خواص مکانیکی زیرکونیای پایدار شده با سریم به روش سل ژل برای کاربرد دندانی

فاطمه حشمتی*، سید رضا سالاریان

دانشگاه غیر انتفاعی مازیار رویان



مهندس فاطمه حشمتی، نویسنده اول مقاله، پژوهشگاه مواد و انرژی

* MFheshmati95@yahoo.com

چکیده: زیرکونیای پایدار شده با سریم بواسطه‌ی خواص بی نظیری مانند محدوده وسیع فاز تتراگونال، تجزیه پذیری کمتر در محیط مرطوب مانند دهان، زیست سازگاری، شید رنگی مطلوب و خواص مکانیکی مناسب (چقرمگی شکست بالا) بسیار مورد توجه بوده و سبب گسترش استفاده از آن در پزشکی و دندانپزشکی بخصوص در مواد دندانی گردیده است. در این پژوهش پودرنانومتری زیرکونیای تثبیت شده با سریم، به روش سل ژل تهیه و خواص آن مورد ارزیابی های مکانیکی از قبیل استحکام فشاری و خمشی دانسیته چقرمگی شکست و سختی ویکرز قرار می‌گیرد. در ابتدا مقادیری از اکسی کلراید زیرکونیوم $ZrOCl_2.H_2O$ و نیترات سریم $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ با استفاده از HCl و آب (به عنوان حلال)، به pH ۳/۵ رسانده و سپس به روش سل ژل تهیه شد خشک گردید و کلسینه شد و سپس در دماهای مختلف زینتر شد و مورد آنالیزهای مختلف قرار گرفت [۴].

کلمات کلیدی: زیرکونیا، زیرکونیای پایدارشده با سریم، خواص مکانیکی، نانوپودر زیرکونیا، مواد دندانی.

۱- مقدمه

پس از سال‌ها استفاده ی اثربخش از این ماده به منظور ساخت روکش‌ها و بریج‌ها و با استناد به ویژگی‌های مکانیکی قابل تامل این ماده، محققین به بررسی امکان استفاده از آن برای ساخت سایر قطعات مورد استفاده در دندانپزشکی روی آوردند که نتیجه‌ی آن ساخت آباتمنت‌هایی از جنس زیرکونیا بود. خواص مکانیکی زیر کونیا به ریز ساختار نیمه پایدار ریز دانه آن مرتبط می‌باشد. با کاهش اندازه دانه‌های زیرکونیا پایدار شده با نیترات سریم به محدوده‌ی نانومتر مجموعه خواص این ترکیب از جمله استحکام، چقرمگی، پایداری فازی و... بهبود می‌یابد.

دمای زینتر شدن زیرکونیای نانوکریستال ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد کمتر از زیرکونیای میکروکریستال است. بدیهی است که هرچه دمای زینتر کردن زیرکونیا کمتر باشد اندازه‌ی میدان تنش‌های کششی باقی مانده در قطعه سرامیکی کمتر خواهد بود که موجب کاهش تمایل زیرکونیا به تبدیلات فازی خواهد شد در نتیجه خواص آن حفظ می‌گردد. و بدین ترتیب از مشکل خواص مکانیکی در اثر عدم پایداری فازی در محیطهای مرطوب دهان که سرامیک‌های زیرکونیایی با آن روبرو بوده‌اند بطور قابل ملاحظه‌ای کاسته می‌گردد [۳،۲،۱].

۲- فعالیت‌های تجربی

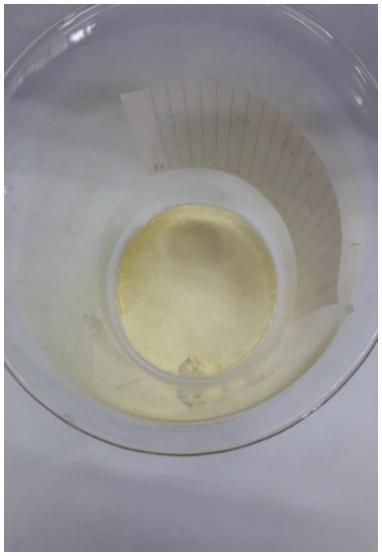
۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز زیرکونیا تثبیت شده با سریم و روش ساخت

