

# OCENA STABILNOŚCI TERMICZNEJ PROSZKÓW $ZrO_2$ MODYFIKOWANYCH TLENKAMI $MgO$ ORAZ $Y_2O_3$

DAMIAN NAKONIECZNY\*, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I INŻYNIERII WYROBÓW MEDYCZNYCH, UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72, 41-800 ZABRZE

\* E-MAIL: DAMIAN.NAKONIECZNY@POLSL.PL

## Streszczenie

Celem zrealizowanych badań było uzyskanie proszków  $ZrO_2$  zmodyfikowanych tlenkami itru i magnezu, które mogłyby być wykorzystane do przygotowania bloczków ceramicznych - półproduktu w procesie wytwarzania tzw. pełnoceramicznych protez stałych w protetyce stomatologicznej. Uzupełnienia pełnoceramiczne (full-ceramic restorations) w porównaniu do konwencjonalnych protez metalowo-ceramicznych (porcelain fused to metal) nie powodują metalozy oraz nie sprzyjają odkładaniu się płytki nazębnej i kamienia nazębnego. Rosnąca popularność protez pełnoceramicznych jest wynikiem upowszechnienia się technologii CAD/CAM, (wprowadzenie bardzo dokładnych frezarek numerycznych oraz oprogramowania dedykowanego dla gabinetów i laboratoriów stomatologicznych), dzięki której można precyzyjnie odwzorować warunki anatomiczne panujące w jamie ustnej pacjenta oraz wykonać funkcjonalne uzupełnienia protetyczne. Etapem limitującym dalsze stadia procesu wytwórczego oraz właściwości eksploatacyjne  $ZrO_2$  jest synteza proszków ceramicznych. Do przygotowania proszków wykorzystano „klasyczną” mokrą metodę zol-żel. Jako prekursor tlenku cyrkonu zastosowano propanolan cyrkonu. Jako prekursor domieszek tlenkowych wykorzystano heksahydraty azotanu itru oraz magnezu. Przydatność przygotowanych do prac proszków oceniono na podstawie analizy termicznej z wykorzystaniem termogravimetrii (TG). Materiały poddano badaniom ze względu na prawdopodobieństwo wystąpienia w składzie chemicznym sporządzonych próbek termolabilnego w zakresie temperatur spiekania wodorotlenku cyrkonu ( $Zr(OH)_4$ , temperatura rozkładu 823 K) [1]. Przeprowadzona analiza pozwoliła stwierdzić nieznaczny, nie związany z dehydratacją ubytek masy próbek, co świadczy o braku obecności wodorotlenku cyrkonu w przygotowanych proszkach.

**Słowa kluczowe:** zol-żel, biomateriały ceramiczne, protetyka stomatologiczna, CAD/CAM

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 8-12]

## Wprowadzenie

Tlenek cyrkonu jest materiałem charakteryzującym się dużą twardością, odpornością na zużycie cieerne, obojętnością chemiczną, wysoką temperaturą topnienia oraz niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła. Z tego też względu znalazł zastosowanie m. in. jako warstwy żaroodporne (TBC), pokrycie szybkoobrotowych narzędzi tnących, łożyska kulkowe oraz elementy endoprotez stawowych [1-3].

# EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF $ZrO_2$ POWDERS MODIFIED WITH $MgO$ AND $Y_2O_3$

DAMIAN NAKONIECZNY\*, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE

FACULTY OF BIOMEDICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS AND MEDICAL DEVICES ENGINEERING, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY UL. CHARLESA DE GAULLE'A 66, 41-800 ZABRZE, POLAND

