

Das kleine ABC der Verblendkeramik

Die Verblendkeramik ist ein wichtiges Glied in der Kette der prothetischen Materialien. Sie allein sorgt bei voll- oder metallkeramischen Kronen und Brücken für die Ästhetik und erträgt mit ihrer Oberfläche die Masse der mechanischen Belastungen des Kauvorgangs und den chemischen Angriff des Mundmilieus. Im folgenden Beitrag werden grundlegende Begriffe aus der Werkstoffkunde der Verblendkeramik aufgegriffen, erläutert und vereinzelt auch vertieft.

► **Dipl.-Ing. Dr. Michael Reise**



Dipl.-Ing. Dr. Michael Reise

autor 

Dipl.-Ing. Dr. Michael Reise
DENTAURUM
J.P. Winkelstroeter KG
Ispringen

Dentalkeramik wurde in der Geschichte aus Porzellan hergestellt. Der klassische Porzellanversatz enthält Feldspat, Quarz und Kaolin. Im Verlaufe der Entwicklung wurden die Porzellanversätze aber von den klassisch kaolinreichen Gemengen zu feldspatreichen verändert. Feldspat ist das klassische Flussmittel und beeinflusst die Transparenz positiv. Gleichzeitig veränderte sich die Struktur von einer keramischen, überwiegend kristallinen zu einer überwiegend glashaltigen. Diese Keramiken an der Jahrhundertwende vom 19. zum 20. Jahrhundert wurden zu Prothesenzähnen und auch zu metallgestützten Prothesen verarbeitet. Erst nach den Patenten von Weinstein et al.¹ in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelte sich die Verblendkeramik zu dem, was sie heute immer noch ist.

Rohstoffe

Keramiken, für die Feldspat als Rohstoff eingesetzt wird, nennt man Feldspatkeramiken. Dieser Begriff ist eigentlich irreführend. Es hat sich allgemein durchgesetzt, Werkstoffe nach ihrem strukturellen oder chemischen Aufbau zu bezeichnen: ein martensitischer Stahl wird so genannt, weil

er die Martensitphase enthält. Es wird hingegen keine dentale Verblendkeramik an das zahntechnische Labor verkauft, bei der in der Produktverpackung noch Feldspat enthalten ist. Die Verwendung von Feldspat als Rohstoff hat Vor- und auch Nachteile. Die Vorteile liegen sicherlich im Preis dieses Rohstoffs. Nachteilig sind die natürlichen Schwankungen in der Zusammen-



Abb. 1: Schmelzvorgang im schwenkbaren Hafenofen.

setzung und die unerwünschten Begleitmaterialien. Damit verbunden ist ein relativ großer Aufwand bei der Aufbereitung des Rohstoffs und die Notwendigkeit der genauen Prüfung des Feldspats vor der Verwendung. Außerdem unterliegt man kleinen Einschränkungen in der Zusammensetzung der Produkte, da man neben dem erwünschten Kalium, Aluminium und Silizium auch Natrium und Kalzium in kleinen Mengen in das Produkt einführt. Um diese Fehlerquellen zu umgehen, wird der Feldspat in manchen Produkten durch entsprechende Mengen technischer Rohstoffe Kaliumkarbonat, Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid und Siliziumdioxid ersetzt. Man spricht dann von synthetischen Keramiken (z.B. Triceram®, CARMEN® und CCS, Esprident). Hergestellt werden Verblendkeramiken aus Rohstoffgemengen, die neben Feldspat oder seinem Ersatz, noch die Rohstoffe (Karbonate, Hydroxide, Oxide) für alle weiteren Bestandteile enthält. Insgesamt betrachtet können in einer Verblendkeramik neben dem silikatischen Grundgerüst (aus Silizium und Sauerstoff) Elemente aus der Alkaligruppe (Na, Li, K), der Gruppe der Erdalkalien (Ca, Ba, Mg), der Übergangsmetalle (Ti, Zn, Zr), der Nebengruppenelemente (Ce), der Borgruppe (B, Al), der Stickstoffgruppe (P) und der Kohlenstoffgruppe (Sn) vorkommen. Jedes einzelne erfüllt in der Struktur der Verblendkeramik

(im Glas oder dem kristallinen Anteil) seine Aufgabe. Zum Beispiel lassen sich über den Alkali- und Erdalkaligehalt die Brenntemperaturen steuern, Lithium fungiert gleichzeitig auch als Mineralisator für Leucit. Cer wird verwendet, um die Gelb-Grün-Verfärbung bei silberhaltigen Legierungen zu verhindern. Mit Phosphor lässt sich Opaleszenz in den Fritten erzeugen. Die verschiedenen Bestandteile werden in der Struktur des glasigen oder des kristallinen Teils der Verblendkeramik fest eingebunden.

