

STRUKTURA SPIEKÓW OTRZYMANYCH Z NANOPROSZKÓW $ZrO_2 - Al_2O_3$ WYTWORZONYCH ZA POMOCĄ MIKROFALOWEJ SYNTEZY HYDROTHERMALNEJ

M. Małyś^{1,2*}, I. Koltsov¹, J. Mizeracki¹, W. Łojkowski¹

¹ Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa, Polska

² Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: m.malysa@labnano.pl

Streszczenie

W pracy analizowano morfologię nanoproszków: ZrO_2 oraz $ZrO_2-Al_2O_3$ o zawartości molowej Al_2O_3 od 5% do 20% wytworzonych metodą mikrofalowej syntezy hydrotermalnej (MHS). Analiza morfologii pozwoliła na wstępną ocenę skuteczności doboru parametrów spiekania, pozwalającego na uzyskanie gęstych spieków przy minimalnym rozroście ziaren w materiale. W pracy zmierzono powierzchnię właściwą (SS_{ABET}) cząstek i gęstość helową proszków po syntezie i po procesie kalcynacji, które w dalszej kolejności pozwoliły na wyznaczenie średniej wielkości cząstek. Na podstawie obrazów wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) określono wielkość ziaren po spiekaniu przy zastosowaniu różnych temperatur i czasów spiekania. Analizie poddano również obecność i kształt wydzieleni fazy $\alpha-Al_2O_3$. Zastosowana metoda spiekania dwustopniowego pozwoliła na obniżenie dotychczas stosowanej temperatury spiekania, co poskutkowało uzyskaniem spieków roztworu stałego ZrO_2-Al^{3+} oraz znacznym zahamowaniem rozrostu cząstek w procesie spiekania.

Słowa kluczowe: nanoproszki $ZrO_2-Al_2O_3$, rozmiar ziarna, spiekanie dwustopniowe, mikro i nanostruktura, mikrofalowa synteza hydrotermalna

1. Wprowadzenie

Dwutlenek cyrkonu (ZrO_2) jest ważnym i powszechnie stosowanym materiałem ze względu na interesujące możliwości modyfikacji jego cech jak i na unikalne cechy fizykochemiczne: doskonałe właściwości wytrzymałościowe, cieplne, elektryczne a także biokompatybilność, która umożliwia zastosowanie ceramiki na bazie ZrO_2 w ortopedii i stomatologii. [1-3] Różnorodne możliwości stosowania ZrO_2 od materiałów narzędziowych, przez części maszyn pracujących w trudnych warunkach środowiskowych aż po biomateriały powodują, że od dekad cieszy się on znacznym zainteresowaniem. [4] Dwutlenek cyrkonu jest związkiem polimorficznym, występującym w trzech odmianach alotropowych: jednoskośnej (m- ZrO_2), tetragonalnej (t- ZrO_2) i regularnej (c- ZrO_2). Pod kątem zastosowań szczególnie ważna jest faza tetragonalna. Stabilizacja fazy tetragonalnej jest kluczowym krokiem do otrzymania pożądanych właściwości w szerokim zakresie temperatur spiekania. Zwykle fazę t- ZrO_2 stabilizuje się poprzez domieszkę jonów ziem rzadkich (takich jak Y^{3+}) lub/i uzyskanie cząstek ZrO_2 poniżej 30 nm. [5] Wysoka wytrzymałość mechaniczna i odporność na kruche pękanie t- ZrO_2 jest związana z występowaniem zjawiska transformacji wzmacniającej. Metastabilna faza t- ZrO_2 na skutek propagacji pęknięcia w materiale ulega lokalnej przemianie w fazę m- ZrO_2 , co wiąże się z 3-5% wzrostem objętości. [6,7] Ogranicza to przemieszczanie i rozrost mikropęknięć w materiale.

W ciągu ostatnich 20 lat coraz większym zainteresowaniem badaczy cieszy się ceramika cyrkonowa o nanometrycznej wielkości ziarna. Nanoceramika ZrO_2 posiada lepsze właściwości elektryczne, termiczne, optyczne i mechaniczne niż jej konwencjonalne, mikrometryczne odpowiedniki. [8] W celu osiągnięcia jak najlepszych parametrów konieczne jest uzyskanie nanospieków (spieków, gdzie wielkość przynajmniej 50% ziaren jest mniejsza niż 100 nm) o jednorodnej strukturze.

W przypadku nanomateriałów odnotowuje się jednak znaczny rozrost ziarna w procesie spiekania, co wiąże się m.in. z procesami migracji granic ziaren. W celu uzyskania maksymalnych właściwości wytrzymałościowych kluczowy jest taki dobór warunków spiekania, żeby osiągnąć jak najmniejszy rozmiar ziaren przy jak największej gęstości spieków.

