

# Polimorfizm, otrzymywanie i degradacja tlenku cyrkonu – ujęcie źródłowe

## Zirconium oxide: polymorphism, synthesis and degradation. A literature approach

**Adam Kolenda<sup>1</sup>, Zbigniew Jaegermann<sup>2</sup>, Elżbieta Mierzwińska-Nastalska<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Katedra Protetyki Stomatologicznej Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego  
Kierownik: prof. dr hab. E. Mierzwińska-Nastalska

<sup>2</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych  
Kierownik: dr hab. inż. A. Witek, prof. ICiMB

---

---

### HASŁA INDEKSOWE:

tlenek cyrkonu, synteza, degradacja, polimorfizm

---

---

---

---

### KEY WORDS:

zirconium oxide, synthesis, degradation, polymorphism

---

---

### Streszczenie

*Powszechnie używana w protetyce stomatologicznej ceramika cyrkonowa posiada zalety estetyczne, które trudno przecenić, ale posiada również wady, które jeśli wystąpią, często dyskwalifikują stale uzupełnienie protetyczne wykonane z tego materiału. W niniejszej publikacji poruszono tematy związane z syntezą, polimorfizmem i degradacją tlenku cyrkonu mogące stanowić pomoc w zrozumieniu zjawisk fizykochemicznych zachodzących na poziomie cząsteczkowym, a mających istotne implikacje w praktyce klinicznej.*

### Summary

*Zirconium ceramics, though widely used in dental prosthetics, has not only aesthetic properties that are difficult to overstate, but also flaws, which, if occur, may disqualify a permanent prosthetic work made from this material. This publication addresses the issues related to synthesis, polymorphism and degradation of zirconium oxide that may assist in understanding of physical and chemical phenomena occurring at the molecular level and have significant implications for clinical practice.*

---

Intencją autorów, która przyczyniła się do powstania niniejszej publikacji była próba podjęcia niełatwego zadania – przybliżenia chemicznej natury, powszechnie używanej w protetyce stomatologicznej, ceramiki cyrkonowej. Spojrzenie na tlenek cyrkonu od strony chemicznej i zrozumienie procesów na poziomie molekularnym jest istotne dla wyjaśnienia zarówno zalet jak i mechanizmów powstawania wad

ceramiki cyrkonowej, gdyż ma to istotne implikacje w praktyce klinicznej. Podstawę opracowania niniejszej publikacji stanowiło 25 artykułów dostępnych w bazach danych Medline, ProQuest, ScienceDirect i Springer wyszukiwanych wg haseł indeksowych: zirconium oxide, synthesis, degradation, low temperature degradation, polymorphism and phase transition, stabilization.

Cyrkon jest metalem przejściowym i wraz z tytanem, hafnem i rutherfordem stanowi IV grupę układu okresowego. Z tlenem tworzy związek chemiczny – tlenek cyrkonu, który leży w kręgu badań i zainteresowań m.in. materiałoznawstwa stomatologicznego. Tlenek cyrkonu ( $ZrO_2$ ) należy do grupy nieorganicznych tlenków metali i jest naturalnie występującym minerałem, zwanym baddeleitem, w którym cyrkon występuje na (IV) stopniu utlenienia. Jest związkiem o wysokiej temperaturze topnienia oraz charakterze amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego. Tlenek cyrkonu o wysokiej czystości, a zwłaszcza domieszkowany tlenkami metali trójwartościowych, wykazuje przewodnictwo jonowe za pomocą jonów tlenkowych  $O_2^-$ .<sup>1</sup> Oprócz nazwy ditlenek cyrkonu, która jest prawidłową nazwą chemiczną związku, powszechnie używane są równoznacznie inne określenia: dwutlenek cyrkonu, tlenek cyrkonu,  $ZrO_2$ . Dla potrzeb niniejszej publikacji i jej Odbiorców przyjęto zasadę, że ditlenek cyrkonu będzie nazywany tlenkiem cyrkonu.

