

BLEIB SAUBER!

VERFÄRBUNGSFREIES SINTERN
MIT HOCHREINEN
MOLYBDÄNDISILIZID (MoSi_2)-HEIZELEMENTEN
MolyCom[®]-Hyper



SCHUPP[®]
simply high temperature technology

Dipl.-Ing. (FH) Manfred Herweg
M.E. SCHUPP Industriekeramik GmbH & Co. KG
Neuhausstr. 4-10 | 52078 Aachen/Germany
+49 (0) 241-93677-0 | info@schupp-ceramics.com
www.schupp-ceramics.com

HEATING | INSULATION | MEASURING

HEISS ALLEIN IST NICHT GENUG!

Der Sinterofen für Zirkonoxidkeramik aus Sicht der Beheizung mit Molybdändisilizid-Heizelementen (MoSi_2) und der Hochtemperaturisolierung auf Basis polykristalliner Aluminiumoxid-Wolle (PCW).

Bei den Anbietern von CAD/CAM-Systemen zur Herstellung von vollkeramischen Restaurationen auf der Basis von Zirkonoxid (ZrO_2), wird neben einem Scanner und einer Fräs-/Schleifmaschine auch ein Sinterofen eingesetzt. Aufgrund der zunehmend wachsenden Vielfalt der auf dem Markt befindlichen Zirkonoxid-Ronden und Farbliquids, sind die Anforderungen an die Verarbeitung dieser Materialien kontinuierlich gestiegen. Dabei spielen neben den werkstofflichen Kennwerten, durch die eine möglichst lange Lebensdauer der Arbeit garantiert werden soll, der optische Eindruck von Kronen, Brücken, Abutments, Suprakonstruktionen etc. eine wesentliche Rolle.

Um diesen Eindruck zu verbessern sind in den vergangenen Jahren neben den weißen Ronden, transluzente, hochtransluzente und vollcolorierte Ronden entwickelt worden. Zusätzlich steht eine immer größer werdende Anzahl an Farbliquids von verschiedensten Anbietern auf dem Markt zur Verfügung, um die Farbe des Zirkonoxides an die Zahnfarbe des Patienten anzupassen. Dadurch haben sich auch die Anforderungen insbesondere an den Sinterofen in den vergangenen Jahren deutlich verändert. Hinzu kommen der größer werdende Temperaturbereich und die schnelleren Geschwindigkeiten mit denen die ZrO_2 -Arbeiten gesintert werden. In Zukunft scheinen Temperaturen für Zirkonoxidkeramiken von unter 1400 °C bis über 1600 °C denkbar. Die Dauer des Brennzyklus reicht von weniger als 15 Minuten für Einzelkronen bis zu Bränden, die über Nacht für komplette Restaurationen durchgeführt werden. Die Materialien, die in dem Ofen verbaut werden, sind extremen Temperaturwechseln über Jahre hinweg ausgesetzt.

Zusätzlich bestehen erhebliche Anforderungen durch den Transport der Öfen an die Mechanik, die Elektronik und nicht zuletzt auch an die Heizelemente und die Isolierung des Hochtemperaturofens, der vom Ofenbauer bis zum Anwender oft über tausende Kilometer mit verschiedensten Verkehrsmitteln transportiert wird.

HEIZELEMENTE

Weltweit werden zur Zeit jedes Jahr mit stark steigender Tendenz schätzungsweise 5000 bis 7000 Öfen zum Sintern von Zirkonoxid hergestellt. Zur Erreichung der extrem hohen Temperaturen von üblicherweise mehr als 1400 °C gibt es zwei unterschiedliche Heizelementtypen, die auf dem Markt in Dentalöfen verbaut werden. Der mit großen Abstand überwiegende Teil, der auf dem Markt befindlichen Öfen wird mit Molybdändisilizid (MoSi_2)-Heizelementen gebaut. In einigen wenigen Geräten werden Siliciumcarbid (SiC)-Heizelemente verwendet. Diese beiden Elementtypen unterscheiden sich neben dem völlig unterschiedlichen Basismaterials vor allem in ihren Eigenschaften.

