(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 641 211**

(51) Int. Cl.:

C04B 41/87 (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2010** **PCT/EP2010/003636**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010** **WO10145822**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2010** **E 10729784 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017** **EP 2443077**

(54) Título: **Recubrimiento de aplicación dental**

(30) Prioridad:

19.06.2009 EP 09008015

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2017

(73) Titular/es:

NOBEL BIOCARE SERVICES AG (100.0%)
Postfach
8058 Zürich-Flughafen, CH

(72) Inventor/es:

BRÄNNVALL, PETRUS;
LINDSTRÖM, HÅKAN y
ADOLFSSON, ERIK

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 641 211 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento de aplicación dental

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un cuerpo de aplicación dental que comprende una cerámica oxídica, que contiene un material en bloque que contiene una cerámica oxídica y al menos un recubrimiento. Asimismo, la invención se refiere a un método de fabricación de tal cuerpo de aplicación dental mediante el aporte del material en bloque, la aplicación de al menos un recubrimiento y la sinterización del cuerpo de aplicación dental y el recubrimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El uso de prótesis cerámicas de aplicación dental se conoce desde hace muchos años, y entre las aplicaciones de productos sinterizados se engloban los implantes dentales, los puentes, los pilares protésicos y similares. En general, y en comparación con los materiales metálicos, el material cerámico tiene mejores propiedades, en particular en lo que respecta a la resistencia y compatibilidad del cuerpo y, normalmente, tiene un color prácticamente igual al de la dentadura que circunda el implante. Una ventaja adicional del material cerámico usado en implantes dentales es su baja conductividad térmica. Sin embargo, diversos estudios a largo plazo han revelado que estos materiales cerámicos se ven sometidos al envejecimiento y que la resistencia a la fatiga es de suma importancia. Especialmente cuando se usan como un implante que sustituye a un molar, el implante tiene que proporcionar una suficiente resistencia al esfuerzo repetido durante un periodo de tiempo superior a diez años sin caer por debajo de un valor umbral específico para su resistencia.

Especialmente, cuando se usan cerámicas de zirconia, el efecto de la transformación de tetragonal a monoclínica de las cerámicas de zirconia estabilizadas con un 3 % molar de itria tiene un efecto negativo sobre la resistencia al envejecimiento y ya ha sido investigado. Por ejemplo, Jérôme Chevalier *et al.* han descrito el significativo efecto de la presencia de una fase cúbica en prótesis de cadera en el artículo "*Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol%-yttria-stabilised zirconia ceramic for hip replacement prosthesis*", publicado por Elsevier, Biomaterials, en el año 2004 (Biomaterials 25, 5539). Por ejemplo, en el documento EP 1 210 054 se describen blancos dentales fabricados a partir de cerámica de óxido de zirconio usando una mezcla que comprende principalmente óxido de zirconio y cantidades menores de óxido de hafnio, óxido de itrio y óxidos de aluminio, galio, germanio, indio y similares. Estos blancos dentales tienen un volumen de poro de entre el 50 y el 65 % y un tamaño de poro en el área de entre 0,1 y 3 micrómetros. Previamente, se da la forma deseada a la mezcla, concretamente presionando el material sobre la forma del blanco dental y, posteriormente, se sinteriza en un rango de temperaturas de entre 850 y 1000 ºC.

En el campo de los implantes dentales, los materiales cerámicos ofrecen la posibilidad de aplicar un recubrimiento en la parte superior de un material en bloque, donde este recubrimiento tiene mayor porosidad que el material en bloque. Esta estructura más porosa situada en la superficie externa del implante proporciona una superficie más grande y, por tanto, permite una mayor oseointegración del implante por sí mismo.

Entre los recubrimientos porosos que han sido desarrollados o ensayados por el solicitante, uno mostró resultados especialmente ventajosos. Este recubrimiento concreto contiene óxido de zirconio como componente principal.

El hecho de impedir el envejecimiento del material para implantes dentales es de suma importancia para los fabricantes de implantes dentales hechos de materiales cerámicos. El envejecimiento puede derivar en una reducción de la resistencia a la fatiga del implante, o al menos de su superficie, que posiblemente provocará que partes de la superficie del implante se desprendan del cuerpo del implante.

Sin embargo, diversos ensayos realizados con cuerpos cerámicos recubiertos de una capa externa porosa, revelaron que, en circunstancias concretas, tal recubrimiento puede llevar a un envejecimiento acelerado de, al menos, la interfaz entre el material en bloque y el recubrimiento.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Por consiguiente, los modos de realización de la presente invención buscan preferentemente mitigar, aliviar o eliminar una o más deficiencias, desventajas o problemas existentes en la técnica, tales como los anteriormente mencionados, por sí solos o en cualquier combinación de los mismos, facilitando un cuerpo a base de cerámica

oxídica como material precursor para aplicaciones dentales, que tenga un mejor comportamiento frente al envejecimiento y que aporte una resistencia suficiente, especialmente resistencia a la fatiga, a lo largo de toda su vida útil, incluso en caso de que se le aplique un recubrimiento poroso para dotarlo de una mayor estabilidad a largo plazo.

Este y otros problemas se solventan mediante un cuerpo de aplicación dental que comprenda las características de la reivindicación 1 y un procedimiento de fabricación de este cuerpo de aplicación dental que comprenda las características de la reivindicación 14. Los modos de realización preferidos se definen en las respectivas reivindicaciones dependientes.

De acuerdo con la invención, un cuerpo de aplicación dental que comprende un material en bloque que contiene una cerámica oxídica, preferentemente un óxido de zirconio, más preferentemente un óxido de zirconio que tenga una microestructura tetragonal como fase principal, y al menos un recubrimiento que contenga un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, donde el contenido de los compuestos estabilizantes ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenidos en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisfaga la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$.

En un modo de realización preferido de la invención, el contenido de compuestos estabilizantes ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenidos en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en % molar) satisface la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 6$.

El recubrimiento de la invención se puede estabilizar simplemente mediante la adición de un 4 % molar de óxido de itrio, preferentemente al menos un 6 % molar de óxido de itrio, o simplemente mediante la adición de al menos un 6,7 % molar de óxido de cerio, preferentemente al menos un 10 % molar de óxido de cerio, o mediante la selección de mezclas adecuadas de óxido de itrio y óxido de cerio, siempre y cuando satisfagan la fórmula que indica el peso requerido de ambos compuestos estabilizantes.

La invención se basa en la percepción de que los óxidos cerámicos, por ejemplo un material en bloque de óxido de zirconio de un implante dental, se pueden recubrir con una capa externa, preferentemente porosa, sin deterioro de la resistencia al envejecimiento del implante en su conjunto, siempre y cuando el material en bloque esté recubierto con un recubrimiento que contenga un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, siempre y cuando el contenido de óxido de cerio y óxido de itrio satisfagan la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$, preferentemente $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 6$.

Estos materiales de óxido de zirconio estabilizado que tienen un contenido de óxido de itrio y/o cerio dentro de los intervalos anteriormente mencionados hasta ahora se ha considerado que son demasiado frágiles y no lo suficientemente fuertes para aplicaciones dentales del tipo anteriormente comentado. Sin embargo, diversos estudios llevados a cabo por los autores de la invención, han revelado que el hecho de realizar tal recubrimiento en la parte superior de un material en bloque de cerámica oxídica permite que los cuerpos tengan una resistencia y estabilidad suficientes para un cuerpo usado en aplicaciones dentales y, al mismo tiempo, impidan el envejecimiento en el implante dental en su conjunto. En este contexto, el material en bloque aporta la resistencia global del cuerpo y el recubrimiento aplicado sobre el material en bloque es adecuado para añadir mejoras concretas en comparación con los cuerpos sin recubrimiento habituales.

El efecto observado en los cuerpos de acuerdo con la invención todavía no se ha entendido completamente. Sin embargo, se cree que, en primer lugar, un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o cerio que tiene un contenido tal que satisface la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$, preferentemente ≥ 6, puede impedir en gran medida la penetración de moléculas de agua en el material en bloque, lo cual se considera que es una causa básica del envejecimiento de materiales de zirconia tetragonal, ya que esta composición química permanece intacta, sin microfisuración. En segundo lugar, el óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o cerio por sí mismo, tal como un óxido de zirconio cúbico, no es sensible al envejecimiento en comparación con, por ejemplo, el óxido de zirconio tetragonal, en particular en lo que respecta el envejecimiento inducido por la biosfera que circunda al material cerámico cuando se usa como implante dental. En tercer lugar, tal recubrimiento de óxido de zirconio ofrece una mejor superficie e interfaz para la aplicación de una capa externa en la parte superior de el al menos un recubrimiento.

En general, un cuerpo de aplicación dental de acuerdo con la invención y fabricado llevando a cabo el método de acuerdo con la invención posibilita un mejor aspecto visual en comparación con las aplicaciones dentales metálicas, una oseointegración precisa y un implante dental cerámico con menor sensibilidad al envejecimiento y, por tanto, una mayor resistencia a la fatiga a lo largo de toda su vida útil.

El material en bloque de acuerdo con la invención contiene una cerámica oxídica de un tipo ya conocido en la técnica anterior. Preferentemente, la cerámica oxídica usada para el material en bloque contiene óxido de zirconio, preferentemente con una microestructura tetragonal, como pase principal. Más preferentemente, el óxido de zirconio tetragonal es una zirconia endurecida con alúmina. El material compuesto de zirconia puede comprender aproximadamente el 80 % en volumen, o incluso aproximadamente el 50 % de óxido de zirconio con un 3 % molar de óxido de itrio, y la parte restante comprende principalmente óxido de aluminio. Alternativamente, el material compuesto comprende óxido de zirconio en una cantidad que varía entre el 50 % en volumen y el 100 % en volumen y la porción restante es óxido de aluminio. El compuesto se puede estabilizar con ceria.

Esto da como resultado un material en bloque que comprende óxido de zirconio con un contenido de Y_2O_3 del 5,5 % en peso o inferior.

El término "fase principal" pretende englobar aquellas composiciones en las que al menos el 50 %, preferentemente el 60 %, y más preferentemente más del 75 % de la microestructura consiste en una fase única que tiene una composición química homogénea.