Wyniki badań projektu No.UMO-2013/11/D/ST8/03429 – „Sonata 6” realizowanego w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN potwierdziły, że możliwa jest stabilizacja fazy t- ZrO_2 przez dodatek Al_2O_3 w zakresie od 1% do 25% molowo i utworzenie roztworu stałego: $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$. Wyniki badań XRD potwierdziły obecność fazy t- ZrO_2 i śladowe ilości fazy m- ZrO_2 w proszkach. W zakresie 1% do 25% molowo nie stwierdzono obecności fazy Al. [9] Wiadomo natomiast, że roztwór stały ZrO_2-Al^{3+} powstaje tylko wtedy, kiedy dwutlenek cyrkonu pozostaje w fazie tetragonalnej. Zastosowanie jonów Al^{3+} zamiast jonów Y^{3+} do stabilizacji fazy tetragonalnej umożliwi wyeliminowanie obecnie stosowanego stabilizatora tańszym i bardziej dostępnym materiałem o lepszych parametrach wytrzymałościowych.

Po procesie wygrzewania do temperatury 1450°C z roztworu stałego wydziela się faza α -Al₂O₃ (bemit). Badania XRD zrealizowane w ramach projektu „Sonata 6” wskazały na obecność częściowo stabilizowanego t-ZrO₂, m-ZrO₂ oraz korundu α -Al₂O₃. [10]

Badane nanoproszki ZrO₂-Al₂O₃ w zakresie tworzenia roztworu stałego spiekano jednostopniowo oraz dwustopniowo. Dwustopniowe spiekanie stosowane w przypadku nanomateriałów powoduje znacząco mniejszy rozrost ziarna. Polega na wygrzaniu próbki do osiągnięcia temperatury spiekania T₁ i natychmiastowemu obniżeniu temperatury do wartości T₂. Dzięki zastosowaniu tej metody spiekanie zachodzi bez udziału lub z minimalnym udziałem migracji granic ziaren, co hamuje rozrost ziarna w materiale. [11,12] Dodatkowo, dwustopniowe spiekanie pozwala obniżyć temperaturę spiekania materiału, co jest korzystnym efektem pod względem ekonomiki procesu.

Celem niniejszej pracy jest analiza struktury spieków ZrO₂ - Al₂O₃ spiekanych swobodnie z zastosowaniem różnych parametrów procesu: temperatury i czasu spiekania. Prosta i tania metoda wytwarzania gęstych spieków o małej, nanometrycznej wielkości ziarna pozwoliłaby na uzyskanie dużego potencjału aplikacyjnego dla takiego materiału. Zastosowana w pracy analiza morfologii spiekanych nanoproszków z układu ZrO₂-Al₂O₃ pozwala na wstępną ocenę skuteczności zastosowanej metody spiekania.

2. Metodyka badań

2.1. Mikrofalowa synteza hydrotermalna

Mikrofalową syntezę hydrotermalną nanoproszków ZrO₂-Al₂O₃ przeprowadzono sposobem opisanym przez I. Malkę. [9] Wytworzono czysty nanoproszek ZrO₂ oraz nanoproszki kompozytowe ZrO₂-Al₂O₃ o zawartości molowej Al₂O₃: 5%, 10% i 20%. Do syntezy użyto następujących reagentów: oktahydrat chlorku cyrkonilu (ZrOCl₂ 8H₂O Sigma-Aldrich (>99.5%)), chlorek sodu (NaCl CHEMPUR, czystość analityczna), nanohydrat azotanu glinu (Al(NO₃)₃ 9H₂O CHEMPUR, czystość analityczna). Z substratów przygotowano następujące roztwory: 0.5M ZrOCl₂ 8H₂O oraz 2.0M NaOH. Al(NO₃)₃ 9H₂O był bezpośrednio rozpuszczony w roztworze 0.5M ZrOCl₂ 8H₂O. Wodorotlenek sodu NaOH był następnie wkraplany do powstałego roztworu w temperaturze 25°C i w kontrolowanym pH. Następnie zawiesina była mieszana na mieszadle magnetycznym (200 – 500 RPM w zależności od objętości i lepkości zawiesiny). Reakcję przeprowadzono w reaktorze mikrofalowym MAGNUM II ERTEC (2.45 GHz, 600 W) przy następujących parametrach: temperatura T = 258-263°C, ciśnienie P = 50-56 atm, i czas grzania t = 20 min. Produkt reakcji mikrofalowo hydrotermalnej był przefiltrowany przez sącdek i płukany wodą dejonizowaną oraz izopropanolem. Następnie proszek wysuszono, przemyto etanolem i ponownie suszono przez 24h w temperaturze pokojowej.

2.2. Preparatyka próbek

Gotowe, wysuszone nanoproszki poddano kalcynacji, czyli wygrzewaniu w temperaturze 600°C w czasie 2 h w powietrzu. W takiej temperaturze nie zachodzą istotne zmiany w morfologii cząstek [9], a z proszku usuwane są pozostałości wilgoci, które zaburzałyby prawidłowy przebieg procesu spiekania. Z każdego materiału na drodze prasowania osiowego na zimno wytworzono pastylki o średnicy 4 mm i wysokości 1 – 2 mm. Następnie pastylki spiekano swobodnie w atmosferze powietrza wg następujących parametrów:

- Szybkość grzania: 5°C/min, temperatura maksymalna: 1450°C przez 0 h, szybkość chłodzenia 2°/min
- Szybkość grzania: 5°C/min, temperatura maksymalna: 1450°C przez 1 h, szybkość chłodzenia 2°/min
- Szybkość grzania: 10°C/min, temperatura T₁: 1070°C przez 0 h, szybkość chłodzenia 30°/min, temperatura T₂: 1000°C przez 12 h, szybkość chłodzenia 2°/min

