



CH 686 282 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 686 282 A5**

⑤① Int. Cl.⁶: A 61 C 005/08
A 61 C 008/00
A 61 C 013/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑳① Gesuchsnummer: 01720/93

⑳② Anmeldungsdatum: 08.06.1993

⑳④ Patent erteilt: 29.02.1996

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1996

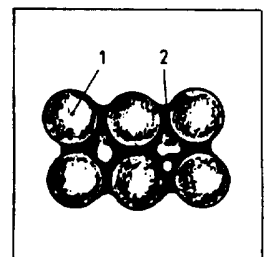
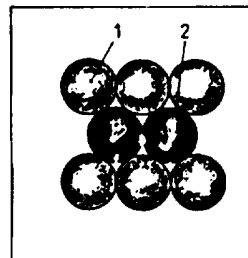
⑦③ Inhaber:
Schütz-Dental GmbH, Homburger Strasse 64,
Rosbach (DE)

⑦② Erfinder:
Chladek, Stanislav, Dr., Bad Nauheim (DE)

⑦④ Vertreter:
Dr. Lusuardi AG, Kreuzbühlstrasse 8,
8008 Zürich (CH)

⑤④ **Keramisches Komposit-Formstück.**

⑤⑦ Das keramische Komposit-Formstück besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst gesinterter, kristalliner Keramikpartikel (1) in dessen Poren eine Glasphase (2) enthalten ist, deren Erweichungspunkt unter der Sinter-temperatur der kristallinen Keramikpartikel (1) liegt.



CH 686 282 A5

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein keramisches Komposit-Formstück gemäss der Gattung des Patentanspruchs 1, dessen Verwendung auf dem Dentalgebiet und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Stand der Technik:

Für die Konstruktion von tragenden Gerüsten für dentale Brücken und Kronen wurden in den letzten Jahren immer häufiger die metallkeramischen durch die vollkeramischen Systeme ersetzt. Letztere wurden durch das Bedürfnis nach mehr Ästhetik und Biokompatibilität gefördert; nachteilig ist aber die Bruchgefährdung der bisherigen vollkeramischen Systeme, so dass sie auf kleinere Restaurationsteile beschränkt bleiben müssen.

An geeigneten keramischen Materialien mit hoher Bruchfestigkeit mangelt es zwar nicht. Es bleibt aber das Problem zu lösen, ein Herstellungsverfahren zu finden, um aus den keramischen Materialien einfach, schnell und ohne kostspieligen, apparativen Aufwand Gerüste – mit der für Zahnersatz notwendigen Präzision – in Einzelstücken herstellen zu können.

Die Verfahren der dentalen Industrie zur Herstellung von keramischen Restaurationen unterscheiden sich trotz ähnlichen Materialien in einem wichtigen Punkt grundlegend von denen der üblichen Keramik-Industrie. Alle Produkte sind Originale, eine Serienproduktion ist nicht möglich. Das ist auch der Grund, warum die industriellen Keramiktechnologien nicht, oder nur in geringem Umfang auf die Dentalindustrie übertragen werden können. Für die Bearbeitung der Dentalkeramik müssen eigene spezielle Verfahren entwickelt werden, welche ihrerseits in der seriellen Industrieproduktion nur wenig Interesse finden.

Die Bearbeitbarkeit der keramischen Werkstoffe ist wegen ihrer Härte, Sprödigkeit, Phasenumwandlungen und hohen Schmelztemperaturen eine komplexe Angelegenheit. Ein besonderes Herstellungsproblem liegt in der auftretenden Schrumpfung der Keramik.

In den letzten Jahren sind einige vollkeramische Systeme für Dentalzwecke entwickelt worden, mit dem Ziel diese Probleme auf unterschiedliche Weise zu lösen. Ein Weg ist die Verarbeitung von kristallinem Keramikpulver, meistens mit hohem Al_2O_3 -Anteil, im Sinterverfahren. Es erfolgt durch Auftragen von Schlicker auf Modellstümpfe (Hi-Ceram, Optec, In-Ceram) und nachfolgendes Brennen, oder durch die Formgestaltung in einer Form und nachfolgendes Reaktionssintern der freistehenden Grünlinge (Cerestore). Ein anderer Weg führt über die Anwendung von Glas, bzw. Glaskeramik in Wachsausbrühformen. Eine gleichmässig erweichte, bzw. flüssige glasartige Masse wird in die Form geschleudert (Dicor), bzw. gepresst (IPS-Empress).

