



### Zusammenfassung

Zahnkronen aus yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit tetrago- naler Kristallstruktur (Y-TZP) weisen hervorragende mechani- sche und optische Eigenschaften auf, können jedoch mit dentalen Befestigungszementen nicht so zuverlässig verklebt werden wie andere Dentalwerkstoffe. Eine mechanische Vorbehandlung der Kontaktfläche kann durch eine Phasenumwandlung zu langfristi- gen Materialschädigungen und Festigkeitsverlusten führen. Als neuer Weg zur Verbesserung des Haftverbundes wird eine Mikro- strukturierung mit einem schädi- gungsarmen Laserabtrag mittels Femtosekundenlaserpulsen demon- striert. Einheitliche Testgeo- metrien aus Y-TZP wurden an den Innenflächen mit unterschiedli- chen Anordnungen von Mikro- rillen versehen und mit einem Befestigungszement verklebt.

### Indizes

Vollkeramikkronen, yttrium- stabilisiertes Zirkoniumdioxid, Haftverbund, Befestigungs- zement, Femtosekundenlaser- Mikrostrukturierung, Mikrorillen

## Verbesserung des Haftverbundes für Vollkeramikkronen aus Y-TZP durch Femtosekundenlaser-Mikrostrukturierung

Niko Bärsch, Uwe Bußmeier, Stephan Barcikowski

Zirkoniumdioxid gehört zu den wichtigsten Werkstoffen für medizinische Implantate und findet beispielsweise bei Hüftgelenksgugeln Einsatz.<sup>18,43</sup> Die optischen Eigenschaften, darunter vor allem seine Zahnfarbe, haben es auch bei Zahnkronen und -brücken zum bestgeeigneten Werkstoff gemacht. Zirkoniumdioxidkeramik mit tetrago- naler Kristallstruktur (Y-TZP) ist dabei von besonderem Interesse, da die mechanischen Eigenschaften des Materials denen anderer Dentalkeramiken überlegen sind. Dies geht auf den Effekt der Umwandlungsverstärkung durch eine t-m-Phasentransformation bei mechanischer Beanspruchung zurück, die 1975 entdeckt<sup>16,38</sup> und in den folgenden Jahrzehnten genau untersucht und beschrieben wurde.<sup>1,15,17,22,40,45</sup>

Wesentliche Voraussetzung für die Anwendung in der Dentaltechnik ist jedoch ein zuverlässiger Haftverbund zwischen der Zirkoniumdioxid-Dentalkeramik und dem Befestigungszement. Hierzu liegen zahlreiche Studien vor, die schwerpunktmäßig die mecha- nische Festigkeit der Keramik und des Haftverbundes<sup>9,15,19,29,24-26</sup> sowie die Alterung durch Umgebungseinflüsse wie Temperatur und Feuchtigkeit<sup>3,11,15,23,47,49</sup> untersuchen.

### Einleitung

Dabei war auch die gezielte Vorbehandlung von Oberflächen Schwerpunkt von Untersuchungen zur Haftbeständigkeit. Diese beschränkten sich aber bisher hauptsächlich auf chemische Verfahren, insbesondere durch Ätzen<sup>27,33</sup>, sowie mechanische Aufrauung der Keramikoberfläche durch Strahlmittel<sup>19,33,49</sup>.

An vorbehandelten Metallen oder geätzten Glaskeramiken ist bei Befestigungszementen ein stärkerer Kraftschluss als an der Oberfläche von Y-TZP Stand der Technik, sodass ein besserer Verbund an den Keramikronen die Haftung des gesamten Verbundes erhöhen kann. Sogar eine langfristige Schwächung der Keramik durch ein Abstrahlen der Grenzfläche, das mit unerwünschten Phasenumwandlungen einhergehen kann, wird in Kauf genommen, um die Adhäsion zu verbessern.<sup>23,33,49</sup>

Die hohe Wertschöpfung beim Einsatz von Y-TZP-Hochleistungskeramiken kann jedoch auch zeit- und kostenaufwändigere Vorbehandlungen von Zahnkronen und Brücken rechtfertigen, um diese zuverlässiger mit dem Zement zu verbinden. Der im Rahmen dieser Studie verfolgte Ansatz ist die Nachbearbeitung einer fertig angepassten Zahnkrone durch eine Innenstrukturierung mittels schädigungsarmen Laserabtrags. Durch Mikroretentionen mit einer Tiefe in der Größenordnung der Zementschichtdicke, die in die Innenfläche der Zahnkronen eingearbeitet werden, entstehen im Zuge des Zementierens mikroskopische Verzahnungen, die als formschlüssige Verbindung für eine deutliche Festigkeitssteigerung des Haftverbundes sorgen.

Hierfür bietet sich ein bisher im Dentalbereich kaum genutztes Laserverfahren an: Ultrakurze Laserpulse im Femtosekundenbereich ermöglichen seit über 10 Jahren einen präzisen und fast vollständig schädigungsfreien Materialabtrag.<sup>10,12,14,21,28</sup> Dieser wurde nicht nur für metallische, sondern auch für dielektrische Materialien nachgewiesen, die aufgrund ihrer Elektronenbandlücke vergleichsweise hohe Laserintensitäten erfordern.<sup>31,41,44</sup> Auch die Mikrostrukturierung von Zirkoniumdioxidkeramik ist mit Femtosekundenlasern bereits anhand einfacher Geometrien demonstriert worden.<sup>7,13,34,48</sup>

Eine Laserbearbeitung unter verschiedenen Einfallswinkeln ermöglicht die Strukturierung der meisten Innenflächen künstlicher Zahnkronen. Dies wird im Rahmen der vorgestellten Untersuchung ausgenutzt, um zahnkronenähnliche Testkörper aus Y-TZP durch fokussierte Femtosekundenpulsbestrahlung in einem 45°-Winkel mit unterschiedlichen Anordnungen von Mikrostrukturen zu versehen.

Nach Verklebung der Testkörper und einem Lösen der Verbindung mit einer Zugprüfmaschine erfolgt ein Nachweis der formschlüssigen Verklebung mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die aufgenommenen Zugkräfte dienen als Indiz für die praktische Wirksamkeit der Zementverzahnung.

## Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

Es werden sechs Vorlagen einer makroskopisch identischen Zahnstumpf-Testgeometrie aus Edelstahl gefräst, die zur Einspannung in eine Zugprüfmaschine unten mit einer Angriffsfläche von 40 x 15 mm<sup>2</sup> versehen sind (Abb. 1). Die Zahnkronen-Vorlagen haben eine Gesamtabmessung von 10 x 7 x 8 mm<sup>3</sup> (L x B x H) und besitzen bei rechteckiger Grundfläche eine Konizität von 2° mit abgerundeten Kanten und Ecken. An der Oberseite ist eine Schräge angebracht (Abb. 2).

