



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00160

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

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

(71) Solicitant:
• 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

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (20) din HG nr. 547/2008.

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor materiale ceramice biocompatibile pe bază de zirconia, parțial stabilizate cu alți oxizi la temperatura camerei, materialele astfel obținute dobândind rezistență mecanică, termică, chimică și durabilitate deosebită, fiind utilizate în medicina dentară pentru confecționarea implanturilor din porțelan. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1. se cântărește cu balanța analitică amestecul format din oxizii sau carbonații cationilor implicați, având următoarele compoziții exprimate în procente de moli: $5\text{Na}_2\text{O}$, 10SiO_2 , 70ZrO_2 , $15\text{Y}_2\text{O}_3$ și $0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$, $5,5\text{Na}_2\text{O}$, 6MgO , $8\text{Y}_2\text{O}_3$, 10SiO_2 , 70ZrO_2 ;
2. se mojararează amestecul în compozițiile stoechiometrice prestabilite într-un mojar de agat;
3. se compactează amestecul sub formă de discuri prin presare uniaxială;
4. se introduc discurile în creuzete de alumina într-un cuptor electric încălzit la o temperatură de 1400°C și se mențin timp de 1...2 h;
5. se scot discurile din cuptor și se așază pe o placă de oțel inoxidabil, iar analiza difractogramelor cu

raze X indică faptul că în structura lor, faza majoritară zirconia are o configurație cubică/tetragonală.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 1
Figuri: 3

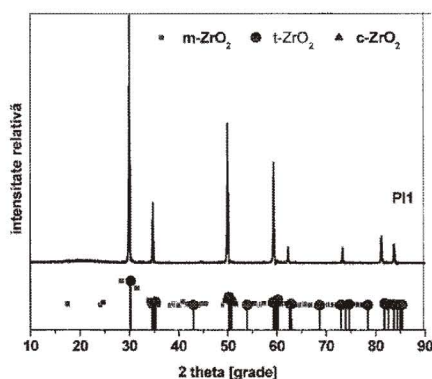
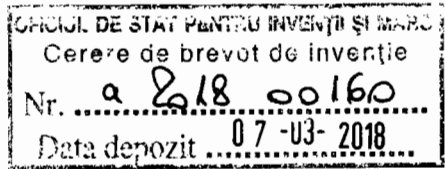


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





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

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor noi materiale ceramice pe bază de zirconia parțial stabilizată cu alți oxizi după sinterizare la temperatura camerei folosite pentru aplicații în domeniul dentar și tehnologic. 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. Nouă 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 ale acestor produse în domeniul tehnologic și medical.

Ceramicile avansate precum porțelanurile dentare de ultima generație au revoluționat tehnica dentară și se disting prin înalta lor puritate chimică, valorile înalte ale caracteristicilor 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 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 fiecare firmă producătoare, particularizate și secrete [1].

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 confecționează prima coroană din ceramică și o brevetează în 1903. Prima producție comercială de porțelan se lansează în 1963 de către doctorul Vita.

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 "materialul mileniului III" fiind la fel de rezistent ca și oțelul inoxidabil. Zirconia este superioară celorlalte materiale ceramice datorită proprietăților mecanice deosebite, rezistenței termice și chimice, durabilității (similară cu cea a aliajelor inoxidabile), absenței coroziunii și proprietăților estetice deosebite: culoare și transparență, care au revoluționat domeniul stomatologic [1]. Dar cel mai important avantaj al ceramicilor pe bază de zirconia este biocompatibilitatea [2].

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

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 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.

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

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 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 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 zirconia stabilizate cu structură tetragonală și/sau cubică, după sinterizare la temperatura camerei [10].

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 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 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 (~3-7%) și microfisuri în material [11].

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].

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.

Invenția se referă la procedeul de preparare a unor noi materiale ceramice pe bază de zirconia stabilizate cu alți oxizi și utilizarea acestuia în aplicații dentare. 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.

Conform prezentei invenții, 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.

Metoda folosită în această invenție este mai puțin costisitoare decât metoda sol-gel sau metoda precipitării, iar puritatea ceramicilor rezultate este net superioară acestora. Alcozizii 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.

