

Erste Erfahrungen mit der flexiblen Gerüstkeramik „nanoZir“

# Nano-Technologie trifft Feldspatkeramik

Ein Erfahrungsbericht von Ztm. Dieter Lingweiler, Neuss/Deutschland

Ist die Entwicklung der Zirkondioxidkeramiken schon abgeschlossen? Vollkeramik besticht hauptsächlich durch eine hervorragende Ästhetik. Doch Keramiken haben auch Nachteile. Ihre Sprödigkeit und damit verbunden ihre Empfindlichkeit auf Zugbelastung erfordert einen vorsichtigen Umgang und ein gewissenhaftes klinisches Arbeitsprotokoll. Die Materialstärke muss entsprechend ausgelegt werden. Es gibt also immer noch Ansätze für eine weitere Optimierung keramischer Werkstoffe.

Zirkondioxid ist in den vergangenen Jahren unverzichtbarer Bestandteil in der vollkeramischen Kronen- und Brückentechnik geworden. Gerade der Wunsch nach metallfreien Seitenzahnrekonstruktionen ist mit der Weiterentwicklung von Yttrium-verstärktem  $ZrO_2$  (Y-TZP) wahr geworden. Bei fast zwei Millionen eingegliederten Vollkeramikrestaurationen und einer jährlichen Zuwachsrate von 7 bis 15 Prozent wird man sich zukünftig diesem Thema nicht mehr verschließen können [1]. Wie präsent das Thema ist, zeigte sich zuletzt noch allzu deutlich auf der IDS in Köln. Kein Meeting, kein Symposium oder Vortrag ohne das Thema CAD/CAM und – damit fest verbunden – Vollkeramik. Die

Angebote an Gerüst- wie an Verblendkeramiken werden immer vielfältiger und immer schwieriger überschaubar. Da die Investition in ein solches System nicht unerheblich ist, will diese wohl überlegt sein. Vollkeramische Inlays und Veneers haben nach zehnjähriger klinischer Studie eine Überlebensrate, die vergleichbar mit der von metallkeramischen Restaurationen ist. Bei vollkeramischen Kronen liegt die Überlebensrate bei bis zu 85 Prozent [2]. Klinische Studien über Seitenzahnbrücken beschränken sich zum größten Teil auf dreigliedrige Rekonstruktionen, der in vivo Zeitraum ist eher kurz (Tab. 1).

Abplatzungen						
	System	Beobachtungszeit (a*)	Verlustrate (%) Gerüst	Verlustrate (%) Verblendung	Autor	Jahr
Misserfolge	DCM	1	0	0	Sturzenegger et al.	2000
	Lava	1,5	0	2,5	Pospiech et al.	2003
	Cercon	1	0	3,4	Bornemann et al.	2003
	Cercon	< 1	0	0	Rinke et al.	2003
	DCM	3,5	0	11	Sailer et al.	2003
	DCM	3	0	6	Tinschert et al.	2005
	DCM	2	0	3	v. Steyern et al.	2005
	Cercon	3	0	13	Sailer et al.	2006

Tab. 1  
Übersicht:  
Klinische Studien  
über Verlustraten

\* Im Messwesen wird das Jahr formelhaft beschrieben als eine Maßeinheit der Zeit mit dem Einheitenzeichen a (leitet sich ab von lat. annus = das Jahr)

