

Aus dem Institut für Zahnärztliche Prothetik, Altersmedizin und Funktionslehre
Bereich zahnärztliche Werkstoffkunde und Biomaterialforschung
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

**Keramikstrukturen aus ZrO_2 – und Al_2O_3 – Nano-Pulvern: Bewertung der
Defektstrukturen und Grenzflächen**

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Caren Loewe

aus Berlin

Datum der Promotion: 25.06.2017

Kurzfassung

Keramische Werkstoffe, insbesondere Hochleistungskeramiken sind die Werkstoffe der Zukunft in der restaurativen Zahnheilkunde. Die Verwendung von vollkeramischem Zahnersatz stellt jedoch hohe Anforderungen an das Material, seine Härte und chemische Beständigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden dicht gesinterte Keramiken mit der Trockenpresse und dem Schlickergussverfahren in Gipsformen hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersionskeramiken wurde eine flüssige Route gewählt, da hierbei eine sehr gute Homogenisierung der keramischen Partikel erreicht werden kann. Dafür wurden aus nanokristallinen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulvern gießfähige Schlicker hergestellt. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der optimalen Einstellung des Schlickers zu. Da jedoch die Kenntnisse über die Herstellung feststoffreicher Schlicker aus Pulvern mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich gering ist, gestaltete sich die Herstellung geeigneter Schlicker schwierig.

Die Verarbeitung trockener Pulver in der Presse ist nach wie vor problematisch, da es nach dem Sintern zu Spannungen und Rissbildung in der Keramik kommen kann.

Nach dem Sinterprozess bei 1530°C wurden die Probenkörper einigen Tests unterzogen. Es erfolgte die Ausmessung der Schichtstärken, die Messung der Dichte und Porosität der Probenkörper, sowie das Setzen von Vickers-Härteeindrücken und die Berechnung der Härte.

Die REM- und EDX- Untersuchungen an den Grenzflächen der geschichteten Keramikproben zeigten, dass die Verbindung sehr kompakt und stabil ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Herstellung hierarchisch strukturierter stabiler Keramikbauteile möglich ist. Geschichtete Keramiken sind sehr vielversprechend bei der Suche nach einem Weg, intelligente Verbundwerkstoffe herzustellen, um die komplexen Anforderungen der Zahnmedizin zu erfüllen.

Abstract

Ceramic materials, in particular high-performance ceramics, are the materials of the future in restorative dentistry, nevertheless, the use of all-ceramic dentures places high demands on the material, its hardness and chemical resistance.

In the present work, laminated composites were prepared in the system Al_2O_3 - ZrO_2 using the dry press and the slip casting process in gypsum molds.

A liquid route was chosen for the preparation of the dispersion ceramics since very good homogenization of the ceramic particles can be achieved. For this purpose, pourable slurries were prepared from nanocrystalline Al_2O_3 and ZrO_2 powders. Particular importance is attached to the optimum adjustment of the slurry. However, since the knowledge of the production of solids-rich slurry from powders with a particle size in the nanometer range is very small, the production of suitable slips proved difficult.

The processing of dry powders in the press is still problematic, because it can lead to stresses and cracking in the ceramic after sintering.

After the sintering process, the specimens were subjected to a few tests. The measurement of the layer thicknesses, in addition the measurement to the porosity and density of the sample bodies, as well the setting of Vickers hardness indices and the calculation of the hardness were carried out.

The scanning electron microscopy and EDX examinations at the interfaces of the laminated ceramic samples showed that the compound is very compact and stable.

Within the scope of this thesis it has been shown the possibility of production of hierarchically structured stable ceramic components. Layered ceramics are very promising in the search for a way to tailor "intelligent composites" to satisfy the complex requirements of dentistry.

Inhaltsverzeichnis	
Kurzfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VIII
Formelverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Literaturübersicht	3
2.1 Keramik in der Zahnheilkunde	3
2.1.1 Geschichtliche Entwicklung des Einsatzes von Keramiken in der ZHK	3
2.1.2 Einteilung der Keramik in der Zahnheilkunde	5
2.1.3 Eigenschaften von Oxidkeramiken	6
2.2 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus keramischen Pulvern	11
2.2.1 Formgebung durch Pressen.....	13
2.2.2 Formgebung aus keramischen Suspensionen	17
2.2.3 Sintern	22
3 Problem- und Aufgabenstellung	25
4 Material und Methode	27
4.1 Verwendete Rohstoffe	27
4.2 Versuchsaufbau	28
4.2.1 Versuche zum Formgebungsverfahren	29
4.3 Eingesetzte Untersuchungsmethoden	34
4.3.1 Mikroskopische Techniken	34
4.3.2 Dichte und Porositätsbestimmung.....	38
4.3.3 Vickershärteeindrücke.....	40
5 Ergebnisse	43
5.1 Ergebnisse Probenherstellung Presse	45
5.2 Ergebnisse Probenherstellung Slip-casting	52
5.3 Dichte und Porosität	57
5.4 Vickers-Härteeindrücke	59
5.5 Strukturen	62
6 Diskussion	70
6.1 Schlussfolgerungen	82

7 Zusammenfassung.....	84
8 Literaturverzeichnis	IX
9 Eidesstattliche Erklärung	XVII
10 Lebenslauf	XVIII
11 Danksagung.....	XIX

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Die natürlichen Rohstoffe der klassischen Keramik	3
Abbildung 3 Spannungs-Dehnungsdiagramm verschiedener Werkstoffe	7
Abbildung 4 Kristallgitter des α -Al ₂ O ₃	8
Abbildung 5 Phasenumwandlung Zirkoniumdioxid	9
Abbildung 6 Keramische Formgebungsverfahren	11
Abbildung 7 Uniaxiales Trockenpressen.....	14
Abbildung 8 Fließverhalten eines Pulvers	15
Abbildung 9 Einflüsse auf das Mikrogefüge	17
Abbildung 10 Foliengießen	20
Abbildung 11 Schematische Darstellung der verschiedenen Sinterstadien	23
Abbildung 12 Schematische Darstellung des Verlaufs der Dentintubuli im Dentin	25
Abbildung 13 Versuchsaufbau: Aufteilung der Probekörperherstellung	28
Abbildung 14 Flussdiagramm zur Herstellung der Probekörper	30
Abbildung 15 Vita ZYrcomat®T	31
Abbildung 16 Darstellung des Brennprogrammes im Vita Zyrcomat	32
Abbildung 17 Alicona-Infinite Focus	34
Abbildung 18 Aufnahme AMZ/ZTA Schichten der Probe K	34
Abbildung 19 Darstellung CamScan Maxim 2040S	36
Abbildung 20 EDX Messfläche der Probe K.....	37
Abbildung 21 EDX-Mapping der Probe K	37
Abbildung 22 Darstellung Analysenwaage AET 200-5DM	39
Abbildung 23 Prinzip der Vickershärtemessung	41
Abbildung 24 Lichtmikroskopische Aufnahme des HV-Eindrucks	42
Abbildung 25 Die Herstellung von Verbundprüfkörpern	44
Abbildung 26 Photographische-Aufnahme des Presslings der Probe 4	46
Abbildung 27 Fotografische Aufnahme eines Presslings der Probe 8	46
Abbildung 28 Fotografische Aufnahme eines Presslings der Probe 8C	47
Abbildung 29 Photographische Aufnahmen des Presslings der Probe 12	47
Abbildung 30 Photographische Aufnahme des Presslings der Probe 13	48
Abbildung 31 REM Übersichtsaufnahme eines Bruchstückes der Probe 13	48
Abbildung 32 Fotografische Aufnahme der Probe 2	49
Abbildung 33 REM Aufnahme mit 200-facher Vergrößerung der Probe 2	49

Abbildung 34 Fotografische Aufnahmen des Presslings der Probe 10	50
Abbildung 35 REM Aufnahme der Grenzfläche der Probe 10	50
Abbildung 36 Fotografische Aufnahme des Presslings der Probe 3A	51
Abbildung 37 REM Aufnahme der Probe 3A nach dem Sintern bei 1350°.....	51
Abbildung 38 Fotografische Aufnahme des Presslings der Probe 11A	52
Abbildung 39 REM Aufnahme der Probe 11A, nach dem Sintern bei 1530°.....	52
Abbildung 40 Probenherstellung auf dem Trägermaterial Seide.....	55
Abbildung 41 Schematische Darstellung des Vulkans.....	55
Abbildung 42 REM Aufnahme bei 100-facher Vergrößerung des Schichtaufbaus	56
Abbildung 43 Darstellung der theoretischen und gemessenen Dichte, der Proben.....	58
Abbildung 44 Darstellung der Porosität der Proben in Prozent.....	58
Abbildung 45 Lichtmikroskopische Aufnahme des HV-Eindrucks, Probe 1	59
Abbildung 46 Darstellung der Härte bei unterschiedlicher Haltezeit.....	60
Abbildung 47 Darstellung der Härte in den unterschiedlichen Schichten	61
Abbildung 48 REM Aufnahme der Probe 12 bei 50-facher Vergrößerung	63
Abbildung 49 EDX Flächenanalyse der Probe 12; Al blau; Zirkon rot; Yttrium gelb.....	63
Abbildung 50 REM Aufnahme der Grenzflächen der Probe 12.....	64
Abbildung 51 Übersichtsaufnahme im REM der Probe H, 7 Schichten	65
Abbildung 52 REM Aufnahme der Grenzfläche der Probe H.....	66
Abbildung 53 mit EDX analysierter Ausschnitt der Probe H	67
Abbildung 54 EDX Flächenanalyse der Probe H; Al blau; Zirkon rot; Yttrium gelb	67
Abbildung 55 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe H	68
Abbildung 56 Druckverteilung bei der Pressformgebung	71
Abbildung 57 Deckelbildung	71
Abbildung 58 Ringbildung.....	71
Abbildung 59 REM Aufnahme Probe 3; 50-facher Vergrößerung, 3 Schichten.....	74
Abbildung 60 Vergleich der Slip-casting Härtewerte von 5 und 7 Schichten	75
Abbildung 61 Vergleich Härte und Porosität	76
Abbildung 62 Aufnahme der Grenzfläche Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ der gepressten Probe 1.....	77
Abbildung 63 REM Übersichtsaufnahme der Probe 12, bestehend aus 4 Schichten.....	77
Abbildung 64 Aufnahme der Grenzfläche der gepressten Probe 1	78
Abbildung 65 REM-Aufnahme der Grenzflächen der Probe H.....	79
Abbildung 66 lichtmikroskopische Aufnahme, Keyence VHX-5000, der Probe 12.....	80

Abbildung 67 Lichtmikroskopische Aufnahme, Keyence VHX-5000, der Probe I 80
Abbildung 68 Übersichtsaufnahme im REM der Probe H, 7 Schichten 81

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Einteilung der Dentalkeramiken.....	5
Tabelle 2 Generelles Flussdiagramm für die Herstellung von Keramik.....	12
Tabelle 3 Die drei Phasen Trockenpressen	16
Tabelle 4 Schritte der flüssigen Formgebung	19
Tabelle 5 Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien.....	27
Tabelle 6 Ergebnisse Pressen	45
Tabelle 7 Ergebnisse Slip-casting	53
Tabelle 8 Zusammensetzung der Slip-casting Lösungen	54
Tabelle 9 gemessene und theoretische Dichte der Proben	57
Tabelle 10 Ergebnisse Härteprüfung	59
Tabelle 11 Ergebnisse Vickers-Härteprüfung in die verschiedenen Schichten	60
Tabelle 12 REM Aufnahmen der gepressten Mischproben.....	62
Tabelle 13 Auflistung der gemessenen Gesamtbreite und einzelner Schichtstärken.....	69
Tabelle 14 Vergleich der Dichtewerte	73

Formelverzeichnis

Formel 1 Dichte	38
Formel 2 Rohdichte	38
Formel 3 theoretische Dichte	39
Formel 4 Porosität	40
Formel 5 Vickershärte.....	41

Abkürzungsverzeichnis

A	Atomgewicht
AMZ	alumina modified Zirconia
CAD	computer aided design
CAM	computer aided manufacturing
CaO	Kalziumoxid
DP-Spray	high performance diamond product for grinding
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal
HIP	Heißisostatisches Pressen
HV	Vickershärte
MgO	Magnesiumoxid
MPa	Megapascal
Φ	Porosität
REM	Rasterelektronenmikroskop
ρ	Reindichte
ρ_R	Rohdichte
SPP	Schwerpunktprogramm
TZ-OY	monoklines Zirkonoxid
TZP	tetragonales Zirkonoxid
TZ-3Y	Y ₂ O ₃ stabilisiertes Zirkonia
Vol-%	Volumenprozent
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
Y-TZP	tetragonales phasenstabilisiertes ZrO ₂ mit Yttriumoxid (Y ₂ O ₃)
ZHK	Zahnheilkunde
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid
ZTA	Zirconia-Toughened-Alumina

1 Einleitung

Die Euphorie über die Möglichkeiten der Anwendung von Hochleistungskeramiken (dicht gesinterte Aluminium- und Zirkoniumdioxidkeramik) in der Zahnmedizin ebbt nicht ab. Eigenschaften wie Biokompatibilität, Kantenfestigkeit, hydrothermale Beständigkeit und Biegefestigkeit prädestinieren keramische Werkstoffe für den Einsatz im zahnmedizinischen Bereich. „In der Vergangenheit haben sich zur Versorgung ausgedehnter Defekte der Zahnhartsubstanzen Gussrestorationen aus Metall sowie Metallkeramik-Restorationen bewährt“ [1]. Die immer wieder geführte Diskussion über die Biokompatibilität traditionell verwendeter zahnärztlicher Werkstoffe hat jedoch zur verstärkten Suche nach alternativen metallfreien Restaurationsmaterialien geführt [2, 3]. Dentalwerkstoffe sind im Mund einem großen Bereich wechselnder pH-Werte und Temperaturen ausgesetzt. Chemische Beständigkeit ist daher eine wichtige Voraussetzung für alle Dentalmaterialien [4]. „Keramiken sind chemisch inert (reaktionsträge), im Mundmilieu unlöslich, enthalten keine Allergene und sind somit biologisch sehr verträglich“ [5].

„Die Kompatibilität mit der biologischen Struktur des Menschen, die physikalische Neutralität zu anderen Restaurationswerkstoffen im Mund, die dem Zahnschmelz gleichende Lichttransmission und besonders die Ästhetik, nicht zuletzt durch einen nahezu unsichtbaren Kronenrand“ [6], machen vollkeramische Versorgungen zum Gegenstand höchsten Interesses [7]. „Vollkeramik ist körperverträglich, löst keine Allergien aus und bietet den Vorteil einer einzigartigen Ästhetik. In Zeiten eines hohen Goldpreises schlägt noch ein weiterer Vorteil zu Buche: Gold hat ein spezifisches Gewicht von mehr als 19 g/cm^3 , Zirkoniumdioxid dagegen von 6 g/cm^3 . Bei einer Komplettsanierung kommt schnell eine Gewichts Differenz von mehr als 100 Gramm zustande“ [8]. Mit dem keramischen Zahnersatz hat die Zahnmedizin die zur Zeit bestmögliche Lösung des Problems gefunden, einen Zahn so zu ersetzen oder zu restaurieren, dass er in seinen funktionellen und ästhetischen Eigenschaften der zu ersetzenden Struktur so nahe wie möglich kommt [9]. Mit der Entwicklung von hochfesten Oxidkeramiken können metallfreie Rekonstruktionen hergestellt werden, für die früher Metallgerüste notwendig waren wie z.B. Teleskoparbeiten wie auch großspannige Brückenkonstruktionen [10, 11].

Das Anliegen dieser Arbeit ist es, im Rahmen des SPP 1420-Forschungsprojektes der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft): „Biomimetic Materials Research:

Functionality by hierarchical structuring of materials“, „Hierarchy of microstructural features as the origin of fracture resistance in Dentine and ceramic Composites“, auf der Basis von Nano-Pulvern aus ZrO_2 bzw. Al_2O_3 geschichtete Proben sowie durch Mischungen daraus in Verbindung mit Zusätzen Strukturdefekte, ähnlich den menschlichen Zahnstrukturen, herzustellen.

Mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen sowie Dichte- und Härtemessungen ergänzt durch Elementanalysen sollen diese Strukturdefekte, bzw. Strukturbesonderheiten im Hinblick auf einen möglichen Nutzen für den Einsatz dentaler Konstruktionen bewertet werden.

2 Literaturübersicht

2.1 Keramik in der Zahnheilkunde

2.1.1 Geschichtliche Entwicklung des Einsatzes von Keramiken in der ZHK

Der Name Keramik ist von dem griechischen Wort „keramos“ = Erden abgeleitet und bezeichnet sowohl die Erzeugnisse aus gebrannten ton- bzw. kaolinhaltigen Massen als auch die Technik ihrer Herstellung [12, 13]. Es wird angenommen, dass die Ursprünge der Keramik auf einige tausend Jahre vor Christus zurückgehen. Der gewöhnliche Töpfer-ton ist ein quellfähiges Alumo-Silikat mit Schichtstruktur, die beim starken Erhitzen (Brennen) zu einem Festkörper zusammensintern. Aus den Tonen entstand ca. 700 v.Chr. in China erstmals das Porzellan, das überwiegend Quarz- und Feldspatanteile enthielt [12]. „Klassische Keramiken werden traditionell meist aus natürlichen Rohstoffen hergestellt, welche in der Natur abgebaut werden. Diese werden in drei Gruppen eingeteilt“ (siehe Abbildung 1) [14].

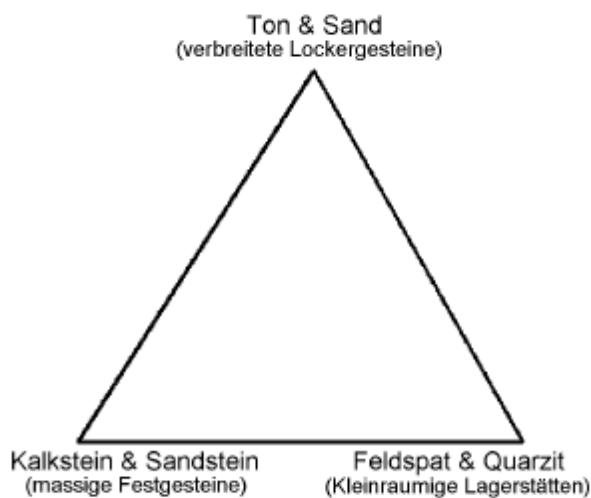


Abbildung 1 Die natürlichen Rohstoffe der klassischen Keramik [14]

Die heutigen dentalkeramischen Massen entwickelten sich aus dem Porzellan und aus dem im Zusammenhang mit den keramischen Technologien historisch entstandenen Glasurmaterialien [12].

Nachdem Böttcher erstmals 1708 in Europa die Herstellung des Porzellans gelungen war, unternahm Anfang des 18. Jahrhunderts Guillemeau und Fauchard die ersten Versuche, Keramik als zahnärztlichen Werkstoff einzusetzen [15].

Das erste Verfahren zur Herstellung vollkeramischer Kronen wurde 1896 von Charles Henry Land vorgestellt. Er brannte Feldspatkeramik auf einen mit Platinfolie abgedeckten Zahnstumpf, die Jacketkrone war geboren. Obwohl in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts sich die Keramikmantelkrone von Brill und Lewin im Frontzahnbereich durchsetzte und mit verbesserten keramischen Massen, Brennöfen, Präparationsinstrumenten sowie Abformmaterialien und –methoden eine weite Verbreitung erfuhren, waren niedrige Bruch- und Scherfestigkeit der limitierende Faktor. Trotz dieser Frakturanfälligkeit waren diese Jacketkronen bis zur Entwicklung der metallkeramischen Systeme in den 50er Jahren die einzige festsitzende ästhetische Restaurationsmöglichkeit für den Frontzahnbereich [16]. Die metallkeramische Krone wurde 1962 von M. Weinstein, S. Katz und A.B. Weinstein in den USA patentiert. Hier wird eine auf die Legierung abgestimmte Keramikmasse auf ein Metallgerüst aufgebrannt, wobei über Haftoxide unedler Legierungszusätze ein sicherer Keramik-Metall-Verbund geschaffen wurde [17]. Mit dem Verbund von Metall und Keramik war es möglich geworden, ästhetisch ansprechende und belastbare Kronen- und Brückenversorgungen auch im Seitenzahnbereich einzugliedern. Die Metallkeramik drängte durch ihre klinischen Erfolge die Vollkeramik immer mehr zurück, konnte aber die Vorzüge der hohen Biokompatibilität sowie Ästhetik nie erreichen. Das Problem der Frakturanfälligkeit von vollkeramischem Zahnersatz wurde mit Hilfe von McLean und Hughes 1965 durch die Empfehlung, Aluminiumoxidkristalle als Keramikverstärkung einzusetzen, verbessert [12]. In dieser Zeit entstand auch die Idee des vollkeramischen Verbundsystems, also eines festen keramischen Gerüstwerkstoffes in Kombination mit einem keramischen Verblendwerkstoff geringerer Festigkeit und höherer Transluzenz. Andere Zusätze, wie Leuzit, Glimmer, Hydroxylapatit, Doppeloxidkristalle, Zirkoniumdioxid oder keramische Kurzfasern (Whisker) wurden eingesetzt, um die Stabilität zu erhöhen [16]. Neben der klassischen Sinter-technologie wurden in den 80er und 90er Jahren weitere Verfahren wie das Guss-, Press- und Fräsverfahren in der Herstellung von Keramikrestorationen eingeführt. Dabei sind die ästhetischen und mechanischen Eigenschaften der Dentalkeramik weiter verbessert worden [18].

2.1.2 Einteilung der Keramik in der Zahnheilkunde

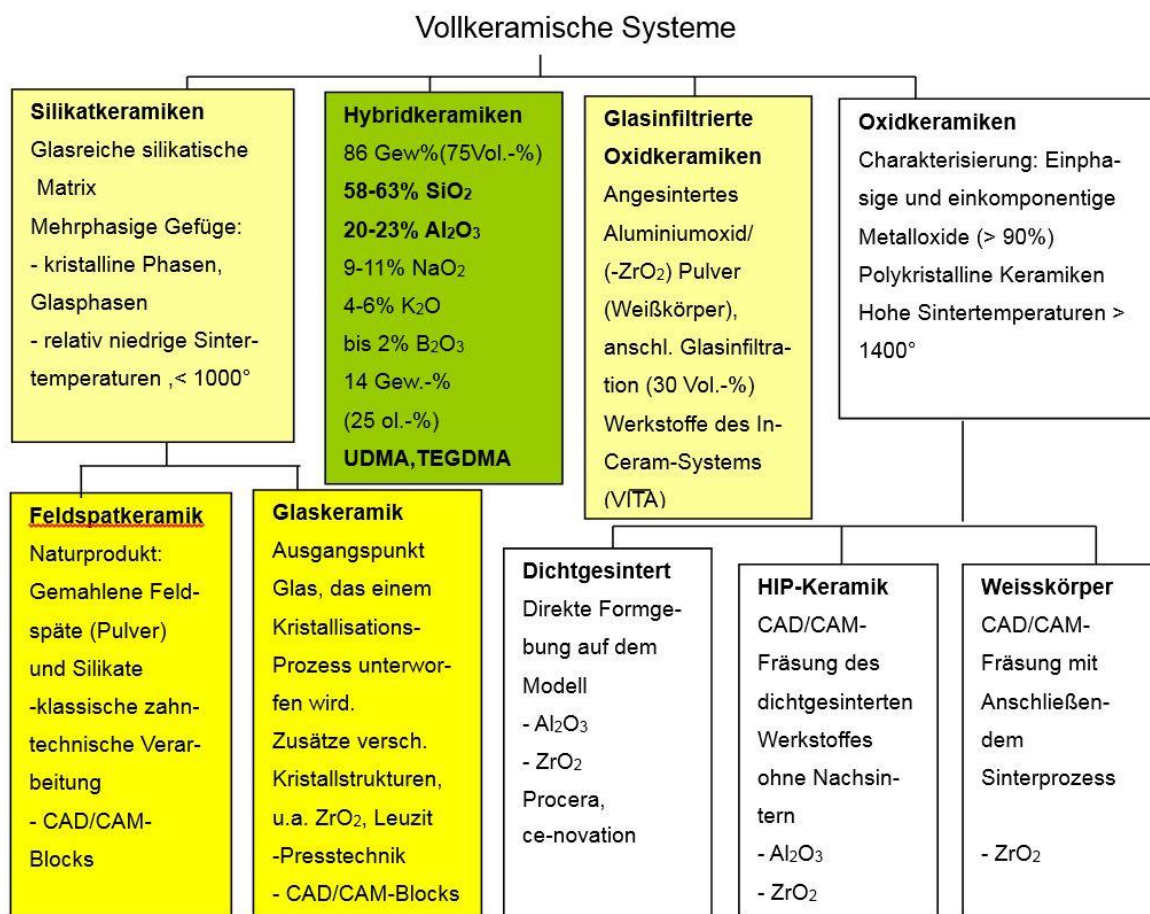
Die Definition der keramischen Werkstoffe lautet gemäß der Deutschen Keramischen Gesellschaft wie folgt:

„Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, im Wasser schwer löslich und zu mindestens 30% kristallin. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung meist über 800°C. Gelegentlich geschieht die Formgebung auch bei erhöhter Temperatur oder gar über den Schmelzfluss mit anschließender Kristallisation“ [19].

Die Keramiken können nach ihrer Zusammensetzung, Funktion (Gerüst- oder Verblendkeramik) oder Verarbeitung (Schichttechnik, Pressen, CAD/CAM Fertigung) eingeteilt werden.

Pospiech unterscheidet die Keramiken nach ihrer chemischen Zusammensetzung in vier übergeordnete Gruppen [20].

Tabelle 1 Einteilung der Dentalkeramiken nach Pospiech et al. 2014 [21]



Für den Zahnarzt ist die Kenntnis der Einteilung der Dentalkeramiken unverzichtbar, da sich für die jeweiligen Keramiken unterschiedliche Indikationen ergeben.

2.1.3 Eigenschaften von Oxidkeramiken

Als Oxidkeramiken bezeichnet man einphasige keramische Materialien. Während die Silikatkeramiken einen hohen Anteil an Glasphase aufweisen, liegt bei den Oxidkeramiken eine Dominanz der kristallinen Phase vor [20].

Die Hauptvertreter dieser Werkstoffgruppe sind Aluminiumoxid-, Magnesiumoxid-, Zirkoniumdioxid- und Titandioxidkeramiken [17]. Da mit dieser Werkstoffgruppe weitaus höhere Dauerfestigkeitswerte erzielbar sind (Festigkeitswerte liegen bei 300MPa), werden sie auch Hochleistungskeramiken genannt [2, 22, 23, 24]. Dicht gesinterte, reine Oxidkeramiken zeichnen sich durch eine deutlich erhöhte Bruchfestigkeit und Bruchzähigkeit aus. Oxidkeramiken sind härter, verschleißfester und wärmebeständiger, allerdings auch spröder als Hartmetalle [2, 23].

Entscheidend für das Verhalten der Keramiken ist ihr molekularer Aufbau. Die Bindungen zwischen den Atomen der oxidischen Molekülgruppen sind ionisch, d.h. die Bindung ist polarisiert und gerichtet [12, 25]. Daraus erklären sich auch die große Härte sowie chemische und thermische Beständigkeit [1, 26]. Die sehr große Bindungsstabilität ist der Grund für ihre geringe Reaktionsfreudigkeit, die Ursache für ihre damit verbundene gute Mundbeständigkeit, geringe Plaqueanlagerung und damit hohe Biokompatibilität ist [27, 28, 29]. Durch die Bindungsart kommt es zu nahezu keinen Austauschprozessen zwischen Keramik und umgebenden Medien (bioinert). Außerdem ist die thermische Leitfähigkeit im Vergleich zu Metallen durch den Mangel an freien Elektronen sehr klein. Jedoch speichern sie die Wärme deutlich länger als Metalle [16].

Für die in der Mundhöhle geforderten mechanischen Eigenschaften ist der molekulare Aufbau der Keramiken in einigen Beziehungen eher problematisch. Die aus den intramolekularen Kräften resultierenden hohen Gitterenergien verhindern die von plastischen Materialien bekannten Fließeffekte und Wanderungen innerhalb der Gitterstrukturen, die zur Selbstheilung von initialen Fehlstellen führen (Duktilität) [30]. Daher zeigen die Keramiken eine wegen ihres hohen E-Moduls geringe elastische Verformung bei Druck. Bei Überschreitung der elastischen Deformationsgrenze gibt es keinen Übergang in eine

plastische Verformung, sondern es kommt zum Versagen. Dies nennt man Spröbruchverhalten [20, 26, 31, 32]. Die Berücksichtigung des Spröbruchverhaltens bei der Konstruktion ist für die Anwendung der Keramik ein entscheidender Parameter. In der Abbildung 2 wird das am Beispiel von Stahl und Aluminiumoxidkeramik veranschaulicht [32].

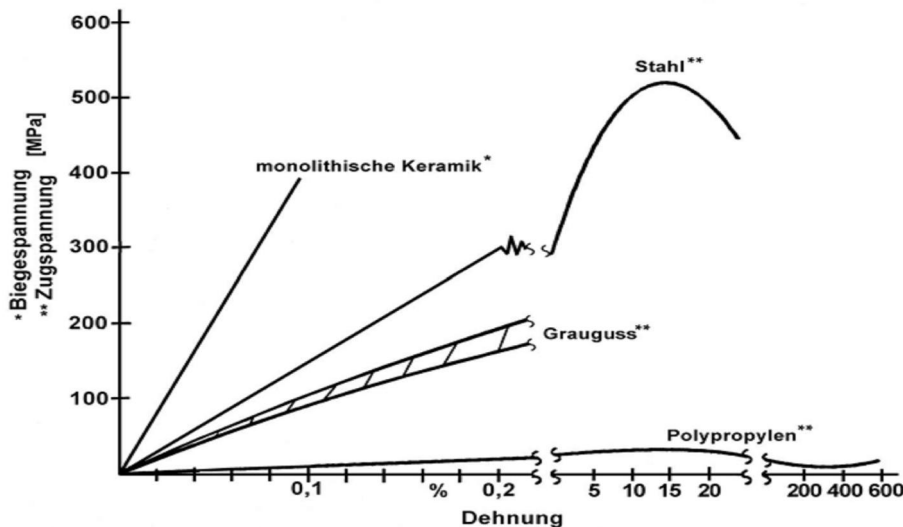


Abbildung 2 Spannungs-Dehnungsdiagramm verschiedener Werkstoffe [32]

Die Festigkeit einer Keramik wird durch die Anzahl und Größe von Defekten, wie Poren, chemische Verunreinigungen oder Mikrorisse, die bei der Herstellung und der Bearbeitung entstehen, entscheidend beeinflusst. „Defekte oder Poren an der Oberfläche fungieren als Rissursprung, die bei Belastung weiterwachsen, insbesondere unter dem Einfluss von Feuchtigkeit“ [20]. Bei Zug- oder Biegebeanspruchung kommt es zur Vergrößerung dieser Mikroschwachstellen und zur Rissbildung. Zudem ist die Dauerfestigkeit unter Belastung zeitlich nicht konstant. Das heißt, auch Kräfte, die die Dehngrenze nicht überschreiten, schwächen das Werkstück und können auf Dauer auch bei unter dem Bruchwert liegenden Belastungen zur Fraktur führen. Dieses Risswachstumsphänomen wird subkritisches Risswachstum genannt [26, 31, 33, 34].

