

ООО "ДЦиркония"

<http://DZirconia.com>

8-960-255-2711

DZirconia@yandex.ru

Факты о Цирконии

В биомедицинской сфере, для протезирования, материал, рассматриваемый как наиболее постоянный, благодаря его характеристикам, - это оксид циркония (ZrO_2) - обычно называемый Цирконий, который является керамическим оксидом без металла, не путать с Цирконом (Zr), который, напротив, является металлом.

Оксид Циркония ZrO_2 получают из силикатного минерала циркония, добываемого в залежах, расположенных в Австралии, России, США, Бразилии, Индии и Южной Африке, или Бадделеита, залежи которого находятся, в основном, в Южной Африке и на Шри-Ланке.

Сырье

Диоксид Циркония (ZrO_2), известный как Цирконий (не путать с металлом Цирконом), - это полиморфная субстанция, что означает, что его кристаллическая структура может меняться без изменения оригинального химического состава. При атмосферном давлении Цирконий имеет три полиморфные фазы:

1. Моноклиническую
 2. Тетрагональную
 3. Кубическую
- При комнатной температуре и до $1170^\circ C$, он имеет **моноклиническую кристаллическую структуру**.
 - От $1170^\circ C$ до $2370^\circ C$, кристаллическая структура трансформируется из моноклинической в **тетрагональную структуру**, с объемным сжатием примерно в 5%.
 - При температуре свыше $2370^\circ C$, он трансформируется в **кубическую кристаллическую структуру**.

Фазы трансформаций обратимые и влияют на характеристику материала, который является скромным в моноклинической и кубической фазах, но становится более интересным в тетрагональной фазе.

Трансформация из тетрагональной в моноклиническую фазу мартенситная: во время охлаждения тетрагональная структура трансформируется в моноклиническую с расширением в объеме, варьирующемся между 3% и 5%, и превышающим эластичные границы Бадделеита, вызывая микротрещины в структуре.

Этот механизм, который мог бы на первый взгляд вызвать негативный эффект на характеристике материала, на самом деле используется для увеличения сопротивляемости и прочности.

В действительности, хотя трещины формируются в керамике под тяжестью, окружающие Цирконий кристаллы трансформируются в моноклиническую структуру. Напряженное давление, которое формируется близко к трещине благодаря расширению материала, останавливает трещину от распространения. **Эти "функции блокировки трещин" дают высокие ценные качества сопротивляемости полкам и прочности.**

Поддерживать тетрагональную фазу при комнатной температуре возможность через частичную стабилизацию Циркония с добавлением 3-6% оксида магния (MgO), оксида иттрия (Y_2O_3), оксида кальция (CaO) и оксида церия (Ce_2O_3).

Цирконий в медицине

Использование Циркония (ZrO_2) в медицине начинается с 1969 г., когда этот материал был принят в производство тазобедренных протезов. Как альтернатива титану, стали и алюминию, новый материал гарантировал лучшую сопротивляемость полкам и коррозии, а также высокий уровень биосовместимости, подтвержденный тем фактом, что не было зафиксировано негативных примеров в течение 40 лет применения у 300 тысяч пациентов с циркониевыми протезами.

Использование керамических материалов в производстве зубных протезов датируется 18 веком. Однако, хотя эти материалы, в общем, имели отличные эстетические свойства, они не были широко распространены в стоматологии из-за низкой прочности, которая не гарантировала сопротивляемость трещинам. Сомнения в использовании во рту металла, который имеет низкий уровень биосовместимости, переключили внимание на другие материалы без металла.

В последние годы Цирконий доказал, что это отличный материал для использования в высококачественном зубном протезировании, так как его высокие механические удароустойчивые характеристики, прочность и эластичный модуль (Молодость) ассоциируются с высоким уровнем биологической совместимости с десной и костной тканью.

Технология, которая позволила стабилизировать тетрагональную фазу, препятствуя, таким образом, типичной трансформации Циркония при комнатной температуре (моноклиническая тетрагональная структура) и сохраняя тетрагональную структуру даже после охлаждения при комнатной температуре, была фундаментальной. Частичная стабилизация Циркония достигается добавлением керамических оксидов, таких как оксид иттрия, оксид магния, оксид кальция или оксид церия.

Стабилизированный иттрием Цирконий ($ZrO_2Y_2O_3$) - один из наиболее часто используемых в стоматологии.

Частично стабилизированный Цирконий

Минимальные характеристики для клинического использования Циркония указаны в нормах EN-ISO 13356:

Химический состав
Норма ISO 13356:2008
 $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$ Y_2O_3
>99%
 Y_2O_3
от 4.5 % до 5.4 %
 Hf_2O_3
< 5 %
 Al_2O_3
< 0,5%
Другие оксиды
< 0,5 %

Многие качества делают стабилизированный иттрием Цирконий ($ZrO_2Y_2O_3$) особенно подходящим для современной стоматологии:

- отличная биосовместимость
- низкий специфический вес
- высокое эстетическое качество, особенно с точки зрения полупрозрачности
- эластичность, подобная стали
- прочность на изгиб (выше, чем 1,000 МПа) более, чем в два раза выше прочности стали
- сопротивляемость сжатию в четыре раза выше, чем сопротивляемость стали
- сопротивляемость поломкам, которая позволяет использовать слои тоньше, чем 1 мм (максимальное ограничение в использовании драгоценных сплавов, таких как сплавы золота-платины), позволяющая производить расширенные, легкие и прочные мосты
- высокая сопротивляемость кислотам и поэтому лучшая сопротивляемость в контакте с едой
- прозрачность для рентгеновских лучей, отсутствие магнитности (исключительно полезно при необходимости делать рентгеновские снимки, томографию и т.п.).

Японские порошки

На конечный результат протезов, изготовленных из циркония, влияют многие факторы. Циркониевые блоки на рынке, даже если они похожи друг на друга по химическому составу, однажды обработанные, могут иметь очень разные механические и оптические характеристики.

Для того, чтобы достичь постоянного качественного уровня, процесс производства этих материалов требует высокого уровня специализации, начинающегося с подготовки и контроля гранул. **CO.N.CE.P.T. использует лучшие японские порошки для производства полуфабрикатов Циркония.**

Каждая партия сырья сначала проходит строгий внутренний контроль, включающий:

- химический состав
- радиоактивный тест
- гранулометрическое распределение
- контроль усадки
- контроль плотности

Производственный процесс

Цирконий добывается с использованием химических процессов или через электрослияние Силиката Циркония и Бадделеита.

Качество гранулы значительно влияет на пористость и возможные дефекты в спеченном продукте.

- **размер зерен** влияет на характеристику материала (нанометрические измерения кристаллов гарантируют высокое механическое сопротивление и высокое сопротивление химическим веществам)
- **распределение зерен**, с другой стороны, может повлиять на гидротермическую стабильность спеченного материала.
- **распределение добавок** влияет на пористость, а значит и на прозрачность материала. В медицинском применении необходим Цирконий высокого качества, очищенный подконтрольным производственным процессом. Используемый метод - это гидролиз циркониева песка, следующий за очищением соляной кислотой и последующим кальцинированием.

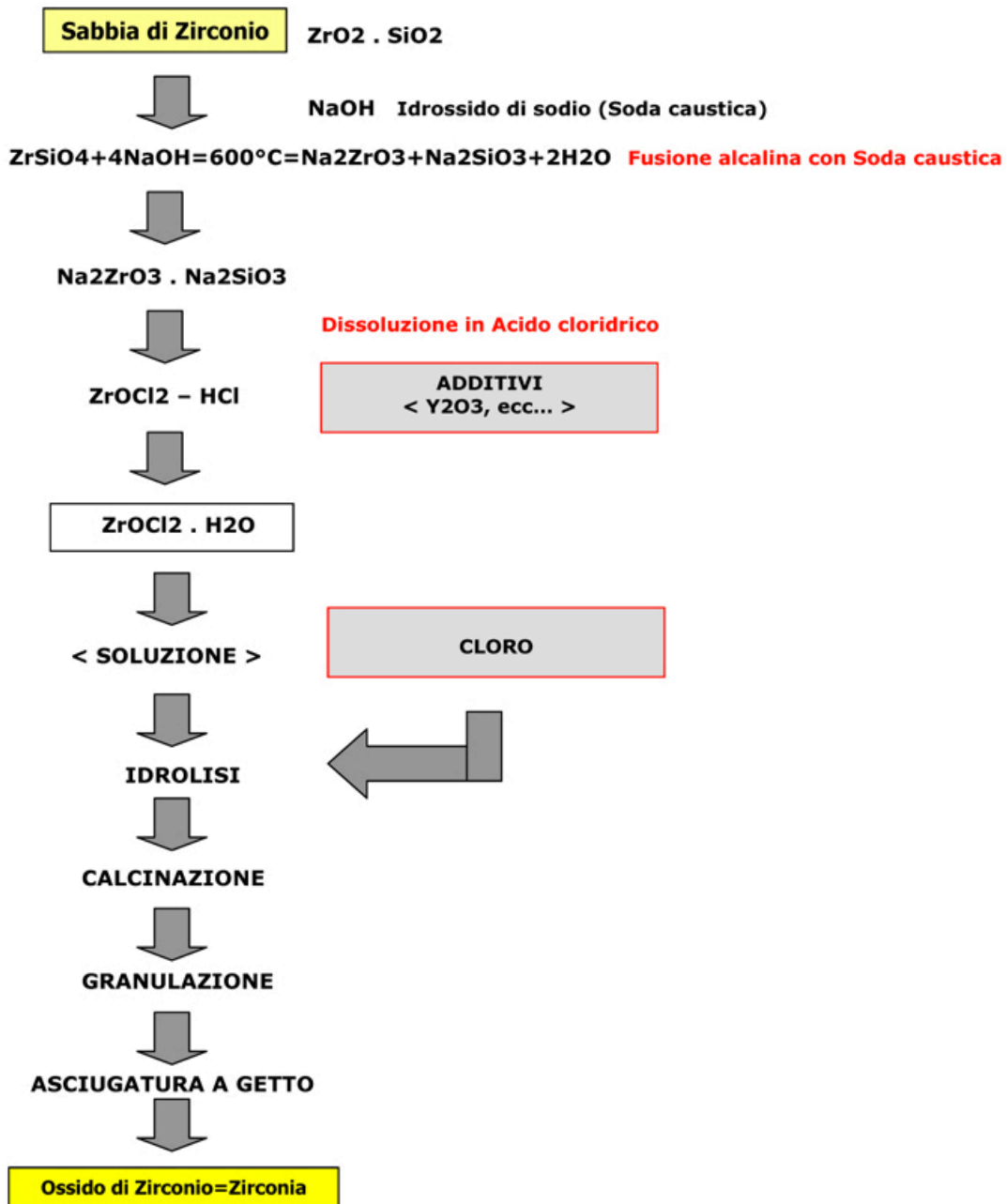
CO.N.CE.P.T. использует японские порошки, произведенные таким методом.

Цирконий добывается с использованием химических процессов или через электрослияние Силиката Циркония и Бадделеита. Качество гранулы значительно влияет на пористость и возможные дефекты в спеченном продукте:

- размер зерен влияет на характеристику материала (нанометрические измерения кристаллов гарантируют высокое механическое сопротивление и высокое сопротивление химическим веществам).
- распределение зерен, с другой стороны, может повлиять на гидротермическую стабильность спеченного материала.
- распределение добавок влияет на пористость, а значит и на прозрачность материала.

В медицинском применении необходим Цирконий высокого качества, очищенный подконтрольным производственным процессом. Используемый метод - это гидролиз циркониева песка, следующий за очищением соляной кислотой и последующим кальцинированием. **CO.N.CE.P.T.** использует японские порошки, произведенные таким методом.

Metodo d'idrolisi per la sintesi di ZrO₂



Осевой или изостатический пресс?

Для того, чтобы гарантировать достаточное для производственных требований сцепление продукта, керамическая гранула погружается в форму и прессуется. Процесс формирования может использовать разные технологии, в зависимости от геометрической сложности и размеров продукта, который необходимо получить, а также от его конечного применения:

- осевой пресс
- изостатический пресс

Пресс - это один из основных параметров, которые влияют на конечное качество продукта, т.к. это определяет плотность, исключительно важный аспект в клиническом отношении.

Что лучше, осевой или изостатический пресс?

Для того, чтобы получить образец циркония высокого сопротивления и однородного сжатия продукта во всех направлениях в течение фазы спекания, пресс должен дать продукту однородную плотность и пористость. Поэтому выбор между осевым и изостатическим прессом зависит от физических и геометрических характеристик каждого полуфабриката.

В противоположность осевому прессу, изостатический пресс позволяет применять давление однородно во всех направлениях. Результатом является **“зеленый продукт” (это имя носит прессованный, но не спеченный продукт) характеризующийся более высокой и однородной плотностью, которая придает спеченному продукту отличные свойства с механической ценностью и ценностью сопротивления выше, чем на 15%, в отличие от продукта, прессованного осевым прессом.** В действительности, более низкая внутренняя пористость дает более высокую сопротивляемость кислотам, а значит, химическим веществам, присутствующим во рту, а также большую стабильность, которая задерживает ухудшение и старение во время использования.

Поэтому технология изостатического пресса несомненно предпочтительна, благодаря ее качеству и техническим характеристикам, при сложной работе, такой как расширенные мосты и коронки со средней/сложной геометрией.

осевой пресс

Гранулы циркония с почти нулевой влажностью помещаются в Widia (карбид вольфрама), отливаются в точном количестве; форма - это емкость с фиксированным количеством сырья и подвижным к увеличению однородности уплотнением продуктов. Порошки уплотняются давлением в одном направлении, с использованием передвижного поршня. Во время пресса, сырье в гранулах бежит вдоль маршрутов разной длины: короче в центре продукта и длиннее в периферических зонах. Пресс может быть разным благодаря трению гранул друг о друга и измельчения о стенки формы. Это может привести к более низкому уплотнению и так называемой нейтральной зоне сжатия продукта и поэтому не однородное распределение плотности

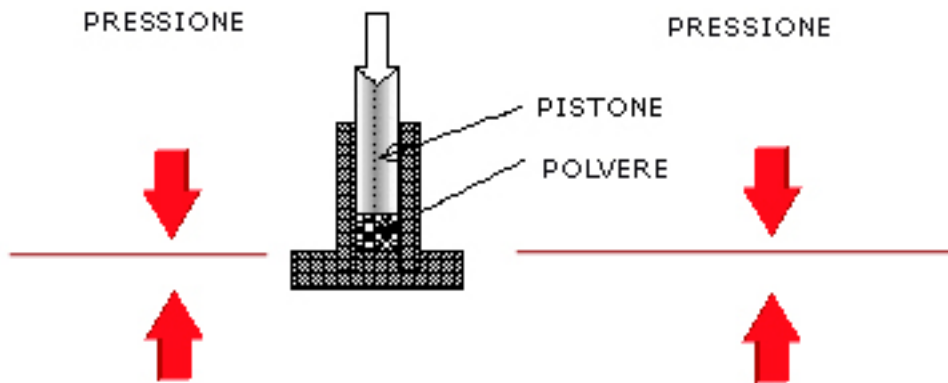
и сжатия продукта. Оптимизация процесса сокращает разницу сжатия полуфабриката в разных направлениях.

Преимущества:

- высокая продуктивность
- высокий уровень автоматизации
- недорогой

Недостатки:

- продукты будут относительно простой формы и ограниченной высоты
- уплотнение и поэтому пористость не однородна, благодаря неоднородному уплотнению порошка



холодный изостатический пресс

Холодный изостатический пресс - это процесс, в котором порошок/гранулят прессуется однородно во всех направлениях.

