



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00160**

(22) Data de depozit: **07/03/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2018 BOPI nr. **7/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **RADA SIMONA, STR. BIBLIOTECII NR.10,
SC.I, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ZAGRAI MIOARA, STR.MOLDOVEANU
NR.17, SC.2, AP.17, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**

• **RADA NICOLAE MARIUS,
STR.BIBLIOTECII NR.10, SC.I, AP.22,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **CULEA EUGEN, STR.PLOPILOR NR.67,
SC.5, ET.2, AP.53, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MANOLE MARIUS, STR.MORICZ
ZSIGMOND NR.5B, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **HENDEA RADU, STR.VIRGIL ONITIU
NR.14, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 0329565 A1; JPH 0394746 (A);
CN 105801115 A**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A CERAMICILOR ZIRCONIA
PARȚIAL STABILIZATE CU ALȚI OXIZI**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere de materiale ceramice pe bază de zirco-
nia parțial stabilizată cu alți oxizi, folosite pentru aplicații în domeniul dentar și tehnologic.

3 Ceramicile avansate precum porțelanurile dentare de ultima generație au revoluționat
tehnica dentară și se disting prin înalta lor puritate chimică, valorile înalte ale caracteristicilor
5 de utilizare și reproducerea cu exactitate a caracteristicilor individuale ale dinților naturali.
Deși nu există o rețetă universală pentru producerea acestor materiale, este interesant faptul
7 că, componentele de bază sunt aceleași. Materiile prime din care sunt realizate aceste
materiale și raporturile precise dintre componente sunt și astăzi individualizate de către
9 fiecare firmă producătoare, particularizate și secrete [1].

11 În ceea ce privește medicina dentară, francezul Nicholas Dubois de Chemant a fost
primul dentist care a realizat un dinte din porțelan în 1789. În 1837, Charles Land confecțio-
nează prima coroană din ceramică și o brevetează în 1903. Prima producție comercială de
13 porțelan se lansează în 1963 de către doctorul Vita.

15 Din categoria ceramicilor avansate face parte și dioxidul de zirconiu, ZrO_2 , denumit
științific zirconia, ale cărui proprietăți remarcabile au fost "redescoperite" mai ales în ultimii
douăzeci de ani. Specialiștii afirmă că zirconia este un material ceramic care reprezintă
17 "materialul mileniului III" fiind la fel de rezistent ca și oțelul inoxidabil. Zirconia este supe-
rioară celorlalte materiale ceramice datorită proprietăților mecanice deosebite, rezistenței
19 termice și chimice, durabilității (similară cu cea a aliajelor inoxidabile), absenței coroziunii și
proprietăților estetice deosebite: culoare și transparență, care au revoluționat domeniul sto-
matologic [1]. Dar cel mai important avantaj al ceramicilor pe bază de zirconia este biocom-
21 patibilitatea [2].

23 Datorită proprietăților excepționale, ceramicile pe bază de zirconia pot fi folosite în
mai multe scopuri: domeniul medical - pentru aparate auditive, membre artificiale, tije,
25 coroane, proteze, punți și implanturi în stomatologie, industria automobilelor și aeronavelor
ca și componente rezistente la forțe termomecanice, instrumente industriale de tăiere, matrici
27 inerte în reactorul nuclear, catalizatori, senzori etc.

29 Ceramicile pe bază de zirconia sunt folosite în domeniul medical deoarece ca și
aurul, sunt extrem de biotolerabile, nu au efect alergic și nu corodează. Sunt biocompatibile
și sunt cele mai rezistente materiale folosite în stomatologie. Faptul că dioxidul de zirconiu
31 are exact aceeași culoare cu cea a dinților precum și caracteristici biochimice îl recomandă
drept un material perfect pentru implanturi și reconstrucții de dinți de înaltă calitate.

33 Din punct de vedere structural, ceramica este considerată a avea o structură
nonmetalică, anorganică care conține atât elemente metalice precum: zirconiu, siliciu, sodiu,
35 potasiu, magneziu, calciu, aluminiu și titan cât și elemente nemetalice: oxigen, fluor, siliciu,
bor, fosfor.

