



ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Tlenek cyrkonu – własności, metody otrzymywania i zastosowanie w protetyce

J. Szczypara^a, D. Paczuła^a, M. Kolasińska^a, M. Grześkowiak^a, T. Tański^b

^aStudent/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^bPolitechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Streszczenie: W niniejszym artykule dokonano przeglądu literaturowego dotyczącego struktury, własności i metod wytwarzania tlenku cyrkonu oraz jego zastosowania w protetyce i ortodoncji. Artykuł rozpoczęto od krótkiego scharakteryzowania środowiska jamy ustnej oraz przedstawienia wymagań jakie muszą spełniać stosowane w nim protezy stomatologiczne. Szczególną uwagę zwrócono na protezy ceramiczne, których wybrane własności, takie jak wysoka odporność na korozję oraz biogodność, wyróżniają je na tle powszechnie stosowanych materiałów metalowych i dodatkowo umożliwiają im odpowiednie funkcjonowanie w środowisku jamy ustnej. Jednym z materiałów bardzo często wybieranych na wypełnienia stomatologiczne jest tlenek cyrkonu ZrO_2 . Jest nieorganicznym związkiem chemicznym, który ze względu na swoje dobre własności, takie jak biokompatybilność, wysoka wytrzymałość na zginanie oraz dobra odporność na ścieranie stosowany jest w protetyce i ortodoncji do wytwarzania koron, mostków i zamków ortodontycznych.

Abstract: This article reviews the structure, properties and methods of producing zirconia and its use in prosthetics and orthodontics. The article started with a brief description of the oral environment and presentation of the requirements that dental prostheses used must meet. Particular attention was paid to ceramic prostheses, whose certain properties, such as high corrosion resistance and biocompatibility, distinguish them from commonly used metal materials and additionally enable them to function properly in the oral environment. One of the materials very often chosen for dental fillings is zirconia ZrO_2 . It is an inorganic chemical compound which due to its good properties such as biocompatibility, high bending strength and good abrasion resistance is used in prosthetics and orthodontics for the production of crowns, bridges and orthodontic brackets.

Słowa kluczowe: tlenek cyrkonu (IV), ZrO_2 , dwutlenek cyrkonu, protetyka

1. WSTĘP

Środowisko jamy ustnej należy do najmniej przyjaznych miejsc w całym organizmie człowieka. Częsta zmiana pH, od silnie kwasowego do lekko zasadowego oraz wahania temperatury, która może się zmieniać się od zera do plus kilkudziesięciu stopni Celsjusza, są silnie szkodliwymi czynnikami. Zęby w tak agresywnym środowisku muszą przenosić naprężenia sięgające nawet 100 MPa, dlatego czasami ulegają różnym urazom bądź uszkodzeniom, co może znacząco wpływać na jakość życia człowieka, który narażony jest na tego typu dyskomfort. W przypadku konieczności usunięcia zębów lub ich braku z innej przyczyny, często niezbędne jest zastosowanie różnych form leczenia, w tym stosując np. wypełnienia lub protezy. Protezy stomatologiczne pozwalają na poprawę funkcjonowania i podwyższają komfort życia pacjenta. Często wybieranym materiałem na protezy stomatologiczne jest ceramika. Ceramiczne protezy posiadają lepszą odporność na korozję w porównaniu do odporności korozyjnej metalowych protez, nie powodując tym samym przebarwień dziąseł, które spowodowane są migracją jonów metalu, dodatkowo charakteryzują się dużo lepszą biogodnością w odniesieniu do innych materiałów inżynierskich stomatologicznych. Bardzo dobrą jakością wyrobu oraz własnościami wytrzymałościowymi charakteryzuje się ceramika cyrkonowa, która jest często stosowana jako materiał na wypełnienia stomatologiczne. Tlenek cyrkonu jest głównym przedstawicielem tego gatunku ceramiki. W niniejszym artykule po krótko opisano strukturę, własności oraz zastosowanie ZrO_2 [1-3].