En general, el aumento del contenido de alúmina del material en bloque resulta en una matriz más rígida y, por tanto, en un material más fuerte. Asimismo, un material con mayor contenido de alúmina es menos susceptible al envejecimiento, ya que la alúmina es inerte en contacto con el ambiente típico que circunda a los implantes dentales. Sin embargo, un aumento del contenido de alúmina superior al 50 % puede derivar en un material más débil, ya que tal material compuesto pasa a tomar las características del óxido de aluminio, más que las del óxido de zirconio.

De acuerdo con la invención, se aplica sobre la parte superior del material en bloque al menos un recubrimiento que contiene un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, donde el contenido de los compuestos estabilizantes ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenidos en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisface la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$. De acuerdo con la invención, el recubrimiento cubre al menos el 50 % de la superficie del material en bloque, preferentemente más del 75 % de la superficie. En un modo de realización sumamente preferido, el recubrimiento se aplica en la superficie del material en bloque, superficie que durante su uso está en contacto con un ambiente húmedo.

El método de fabricación de un cuerpo cerámico recubierto se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional con número de publicación WO 2005/027771 A1 depositada por el mismo solicitante. Se entiende que el objeto de esta publicación, además de ser un recubrimiento con la composición reivindicada en el presente documento, se puede usar para la fabricación y producción de aplicaciones dentales.

En un modo preferido de realización de la invención, el recubrimiento comprende un óxido de zirconio que tiene un contenido de ceria de entre el 10-20 % en peso, preferentemente entre el 12-15 % en peso, en base al contenido de óxido de zirconio. En un modo de realización preferido adicional de la invención, el material de recubrimiento comprende hasta un 50 % en volumen de Al_2O_3. Asimismo, se prefiere que el material de recubrimiento comprenda un óxido de zirconio estabilizado con óxido de cerio en cantidades de entre el 50 y el 100 % en volumen.

Estas composiciones preferentemente contemplan una fase cúbica estable de óxido de zirconio como miembro principal del recubrimiento y permiten la fabricación de un material en bloque que ofrezca todas las propiedades del implante dental mejoradas, en particular en lo que se refiere a resistencia a la fatiga, color del recubrimiento y el cuerpo en su conjunto y conexión con capas externas adicionales, preferentemente aquellas capas que tengan una estructura más porosa que el material en bloque y el recubrimiento que, opcionalmente, serán aplicadas en la parte superior del recubrimiento, tales como hidroxiapatita (HA), sustancias que fomenten el crecimiento óseo (BMP) u otras biosustancias relevantes para la promoción de la oseointegración.

El espesor del recubrimiento de acuerdo con la invención no se limita a intervalos concretos, siempre y cuando la capacidad de soporte del material en bloque y la integridad estructural del implante dental no se vean afectadas negativamente. Sin embargo, en un modo de realización preferido de la invención, el espesor del recubrimiento se encuentra en el intervalo de entre 5 y 300 µm, más preferentemente entre 10 y 150 µm. Un recubrimiento que tenga un espesor en este intervalo preferido proporciona una combinación mejorada de, por una parte, las propiedades del material en bloque y, por otra, las del material de recubrimiento. En particular, un recubrimiento que tenga tal espesor preferido impide una penetración substancial de humedad en el material en bloque y, asimismo, permite una conexión fiable con cualquier capa adicional colocada en la parte superior del recubrimiento.

En un modo de realización preferido de la invención, el polvo de recubrimiento de óxido de zirconio estabilizado con

óxido de itrio y/o óxido de cerio que forma la materia prima básica del recubrimiento tiene un tamaño de partícula de entre 0,20 y 1,00 µm, preferentemente entre 0,40 y 0,90 µm. Tales tamaños de partícula permiten una reacción de sinterización mejorada y exhaustiva en el interior del material precursor cuando se produce el compacto sinterizado, sin necesidad de aplicación de regímenes de sinterización (tiempo de espera y temperaturas) notablemente diferentes de los aplicados en la fabricación de otros cuerpos cerámicos del mismo tamaño.

Asimismo, es preferible que se aplique al menos una capa adicional (externa) al recubrimiento, esto da lugar a una estructura más porosa que el recubrimiento. Esto permite una unión mejor de cualquier capa externa o capa superior sobre el cuerpo sin afectar a las propiedades mejoradas aportadas por el óxido de zirconio estabilizado que forma el recubrimiento sobre la parte superior del material en bloque.

Como ya se ha mencionado previamente, las cerámicas oxídicas del tipo anteriormente descrito son preformadas y, posteriormente, sinterizadas a temperaturas elevadas. Los materiales precursores que contienen las composiciones químicas anteriormente presentadas se usan como material precursor de un producto sinterizado. El material precursor puede comprender un cuerpo verde o presinterizado, que está mecanizado, tal como mediante molienda, antes de la aplicación de un recubrimiento y la sinterización final. Las temperaturas de sinterización que se deben aplicar a este material precursor dependen de la microestructura y las propiedades mecánicas que se deban conseguir. En un modo de realización preferido de la invención, la temperatura de sinterización del cuerpo de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 1300-1600 ºC, preferentemente en el intervalo de 1400-1500 ºC.

En este contexto, el experto en la materia es plenamente consciente del hecho de que las reacciones deseadas en el interior del compacto verde durante la sinterización, tales como transformaciones de fase, en general son consecuencia del producto de la temperatura y presión a aplicar al material, donde una presión elevada permite un descenso de la temperatura de sinterización y viceversa. En cualquier caso, el hecho de llevar a cabo la sinterización a temperaturas dentro de los intervalos preferidos garantiza una microestructura del recubrimiento que tenga las características requeridas para la aplicación deseada.

El tratamiento de sinterización se puede realizar en hornos convencionales a presión ambiental. Sin embargo, en un modo de realización preferido de la invención, el material precursor se transforma en el producto sinterizado mediante aplicación de un tratamiento de sinterización y/o prensado isostático en caliente en el que la sinterización se lleva a cabo mientras se aplica una presión isostática elevada sobre el material precursor. Esto permite una conexión estable del recubrimiento sinterizado sobre la parte superior del material en bloque sinterizado.

Cabe señalar que el tratamiento de sinterización se puede llevar a cabo tras la aplicación del recubrimiento sobre la parte superior de un material en bloque no sinterizado. Sin embargo, en un modo de realización preferido de la invención, el material en bloque se presinteriza en una primera etapa y el recubrimiento se aplica al material en bloque presinterizado y, posteriormente, se sinteriza, preferentemente a temperaturas superiores a las ya aplicadas en la primera etapa de presinterización. Asimismo, la operación de sinterización se lleva a cabo teniendo en cuenta las temperaturas de sinterización adecuadas dependiendo de la composición química, el espesor del material precursor, la microestructura y/o la resistencia que se deba conseguir mediante el tratamiento de sinterización.

El producto sinterizado así conseguido es preferentemente un material precursor para implantes dentales. Otras aplicaciones tales como puentes, pilares protésicos, coronas, pilares de impresión, etc. se pueden conformar con una composición de acuerdo con la invención. Aunque los detalles de fabricación pueden desviarse en cierta medida debido a las diferentes características deseadas. En cualquier caso, la realización de la sinterización del material precursor deriva preferentemente en un producto sinterizado que contiene una interfaz entre el material en bloque y el recubrimiento y, por tanto, conlleva a una mejora de la unión o conexión entre el material en bloque y el recubrimiento y. preferentemente, proporciona una transición suave del recubrimiento al material en bloque, sin poros internos u otros defectos en el límite entre ambos materiales.

El método de fabricación de un cuerpo de acuerdo con la invención comprende las etapas de aportación de un material en bloque que contenga una cerámica oxídica, preferentemente un óxido de zirconio de microestructura tetragonal como fase principal, y aplicación de al menos un recubrimiento que contenga un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, donde el contenido de los compuestos estabilizantes ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenidos en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisfaga la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$, preferentemente ≥ 6.

El hecho de llevar a cabo estas etapas del método llevará a un cuerpo de aplicación dental como material precursor de un producto sinterizado que ofrezca las propiedades y combinaciones de propiedades ventajosas ya

mencionadas anteriormente.

En un modo de realización preferido del método de acuerdo con la invención, el material en bloque se preforma y, posteriormente, se sinteriza. En una etapa posterior, se aplica el recubrimiento al cuerpo en bloque sinterizado mediante, en primer lugar, la aportación de una suspensión acuosa que contenga el material de recubrimiento y, en segundo lugar, la pulverización de dicha suspensión acuosa sobre la superficie del material en bloque y, a continuación, la aplicación de un tratamiento de secado. En un modo de realización sumamente preferido de la invención, el recubrimiento se aplica al bloque en series de etapas de pulverización y secado alternativas, hasta que se alcanza el espesor de recubrimiento deseado.

FORMAS DE LLEVAR A CABO LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

Se fabricaron muestras de material con las composiciones dadas en la Tabla 1, que se muestra a continuación, y se ensayaron en lo que respecta a su densidad, resistencia y características de envejecimiento.

Tabla 1

N.º de material	**Material en bloque**	**Material de recubrimiento**	**Temperatura de sinterización (ºC)**	**Temperatura HIP (ºC)**
1 - referencia	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio, denso	1400	1400
2 - referencia	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio, poroso	1400	1400
3 - ejemplo 1	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio	Óxido de zirconio, estabilizado con un 6 % molar de óxido de itrio, denso	1400	1400
4 - ejemplo 2	Óxido de zirconio, estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio	Óxido de zirconio, estabilizado con un 6 % molar de óxido de itrio, poroso	1400	1400
5 - ejemplo 13	ATZ (disponible en INCERCO, EE.UU.)	80 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 6 % molar de óxido de itrio, 20 % en volumen de óxido de aluminio, poroso o denso	1500	1500
6 - ejemplo 4	20 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio, 80 % en volumen de óxido de aluminio	20 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 6 % molar de óxido de itrio, 80 % en volumen de óxido de aluminio, poroso o denso	1500	1500
7 - ejemplo 5	50 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 12 % molar de óxido de cerio, 50 % en volumen de óxido de aluminio	50 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 12 % molar de óxido de cerio, 50 % en volumen de óxido de aluminio, poroso o denso	1500	1500

8 - ejemplo 6	Óxido de zirconio, estabilizado con un 12 % molar de óxido de itrio	Óxido de zirconio, estabilizado con un 12 % molar de óxido de itrio, poroso o denso	1400	1400
9 - ejemplo 7	50 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio, 50 % en volumen de óxido de aluminio	50 % en volumen de óxido de zirconio estabilizado con un 6 % molar de óxido de itrio, 50 % en volumen de óxido de aluminio, poroso o denso	1500	1500

Todas las muestras de material se sinterizaron a las temperaturas dadas y se examinaron visualmente in situ usando un microscopio electrónico. Asimismo, las muestras de material se examinaron en lo que respecta a su microestructura, densidad del material en bloque y resistencia en un ensayo de resistencia biaxial.

