

2. Die Keramikentwicklung und ihre Grundlagen

2.1 Die Geschichte der Keramik als Zahnersatz

Der erste Versuch, ein anorganisches Material als einen Bestandteil von Zahnersatz zu verwenden, wurde 1728 vom Pariser Zahnarzt PIERRE FAUCHARD beschrieben.

Dieser bedeckte eine beinerne Prothese mit Gold- oder Silberblech und ließ die so geformte Metallhülse emaillieren (Hoffmann-Axthelm 1973). Im Jahre 1774 ließ sich der Apotheker DUCHÂTEAU aus St. Germain en Laye in einer Porzellanmanufaktur ein ganzes Porzellangebiss brennen (Lässig, Müller 1983, Strübig 1989, Kelly, Nishimura et al. 1996). Die Ergebnisse des Apothekers DUCHÂTEAU griff der Pariser Dentist CHÈMANT in seiner Dissertation von 1788 wieder auf und vermarktete sie (Woodforde 1968, Lässig, Müller 1983, Strübig 1989). Ein einschneidender Fortschritt stellte 1808 die Veröffentlichung einer Methode zur Herstellung von Einzelzähnen mit eingebrannten Platinstiften durch den italienischen Zahnarzt FONZI dar (Woodforde 1968, Hoffmann-Axthelm 1973, Strübig 1989, Kelly 1996).

Die Fabrikation solcher Zähne kam in Deutschland erst Ende des 19. Jahrhunderts zustande (Claus 1981, Strübig 1989). Im Jahr 1887/88 erwarb CHARLES LAND ein Patent auf die von ihm hergestellten „Jacket Crowns“. Es handelte es sich um solide Platinhülsen, auf die labial und später auch incisal Porzellan aufgetragen wurde (Strübig 1989, Kelly 1996). Passungenauigkeiten und das Brennen ohne Unterdruck, aus dem sehr hohe Porositäten innerhalb des Gefüges

resultierten, führten oft nach einer kurzen Tragezeit zum Bruch der Keramik. Um 1884 versuchte PARMELY BROWN einen neuen Weg zu gehen, indem er Porzellanbrücken mit Metallgerüsten aus einer Platin-Iridium-Legierung verstärkte (Strübig 1989). Diese Idee nahmen SWANN und HILTEBRANDT 1934 wieder auf und verbesserten diese Methode (Claus 1980, Strübig 1989). Jedoch war es ihnen nicht möglich, die thermische Inkompatibilität zwischen der Keramik und der verwendeten Legierung zu überwinden. Dies führte wiederum häufig zum Abplatzen der Keramik von der Metalloberfläche.

Ein weiterer großer Durchbruch in der Verwendung keramischer Massen brachte 1949 die Entwicklung des Vakuumbrennverfahrens durch GATZKA (Eichner 1985). Dieses Verfahren ermöglichte es, beim Sinterbrand der keramischen Masse, fast die gesamte eingeschlossene Luft zu entziehen und so das Porenvolumen von 5 % auf 0,5 % abzusinken. Aufgrund der Absenkung des Porenvolumens erreichte man eine entscheidende Verbesserung der Transparenz und Farbe bei den Dentalkeramiken. Trotz der Verbesserung der Brennmethoden kam der entscheidende Durchbruch für die Metallkeramik aber erst in den 50iger und 60iger Jahren. WEINSTEIN meldete 1962 in den USA als erster ein Patent für eine aufbrennfähige Keramik an (Weinstein 1962, Weinstein 1962). Bei dieser Keramik hatte er den Kaliumoxidgehalt so erhöht, dass deren WAK eine geringere Differenz zum WAK der Legierung aufwies. Durch diese Modifikation kam es während der Abkühlphase nicht mehr zum Abplatzen der Keramik. Das erste in Europa entwickelte metallkeramische System wurde 1962 durch die Firmen VITA Zahnfabrik und Degussa auf den Markt gebracht (Claus 1980). Bei dieser bis heute eingesetzten so genannten VMK[®] - Technik handelt