Anhand dieser Metallkörper werden mittels CAD/CAM-Technologie jeweils fünf einheitliche Gegengeometrien aus Y-TZP produziert (Abb. 3a und 3b). Die Prüfkörper werden hierzu mit „pico-scanspray“ von picodent, Wipperfürth, eingesprüht, mit dem Gerät

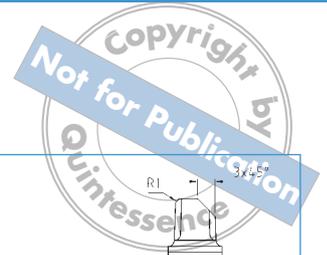


Abb. 1 Edelstahl-Vorlagen für den Scan- und Fräsprozess der Gegenstücke aus Y-TZP.

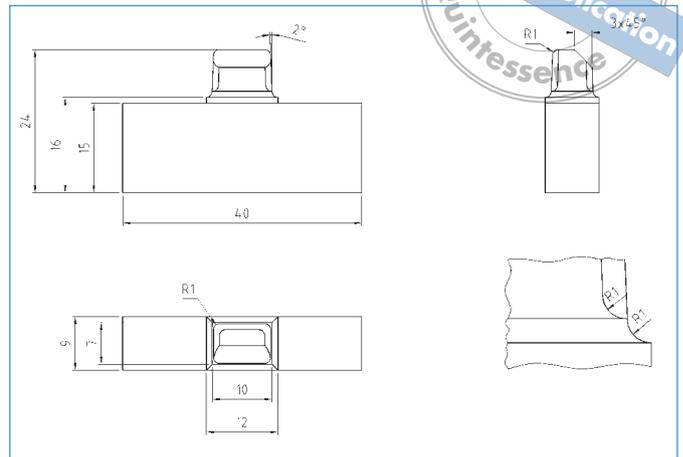


Abb. 2 Abmessung der verwendeten Edelstahl-Vorlagen.

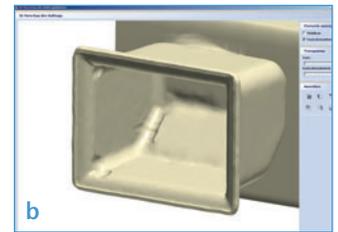


Abb. 3a und 3b Mit Scanspray beschichteter Metallkörper im 3shape-Scanner und CAD-Vorlage für die Keramikkörper.

3shape D250 von Wieland Dental + Technik, Pforzheim, unter Verwendung der Software „Dental Designer“ gescannt und mit einer Fräseinheit ZENO 4030 (beides Wieland Dental + Technik) ausgeformt. Die Fräsobjekte werden nicht eingefärbt.

Die Keramikkörper werden dabei oben mit einer Angriffsfläche für die Kraftübertragung bei der späteren Zugbelastung versehen. Als Material für die Testkörper wird das Produkt „ZENO Zr Disc“ von Wieland Dental + Technik gewählt, eine Dentalkeramik gemäß EN ISO 68722 mit einem Yttriumoxid-Anteil von 5 Massenprozent. Zum bestmöglichen Ausschluss von Inhomogenitäten werden die 30 Zahnkronen-Testkörper mitsamt zwei Kalibrierringen aus vier Rohlingen gefräst und gesintert (Abb. 4a und 4b). Eine Prüfung der Kalibrierringe weist ein Brennergebnis mit Werten im Normbereich nach.

Unter einem Einfallswinkel von 45° zum senkrechten Laserstrahl einer Ultrakurzpuls-Bearbeitungsstation werden bei gleichzeitiger Absaugung der Prozessemissionen Mikrorillen in die angeschrägten und die vier seitlichen Innenflächen der Testkörper eingearbeitet, die jeweils ein Rechteck ausfüllen (Abb. 5a und 5b). Zum Einsatz kommt dabei ein Titan-Saphir-Femtosekundenlaser „Spitfire Pro“ von Newport Spectra-Physics GmbH, Darmstadt, mit einer Pulswiederholrate von 5 kHz. Die Abträge werden bei einer Pulsenergie von 40 μJ (schmale Linien) und 100 μJ (breitere Linien) und einer Brennweite von 100 mm erzeugt.

Dabei werden jeweils drei Testkörper identisch strukturiert. Sechs der insgesamt neun Strukturierungsvarianten bestehen aus Mikrorillen, die im rechten Winkel zu einer Zugbe-



Abb. 4a und 4b 30 keramische Prüfkörper (jeweils fünf pro gescannter Edelstahl-Vorlage) und zwei Kalibrierringe, hergestellt aus insgesamt vier Fräsrohlingen.

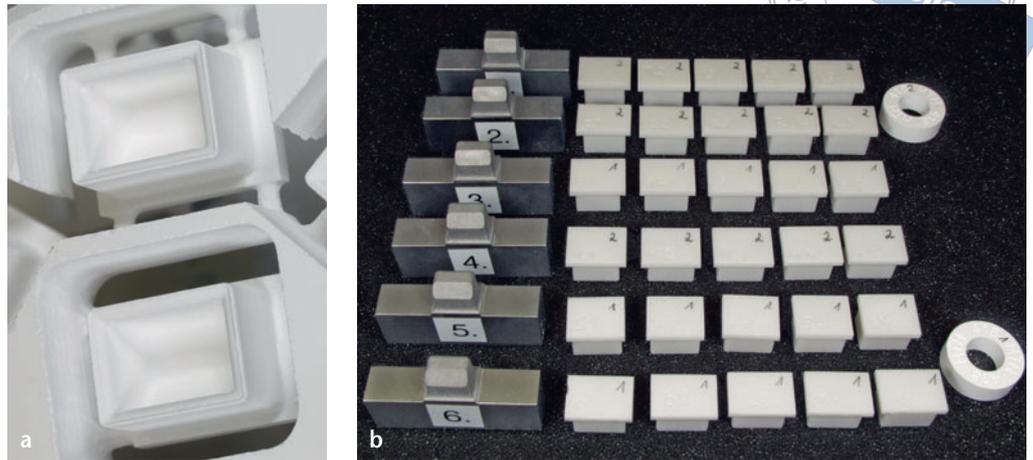


Abb. 5a und 5b Laserbearbeitung der Prüfkörper unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  zwischen senkrechtem Laserstrahl und schräg gelagerter Probe (links), mikrostrukturierter Keramikkörper vor der Nachbehandlung im Ofen (rechts).