Asimismo, todas las muestras de material se sometieron a ensayos de envejecimiento, donde una muestra se ensayó en agua caliente a una temperatura de aproximadamente 140 °C durante un tiempo de 24 horas y en la otra (largo plazo) se realizó el ensayo en agua caliente que tenía una temperatura elevada, de aproximadamente 90 ºC, durante un periodo de tiempo de 6 semanas. Se estudiaron las microestructuras de las muestras de material con el fin de evaluar su contenido en la microestructura monoclínica que se esperaba que se iba a originar a partir de una fase de transición de tetragonal a monoclínica, y que se consideraba que era un indicio de la cantidad de envejecimiento que había tenido lugar en la muestra de material durante el curso de los ensayos de envejecimiento. Se realizó un segundo estudio después de un periodo de tiempo de 12 semanas en las mismas condiciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación, se describirá la invención con más detalle en lo que respecta a las Figuras adjuntas, que muestran los resultados de los ensayos llevados a cabo con muestras ejemplificativas. Estas figuras no se consideran limitantes de la invención, sino que se facilitan con fines meramente ilustrativos.

La Fig. 1a es un diagrama que muestra el contenido monoclínico (%) de diferentes muestras sometidas a un ensayo de envejecimiento en función de la cantidad de dopaje del material base de zirconia (óxido de zirconio) con itria (óxido de itrio).
La Fig. 1b es una sinopsis de cuatro imágenes de una muestra de un material en bloque 2 que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio antes del ensayo de envejecimiento simulado.
Las Figs. 2a:1-2a:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras que muestran los resultados intermedios tras 6 semanas de un ensayo de envejecimiento a largo plazo efectuado sobre el material en bloque, muestras que tienen, cada una, una capa externa sustancialmente densa con diferentes contenidos de óxido de itrio.
Las Figs. 2b:1-2b:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras que muestran los resultados tras 12 semanas de un ensayo de envejecimiento a largo plazo efectuado sobre el material en bloque, muestras que tienen, cada una, una capa externa sustancialmente densa con diferentes contenidos de óxido de itrio.
Las Figs. 3a:1-3a:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras que muestran los resultados intermedios tras 6 semanas de un ensayo de envejecimiento a largo plazo efectuado sobre el material en bloque, muestras que tienen, cada una, una capa externa porosa con diferentes contenidos de óxido de itrio.
Las Figs. 3b:1-3b:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras que muestran los resultados tras 12 semanas de un ensayo de envejecimiento a largo plazo efectuado sobre el material en bloque, muestras que tienen, cada una, una capa externa porosa con diferentes contenidos de óxido de itrio.
La Fig. 4 es una micrografía MBE ampliada de la muestra de la Fig. 3b:1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS Y LOS MODOS DE REALIZACIÓN

La Fig. 1a ilustra un diagrama que muestra el contenido monoclínico (%) de diferentes muestras de ensayo sometidas al primer ensayo de envejecimiento en función de la cantidad de dopaje del material base de zirconia con óxido de itrio. Los polvos se compactaron mediante una presión aplicada de forma uniaxial de 700 kg/cm^2 y se sinterizaron a una temperatura de 1500 ºC durante 2 horas, dando como resultado muestras sinterizadas con una estructura completamente tetragonal. Las condiciones del ensayo de envejecimiento comprendían la inmersión de las muestras en agua caliente con una temperatura de aproximadamente 140 °C durante 24 horas. Las muestras de ensayo se secaron, se trituró su superficie y se marcaron con el fin de llevar a cabo una inspección de su

microestructura. La cantidad de envejecimiento sufrido por cada muestra coincide con la cantidad de fase monoclínica en el interior de cada muestra resultante de una transformación de fase tetragonal a fase monoclínica. En consecuencia, las muestras que mostraban un menor contenido de fase monoclínica se consideraron como no sensibles al envejecimiento, mientras que las muestras que tenían mayor contenido de fase monoclínica se consideraba que tenían menor resistencia al envejecimiento. El diagrama se refiere al grado de zirconia estabilizada con óxido de itrio, donde un grado 2 coincide con un contenido de itrio de aproximadamente el 4 % molar, un grado 5 coincide con un contenido de itrio de aproximadamente el 5 % molar, y así sucesivamente. El diagrama muestra que un contenido de itria del 3 % molar lleva a una cantidad de fase monoclínica tras el ensayo de envejecimiento del 80,8 %, un contenido de itria del 4 % molar lleva a una cantidad de fase monoclínica tras el ensayo de envejecimiento del 42,4 %, un contenido de itria del 5 % molar lleva a una cantidad de fase monoclínica tras el ensayo de envejecimiento del 3,5 %, y un contenido de itria del 8 % molar o más lleva a una cantidad de fase monoclínica tras el ensayo de envejecimiento del 0 %. Para los propósitos de la invención, es necesario un contenido de itrio de al menos el 4 % molar, ya que tal dopaje del material base de zirconia lleva a una reducción considerable de la transformación de fase en el interior del material a temperaturas elevadas y, por tanto, demuestra una mejor resistencia al envejecimiento.

Los ensayos realizados en base a este descubrimiento finalmente resultaron demostrar, de acuerdo con la invención, que el contenido de óxido de itrio usado para estabilizar un material base de zirconia debe ser de un 6 % molar con el fin de suprimir el envejecimiento en el material en bloque 2 de forma suficiente. Para las muestras A-D, se preparó un primer lote de muestras, donde cada muestra tenía un primer tipo de capa externa. Para las muestras E-H, se preparó un segundo lote de muestras, donde cada muestra tenía un segundo tipo de capa externa. También, para cada lote, la capa externa tenía diferentes cantidades de material de dopaje. La capa externa del primer lote era más densa que la capa externa del segundo lote. Se hace referencia a la primera capa externa como capa densa, lo que quiere decir que era más densa que la segunda capa externa. Consecuentemente, se hace referencia a la segunda capa externa como capa externa porosa, lo que quiere decir que era más porosa que la primera capa externa. Para cada lote, se llevó a cabo un envejecimiento simulado durante 6 semanas y 12 semanas, respectivamente.

La Fig. 1b comprende cuatro imágenes de una muestra de un material en bloque 2 que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. El material en bloque 2 se recubre con una capa externa sustancialmente densa 1 que comprende una zirconia estabilizada con un 6 % molar de óxido de itrio. La muestra de la Fig. 1b corresponde al material n.º 3 de la tabla 1. Las imágenes I y II muestran diferentes resoluciones de las imágenes MBE de la muestra. Las imágenes III y IV son mapeos EDX de la muestra, donde la imagen III muestra el contenido relativo de zirconio de la muestra y la imagen IV muestra el contenido relativo de itrio de la muestra. Como se puede ver en la imagen II, la capa externa sustancialmente densa tiene un espesor t, tal y como se puede ver en la diferencia de brillo de dicha capa 1. El espesor también se puede ver en la imagen IV, siendo también evidente a partir de la diferencia de brillo. La muestra de la Fig. 1b no ha sido expuesta a envejecimiento simulado y se puede comparar con las muestras de las Figs. 2A y 2B antes del envejecimiento.

Las figuras 2a:1-2a:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras del primer lote, la muestra A y la muestra B, que muestran los resultados intermedios de un ensayo de envejecimiento a largo plazo (tras 6 semanas) efectuado sobre el material en bloque 22, muestras que tienen, una capa externa sustancialmente densa, 21a y 21b respectivamente, con diferentes contenidos de óxido de itrio. El material en bloque 22 de la muestra A (Fig. 2a:1, imágenes I y II) es una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La capa externa sustancialmente densa 21a de la muestra A es una zirconia estabilizada con un 6 % molar de óxido de itrio. La muestra A corresponde al material n.º 3 de la tabla 1. En contraste con la composición de acuerdo con la muestra A, la muestra B, que se usa como referencia (Fig. 2a:2, imágenes III y IV), tiene un material en bloque 22 que comprende zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio y una capa externa sustancialmente densa 21b que contiene también un 3 % molar de óxido de itrio. La muestra B corresponde al material n.º 1 de la tabla 1. Todas las imágenes I a IV de las Figs. 2a:1-2a:2 muestran micrografías de las muestras A y B sometidas al mismo tratamiento de envejecimiento simulado llevado a cabo mediante inmersión de las muestras en agua caliente que tiene una temperatura elevada, de aproximadamente 90 ºC, durante 6 semanas. En ambas muestras A y B, la capa externa sustancialmente densa, 21a y 21 b respectivamente, se aplica en el lado superior del material en bloque 22, tal y como se muestra en las imágenes I y III, y no se aplica capa externa densa, 21a y 21b respectivamente, en el lado inferior del material en bloque 22, tal y como se muestra en las imágenes II y IV. Por lo tanto, el lado inferior del material en bloque 22 se expuso directamente al agua a temperatura elevada, mientras que el lado superior de la muestra del material en bloque 22 se protegió del agua a temperatura elevada. Si se comparan las imágenes I y II de la Fig. 2a:1, resulta evidente que el lado superior del material en bloque 22 (imagen I), en la interfaz entre la capa externa sustancialmente densa y el material en bloque 22 es continuamente de un gris más oscuro, mientras que el lado inferior del material en bloque 2 (imagen II), que fue expuesto al agua a temperatura elevada, presenta una