ماده آغاز گر در سنتز زیرکونیا در پژوهش پیش رو اکسی کلراید زیرکونیوم هیدراته می‌باشد که از برند مرک آلمان تهیه شده است و از سریم نیترات هیدراته برند مرک آلمان برای تثبیت پایداری تتراگونال زیرکونیا مورد استفاده قرار گرفت [۴]. در ابتدا ۵۰ سی سی آب مقطر را بوسیله HCl به pH ۳/۵ می‌رسانیم و سپس مقدار ۱/۵۳ گرم از پودر زیرکونیوم اکسی کلراید اوکتا هیدراته را داخل آن میریزیم و آن را بر روی هیترر استیرر با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

می‌دهیم. پس از ۲۴ ساعت مقدار ۰.۶۵ گرم از ماده سریم نیترات هگزا هیدراته داخل سل شفاف ذکر شده می‌ریزیم و دوباره بر روی هیتر استیرر با دمای ۵۰ درجه قرار می‌دهیم و دوباره ۲۴ ساعت زمان می‌دهیم تا ماده بخوبی درون محلول حل شود. در این پژوهش برای آنالیزهای ذکر شده احتیاج به تهیه ۳ نمونه داریم.



شکل ۱- تصویری از ژل زیرکونیا پایدار شده با سریم

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آزمون تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD)

برای بررسی میزان بلورینگی ساختار و نیز فاز بلورینه تشکیل شده آزمایش تفرق اشعه‌ی ایکس انجام می‌شود. در عین حال برای مشخصه یابی دقیق نانو ذرات مورد سنتز قرار گرفته، و تایید وجود فاز کریستالی ZrO_2 و تثبیت سریم از این آزمون برای ۳ نمونه استفاده شد.

نمونه ۱: زیرکونیا پایدار شده با سریم در حالت خشک شده در ۵۰°C

نمونه ۲: پودر زیرکونیا پایدار شده با سریم پس از کلسینه شدن در کوره ۱۵۵۰°C

نمونه ۳: پودر زیرکونیا پایدار شده با سریم پس از زینتر در کوره دردمای ۱۶۳۰°C

ارزیابی تفرق اشعه‌ی ایکس با دستگاه siemens D500 تحت ولتاژ۳۰کیلوولت و جریان ۲۵میلی آمپر در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام پذیرفت. در تمام آنالیزهای پراش پرتو ایکس از طول موج 1.54040A استفاده شد.

بررسی الگوی پراش بدست آمده با استفاده از نرم افزار Xpert انجام شده است. با مقایسه کارت‌های استاندارد ۱۲۸۲-۷۱ و ۰۲۷۱-۲۸ به نظر می‌رسد اکسید زیرکونیوم و سریم زیرکونیوم اکساید در زوایای مختلفی پیک داده‌اند. علت حضور نظم کوتاه دامنه می‌توان به حضور گروه‌های زیرکونیوم ربط داد که ۱۶ پیوند آبی دارد که در آنها تراکم بصورت تصادفی رخ می‌دهد و از کریستالی و متبلور شدن جلوگیری می‌کند [۷] در واقع مکانیزم واکنش تراکمی منجر به وجود آمدن آرایش با نظم کوتاه دامنه می‌شود[۸].

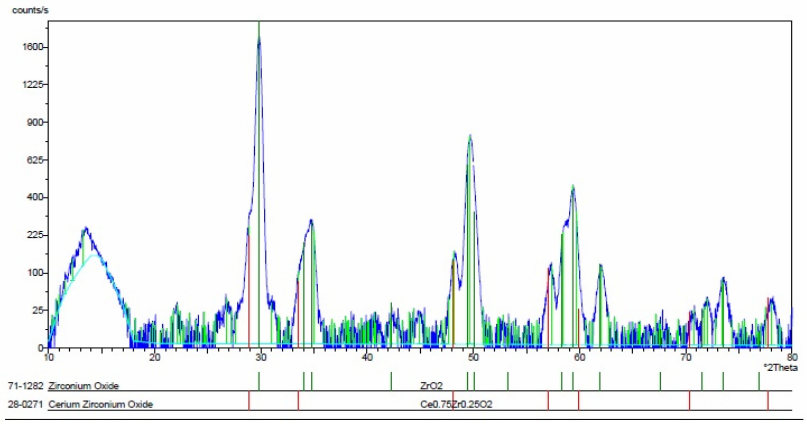
زمانی که ژل خشک شده در دماهای بالا کلسینه می‌شود پل‌های هیدروکسید بین اتم‌های زیرکونیوم تغییر شکل داده و دگرگون می‌شود که منجر به متبلور شدن در نتیجه کریستالی شدن سیستم می‌گردد[۷].

