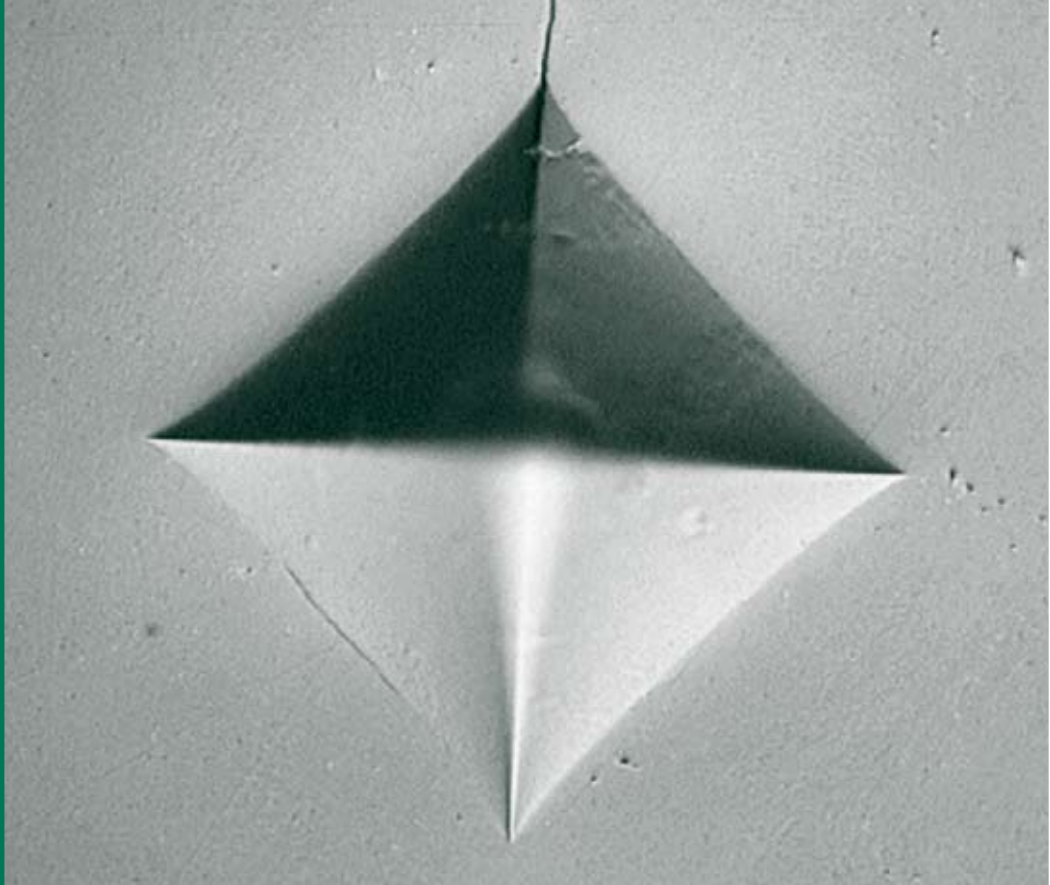


Zirkoniumdioxid- Anwendungen in der modernen Zahnheilkunde



Übersetzung: Frank Lobeck

Gemeinsam mit CAD-CAM-Verfahren ist das Material Zirkoniumdioxid in neuerer Zeit zur Herstellung von Kronen und Brücken in die prothetische Zahnheilkunde eingeführt worden. Die vorliegende Übersicht erörtert die verschiedenen für die Zahnheilkunde verfügbaren Zirkoniumdioxidmaterialien und ihre Eigenschaften. Die zwei wesentlichen Verarbeitungstechniken, Weichbearbeitung teilgesinterter Keramik und Hartbearbeitung, werden im Hinblick auf ihre mögliche klinische Relevanz und Auswirkungen auf die Langzeitergebnisse von Zirkoniumdioxid beurteilt. Der aktuelle Stand der weltweit laufenden klinischen Studien wird dargestellt.

Isabelle Denrya,
J. Robert Kelly

Zirkoniumdioxid nimmt aufgrund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften eine Ausnahmestellung unter den Oxidkeramiken ein. Sie ergibt sich aus den Forschungsarbeiten, die nach der Entdeckung der Fähigkeit des Zirkoniumdioxids zur Umwandlungsverstärkung seit den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts in großem Umfang durchgeführt wurden [1].

Bei Normaldruck kann reines Zirkoniumdioxid in Abhängigkeit von der Temperatur drei verschiedene kristallographische Modifikationen annehmen. Bei Zimmertemperatur und Erhitzung bis zu 1170° liegt eine monokline Symmetrie vor ($P2_1/c$). Zwischen 1170° und 2370° besteht eine tetragonale Struktur ($P4_2/nmc$). Oberhalb von 2370° bis zum

Schmelzpunkt ist die Kristallstruktur kubisch ($Fm\bar{3}m$) [2, 3]. Die Phasenumwandlung von der tetragonalen (t) zur monoklinen (m) Modifikation bei Abkühlung geht mit einer beträchtlichen Volumenzunahme einher ($\sim 4,5\%$). Sie kann katastrophale Zerstörungswirkung entfalten. Diese Phasenumwandlung ist reversibel und setzt bei Abkühlung unterhalb von etwa 950° ein. Die Dotierung von reinem Zirkoniumdioxid mit stabilisierenden Oxiden, wie CaO, MgO, Y_2O_3 oder CeO_2 ermöglicht die Erhaltung der tetragonalen Struktur auch bei Zimmertemperatur. Damit wird die belastungsinduzierte Phasenumwandlung zwischen t- und m-Modifikation vermieden, ein Risswachstum wirksam gestoppt und auf diese Weise eine hohe Festigkeit erreicht [1, 4, 5].

Die Einführung von Zirkoniumdioxidkeramiken als Material für zahnärztliche Restaurationen in den letzten Jahren hat in der Dentalwelt großes Interesse hervorgerufen. Die Kennwerte für die mechanischen Eigenschaften von Zirkoniumdioxid sind die besten, die jemals für Dentalkeramiken gemessen wurden. Deshalb lassen sich damit die erforderlichen Mindestgerüststärken erheblich reduzieren und auch Seitenzahnbrücken realisieren. Diese Möglichkeiten sind äußerst attraktiv für die zahnärztliche Prothetik, in der Ästhetik und Festigkeit von entscheidender Bedeutung sind. Aufgrund der Metastabilität von tetragonalem Zirkoniumdioxid können spannungsinduzierende Maßnahmen zur Oberflächenbearbeitung wie Schleifen oder Sandstrahlen

allerdings die $t \rightarrow m$ Phasenumwandlung begünstigen. Die damit verbundene Volumenzunahme führt zur Entstehung oberflächlicher Druckspannungen. So wird zwar einerseits die Biegefestigkeit erhöht, andererseits aber auch die Phasenstabilität beeinträchtigt und die Anfälligkeit für Alterung erhöht [6]. Die Niedrigtemperatur-Alterung (engl.: LTD = low temperature degradation) von Zirkoniumdioxid ist ein wohlbekanntes, in Gegenwart von Wasser verstärkt auftretendes Phänomen [7–12]. Dieser Alterungsprozess hat vielfältige Auswirkungen. Dazu gehören Oberflächenalterung mit dem Ausbrechen von Körnern, Mikrorissen und Festigkeitsverminderung. Obwohl gezeigt werden konnte, dass eine Reihe von Brüchen von Hüftkopfprothesen im Jahr 2001 indirekt mit LTD in Zusammenhang standen, und ungeachtet der Tatsache, dass sich die Bedingungen für das Auftreten von LTD präzise definieren lassen, besteht anscheinend kein eindeutiger Zusammenhang zwischen LTD und der Vorhersagbarkeit von Materialversagen bei der Verwendung von Zirkoniumdioxid als Biokeramik [13]. In einem begleitenden Übersichtsartikel soll eine intensivere Erörterung von LTD erfolgen. Die verschiedenen für die Zahnheilkunde auf dem Markt verfügbaren Zirkoniumdioxid-Typen werden im ersten Teil des vorliegenden Artikels vorgestellt. Auch die Eignung von Oberflächenbehandlungsverfahren und ihre möglichen Auswirkungen auf die Zuverlässigkeit von Zirkoniumdioxid bei Einsatz für Dentalrestorationen werden untersucht. Der aktuelle Stand weltweit durchgeführter klinischer Studien wird dargestellt.