es sich um dentalkeramische Massen der Firma VITA Zahnfabrik, die auf eine Edelmetalllegierung der Firma Degussa aufgebrannt werden. Im Jahr 1966 folgten dann die Biodent – Herador – Gold – Keramik der Firma Heraeus und De Trey (Claus 1980). Seit dieser Zeit nahm und nimmt die Anzahl der von der Industrie angebotenen metallkeramischen Systeme stetig zu und die heutigen Zahnärzte und Zahntechniker können aus einem sehr umfangreichen Angebot wählen.

2.2 Die Grundlagen der Verblendkeramik

2.2.1 Die Zusammensetzung von Verblendkeramiken

Die heutigen Verblendkeramiken haben mit den Porzellanen früherer Zeiten nicht mehr viel gemeinsam (Claus 1980). Sie gehören auf Grund ihrer Eigenschaften und Zusammensetzungen eher zur Familie der Gläser als zu den Porzellanen. Die Grundmassen heutiger Verblendsysteme bestehen aus drei Hauptbestandteilen und mehreren Additiven (Abb. 1).

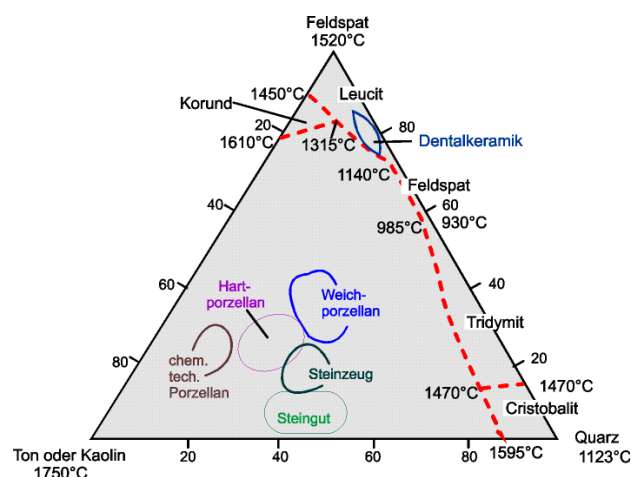


Abb. 1: Lage der Dentalkeramik im Ternären System von Quarz – Feldspat – Kaolin

FELDSPATE

Sie bilden mit 60 - 80 Masseprozent den größten Anteil und werden als Gerüstsilikate bezeichnet, da sie in der Keramik dreidimensionale Netzwerke ausbilden (Tinschert 2001). Je nach Sättigung des Silizium – Aluminium – Komplexes mit Natrium-, Kalium- oder Kalziumionen entstehen Natronfeldspat, Kalifeldspat oder Kalkfeldspat. Kalkfeldspat und Natronfeldspat gehören zur Gruppe der Alkalifeldspate. Diese schmelzen zum Teil kongruent, das bedeutet dass die Schmelze und der Feststoff die gleiche Zusammensetzung haben. Kalifeldspat, welcher die größte Bedeutung zur Herstellung von Verblendkeramiken hat, schmilzt hingegen inkongruent. Hier besitzen Schmelze und Feststoff eine unterschiedliche Zusammensetzung. Bei dieser Art des Feldspates entsteht eine siliziumdioxidreiche Schmelze, aus der sich beim Erstarren die Glasphase und das Leuzit (KAlSi_2O_6) bilden.