2. WŁASNOŚCI I STRUKTURA TLENKU CYRKONU

Czysty cyrkon to metal o barwie srebrzystoszarej, należący do grupy metali przejściowych. Jego powierzchnia szybko pasywuje, pokrywając się warstwą tlenków, która na dalszym etapie chroni go przed postępującym utlenianiem. Otrzymywanie czystego cyrkonu jest trudne, ponieważ metal ten łatwo łączy się z węglem, azotem i tlenem. Tlenek cyrkonu po raz pierwszy otrzymał Martin Heinrich Klaproth w 1789 roku, lecz nigdy nie udało mu się wyizolować czystego metalu. Dopiero w 1824 roku dokonał tego Jons Jacob Berzelius [1].



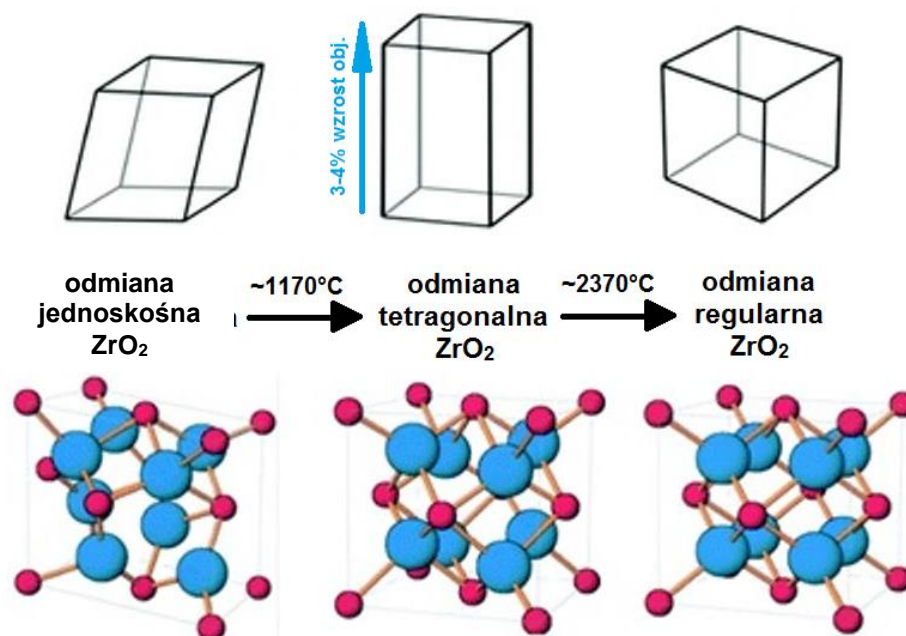
Rysunek 1. Tlenek cyrkonu(IV) w postaci sproszkowanej [5]
Figure 1. Zirconium(IV) oxide in a powdered form[5]

Tlenek cyrkonu (IV) to materiał ceramiczny, polimorficzny w stałym stanie skupienia pod postacią proszku o białej barwie (Rysunek 1). Jego kryształy tworzą drobne ziarna wielkości 0,2-0,5 μm . Polimorfizm tlenku cyrkonu przejawia się w występowaniu trzech odmian: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej. W temperaturze pokojowej cyrkon przyjmuje postać jednoskośną. Powyżej 1170°C następuje transformata ZrO_2 do formy tetragonalnej, natomiast powyżej 2370°C – przebudowują swoją sieć w regularną (Rysunek 2). Do ceramiki cyrkonowej należy przede wszystkim tlenek cyrkonu, ale wyodrębnia się również inne gatunki, takie jak: tlenek itru, magnezu czy wapnia, o odmiennej sieci krystalicznej. Tlenek cyrkonu jest ogniotrwały i stosunkowo lekki (Tablica 1) [1-8].

Tablica 1. Własności fizyczne tlenku cyrkonu(IV) [8,9]

Table 1. Physical properties of zirconium(IV) oxide [8,9]

Własność fizyczna	Symbol	Jednostka	Wartość reprezentowana przez ZrO_2
Temperatura topnienia	T	$^{\circ}\text{C}$	2715
Temperatura wrzenia	T	$^{\circ}\text{C}$	4300
Gęstość	ρ	g/cm^3	5,68
Rozpuszczalność w wodzie	–	–	znikoma
Współczynnik przewodności cieplnej	λ	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	2,5-3,0
Współczynnik rozszerzalności liniowej	α	$1/\text{K}$	$10,5\cdot 10^6$
Porowatość	–	%	<0,1



Rysunek 2. Struktury krystalograficzne odmian polimorficznych tlenku cyrkonu(IV) [6,7]