Abb. 1  
Kristallines Korn  
unter dem Mikro-  
skop – nanoZir

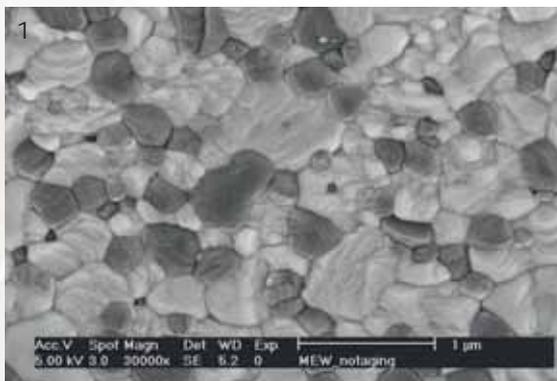


Abb. 2  
Kristallines Korn  
unter dem Mikro-  
skop – 3Y-TZP

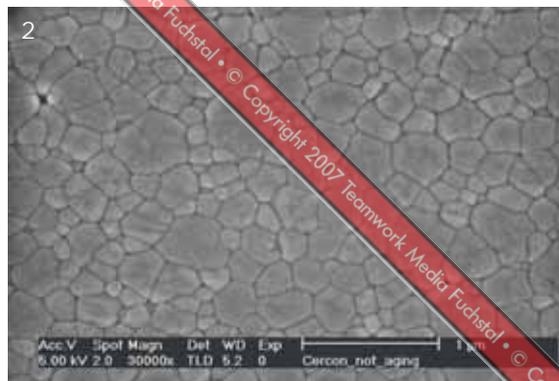


Abb. 3  
In diesem Schema  
ist die beidseitige  
intragranulare  
Nanostruktur deut-  
lich zu erkennen

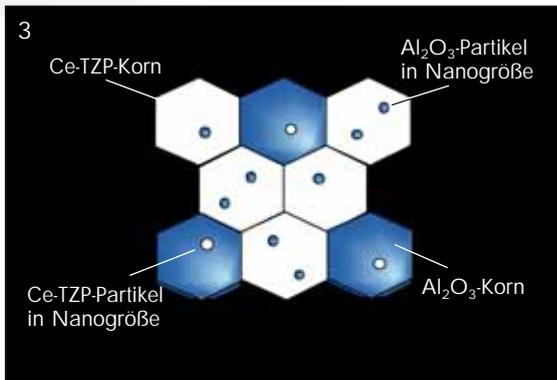
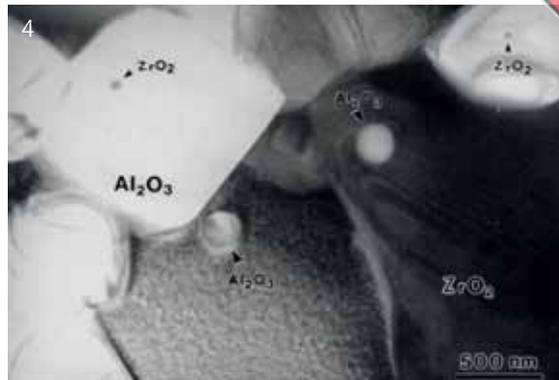


Abb. 4  
REM-Aufnahme  
der intra-  
granularen  
Nanostruktur



### 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoZir, was ist das?

Bei großen Brückenkonstruktionen, wie sie vielfach schon hergestellt werden, sind klinische Studien über einen längeren Zeitraum eher selten zu finden. Die Spezies Zahntechniker hat von jeher den Ruf, sehr experimentierfreudig zu sein. So werden gerne auch 14-gliedrige Implantatbrücken präsentiert. Man gewinnt den Eindruck, dass bei der Entscheidung über die Anschaffung eines CAD/CAM Systems am wichtigsten zu sein scheint, ob dieses auch komplette Restaurationen fräsen kann. Schon seltsam: Metallkeramische Komplett-Restaurationen haben wir in unserem Dentallabor noch nie in einem Stück angefertigt. Hier wurden Teilungsgeschiebe eingearbeitet. Im Zusammenhang mit der CAD/CAM Technik scheint es jedoch derzeit sehr populär zu sein, großspannige Arbeiten in einem Stück anzufertigen.

Letztendlich hängt die Größe der in einem Stück gefrästen Versorgung davon ab, was man als Laborinhaber anbieten möchte. Man sollte jedoch den Einwand gelten lassen, dass sich kein Behandler oder Patient mit einer voraussichtlichen Erfolgsquote von nur zirka 80 Prozent zufrieden geben wird. Auch aus diesem Grunde haben wir uns für zwei „Einzelgänger“ entschieden. Zum Einen für eine Cer-stabilisierte Zirkondioxid Keramik als Gerüstträger und zum Anderen für eine auf Zirkondioxid abgestimmte feldspatbasierende, leuzitverstärkte und hochschmelzende Verblendkeramik – in unserem Fall konkret Vintage ZR.

Die von Panasonic Dental und Matsushita Electric Works Ltd. entwickelte Ce-TZP Gerüstkeramik „nanoZir“ setzt einen neuen Standard in der dentalen CAD/CAM-Technologie. Im Gegensatz zum sonst üblichen Y-TZP (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized tetragonal zirconia polycrystals) ist nanoZir ein Ceroxid stabilisiertes TZP (Abb. 1 und 2). Cer ist ein silbrig weißes Metall aus der Gruppe der Lanthanoiden und findet vielseitig Verwendung, unter anderem in keramischen Katalysatoren oder in nichtedelmetallhaltigen Aufbrennlegierungen.