Herstellung:

Glasschmelze

Im ersten Produktionsschritt werden die Gemenge gemischt und anschließend geschmolzen. Das geschieht kontinuierlich in Tropftiegel- oder Durchlauföfen oder diskontinuierlich in schwenkbaren Hafenöfen (Abb. 1). Nach dem Schmelzprozess werden die schmelzflüssigen Gläser durch Eingießen in Wasser abgeschreckt (Abb. 2). Das entstandene Produkt ist ein griesartiges Pulver, häufig Fritte genannt (Abb. 3). Der Ausdruck Fritte entstammt der Glasur- und Emailletechnik und bezeichnet das Produkt, welches entsteht, wenn wasserlösliche Glasurrohstoffe wie Karbonate und andere in eine homogene wasserunlösliche Form durch Schmelzen überführt werden.

Wärmebehandlung

Für Metallkeramiken ist eine kristalline Phase notwendig, welche die thermische Ausdehnung der Keramik auf Werte von ca. $11,5\text{--}14,9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ erhöht. Diese Phase ist der Leucit (KAlSi_2O_6). Er hat in der tetragonalen Modifikation eine Ausdehnung bis $24 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. In entsprechend zusammengesetzten kalium- und aluminiumreichen Gläsern kristallisiert er bei Erwärmung an den Korngrenzen der Glaspartikeln aus. Das kann sowohl während des zahntechnischen Brandes relativ unkontrolliert stattfinden, als durch Temperatur und Zeit gesteuert an den Fritten während der Herstellung. Dieser Produktionsschritt trägt alle Merkmale eines glaskeramischen Prozesses, weshalb diese kontrolliert kristallisierten Produkte Glaskeramik (z.B. CARMEN® und CCS, Es-



Abb. 2: Flüssiges Glas wird im Wasser abgeschreckt.

prident) genannt werden. Durch die kontrollierte Wärmebehandlung stabilisieren sich wichtige physikalische Eigenschaften, z.B. die thermische Ausdehnung oder die Transparenz. Die wärmebehandelten Fritten werden zerkleinert und gemahlen und mit anderen Pulvern zur Rohkeramik verschnitten (Abb. 4). Für einige Gerüstwerkstoffe, wie z.B. Al_2O_3 , In-Ceram ALUMINA und Titan ist zur Einstellung der thermischen Ausdehnung der Ver-



Abb. 3: Rohglas nach der Abschreckung.



Abb. 4: Rohkeramik in Pulverform.

blendkeramik kein Leucit notwendig. Hier werden die erschmolzenen Gläser zu Pulvern vermahlen, diese werden nach Bedarf verschnitten und bilden die Rohfritte.

Aufbereitung und Einfärbung

Typische Korngrößenverteilung der Verblendkeramikpulver zeigen eine mittlere Korngröße D_{50} von 15–25 μm und eine obere Grenze der Korngrößen von 70–90 μm . Die Rohfritte trägt bereits alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verblendkeramik und wird manchmal auch als Transparent-Masse verkauft. Um die transparenten Rohfritten zahnfarben einzufärben, werden keramische Farbkörper auf der Basis von Zirkon-, Rutil- oder Spinell-Wirtgittern verwendet (Abb. 5). Zur Erzeugung der Weiß-Fluoreszenz werden dotierte Yttrium-Silicate verwendet. Um die ungebrannten Massen während der Verarbeitung im zahntechnischen Labor optisch unterscheiden zu können, werden der Gruppe der Dentin- und Schneidmassen organische Lebensmittel- oder Kosmetikfarben zugegeben.

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Streng werkstoffkundlich gesehen sind Verblendkeramiken Gläser oder Glaskera-

miken. Das sind spröde Werkstoffe, die auf Zugspannungen empfindlich reagieren, sensibel auf Kerben und innere Fehler reagieren und nur eine geringe Bruchzähigkeit aufweisen. Auf der anderen Seite sind Gläser und Keramiken bekannt für ihr chemisch ausgesprochen inertes Verhalten. Die Mindestanforderungen an den Werkstoff Dentalkeramik sind in der EN ISO 6872² festgeschrieben. Darüber hinaus fordert die EN ISO 9693³ für Metallkeramik-Systeme ein Mindestmaß an Haftverbund zwischen den Systempartnern Metall und Keramik.

Thermische Ausdehnung

Die übliche und erwünschte Art der Herstellung metallkeramischen Zahnersatzes ist die Schichtung der mit Modellierflüssigkeit angeteigten Pulver und deren anschließende Sinterung (Brand). Dabei werden die Werkstoffe Metall und Keramik bei hohen Temperaturen fest gefügt und kühlen gemeinsam ab. Die thermische Ausdehnung der Verblendkeramik und ihre Anpassung an das Gerüstmaterial ist die hier entscheidende Eigenschaft. Da spröde Werkstoffe im Allgemeinen mehr Druckspannungen ertragen können, wird der WAK der Verblendung etwas geringer eingestellt als der WAK des Gerüstwerkstoffes. Dadurch bauen sich während der Abkühlung von der Brenntemperatur in der Verblendung bevorzugt geringe Druckspannungen auf. Je nach Gerüstwerkstoff haben die verschiedenen Verblendkeramiken unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Biegezugfestigkeit