37 Dioxidul de zirconiu se găsește sub trei forme polimorfe: cu structură monoclinică,
tetragonală și cubică [3]. Faza cristalină zirconia cu structură monoclinică este stabilă până
39 la 1170°C, cea tetragonală este stabilă între 1170 și 2300°C, iar cea cu structură cubică,
peste 2300°C [4-6]. Cele mai bune proprietăți de interes pentru aplicațiile medicale și
41 tehnologice, precum celule solare, senzori, matrici de combustie inertă înăuntrul nucleului
de la reactorul nuclear, accelerator [7-9] sunt obținute numai în cazul ceramicilor pe bază de
43 zirconia stabilizate cu structură tetragonală și/sau cubică, după sinterizare la temperatura
camerei [10].

45 Cea de-a doua problemă este polimorfismul tetragonal-cubic care nu a fost în
întregime elucidat până în prezent. Picurii de difracție ale celor două faze cristaline ZrO_2
47 tetragonal și cubic se suprapun foarte bine în difractogramă. Ca urmare, este foarte dificil de
diferențiat existența celor două faze cristaline tetragonală, respectiv faza cubică, ale
49 zirconiei.

Astăzi procedeul bazat pe utilizarea dioxidului de zirconiu, ZrO_2 ca material dentar este destul de scump deoarece atât materia primă în sine cât și tehnica CAD/CAM necesară prelucrării ei conduc la un cost final ridicat. Pe de altă parte, principala problemă cu dioxidul de zirconiu este stabilizarea celor două faze polimorfe de temperatură înaltă: faza cristalină tetragonală și/sau cubică după procesul de sintetizare la temperatura camerei. După sinteza ceramicilor în timpul procesului de răcire are loc o transformare inversă în faza ZrO_2 monoclinică care este însoțită de mărire în volum ($\sim 3-7\%$) și microfisuri în material [11].	1 3 5 7
În literatură este cunoscut faptul că prin adaosul de oxizi stabilizatori precum ceria (CeO_2), magnesia (MgO) sau yttria (Y_2O_3) se obține un material ceramic multi-fazic la temperatura camerei cunoscut ca zirconia stabilizată parțial formată în principal din faza zirconia cubică și în cantități mici din faza zirconia cu structură tetragonală și monoclinică [12].	9 11
În documentarea efectuată, până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale ceramice pe bază de zirconia parțial stabilizată cu alți oxizi pentru aplicații medicale și tehnologice.	13
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor noi materiale ceramice, pe bază de zirconia parțial stabilizată la faza cubică/tetragonală ceea ce indică o bună stabilitate după sinteză, la temperatura camerei.	15 17
Procedeul de obținere de materiale ceramice pe bază de zirconia parțial stabilizată cu oxizi la temperatura camerei, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că are următoarele etape: cântărirea amestecului cu compoziția $5Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot 70ZrO_2 \cdot 15Y_2O_3$ și $0,5Fe_2O_3 \cdot 5,5Na_2O \cdot 6MgO \cdot 8Y_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 70ZrO_2$, procente molare; mojararea acestuia în compoziții stoechiometrice; compactarea amestecului sub formă de discuri prin presare uniaxială; introducerea discurilor obținute în creuzete de alumină într-un cuptor electric setat la $1400^\circ C$; scoaterea creuzetelor din cuptor după 1...2 h, și așezarea acestora pe o placă de oțel inoxidabil.	19 21 23 25
Conform invenției propuse, procedeul combină metoda sinterizării utilizate la ceramici cu metoda subrăcirii topiturii utilizate la sticle și se referă la un proces de reacții în stare solidă la temperatură înaltă. Cu adaosul de oxizi stabilizatori precum Na_2O , SiO_2 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO după sinterizare, la temperatura camerei se obține un material ceramic pe bază de zirconia parțial stabilizată cu cristale cubice ca fază majoritară și cristale zirconia cu structură tetragonală ca fază minoră. Noua metodă bazată pe utilizarea dioxidului de zirconiu stabilizat parțial cu alți oxizi mai ieftini decât acesta permite: i) obținerea unui nou material optimizat având un preț de cost mai scăzut și puritate ridicată, ii) utilizarea mai largă a acestor produse în domeniul tehnologic și medical.	27 29 31 33
Procedeul de preparare a noilor materiale ceramice pe bază de zirconia stabilizată parțial este simplu și mai puțin costisitor. Procedeul este un proces de reacții în stare solidă folosind ca materiale de start oxizii respectivi sau carbonații, care la temperatură înaltă se descompun prin formare de oxid de metal și eliberare de dioxid de carbon.	35 37
Procedeul folosit în această invenție este mai puțin costisitor decât metoda sol-gel sau metoda precipitării, iar puritatea ceramicilor rezultate este net superioară acestora. Alcoxizii și sărurile folosite la metoda sol-gel sau metoda precipitării pe lângă faptul că sunt scumpe și de regulă puțin stabili, conduc la obținerea unor produși care pot impurifica ceramica folosită în domeniul medical.	39 41 43
În procedeul prezentat în această invenție stabilizarea parțială a zirconiei s-a realizat prin două modalități: i) dopare cu alți oxizi - s-au selectat Na_2CO_3 și/sau Fe_2O_3 pentru a cobori punctul de topire din amestec, Y_2O_3 pentru a crește rezistența mecanică a ceramicii, iar SiO_2 datorită caracterului de formator de rețea și ii) reducerea mărimii cristalitelor prin	45 47