Bei Versorgungen aus Vollkeramik ist es daher sehr wichtig, Mechanismen in den Werkstoff einzubauen, durch die das Fortschreiten der Risse behindert oder erschwert werden [2, 31].

2.1.3.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist die Sauerstoffverbindung des chemischen Elements Aluminium. Ein anderer Name für Aluminiumoxid ist Korund. „Körniger (industrieller) Korund, wie er auch in der Dentalindustrie Verwendung findet, wird durch das Schmelzen von Bauxit (einem Sedimentgestein aus Oxiden und Hydroxyden von Aluminium und Eisen, sowie aus verschiedenen Silikaten) im elektrischen Widerstandsofen hergestellt und entsteht als Nebenprodukt bei dem Goldschmidt'schen Thermitverfahren durch Verbrennung von Aluminium. Er wird als Schleifmittel, Strahlsand und für Schleifscheiben verwendet, ferner zu feuerfesten Geräten verarbeitet und dient als Hochtemperaturdämmstoff“. „Die Sauerstoffionen (O_2) der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung“ (siehe Abbildung 3) [25, 35].

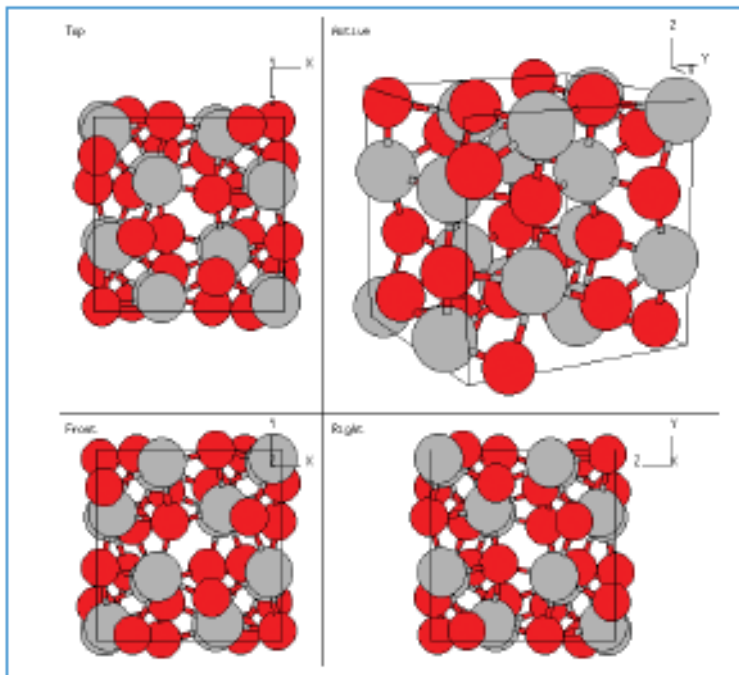


Abbildung 3 Kristallgitter des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Grau sind die Sauerstoffionen und rot die Aluminiumionen dargestellt [35]

Dicht gesintertes Aluminiumoxid zeichnet aus:

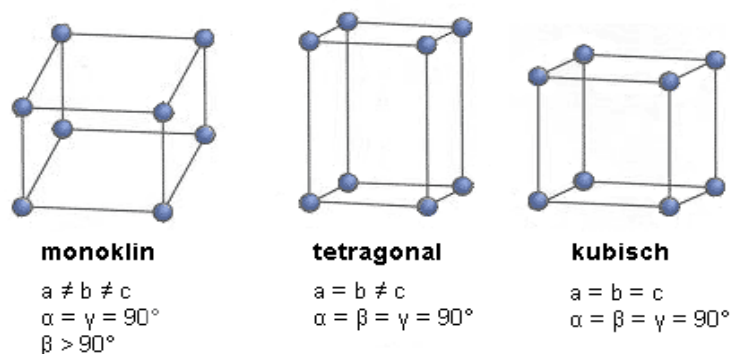
- hohe Festigkeit und Härte
- geringe Porosität
- Temperaturstabilität
- hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen
- niedriges spezifisches Gewicht

2.1.3.2 Zirkoniumdioxid

Das reine Element Zirkonium zählt zu den Metallen. Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Zirconia oder auch umgangssprachlich als Zirkonoxid bezeichnet, ist ein nichtmetallischer, anorganischer Werkstoff. Zirkon ist ein gesteinsbildendes, seltenes Mineral und steht für Zirkoniumsilikat ($ZrSiO_4$) [36]. Die Ausgangsstoffe für die Gewinnung von Zirkoniumdioxid sind Zirkoniumsilikat und Baddeleyit (96-99% ZrO_2 -Gehalt), bei dem es als monoklines ZrO_2 mit geringen Verunreinigungen durch Siliziumoxid und Eisenoxid (< 4%) vorliegt. Diese Ausgangsmaterialien finden sich in bestimmten Regionen Indiens, Sri Lankas, Südafrikas, Australiens und der USA. Um aus dem Element Zirkonium eine Keramik zu erhalten, muss eine chemische Umwandlung erfolgen. Die Zirkonsande werden gelöst und durch Wasch-, Reinigungs- und Kalzinierungsprozesse von Verunreinigungen getrennt, der Brennprozess führt zu einer Oxidation. Aus Zirkonium bildet sich unter Sauerstoffaufnahme Zirkoniumdioxid [37].

Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Zirkoniumdioxids lassen sich durch seine dreidimensionalen kristallinen Eigenschaften erklären [38].

Reines Zirkoniumdioxid kommt in drei Modifikationen vor, welche von der Temperatur abhängig sind, von Raumtemperatur bis $1173^\circ C$ ist es monoklin, bei Temperaturen über $1173^\circ C$ bis $2370^\circ C$ liegen die Kristalle tetragonal vor und über $2370^\circ C$ kubisch. Der Schmelzpunkt von ZrO_2 liegt bei $2690^\circ C$. (siehe Abbildung 4)



ZrO_2 - Kristallphasen

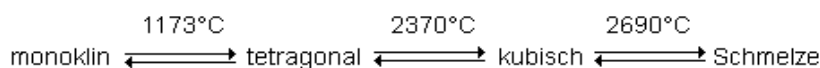


Abbildung 4 Phasenumwandlung Zirkoniumdioxid [39]

„Reines Zirkoniumdioxid hat keine Bedeutung, da es nach dem Sintern während der Abkühlung zu einer Umformung der Kristallstruktur kommt, die mit einer 3-5%igen Volumenerweiterung einhergeht und zu Rissbildungen im Werkstoff führt. Erst durch den Zusatz von Oxiden (CaO , MgO , Y_2O_3) kann diese Umwandlung teilweise oder vollständig unterbunden werden“ [20]. Entsprechend der Art und dem Gehalt an oxidischen Verbindungen lassen sich Zirkoniumdioxidkeramiken in verschiedene Werkstoffe unterteilen.

„Beim vollstabilisierten Zirkoniumdioxid (FSZ) wird durch den Einbau der Fremdoxide die kubische Form des Zirkoniumdioxids bis auf Raumtemperatur stabilisiert und dadurch die t/m-Umwandlung umgangen. Bei dem teilstabilisierten Zirkoniumdioxid (PSZ) ist die Menge an Fremdoxiden soweit verringert, dass neben der kubischen Phase auch ein Teil umwandlungsfähiges tetragonales Zirkoniumdioxid vorliegt, das sich beim Abkühlen weiter in die monokline Phase umwandeln kann [20]. Die mechanischen Eigenschaften von Zirkoniumdioxidkeramiken können mit dem Gehalt an verbleibender tetragonaler Phase gesteigert werden, dies führte zur Entwicklung einer Zirkoniumdioxidkeramik mit weniger als 5 Gew.-% (≈ 3 mol%) Y_2O_3 . Diese Werkstoffklasse wird auch als polykristallines tetragonales Zirkoniumdioxid (TZP) bzw. bei der Dotierung mit Yttriumoxid als Y-TZP bezeichnet [20].

Bei sehr hoher mechanischer Belastung entstehen lokale Spannungsspitzen, die zur Bildung von Mikrorissen führen können. Das Spannungsfeld an der Risspitze induziert die Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Modifikation. Durch die dabei verursachte Volumenzunahme von 3-5% werden die Rissflanken zusammengedrückt. Der Rissfortschritt ist gebremst [6, 9, 12, 31, 34, 38, 40].

Die Zugabe von Aluminiumoxid (20-25 Gew.-%) erhöht die Biegefestigkeit des Materials und verbessert die Korrosionsbeständigkeit in feuchter Umgebung [39].

Zirkoniumdioxide zeichnen sich aus durch:

- außergewöhnliche Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit (1000-1400 MPa)
- hohe Verschleißfestigkeit und Härte
- hohe Korrosionsbeständigkeit
- niedrige Wärmeleitfähigkeit
- niedriges spezifisches Gewicht
- geringe elektrische Leitfähigkeit
- biologische Verträglichkeit

2.2 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus keramischen Pulvern

Die Formgebung keramischer Werkstoffe hat eine Sonderstellung innerhalb der Formgebung von Werkstoffen [41]. Der keramische Formling ist ein mehr oder weniger komplexes Gemisch aus Rohstoff und bestimmten Komponenten, wie z.B. organischen Bindern, durch die er seine Bildsamkeit erhält. Erst durch eine thermische Behandlung, dem sogenannten Sinterprozess, der sich dem Formgebungsschritt anschließt, erhält der keramische Formkörper seine spezifischen Werkstoffeigenschaften. Umformprozesse oder Nachhärten, wie bei Metallen üblich, sind bei Keramiken nicht möglich [42]. Neben der Auswahl der Rohstoffe spielt auch die Art der Formgebung bei der Herstellung von keramischen Formkörpern eine entscheidende Rolle. Die klassischen keramischen Formgebungsverfahren lassen sich in drei Varianten unterscheiden.

Eine Übersicht der herkömmlichen Verfahren zeigt die Abbildung 5. [42]

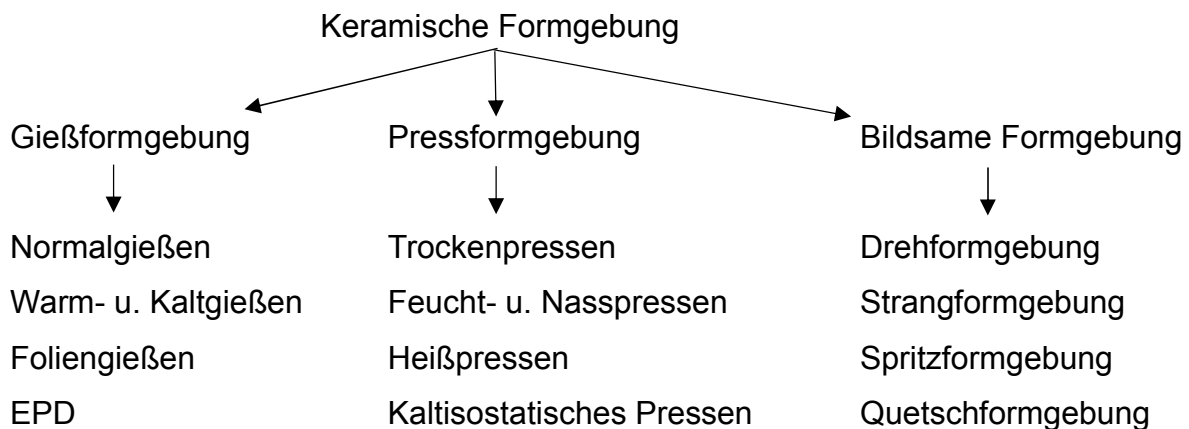


Abbildung 5 Keramische Formgebungsverfahren [42]

Der erste Verarbeitungsschritt ist die Aufbereitung und Einwaage der Rohstoffe. Danach folgt der Formgebungsprozess. Durch Pressen, Schlickerguss oder Foliengießen findet eine Verdichtung des Rohmaterials statt. Bei der Trocknung ordnen sich die Teilchen und der Grünkörper entsteht [24]. Im anschließenden Sinterprozess vollzieht sich eine Verfestigung durch Kristallisations- und Kornwachstumsvorgänge, die häufig mit reaktiven Umsetzungen gekoppelt sind. Für die Herstellung von Keramiken kann folgendes generelle Flussdiagramm aufgestellt werden (Tabelle 2) [14].

Tabelle 2 Generelles Flussdiagramm für die Herstellung von Keramik [14]

Pulversynthese	Pulveraufbereitung	Formgebung	Verdichtung
Fest/Fest Reaktion	Mischen	Trockenpressen	Sinterung
Schmelzen & Zerkleinern	Desagglomerieren	Gießen	Heißisostatisch Pressen (HIP)
Fällen	Sprühtrocknen	Extrudieren	Gasdrucksintern (GPS)
Zersetzen	Gefriertrocknen	Spritzguss	Heispressen (HP)
Gas/Gas Reaktionen		Imprägnieren/ Infiltrieren	

Die Formgebung dichtgesinterter Oxidkeramik kann z.B. additiv durch ein patentiertes Schlickerverfahren auf der Grundlage digitaler Daten erfolgen (ce.novation[®]). Die mittlere Partikelgröße der Nanoteilchen liegt zwischen 15 und 70 nm. Der Schlicker wird blasenfrei in eine Urform injiziert. Nach der Entformung werden die Restaurationen endgesintert, wobei die Sinterschrumpfung bei der Konstruktion automatisch berücksichtigt wird. In der Regel ist keine oder nur eine sehr geringe Nachbearbeitung erforderlich [43, 44].

Bei der heißisostatisch gepressten Keramik (HIP-Keramik) wird beim Sinterbrand von allen Seiten hoher isostatischer Druck auf das Keramikpulver ausgeübt. Die Keramik zeichnet sich durch eine annähernde Poren- und Defektfreiheit aus und hat Biegefestigkeitswerte von bis zu 1200 MPa. Die Bearbeitung ist nur mit Diamantwerkzeugen (Fräsmaschinen) unter Wasserkühlung möglich, um eine Überhitzung zu vermeiden. Dies hat sowohl Vor- als auch Nachteile [20].

- Vorteil:
- kein Sinterschrumpf
 - keine Sinterverzüge
 - kein Sinterofen notwendig
 - kein Zeitaufwand für den Sinterprozess
- Nachteil:
- Maschinen mit hoher Steifigkeit erforderlich
 - längere Schleifzeiten
 - höherer Schleifkörperverschleiß
 - bisher keine eingefärbten Rohlinge auf dem Markt

Als optimales Verarbeitungsverfahren hat sich das computergesteuerte Fräsen und Schleifen aus industriell vorgefertigten Keramikblöcken erwiesen. Die Keramikblöcke bieten höchste Reinheit, Homogenität und Qualität, da sie unter optimalen Bedingungen hergestellt werden (TZP_A Bio-HIP[®], Ziraldent[®], Metoxit AG[®]).

Bei der Weisskörperkeramik handelt es sich um noch nicht vollständig durchgesinterte Keramikblocks. Das Vorsintern von Zirkoniumdioxid erfolgt bei ca. 1000°C bis 1100°C. Durch die thermische Vorbehandlung haben sich die organischen Presshilfsmittel verflüchtigt und der Rohling verfügt über eine ausreichende Eigenfestigkeit. Der Weißkörper hat einen Schwund von ca. 5% erfahren. Bei der CAD/CAM-Herstellung muss der nachträgliche Sinterschwund von ca. 20% berücksichtigt werden. Diese Keramiken können mit weniger kostenintensiven Werkzeugen (Hartmetallfräsen) ohne Wasserkühlung als auch mit Diamantschleifkörpern unter Wasserkühlung verarbeitet werden [22, 45].

2.2.1 Formgebung durch Pressen

Das Pressen ist eine der wichtigsten Formgebungsarten in der Keramik, bei der die Presskraft (der Pressdruck) durch kontinuierlich oder stufenartig bewegte Stempel auf das sich in einer Pressform befindende Pulver übertragen wird [46]. Die Verformung und Verdichtung erfolgt unter hohem Druck. Hierbei werden die Pulverteilchen verdichtet und in eine zusammenhängende Form gebracht, die für eine anschließende Handhabung genügend Festigkeit hat [14, 47]. Je nach Notwendigkeit kann dieses geformte, ungebrannte Pulverhaufwerk (Grünling oder Grünkörper) vor dem Brand noch kostengünstig bearbeitet werden, da entsprechende Arbeitsschritte nach dem Brand sehr viel aufwendiger sind [32].

2.2.1.1 Trockenpressen

„Beim Trockenpressen kommen körnige und gut rieselfähige Arbeitsmassen, vorzugsweise mit Feuchtigkeitsgehalten < 2% zum Einsatz“ [48]. Es wird zur Herstellung von maßgenauen Massenartikeln eingesetzt. Dabei werden die Granulate in Stahlmatrizen verdichtet, die entsprechend dem herzustellenden Teil profiliert sind. Die hohen Kosten für das Werkzeug (teilweise aus Hartmetall) sind in der Regel nur bei großen Serien gerechtfertigt [32, 49]. Die Form ist fest mit dem Druckgefäß verbunden, die Befüllung der

Form mit dem Granulat erfolgt in der Presse. Der Druck wird durch die flexible Matrize auf das Granulat übertragen [50].

Die Reibung des Pressgranulates an den Werkzeugwänden und in sich selbst behindert eine gleichmäßige Druckausbreitung im ganzen Querschnitt des Presslings. Aus diesem Grund kann eine gleiche Druck- sowie Dichteverteilung im gesamten Pressteil nicht gewährleistet werden. Für hohe Qualitätsansprüche ist es jedoch nötig, eine möglichst gleichmäßige Dichteverteilung im Pressling zu erzielen. Die Dichteverteilung wird wesentlich durch die Art des Verdichtungsverfahrens, von der Gestaltung des Werkstückes sowie vom Pressgranulat beeinflusst. Auch die Materialdosierung muss möglichst homogen erfolgen.

Bei den Verdichtungsverfahren wird zwischen einseitigem bzw. doppelseitigem Pressen unterschieden (siehe Abbildung 6) [49].

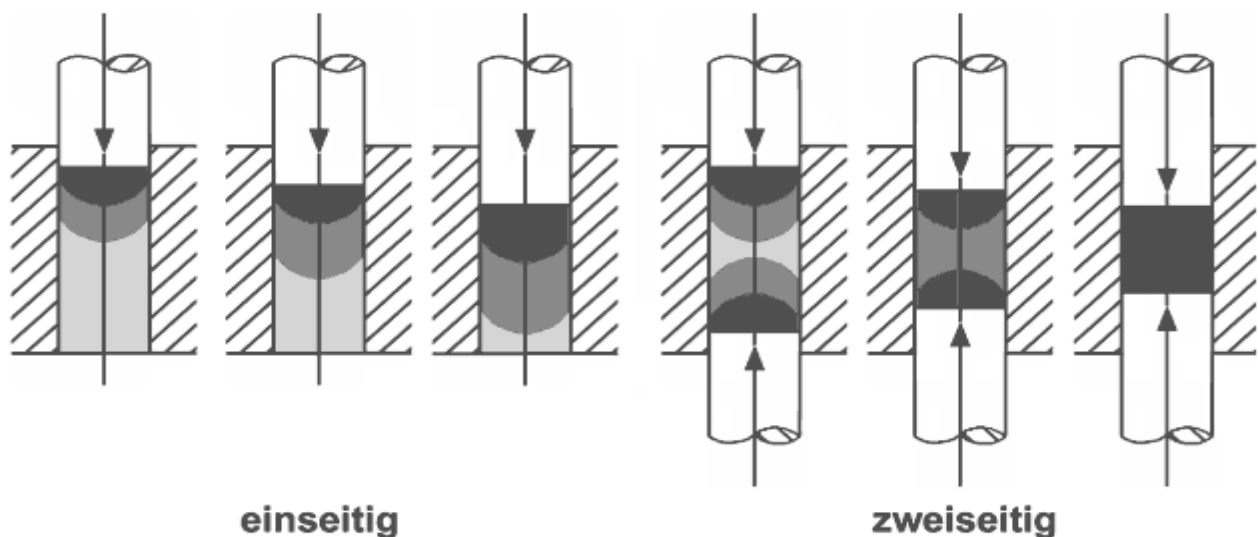


Abbildung 6 Uniaxiales Trockenpressen, ein- und zweiseitig, mit Darstellung der unterschiedlichen Bereiche bei der Verdichtung (Graustufen) [49]

Das Trockenpressen erfordert eine aufwendige Pulvervorbereitung, da das Fließverhalten der Pulver stark abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt ist (siehe Abbildung 7).

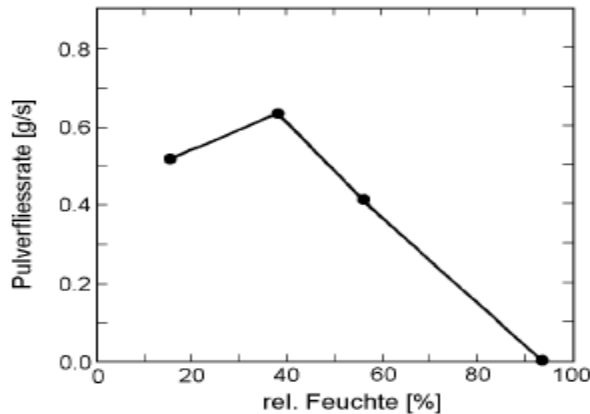


Abbildung 7 Fließverhalten eines Pulvers in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit [14]

Das isostatische Pressen folgt dem Pascal'schen Prinzip, danach breitet sich ein auf eine ruhende Flüssigkeit oder ein ruhendes Gas einwirkender Druck nach allen Seiten gleichmäßig aus. Die Zugabe von Gleit- und Bindemitteln soll die Reibungskräfte zwischen den Pulverteilchen und zwischen Pulver und Matrize verringern [51]. Trockenpressen ist bei hohen Stückzahlen das wirtschaftlichste Verfahren und für einfache bis komplizierte Geometrien geeignet. Für dünne, ebene Bauteile bietet sich eher das Foliengießverfahren an [32].

Ein Presswerkzeug für das axiale Trockenpressen besteht aus einer Pressmatrize sowie Ober- und Unterstempel. Die Stempel können mehrfach unterteilt sein, je nach Komplexität des Bauteils. Das Pressgranulat wird mit einem Füllschuh in die Form gefüllt. Beim zweiseitigen Pressen führt anschließend eine gesteuerte Bewegung von Ober- und Unterstempel zur Verdichtung des Granulates, während sich beim einseitigen Pressen nur der Oberstempel bewegt. Der Pressling wird über Ausstoßer, Schieber oder Greifer automatisch entnommen [42].

In der Tabelle 3 werden die drei Phasen der Verdichtung keramischer Pulver bei einachsiger Druckbelastung dargestellt.

Tabelle 3 Die drei Phasen der Verdichtung beim Trockenpressen nach Braun [52]

1.Phase:
Umordnung durch Abgleiten der Teilchen (Pressdruck < 10 MPa)
2.Phase:
fortschreitende Teilchenagglomeration
=> Verdichtung, plastische Teilchenverformung, Zerbrechen, Zertrümmern von Primärteilchen
=> Anstieg der Packungsdichte
3.Phase:
kaum noch Teilchenbewegung, Verdichtung/Verschweißung der Teilchen
=> Festkörper

2.2.1.2 Heißpressen

Keramikkomponenten, die außer besonderen elektrischen, mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften den Kriterien einer hohen Korrosions- und Verschleißfestigkeit genügen müssen, erfordern ein porenfreies bzw. porenarmes Gefüge. Die Hochverdichtung bis in Bereiche von 98 bis 99,9% der theoretischen Dichte ermöglichen folgende Verfahren:

- uniaxiales Heißpressen
- isostatisches Heißpressen.

Das uniaxiale Heißpressen wird mit mechanischen bzw. hydraulischen Presssystemen unter Nutzung von Graphit- bzw. Keramikformwerkzeugen, bei Temperaturen die unterhalb des Schmelzpunktes (ca. 80% der Schmelztemperatur) liegen, durchgeführt. Bei diesem Verfahren kann auf organische Binder gänzlich verzichtet werden. Das isostatische Heißpressen (HIP) nutzt Arbeitsgase wie Stickstoff und Argon zur Druckübertragung auf den keramischen Formling. Die heißisostatische Verdichtung wird bei Arbeitsdrücken von 30 bis 200 MPa durchgeführt. Die Arbeitstemperaturen betragen stoffabhängig 60 bis 75% der Schmelztemperatur. Beim Sinterbrand wird von allen Seiten hoher Druck auf

das Keramikpulver ausgeübt. Diese Keramik ist annähernd poren- und defektfrei und verfügt über eine sehr gute Transluzenz [53, 54].

2.2.2 Formgebung aus keramischen Suspensionen

Die Herstellung keramischer Bauteile erfolgt in vielen Fällen über die Nassroute, d.h. die keramischen Pulver werden vor der Formgebung und Sinterung in einem flüssigen Medium - vorzugsweise (destilliertes) Wasser – dispergiert. Während der Formgebung wird der Suspension das Wasser wieder entzogen, d.h. das Pulver wird abgeschieden. Man erhält auf diese Weise ein Pulverhaufwerk, welches man als Grünkörper bezeichnet. Die Pulverabscheidung kann z.B. durch Druckfiltration, elektrophoretische Abscheidung oder Gießverfahren erfolgen.

Für die Qualität keramischer Versorgungen spielen Faktoren wie das Pulver, die Formgebung und der Sinterprozess eine entscheidende Rolle. (Abbildung 8)

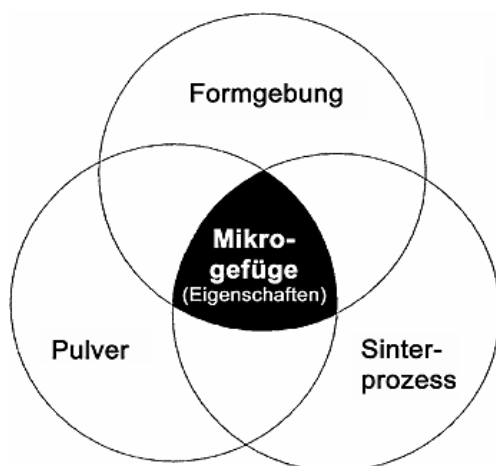


Abbildung 8 Einflüsse auf das Mikrogefüge [32]

2.2.2.1 Slip-casting

Die Technik des Schlickergießens gehört zu den klassischen keramischen Formgebungsverfahren und wird bereits seit dem späten 18. Jahrhundert eingesetzt [56].

Beim Schlickerguss wird eine wässrige Suspension in eine poröse, wassersaugende Form (meist Gips) gegossen, dessen Kapillardruck (typischerweise 0,1-0,2 MPa für Gipsformen) die Flüssigkeit in die Form saugt [56]. Durch die Kapillarwirkung der Poren ent-

zieht die Gipsform auf ihrer Oberfläche dem Schlicker Wasser, hierbei werden die Pulverteilchen verdichtet und in eine zusammenhängende Form gebracht, die als Scherben bezeichnet wird [14]. Die Gipsform wird entfernt, der Grünkörper gegebenenfalls nachgearbeitet und gebrannt. Ein typischer Schlicker ist eine strukturviskose Flüssigkeit mit kleiner Fließgrenze, geringer Viskosität und hohem Feststoffgehalt (> 70 Gew.-%) [14]. Um den Trocknungsaufwand zu minimieren, ist man bestrebt, den Wassergehalt eines Schlickers so niedrig wie möglich einzustellen (25-35 Gew.-%) [48].

Nach Gauckler sind die folgenden Parameter für den Schlickerguss von Bedeutung [14]:

- Fließverhalten (Verflüssigungsgrad, Fließgrenze)
- Wassergehalt
- Dichte
- Feinstkornanteil, Korngrößenverteilung

Das konventionelle Schlickergießen wird auch für Hochleistungskeramik vielseitig genutzt und stellt ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung kompliziert geformter, großformatiger Bauteile dar [14].

Die Tabelle 4 erläutert die Schritte des Schlickergießens [52].

Tabelle 4 Schritte der flüssigen Formgebung nach Braun [52]

Aufbereitung je nach Material mit:
- Saurer Lösung
- Basischer Lösung
- Alkoholischer Lösung
- Additive: Schutz vor Entmischung und Dichtentrennung aufgrund der Minimierung der Wechselwirkung der Teilchen untereinander
→ zu gießfähiger Masse = SCHLICKER
→ Gießen der Masse in permeable kapillaraktive Negativ-Form (Gipsform)
→ Flüssigkeitsentzug
→ Anreicherung von Feststoffen an der Grenzfläche Form/Schlacker
→ Bildung eines Scherbens (Grünkörper)
treibende Kraft:
Verringerung der Oberflächenenergie des Systems durch die Benetzung der Kapillarwände der Form
Hemmende Kraft:
Innere Reibung der Flüssigkeit in den Kapillaren

2.2.2.2 Tape-Casting

Zur Herstellung großflächiger, dünner Keramiksichten ist das Foliengießen die bevorzugte keramische Formgebungstechnologie. Die keramischen Ausgangspulver werden in einer Dispergierflüssigkeit mit einem geeigneten Verflüssiger sowie einer oder mehreren Binderkomponenten homogen zu einem Foliengießschlicker aufbereitet.

Diese Zusätze sind nur temporäre Hilfsmittel, die die Formgebung ermöglichen und eine ausreichende Formstabilität bis zum Sintern gewährleisten. Das Mischen der Pulver und Binder sowie das anschließende Homogenisieren ist einer der wichtigsten Verfahrensschritte. Der Binder sollte das Pulver gut benetzen, um eine Entmischung zu verhindern.

Ebenso muss er gegenüber dem keramischen Pulver chemisch passiv sein und sich vollständig entfernen lassen, damit keine unerwünschten Rückstände im Formkörper verbleiben [47, 53, 57].