SiC-Heizelemente werden in der Regel bis zu einer, vom Ofenhersteller empfohlenen, Einsatztemperatur von maximal 1530 °C

eingesetzt. Die Dauer des Brennzyklus liegt bei mehreren Stunden. MoSi_2 -Heizelemente können je nach Qualität und Ofentyp bis zu einer Temperatur bis zu 1750 °C eingesetzt werden. Die maximale Anwendungstemperatur dieser Heizelemente liegt somit deutlich über der von SiC-Heizelementen. Zusätzlich liegt die Oberflächenbelastung, das heißt die Leistung (W), die je Quadratmeter (cm^2) abgegeben werden kann, mit über 25 W/ cm^2 bei mehr als dem doppelten Wert von SiC. Dadurch sind wesentlich schnellere Aufheizgeschwindigkeiten bei wesentlich höheren Anwendungstemperaturen realisierbar. Aufheizgeschwindigkeiten von unter 15 Minuten auf 1550 °C sind möglich.

In Dauertests und aus der Erfahrung verschiedener Ofenbauer haben sich MolyCom®-Hyper 1800 (MoSi_2)-Heizelemente, die seit 2005 im internationalen Dentalmarkt eingesetzt werden, als erheblich langlebiger gegenüber SiC-Elementen erwiesen. Während SiC-Elemente in der Regel bereits nach wenigen hundert Zyklen aufgrund der starken Veränderung des Widerstandes ausgetauscht werden müssen, was bei einem üblichen Gebrauch einer Lebensdauer von ca. 1-2 Jahren entspricht, wurden mit MolyCom®-Hyper 1800-Elementen über 2500 Zyklen gefahren, ohne dass es zum Ausfall kam oder ein Austausch notwendig war. Bei MoSi_2 -Heizelementen ist in der Regel der Austausch von dem defekten Element ausreichend. Im Gegensatz dazu kommt es bei SiC-Elementen aufgrund des stark veränderten Widerstandes zum Austausch aller Elemente.

VERFÄRBUNG VON ZIRKONOXID

Fälschlicherweise wird häufig von Verfärbungen von Zirkonoxid-Arbeiten durch Molybdän(VI)-oxid (MoO_3), das von den MoSi_2 -Heizelementen abgegeben werden kann, gesprochen. Ein Beispiel ist in Abbildung 1 zu sehen.

MoO_3 wird durch die Oxidation von MoSi_2 bei Temperaturen von 400 °C bis 600 °C frei. Üblicherweise bilden die MoSi_2 -Heizelemente an der Oberfläche eine schützende SiO_2 -Schicht, die die Oxidation des Basismaterials verhindert. Das MoO_3 kann frei werden, wenn die Schichtdicke des SiO_2 zu dick wird und es zum Abplatzen kommt. Bei MolyCom®-Hyper 1800-Elementen wird die Bildung einer zu dicken SiO_2 -Schicht weitestgehend durch Zusätze unterbunden. Sofern es dennoch zu Abplatzungen kommt, kann ein

Regenerationsbrand bei Temperaturen von 1450 °C über mehrere Stunden durchgeführt werden. Dabei sollten keine Produkte im Ofen sein.

Untersuchungen haben gezeigt, dass MoO_3 nicht zur Verfärbung von Zirkonoxid führt. Dazu wurden verschiedenste Oxide in



Abb. 1: Beispiel verfärbter Zähne.

einer Flüssigkeit gelöst und auf Zirkonoxid-Proben geträufelt, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist.

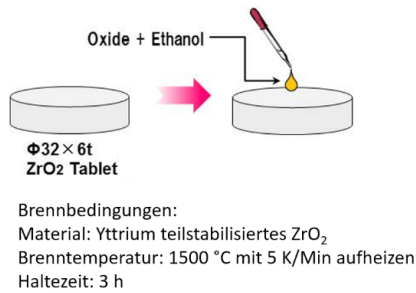


Abb. 2: Probenvorbereitung.

Wie bei den Proben in Abbildung 3 zu sehen ist, zeigten die Zirkonoxid-Proben, die mit MoO₃ beträufelt wurden, nach dem Sinterbrand keinerlei Verfärbung bei dem Zirkonoxid. Proben auf

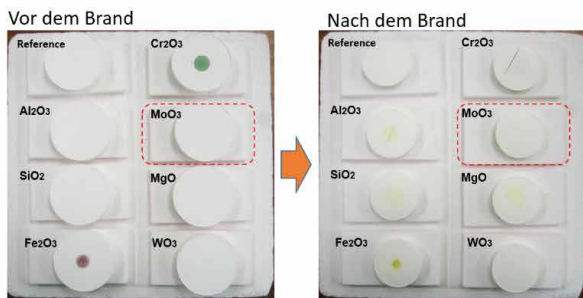


Abb. 3: Test mit verschiedenen Oxiden auf ZrO₂-Proben.

die Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO und vor allem Fe₂O₃ aufgegeben wurde zeigten zum Teil erhebliche Verfärbungen. Dies zeigt, dass die Emission von diesen Oxiden erheblich zum Verfärben von ZrO₂ beitragen kann. Dies ist aber nicht bei MoO₃ der Fall. Der optische Eindruck wurde dabei mit einem Farbmessgerät bestätigt, wie aus der Abbildung 4 zu entnehmen ist. Werden in Zirkonoxid-Öfen Heizelemente aus Standard-MoSi₂-Qualitäten verwendet, kommt es zu genau diesen Verfä-

lungen. MolyCom[®]-Hyper 1800-Heizelemente sind hochreine Heizelemente, die einen wesentlich geringeren Grad an Verunreinigungen, als Standardelemente aufweisen. Dadurch können Verunreinigungen nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Sind noch höhere Anforderungen notwendig, so können MolyCom[®]-Hyper 1800 Super Clean-Elemente eingesetzt werden, die einen noch niedrigeren Grad an Verunreinigungen aufweisen.



Abb. 5: Farbveränderung bei verschiedenen Heizelementqualitäten.

In der Abbildung 5 sind Proben zu sehen, die mit unterschiedlichen MoSi₂-Heizelementtypen gesintert wurden. Um die Verunreinigung zu erhöhen, wurden die Proben bei Temperaturen von 1630 °C und 1680 °C gesintert, einer Temperatur, die weit über den üblichen Bereich von ZrO₂ liegt. Es ist klar zu erkennen, dass die Standardheizelemente aus MoSi₂ zu deutlich stärkeren Verunreinigungen der ZrO₂-Proben geführt haben. Vergleicht man zusätzlich noch die chemische Analyse der Heizelemente (vgl. Abbildung 6), so zeigen die Standardheizelemente einen erheblich höheren Grad an Verunreinigungen, insbesondere durch Eisenoxid. Bei den MolyCom[®]-Hyper 1800-Elementen konnten keine Verunreinigungen bis 1630 °C gemessen werden.

[ppm]	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Na	K	Cr	Ni	Mn
Standard MoSi ₂ Heizelemente	3500	1200	740	560	114	104	95	53	43	13
MolyCom-Hyper	<10	590	<10	<10	<10	<10	<10	20	11	<10
MolyCom-Hyper Super Clean	<10	90	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Abb. 6: Chemische Analyse von MoSi₂-Heizelementen