2.3. Zastosowane metody badawcze

Proszki po syntezie i po kalcynacji poddano badaniom powierzchni właściwej (SSA_{BET} [m²/g]) metodą BET na analizatorze powierzchni właściwej Gemini 2360 (Micromeritics). Gęstość proszków (ρ [g/cm³]) mierzono na piknometrze helowym AccuPyc II 1340 (Micromeritics). Oba badania przeprowadzono według procedur badawczych zgodnych z normami ISO. [13,14] Z uzyskanych danych na temat powierzchni właściwej oraz gęstości proszków wyliczono średnią wielkość cząstek (d_{BET} [nm]) stosując wzór:

$$d_{BET} = \frac{6}{SSA_{BET} \cdot \rho} \cdot 1000 \text{ [nm]} \quad (1)$$

Morfologia próbek przed i po procesie spiekania badana była za pomocą mikroskopu elektronowego Zeiss Ultra Plus z kolumną GEMINI. Uzyskane obrazy mikroskopowe były następnie poddawane analizie jakościowej i ilościowej za pomocą programu komputerowego ImageJ w celu określenia średniej średnicy ekwiwalentnej (zastępczej) (d_{eSEM}) ziaren ZrO₂. Dla każdej próbki wykonano pomiary dla przynajmniej 250 ziaren. Sporządzono histogramy zestandaryzowane w celu analizy dystrybucji rozmiaru ziaren.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

W Tabeli 1 przedstawiono wartości wielkości powierzchni właściwej i gęstości dla proszków ZrO₂ i ZrO₂ - Al₂O₃ o zawartości Al₂O₃ od 5% do 20% molowo odpowiednio po syntezie i po kalcynacji.

Gęstość proszków po kalcynacji zwiększyła się na skutek utraty wody strukturalnej, CO₂ uwiecznionego w porach materiału, a także przemiany fazowej bemitu w γ -Al₂O₃. [9] Zmalała również ich powierzchnia właściwa. Analiza morfologii SEM takich proszków wykazała, że nie widać znaczących różnic między badanym proszkiem bezpośrednio po syntezie a proszkiem poddanym kalcynacji. Natomiast prasowanie i spiekanie niekalcynowanego proszku skutkowało uzyskaniem spieków o małej gęstości, ponieważ woda działała jak porofor w procesie spiekania. W dalszej części pracy używano proszków kalcynowanych.

Tabela 1. Gęstość i powierzchnia właściwa proszków ZrO₂ - Al₂O₃ po syntezie i po kalcynacji

Table 1. Density and Specific Surface Area of the as-synthesized and calcinated ZrO₂ - Al₂O₃ powders

Skład	Po syntezie		Po kalcynacji	
	ρ [g/cm ³]	SSA _{BET} [m ² /g]	ρ [g/cm ³]	SSA _{BET} [m ² /g]
ZrO ₂	5,17	114,00	b.d.	b.d.
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 5% mol.	5,08	214,00	5,56	71,72
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 10% mol.	5,16	141,00	5,64	75,53
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 20% mol.	4,67	154,00	5,45	91,64

