

# Niskotemperaturowe starzenie cyrkonowych materiałów ceramicznych Y-TZP.

## Cz. 1. Badania mikrostruktury i przemian fazowych

MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN,  
MGR GUSTAW KONOPKA, MGR INŻ. ZDZISŁAW WIŚNIEWSKI,  
DR PAWEŁ PĘCZKOWSKI

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, WARSZAWA

### Wprowadzenie

Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru Y-TZP (ang. *Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal*) jest powszechnie stosowany jako materiał protetyczny w stomatologii, do wykonywania elementów implantów oraz podbudów koron i mostów [1, 2]. Cechuje się bardzo dobrą wytrzymałością i odpornością na pękanie, a także dobrymi właściwościami estetycznymi.  $ZrO_2$  występuje w trzech odmianach polimorficznych: jednoskośnej (*m* – ang. *monoclinic*), tetragonalnej (*t* – ang. *tetragonal*) oraz regularnej (*c* – ang. *cubic*). Z formami polimorficznymi związane są właściwości tlenku cyrkonu. Stabilna termodynamicznie w warunkach normalnych jest faza jednoskośna. Przejście do formy tetragonalnej następuje przez podniesienie temperatury powyżej  $1170^\circ C$ . Z dalszym wzrostem temperatury forma tetragonalna przechodzi w fazę regularną. Ważna właściwość tlenku cyrkonu – wysoka odporność na kruche pękanie, ma związek z przejściem odwrotnym z komórki tetragonalnej do jednoskośnej. Przemiana taka może być wywołana obniżaniem temperatury, bądź też oddziaływaniem na ziarna  $t-ZrO_2$  pola naprężeń mechanicznych. Przejściu towarzyszy wzrost objętości komórki elementarnej o około 4–5%. Przemiana sieci krystalicznej ma charakter bezdyfuzyjny i określana jest jako martenzytyczna. Transformacja  $t \rightarrow m$  jest odwracalna i podczas chłodzenia zaczyna się w temperaturze  $950^\circ C$ . W celu kontroli struktury krystalicznej tlenek cyrkonu może być stabilizowany dodatkami tlenków, np.  $Y_2O_3$ , CaO, MgO, czy  $CeO_2$  [3]. Mechanizm stabilizacji fazy tetragonalnej  $t-ZrO_2$  polega na przesunięciu temperatury początku przemiany  $t \rightarrow m$  poniżej temperatury otoczenia i spowodowaniu, aby przemiana została wywołana dopiero naprężeniami mechanicznymi. Dzięki temu sieć tlenku cyrkonu pozostaje tetragonalna, nawet po osiągnięciu temperatury pokojowej, przy czym normalnie – bez dodatków – w tych warunkach przemiana w formę jednoskośną zasłaby znacznie wcześniej, przy wyższej temperaturze. Tlenek cyrkonu z obniżoną temperaturą przemiany określa się mianem stabilizowanego.

Pomimo bardzo wysokiej początkowej wytrzymałości i odporności na pękanie [4], ceramika Y-TZP ma jedną istotną wadę, a mianowicie w warunkach hydrotermalnych (np. po implantacji) może samorzutnie przekształcać się w stabilną fazę jednoskośną. Proces ten jest podstawą starzenia niskotemperaturowego LTD (ang.

mgr Paulina Tymowicz-Grzyb



Absolwentka Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Od 2010 r. jest asystentem, obecnie w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Opiekun Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Pracowni Szlifierskiej. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane tematycznie z profilem zakładu.  
e-mail: p.grzyb@icimb.pl

### STRESZCZENIE

Przedmiotem badań było zjawisko starzenia niskotemperaturowego materiałów cyrkonowych. Ma ono ogromny wpływ na funkcjonalność i trwałość elementów wykonanych z ceramiki cyrkonowej. Celem niniejszej pracy było zbadanie początkowych etapów procesu niskotemperaturowego starzenia materiałów cyrkonowych Y-TZP metodami analizy fazowej XRD oraz obserwacji mikroskopowych SEM. Badania fazowe przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały wzrost zawartości fazy jednoskośnej w badanych materiałach Y-TZP, co potwierdziło wystąpienie zjawiska starzenia hydrotermalnego. Zawartość fazy jednoskośnej  $ZrO_2$  w starzonych próbkach była proporcjonalna do czasu starzenia. Wyniki badań XRD zostały potwierdzone analizą obrazów mikroskopowych SEM.