Unter Beimischung von 30 Vol.-% Aluminiumoxid sowie zirka 0,05 Vol.-% Titanoxid entsteht eine Hochleistungskeramik mit interessanten physikalischen Eigenschaften.

In einem aufwändigen Produktionsverfahren werden die Grundsubstanzen 24 Stunden in Ethanol gemahlen, anschließend luftgetrocknet und auf 250 µm Korngröße gefiltert. Nach einer weiteren Trocknung erfolgt eine einstündige Kalzinierung bei 1000 °C. Das kalzinierte Pulver wird wiederum für 24 Stunden in Ethanol gemahlen und getrocknet. Die sogenannten Grünlinge werden mit 10 MPa Druck in Form gebracht und anschließend bei 150 MPa isostatisch gepresst. Die Sinterung erfolgt zwei Stunden bei 1400 bis 1550 °C.

Das Besondere am Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System ist, dass die Grundsubstanz Ce-TZP bei der Sinterungstemperatur eine zweistellig höhere Beweglichkeit der Korngrenzen hat als die sekundäre Phase von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dadurch entsteht eine beidseitige intragranulare Nanostruktur. Das heißt im Korn des einen Materials befinden sich Nanopartikel des jeweils anderen [3] (Abb. 3 und 4).



Abb. 5 und 6 Erste Kronen sowie drei- und viergliedrige Brücken aus nanoZir, verblendet mit Vintage ZR

Eigenschaft			Material		
			nanoZir Ce-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zirkonia 3Y-TZP	Alumina (99,99 %)
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	JIS C2141	5,53	6,06	3,98
Vickershärte	GPa	(JIS R1610)	11,5	12,7	18,1
Festigkeit	MPa	JIS R1601	900	950	560
Elastizitätsmodul	GPa	JIS R1602	245	200	356
Bruchzähigkeit	MPa √m	(JIS R1607)	<b>18,00</b>	6,30	4,80
WAK	x 10 <sup>-6</sup> /°C	study of Zurich univ.	10,30	(10,5)	(7,8)
Hitzebelastbarkeit	kJ/(kg x K)	Laser flash	0,505	(0,46)	(0,78)
Wärmeleitfähigkeit	W(m x K)	Laser flash	6,22	(3)	(35)

Tab. 2  
Eigenschaften  
im Vergleich

### Physikalische Daten

Durch die besondere Zusammensetzung von nanoZir ergeben sich neue Eigenschaften und physikalische Werte. Hervorzuheben ist hier die Bruchzähigkeit (siehe Tab. 2).

Am besten lässt sich die Bedeutung der Bruchzähigkeit anhand des „Ball Drop Tests“ veranschaulichen. Dabei wird eine Stahlkugel aus 60 cm Höhe auf eine Testplatte mit 45 mm Durchmesser und 1,0 mm Dicke fallen gelassen (vgl. Wert für Bruchzähigkeit in Tab. 2). Im Gegensatz zu Y-Zirkondioxid und Aluminiumoxid zerbricht die Testplatte selbst bei einem Kugelgewicht von 25 g nicht. Erst bei einem Kugelgewicht von 40 g zerbricht der Prüfkörper, jedoch nur in drei Teile und nicht wie die anderen Materialien in viele Bruchstücke (Tab. 3).

### Resistent gegen LTAD

Nach einer hydrothermalen Behandlung in einem Autoklaven bei 121 °C und 0,15 MPa für einen Zeitraum von mehr als 108 Stunden bestätigte sich eine komplette Resistenz gegen LTAD (low temperature aging degradation). Das heißt, es kommt zu keinerlei

Veränderungen der Oberflächen (man spricht hier auch von der Alterung der Oberflächen). Dies ist besonders wichtig bei Konstruktionen, die nicht vollständig mit Verblendkeramik bedeckt werden, wie beispielsweise Brücken mit Teilungsgeschieben oder Zirkondioxid-Innenteleskopen.