\* E-MAIL: DAMIAN.NAKONIECZNY@POLSL.PL

## Abstract

The aim of presented study was to obtain zirconia powders modified with magnesium and yttrium oxides addition, which could be used for the preparation of the ceramic blocks – an intermediate product for manufacturing of the full ceramic fixed prosthetic restorations in prosthetic dentistry. Full ceramic restorations compared to so called conventional porcelain fused to metal restorations do not cause metallosis and prevent to the accumulation of plaque and tartar. The growing popularity of all-ceramic restorations is the result of spread of CAD / CAM technology, (introduction of high-precision milling machines and dedicated software for dentist and technicians laboratories) which allows to precisely reproduce the anatomical conditions prevailing in the patient's mouth and perform functional prosthetic restorations. Limiting step of the further process stages is the synthesis of ceramic powders. For the preparation of the ceramic powders the "classic" wet sol-gel method was used. As the zirconium oxide precursor zirconium isopropoxide was used. As the dopant oxide precursors were used yttrium and magnesium nitrate hexahydrates. Usefulness of prepared powders was characterized by thermogravimetry (TG). Materials were tested due to the likelihood occurrence of zirconium hydroxide in prepared samples chemical composition which is thermolabile in the range of sintering temperatures ( $Zr(OH)_4$ , decomposition temperature 823 K) [1]. Results of the analysis led to the conclusion of presence of negligible, not associated with dehydration weight loss of the samples which show the absence of zirconium hydroxide in prepared powders.

**Keywords:** sol-gel, ceramic biomaterials, prosthetic dentistry, CAD/CAM

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 8-12]

## Introduction

Zirconium oxide is material characterized by: high toughness, wear resistance, chemical inertness, high melting point and low thermal conductivity coefficient. For these reasons it has been applied as: thermal barrier coating (TBC), high-speed cutting tools covering, ball bearings and elements of joint prostheses [1-3]. The white color of  $ZrO_2$  pointed out attention of dentists which are looking for high strength material with low heat capacity and high esthetic values which allow to obtain esthetic fixed prosthetic restorations (FPR, crowns and bridges) free from porcelain-fused-to-metal restorations (PFM) drawbacks (metallosis, metal translucence via veneering). Zirconia oxide exists in three allotropic forms: monoclinic, tetragonal and cubic.

Biała barwa  $ZrO_2$  zwróciła uwagę środowiska stomatologicznego poszukującego wytrzymałego materiału o niskiej pojemności cieplnej i korzystnych walorach estetycznych, z którego wykonywałyby się estetyczne protezy stałe (korony, mosty) pozbawione wad uzupełnień metaloceramicznych (metalozą, przeświecanie metalu przez licowanie ceramiczne). Tlenek cyrkonu występuje w trzech odmianach alotropowych: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej. Odmiana jednoskośna jako jedyna wykazuje stabilność w temperaturze pokojowej. Występowanie pozostałych odmian metastabilnych jest warunkowane udziałem związków stabilizujących takich jak:  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$  i  $Al_2O_3$ . [3,4-7]. Przejście fazowe pomiędzy formą stabilną a metastabilną ma charakter przemiany martenszytycznej, skutkującej wzrostem objętości ziarn  $ZrO_2$  o ok. 4%. Efekt ten może doprowadzić do zniszczenia przedmiotów wykonanych z tlenku cyrkonu. Sposobem na kontrolowanie przemiany fazowej jest domieszkowanie ceramiki cyrkonowej wymienionymi wyżej związkami. Najchętniej stosowanym dodatkiem stabilizującym jest  $Y_2O_3$  w ilości 3-6% (molowo) [1-6,8]. Zastosowanie dodatków stabilizujących nie rozwiązuje jednak w pełni kwestii stabilności protez stałych z  $ZrO_2$  w środowisku jamy ustnej. Dowiedziono bowiem, że uzupełnienia ceramiczne z tlenku cyrkonu ulegają w roztworze śliny i podwyższonej temperaturze tzw. degradacji niskotemperaturowej, na którą istotny wpływ wywierają również cykliczne obciążenia wywierane w trakcie kontaktów zębowych oraz obróbka mechaniczna (wykonywana z użyciem frezarek numerycznych w technologii CAD/CAM) i ciepła w laboratorium techniczno-dentystycznym [1-6,9]. Zmniejszenie podatności  $ZrO_2$  na ten proces można uzyskać poprzez dobór odpowiedniego dodatku stabilizującego oraz jego homogeniczną dyspersję w matrycy. Czynnikiem znacznie wpływającym na pogorszenie właściwości eksploatacyjnych protez stałych z  $ZrO_2$  jest porowatość. Stwarza ona możliwość penetracji przestrzeni międzyziarnowych przez wilgoć. Nagromadzona ciecz generuje naprężenia, które również mogą stać się powodem niekontrolowanej przemiany martenszytycznej [2,3]. Istotne jest również ściśle przestrzeganie procesu technologicznego wytwarzania bloczków ceramicznych, z których są frezowane protezy, a zwłaszcza kontrolowanie rozmiaru ziarna podczas obróbki termicznej. Istnieje pewien krytyczny zakres rozmiaru ziarna, powyżej którego następuje spontaniczna przemiana martenszytyczna [2,3,10].