compactare uniaxială a amestecului de oxizi. Prin folosirea oxizilor sau carbonaților ca materiale de start în procedura prezentată în această invenție se vor obține produse ceramice de înaltă puritate - cerință solicitată de domeniul medical.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu

Două probe ceramice având compoziția exprimată în procente de moli $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2 \cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3$ și respectiv $0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$, (pentru simplitate cele două produse inventate sunt notate cu PI1 și PI2), au fost preparate prin metoda reacțiilor în fază solidă utilizând ca materie primă următorii oxizi: ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO și Na_2CO_3 , de puritate ridicată. Amestecul de substanțe în compoziții stoechiometrice cu formulele chimice prezentate a fost fin mojarat cu ajutorul unui mojar de agat. După aceea, pulberea amestecului fin mojarat a fost compactată prin presare uniaxială sub formă de discuri subțiri de dimensiuni 2 mm grosime și 12 mm diametru. Comprimarea s-a realizat cu o presă hidraulică eliminându-se simultan aerul din probă cu ajutorul unei pompe de vid.

Discurile au fost introduse în creuzete de alumina și au fost tratate termic într-un cuptor electric setat la temperatura de 1400°C direct în aer. După circa 2 h (pentru produsul PI1) și 1 h (pentru produsul PI2) probele cu discurile ceramice rezultate au fost scoase din cuptor și s-au așezat pe o placă de oțel inoxidabil. Discurile au fost sparte cu ajutorul unei prese mecanice și au fost mojarate cu ajutorul unui mojar de agat obținându-se o pulbere fină de probă.

Pulberea probei preparate a fost investigată prin analiza de difracție cu raze X. Difractograma obținută pentru proba inventată PI1 cu compoziția $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2 \cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3$ este prezentată în fig. 1. Analiza datelor XRD indică prezența majoritară a fazei cristaline zirconia cu structură cubică, notată prin c- ZrO_2 (PDF No. 491642). Prezența fazei cristaline zirconia cu structură cubică este certificată de următoarele picuri de difracție principale: $30,12^\circ$; $34,96^\circ$; $50,22^\circ$; $59,74^\circ$ și $62,68^\circ$. Aceste picuri de difracție ale fazei ZrO_2 cubice corespund planelor de difracție (111), (200), (220), (311) și (222). Picurile de difracție corespunzătoare fazei cristaline zirconia cu structură cubică sunt suprapuse cu picurile de difracție corespunzătoare fazei zirconia cu structură tetragonală. Din acest motiv este posibil ca faza zirconia cu structură tetragonală să fie precipitată în faza zirconia cu structură cubică.