Zusätzlich ist aus der US 4 708 652 FUJII ET AL. ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Komposit-Formstücks für medizinische und dentale Implantate bekannt geworden, bei welchem

kristallines Hydroxyapatitpulver mit einem speziellen niedrighschmelzenden Bioglas bei $1100^\circ C$ zusammengesintert werden. Bei diesem sogenannten Reaktionsintern entsteht durch chemische Reaktion das Fluorapatit. Neben dem Sintern der Grünkörper wird auch die Herstellung durch Drucksintern beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass mit den gewählten Substanzen nur eine niedrige Festigkeit erreichbar ist, und ein hoher Anteil von über 40% an Bioglas das Skelettsintern der Apatitphase verhindert. Auf das Problem der Schrumpfung wird im zitierten Dokument nicht eingegangen, weil nur eine Serienproduktion von Rohteilen angestrebt wird, wo die Schrumpfung keine wesentliche Rolle spielt.

Die Festigkeit der nach den verschiedenen bekannten Verfahren hergestellten Dental-Keramik ist ohne Ausnahme nicht ausreichend hoch, um grössere, bzw. kompliziertere Restaurationen herstellen zu können.

Technische Aufgabe:

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein keramisches Komposit-Formstück und ein Verfahren zu dessen Herstellung zu schaffen, mit dem es möglich ist, vorzugsweise aus einer dispersionsverstärkten Hochleistungskeramik in Sintertechnologie komplizierte Einzelformstücke, insbesondere für das Dentalgebiet, mit hoher Dimensionspräzision und hoher mechanischer Festigkeit zur Verfügung stellen zu können.

Lösung der technischen Aufgabe:

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe mit einem keramischen Komposit-Formstück, welches die Merkmale des Anspruchs aufweist sowie einem Verfahren zur Herstellung des keramischen Komposit-Formstücks, welches die Merkmale des Anspruchs 11 aufweist.

Das erfindungsgemässe Verfahren erfolgt zweckmässigerweise in einer Wachsausbrühform und stellt eine Kombination von Flüssigphasensinterung und Formgebung der Keramik im Vakuum dar. Die dazu notwendige Druckeinrichtung kompensiert die auftretende Schrumpfung.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen die folgenden:

- die Vorverdichtung des Ausgangs-Gemisches aus kristallinen Keramikpartikel und Glaspartikeln erfolgt bei erhöhter Temperatur selbstständig durch den Kapillarendruck der Porenkanäle der eigenen Keramikmasse;
- es kommt zu gleichzeitiger nasser Sinterung der Kristallphase-Partikel und zum Formen der gesamten Keramikmasse in der Form;
- die Herstellung des Kompositformstücks erfolgt von Anfang bis Ende in einer einzigen Wachsausbrühform;
- die auftretende Sinterschrumpfung der Keramik-

masse wird durch Nachpressen von überschüssigem Ausgangsgemisch ausgeglichen;

– die Verwendung einer Glasphase erniedrigt die notwendigen Sintertemperaturen und -drücke und unterstützt insgesamt einen günstigeren Verlauf der Schrumpfungskompensation durch viskoses Fliesen.

Die Erfindung und Weiterbildungen der Erfindung werden im folgenden beschrieben und zusätzlich anhand der teilweise schematischen Darstellungen eines dentalen Ausführungsbeispiels noch näher erläutert. Es ist jedoch durchaus möglich die Erfindung auch ausserhalb der dentalen Industrie anzuwenden.