این مسئله از الگوی پراش پودر، از زمانی که در کوره قابل برنامه ریزی قرار می‌گیرد، تا زمانی که در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار بگیرد در شکل (۳) نشان داده شده است[۴].

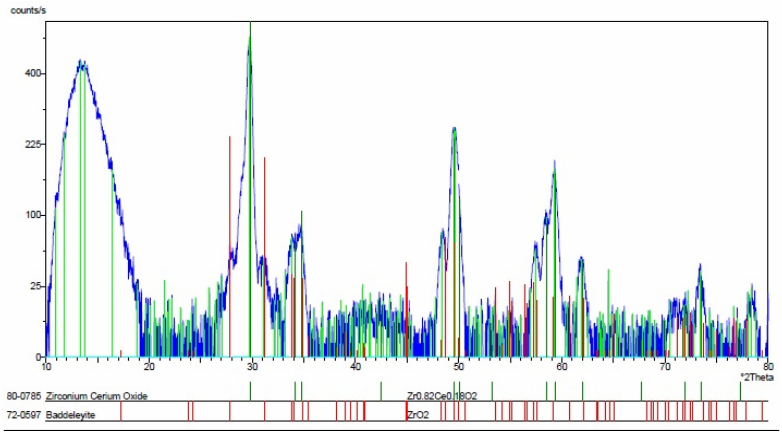
از شکل ۲ ملاحظه می‌شود که فاز موجود در نمونه شماره ۱، فازهای موجود زیرکونیوم سریم اکساید و زیرکونیا است که دراین حالت زیرکونیا در حالت تتراگونال و مقداری مونوکلینیک قرار دارد. طبق پژوهش‌های پیشین دوتایی شدن پیک‌ها در زوایایی از الگوی پراش حضور فاز تتراگونال زیرکونیا را تایید می‌کند[۹و ۱۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

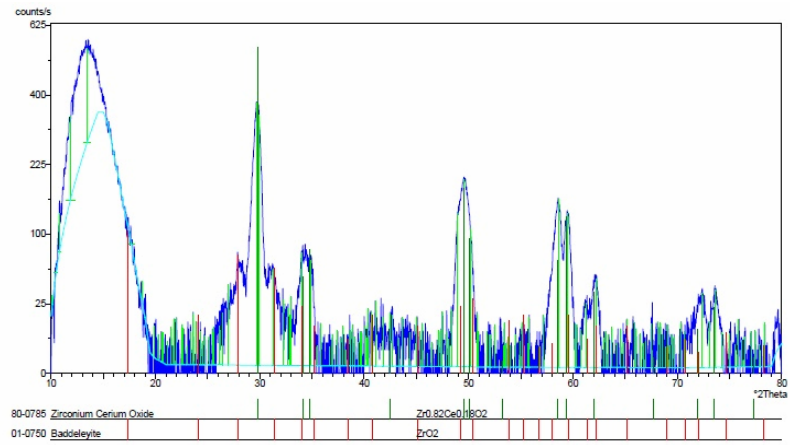


شکل ۲- نمونه‌ی ۱: ژل خشک شده در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد[۴].



شکل ۳- نمونه‌ی ۲: زیرکونیای پایدارشده با سریم در دمای ۱۵۵۰درجه سانتیگراد[۴].

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس کلسینه شده دردمای ۱۶۳۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۶ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمونه‌ی ۳: زیرکونیای پایدار شده با سریم در دمای ۱۶۳۰درجه سانتیگراد[۴]

از مقایسه این نمودارها شکل ۳ مشخص می‌شود که پیک‌ها تیز شده‌اند و همانند شکل ۳ فاز زیرکونیا و زیرکونیوم و سریم اکساید قابل مشاهده است[۴]. در شکل ۳ چون دمای کلسینه کردن کمتر از شکل ۴ می‌باشد، شدت پیک‌ها کمتر است و می‌توان نتیجه گرفت این نمونه از میزان بلورینگی کمتری نسبت به نمونه کلسینه شده در ۱۶۳۰ درجه برخوردار است[۴].