LEUZIT

Leuzit stellt die kristalline Phase dar (Lindemann, Freesmeyer et al. 1984, Barreiro, Riesgo et al. 1989) und weist einen geringen Teil an Siliziumdioxid auf. Der hier eingesparte Anteil kann jedoch in der Glasphase wieder gefunden werden, wo er zu einer Erhöhung des Siliziumdioxidanteils führt. Beim Aufschmelzen inkongruenter Feldspatmischungen kommt es zu einer Zersetzung. Durch diesen Vorgang wird der Quarzanteil erhöht und es entsteht eine neue kristalline Phase, das Leuzit (ANUSAVICE K.J. 2003, Kappert 2005). Leuzit hat zwei Bedeutungen für die keramischen Massen, zum einen sorgt es für die Standfestigkeit, das heißt, dass die Form

des Brennobjektes auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt (Gehre 1996). Zum anderen wird der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der keramischen Massen beeinflusst (Krumbholz 1983). Ab einer Temperatur von 600 °C, beginnt Kaliumfeldspat sich neu zu organisieren, es entsteht Leuzit (Krumbholz 1983, Mackert, Evans 1991). Der durchschnittliche Anteil an Leuzit liegt bei Aufbrennkeramiken bei ca. 25 % (McLean 1982). Durch die Erhöhung des Leuzitanteils verschiebt sich der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) hin zu höheren Werten (Schwickerath, Mokbel 1983).

QUARZ

Quarz bildet mit 15 - 25 % einen weiteren Hauptbestandteil verblendkeramischer Massen und wird hinzu gegeben, um den Anteil der Glasphase zu erhöhen. Der Schmelzbereich von Quarz liegt bei 1400 – 1600 °C. Um den Schmelzbereich auf Temperaturen unter 1000 °C zu senken, werden den keramischen Massen Netzwerkwardler wie Calciumcarbonat oder Alkali- und Erdalkalioxide beigefügt.

KAOLIN

Der dritte Hauptbestandteil ist ein Gemisch aus Tonmineralien. Es kommt in verblendkeramischen Massen nur noch mit 0 - 5 Masseprozent vor (Meiners 1978, Eichner 1979). Kaolin spielte eine wichtige Rolle für die Modellierung („Bildsamkeit“) von keramischen Massen. Sein Anteil wird in verblendkeramischen Massen möglichst gering gehalten, da es nicht die geforderte mechanische Festigkeit

besitzt. Heute wird es mehr und mehr durch andere, rückstandsfrei verbrennende Stoffe wie Leim oder Stärke, ersetzt.

ADDITIVE

METALLOXIDE

Sie machen bis zu 80 % der keramischen Masse aus und werden dieser beigefügt um die mechanische Festigkeit zu erhöhen und deren Wärmeausdehnungskoeffizienten an den der Legierung anzupassen (LUTHARDT R.G. 1998). Hierfür werden Aluminiumoxid, Titanoxid und oder Zirkondioxid genutzt (Geis - Gerstorfer 1997). Aufgrund der zugegebenen Menge an Metalloxiden, können die Keramiken eingeteilt werden in:

1. herkömmliche Keramik (ohne oder sehr geringer Anteil an Metalloxiden)
2. herkömmliche Keramiken mit Metalloxidzusätzen
3. Metalloxid-Keramiken

Weiterhin werden Metalloxide den Verblendkeramikmassen hinzugefügt, um die optischen Eigenschaften zu optimieren.

So setzt man Metalloxide als Trübungsmittel ein und um die Transparenz und Opaleszenz einzustellen. Dies erreicht man unter anderem mit Hilfe von Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$) und Ceroxid (CeO_2).

FLUSSMITTEL

Mit so genannten Flussmitteln, wie Kaliumoxid, Natriumoxid und Calciumoxid ist es möglich die Fließfähigkeit zu erhöhen und gleichzeitig den Schmelzbereich der keramischen Massen zu senken (Hennicke 1996, Lindemann 2000).

FARBSTOFFE

Um eine bessere Unterscheidung der einzelnen keramischen Grundmassen im Modellierprozess sicher zustellen, werden diese mit rückstandsfrei verbrennenden organischen Farbstoffen, wie in ISO CD 6872 beschrieben, markiert. Neben diesen Farbstoffen werden den Verblendkeramiken ebenfalls Pigmente beigemischt, die nicht verbrennen, sondern die endgültige Farbe der gebrannten Keramik mitbestimmen. Diese Farbpigmente bestehen aus anorganischen Salzen wie Oxiden, Sulfiden und Seleniden.