Es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch ein Ausgangsgemisch von kristallinen Keramikpartikeln und Glaspartikeln;

Fig. 2 einen Querschnitt durch das Ausgangsgemisch nach Fig. 1 in der Phase der Vorverdichtung;

Fig. 3 einen Querschnitt durch das Ausgangsgemisch nach Fig. 1 in der Phase des nassen Sinterns;

Fig. 4 einen Querschnitt durch das Ausgangsgemisch nach Fig. 1 nach erfolgter nasser Sinterung; und

Fig. 5 einen Längsschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beschreibung des Herstellungsablaufs:

Die herzustellenden, keramischen Komposit-Formstücke werden nach der bekannten dentalen Technik zuerst in Wachs in ihrer endgültigen Form modelliert. Für die Herstellung von dentalen Brücken, Kronen, Inlays und Onlays wird auf das zuvor angefertigte Gipsmodell ein Distanzlack in einer Schichtstärke aufgetragen, die genügend Raum für das beim Einsetzen in vivo zu verwendende Befestigungsmaterial gewährleistet. Mit Wachsstiften werden dann die Modelle an einem speziellen Muffelformer befestigt. Im Unterschied zu den üblichen Muffelkonstruktionen beim Metallguss hat dieser Muffelformer einen längeren zylindrischen Kanal. Die Wachsstifte werden dicker als beim Metallguss gewählt.

Vorzugsweise wird auf die befestigten Wachsmo-
delle eine Emulsion aus hexagonalem Bornitrid (BN) aufgetragen. Sie bildet später, nach dem Ausbrühen des Waxes, eine schützende nichtreaktive Zwischenschicht an den Innenwänden der Form, die zusätzlich auch viskoses Fliesen der Keramikmasse unterstützt und eine glatte Oberfläche des Kompositstückes bewirkt.

Nach der bekannten Technik wird dann eine spezielle Einbettmasse gegossen und die Muffel hergestellt. Die Einbettmasse muss bis ca. 1300°C feuerfest und druckfest sein und darf nicht mit den für das Gemisch vorgesehenen Materialien reagieren. Nach Erhärtung der Einbettmasse wird das Wachs aus der Form bei Temperaturen bis maximal 800°C ausgebrüht.

Die abgekühlte Muffel (mit einem Durchmesser

von ca. 6–7 cm und einer Höhe von ca. 8–10 cm) wird danach mit einem Pulvergemisch (bestehend aus kristallinen Keramikpartikeln und Glaspartikel) so weit gefüllt, dass der zylindrische Kanal (mit einem Durchmesser von 1,5–2,0 cm und einer Höhe von ca. 3–5 cm) etwa zur Hälfte überschüssiges Pulvergemisch enthält. Schliesslich wird in den Kanal ein zylindrischer Kolben eingeführt. Die gefüllte Muffel wird danach in einen programmgesteuerten Druckofen mit Vakuumpumpe eingesetzt. Nun wird die Programmsteuerung, welche die Vakuumpumpe, die Heizung und die Druckeinrichtung des Gerätes steuert, eingeschaltet. Mit steigender Temperatur kommt es zuerst im Vakuum zu einer selbständigen Vorverdichtung der kristallinen Keramikpartikel und danach bei höheren Temperaturen, gleichzeitig zum nassen Sintern der kristallinen Keramikpartikel und zum Formen der Masse dank der vorhandenen Glasphase durch viskoses Fliesen.

Die Druckeinrichtung presst beim Sintern das überschüssige Pulvergemisch in die Form und kompensiert dadurch die auftretende Sinterschrumpfung der kristallinen Keramikpartikel.

Die einzelnen Verfahrensschritte und ihre Reihenfolge sind erfindungswesentlich, hingegen können sich die zu wählenden Temperaturen und Zeiten je nach dem gewählten Material innerhalb gewisser Grenzen verändern. Um dies zu illustrieren wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung des keramischen Komposit-Formstückes im folgenden anhand eines konkreten Beispiels näher beschrieben.

Beispiel: Die Herstellung eines hochfesten keramischen Komposit-Formstücks aus dispersionsverstärkter Aluminiumoxid-Keramik:

Das Ausgangspulvergemisch enthält Al₂O₃-Pulver (ca. 65 Gew.-%) mit dispergiertem ZrO₂ (ca. 15 Gew.-%). Das ZrO₂ ist mit Y₂O₃ (ca. 2 Gew.-%) stabilisiert, um Phasenumwandlungen zu verhindern. Zusätzlich enthält das Ausgangsgemisch das Pulver eines Glases (ca. 18 Gew.-%).