Zasadniczym celem zrealizowanej pracy była ocena wpływu dodatków  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  oraz procesu wytwarzania proszków ceramicznych na stabilność termiczną  $ZrO_2$ . Do wytworzenia proszków wykorzystano metodę zol-żel, która umożliwiła w sposób ekonomiczny otrzymanie produktów o ściśle określonym składzie chemicznym charakteryzującym się dużą homogenicznością [11-13].

## Materiały i metody

### Synteza metodą zol-żel

W procesie syntezy proszku wykorzystano prekursor  $ZrO_2$  – 70% roztwór propanolanu cyrkonu w 1-propanolu ( $Zr(OPr)_4$ ) (SIGMAALDRICH). Jako katalizator zastosowano 65%  $HNO_3$  (POCH), jako rozpuszczalnik 2-propanol (POCH), jako prekursor tlenków metali 0,5 M roztwór  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (SIGMA ALDRICH) w 2-propanolu ( $Mg(NO_3)_2PrOH$ ) oraz 0,5 M roztwór  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (SIGMA ALDRICH) w 2-propanolu ( $Y(NO_3)_3PrOH$ ) oraz wodę destylowaną. Zmienne procesowe zostały dobrane na podstawie danych literaturowych [14-18]. Reakcja była prowadzona w temperaturze pokojowej bez udziału atmosfery gazu inertnego.

Monoclinic phase is the only one stable in ambient conditions. Presence of other metastable phases is subjected to addition of stabilizing agents such as:  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$  and  $Al_2O_3$  [3,4-7]. Phase transformation between stable and metastable phases is a martensitic transformation, which consequences is 4% rise of grain volume. This effect can lead to the destruction of the objects made of zirconium oxide. Way to control phase transformation is doping zirconium ceramics with compounds mentioned above. Most popular stabilizer is  $Y_2O_3$  in amount of 3-6% mole [1-6,8]. Use of stabilizers does not solve fully issue of stability of FPR made of  $ZrO_2$  in human mouth environment. It has been proved that the zirconium FPR in a saliva and increased temperatures subject the low thermal degradation (LTD), which significantly affected by the cyclic loads during the tooth contacts and thermo-mechanical treatment (performed with numerical machines in the CAD/CAM technology) in dental technology laboratory [1-6,9]. Reductions of susceptibility to LTD can be achieved by the appropriate choice of the stabilizer and its homogeneous dispersion in the material matrix. A factor that significantly influences to the deterioration of  $ZrO_2$  FPR performance is porosity. Pores allow to intergranular penetration by moisture. Accumulated liquid generates tension, which may give rise to uncontrolled martensitic transformation [2,3]. It is also important to abide strictly ceramic blocks manufacturing process, which are processed to prostheses, and especially particular control of the grain size during the heat treatment. There is a range of critical grain size above which the spontaneous martensitic transformation occurs [2,3,10].

The main objective of the realized study was the evaluation of  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  dopants effect and ceramic powders synthesis process to the thermal stability of  $ZrO_2$ . Powders were prepared by sol-gel method which, allow to obtain in economical way highly homogeneous products with well-defined chemical composition [11-13].

## Materials and methods

### Sol-gel synthesis

The zirconium powders was prepared by sol-gel method using 70% zirconium n-propoxide solution in 1-propanol ( $Zr(OPr)_4$ ) (SIGMAALDRICH). As a catalyst nitric acid (65% POCH) was used. Rest of reagents were: as a solvent 2-propanol (POCH), oxide precursors was 0.5 M solutions of  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (SIGMA ALDRICH) and  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (SIGMA ALDRICH) diluted in 2-propanol ( $Mg(NO_3)_2PrOH$  and  $Y(NO_3)_3PrOH$ ) and deionized water. Process parameters were chosen based on scientific data [14-18]. Reaction was conducted in ambient conditions without a inert gas atmosphere. Firstly to the reaction vessel  $Zr(OPr)_4$  was added, after stabilization speed of magnetic stirrer (CAT ECM 6) nitric acid and 2-propanol was added. When the clear transparent solution was obtained precursor solutions was added. Next deionized water was added. After 15 minutes of stirring in entire volume homogeneous, transparent, white gel was obtained, which subsequently was mechanically fragmented. According to the procedure described above three types of powders with different molar ratio of  $MgO$  were prepared. Chemical composition of powders is shown in TABLE 1. Molar ratios:  $Zr(OPr)_4$ :  $HNO_3$ : 2-propanol :  $H_2O$  were 1:1:5:2.5. In the block diagram (FIG. 1) the successive stages of laboratory work is shown.