capa gris más clara 23a y es de un gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. Análisis adicionales llevados a cabo con la muestra A revelaron que esta diferencia de brillo muestra que la transformación de fase tuvo lugar en la zona gris más clara, es decir, en el lado inferior del material en bloque 22. En contraste con esto, no se presentó transformación de fase en el lado superior del material en bloque 22 recubierto con la capa externa sustancialmente densa 21a que contenía un 6 % molar de óxido de itrio. Pasando ahora a las imágenes III y IV de la Fig. 2a:2, que ilustra la muestra B, en la imagen III, el material en bloque 22 tiene una capa gris más clara 24 en la capa externa sustancialmente densa 21b del material en bloque 22 y una capa gris más oscura lejos de la capa externa sustancialmente densa 21a. En la figura IV, el lado inferior del material en bloque 22, que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa 23b de color gris más claro y es gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. La capa 23a y la capa 24 tienen colores similares. Asimismo, el espesor t1 de la capa 24 es sustancialmente el mismo que el espesor t2 de la capa 23b. Por lo tanto, resulta evidente que tuvo lugar una transformación de fase en la capa externa sustancialmente densa 21b, la cual se muestra mediante la capa 24. Asimismo, la cantidad de transformación de fase en la capa externa sustancialmente densa 21b y, por tanto, el envejecimiento son comparables independientemente de si el material en bloque 22 está protegido por una capa externa sustancialmente densa 21b que contenga un 3 % molar de óxido de itrio. Como resultado del análisis de las imágenes de las Figs. 2a:1-2a:2, se puede concluir que la transformación de fase de microestructura tetragonal a monoclínica del material en bloque 22 no se ve sustancialmente pospuesta recubriendo el material en bloque 22 con la capa externa sustancialmente densa 21b que comprende zirconia con un contenido de óxido de itrio del 3 % molar (muestra B, imágenes III y IV), ya que la capa sustancialmente densa es susceptible de envejecer como tal, mientras que se puede observar más o menos ausencia de envejecimiento inducido por el agua a temperatura elevada del material en bloque 22 cuando está cubierto por la capa externa sustancialmente densa 21a que comprende una zirconia estabilizada con itria con un contenido de óxido de itrio del 6 % molar (muestra A, figura I), aunque tal envejecimiento realmente tiene lugar en el lado inferior del material en bloque 22 (imagen II) directamente expuesto al agua a temperatura elevada. Por lo tanto, el ensayo de envejecimiento indica que, con la última capa de recubrimiento, al menos se pospone el inicio del envejecimiento. En algunos modos de realización, las capas externas sustancialmente densas 21a y 21b son un recubrimiento superficial.

Las Figs. 2b:1-2b:2 son sinopsis de cuatro micrografías de dos muestras, la muestra C y la muestra D, del mismo lote, que muestran los resultados finales de un ensayo de envejecimiento a largo plazo (tras 12 semanas). En este ensayo se usó el mismo material en bloque y la misma capa externa sustancialmente densa que en las Figs. 2a:1-2a:2 y se expusieron a un envejecimiento simulado prolongado. Por lo tanto, el material en bloque 32 de la muestra C y la muestra D tiene una capa externa sustancialmente densa, 31a y 31b respectivamente, con diferentes contenidos de óxido de itrio. El material en bloque 32 de la muestra C (imágenes I y II) es una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La capa externa sustancialmente densa 31a de la muestra C es una zirconia estabilizada con un 6 % molar de óxido de itrio. La muestra C corresponde al material n.º 3 de la tabla 1. La muestra D (imágenes III y IV) tiene un material en bloque 32 que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio y una capa externa sustancialmente densa 31b que también comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La muestra D corresponde al material n.º 1 de la tabla 1. Todas las imágenes I a IV de las Figs. 2b:1-2b:2 muestran micrografías de las muestras C y D sometidas al mismo tratamiento de envejecimiento simulado llevado a cabo mediante inmersión de las muestras en agua caliente que tiene una temperatura elevada, de aproximadamente 90 ºC, durante 12 semanas. En ambas muestras, C y D, la capa externa sustancialmente densa, 31a y 31b respectivamente, se aplica en el lado superior del material en bloque 32, tal y como se muestra en las imágenes I y III, y no se aplica capa externa densa, 31a y 31b respectivamente, en el lado inferior del material en bloque 32, tal y como se muestra en las imágenes II y IV. Por lo tanto, el lado inferior del material en bloque 32 se expuso directamente al agua de temperatura elevada. Si se comparan las imágenes I y II resulta evidente que el lado superior del material en bloque 32 (imagen I), en la interfaz entre la capa externa sustancialmente densa y el material a granel 32 es gris oscuro, mientras que el lado inferior del material a granel 32 (imagen II), que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa de color gris más claro 33a y un espesor sustancialmente uniforme t3 y es gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. Análisis adicionales llevados a cabo con la muestra C revelaron que la transformación de fase tuvo lugar en el lado inferior del material en bloque 32, mientras que no tuvo lugar transformación de fase sustancial en el material en bloque 32 que estaba protegido por la capa externa sustancialmente densa 31a que contenía un 6 % molar de óxido de itrio. Pasando ahora a las imágenes III y IV de la Fig. 2b:2, que ilustra la muestra D, en la imagen III, la capa 31b, que protege el material en bloque 32 del agua a temperatura elevada, tiene una capa 34 de espesor t4 y color gris más claro y es gris más oscura lejos de la superficie de la capa 31b. En la figura IV, el lado inferior del material en bloque 32, que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa 33b gris más clara de espesor t5 y es de color gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. La capa 34 y la capa 33b tienen sustancialmente el mismo color y espesor, t4 y t5 respectivamente. Por lo tanto, resulta evidente que tuvo lugar una transformación de fase en el material en bloque 32 protegido por una capa externa sustancialmente densa 31b, así como en la superficie que fue expuesta directamente a dicho agua. Por lo tanto, la cantidad de transformación de fase y, por

tanto, el envejecimiento son comparables independientemente de si el material en bloque está recubierto por la capa externa sustancialmente densa 31b que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio o no. Como resultado del análisis de las imágenes de las Figs. 2b:1-2b:2, se puede concluir que la transformación de fase de microestructura tetragonal a monoclínica del material en bloque 32 no se ve sustancialmente pospuesta recubriendo el material en bloque 32 con la capa externa sustancialmente densa 31b que comprende zirconia con un contenido de óxido de itrio del 3 % molar (muestra D, imágenes III y IV), mientras que se puede observar más o menos ausencia de envejecimiento inducido por el agua a temperatura elevada del material en bloque 32 cuando el material en bloque 32 está cubierto por la capa externa sustancialmente densa 31a que comprende una zirconia estabilizada con itria que tiene un contenido de óxido de itrio del 6 % molar (muestra C, figura I), aunque tal envejecimiento realmente tiene lugar en el lado inferior del material en bloque 32 (muestra C, imagen II), expuesto al agua a temperatura elevada, que no tiene capa externa densa alguna y está expuesto directamente a dicho agua. Por lo tanto, el ensayo de envejecimiento prolongado de 12 semanas confirma que, con la última capa de recubrimiento, al menos se pospone el inicio del envejecimiento. En algunos modos de realización, las capas externas sustancialmente densas 31a y 31b son un recubrimiento superficial. Comparando la muestra de la Fig. 1b no expuesta a envejecimiento con la muestra I de la Fig. 2b:1, la diferencia de brillo entre las capas 1 y 31a y los materiales en bloque 2 y 32 es sustancialmente la misma. Por lo tanto, esta diferencia no se atribuye al envejecimiento simulado.

Las Figs. 3a:1-3a:2 son sinopsis de cuatro micrografías MBE de dos muestras del segundo lote, la muestra E y la muestra F, que muestran los resultados intermedios de un ensayo de envejecimiento a largo plazo (tras 6 semanas) efectuado sobre el material en bloque 42, muestras que tienen una capa externa porosa, 41a y 41b respectivamente, con diferentes contenidos de óxido de itrio. El material en bloque 42 de la muestra A (Fig. 3a:1, imágenes I y II) es una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La capa externa porosa 41a de la muestra E es una zirconia estabilizada con un 6 % molar de óxido de itrio. La muestra E corresponde al material n.º 4 de la tabla 1. En contraste con la composición de acuerdo con la muestra E, la muestra F (Fig. 3a:2, imágenes III y IV), tiene un material en bloque 42 que comprende zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio y una capa externa porosa 41b que contiene también un 3 % molar de óxido de itrio. La muestra F corresponde al material n.º 2 de la tabla 1. Todas las imágenes I a IV de las Figs. 3a:1-3a:2 muestran micrografías de las muestras E y F sometidas al mismo tratamiento de envejecimiento simulado llevado a cabo mediante inmersión de las muestras en agua caliente que tiene una temperatura elevada, de aproximadamente 90 ºC, durante 6 semanas. En ambas muestras, E y F, la capa externa porosa, 41a y 41 b respectivamente, se aplica en el lado superior del material en bloque 42, tal y como se muestra en las imágenes I y III, y no se aplica capa externa porosa, 41 a y 41b respectivamente, en el lado inferior del material en bloque 42, tal y como se muestra en las imágenes II y IV. Por lo tanto, el lado inferior del material en bloque 42 se expuso directamente al agua a temperatura elevada, mientras que el lado superior de la muestra del material en bloque 42 se protegió parcialmente del agua a temperatura elevada. Si se comparan las imágenes I y II de la Fig. 3a:1, resulta evidente que el lado superior del material en bloque 42 (imagen I), en la interfaz entre la capa externa porosa y el material en bloque 42, es de un gris más oscuro en continuo, mientras que el lado inferior del material en bloque 42 (imagen II),, que fue expuesto al agua a temperatura elevada presenta un color gris más oscuro con una capa gris más clara 43a. Análisis adicionales llevados a cabo en la muestra E revelaron que esta diferencia de brillo muestra que la transformación de fase tuvo lugar en la zona gris más clara, es decir, en el lado inferior del material en bloque 42. En contraste con esto, no se presentó transformación de fase en el lado superior del material en bloque 42 recubierto con la capa externa porosa 41a que contenía un 6 % molar de óxido de itrio. Pasando ahora a las imágenes III y IV de la Fig. 3a:2, que ilustra la muestra F, en la imagen III el material en bloque 42 tiene una capa gris más clara 44 de espesor t6 en la interfaz entre la capa externa porosa 41b y el material en bloque 42 y una capa gris más oscura lejos de la capa externa porosa 41b. En la figura IV, el lado inferior del material en bloque 42, que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa 43b de espesor t7 y un color gris más claro y es gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. La capa 43a y la capa 44 tienen colores similares. Asimismo, el espesor de la capa 44 es sustancialmente el mismo que el espesor de la capa 43b. Por lo tanto, resulta evidente que tuvo lugar una transformación de fase, en la superficie expuesta directamente a dicho agua, del material en bloque 2, que se muestra mediante la capa 43b, así como en el material en bloque 42 parcialmente protegido por una capa externa porosa 41b, que se muestra mediante la capa 44. Asimismo, la cantidad de transformación de fase el material en bloque 42 y, por tanto, el envejecimiento son comparables independientemente de si el material en bloque está parcialmente protegido por una capa externa porosa 41b que contiene un 3 % molar de óxido de itrio. Como resultado del análisis de las imágenes de las Figs. 3a:1-3a:2, se puede concluir que la transformación de fase de microestructura tetragonal a monoclínica del material en bloque 42 no se ve sustancialmente impedida recubriendo el material en bloque 42 con la capa externa porosa 41b que comprende zirconia con un contenido de óxido de itrio del 3 % molar (muestra F, imágenes III y IV), mientras que se puede observar más o menos ausencia de envejecimiento inducido por el agua a temperatura elevada del material en bloque 42 cuando está recubierto por la capa externa porosa 41a que comprende una zirconia estabilizada con itria que tiene un contenido de óxido de itrio del 6 % molar (muestra E, figura I), aunque tal