Faza zirconia cu structură monoclinică, notată m- ZrO_2 având orientarea (-111) la $28,24^\circ$ și (111) la $31,5^\circ$ nu s-a găsit în proba preparată, cantitatea acesteia extrem de mică fiind sub limita de detecție a difractometrului (2%).

În domeniul cu unghiuri de difracție 2theta mici se observă prezența a două halouri largi indicând caracterul amorf al probei.

Difractograma cu raze X a celei de a doua probe preparate notată cu PI2 având compoziția exprimată în procente de moli $0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$ este indicată în fig. 2. În proba PI2 se evidențiază prezența majoritară a fazelor zirconia cu structură cubică și tetragonală și conținuturi mici în urme de fază zirconia cu structură monoclinică.

Există câteva diferențe între produsele inventate PI1 și PI2:

- produsul inventat PI1 conține două halouri la unghiuri 2theta mici în timp ce pentru produsul inventat PI2 acestea nu s-au detectat;

- conținutul în urme de fază zirconia cu structură monoclinică este detectabil numai pentru produsul inventat PI2, în timp ce pentru produsul PI1 este sub limita de detecție a difractometrului.

- prezența de Fe_2O_3 conduce la modificarea culorii ceramicii din alb în alb-crem.

Prin creșterea timpului de procesare de la 1 h (produsul PI2) la 2 h (produsul PI1) se produce: i) o stabilizare mai bună a fazei zirconia cu structură cubică/tetragonală astfel că la răcire un conținut mai mic se transformă în faza zirconia monoclinică; ii) o amorfizare a produsului inventat. Cu alte cuvinte, este recomandat un timp de procesare de două ore al probelor pentru o stabilizare mai bună a fazelor zirconia de temperatură înaltă. Dacă se crește timpul de sinteză la două ore, la răcirea probelor preparate transformarea în faza zirconia monoclinică este mult mai lentă întrucât aceasta a fost implicată într-o rețea amorfă, iar depolimerizarea acesteia este mai greoaie.

Din aceste rezultate putem concluziona următoarele:

i) - timpul supus sinterizării este un factor important în stabilizarea fazelor zirconia de temperatură înaltă (structura tetragonală și cubică);

ii) - adaosul de fondant (în cazul de față Fe_2O_3 - scade temperatura de topire a amestecului) poate modifica culoarea albă a produsului ceramic.

În fig. 3, difractogramele celor două produse ceramice inventate, PI1 și PI2, au fost comparate cu difractogramele obținute pentru trei branduri comerciale consacrate, notate BC1, BC2 și BC3. În toate probele se observă prezența majoritară a fazei zirconia cubică/tetragonală. Prezența fazei zirconia cu structură monoclinică a fost identificată numai în brandurile notate cu BC2 și BC3.

Picurile de difracție ale probei notată cu BC1 sunt în bună concordanță cu cele ale produselor inventate PI1 și PI2. Toate picurile de difracție cu raze X sunt comparabile cu datele standard ale fazelor cristaline ZrO_2 cubică și tetragonală. Picurile de difracție mai largi pentru brandul comercial BC1 indică o cristalinitate mai înaltă a acestuia, mărimea cristalelor mai fină și are mai puține defecte.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- metodă de preparare simplă, mai puțin costisitoare și produse ceramice de puritate înaltă pentru aplicații în domeniul medical;
- ceramicile cu compozițiile prezentate în această invenție au ca fază majoritară zirconia stabilizată la faza cubică/tetragonală după timpul de sinterizare la temperatura camerei, structură detectată de asemenea în brandurile comerciale folosite pentru tehnica dentară;
- ceramica preparată PCI, conform invenției, nu prezintă conținut detectabil de fază zirconia monoclinică ceea ce indică o bună stabilizare după sinteză la temperatura camerei.

