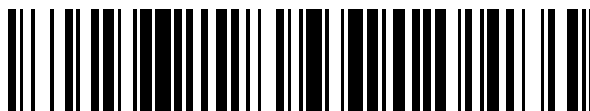


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 951**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/486** (2006.01)  
**C04B 35/488** (2006.01)  
**C04B 35/626** (2006.01)  
**C04B 35/645** (2006.01)  
**A61L 27/10** (2006.01)  
**A61C 13/00** (2006.01)  
**A61C 5/70** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2013 PCT/DE2013/100079**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127398**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2013 E 13709750 (7)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2819973**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado sinterizado cerámico de óxido de zirconio estabilizado con Y2O3**

30 Prioridad:

**01.03.2012 DE 102012101741**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.07.2020**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27 c  
80686 München , DE**

72 Inventor/es:

**JOHANNES, MARTINA y  
SCHNEIDER, JENS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 773 951 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

Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado sinterizado cerámico de óxido de zirconio estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado sinterizado cerámico de óxido de zirconio estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como se conocen éstos de manera genérica por la publicación de Muñoz-Saldaña J. et al. (2003, Journal of Materials Research 18, 2415-2426).

10 El óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) es una cerámica que se usa, por ejemplo, como cerámica refractaria, como cerámica técnica y en la técnica protésica. La estructura cristalina del óxido de zirconio se clasifica por medio de los sistemas cristalinos usados habitualmente para el campo de la cristalografía. Estos sistemas cristalinos se han expuesto por ejemplo en Hahn, T. (1983: International Table for Crystallography, Reidel, Dordrecht).

15 El óxido de zirconio estabilizado de manera tetragonal (a continuación abreviado con TZP) pertenece a las cerámicas de alto rendimiento más resistentes en el mercado. Las cerámicas de TZP se usan por ejemplo en la construcción de máquinas, como biocerámica y para objetos domésticos.

20 Para estabilizar la fase tetragonal, se añaden mediante impurificación determinados óxidos de metal tal como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ytrio), CaO (óxido de calcio), MgO (óxido de magnesio) o CeO<sub>2</sub> (óxido de cerio) en bajas concentraciones. Las resistencias más altas se alcanzan con óxido de zirconio impurificado con el 3 % en mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Éste se designa, por tanto, también con 3Y-TZP. La fase tetragonal es metaestable en este material, es decir no estable de manera termodinámica, estando impedida cinéticamente sin embargo una conversión a la fase monoclinica. A temperatura ambiente no tiene lugar una conversión de fase de este tipo sin influencia externa en tiempos limitados.

25 La resistencia del 3Y-TZP y otro Y-TZP ha de atribuirse al denominado refuerzo de conversión. A este respecto, con acción de tensiones mecánicas, antes de que se produzca una rotura del material, se convierte la fase tetragonal en la fase monoclinica. A este respecto se consume energía de rotura y se inducen tensiones por compresión en el material. Éstas pueden actuar contra una propagación de grietas posterior. Por consiguiente, la resistencia del material depende de la inestabilidad termodinámica de la fase tetragonal o bien de los parámetros que originan la conversión de fases.

35 La inestabilidad de la fase tetragonal repercute sin embargo no sólo positivamente sobre el comportamiento de material. En ambiente húmedo, por ejemplo en agua o en aire saturado con vapor de agua, tiene lugar de manera espontánea la conversión de fases ya a temperaturas < 100 °C. A este respecto se convierte la fase tetragonal de manera espontánea en la fase monoclinica. Este proceso se designa como envejecimiento hidrotérmico o como "aging" o "degradación a baja temperatura". El envejecimiento hidrotérmico depende a este respecto de la temperatura y de la concentración de las moléculas de agua en la atmósfera circundante.

40 El envejecimiento hidrotérmico comienza siempre en la superficie del material y avanza con velocidad relativamente constante en el volumen del material. En primer lugar se atacan las zonas próximas a la superficie, de manera que la aumenta la rugosidad y disminuye la dureza del material. Especialmente en piezas de construcción con superficies pulidas o en el caso de emparejamientos de desgaste se originan enormes pérdidas económicas mediante el envejecimiento hidrotérmico. El tiempo de permanencia de tales piezas de construcción se reduce claramente.

45 Mientras que el envejecimiento hidrotérmico en el caso de piezas de construcción con alta relación de volumen con respecto a la superficie no repercute notablemente sobre la resistencia de la pieza de construcción, se producen pérdidas catastróficas especialmente en piezas de construcción, cuya superficie cumple una función especial.

50 En restauraciones dentales de 3Y-TZP, por motivos estéticos, la translucencia del material desempeña un papel importante. Por lo tanto se pretende fabricar, por ejemplo, estructuras de corona y de puente de 3Y-TZP tanto con alta translucencia como también con alta estabilidad hidrotérmica. Estas exigencias pudieron reunirse entre sí en el pasado sólo de manera condicionada.

55 En los últimos diez años se han emprendido esfuerzos considerables para elevar la estabilidad hidrotérmica de 3Y-TZP. Esto puede conseguirse en principio mediante un aumento del contenido de estabilizador del material; una distribución homogénea del estabilizador en la matriz del material; mediante una reducción del tamaño de grano así como mediante la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 0,25 % en masa. A este respecto conduce el aumento del contenido del estabilizador a un empeoramiento de las propiedades mecánicas. La adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce según las indicaciones del fabricante a una estabilidad hidrotérmica elevada, sin embargo se reduce considerablemente debido a ello la translucencia de la cerámica debido a fenómenos de dispersión.

60 Se sabe que la fase tetragonal puede estabilizarse cuando el tamaño de grano se encuentra por debajo de un valor crítico. El tamaño de grano crítico se indica por Muñoz-Saldaña *et al.* (2003) con 360 nm, por Chen *et al.* (1989: Journal of Materials Science 24(2): 453-456) con 370 nm y por Tsukuma *et al.* (1984: Science and technology of zirconia 11: 382-390) con 400 nm. Otros autores informan que la cerámica de TZP preparada por ellos con un tamaño de grano de 200 nm no era estable en almacenamiento (Kern *et al.*, 2011: Journal of Ceramic Science and

Technology 2(3): 147-154).