envejecimiento realmente tiene lugar en el lado inferior del material en bloque 42 (imagen II) directamente expuesto al agua a temperatura elevada. Por lo tanto, el ensayo de envejecimiento indica que, con la última capa de recubrimiento, al menos se pospone el inicio del envejecimiento. En algunos modos de realización, las capas externas porosas 41a y 41b son un recubrimiento superficial.

Las Figs. 3b:1-3b:2 son sinopsis de cuatro micrografías de dos muestras del segundo lote, que muestran los resultados finales de un ensayo de envejecimiento a largo plazo (tras 12 semanas). En este ensayo se usó el mismo material en bloque y la misma capa externa porosa que en las Figs. 3b:1-3b:2 y se expusieron a un envejecimiento simulado prolongado. Por lo tanto, el material en bloque 52 de la muestra G y la muestra H tiene una capa externa porosa, 51a y 51b respectivamente, con diferentes contenidos de óxido de itrio. El material en bloque 52 de la muestra G (imágenes I y II) es una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La capa externa porosa 51a de la muestra G es una zirconia estabilizada con un 6 % molar de óxido de itrio. La muestra G corresponde al material n.º 4 de la tabla 1. La muestra H (imágenes III y IV) tiene un material en bloque 52 que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio y una capa externa porosa 51b que también comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. La muestra H corresponde al material n.º 2 de la tabla 1. Todas las imágenes I a IV de las Figs. 3b:1-3b:2 muestran micrografías de las muestras G y H sometidas al mismo tratamiento de envejecimiento simulado llevado a cabo mediante inmersión de las muestras en agua caliente que tiene una temperatura elevada, de aproximadamente 90 ºC, durante 12 semanas. En ambas muestras, G y H, la capa externa porosa, 51a y 51 b respectivamente, se aplica en el lado superior del material en bloque 52, tal y como se muestra en las imágenes I y III, y no se aplica capa externa porosa, 51a y 51b respectivamente, en el lado inferior del material en bloque 52, tal y como se muestra en las imágenes II y IV. Por lo tanto, el lado inferior del material en bloque 52 se expuso directamente al agua a temperatura elevada. Si se comparan las imágenes I y II resulta evidente que el lado superior del material en bloque 52 (imagen I), en la interfaz entre la capa externa porosa y el material en bloque 52, es gris oscuro y con forma convexa, tal y como se ve en la capa externa porosa 51a, y tiene una zona gris más clara 55 en el centro de la imagen I, mientras que el lado inferior del material en bloque 52 (imagen II), que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa 53 a gris más clara y un espesor sustancialmente uniforme, y es gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. La capa 53a también es más gruesa, medida desde la superficie de la muestra, que la zona 55. Análisis adicionales llevados a cabo en la muestra G revelaron que la diferencia de anchura entre la zona 55 y la capa externa porosa 53a muestra que la cantidad de transformación de fase que tuvo lugar en el lado inferior del material en bloque 52 es mayor que la cantidad de transformación de fase que tuvo lugar en la zona 55 del material en bloque 52, que fue protegida parcialmente por la capa externa porosa 51a que contenía un 6 % molar de óxido de itrio. La transformación de fase que tuvo lugar en la interfaz entre la capa externa porosa y el material en bloque 52 está sustancialmente retardada en comparación con una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio y una capa externa porosa 51b que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio. Esto también se ilustra en la Fig. 4, donde se muestra una porción más ancha de la muestra G, donde una pluralidad de zonas convexas, 55a, 55b y 55c, en las que la transformación de fase se ha producido en unos cuantos granos localizados que actúan como semillas para la continuación de la transformación de fase. Pasando ahora a las imágenes III y IV de la Fig. 3b:2 que ilustra la muestra H, en la imagen III, el material en bloque que fue parcialmente protegido del agua a temperatura elevada tiene una capa 54 de espesor t8 de color gris más claro hacia dicha capa 51b, y es gris más oscura lejos de la superficie de dicha capa 51b. En la figura IV, el lado inferior del material en bloque 52, que fue expuesto al agua a temperatura elevada, tiene una capa 53b de color gris más claro y espesor t9, y un color gris más oscuro lejos de la superficie expuesta a dicho agua. La capa 54 y la capa 53b tienen sustancialmente el mismo color y espesor, t8 y t9 respectivamente. Por lo tanto, resulta evidente que tuvo lugar una transformación de fase en el material en bloque 52 protegido parcialmente por una capa externa porosa 51b, así como en la superficie que fue expuesta directamente a dicho agua. Por tanto, la cantidad de transformación de fase y, por tanto, el envejecimiento son comparables independientemente de si el material en bloque está recubierto por la capa externa porosa 51b que comprende una zirconia estabilizada con un 3 % molar de óxido de itrio o no. Como resultado del análisis de las imágenes de las Figs. 3b:1-3b:2, se puede concluir que la transformación de fase de microestructura tetragonal a monoclínica del material en bloque 52 no se ve impedida recubriendo el material en bloque 52 con la capa externa porosa 51b que comprende zirconia que tiene un contenido de óxido de itrio del 3 % molar (muestra F, imágenes III y IV), mientras que se puede observar más o menos ausencia de envejecimiento inducido por el agua a temperatura elevada del material en bloque 52 cuando el material en bloque 52 está cubierto por la capa externa porosa 51a que comprende una zirconia estabilizada con itria que tiene un contenido de óxido de itrio del 6 % molar (muestra G, figura I), aunque tal envejecimiento realmente tiene lugar en el lado inferior del material en bloque 52 (muestra G, imagen II), expuesto al agua a temperatura elevada, que no tiene capa externa porosa alguna y está expuesto directamente a dicho agua. Por lo tanto, el ensayo de envejecimiento prolongado de 12 semanas confirma que con la última capa de recubrimiento, al menos se pospone el inicio del envejecimiento. En algunos modos de realización, las capas externas sustancialmente densas 31a y 31b son un recubrimiento superficial. En algunos modos de realización, las capas externas porosas 51a y 51b son un recubrimiento superficial.

Como se puede concluir a partir de los modos de realización anteriores, un material en bloque de un cuerpo, que comprenda una cerámica oxídica, tal como un óxido de zirconio, protegida por al menos un recubrimiento que contenga un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, donde el contenido de los compuestos estabilizantes ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenidos en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisfaga la fórmula $c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0.6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$ puede al menos posponer el inicio del envejecimiento.

También se puede concluir a partir de los modos de realización anteriores que la postergación de la iniciación depende de la porosidad del recubrimiento o capa. Un recubrimiento o capa más denso posterga la iniciación del envejecimiento más que un recubrimiento o capa más poroso que tenga la misma composición de material.

Un cuerpo de aplicación dental de acuerdo con los modos de realización de la invención resulta útil en aplicaciones en las que el envejecimiento es un problema. Tal envejecimiento puede resultar útil, por ejemplo, para uso clínico en tejidos humanos, tal como un implante anclado al hueso. Tal implante puede comprender, por ejemplo, implantes sometidos a cargas, por ejemplo, implantes dentales entre los que se incluyen los elementos dentales anclados al hueso que incluyen, por ejemplo, una estructura roscada para anclar el implante. En tales aplicaciones, puede resultar conveniente que al menos se posponga el inicio del envejecimiento, tal como más de lo que es clínicamente relevante. Lo que es clínicamente relevante depende de la aplicación real. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la porosidad del recubrimiento o capa en la parte superior del material en bloque se puede usar para controlar la postergación de la iniciación del envejecimiento.

La presente invención se ha descrito anteriormente en lo que respecta a modos de realización específicos. Sin embargo, otros modos de realización distintos de los descritos anteriormente son igualmente posibles dentro del alcance de la invención. Las diferentes características y etapas de la invención se pueden combinar en otras combinaciones distintas de las descritas. El alcance de la invención sólo está limitado por las reivindicaciones de patente adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de aplicación dental, que comprende una cerámica oxídica, que contiene:

- un material en bloque que contiene una cerámica oxídica, preferentemente un óxido de zirconio, y
- al menos un recubrimiento que contiene un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, **caracterizado porque** el contenido del compuesto estabilizante ($c_{[\text{óxido de itrio}]}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenido en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisface la fórmula siguiente:

$$c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$$

2. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido del compuesto estabilizante contenido en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisface la fórmula siguiente:

$$c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 6$$

3. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el recubrimiento comprende óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y el contenido de óxido de itrio contenido en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio es de al menos el 6 % molar.

4. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el recubrimiento comprende óxido de zirconio estabilizado con óxido de cerio y el contenido de óxido de cerio contenido en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio es de al menos el 10 % molar.

5. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el recubrimiento comprende óxido de zirconio que tiene un contenido de Y_2O_3 entre el 10-20 % en peso, preferentemente entre el 12-15 % en peso, en base al contenido de óxido de zirconio.

6. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de recubrimiento comprende hasta un 50 % en peso de Al_2O_3.

7. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de recubrimiento comprende un óxido de zirconio estabilizado con óxido de cerio en cantidades de hasta un 50 % en peso.

8. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el espesor del recubrimiento se encuentra en el intervalo de entre 5 y 300 µm, preferentemente entre 10 y 150 µm.

9. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio tiene una fase cúbica como fase principal.

10. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el recubrimiento de óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio u óxido de cerio está fabricado a partir de un polvo, que tiene un tamaño de partícula de entre 0,20 y 1,00 µm, preferentemente entre 0,40 y 0,90 µm.

11. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el cuerpo comprende al menos una capa adicional sobre la parte superior del recubrimiento.

12. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la al menos una capa adicional tiene mayor porosidad que el material en bloque y el recubrimiento.

13. Aplicación dental de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el cuerpo es un material precursor para cualquiera de entre un implante, un puente, un pilar protésico, una corona y una corona para uso en la región maxilofacial.

14. Procedimiento de fabricación de un cuerpo de aplicación dental de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas de:

- aporte de un material en bloque que contenga una cerámica oxídica, preferentemente un óxido de zirconio que tenga una microestructura tetragonal como fase principal, y
- aplicación de al menos un recubrimiento que contenga un óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y/o óxido de cerio, **caracterizado porque** el contenido del compuesto estabilizante ($c_{[\text{óxido de itrio})}$, $c_{[\text{óxido de cerio}]}$) contenido en el recubrimiento con respecto al de óxido de zirconio (en porcentaje molar) satisfaga la fórmula siguiente:

$$c_{[\text{óxido de itrio}]} + 0{,}6 \times c_{[\text{óxido de cerio}]} \geq 4$$

15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** el cuerpo de aplicación dental es sometido a un tratamiento de sinterización con el fin de fabricar un producto sinterizado, y porque la sinterización se lleva a cabo a una temperatura de sinterización en el intervalo de 1300 a 1600 °C, preferentemente 1400 y 1500 °C.

16. Cuerpo de aplicación dental de acuerdo con la reivindicación 1, donde el al menos un recubrimiento es poroso.

17. Método de acuerdo con la reivindicación 14, donde el al menos un recubrimiento es poroso.

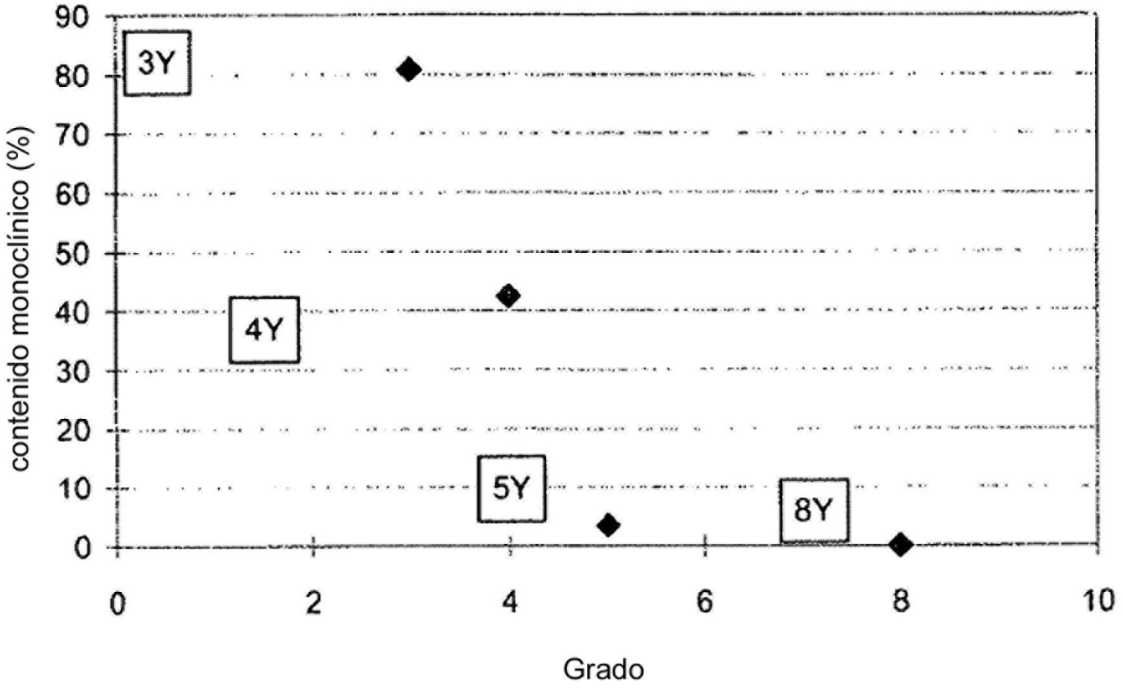

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
contenido monoclínico (%)
3Y
4Y
5Y
8Y
0
2
4
6
8
10
Grado

Fig. 1a

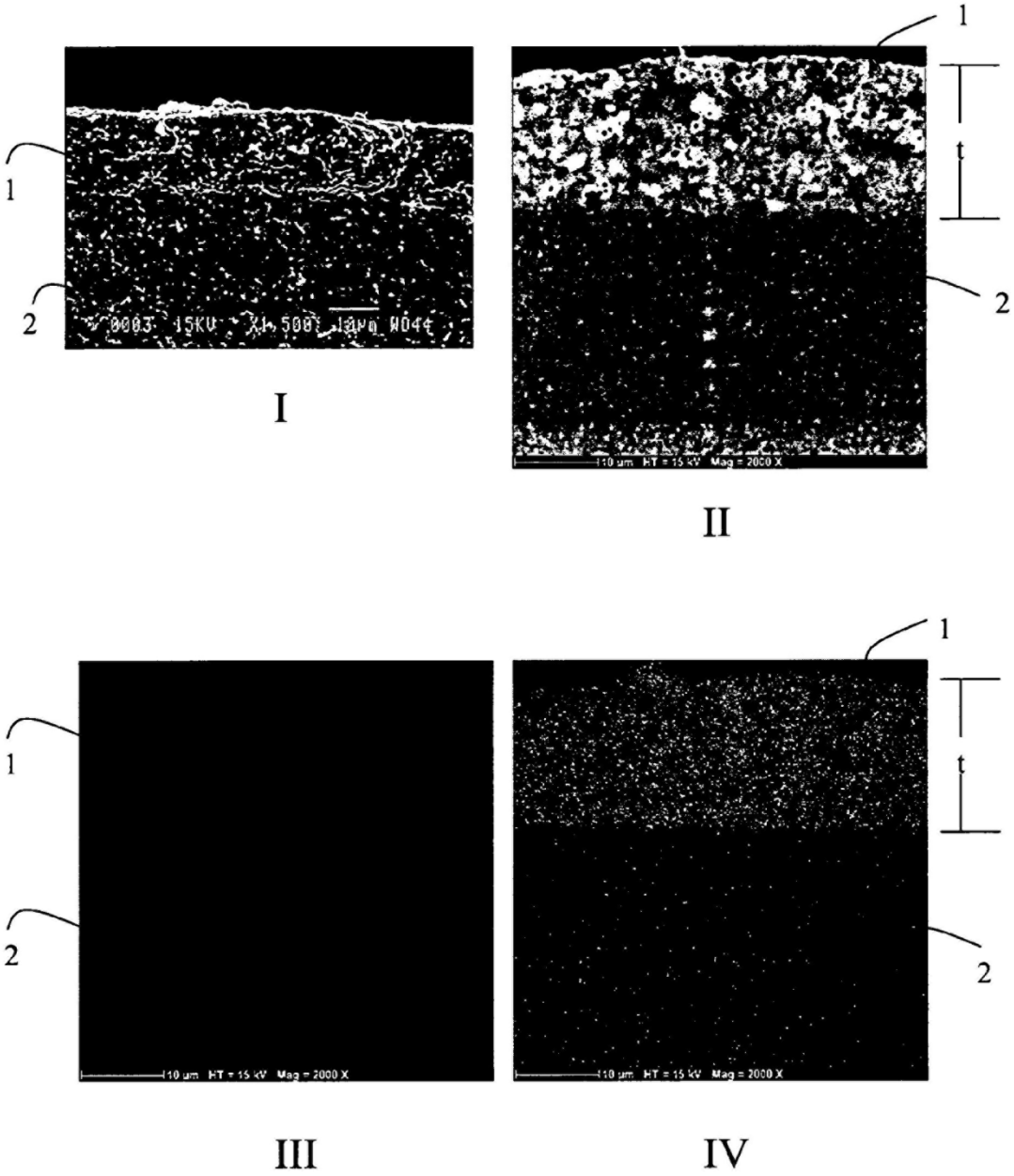
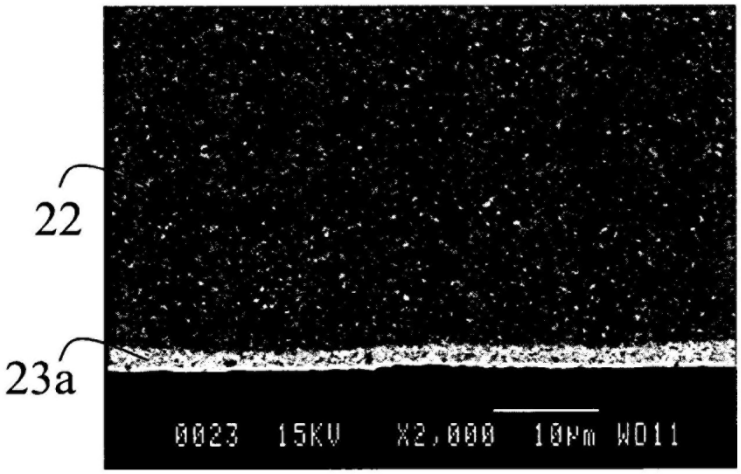