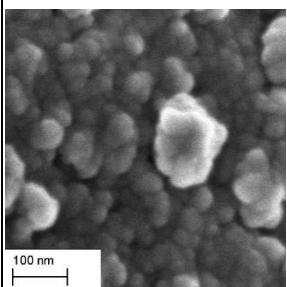
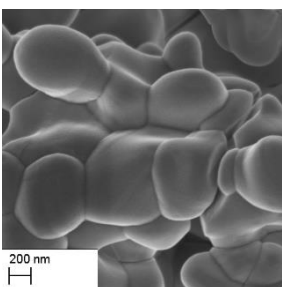
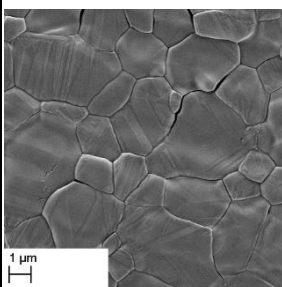
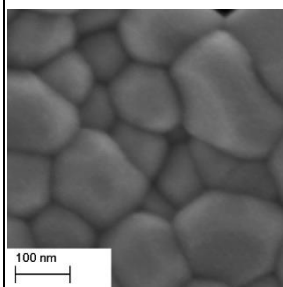
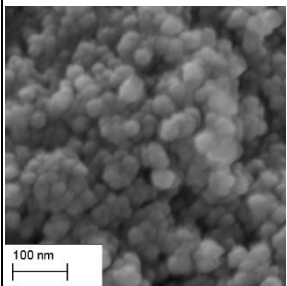
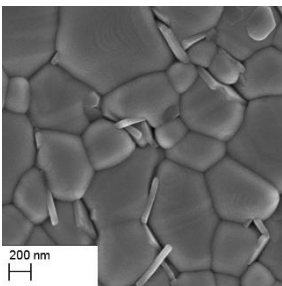
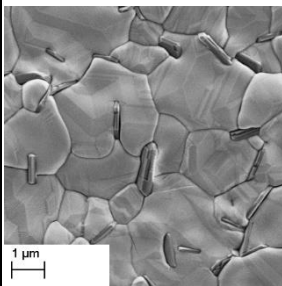
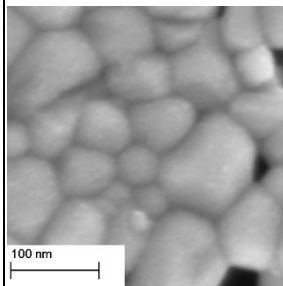
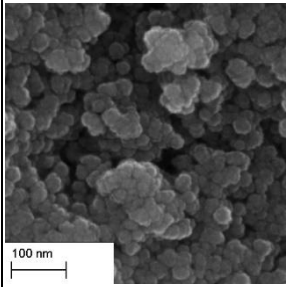
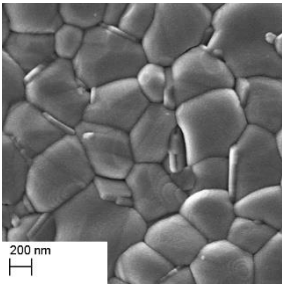
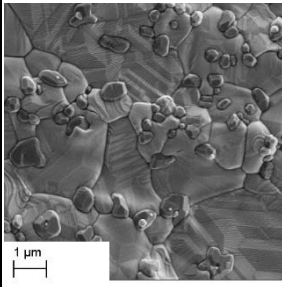
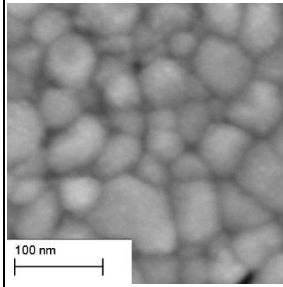
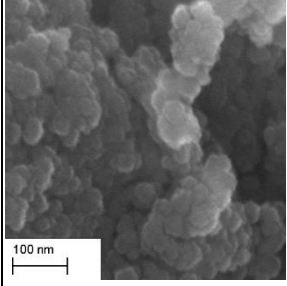
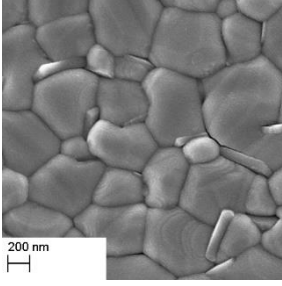
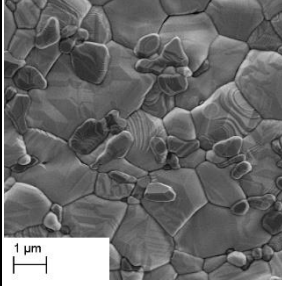
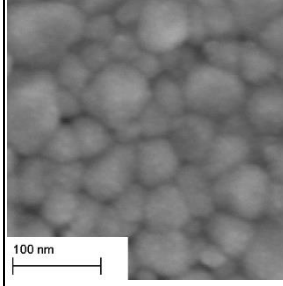
Próbki wytworzone z proszków opisanych w Tabeli 1 spiekano w różnych temperaturach. Temperatura grzania 1450°C była dotychczas stosowaną temperaturą spiekania tego materiału. [9] Próbki były wówczas w pełni spieczone i obserwowano największy skurcz przy takich warunkach spiekania. Również w tej temperaturze z roztworu stałego ZrO₂-Al₂O₃ wydzielala się faza α -Al₂O₃. Zastosowane spiekanie dwustopniowe było zaproponowaną nową metodą spiekania proszków. Temperatura T₁ została dobrana z wyników badań dylatometrycznych, [15] zastosowana temperatura T₂ została dobrana na podstawie dostępnych badań literaturowych.

Dobór temperatur T1 i T2 będzie w przyszłości podlegał dalszej optymalizacji.

W Tabeli 2 pokazano zdjęcia mikroskopowe SEM pokazujące morfologię proszków z układu $ZrO_2 - Al_2O_3$ po kalcynacji i po spiekaniu w różnych warunkach. Proszki po kalcynacji mają nanometryczny rozmiar cząstek (od 5,85 do 15,03 nm – Tabela 3) i dużą tendencję do pochłaniania wody z otoczenia. Ze względu na małe rozmiary i praktycznie natychmiastowe zawilgocenie próbek, niemożliwym jest wykonanie zdjęć SEM przy większych powiększeniach umożliwiających analizę ilościową. Można zauważyć, że niezależnie od składu chemicznego w każdym przypadku – od 0% mol. Al_2O_3 do 20% mol. Al_2O_3 cząstki mają kształt globularny i są morfologicznie jednakowe, co dowodzi braku obecności innej niż ZrO_2 fazy w proszkach po kalcynacji i potwierdza skład fazowy potwierdzony badaniami XRD. [9] Po wygrzewaniu próbek do temperatury $1450^\circ C$ ich morfologia różni się w zależności od składu. Próbkę wykonaną z czystego ZrO_2 jest niespieczona – można zaobserwować występowanie oznak rozpoczętego procesu spiekania (tworzenie szyjki), ale ziarna nie są ze sobą połączone i występuje duża porowatość. W przypadku