Die Binder lassen sich anhand ihrer Schmelzviskosität einteilen in:

- weiche Binder: Paraffin, Bienen- oder Carnaubawachs (Blätter einer brasilianischen Palme), zeichnen sich durch eine niedrige Schmelztemperatur, ein gutes Benetzungsverhalten aus und können leicht und rückstandsfrei durch Verdampfen/ Verbrennen aus dem Grünkörper entfernt werden
- hochschmelzende Binder: Polymere, wie Polyethylen oder Polypropylen
- wässrige Binder: Cellulosederivate, z.B. Hydroxymethylcellulose

Der Schlicker wird auf ein endloses, über Rollen angetriebenes Stahlband gegossen und läuft kontinuierlich durch einen einstellbaren Spalt auf das Band. Im nachfolgenden Trocknungsprozess wird die Dispergiertflüssigkeit gleichmäßig ausgetrieben, wobei sich die Höhe der Folie verringert. Zur Herstellung von mehrlagigen Folien können mehrere Schichten, die unterschiedliche Pulver enthalten, übereinander gegossen werden. Die Foliendicken, die über die Gießformgebung erreichbar sind, liegen üblicherweise im Bereich zwischen 20 μm und 1 mm [32]. Abbildung 9 stellt schematisch den Ablauf des Foliengießens dar.

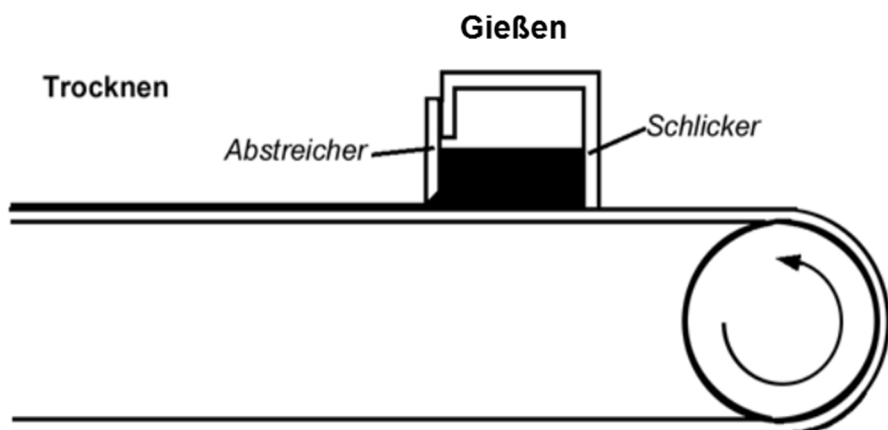


Abbildung 9 Foliengießen [32]

Das Entbindern ist der kritischste Verfahrensschritt. Der Binder sollte nur langsam aus dem Grünkörper entweichen, damit es zu keiner Deformation des Formteils und zu keiner Schädigung des Gefüges (Risse) kommt. Die Entbinderungsverfahren lassen sich in drei Gruppen einteilen: thermische-, katalytische- und Extraktionsverfahren. Bei den thermischen Verfahren wird der Binder unter Einwirkung von Wärme zersetzt, verbrannt oder abgedampft. Bei der katalytischen Entbinderung wird der Binder unterhalb des Schmelz- oder Entweichungspunktes des Bindersystems katalytisch zersetzt und bei den Extraktionsverfahren wird der Binder mit einem Extraktionsmittel (überkritisches Fluid oder organisches Lösungsmittel) herausgelöst. [47, 53, 57].

2.2.2.3 Elektrophoretische Abscheidung

Bei der Elektrophorese erfolgt der Partikeltransport nicht durch die Strömung des Suspensionsmittels, sondern durch direkt an den Partikeln ansetzende Kräfte. Eine permanent resultierende Kraft auf die Partikel kommt dadurch zustande, dass die mit einer elektrischen Oberflächenladung versehenen Partikel durch Anlegen eines elektrischen Feldes bewegt werden und je nach Orientierung der Ladung zur entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern [58]. Die elektrostatische Aufladung der keramischen Partikel in wässrigen Medien ist bedingt durch die Ausbildung einer Hydratschicht an der Partikeloberfläche. Je nach pH-Wert werden von der Hydratschicht Protonen abgegeben oder aufgenommen, so dass sich die Partikeloberfläche negativ oder positiv auflädt. Der Punkt, an dem die Partikeloberfläche neutral ist, wird als Isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet. Er ist für jedes keramische Pulver spezifisch. Die Aufladung der Partikel im wässrigen Medium führt dazu, dass Ionen angezogen werden und sich eine Schicht von Gegenionen um den Partikel herum ausbildet. Mit Hilfe des Stern-Modells lässt sich diese elektrostatische Doppelschicht am besten beschreiben, wonach direkt an der Partikeloberfläche eine geschlossene Schicht von Ionen anliegt. Die Dicke der elektrostatischen Doppelschicht hängt vom Oberflächenpotential des Partikels und von der Leitfähigkeit im wässrigen Medium ab. Die Stabilität der Suspension gegen Agglomeration hängt davon ab, ob die Van-der-Waals-Anziehung oder die elektrostatische Abstoßung überwiegt. Für die Abscheidung hat das zur Folge, dass nahezu defektfreie Schichten hergestellt werden können, da die Ladungsverteilung und die damit in Verbindung stehenden Schwankun-

gen im Elektronenfeld dies beeinflussen. Durch die entgegengesetzte Ladung von Teilchen und Elektrode wird somit immer dort ein Teilchen abgesetzt, wo das elektrische Feld am größten ist [59].

2.2.3 Sintern

Nach der Formgebung folgt die Trocknung. Die Teilchen ordnen sich, und es entsteht ein Grünling. In einer geformten feuchten Masse sind alle Teilchen mit einer Wasserhülle umgeben. Mit der Abgabe des Wassers rücken die Teilchen einander näher, und es findet eine Volumenabnahme statt, die sogenannte Trockenschwindung. Die Trockenschwindung nimmt mit der Höhe des Feuchtegehaltes zu. Sie ist außerdem von der Korngröße, der Art der Rohstoffe und vom Formgebungsverfahren abhängig [32]. Dann erfolgt der Sinterprozess, der den Übergang von einem verdichteten Pulver in ein mechanisch festes Gebilde bewirkt, in dem durch Energieeintrag ein oberflächliches Aufschmelzen und so Verbinden der Partikel möglich wird. Dabei treten Prozesse wie Diffusion, Verdampfung und Kondensation in Erscheinung und bedingen die Abnahme des Porenvolumens. Das bedeutet beispielsweise, dass beim Sintern die Teilchen gegeneinander verschoben werden und kleine Teilchen in der Lage sind, durch Diffusion in die Zwischenräume zu gelangen, was die Porosität fast vollständig verschwinden lässt. Es entsteht ein keramischer Körper mit einer Dichte von etwa 98% [24].

Die bei der Sinterung ablaufenden Mechanismen, wie Oberflächen-, Grenzflächen- und Selbstdiffusion, werden durch äußeren Druck, innere Spannungen in den Körnern, Korngröße, Packungsdichte, Brennregime und, wenn Flüssigkeit auftritt, durch Kapillarkräfte gefördert oder auch gehemmt [36].

Zur Herstellung fehlerfreier, dichter Keramiken muss ein geeignetes Temperaturprogramm gewählt werden.

Das Sintern lässt sich mit steigender Temperatur in 4 Teilbereiche (Abbildung 10) einteilen [50, 54]:

1. Entbindern ($T < 600^{\circ}\text{C}$)
2. Oxidation der reaktiven Komponenten ($T > 450^{\circ}\text{C}$)
3. Phasenbildung, Aufschmelzen der Oberfläche der Partikel ($T > 1000^{\circ}$)
4. Sintern (bis 1600°C)

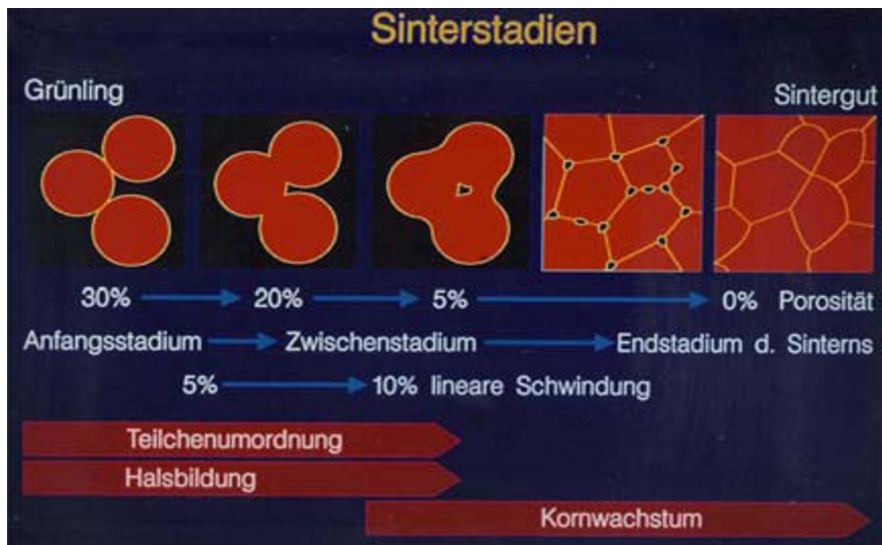


Abbildung 10 Schematische Darstellung der verschiedenen Sinterstadien [54]

Die für den späteren Gebrauch wichtigen Eigenschaften eines keramischen Werkstoffes werden im Sinterprozess bei hoher Temperatur unter Normalatmosphäre und –druck erzielt. Dabei geht das Pulvergemisch in einen festen, starren Körper über und es entsteht ein dichter Werkstoff mit hoher mechanischer Festigkeit. Es ist eine Eigentümlichkeit der keramischen Werkstoffe, dass die gewünschten Eigenschaften nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches erreicht werden können. Brennt man bei zu tiefer Temperatur, wird nicht der angestrebte Brennzustand mit dichtem Scherben erreicht. Wird dagegen eine zu hohe Brenntemperatur gewählt, dann beginnt der Körper zu erweichen und deformiert sich unter der Last seines Eigengewichtes. Oxidkeramische Produkte mit hohem Reinheitsgrad sintern durch Festkörperreaktionen und benötigen dabei sehr hohe Sintertemperaturen. Durch die Vorgänge beim Brennen findet eine Verfestigung und Verdichtung statt, die sich auch in einer Abnahme der Porosität äußert. Dieser Prozess bewirkt eine Volumenabnahme, die sogenannte Sinterschwindung [32], unter Beibehaltung der Form [54, 60]. Typische Schrumpfungswerte liegen im Bereich zwischen 18-22% und

müssen bei der Herstellung der Keramik beachtet werden. Erst im Sinterbrand bildet sich der eigentliche keramische Werkstoff mit seinem charakteristischen Gefüge und Eigenschaften [50, 54].

3 Problem- und Aufgabenstellung

Zähne sind angelegt ein Leben lang zu halten.

Der besondere Aufbau (siehe Abbildung 11) sichert diese Funktionsfähigkeit über mehrere Jahrzehnte, trotz dauerhafter thermischer, chemischer und mechanischer Belastung [61].

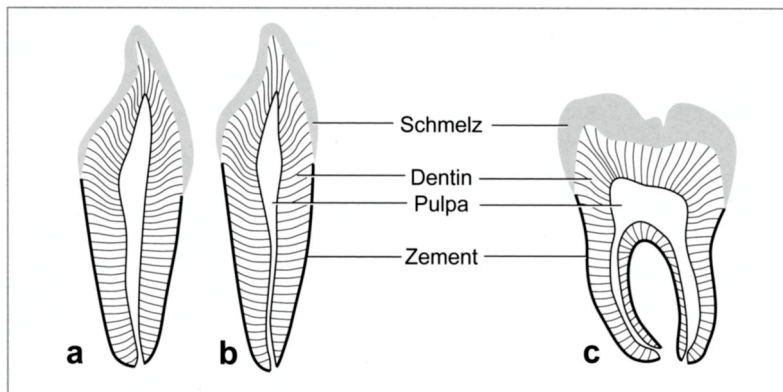


Abb. 8-16a–c Schematische Darstellung des Verlaufs der Dentintubuli im Dentin
a bei einem bleibenden Schneidezahn,
b bei einem bleibenden Eckzahn,
c bei einem bleibenden Molaren.

Abbildung 11 Schematische Darstellung des Verlaufs der Dentintubuli im Dentin [61]

Schmelz als rein anorganisches Substrat schützt das darunterliegende Dentin [61]. Dentin ist der Hauptbestandteil des menschlichen Zahnes, es umschließt die Pulpa, die Zahnmarkhöhle und den Wurzelkanal. Im Gegensatz zum Knochen werden Schmelz und Dentin nur einmal angelegt. Dentin ist ein hierarchisch aufgebautes Nanokomposit, bestehend aus einem dichten Netz organischer Kollagenfasermatrix (Eiweißfasern), in das mineralische Nanopartikel aus cHAP-Kristallen sowie deutlich größere dentale Tubuli eingebettet sind. Dentin besteht aus 65 Ma.-% (45 Vol.-%) anorganischer Phase, 22 Ma.-% (33 Vol.-%) organischer Phase sowie 13 Ma.-% (22 Vol.-%) Wasser [62]. Es enthält keine dentinbildenden Zellen und ist daher nicht zur Neubildung oder zum Umbau des Gewebes fähig [63, 64].

Im Falle von notwendigen Restaurationen muss auf Fremdmaterialien zurückgegriffen werden, da Zähne und insbesondere der Zahnschmelz nicht regenerierbar sind [61].

Keramiken sind dafür besonders interessant. Sie weisen eine ausreichende Festigkeit auf und sind dem natürlichen Zahn im Hinblick auf die Ästhetik sehr nahe. Die heutigen keramischen Materialien sind jedoch zu „passiv“ gegenüber Belastungen, da ihnen die

inneren Mechanismen fehlen, die der natürlichen Zahnschmelzsubstanz zu Stabilität verhelfen [48, 65].

Die exakte Reproduktion natürlicher Zähne bleibt bis heute eine Herausforderung.

Das grundlegende Ziel der zahnärztlichen Rekonstruktion ist die Wiederherstellung der Kaufunktion [66]. Der Zahnersatz muss den auftretenden Belastungen bei Kaufunktion, Leermastikation und Parafunktionen standhalten können. Die höchsten Kräfte werden während des Kauvorganges gemessen. Maximalkräfte von 150 bis 665 N, bei Bruxismus bis zu 122 N, konnten ermittelt werden [67]. Das Mundmilieu, die Nahrungszusammensetzung und die Temperaturschwankungen stellen weitere die Festigkeit beeinflussende Faktoren dar [68].

Anliegen dieser Untersuchung ist es, die Erkenntnisse zur Struktur des Dentins [69, 61] sowie des Schmelzes und der Schmelz-Dentin-Grenze zu nutzen, um in Oxidkeramiken vergleichbare hierarchische Mikro- und Verbundstrukturen herzustellen. Auf der Basis von nanokristallinen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulvern werden Formkörper aus Gemischen unter Zusatz von niedrigschmelzenden Verbindungen, wie Zucker bzw. Salz, die beim Sintern zersetzt werden bzw. schmelzen, zur Erzeugung von Mikrostrukturen sowie Formkörper durch Schichtung, trocken bzw. nass, zur Schaffung von Grenz- bzw. Verbundstrukturen hergestellt und analysiert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des SPP 1420-Forschungsprojektes der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft): „Biomimetic Materials Research: Functionality by hierarchical structuring of materials“, „Hierarchy of microstructural features as the origin of fracture resistance in Dentine and ceramic Composites.“ angefertigt.

4 Material und Methode

4.1 Verwendete Rohstoffe

Für die systematischen Vor- und Hauptuntersuchungen kamen kommerziell erhältliche keramische Pulver zur Anwendung. In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe aufgezählt. Die Parameter wurden den Datenblättern der Hersteller entnommen.

Tabelle 5 Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien [70, 71]

Eigenschaften	Aluminiumoxid Al_2O_3	Zirkoniumdioxid TZ-3Y	Zirkoniumdioxid TZ-0
Hersteller	Baikalox	Tosoh	Tosoh
Reinheitsgrad/Typ	99,8%	99,8%	99,8%
Kristallstruktur	hex. (α -Phase)	kubisch	kubisch
Partikelgröße	100-150 nm	20-40 nm	25 nm
Chem. Zusammensetzung	Fe 6 ppm Si 10 ppm Ca 2 ppm K 20 ppm	Y_2O_3 4,95-5,35 wt-%	Al_2O_3 max. 0,1% SiO_2 max. 0,002%
Dichte (g/cm^3)	3,95	6,05	3,5-5,9
Porosität (%)	0	< 0,1	
Biegefestigkeit (Mpa)	275-350	900-1050	480
Druckfestigkeit (Mpa)	4000	2000	
E-Modul (GPa)	385-420	210-220	160
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	6,3	2-3	2,5
Wärmeausdehnungskoeffizient (K^{-1})	$6,5 \times 10^{-6}$	11×10^{-6}	$7-9 \times 10^{-6}$
Bruchzähigkeit (MPa K^{-1})	4,3	7-10	8
Härte (HV1)	>1800	1250	

4.2 Versuchsaufbau

Schematische Darstellung der Herstellung der gepressten und aus keramischen Schlickern gefertigten Proben.

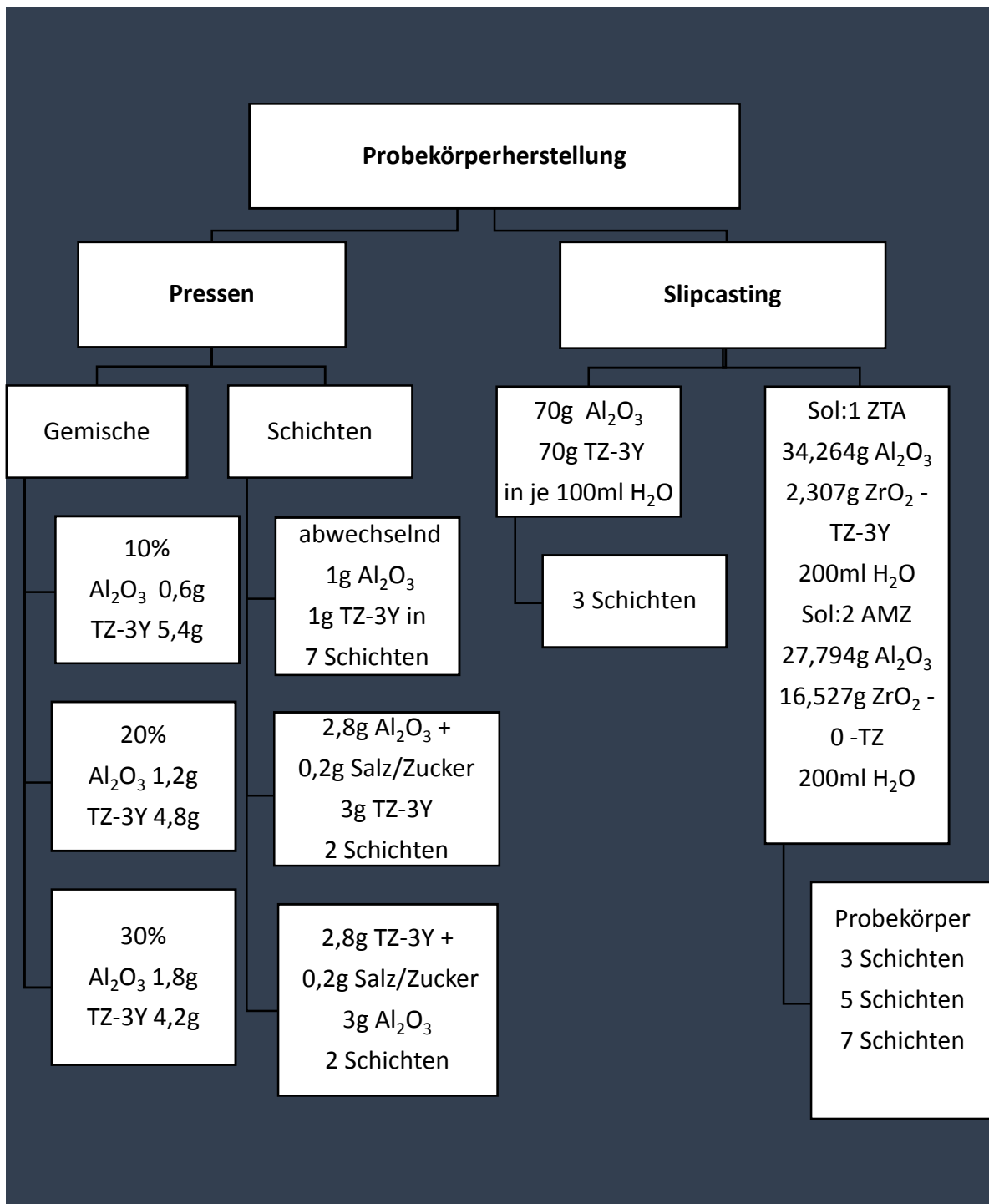


Abbildung 12 Versuchsaufbau: Aufteilung der Probekörperherstellung

4.2.1 Versuche zum Formgebungsverfahren

Für die Probenherstellung wurde auf zwei unterschiedliche Verfahren zurückgegriffen.

1. durch Pressen von Pulvermischungen mit und ohne Zusatz von Stoffen zur Herstellung von Mikrostrukturdefekten
2. durch Slip-casting von Pulver und Pulvermischungen getragen in einem Dispersionsmittel zur Herstellung von Schichtsystemen mit geometrisch gerichteten Grenzflächen

4.2.1.1 Herstellung der Probekörper durch Pressen

In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Formgebung durch Pressen der nanoskaligen Pulvergemische mit einer hydraulischen Handpresse. Das Presswerkzeug bestand aus einer zylindrischen polierten Edelstahlform ($d = 25 \text{ mm}$; $h = 5 \text{ mm}$) sowie einem Oberstempel. Bei der Trockenmatrizentechnik ist die Form fest mit dem Druckgefäß verbunden. Das Pressgranulat wurde mit einer Füllhilfe in die Form eingefüllt. Beim uniaxialen Pressen wurde nun der Oberstempel zur Verdichtung und Formgebung des Granulates nach unten bewegt. Der Pressdruck sollte 54 MPa betragen. Die Entnahme des Presslings wurde per Hand durchgeführt, da die Presse über keinen Ausstoßer verfügte.

4.2.1.2 Herstellung der Proben durch Slip-casting

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden für den zweiten Versuchsaufbau die Pulver der gleichen Hersteller wie in der ersten Versuchsreihe (Pressen) verwendet.

Die Herstellung der Keramik erfolgte in diesem Fall über die flüssige Route. Hierbei kann eine bessere Homogenisierung der keramischen Pulver erreicht werden.

Die Dispergierung (Aufnahme eines Pulvers in ein flüssiges Medium und vollständige Verteilung in diesem Medium) erfolgt in drei Stufen [14]:

- Benetzung
- Deagglomerierung
- Vermeiden von Flockenbildung

Als flüssige Komponente für die Herstellung der Schlicker wurde zunächst Ethanol gewählt. Ethanol erwies sich im Vorversuch als ungeeignet. Das Ethanol verdunstete sehr schnell, es wurden keine verwendbaren Scherben (Grünkörper) ausgebildet.

Wie schon in verschiedenen Publikationen [72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81] beschrieben, erscheint die Verwendung von deionisiertem Wasser zur Schlickerbildung geeigneter. Um reproduzierbar arbeiten zu können und um Störungen durch im Leitungswasser enthaltene Ionen und organische Schwebeteilchen auszuschließen, ist eine Aufbereitung des Wassers unbedingt erforderlich [14]. Um den Trocknungsaufwand zu minimieren und eine maximale Gründichte zu erreichen, sollte der Wassergehalt des Schlickers so niedrig wie möglich sein, so dass eine Gießbarkeit noch gegeben ist. Es wurden daher 70 vol-%ige Al_2O_3 - und 70 vol-%ige TZ-3Y-Lösungen durch langsames Rühren (um Luftblasen zu verhindern) von 70 g Al_2O_3 -Pulver und 70 g TZ-3Y-Pulver in je einem Becherglas mit je 100 ml deionisiertem Wasser und anschließender Dispersion mit Hilfe eines Ultraschallgerätes (Modell IKAMAG RET, RCT) für 20 Minuten vorbereitet. Der Ultraschalldispersierer wurde direkt in die Lösung eingetaucht und die Leistung so gewählt, dass die vollständige Schlickermenge im Becherglas „bewegt“ wurde.

Ziel der Dispergierung ist eine gleichmäßige, homogene Verteilung der Pulvertelchen in einem flüssigen Medium (Dispergiermedium), um so eine möglichst homogene Masse zur Formgebung zu bekommen [14]. Danach wurde die Dispersion kontinuierlich auf einem Magnetrührer (IKAMAG®, IKA Labortechnik Staufen, Germany) weiter gerührt.

Das Flussschema in Abbildung 13 gibt einen Überblick über den prinzipiellen Ablauf der Probenherstellung durch den Einsatz von Schlickern.

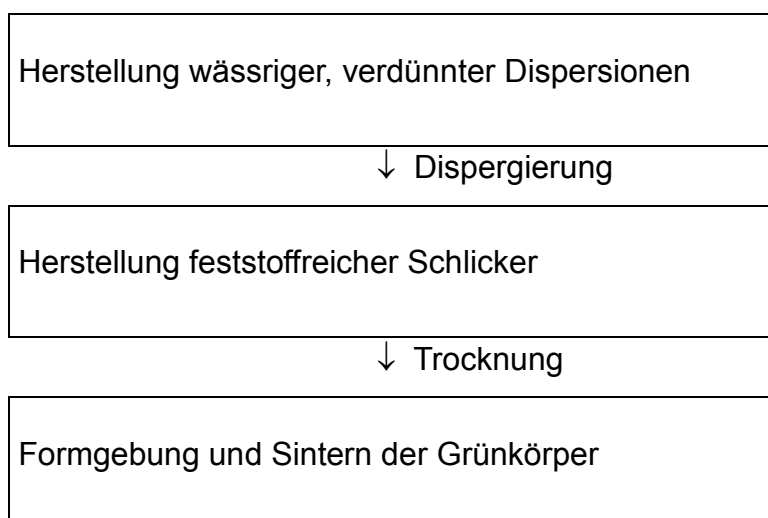


Abbildung 13 Flussschema zur Herstellung der Probekörper

Zur Herstellung der Probenkörper wurden Gipsplatten als Unterlagen genutzt. Die Gipsunterlagen wurden aus Alabastergips hergestellt, der sich bei Vorproben als am geeignetsten erwies. Die Feuchtigkeit des Schlickers wird kontinuierlich gleichmäßig aufgesogen.

Das Anmischverhältnis von Wasser zu Pulver betrug 20 ml:100 g. Der Wasseranteil in der Gipsmischung beeinflusst die Porosität, mehr Wasser bedeutet eine größere Porosität im trockenen Gips.

Danach wurden jeweils 1 ml des hergestellten Al_2O_3 - und ZrO_2 -Schlickers abwechselnd mit einer Pipette auf die Gipsunterlage aufgetragen, ohne Verwendung einer Form oder eines Trennmittels (Filter). Die Trocknung der hergestellten Proben erfolgte bei Raumtemperatur und ohne Abdeckung.

Um weitere Untersuchungen an den hergestellten Proben durchzuführen, wurden die Proben im elektrisch beheizten Keramikbrennofen (Vita ZYrcomat®T, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) gesintert. (Abbildung 14)



Abbildung 14 Vita ZYrcomat®T, (Vita Zahnfabrik, Germany)

Dieser ist geeignet für alle Hochtemperatursinterbrände sämtlicher dentalkeramischer Gerüstmaterialien auf der Basis von ZrO_2 und Al_2O_3 [82]. Die Pulverkörper wurden auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur (Festphasensintern) aufgeheizt. Das Sintern erfolgte mit konstanter Aufheizrate, die Temperatur wurde linear mit der Zeit bis auf die maximale Sintertemperatur hochgefahren, wo die Temperatur über 2 Stunden gehalten wurde. Danach wurde die Sinterung beendet, indem die Probe im Ofen abgekühlt wird. Die Verdichtung der Probe läuft während der Aufheizphase ab, durch Umlagerung

der Teilchen, Änderung ihrer Form und Größe und ist weitgehend abgeschlossen bei Erreichen der maximalen Temperatur [14].

Die Aufwärm- und Abkühlzeiten wurden nach den Vorgaben des Herstellers programmiert.

Die Brenndauer setzt sich aus drei Teilschritten zusammen (siehe Abbildung 15):

- Aufwärmzeit, mit einer langsamen Temperatursteigerung von 900°C pro Stunde auf 1530°C
- Haltezeit von 2 Stunden bei konstant 1530°C
- Abkühlzeit
- Gesamtzeit 3 h 40 min

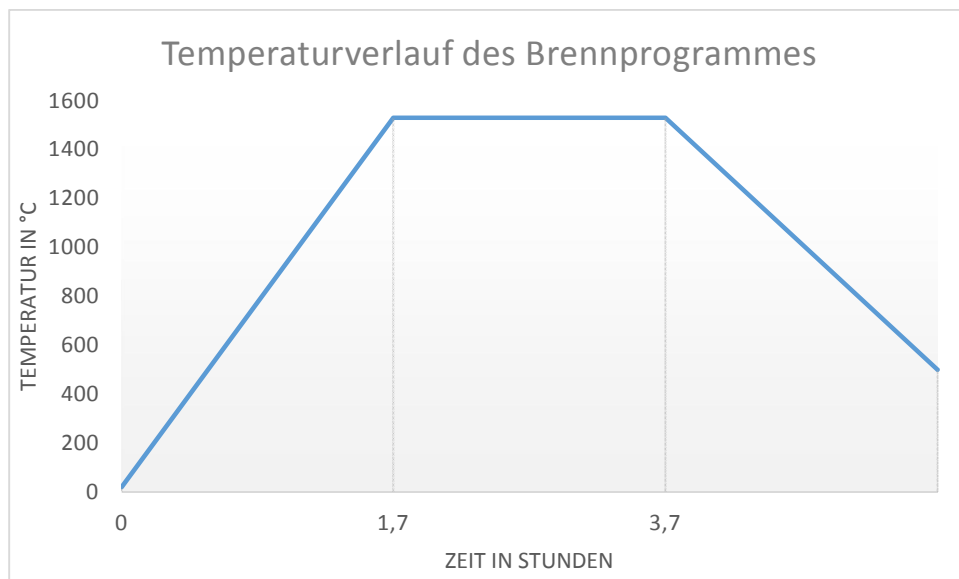


Abbildung 15 Darstellung des Brennprogrammes im Vita Zyrcomat

4.2.1.3 Probenvorbereitung für die Analyse

Nach dem Sintern wurden die Proben für die Untersuchungen präpariert. Um die Mikrostruktur der gesinterten Proben sichtbar zu machen, wurden diese mit einer Bandsäge (Vari-Cut VC-50) unter ständiger Wasserkühlung zersägt. Die Proben wurden mit der Säge in Längsrichtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche, in mehrere ca. 2 mm breite Streifen zersägt und beschriftet. Anschließend wurden die Proben in kaltpolymerisierenden Kunststoff für Schliffeinbettungen (Fa.Kulzer) eingebettet, so dass die Schnittfläche pa-

ralliel zur Oberfläche steht. Die eingebetteten Proben wurden mit doppelseitigem Klebeband auf einen Objektträger aus Plexiglas (Plexiglas- Objektträger, 50x100x2 mm, diaplas, Oststeinbek, Deutschland) geklebt.