Verschiedene Zirkoniumdioxidkeramiken für die Zahnheilkunde

Von den vielen verschiedenen gegenwärtig erhältlichen Arten von Keramik-Systemen mit Zirkoniumdioxid [14, 15] werden zur Zeit nur drei für die Zahnheilkunde genutzt. Dabei handelt es sich um Yttriumoxid-stabilisiertes tetragonales polykristallines Zirkoniumdioxid (3Y-TZP),

Magnesiumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (Mg-PSZ) und Zirkoniumdioxid-verstärktes Aluminiumdioxid (ZTA).

3Y-TZP

Zirkoniumdioxidkeramik für biomedizinische Anwendungen enthält in der Regel drei Molprozent Yttriumoxid (Y_2O_3) zur Stabilisierung (3Y-TZP) [16]. Die stabilisierenden Y^{3+} -Kationen und Zr^{4+} sind zufällig über die Kationen-Plätze verteilt, elektrische Neutralität wird demgegenüber durch die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen erreicht [17, 18]. 3Y-TZP wurde seit den späten achtziger Jahren des 20. Jh. zur Herstellung von Femurköpfen für Hüft-Total-Endoprothesen verwendet. Sein Einsatz in der orthopädischen Chirurgie ist seitdem jedoch um mehr als 90 % zurückgegangen, vor allem aufgrund einer Reihe von Brüchen im Jahr 2001 [13]. In der Zahnheilkunde wird 3Y-TZP als Material zur Herstellung von Kronen und Brücken angeboten. Die Restaurationen werden entweder durch Weichbearbeitung von vorgesinterten Rohlingen und nachfolgender Sinterung bei hohen Temperaturen oder durch Hartbearbeitung durchgesintertter Blöcke hergestellt [19].

Die mechanischen Eigenschaften von 3Y-TZP sind stark abhängig von seiner Korngröße [14, 20, 21]. Oberhalb einer kritischen Korngröße ist 3Y-TZP weniger stabil und anfälliger für spontane $t \rightarrow m$ -Umwandlungen. Geringere Korngrößen ($< 1 \mu m$) sind dagegen mit einer niedrigeren Umwandlungsrate verbunden [22]. Andererseits führt das vollständige Unterbleiben der Umwandlung unterhalb einer bestimmten Korngröße ($\sim 0,2 \mu m$) zu einer verminderten Bruchzähigkeit [23]. Infolgedessen haben die Sinterbedingungen großen Einfluss auf die Beständigkeit und mechanischen Eigenschaften des Endproduktes, indem sie die Korngröße bestimmen [2]. Höhere Sintertemperaturen und längere Sinterzeiten führen zu größeren Korngrößen [21, 24, 25].

Bei gegenwärtig zur Weichbearbeitung für Dentalrestorationen angebotenen 3Y-TZP-Materialien werden (je nach Hersteller) abschließende Sintertempe-

raturen von 1350° bis 1550° eingesetzt. Bei diesen recht hohen Temperaturunterschieden sind dementsprechend wahrscheinlich auch Einflüsse auf die Korngröße und die spätere Phasen-Stabilität von 3Y-TZP bei Anwendungen im Dentalbereich zu verzeichnen. Aus dem von Scott eingeführten Phasendiagramm ergibt sich für 3Y-TZP ein bestimmter Gehalt an kubischem Zirkoniumdioxid [24]. Chevalier et al. haben gezeigt, dass dieses Vorhandensein von kubischem Zirkoniumdioxid in 3Y-TZP für biomedizinische Anwendungen nicht wünschenswert ist und sich auf eine ungleichmäßige Verteilung der stabilisierenden Yttrium-Ionen zurückführen lässt. Sie reichern sich in den kubischen Körnern an, den umgebenden tetragonalen Körnern mangelt es demgegenüber an Yttrium, ihre Stabilität ist deshalb vermindert [25]. Wie bereits erwähnt, werden durch Weichbearbeitung hergestellte Restaurationen in einem späteren Stadium (d.h., nach den Schritten zur Formgebung) durchgesintert. Dieser Vorgang beugt der spannungsinduzierten Phasenumwandlung von tetragonal nach monoklin vor und führt zu einer Oberfläche, die letztendlich praktisch frei von monokliner Phase ist – es sei denn, es sind Schleifkorrekturen erforderlich oder es wird sandgestrahlt. Die meisten Hersteller von 3Y-TZP-Rohlingen für dentale Anwendungen raten von Schleifmaßnahmen oder Sandstrahlen ab, um einerseits die $t \rightarrow m$ -Umwandlung, andererseits aber auch oberflächliche Schwachstellen zu vermeiden, die – trotz der offenkundigen Festigkeitssteigerung durch die umwandlungsinduzierten Druckspannungen – die langfristige Beständigkeit beeinträchtigen könnten. Bei Restaurationen, die durch Hartbearbeitung durchgesintertter Blöcke hergestellt wurden, konnten demgegenüber nennenswerte Anteile monoklinen Zirkoniumdioxids nachgewiesen werden [26]. In der Regel sind damit Mikrorisse der Oberfläche, verstärkte Anfälligkeit für Niedrigtemperaturalterung und geringere Beständigkeit verbunden [27]. Liu et al. untersuchten das Materialermüdungsverhalten

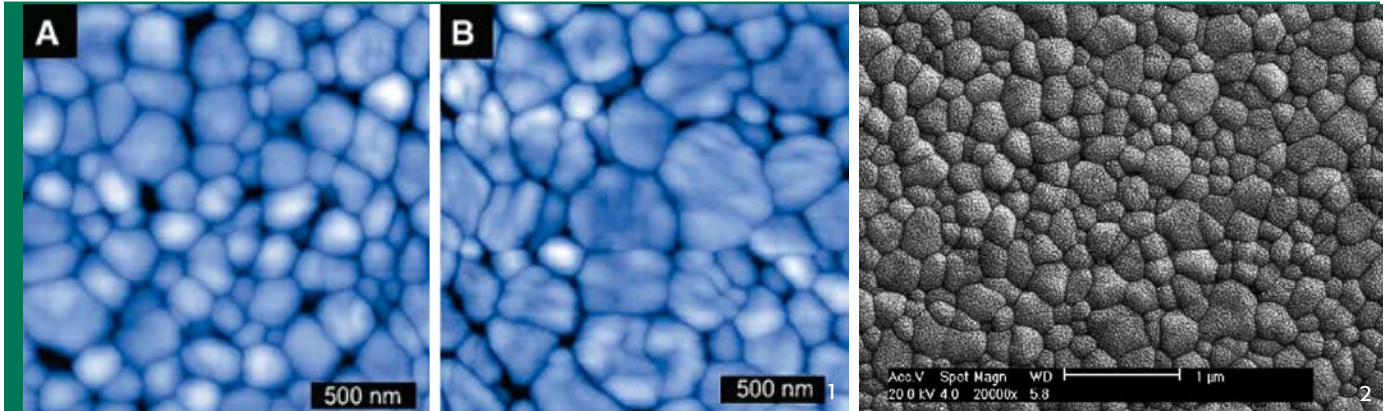
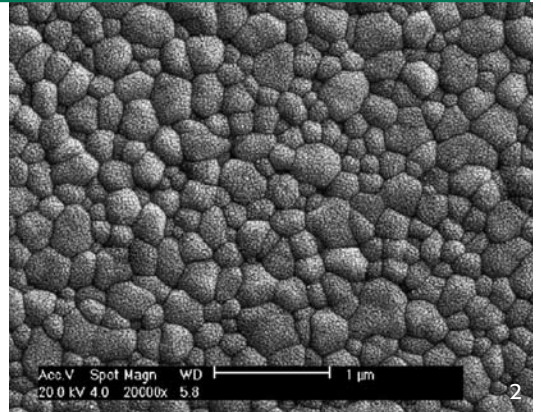