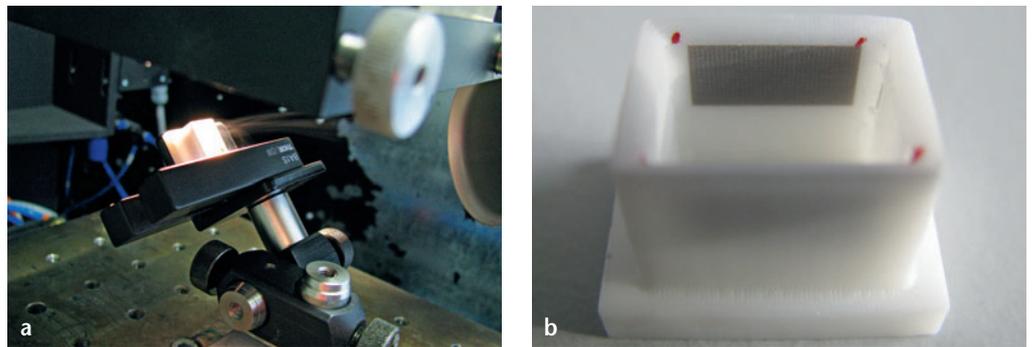
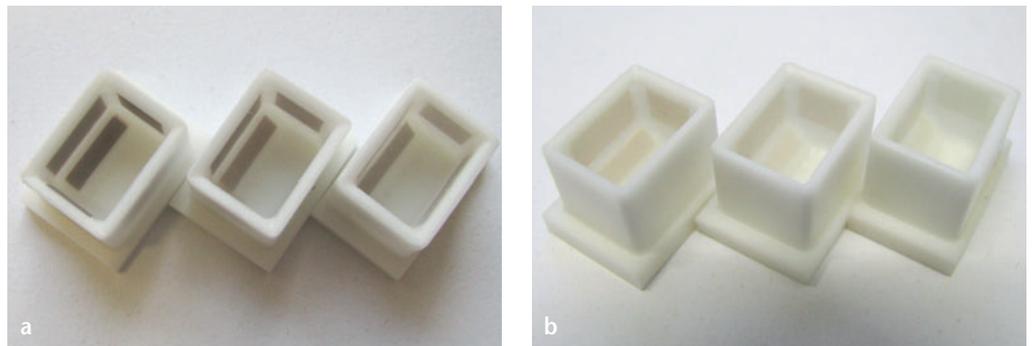


Abb. 6a und 6b Verfärbung durch die Laserbearbeitung (links), Rückgang der Verfärbung im Ofen bei  $200^\circ\text{C}$  (rechts).



lastung angeordnet sind und damit die größtmögliche Angriffsfläche zur Kraftaufnahme bieten. Drei weitere sind parallel zur Zugkraft eingebracht und können die Haftfestigkeit damit in erster Linie durch eine größere Kontaktfläche zwischen Keramik und Zement erhöhen. Ein letzter Satz von drei Testkörpern erhält keine Innenstrukturierung.

Trotz anschließendem Abreiben und Abspülen der Oberfläche mit Propanon verbleibt nach der Laserbearbeitung der Keramikkörper eine Verfärbung im Bereich der Mikrostrukturen. Diese wird durch eine anschließende 10-minütige Erwärmung auf  $200^\circ\text{C}$  entfernt (Abb. 6a und 6b). Obwohl die fest anhaftende Ablagerung abgetragenen Materials bei Zirkoniumdioxid ein bekanntes Phänomen ist,<sup>5,7</sup> sind mit Rasterelektronenmikroskopie an der Werkstückoberfläche keine Veränderungen infolge der Erwärmung im Ofen nachweisbar (Abb. 7a und 7b).

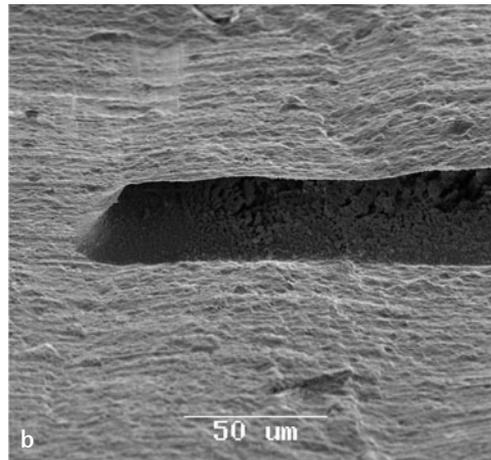
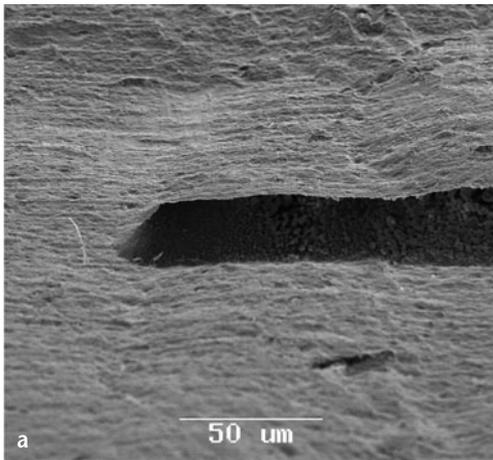


Abb. 7a und 7b REM-Detailaufnahme einer lasererzeugten Mikrorille in Y-TZP ohne erkennbaren Unterschied nach der Laserbearbeitung (links) und nach der Erwärmung (rechts).

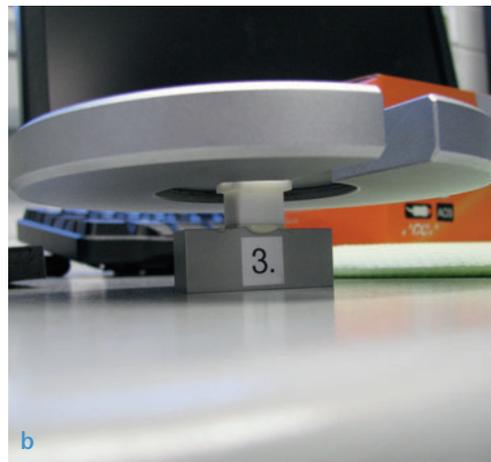
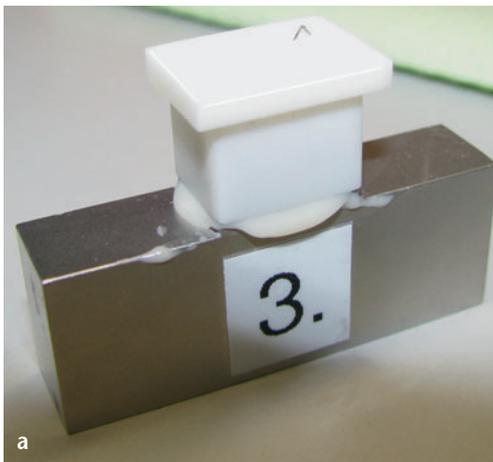


Abb. 8a und 8b Zementierung einer Keramik-Testkappe mit dem Edelstahl-Grundkörper, Beschleunigung mit 1 kg für 4 min.