### SUMMARY

**Low-temperature degradation of Y-TZP zirconia ceramics. Part I: Microscopic observations and phase analysis**

The subject of the study was the phenomenon of low-temperature degradation (LTD) of Y-TZP zirconia ceramics. It has crucial impact on functionality and stability of zirconia elements. The aim of this work was to investigate the initial stages of LTD process of zirconia ceramics by means of phase analysis XRD and SEM microscopic observations. Phase analysis conducted by X-ray diffraction method showed that the content of monoclinic phase in samples after aging increased. The content of the monoclinic  $ZrO_2$  phase in aged samples was proportional to the aging time. XRD results have been confirmed by SEM image analysis.

### SŁOWA KLUCZOWE

protetyka stomatologiczna, ceramika cyrkonowa, starzenie niskotemperaturowe, XRD, SEM

### KEYWORDS

dental prosthetics, zirconia ceramics, low-temperature degradation, XRD, SEMthermovision

*Low-Temperature Degradation*) [5]. Zjawisko LTD powoduje wzrost chropowatości powierzchni, szybsze zużycie i osłabienie materiału, co może doprowadzić do katastroficznego uszkodzenia (pęknięcia) elementów konstrukcyjnych [6].

Mechanizm starzenia niskotemperaturowego LTD ceramiki cyrkonowych został dokładnie opisany [7–9]. Składa się on z kilku etapów. Początkowo na powierzchni tlenku cyrkonu dochodzi do adsorpcji cząsteczki wody, która reaguje z jonem tlenowym  $O^{2-}$ . W wyniku reakcji tworzy się grupa  $OH^-$ , która dyfunduje do wnętrza materiału. Tam, wakacje tlenowe (powstałe w wyniku domieszkowania  $ZrO_2$  stabilizującymi jonami dwu- lub trójdodatnimi) zostają wypełnione grupą  $OH^-$  z utworzeniem defektów protonowych. Następuje obniżenie stężenia wakacji tlenowych i po przekroczeniu krytycznego ich poziomu dochodzi do przemiany fazowej  $t \rightarrow m$  [5]. LTD jest niewątpliwie „piętą Achillesową” materiałów cyrkonowych i w dużym stopniu zależy od ich mikrostruktury. Szczegółowe badania i analiza zjawisk fizykochemicznych wykazały, że możliwe jest znaczne ograniczenie tego typu starzenia poprzez modyfikacje składu chemicznego materiału, polepszenie metod produkcji, drobiazgową kontrolę jakości gotowego produktu, a także wielopłaszczyznową ocenę każdej zmiany technologicznej [10]. Współczesne materiały cyrkonowe cechują się znacznie niższą podatnością na starzenie niskotemperaturowe niż materiały stosowane pod koniec XX wieku. Pomimo tego proces starzenia niskotemperaturowego ma ogromny wpływ na funkcjonalność i trwałość elementów wykonanych z ceramiki cyrkonowej. Zbadanie początkowych etapów tego procesu może pomóc w modyfikacji materiałów w kierunku, który pozwoli na jeszcze większe ograniczenie zjawiska LTD. Może też rzucić nowe światło na przyczyny występowania efektu tak zwanego „chippingu”, czyli całkowitego lub częściowego odpryskiwania szkłano-ceramicznych warstw licujących od cyrkonowych podbudów stałych uzupełnień protetycznych.

### Materiały i metody badań

Badania porównawcze zjawiska LTD przeprowadzono na próbkach wykonanych z wymienionych poniżej materiałów cyrkonowych (Y-TZP) dostępnych handlowo w postaci granulatu do prasowania (ang. *ready to press powders*):

- CH3 (Jiazuo Weina) – oznaczony symbolem CH3,
- GY3Z T60 (Saint Gobain) – oznaczony symbolem T60,
- Classic (Treibacher AG) – oznaczony symbolem CLASSIC,
- HT (Treibacher AG) – oznaczony symbolem HT,
- Zpex (Tosoh) – oznaczony symbolem ZPEX,
- Zpex Smile (Tosoh) – oznaczony symbolem SMILE,
- 3Y-TZP do zastosowań technicznych – oznaczony symbolem OLD.