Dieses Pulver wird in die vorher gefertigte Muffel gefüllt. Dann wird in den Kanal der Kolben 15 eingeführt und die Muffel in den Ofen gebracht. Die Programmsteuerung wird eingeschaltet. Der Ofen beginnt sich nun aufzuheizen. Gleichzeitig entzieht das angeschlossene Vakuum die Luft aus der Muffel. Die Aufheizgeschwindigkeit auf die Arbeitstemperatur von ca. 1300°C hängt von der Konstruktion des Ofens ab und variiert typischerweise zwischen 30 Minuten und einigen Stunden.

Im Temperaturbereich von ca. 950 auf ca. 1100°C verflüssigen sich die Glaspartikel – wie in Fig. 2 dargestellt – und benetzen die in diesem Temperaturbereich noch festen kristallinen Keramikpartikel 1 als Flüssigkeitsfilm. Durch den Kapillaren-
druck der Porenkanäle (Reduzierung der Oberflächenenergie) kommt es zum Zusammenziehen des Pulvergemisches, Abgleiten der Partikel in der Form und damit zu einer raschen Vorverdichtung der Keramik.

In der vorverdichteten Keramik bleiben aber Vakuumporen enthalten, so dass auch später, beim

Sintern, ein viskoses Fließen, bzw. Gleiten der einzelnen Partikel möglich ist. Bei weiterem Anstieg der Temperatur über 1100°C beginnt die Oberfläche der kristallinen Keramikpartikel zu glühen. Bei ca. 1300°C kommt es zu einer leichten, zeitlich beschränkten Verflüssigung an der Oberfläche dieser Partikel (entsteht sogenannte temporäre flüssige Phase 3 nach Fig. 3). Damit beginnt das nasse Sintern der kristallinen Keramikpartikel. Nun wird Druck erzeugt, um durch das Nachpressen des im zylindrischen Kanal überschüssig vorhandenen Pulvers die auftretende Sinterschrumpfung zu kompensieren. Im Ofen wird der Druckbeginn automatisch an das Erreichen einer bestimmten (einstellbaren) Temperatur gekoppelt. Durch das nasse Sintern verbinden sich die kristallinen Keramikpartikel zu einem 3-dimensionalen Skelett (Skelettsintern). Dieser Vorgang dauert typischerweise zwischen 20 Minuten und 2 Stunden.

Die permanente flüssige Glasphase 2 bleibt, wie in Fig. 3 dargestellt, in den Poren zwischen den gesinterten Keramikpartikeln eingeschlossen. Sie bleibt während des gesamten Herstellungsprozesses flüssig und ermöglicht das viskose Fließen, bzw. Gleiten der festen Keramikpartikel 1 unter Druck.

Nach Abschluss des nassen Sinterns wird die Temperatur von ca. 1300°C auf die Raumtemperatur langsam abgesenkt, wobei sich der verflüssigte Teil 3 der Oberfläche der gesinterten kristallinen Keramikpartikel – wie in Fig. 4 dargestellt – bei gleichzeitiger thermischer Kontraktion wieder verfestigt, unter Bildung von starren Feststoffbrücken 4. Während dieses Vorgangs bleibt die Masse bis zur vollständigen Erstarrung des Skeletts ständig unter dem Druck des aus dem zylindrischen Kanal nachgepressten, überschüssigen Pulvers.

Beim Abkühlen auf eine Temperatur unter 1000–900°C wird der Druck aufgehoben. In diesem Zustand ist das gesinterte Skelett fest und die Glasphase weiterhin flüssig.

Die Muffel im Ofen wird weiter bis auf die Raumtemperatur abgekühlt. Die dabei auftretende thermische Abkühlkontraktion der gesamten Keramik wird durch eine entsprechende, vorher bekannte Gesamtexpansion der Einbettmasse ausgeglichen.

Das Vakuum wird nun automatisch innerhalb des Temperaturintervalls von 900–20°C aufgehoben, sobald die gesamte Keramik fest ist und das Vakuum nicht mehr benötigt wird.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Muffel dem Ofen entnommen und, wie beim Metallguss üblich, ausgebetet. Die Presskanäle werden mit einer Diamant-Trennscheibe vom fertigen Komposit-Formstück abgetrennt.