próbek $ZrO_2-Al_2O_3$ próbki są zdecydowanie lepiej spieczone, co dowodzi, że dodatek jonów Al^{3+} obniża temperaturę spiekania ZrO_2 . W przypadku próbki z 5% molowym dodatkiem Al_2O_3 można zaobserwować puste przestrzenie między ziarnami – próbka nie jest do końca spieczona. We wszystkich przypadkach wydzielenia $\alpha-Al_2O_3$ mają kształt wielokątnych płytek i są równomiernie rozmieszczone na granicach ziaren ZrO_2 . Po wygrzewaniu próbek do temperatury $1450^\circ C$ i przetrzymaniu próbek w tej temperaturze przez 1 h wszystkie próbki są spieczone. Wydzielenia $\alpha-Al_2O_3$ [9, 10, 15] we wszystkich przypadkach lokują się głównie na granicach ziaren, w próbce 5% mol. Al_2O_3 mają nadal kształt wielościennych płytek, natomiast w próbkach 10% i 20% mol. Al_2O_3 rozrosły się one i mają kształt przestrzennych wielościannów. W odróżnieniu od próbek bez izotermicznego wygrzewania wydzielenia występują również w objętości ziaren, co najprawdopodobniej było wynikiem migracji granic ziaren ZrO_2 . Wydzielenia $\alpha-Al_2O_3$ ulokowane na granicach ziaren utrudniają ich ruch (widoczne szczególnie w przypadku próbki ZrO_2-Al^{3+} 5% mol. $1450^\circ C$ 1 h) i tym samym hamują ich rozrost.

Tabela 2. Zdjęcia SEM próbek $ZrO_2 - Al_2O_3$ wygrzewanych w różnych temperaturach i czasach
Table 2. SEM images of the $ZrO_2 - Al_2O_3$ samples heated with different temperatures and times

Skład	$600^\circ C$ 2 h	$1450^\circ C$ 0 h	$1450^\circ C$ 1 h	$1070^\circ C$ 0 h + $1000^\circ C$ 12 h
ZrO_2				
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 5% mol.				
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 10% mol.				
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 20% mol.				

Jest to tzw. efekt Zenera (ang. *Zener pinning*), który opisuje wpływ drobnodispersyjnych cząstek na ruch granic nisko- i wysokotępych. Drobne wydzielienia hamują ich przemieszczanie poprzez wywieranie ciśnienia (ang. *pinning pressure*), które przeciwdziała sile napędowej ruchu granic ziaren. [16] Zjawisko to zostało zaobserwowane też w innych spiekach $ZrO_2-Al_2O_3$, gdzie Al_2O_3 było w postaci drobnych wydzielen [17,18].

W przypadku zastosowania spiekania jednostopniowego zarówno w przypadku braku jak i obecności izotermicznego wygrzewania rozrost ziaren w materiale był bardzo duży. Zdecydowano więc o zastosowaniu metody spiekania dwustopniowego, które miało zahamować proces rozrostu. W przypadku wszystkich składów próbki są spieczone, pomimo zastosowania dużo niższej temperatury wygrzewania. Obecne są pory zamknięte, natomiast podejrzewa się, że właściwa optymalizacja wytwarzania kształtek (ang. *green bodies*) i dobór parametrów spiekania pozwolą pozbyć się porowatości z próbek. W każdym przypadku rozrost ziaren był znacząco mniejszy. Nie odnotowano również obecności wydzielen fazy $\alpha-Al_2O_3$ co dowodzi, że próbki mają zachowaną budowę fazową roztworu stałego. Podobną strukturę uzyskał M. Mazaheri dla t- ZrO_2 stabilizowanego Y^{3+} (Y-TZP), co potwierdza, że jest to w pełni spieczony materiał. [19] Strukturę roztworu stałego ZrO_2-Al^{3+} o zawartości Al^{3+} 25% molowo uzyskał również S. Inamura w wyniku spiekania izostaticznego na gorąco (HIP) w temperaturach 1000 - 1150°C. Dla tego typu materiału wartości współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} wynosiły do od 4,5 do nawet 23 MPa·m^{1/2}. [20] Dla porównania, wartości K_{IC} dla komercyjnie stosowanej w stomatologii ceramiki Y-TZP wynosiły od 3,96 do 6,47 MPa·m^{1/2}. [21] Obniżenie temperatury spiekania i zastosowanie spiekania swobodnego dla tetragonalnej ceramiki cyrkonowej stabilizowanej Al^{3+} o strukturze roztworu stałego mogłoby prowadzić do wytworzenia materiału o niezwykłej odporności na kruche pękanie.

Tabela 3. Wielkość cząstek i ziaren proszków $ZrO_2 - Al_2O_3$: po syntezie, po kalcynacji i po spiekaniu w różnych parametrach
Table 3. Particle and grain size of the $ZrO_2 - Al_2O_3$ powders: as-synthesized, calcinated and sintered with different parameters

Skład	d _{BET} [nm] po syntezie	d _{BET} [nm] 600°C 2h	d _{SEM} [nm] 1450°C 0h	d _{SEM} [nm] 1450°C 1h	d _{SEM} [nm] 1070°C 0h + 1000°C 12h
ZrO ₂	10,18	b.d.	632,54	2096,95	120,96
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 5% mol.	5,85	15,03	432,31	1578,28	60,83
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 10% mol.	8,25	14,09	451,68	1253,28	40,70
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 20% mol.	8,34	12,01	281,21	942,77	44,73