Für die Verfärbung sind demnach keine Ablagerungen, sondern Farbzentren verantwortlich, die durch Gitterdefekte entstehen<sup>37</sup> und bei hohen Laserintensitäten durch Ionisierung in Kristallen auftreten können.<sup>4</sup> Von kubischem yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid ist bekannt, dass es sich dabei um Elektronen-Farbzentren handelt. Diese gehen auf Sauerstoff-Fehlstellen zurück, die direkt an Yttrium-Ionen angrenzen und ein ungebundenes Elektron einschließen.<sup>39</sup> Die an den Proben vorgenommene Reoxidation bei 200 °C wird in der Literatur der Annihilation der Farbzentren oberhalb einer Energieschwelle von 1,6 eV zugeschrieben.<sup>8</sup> Die Detailaufnahmen lassen zugleich erkennen, dass die Bearbeitung mit Femtosekundenlaserpulsen keine Materialveränderung im Bereich um den Abtrag bewirkt, da es sich um einen nicht-thermischen Prozess handelt.<sup>7,12,14,31,48</sup> Die mit Mikrostrukturen so präparierten, gitterdefektfreien Zahnkronen-Testkörper werden mit ihren metallischen Gegenstücken adhäsiv verbunden. Die Oberflächen der Metallkörper werden hierfür vor jeder Verklebung durch Bestrahlung mit Edelmetall (110 µm) mit einem Griffelstrahler in einem Abstand von 1 cm bei einem Druck von 3,5 bar konditioniert. Zur Verklebung kommt als dual härtender Befestigungszement das Produkt „G-CEM Capsule“ von GC Germany GmbH, Bad Homburg, zum Einsatz, das mit einem Kapselmischer für 10 Sekunden angemischt und nach der Verarbeitung 4 Minuten unter einer Last von 1 N der Selbsthärtung überlassen wird (Abb. 8a und 8b).

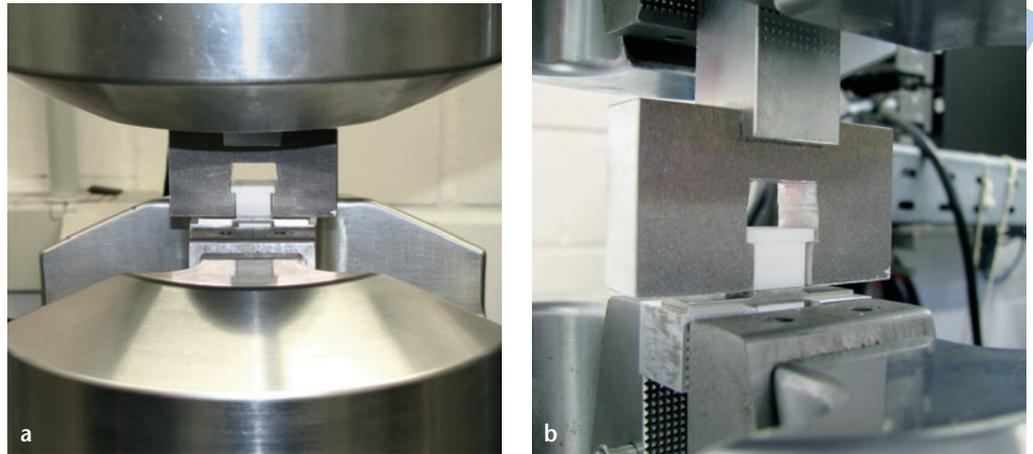


Abb. 9a und 9b Einspannung einer Probe in die Zugprüfmaschine.

Die Trennung der Verbindungen erfolgt in allen Fällen frühestens am Tag nach der Verklebung. Zum Einsatz kommt als Zugprüfmaschine ein „810 Material Test System“ (Modell 318.01) von MTS (Eden Prairie, Minnesota, USA), das für die Versuche mit einem Messbereich von 20 kN betrieben wird. Die verklebten Prüfkörper werden unter Verwendung eines Adapters für die Keramikplatten eingespannt (Abb. 9a und 9b) und der Kraftverlauf wird bei einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min über die Wegstrecke aufgezeichnet.

**Ergebnisse** Ein Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen identischer Strukturen vor und nach dem verklebten Zustand zeigt, dass das Adhäsionsverhalten wesentlich von den Mikrostrukturen geprägt wird (Abb. 10a bis 10d). Für die Aufnahmen wird eine leitende, ca. 0,05 µm dicke Goldschicht auf einige strukturierte Proben gesputtert und vor der Verklebung mit Königswasser entfernt. Im Bereich um die Mikrovertiefungen ist auch nach dem Zugversuch kaum anhaftender Zement zu erkennen, sondern fast ausschließlich die Keramikoberfläche mit ihrer mikroskopischen Rillenstruktur, die auf die Fräsbearbeitung vor dem Sinterprozess zurückgeht. Die Vertiefungen sind hingegen mit Zement gefüllt. Beim Trennen der Verbindung erfolgt zusätzlich zur üblichen Ablösung des Zements durch eine Scherbeanspruchung demnach ein Bruch durch den Zement in den Vertiefungen. Detailaufnahmen von Mikrostrukturen mit engem Abstand demonstrieren ebenso die gleichmäßige Verklebung und Befüllung der Mikrorillen (Abb. 11a und 11b).

Auch der makroskopische Eindruck bestätigt, dass der Zement fast ausschließlich an der Metalloberfläche oder innerhalb der Rillen in der Keramik verbleibt und nicht auf den unbearbeiteten Oberflächen der Keramik.

Dass die Adhäsion des verwendeten Zements am Zirkoniumdioxid dentaltechnischen Ansprüchen genügt, belegen die Zugkräfte, die zum Lösen des Haftverbundes nötig sind (Abb. 12). Sie liegen bei der Verklebung einer unstrukturierten Keramik im Mittel bereits bei über 1 kN und steigen im Zuge der Innenstrukturierung bis zu 2,8 kN an. Die Grafik zeigt die Mittelwerte der bei den Versuchen maximal gemessenen Kräfte während eines Zugversuchs für jeweils drei identisch strukturierte und verklebte Proben.