Fig. 1b

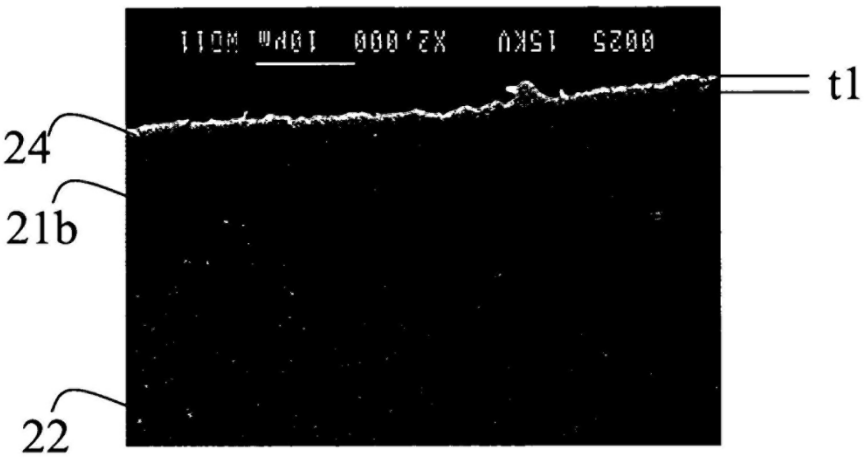
21a
22
0029 15KV X2,000 10μm W011

I

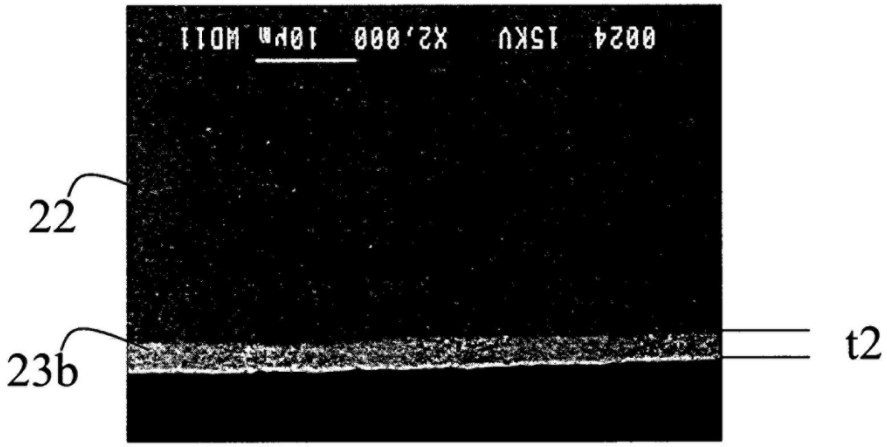

22
23a
0023 15KV X2,000 10μm W011

II

Fig. 2a:1

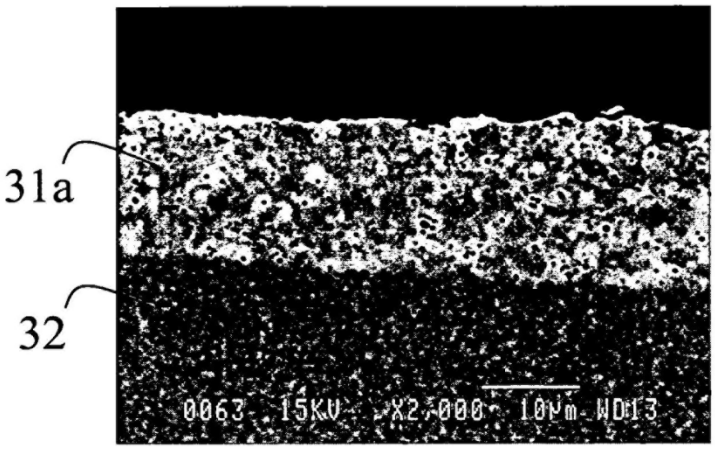


III

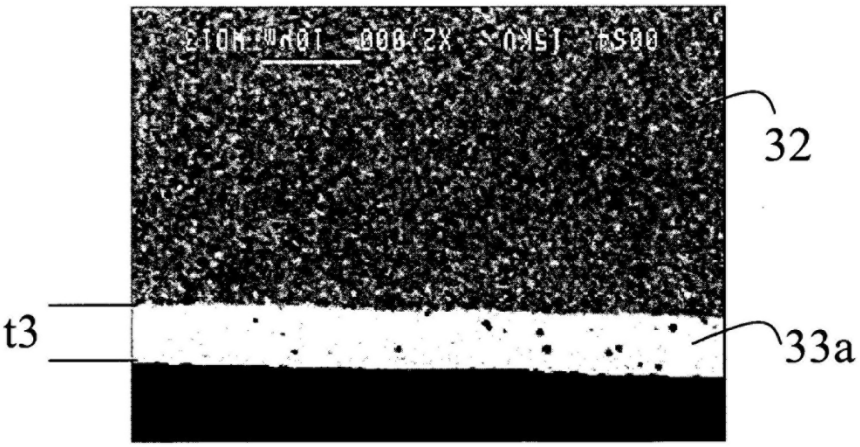


IV

Fig. 2a:2

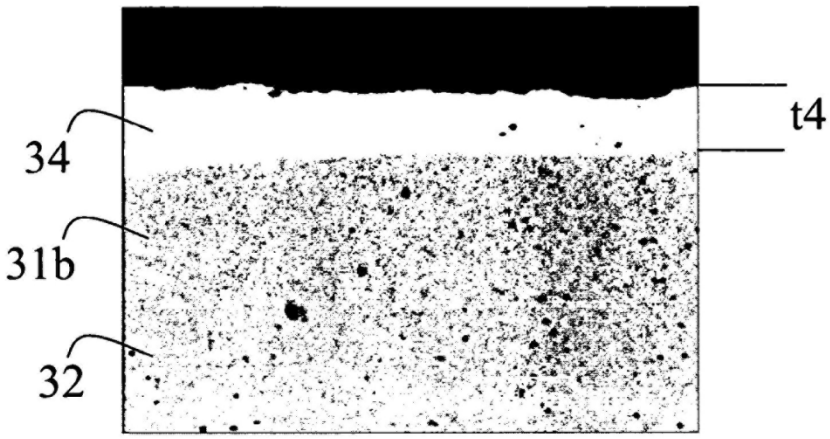


I

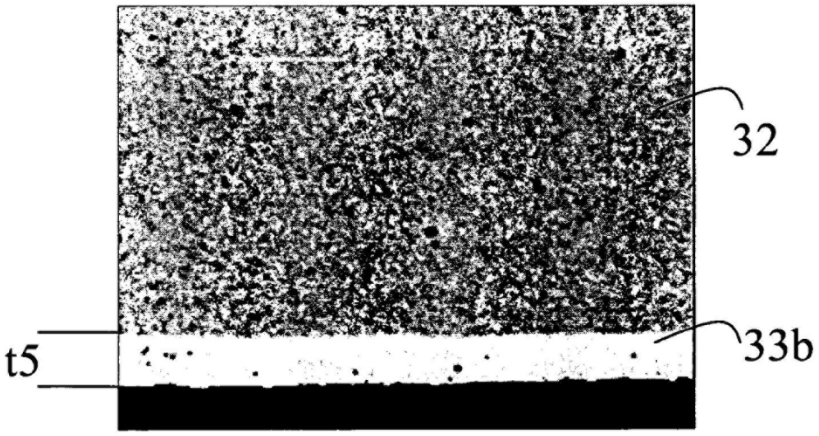


II

Fig. 2b:1

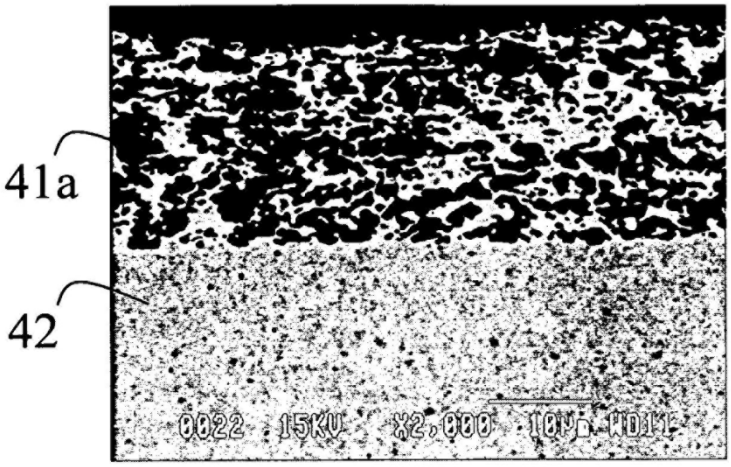


III

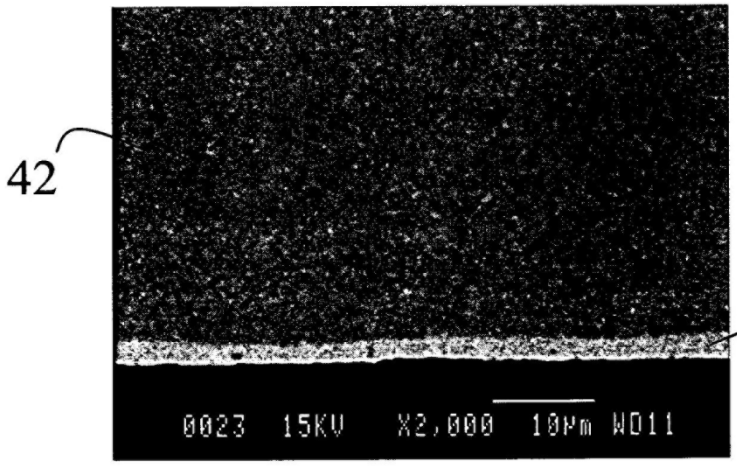