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 mărimi cristalitelor prin 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.

În cadrul acestui procedeu 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 P11 și P12, au fost preparate prin metoda reacțiilor în fază solidă utilizând ca materie primă următorii oxizii: ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO și carbonat de natriu – 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 2mm 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 alumină și au fost tratate termic într-un cuptor electric setat la temperatura de $1400^{\circ}C$ direct în aer. După circa 2 ore (pentru produsul P11) și 1 oră (pentru produsul P12) probele cu discurile ceramice rezultate au fost scoase din cuptor și s-au așezat pe o plăcă 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 P11 cu compoziția $5Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot 70ZrO_2 \cdot 15Y_2O_3$ este prezentată în Figura 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, 34.96, 50.22, 59.74 și 62.68° . 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° și (111) la 31.5° 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 P12 având compoziția exprimată în procente de moli $0.5Fe_2O_3 \cdot 5.5Na_2O \cdot 6MgO \cdot 8Y_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 70ZrO_2$ este indicată în Figura 2. În proba P12 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 P11 și P12:

- Produsul inventat PI1 conține două halouri la unghiuri 2θ 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 oră (produsul PI2) la 2ore (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:

- timpul supus sinterizării este un factor important în stabilizarea fazelor zirconia de temperatură înaltă (structura tetragonală și cubică);
- adaosul de fondant (în cazul de față Fe_2O_3 – scade temperatura de topire a amestecului) poate modifica culoarea albă a produsului ceramic.

În Figura 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 cristalitelor 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 PC1, conform invenției, nu prezintă conținut detectabil de fază zirconia monoclinică ceea ce indică o bună stabilizare după sinteză la temperatura camerei.

Mulumiri

Acest brevet a fost finanțat de Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI), Proiect Bridge BG cu Nr. 106/2016.

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 3mol% Y-TZP*, J. Am. Ceram. Soc. 79(9): 2331-2340 (1996).
7. D. R. Clarke, C. G. Levi, *Materials Design for the next generation thermal barrier coatings*, Annu. Rev. Mater. Res. 33: 383-417 (2003).
8. A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Nanocrystalline zirconia can be amorphized by ion irradiation*, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 025503.
9. V. Fiorentini, G. Gulleri, *Theoretical evaluation of zirconia and hafnia as gate oxides for Si microelectronics*, Phys. Rev. Lett. 89: 266101-266104 (2002).
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 incorporations of hydroxyl into the lattice*, J. Eur. Ceramic Society 35: 2361-2367 (2015).
11. A. Sharma, M. Varshney, H. J. Shin, Y. Kumar, S. Gautam, K. H. Chae, *Monoclinic to tetragonal phase transition in ZrO₂ thin films under swift heavy ion irradiation: Structural and electronic structure study*, Chem. Phys. Letters 592: 85-89 (2014).
12. C. Piconi, G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*, Biomaterials 20: 1-25 (1999).

REVENDICĂRI

1. Metoda de preparare a două noi materiale ceramice pe bază de zirconia stabilizate cu alți oxizi la temperatura camerei după sinteză este **caracterizată prin aceea că**: (1) se folosesc ca materiale de start oxizii sau carbonații cationilor implicați; (2) se mojarază amestecul în compoziții stoechiometrice și se compactează sub formă de discuri prin presare uniaxială; (3) se introduc discurile în creuzete de alumina într-un cuptor electric setat la 1400⁰C; (4) se scot creuzetele din cuptor după 1-2 ore, iar discurile se așează pe o plăcă de oțel inoxidabil.
2. Noile materiale ceramice pe bază de zirconia stabilizate la temperatura camerei, după sinteză, obținute conform revendicării 1, sunt **caracterizate** prin aceea că structura lor este comparabilă cu cea a brandurilor de ceramici comerciale utilizate în prezent în domeniul dentar.