Die Schnittfläche der Proben wurde mit der Poliermaschine (Exakt- Mikroschleifsystem, AW-10, Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland) in aufsteigender Körnung geschliffen und poliert, beginnend mit einer diamantierten Metallplatte, danach mit Schleifpapier in der Körnergröße 320, 800, 1200 und 4000 (Angabe nach CAMI) und abschließend bis zu einer Oberflächenrauheit von 3 μm mit Baumwollplatten benetzt mit DP-Spray in 3 und 1 μm (high performance diamond product for grinding).

Anschließend wurde unter dem Lichtmikroskop (Alicona-Infinite Focus, optical 3D surface) die Schichtstärkenmessung durchgeführt. Im REM erfolgte die Untersuchung der Grenzflächen, das Mapping, Linescane und die EDX-Analyse.

4.3 Eingesetzte Untersuchungsmethoden

4.3.1 Mikroskopische Techniken

4.3.1.1 Alicona- Infinite Focus

Die Lichtmikroskopie dient zur Untersuchung des Gefüges der Proben. Verwendet wurde das Auflichtmikroskop-Alicona-Infinite Focus; optical 3D surface, der Firma Alicona Imaging GmbH (siehe Abbildung 16). Das Infinite Focus ist ein hochgenaues, extrem schnelles und universell einsetzbares optisches 3D Messsystem zur einfachen und rückführbaren Messung von mikrostrukturierten Oberflächen. Das Spektrum von messbaren Oberflächen und Materialien ist mit dem LED-Ringlicht nahezu unbegrenzt. Man erzielt hochauflösende und rückführbare Ergebnisse in hoher Wiederholgenauigkeit [83].



Abbildung 16 Alicona-Infinite Focus (Charité Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde)

Die Abbildung 17 zeigt eine Darstellung der Schichten der mit Schlickerguss hergestellten Probe K in 5-facher Vergrößerung.

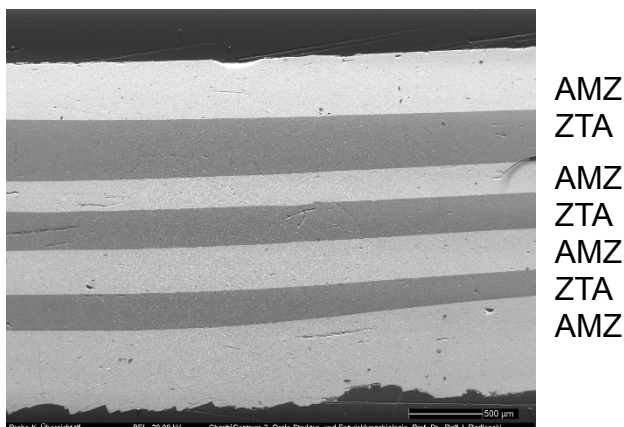


Abbildung 17 Aufnahme AMZ/ZTA Schichten der Probe K mit dem Alicona-Infinite Focus, 5-fache Vergrößerung

4.3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) bezeichnet man ein Elektronenmikroskop, bei dem die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert wird. Die von der bestrahlten Oberfläche zurück gestreuten Elektronen werden gesammelt und zu einem optischen Bild zusammengesetzt. Die typisch mit einem REM erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Schärfentiefe auf.

Der Bildkontrast wird durch die Anzahl der von den einzelnen Objektpunkten in den Detektor gelangenden Sekundärelektronen, also durch die Neigung der Objektpartien zum Detektor, bestimmt (Neigungskontrast). Das Auflösungsvermögen hängt von dem Durchmesser des Primärelektronenstrahls und der Zeilenzahl ab; es liegt im Durchschnitt bei 5 bis 10 nm, im Extremfall bei 0,5 nm. Da die eng gebündelten Elektronen im Primärstrahl nahezu parallel verlaufen, ist die Schärfentiefe sehr hoch. So erhält man im REM überaus plastisch wirkende Oberflächenabbildungen der betreffenden Objekte in einem Vergrößerungsbereich zwischen etwa 50-facher und 20.000-facher Vergrößerung [84].

Die Proben wurden für die Rasterelektronenuntersuchung elektrisch leitend gemacht (für die Flächenanalyse mit Kohlenstoff bedampft und für die Grenzflächenuntersuchung mit Gold besputtert).

Für diese Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop CamScan Maxim 2040S der Firma CamScan Electron Optics Ltd., Cambridgeshire, UK. verwendet. Es arbeitet bei einer Strahlspannung im Bereich von 0,5 bis 40 kV und einer Auflösung von 4 nm bei 30 kV und einem Arbeitsabstand von 8 mm. In der Abbildung 18 wird das Rasterelektronenmikroskop der Charité gezeigt.



Abbildung 18 Darstellung CamScan Maxim 2040S (Charité Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde)

4.3.1.3 EDX-Analyse

Die EDX-Analyse ist eine Messmethode der Materialanalytik und kann im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) zerstörungsfrei durchgeführt werden. Man regt die Atome in der Probe durch den Elektronenstrahl mit einheitlicher Energie an, und sie senden Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spezifischen Energien aus, die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Strahlung gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe [85].

EDX dient der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementkonzentrationen in Mikrovolumina [86]. Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse ermöglicht die Ermittlung der Elementzusammensetzung auf einer mit REM abgebildeten Oberfläche. Neben flächiger und Spotmessung können auch Elementmappings aufgenommen werden. Die Untersuchungen wurden mit dem EDX-Analyser der Firma Bruker, Berlin durchgeführt. Dieser hat eine Energieauflösung ≤ 128 eV.

Die Abbildung 19 zeigt rot umrandet die Messfläche für die EDX-Analyse, hier beispielhaft der Probe K.

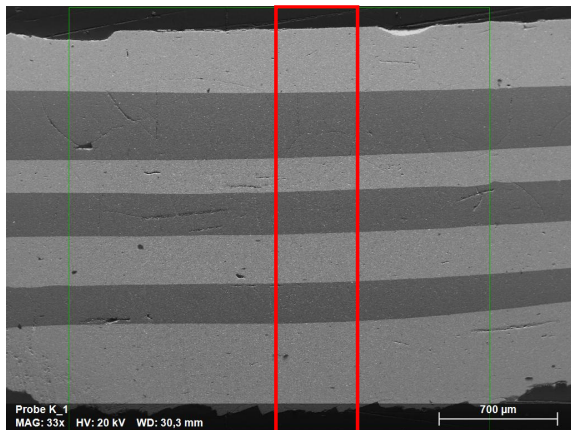


Abbildung 19 EDX Messfläche der Probe K; an den rot markierten Stellen wurden die EDX-Analysen durchgeführt; 46-fache Vergrößerung

Das EDX Mapping liefert zum herkömmlichen Bild (Abbildung 19) ein aussagekräftiges Bild der Elementverteilung einer Oberfläche (Abbildung 20).

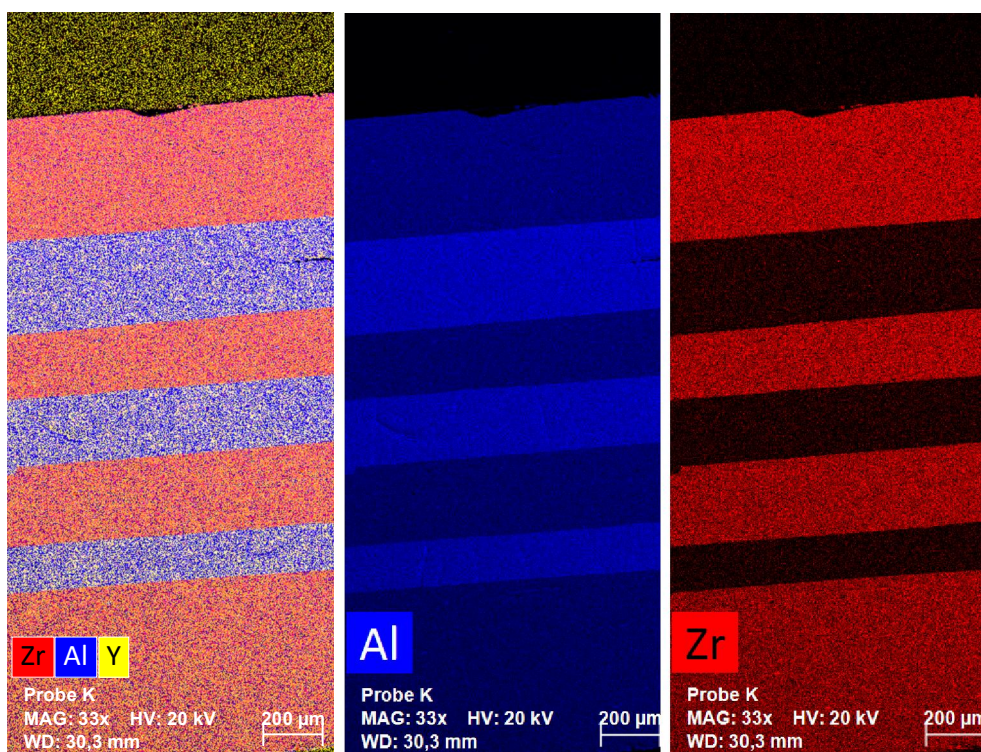


Abbildung 20 EDX-Mapping der Probe K; Blau \triangleq Al_2O_3 ; Gelb \triangleq Y_2O_3 ; Rot \triangleq ZrO_2 ; 46-fache Vergrößerung

4.3.2 Dichte und Porositätsbestimmung

Die Dichte ρ eines Werkstoffes ist definiert als das Verhältnis seiner Trockenmasse m zu seinem Volumen V [DIN 1306, 1984-06].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

mit ρ = Reindichte

Die Rohdichte eines porenfreien Körpers entspricht exakt der Reindichte. Da aber fast alle keramischen Werkstoffe Poren aufweisen, ist die Rohdichte i.a. kleiner als die Reindichte. Die Rohdichte ρ_R ist das Verhältnis der Masse m (m ist die Masse der trockenen Probe) eines Stoffes zu seinem Volumen V einschließlich der Hohlräume V_h [87].

$$\rho_R = \frac{m}{V + V_h} \quad (2)$$

mit ρ_R = Rohdichte

Die Bestimmung der Masse kann direkt mit einer Analysenwaage erfolgen. Bestimmt man das Volumen aus den Abmessungen der Probekörper, wird die Messgenauigkeit durch herstellungsbedingte Ungleichmäßigkeiten herabgesetzt. Daher ist die geometrisch bestimmte Dichte niedriger als die wahre Dichte. Die Bestimmung des Volumens insbesondere bei unregelmäßig geformten Körpern kann im Allgemeinen nicht direkt erfolgen. Daher wurde bereits in der Antike (Archimedes) die Dichte über die Auftriebskraft bestimmt, die auf einen Körper wirkt, wenn er in eine Flüssigkeit bekannter Dichte eingetaucht wird. Ursache der Auftriebskraft ist der Druck in Flüssigkeiten und Gasen [87].

Bei der Bestimmung von $V + V_h$ durch Wasserverdrängung müssen die Poren mit Wasser aufgefüllt (gesättigt) werden [87], dies erfolgte durch Einlegen der Proben in Wasser für 12 Stunden. „Wenn man einen Festkörper vollständig in eine Flüssigkeit eintaucht, ist durch die Versuchsanordnung gegeben, dass das Volumen des Festkörpers gleich dem Volumen der verdrängten Flüssigkeitsmenge ist“ [88].

Zuerst wurde die theoretische Dichte ρ_{th} der Probenkörper berechnet.

$$\rho_{\text{th}} = \frac{m_{\text{P}}}{V_{\text{P}}}$$

$$m_{\text{P}} = m_{\text{Ges}} - m_{\text{E}}$$

$$V_{\text{P}} = V_{\text{Ges}} - V_{\text{E}}$$

Die Bestimmung der Rohdichte erfolgt dann mit der Analysenwaagen AET 200-5DM der Firma Kern.



Abbildung 21 Darstellung Analysenwaage AET 200-5DM der Firma Kern

Poren sind ein häufiger Gefügebestandteil in keramischen Werkstoffen. Die Ursachen können vielfältig sein, z.B. die Art, Menge und Korngröße der Rohstoffe, der Mischvorgang, die Formgebung, die Trocknung und zu niedriger oder zu kurzer Brand, so dass kein dichter Körper entsteht. Alle Möglichkeiten können aber auch gezielt zur Erzeugung einer bestimmten Porosität genutzt werden. Dazu werden organische oder anorganische Stoffe eingebracht, die beim Sintern verbrennen und ein Loch an dieser Stelle hinterlassen, aus dem im weiteren Verlauf des Brandes die Porosität entsteht [89]. Pulvertechnologisch hergestellte Werkstoffe weisen meist noch eine gewisse Menge an Restporosität nach dem Sintern auf. Bei dem Sinterprozess verbinden sich die einzelnen Pulverteilchen und so wird der Hohlraum verringert, welcher als Porosität bezeichnet wird [90].

Die Porosität kann offen sein, d.h. einzelne Poren sind untereinander verbunden und zur Oberfläche offen und somit für von außen eindringende Gase oder Flüssigkeiten zugänglich oder sie sind geschlossen, d.h. die Porenräume sind voneinander getrennt [90].

Porosität ist eine dimensionslose Messgröße und stellt das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen eines Stoffes oder Stoffgemisches dar. Sie dient als klassifizierendes Maß für die tatsächlich vorliegenden Hohlräume. Zur Bestimmung eignen sich die Mikroskopie und die Berechnung aus dem Verhältnis von gemessener zu theoretischer Dichte des Werkstückes [89].

$$\text{Porosität} = 100 - \left(\frac{\rho_{\text{gemessen}}}{\rho_{\text{theoretisch}}} * 100 \right) \quad (4)$$

Grundsätzlich gilt, dass die Porosität die Eigenschaften eines Werkstoffes beeinflusst [88]

z.B.:

- Rohdichte
- Festigkeit
- E-Modul
- Widerstand gegen das Eindringen flüssiger oder gasförmiger Stoffe
- Wärmeleitfähigkeit
- elektrische Leitfähigkeit
- Volumenstabilität
- Permeabilität

4.3.3 Vickershärteeindrücke

Unter Härte versteht man den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt [91]. Sie ist abhängig vom Bau des Gitters, von der Wärmebehandlung und der Art der Bindungskräfte [92]. Daher beruhen Härteprüfverfahren in dem Eindringen eines Prüfkörpers in die Oberfläche des zu prüfenden Körpers. Für die Härtemessung von Keramik hat sich das Verfahren nach Vickers bewährt. Bei dem Verfahren nach Vickers wird eine Diamantpyramide mit quadratischem Grundriss und einem definiertem Flächenöffnungswinkel von 136° verwendet (siehe Abbildung 22) [93]. Der Eindringkörper muss frei von Fremdstoffen oder Beschädigungen sein.

Vorteil der Härteprüfung nach Vickers ist, dass die Eindrücke unabhängig von ihrer Tiefe einander geometrisch ähnlich sind. Der Eindruckrand ist immer gleich scharf erkennbar und die Eindrücke sind auch bei kleinem Durchmesser gut zu vermessen. Messungen sind an kleinen und dünnen Objekten möglich. Die Härteprüfung nach Vickers ist bedingt zerstörungsfrei und daher vielseitig einsetzbar [92].

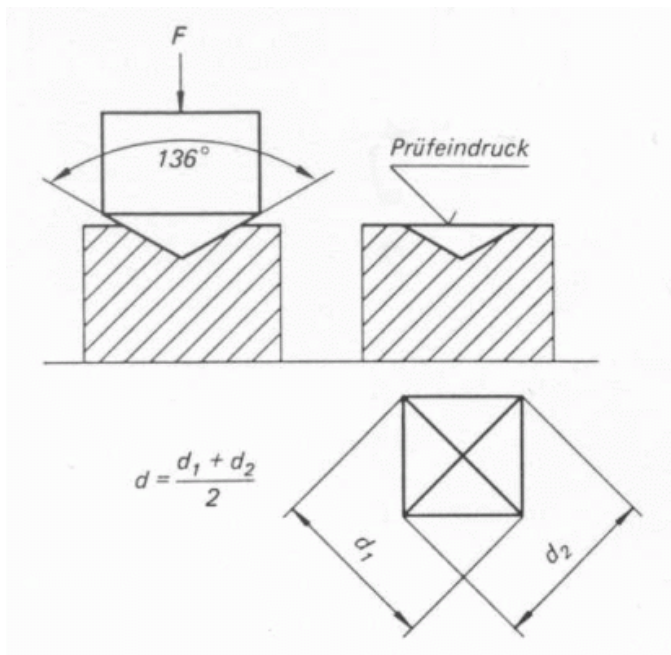


Abbildung 22 Prinzip der Vickershärtemessung [92]

Die Vickershärte ist als Quotient aus der aufgebrauchten Energie und der Diagonale des Eindrucks definiert. Die Angabe der Vickershärte erfolgt in GPa.

Die Härte nach Vickers errechnet sich nach der Formel:

$$HV = \frac{1,854 * F}{d^2} \quad (5)$$

F = Prüfkraft (N)

d = mittlere Diagonalenlänge (mm)

Für das Setzen der Vickers-Härteeindrücke wurde das Härteprüfgerät der Firma VEB Werkzeugprüfmaschinen Leipzig verwendet.

Um die Ausprägung von Eindrücken mit möglichst wenig Abplatzungen zu erreichen, wurden die Härteeindrücke mit einer Auflagekraft von 5 kg (48,8 N) vorgenommen. Die gewählten Haltezeiten betragen 20 und 30 Sekunden.

Beide Diagonalen der Vickers-Härteeindrücke wurden zur Minimierung der Messfehler je dreimal gemessen. Daraus wurde das arithmetische Mittel gebildet, so dass für die weiteren Berechnungen nur noch ein Wert vorlag. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen und das Ausmessen der Vickers-Härteeindrücke erfolgten unmittelbar nach dem Setzen der Eindrücke. Die Aufnahmen wurden mit 500-facher Vergrößerung durchgeführt und mit einer angeschlossenen Kamera aufgenommen und gespeichert.

Abbildung 23 zeigt beispielhaft einen Vickershärteeindruck der Probe 1 (Trockenpresse, in die TZ-3Y Schicht).

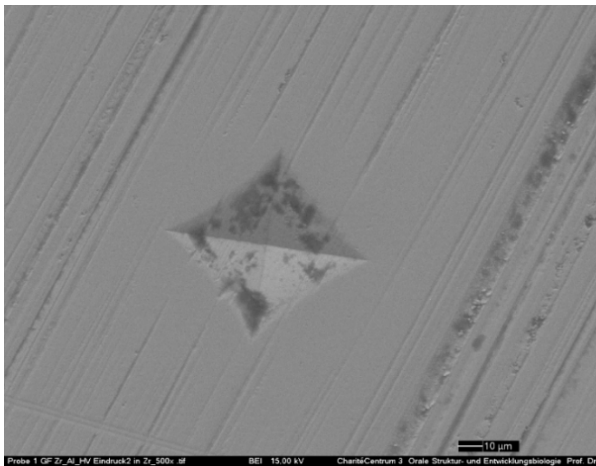


Abbildung 23 Lichtmikroskopische Aufnahme des HV-Eindrucks mit 500-facher Vergrößerung, Probe 1

5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden wie folgt dargestellt:

- Zusammenfassung der Probenbezeichnungen und dazugehörigen Verarbeitungsschritte
- Dichte und Porosität
- Härtemessungen
- Mikroskopische Bewertung der Strukturen und Schichten

Es wurden zwei verschiedene Versuchsansätze verfolgt:

1. Herstellung der Proben mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen durch uniaxiales Pressen
2. Herstellung von Proben im Slip-casting Verfahren

In der Abbildung 24 werden die beiden verschiedenen Versuchsaufbauten dargestellt. Das Pressen unterschied sich in der Herstellung von Proben mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen, die Erzeugung von Gemischen und die Ausbildung erster Schichten. Zusätzlich wurden in die Aluminiumoxid- oder die Zirkoniumdioxid-Schichten Salz oder Zucker eingebracht.

Die Slip-casting-Proben unterscheiden sich einmal durch die Verwendung von Schlickern aus reinem Al_2O_3 -Pulver mit einer Partikelgröße von 100-150 nm und Schlickern aus 3mol% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 -Pulver mit einer Partikelgröße von 20-40 nm sowie in Zirkoniumdioxid verstärkte Aluminiumoxid-Schlicker, im Folgenden bezeichnet als ZTA und AMZ.

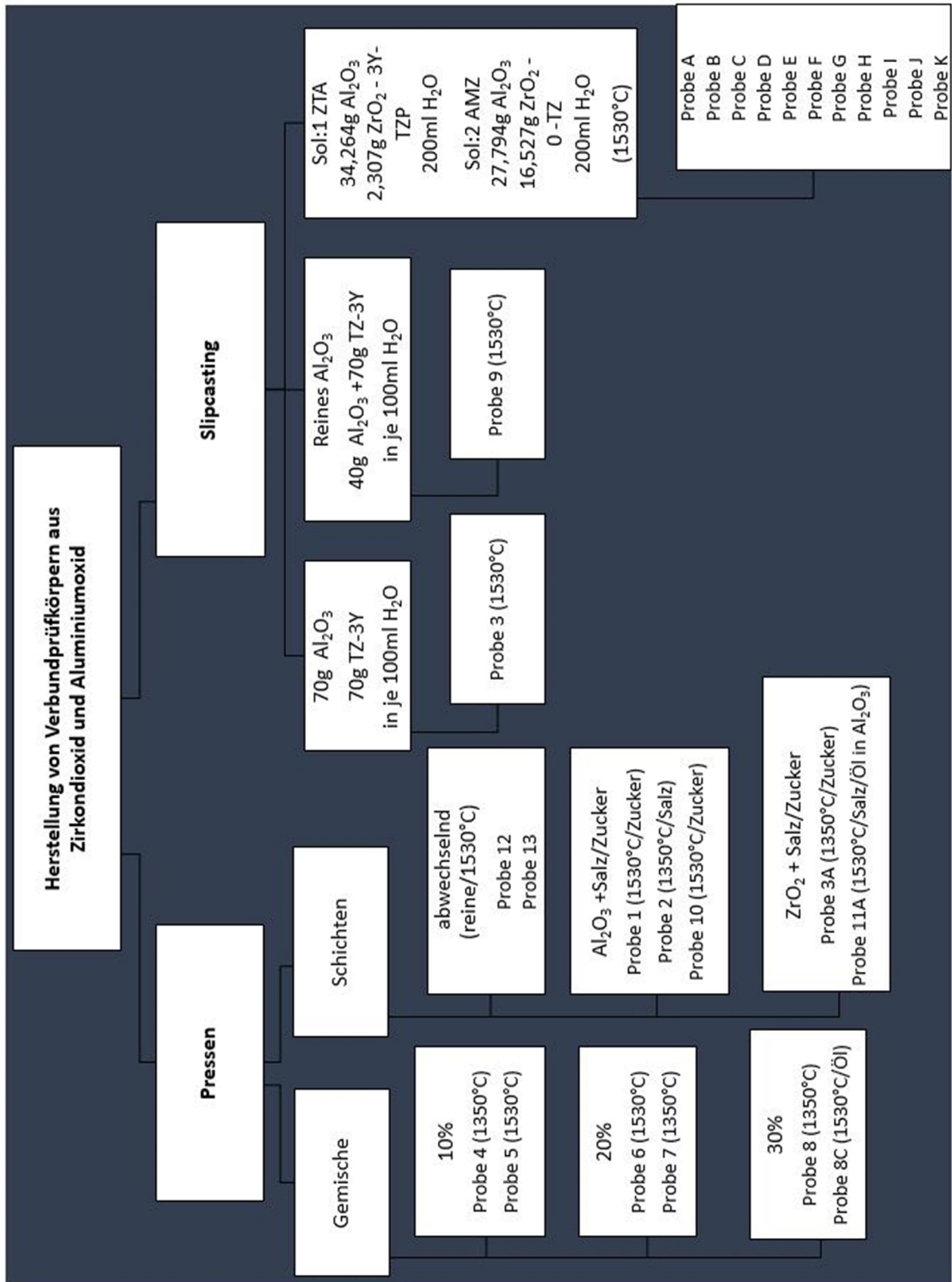


Abbildung 24 Die Herstellung von Verbundprüfkörpern aus Zirkonium- und Aluminiumoxid

5.1 Ergebnisse Probenherstellung Presse

In einem ersten Versuchsansatz durch Mischen von nanokristallinen Pulvern aus ZrO_2 und Al_2O_3 wurde versucht, Keramikproben mit unterschiedlichen Strukturen herzustellen. Die Probenzusammensetzung und der Herstellungsweg sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Ergebnisse Pressen

Probe	Material	Schichten	Pressen	Ergebnis
4,5	0,6 g Al_2O_3 5,4 g TZ-3Y	keine	2 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit glatter Oberfläche
6,7	1,2 g Al_2O_3 4,8 g TZ-3Y	keine	2 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit glatter Oberfläche
8	1,8 g Al_2O_3 4,2 g TZ-3Y	keine	4 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit glatter Oberfläche
8C	1,8 g Al_2O_3 4,2 g TZ-3Y und Öl	keine	4 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit glatter Oberfläche
12	je 1 g Al_2O_3 je 1 g TZ-3Y beginnend mit Al_2O_3	6	4 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit Abplatzungen der oberen Schichten
13	je 1 g Al_2O_3 + 1 g TZ-3Y beginnend mit ZrO_2	7	2 Minuten 56 MPa	ZrO_2 Schicht trennt sich von der Al_2O_3 Schicht ab, Grünkörper nicht glatt, Probe zerbricht
1	2,8 g Al_2O_3 + 0,2 g Zucker 3 g TZ-3Y darüber	2	4 Minuten 56 MPa	glatte Grünkörper
2	2,8 g Al_2O_3 + 0,2 g Salz 3 g TZ-3Y darüber	2	2 Minuten 56 MPa	Glatter Grünkörper, Probe zerbricht beim Entfernen aus Matrice
3A	2,8 g TZ-3Y + 0,2 g Zucker 3 g Al_2O_3 darüber	2	4 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit leichten Abplatzungen des Al_2O_3 von der ZrO_2 Schicht
10	2,8 g Al_2O_3 + 0,2 g Zucker 3 g TZ-3Y darüber	2	4 Minuten 56 MPa	Grünkörper mit leichten Abplatzungen an der Oberfläche

11A	2,8 g TZ-3Y + 0,2 g Salz 3 g Al ₂ O ₃ mit Sonnenblumenöl darüber	2	4 Minuten 56 MPa	Probe lässt sich nur schwer aus Matrize entfernen, aber glatte Grünkörper
------------	--	---	---------------------	---

Als Vorversuche für die Schichttechniken wurden Zirkoniumdioxid- und Aluminiumoxid-Pulver in verschiedenen Verhältnissen gemischt und verpresst. Die Abbildung 25 zeigt beispielhaft einen Pressling der Probe 4 vor dem Sintern, direkt nach der Entnahme aus der Presse.



Abbildung 25 Fotografische-Aufnahme des Presslings der Probe 4 (10% Al₂O₃) vor dem Sintern ohne Schichten; Pressdauer 2 Minuten

Bei einer Pressdauer von 2 Minuten zerbrachen mehrere Proben bei der Entnahme aus der Presse, daher wurde die Pressdauer auf 4 Minuten erhöht. Mit der Verlängerung der Pressdauer entstanden Grünkörper mit einer glatten Oberfläche, allerdings gestaltete sich die Entfernung aus der Matrize sehr schwierig (Abbildung 26).



Abbildung 26 Fotografische Aufnahme eines Presslings der Probe 8 (ohne Schichten; 30% Al₂O₃) vor dem Sintern, Pressdauer 4 Minuten

Um den Zusammenhalt der Keramikgemische zu verbessern und die Proben leichter aus der Matrize entformen zu können, wurde etwas Öl als möglicher Binder hinzugegeben. Auch hier wurde mit einer Pressdauer von 4 Minuten gearbeitet (siehe Abbildung 27).

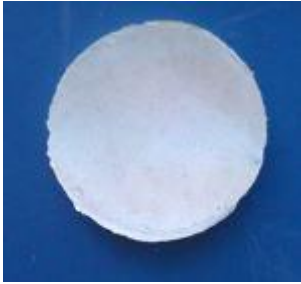


Abbildung 27 Fotografische Aufnahme eines Presslings der Probe 8C (ohne Schichten; 30% Al_2O_3 mit Öl) vor dem Sintern ohne Schichten, Pressdauer 4 Minuten

Anschließend wurde, wie in Tabelle 6 beschrieben, mit der Schichtung von reinen ZrO_2 - und Al_2O_3 -Pulvern mit einer Presszeit von vier Minuten begonnen. Die Abbildung 28 zeigt beispielhaft einen Probenkörper kurz nach der Entnahme aus der Presse, noch vor dem Sinterprozess. Deutlich zu erkennen sind Abplatzungen.



Abbildung 28 Fotografische Aufnahmen des Presslings der Probe 12 mit 6 Schichten vor dem Sintern, Pressdauer 4 Minuten

Sowohl bei 4 Minuten als auch bei 2 Minuten Pressdauer konnten keine intakten Formkörper entnommen werden, entweder zerfallen die Proben beim Herausnehmen aus der Presse oder zerfallen verzögert während der Lagerung. So standen aus diesen Versuchen nur große Bruchstücke zum Sintern zur Verfügung, um daran die weiteren Untersuchungen vornehmen zu können (Abbildung 29).