طبق پژوهش های [۵،۱۰،۱۱،۹،۱۲ و ۱۳] در این پژوهش نمی‌توانیم از این عامل به عنوان تنها عامل تثبیت کننده فاز تتراگونال یاد کنیم زیرا طبق این نظریه چنانچه اندازه کریستالیت‌های پودر کمتر از ۳۰ نانومتر باشد فاز تتراگونال پایدار است و با افزایش

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

اندازه کریستالیت‌های تولید شده به بیشتر از ۳۰ نـانومتر بـه عنـوان مثـال در اثـر افـزایش دمـا در عملیـات حرارتـی در همـه‌ی پژوهش‌های مذکور فاز مونو کلینیک جوانه زده و بسته به افزایش دمای عملیـات حرارتـی فـاز غالـب در پـودرهـای تولیـد شـده می‌باشد[۴].

۳-۲- آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

برای این منظور نمونه‌ها در دستگاه Phenom – ProX ساخت کشور هلند تحت اتمسفر گاز آرگون قـرار داده شـد و تحـت ولتـاژ بالای موجود در دستگاه اتم‌های آرگون یونیزه شده و شتاب گرفته به سطح بالایی طلای دسـتگاه برخـورد کردنـد و پوشـشی از ذرات طلا را بر روی ساختارها ایجاد کردند (sputter coating). سپس نمونه‌هـای پوشـش داده شـده، در دسـتگاه میکروسـکوپی الکترونی قرار گرفته و در ولتاژ ۱۵ کیلو ولت برای ایجاد اشعه‌ی الکترونی عکس‌هایی از نمونـه بـرای بررسـی مورفولـوژی مـورد ارزیابی قرار گرفتند[۴].

توان تصویربرداری 15Kv

بزرگنمایی اپتیکی ۱۳۰–۲۰ برابر

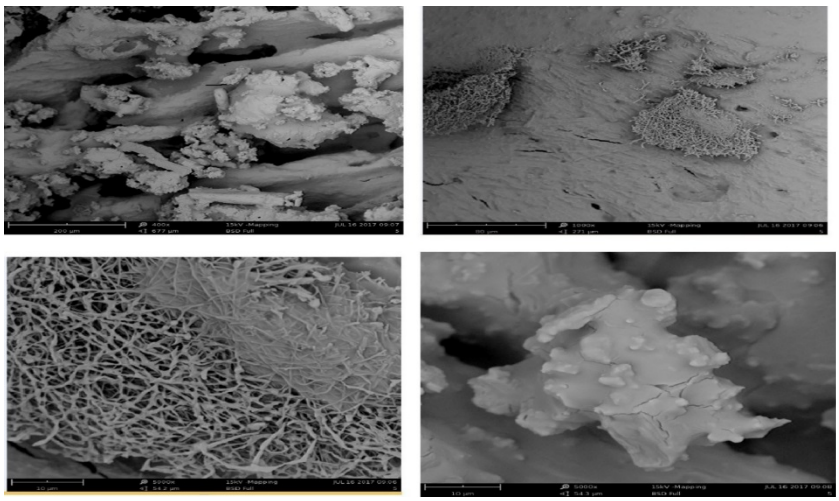
بزرگنمایی الکترونی ۱۱۰۰۰۰–۳۰۰ برابر

۳ نمونه جهت ارزیابی به آزمایشگاه ارسال شدند:

جدول ۱– نمونه‌های مورد بررسی در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

نمونه های مورد بررسی در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی		
ردیف	دما(°c)	وضعیت
نمونه اول	۵۰ درجه سانتیگراد	ژل خشک شده زیرکونیا حاوی سریم
نمونه دوم	۱۵۵۰ درجه سانتیگراد	پودر زیرکونیا حاوی سریم کلسینه شده
نمونه سوم	۱۶۳۰ درجه سانتیگراد	پودر زیرکونیا حاوی سریم زینتر شده

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرحاصل از عملیات خشک کردن ژل در ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کلسینه شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد به مـدت ۲۴ سـاعت در شکل ۶ آورده شده است[۴].