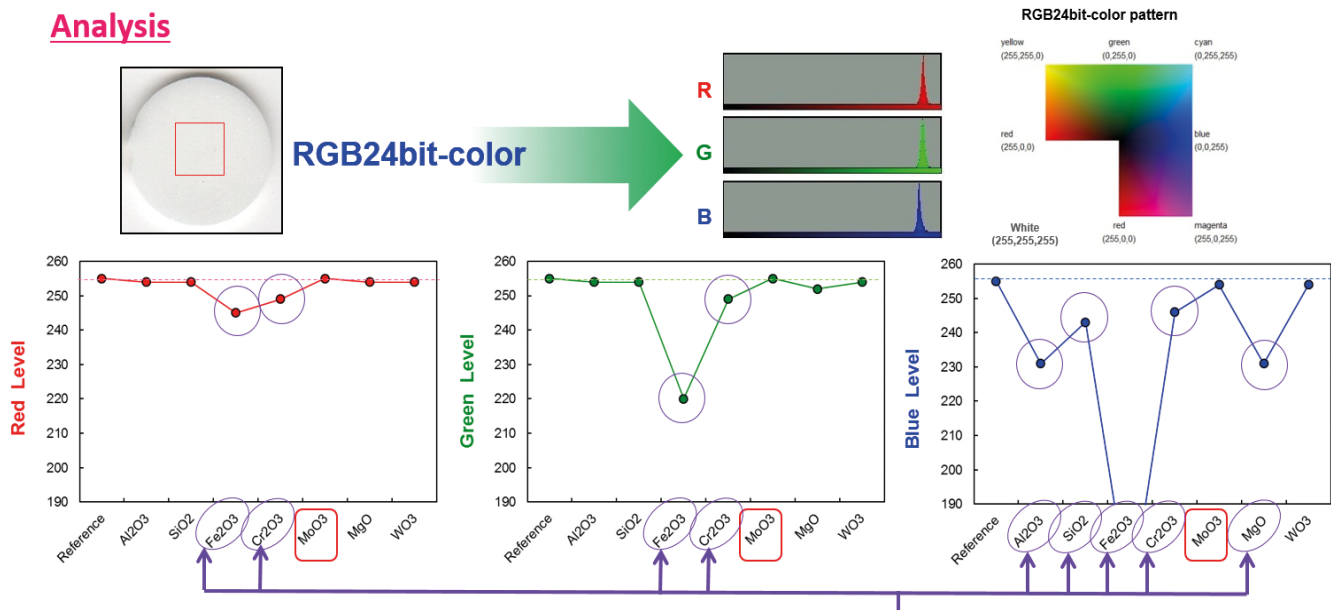


Abb. 4: Nachweis der Farbveränderung mittels RGB 24 Bit color Messgerät.

Bei MolyCom®-Hyper 1800 Super Clean-Elementen wurden bis 1680 °C keinerlei Verunreinigungen gemessen.

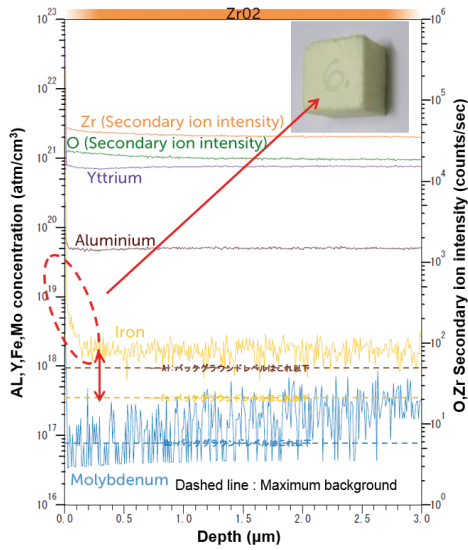


Abb. 7: Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) einer verunreinigten ZrO₂ Probe.

Zusätzlich wurde eine verunreinigte Zirkonoxidprobe (Dargestellt in der Analyse in Abbildung 7) auf der Oberfläche mit einer Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) analysiert.

Es konnte bis zu einer Tiefe von 0,15 µm ein erhöhter Gehalt an Eisenoxid an der Probe nachgewiesen werden, wie in der Analyse zu sehen ist. Der Grad der Verunreinigung ist dabei allerdings sehr niedrig, hat aber einen erheblichen optischen Effekt. Es wurden zusätzlich die Dampfdrücke von verschiedensten Oxiden bei den Oberflächentemperaturen der MoSi₂-Heizelemente im Ofen mit Hilfe von Fact Sage berechnet, die in der folgenden Abbildung 8 zu sehen sind. Dabei zeigt sich, dass MoO₃, Wolfram (VI)-oxid (WO₃) und das Eisenoxid einen hohen Dampfdruck bei den Anwendungstemperaturen im Dentalofen haben. Das MoO₃ kann aber unberücksichtigt bleiben, da es nicht, wie bereits nachgewiesen zur Verfärbung von ZrO₂ führt. Andere Oxide, wie z. B. Al₂O₃ weisen deutlich niedrigere Dampfdrücke auf und tragen damit nicht zur Verunreinigung bei. Auch hier zeigt sich, dass das Eisenoxid der wesentliche Faktor ist, der zur Verunreinigung des ZrO₂ beiträgt.

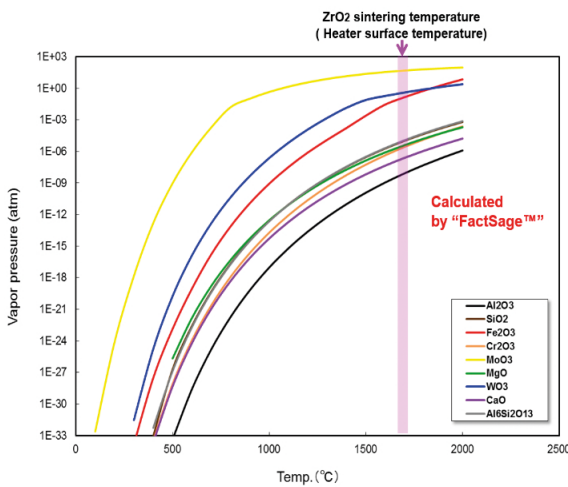


Abb. 8: Dampfdrücke von unterschiedlichen Oxiden bei Oberflächentemperaturen von Heizelementen im Einsatz.