Figure 2. Crystallographic structures of zirconium(IV) oxide's polymorphs [6,7]

Ceramika cyrkonowa jest twarda, ale równocześnie wykazuje dużą wytrzymałość na zginanie oraz odporność na pękanie. Własności te zawdzięcza zjawisku transformacji wzmacniającej zachodzącej w mikrostrukturze ZrO_2 . Transformacja polega na miejscowym wzroście objętości o 3 – 5% podczas przemiany formy tetragonalnej w jednoskośną. Tlenek cyrkonu nazywany jest również ceramiczną stalą, z uwagi na jego wysoką odporność na zginanie, która wynosi nawet 1400 MPa. Charakteryzuje się jednolitą mikrostrukturą i niskim współczynnikiem porowatości, dzięki czemu jest materiałem nienasiąkliwym. Jest dobrym izolatorem i w małym stopniu ma zdolność do pochłaniania promieniowania jonizującego. W tablicy 2 przedstawione zostały własności mechaniczne, jakimi charakteryzuje się tlenek cyrkonu w temperaturze 20°C [1-3,6-9].

Tablica 2. Własności mechaniczne tlenku cyrkonu(IV) [1-3,6-10]

Table 2. Mechanical properties of zirconium(IV) oxide [1-3,6-10]

Własność mechaniczna	Symbol	Jednostka	Wartość reprezentowana przez ZrO_2
Wytrzymałość na zginanie	σ_g	MPa	100-1400
Moduł Younga	E	GPa	100-250
Wytrzymałość na rozciąganie	R_m	MPa	330
Odporność na pękanie	K_{IC}	$MPa \cdot m^{1/2}$	10
Twardość w skali Vickersa	HV	HV	1220

Tlenek cyrkonu charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością. Dotychczasowe badania potwierdzają brak mutagennych czy drażniących skutków użytkowania protez wykonanych z ZrO_2 . Dzięki dobrej odporności na korozję w kwaśnym środowisku nie powstają produkty uboczne, które mogłyby podrażniać lub powodować stan zapalny tkanki żywej, czy też skutkować między innymi ich przebarwieniem, co z całą pewnością wpływa na estetykę uzębienia. Wadą tlenku cyrkonu jest tak zwana degradacja niskotemperaturowa, która polega na spontanicznej przemianie fazowej. Zmiana postaci tetragonalnej na jednoskośną powoduje wzrost objętości materiału, co generuje naprężenia i w ostateczności prowadzi do mikropęknięć. Wada ta może być spowodowana nieczystościami obecnymi w materiale, niepoprawnie przeprowadzonymi procesami obróbki cieplnej lub mechanicznej [1, 3, 6].

3. METODY OTRZYMYWANIA TLENKU CYRKONU

Tlenek cyrkonu pod względem technologicznym jest wymagającym materiałem, ponieważ odlewanie czy też obróbka mechaniczna tego materiału jest praktycznie niemożliwa. Najbardziej powszechną formą technologii wytwarzania tego typu materiałów jest metalurgia proszków, z późniejszą kalcynacją. Metalurgia proszków jest techniką wytwarzania proszków metali lub mieszanin proszków metali z niemetalami, bez konieczności roztapiania głównego składnika. Metoda ta wykorzystywana jest dla materiałów trudnoplwliwych. Pozwala ograniczyć zużycie materiału oraz ograniczyć temperaturę obróbki. Powstały materiał charakteryzuje się dużą porowatością oraz wynikającą z tego stosunkowo, porównując do innych metod, małą wytrzymałością. Proces rozpoczyna się od wytworzenia proszku, następnie jego prawidłowym przygotowaniu i formowaniu na zimno. Dalej materiał jest spiekany i obrabiany jeśli to konieczne. Kalcynacja polega na podgrzewaniu poniżej temperatury topnienia substratu $Zr(OH)_4$ lub $Zr(SO_4)_2$, co skutkuje reakcją wydzielania się produktów gazowych oraz otrzymywania stałego ZrO_2 . W zależności od sposobu ogrzewania substratów