Wszystkie powyższe granulaty (oprócz OLD) są lub były wykorzystywane do wytwarzania bloków cyrkonowych dla protetyki stomatologicznej w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Granulat CH3 jest jednym z podstawowych surowców do produkcji bloków w ICiMB i spośród wybranych charakteryzuje się najniższą zawartością  $Al_2O_3$  (zawartość tlenku glinu w ceramice Y-TZP jest jednym z inhibitorów procesu starzenia niskotemperaturowego). Dwa granulaty – HT i CLASSIC – tego samego producenta różnią się zawartością  $Al_2O_3$  i stopniem przeświecalności po wypaleniu. Granulaty ZPEX i SMILE, wiodącego producenta granulatu cyrkonowych do prasowania są dedykowane do wykonywania elementów protez o dużej (ZPEX) i bardzo dużej (SMILE) przeświecalności. Granulat SMILE jest jedynym, który zawiera większą ilość tlenku itru (tabela 1) i oprócz fazy tetragonalnej zawiera również fazę regularną  $ZrO_2$  (tabela 2).

Tab. 1. Składy chemiczne granulatu cyrkonowych\* (dane producentów).

Symbol materiału	Zawartość tlenków [%wag]			
	$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
CH3	5,15	≤0,01	≤0,02	≤0,01
T60	5,40	0,05	≤0,02	≤0,005
CLASSIC	5,52	0,25	0,006	<0,001
HT	5,50	0,05	0,006	<0,001
ZPEX	5,20	0,05	≤0,02	≤0,01
SMILE	9,32	0,05	≤0,002	≤0,002
OLD	bd	bd	bd	bd

\*uzupełnieniem do 100% jest zawartość ( $ZrO_2+HfO$ )  
bd – brak danych

Granulat cyrkonowy oznaczony symbolem OLD był stosowany do wytwarzania cyrkonowej ceramiki technicznej w latach 90. XX wieku, a do badań został użyty jako kontrola negatywna.

Próbki do badań w formie krążków o średnicy 25 mm i wysokości ok. 3 i 7 mm wypalono w temperaturach zalecanych przez producentów granulatu. Krążki wstępnie szlifowano, a następnie polerowano pastami diamentowymi o malejącej gradacji ziaren (9  $\mu m$ , 3  $\mu m$  i 1  $\mu m$ ). W końcowej fazie przygotowania próbek do badań, polerowano je z użyciem polerki wibracyjnej stosując roztwór krzemionki koloidalnej. Tak przygotowane próbki poddano procesowi przyspieszonego starzenia w autoklawie, gdzie zostały poddane działaniu pary wodnej o temperaturze 134°C i ciśnieniu 0,2 MPa przez 1,5 i 5 godzin (czas 5 godzin przyjęto za normę PN-EN ISO 13356 „Implanty chirurgiczne. Materiały ceramiczne oparte na tetragonalnym tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru Y-TZP”).

**Analizę składu fazowego** próbek litych wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 20 do 140° 2 $\theta$  (Cu K $\alpha$ ), krok pomiarowy 0,01° oraz czas pomiaru: 1 s/krok. Układ optyczny dyfraktometru składał się ze szczeliny dywergencji 0,3°, szczeliny przeciwrozproszeniowej 1,5°, dwóch szczelin Sollera 2,5°, filtra Ni oraz detektora paskowego LynxEye o polu widzenia 2,94°. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2015 przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Analizę ilościową przeprowadzono metodą Rietvelde przy użyciu programu TOPAS v5 z wykorzystaniem opublikowanych struktur krystalicznych.

**Obserwacje mikrostruktury** przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową. Obrazowanie mikrostruktury próbek niepokrytych warstwą materiału przewodzącego wykonano w warunkach niskiej próżni, przy użyciu detektora vCD (obrazowanie elektronami wstecznie rozproszonymi BSE – ang. *backscattered electrons*).

**Badania twardości** materiałów niestarzonych i starzonych wykonano metodą Vickersa, zgodnie z normą PN-EN ISO 13356 „Implanty chirurgiczne. Materiały ceramiczne oparte na tetragonalnym tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru Y-TZP”. Pomiar twardości wykonywano przy pomocy węgelnika o wierzchołku w kształcie piramidy o kącie 136° przy obciążeniu 9,8 N. Czas działania obciążenia wyniósł 10 sekund.

### Omówienie wyników badań

Ponieważ istotą starzenia niskotemperaturowego ceramiki Y-TZP jest przemiana metastabilnej fazy tetragonalnej do fazy jednoskośnej tlenku cyrkonu, przeprowadzono badania składu fazowego przypowierzchniowej warstwy próbek materiałów.

Tab. 2. Ilościowa analiza fazowa badanych próbek materiałów cyrkonowych [% wag.].