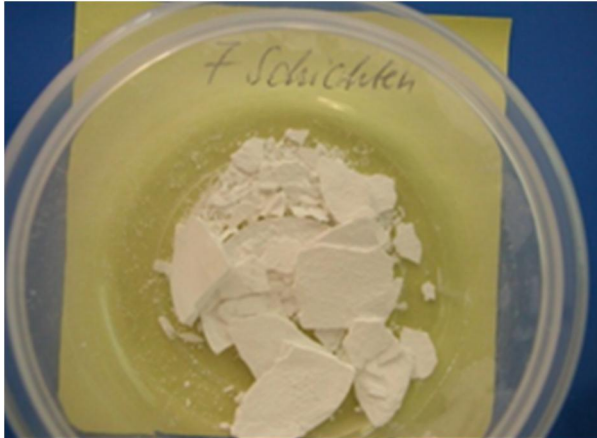


Abbildung 29 Fotografische Aufnahme des Presslings der Probe 13 mit 7 Schichten vor dem Sintern, 2 Minuten Pressdauer

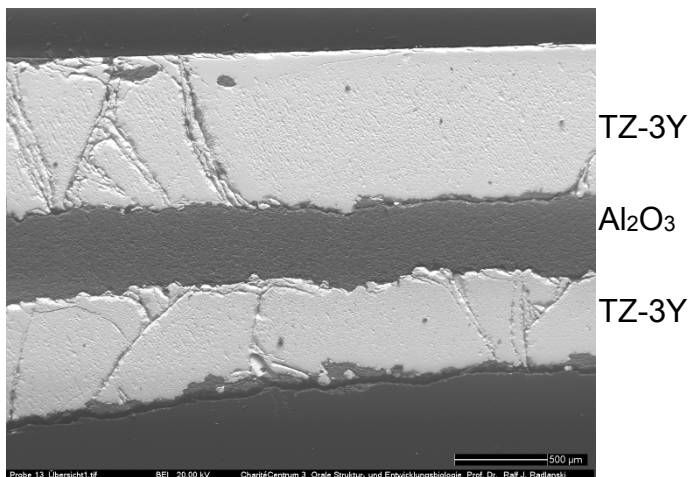


Abbildung 30 REM Übersichtsaufnahme eines Bruchstückes der Probe 13 bei der 20-fachen Vergrößerung, bestehend aus nur noch 3 Schichten

In dieser Versuchsreihe sollte weiterhin geklärt werden, ob eine Ausbildung von Poren verschiedener Größe und Form in den Schichten möglich ist. Bei der Platzhalterauswahl für die Herstellung poröser Werkstoffe war folgendes Kriterium relevant: der Platzhalter sollte problemlos und frei von toxischen Zersetzungsprodukten aus dem Grünkörper entfernbar sein, ohne dabei die Sinteraktivität des keramischen Pulvers zu verändern. Dazu sollten Kochsalz oder Zucker in die Al_2O_3 - oder ZrO_2 -Pulver gemischt werden. Die Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver sind mit 100-150 nm und 20-40 nm deutlich feiner als die zugesetzten Platzhalter mit einer Partikelgröße von 2-3 mm für Zucker und Salz 0,5 mm. Es wurden entweder 0,2 g Kochsalz (Natriumchlorid) oder 0,2 g Zucker mit 2,8 g Al_2O_3 - oder ZrO_2 -Pulver im Schüttelbehälter mit der Hand gemischt und als erste Schicht in die Matrize

gefüllt, darüber wurden je 3 g Al_2O_3 - oder 3 g ZrO_2 -Pulver geschichtet und die Proben bei 56 MPa, 4 Minuten lang gepresst.

Abbildung 31 werden drei Grünkörper, bestehend aus 2 Schichten, vor der Sinterung gezeigt, in der Aluminiumoxid- Schicht ist Salz enthalten. Deutlich ist hier eine Deckelbildung zu erkennen.

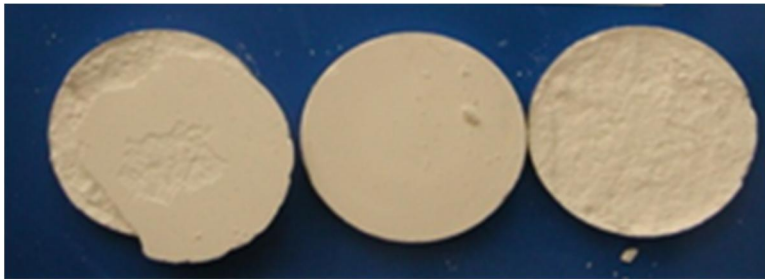


Abbildung 31 Fotografische Aufnahme der Probe 2 mit 2 Schichten und Salz in der Al_2O_3 - Schicht, vor dem Sintern

Die Abbildung 32 zeigt die REM-Aufnahme der Probe 2 nach dem Sintern, die Al_2O_3 Schicht ist nur noch zu einem geringen Teil vorhanden. Offensichtlich haben sich die beiden nacheinander eingebrachten Keramikphasen, auf der einen Seite Al_2O_3 mit Zusatz (Salz) und auf der anderen Seite ZrO_2 , im Grünzustand durch Verpressen nicht verbinden lassen.

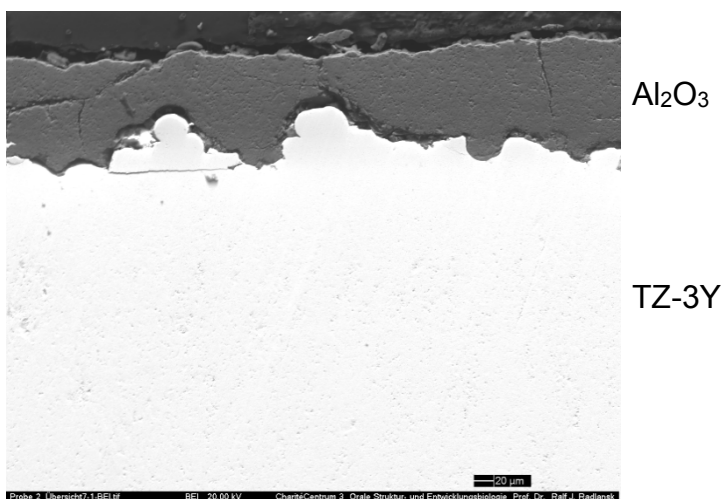


Abbildung 32 REM Aufnahme mit 200-facher Vergrößerung der Probe 2 nach dem Sintern bei 1350° ; große Teile der Al_2O_3 -Schicht, mit dem Zusatz Salz, haben sich von der ZrO_2 - Schicht getrennt

Neben dem Zusatz Salz wurde auch Zucker dem Al_2O_3 -Pulver zugesetzt. Die Abbildung 33 stellt drei Grünkörper, bestehend aus 2 Schichten, dar. Hier enthält die Aluminiumoxid-Schicht 0,2 g Zucker. Wie bei den Proben mit dem Zusatz Salz sind auch hier Abplatzungen nach dem Entformen erkennbar.



Abbildung 33 Fotografische Aufnahmen des Presslings der Probe 10 bestehend aus 2 Schichten, ZrO_2 und Al_2O_3 mit Zucker, vor dem Sintern

In der Abbildung 34 wird die REM-Aufnahme der Probe 10, bestehend aus zwei Schichten, abgebildet, beide Schichten sind deutlich abgrenzbar.

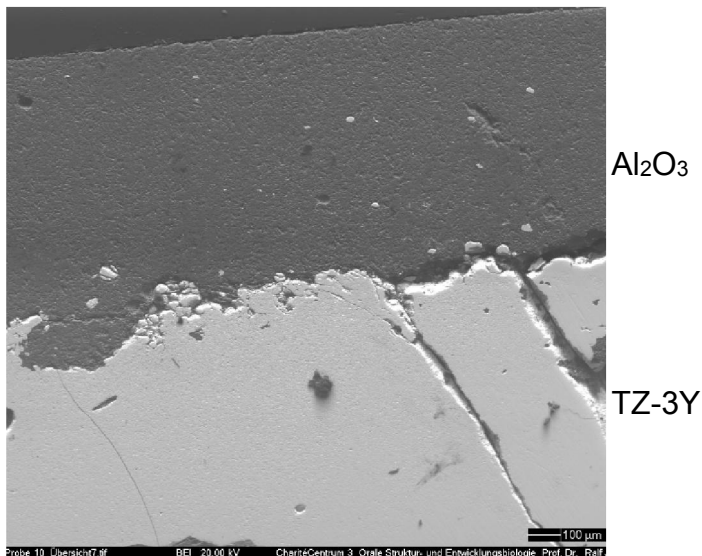


Abbildung 34 REM Aufnahme der Grenzfläche der Probe 10 bei 70-facher Vergrößerung, nach dem Sintern bei 1530° , in der Al_2O_3 -Schicht ist Zucker enthalten

Des Weiteren wurden bei der Versuchsdurchführung die Zusätze Salz und Zucker auch in die Zirkoniumdioxid-Schicht eingebracht, da die Zusätze in der Aluminiumoxid-Schicht nicht zur gezielten Einbringung von Poren geführt haben. Die Abbildung 35 veranschau-

licht einen Grünkörper, bestehend aus zwei Schichten und 0,2 g Zucker in der Zirkonoxid-Schicht. Auch hier gab es oberflächliche Abplatzungen nach der Entnahme aus der Presse.



Abbildung 35 Photographische Aufnahme des Presslings der Probe 3A mit 2 Schichten, Al_2O_3 und ZrO_2 mit Zucker, vor dem Sintern

In der REM-Aufnahme (Abbildung 36) ist die Zerstörung der ZrO_2 Schicht zu erkennen.

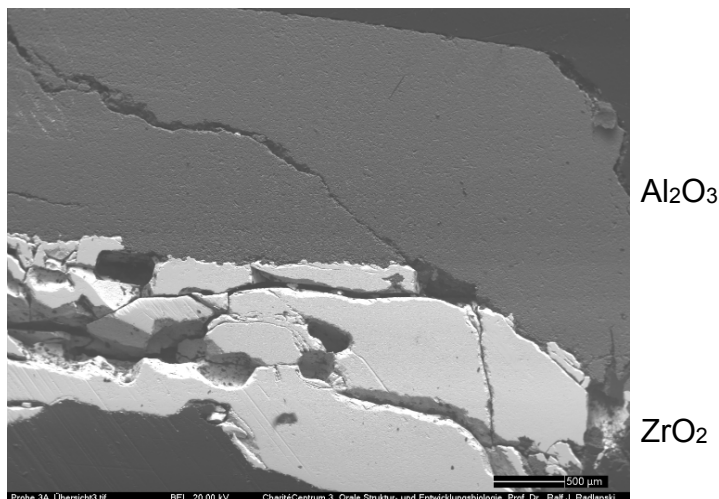


Abbildung 36 REM Aufnahme der Probe 3A nach dem Sintern bei 1350° , bei 20-facher Vergrößerung, erkennbar 2 Schichten, Zerstörung der ZrO_2 -Schicht, in dieser Schicht ist Zucker enthalten

Um die oberflächlichen Abplatzungen zu verhindern, wurde das Al_2O_3 -Pulver mit einigen Tropfen Sonnenblumen-Öl als Binder vermengt. Da das Fließverhalten trockener keramischer Massen stark eingeschränkt ist, soll das Öl „die innere und äußere Reibung bei Erreichung einer höheren Verdichtung herabsetzen und das Freilegen des Formlings nach dem Pressvorgang durch Ausbildung anhaftender Filme auf der Oberfläche des Presswerkzeuges erleichtern“ [48]. Die Grünkörper lassen sich jetzt nur unter großen Schwierigkeiten aus der Matrize entfernen, zerbrechen aber nicht (Abbildung 37). Das geringe Mengen Binder, hier etwas Öl, die Stabilität des Grünkörpers befördert, verwundert nicht.

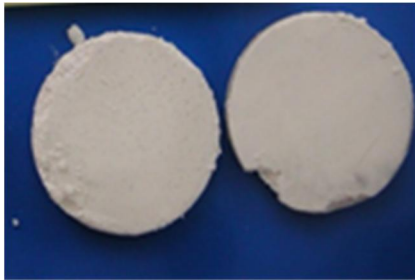


Abbildung 37 Photographische Aufnahme des Presslings der Probe 11A mit 2 Schichten, 0,2g Salz in der ZrO_2 -Schicht und in der Al_2O_3 ist Öl als Binder enthalten, vor dem Sintern

In der Abbildung 38 erkennt man, dass auch hier wie in Abbildung 36 der Wechsel der Zusätze in die ZrO_2 -Phase weniger die Verbundgrenze zwischen den Phasen als die einzelnen Schichten beeinflusst.

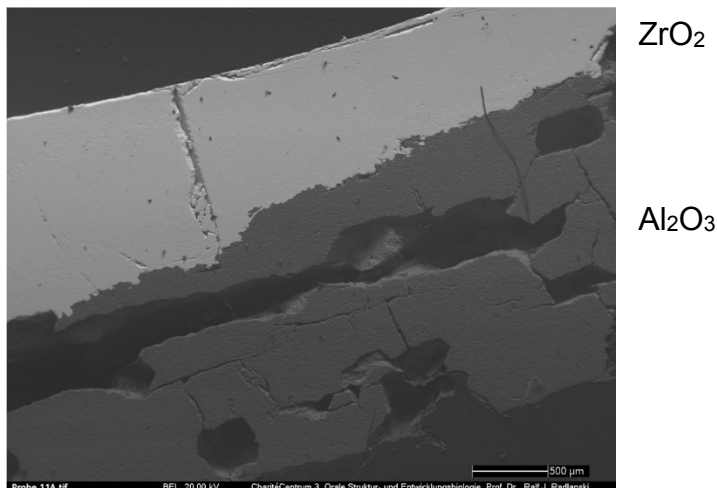


Abbildung 38 REM Aufnahme der Probe 11A, nach dem Sintern bei 1530° , bei 20-facher Vergrößerung, erkennbar 2 Schichten, in der ZrO_2 -Schicht ist Salz und in der Al_2O_3 -Schicht ist Öl enthalten

5.2 Ergebnisse Probenherstellung Slip-casting

In einem zweiten Versuchsansatz wurden Proben im Slip-casting-Verfahren hergestellt. Dies erfolgte unter normalen Bedingungen, den äußeren Druck und die Temperatur betreffend.

Die Zusammenstellung der Proben ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 7 Ergebnisse Slip-casting

Probe	Material	Schichten	Slip-casting	Ergebnis
3	Al ₂ O ₃ 70% TZ-3Y 70% 70 g Pulver auf 100 ml dest. Wasser	3	beginnend mit TZ-3Y	Probe löst sich schlecht von der Gipsunterlage und verformt sich
9	Sol.1 Al ₂ O ₃ 40% Sol.2 Al ₂ O ₃ 40% mit TZ-3Y 70% gemischt 40 g Al ₂ O ₃ + 70 g TZ-3Y in 100 ml H ₂ O	7	jede Schicht besteht aus 6 ml Lösung , im Vulkan geschichtet, beginnend mit Sol.1	glatte Probe
G,H,I, J,K	Sol.3 ZTA Al ₂ O ₃ 34,264 g TZ-3Y 2,307 g H ₂ O 200 ml Sol.4 AMZ Al ₂ O ₃ 27,794 g 0- TZ 16,527 g H ₂ O 200 ml	7	jede Schicht besteht aus 6 ml Lösung , im Vulkan geschichtet, beginnend mit AMZ	glatte Proben
A,C,D	wie oben	4	wie oben	glatte Proben
B,E,F	wie oben	5	wie oben, aber beginnend mit ZTA	glatte Proben

Für eine erfolgreiche Durchführung dieser Versuchsreihe war es notwendig, die Fließfähigkeit der Al₂O₃- und ZrO₂-Schlicker optimal einzustellen. Der Schlicker sollte eine möglichst geringe Viskosität und damit hohe Fließfähigkeit aufweisen. Da die

Viskosität des 70 %igen Schlickers durch den zunehmenden Feststoffgehalt steigt, war es nicht möglich, eine exakte und immer gleichmäßige Schichtstärke zu reproduzieren. Ziel des nächsten Arbeitsschrittes war es daher, einen homogenen keramischen Schlicker herzustellen, der eine niedrige Viskosität hat und dennoch eine möglichst hohe Konzentration des keramischen Pulvers aufweist. Ausgehend von dem nicht optimalen 70%igen Schlickeransatz der ersten Proben wurde der Wassergehalt variiert.

Die 40%ige Aluminiumoxidlösung erwies sich als zäher fließende Lösung gegenüber der 70%igen Zirkoniumdioxidlösung.

Der Versuchsaufbau wurde erneut verändert und orientierte sich deutlich mehr an den Studien von Bermejo [73]. Dieser verwendet Al_2O_3 mit einer mittleren Partikelgröße $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$, ZrO_2 mit 3 mol-% Y_2O_3 (TZ-3Y Tosoh, Japan) mit $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ und reines Zirkonoxid (TZ-0 Tosoh, Japan) mit $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$.

Es wurden Schlämme aus Al_2O_3 mit 5 Vol-% TZ-3Y (ZTA, mit einer Partikelgröße von 20 - 40 nm) und Al_2O_3 mit 30 Vol-% TZ-O (AMZ und einer Partikelgröße von 25 nm) hergestellt. Erst durch diese Änderungen wurde eine akzeptable Fließfähigkeit des Schlickers erreicht.

Hergestellt wurden zwei Lösungen:

Tabelle 8 Zusammensetzung der Slip-casting Lösungen

Sol.3 ZTA	Sol.4 AMZ
34,264 g Al_2O_3	27,794 g Al_2O_3
2,307 g 3Y-TZ	16,527 g 0-TZ
200 ml H_2O	200 ml H_2O

Für die weiteren Untersuchungen war es notwendig, eine Möglichkeit zu finden, die Grünkörper von den in Kapitel 4.2.1.2 hergestellten Gipsunterlagen zu trennen, ohne dass diese dabei zerstört werden. Versucht wurde, einen Träger zwischen die Gipsunterlage und den Grünkörper zu positionieren. Wichtig war, dass dieser Träger keinen Einfluss auf die entstehenden Prüfkörper ausübt. Dafür erwies sich Seide als geeignet (siehe Abbildung 39).

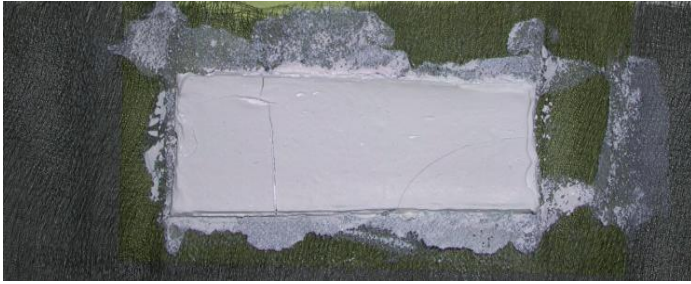


Abbildung 39 Fotografische Aufnahme der Probenherstellung auf dem Trägermaterial Seide, 5 Schichten, ZrO₂ und Al₂O₃, vor dem Sinterprozess

Um vergleichbare Formkörper zu erzeugen, musste die Gipsform modifiziert werden, da sich die Gipsplatte nicht eignete. Die nun konische Gipsform hatte einen Durchmesser von ca. 30 mm, eine Wandhöhe von ca. 10 mm und eine Wandstärke von ca. 5 mm (Abbildung 40). Die Wände der Gipsform wurden mit Isolant (Dentsply) isoliert. Es konnten jetzt vergleichbare Grünkörper produziert werden.

Hergestellt wurden mehrere Proben mit unterschiedlicher Schichtenanzahl und unterschiedlicher Zusammensetzung, begonnen wurde entweder mit der Lösung 3 (ZTA) oder mit Lösung 4 (AMZ). Jeweils 6 ml Lösung wurden pro Schicht verwendet. Abwechselnd wurde je eine Schicht ZTA und eine Schicht AMZ übereinander in den Vulkan gefüllt. Die Trocknungszeiten zwischen den einzelnen Schichten waren nicht konstant und schwankten zwischen 25 und 50 Minuten, da die Scherbenbildungsrate unterschiedlich ausfiel.

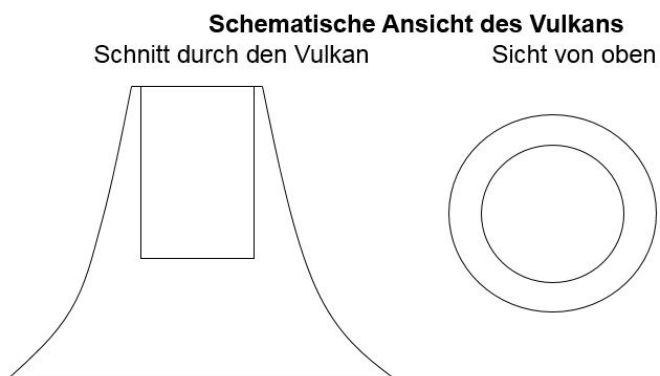


Abbildung 40 Schematische Darstellung des Vulkans

In der Abbildung 41 wird beispielhaft die REM Aufnahme der vier Schichten (hell AMZ/ dunkel ZTA) der Probe A dokumentiert.

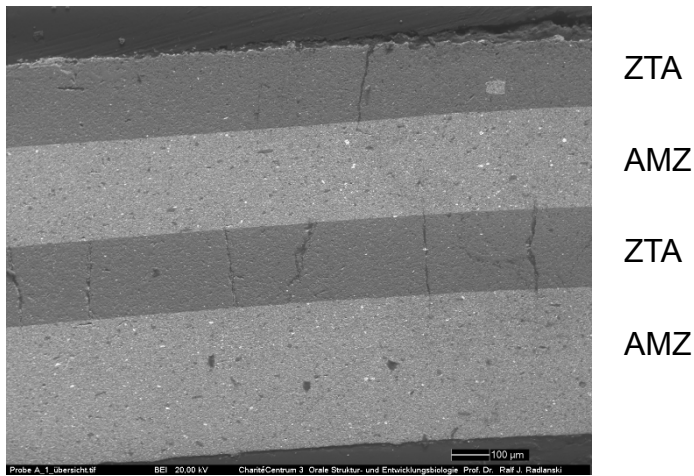


Abbildung 41 REM Aufnahme bei 100-facher Vergrößerung des Schichtaufbaus ZTA/AMZ der Probe A

5.3 Dichte und Porosität

Um Aufschluss über mögliche Strukturdefekte, insbesondere Poren erhalten zu können, wurden Dichtemessungen an den Proben vorgenommen. Sie sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 gemessene und theoretische Dichte der Proben

Herstellungsverfahren	Proben-Nr.	gemessene Dichte (g/cm ³)	Theoretisch berechnete Dichte (g/cm ³)	Verhältnis gemessene Dichte zur theoretischen Dichte in %	Porosität in %
Pressen (Pulvergemische)	4	5,62 ± 0,012	5,84	96	4
	8	5,03 ± 0,014	5,42	93	7
Pressen (Schichten)	1	5,77 ± 0,128	5,03	115	0
	2	4,84 ± 0,014	5,03	96	4
	3A	4,30 ± 0,006	4,96	87	13
	10	4,44 ± 1,336	5,03	88	12
	11	4,22 ± 0,004	4,96	85	15
	12	4,24	5,00	85	15
	13	2,32	5,15	45	55
Slip-casting	3	3,99 ± 0,277	5,35	75	25
	9	5,11 ± 0,650	5,00	102	0
	A	4,26 ± 0,013	4,43	96	4
	B	4,08 ± 0,014	4,38	93	7
	C	4,16 ± 0,019	4,32	96	4
	D	4,11 ± 0,030	4,32	95	5
	E	4,12 ± 0,009	4,32	95	5
	F	4,26 ± 0,002	4,32	99	1
	G	4,24 ± 0,014	4,38	97	3
	H	4,27 ± 0,007	4,38	97	3
	I	4,29 ± 0,006	4,38	98	2
	J	4,25 ± 0,010	4,38	97	3
K	4,20 ± 0,032	4,37	96	4	

Abbildung 42 dient der Veranschaulichung der Ergebnisse aus Tabelle 9. Die theoretische Dichte wurde auf der Basis der Zusammensetzung der Pulveransätze mit den in Kapitel 4.3.2 angegebenen Formeln berechnet.

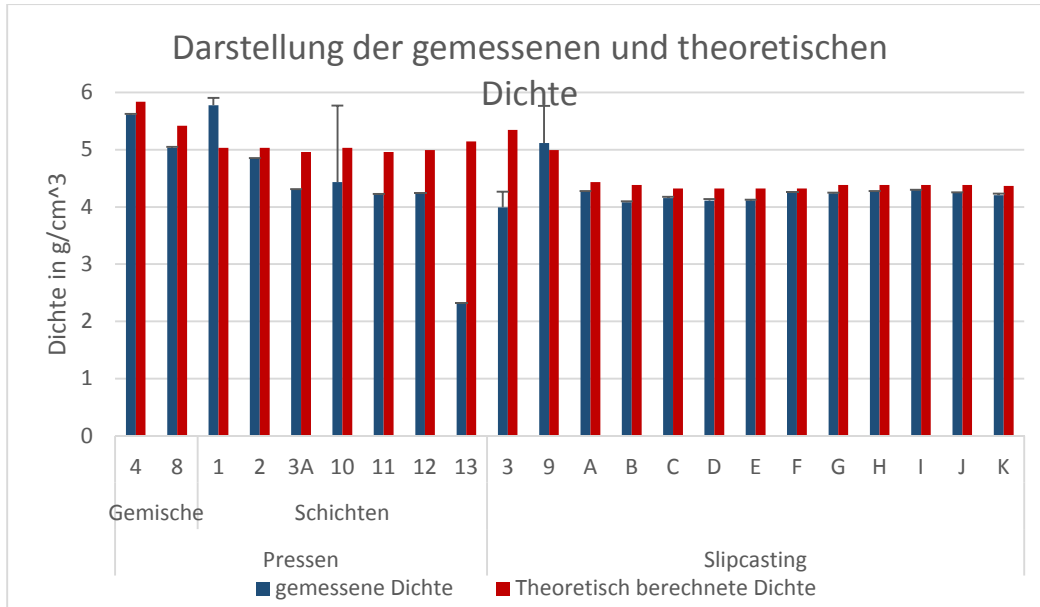


Abbildung 42 Darstellung der theoretischen und gemessenen Dichte, der Proben

Die Porosität wurde aus dem Verhältnis gemessener zu theoretischer Dichte berechnet, diese wird in der Abbildung 43 in Prozent wiedergegeben. Deutlich ist, dass die Probe 13 als Ausreißer gesehen werden kann. Der Grund dafür kann zum einen darin liegen, dass Verunreinigungen in der Probe vorhanden sind, und zum anderen war diese Probe bei Dichtemessung in Kunststoff eingebettet.

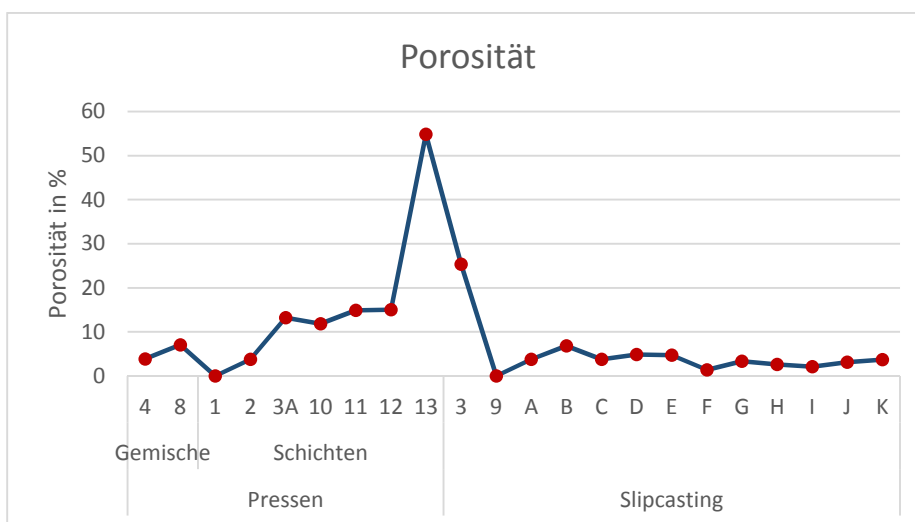


Abbildung 43 Darstellung der Porosität der Proben in Prozent

5.4 Vickers-Härteeindrücke

Die Abbildung 44 demonstriert exemplarisch einen Vickers-Härteeindruck in die ZrO_2 Schicht der Probe 1. Der Eindruck zeigt eine symmetrische Figur. Es sind keine Risse, ausgehend von den Ecken des Eindrucks, zu erkennen.

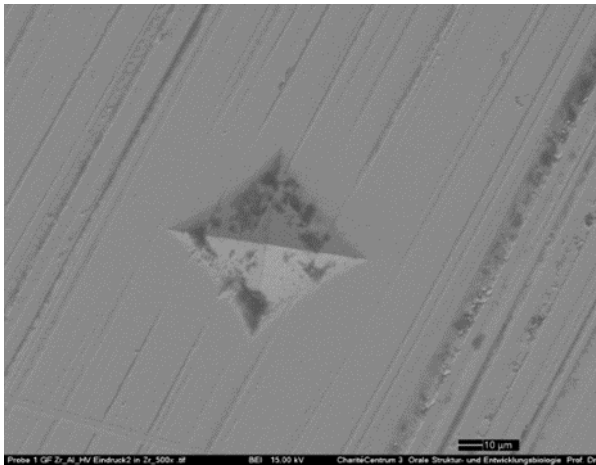


Abbildung 44 Lichtmikroskopische Aufnahme des HV-Eindrucks, Probe 1, 20-fache Vergrößerung

In der Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Vickers-Härteprüfung bei den unterschiedlichen Haltezeiten von 20 oder 30 Sekunden aufgeführt. Die Eindruckstellen wurden zunächst beliebig gewählt.

Tabelle 10 Ergebnisse Härteprüfung an ausgewählten Slip-casting- und gepressten Proben

Herstellungs verfahren	Prüf verfahren	HV 20 sec		HV 30 sec	
	Proben	Mittelwert (GPa)	Standard- ab.	Mittelwert (GPa)	Standard- ab.
Pressen	Probe 1	14,75	0,59	13,35	0,07
	Probe 2	5,37	0,12	5,06	0,24
	Probe 11A	14,07	1,46	13,83	0,73
Slip-casting	Probe B	13,51	0,63	14,52	1,69
	Probe H	15,07	0,26	17,79	1,67
	Probe I	22,24	1,53	15,24	1,91
	Probe J	15,40	1,16	13,02	7,81

Im Diagramm (Abbildung 45) wird die Vickershärte bei den unterschiedlichen Haltezeiten (blau= 20 sec, rot= 30 sec) veranschaulicht. Die gepressten Proben zeigen geringere

Härtewerte im Gegensatz zum Schlickerguss-Verfahren. Das Ergebnis stimmt mit dem Grünzustand der Proben und dem Zustand nach dem Sinterprozess überein.