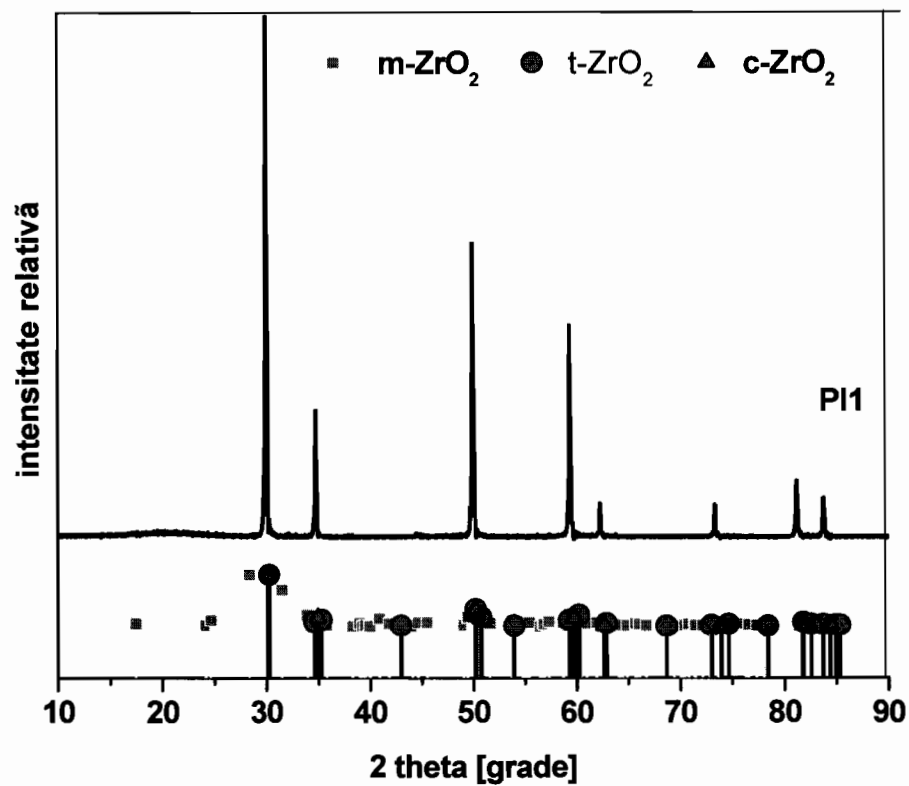


Fig. 1: Difractograma de raze X pentru primul produs ceramic inventat, notat P11, având compoziția $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{ZrO}_2$ (în procente de moli).