Symbol próbki	Czas starzenia [h]	Zawartość faz krystalicznych ZrO <sub>2</sub> [%wag.]			
		Tetragonalna 1 (wielkość krystalitów [nm])	Tetragonalna 2	Jednoskośna	Regularna
CH3	0	79,4 ±0,3 (170)	20,6 ±0,3	n.w.	n.w.
	1,5	77,5 ±0,3 (177)	20,4 ±0,3	2,012 ±0,014	n.w.
	5	63,7 ±0,4 (127)	27,3 ±0,5	9,05 ±0,17	n.w.
T60	0	82,4 ±0,4 (380)	17,6 ±0,4	n.w.	n.w.
	1,5	81,5 ±0,3 (281)	17,0 ±0,3	1,477 ±0,01	n.w.
	5	75,1 ±0,4 (231)	20,6 ±0,4	4,3 ±0,16	n.w.
CLASSIC	0	76,6 ±0,3 (187)	23,4 ±0,3	n.w.	n.w.
	1,5	74,3 ±0,3 (174)	23,7 ±0,3	1,999 ±0,012	n.w.
	5	63,8 ±0,4 (143)	29,9 ±0,4	6,28 ±0,17	n.w.
HT	0	78,4 ±0,3 (197)	21,6 ±0,3	n.w.	n.w.
	1,5	75,5 ±0,3 (169)	21,6 ±0,3	2,87 ±0,17	n.w.
	5	64,9 ±0,4 (131)	27,4 ±0,4	7,64 ±0,17	n.w.
ZPEX	0	79,5 ±0,3 (211)	20,5 ± 0,3	n.w.	n.w.
	1,5	81,0 ±0,3 (186)	19,0 ±0,3	n.w.	n.w.
	5	71,4 ±0,5 (260)	23,3 ±0,5	5,35 ±0,17	n.w.
SMILE	0	25,2 ±0,5 (200)	36,2 ±0,7	n.w.	38,6 ±0,7
	1,5	24,4 ±0,3 (150)	39,1 ±0,4	n.w.	36,4 ±0,3
	5	25,4 ±0,3 (157)	39,1 ±0,4	n.w.	35,5 ±0,3
OLD	0	78,7 ±0,3 (181)	20,7 ±0,3	0,65 ±0,7	n.w.
	1,5	74,5 ±0,3 (220)	21,7 ±0,3	3,71 ±0,2	n.w.
	5	56,3 ±0,4 (100)	28,3 ±0,4	15,4 ±0,2	n.w.

n.w. – nie wykryto

± – możliwa odchyłka wartości wynikająca z metodyki Rietvelda

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej zidentyfikowane zostały następujące fazy krystaliczne tlenku cyrkonu (tab. 2):

- ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – odmiana tetragonalna 1 (PDF 00-060-502) o parametrach komórki a=3,60466 Å i c=5,17871 Å, odkształcenia sieciowe e0 < 0,000465,
- ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – odmiana tetragonalna 2 (PDF 00-060-505) o parametrach komórki a=3,62203 Å i c=5,1527 Å, odkształcenia sieciowe e0 > 0,000465,
- ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – odmiana regularna (PDF 01-070-4436) o parametrach komórki c=5,13490 Å,
- ZrO<sub>2</sub> – odmiana jednoskośna (PDF 00-037-1484) o parametrach komórki a=5,1480 Å, b=5,2245 Å i c=5,3374 Å.

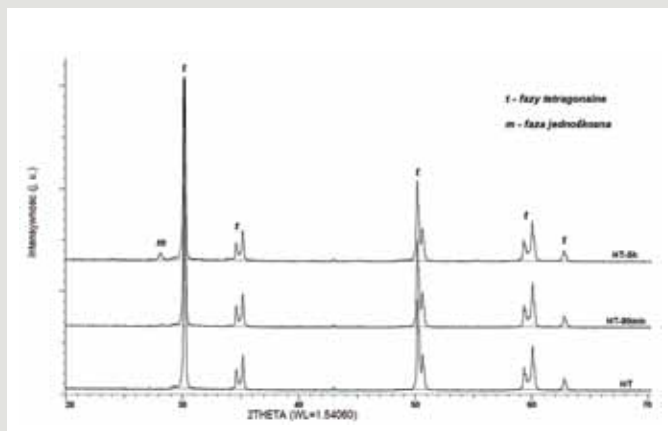
Badania fazowe przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały wpływ procesu starzenia hydrotermalnego większości badanych materiałów Y-TZP na ich skład fazowy (przykładowe dyfraktogramy przedstawiono na rys. 1 i 2). Zawartość fazy jednoskośnej w starzonych próbkach była proporcjonalna do czasu starzenia, co dobrze zgadzało się z doniesieniami literaturowymi [11]. Dowiedziono także, że tworzywo cyrkonowe starej generacji (OLD) jest, w większym stopniu niż inne materiały, podatne na przemianę fazową pod wpływem zastosowanych czynników zewnętrznych. Po starzeniu, udział niepożądaną fazy jednoskośnej w materiale OLD wzrastał z 0,65% do 15%. Natomiast jedynym materiałem, który nie wykazał przemiany fazowej t→m, nawet po najdłuższym czasie starzenia, była ceramika cyrkonowa zawierająca dodatek fazy regularnej ZrO<sub>2</sub> (SMILE).