Abb. 1 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Kontaktmodus) von 3Y-TZP, gesintert bei 1300° (A) und 1450° (B)

Abb. 2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 3Y-TZP-Material zur Anwendung im Den-talbereich. Die Sinterung folgte den Empfehlungen des Herstellers (Cercon®, Dentsply Ce-ramco).



von 3Y-TZP [28]. Sie konnten zeigen, dass vorhandene Bearbeitungsschäden in allen Fällen Ausgangspunkt der Brüche waren und Mikrorisse den vorherrschenden Entstehungsmechanismus von Ermüdungsschäden darstellten. In einer neueren Studie untersuchten Zhang et al. die Auswirkungen von Beschädigungen in Form scharfrandiger Einkerbungen auf die Langzeitbeständigkeit von 3Y-TZP. Es zeigte sich, dass sowohl Sandstrahlen, als auch scharfe Einkerbungen schon bei sehr geringer Belastung die Langzeitbeständigkeit von 3Y-TZP unter Wechselbelastung sehr nachteilig beeinflussen [29 – 31]. Diese Untersuchungen wiesen auf die Wichtigkeit einer abschließenden Überprüfung des Oberflächenzustands hin. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass Langzeiterfolg und Beständigkeit auch berücksichtigt werden müssen, wenn eine erhöhte Festigkeit als vorteilhafte Eigenschaft für Anwendungen im Dentalbereich erscheint.

Verschiedene Autoren haben berichtet, dass ein Tempern bei 900 ° für eine Stunde oder eine relativ kurze Wärmebehandlung (eine Minute bei 900 ° bis 1000 °) zu einer Rück-Umwandlung von monoklin nach tetragonal führt [32, 33]. Dieses Phänomen wurde begleitet von der Entlastung oberflächlicher Druckspannungen und Verminderung der Festigkeit. Das Auf-

brennen von Verblendkeramik bei der Herstellung von Dentalrestaurationen fördert dementsprechend wahrscheinlich die Rück-Umwandlung mit den zuvor genannten Auswirkungen. Die Umkehrbarkeit der Umwandlung darf allerdings nicht als Verfahren missverstanden werden, zuvor verursachte Schwachstellen auszugleichen (Abb. 1). Die Mikrostruktur von 3Y-TZP-Keramik für Dental-Anwendungen besteht aus kleinen, ungerichtet erstarrten Körnern (Durchmesser von 0,2 µm bis 0,5 µm, in Abhängigkeit von der Sintertemperatur) [26]. Abb. 2 zeigt ein typisches mikroskopisches Bild. Die mechanischen Eigenschaften sind weit besser als bei allen anderen verfügbaren Dentalkeramiken, mit einer Biegefestigkeit im Bereich von 800 MPa bis 1000 MPa und einer Bruchzähigkeit im Bereich von 6 bis 8 MPa m^{0.5}. Der Weibull-Modul ist in hohem Maße abhängig von der Art der Oberflächenbehandlung und den Verarbeitungsbedingungen [34]. Abb. 3 zeigt einen Vickers-Eindruck durch eine Last von 98,1 N in einem handelsüblichen 3Y-TZP-Material zur Anwendung im Dentalbereich. Nur ein einziger kurzer Riss entspringt aus einer der Ecken des Eindrucks. Von den anderen Ecken gehen keine Risse aus. Das ist ein Hinweis auf die Wirksamkeit des Mechanismus der Umwandlungsverstärkung.

Glasinfiltriertes Zirkoniumdioxid-verstärktes Aluminiumoxid (ZTA)

Ein anderer Ansatz, um sich die Fähigkeit zur spannungsinduzierten Umwandlung von Zirkoniumdioxid zunutze zu machen, ist seine Kombination mit einer Aluminiumoxid-Matrix. Daraus resultiert eine zirkoniumdioxidverstärkte Aluminiumoxid-Keramik (ZTA) [35, 36]. Diesen Materialien wurde als potentiellen Biokeramiken neuerdings Aufmerksamkeit zuteil [37, 38]. Ein auf dem Markt befindliches Dentalprodukt, In-Ceram®Zirkonia® (Vident™, Brea, Kalifornien, USA) wird ausgehend von In-Ceram®Alumina® durch Hinzufügung von 33 Volumenpro-

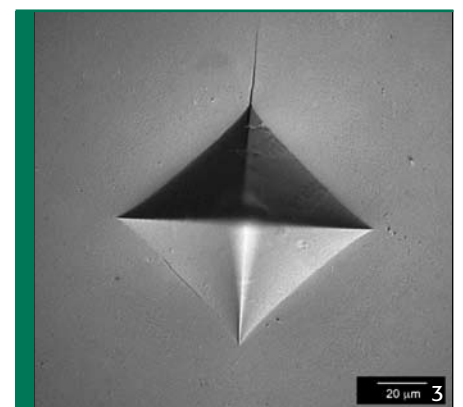


Abb. 3 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Vickers-Eindrucks in einem 3Y-TZP-Material zur Anwendung im Dentalbereich (Last 98,1 N).

zent Zirkoniumdioxid erzeugt, das seinerseits 12 Molprozent Ceriumoxid enthält (12Ce-TZP) [39]. In-Ceram®Zirkonia® kann entweder im Schlickerguss-Verfahren oder mittels Weichfräsen verarbeitet werden. Die initiale Sinterung erfolgt bei 1100°C über zwei Stunden. Anschließend wird die resultierende poröse Verbundkeramik glasinfiltriert. Die Glasphase macht etwa 23 % des Endproduktes aus. **Abb. 4** zeigt die Mikrostruktur von In-Ceram®Zirkonia®. Im Vergleich mit den dunkleren Aluminiumoxid-Körnern erscheinen die Zirkoniumdioxid-Körner heller. Einer der Vorteile des Schlickerguss-Verfahrens ist die dabei sehr geringe Schrumpfung. Allerdings beträgt die Porosität 8–12 Prozent und liegt damit höher als bei gesintertem 3Y-TZP [40]. Sie ist teilweise verantwortlich für die im Vergleich mit anderen 3Y-TZP-Dentalkeramiken generell geringeren mechanischen Kennwerte [26]. Es muss in diesem Zusammenhang allerdings darauf hingewiesen werden, dass Ce-TZP-Keramiken unter vergleichbaren Alterungsbedingungen oder thermischer Wechsellast in der Regel höhere thermische Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Niedrigtemperatur-Alterung aufweisen als Y-TZP [41, 42].

In-Ceram®Zirkonia® zur Fräsbearbeitung soll auf Grund einer homogeneren Verarbeitung bessere mechanische Kennwerte aufweisen, als die Schlickerguss-Keramik. Im Gegensatz dazu haben Guazzato et al. über eine erhöhte Biegefestigkeit von 630 ± 58 MPa für In-Ceram®Zirkonia® berichtet, das im Schlickerguss-Verfahren verarbeitet wurde, verglichen mit 476 ± 50 MPa bei gefrästem Material [43]. Für die Bruchzähigkeitswerte ergaben sich keine signifikanten Unterschiede. Die beiden Materialien zeigten eine sehr ähnliche Mikrostruktur mit großen Aluminiumoxid-Körnern (6 µm lang, 2 µm breit) und Gruppen von kleinen Zirkoniumdioxid-Körnern (weniger als 1 µm im Durchmesser). Auch einige facettierte Zirkoniumdioxid-Körner (2 µm) waren erkennbar. Die Rissmuster verliefen bei Zirkoniumdioxid stets transgranular, bei

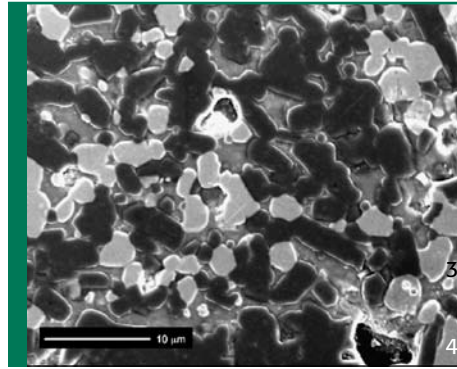


Abb. 4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von In-Ceram®Zirkonia® (Vident™, Brea, Kali-fornien, USA). Im Vergleich mit den dunkleren Aluminiumoxidkörnern erscheinen die Zirkoniumdioxid-Körner heller.