Bibliografie

1. J. Fan , T. Lin , F. Hu, Y. Yu , M. Ibrahim , R. Zheng , S. Huang, J. Ma, *Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics*, Ceram. International 43: 3647-3653 (2017).
2. O. S. Abd El-Ghany, A. H. Sherief, *Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review*, Future Dental Journal 2: 55-64 (2016).
3. S. Kumar, S. Bhunia, A. K. Ojha, Chem. Phys. Lett. 644: 271-275 (2016).
4. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, *Transformation toughening in zirconia containing ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 83(3): 46-87 (2000).
5. W. Burger, H. G. Richter, C. Piconi, R. Vatteroni, A. Cittadini, M. Boccalari, *New YTZP powders for medical grade zirconia*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 8(2): 113-118 (1997).
6. L. Ruiz, M. J. Readey, *Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*, J. Am. Ceram. Soc. 79(9): 2331-2340 (1996).

- 1 7. D. R. Clarke, C. G. Levi, *Materials Design for the next generation thermal barrier*
coatings, Annu. Rev. Mater. Res. 33: 383-417 (2003).
- 3 8. A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Nanocrystalline zirconia can be amorphized*
by ion irradiation, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 025503.
- 5 9. V. Fiorentini, G. Gulleri, *Theoretical evaluation of zirconia and hafnia as gate*
oxides for Si microelectronics, Phys. Rev. Lett. 89: 266101-266104 (2002).
- 7 10. F. Li, Y. Li, Z. Song, F. Ma, K. Xu, H. Cui, *Evolution of the crystalline structure of*
zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the
9 incorporations of hydroxyl into the lattice, J. Eur. Ceramic Society, 35: 2361-2367, (2015).
- 11 11. A. Sharma, M. Varshney, H. J. Shin, Y. Kumar, S. Gautam, K. H. Chae,
Monoclinic to tetragonal phase transition in ZrO₂ thinfilms under swift heavy ion irradiation:
Structural and electronic structure study, Chem. Phys. Letters 592: 85-89 (2014).
- 13 12. C. Piconi, G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*, Biomaterials, 20: 1-25,
(1999).

RO 132713 B1

Revendicări

	1
1. Procedeu de obținere de materiale ceramice pe bază de zirconia parțial stabilizată cu oxizi la temperatura camerei, caracterizat prin aceea că , are următoarele etape:	3
a. cântărirea amestecului cu compoziția $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2 \cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3$ și $0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$;	5
b. măcinarea acestuia în compoziții stabilite;	7
c. compactarea amestecului sub formă de discuri prin presare uniaxială;	
d. introducerea discurilor obținute în creuzete de alumină într-un cuptor electric setat la 1400°C ;	9
e. scoaterea creuzetelor din cuptor după 1...2 h, și așezarea acestora pe o placă de oțel inoxidabil.	11
2. Procedeu de obținere de materiale ceramice conform cu revendicarea 1, caracterizat prin aceea că , materialele ceramice preparate au în structura lor faza majoritară zirconia cu structură cubică/tetragonală.	13
	15

(51) Int.Cl.

C04B 35/48 (2006.01),

A61C 13/083 (2006.01),

A61K 6/58 (2020.01)