### Bearbeitung

Wir verarbeiten ausschließlich gesintertes Zirkondioxid. Natürlich werden wir von Kollegen gefragt, wie wir auf die Idee kommen, dicht gesintertes Material zu verarbeiten. Das sei doch unwirtschaftlich, zeitintensiv und zu teuer. Und vor allen Dingen sei es gegen den Trend! Wir haben hier gegenteilige Erfahrungen gemacht.

Zirkondioxidgerüste werden bei uns nur mit einer wassergekühlten Turbine und speziellen Diamantfräsern bearbeitet. Anders als bei Y-TZP glüht bei der mechanischen Bearbeitung von „nanoZir“ die Oberfläche nicht weißlich. Dies deutet auf eine niedrigere Wärmeentwicklung und damit auf die Vermeidung einhergehender, punktueller Überhitzung hin.

Ergebnisse des „ball drop impact“-Tests

	6 g	14 g	25 g	32 g	40 g
nanoZir					
Y-TZP ZrO <sub>2</sub>					
Alumina					

Tab. 3 Ergebnisse des „Ball drop Tests“ – bei diesem wird eine Stahlkugel variierenden Gewichts aus 60 cm Höhe auf eine Werkstoffplatte fallen gelassen und beobachtet, bei welchem Gewicht die Probe bricht.



Abb. 8 Fertig verblendete Brücke, die Verblockungsfläche ist etwas breitflächiger als bei VMK Restaurationen.

Man hat eher das Gefühl ein Metall zu beschleifen. Das Randschluss-Finish erfolgt mit einem silikongebundenen Diamantinstrument. Nach der Bearbeitung mit silikongebundenen Schleifkörpern ist es erforderlich, den verbleibenden Silikonfilm mit Aluminiumoxid bei maximal 2 bar Luftdruck abzustrahlen. Die Abbildungen 5 bis 8 dokumentieren unsere ersten praktischen Erfahrungen mit dem neuen Gerüstwerkstoff und dem Verblendkeramiksystem Vintage ZR.

### Warum Vintage ZR?

Zu Beginn der CAD/CAM gefertigten Zirkondioxidgerüste war das Angebot speziell darauf abgestimmter Verblendkeramiksysteme sehr klein. Da der WAK von Zirkondioxid dem von Titan sehr ähnlich ist, bot es sich an, für die Verblendung der Zirkondioxidgerüste Verblendkeramiken für Titan zu verwenden. Erst Jahre später wurden spezielle Verblendkeramiken für Oxidkeramiken entwickelt. Während die meisten Keramikanbieter bei der Entwicklung ihrer Verblendsysteme für Oxidkeramik-

Abb. 7 Probleme in der Anfangsphase, die Fräsergebnisse waren noch nicht zufriedenstellend. Die perfekten Fräseparameter mussten erst noch erarbeitet werden. Hier gut zu erkennen: der nicht zufriedenstellende Randschluss, der mit Schullermasse nachgebessert werden musste.



Abb. 9 Harmonische Farbgestaltung der Kronen 33 und 34, die mit Vintage AL verblendet wurden und der Brücke von 35 auf 37. Letztere wurde mit Vintage ZR verblendet.

gerüste auf Glaskeramik setzen, ist die Firma Shofu mit der hochschmelzenden (920 °C) Vintage ZR einen eigenen Weg gegangen. Diese auf natürlichem Feldspat basierende Mikrokeramik (> 75 %), besitzt aufgrund ihrer Leuzitkristallstruktur und der relativ hohen Brenntemperatur meines Erachtens eine hervorragende Verbundeigenschaft zum Gerüstwerkstoff. Das immer häufiger beschriebene Problem des Chippings [4] haben wir bei uns nicht feststellen können. Natürlich ist auch hier, wie im gesamten Bereich der Oxidkeramikverblendtechnik, der klinische Beobachtungszeitraum von 1,5 Jahren noch relativ kurz, die Aussage empirisch und nicht wissenschaftlich gestützt, aber es ist eine Beobachtung. Da wir schon seit gut 20 Jahren mit Shofu Keramikmassen arbeiten, ist es für uns von großem Vorteil, dass sowohl die Vintage Halo, Vintage AL als auch die Vintage ZR so aufeinander abgestimmt sind, dass alle Keramikmassen mit einem identischen Schichtsystem verarbeitet und einer ähnlichen Brenntemperaturen gebrannt werden (Abb. 9). Die Schichtsysteme der Altmeister *Makoto Yamamoto* und *Shigeo Kataoka*, beide aus Osaka, sowie *Yutaka Miyoshi* und



Abb. 10 Ausgangssituation Patientenfalle 1: Patient männlich, 45 Jahre, Deckbiss mit relativ großen Lücken. Die Zähne waren zum größten Teil stark gefüllt.