wyróżnia się metodę mikrofalową oraz hydrotermalną klasyczną. Metoda mikrofalowa polega na doprowadzeniu do układu ciepła za pomocą energii mikrofal pod działaniem podwyższonego ciśnienia. Rozpuszczalnikiem w podgrzewanej mieszaninie reakcyjnej może być woda, wówczas jest to metoda hydrotermalna mikrofalowa, natomiast jeśli jest to inny, bezwodny rozpuszczalnik, metoda nosi nazwę solwotermalnej mikrofalowej. Zastosowanie mikrofal umożliwia syntezę tlenku cyrkonu w warunkach wysokiej czystości, a lokalne podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej przez promieniowanie mikrofalowe znacznie skraca czas tejże syntezy. Otrzymywany w ten sposób tlenek cyrkonu charakteryzuje się dużą czystością oraz wysoką jakością. Kolejną, przytoczoną wcześniej metodą otrzymywania tlenku cyrkonu jest klasyczna metoda hydrotermalna, której początki sięgają 1845 roku. Podobnie jak metoda mikrofalowa, przeprowadzana jest w warunkach podwyższonego ciśnienia, jednak energię niezbędną do uzyskania wysokiej temperatury pozyskuje się z promiennika ciepła, a rozpuszczalnikiem w mieszaninie reakcyjnej może być tylko woda. Zaletą tej metody jest niska temperatura procesu i dobra jakość wyrobu, niestety proces ten wymaga więcej czasu niż w przypadku korzystania z mikrofal [3,12].

Innym sposobem wytwarzania tlenku cyrkonu jest metoda zol-żel. Polega na wytworzeniu zolu, czyli układu koloidalnego z prekursora poddanego hydrolizie. Kolejnym etapem jest kondensacja, polegająca na koagulacji cząstek rozproszonych. W trakcie dalszego odwadniania i kondensacji zolu, powstają liczne połączenia pomiędzy cyrkonem i tlenem. Powstały żel jest suszony i poddawany dalszej obróbce [3,14].

Proszki tlenku cyrkonu można otrzymywać również metodami termicznymi, które charakteryzują się nieco gorszymi własnościami otrzymanego proszku w porównaniu z tlenkiem cyrkonu otrzymywanym metodami mikrofalowymi czy hydrotermalnymi klasycznymi. Wśród metod termicznych można wyróżnić rozpylanie plazmowe i ogniowe, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, suszenie rozpyłowe czy liofilizację [15].

4. WSPOMAGANIE KOMPUTEROWE W WYTWARZANIU UZUPEŁNIEŃ NA BAZIE TLENKU CYRKONU

Dzięki postępowi technologicznemu opracowano szereg systemów opartych na technologiach CAD/CAM, które pozwalają na precyzyjne kształtowanie ZrO_2 . Wśród metod projektowania i wytwarzania protez z tlenku cyrkonu można wymienić systemy Cerec, LAVA, ZENO Tec czy Everest. Proces otrzymywania modelu 3D rozpoczyna się od przygotowania w laboratorium protetycznym modelu na podstawie pobranego od pacjenta wycisku. Wykonanie takiego wycisku odbywa się w gabinecie stomatologicznym i polega na nałożeniu na łyżkę wyciskową specjalnej masy, w której po umieszczeniu w jamie ustnej pacjenta, odcisną swój ślad zęby oraz łuki zębowe. Po precyzyjnym przygotowaniu takiego modelu roboczego, wszystkie zawarte w nim informacje muszą zostać przeniesione do pamięci komputera za pomocą mechanicznych lub optycznych skanerów. Następnie technik projektuje wirtualną podbudowę do uzupełnień protetycznych z uwzględnieniem wszystkich kluczowych parametrów, takich jak jej zasięg, grubość, kształt powierzchni okluzyjnej czy wymiary przęsła mostu. Gdy jest już ona gotowa, wszystkie dane przesyłane są z komputera do frezarki, która odpowiedzialna jest za wycięcie przygotowanej w programie podbudowy. Tlenek cyrkonu produkowany jest zazwyczaj w postaci prostokątnych bloczków lub dysków, w postaci całkowicie zsynteryzowanej lub w postaci przesynteryzowanej. Podbudowa wycinana z elementów całkowicie zsynteryzowanych jest dobrze dopasowana do filarów, jednak w strukturze materiału pojawiają się mikropęknięcia, pogarszające jej wytrzymałość

mechaniczną. Natomiast przy wycinaniu uzupełnień z postaci przesynteryzowanej, podczas procesu spiekania pojawia się skurcz podbudowy, który znacznie pogarsza jej przyleganie do odpowiedniego miejsca w jamie ustnej. Wspomniany proces spiekania tlenku cyrkonu powoduje zmniejszenie rozmiarów podbudowy o $20 \div 25$ %, co wynika z zagęszczenia sieci krystalicznej. Dlatego też, podczas wycinania uzupełnienia za pomocą frezarki, konieczne jest jego wycięcie z nadładkiem materiału. W ostatnim etapie, na otrzymaną podbudowę napalona zostaje ceramika licująca [1,11].