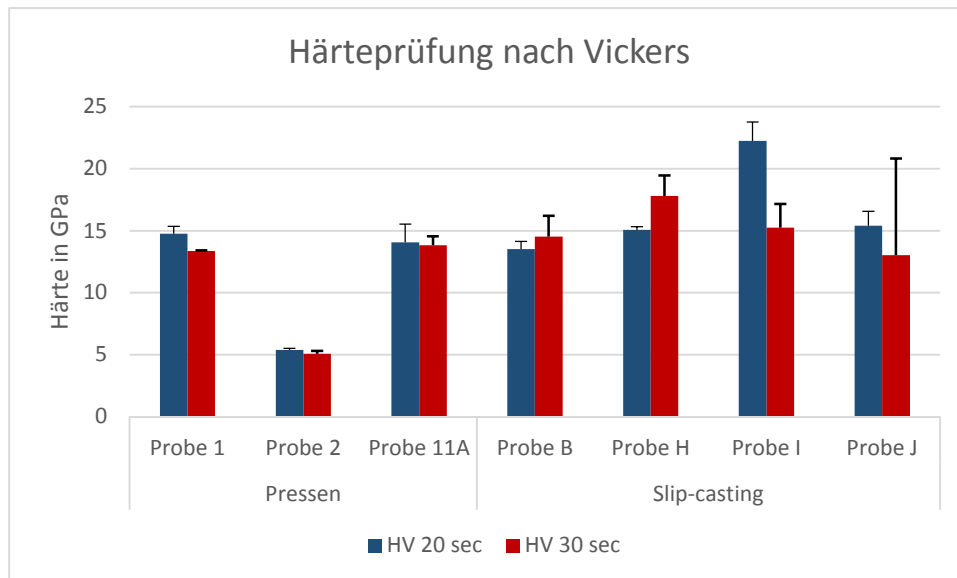


Abbildung 45 Darstellung der Härte bei unterschiedlicher Haltezeit, 20 sec und 30 sec

An den Schlickergussproben wurden zusätzlich Härteeindrücke in die ZTA- und AMZ-Schicht sowie in die Grenzfläche der beiden Schichten (ZTA/AMZ) gesetzt. Die daraus gewonnenen Mittelwerte zeigt die Tabelle 11.

Tabelle 11 Ergebnisse Vickers-Härteprüfung in die verschiedenen Schichten (ZTA,AMZ und Grenzflächen), in GPa

Prüfverfahren	AMZ		Grenzfläche ZTA/AMZ		ZTA	
	Mittelwert (GPa)	Standard-ab.	Mittelwert (GPa)	Standard-ab.	Mittelwert (GPa)	Standard-ab.
Probe B	12,74	3,92	14,11	4,77	9,29	0,50
Probe H	15,05	0,14	15,89	0,17	20,39	0,15
Probe I	17,80	3,93	16,76	1,69	19,16	0,57
Probe J	15,49	1,40	16,64	0,04	18,22	0,75

Das Diagramm (Abbildung 46) zeigt die gemessene Vickershärte in den verschiedenen Schichten und an der Grenzfläche (blau= AMZ, grau= ZTA, rot= Grenzfläche), wobei in den AMZ-Schichten die höchsten Härten messbar waren. Nur die Probe B fällt durch eine

etwas niedrigere Härte besonders in der ZTA Schicht auf. Der Unterschied der Vickershärte zwischen der AMZ- Schicht und der Grenzschicht ZTA/AMZ fällt nicht so deutlich aus.

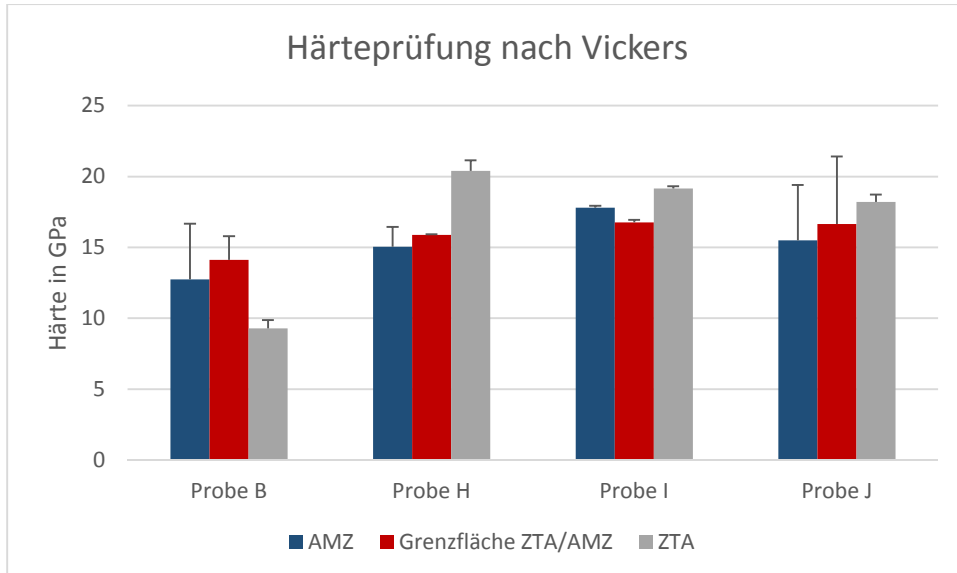
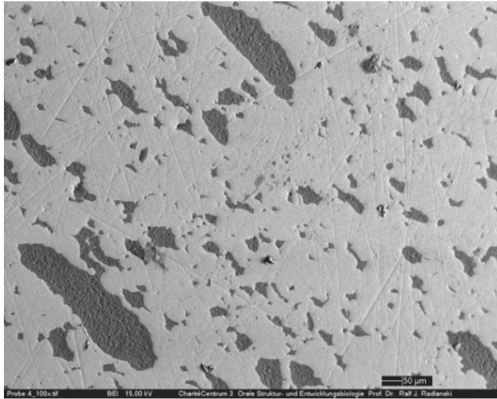
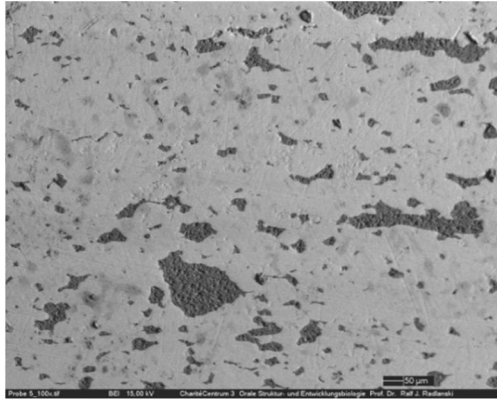
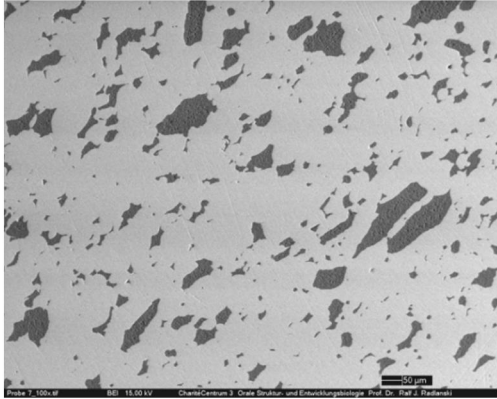
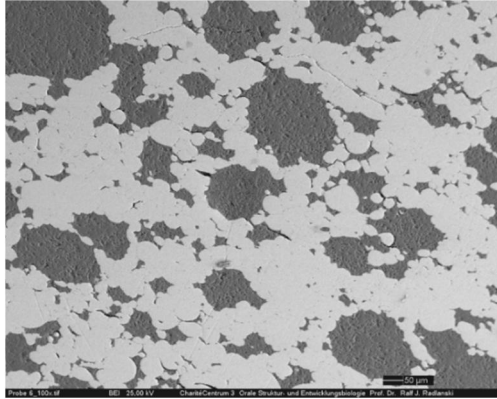
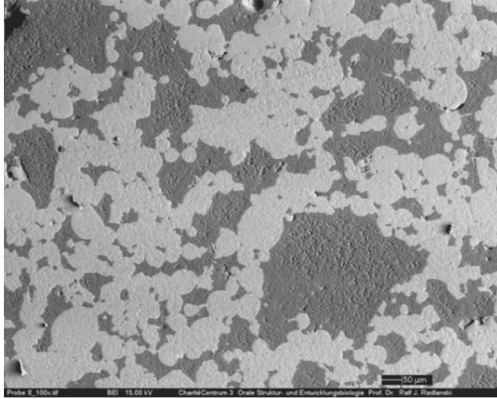
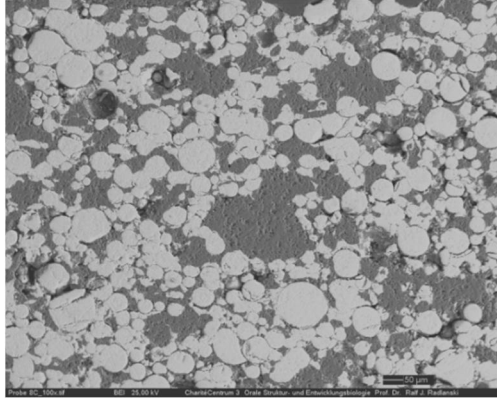


Abbildung 46 Darstellung der Härte in den unterschiedlichen Schichten

5.5 Strukturen

In der Tabelle 12 werden die durch Pressen von Pulvermischungen aus Al_2O_3 und ZrO_2 hergestellten Proben abgebildet. In den Abbildungen sind die Gefüge der Mischproben mit den unterschiedlich hohen Aluminiumoxidanteilen erkennbar. Man sieht das Verschmelzen der Partikel und den Einfluss von Zusätzen (in diesem Fall Öl, in der Probe 8C).

Tabelle 12 REM Aufnahmen der gepressten Mischproben bei 100-facher Vergrößerung

<p>Probe 4 10% Al_2O_3</p> 	<p>Probe 5 10% Al_2O_3</p> 
<p>Probe 7 20% Al_2O_3</p> 	<p>Probe 6 20% Al_2O_3</p> 
<p>Probe 8 30% Al_2O_3</p> 	<p>Probe 8C 30% Al_2O_3 und Öl</p> 

Bei den geschichteten Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Gefüge-Analysen durchgeführt. Die Abbildung 47 zeigt die mit EDX analysierte Messfläche (rote Markierung) der durch Trockenpressen von TZ-3Y (helle Schicht) und Al_2O_3 (dunkle Schicht) hergestellten Probe 12, zu sehen sind 4 deutlich abgegrenzte Schichten.

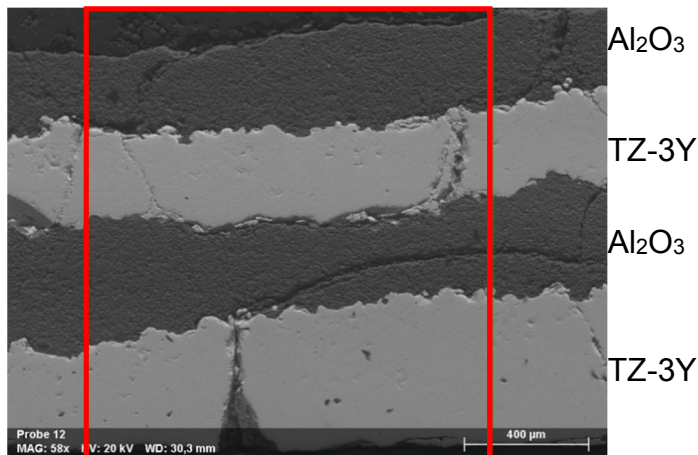


Abbildung 47 REM Aufnahme der Probe 12 bei 50-facher Vergrößerung, der EDX analysierte Ausschnitt wird hier als rote Markierung dargestellt

Die Abbildung 48 zeigt beispielhaft das EDX-Mapping der Probe 12. Hierbei wird das Aluminium (blau), Zirkon (rot) und Yttrium (gelb) abgebildet.

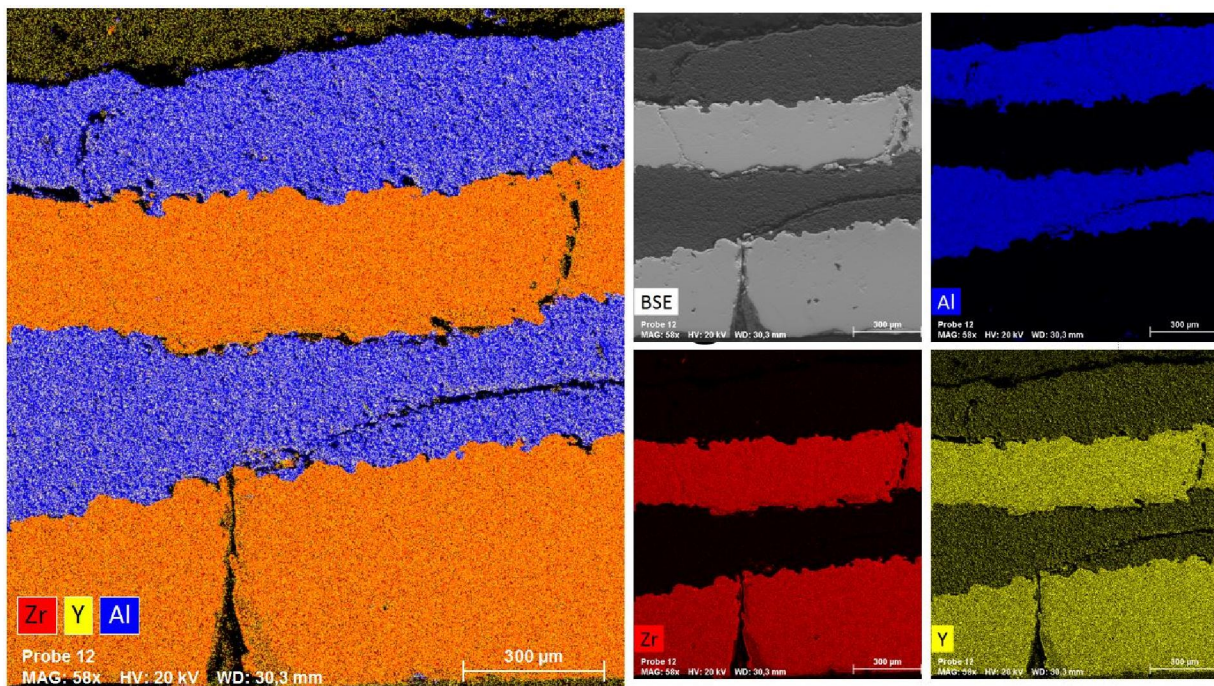


Abbildung 48 EDX Flächenanalyse der Probe 12; Al blau; Zirkon rot; Yttrium gelb

Die REM Aufnahme der Probe 12 (Abbildung 49) lässt deutlich die Grenzflächen sichtbar werden, diese werden in unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Rot umrandet ist der untersuchte Ausschnitt der Probe 12.

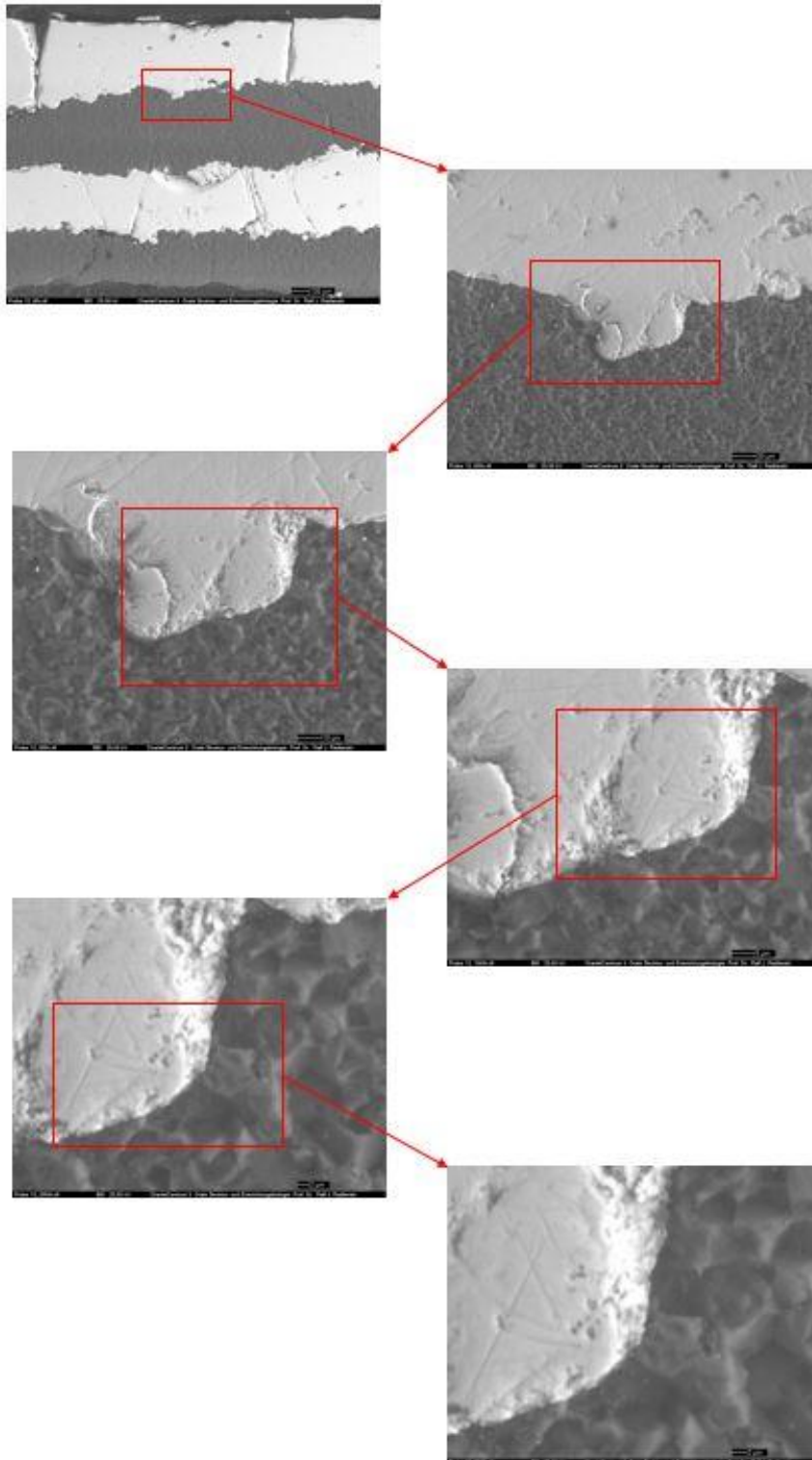


Abbildung 49 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzflächen der Probe 12; beginnend mit der Vergrößerung 60x, 400x, 800x, 1500x, 2000x und abschließend 2500x

Die Abbildung 50 zeigt exemplarisch eine REM-Übersichtsaufnahme der durch Slip-casting hergestellten Probe H, deutlich zu erkennen die Ausprägung von 7 Schichten.

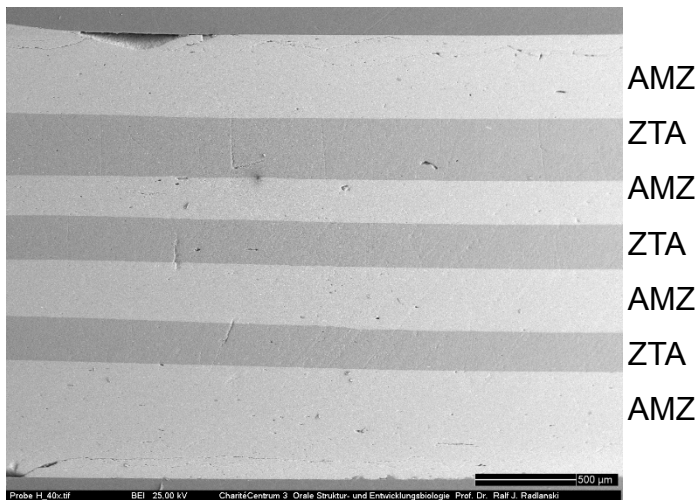


Abbildung 50 Übersichtsaufnahme im REM der Probe H, 7 Schichten, in 40-facher Vergrößerung

Aufgrund dieser Aufnahme wurden die Grenzflächen im Rasterelektronenmikroskop genauer untersucht, diese sind in der Abbildung 51 zu sehen. Rot markiert ist der untersuchte Ausschnitt der Probe H gekennzeichnet.

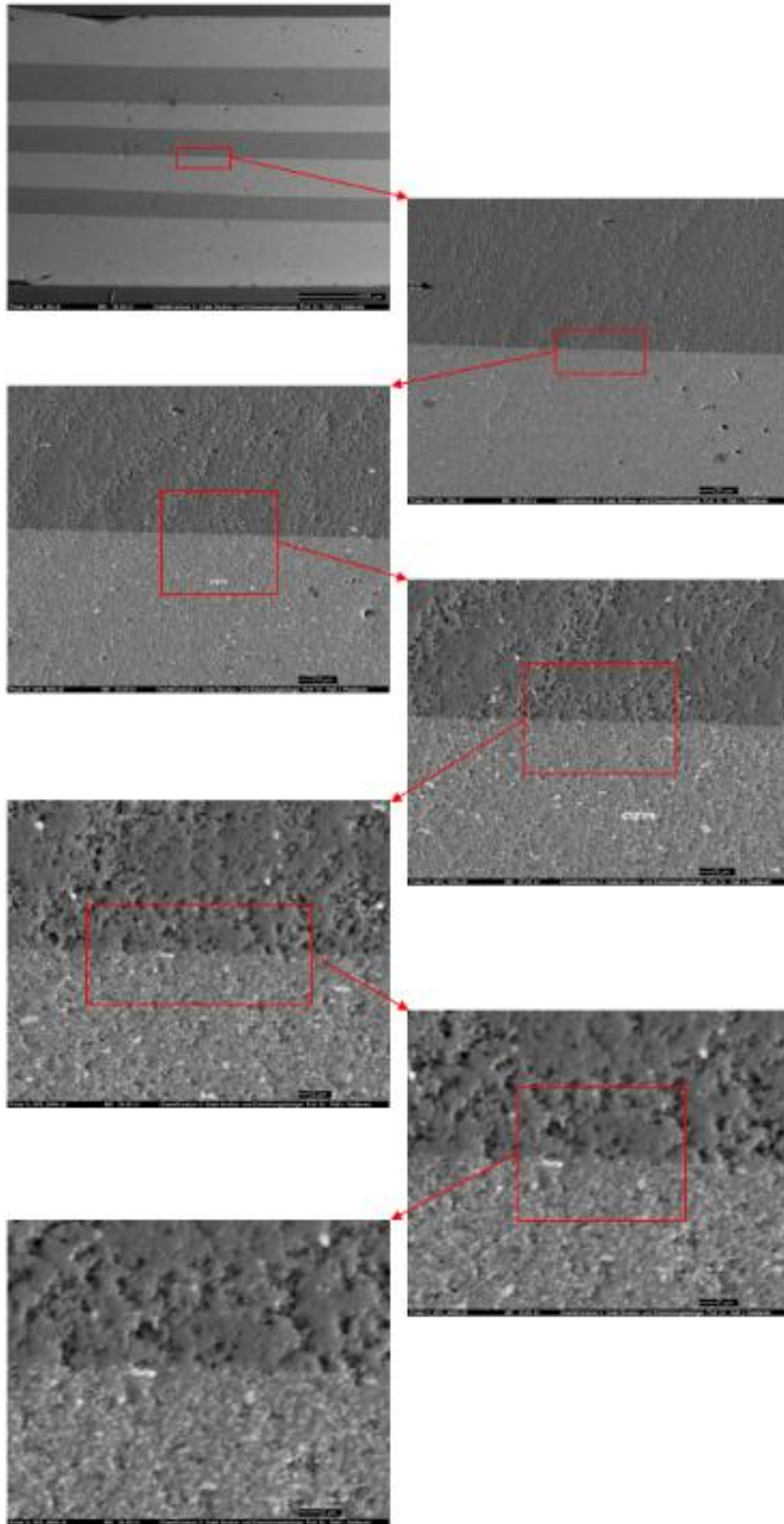


Abbildung 51 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche der Probe H; beginnend mit der Vergrößerung 40x, 250x, 500x, 1000x, 2000x, 2500x, 3000x und abschließend 3600x; rote Markierung = untersuchter Bereich

Im Anschluss an die Grenzflächenuntersuchung wurde die EDX- Analyse der Proben durchgeführt. In der Abbildung 52 wird die Messfläche für die Flächenanalyse der Slip-casting Probe H abgebildet.

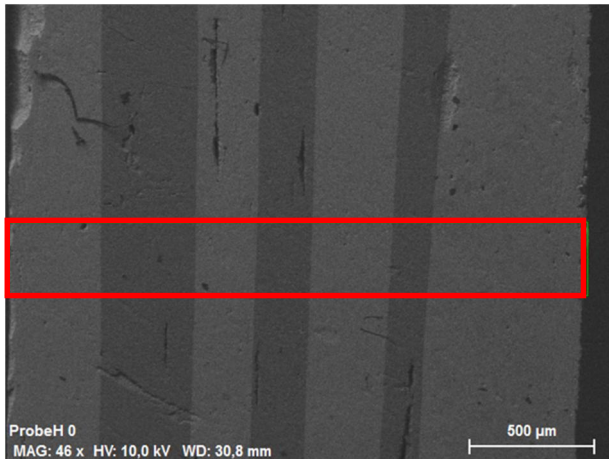


Abbildung 52 mit EDX analysierter Ausschnitt der Probe H

Die Abbildung 53 zeigt die dazugehörige Flächenanalyse des Querschliffes. Hier ist die Schichtung zu erkennen. Die blaue Schicht bildet das ZTA und die orange Schicht das AMZ ab. Deutlich zu erkennen, dass keine Vermischung der Schichten erfolgte.

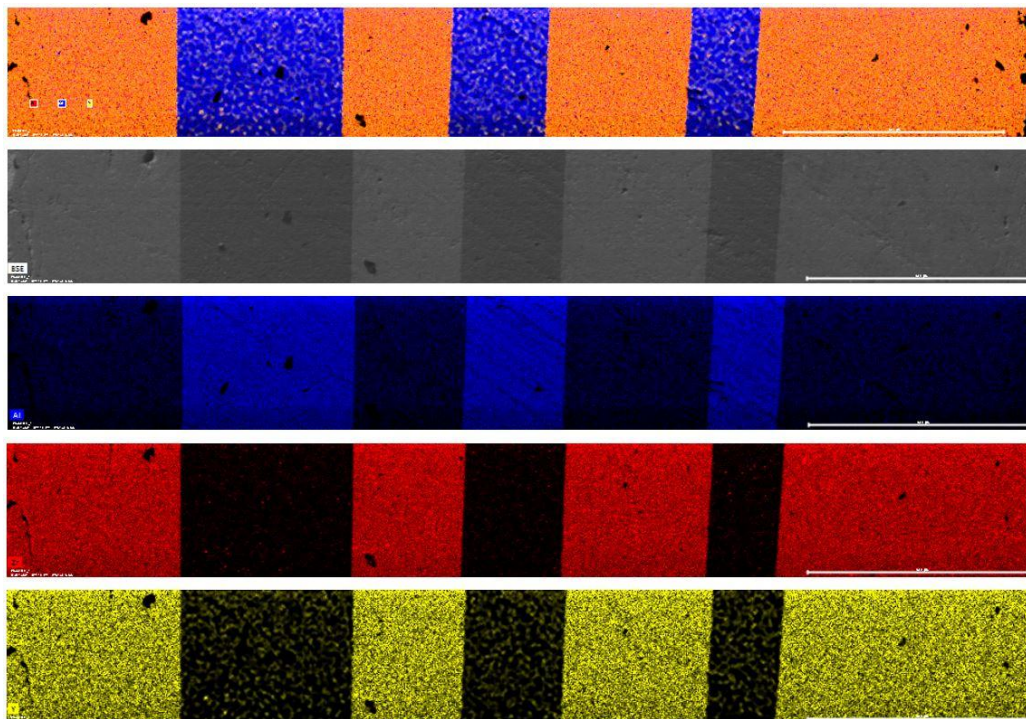


Abbildung 53 EDX Flächenanalyse der Probe H; Al blau; Zirkon rot; Yttrium gelb

Durch die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme wurden weitere Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop veranlasst. In diesem Fall wurde das Auflichtmikroskop Infinite Focus der Firma Alicona genutzt. Hier waren ebenfalls deutlich voneinander getrennte Schichten zu erkennen. Auf Grund dieser Tatsache wurde die Schichtstärke der Proben vermessen, zuerst die Gesamtbreite der Proben und anschließend die Stärke der einzelnen Schichten, beispielhaft an einer lichtmikroskopischen Aufnahme der Schlickergussprobe H veranschaulicht (Abbildung 53). Wie bei den Untersuchungen mit dem REM sind auch hier die 7 Schichten zu erkennen. Diese Probe weist eine Gesamtbreite von $2248,63 \mu\text{m} \pm 114,27 \mu\text{m}$ und Schichtstärken mit einer Breite zwischen 200 und $500 \mu\text{m}$ auf.

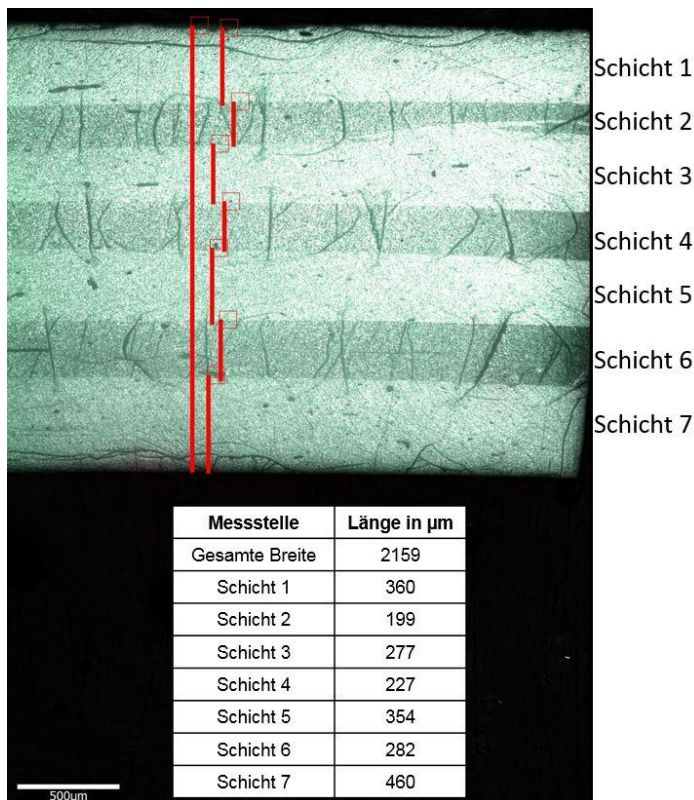


Abbildung 54 Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe H mit Beispiel Schichtmessung

Die Tabelle 13 gibt die Werte der Schichtstärkenmessung wieder. Hierbei wurden mehrere Messungen über den Querschliff der einzelnen Proben erstellt, um so einen Mittelwert der Gesamtbreite zu erhalten. Ebenfalls wurde in den verschiedenen Bildern die Breite der einzelnen Schichten ausgemessen.