**TABELA 1. Skład chemiczny badanych proszków.**  
**TABLE 1. Chemical composition of powders.**

Proszek / Powder		1	2	3
Skład Composition [% mol]	ZrO <sub>2</sub>	96	94	92
	MgO	2	4	6
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	2

Do naczynia reakcyjnego wprowadzano propanolan cyrkonu, a po ustabilizowaniu się obrotów mieszadła magnetycznego (CAT ECM 6), dodawano kwas azotowy oraz 2-propanol. Po uzyskaniu klarownego roztworu dodawano kolejno roztwory heksahydratu azotanu itru oraz heksahydratu azotanu magnezu. Następnie do zlewki dodawano wodę destylowaną. Po 15 minutach mieszania uzyskano jednorodny, transparentny, biały żel, który w dalszej kolejności rozdrobnił mechanicznie. Według opisanej procedury sporządzono trzy rodzaje proszków różniących się stężeniem molowym MgO. Wykorzystane w badaniach składy proszków przedstawiono w TABELI 1. Stosunki molowe Zr(OPr)<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : 2-propanol : H<sub>2</sub>O wyniosły 1:1:5:2.5. Na schemacie blokowym (RYS. 1.) przedstawiono kolejne etapy prac laboratoryjnych.

#### Przygotowanie proszku i suszenie

Rozdrobnił mechanicznie żele poddawano procesowi suszenia w temperaturze  $T = 338\text{ K}$  przez okres  $t = 24\text{ h}$  w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza (BINDER FED). W dalszej kolejności proszki przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałości HNO<sub>3</sub>. Placki filtracyjne suszono w temperaturze pokojowej przez okres 10 dni. Tak wysuszone próbki rozcierano następnie ręcznie w moździerzu.

#### Badania stabilności termicznej

Dla oceny stabilności termicznej otrzymanych materiałów wykorzystano derywatograf MOM Q-1500 D. Analizę prowadzono w następujących warunkach:

- atmosfera pieca – statyczne powietrze,
- temperatura końcowa –  $T = 1123\text{ K}$ ,
- szybkość nagrzewania –  $q = 0,17\text{ Ks}^{-1}$ ,
- czułość wagi (TG) – 500 mg,
- substancja odniesienia – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

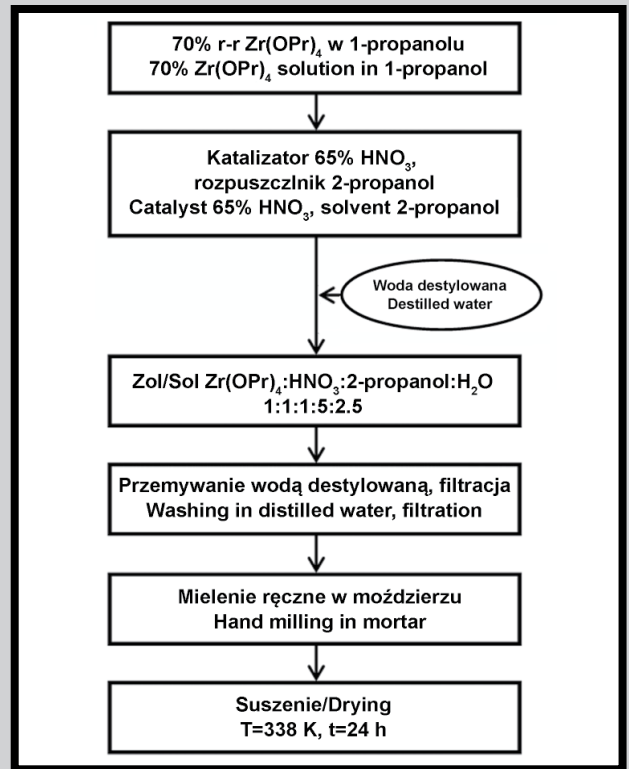
## Wyniki i dyskusja

#### Synteza zol-żel

W trakcie prowadzenia syntezy sprawdzono kilka wariantów kolejności dodawania reagentów do naczynia reakcyjnego. Określono również wpływ stosunków molowych na strukturę żelu. Najbardziej jednolite, transparentne żele o białej barwie otrzymano w wyniku dodawania poszczególnych składników w następującej kolejności: Zr(OPr)<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + 2-propanol + Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PrOH + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PrOH + woda destylowana (TABELA 2). Czynnikiem, który wymagał ścisłej kontroli była lepkość mieszaniny reakcyjnej.