IV

Fig. 2b:2

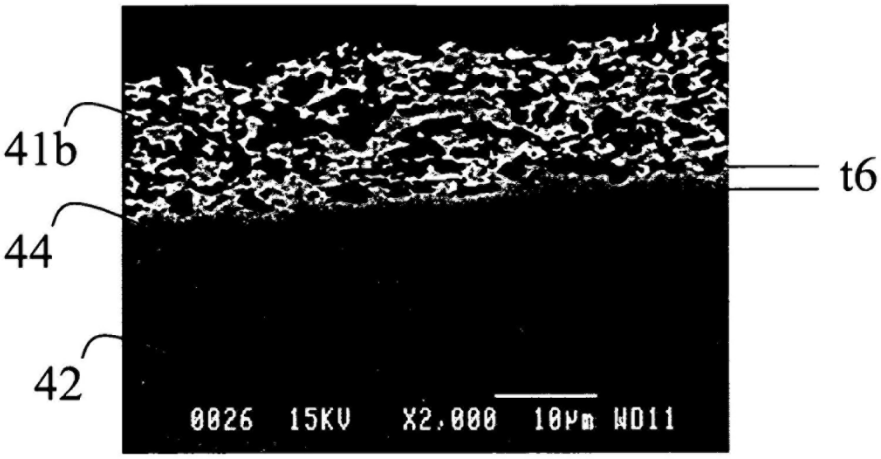

41a
42
0022 15KV X2,000 10µm WD11

I

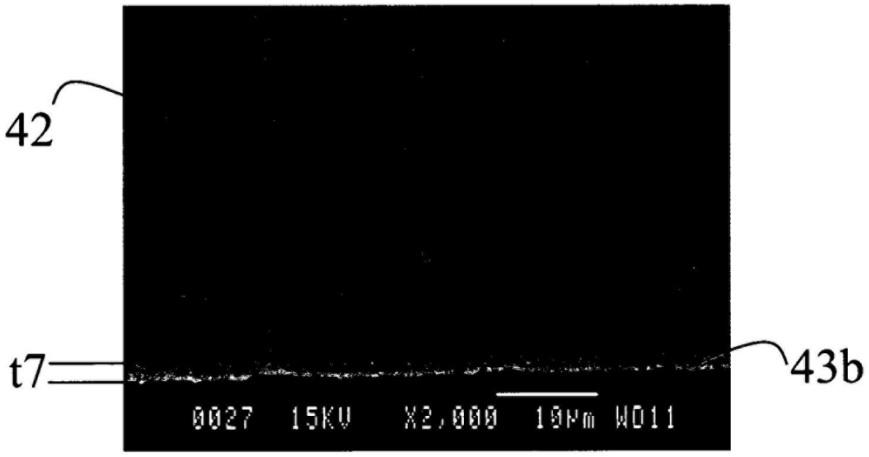

42
43a
0023 15KV X2,000 10µm WD11

II

Fig. 3a:1

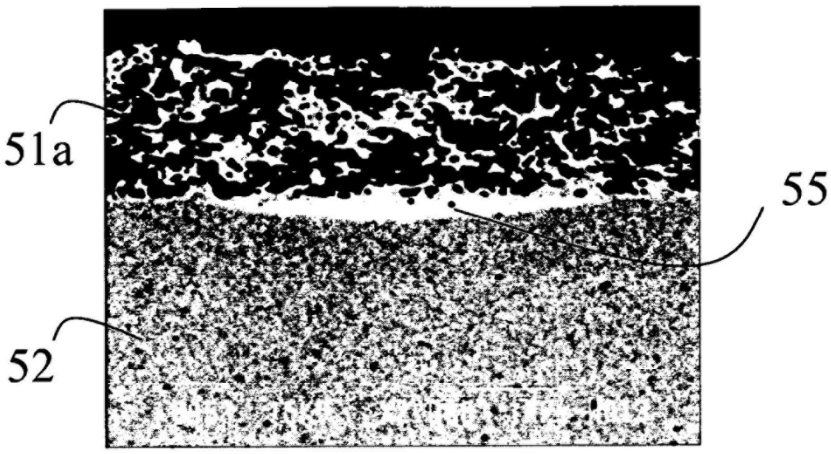


III

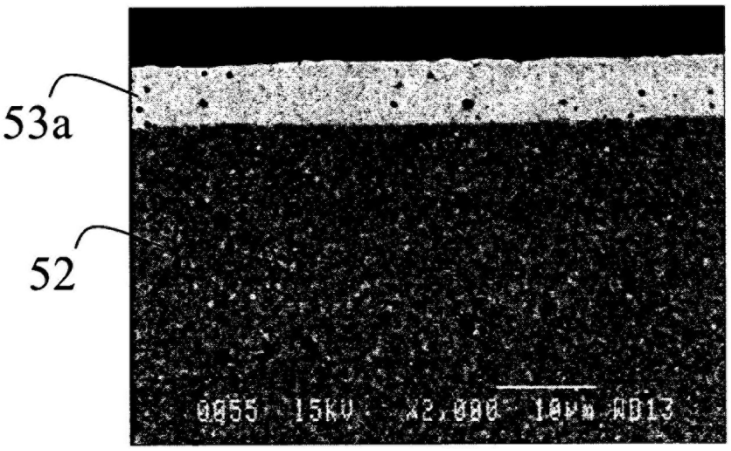


IV

Fig. 3a:2

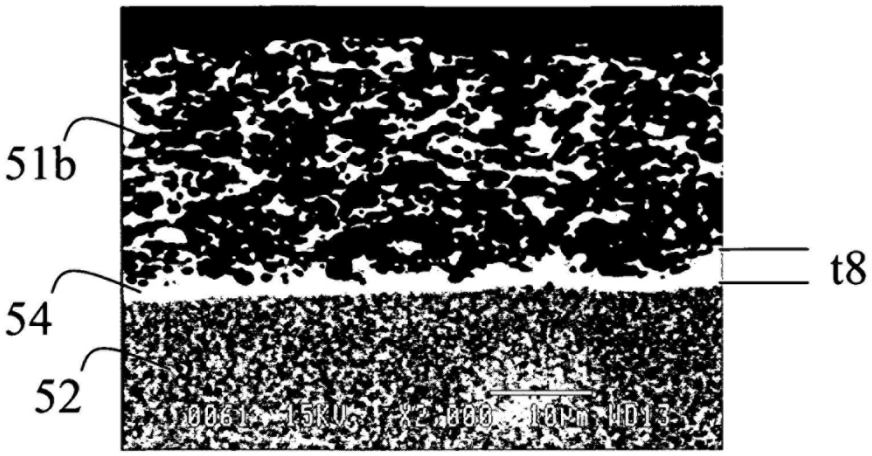


I

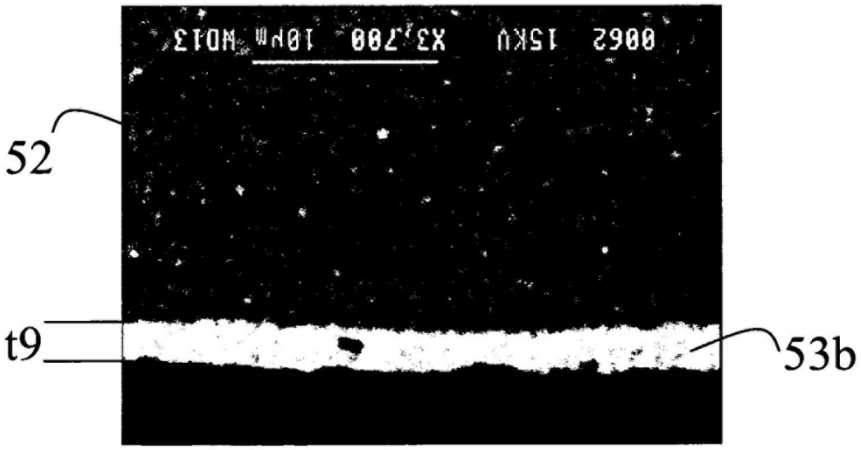


II

Fig. 3b:1



III



IV

Fig. 3b:2

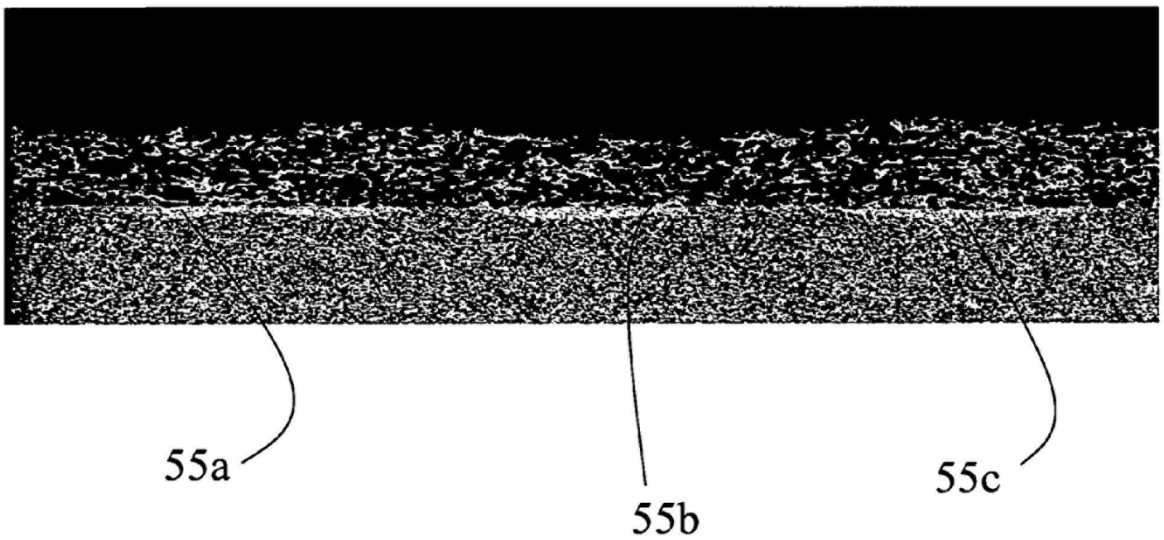


Fig. 4