1. rosa = Chrom/Zinn Chromalaun
2. gelb = Indium
3. blau = Kobalt
4. grün = Chrom
5. grau = Eisenoxid

2.2.2 Physikalische und chemische Ansprüche an die Verblendkeramik

An Metallverblendkeramiken wird eine Vielzahl von Anforderungen hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften gestellt. Nach GRAIG C. ROBERT sollte eine Metallkeramik folgende vier Eigenschaften besitzen (Robert 1993):

1. Sie müssen das Erscheinungsbild eines natürlichen Zahns kopieren.
2. Sie müssen bei relativ geringer Temperatur verschmelzen.
3. Sie müssen eine WAK haben der kompatibel zum WAK der verwendeten aufbrennfähigen Legierung ist.
4. Sie müssen der Umgebung im Mund widerstehen.

Neben den genannten Anforderungen, wird von der Metallkeramik erwartet, dass sie unempfindlich auf farbverändernde Faktoren, wie Sonneneinstrahlung und chemische Einflüsse reagiert (Anusavice 1992, Kelly, Nishimura et al. 1996). Des Weiteren sollte die keramische Verblendung über eine homogene Oberfläche verfügen, da Kerben stets Ausgangspunkte für Rissbildungen darstellen (Pröbster 1997, Marxkors 2001). Eine homogene und glatte Oberfläche ist ebenfalls Voraussetzung für eine Verringerung der intraoralen Plaqueanlagerung an der Verblendung (Swart 1957, Küpper 1989). Hinsichtlich Härte und Festigkeit verlangt man von der Metallkeramik, dass sie gegen Schlag, Abscherung und Biegedruck soweit wie möglich unempfindlich ist (Jones 1984, Marx 1993). Hierbei ist darauf zu achten, dass die Härte so eingestellt wird, dass die Keramik einen Abrasionsindex aufweist, welcher dem des natürlichen Zahnschmelzs ähnelt. Neben den schon genannten Eigenschaften für eine Dentalkeramik, ist die Biokompatibilität das wichtigste Kriterium. Die Dentalkeramik stellt ein Medizinprodukt der Klasse IIa dar und darf deshalb weder zytotoxisch, kanzerogen oder allergen sein.

2.3 Der keramische Brand

2.3.1 Allgemeine Schritte des Aufbrennens einer

Metallverblendkeramik

Um eine keramische Verblendung auf einem Metallgerüst zu erzeugen, müssen die einzelnen Keramikgrundmassen auf dem Gerüst fixiert werden und dort einen homogenen Festkörper bilden (Fischer 1994). Dazu muss dem System ein hohes Maß an Energie zugeführt werden. Die Wärme ist ein Integral aus Temperatur und Zeit und wird dem System mit Hilfe von speziellen Keramiköfen zugeführt (Klinke, Biffar 2003).

Das Aufbrennen einer Keramikverblendung auf eine Legierung unterteilt sich in fünf verschiedene Einzelbrände (Strietzel 2005). Der erste ist der Wash-Brand. Dabei wird ein dünnflüssiger Keramikschlicker nicht deckend auf das Gerüst gegeben und dann gesintert. Dadurch werden auf der Metalloberfläche „Keramiknester“ gebildet und so die Retention für die Verblendung verbessert. Anschließend wird der Opaker-Brand durchgeführt. Eine opake Kernmasse wird aufgesintert, deren Aufgabe darin besteht, das Durchscheinen des Metallgerüsts zu verhindern.

Mit Hilfe des Dentin-Brandes wird nachfolgend die Dentinmasse aufgebrannt. Diese ist der eigentliche Farbträger und mit ihr wird der ausgewählte Farbton angestrebt. Für oberflächennahe Transluzenzen, die man in Bereichen von Schneidekanten anfindet, wird eine so genannte Schmelzmasse aufgesintert. Da es bei den Bränden zu starken Schwindungen von 10 – 15 % kommt, muss Material nachgelegt und gesintert werden, dazu nutzt man den Korrektur – Brand (Campbell 1986).