Po syntezie wyliczona wg wzoru (1) wielkość cząstek d_{BET} wahała się między 5,85 a 10,18 nm (Tabela 3). Nie można zauważyć żadnej prawidłowości pomiędzy zawartością Al_2O_3 a wielkością cząstek po syntezie. W wyniku kalcynacji wielkość cząstek zwiększyła się. Największy rozrost odnotowano dla proszków z 5% molową zawartością Al_2O_3 , natomiast nadal nie zaobserwowano żadnej prawidłowości. Po wygrzewaniu proszków do temperatury 1450°C wielkość ziaren wynosiła kilkaset nm dla każdego z proszków. Dodatek Al_2O_3 hamował rozrost ziaren – im więcej Al_2O_3 znajdowało się w proszku, tym mniejsze było ziarno po procesie spiekania. Przetrzymanie próbek przez godzinę w tej temperaturze skutkowało dalszym rozrostem, już do poziomu mikrometrycznego. Tu również dodatek Al_2O_3 zmniejszał rozrost ziarna – dla czystego ZrO_2 w tych warunkach spiekania obliczono średnią wielkość ziarna równą 2096 nm, a 20% dodatek Al_2O_3 zmniejszał tę wartość ponad dwukrotnie. Zahamowanie rozrostu ziarna

spowodowane jest wcześniej opisanym efektem Zenera. W przypadku spiekania dwustopniowego rozrost ziarna był dużo mniejszy – jedynie 3-4 krotny względem wielkości cząstek po kalcynacji dla proszków z dodatkiem Al_2O_3 . Spiekanie dwustopniowe jest efektywną metodą uzyskania nanospieków z tego materiału. Dodatek Al_2O_3 hamował rozrost ziarna do zawartości 10% mol. W przypadku 20% mol. Al_2O_3 wielkość ziarna nieznacznie wzrosła. Najprawdopodobniej 40-45 nm jest najmniejszą możliwą do uzyskania wielkością ziarna w nanospiekach otrzymanych tą metodą. Natomiast poznanie mechanizmu działania tego efektu wymaga dalszych badań.

W Tabeli 4 pokazano zestandaryzowane histogramy dystrybucji rozmiaru ziaren proszków po spiekaniu w różnych warunkach. Analiza statystyczna wykazała, że im większy dodatek Al_2O_3 w materiale, tym węższa jest dystrybucja rozmiaru ziarna w spiekach. Uzyskanie bardziej równomiernego ziarna w materiale jest również związane z hamowaniem ruchu granic ziaren, co uniemożliwia nadmierny rozrost jednych ziaren kosztem drugich. Wyjątkiem jest próbka z 20% mol. zawartością Al_2O_3 spiekana dwustopniowo – taka charakterystyka próbki, odbiegająca od trendu, może jednak wynikać z losowego doboru obrazów mikroskopowych do analizy i zbyt małej próby.

4. Wnioski

Analiza morfologii proszków po procesie spiekania pozwoliła na wstępną ocenę skuteczności doboru parametrów procesu tak, aby uzyskać gęste spieki bez nadmiernego rozrostu ziarna.