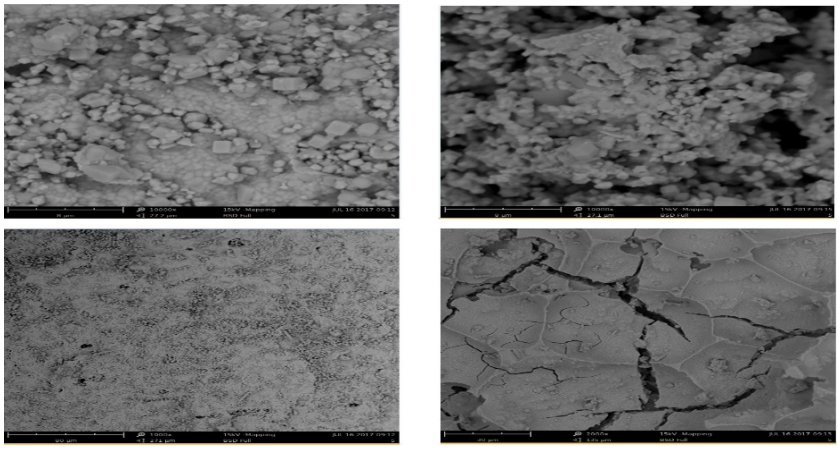


شکل ۵– تصاویر SEM با بزرگ نمایی‌های متفاوت برای نمونه ژل خشک شده در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد[۴].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

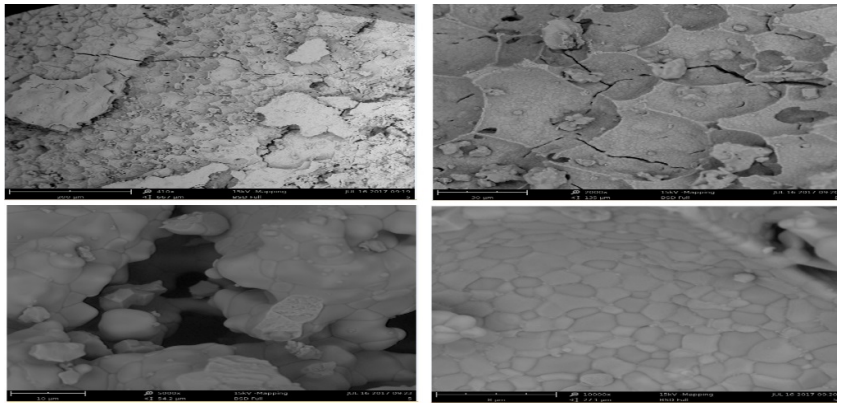
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

همانطور که از ۵ مشاهده می‌شود مورفولوژی نانو ذرات سنتز شده دارای توزیع و پراکندگی یکسان می‌باشد. ژلی که در اثر واکنش تراکمی تشکیل می‌شود عموما از ذرات کروی سل تشکیل شده است که بصورت توده‌های حجیم در آمده است. در اثر خشک شدن در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد آگلومره‌هایی تشکیل شده‌اند که استحکام کمی داشته و به راحتی تغییر شکل می‌دهند.



شکل ۶- تصاویر SEM با بزرگ نمایی‌های متفاوت مربوط به نمونه پودر کلسینه شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد[۴].

همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود در اثر کلسینه کردن نانو ذرات آگلومره‌ها کریستالی شده‌اند و شکل آنها از حالت رشته‌ای به کروی تغییر شکل یافته است و به صورت مجزاتری نسبت به شکل ۵ مشاهده می‌گردند. این درحالیست که میزان تخلخل‌های بین ذرات هم در اثر کلسینه شدن در دمای ۱۵۵۰ درجه کاهش یافته است.



شکل ۷- تصاویر SEM در بزرگ نمایی‌های متفاوت برای پودر کلسینه شده در دمای ۱۶۳۰ درجه سانتیگراد[۴].

از شکل ۷ در می‌یابیم که با افزایش دمای کلسینه کردن از ۱۵۵۰ درجه به ۱۶۳۰ درجه میزان آگلومرشدن بین ذرات افزایش یافته و میزان تخلخل نیز نسبت به شکل ۶ کاهش یافته است. شکل ذرات تقریبا بصورت کروی قابل مشاهده است ذرات پودر نانومتری زیرکونیای پایدار شده با سریم به روش سل ژل توده‌هایی با اندازه تقریبی ۵۰۰ نانومتر و کمتر تشکیل داده‌اند مشابه چنین رخدادی در اکثر پژوهش‌های انجام گرفته جهت سنتز پودر زیرکونیای پایدار شده به روش شیمی تر از جمله روش سل ژل نظیر کار پژوهشی دیازا و پارالجو و همکاران[۱۵] نیز مشاهده شده است[۱۴،۶،۱۶].