Die genannten Brände besitzen zwar alle eine individuelle Brandführung, doch findet bei allen der eigentliche Brand unter „Vakuum“, technisch gesehen wird jedoch allenfalls ein Unterdruck

erzeugt. Dieses von GATZKA (1949) beschriebene Verfahren hat den Vorteil, dass Gasbläschen die keramische Masse verlassen können und die Festigkeit (De Jager 2000) sowie optische Ästhetik gesteigert werden.

Zum Abschluss des Aufbrennens wird das metallkeramische System dem Glanz-Brand unterzogen (Arlom 1998, Borenstein 1999). Dieser findet unter atmosphärischem Druck statt und führt zu einer Glättung der Oberfläche. An der Oberfläche vorhandene Risse und Poren werden so verschlossen. Eine glatte Oberfläche erschwert die Anlagerung von Plaque und beeinflusst die Festigkeit der Verblendung (Jager, Feilzer et al. 2000). Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, dass die Anzahl der Brände so gering wie möglich gehalten werden sollten (Strietzel 2005). Grund dafür ist, dass jeder Brand die Leuzitbildung anregt (Mackert, Evans 1991). Der dadurch erhöhte Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der Verblendkeramik führt zu Inkompatibilitäten zum WAK der aufbrennfähigen Legierung und Trübung der Transluzenz (Fischer 1992).

2.3.2 Erläuterung des Sintervorgangs anhand des Dentinbrandes

Da jeder Hersteller von Dentalkeramiken ein individuell auf sein Produkt zugeschnittenes Brennprogramm mitliefert, kommt es zu vielfältigen Varianten der Brandführung für den Dentin-Brand. Trotz dieser großen Variationsbreite, orientieren sich alle prinzipiell an der in Abb. 2 gezeigten Grundstruktur des Programmablaufs.