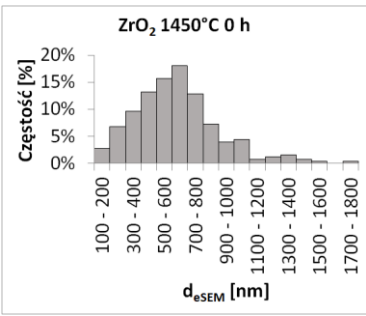
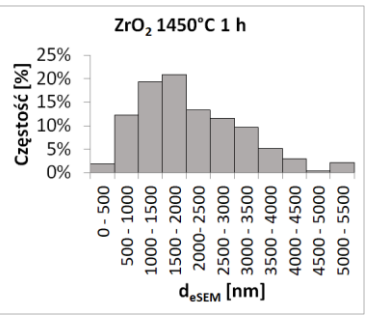
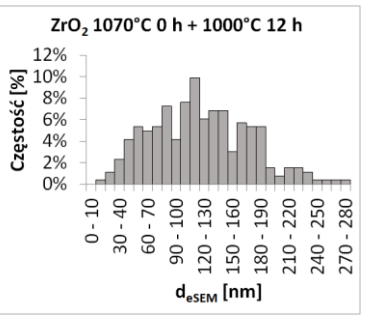
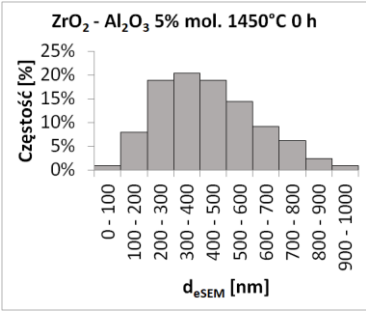
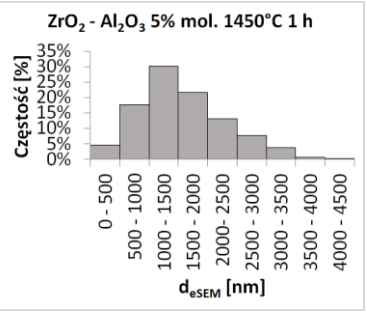
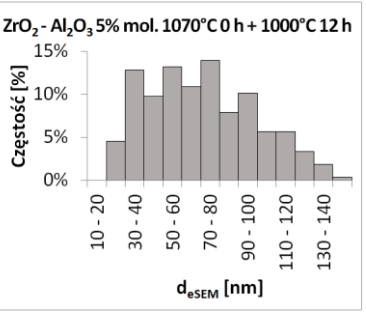
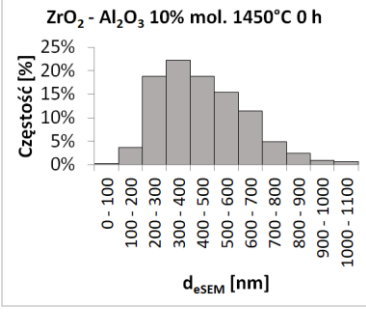
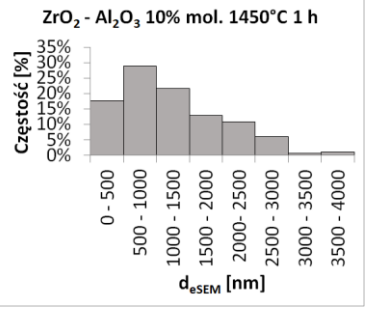
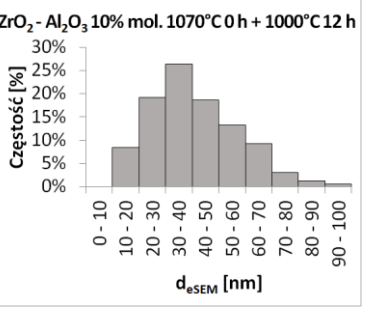
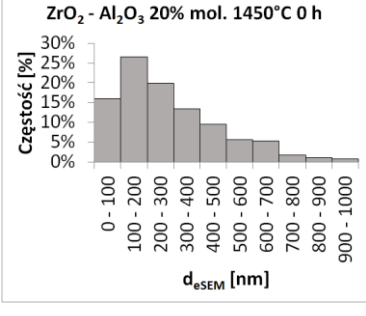
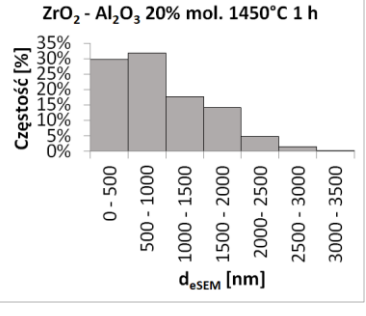
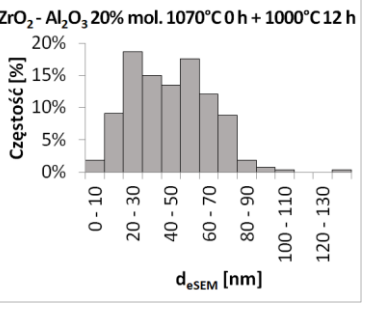
Badane proszki ZrO_2 oraz proszki z układu $ZrO_2 - Al_2O_3$ o zawartości Al_2O_3 molowo od 5% do 20% poddano trzem różnym rodzajom spiekania: spiekaniu jednostopniowemu do 1450°C, spiekaniu jednostopniowemu do 1450°C i wygrzewaniu izotermicznym przez 1 h oraz spiekaniu dwustopniowemu ($T_1 = 1070^\circ C$, $T_2 = 1000^\circ C$).

W przypadku spiekania w temperaturze 1450°C z roztworu stałego $ZrO_2 - Al^{3+}$ równomiernie w osnowie ZrO_2 wydzielila się faza $\alpha-Al_2O_3$ w postaci płytek lub wielościennych brył. Nastąpił rozrost ziaren ZrO_2 z początkowych wartości 12 – 15 nm po kalcynacji do 430 – 630 nm po wygrzewaniu do 1450°C. Próbka wykonana z czystego ZrO_2 nie jest spieczona, co pokazuje, że dodatek Al_2O_3 obniża temperaturę spiekania ZrO_2 . Wygrzewanie izotermiczne prowadziło do dalszego rozrostu ziaren do wartości 242 – 2096 nm. W materiałach zaobserwowano występowanie efektu Zenera – wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 w materiale malał rozmiar ziarna ZrO_2 . Drobnodispersyjne wydzielienia Al_2O_3 utrudniały ruch granic ziaren ZrO_2 i tym samym rozrost ziaren. Spiekanie jednostopniowe przy zastosowaniu wymienionych parametrów nie doprowadziło do uzyskania nanospieków.

W przypadku spiekania dwustopniowego rozmiar ziaren roztworu stałego ZrO_2-Al^{3+} wzrósł do 40 – 120 nm i otrzymano nanospieki. Zastosowanie niższej temperatury spiekania skutkowało tym, że z roztworu stałego nie wydzielila się faza $\alpha-Al_2O_3$. Pomimo tego, że nie zaobserwowano wydzielen, dodatek Al_2O_3 również wpływa na zahamowanie rozrostu ziarna. Poznanie mechanizmu działania tego efektu wymaga dalszych badań. Prace badawcze [20] sugerują, że materiały o strukturze roztworu stałego $ZrO_2 - Al^{3+}$ mogą charakteryzować się bardzo wysoką odpornością na kruche pękanie. Odpowiedni sposób przygotowania próbek oraz dobór temperatur T_1 i T_2 w celu uzyskania bardzo gęstych i wytrzymałych spieków roztworu stałego $ZrO_2 - Al^{3+}$ będzie tematem dalszych badań.

