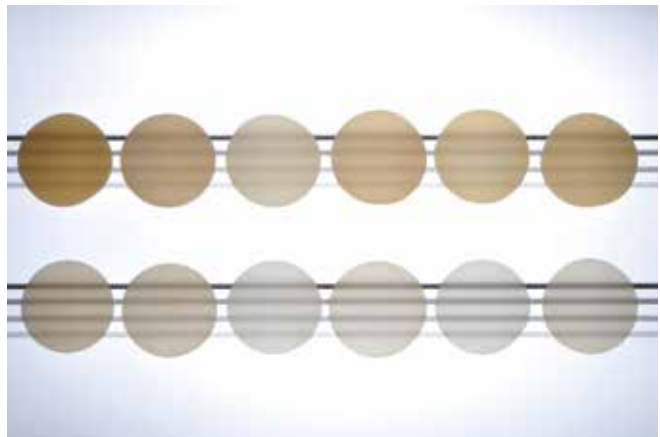
▣4 Biaxiale Prüfung von Zirkonoxid zur Messung der Biegefestigkeit

Fazit

Zusammenfassend sehen wir, dass in den vergangenen 25 Jahren bei der Entwicklung von Zirkonoxid extrem viel passiert ist. Die Tendenzen gehen dazu, dass die mechanischen Eigenschaften auf einem hohen Niveau sind und bleiben sollen und „nur“ die ästhetischen Eigenschaften weiter angepasst werden. Immer beliebter werden dadurch die monolithischen Restaurationen. Auch die Zeit der Herstellung einer Restauration aus Zirkonoxid wird immer zum Beispiel durch Speed-Sinterprozesse weiter optimiert.

Sowohl Zahnärzte als auch Zahntechniker sollten sich mit neuen Werkstoffen auseinandersetzen, um deren Eigenschaften zu verstehen sowie Chancen und Limitierungen zu erkennen. Materialauswahl, Präparation der Zähne, Fertigstellung sowie Eingliederung der Restauration obliegen grundlegenden Regeln, die zu einem großen Teil auf der Werkstoffkunde begründet sind. ▣

Literaturliste bei den Autoren erhältlich.



▣5 Verschiedene Zirkonoxid-Proben im Durchlicht zur Veranschaulichung der Transluzenz



▣6 Opakes Zirkonoxid (li.) und ein Multilayer-Zirkonoxid (re.)

WERKSTOFFKUNDE-KOMPENDIUM

Für einen einfachen Zugang zur Werkstoffkunde kann beispielsweise das digitale „Werkstoffkunde-Kompodium“ (www.werkstoffkunde-kompodium.de) genutzt werden. Das fundierte Grundlagenwissen rund um moderne dentale Materialien ist grafisch ansprechend aufbereitet und wird mit wertvollen Praxis- und Labortipps sowie Produkthinweisen ergänzt.

VITAE

BOGNA STAWARCZYK studierte nach ihrer Zahntechnikerausbildung Dentaltechnologie an der Fachhochschule Osnabrück. Dieses schloss sie 2006 mit ihrer Diplomarbeit an der Klinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität Bern (Prof. Mericske-Stern) ab. Später besuchte sie das postgraduelle Studium Master of Science Dental Technik an der Donauuniversität Krems. Bogna Stawarczyk promovierte 2013 an der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) in München zum Thema „Langzeitstabilität von CAD/CAM Kunststoffen“. Von Februar 2006 bis Februar 2012 war sie an der Universität Zürich am Zentrum für Zahnmedizin als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Materialforschung der Klinik für Kronen- und Brückenprothetik, Teilprothetik und Materialkunde (Prof. Hämmerle) tätig. Von 2008 bis 2009 war sie dort die Leiterin (ad interim) der Materialforschung. Ab März 2012 war Bogna Stawarczyk als Ingenieurin für dentale Werkstoffkunde und seit Januar 2014 als Funktionsoberassistentin an der LMU München an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik (Prof. Gernet, ab 2014 Prof. Edelhoff) beschäftigt. Im Juli 2015 hat sie sich im Fachgebiet Exp. Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde insbesondere Biomaterialien habilitiert und die wissenschaftliche Leitung der Werkstoffkunde an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik an der LMU übernommen. Zudem ist sie unter anderem Mitautorin des digitalen Werkstoffkunde-Kompends.



ANNETT KIESCHNICK entschied sich nach ihrer Ausbildung zur Zahntechnikerin sowie einigen Jahren der Gesellenzeit im Jahr 2007 für einen beruflichen Werdegang im Fachjournalismus. Sie absolvierte ein Volontariat bei einem zahnärztlichen Fachverlag verbunden mit einer journalistischen Ausbildung an der Akademie der Bayrischen Presse in München. Danach war sie als Fachredakteurin tätig. Seit 2012 arbeitet sie als Freie Fachjournalistin in Berlin mit Fokus auf Zahnmedizin/Zahntechnik und hat zudem eine kleine Agentur für die dentale Fachkommunikation aufgebaut. Schwerpunkte der Agenturarbeit liegen in der digitalen Kommunikation. Annett Kieschnick ist unter anderem Mit-Autorin des digitalen Werkstoffkunde-Kompends „Moderne Dentale Materialien im praktischen Arbeitsalltag“.



MARTIN ROSENTRITT übernahm nach Abschluss seines Diplomstudiums der Kunststofftechnik die Koordination und wissenschaftliche Leitung des Werkstoffkundelabors an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik des Universitätsklinikums Regensburg. Dort etablierte er werkstoffkundliche und biologische Verfahren zur Materialforschung. Er promovierte über Zirkonoxid-Keramiken an der Universität Amsterdam und habilitierte zum Thema der werkstoffkundliche Charakterisierung von zahnmedizinischen Materialien. Er erhielt sein Venia legendi an der Universität Regensburg. Prof. Rosentritt ist national und international als Referent tätig. Er ist Autor einer Vielzahl von wissenschaftlichen peer-reviewed Publikationen und als Mitglied diverser zahnmedizinischer Vereinigungen und als Fachgutachter für verschiedene nationale und internationale Fachzeitschriften aktiv. Zudem ist er Autor von Fachbüchern im Bereich der Dentalen Werkstoffkunde und unter anderem Mitautor des digitalen Werkstoffkunde-Kompends.