5. ZASTOSOWANIE TLENKU CYRKONU

Ze względu na dużą kruchość i pękanie materiałów ceramicznych ich zastosowanie w protetyce stomatologicznej do lat 80 było ograniczone. Dopiero wprowadzenie na rynek ceramiki cyrkonowej stworzyło realną możliwość zastosowania ceramiki w czysto-ceramicznych rekonstrukcjach dentystycznych. Tlenek cyrkonu jako potencjalny biomateriał, zaczął być badany w latach 70 XX wieku. Odkryto, że tetragonalna postać tlenku w temperaturze pokojowej wykazuje odpowiednie własności, które pozwoliłyby na wykorzystanie ich w stomatologii. Kolejne badania poszerzały możliwości zastosowania ZrO_2 , dzięki czemu stał się niezwykle obiecującym materiałem. Potwierdzona klinicznie biokompatybilność tlenku cyrkonu spowodowała jego intensywne stosowanie w stomatologii. Zastosowanie ZrO_2 obejmuje produkcję zamków ortodontycznych, czy wkładów koronowo-korzeniowych. Wykorzystywany jest także do wytwarzania podbudowy koron częściowych i całkowitych. Bardzo popularne jest wytwarzanie cyrkonowych mostów, które pomagają w uzupełnianiu braków w przednich i bocznych odcinkach oraz w rekonstrukcji całego łuku zębowego. Do innych zastosowań tlenku cyrkonu w medycynie należą między innymi protezy głowy stawu biodrowego, modyfikacje implantów kości, budowa wsporników implantów i wiele innych [1, 15, 16].

LITERATURA

1. K. Lasek, P. Okoński, E. Mierzwińska-Natałska, Tlenek cyrkonu – właściwości fizyczne i zastosowanie kliniczne, *Protetyka stomatologiczna*, tom 59, nr 6, s. 415-422.
2. H. Lada, *Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2012.
3. A. Kolenda, Z. Jaegermann, E. Mierzwińska-Natałska, Polimorfizm, otrzymywanie i degradacja tlenku cyrkonu – ujęcie źródłowe, *Protetyka stomatologiczna*, tom 66, 2016, s. 27-32.
4. L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo*, Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2002.
5. <https://www.metal-powder-dust.com/Rare-metals/zirconium-dioxide> [dostęp dnia: 28.04.2020].
6. J.P. Brog, C.L. Chanez, A. Crochet, K.M. Fromm, Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review, *RSC Advances*, 38, 2013.
7. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5012> [dostęp dnia: 28.04.2020].
8. <https://www.americanelements.com/zirconium-oxide-1314-23-4> [dostęp dnia: 28.04.2020].

9. <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/about/governance/committees/chemicalsafety/safetypractices/clip-zirconium-oxide.pdf+&cd=20&hl=pl&ct=clnk&gl=pl> [dostęp dnia: 28.04.2020].
10. <https://matmatch.com/learn/material/zirconium-dioxide-zirconia> [dostęp dnia: 28.04.2020].
11. H.J. Conrad, J.W. Seong, I.J. Pesun, Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2007, 98, 389-404.
12. A.G. Whittaker, D.M.P. Mingos, Application of microwave heating to chemical syntheses, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, 29, 195-219.
13. L.A. Dobrzański, G. Matula, Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, *Open Access Library*, 8(14), 2012.
14. L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, S. Ahalawat, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, 17-37, 2014.
15. C.A.M. Volpato, L.G.D.A. Garbelotto, M.C. Fredel, F. Bondioli, Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, *Open Access*, 2011.
16. E. Białożył, M. Tysiąc-Miśta, A. Dwornicka, K. Olek, M. Cieślik, Uzupełnienia na bazie tlenku cyrkonu, *Medical Tribune Stomatologia*, 7-8, 2015.