Mediante la publicación de Suárez *et al.* (2009: Science and Technology of Advanced Materials 10(2): 25004) se conocen cuerpos moldeados sinterizados con tamaños de grano promedio de aproximadamente 100 nm, que se encuentran exclusivamente en la fase tetragonal y se fabricaron a partir de nanopulvos con tamaños de partícula de 65 nm.

Los nanomateriales son de acuerdo con la definición de la comisión de la UE del 18.10.2011 materiales con tamaños de partícula por debajo de 100 nm (por ejemplo nanopartículas, nanoescamas o nanofibras).

Por el documento WO 2010/061196 A2 se conoce la preparación de un 3Y-TZP estable frente al envejecimiento de nanopulvos comerciales con un tamaño de partículas del nanopulvo de 65 nm.

Es desventajoso en los procedimientos conocidos que se usan los nanopulvos caros, de modo que no es posible una producción económica de cuerpos moldeados sinterizados estables frente al envejecimiento.

Por las publicaciones de Suarez *et al.* (Suarez *et al.*, 2010, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10: 6634-6640 y Suarez *et al.*, 2009, Science and Technology of advanced Materials 10, doi : 10.1088/1468-6996/10/2/025004) se conoce el uso de cuerpos de molienda de 50  $\mu\text{m}$  de tamaño para deshacer de nuevo aglomeraciones de nanopulvos. Tales aglomeraciones se producen cuando se almacena nanopulvo durante espacios de tiempo más largos. La tendencia de nanopulvos a la formación de tales aglomerados es otro inconveniente en su uso.

La transmisión de luz visible se ha reducido mucho en el caso de Y-TZP mediante la doble refracción del óxido de zirconio tetragonal. Según Klimke *et al.* (2011: Journal of the American Ceramic Society 94 (6): 1850-1858) puede medirse mediante la reducción del tamaño de grano hasta 150 nm una transmisión en línea teórica de aprox. el 7 % con una longitud de onda de 550 nm. Con esta longitud de onda tiene el ojo humano la sensibilidad más alta.

Muñoz-Saldaña *et al.* mostraron que con polvo sub-micrométrico comercial puede realizarse una cerámica de 3Y-TZP estable frente a almacenamiento con un tamaño de grano promedio de 320 nm y una resistencia a la flexión en 3 puntos de 1400 MPa.

La invención se basa en el objetivo de proponer una posibilidad más económica y eficaz en procedimiento en comparación con el estado de la técnica para la fabricación de cuerpos moldeados sinterizados estables frente a envejecimiento.

El objetivo se soluciona mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

El polvo sub-micrométrico puede contener otras sustancias. Así pueden estar contenidos en otras realizaciones del procedimiento de acuerdo con la invención por ejemplo del 0,2 - 20 % en masa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  u óxido de zirconio inestable o una mezcla de estas sustancias.

La trituración del polvo sub-micrométrico dispersado se realiza preferentemente en un molino de bolas agitador por medio de cuerpos de molienda con un diámetro inferior o igual a 100  $\mu\text{m}$ . El proceso de fabricación incluye la dispersión del polvo en agua con ayuda de un estabilizador adecuado hasta obtener el 65-70 % en masa de proporción de sólidos. El polvo sub-micrométrico se tritura hasta obtener un tamaño de partícula  $d_{95}$  entre 0,25 y 0,42  $\mu\text{m}$  (medido por medio de análisis de sedimentación). Debido a ello se garantiza una conducción del procedimiento eficaz.

Mediante la trituración se eliminan en la mayor parte también aglomerados y agregados en el polvo sub-micrométrico. Mediante las partículas dispersadas en la fase acuosa se forma una barbotina estable, que puede procesarse durante varios días. Los molinos de bolas agitadores instrumentados modernos ofrecen la posibilidad de observar la entrada de energía durante el proceso de molienda y por consiguiente dependiendo de la masa de sólido obtener resultados de molienda reproducibles. Los sistemas de separación modernos permiten el uso de los más pequeños cuerpos de molienda por debajo de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. Con esto es posible conseguir, en el caso de materias primas débilmente aglomeradas, tamaños de partícula pequeños y una distribución de tamaño de partícula muy estrecha en la barbotina. Der El rendimiento del molino puede ascender a de 80 kg hasta 150 kg de sólido por hora y se encuentra con ello en un orden de magnitud que puede usarse industrialmente.

El polvo sub-micrométrico que va a dispersarse presenta preferentemente una superficie específica inferior a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La conformación de la dispersión para dar un cuerpo se realiza por medio de colada de barbotina. La conformación se realiza por medio de colada de barbotina en moldes de yeso. La densidad en verde del cuerpo moldeado colado asciende a > 60 % de la densidad de sinterización teórica, sin que el cuerpo en verde se preense de manera isostática.

La sinterización del cuerpo para dar el cuerpo moldeado sinterizado se realiza a una temperatura de sinterización entre 1200 °C y 1350 °C, preferentemente a una temperatura de sinterización entre 1250 °C y 1300 °C. La actividad de sinterización del polvo es alta tras la trituración de modo que el cuerpo en verde pueda sinterizarse a las temperaturas de sinterización comparativamente bajas y tras esto consiga una densidad de sinterización de al menos el 95 % de la densidad de sinterización teórica.

El cuerpo moldeado sinterizado se compacta posteriormente de manera isostática en caliente en otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura entre 1200 °C y 1350 °C, preferentemente entre 1250 °C y 1330 °C. Se consigue una densidad de sinterización de al menos el 99,0 % de la densidad de sinterización teórica. El cálculo de la densidad teórica se realiza suponiendo una densidad de 6,1 g/cm<sup>3</sup> para 3Y-TZP y 3,98 g/cm<sup>3</sup> para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El cuerpo moldeado sinterizado así fabricado presenta un tamaño de grano de <180 nm, preferentemente entre 150 nm y 170 nm, y no muestra ningún envejecimiento hidrotérmico tras su exposición durante 120 horas a 134 °C con 2 bar en atmósfera de vapor de agua. Las propiedades de estructura del cuerpo moldeado sinterizado fabricado con el procedimiento de acuerdo con la invención repercuten en el sentido de que el cuerpo moldeado sinterizado así fabricado tenga la estabilidad frente al envejecimiento alta frente a ataques hidrotérmicos. La proporción de fase monoclnica se encuentra tras exposición de 120 horas en menos del 3 % en masa, preferentemente sin embargo en menos del 2 % en masa.

Los cuerpos moldeados sinterizados compactos constituidos por el 100 % de 3Y-TZP tienen una resistencia a la flexión en 4 puntos de > 1000 MPa y una microdureza HV 0,1 de > 13 GPa. Los cuerpos moldeados sinterizados constituidos por el 90 % de 3Y-TZP y el 10 % de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consiguen resistencias de aprox. 1700 MPa y una microdureza HV 0,1 de > 18 GPa.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran en el uso de polvo sub-micrométrico comercial unido con un proceso de trituración optimizado por medio de los más pequeños cuerpos de molienda. Debido a ello se trituraran de manera óptima agregados y aglomerados y se dispersan las partículas en una barbotina altamente concentrada, que es adecuada para la conformación por medio de colada de barbotina. Las partículas finas se encuentran en una distribución muy estrecha, lo que representa la base para una alta actividad de sinterización y una estructura fina y muy homogénea.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite una alta medida de eficacia económica en la fabricación de cuerpos moldeados sinterizados cerámicos de un óxido de zirconio estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A esto contribuyen los precios de materia prima favorables para polvo sub-micrométrico. El procedimiento de procesamiento por medio de molino de bolas agitador puede aumentarse en escala y puede transferirse partiendo de escala de laboratorio a patrones industriales.

Las propiedades de material del cuerpo moldeado sinterizado fabricado con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden entenderse por ejemplo por medio de un patrón de materiales. A este respecto pueden someterse a estudio la composición química y cristalina, el tamaño de grano, la densidad de sinterización y la resistencia del material. Mediante análisis de microestructura por medio de microscopía electrónica de barrido se detectan el tamaño de grano y el tipo de las fases continuas o bien dispersadas. El análisis químico da información sobre qué elementos están presentes en el material del cuerpo moldeado sinterizado. Por medio de análisis de fases de rayos X y posterior refinamiento Rietveld pueden probarse de manera cuantitativa la composición cristalina así como la estabilidad hidrotérmica del cuerpo moldeado sinterizado. La estabilización de la fase tetragonal para evitar el envejecimiento hidrotérmico tiene como consecuencia también que se impide el refuerzo de conversión. De esto resultan para cerámicas de Y-TZP de grano muy fino, fabricadas a partir de nanopulvos, resistencias que se han reducido en comparación con cerámicas de granulación sub-micrométrica.

El cuerpo moldeado sinterizado fabricado con el procedimiento de acuerdo con la invención se usa allí donde Y-TZP convencional puede usarse sólo de manera condicionada debido a su tendencia de envejecimiento hidrotérmico. Esto se refiere en particular a aplicaciones médicas tal como implantes para articulaciones artificiales e implantes dentales. Además existe una posibilidad de uso para válvulas y boquillas en motores de combustión así como portadores de catalizador. Son igualmente posibles con este material, revestimientos de bombas para sustancias químicamente agresivas así como para el transporte de medios a temperaturas elevadas. En particular, este material es adecuado debido a su buena capacidad de mecanizado de superficie y estabilidad hidrotérmica para cierres de anillo deslizante en grifos mezcladores. El cuerpo moldeado sinterizado fabricado por medio del procedimiento de acuerdo con la invención y el cuerpo moldeado sinterizado de acuerdo con la invención pueden usarse en cada caso como cuerpo bruto para implantes. A este respecto es posible básicamente también usar el cuerpo moldeado sinterizado sin mecanizado posterior como implante. Puede usarse como cuerpo bruto para estructuras dentales de corona y puente. En el sector de la construcción de instalaciones y máquinas puede usarse el cuerpo moldeado sinterizado como pieza de construcción en bombas, por ejemplo para revestimientos de bomba o como pieza de construcción en turbinas, pudiendo entrar en contacto la pieza de construcción al menos por zonas con el vapor de agua. También es posible usar el cuerpo moldeado sinterizado como pieza de construcción en motores de

combustión, pudiendo estar en contacto la pieza de construcción al menos por zonas de su superficie con combustibles líquidos, disolventes, mezclas de disolventes, agua, vapor de agua o sus mezclas, vapores y aerosoles. Son ventajosos otros usos, en los que el cuerpo moldeado sinterizado se usa en condiciones que favorecen un envejecimiento hidrotérmico.

5 En otra realización del cuerpo moldeado sinterizado, que se fabricó con el procedimiento de acuerdo con la invención, contiene éste del 2 - 15 % en masa de óxido de zirconio no estabilizado. El óxido de zirconio no estabilizado se encuentra preferentemente en la fase tetragonal.

10 Mediante la sustitución parcial del óxido de zirconio estabilizado con el 3 % en mol de  $Y_2O_3$  por óxido de zirconio no estabilizado se reduce el contenido de estabilizador eficaz en la fase de óxido de zirconio, lo que puede conducir a un aumento de la resistencia y de la tenacidad a la rotura.

15 La proporción de óxido de zirconio del cuerpo moldeado sinterizado fabricado con el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en del 75 - 95 % en masa en la fase tetragonal y en del 5 - 25 % en masa en la fase cúbica. Una proporción de óxido de zirconio monoclinico  $< 2$  % en masa puede estar presente. La proporción de óxido de zirconio comprende óxido de zirconio estabilizado con  $Y_2O_3$  y óxido de zirconio no estabilizado. La composición de fases puede determinarse a partir de datos de difracción de rayos X con ayuda del refinamiento Rietveld.

20 Una realización del cuerpo moldeado sinterizado adicional y ventajosa para una aplicación especial del cuerpo moldeado sinterizado fabricado con el procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo para implantes dentales y construcciones, se proporciona cuando una transmisión óptica con una longitud de onda de 550 nm y un espesor de 0,5 mm del material del cuerpo moldeado sinterizado asciende a al menos el 7 %. La transmisión óptica se indica en este caso de manera simplificada para una longitud de onda de 550 nm, en la que el ojo tiene la máxima sensibilidad con luz del día.

25 La invención se explica en más detalle a continuación por medio de ejemplos de realización, figuras y tablas. Muestran:

30 la figura 1 una primera tabla, cuyo contenido son composiciones y parámetros de molienda de cuerpos sinterizados sometidos a estudio,

35 la figura 2 tamaños de partícula  $d_{50}$  y  $d_{95}$ , que se midieron tras una molienda de un polvo sub-micrométrico de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención en la barbotina,

la figura 3 curvas de sinterización de probetas coladas con indicaciones de la temperatura de HIP (flechas) y de la densidad relativa tras el HIP (prensado isostático en caliente) (símbolos rellenos de color gris),

40 la figura 4 registros FESEM de partes de cuerpos sinterizados convencionales (primera figura parcial, muestra Z-1) y cuerpos sinterizados fabricados con el procedimiento de acuerdo con la invención (segunda y tercera figura parcial, muestras Z-2 o bien ZA-10),

45 la figura 5 tamaños de grano de los cuerpos sinterizados,

la figura 6 estabilidad frente a envejecimiento de los cuerpos sinterizados determinada mediante ensayos de envejecimiento acelerados en un autoclave a 134 °C y 2 bar en vapor de agua,

50 la figura 7 una segunda tabla, cuyo contenido son propiedades de estructura de cuerpos sinterizados sometidos a estudio,

la figura 8 una tercera tabla, cuyo contenido son propiedades mecánicas de cuerpos sinterizados sometidos a estudio tras el mecanizado por medio de HIP,

55 la figura 9 resistencias a la flexión en 4 puntos y módulo de Weibull de cuerpos sinterizados sometidos a estudio.

Ejemplo 1: En una unidad agitadora se disponen 270 ml de agua y se añade un agente dispersante adecuado. A continuación se introducen mediante agitación 500 g de polvo de 3Y-TZP con una superficie específica de 6 m<sup>2</sup>/g. La barbotina se añade a un molino de bolas agitador. El molino está lleno hasta el 85 % con bolas de molienda con un diámetro de 100 µm. La barbotina se muele durante dos horas con 3500 r/min, que corresponde a una velocidad circunferencial de 11 m/s, hasta que exista una distribución de tamaño de partícula que está caracterizada por que el valor  $d_{95}$  asciende a  $< 0,42$  µm y el valor  $d_{50}$  asciende a  $< 0,3$  µm.

65 La duración de molienda asciende para esta cantidad de sólidos a aprox. dos horas. La barbotina se cuele en moldes de yeso, que han incluido en sus dimensiones ya una medición de contracción. El tiempo de permanencia se determina mediante el tamaño de la pieza de construcción. Los cuerpos en verde se secan al aire a 50 °C y a

continuación se sinterizan durante dos horas a 1250 °C. Los cuerpos moldeados sinterizados presentan aprox. el 95 % de la densidad teórica. Los cuerpos moldeados se prensan de manera isostática en caliente a continuación a 1250 °C y presentan finalmente una densidad de 6,07 g/cm<sup>3</sup>. Esto corresponde al 99,5 % de la densidad teórica.

5 El tamaño de grano promedio se determina por medio del método de interceptación según la norma DIN EN 623-3 y asciende para este material a 160 nm. La resistencia asciende a 1063 MPa y la microdureza a 18 GPa. Los cuerpos moldeados sinterizados se envejecen durante 120 horas a 134 °C en atmósfera de vapor de agua. La proporción monoclinica tras el envejecimiento se determina por medio de XRD (difracción de rayos X). Las muestras presentan un contenido en fase monoclinica de entre el 0,5 % y el 3 %.

10 Ejemplo 2: En una unidad agitadora se disponen 270 ml de agua y se añade un agente dispersante adecuado. A continuación se introducen mediante agitación 450 g de polvo de 3Y-TZP y 50 g de polvo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una superficie específica de 6 m<sup>2</sup>/g o bien 12 m<sup>2</sup>/g. La barbotina se añade a un molino de bolas agitador.

15 El molino está lleno hasta el 85 % con bolas de molienda con un diámetro de 100  $\mu$ m. La barbotina se muele durante dos horas con 3500 r/min, que corresponde a una velocidad circunferencial de 11 m/s, hasta que exista una distribución de tamaño de partícula que está caracterizada por que el valor d<sub>95</sub> asciende a < 0,42  $\mu$ m y el valor d<sub>50</sub> asciende a < 0,30  $\mu$ m. La duración de molienda asciende para esta cantidad de sólidos a aprox. dos horas. La barbotina se cuele en moldes de yeso, que han incluido en sus dimensiones ya una medición de contracción. El tiempo de permanencia se determina mediante el tamaño de la pieza de construcción. Los cuerpos en verde se secan al aire a 50 °C y a continuación se sinteriza durante dos horas a 1300 °C. Los cuerpos moldeados sinterizados presentan aprox. el 95 % de la densidad teórica. Los cuerpos moldeados se prensan de manera isostática en caliente a continuación a 1300 °C y presentan finalmente una densidad de 5,76 g/cm<sup>3</sup>. Esto corresponde al 99,5 % de la densidad teórica de 5,79 g/cm<sup>3</sup>.

25 El tamaño de grano promedio se determina por medio del método de interceptación según la norma DIN EN 623-3 y asciende para este material a 143 nm. La resistencia asciende a 1700 MPa. Los cuerpos moldeados sinterizados se envejecen durante 120 horas a 134 °C en atmósfera de vapor de agua. La proporción monoclinica tras el envejecimiento se determina por medio de XRD. Las muestras presentan un contenido en fase monoclinica entre el 0 y el 1 %.

30 Ejemplo 3: Se prepararon dos cargas de 3Y-TZP y una carga de ATZ (90 % en peso de 3Y-TZP/10 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Como materias primas se usaron TZ3Y-SE (Tosoh, Japón) y TM-DAR (Taimei Chemicals, Japón) con tamaños de partícula de 70 nm o bien 100 nm. Los polvos se dispersaron en agua usando el 0,5 % de poli(acrilato de amonio) (Zschimmer und Schwarz, Alemania) y a continuación se molieron en un molino de bolas agitador (Mini Cer, Netzsch FMT, Alemania) usando distintos diámetros de bolas de molienda y se dispersaron. En la tabla 1 se han expuesto las composiciones y los parámetros de molienda.

35 La distribución de tamaño de partícula en la barbotina se analizó con un analizador de partículas ultrafinas (UPA, Microtrac, EE.UU.). la conformación para dar discos con la dimensión de 3x20x30 mm se realizó por medio de colada de barbotina en moldes de yeso. A continuación se crearon curvas de sinterización y de éstas se dedujeron las temperaturas de HIP. La densidad de las probetas prensadas de manera isostática en caliente se determinó con el método de Arquímedes. Las superficies de los discos se pulieron con pasta de diamante. Las rugosidades R<sub>a</sub> de las superficies se encontraban entre 8,5 y 16 nm. Las estructuras se sometieron a estudio con un FESEM (Zeiss Ultra 55+; Carl Zeiss NTS, Alemania). El tamaño de grano promedio se determinó con el método de interceptación.

40 Las muestras se envejecieron en un autoclave a 134 °C y 2 bar en vapor de agua hasta 200 h. La composición de fases de las muestras envejecidas se midió por medio de XRD (D8 Advance, Bruker, Alemania) y se cuantificó con el refinamiento Rietveld (AutoQuan, GE-Sensing Technology, Ahrensburg, Alemania).

45 La resistencia a la flexión en 4 puntos se realizó en barras de flexión de la dimensión 2x2,5x25 mm según la norma EN 843-1. Se sometieron a ensayo 15 barras de flexión, a continuación se determinó la resistencia a la flexión promedio  $\sigma_0$  y el módulo de Weibull m.

50 La muestra Z-1 se procesó con un procedimiento estándar y las muestras Z-2 y ZA-10 se procesaron en un proceso optimizado (tabla 1). Aunque la energía de molienda en las cargas Z-2 y ZA-10 es mayor en un factor 8 que en la carga Z-1 pudieron medirse tamaños de partícula más pequeños en la barbotina, lo que está representado en la figura 1.

55 Mediante el procesamiento optimizado pudo reducirse claramente el valor d<sub>95</sub> y con ello la distribución de tamaño de partícula en la barbotina. De esto resulta un considerable aumento de la actividad de sinterización, lo que se vuelve claro por medio de las curvas de sinterización en la figura 2.

60 Las probetas Z-1 se sinterizaron a 1450 °C sin HIP posterior. La probetas Z-2 y ZA-10 se sinterizaron a 1250 °C o bien 1300 °C y a la misma temperatura se prensaron de manera isostática en caliente. Las densidades relativas de todas las muestras se encontraban por encima del 99,5 % de las densidades teóricas de 6,1 g/cm<sup>3</sup> para 3Y-TZP o bien 5,79 g/cm<sup>3</sup> para ATZ 90/10. La microestructura de las probetas sinterizadas o bien prensadas de manera

65

isostática en caliente está representada en la figura 2.

En la figura 2 puede distinguirse claramente el efecto del procesamiento optimizado. Los tamaños de grano pueden reducirse claramente mediante un procesamiento optimizado y el aumento unido debido a ello de la actividad de sinterización. Los tamaños de grano de las probetas están representados en la figura 3.

Los tamaños de grano en las cerámicas densamente sinterizadas se comportan de manera proporcional al valor  $d_{95}$  de la distribución de tamaño de grano en la barbotina (véase la figura 1). La distribución de tamaño de partícula en la barbotina es según esto un parámetro clave para la optimización de estructuras de grano muy fino.

La estabilidad frente al envejecimiento de las cerámicas se sometió a ensayo en ensayos de envejecimiento acelerados en un autoclave. En la figura 4 está representado el contenido de la fase monoclinica en las muestras dependiendo del tiempo de envejecimiento a 134 °C en vapor de agua.

La muestra Z-1 mostró un aumento muy rápido de la fase monoclinica tras tiempos de envejecimiento cortos. Las muestras Z-2 y ZA-10 no muestran ningún aumento de la fase monoclinica en el espacio de tiempo sometido a estudio. Las cerámicas pueden designarse según esto como estables frente al envejecimiento. Como causa de ello se supone la estabilización de la fase tetragonal mediante el bajo tamaño de grano. Esto podría tener también repercusiones sobre las propiedades de resistencia de las cerámicas de 3Y-TZP de grano muy fino.

La resistencia a la flexión en 4 puntos y el módulo de Weibull de 3Y-TZP y de la cerámica de ATZ están representados en la figura 5.

La resistencia de la cerámica Z-2 se ha reducido en comparación con la cerámica Z-1. Se supone que este efecto puede atribuirse igualmente a la estabilización de la fase tetragonal, de manera que se impide el refuerzo de conversión al igual que la transformación de fases inducida de manera hidrotérmica.

La cerámica de ATZ, ZA-10, presenta a diferencia de esto una resistencia muy alta de 1700 MPa y un módulo de Weibull de 14,3. La adición de  $Al_2O_3$  a la matriz de Y-TZP compensa la influencia negativa del tamaño de grano pequeño y conduce incluso a resistencias más altas en comparación con cerámica de 3Y-TZP fabricada de manera convencional. La causa de esto se supone en una deformación mecánica de los granos debido al desajuste térmico. Alrededor de los granos de  $Al_2O_3$  se establece durante el enfriamiento tras la sinterización un esfuerzo de tracción de anillo local en la matriz de Y-TZP, de manera que a fuerza motriz para la conversión de fases se eleva localmente y puede proporcionar una resistencia más alta de la cerámica.

De esto resulta una cerámica de dispersión estable frente al envejecimiento altamente resistente, que es adecuada de manera excelente para su uso como material de implante bioinerte.

En la figura 1 está indicada una tabla, de la que se han mostrado los polvos sub-micrométricos usados como sustancia de partida para un procedimiento de acuerdo con la invención, su composición así como el diámetro de los cuerpos de molienda (bolas de molienda) usados para la trituración del respectivo polvo sub-micrométrico.

La figura 2 muestra los tamaños de partícula contenidos tras la molienda en la barbotina y medidos en las indicaciones estándares  $d_{50}$  y  $d_{95}$ . Estas distribuciones de tamaño de las partículas se consiguen mediante el uso de cuerpos de molienda de 500  $\mu m$  (muestra Z-1) o bien de 100  $\mu m$  (muestras Z-2 y ZA-10).

En la figura 3 se muestran curvas de sinterización resultantes de probetas coladas de los polvos sub-micrométricos molidos tal como se ha indicado anteriormente. La densidad relativa de los cuerpos sinterizados obtenidos está indicada en porcentaje (densidad relativa [%]) y está representada gráficamente con respecto a la temperatura de sinterización en °C (temperatura de sinterización [°C]). Se muestran las temperaturas del prensado isostático en caliente (flechas) y las densidades relativas conseguidas con ello (símbolos rellenos de color gris).

La figura 4 muestra imágenes de FESEM de las estructuras de los cuerpos moldeados sinterizados obtenidos de las muestras Z-1 (imagen parcial superior), Z-2 (imagen parcial central) y ZA-10 (imagen parcial inferior). Los granos claros son zirconio, los granos oscuros son aluminio.

La figura 5 indica los tamaños de grano de los cuerpos moldeados sinterizados obtenidos. Los tamaños de grano de los polvos sub-micrométricos triturados por medio de bolas de molienda de 100  $\mu m$  de diámetro se encuentran esencialmente ro debajo del tamaño de grano del polvo sub-micrométrico triturado con bolas de molienda de un diámetro de 500  $\mu m$ . El tamaño de grano (Grain Size [ $\mu m$ ])  $\mu m$  se ha representado gráficamente a través de las muestras (Sample Name).

En la figura 6 se ha representado gráficamente la proporción de fase monoclinica en % en peso (Monoclinic Phase Content [wt.-%]) con respecto al tiempo (Aging Time [h]). Los cuerpos moldeados sinterizados se sometieron a ensayo con una presión de 2 bar y vapor de agua a 134 °C. Puede distinguirse de manera unívoca que los cuerpos sinterizados Z-2 y ZA-10 más allá de 120 horas (al menos hasta 192 horas) no presentan ningún aumento de la proporción de fase monoclinica. Esto significa que los cuerpos moldeados sinterizados Z-2 y ZA-10 son estables frente al envejecimiento durante al menos 192 horas bajo atmósfera de vapor de agua. Z-1 muestra por el contrario

un aumento masivo y rápido de la proporción de fase monoclinica hasta por encima del 60 % en masa y no es estable frente a envejecimiento hidrotérmico.

5 La figura 7 muestra una segunda tabla, en la que están expuestas las composiciones materiales de los cuerpos moldeados sinterizados compactos. El error está indicado como desviación estándar triple (de acuerdo con el programa de Rietveld).

10 En la figura 8 se muestra una tercera tabla, en la que están enumeradas las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados sinterizados tras un tratamiento por medio de HIP. Las propiedades son: resistencia a la flexión (Bending Strength), módulo de Weibull (Weibull Modulus  $m$ ), microdureza HV0.1 (Microhardness HV0.1), microdureza HV10 (Microhardness HV10), resistencia a la rotura según SEVNB (Fracture Toughness (SEVNB)), resistencia a la rotura según Anstis (Fracture Toughness (Anstis)), resistencia a la rotura según Niihara (Fracture Toughness (Niihara)) y transformabilidad de  $m\text{-ZrO}_2$  en la superficie de rotura (Transformability ( $m\text{-ZrO}_2$  on the fracture surface)).

15 La figura 9 finalmente muestra la resistencia a la flexión en 4 puntos (4-Point Bending Strength [MPa]) de los cuerpos moldeados sinterizados Z-1, Z-2 y ZA-10 así como en cada caso el correspondiente módulo de Weibull (indicación en la caja en la respectiva columna).



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado sinterizado cerámico constituido por el 3 % en mol de óxido de zirconio estabilizado con  $Y_2O_3$  (3Y-TZP), del 0,2 al 20 % en masa de  $\alpha-Al_2O_3$  y/o del 2 al 15 % en masa de óxido de zirconio no estabilizado, con las etapas de:
- dispersar un polvo sub-micrométrico con una proporción de al menos el 65 % en masa del óxido de zirconio estabilizado con  $Y_2O_3$  en agua con ayuda de un estabilizador adecuado para dar una barbotina con un contenido de sólidos del 65 % en masa hasta el 70 % en masa,
  - 10 - triturar el polvo sub-micrométrico dispersado por medio de cuerpos de molienda con un diámetro inferior o igual a 100  $\mu m$  hasta obtener los siguientes tamaños de partícula:
    - $d_{95}$  de 0,25  $\mu m$  a menos de 0,42  $\mu m$ , medido por medio de análisis de sedimentación,
  - 15 - conformar la dispersión del polvo sub-micrométrico triturado por medio de colado de barbotina en moldes de yeso para dar un cuerpo, siendo la densidad en verde sin prensado isostático del cuerpo mayor del 60 % de la densidad de sinterización teórica y
  - sinterizar el cuerpo para dar el cuerpo moldeado sinterizado.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polvo sub-micrométrico presenta una superficie específica inferior a 20  $m^2/g$ .
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la trituración del polvo sub-micrométrico dispersado se realiza en un molino de bolas agitador.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el cuerpo se sinteriza a una temperatura de sinterización de entre 1200 °C y 1350 °C, en particular de entre 1250 °C y 1300 °C, para dar el cuerpo moldeado sinterizado.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado sinterizado se compacta posteriormente a una temperatura de entre 1200 °C y 1350 °C mediante prensado isostático en caliente.

Muestra	Composición	Diámetro de bola de molienda
Z-1	TZ3Y SE	500 $\mu\text{m}$
Z-2	TZ3Y SE	100 $\mu\text{m}$
ZA-10	90 % en peso de TZ3Y SE	100 $\mu\text{m}$
	10 % en peso de TM DAR	

Fig. 1

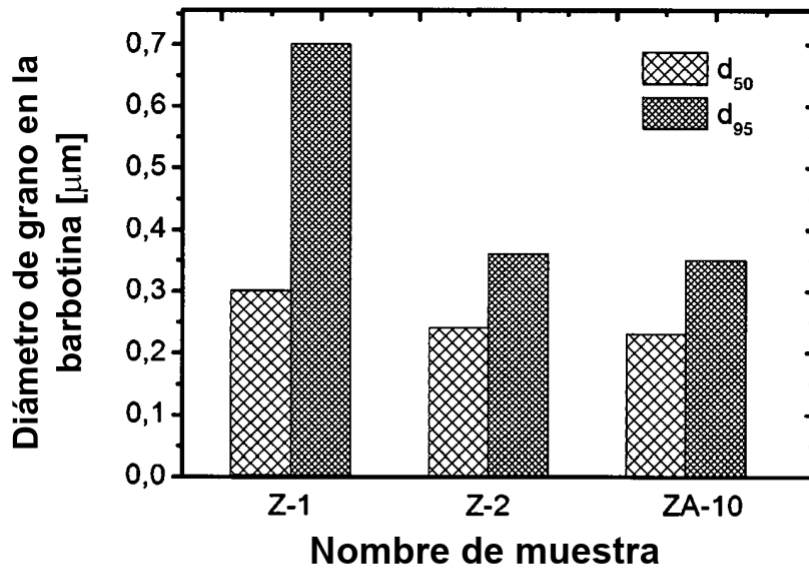


Fig. 2

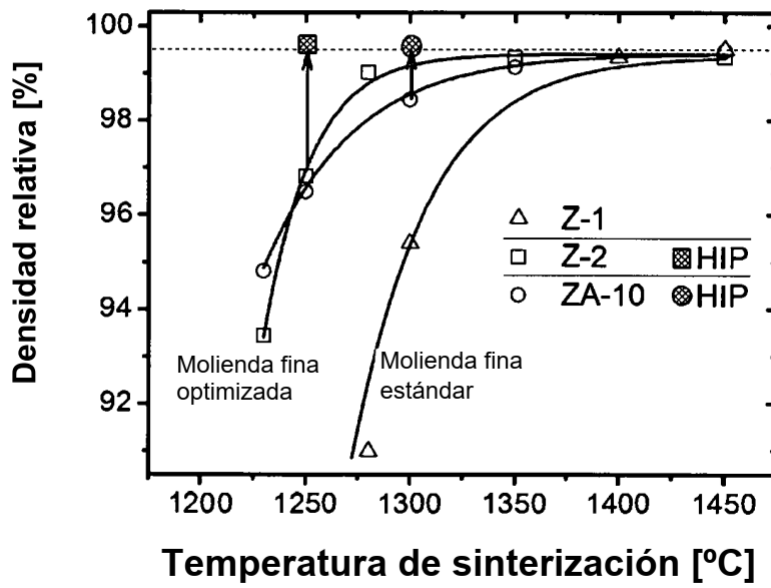


Fig. 3

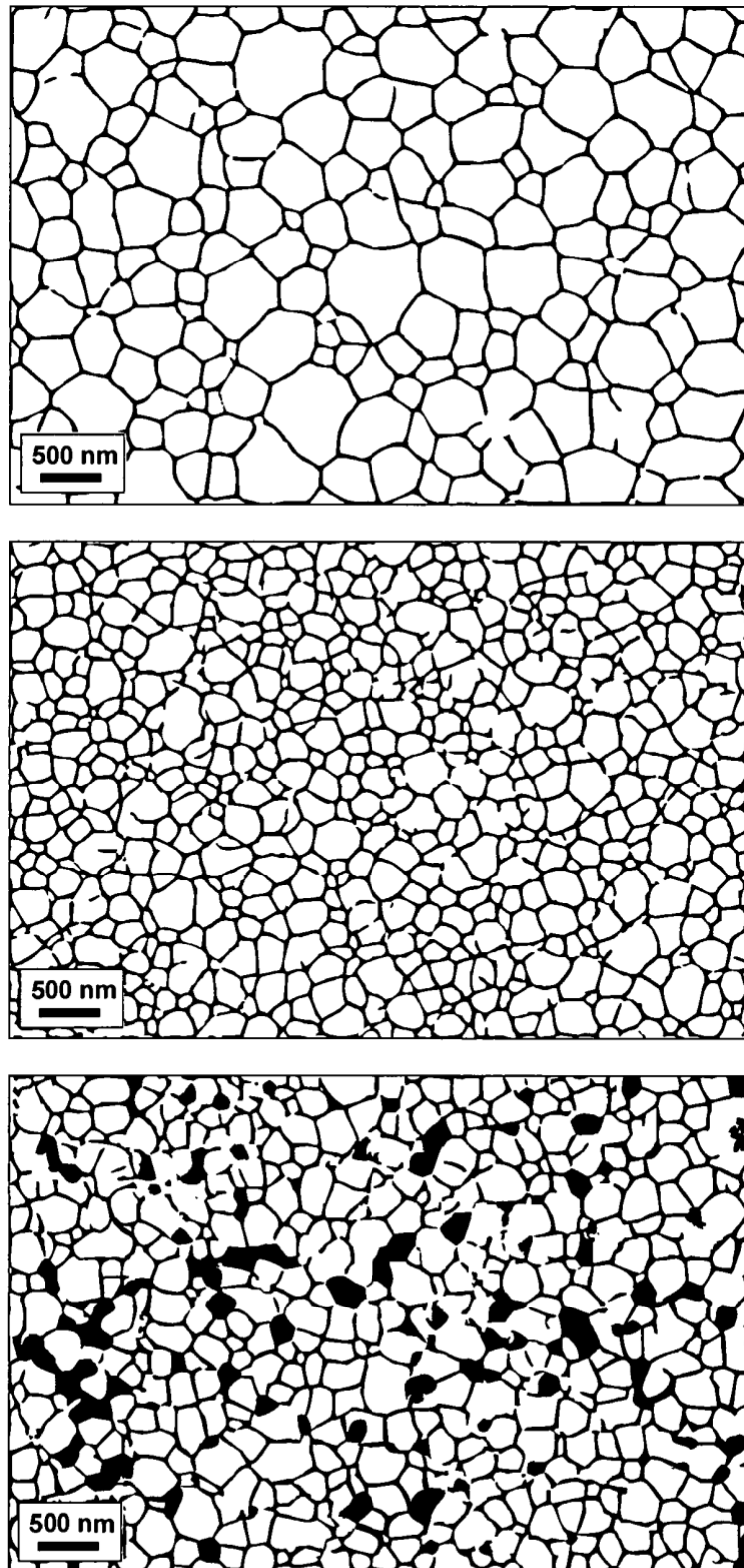


Fig. 4

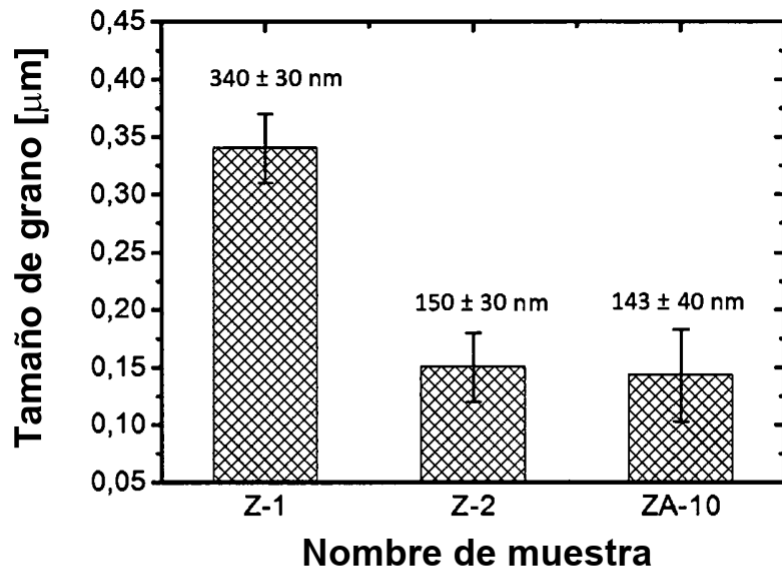


Fig. 5

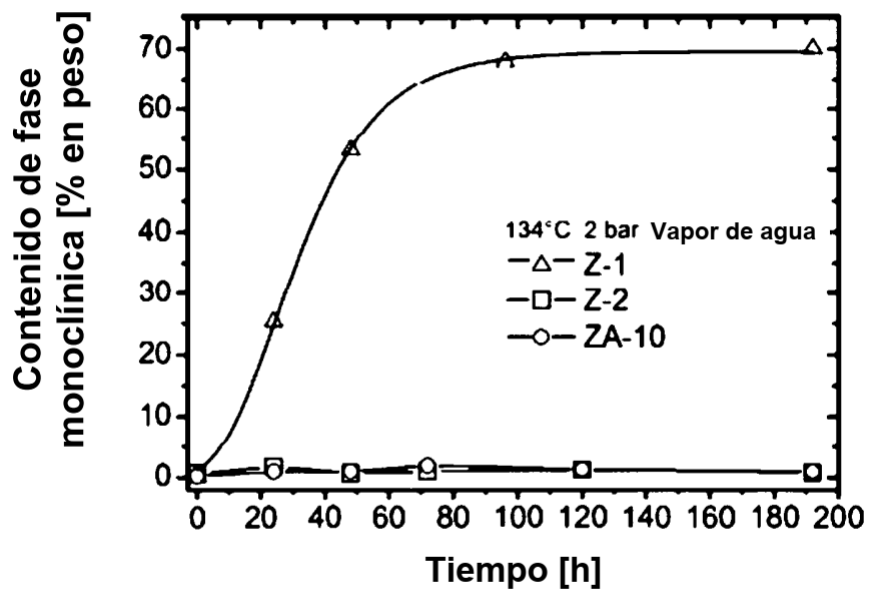


Fig. 6

Fase	Z-1		Z-2		ZA-10	
	% en peso	$d_{xrd}$ [nm]	% en peso	$d_{xrd}$ [nm]	% en peso	$d_{xrd}$ [nm]
ZrO <sub>2</sub> tetragonal	75,9 ± 1,6	280 ± 45	83,2 ± 1,8	154 ± 18	77,6 ± 1,7	108 ± 10
ZrO <sub>2</sub> cúbico	23,5 ± 1,6	22 ± 2	15,7 ± 1,9	11 ± 1	11,7 ± 1,7	12 ± 2
ZrO <sub>2</sub> monoclinico	0,0		0,3 ± 0,2		0,3 ± 0,2	
Zr <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	0,6 ± 0,3		0,9 ± 0,3		1,0 ± 0,3	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0		0,0		0,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					9,4 ± 0,5	80 ± 10

Fig. 7

	Z-1	Z-2	ZA-10
Resistencia a la flexión	MPa	1300 ± 100	1700 ± 100
Módulo de Weibull m	-	13	14
Microdureza HV0.1	GPa	14,3 ± 0,7	18,9 ± 2,0
Macro dureza HV10	GPa	13,28 ± 0,05	15,28 ± 0,07
Resistencia a la rotura (SEVNB)	MPa / m <sup>2</sup>	8,8 ± 0,3	9,1 ± 0,7
Resistencia a la rotura (Anstis)	MPa / m <sup>2</sup>	3,4	3,6
Resistencia a la rotura (Niihara)	MPa / m <sup>2</sup>	4,6	4,7
Transformabilidad (Transformabilidad)			
m-ZrO <sub>2</sub> en superficie de rotura	% en peso	10,5	2,9

Fig. 8

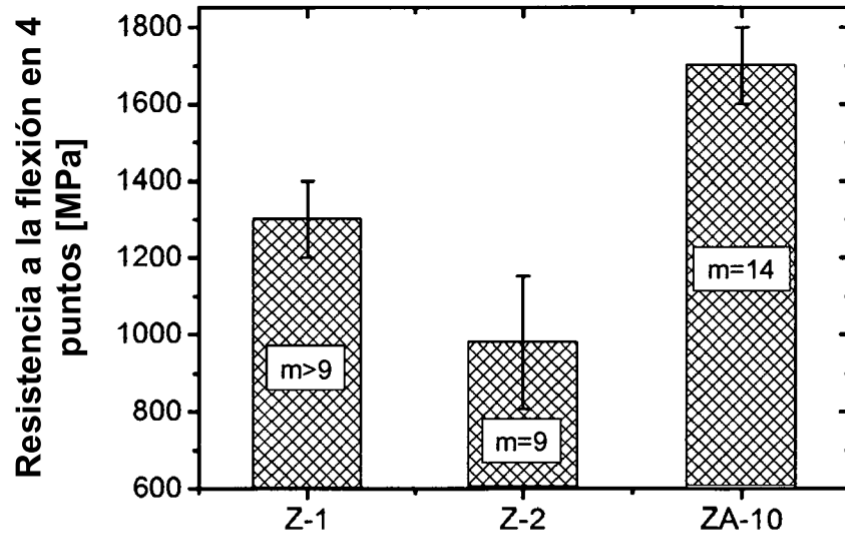


Fig. 9