Die Ziffern 1, 2 und 3 stehen dabei jeweils für einen Linienabstand von 50, 100 und 200 µm bei einer Abtragsbreite von 35 µm, die Ziffern 4, 5 und 6 (nur bei Querstrukturen) ste-

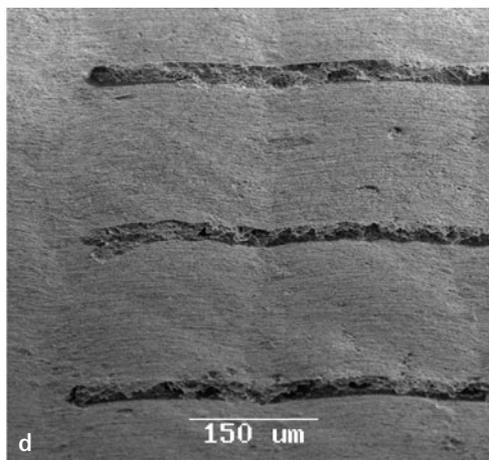
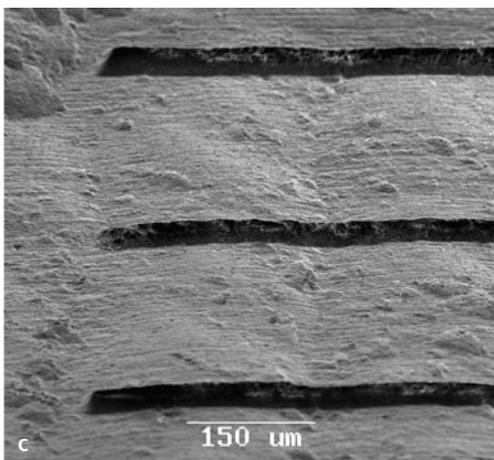
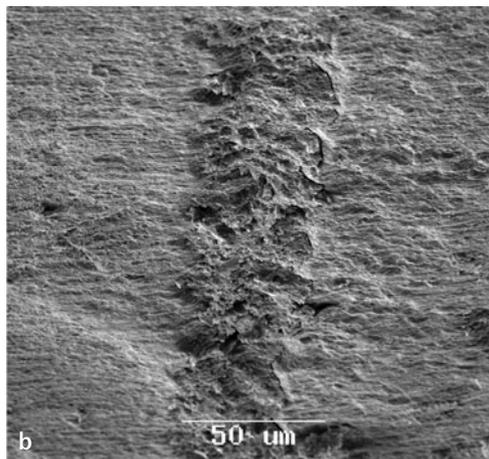
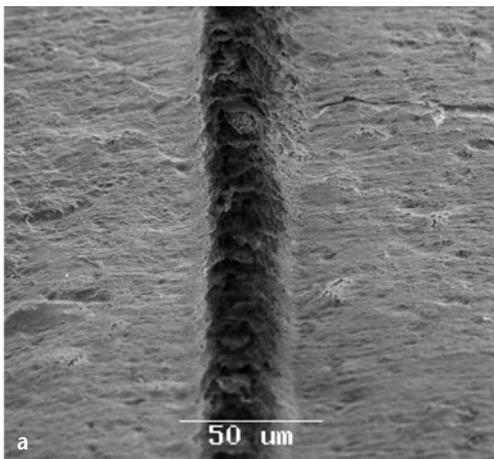


Abb. 10a bis 10d REM-Detailaufnahmen von lasererzeugten Mikrorillen längs/quer zur Zugrichtung (oben/unten), vor der Verklebung (links) und nach dem Zugversuch (rechts).

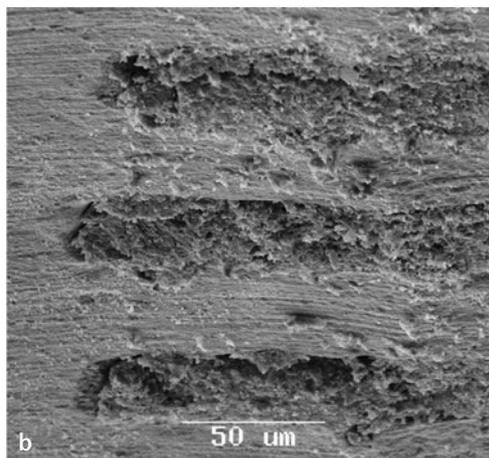
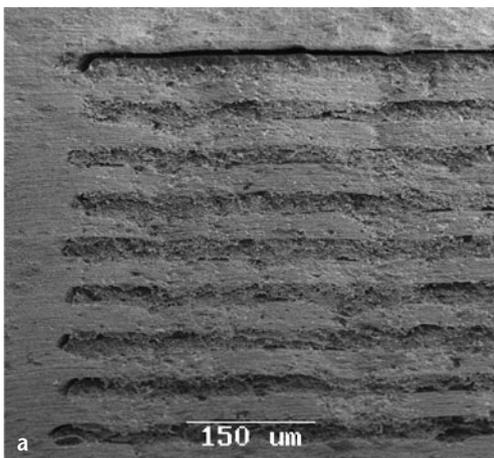


Abb. 11a und 11b REM-Aufnahmen einer Mikrostrukturierung quer zur Zugrichtung nach einem Bruch des Zementverbunds an den Vertiefungen infolge des Abziehens.

hen für einen Abstand von 100, 200 und 400 µm bei einer Abtragsbreite von 70 µm. Das Aspektverhältnis des Rillenquerschnitts wurde etwa auf einen Wert von 1 eingestellt, gemessen in der Mitte der im 45°-Winkel eingebrachten Vertiefungen. Der dritte Probensatz mit Strukturen in Querrichtung („quer 3“) war aufgrund einer fehlerhaften Vorbehandlung der Metalloberfläche nicht auswertbar, was auch für zwei Exemplare der

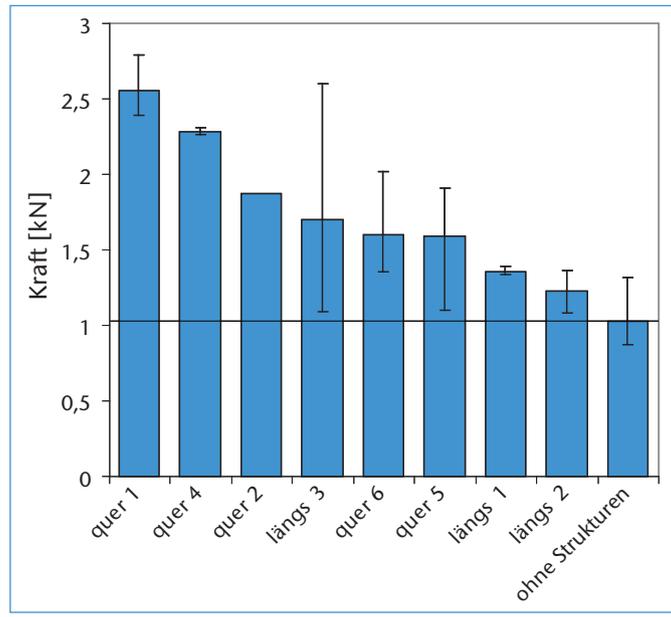


Abb. 12 Maximale Zugkräfte (Mittelwerte und Maximalwerte) beim Lösen der Zementverbindung zwischen Y-TZP- und Edelstahl-Testkörper, Mittelwerte aus bis zu drei Zugversuchen pro Strukturierung.