#### *Polimorfizm i przejścia fazowe*

Tlenek cyrkonu występuje w trzech odmianach polimorficznych: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej. W zależności od temperatury, tlenek cyrkonu wykazuje przejścia fazowe pomiędzy tymi trzema najważniejszymi strukturami krystalograficznymi jakie tworzy, tj.: jednoskośną (grupa przestrzenna  $O_{2h}^5$ :  $P2_1/c$ ) w temperaturze do  $1170^\circ C$ , tetragonalną (grupa przestrzenna  $O_{4h}^{15}$ :  $P4_2/nmc$ ) w temperaturze pomiędzy  $1170^\circ C$  a  $2370^\circ C$  i regularną (grupa przestrzenna  $O_h^5$ :  $Fm3m$ ) w temperaturze powyżej  $2370^\circ C$ .<sup>2</sup> W warunkach standardowych jedynie odmiana jednoskośna jest stabilna termodynamicznie, natomiast odmiany wysokotemperaturowe, tj.: tetragonalna i regularna są niestabilne w temperaturze pokojowej. Przejście fazowe odmiany tetragonalnej w jednoskośną ( $t-ZrO_2 \rightarrow j-ZrO_2$ ) ma

charakter przemiany martenzytycznej<sup>3</sup> i zachodzi ze zmianą objętości o około 4,5%.<sup>4</sup> Energia dostarczana do układu na skutek naprężeń zewnętrznych z jednej strony wywołuje odkształcenie materiału, a z drugiej, jej część pochłania wyżej wymieniona przemiana ( $t \rightarrow j$ ), co osłabia rozprzestrzenianie się pęknięć.<sup>5</sup> Właśnie to zjawisko leży u podstaw doskonałych właściwości mechanicznych ceramiki cyrkonowej TZP (ang. Tetragonal Zirconia Polycrystal). Akceptowalne klinicznie właściwości mechaniczne TZP (wysokie: odporność na kruche pęknięcie i wytrzymałość na zginanie) wykazuje faza tetragonalna, a przemiana fazowa ( $t \rightarrow j$ ), skutkująca wzrostem zawartości fazy jednoskośnej, powoduje znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych. Takie zjawisko często kończy się zniszczeniem elementów wykonanych z ceramiki cyrkonowej stosowanych w wykonawstwie stałych uzupełnień protetycznych.<sup>6</sup>

#### *Metody stabilizowania wysokotemperaturowej fazy tetragonalnej tlenku cyrkonu*

Jak wspomniano wcześniej, wysokotemperaturowe fazy krystaliczne tlenku cyrkonu są niestabilne w warunkach standardowych, co nie oznacza (jak powszechnie się uważa), że nie można otrzymać tetragonalnego tlenku cyrkonu. Kontrolując wielkość wzrastających krystalitów w trakcie procesu syntezy można otrzymać tetragonalną fazę tlenku cyrkonu ( $t-ZrO_2$ ) w temperaturze pokojowej. Warunkiem, jaki należy spełnić jest nieprzekroczenie przez wzrastające krystality tzw. średnicy krytycznej, która wynosi 30 nm ( $300 \text{ \AA}$ ).<sup>7</sup> Aby otrzymać stabilną fazę  $t-ZrO_2$  najczęściej dodaje się do tlenku cyrkonu jon obcy, jako stabilizator fazy. Mechanizm powodujący termodynamiczną stabilizację tej fazy polega na obniżeniu granicznej temperatury przejścia fazowego  $ZrO_2$ , co pozwala lepiej kontrolować jej skład. Jonem obcym jest jon metalu, zwykle o niższej wartościowości niż jon cyrkonu (IV), który zastępuje

go w sieci krystalicznej. Powstaje zatem różnica ładunków, która zgodnie z warunkiem elektroobojętności musi być skompensowana. Kompensacja polega na powstaniu w tlenowej podsieci krystalicznej tzw. wakancji tlenowych.<sup>8</sup> Najczęściej stosowanym stabilizatorem w komercyjnych ceramikach cyrkonowych TZP jest jon itru [9], którego stężenie w roztworze stałym wynosi 3%mol (skrót: 3Y-TZP) i nie może być mniejsze niż 2,5%mol, gdyż mogłoby to powodować samorzutne przejście fazowe  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow j\text{-ZrO}_2$ . Inne popularne stabilizatory jonowe to: wapń,<sup>10</sup> magnez<sup>11,12</sup> i cer. Prowadzono także badania działania stabilizującego jonów skandu,<sup>13</sup> lantanu,<sup>14</sup> samaru, terbu,<sup>15</sup> czy chromu.<sup>16</sup> Tak więc wakancje tlenowe są rodzajem miejscowych uszkodzeń wywołujących zniekształcenia sieci krystalicznej i mających wpływ na termodynamiczną stabilizację wysokotemperaturowych faz tlenku cyrkonu.<sup>17</sup> Stężeniem defektów wakancyjnych można sterować przez dobór jonu metalu, biorąc pod uwagę jego wartościowość oraz koncentrację w mieszaninie reakcyjnej. W związku z powyższym należy zauważyć, że to nie jon metalu jest stabilizatorem tetragonalnej fazy tlenku cyrkonu, tylko wakancje tlenowe powstałe w wyniku różnicy w ładunkach jonów cyrkonu i jonów stabilizatora.<sup>8</sup>

#### *Metody otrzymywania tlenku cyrkonu*

Jedną z metod otrzymywania tlenku cyrkonu jest kalcynacja. Polega ona na ogrzewaniu wodorotlenku lub siarczanu (VI) cyrkonu (IV) w temperaturze poniżej temperatury topnienia, co powoduje częściowy rozkład ogrzewanej substancji z wydzieleniem  $\text{ZrO}_2$  i gazowych produktów. Do tego celu używa się minerału – krzemianu cyrkonu (IV)  $\text{ZrSiO}_4$ , zwanego cyrkonem, który najpierw przeprowadza się w chlorek, a następnie w wodorotlenek lub siarczan (VI) cyrkonu. W zależności od sposobu dostarczania ciepła do układu reakcyjnego oraz od zastosowanego rozpuszczalnika

można wyróżnić dwie kolejne metody: metodę hydrotermalną klasyczną i metodę solwotermalną mikrofalową. Metoda hydrotermalna opiera się na wykorzystaniu wysokiego ciśnienia i temperatury, przy czym rozpuszczalnikiem w mieszaninie reakcyjnej jest woda, a ciepło dostarczane jest do układu przez promiennik ciepła. Zaletami tej metody syntezy są między innymi: niska temperatura procesu i wysoka jakość otrzymywanego produktu. Z kolei w metodzie solwotermalnej mikrofalowej, układ podgrzewany jest poprzez energię mikrofal, również pod działaniem wysokiego ciśnienia. W metodzie tej jeśli rozpuszczalnikiem jest woda, nazywa się ją hydrotermalną mikrofalową, a jeśli rozpuszczalnik niewodny – solwotermalną mikrofalową. Zaletą stosowania technik mikrofalowych jest zdecydowanie krótszy czas syntezy<sup>18</sup> w porównaniu do metody opisanej powyżej oraz bardzo wysoka jakość i czystość otrzymywanego produktu. Inną metodą, obecnie szeroko stosowaną w celu otrzymywania materiałów ceramicznych, w tym również nanoproszków tlenku cyrkonu, jest metoda zol – żel.<sup>12,19</sup> Istnieje wiele wariantów tej metody, jednak najczęściej stosowanym jest ten, polegający na wykorzystaniu alkoholów (alkoksyzwiązków) danego pierwiastka, otrzymując jego tlenek w postaci nanoproszku. Poszczególne etapy syntezy chemicznej i przemian roztworu tą metodą polegają na: wytworzeniu zolu z tzw. prekursora, którym jest wyżej wymieniony alkohol. W wyniku reakcji hydrolizy pomiędzy alkoholem i wodą powstaje wodorotlenek, który zobojętnia się kwasem i powstaje zol. Odwadnianie zolu w procesie kondensacji prowadzi do wzrostu liczby połączeń metal – tlen (cyrkon – tlen), roztwór ulega zagęszczeniu aż do momentu powstania żelu. Kolejnym krokiem jest suszenie żelu, w trakcie którego następuje usunięcie płynu z jego matrycy, a dodatkowa obróbka cieplna prowadzi do wytworzenia nanoproszku.