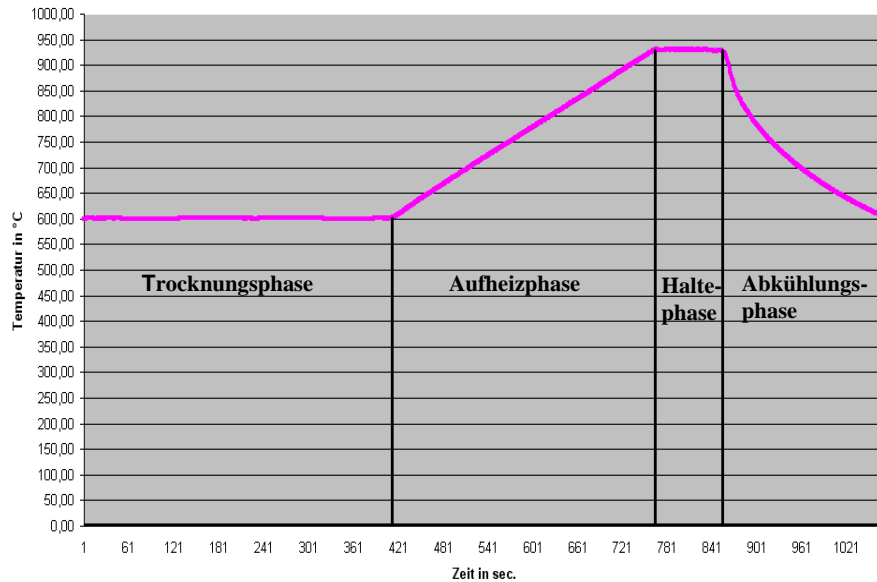


Abb. 2: Dentinbrand am Beispiel der Keramik Vita-Omega

Wie beschrieben beginnt jeder Dentin-Brand mit einer Trocknungsphase (Claus 1989). Hierbei kommt es bei einer Temperatur, die je nach System zwischen 400 - 600 °C variiert, zum Verdunsten der liquiden Anteile der Modellierflüssigkeit. Des Weiteren verbrennen zum gleichen Zeitpunkt die organischen Bestandteile der Modellierflüssigkeit rückstandsfrei (Komma 1993). Der Trocknungsphase, welche bis zu sieben Minuten dauern kann, schließt sich die Aufheizphase an. Hier wird innerhalb eines zuvor festgelegten Zeitintervalls die Temperatur um einen festgelegten Quotienten aus Temperaturdifferenz/Zeiteinheit erhöht, bis die angestrebte Sintertemperatur erreicht wird. In diesem Abschnitt des Brandes kommt es zu ersten Anzeichen eines Sinterprozesses. Sichtbar ist dies am Abrunden der scharfkantigen 5 - 30 µm großen Partikel der Dentinmasse (Claus 1989). Mit weiter ansteigender Temperatur kommt es zur Ausbildung einzelner Sinterhalse zwischen

benachbarten Partikeln. Aus ästhetischen und mechanischen Gründen soll die Anzahl der Gasblasen innerhalb der fertigen Verblendung so gering wie möglich gehalten werden. Um dies zu erreichen wird zu Beginn der Aufheizphase in der Ofenkammer ein Unterdruck erzeugt. Dieser lässt die Gaseinschlüssen beim Sintern aus der keramischen Masse entweichen und wird deshalb während des gesamten Sinterprozess aufrechterhalten. Der Aufheizphase folgt die ohne Unterdruck ablaufende Haltephase. Hier kommt es zu einer weiteren Verdichtung der Kontakthälse und zur Verschmelzung der einzelnen Partikel des Keramikpulvers. Abschließend durchläuft die Keramik die Abkühlungsphase. Während dieser wird die Keramik langsam wieder auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Abkühlungsphase ist wichtig, da mit ihr der Leuzitgehalt der Keramik gesteuert werden kann (Mackert 1991).

Ziel des Sinterprozesses ist eine möglichst homogene Verdichtung des Materials. Dies ist die Grundlage für eine weitgehend fehlerfreie und damit mechanisch stabile keramische Verblendung (Fischer 1994).

2.4 Brenngutträger

Innerhalb der Brennkammer ist der Brenngutträger der größten Körper, der mit dem Brenngut erwärmt werden muss. Sie werden industriell in verschiedenen Formen und Konfigurationen angeboten und bestehen entweder aus metallischen Legierungen oder aus keramischen Werkstoffen. Ihre Hauptaufgabe besteht darin, eine vorteilhafte Lagerung und Positionierung des zu sinternden Werkstückes zu garantieren. Zu den wichtigsten Eigenschaften von Trägern gehört, dass sie auf die Werkstücke und die bei der Sinterung

vorherrschenden Temperaturen möglichst wenig Einfluss nehmen. Weiterhin wird vom Träger erwartet, dass er sich hinsichtlich der Temperaturführung innerhalb der Brennkammer weitgehend neutral verhält und diese nur gering beeinflusst (Egger 2003). Die tägliche Praxis im Dentallabor zeigt jedoch, dass individuelle Adjustierungen hierbei notwendig sind. Die in dieser Arbeit untersuchten metallischen und nichtmetallischen Brenngutträger sind Produkte wichtiger Hersteller für Verblendkeramiken und dentale Sinteröfen. Folgende Brenngutträger werden in der Regel eingesetzt:

- Brennuntersatz Wabe (Fa. Vita Zahnfabrik GmbH, Bad Säckingen)
- Wattebrenngutträger (Fa. Vita Zahnfabrik GmbH, (Bad Säckingen)
- Siliziumnitrid-Brenngutträger (Fa. Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) (Vivadent 2007)
- Honeycomb-Thermo-Tray (Fa. Heraeus Kulzer, Hanau)
- Brennronde