FARBLIQUIDS

Zum Einfärben der ZrO₂-Keramik werden häufig sogenannte Farbliquids verwendet. Dabei sind unter anderem Metallsalze und andere Verbindungen in einer Flüssigkeit gelöst. Früher

wurden dazu häufig Säuren eingesetzt. Heute werden diese überwiegend wasserbasiert angeboten. Zum Färben werden Liquids eingesetzt, aus denen sich durch den Brand verschiedenste Oxide wie Fe₂O₃, CuO, MnO, Co₂O₃, Bi₂O₃, ZrO₂, V₂O₅, CrO₂ u.a. bilden, die das Material verfärben. Der ZrO₂-Rohling wird darin entweder getränkt oder damit bemalt. Anschließend ist eine ausreichende Trocknung des Rohlings von hoher Bedeutung, die häufig nicht ausreichend beachtet wird. Verbleibt Flüssigkeit im Rohling, wird diese während des Brennprozesses verdampfen und gelöste Verbindungen verbreiten sich im Ofen, wodurch dieser verunreinigt wird. Davon ist neben den Heizelementen auch wesentlich die Isolierung betroffen. Dies kann zu einer starken Kontamination des Ofens führen, die wiederum eine Verfärbung der nachfolgenden ZrO₂-Arbeiten nach sich zieht. Des Weiteren kommt es zu einer zusätzlichen Belastung des Ofeninnenraumes und der MoSi₂-Heizelemente, da es zu einer Zerstörung der SiO₂-Schutzschicht kommt, was wiederum zu einer verkürzten Lebensdauer führt. Zur Vermeidung können die Produkte in einer geschlossenen Schale, sogenannten UltraSaggar - ZTA 1600 gebrannt werden. Dazu hat sich ein Material aus zirkonoxidverstärktem Aluminiumoxid (ZTA) bewährt, was auch bei Aufheizgeschwindigkeiten von bis zu 100 K/Minute



Abb. 9: Probe 24 wurde auf einem geschlossen Saggar (Brennschale) gesintert. Probe 17 war im Saggar im gleichen Brand in einem verunreinigten Ofen.

eingesetzt werden kann.

Es wurden Tests durchgeführt, wobei ZrO₂-Proben in einer geschlossenen Schale und auf dieser, in einem kontaminierten Ofen gebrannt wurden. Dabei kam es zu erheblichen Farbunterschieden der Proben, wie in der Abbildung 9 zu sehen ist.

ISOLIERUNG

An die Isolierung eines Sinterofens werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Das Material ist extremen Temperaturwechseln ausgesetzt und muss Temperaturen bis 1600 °C widerstehen. Hinzu kommt eine sehr genaue Fertigungsgenauigkeit aus Sicht des Ofenbauers. Dazu haben sich UltraBoards bewährt. Dies sind Isolationsplatten, die auf polykristalliner Aluminiumoxid-Wolle (PCW) basieren. Durch die hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit und der geringen Wärmekapazität können auch schnellste Brennzyklen < 30 Minuten realisiert werden. Es wird empfohlen, keine Isolationsplatten mit Keramikfasern (Refractory Ceramic Fiber (RCF)) einzusetzen, da diese als gesundheitsbedenklich eingestuft sind.

Zusätzlich konnte durch eine neu entwickelte Rezeptur, ein nahezu staubfreies UltraBoard/UltraVac 1750/400PS (RCF-frei) entwickelt werden, was auch schwierige Transporte ohne signifikanten Abrieb bewältigt. Der Aufbau der Isolierung ist dazu ebenfalls zu berücksichtigen. Durch Hinterisolierungen mit einem extrem niedrigen Wärmedurchgangswert kann die Isolationsstärke gegenüber herkömmlichen Keramikfaserisolierungen deutlich verringert werden.

Neben Plattenmaterialien werden komplette Ofensysteme im Dentalmarkt seit über 10 Jahren angeboten, die in Zusammenarbeit mit den Kunden an die spezifischen Anforderungen angepasst werden. Dabei können komplexe Geometrien mit den Isolationsmaterialien bis 1800 °C realisiert und die notwendige Beheizung geliefert werden.