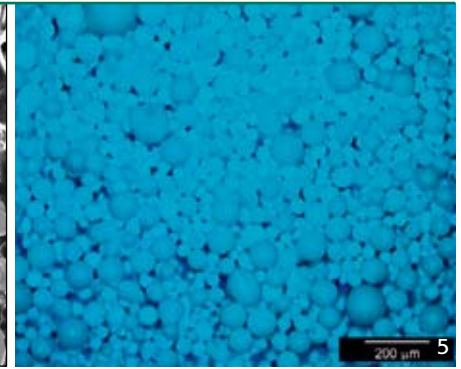


Abb. 5 Lichtmikroskopische Aufnahme von sprühgetrockneten 3Y-TZP-Pulver-Partikeln.

Aluminiumoxid intrakristallin. Bei einigen der neu entwickelten ZTA-Materialien für biomedizinische Anwendungen werden durch feine und gleichmäßige Verteilung von Zirkoniumdioxid-Körnern in einer Aluminiumoxid-Matrix hervorragende mechanische Eigenschaften erreicht [38, 44, 45]. Eine solche Dispersion ist durch Sol-Gel-Verarbeitung einfach zu erreichen. Die Ausbreitung eines Risses löst die t→m-Umwandlung aus. Die damit verbundene Volumenzunahme erzeugt Mikrorisse in der Aluminiumoxid-Matrix, die das umgewandelte Teilchen umgibt. Durch Mikrorisse wird dementsprechend die Festigkeit erhöht [5, 46].

Teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (Mg-PSZ)

Obwohl sich beträchtliche Forschungsanstrengungen auf Magnesiumoxid-teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (Mg-PSZ) gerichtet haben, war diesem Material kein Erfolg beschieden. Wesentlicher Grund ist das Auftreten von Porosität in Verbindung mit hoher Korngröße (30–60 µm), die Verschleiß verursachen kann [14, 16]. Die Mikrostruktur besteht aus tetragonalen Ausfällungen innerhalb einer kubischen stabilisierten Zirkoniumoxid-Matrix. Der Anteil von Magnesiumoxid in handelsüblichen Materialien liegt in der Regel zwischen 8 und 10 Molprozent [14]. Erforderlich sind eine hohe Sintertemperatur zwischen 1680° und 1800°C aber auch

eine genaue Führung des Abkühlungsvorgangs, insbesondere im Stadium der Alterung bei einer bevorzugten Temperatur von 1100°C [14]. In diesem Stadium findet die Ausfällung der umwandlungsfähigen t-Phase statt, deren Volumenanteil die Bruchzähigkeit des Materials entscheidend beeinflusst [5, 47, 48]. Es bereitet Schwierigkeiten, Vorstufenmaterial für Mg-PSZ herzustellen, das frei von Siliziumdioxid ist. Deshalb können sich Magnesiumsilikate bilden, die den Magnesiumgehalt der Körner vermindern und die t→m-Umwandlung begünstigen [49]. Dies kann zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und einem weniger stabilem Material führen. Dentzir-M® (Dentronic AB) ist ein Beispiel für gegenwärtig erhältliche Mg-PSZ-Keramik zur Fräsbearbeitung für Dentalrestaurationen [50].

Weichbearbeitung von teilgesinterten Keramikrohlingsen

Seit ihrer Entwicklung im Jahr 2001 erfreut sich die direkte Bearbeitung von vorgesintertem 3Y-TZP zunehmender Beliebtheit, und wird inzwischen von einer wachsenden Zahl von Herstellern angeboten. Kurz zusammengefasst werden Gipsstumpf oder Wachsmodellation gescannt, mit Hilfe von Computerprogrammen wird eine vergrößerte Restauration konstru-

iert (CAD) und aus einem vorgesinterten Keramikrohling mittels rechnergestützter Fertigung (CAM) gefräst. Anschließend wird die Restauration bei hoher Temperatur durchgesintert. Von diesem Verfahrensablauf existieren verschiedene Varianten, je nach Scan-Methode und Ansatz zur Kompensation der hohen Schrumpfung durch das Sintern des 3Y-TZP (~25 %). So sind beispielsweise Kontaktscanner und berührungslose Scanner erhältlich. Berührungslose Scanner zeichnen sich im Allgemeinen durch eine höhere Dichte von Messpunkten und eine höhere Digitalisierungsgeschwindigkeit im Vergleich mit Kontaktscannern aus.

Das zur Herstellung der Rohlinge verwendete 3Y-TZP-Pulver enthält typischerweise ein Bindemittel, welches das Pressen ermöglicht. Im Verlauf des Vorsinterungsprozesses wird das Bindemittel entfernt. Auch zwei Gewichtsprozent Hafniumoxid sind enthalten, die sich klassisch nur schwierig von Zirkoniumoxid abtrennen lassen. Verschiedene solcher Pulver weisen nur geringfügige Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung auf. Die Pulver bestehen aus sprühetrockneten Agglomeraten (etwa 60 µm im Durchmesser, Abb. 5) von viel kleineren Kristallen mit einem Durchmesser von 40 nm. Die Rohlinge werden durch kalisostatisches Pressen hergestellt. Die mittlere Porengröße des zusammengesetzten verdichteten Pulvers ist mit 20 bis 30 nm sehr niedrig, bei sehr geringer Variationsbreite [51].

Das Bindemittel wird im Verlauf einer Wärmebehandlung zur Vorsinterung entfernt. Dieser Schritt muss von den Herstellern sehr präzise gesteuert werden, insbesondere die Aufheizrate und die Vorsinter-Temperatur. Wird zu schnell aufgeheizt, können die Elimination des Bindemittels und damit verbundene Ausbrennprodukte zu Rissen in den Rohlingen führen. Infolgedessen werden niedrige Aufheizraten bevorzugt. Die Vorsinter-Temperaturen beeinflussen die Härte und Bearbeitbarkeit der Rohlinge. Diese beiden Eigenschaften sind zueinander umgekehrt proportional: Für die Handhabung der Rohlinge ist eine ausreichende Härte erforderlich,

zu große Härte kann sich jedoch nachteilig auf die Bearbeitbarkeit auswirken. Die Temperatur der Wärmebehandlung zur Vorsinterung beeinflusst auch die Rauigkeit des bearbeiteten Rohlings. Generell führen höhere Vorsintertemperaturen zu rauerer Oberflächen. Dementsprechend ist die Wahl der geeigneten Vorsintertemperatur von entscheidender Bedeutung [51]. Die Dichte jedes Rohlings wird präzise bestimmt, so dass die zum Ausgleich erforderliche angemessene Schrumpfung bei der abschließenden Sinterung erzielt werden kann. Die schließlich erreichte Dichte der vorgesinterten Rohlinge beträgt etwa 40 Prozent der theoretischen Dichte (6,08 g/cm³). Der Dichtegradient innerhalb der Rohlinge macht in allen Richtungen weniger als 0,3 Prozent der theoretischen Dichte aus [19, 51].