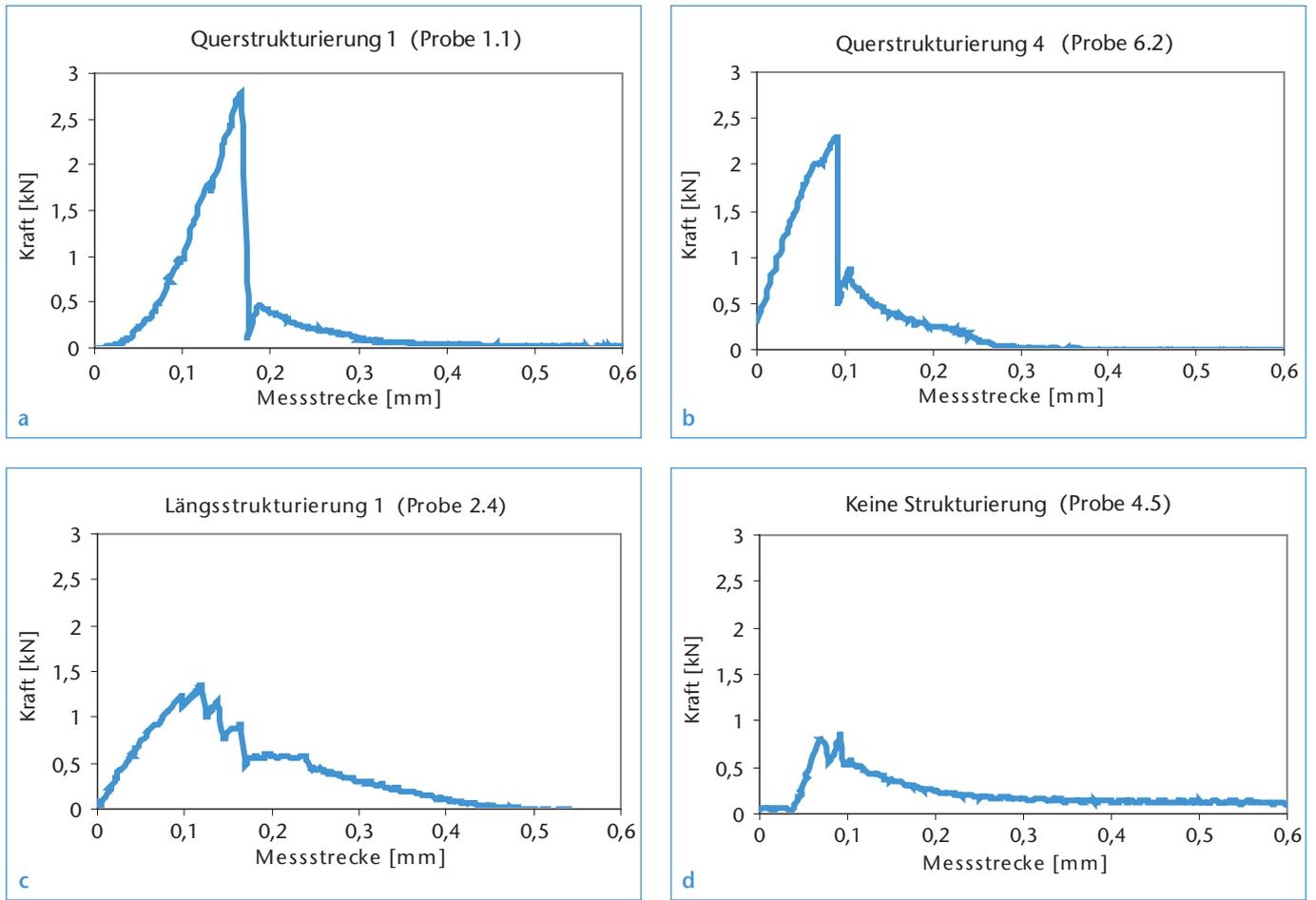


Abb. 13a bis 13d Kraftverläufe beim Trennen von Testverklebungen mit Mikrorillen von 35 µm Breite in Querrichtung (1,1), 70 µm Breite in Querrichtung (6,2) und 35 µm Breite in Längsrichtung (2,4) sowie ohne Mikrostrukturen (4,5).



Struktur „quer 2“ und ein Exemplar der Struktur „quer 4“ gilt. Mit Ausnahme eines Ausreißers bei einer der drei Längsstrukturierungen mit großem Linienabstand („längs 3“) ist der Übersicht als klare Tendenz zu entnehmen, dass Mikrostrukturen quer zur Krafrichtung die Haftfestigkeit am meisten steigern. Je mehr Querrillen in die Innenseiten der Keramik eingebracht werden (die engsten Strukturierungen liegen bei den Proben „quer 1“, „quer 2“ und „quer 4“ vor), desto mehr Kraft kann von der Zementverklebung aufgenommen werden.

Die Beispiele vier typischer Kraftverläufe verdeutlichen den Einfluss der quer und längs zur Zugkraft ausgerichteten Mikrostrukturen auf den Haftverbund im Detail (Abb. 13a bis 13d). Bei den meisten querstrukturierten Proben ist, wie in den beiden ersten Beispielen, nach Beginn des Ablösens ein schneller Kraftabfall zu verzeichnen, der auf einen fast zeitgleichen Bruch der Zementierung in den Rillen zurückgeführt wird. Bei allen Proben mit in Zugrichtung eingearbeiteten Längsrillen treten dagegen während des Kraftabfalls mehrere deutliche Maxima auf. Der Ablösevorgang ist hier dem bei unstrukturierten Proben ähnlich, da die kraftschlüssige Adhäsion dominiert und die Haftung hauptsächlich aufgrund der vergrößerten Fläche zunimmt. Die formschlüssige Verbindung übt in Zugrichtung außerdem eine kleine Kraft hauptsächlich auf die Endflächen der Rillen aus.