Tabelle 13 Auflistung der gemessenen Gesamtbreite und einzelner Schichtstärken mit dem InfiniteFocus der Firma Alicona

Herstellungsverfahren	Probe	Gesamt Dicke [μm]		Einzelne Schichten [μm]
		Mittelwert	Standardab.	
Pressen	1	1898,25	$\pm 400,86$	100-1600
	2	1353,93	$\pm 169,98$	78-1400
	3A	2551,53	$\pm 374,89$	260-2000
	10	2662,10	$\pm 359,82$	750-2000
	11A	2499,08	$\pm 550,01$	250-1500
	12	1713,68	$\pm 431,65$	250-650
	13	1578,09	$\pm 163,53$	270-970
Slip-casting	3	1758,51	$\pm 170,95$	400-820
	9	1388,22	$\pm 59,69$	130-250
	A	937,91	$\pm 79,84$	155-400
	B	1980,89	$\pm 32,57$	200-900
	C	794,71	$\pm 35,83$	130-300
	D	1095,36	$\pm 74,09$	150-400
	E	1582,60	$\pm 49,19$	200-1000
	F	1618,72	$\pm 77,41$	100-800
	G	1929,63	$\pm 53,10$	120-410
	H	2248,63	$\pm 114,27$	200-500
	I	1843,37	$\pm 196,45$	100-500
	J	2418,42	$\pm 94,00$	50-600
	K	1381,77	$\pm 32,61$	50-650

6 Diskussion

Die Keramikproben im Rahmen dieser Arbeit wurden im Trockenpressverfahren sowie über die flüssige Route mit Schlickerguss in Gipsformen hergestellt.

Das Trockenpressverfahren teilt sich in die Arbeitsschritte, Befüllen der Form, Verdichtung und Formgebung sowie Entnahme des Presslings [14].

Das gleichmäßige Befüllen der Matrize gestaltete sich sehr schwierig. Der Zugang zur Form war sehr eng, was eine reproduzierbare Fertigung, insbesondere die Schichtproben betreffend, nicht zuließ.

Hinzukommt, dass während des Verdichtungsvorganges das Granulat auf ca. 50-60% seines ursprünglichen Volumens verdichtet wird [54]. Hierbei haben Faktoren, wie die Form, die Verteilung des eigentlichen Werkstoffs, der Restfeuchtigkeitsgehalt des Granulates sowie die Zugabe von Gleithilfsmitteln einen großen Einfluss auf die Qualität des Presslings [14].

Außerdem ist der Pressdruck im Hinblick auf die Qualität des Presslings zu berücksichtigen. So kommt es bei Drücken zwischen 5 – 20 MPa zur Teilchenumordnung, Verdichtung und Granulatdeformation, die im Pressling enthaltene Luft entweicht.

Eine daraus resultierende lokale Dichteinhomogenität, bzw. Dichtegradienten im Pressling können zu Spannungen führen, die im Verlaufe der Sinterung Risse bilden, oder gar den Pressling zerstören [14, 51].

Der bei diesen Untersuchungen für die Herstellung der Proben genutzte Druck lag bei 56 MPa, also oberhalb des o.g. Wertebereiches.

Das hat zu einer ausreichenden Verdichtung bei den Mischproben geführt. Bei den Schichtproben ist es offensichtlich trotz der Verdichtung nicht gelungen, eine zerstörungsfreie Entformung zu gewährleisten, was möglicherweise auf eine zu starke Granulatdeformation und zu niedrige Presszeit zurückzuführen sein könnte. Es kam zur Laminatbildung.

Ein weiteres Problem stellte die eingeschlossene Luft dar, die nach dem Entlasten zur Deckelbildung führte und die Proben teilweise zerstörte.

In der Abbildung 57 ist eine Probe zu sehen, die darauf hinweist, dass die Druckverteilung in der Form, wie in Abbildung 55 schematisch dargestellt, nicht homogen sondern inhomogen war, was zu Dichteunterschieden im Pressling führte und deutlich an den Bruchstücken der Probe zu beobachten ist.

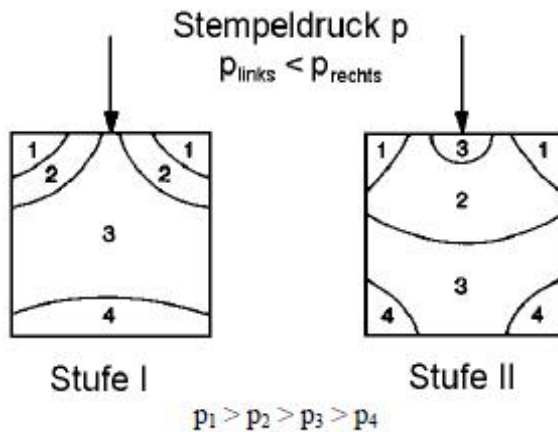


Abbildung 55 Druckverteilung bei der Pressformgebung (einseitige Stempelbewegung) [14]

„Gelingt es nicht, die in den Arbeitsmassen eingeschlossene komprimierte Luft während des Pressvorganges nach außen zu treiben, kommt es in jedem Fall am gepressten Formling infolge Rückverformung durch Expansion der komprimierten Luft und durch elastische Rückfederung zur Rissbildung oder zu Abplatzungen“ [48].

Häufige Fehler in gepressten Keramiken sind:

1. Deckelbildung (zu hohe Rückfederung)

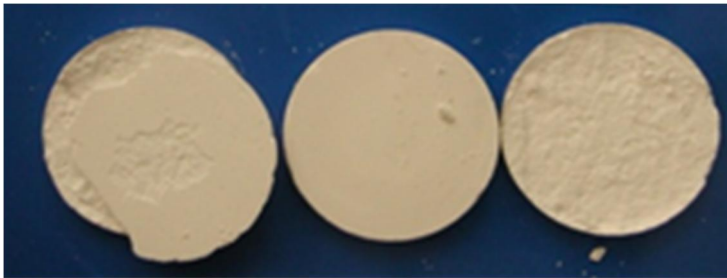


Abbildung 56 Deckelbildung

2. Ringbildung (Materialauftrag auf Stempel und Matrize)



Abbildung 57 Ringbildung

Eine falsche Pressweise kann sich oft mit ihren fehlerhaften Auswirkungen erst nach dem Trocknungs- oder Brennprozess zeigen, wie zum Beispiel im Falle der Probe 13 (Abbildung 57) [14].

Durch die Deformation der Granulate wird im Pulverhaufwerk elastische Energie gespeichert. Beim Lösen des Stempels vom Grünkörper wird dieser daher um ca. 0,5 bis 1 Vol-% größer. Dieses Rückfedern trennt den Pressling vom Stempel, kann aber auch je nach Pressdruck zu Rissbildung und Zerstörung des Presslings führen [14].

Nanopulver sind schlecht für die Formgebung durch Trockenpressen geeignet [94]. Die Pulver neigen, bedingt durch ihre großen Oberflächen unter dem Einfluss von Van-der-Waals Kräften, stark zu Agglomeration, was zu inhomogenen Grünkörpern führt [42].

Das Verpressen von Rohstoffen unterhalb von 1 μm führt zu unbefriedigenden Gründichten und Defekten nach dem Pressen [95].

Da auch die Kenntnisse über die Herstellung feststoffreicher Schlicker aus Pulvern mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich (1-100 nm) noch sehr gering sind [96], gestaltete sich die Herstellung geeigneter Schlicker ebenfalls sehr schwierig. Eine Verringerung der Partikelgröße in den Nanometerbereich hat eine Zunahme des effektiven Volumenanteils in der Dispersion und die Abnahme des durchschnittlichen Partikelabstandes zur Folge. Partikelabstand und Feststoffkonzentration sind aber wichtige Parameter, die sich auf das Fließverhalten eines Schlickers auswirken. Die Reduzierung der Partikelgröße führt zu einer Erhöhung der effektiven Feststoffkonzentration und damit zu einer Erhöhung der Viskosität [95, 96]. Mit abnehmender Partikelgröße wird es immer schwieriger, Schlicker mit hoher Feststoffkonzentration und gleichzeitig abnehmender Viskosität herzustellen. Kleinere Partikel führen bei gleichem Feststoffgehalt zu einem höheren Fließwiderstand, da eine größere Oberfläche zur erhöhten Wechselwirkung und Reibung im System führt. Analog dazu steigt die Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt der Suspension.

Bei der Verarbeitung keramischer Schlicker können durch das Einbringen von Luftblasen im Gefüge Schwachstellen erzeugt werden [97]. So können Luftblasen im Schlicker zu runden Poren im Gefüge führen. In Abhängigkeit von Größe und Verteilung der Poren beeinflussen sie die Festigkeit.

Nach der Optimierung der Schlicker, als Gemische aus Aluminium- und Zirkoniumdioxid, konnte über die flüssigkeitsbasierte Route mit deionisiertem Wasser ein gutes Fließverhalten als Folge einer optimalen Dispersion der Nano-Pulver ohne Agglomeration eingestellt und so insbesondere brauchbare Schichtproben hergestellt werden.

Die Sedimentation des Schlickers während des Trocknens kann zu Inhomogenitäten im Grünkörper führen, die sich im Gegensatz zu idealen Probekörpern in Dichteunterschieden bemerkbar machen sollten [96].

Jeder Werkstoff besitzt Fehler im Aufbau, daher weicht die tatsächliche von der theoretischen Dichte ab.

Da jedoch auch auf diesem Wege, insbesondere im Labor infolge von Lufteinschlüssen und Vermischungen bei der Schichtherstellung, Fehler nicht zu vermeiden sind, wurde über die Analyse der Dichte der Versuch unternommen, Rückschlüsse auf den Defektanteil zu ziehen.

Die Dichte für Aluminium- und Zirkoniumdioxid, sowie für Yttriumoxid aus der Literatur [98], sowie die gemessenen Dichtewerte an industriell gefertigten Proben und der für diese Untersuchungen hergestellten Proben sind in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14 Vergleich der Dichtewerte

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Literatur	3,45-3,99 g/cm ³	3,5-5,9 g/cm ³	5,046-6,05 g/cm ³
Referenzmessung	3,9 g/cm ³	5,99 g/cm ³ (HIP)	6,04 g/cm ³ (DC-Zirkon 3YZ)
theoret.berechnete Dichte der Proben	3,93-3,94 g/cm ³	5,7-6,05 g/cm ³	

Die Dichte der durch Trockenpressen hergestellten Proben lag zwischen 2,32-5,77 g/cm³. Für die Slip-casting Proben ergaben sich Werte zwischen 3,99-5,11 g/cm³. Die durch Trockenpressen hergestellten Proben weisen eine geringere Dichte auf, besonders auffällig die Probe 13. Hier traten u.a. die Problematik der ungleichmäßigen Dichteverteilung und die Zerstörung des Presslings auf. Ein Grund für die Zerstörung der Proben könnte die zu geringe Verdichtung beim Pressen und der dadurch bedingte Lufteinschluss sein. An den gemessenen und theoretisch berechneten Dichtewerten von Probe 1 und 10 ist die Problematik der ungleichen Dichteverteilung zu erkennen.

Probe 1 weist eine Zunahme der gemessenen Dichte gegenüber der theoretisch berechneten Dichte auf, hierbei kann es sich um Verunreinigung in der Probe handeln, welche z.B. durch den zugesetzten Zucker entstanden sind. Probe 10 hingegen weist bei gleicher theoretischer Dichte eine geringere gemessene Dichte auf, das könnte ein Zeichen für eine nicht gleichmäßige Verdichtung des Granulates sein, welche zu einer höheren Porosität in der gesinterten Probe führte.

Die gemessenen und theoretisch berechneten Dichten der Slip-casting Proben weichen dagegen nur gering voneinander ab. Die Porosität liegt zwischen 0% und maximal 7%, lediglich die Probe 3 (Abbildung 58) fällt durch eine deutlich geringere gemessene Dichte auf, die Porosität liegt bei 25%. Diese Probe wurde noch mit dem nicht optimierten 70%-igen Schlicker hergestellt. Ein großer Nachteil bei der Verarbeitung dieses Schlickers war die schlechte Fließfähigkeit, was zu Agglomeraten geführt haben kann und daher nach dem Trocknen zu Inhomogenitäten, die im Gefüge als Schwachstellen wirken.

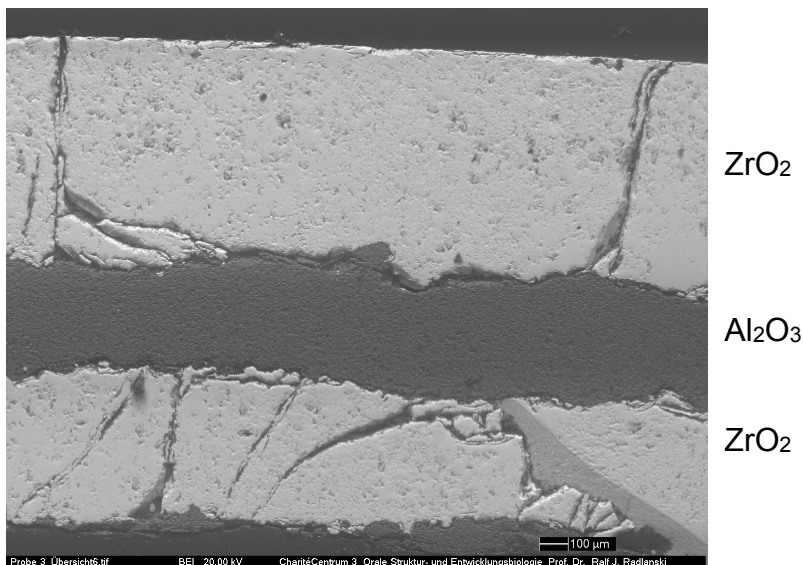


Abbildung 58 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme Probe 3; 50-facher Vergrößerung, 3 Schichten

An Hand des Vergleichs der gemessenen und theoretischen Dichte kann gesagt werden, dass das Verpressen von Nano-Pulvern mit Korngrößen unterhalb von 1 µm zu unbefriedigenden Gründichten und Defekten nach dem Pressen führt. Dies stellte sich auch deutlich bei den gemessenen Vickershärten dar. Für die gepressten Proben sind geringere Vickershärten messbar, wie in der Literatur angegeben. Die gemessenen Werte liegen zwischen 5 und 15 GPa, wobei z.B. von der Fa. Ceramtec Werte von 17 GPa angegeben werden [99]. Auffällig ist dabei die Probe 2, die mit 5 GPa eine deutlich geringere Härte

aufweist, als die Probe 1 und Probe 11A. Der Unterschied zwischen den Proben ist, dass Probe 2 Salz in der Al_2O_3 -Schicht enthält. Offensichtlich führt der Zusatz von Salz dazu, dass beim Verpressen die Restfeuchtigkeit aufgenommen wird und die Verbindung der beiden Schichten durch Umorientierung der Partikel und Partikeldeformation verhindert wird. Allerdings ist die deutlich geringere Dichte in den gebrannten Scherben nicht damit erklärbar. Die geringere Dichte kann auf eine Nano-Porosität zurückgeführt werden, das müsste in weiteren Untersuchungen geprüft werden.

Über die flüssigkeitsbasierte Route können Keramiken mit hohen Festigkeiten erzielt werden, sie liegen in dem Bereich, der in der Literatur [99] angegebenen ist, zwischen 14 und 23 GPa.

Der Vergleich der Härtewerte in den Grenzbereichen zwischen den Schichten ist insofern interessant, als dass die Proben mit 5 Schichten im Vergleich zu denen bestehend aus 7 Schichten in allen gemessenen Punkten bzw. in den Grenzbereichen geringere Werte aufwiesen (siehe Abbildung 59).

Damit wurde eigentlich nicht gerechnet. Zu vermuten ist, da auch die Trocknungszeiten und die Schlickeransätze gleich waren, dass das zusätzliche Auftragen von Schlickerlösung zu einer zusätzlichen Verdichtung der darunterliegenden Schichten führt. Dies sollte in weiterführenden Untersuchungen geprüft werden.

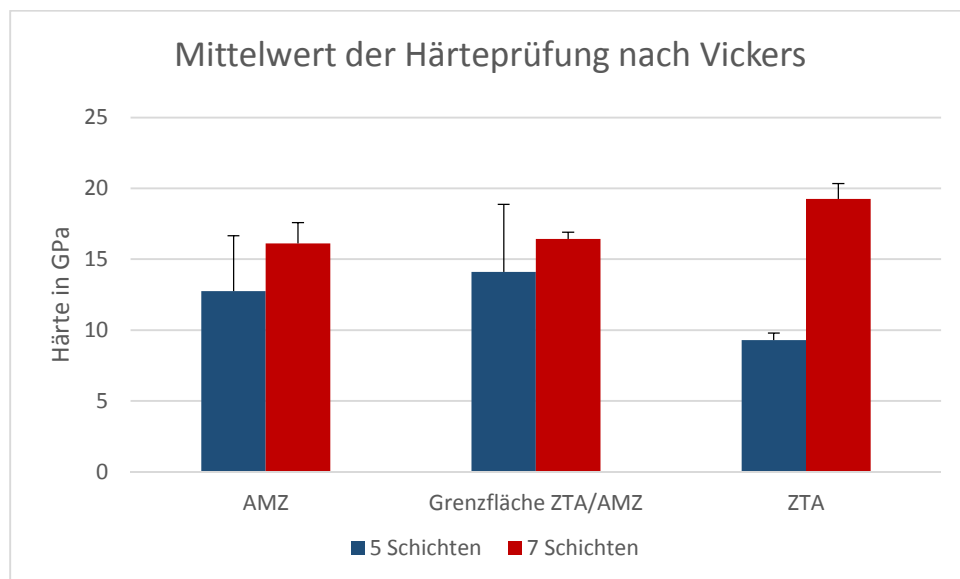


Abbildung 59 Vergleich der Slip-casting Härtewerte von 5 und 7 Schichten

Stellt man nun die errechnete Porosität den gemessenen Härtewerten gegenüber, zeigt sich, dass die Porosität einen Einfluss auf die Härte hat. Bei den Proben mit der geringeren Porosität sind die Härtewerte höher, wie an den Schichtproben aus der Schlickerserie (siehe Abbildung 60), zu sehen. Interessanterweise spiegelt sich die signifikant geringere Härte der Probe 2 nicht in einer adäquat dazu zu erwartenden Porosität dar, was weiter untersucht werden sollte.

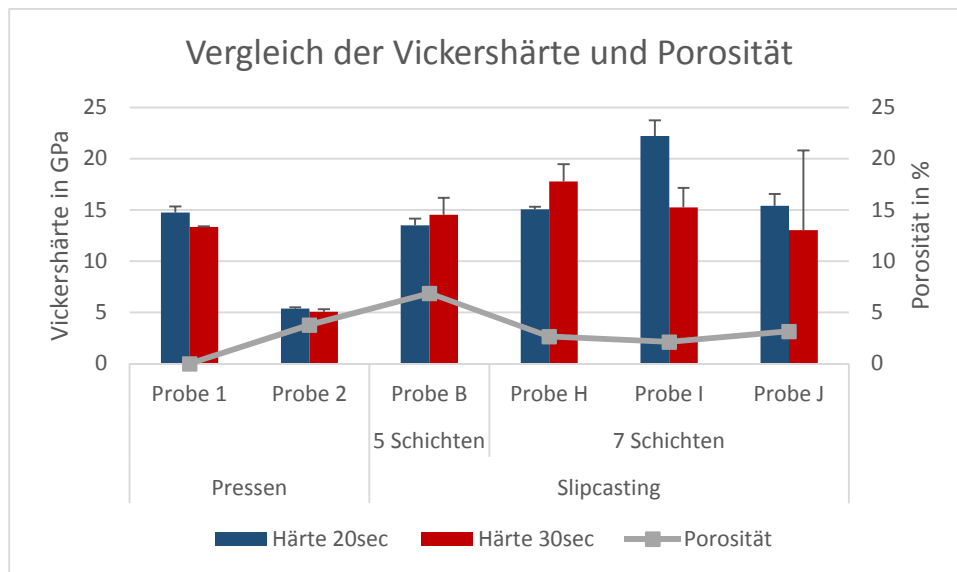


Abbildung 60 Vergleich Härte und Porosität

Bei der Strukturanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten sich bei den durch Pressen hergestellten Mischproben nur geringe Unterschiede. Die Proben ohne Zusätze wiesen weniger Porositäten auf, als die Probe mit dem Zusatz (siehe Tabelle 12). In der Abbildung 61 sind deutlich die Schwierigkeiten zu erkennen, die beim Verpressen von trockenen Nanopulvern in Schichten ohne Bindemittel auftreten. Die Pulver lassen sich nur sehr schwer übereinander schichten, durch die unterschiedliche Partikelgröße von Al_2O_3 (100 bis 150 nm) und ZrO_2 (20 nm) kommt es zu keiner spannungsfreien Schichtenausbildung. Die Proben entformen sich oft schon bei der Entnahme aus der Presse oder "springen" während des Sinterns auseinander.

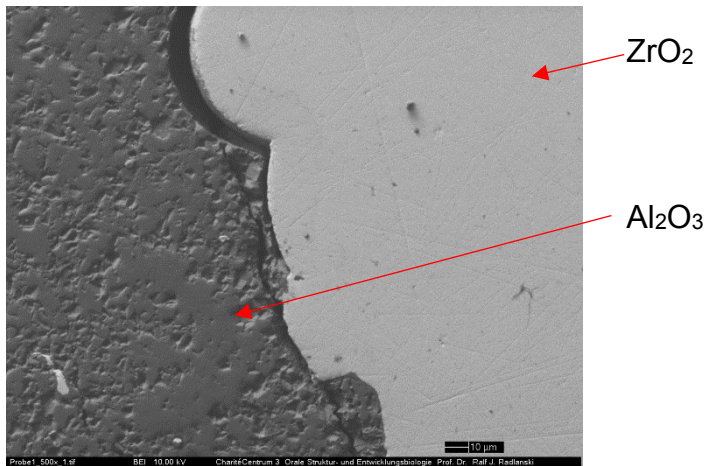


Abbildung 61 Aufnahme der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ der gepressten Probe 1 mit dem REM bei 500-facher Vergrößerung

Eigentlich wurde erwartet, dass die Schichten aus den kleineren Pulverfraktionen (ZrO_2) im Verlaufe des Pressvorgangs und durch die sehr hohen Drücke so an die Unterlage-schicht (Al_2O_3) angepresst wird, dass eine innige Verbindung durch Umorientierung und Gefügedeformation erreicht wird. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch Spannungssprünge in den Zirkoniumdioxid-Schichten. Die Aluminiumoxid-Schichten sind eher intakt. Als Ursache für das Auseinanderspringen der Proben nach dem Sintern darf der große Unterschied zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten von $6,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Al_2O_3 und von $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für TZ-3Y nicht vernachlässigt werden. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Sprünge an den Grenzflächen zur Aluminiumoxid-schicht abgeleitet werden und nicht in die Al_2O_3 -Schicht übergehen. Das ist beispielhaft in Abbildung 62 zu erkennen.

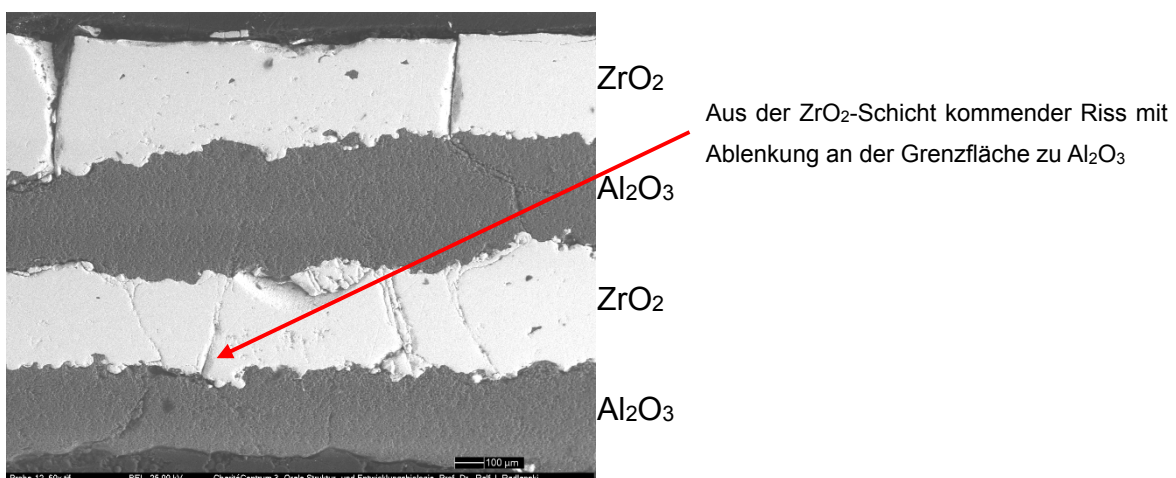


Abbildung 62 REM Übersichtsaufnahme der Probe 12 bei 60-facher Vergrößerung, bestehend aus 4 Schichten

Die Zugabe niedrigschmelzender Verbindungen, wie zum Beispiel Zucker, erwies sich als nicht praktikabel, da diese beim Sintern nicht vollständig ausbrennen. Es bleibt Kohlenstoff zurück, dieser wirkt als Trennmittel (Abbildung 63).

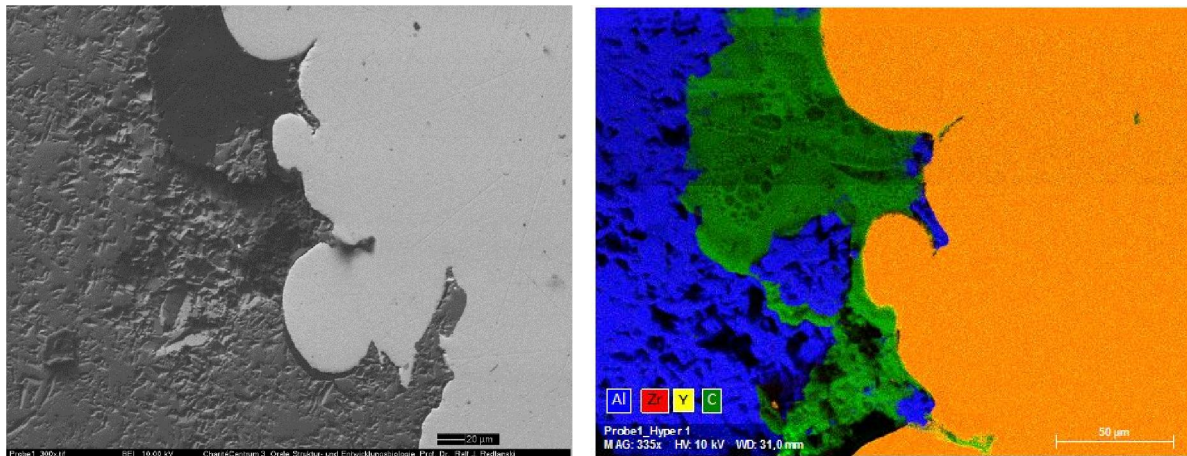


Abbildung 63 Aufnahme der Grenzfläche der gepressten Probe 1 mit dem REM bei 300-facher Vergrößerung; EDX-Analyse an der Grenzfläche (Al blau; Zirkon rot; Yttrium gelb und Kohlenstoff grün), hier erkennt man anhand der Kohlenstoff-Konzentration das der Zucker nicht aus gebrannt ist

Die Strukturanalyse der Slip-casting Proben zeigt intakte, stabile Grenzflächen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Schichten voneinander abgegrenzt sind (Abbildung 64). Es kommt zu keiner Vermischung der Schlicker während der Scherbenbildung in der Gipsform.

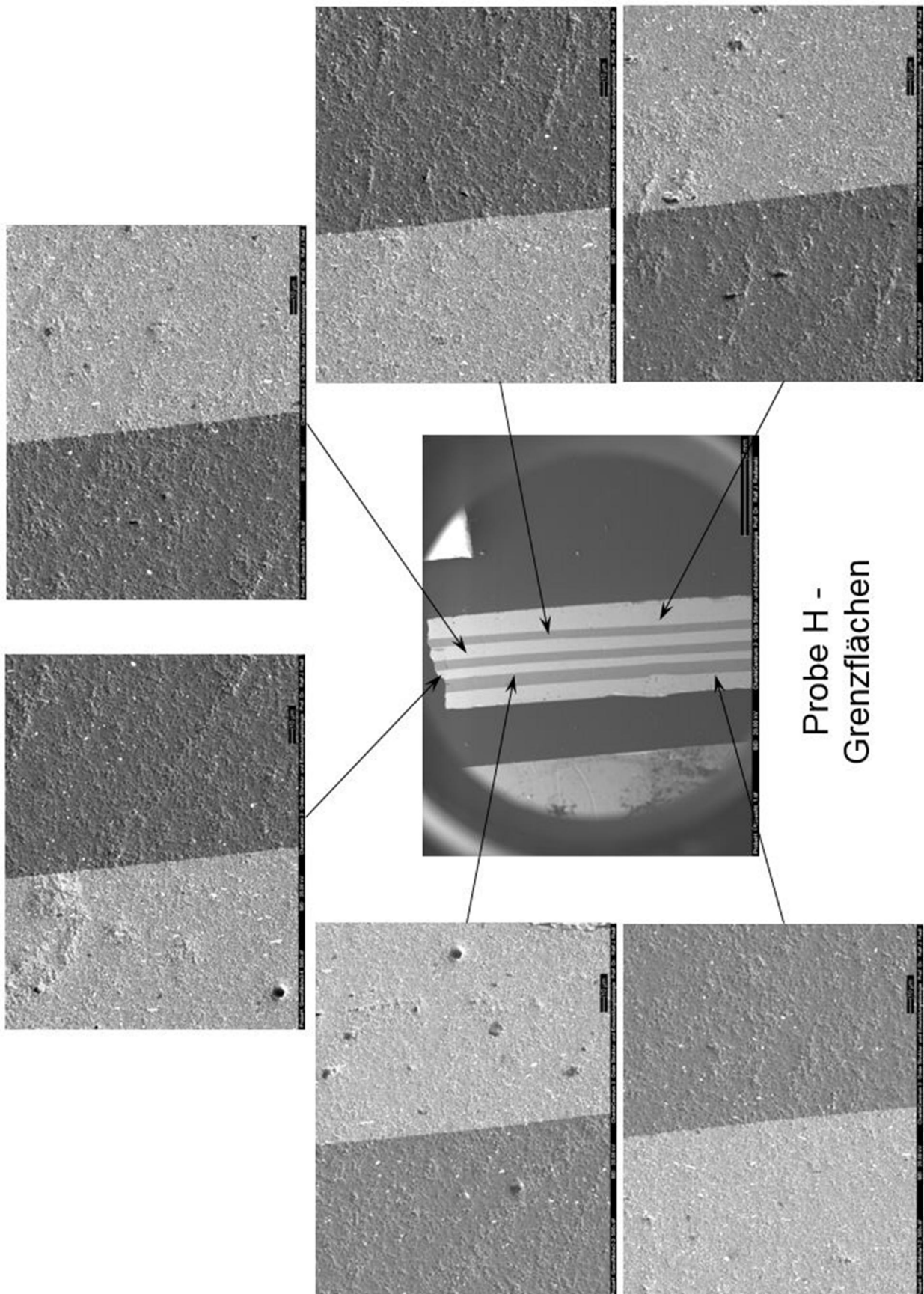


Abbildung 64 REM-Aufnahme der Grenzflächen der Probe H; Übersichtsaufnahme mit 10-facher Vergrößerung, Darstellung der Grenzflächen mit 200-facher Vergrößerung

Die lichtmikroskopische Untersuchung der gepressten Proben zeigt, dass es zu Spannungen in den einzelnen Schichten kam (Abbildung 65). Des Weiteren konnten Abplatzungen an der Oberfläche beobachtet werden, sowie das Abtrennen der oberen Schicht vom Grünkörper beim Entfernen aus der Matrize, wohingegen bei den Slip-casting Proben eine deutliche Abgrenzung der Schichten auch im Lichtmikroskop zu erkennen war (Abbildung 66).