Die Bearbeitung erfolgt am besten in zwei Schritten. Ein erstes grobes Formschleifen wird bei geringer Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt, das abschließende Feinfräsen bei höherer Vorschubgeschwindigkeit [19, 51].

Nach der Formgebung können die Restaurationen durch Eintauchen in einzelnen oder kombinierten Lösungen der Salze von verschiedenen Metallen wie Cerium, Bismut oder Eisen eingefärbt werden [52]. Die Farbe entwickelt sich während des abschließenden Sinterungsschrittes. Die Konzentration der Lösung hat starken Einfluss auf die endgültige Farbe. Konzentrationen von nur 0,01 Molprozent genügen, um eine zufriedenstellende Farbgebung zu erreichen. Die Temperatur des abschließenden Sinterprozesses beeinflusst die erzielte Farbe. Deshalb müssen die Anwendungshinweise des Herstellers genau befolgt werden. Die Färbung mit verschiedenen Dotierungsstoffen scheint die kristallinen Phasen oder mechanischen Eigenschaften des Endproduktes nicht zu beeinträchtigen. Auch durch die Beifügung kleiner Anteile verschiedener Metalloxide zum pulverförmigen Ausgangsmaterial lässt sich gefärbtes Zirkoniumoxid herstellen [53].

Die Sinterung der gefrästen Restaurationen muss präzise gesteuert werden, in der

Regel durch speziell programmierte Öfen. Die Schrumpfung setzt bei 1000 °C ein und erreicht ca. 25 Prozent. Die Sinterungsbedingungen sind produktspezifisch. Abschließende Sintertemperaturen zwischen 1350 °C und 1550 °C mit Haltezeiten zwischen zwei und fünf Stunden führen zu einer Dichte von mehr als 99 Prozent der theoretischen Dichte. Die Unterschiede in den jeweiligen Sinterbedingungen lassen sich wahrscheinlich auf die Variationen der anfänglichen chemischen Zusammensetzung des 3Y-TZP-Pulvers zurückführen. So hat sich etwa gezeigt, dass die Hinzufügung kleiner Mengen von Aluminiumoxid die Sinterung fördert, wodurch Verminderungen von Sintertemperaturen und Sinterzeiten ermöglicht werden. Um Verformungen während des Sinterns zu vermeiden, werden die Gerüste vorher auf Zirkoniumdioxid-Sinterperlen gesetzt. Die zur Vermeidung von Verzügen erforderliche Mindestschichtstärke von Kronenkäppchen beträgt 0,5 mm. Die Restaurationen werden im Ofen bis auf eine Temperatur unterhalb von 200 °C abgekühlt, um Restspannungen zu vermindern. Wie bereits erwähnt, beeinflussen die Sintertemperaturen und Sinterzeiten in starkem Maße die Korngröße [54]. Chevalier et al. konnten auch zeigen, dass der Anteil der kubischen Phase sich in 3Y-TZP erhöht, wenn bei einer Sinterzeit von fünf Stunden die Sintertemperatur 1500 °C erreicht. Das Vorhandensein größerer kubischer Körner vermindert die Widerstandsfähigkeit der Keramik gegenüber Niedrigtemperatur-Alterung [25]. Daraus ergibt sich die Bedeutung einer präzisen Steuerung des Sintervorgangs.

Die Restaurationen werden zum Abschluss mit Keramiken verblendet, die einen passenden Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen. Die Struktur der Verbundzone zwischen 3Y-TZP und der Verblendkeramik ist bisher nicht weitergehend untersucht worden. Die Verblendkeramik wird bei ~900 °C aufgebrannt, die Haltezeit beträgt eine Minute. Auch wenn Diffusionsprozesse zeitabhängig sind, können zwischen den beiden Keramikmaterialien chemische Reaktionen

ablaufen. Dieser Gesichtspunkt soll später eingehender erörtert werden. Repräsentative Vertreter angebotener Systeme die die Weichbearbeitung von 3Y-TZP für Dentalrestorationen einsetzen, sind Cerecon® (Dentsply International), LavaTM, (3MTM, ESPETM), Procera®zirconia (Nobel BiocareTM), In-Ceram®-YZ-Blöcke für Cerec®-InLab (VidentTM) und IPS e.max® ZirCAD (Ivoclar Vivadent).

Hartbearbeitung von 3Y-TZP und Mg-PSZ

Zumindest zwei Systeme zur Hartbearbeitung von Dentalrestorationen aus Zirkoniumdioxid sind verfügbar: Denzir® (Cadesthetics AB) und DC-Zirkon® (DCS Dental AG). Durch Vorsinterung bei Temperaturen unterhalb von 1500°C werden Y-ZTP-Blöcke auf eine Dichte von mindestens 95 Prozent der theoretischen Dichte gebracht. Anschließend werden die Blöcke bei Temperaturen zwischen 1400°C und 1500°C im heißisostatischen Pressverfahren bei hohem Druck in einer inerten Gasatmosphäre weiterverarbeitet [33, 55]. Diese Behandlung führt zu einer sehr hohen Dichte von mehr als 99 Prozent der theoretischen Dichte.

Die Blöcke können anschließend mit

einer speziell konstruierten Fräsmaschine bearbeitet werden. Aufgrund der hohen Härte und schlechten Bearbeitbarkeit von durchgesintertem Y-TZP muss das Frässystem besonders robust sein. Eine Untersuchung von Blue et al. zeigten, dass Y-ZTP signifikant schwieriger zu bearbeiten war als durchgesintertes Aluminiumoxid, sodass niedrigere Abtragraten resultierten [56]. Dies wurde von Yin et al. bestätigt, die auch berichteten, dass mit groben Diamantschleifinstrumenten ein wirkungsvollerer Materialabtrag zu erreichen war, während die Bearbeitung mit feinen Fräsen zu einem eher duktilen Abtrag führte [57, 58]. Huang untersuchte die Auswirkung der Schleifgeschwindigkeit auf den Typ des Materialabtrags durch die Bearbeitung und fand bei hoher Geschwindigkeit Abtragung sowohl durch Spröbruch als auch duktil mit geringeren Schäden unterhalb der Oberfläche [27, 59]. Andererseits führt die geringe Korngröße von Y-TZP zu sehr glatten Oberflächen nach dem Formschleifen [60]. Wie bereits erwähnt, bewirken alle Formen der Oberflächenbearbeitung in gewissem Umfang eine t→m-Umwandlung an der Y-TZP-Oberfläche. Kosmac et al. zeigten, dass die Umwandlung mittels Sandstrahlen stärker als durch Schleifen gefördert wurde, so dass eine größere Steigerung der Festigkeit resultierte. Diese Ergebnisse wurden in Untersuchungen von Guazzato et al. [43] und Curtis et al. [61] an Y-TZP für Anwendungen im Dentalbereich bestätigt.

Die Auswirkungen von Restspannungen auf die Anfälligkeit von Y-ZTP gegenüber Niedrigtemperatur-Alterung (LTD) wurden von Deville et al. eingehend untersucht [6]. Im Ergebnis zeigte sich, dass Restspannungen die LTD stärker begünstigten, als die Endrauhigkeit. Glattpolieren führte zu einer erwünschten Umwandlung nach Alterung in der Umgebung der verbliebenen Kratzer. Eine Wärmebehandlung über zwei Stunden bei 1200°C führte zum Abbau der Spannungen und einer geringeren Anfälligkeit gegenüber Alterung als im polierten Zustand. Grant et al. berichteten, dass heißisostatisch gepresstes (geHIPtes) 3Y-TZP

widerstandsfähiger gegen LTD war als das nicht geHIPte Material [62]. Die Alterungsanfälligkeit von gehHIPtem 3Y-TZP zeigt vermutlich eine andere Charakteristik, da das Material später gefräst wird. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass sich ein Vergleich der Ergebnisse der zahlreichen Studien zur Oberflächenbehandlung von Y-TZP auf Grund fehlender Standardisierung der angewendeten Bearbeitungsverfahren schwierig gestaltet. Letztendlich bleiben Fragen über den Oberflächenzustand nach Hartbearbeitung von Y-TZP ungeklärt. Weichbearbeitung führt dagegen anscheinend zu einem gleichmäßigeren Endzustand, vorausgesetzt, die gefräste Restauration bleibt nach dem Sintervorgang unbeschädigt.