Die Verklebung reißt sowohl bei längs- als auch bei querstrukturierten Proben nicht an allen Innenflächen gleichzeitig ab, sondern in zeitlichem Abstand von wenigen Sekunden (entsprechend einer Wegstrecke von wenigen 10 bis 100  $\mu\text{m}$ ). Der Grund sind Asymmetrien im Kraftangriffspunkt der Mikrostrukturen. Diese können auf geringe Abweichungen im Einspannungswinkel der Probe oder in der Ausrichtung der Mikrorillen sowie auf Inhomogenitäten der Verklebung zurückgehen. Dies ist die Ursache für abweichende Messergebnisse mit einigen Ausreißern und schlägt sich in der Kraft-Weg-Kurve im Auftreten mehrerer Maxima nieder, teilweise in Form sehr kleiner Ausschläge. Es reduziert eine initiale Maximalkraft zur Trennung der Verbindung jedoch meist nur geringfügig.

Am Beispiel der verwendeten Mikrorillen-Geometrien ist trotz relativ niedriger Fallzahlen gezeigt worden, dass die Mikrostrukturierung von Kroneninnenflächen aus Y-TZP mit einem Femtosekundenlaser die Festigkeit des Zementverbundes verbessert. Mit den gewählten Rahmenbedingungen (Bauteilgeometrien und Messparameter) sind weitere Vergleichsstudien durchzuführen, sei es zur Optimierung der Innenstrukturen oder etwa zum Vergleich von Befestigungszementen.

Vertiefungen in Querrichtung zur Zugbelastung einer Krone erhöhen den vorliegenden Ergebnissen zufolge die Haftkräfte umso mehr, je enger der Abstand zwischen den Mikrostrukturen gewählt wird. Bei der Geometrie der Rillen ist eine Tendenz zu stärkerer Haftung bei kleineren Strukturen zu erkennen.

Der nicht-thermische und damit schädigungsarme Materialabtrag durch ultrakurze Laserpulse stellt somit eine Alternative zur mechanischen Vorbehandlung von Y-TZP-Oberflächen dar. Während letztere mit einer Phasenumwandlung des tetragonalen Kristallgitters einhergeht und die Keramik schwächt, erzeugt die Laserbearbeitung lediglich reversible Farbzentren. Durch eine Strukturierung können zudem auch Kronen und Brücken mit kurzen Zahnstümpfen sicheren Halt finden, die wenig Friktion und Klebefläche aufweisen sowie Flügelbrücken im Bereich der minimal-invasiven Zahnmedizin. Der Umfang der Laserstrukturierung kann einerseits dem Bedarf an

## Fazit und Ausblick



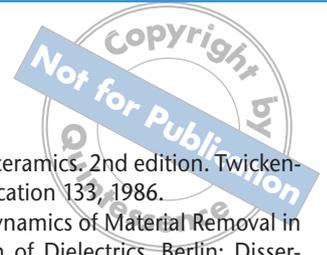
Festigkeitssteigerung und andererseits einem ggf. vorgegebenen Fertigungskostenrahmen angepasst werden.

Eine Kostenrechnung für einen Einsatz in der Zahnmedizin wird dabei wesentlich von den Investitions- und Betriebskosten des Lasers bestimmt. Femtosekundenlaser haben seit den Achtzigerjahren zunehmend industrielle Reife entwickelt,<sup>34</sup> die Investition in ein übliches nachverstärktes Femtosekunden-Lasersystem beläuft sich jedoch auf über 200.000 Euro. Zur Etablierung der Technologie in der Dentaltechnik würde sich daher zunächst eine Fremdbeauftragung anbieten. Wird ein Ultrakurzpuls-Lasersystem mit hoher Ausgangsleistung mittels einer angepassten Fokussierungs- und Verfahrensstrategie optimal ausgenutzt, ist bei einer durchgehenden Strukturierung ohne Linienzwischenräume von einer Bearbeitung mehrerer Quadratmillimeter pro Minute auszugehen. Für eine weitgehend vollständige Innenstrukturierung einer künstlichen Zahnkrone ist demnach je nach Strukturierungsdichte mit einem Zeitaufwand in der Größenordnung von einer halben Stunde bis mehreren Stunden zu rechnen. Die direkten Kosten ergeben sich auf Basis des Maschinenstundensatzes eines Femtosekunden-Lasersystems inklusive Achssystem in der Größenordnung von 40 bis 80 Euro pro Stunde.

**Danksagung** Die Arbeiten des Laser Zentrum Hannover e.V. wurden finanziell unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Projekts 13N8553. Die Autoren danken ferner dem Unternehmen GC Germany für die freundliche Bereitstellung von Material und Geräten, dem Unternehmen Wieland Dental + Technik für die Unterstützung und die Messung der Kalibrierringe sowie dem Fräszentrum Digital Frameworks.

**Literatur**

1. Norm ISO 13356:1997 E. Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
2. Norm EN ISO 6872:2008. Zahnheilkunde – Keramische Werkstoffe.
3. Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mat* 2002;18:590-595.
4. Avanesyan SM, Orlando S, Langford S et al. Generation of color centers by femtosecond laser pulses in wide-bandgap materials. *Proc SPIE* 2004;5352:169-179.
5. Barcikowski S, Hahn A, Chichkov B. Nanoparticles as potential risk during femtosecond laser ablation. *J Laser Appl* 2007;19:65-73.
6. Bargel HJ, Schulze G (Hrsg.). *Werkstoffkunde*. 9. Aufl. Berlin: Springer, 2005.
7. Bärsch N, Bauer T, Chichkov BN. Femtosecond laser microstructuring of hot-isostatically pressed zirconia ceramic. *J Laser Appl* 2007;19:107-115.
8. Ben-Michael R, Tannhauser DS. Visual Observation of Chemical Diffusion in Stabilized Zirconia. *Appl Phys A* 1991;53:185-188.
9. van den Berg PHJ. *Zirconia Ceramics and Mechanical Surface Interactions*. Eindhoven: Dissertation TU Eindhoven, 1992.
10. Bialkowski J. *Femtosekunden-Laserinduzierter Materialabtrag*. Aachen: Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen, 2000.
11. Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G. Subcritical Crack Propagation in 3Y-TZP Ceramics: Static and Cyclic Fatigue. *J Am Ceram Soc* 1999;82:3129-3138.
12. Chichkov BN, Momma C, Nolte S. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl Phys A* 1996;63:109-115.
13. Das DK, McDonald JP, Yalisove SM, Pollock TM. Femtosecond pulsed laser damage characteristics of 7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coating. *Appl Phys A* 2008;91:421-428.
14. Dausinger F, Lichtner F, Lubatschowski H. Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications. *Topics in Applied Physics* 2004;96:235-253.
15. Eichler J. *Mechanische Eigenschaften von nanokristallinem Zirkoniumdioxid*. Aachen: Dissertation TU Darmstadt, 2004.
16. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703-704.
17. Geis-Gerstorfer J, Fäßler P. Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten der Dentalkeramiken Zirkondioxid-TZP und In-Ceram. *Dtsch Zahnärztl Z* 1999;54:692-694.
18. Ha SW, Wintermantel E. *Keramische Werkstoffe*. In: Wintermantel E, Ha SW (Hrsg.). *Medizintechnik – Life Science Engineering*. 4. Aufl. Berlin: Springer, 2007:269-290
19. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 1998;14:64-71.
20. Kosmaç T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426-433.
21. Korte F. *Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen*. Göttingen: Dissertation Universität Hannover, 2003.
22. Kriven WM, Fraser WL, Kennedy SW. The Martensite Crystallography of Tetragonal Zirconia. *Science and Technology of Zirconia*. In: Heuer AH, Hobbs LW (Hrsg.). *Advances in Ceramics* 3. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1981:82-97.