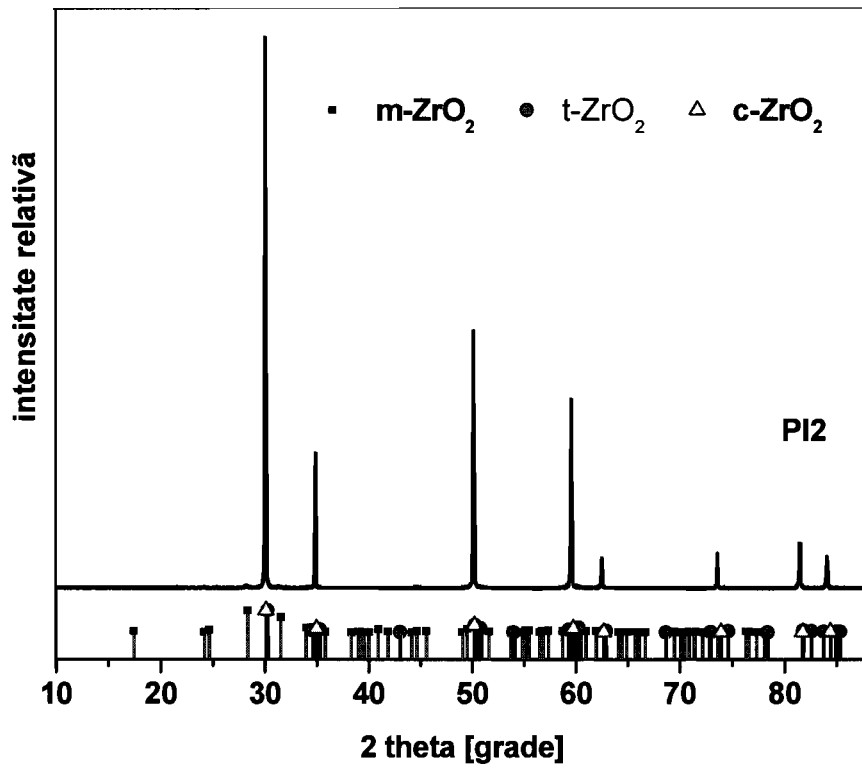


Fig. 2: Difractograma de raze X pentru cel de-al doilea produs ceramic inventat, notat PI2, avand compoziția $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$ (în procente de moli).

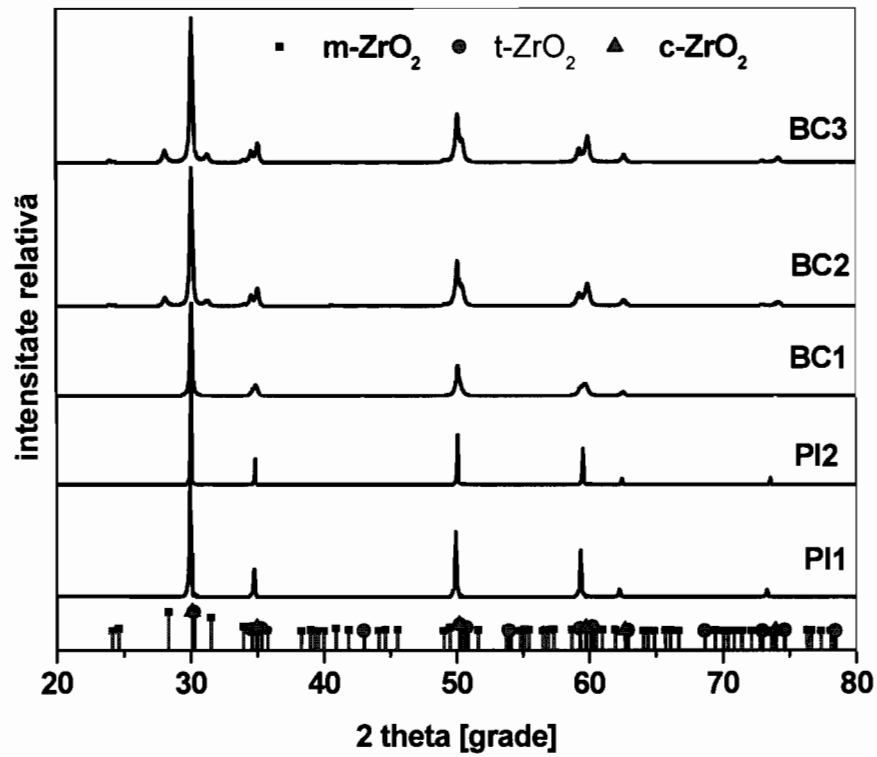


Fig. 3: Difractogramele de raze X pentru produsele inventate PI1, PI2 și trei branduri comerciale notate cu BC1, BC2 și BC3 folosite în tehnica dentară.

PROCEDEU DE PREPARARE A CERAMICILOR ZIRCONIA PARȚIAL STABILIZATE CU ALȚI OXIZI

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor noi materiale ceramice pe bază de zirconia parțial stabilizată cu alți oxizi după sinterizare la temperatura camerei. 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. Noul procedeu bazat 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)* obținerea unui material cu proprietăți excepționale.

Ceramicile avansate precum porțelanurile dentare de ultima generație au revoluționat tehnica dentară și se disting prin înalta lor puritate chimică, valorile înalte ale caracteristicilor 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 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 fiecare firmă producătoare, particularizate și secrete [1].

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 confecționează prima coroană din ceramică și o brevetează în 1903. Prima producție comercială de porțelan se lansează în 1963 de către doctorul Vita.