Klinische Studien an Zirkoniumdioxidbrücken

Zur Zeit laufen etwa 15 große Studien über Brücken aus Zirkoniumdioxid, ihre Kenndaten werden in **Tabelle 1** skizziert. Es erscheint bemerkenswert, dass sich diese Studien zumeist mit mehrgliedrigen und Seitenzahn-Versorgungen befassen. Offensichtlich haben die finanziell unterstützten Herstellerfirmen einiges Zutrauen in die strukturelle Stabilität von Zirkoniumdioxidgerüsten. Daraus ergibt sich auch ein gewisser Spielraum in Bezug auf die Leistungsfähigkeit dieser Keramik als Gerüstmaterial für Frontzahn-Einzelkronen. Er entspricht auch dem klinischen Ergebnis, wonach bereits viele vollkeramische Systeme mit geringerer Festigkeit/Härte nach fünf bis sechs Jahren Überlebensraten von 90 Prozent oder mehr aufweisen [63]. Es ist auch interessant, dass abgesehen von wenigen Publikationen und IADR/AADR-Abstracts kaum über Kurzeitergebnisse berichtet wurde, im Gegensatz zur Einführung anderer Keramik-Produkte, für die umgehend Zweijahres- und sogar Einjahres-Ergebnisse veröffentlicht wurden.

Katastrophale Brüche scheinen in allen Untersuchungen bis zum heutigen Datum sehr selten aufzutreten, obwohl

Korrespondenzadresse

Department of Restorative and Prosthetic Dentistry,
The Ohio State University,
College of Dentistry,
305 West 12th Avenue,
Columbus, OH 43210, USA

Department of
Reconstructive Sciences,
University of Connecticut
Health Center,
Farmington, CT, USA
Tel.: +1 614 292 0905;
Fax: +1 614 292 9422.
E-mail: denry.1@osu.edu (I. Denry).

| Studie Durchführung | Ort U. = Universität | System (Anbieter) | Pat.-zahl | Anzahl | Kronen/Brücken Beschreibung SZ = Seitenzahnbereich | Beginn im Jahr | Mittlere Beobachtungsdauer (Monate) |
|--------------------------------|----------------------|---|-----------|---------------|--|----------------|-------------------------------------|
| I. Sailer C. Hämmerle | U. Zürich | Cercon (Dentsply) | 45 | 57 | mehrgliedrig, SZ, 3-gliedrig, 4-gliedrig, eine 5-gliedrig | 1998 | 53 |
| P. Pospiech | U. d. Saarlandes | Lava (3M ESPE) | 36 | 38 18 | mehrgliedrig, SZ Einzelkronen, SZ | 2000 | 42 |
| S. Rinke | Private Praxis | Cercon (Dentsply) | | 89 | Einzelkronen, SZ | 2000 | |
| M. Kern S. Wolfart | C.-A.-U. Kiel | e.max.Press (Ivoclar) | 68 | 36 45 | 3-gliedrig, SZ 3-gliedrig, Inlaybrücke, SZ | 2000 | 62 47 (10 Brüche) |
| A. Hüls | U. Göttingen | | | 62 | 3-gliedrig u. 4-gliedrig, SZ | 2000 | |
| P. Vult von Steyern | U. Malmö | DC-Zircon (DCS) | 18 | 2 12 6 | 3-gliedrig 4-gliedrig (1 oder 2 Zwischengl.) 5-gliedrig (1 oder 2 Zwischengl.) | 2001 | 36 [65] |
| A. Raigrodski | U. Washington | Lava (3M ESPE) | 16 | 20 | 3-gliedrig, SZ | 2002 | 26 [67] |
| M. Kern S. Wolfart | C.-A.-U. Kiel | In-Ceram Zr (Vita) | 58 | 65 | 3-gliedrig, SZ | 2002 | 31 |
| M. Kern S. Wolfart | C.-A.-U. Kiel | Cercon (Dentsply) | 51 | 24 37 | 3-gliedrig, SZ 3-gliedrig, SZ, Freund- | 2003 | 27 |
| E. Durm W. Mörmann | U. Zürich | YZ-Blöcke/Cerec (Vita) | 42 | 42 | 3-gliedrig, SZ | 2003 | |
| J. Sorensen | Pacific Dent Inst. | Lava (3M ESPE) | 48 | 38 14 | 3-gliedrig, SZ, 4-gliedrig, SZ | 2003 | 30 |
| F. Beuer | LMU München | e.max ZirCad (Ivoclar Vivadent) | 36 | 38 22 1 | Einzelkronen 3-gliedrig, SZ 4-gliedrig, SZ | 2004 | 12 |
| R. Zajia K. Chong K. May | U. Michigan | DC-Zircon (DCS) | 19 | 20 | 3-gliedrig, SZ, auf natürlichen Zähnen | 2004 | 12 |
| F. Beuer | LMU München | Cercon (Dentsply) | | 21 | 3-gliedrig, SZ | 2005 | 12 |
| C. Larsson | U. Malmö | DC-Zircon (DCS) und In-Ceram Zr (Vita) | 18 | 25 | 2- bis 5-gliedrig, implantatgestützt | 2005 | 12 [66] |

Tabelle 1 Merkmale wesentlicher klinischer Studien über Brücken auf Zirkoniumoxid-Grundlage

die Mehrzahl der Studien sich mit mehrgliedrigen Versorgungen befasst, die erste Molaren oder zweite Prämolaren ersetzen (persönliche Mitteilungen der Autoren). Die aufgetretenen Frakturen betreffen zumeist die Konnektoren von mehrgliedrigen Brücken (>4) oder Kronen auf 2. Molaren. Die Ergebnisse für Molaren-Einzelkronen könnten sich denjenigen für Aluminiumoxid-basierte Gerüstsysteme zumindest als ebenbürtig erweisen. Diese Erwartung wird allerdings durch die relativ begrenzten Untersuchungszeiträume gedämpft (Tabelle 1). Es ist also offensichtlich noch zu früh, um zu entscheiden, ob Unterschiede in der Mikrostruktur

oder bei der Verarbeitung von Zirkoniumdioxid-Systemen sich auch bei ihrer klinischen Leistungsfähigkeit bemerkbar machen. Unter dieser Prämisse ist es durchaus bemerkenswert, dass gerade die klinische Untersuchung eines neuen Verfahrens in der Zahnheilkunde mit solchem Nachdruck betrieben wird (mindestens 962 Restaurationen innerhalb von Studien im Verlauf von neun Jahren).