23. Lawson S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. *J Eur Ceram Soc* 1995;15:485-502.
24. Luthardt RG, Sandkuhl O, Reitz B. Zirconia-TZP and alumina - advanced technologies for the manufacturing of single crowns. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1999;7:113-119.
25. Luthardt RG, Holzhueter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater* 2004;20:655-662.
26. Luthardt RG, Holzhueter M, Sandkuhl O, et al. Reliability and Properties of Ground Y-TZP-Zirconia Ceramics. *J Dent Res* 2002;81:487-491.
27. Martínez-Insua A, Da Silva Dominquez L, Rivera FG, Santana-Penín UA. Differences in bonding to acid-etched or Er:YAG-laser-treated enamel and dentin surfaces. *J Prosthet Dent* 2000;84:208-288.
28. Momma C, Nolte S, Chichkov BN, von Alvensleben F, Tünnermann A. Präzise Mikrobearbeitung mit Femtosekunden-Laserpulsen. *Laser und Optoelektronik* 1997;29:82-89.
29. Mörmann WH, Ender A, Durm E, Michel J, Wolf D, Bindl A. Zirkonoxidgerüste bei Kronen und Brücken: aktueller Stand. *Dtsch Zahnärztl Z* 2007;62:141-148.
30. Nkenke C. Zuverlässigkeit der Haftfestigkeit von Befestigungskompositen an Keramikoberflächen. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1993
31. Nolte, S.: Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen. Dissertation Universität Hannover, Göttingen, 1999
32. Pospiech P. Keramik-Vollkeramik – Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme in der Zahnmedizin. Seefeld: Publikation 3M Espe, 2004.
33. Quaas AC, Yang B, Kern M. Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. *Dent Mater* 2007;23:506-512.
34. Renner T, Lison F, Posthumus J. Advanced Femtosecond Lasers for Industry and Science. *Laser Tech J* 2007;4:45-48.
35. Rizvi NH. Femtosecond laser micromachining: Current status and applications. In: *RIKEN Review* 2003;50:107-112.
36. Ruff O, Ebert F. Beitrag zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds. *Z Anorg Allgem Chem* 1929;80:19-41.
37. Schulman JH, Compton WD. Color centers in solids. Oxford: Pergamon Press, 1962.
38. Scott HG. Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System. *J Mater Sci* 1975;10:1527-1535.
39. Shinar J, Tannhauser DS, Silver BL. ESR study of color centers in yttria stabilized zirconia. *Solid State Communic* 1985;56:221-223.
40. Stevens R. Zirconia and zirconia ceramics. 2nd edition. Twickenham: Magnesium Electron Publication 133, 1986.
41. Stoian R. Investigations of the Dynamics of Material Removal in Ultrashort Pulsed Laser Ablation of Dielectrics. Berlin: Dissertation Freie Universität Berlin, 2000.
42. Szep S, Schmid C, Weigl P, Hahn L, Heidemann D. Effect of the silicone disclosing procedure on the shear bond strength of composite cements to ceramic restorations. *J Prosthet Dent* 2003;89:60-65.
43. Thamaraiselvi TV, Rajeswari S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials – A Review. *Trends Biomater Artif Org* 2004;18:9-17.
44. Varel H. Untersuchungen zur Ablation dielektrischer Materialien mittels Ultrakurzpulslaser. Berlin: Dissertation Freie Universität Berlin, 1999.
45. Wang D, Guo Y, Liang K, Tao K. Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Sci Chin A* 1999;42:80-86.
46. Wang X, Shephard JD, Dear FC, Hand DP. Optimized Nanosecond Pulsed Laser Micromachining of Y-TZP Ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008;91:391-397.
47. Watanabe, M, Iio S, Fukuura I. Aging Behavior of Y-TZP. *Adv Ceram* 1984;12:391-398.
48. Weigl P, Kasenbacher A, Werelius K. Dental applications. In: Dausinger F, Lichtner F, Lubatschowski H (Hrsg.). *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Springer Topics in Applied Physics 96. Berlin: Springer, 2004:167-187.
49. Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater* 2007;23:45-50.
50. Zhang XM, Yue TM, Man HC. Enhancement of ceramic-to-metal adhesive bonding by excimer laser surface treatment. *Mat Let* 1997;30:327-332.

#### Adressen der Verfasser

Niko Bärsch, Stephan Barcikowski  
Laser Zentrum Hannover e.V.  
Hollerithallee 8  
30419 Hannover  
E-Mail: N.Baersch@lzh.de

ZTM Uwe Bußmeier  
Zahntechnik Uwe Bußmeier  
Rathausstraße 27  
48268 Greven  
E-Mail: Zirkon@schoene-zaehne.de

#### Summary

Dental crowns from yttria-stabilised zirconium dioxide with tetragonal crystal structure (Y-TZP) have excellent mechanical and optical properties, but cannot be cemented as reliably as other dental materials. Mechanical pretreatment of the contact surface can lead to long-term damage and loss of strength in the material due to phase transitions. As a new approach to improve the bonding, we demonstrate the effect of microstructures from low-damage laser ablation using femtosecond laser pulses. We machined uniform crown geometries from Y-TZP, provided their inner surfaces with different arrangements of micro-grooves, and cemented them to metal counterparts.