

## **Glossar: Zirkonoxidkeramik – der tragfähige Werkstoff**

Zirkonoxidkeramik hat sich in der Technik und in der rehabilitierenden Medizin schon seit langem bewährt. So werden in der Orthopädie jährlich ca. 150.000 Hüftgelenkimplantate (weltweit ca. 2 Millionen) aus ZrO eingesetzt, um Gehbehinderten wieder „auf die Beine“ zu helfen. Inzwischen ist Zirkonoxidkeramik auch in der Kronen- und Brückenrekonstruktion unentbehrlich geworden.

Zirkonoxidkeramik zählt zu den polykristallinen oxidischen Keramiken, zu denen auch Aluminiumoxidkeramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gehört. Sie bestehen aus einem Gefüge, das sich aus einer Vielzahl kleiner Kristallite zusammensetzt. Da sie nur aus *einer* chemischen Verbindung bestehen, werden sie daher als einphasige Werkstoffe bezeichnet. Dieses Element wurde 1789 als Oxid von dem Chemiker Martin Klaproth (Wernigerode) bei umfangreichen Mineralanalysen entdeckt. Das Potenzial als Hightech-Keramik wurde erst in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts entdeckt. Es gibt heute eine Vielzahl von verschleißfesten Industrieprodukten bis hin zu Hochtemperaturlagern im Automobilbau.

Ausgangspunkt der Produkte mit „Zirkon“ ist das chemische Element Nummer 40 der 4. Nebengruppe der Elemente im Periodensystem. Hier treffen wir auf Zirkonium, in der Chemie Zirkon genannt. Das reine Element Zirkonium ist zu den Metallen zu zählen. Um aus dem Element Zirkonium eine Keramik zu erhalten, muss eine chemische Umwandlung erfolgen. Keramik sind per Definition „gebrannte Materialien“. Der Brennprozess führt zu einer Oxidation. Aus Zirkonium (Zr) bildet sich unter Sauerstoffaufnahme ( $\text{O}_2$ ) Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), das die Basis fast aller „Zirkon“-Produkte ist. Im Alltag wird  $\text{ZrO}_2$  kurz Zirkonoxid genannt.

Bei der Herstellung wird von den Rohstoffen Zirkonsand ( $\text{ZrSiO}_4$ , Alvit) und Zirkonerde ( $\text{ZrO}_2$ , Baddeleyit bzw. Brasilit) ausgegangen, die natürlich aufbereitet oder chemisch synthetisiert werden. Entscheidend für die Verarbeitung zur Hochleistungskeramik sind Korngröße und Reinheit. Die hergestellten Pulver werden entweder über verschiedene Pressverfahren oder über Schlickerguss (wässrige Aufbereitung) zu einem sogenannten Grünkörper verarbeitet. Für Dentalzwecke wird meist das Pressverfahren gewählt. Der Grünkörper ist nach dem Pressen porös und besitzt noch keine Festigkeit. Ein Rohling, der nur bis zu einer intermediaten Temperatur gesintert wurde, wird als vorgesintert bezeichnet. Er ist immer noch porös, aber die Festigkeit ist erhöht, so dass eine Krone oder Brücke maschinell subtraktiv ausgeschliffen werden kann (Grünbearbeitung). Die Endfestigkeit wird beim Dichtsintern des porösen Körpers erreicht; dabei schrumpft das Material – je nach Herstellverfahren – linear um ca. 15 bis 20 Prozent mit einer entsprechenden Erhöhung der Dichte. Das entspricht einem Volumenschwund von mehr als 40 Prozent.

Beim Sintern unterscheidet man das sogenannte drucklose Sintern, bei dem der poröse Formkörper unter Atmosphärendruck nur unter Wärmeeinwirkung verdichtet wird. Daneben gibt es spezielle Sinter Techniken, bei denen sich an den drucklosen Sinterprozess ein Verfahren anschliesst, bei dem zur Temperatur auch ein hoher Druck aufgegeben wird (heiß-isostatisches Pressen, HIP). Dies führt zu einer höheren Verdichtung und höheren Festigkeit, allerdings auch zu einer höheren Opazität.