Abb. 11 Die restaurierten Kronen nach Eingliederung. Leider wurde die Keramik etwas überbrannt.



Abb. 12 Gesamtansicht Oberkiefer

*Kazunari Ohata* aus Tokio, haben dabei bis heute nicht an Aktualität verloren. Patientenfalle 3 zeigt eine Arbeit von *Tadatoshi Okaguchi*, einem ehemaligen Schüler von *Miyoshi* und *Ohata*.

Sehr wichtig bei der Verarbeitung der Vintage ZR Keramikmassen ist die Brandführung. Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Oxidgerüstkeramiken im Vergleich zu metallkeramischen Gerüsten sollte die Aufheizrate 45 °C/Min. nicht überschreiten. Entgegen der Herstellerangaben haben wir die Haltezeiten bei der Endtemperatur verkürzt.

Die nachfolgenden Dokumentationen beschreiben einige klinische Fälle unserer Erfahrungen der vergangen 1,5 Jahre mit der neuen Werkstoffkombination.

### Patientenfalle 1

Ein männlicher Patient, 45 Jahre alt mit tiefem Biss und typischen Abrasionsmerkmalen. Die Zähne waren zum Teil mit großen Komposit-Füllungen versorgt. Der Patient wünschte die Realisierung einer ansprechenderen Ästhetik sowie einen Lückenschluss. Diese Arbeit wurde leider etwas überbrannt. Wir haben daraufhin die Haltezeit bei der Endtemperatur etwas gesenkt und verkürzt (Abb. 10 bis 12).

### Patientenfalle 2

Hier handelt es sich um eine 82-jährige Patientin mit dem verständlichen Wunsch nach einer Erneuerung der Oberkieferfront. Auf den Zähnen 13 bis 11 fertigten wir eine Brücke. Die Zähne 21 bis 23 wurden mit Einzelkronen versorgt. Die Verblendungen sollten ein wenig heller als ihre Zähne im Unterkiefer werden. Die Arbeit gliedert sich in ästhetischer und funktionaler Hinsicht sehr harmonisch ein. Bild 17 zeigt die Situation nach einem Jahr in vivo (Abb. 13 bis 17).

### Patientenfalle 3

Ästhetik aus dem Land des Lächelns. Die Bilder zeigen eine Arbeit unseres Kollegen Herrn *Okaguchi*. Ein männlicher Patient mit starken Zahnhalsdefekten. Ein, wie wir finden, sehr schönes, ästhetisches Ergebnis nach Überkronung der Zähne 11 bis 23. Der Unterkiefer wird in Kürze behandelt (Abb. 18 bis 20).

### Zementieren

Wenn die Passgenauigkeit des Gerüsts mit einem Silikon-Markierungsmittel überprüft worden ist, sollte das Gerüst vor der Zementierung mit 50 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei maximal 2 bar abgestrahlt werden. Das Korundstrahlen führt zu einer signifikant höheren mittleren Zugfestigkeit als bei anderen Reinigungsmethoden [5].



Abb. 13 Ausgangssituation Patientenfall 2: Eine 82-jährige Patientin mit insuffizientem Zahnersatz auf den Zähnen 13 bis 23.



Abb. 14 Die Situation nachdem die alte Versorgung entfernt und nachpräpariert worden war. Die konische Präparation für die Zirkondioxidkronen ist gut zu erkennen.



Abb. 15 Brücke 13 bis 11, Einzelkronen 21 bis 23, direkt nach der Zementierung



Abb. 16 Eine altersgerechte Schichtung nach der Eingliederung. Hier mit Lippensituation.



Abb. 17 Die Situation ein Jahr nach der Eingliederung.



Abb. 18 Ausgangssituation Patientenfall 3: Zum Teil massive Zahnhalsdefekte an den Zähnen 11 bis 23



Abb. 19 Die fertigen Kronen auf dem Modell ...



Abb. 20 ... und nach dem Eingliedern. Der Unterkiefer wird noch versorgt.