#### Przygotowanie proszku i suszenie

Na podstawie danych literaturowych dobrano temperaturę suszenia żelu  $T_s = 373\text{ K}$  [15]. Informacje zawarte w publikacji dotyczyły cienkich warstw naniesionych metodą wirową na powierzchnię szklanego dysku o średnicy 250 mm. Autorzy podają jedną godzinę jako czas wystarczający do całkowitego wysuszenia warstwy. Ze względu na większą objętość materiału w pracach własnych czas przebywania w suszarce zwiększono do ośmiu godzin. W wyniku suszenia przy zadanych parametrach otrzymano zróżnicowane wyniki odbiegające od oczekiwań.



**RYS. 1. Otrzymywanie zmodyfikowanych proszków ZrO<sub>2</sub>.**

**FIG. 1. Preparation scheme used for obtaining modified ZrO<sub>2</sub> powders.**

#### Powder preparation and drying

Mechanically fragmented gels were dried at  $T = 338\text{ K}$  for  $t = 24\text{ h}$  in forced-air dryer (BINDER FED). In next step powders were washed with deionized water to remove remains of nitric acid. Filtration cakes were dried in ambient temperature for 10 days. Dried samples were grinded manually in porcelain mortar.

#### Thermal stability investigation

For the evaluation of the thermal stability of the materials MOM Q-1500 D derivatograph was used. The analysis was conducted under following conditions:

- furnace atmosphere - static air,
- final temperature -  $T = 1123\text{ K}$ ,
- heating rate -  $q = 0.17\text{ Ks}^{-1}$ ,
- sensitivity of the balance (TG) – 500 mg,
- reference substance – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Results and Discussion

#### Sol-gel synthesis

In the course of synthesis several variants of reagent addition to the reaction vessel were tested. Also influence of molar ratios to the gel structure was specified. The most homogeneous, transparent white gels were obtained by adding the reactants in following order: Zr(OPr)<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + 2-propanol + Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PrOH + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PrOH + deionized water (TABLE 2). Factor, which required strict control, was the mixture viscosity.

#### Powder preparation and drying

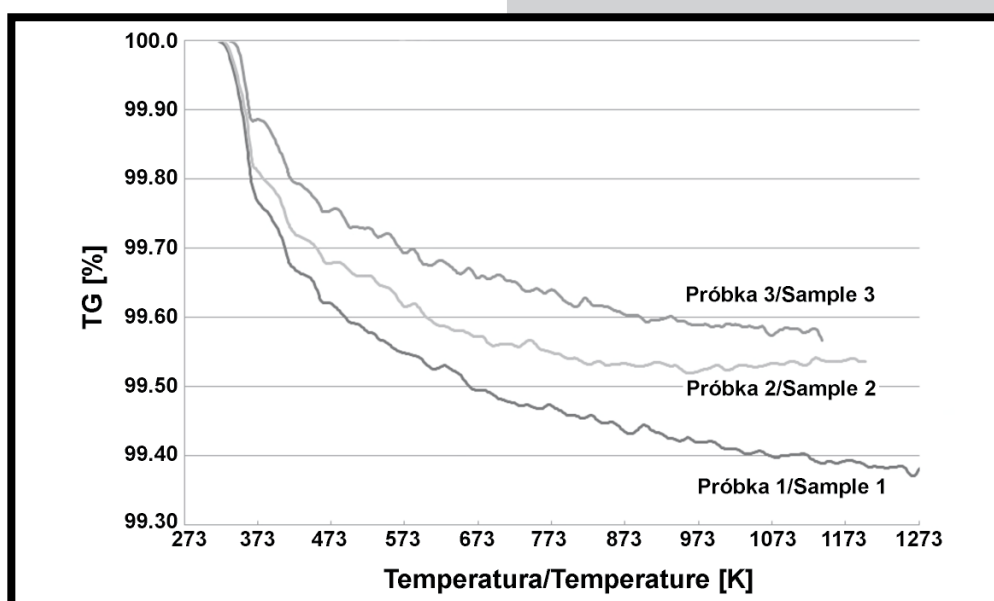
Based on scientific data the gel drying temperature was chosen  $T_s = 373\text{ K}$  [15]. Information concerned the deposition of thin films with spin coating method to the surface of glass disc with 250 mm diameter. The authors indicate that one-hour period of time sufficient to dry the layer.