In allen Studien scheinen Probleme mit der keramischen Verblendung aufzutreten. In drei veröffentlichten Artikeln über vier verschiedene Systeme entwickelten sich in 8, 15, 25 und 50 Prozent der Restaurationen Haarrisse oder Sprünge, bereits nach

ein bis zwei Jahren Nachbeobachtung treten kleine Materialverluste auf [64–67]. Forscher, die an bisher unveröffentlichten Studien arbeiten, räumen ebenfalls Probleme mit der Verblendung ein (persönliche Mitteilungen der Autoren). Diesem Bild widersprechen allerdings nicht-wissenschaftliche klinische Erfahrungen, so berichtet etwa ein an der Universität tätiger Forscher über nur sporadische Probleme bei mehr als 500 Einheiten pro Jahr (F. Beuer, persönliche Mitteilung). Das könnte darauf hindeuten, dass es sich um materialspezifische Probleme handelt. Dies war auch die Schlussfolgerung in einer veröffentlichten Untersuchung über

zwei Systeme, von denen das eine in 8, das andere jedoch in 50 Prozent der Fälle Risse in der Verblendkeramik aufwies [66]. Es könnte auch darauf hindeuten, dass nicht material-gebundene Faktoren, wie Schichtdickenverhältnisse oder Gerüstgestaltung eine Rolle für das Reißen von Verblendkeramik spielen. Zum Vergleich: Probleme mit der Keramik-Verblendung traten bei metallkeramischen Versorgungen im Verlauf von zehn Jahren nur bei etwa 4 Prozent der Fälle mit einer Gold-Palladium-Legierung, in nicht mehr als 6 Prozent der Fälle bei den meisten anderen Legierungen und auch nur in 15 Prozent der Fälle bei einer Nickel-Basis-Legierung ohne Beryllium auf [68]. Übereinstimmende Ergebnisse sind für eine andere Gold-Legierung beschrieben – mit 98 Prozent vollständig intakten keramischen Verblendungen nach fünf Jahren [69]. Geringere Überlebensraten sind für Titan beschrieben (Fünffjahres-Überlebensrate 84 bis 87 Prozent) [69,70]. Bei diesem Metall ist bekannt, dass durch die Entwicklung einer schwachen Alpha-Case-Schicht während des Keramikbrandes Schwierigkeiten auftreten können. Auf dem Hintergrund der Erfahrungen mit metall-keramischen Systemen in der Vergangenheit erscheint die Kompatibilität zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik als eher problematisch.

Die Kompatibilität der verschiedenen Keramiken ist nicht leicht zu definieren. Alle Hersteller scheinen in der Produktentwicklung dilatometrische Standardmessungen des Ausdehnungskoeffizienten (α) bei langsamer Erwärmung und Thermochockprüfungen einzusetzen. Die meisten Hersteller bieten Verblendkeramiken an, deren Ausdehnungskoeffizienten von dem Wert bei Zirkoniumdioxid leicht abweichen ($\Delta\alpha$). Der Wert für die Verblendkeramik liegt dabei um etwa eine α -Einheit ($\Delta L/L \times 10^{-6} K^{-1}$) niedriger, als bei Zirkoniumdioxid, das im allgemeinen einen α -Wert im Bereich von (10,5 bis 11,0) $\times 10^{-6} K^{-1}$ aufweist. Dieser Ansatz wird für die meisten metall-keramischen Systeme und andere vollkeramische Systeme (ohne Zirkon) genutzt. Dementsprechend lässt

sich ein bei Y-TZP gegebenenfalls auftretendes Kompatibilitätsproblem wahrscheinlich nicht auf einen einfachen Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien zurückführen.

Mikrorisse und Abplatzungen in der Funktionsphase lassen auf das Vorhandensein von Zugspannungen schließen, die wahrscheinlich mit dem Verbund zwischen Zirkoniumdioxid und Verblendkeramik zusammenhängen. Da die Entstehung dieser Spannungen sich wohl nicht auf Unterschiede der thermischen Ausdehnung/Kontraktion der beteiligten Materialien zurückführen lässt, sind möglicherweise Veränderungen der Oberflächeneigenschaften mitverantwortlich. Silikatgläser wirken bei hohen Temperaturen bekanntermaßen als aggressive Lösungsmittel gegenüber hitzebeständigen Materialien [71]. Für Aluminiumoxid ist eine Löslichkeit in Dentalkeramiken unter Brennbedingungen nachgewiesen [72]. Später wurde gezeigt, dass Cerium und Zirkonium in ein Glas diffundieren, das zur Infiltration eines teilgesinterten Ce-TZP-Pulvers verwendet wird [73]. Der Schwund stabilisierender Dotierungsstoffe (z. B. Yttrium und Cerium) könnte möglicherweise zu lokalen Veränderungen der Tetragonalität der Elementarzelle führen [74], daraus wiederum eine Destabilisierung der t-Phase oder die Entwicklung lokaler Ungleichverteilungen der thermischen Ausdehnung resultieren [75]. Wenn nennenswerte Mengen von c-Phase in der Nähe von Korngrenzen oder Tripelpunkten [54] vorliegen, kann eine Destabilisierung zu c \rightarrow m-Umwandlung führen, so dass lokal sehr hohe Spannungen entstehen. Die Durchdringung von Korngrenzen durch flüssiges Silikat ist eine andere, möglicherweise in Betracht zu ziehende Folge, vielleicht analog zum Eindringen von Wasser in TZP bei leicht erhöhten Temperaturen [76].

Alle Hersteller von Verblendkeramiken für Y-TZP-Dentalkeramiken bieten inzwischen „Liner“-Materialien an, mit denen vermutlich der Keramikverbund verbessert, aber auch Farbintensität und Fluoreszenz gegeben werden sollen. Obwohl

der „Haftverbund“ anscheinend nicht zur Debatte steht, helfen diese Liner vielleicht bei der Sicherstellung der Benetzung oder haben Chemismen, die so eingestellt sind, dass mögliche Wechselwirkungen mit dem Y-TZP vermindert werden. Die Notwendigkeit einer Neuanfertigung von Restaurationen aufgrund von Rissen oder kleineren Abplatzungen der Verblendkeramik trat anscheinend in keiner der Untersuchungen auf.

Erstveröffentlichung: 2007 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd.

LITERATUR

- 1 Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703–4.
- 2 Subbarao EC. Zirconia-an overview. In: Heuer AH, Hobbs LW, editors. *Science and technology of zirconia*. Columbus, OH: The American Ceramic Society; 1981. p. 1–24.
- 3 Kisi E, Howard C. Crystal structures of zirconia phases and their interrelation. *Key Eng Mater* 1998;153/154:1–35.
- 4 Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972;55:303–5.
- 5 Heuer AH, Lange FF, Swain MV, Evans AG. Transformation toughening: an overview. *J Am Ceram Soc* 1986;69:i–iv.
- 6 Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials* 2006;27:2186–92.
- 7 Sato T, Ohtaki S, Shimada M. Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low-temperature annealing in air. *J Mater Sci* 1985;20:1466–70.
- 8 Sato T, Shimada M. Crystalline phase change in yttria-partially-stabilized zirconia by low-temperature annealing. *J Am Ceram Soc* 1984;67:C212–3.
- 9 Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J Am Ceram Soc* 1985;68:356–9.
- 10 Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. Degradation during aging of transformation-toughened ZrO₂-Y₂O₃ materials at 250° C. *J Am Ceram Soc* 1986;69:237–40.
- 11 Chevalier J, Cal'és B, Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc* 1999;82:2150–4.