۳-۳- بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت زیرکونیا پایدار شده با سریم

۳-۳-۱- دانسیته

جدول زیر نشان‌دهنده دانسیته نسبی نمونه‌های مختلف کامپوزیت زیرکونیا پایدار شده با سریم که بعد از سینترینگ در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۳۰ و ۱۶۶۰و درجه سانتیگراد توسط سینترینگ کوره‌های الکتریکی مورد بررسی قرار گرفتند. در دمای ۱۶۶۰ درجه سانتیگراد دانسیته بیشتری داریم که از تخلخل کمتری خبر می‌دهد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

جدول ۲-دانسیته زیرکونیا پایدار شده با سریم سینتر شده با کوره‌های الکتریکی در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۳۰، ۱۶۶۰درجه‌ی سانتیگراد

ترکیب کامپوزیت	دانسیته (ρ)	دما(°c)
Zr-Cr-1550	3.897	1550
Zr-Ce-1630	4.7114	1630
Zr-Ce-1660	4.9001	1660

در پژوهشی دیگر محققان دانشگاه آمستردام-نوترلند در دمای ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و در مدت زمان‌های دو تا ۲۴ ساعت به دانسیته‌ای بیشتر از این مقدار دست یافتند[۱۸].

۳-۳-۲- استحکام خمشی

جدول زیر استحکام خمشی برای نمونه زیرکونیا پایدار شده با سریم سینتر شده در کوره های الکتریکی در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۳۰ و ۱۶۶۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.

جدول ۳- استحکام خمشی قطعه‌ی زیرکونیا پایدار شده با سریم سینتر شده در دماهای مختلف توسط کوره‌های الکتریکی

ترکیب کامپوزیت	دما(°c)	استحکام خمشی(Mpa)
Zr-Ce-1660	1660	9.3063
Zr-Ce-1630	1630	2.8025
Zr-Ce-1550	1550	0.2653

در پژوهشی دیگر لوییس فلیپ و همکارانش از ترکیب ایتریا و زیرکونیا به استحکام خمشی قابل قبولی دست یافتند[۱۹].

۳-۳-۳- استحکام فشاری

برای استحکام فشاری سه نمونه در دماهای مختلف ۱۶۶۰،۱۶۳۰،۱۵۵۰ درجه ی سانتیگراد در نظر گرفته شد. و در کوره های الکتریکی سینتر شد. نتایج در جدول و نمودار زیر قابل مشاهده است.

جدول ۴- استحکام فشاری زیرکونیا پایدار شده با سریم سینتر شده با کوره‌های الکتریکی در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۳۰ و ۱۶۶۰ درجه‌ی سانتیگراد

ترکیب کامپوزیت	دما(°c)	استحکام فشاری (Mpa)
Zr-Ce-1660	1660	727.13
Zr-Ce-1630	1630	328.07
Zr-Ce-1550	1550	207.03

همانطور که از جدول۴ پیداست، در دمای ۱۶۶۰ درجه‌ی سانتیگراد تغییرات چشمگیری حاصل شد. در دماهای بالاتر استحکام بالاتر می‌رود تا جایی که به بیشینه مقدار استحکام خواهیم رسید.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]

۴- نتیجه‌گیری

زیرکونیای پایدار شده با سریم با اندازه کریستالیت تقریبی ۲۳ نانومتر تولید شد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که همه‌ی نمونه‌های کامپوزیت‌های حاوی زیرکونیا پایدار شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۹۵٪ دانسیته تئوری دست پیدا کرده است. پودر زیرکونیای پایدار شده با سریم در این پژوهش بصورت نانوکریستالی در طی مراحل کلسینه کردن باقی ماند.

با اضافه کردن سریم به عنوان پایدار ساز و کلسینه کردن آن در دماهای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد ساختار عمدتا تتراگونال با مقادیری از فاز مونوکلینیک می‌باشد که با افزایش دما تا ۱۶۶۰ درجه سانتیگراد مقدار تتراگونال افزایش و مقدار مونوکلینیک به کمترین میزان خود رسید.