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 "materialul mileniului III" fiind la fel de rezistent ca și oțelul inoxidabil. Zirconia este superioară celorlalte materiale ceramice datorită proprietăților mecanice deosebite, rezistenței termice și chimice, durabilității (similară cu cea a aliajelor inoxidabile), absenței coroziunii și proprietăților estetice deosebite: culoare și transparență, care au revoluționat domeniul stomatologic [1]. Dar cel mai important avantaj al ceramicilor pe bază de zirconia este biocompatibilitatea [2].

Ceramicile pe bază de zirconia sunt extrem de biotolerabile, nu au efect alergic și nu corodează. Sunt biocompatibile și sunt cele mai rezistente materiale.

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

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 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 aplicații [7-9] sunt obținute numai în cazul ceramicilor pe bază de zirconia stabilizate cu structură tetragonală și/sau cubică, după sinterizare la temperatura camerei [10].

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 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 zirconiei.

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].

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].

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.

Invenția se referă la procedeul de preparare a unor noi materiale ceramice pe bază de zirconia stabilizate cu alți oxizi. 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 zirconia cu structură cubice ca fază majoritară și cristale cu structură tetragonală ca fază minoră.

Conform prezentei invenții, 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.

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 scumpi și de regulă puțin stabili, conduc la obținerea unor produși care pot impurifica calitatea ceramicii.

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 coborî 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 mărimi cristalitelor prin 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 puritate înaltă.

În cadrul acestui procedeu pentru exemplificare sunt prezentate 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 P11 și P12, au fost preparate prin procedura reacțiilor în fază solidă utilizând ca materie primă următorii oxizii: ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO și carbonat de sodiu – Na_2CO_3 , de puritate ridicată. Amestecul de substanțe în compoziții stoichiometrice 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 2mm 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 două ore (pentru produsul P11) și o oră (pentru produsul P12) probele cu discurile ceramice rezultate au fost scoase din cuptor și s-au așezat pe o plăcă 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 P11 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 Figura 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, 34.96, 50.22, 59.74 și 62.68°. 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° și (111) la 31.5° 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 P12 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 Figura 2. În proba P12 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 P11 și P12:

- Produsul inventat P11 conține două halouri la unghiuri 2theta mici în timp ce pentru produsul inventat P12 acestea nu s-au detectat;
- Conținutul în urme de fază zirconia cu structură monoclinică este detectabil numai pentru produsul inventat P12, în timp ce pentru produsul P11 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 oră (produsul P12) la 2ore (produsul P11) 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 Figura 3, difractogramele celor două produse ceramice inventate, P11 și P12, 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 P11 și P12. 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 cristalitelor mai fină și are mai puține defecte.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- procedeu de preparare simplu, mai puțin costisitor și produse ceramice de puritate înaltă;
- 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.
- ceramica preparată PC1, conform invenției, nu prezintă conținut detectabil de fază zirconia monoclinică ceea ce indică o bună stabilizare după sinteză la temperatura camerei.

Mulumiri

Acest brevet a fost finanțat de Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI), Proiect Bridge BG cu Nr. 106/2016.

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 3mol% Y-TZP*, *J. Am. Ceram. Soc.* 79(9): 2331-2340 (1996).
7. D. R. Clarke, C. G. Levi, *Materials Design for the next generation thermal barrier coatings*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33: 383-417 (2003).
8. A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Nanocrystalline zirconia can be amorphized by ion irradiation*, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 025503.
9. V. Fiorentini, G. Gulleri, *Theoretical evaluation of zirconia and hafnia as gate oxides for Si microelectronics*, *Phys. Rev. Lett.* 89: 266101-266104 (2002).
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 incorporations of hydroxyl into the lattice*, *J. Eur. Ceramic Society* 35: 2361-2367 (2015).
11. A. Sharma, M. Varshney, H. J. Shin, Y. Kumar, S. Gautam, K. H. Chae, *Monoclinic to tetragonal phase transition in ZrO₂ thin films under swift heavy ion irradiation: Structural and electronic structure study*, *Chem. Phys. Letters* 592: 85-89 (2014).
12. C. Piconi, G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*, *Biomaterials* 20: 1-25 (1999).

REVENDICĂRI

Procedeul de preparare a ceramicilor zirconia stabilizate cu alți oxizi la temperatura camerei după sinteză **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: (1) se folosesc ca materiale de start oxizii sau carbonații cationilor implicați; (2) se cântărește la balanța analitică amestecul având compoziția 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 $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$; (3) se mojarază amestecul în compozițiile stoechiometrice prestabilite într-un mojar de agat; (4) amestecul se compactează sub formă de discuri prin presare uniaxială; (5) se introduc discurile în creuzete de alumină într-un cuptor electric setat la 1400°C ; (6) se scot creuzetele din cuptor după 1-2 ore, iar discurile se așează pe o plăcă de oțel inoxidabil.

Analiza difractogramelor cu raze X indică faptul că ceramicile preparate 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 $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$, prin procedeul din această invenție au în structura lor ca fază majoritară zirconia cu structură cubică/tetragonală.

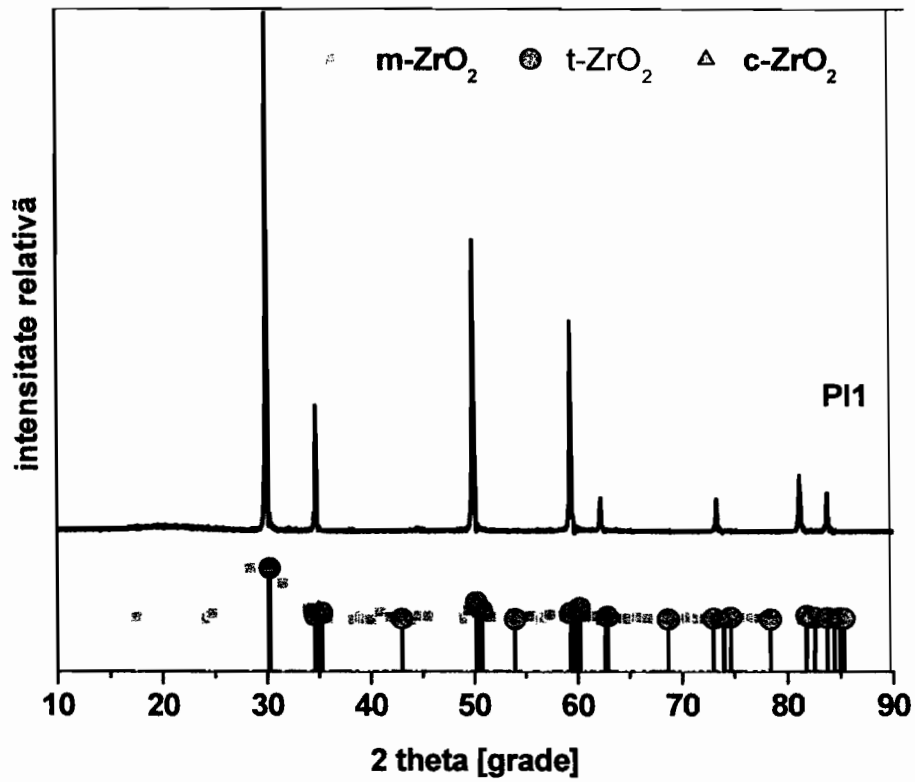


Fig. 1: Difractograma de raze X pentru primul produs ceramic inventat, notat PI1, având compoziția $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{ZrO}_2$ (în procente de moli).

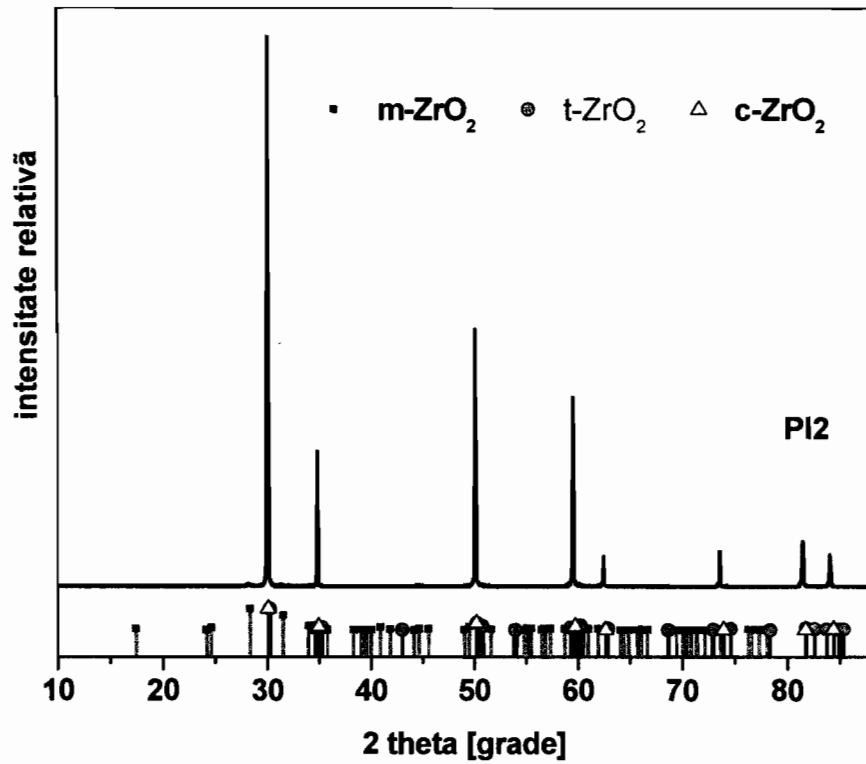


Fig. 2: Difractograma de raze X pentru cel de-al doilea produs ceramic inventat, notat PI2, având compoziția $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 70\text{ZrO}_2$ (în procente de moli).

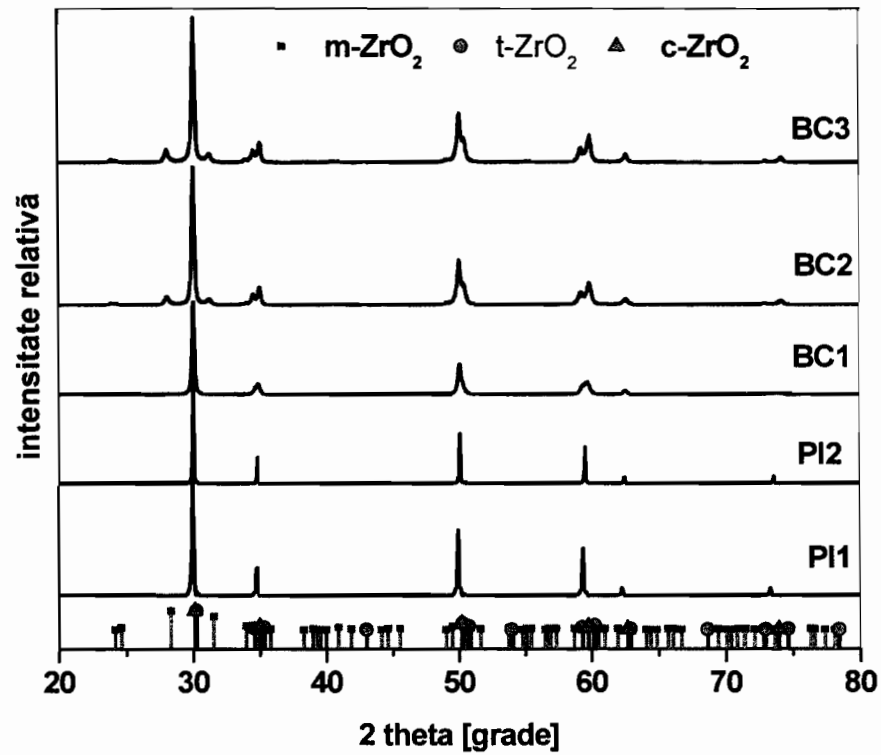


Fig. 3: Difractogramele de raze X pentru produsele inventate PI1, PI2 și trei branduri comerciale notate cu BC1, BC2 și BC3.