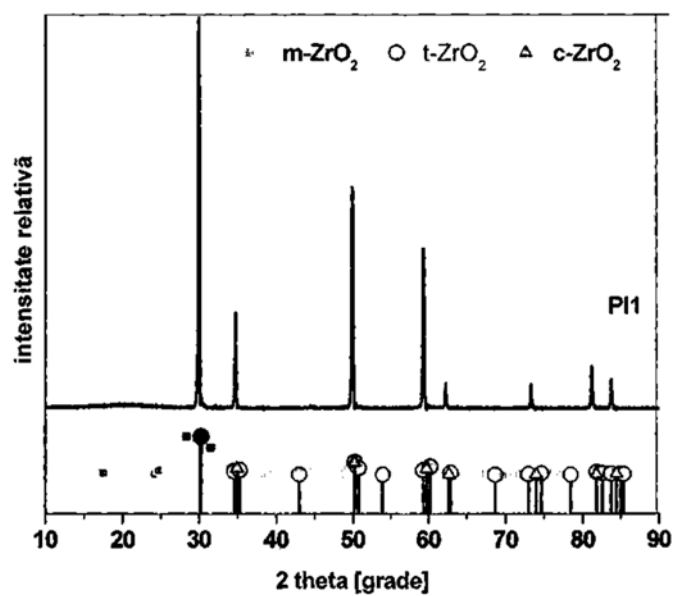


Fig. 1

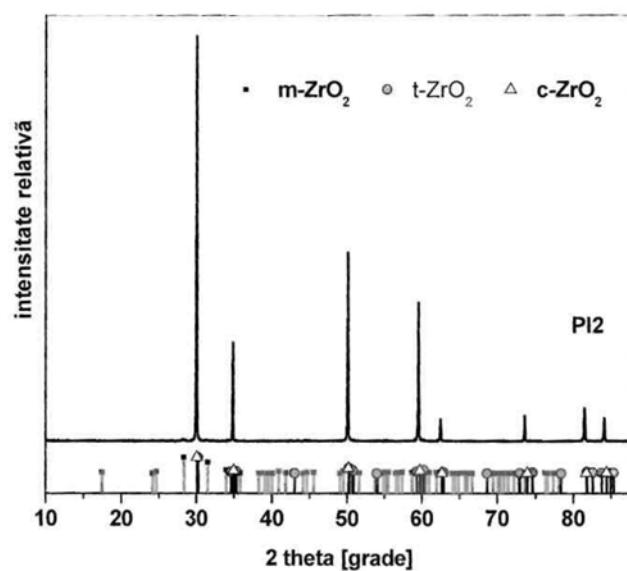


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C04B 35/48 (2006.01);

A61C 13/083 (2006.01);

A61K 6/58 (2020.01)

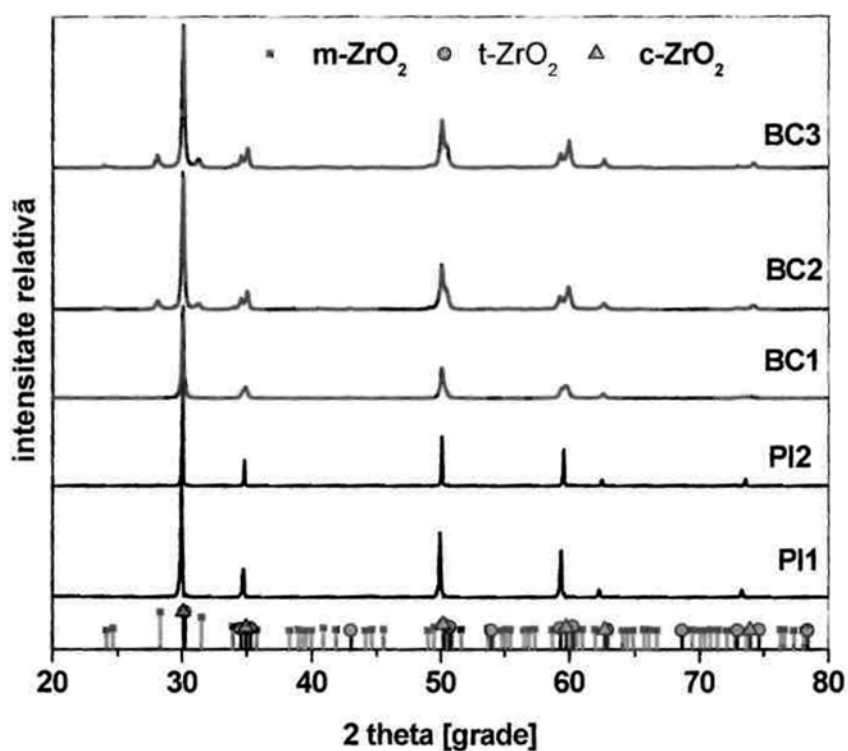


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 178/2022