- 12** Guo X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. *J Phys Chem Solids* 1999;60:539–46.
- 13** Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 2006;27:535–43.
- 14** Green D, Hannink R, Swain M. Transformation toughening of ceramics. Boca Raton, FL: CRC Press; 1988.
- 15** Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 2000;83:461–87.
- 16** Piconi C, Macauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1–25.
- 17** Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: structure and ion conductivity. *Phys Rev B* 2001;64:174103–8.
- 18** Fabris S, Paxton AT, Finnis MW. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Mater* 2002;50:5171–8.
- 19** Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. *Assembly Autom* 2003;23:382–90.
- 20** Burger W, Richter HG, Piconi C, Vatteroni R, Cittadini A, Boccalari M. New Y-TZP powders for medical grade zirconia. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:113–8.
- 21** Ruiz L, Readey MJ. Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3mol% Y-TZP. *J Am Ceram Soc* 1996;79:2331–40.
- 22** Heuer AH, Claussen N, Kriven WM, Ruhle M. Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. *J Am Ceram Soc* 1982;65:642–50.
- 23** Cottom BA, Mayo MJ. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO₂-3mol% Y₂O₃ determined by Vickers indentation. *Scripta Mater* 1996;34:809–14.
- 24** Scott HG. Phase relationships in the zirconia–yttria system. *J Mater Sci* 1975;10:1527–35.
- 25** Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 2004;25:5539–45.
- 26** Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater* 2004;20:449–56.
- 27** Huang H. Machining characteristics and surface integrity of yttria stabilized tetragonal zirconia in high speed deep grinding. *Mater Sci Eng A: Struct* 2003;345:155–63.
- 28** Liu SY, Chen IW. Fatigue of yttria-stabilized zirconia. I. Fatigue damage, fracture origins, and lifetime prediction. *J Am Ceram Soc* 1991;74:1197–205.
- 29** Zhang Y, Lawn B. Fatigue sensitivity of Y-TZP to microscale sharp-contact flaws. *J Biomed Mater Res: Appl Biomater* 2005;72B:388–92.
- 30** Zhang Y, Pajares A, Lawn BR. Fatigue and damage tolerance of Y-TZP ceramics in layered biomechanical systems. *J Biomed Mater Res B: Appl Biomater* 2004;71B:166–71.
- 31** Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res B: Appl Biomater* 2004;71B:381–6.
- 32** Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res* 2000;53:304–13.
- 33** Sundh A, Molin M, Sjögren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dent Mater* 2005;21:476–82.
- 34** Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426–33.
- 35** Lange FF. Transformation toughening. Part 4. Fabrication, fracture-toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites. *J Mater Sci* 1982;17:247–54.
- 36** Lange FF. Transformation toughening. Part 5. Effect of temperature and alloy on fracture-toughness. *J Mater Sci* 1982;17:255–62.
- 37** Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolome JF, Requena J, Moya JS, et al. Development of advanced zirconia-toughened alumina nanocomposites for orthopaedic applications. *Euro Ceram* 2004;VIII(1–3):2013–6.
- 38** Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolome J, Requena J, Moya J, et al. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J Eur Ceram Soc* 2003;23:2975–82.
- 39** Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic. *Biomaterials* 2004;25:2153–60.
- 40** Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ringer SP. Microstructure of alumina- and alumina/zirconia-glass infiltrated dental ceramics. *Bioceramics* 2003;15:879–82.
- 41** Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am Ceram Soc Bull* 1986;65:1386–9.
- 42** Tsukuma K, Shimada M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). *J Mater Sci* 1985;20:1178–84.
- 43** Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced dental ceramic. *Dent Mater* 2005;21:454–63.
- 44** Fantozzi G, Chevalier J, Guilhot B. Processing microstructure and thermomechanical behavior of ceramics. *Adv Eng Mater* 2001;3:563–9.
- 45** Tanaka K, Tamura J, Kawanabe K, Nawa M, Oka M, Uchida M, et al. Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite as a bearing material in total joint replacement. *J Biomed Mater Res* 2002;63: 262–70.
- 46** Porter DL, Heuer AH. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J Am Ceram Soc* 1977;60: 183–4.
- 47** Heuer AH. Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 1987;70:689–98.
- 48** Hannink RHJ, Howard CJ, Kisi EH, Swain MV. Relationship between fracture toughness and phase assemblage in Mg-PSZ. *J Am Ceram Soc* 1994;77:571–9.
- 49** Leach CA. Sintering of magnesium partially-stabilized zirconia—behavior of an impurity silicate phase. *Mater Sci Technol* 1987;3:321–4.
- 50** Sundh A, Sjögren G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater* 2006;22:778–84.
- 51** Filser FT. Direct ceramic machining of dental restorations. Ph.D. thesis. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich; 2001.
- 52** Suttor D, Hauptmann H, Schnagl R, Frank S, inventors; 3M Espe AG, assignee. Coloring ceramics by way of ionic or complex-containing solutions. US Patent

6,709,694; March 23, 2004.

53 Cales B. Colored zirconia ceramics for dental applications. In: LeGeros RZ, Legeros JP, editors. *Bioceramics*. New York: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 1998.

54 Matsui K, Horikoshi H, Ohmichi N, Ohgai M, Yoshida H, Ikuara Y. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1401–8.

55 Piconi C, Maccauro G, Piloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. On the fracture of a zirconia ball head. *J Mater Sci Mater Med* 2006;17:289–300.

56 Blue DS, Griggs JA, Woody RD, Miller BH. Effects of bur abrasive particle size and abutment composition on preparation of ceramic implant abutments. *J Prosthet Dent* 2003;90:247–54.

57 Yin L, Huang H. Ceramic response to high speed grinding. *Mach Sci Technol* 2004;8:21–37.

58 Yin L, Jahanmir S, Ives LK. Abrasive machining of porcelain and zirconia with a dental handpiece. *Wear* 2003;255:975–89.

59 Huang H, Liu YC. Experimental investigations of machining characteristics and removal mechanisms of advanced ceramics in high speed deep grinding. *Int J Mach Tool Manuf* 2003;43:811–23.

60 Kou W, Molin M, Sjogren G. Surface

roughness of five different dental ceramic core materials after grinding and polishing. *J Oral Rehab* 2006;33:117–24.

61 Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJP. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent* 2006;34:195–206.

62 Grant KL, Rawlings RD, Sweeney R. Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. *J Mater Sci: Mater Med* 2001;12:557–64.

63 Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. *Dent Clin North Am* 2004;48:513–30.

64 von Steyern PV. All-ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminum oxide- and zirconium dioxide-based ceramic systems. *Swed Dent J Suppl* 2005;173:1–69.

65 von Steyern PV, Carlson P, Nilner K. All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zircon[®] technique. A 2-year clinical study. *J Oral Rehab* 2005;32:180–7.

66 Larsson C, von Steyern PV, Sunzel B, Nilner K. All-ceramic two- and five-unit implant-supported reconstructions. A randomized, prospective clinical trial. *Swed Dent J* 2006;30:45–53.

67 Raigrodski AJ, Chiche GJ, Potiket N, Hochstedler JL, Mohamed SE, Billiot S, et al. The efficacy of posterior three-unit zirconia-

um-oxide-based ceramic fixed partial dental prostheses: a prospective clinical pilot study. *J Prosthet Dent* 2006;96:237–44.

68 Anderson RJ, Janes GR, Sabella LR, Morris HF. Comparison of the performance on prosthodontic criteria of several alternative alloys used for fixed crown and partial denture restorations: Department of Veterans Affairs Cooperative Studies project 147. *J Prosthet Dent* 1993;69:1–8.

69 Walter M, Reppel PD, Boning K, Freesmeyer WB. Six year follow-up of titanium and high-gold porcelain-fused-to-metal fixed partial dentures. *J Oral Rehab* 1999;26:91–6.

70 Lovgren R, Andersson B, Carlsson GE, Odman P. Prospective clinical 5-year study of ceramic-veneered titanium restorations with the Procera system. *J Prosthet Dent* 2000;84:514–21.

71 Sandhage KH, Yurek GJ. Direct and indirect dissolution of sapphire in calcia–magnesia–alumina–silica melts: dissolution kinetics. *J Am Ceram Soc* 1990;73:3633–42.

72 Kelly JR. Clinical fracture behavior and colloidal processing of glass-matrix dental ceramics. DMedSc Thesis. Cambridge, MA: Harvard University; 1989.

73 Durschang B, Raether F. Development of a glass-infiltrated ceramic for dental applications. Fraunhofer ISC Annual Report; 2002. <http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publikationen/media/e60-61.pdf>.

74 Kim D-J. Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂. *J Am Ceram Soc* 1990;73:115–20.

75 Schubert H. Anisotropic thermal expansion coefficients of Y₂O₃-stabilized tetragonal zirconia. *J Am Ceram Soc* 1986;69:270–1.

76 Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂–Y₂O₃ solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics* 1981;3(4):489–95.

Abstract

Zirconia has been recently introduced in prosthetic dentistry for the fabrication of crowns and fixed partial dentures, in combination with CAD/CAM techniques. This review encompasses the specific types of zirconia available in dentistry, together with their properties. The two main processing techniques, soft and hard machining, are assessed in the light of their possible clinical implications and consequences on the long-term performance of zirconia. An update on the status of clinical trials occurring worldwide is provided.

Keywords

Dental ceramics, Zirconia, 3Y-TZP, Machining, Clinical performance