Abbildung 65 lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Keyence VHX-5000 der Probe 12 in 100-facher Vergrößerung



Abbildung 66 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Keyence VHX-5000 der Probe I in 100-facher Vergrößerung

Der Grund für die Unterschiede zwischen den gepressten und den Slip-casting Proben liegt in der Herstellung der Proben bedingt. Bei den gepressten Proben wurde mit trockenen Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße gearbeitet, welches zu Problemen führt. Beim uniaxialen Pressen kommt es mit zunehmender Verdichtung während des Pressvorganges im Gegensatz zur Nasspresstechnik nicht zum Fließen und plastischen Verformen der Arbeitsmasse, sondern die einzelnen Masseteilchen verschieben sich gleitend gegeneinander mit unterschiedlichen Wegen in Abhängigkeit von der Lage zum bewegten Stempel. Bereits im unteren Druckbereich sind die Gleit- und Umordnungsvorgänge nahezu abgeschlossen. Zu Beginn des Pressvorganges und bei einem großen Höhen-Durchmesser-Verhältnis in der Matrize dominiert die äußere Reibung, so dass der Druckfortpflanzung in der Mitte der Matrize der geringste Widerstand entgegenwirkt und damit die Verdichtung dort am größten ist. [48]

Die beim Slip-casting verwendeten Suspensionen wiesen eine geringe Viskosität (hohe Fließfähigkeit) auf, was zu homogenen Scherben führt. Abbildung 67 zeigt eine nahezu ideale Grenzflächenausbildung. Somit kann gesagt werden, dass keine Spannungen, trotz unterschiedlicher Partikelgrößen der Ausgangsmaterialien, auftreten.

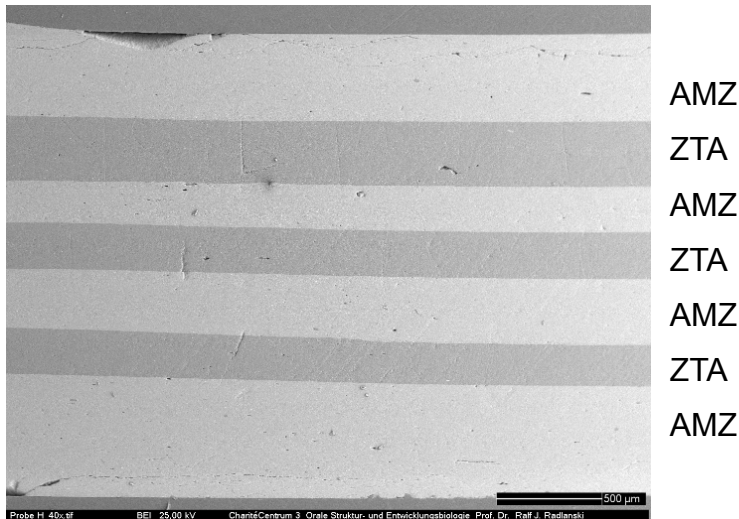


Abbildung 67 Übersichtsaufnahme im REM der Probe H, 7 Schichten, in 40-facher Vergrößerung

Ein niedriger Feststoffanteil verursacht aber eine höhere Schwindung und erhöhte Rissbildungsgefahr während der Trocknung und des anschließenden Sinterprozesses [100], was durch eine entsprechend lange Trocknungszeit ausgeglichen werden kann und im Verlaufe dieser Untersuchungen sichtbar wurde, da in den verschiedenen Serien außerdem unterschiedlich lange Trocknungszeiten genutzt wurden.

Interessanterweise entstehen durch den gewählten Schlickerprozess unter Einsatz von AMZ und ZTA, hergestellt aus Nano-Pulvern mit unterschiedlicher Korngröße, Misch-Schichtstrukturen, die stabile Grenzflächen zwischen den Schichten aufweisen und im Zuge des Sinterprozesses, trotz unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) stabil bleiben.

6.1 Schlussfolgerungen

Trotz der Vielfalt vollkeramischer Systeme zur Herstellung ästhetischer metallfreier Restaurationen hat bislang kein Verfahren sämtliche physikalisch-chemischen, klinischen und verarbeitungstechnischen Anforderungen derart erfüllt, dass von voraussagbaren Langzeitresultaten ausgegangen werden kann. Oxidkeramiken lassen sich schwierig verarbeiten. Die Optimierung der Herstellung von Dentalkeramiken liegt daher im Zentrum des Interesses und ist Gegenstand vieler Forschungsgruppen.

Durch die Weiterentwicklung von ZTA-Keramiken soll die Risszähigkeit gesteigert und das Festigkeitsniveau erhöht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die gewonnenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen am Dentin zu nutzen, um in spröden Dentalkeramiken vergleichbare hierarchische Mikrostrukturen zu erzeugen. Geplant war, Dispersionskeramiken auf Basis von nanoskaligem Al_2O_3 und ZrO_2 herzustellen und durch Kombination unterschiedlicher Schichten hierarchische Strukturen zu erhalten. Darüber hinaus sollte durch den Zusatz von niedrig schmelzenden Verbindungen (wie z.B. Zucker), welche beim Sintern zersetzt werden, Mikro-Porositäten in den Keramiken erzeugt werden.

Bei der Auswertung der Proben zeigte sich, dass die Dichte der durch Trockenpressen hergestellten Mischproben und der geschichteten Slip-casting Proben annähernd gleich ist. Die mit der Trockenpresse produzierten geschichteten Keramikstrukturen hingegen weisen geringere Dichten auf.

Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass die Porosität bei den Schlickerguss-Proben deutlich geringer ist.

Es zeigte sich, dass im Slip-casting-Verfahren geschichtete Proben wie auch Mischproben aus Keramik mit verschiedenen Ausgangspartikeldurchmesser reproduzierbar hergestellt werden können. Somit scheint es möglich, zahnärztliche Konstruktionen unter Nutzung der gefundenen Effekte mit einer höheren Rissfestigkeit auszustatten.

Unter Berücksichtigung der Grenzen der Untersuchung können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Schlickeransatz für die Slip-casting Methode können keramische Proben mit Schichtstrukturen reproduzierbar hergestellt werden.
- Sie zeichnen sich durch eine stabile Verbindung zwischen den Schichten und Spannungsfreiheit in der gesamten Probe aus.
- Es werden Mikroporositäten eingebaut, die in den Dichtemessungen nachweisbar sind.
- Die Verarbeitung trockener Pulver in der Presse ist nach wie vor problematisch und führte zu keinen intakten Prüfkörpern mit Schichtstrukturen.
- Die Erzeugung gezielter Porositäten durch Einbringung niedrigschmelzender Verbindungen, wie Zucker und Salz, gelang nicht.

Die so hergestellten Strukturen scheinen interessant für den Einsatz in zahnärztlichen Konstruktionen, da so die bisher im Einsatz befindlichen keramischen Materialien im Hinblick auf ihre mehr oder weniger geringe Rissfestigkeit durch Schichtsysteme aus verschiedenen Keramiken ersetzt werden können.

7 Zusammenfassung

Der Wunsch der Patienten nach „unsichtbaren“ Restaurationen steigt, daher wird zurzeit sehr intensiv daran gearbeitet, die mechanischen Eigenschaften von Keramiken zu verbessern. Die Verwendung von vollkeramischem Zahnersatz stellt hohe Anforderungen an das Material, seine Härte und chemische Beständigkeit. Hinzu kommt heute eine substanzschonende Behandlungstechnik. Daher wird die Weiterentwicklung dieser Materialien kontinuierlich wichtiger werden. Aus zahntechnischen Gesichtspunkten wird es immer interessanter, eine vollkeramische Versorgung ohne ästhetische oder Stabilitätskompromisse aus einem Werkstoff herstellen zu können.

Voraussetzungen für die erfolgreiche Herstellung von Keramikproben sind die richtigen Ausgangsmaterialien und ein geeignetes Fertigungsverfahren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dicht gesinterte Keramiken mit der Trockenpresse und dem Verfahren des Schlickerguss in Gipsformen hergestellt. Zudem sollten durch den Zusatz von niedrig schmelzenden Verbindungen, welche beim Sintern nahezu rückstandslos verdampfen, Mikro-Porositäten in den Keramiken erzeugt werden.

Zur Herstellung von Dispersionskeramiken wird oft eine flüssige Route gewählt, da hierbei eine sehr gute Homogenisierung der keramischen Partikel erreicht werden kann. Hierzu wurden aus nanoskaligen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulvern gießfähige Schlicker hergestellt. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der optimalen Einstellung des Schlickers zu.

Die Herstellung der keramischen Schichten ohne Zugabe von Zusätzen, wie z.B. Binder, gestaltete sich schwierig, da die Grünkörper anfänglich eine geringe Formstabilität aufwiesen und sich schlecht von der Unterlage lösten.

Nach dem Sinterprozess bei 1530°C wurden die Probenkörper einigen Tests unterzogen. Es erfolgte die Ausmessung der Schichtstärken, die Messung der Dichte und Porosität, sowie das Setzen von Vickers-Härteeindrücken. Diese wurden lichtmikroskopisch ausgemessen und aus den gewonnenen Parametern die Vickers-Härte errechnet.

Die mikroskopischen Untersuchungen an Grenzflächen der geschichteten Keramikproben zeigten, dass die Verbindung sehr kompakt und stabil ist.

Es ist nicht möglich, die Bildung mikrostruktureller Gefügedefekte im Verlauf der Herstellung und Bearbeitung von Keramik vollständig zu vermeiden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Herstellung hierarchisch strukturierter stabiler Keramikbauteile

möglich ist. Mischungen, wie schon bekannt, aber auch Schichten aus verschiedenen Keramiken sind herstellbar. Interessanterweise entstanden bei den Schichtungen unterschiedlicher Ausgangsmaterialien (ZrO_2 , Al_2O_3) mit unterschiedlichen Korngrößen sehr stabile spannungsfreie Verbundstrukturen.

Die Schichtung von verschiedenen Keramiken scheint ein viel versprechender Ansatz für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Hochleistungskeramiken zu sein, um die hohen mechanischen Anforderungen zu erfüllen, die für medizinische Anwendungen notwendig sind.

Vielleicht wird es möglich, durch gezielte Einlagerung definierter Poren in die Schichten neue Keramiken biomimetisch zu erzeugen, die genau an den Stellen verstärkt werden, die am stärksten beansprucht werden, was heute noch nicht realisierbar ist.

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Federlin, W. Geurtsen und B. Haller, „Zahnfarbene Restaurationen aus Keramik: Inlays, Teilkronen und Veneers,“ Wissenschaftliche Stellungnahme DGZMK, 2007.
- [2] F. Filser, H. Lüthy und P. Kocher, „Vollkeramischer Zahnersatz im Seitenzahnbereich,“ Quintessenz Zahntechnik, Nr. 28, pp. 48-60, 2002.
- [3] R. Luthardt, H. Rudolph und O. Sandkuhl, „Aktuelle CAD/CAM-Systeme zur Herstellung von keramischen Zahnesatz,“ ZWR, Nr. 110, pp. 747-754;797-802, 2001.
- [4] M. Wey, „Wissenschaftliche Dokumentation IPS Empress 2 Wiss.Dienst,F&E Ivoclar,“ 1997.
- [5] L. Pröbster und M. Kern, „Zirkoniumdioxid-Monolithen - ein Faszinosum?,“ DZW ZahnTechnik, pp. 6-7; 12, 2012.
- [6] P. Pospiech, „Klinische und technische Erfahrung mit Vollkeramik.,“ dentalpraxis, Nr. 9/19, pp. 255-257, 2002.
- [7] K. W. Bieniek und H. Spiekermann, „Innovative vollkeramische Kronen- und Brückensysteme - Eine kritische Bewertung,“ Quintessenz, Nr. 44, pp. 42-529; 689-697, 1993.
- [8] W. Borgmann, „Zirkoniumdioxid - jetzt und in der Zukunft,“ Nr. 12/111, 2011.
- [9] J. D. Preston, „Perspektiven der Dentalkeramik. Bericht vom vierten Internationalen Karamik Symposium.,“ Quintessenz Verlag, 1989.
- [10] P. Pospiech, „Klinische Bewährung von Zirkoniumdioxid- Praxisreife erlangt?,“ Quintessenz- Zahntechnik, Nr. 37, pp. 162-164, 2011.
- [11] G. Bär, „Zirkonoxid kritisch betrachtet,“ Das Int. Zahntechnik Magazin, 2007.
- [12] K. Eichner und H. F. Kappert, Zahnärztliche Werkstoffkunde und ihre Verarbeitung: 1. Grundlagen und Verarbeitung, Thieme Verlag, 2005.
- [13] A. Hohmann und W. Hielscher, „Lehrbuch der Zahntechnik,“ in Band 3, Quintessenz Verlag, 2003, pp. 372-417.
- [14] L. J. Gauckler, „Nichtmetallische Werkstoffe, Herstellung von Keramik,“ in Band 1 und 2, ETH-Zürich, 2000/2001.

-
- [15] N. Reuling und G. K. Siebert, „Keramische Werkstoff - Entwicklungsstand und Bedeutung,“ *DentLab*, Nr. 37, pp. 67-71, 1989.
- [16] H. F. Kappert und M. Krah, „Keramiken - Eine Übersicht,“ *Quintessenz Zahntech*, Nr. 27, pp. 668-704, 2001.
- [17] J. R. Strub, J. C. Türp und S. Witkowski, „Curriculum Prothetik Band I-III; 3. Auflage,“ *Quintessenz Verlag*, 2005, pp. 43-61.
- [18] T. Kerler, *In-vitro-Untersuchungen zum Einfluss der Verblendkeramik auf die Bruchfestigkeit von Zirkoniumdioxidrestorationen*, München: Diss., 2005.
- [19] G. Spur, „Keramikbearbeitung - Schleifen, Honen, Läppen, abtragen,“ *Carl Hanser Verlag*, 1989.
- [20] P. Pospiech und J. Tinschert, „Keramik - Vollkeramik,“ in *Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme*, 3M Espe, 2004.
- [21] P. Pospiech, „Materialien für die CAD/CAM-Technik: Die Qual der Wahl,“ *ZMK*, Nr. 5, p. 254, 2014.
- [22] S. Rinke und R. Jenatschke, „Neue Perspektiven in der Anwendung vollkeramischer Seitenzahnrestorationen auf Zirkonoxidbasis,“ *Quintessenz*, Nr. 52, pp. 1151-1159, 2001.
- [23] F. Filser, P. Kocher und F. Weibel, „Zuverlässigkeit und Festigkeit vollkeramischen Zahnersatzes hergestellt im DCM - Verfahren,“ *int J Comp Dent*, Nr. 4, pp. 89-106, 2001.
- [24] E. M. Brick, H. Rudolph und R. G. Luthardt, „Einsatz von Nanokeramik für Kronengerüste,“ *ZWR*, Nr. 3, 2003.
- [25] J. Helbig und U. Schönholzer, „Grundzüge der Keramik,“ in *Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I*, ETH Zürich, 2001.
- [26] R. Hickel und K. H. Kunzelmann, *Keramikinlays und Veneers*, Hanser Verlag, 1997.
- [27] C. Chan und H. Weber, „Plaque retention on teeth restored with full- ceramic crowns: A comparative study,“ *Prosthet Dent*, Nr. 56, pp. 666-671, 1986.
- [28] H. Hauptmann, D. Suttor und S. Frank, „Material properties of all ceramic zirconia prostheses,“ *JdentRes*, Nr. 79, p. 507, 2000.

- [29] S. Rinke, A. Huls und I. Jahn, „Marginal accuracy and fracture strength of conventional and copymilled all ceramic crowns,“ *Int J Prosthodont*, Nr. 8(4), pp. 303-310, 1995.
- [30] F. Kerkhof, „Grundlagen der Festigkeit und des Bruchverhaltens von keramischen Werkstoffen,“ in *Handbuch der Keramik*, Schmid Verlag, 1982.
- [31] R. Marx, „Moderne keramische Werkstoffe für ästhetische Restaurationen, Verstärkungen und Bruchzähigkeit,“ *DtschZahnärztlZ*, Nr. 48, pp. 229-236, 1993.
- [32] „Brevier Technischer Keramik - Eigenschaften,“ [Online]. Available: www.keramverband.de/brevier_dt/brevier.htm. [Zugriff am 31 08 2016].
- [33] K. W. Bieniek und R. Marx, „Die mechanische Belastbarkeit neuer vollkeramischer Kronen- und Brückenmaterialien,“ *SchweizMonatsschrZahnmed*, Nr. 104, pp. 284-289, 1994.
- [34] R. Luthardt und R. Musil, „CAD/CAM- gefertigte Kronengerüste aus Zirkonoxid-Keramik,“ *DtschZahnärztlZ*, Nr. 52, pp. 380- 384, 1997.
- [35] M. Stephan und A. Corten, „Aluminiumoxid- der Korund,“ *Quintessenz Zahntech*, Nr. 30, pp. 128-133, 2004.
- [36] H. Heuschkel und K. Muche, *ABC Keramik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974.
- [37] J. Tinschert. [Online]. Available: www.yumpu.com/de/document/view/14206191/zirkonoxidkeramik-1te-zahnarztmeinungde. [Zugriff am 31 08 2016].
- [38] P. Pospiech, *Think ceramics! Vollkeramische Restaurationen: Theorie, Praxis und Langzeitbewahrung.*, München, 2001.
- [39] [Online]. Available: www.arbeitsgruppe-vollkeramik-muenchen.de/index.php?id=de. [Zugriff am 27 07 2015].
- [40] J. Tinschert, G. Natt und B. Doose, „Seitenzahnbrücken aus hochfester Strukturkeramik,“ *DtschZahnärztlZ*, Nr. 54, pp. 545-550, 1999.
- [41] H. Mostetzky, *Formgebung in der Keramik*, Handbuch der Keramik, Freiburg: Verlag Schmid GmbH, 1978.
- [42] W. Schulle, „Grundprinzipien der Formgebung,“ in *Technische keramische Werkstoffe*, Kriegesmann und DKG, 11/2013.

- [43] S. Brand, „Hochwertige vollkeramische Restaurationen ressourcenschonend additiv produzieren,“ DZW, Nr. 14, 2012.
- [44] [Online]. Available: www.cenovation.de/de/proc_d.html. [Zugriff am 28 07 2015].
- [45] L. Völkl, „Cercon- Das CAM- Vollkeramiksystem von Degussa Dental,“ Quintessenz, Nr. 52, pp. 811-814, 2001.
- [46] M. Kern und L. Pröbster, „Vollkeramik für ästhetische und dauerhafte Restaurationen,“ dental-praxis, Nr. 14, pp. 269-276, 2002.
- [47] J. Heinrich, „Einführung in die Technologie der Keramik,“ TU Clausthal, [Online]. Available: www.ceramics-processing.com/fileadmin/ceramics/Einfuehrung_in_die_Technologie_der_Keramik.pdf. [Zugriff am 31 08 2016].
- [48] B. Froherz, Aus dem Pressverhalten keramischer Arbeitsmassen abgeleitete konstruktive maschinentechnische Erfordernisse der Trocken- und Nasspresstechnik in der Technischen Keramik, Diss., 1990.
- [49] „Sembach Technical Ceramics,“ [Online]. Available: www.sembach.de/keramik/de/inhalt/produktion/forn%27umgebung/trockenpressen.html. [Zugriff am 31 08 2016].
- [50] V. D. Hennige, Verfahrens- und Werkstoffentwicklung zur Herstellung oxidkeramischer Mikroformteile mit minimierter Sinterschrumpfung, Aachen, 1998.
- [51] Skript, „Fertigungsverfahren, Technische Universität Dresden,“ [Online]. Available: www.tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifww/anw/studium/lehveranstaltungen/keramische-werkstoffe/skripte. [Zugriff am 15 06 2014].
- [52] [Online]. Available: www.braunj.de/Files/keramik.pdf. [Zugriff am 16 10 2013].
- [53] J. Heinrich. [Online]. Available: www.video.tu-clausthal.de/video/inw/vorlesung/thh-ws2009/Einfuehrung_in_die_Grundlagen_der_keramischen_Formgebung.pdf. [Zugriff am 15 04 2012].
- [54] P. Stingl, Einführung in die Technische Keramik, think ceramics - Technische Keramik, 2013.

- [55] H. W. Hennicke, Schlickerguß; in Technische Keramische Werkstoffe, Kriegesmann und DKG, 11/2013.
- [56] F. M. Tiller und C. D. Tsai, „Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting,“ Journal of the American Ceramic Society, Nr. 69/12, pp. 882-87.
- [57] Plucknett, Kevin und Caceres, „Tape casting of fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication,“ JAmCeramSoc, Nr. 77, pp. 2137-44, 1994.
- [58] S. Knoll, Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligem Zirkoniumoxid, Saarbrücken: Diss., 2001.
- [59] C. Fleckenstein, Electrophoretic Deposition (EPD) of Ceramics: A potential technique to improve mechanical properties in dental appliance, Berlin: Diss, 2013.
- [60] M. Kern, „Keramik- Werkstoff mit Perspektiven?,“ Quintessenz Zahntechnik, Nr. 38(10), pp. 1289-1293, 2012.
- [61] R. J. Radlanski, Orale Struktur- und Entwicklungsbiologie, Quintessenz Verlag, 2011.
- [62] P. Zaslansky, „Collagen: Structure and mechanics,“ pp. 421-446, 2008.
- [63] P. Fratzl, Collagen: Structure and mechanics, Springer, 2008.
- [64] S. Weiner und H. D. Wagner, „The material bone: Structure mechanical function relations,“ AnnuRevMaterSci, Nr. 28, pp. 271-298, 1998.
- [65] M. Gruber, Untersuchungen zur Biegefestigkeit von Zirkoniumdioxid nach unterschiedlicher Oberflächenbearbeitung und künstlicher Alterung, München: Diss, 2009.
- [66] J. F. Roulet, „Konservierende Zahnheilkunde versus Prothetik. In: Fischer J. Ästhetik und Prothetik- Eine interdisziplinäre Standortbestimmung,“ Quintessenz Berlin, 1995.
- [67] M. Rosentritt, M. Behr und R. Gebhardt, „Influence of stress simulation parameters on the fracture strength of all- ceramic fixed- partial dentures,“ DentMater, Nr. 22, pp. 176- 182, 2006.
- [68] J. Setz und H. Schwickerath, Werkstoffkundliche Aspekte. In: Keock B; Kronen- und Brückenprothetik, Urban & Fischer, PdZ Band 5, 1999.

- [69] J. Forien, C. Fleck und P. Cloetens, „Compressive Residual Strains in Mineral Nanoparticles as a Possible Origin of Enhanced Crack Resistance in Human Tooth Dentin,“ *Nano Lett.*, Nr. 15(6), 2015.
- [70] „Baikowski,“ [Online]. Available: www.baikowski.com. [Zugriff am 25 09 2016].
- [71] „Tosoh,“ [Online]. Available: <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>. [Zugriff am 26 09 2016].
- [72] Moreno, Requena und Moya, „Slip casting of Yttria- stabilized tetragonal Zirconia Polycrystals,“ *JAmCeramSoc*, Nr. 71, pp. 1036-40, 1988.
- [73] Bermejo, Baudin und Moreno, „Processing optimisation and fracture behavior of layered ceramic composites with highly compressive layers,“ *Comp.Science and Techn*, Nr. 67, pp. 1930-38, 2007.
- [74] Bermejo und Danzer, „High failure resistance layered ceramics using crack bifurcation and interface delamination as reinforcement mechanism,“ *EngFracMech*, Nr. 77, pp. 2126-2135, 2010.
- [75] Sanchez- Herencia, Morinaga und Moya, „Al₂O₃/Y-TZP continuous functionally graded ceramics by filtration-sedimentation,“ *Journal of EurCerSoc*, Nr. 17, 1997.
- [76] Taguchi, Takahashi und Miyamoto, „Effect of milling on slip casting of partially stabilized zirconia,“ *JAmCeramSoc*, Nr. 68, pp. 264-265, 1985.
- [77] Clegg, Kendall und Alford, „A simple way to make tough ceramics,“ *Advanced mater.*, Nr. Vol.347, 1990.
- [78] Moya, Sanchez- Herencia und Requena, „Functionally gradient ceramics by sequential slip casting,“ *Mat.Letters*, Nr. 14, pp. 333-335, 1992.
- [79] Chan, „Layered ceramics processing and mechanical behavior,“ *Annu.Rev.Mater.Sci.*, pp. 249-82, 1997.
- [80] Bermejo, Pascual und Lube, „Optimal strength and toughness of Al₂O₃- ZrO₂ laminates designed with external or internal compressive layers,“ *Jour.Eur.Ceram.Soc.*, Nr. 28, pp. 1575-1583, 2008.
- [81] E. Tarlazzi, Roncari und Pincasco, „Tribological behavior of Al₂O₃/ZrO₂- ZrO₂ laminated composites,“ *Elsevier*, Nr. 244, pp. 29-40, 2000.
- [82] V. Kompendium, „Vita- Zahnfabrik,“ [Online]. Available: www.vita-zahnfabrik.com/deVITA-Zahnfabrik-10221.html. [Zugriff am 30 05 2015].

- [83] [Online]. Available: www.alicon.com/de/produkte/infinitefocus. [Zugriff am 25 08 2016].
- [84] [Online]. Available: www.spektrum.de/lexikon/biologie/rasterelektronenmikroskop/55711. [Zugriff am 25 08 2016].
- [85] [Online]. Available: www.iot.rwth-aachen.de/index.php?id=1168.
- [86] G. Völksch. [Online]. Available: www.chemie.uni-jena.de/institute/glaschemie/Anleitung-REM.pdf. [Zugriff am 25 08 2016].
- [87] K.Thienel. [Online]. Available: www.unibw.de/werkstoffe/lehre/skripte/stoffkennwerte.pdf. [Zugriff am 25 05 2016].
- [88] Jena Materials Science, Dichtemessung, Jena: Lehrstuhl für Materialwissenschaften.
- [89] H. Stuhler, Starke Leichtgewichte Von der Luft in der Keramik zum High-Tech-Werkstoff, Lauf a.d. Pegnitz: Ceram Tec AG.
- [90] P. Lura. [Online]. Available: www.ifb.ethz.ch/education/bachelor-werkstoffe1/2011FS/Vorlesung5_Porositat_folien.
- [91] [Online]. Available: www.metalle.uni-bayreuth.de/de/download/teaching_downloads/Prakt_Werkstofft_Halbz/Prakt_Zug_Haerte.pdf.
- [92] H. Jakstat, C. Hässler und K. Kroszewsky, Zahnärztliche Werkstoffkunde I: Härte und Härteprüfung, 2006.
- [93] C. Abert, Die kritische Wertung der Bestimmung der kritischen Risszähigkeit von Zirkoniumdioxidsinterkeramik in der Indenter-Technik, Diss, 2009.
- [94] R. Clasen, Bedeutung der Pulververarbeitung für die Eigenschaften der Optokeramik, Universität des Saarlandes: Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik.
- [95] D. Nikolay, Herstellung und Untersuchung von ZTA- Nanocompositkeramiken, Bonn: Diss, 2010.
- [96] D. A. Kimiko, Kolloidale Herstellung nanoskaliger Keramik, Darmstadt: Diss, 2001.

- [97] S. Maleksaeedi und M. H. Paydar, „Centrifugal deairing of concentrated ceramic slurries,“ JAmCerSoc, Nr. 92(12), pp. 2861-2869, 2009.
- [98] A. M, Elsevier Materials Selector Volume 1, London: elsevier applied science, 1991.
- [99] „Ceramtec,“ [Online]. Available: <https://www.ceramtec.de/werkstoffe/misch-dispersionskeramik/>. [Zugriff am 11 10 2016].
- [100] „http://www.ceramics.uni-bremen.de/Academic/SS/Keramiklabor/Skript_14112012Stud.pdf,“ [Online]. [Zugriff am 16 10 2016].

9 Eidesstattliche Erklärung

„Ich, Caren Loewe, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: „Keramikstrukturen aus ZrO_2 - und Al_2O_3 – Nano-Pulvern: Bewertung der Defektstrukturen und Grenzflächen“ selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) entsprechen den URM und werden von mir verantwortet.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§156,161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst.“

Berlin, den

10 Lebenslauf

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.

11 Danksagung

Ich danke allen, die mich während der Zeit der Dissertationsarbeit begleitet und unterstützt haben und ohne deren Hilfe der erfolgreiche Abschluss weitaus schwerer gewesen wäre.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. (UH) PD Dr. W.-D. Müller für die Überlassung des Themas, die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche und die vielen aufmunternden Worte, mit denen er mich auf diesem Weg begleitet hat.

Frau M. Sütel danke ich für Ihre Unterstützung bei der praktischen Durchführung der Untersuchungen und die immer schnelle, kompetente, freundliche Beratung und Hilfe bei der praktischen und schriftlichen Fertigstellung der Arbeit.

Frau C. Schöpf danke ich für Ihre stete Hilfsbereitschaft und Hilfestellung bei der Klärung technischer Fragen.