Analiza histogramów zestandaryzowanych dla wszystkich spieków potwierdziła, że dodatek Al_2O_3 do ZrO_2 powoduje zmniejszenie rozmiaru ziaren niezależnie od zastosowanych warunków spiekania oraz powstanie bardziej równomiernej mikro- lub nanostruktury.

Tabela 4. Zdjęcia SEM próbek $ZrO_2 - Al_2O_3$ wygrzewanych w różnych temperaturach i czasach
 Table 4. SEM images of the $ZrO_2 - Al_2O_3$ samples heated with different temperatures and times

Skład	1450°C 0 h	1450°C 1 h	1070°C 0 h + 1000°C 12 h
ZrO_2			
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 5% mol.			
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 10% mol.			
$ZrO_2 - Al_2O_3$ 20% mol.			

Podziękowania

Badania zostały przeprowadzone dzięki finansowaniu przyznanemu przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu No.UMO-2013/11/D/ST8/03429 – „Sonata 6” oraz dzięki stypendium na cele statutowe przyznanemu M. Małysa przez Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Literatura

- [1] Manicone P. F., Iommetti P. R., Raffaelli L.: An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry* 35 (2007) 819-826
- [2] Pilathadka S., Vahalova D., Vosahlo T.: The Zirconia: a New Dental Ceramic Material. An Overview. *Prague Medical Report* 108, 1 (2007) 5-12
- [3] Piconi C., Maccauro G.: Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 20, 1 (1999) 1-25
- [4] Hannick R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C.: Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 3 (2000) 461-487
- [5] Haberk K., Pampuch R.: Influence of Yttria content on phase composition and mechanical properties of Y-PSZ. *Ceramics International* 9, 1 (1983) 8-12
- [6] Kelly J. R., Denry I.: Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials* 24 (2008) 289-298
- [7] Garvie R. C., Hannink R. H., Pascoe R. T.: Ceramic steel?. *Nature* 258 (1975) 703-704

- [8] Behbanani A., Rowshanzamir S., Esmaeilifar A.: Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012. 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic
- [9] Malka E. I., Danelska A., Kimmel G.: The Influence of Al_2O_3 Content on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Formation – The Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods. Materials Today: Proceedings 3 (2016) 2713-2724
- [10] Koltsov I., Małysa M., Wojnarowicz J., Rogowska A., Kimmel G., Łojkowski W.: The effect of Al_2O_3 addition on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoceramics formation and their properties. NanoMetrology France 2017. June 28-30 (2017) Paris, France
- [11] Chen I. W., Wang X. H.: Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. Nature 404 (2000) 168-171
- [12] Wang C. J., Huang C. Y., Wu Y.C.: Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. Ceramics International 35 (2009) 1467-1472
- [13] ISO 9277, second edition 2010
- [14] ISO 12154, first edition 2014
- [15] Artykuł w trakcie przygotowania: Koltsov I., Małysa M., Mizeracki J., Kimmel G., Łojkowski W.: Thermal behaviour of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites. Ceramic International
- [16] Huang K., Loge R. E.: Zener pinning in book: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier (2016) 1-7
- [17] Okada K., Sakuma T.: The Role of Zener's Pinning Effect on the Grain Growth in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Journal of the Ceramic Society of Japan 100, 4 (1992), 382-386
- [18] Rahaman, M. N.: Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, New York (2003)
- [19] Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F.: Densification and Grain Growth of Nanocrystalline 3Y-TZP Powder Compacts During Two-Step Sintering. Proceedings of the 2nd Conference on Nanostructures (NS2008). March 11-14 (2008) Kish Island, Iran
- [20] Inamura S., Miyamoto H., Imaida Y., Takagawa M., Hirota K., Yamaguchi O.: Formation and hot isostatic pressing of ZrO_2 solid solution in the system $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Journal of Materials Science 29 (1994) 4913-4917
- [21] Ćocić D., Majić Renjo M., Ćurković L., Žmak I.: Indentation fracture toughness of γ -TZP dental ceramics. 16th International Conference on New Trends in Fatigue and Fracture (NT2F16). May 24-27 (2016) Dubrovnik, Croatia

STRUCTURE OF THE SINTERED COMPACTS MADE FROM $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ NANOPOWDERS PREPARED VIA MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS

Abstract

In this study morphology of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowders was analyzed. Nanopowders were synthesized via microwave-hydrothermal synthesis and with the Al_2O_3 content up to 20 mol.%. Morphology analysis allows to make an initial assessment of the chosen sintering method efficiency to obtain dense material and inhibit enormous grain growth. During the research, specific surface area, density and grain size of the as-synthesized powders and calcinated powders were characterized. By analysis of the SEM images grain size of the samples sintered with different parameters was defined. It appeared that two-step sintering method allows to decrease previously used sintering temperature and inhibit enormous grain growth in the material. Further work on optimization this method of sintering is indicated.

Keywords: $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, grain size, SEM, two-step sintering, micro- and nanostructure



*Pracę recenzował: prof. nzw. dr hab. inż. Wojciech Świąszkowski,
Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej*