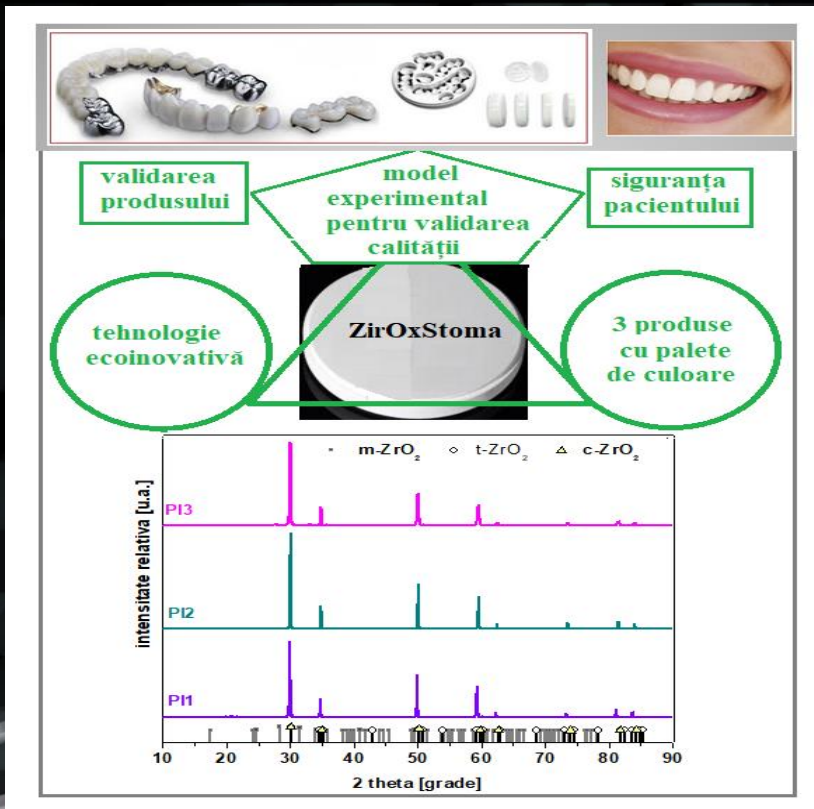




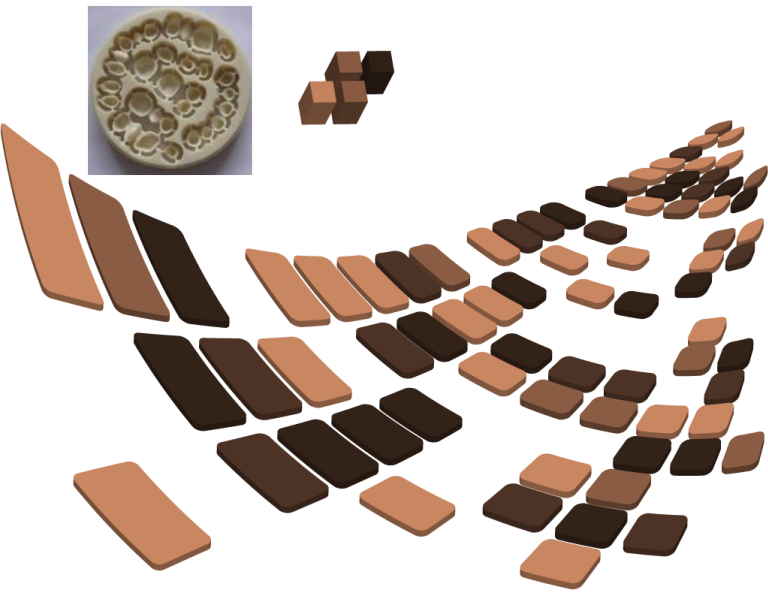
Expertizarea oxidului de zirconiu stabilizat parțial cu alți oxizi pentru aplicații în stomatologie (ZirOxStoma)



Director proiect: **conf. abil. dr. chim. Simona RADA**
Universitate: **Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca**



Nr. contract: **106BG/2016**



Scop proiect:

Actualizarea biomaterialului sau crearea unui nou material în vederea îmbunătățirii esteticii dentare și minimizării costurilor.

Parteneri proiect:



Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca (UTC)



ZIRCON DENT SRL



Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare (INCĐTIM)

Echipa proiectului

Conf. Abil. Dr. chim. Rada Simona – director de proiect

Prof. fiz. Dr. Culea Eugen

Conf. Abil. Fiz. Pășcuță Petru

Ș. L. fiz. Dr. Pop Lidia

Ș. L. fiz. Dr. Boșca Maria

C.S. Dr. Rus Loredana

A.C. Drd. Zagrai Mioara

Stud. Cuibus Denisa

Ș.L. dr. Manole Marius – responsabil

Medic dentist Hendea Radu – manager ZirconDent

Tehn. Ciubean Dan

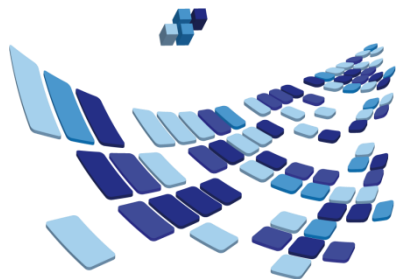
Tehn. Duma Andreea

Tehn. Prodaniuc Natașa

IDTII. Ing. Dr. Rada Marius – responsabil

CSI. Fiz. Dr. Aldea Nicolae

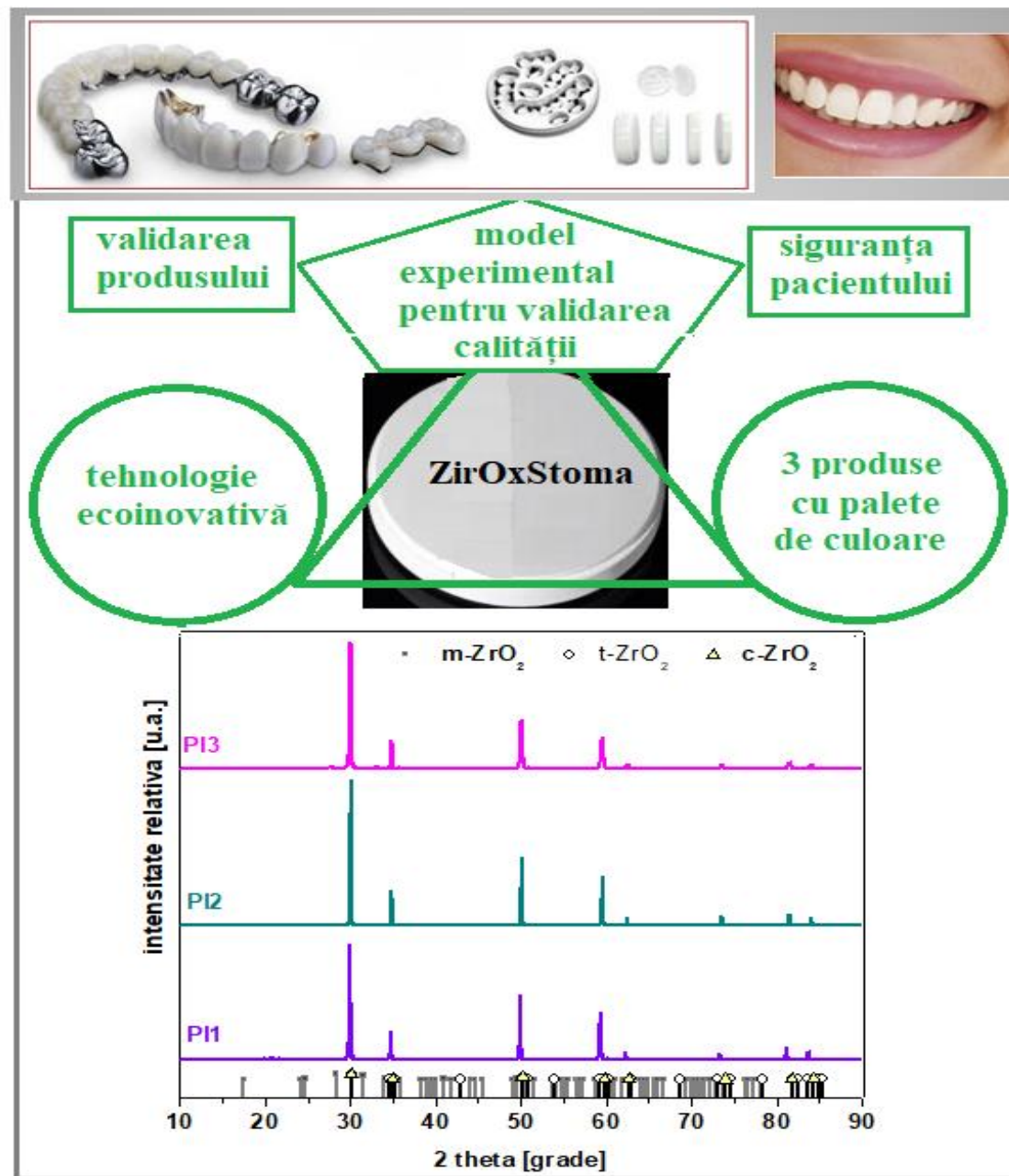
CSIII. Ing. Dr. Suciu Ramona



Material de promovare a rezultatelor obținute în proiectul *ZirOxStoma*

Rezultate proiect:

- **tehnologie** – proces de reacții în stare solidă la 1400°C
- **3 produse** cu dozare corespunzătoare pentru a stabili zirconia cu structură cubică/tetragonală
- **model experimental pentru validarea calității produselor**





Descrierea tehnologiei eco-inovative

Probleme cu zirconia

- stabilizare după sinterizare, la temperatura camerei.

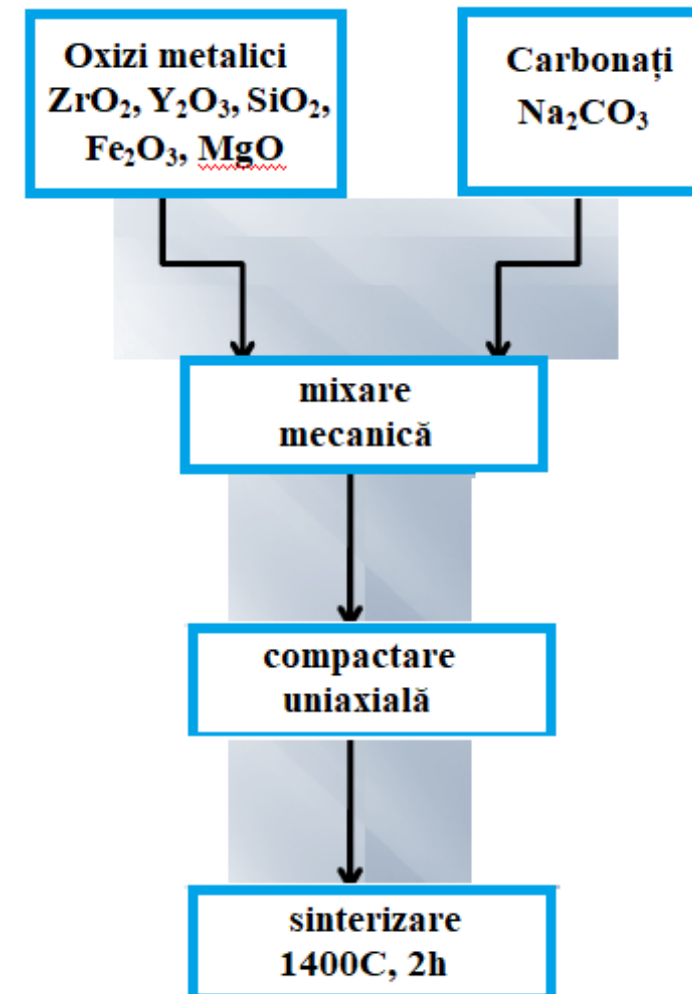
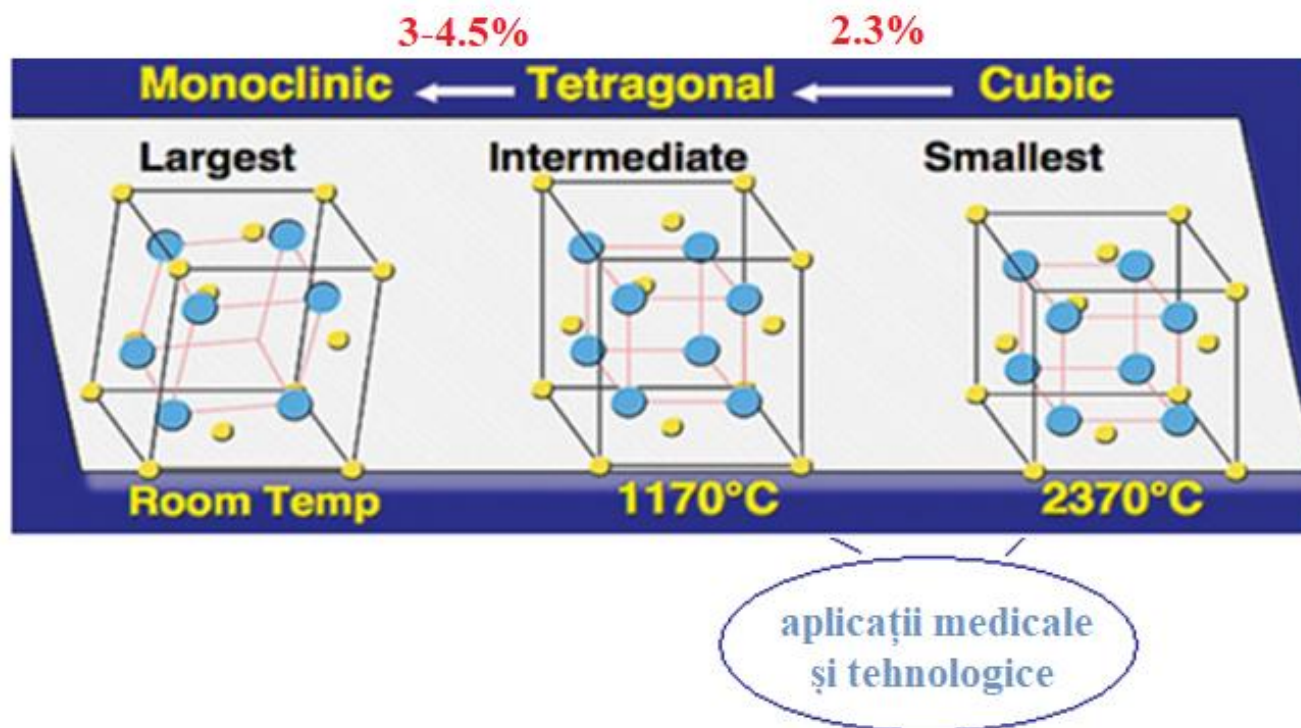


Fig. 1: Structura cristalină a zirconiei, ZrO_2 la diferite temperaturi.

Avantajele metodei: - se obțin **produse de puritate înaltă** deoarece folosește oxizi și carbonați ca materiale de start (metoda sol-gel folosește alcoxi și azotați ca precursori – impurificarea produselor finale)

Investigare complexă și detaliată a produselor *ZirOxStoma* preparate prin tehnologia prezentată în vederea alegerii de trăsături specifice pentru aplicații dentare

$xY_2O_3 \cdot (100-x)ZrO_2$ unde $x=1, 2, 3, 20, 25, 30$ % moli Y_2O_3

$ySiO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot (100-x-y)ZrO_2$ unde $y=3$ și 15% moli SiO_2 și $x=0.97, 1.94, 2.91, 5, 10, 15$ % moli Y_2O_3

$5Fe_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot (85-x)ZrO_2$ unde $x=5, 10$ și 15mol% Y_2O_3

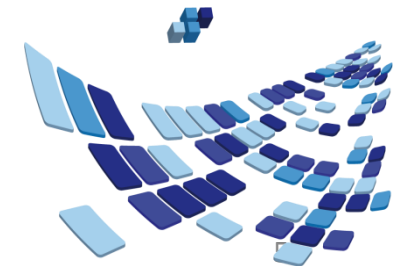
$5Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot (85-x)ZrO_2$ unde $x=5, 10$ și 15% Y_2O_3

$3HfO_2 \cdot 15SiO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot (82-x)ZrO_2$, unde $x = 2, 7$ și 12% moli Y_2O_3

$xMgO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 8Y_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot (80-x)ZrO_2$ unde $x=0, 5$ și 10% moli MgO

Metode de investigare structurală:

- analiză XRD și SEM
- metode spectroscopice de analiză:
 - InfraRoșu (FTIR),
 - Raman,
 - UltraViolet-Vizibil (UV-Vis),
 - Fotoluminescență (PL),
 - Rezonanță Electronică de Spin (RES),
- spectroscopie de absorbție de raze X (XAS) cu radiație sincrotron la
Institutul de Fizica Energiilor Înalte, Beijing, R. P. China



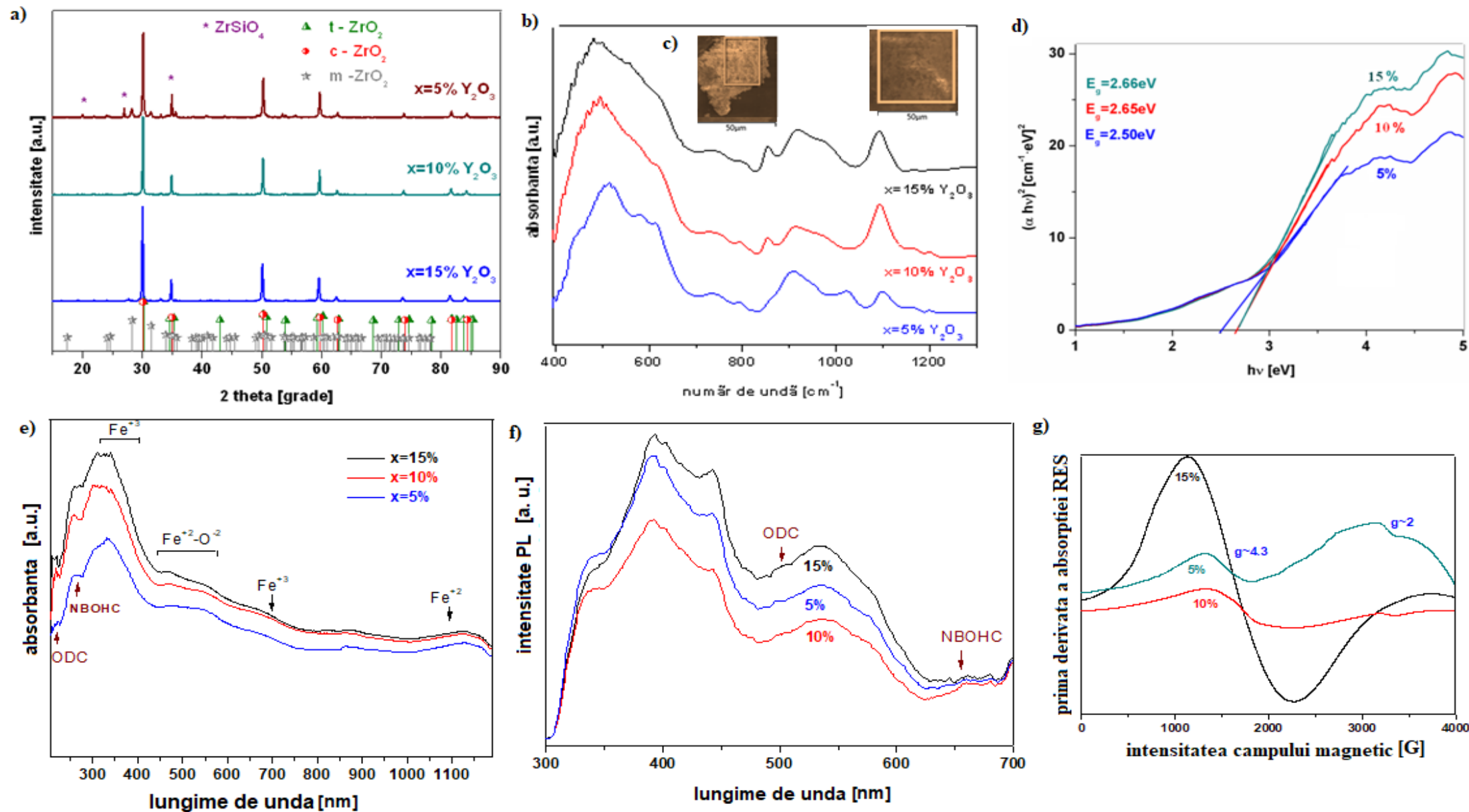
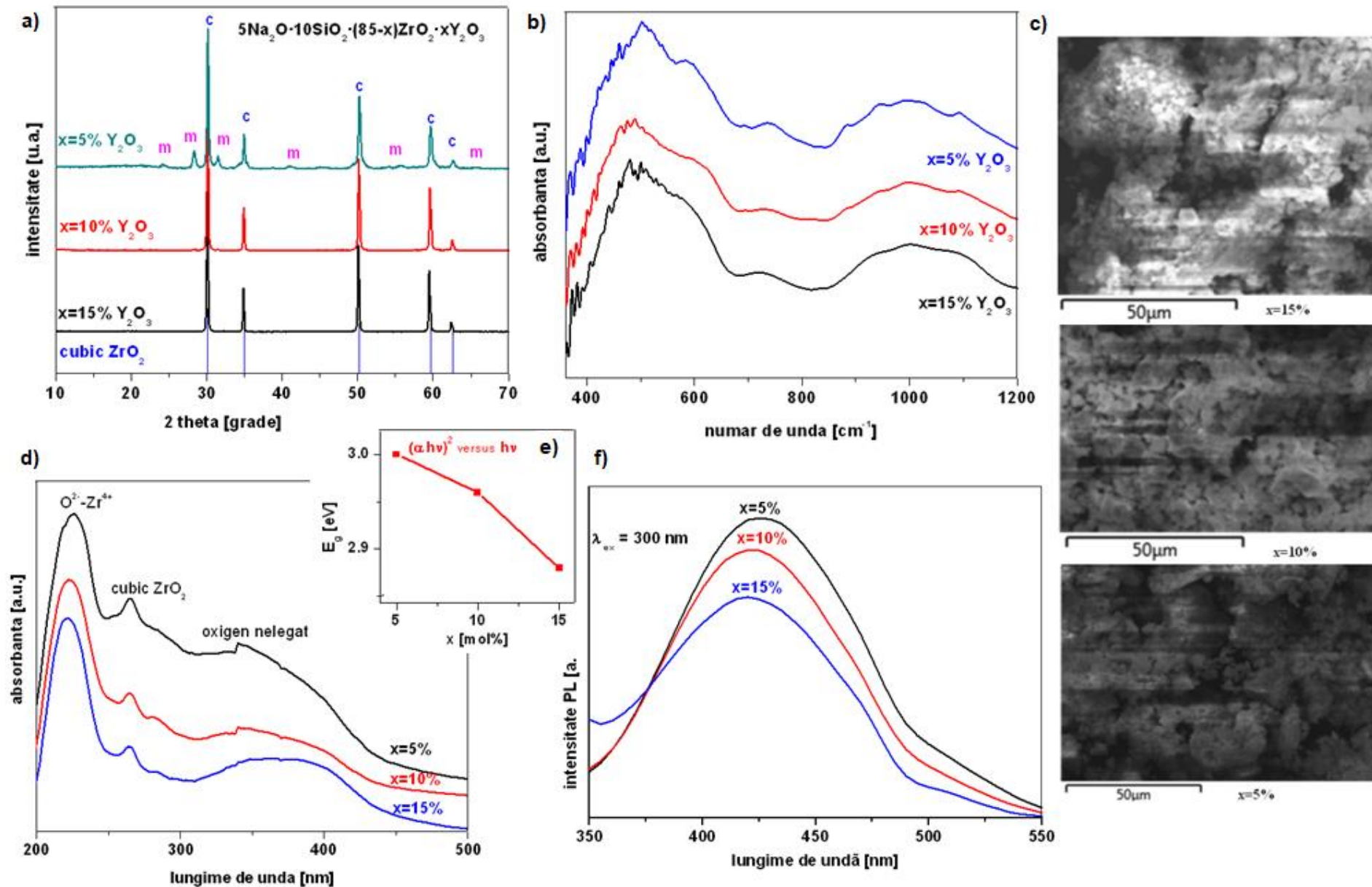
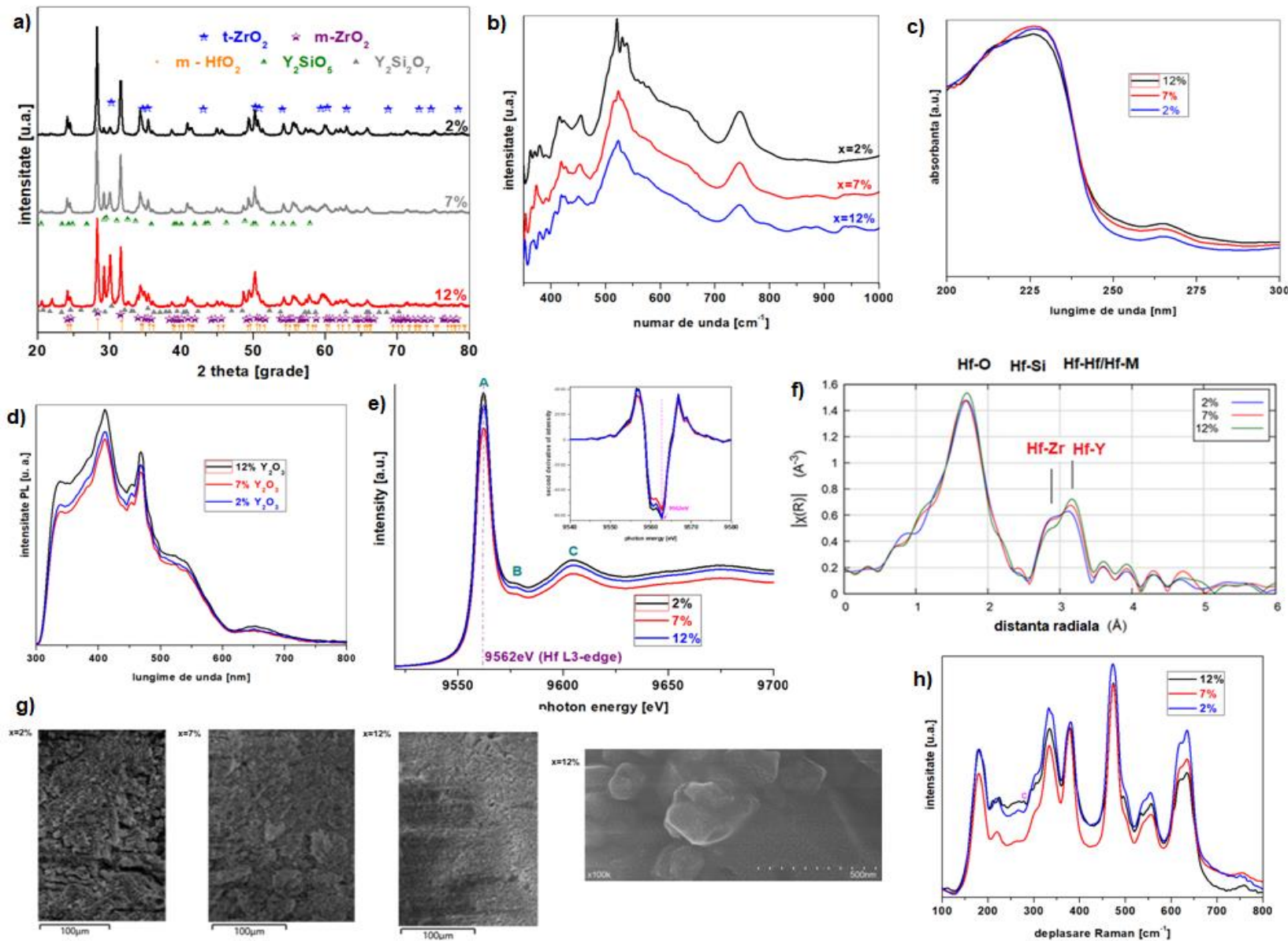


Fig. 2: a) Difractogramele cu raze X, b) spectrele IR, c) imagini SEM, d) reprezentarea grafică $(\alpha hv)^2$ versus hv , e) spectrele UV-Vis, f) spectrele PL, g) spectrele RES ale sistemului ceramic cu compoziția $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (85-x)\text{ZrO}_2$ unde $x = 5, 10$ și 15 mol% Y_2O_3 .





!!!!!! Rezolvarea printr-o tehnologie potrivită a problemelor legate de prepararea fazei zirconia cu structură monoclinică datorită instabilității mecanice la variații de temperatură.

Fig. 4: a) Difractogramele cu raze X, b) spectrele IR, c) spectrele UV-Vis, d) spectrele PL, e) spectrele XANES ale Hf la muchia L3, f) Funcția radială de sarcină pentru Hf la muchia L3, g) imagini SEM, h) spectrele Raman ale nanomixturii ceramice cu compoziția $3\text{HfO}_2 \cdot 15\text{SiO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (82-x)\text{ZrO}_2$, unde $x = 2, 7$ și 12% moli Y_2O_3 .

Testarea produselor validate *ZirOxStoma* cu cele ale brandurilor comerciale utilizate în tehnica dentară

3 produse *ZirOxStoma*

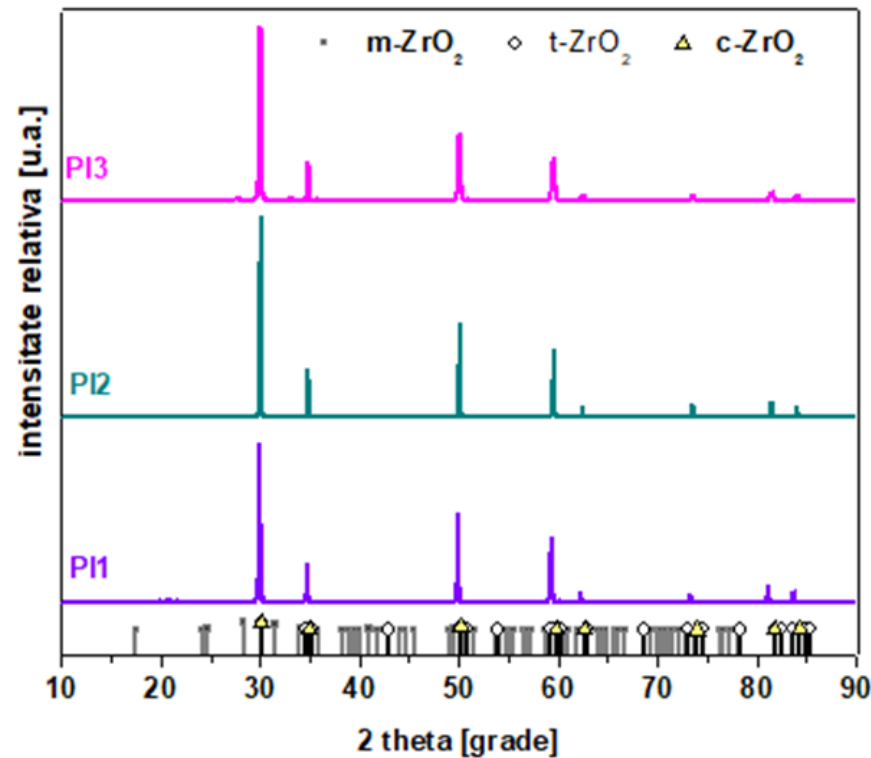
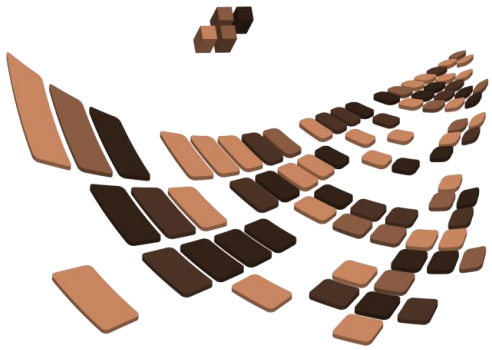


Fig. 1: Difractogramele cu raze X ale celor 3 produse *ZirOxStoma* validate:

$5\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 70\text{ZrO}_2$ (notat **PI1**),
 $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5.5\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{MgO}\cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 70\text{ZrO}_2$ (notat cu **PI2**) și
 $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 15\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 70\text{ZrO}_2$ (notat cu **PI3**).

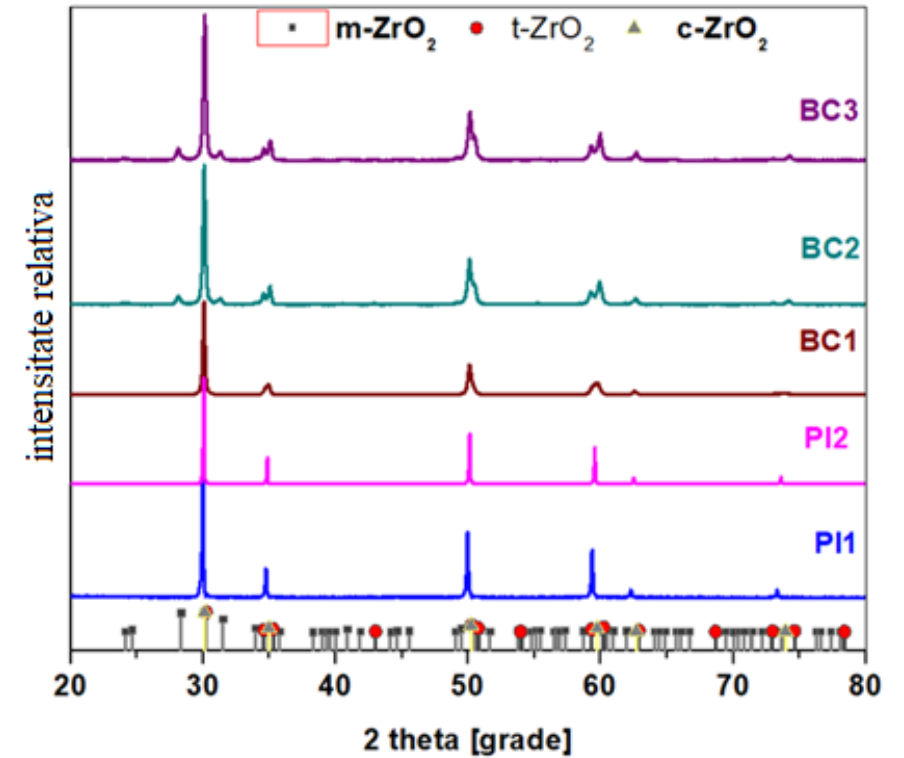
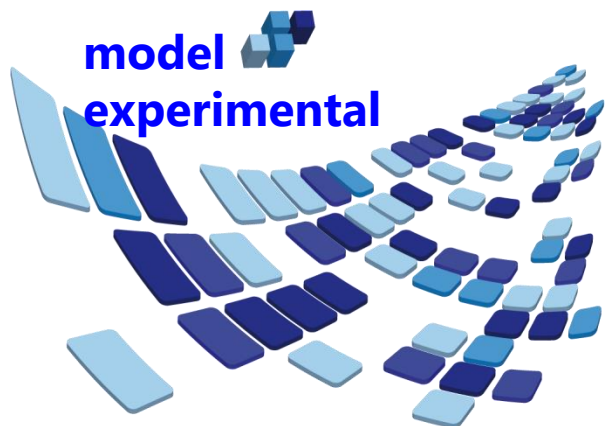


Fig. 2: Difractogramele de raze X pentru produsele **PI1**, **PI2** și trei branduri comerciale notate cu **BC1**, **BC2** și **BC3** folosite în tehnica dentară.

Observație:

- prezența fazei zirconia cu structură monoclinică a fost identificată numai în PI3, brandurile BC2 și BC3;
- picurile de difracție comparabile cu datele standard ale fazelor cristaline ZrO_2 cubică și tetragonală pentru proba BC1 sunt în bună concordanță cu cele ale produselor PI1 și PI2. 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.



model
experimental

metoda
Rietveld

Model experimental pentru validarea calității produselor

Tabelul 1: Parametrii de structură locală pentru cele trei produse ZirOxStoma validate.

- PI1 – t-ZrO₂ este 89.06% și m-ZrO₂ este 10.94%;
- PI2 - t-ZrO₂ este 100% și m-ZrO₂ este 0%;
- PI3 - t-ZrO₂ este 85.05% și m-ZrO₂ este 14.95%.

!!! - produsul PI2 este cel mai avansat și are calitate superioară produsului PI1 și PI3.

Concluzie:

Modelul dovedește o eficiență bună, selectivitate dependentă pe natura ionilor componenți și reproductibilitate crescută.

Reușita acestui proiect argumentează nivelul de maturitate tehnologică de la TRL1 la TRL2 sau TRL3 la finalul proiectului.

Proba PI1	Proporția [% vol.]	Parametrii celulei				volum V [Å ³]	D _{eff} [nm]	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ $\frac{hkl}{hkl} \times 10^3$
		a ± Δa[Å]	b ± Δb[Å]	c ± Δc[Å]	β			
c-ZrO ₂	100	5.155±0.198	5.155±0.198	5.155±0.198	134.935		723.3	975
m-ZrO ₂	0	5.148±0.706	5.225±0.708	5.299±0.708	140.746	99.180	358.1	195
t-ZrO ₂	89.06	3.608±0.198	3.608±0.198	5.160±0.708	66.949		346	110
m-ZrO ₂	10.94	5.150±0.706	5.213±0.708	5.305±0.708	140.644	99.183	225	370
Proba PI2	Proporția [% vol.]	Parametrii celulei				volum V [Å ³]	D _{eff} [nm]	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ $\frac{hkl}{hkl} \times 10^3$
		a ± Δa[Å]	b ± Δb[Å]	c ± Δc[Å]	β			
c-ZrO ₂	100	5.142±0.198	5.142±0.198	5.142±0.198	134.935		121.8	110
m-ZrO ₂	0	5.145±0.706	5.211±0.708	5.308±0.708	140.525	99.217	523.6	516
t-ZrO ₂	100	3.581±0.198	3.581±0.198	5.118±0.708	66.949		672	744
m-ZrO ₂	0	5.215±0.706	5.306±0.708	5.240±0.708	143,237	99.041	304	154
Proba PI3	Proporția [% vol.]	Parametrii celulei				volum V [Å ³]	D _{eff} [nm]	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ $\frac{hkl}{hkl} \times 10^3$
		a ± Δa[Å]	b ± Δb[Å]	c ± Δc[Å]	β			
c-ZrO ₂	100	5.140±0.198	5.140±0.198	5.140±0.198	134.935		845	59.2
m-ZrO ₂	0	5.146±0.718	5.215±0.718	5.305±0.721	140.587	99.206	593.9	483
t-ZrO ₂	85.05	3.587±0.198	3.587±0.198	5.133±0.708	66.949		270.5	207
m-ZrO ₂	14.95	5.117±0.718	5.198±0.718	5.334±0.721	139.94	99.568	359	114

Diseminarea rezultatelor cercetării

- **Cerere de brevet:** S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, E. Culea, M. Manole, R. Hendea, Procedeu de preparare a ceramicilor zirconia parțial stabilizate cu alți oxizi, CBI a 00160/07.03.2018.
- **Articole ISI:** 2 publicate, 3 în curs de publicare
 1. S. Rada, E. Culea, M. Rada, Novel ZrO₂ based ceramics stabilized by Fe₂O₃, SiO₂ and Y₂O₃, *Chemical Physics Letters* 696 (2018) 92-99.
 2. M. Rada, J. Zhang, W. Zhongua, M. Zagrai, L. Magerusan, S. Rada, Spectroscopic characterization of dental ceramics composed of yttrium-stabilized zirconium, *Analytical Letters* 51(16) (2018) 2542-2548.
- **Prezentări orale la conferințe naționale și internaționale – 3**
- **Prezentări poster la conferințe naționale și internaționale - 15**

Aspecte pozitive atât pentru echipa de implementare, cât și pentru masteranzi/doctoranzi, agenți economici:

- Formarea unei echipe de cercetători deschisă către mediul științific internațional și dezvoltarea unor abilități antreprenoriale.
- Angajarea a doi membrii din echipa de expertiză: unul de către ZircoDent SRL, celălalt de către INCDTIM;
- Cunoștințele dobândite privind noțiunile generale referitoare la antreprenor au ajutat toți membrii echipei de expertiză să evalueze ceea ce se întâmplă pe piață și ce impact pot să aibe asupra activității firmei.

Aspecte negative:

- Imposibilitatea de experimentare la tehnica CAD-CAM a noilor produse din cauza:

1) - dimensiunilor mici ale probelor

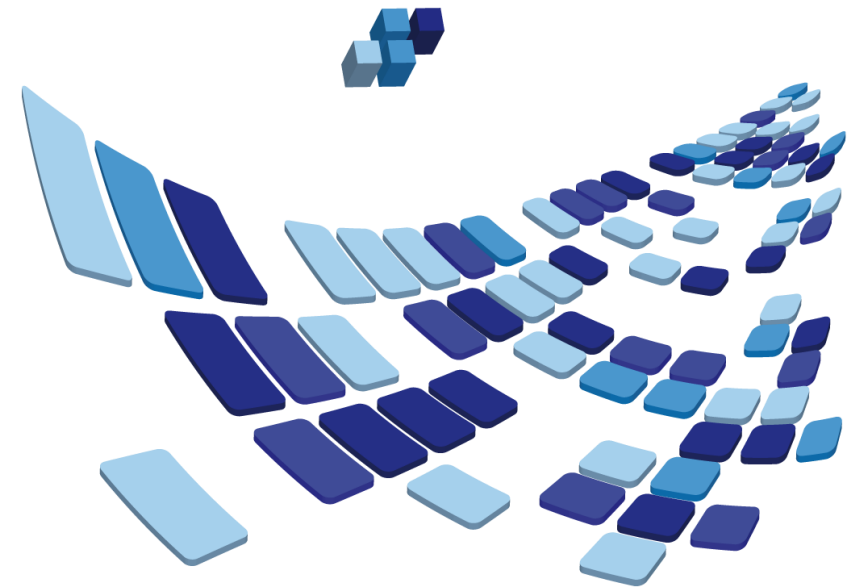
- Dimensiunea probelor zirconia preparate în acest proiect: diametru 9mm, grosime 2 mm
- Dimensiuni mari ale blocurilor zirconia comerciale (L x W x H): 40.0 x 19.0 x 15.0mm

2) – recunoașterii de către scanner numai a brandurilor comerciale consacrate

Recomandări:

- Crearea unor blocuri zirconia de dimensiunile celor comerciale pentru aplicații la tehnica CAD/CAM de la firma ZircoDent.
- Crearea unui software care să recunoască noile blocuri zirconia.

Site proiect: itim-cj.ro/ziroxstoma/index.htm



**Vă mulțumesc
pentru atenție !!!!**