Die auf diese Weise hergestellten Brücken- und Kronengerüste werden mit einer geeigneten Verblendmasse für vollkeramische Systeme beschichtet. Bei Inlays und Onlays kann man das Aussehen durch Zugabe eines speziellen Pigmentes, Fluoreszenzmittels, bzw. Additiva zur Glasphase beeinflussen, eventuell kann auch die Oberfläche zusätzlich bemalt werden.

Der in Fig. 5 dargestellte Ofen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht we-

sentlichen aus einer Arbeitskammer 5, welche mit einer thermischen Isolierschicht 6 und einer Ofenwandung 7 umgeben ist. Die Arbeitskammer 5 verfügt über einen Vakuumschluss 8, eine Druckvorrichtung 9 und eine Heizvorrichtung 10. Die oben beschriebene Muffel 11 mit der Form 12 und dem zylindrischen Kanal 13 ist mit Pulvergemisch aus kristallinem Keramikpulver 1 und Glaspartikeln 2 gefüllt. Mittels des fixierten Stempels 14 und des beweglichen Kolbens 15 ist das Pulvergemisch 1,2 vom zylindrischen Kanal 13 in die Form 12 nachzudrücken.

Patentansprüche

1. Keramisches Komposit-Formstück, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem dreidimensionalen Gerüst gesinteter, kristalliner Keramikpartikel (1) besteht und dass die Poren des Komposit-Formstücks eine Glasphase (2) enthalten, deren Erweichungspunkt unter der Sintertemperatur der kristallinen Keramikpartikel (1) liegt.

2. Keramisches Komposit-Formstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Glasphase 2–40 Gewichtsprozente, vorzugsweise 5–20% Gewichtsprozente beträgt.

3. Keramisches Komposit-Formstück nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Erweichungspunkt der Glasphase im Bereich von 700–1000°C, vorzugsweise von 800–900°C liegt.

4. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase bei ca. 1300°C eine niedrige Viskosität besitzt.

5. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass die Brechungsindizes der kristallinen Keramikpartikel und der Glasphase im wesentlichen gleich gross sind.

6. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient α der Glasphase im wesentlichen gleich gross wie derjenige der kristallinen Keramikpartikel ist oder höchstens bis zu 8% niedriger.

7. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass die kristallinen Keramikpartikel aus Aluminium-, Zirkonium- und Yttriumoxiden bestehen.

8. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase im wesentlichen aus Seltenerde-Silizium-Aluminium-Oxid-Glas besteht.

9. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Farbstoffe, Pigmente oder Fluoreszenzmittel enthält.

10. Keramisches Komposit-Formstück nach einem der Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, dass es die Form eines zahnmedizinischen Restaurationsteils, zahntechnischen Brücken- und Kronengerüsts, Inlays, Onlays oder eines Dentalimplantates hat.

11. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Komposit Formstücks nach einem der Ansprüche

1–10, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- A) Ein Gemisch von kristallinen Keramikpartikeln mit Glaspartikeln wird in eine Form gefüllt und danach die Temperatur so weit erhöht, dass sich die Glaspartikel unter Benetzung der kristallinen Keramikpartikel und Auffüllung der Zwischenräume zwischen letzteren verflüssigen und eine Vorverdichtung des Gemisches erzielt wird; 5
- B) die Temperatur des gemäss Verfahrensschritt A vorverdichteten Gemisches wird weiter erhöht bis es zum nassen Sintern der kristallinen Keramikpartikel kommt; 10
- C) die durch das nasse Sintern gemäss Verfahrensschritt B auftretende Volumenschrumpfung des Gemisches wird durch Nachpressen mit zusätzlichem Pulver-Gemisch in Partikelform kompensiert; und 15
- D) die nach Verfahrensschritt C erhaltene Masse wird abgekühlt und ausgeformt. 20
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte B und C simultan durchgeführt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch während des Verfahrensschrittes A auf eine Temperatur von 950–1200°C, vorzugsweise 1000–1100°C, erhöht wird. 25
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch im Verfahrensschritt B auf eine Temperatur von 1200–1400°C, vorzugsweise 1250–1300°C erhöht wird. 30
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–14, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Verfahrensschritt C bis auf 850–1100°C, vorzugsweise 900–1000°C, abgesenkt wird. 35
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–15, dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Verfahrensschritte in einer einzigen Wachsausbrühform durchgeführt werden. 40