### Degradacja tlenku cyrkonu

Mimo wielu zalet tlenku cyrkonu (m. in. właściwości mechaniczne, biokompatybilność, barwa), dzięki którym znalazł zastosowanie w protetyce stomatologicznej, posiada on również wady, które jeśli wystąpią, powodują zniszczenie odbudowy protetycznej, bazującej na podbudowie z 3Y-TZP. Proces ten określa się mianem degradacji tlenku cyrkonu (ang. aging). Wady te mogą być spowodowane niewłaściwym składem chemicznym materiału cyrkonowego, błędami procesu technologicznego (wypalanie, obróbka powypałowa – szlifowanie i piaskowanie, obróbka termiczna), a także niewłaściwym zastosowaniem. W literaturze istnieje wiele doniesień czy to w formie opisu kilkuletnich obserwacji,<sup>20,21</sup> czy też badań laboratoryjnych *in vitro*<sup>22</sup> o uszkodzeniach elementów wykonanych z tlenku cyrkonu, takich jak: złamania łączników implantologicznych lub odpryskiwanie napalonej porcelany (ang. porcelain chipping). Te same elementy budowy sieci krystalicznej, które stabilizują termodynamicznie wysokotemperaturową fazę krystaliczną tlenku cyrkonu – czyli wakancje tlenowe, są przyczyną niepożądanych cech, które mogą się pojawić z czasem użytkowania stałego uzupełnienia protetycznego. Aby faza tetragonalna była stabilna w temperaturze pokojowej, w sieci krystalicznej musi istnieć odpowiednie stężenie wakancji tlenowych. Wynika to z ograniczonego charakteru oddziaływania stabilizującego pojedynczej wakancji tlenowej w sieci krystalicznej. Faza tetragonalna wymaga około 3,2% mol wakancji, aby była stabilna.<sup>8</sup> Wspomniane wakancje mogą wchodzić w reakcję chemiczną z molekułami wody z utworzeniem tak zwanych defektów protonowych, a mechanizm reakcji składa się z kilku etapów poczynając od adsorpcji cząsteczki wody na powierzchni  $ZrO_2$ .<sup>23</sup> Ciągłe zmniejszanie ilości tlenowych defektów wakancyjnych (w wyniku reakcji z molekułami wody) wywołuje przejście fazowe do postaci krystalicznej,

która jest stabilna przy danym ich stężeniu, w tym przypadku fazy jednoskośnej. Wzrost zawartości fazy jednoskośnej (j- $ZrO_2$ ) w materiale pogarsza właściwości mechaniczne elementów wykonanych z 3Y-TZP, co może skutkować ich złamaniem (na przykład cyrkonowego łącznika implantologicznego).<sup>22</sup> Problem odpryskiwania porcelany na granicy z podbudową wykonaną z tlenku cyrkonu wynika z tego, iż lokalne naprężenia dostarczające do układu sieci krystalicznej energię lub poprzez odsłonięcie podbudowy wykonanej z ceramiki cyrkonowej (recesja dziąsła) wywołuje przejście fazowe  $t-ZrO_2 \rightarrow j-ZrO_2$  ze wzrostem objętości o około 4,5%. Ograniczona przejściem fazowym powierzchnia elementu cyrkonowego „pęcznieje”, wywołując odpychające naprężenia na krawędzi napalonej porcelany, co nieuchronnie prowadzi do jej odpryskiwania i dalszego odsłaniania podbudowy cyrkonowej. Odstające od powierzchni  $ZrO_2$  krystality fazy jednoskośnej nie przylegają ściśle do całej struktury ze względu na inną geometrię sieci krystalicznej, co odsłania tlenowe defekty wakancyjne, z którymi reaguje woda,<sup>24</sup> zmniejszając ich ilość i jak efekt domina – następuje transformacja do fazy jednoskośnej i taki cykl się powtarza. Opisany mechanizm powoduje degradację materiału rozpoczynającą się od powierzchni i postępującą w głąb podbudowy wykonanej z ceramiki cyrkonowej. To bardzo niekorzystne zjawisko zwane jest starzeniem niskotemperaturowym (ang. Low Temperature Degradation – LTD). Aby poznać szczegóły przebiegu LTD i znaleźć sposoby na zminimalizowanie jego wpływu na właściwości materiałów 3Y-TZP wiele ośrodków naukowych prowadzi badania tego zjawiska w warunkach *in vitro*.<sup>25,26</sup>

Wyjaśnienie wielości zagadnień syntezy i budowy molekularnej ceramiki cyrkonowej stanowi trudne zadanie. Autorzy jednak mają nadzieję, że przytoczone w niniejszej publikacji jedynie zarysy tej dziedziny

materiałoznawstwa pomogą w zrozumieniu i wyjaśnieniu występowania problemów z ceramiką cyrkonową na poziomie klinicznym, a także wzbudzą zainteresowanie do pogłębiania wiedzy w tej dziedzinie.