## Literatur

- [1] AG für Keramik in der Zahnheilkunde e.V., Ettlingen
- [2] Prof. Dr. J. Tinschert, Vollkeramik – Ein aktueller Überblick, Kurzreferat 36. Tagung der Arbeitsgemeinschaft Dentale Technologie e.V., 2007
- [3] Masahiro Nawa, Syoichi Nakamoto, Tohru Sekino, Koichi Niihara – Tough and Strong Ce-TZP/ Alumina Nanocomposites Doped with Titania, Ceramics International 24, 497-506, 1998
- [4] German Bär, St. Augustin, Deutschland – Der Werkstoff der alles möglich macht? Kritische Betrachtung zu Zirkondioxid und dem Verblenden metallfreier Gerüste, Zahntechnik Magazin, 3/2007
- [5] Quaas A.C., Yang B., Kern M., Freiburg und Kiel, 2005 – Resin bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures
- [6] Lüthy H., Loeffel O., Hammerle C.H.F., Zürich, Schweiz – Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic, Dental Materials 22, 195-200 (2006)

## Produktliste

Indikation	Name	Hersteller/ Vertrieb
Diamantfräser Ce-TZP Gerüstkeramik Silikongebundenes Diamantinstrument Silikon-Markierungsmittel Verblendkeramik	Gesinterter Diamantfräser nanoZir Coremaster Coarse	Komet, Gebr. Brasseler Panasonic Dental/HintEls Shofu Dental
	Fit-Checker, black Vintage ZR	GC Japan Shofu Dental

Zur Zementierung von Brücken empfehlen wir adhäsive Kunststoffzemente, die den stärksten Verbund mit Zirkondioxid eingehen. Die höchste Scherfestigkeit auf dicht gesintertem Zirkondioxid nach Thermozyklisierung erreicht man mit Panavia 21 [6].

### Fazit

Über die Langzeitstabilität großspanniger Oxidkeramikbrücken kann noch keine Aussage getroffen werden, diese wird sich noch evaluieren. Einige CAD/CAM Anbieter scheinen sich diesbezüglich sehr sicher zu sein und haben Brückenkonstruktionen freigegeben, die den kompletten Kiefer umfassen. Auch bei Teleskopversorgungen und implantatgetragenen Suprakonstruktionen aus Oxidkeramik bedarf

es noch weiterer klinischer Studien und der Beobachtung über einen längeren Zeitraum. Bis dahin muss jeder Laborbesitzer für sich selbst entscheiden, was er seinem Kunden anbietet.

Unseren Erfahrungen nach bietet die neue Werkstoffkombination nanoZir in Verbindung mit dem Vintage ZR Verblendsystem weit mehr als ausreichende Sicherheitsreserven in Bezug auf die Beständigkeit der vollkeramischen Gesamtrekonstruktionen.

Den Sicherheitspuffer, den eine gesinterte oder „gehippte“ Oxidkeramik hat, wird sich in Zukunft vielleicht für eine Reduzierung der Wandstärke von Gerüsten nutzen lassen. Denn eines ist sicher: Platz für die Verblendung kann man nie genug haben. □

### Zur Person

Ztm. Dieter Lingweiler absolvierte von 1979 bis 1982 in Neuss seine Ausbildung zum Zahntechniker. Nach dem Grundwehrdienst in einer Zahnarztgruppe sammelte er in verschiedenen Dentallaboratorien Erfahrung als Keramiker. Den Besuch der Meisterschule Düsseldorf bei Horst Gründer absolvierte er mit anschließender Prüfung. 1990 folgte eine Anstellung als Laborleiter in Viersen. Seit 1992 ist Dieter Lingweiler selbstständig im eigenen Dentallabor in Neuss. Er absolvierte zahlreiche Fortbildungen im In- und Ausland. Seit 2001 unternimmt er jährliche Aufenthalte in Japan als Referent und zur Fortbildung. Seine Arbeitsschwerpunkte liegen in den Bereichen der ästhetischen Frontzahnrestaurationen, Vollkeramik und aufwändigen Implantatversorgungen.



### Kontaktadresse

Denthetik Lingweiler • Ztm. Dieter Lingweiler • Venloer Str.105 • 41462 Neuss  
Fon +49 2131 277255 • [info@denthetik.de](mailto:info@denthetik.de)