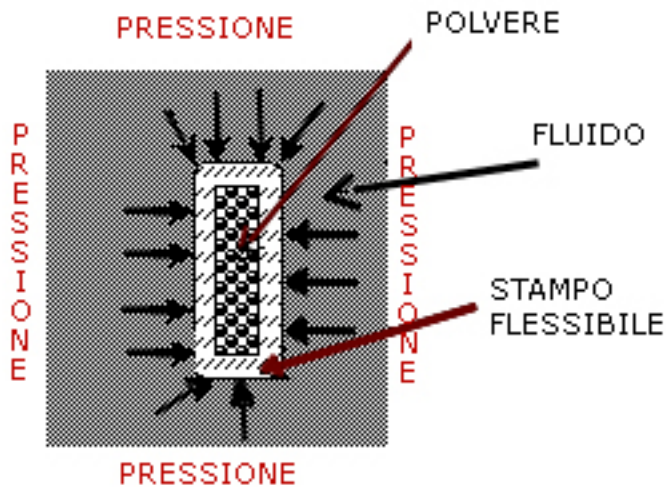
Гранулят помещается в подвижную резиновую форму. Однажды наполненная, форма погружается в несжимаемую жидкость, которая передает давление (до 4000 bar) однородно во всех точках и направлениях.

Преимущества:

- равные степени сжатия (гидростатические) дают высоко однородную плотность зеленого продукта как в осевом, так и в радиальном направлениях;
- одинаковое однородное сжатие и механическая сопротивляемость по всему продукту;
- более высокая механическая и химическая сопротивляемость, чем у продуктов, прессованных осевым прессом.

Недостатки:

- высокая цена производства;
- низкая автоматизация



Предварительное спекание

После пресса зеленые продукты могут быть сформированы или обработаны на ЧПУ станках, таких как токарный станок, фрезеровочный или шлифовальный. Следующая термическая обработка - предварительное спекание - уменьшает пористость и объем продукта.

Предварительное спекание - это деликатный процесс.

Он определяет производственные характеристики продукта (т.е. твердость).

Даже минимальное термическое движение может подвергнуть риску однородное сжатие продукта.

CO.N.CE.P.T. гарантирует тщательный контроль за печами с усложненными исследовательскими системами, чтобы гарантировать однородную внутреннюю температуру.

Контроль качества

Каждая производственная фаза включает контроль, цель которого гарантировать особенности конечного продукта (размеры, допустимые отклонения в размерах, сжатие керамических материалов после спекания, контроль завершенности продуктов).