45

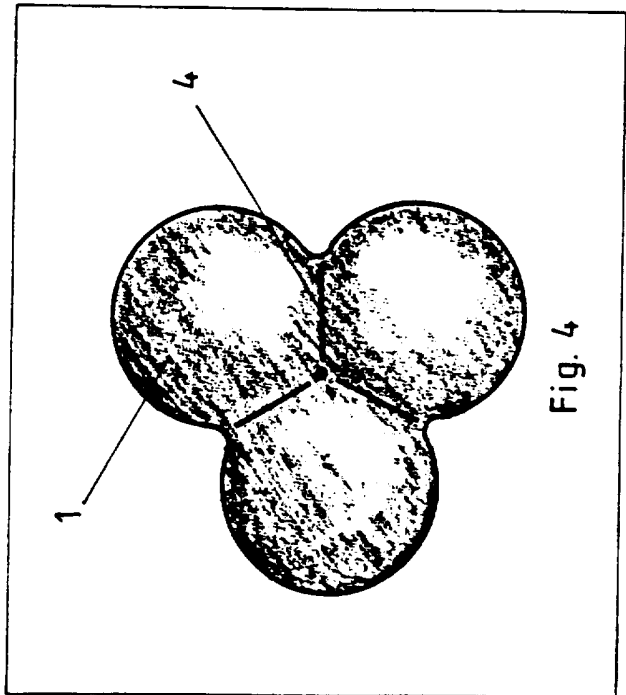
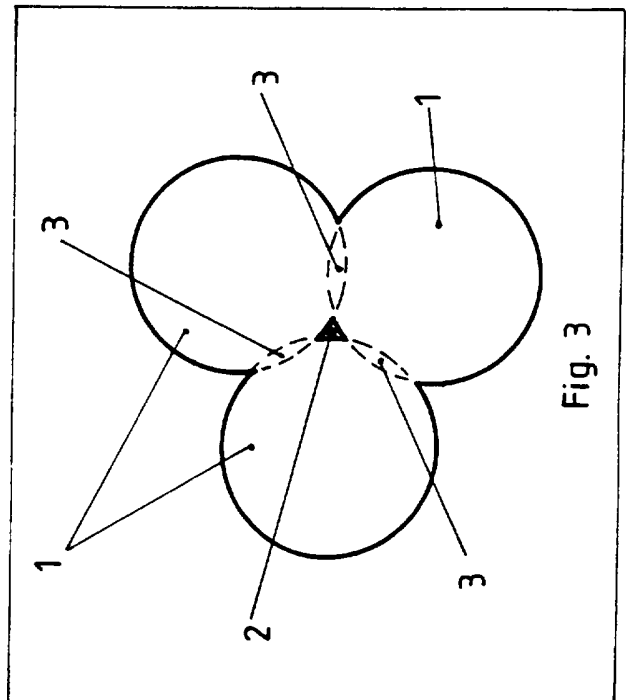
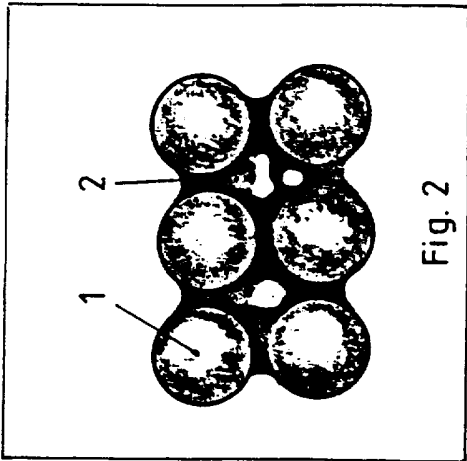
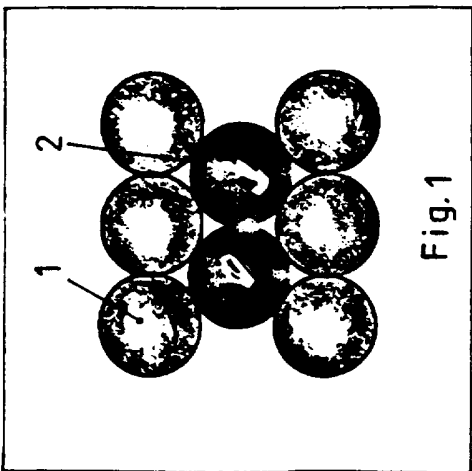
50