Nach der gültigen Norm für Dentalkeramik wird eine Biegezugfestigkeit von 50 MPa gefordert. Dieses Kriterium wird von allen Produkten erfüllt, in der Mehrheit werden Festigkeiten von 65 bis 80 MPa gemessen, in manchen Fällen auch über 100 MPa (z.B. Triceram®, Esprident). Die Frage, ob diese Verbesserung der Festigkeit auch Vorteile im klinischen Gebrauch mit sich bringt, ist bislang unbeantwortet. Da die Oberfläche eines Werkstoffs entscheidenden Einfluss auf seine Biegezugfestigkeit hat, ist für die Praxis zu fordern, dass prothetische Arbeiten nur mit gut polierter

Oberfläche eingesetzt werden oder diese nach dem erforderlichen Einschleifen im Mund poliert werden.

Härte

Eine mechanische Eigenschaft, die für Dentalkeramik nicht normiert ist, ist die Härte. Diese wird üblicherweise nach der Methode Vickers (mit einer Diamantpyramide) ermittelt. Da die Möglichkeiten zur Veränderung der Härte in dieser Art silicatischer Gläser oder Glaskeramiken sehr beschränkt sind, dürften die verschiedenen Produkte auch sehr ähnliche Härtewerte zeigen (ca. 550–620 HV 0,2). Interne Untersuchungen haben dieses bestätigt.

Verschleiß

Der Verschleiß am natürlichen Zahnbestand durch prothetische Werkstoffe ist ein äußerst komplexer Vorgang. Eine direkte Korrelation zwischen Härte der Verblendkeramik und dem Verschleiß am natürlichen Antagonisten ist nicht möglich. Eine Übersicht aller Parameter, die auf den Verschleiß Einfluss nehmen, findet sich in.⁴

Haftfestigkeit

In Verbindung mit einer Dentallegierung wird gefordert, dass die Haftfestigkeit der Keramik an der Dentallegierung 25 MPa überschreiten sollte. Reale Werte liegen in der Verbindung Edelmetalllegierung-Keramik bei ca. 50 MPa, bei Titan-Titankeramik bei ca. 35–40 MPa.⁵ Auch für diesen Wert gilt, dass der Nachweis bisher nicht erbracht werden konnte, dass ein hoher Haftverbund auch im klinischen Einsatz des Metallkeramik-Verbundes eine bessere Performance zeigt.

Chemische Löslichkeit

Für die chemischen Eigenschaften fordert die EN ISO 6872 eine chemische Löslichkeit, die $100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ nicht überschreitet. Dieses Kriterium wird fast immer mühelos eingehalten. Bisher nicht gefordert ist, dass bestimmte Stoffe nicht aus der Dentalkeramik freigesetzt werden sollten. Die Hersteller verwenden im Allgemeinen auch keine bei Freisetzung giftigen Stoffe.

Radioaktivität

Eine andere chemische Eigenschaft, die

von der EN ISO 6872 begrenzt wird, ist die Radioaktivität. Sie ist nach Neutronenaktivierung auf $1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ der Zerfallsreihe Uran 238 limitiert. Es nicht bekannt geworden, dass dieser Grenzwert je überschritten worden wäre. Für einige Produkte wurden auch biologische Eigenschaften untersucht. Eine gängige Prüfung ist der Test auf Zytotoxizität nach EN ISO 10993-5.⁶ Hierbei würde das Austreten zelltoxischer Bestandteile auffallen.

Resümee

Dentale Verblendkeramiken sind hochentwickelte Werkstoffe, die sich in einer komplexen Belastungssituation behaupten. Kaum ein anderer Werkstoff ist so mit Ästhetik verwoben. Moderne Herstellungsmethoden wie der glaskeramische Prozess sichern stabile physikalische und chemische Eigenschaften, die durch eine Vielzahl von Tests überprüft werden. Aber dieser Werkstoff hat seine Grenzen: Um eine metall- oder vollkeramische Restauration mit guter klinischer Prognose zu schaffen, müssen unbedingt die Indikationsstellung, die Präparationsempfehlungen und die Verarbeitungsanleitungen der Hersteller beachtet werden. Nur unter den dort formulierten Bedingungen kann die Verblendkeramik ihr ganzes ästhetisches und werkstoffkundliches Potenzial entfalten. ◀

literatur

- [1] Weinstein et al., US-Patent No. 3,052,982, 1962
- [2] EN ISO 6872:1998, Dentalkeramik, Beuth Verlag
- [3] EN ISO 9693:2000, Dentale restaurative Metallkeramiksysteme, Beuth Verlag
- [4] Oh, DeLong, Anusavice, J. Prost. Dentistry [87] 4, 2002
- [5] Scarscia, Quaranta, Testarella, Di Carlo, Jour. Dental Res. 80 (AADR abstracts, Nr. 586) 2001
- [6] EN ISO 10993-5, „Tests for Cytotoxicity—In Vitro Methods“



Abb. 5: Keramische Farbpigmente für die Einfärbung.