Die Endfestigkeit kann bis zu 1400 MegaPascal (MPa) erreichen. Damit widersteht die Keramik einer Druckbelastung von 10 Tonnen pro  $\text{cm}^2$ .

Die Mikrostruktur zeigt ein dichtes, porenfreies Nanogefüge mit einer mittleren Korngröße von 150 Nanometer. Dieses Korn ist kleiner als jenes in der Silikatkeramik oder in der infiltrierten Aluminiumoxidkeramik, so dass die notwendige Energie für den Fortschritt eines Mikrorisses wesentlich höher sein muss als in der Glaskeramik. Durch Zugabe von Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) wird die tetragonale Phase stabilisiert. Beim Dichtsintern verwandeln sich die monoklinen, grossvolumigen Kornstrukturen oberhalb  $1100^\circ\text{C}$  in tetragonale Strukturen, die ein sehr kleines Volumen aufweisen. Bei Energiezufuhr – etwa bei einem sich ausbreitenden Mikroriss, evtl. ausgelöst durch unsachgemäßes Beschleifen – wandelt sich die tetragonale Phase schlagartig in die thermodynamisch stabile monokline Phase um. Letztere sind um 5 Volumenprozent größer und brauchen im Werkstoffgefüge mehr Platz. Durch die Ausdehnung der Körner wird somit der Riss wieder zurückgedrückt bzw. „abgeklemmt“. Die Risspitze muss um die monoklinen Körner „herumlaufen“; hierdurch wird der Risspitze Energie entzogen. Der Rissdurchlauf verendet. Neben der hohen initialen Festigkeit ist dieser „Airbag-Effekt“, also die Umwandlung der Risswachstumsenergie, für die Langzeitstabilität der Zirkonoxidkeramik verantwortlich. Diese Teilstabilisierung durch die martensitische Phasenumwandlung ist auch vom Stahl her bekannt; deshalb nannte der TZP-Erfinder Ron Garvie die Zirkonoxidkeramik „ceramic steel“.

Das von den meisten Herstellern verwendete Zirkonoxid ist ein sogenanntes 5Y TZP (5mol-% yttriumdotiertes tetragonales polykristalines Zirkonoxid). Es lässt sich einfärben, ohne die Mikrostruktur und damit die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen. Damit können ästhetische zahnfarbene Kronen- und Brückengerüste hergestellt werden.

Die vorliegenden 4jährigen klinischen Beobachtungszeiträume mit dem tetragonal stabilisierten, polykristallinen Zirkonoxid (TZP) lassen noch keine verlässlichen Prognosen zur Überlebensrate zu. Dreigliedrige Brücken im Molarenbereich zeigen zwischenzeitlich vielversprechende Ergebnisse. Als Indikationserweiterung werden inzwischen Primärteile für die Teleskop-Technik und Abutments für Implantate aus Zirkonoxidkeramik gefertigt, weil eine exakte Präzision erreicht und die Wandstärken gering gehalten werden können. Ebenso wird diese ZrO-Keramik für weitspannige Gerüste in Kombination mit galvanogeformten Außenteilen in der hochwertigen Teilprothetik genutzt.

Eine Befragung von Labors, die Zirkonoxidkeramik mit CAD/CAM-Systemen bearbeiten, ergab, dass die Reklamationsquote für Kronen und Brücken unter ein Prozent liegt – vorausgesetzt, dass Indikation und Werkstoffauswahl sorgfältig erwogen und die Präparation „keramikgeeignet“ durchgeführt wird. Wenn Misserfolge wie Frakturen an Kronen und Brücken oder Abplatzungen der Aufbrennkeramik eintreten, sind diese recht schnell nach der Eingliederung erkennbar. Grund für Abplatzungen können unregelmässig aufgetragene Verblendschichten sein, die unter Kau- und Zugspannungen in der Struktur führen. Deshalb arbeiten CAD/CAM-Labors an der homogen reduzierten Krone, um für die Verblendung eine gleichmäßige Schichtstärke zu erzielen.

*Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V. PD Dr. Tinschert (Aachen)*