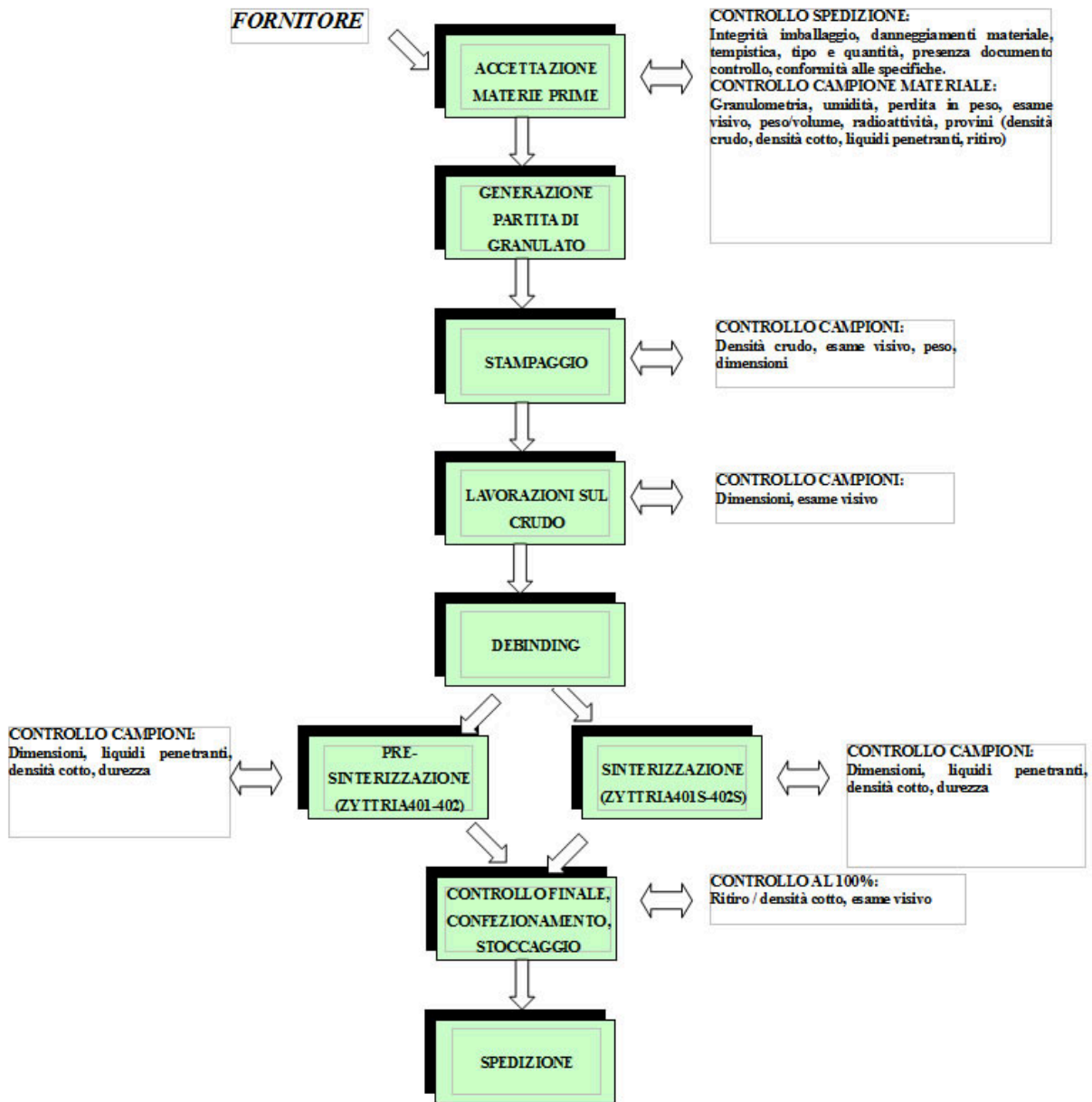
Отдельные фазы управляются операторами в авто-контроле, и в любом случае, всегда находятся под надзором отдела качества.

Конечный контроль деятельности представлен на всех продуктах и включает:

1. визуальный контроль с использованием увеличительных линз;
2. контроль размера;
3. контроль твердости;
4. контроль плотности обжига, а значит, сжатия.

Произведенные партии должным образом группируются вместе по сумме сжатия, и, в каждой группе, все единицы партии подписываются для того, чтобы гарантировать быструю прослеживаемость материала при необходимости.

Весь процесс работы с керамикой - это предмет строгого мониторинга.



Радиоактивность

Радиоактивность - это природный феномен.

В Цирконии есть природные радиоактивные примеси, которые могут быть устранены при использовании современных очистительных процессов.

После устранения примесей Цирконий становится безопасным материалом. Очень важно, чтобы процесс очистки, который удаляет радиоактивные примеси, был проведен в соответствии со стандартами ISO.

CO.N.CE.P.T. использует высококачественные японские порошки, произведенные с использованием ведущих мировых технологий и всегда ведет самый строгий контроль сырья, включая его радиоактивность.

Многие научные исследования и публикации подтверждают, что уровень радиоактивности Циркония (ZrO_2) очень низкий, поэтому использование этого материала в медицинской сфере может рассматриваться как безопасное и биосовместимое. Максимальное значение Беккереля (Бк), при котором материал рассматривается как безопасный для человека, установленный стандартами ISO, это 0.2 Бк/г или 200 Бк/кг.

Продукты Zyttria, произведенные компанией CO.N.CE.P.T., имеют радиоактивное значение <0,0011 Бк/г (Технологический и Ядерный Институт - Отдел радиологической защиты и безопасности - *Sacavém*), т.е. намного меньше, чем максимально разрешенное значение.