55

60

65

5



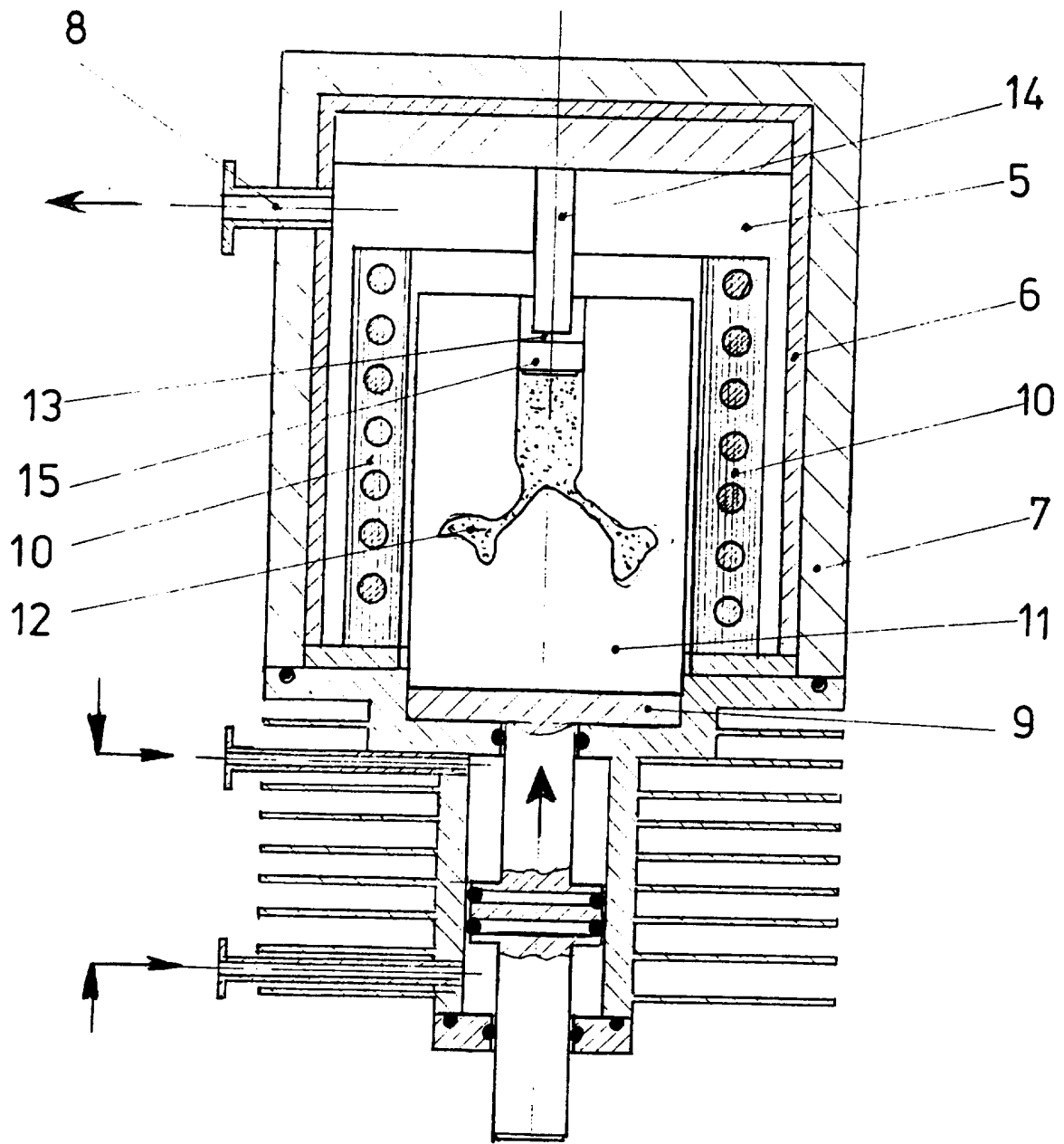


FIG. 5