TABELA 2. Parametry procesu syntezy badanych proszków.  
TABLE 2. Evaluated powders synthesis process parameters.

Reakcja Reaction	Czas Time [min]	Punkt żelowania Gelation point [min]	Ogrzewanie Heating [323 K]	Stosunek Zr(OPr) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O Ratio Zr(OPr) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O	Struktura żelu Gel structure
1	100	100	-	1:5	niejednorodna / inhomogeneous
2	28	28	-	1:5	niejednorodna / inhomogeneous
3	36	25	-	1:5	niejednorodna / inhomogeneous
4	20	15	-	1:5	niejednorodna / inhomogeneous
5	35	30	-	1:5	niejednorodna / inhomogeneous
6	32	29	-	1:1.25	niejednorodna / inhomogeneous
7	30	25	-	1:1.25	niejednorodna / inhomogeneous
8	30	26	-	1:1.25	niejednorodna / inhomogeneous
9	43	30	-	1:1.25	niejednorodna / inhomogeneous
10	28	25	-	1:2.5	jednolita / homogeneous
11	25	23	Tak/Yes	1:2.5	jednolita / homogeneous
12	24	21	Tak/Yes	1:2.5	jednolita / homogeneous
13	25	23	Tak/Yes	1:2.5	jednolita / homogeneous

TABELA 3. Wpływ temperatury i czasu suszenia na strukturę próbki.  
TABLE 3. Effect of temperature and drying time on the sample structure.

Reakcja Reaction	Czas Time [min]	Temperatura Temperature [K]	Struktura Structure	Barwa Color
1	480	373	pył / powder	biała / white
2	480	373	drobne kryształy / minor crystals	biała / white
3	480	373	drobne kryształy / minor crystals	kremowa / cream
4	480	373	drobne kryształy / minor crystals	żółta / yellow
5	480	373	pył / powder	szara / gray
6	420	373	pył / powder	jasnoszara / lightly gray
7	420	373	drobne kryształy / minor crystals	kremowa / cream
8	360	373	pył / powder	czarna / black
9	360	373	pył / powder	szara / gray
10	60	373	pył / powder	szara / gray
11	60	373	aglomeraty / agglomerate	biała / white
12	60	363	aglomeraty / agglomerate	biała / white
13	1440	338	aglomeraty / agglomerate	biała / white



RYS. 2. Krzywe TG: próbka 1 (4% MgO), próbka 2 (2% MgO), próbka 3 (6% MgO).  
FIG. 2. TG curves: sample 1 (4% MgO), sample 2 (2% MgO), sample 3 (6% MgO).

Analizując kolejne źródło literaturowe [16] i ściśle kontrolując strukturę materiału w trakcie suszenia (krok czasowy 15 min.) dobrano optymalne parametry. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w TABELI 3.

Wysuszone proszki przemyto trzykrotnie wodą destyloowaną oraz sączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano trzy jednolite placki filtracyjne.

### Badania stabilności termicznej

Wyniki badań stabilności termicznej wytworzonych proszków przedstawiono na RYS. 2.

Na podstawie analizy krzywych TG można stwierdzić nieznaczny ubytek masy badanych próbek: próbka 1 – 0.62%, próbka 2 – 0.46%, próbka 3 – 0.44%. W przypadku próbki 1 w zakresie wyższych temperatur można zauważyć większą tendencję spadkową masy. Niemniej w badanym zakresie temperatur nie ma zmian świadczących o dehydratacji.

### Wnioski

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczące przydatności metody zol-żel do wytwarzania proszku  $ZrO_2$  modyfikowanego  $MgO$  oraz  $Y_2O_3$  z przeznaczeniem do zastosowań w protetyce stomatologicznej. Przeprowadzona analiza termogravimetryczna potwierdziła brak w składzie chemicznym przygotowanych proszków wodorotlenku cyrkonu. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają celowość zastosowania metody zol-żel do wytwarzania biomateriałów ceramicznych.

### Podziękowania

*Autorzy pragną podziękować dr inż. Tomaszowi Radko z Katedry Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach za pomoc w interpretacji uzyskanych wyników. Koszty badań zostały pokryte ze środków własnych Katedry Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych.*

Due to the larger volume of the dried material in our work drying time was increased to eight hours. Results of drying with given parameters differ from expectations. Analysis of another data and strict control of material structure during drying allow to choose optimal parameters [16]. Results are shown in TABLE 3.

Dried powders were three times washed with deionized water under low-pressure. Three homogeneous filtration cakes were obtained.

### Thermal stability investigation

The results of thermal stability of prepared powders are shown in FIG. 2.

Based on the TG curves it can be observed a slight loss of mass of the samples: 1 – 0.62%, 2 – 0.46% and 3 – 0.44%. In the case of sample 1 in the higher range of temperatures there is a tendency of higher mass decrease. However, in a considered range of temperatures there is no change in mass due to dehydration.

### Conclusions

In the paper preliminary results of suitability of the sol-gel process for the production of modified with  $MgO$  and  $Y_2O_3$  zirconium oxide powder which may be intended for prosthetic dentistry are presented. Thermogravimetric analysis of prepared powders confirmed the absence of zirconium hydroxide in the powders. Obtained results confirm the usefulness of the sol-gel process for the manufacturing of ceramic biomaterials.

### Podziękowania

*The authors would like to thank Dr.-Ing. Tomasz Radko from the Department of Inorganic Chemistry, Analytical Chemistry and Electrochemistry, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology for their help in the interpretation of the obtained results. Research costs were covered by the own Department of Biomaterials and Medical Devices Engineering.*

### Piśmiennictwo

- [1] Abraham G., Seena P.T.: Thermal studies on zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110 (2012) 1037-1041.
- [2] Piconi C., Maccauro G.: Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 20 (1999) 1-25.
- [3] Chevalier J., Gremillard L., Vikar A.V., Clarke D.R.: The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of American Ceramic Society* 92 (9) (2009) 1901-1920.
- [4] Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.: Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of American Ceramic Society* 83 (3) (2000) 461-487.
- [5] Kelly J.R., Denry I.: Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials* 24 (2008) 289-298.
- [6] Zarone Z., Russo S., Sorrentino R.: From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dental Materials* 27 (2011) 83-96.
- [7] Lugh V., Sergio V.: Low temperature degradation – aging of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials* 26 (2010) 807-820.
- [8] Lebrun N., Perrot P.: The Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology 11 (E3) (2010) 87-109.
- [9] ISO 13356: 2008, Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
- [10] Chevalier J.: What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 27 (2006) 535-543.

### References

- [11] Denry I., Kelly J.R.: State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials* 24 (2008) 299-307.
- [12] Sakka S.: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Vol. 1 – Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers Springer New York 2004.
- [13] Corriu R., Trong Anh N.: *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials* Wiley 2009.
- [14] Segel D.: Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry* 7 (8) (1997) 1297-1305.
- [15] Diaz-Parralejo A., Macias-Garcia A., Sanchez-Gonzales J., Rñgeles Diaz-Diez M., Cuerda-Correa E.M.: A novel strategy for the preparation of yttria-stabilized zirconia powders: Deposition and scratching of thin films obtained by the sol-gel method. *Journal of Non Crystal Solids* 357 (2011) 1090-1095.
- [16] Changrong X., Huaqiang C., Hong W., Pinghua Y., Guangyao M., Dingkun P.: Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide. *Journal of Membrane Science* 162 (1-2) (1999) 181-188.
- [17] Viazzi C., Deboni A., Ferreira J.Z., Bonino J.P., Ansart F.: Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sciences* 8 (9) (2006) 1023-1028.
- [18] Bansal N.P.: Sol-Gel synthesis of  $MgO-SiO_2$  glass compositions having stable liquid-liquid immiscibility, 89<sup>th</sup> Annual meeting and Exposition of the American Ceramic Society Pittsburgh, Pennsylvania April 26-30, 1987.