## Piśmiennictwo

1. *Bielański A*: Podstawy chemii nieorganicznej, wyd. VI, PWN, Warszawa, 2013.
2. *Denry I, Kelly J. R.*: State of the art for dental applications, *Dental materials* 2008; 24: 299-307.
3. *Wolten GM*: Diffusionless phase transformation in zirconia and hafnia, *J Am Ceram Soc* 1963; 49, 9: 418-422.
4. *Kisi EH, Howard CJ*: Crystal structure of zirconia phases and their interrelation, *Key Eng Mater* 1998; 153-154: 1-36.
5. *Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC*: Transformation toughening in zirconia – containing ceramics. *J Am Ceram Soc* 2000; 83: 461-487.
6. *Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA*: Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J Prosthet Dent* 2014; 112, 6: 1377-1384.
7. *Garvie RC*: The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *J Phys Chem* 1965; 69, 4: 1238-1243.
8. *Fabris S, Paxton AT, Finnis MW*: A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Mater* 2002; 50: 5171-5178.
9. *Lee Y-H, Kuo C-W, Hung I-M, Fung K-Z, Wang M-C*: The thermal behavior of 8 mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by a sol-gel process. *J Non-Crystalline Solids* 2005; 351: 3709-3715.
10. *Singh AP, Kaur N, Kumar A, Singh KL*: Preparation of fully cubic calcium stabilized zirconia with 10%mol calcium oxide dopant concentration by microwave processing. *J Am Ceram Soc* 2007; 90: 789-796.
11. *Porter DL, Heuer AH*: Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia Mg-PSZ. *J Am Ceram Soc* 1979; 62: 298-305.
12. *Nakoneczny D, Walke W, Majewska J, Paszenda Z*: Characterization of magnesia-doped yttria-stabilized zirconia powders for dental technology applications. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 2014; 16, 4.
13. *Abdala PM, Craievich AF, Fantini MCA, Temperini MLA, Lamas DG*: Metastable phase diagram of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. *J Phys Chem* 2009; 113: 18661-18666.
14. *Singh P, Sainkar SR, Kuber MV, Gunjekar VO, Shinde RF*: La-stabilized zirconia: synthesis and characterization. *Mater Lett* 1990; 9: 65-70.
15. *Cordova-Martinez W, De la Rosa-Cruz E, Diaz-Torres LA, Salas P, Montoya A, Avendano M, Rodriguez RA, Barbarosa-Garcia O*: Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>. *Opt Mater* 2002; 20: 263-271.
16. *Stefanic G, Popovic S, Music S*: Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the stability of low temperature t-ZrO<sub>2</sub>. *Mater Lett* 1998; 36: 240-244.
17. *Cong Y, Li B, Yue S, Fan D, Wang X*: Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction. *J Phys Chem C* 2009; 113: 13974-13978.
18. *Whittaker AG, Mingos DMP*: Application of microwave heating to chemical syntheses. *J Microw Power Electromagn Energy* 1994; 29: 195-219.
19. *Sakka S*: Handbook of sol – gel science and technology. Kluwer Academic Publishers 2005.
20. *Kolgeci L, Mericske E, Worni A, Walker P, Katsoulis J, Mericske-Stern R*: Technical complications and failures of zirconia-based prostheses supported by implants followed

- up to 7 years: a case series. *Int J Prosthodont* 2014; 27, 6: 544-552.
21. *Majchrzak K, Mierzwińska-Nastalska E, Bączkowski B, Szczyrek P*: Clinical evaluation of zirconium-based ceramic restorations. *Prot Stomatol* 2013; 63, 6: 431-440.
22. *Fawaz A, Flinton R*: Postfatigue fracture resistance of modified prefabricated zirconia implant abutments. *J Prosthet Dent* 2014; 112: 299-305.
23. *Guo X*: Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chem Mater* 2004; 16: 3988-3994.
24. *Chevalier J*: What future for zirconia as a bio-material? *Biomaterials* 2006; 27, 4.
25. *Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Anselm Wiskott HW*: Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *A Biomater* 2011; 7: 858-865.
26. *Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA*: Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J Prosthet Dent* 2014; 112, 6: 1377-1384.

Zaakceptowano do druku: 4.02.2016 r.

Adres autorów: 02-006 Warszawa, ul. Nowogrodzka 59.

© Zarząd Główny PTS 2016.