مراجع

[1] Reinhan, T.J., "decnlenical material collect", Vol.4, ceramics and ceramics ASM international, 1987.

[2] Adriana Savin, Mihail-Liviu Caraus, Vitalii Turchenko, Alina Bruma, Pierre-Antoine Dubos, Sylvie Malo, Tatiana E.Konstantinova, Valerii V.Burkhovetsky, "Manitoring Techniques of Cerium Stabilized Zirconia for Medical Prosthesis", applied sciences, 2015.

[3] http://www.pordentalmag.com/

[۴] عادله غلامعلی، "سنتز و مشخصه یابی نانو پودر زیرکونیای پایدار شده حاوی سریم مورد استفاده در دندان پزشکی"، پایان نامه دانشگاه مازیار رویان، شهریور ۱۳۹۶.

[5] Picquart, M., Lopez, T., Gomez, R., Torres, E., Moreno, A., Garcia, J., "Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia", Jou and of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 76, 2004.

[6] Yao, W., Tang, Z, Zhang, Z., Lu, S., "Preparation of 8 mol% yttria-stabilized zirconia by an oil flotation-assisted chemical coprecipitation route", Materials Letters, Vol 57, PP. 592.506, 2002.

[7] Bokhimi, X., Morals, A, Novaro, O Lopeez, T., Gomez R., Xiao TD., Strutt, P.R., "nonocrystlalline tetragonal zirconia stabilized with yttrium and hydroxys", Nanostructured materials, Vol. 12, pp. 593-596, 1999.

[8] Marinsek, M., Macek, J., Meden, T, "Starved Water hydrolysis of different precursors and its influence on the properties of precipitated zirconia", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, pp. 119-127, 2002.

[9] Garcia, J., Quintana, P., Aguilar, D.H. Lopez, D., Gomez, R., "Phase evolution of sol-gel CaO-ZrO_2, using sulfuric acid as hydrolysis catalyst", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 37, pp. 185-188, 2006.

[10] Ray, J.C., Pati, R.K., Pramanik, P., "Chemical Synthesis and structural characterization of noncrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized ziroconia(YSZ)", Journal of the European Ceranic Society, Vol.20, Pp. 1289 1295, 2000.

[11] Corina, A., Geiculescu, V., Rack, H.J., "Atomic-scale structure of water-based zirconia xerogels by X-ray diffraction", Journal Sol-Gel Science and Technology, Vol. 20, pp. 13—26, 2001.

[12] Crucean, E. and Rand, B., "Calcintion of zirconia gels", British ceramic transaction, Vol, 78, No. 3, pp. 58-64, 1979.

[13] Dayal, R. Gokhale, N. M. Sharma, S.C Ramjilal, Krishnan, R.,"Investigation of the in metastable tetragonal phase in yttria-doped zirconia powders prepared by a sol-gel technique" , British Ceramic Transactions, Vol. 91, pp. 45-47. 1992.

[14] Rijnten, H. Th., "Formation, Preparation and Properties of Hydrous Zirconia", Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, edited by: Linsen, B.G., Academic Press, London, p. 315, 1970.

[15] Diaz- Parralejo, A., macias-Garcia, A., Cuerda- correa, E.M., Caruso, R., "Influence of type of solvent on the textural evolution of yttria stabilized ziroconia powders obtained by the sol- gel method: characterization and study of the fractal dimension", Journal of non- crystalline solids, Vol. 351, pp.2115-2121, 2005.

[16] Quinelato, A.L., Longo, E., Perazolli, L. A., Varela, J. A., "effect of ceria content on the sintering of ZrO_2, based ceramics synthesized from a polymeric precursor", Journal of the European ceramic Society, Vol. 20, pp, 1077-1084.2000.

[17] Garvie, R. C., "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect", The Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, No. 4, pp. 1238-1243, 1965.

[18] Chen.C, "Zirconia-reinforced dental restorations", University of Amsterdam,The Netherlands. 2013.

[19] Luis.F, Gabriel.K.R, Vinicius.F, Marilia.P, Luiz.F, "Mechanical behavior of Yttria-stabilized tetragonal Zirconia polycrystal:Effects of different aging regimens", Original research prosthodontics, 2017.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.1.8]