Analiza uzyskanych dyfraktogramów metodą Rietvelda pozwala na stwierdzenie kilku prawidłowości związanych z powstawaniem nowej jednoskośnej fazy tlenku cyrkonu. Wykazano, że we wszystkich badanych próbkach występują dwie fazy tetragonalne (T-1 i T-2) różniące się wyraźnie parametrami komórki elementarnej

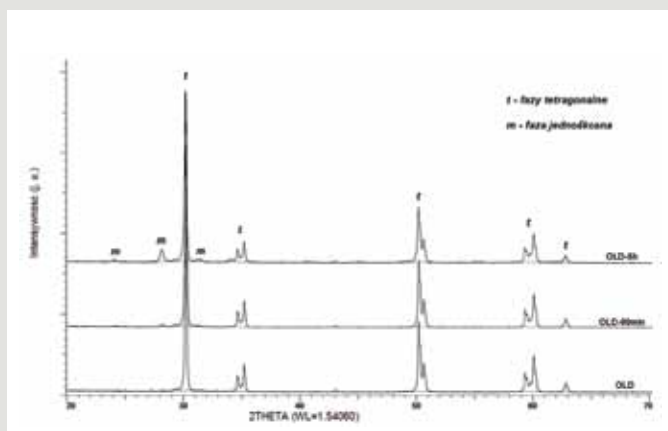
a i c oraz tzw. mikrostrukturą związaną z wielkością krystalitów oraz odkształceń sieciowych. Dominująca ilościowo faza T-1 cechuje się mniejszą objętością komórki elementarnej i mniejszymi odkształceniami sieciowymi (bezwymiarowy parametr e0, ang. *microstrain*) wynikającymi z sumarycznej obecności defektów typu: dyslokacje, wakancje, luki, atomy międzywęzłowe i inne tego typu defekty punktowe. Jest jednak widoczne, że faza T-1 po 5h starzenia cechuje się w każdym przypadku mniejszymi krystalitami niż w próbce niestarzonej – świadczy to o pojawianiu się defektów przestrzennych lub liniowych powodujących zmniejszenie wielkości zgodnie rozpraszających domen krystalicznych. Zjawisko to, być może, jest spowodowane podwyższonym oddziaływaniem naprężeń na tę fazę, jeśli objętość fazy jednoskośnej jest większa i w konsekwencji prowadzi np. do pęknięcia krystalitów poprzez akumulację różnych defektów typu zbliżnienia lub błędy ułożenia. Faza krystaliczna T-2 charakteryzuje się 1,5 do 2 razy większymi odkształceniami sieciowymi, co świadczy o akumulacji punktowych defektów sieci krystalicznej, które mogą być w jakimś stopniu związane z dyfuzją czy agregacją atomów itru w sieci lub pojawieniem się fazy granicznej. Zawartość fazy T-2 we wszystkich próbkach starzonych 5h rośnie w porównaniu do próbek niestarzonych. Może to więc być faza zlokalizowana pomiędzy fazą T-1, a tworzącą się fazą jednoskośną, jako forma przejściowa.

Wyniki badań XRD zostały potwierdzone obserwacjami mikroskopowymi, które wykazały, że badane materiały różnie reagują na ekspozycję hydrotermalną.

Do przedstawienia zmian zachodzących na powierzchni wybrano materiały niestarzone i starzone 5h: HT i OLD, w których zawartość fazy jednoskośnej wzrastała odpowiednio do 7,64% wag. i 15,4% wag. oraz SMILE, w którym nie stwierdzono fazy jednoskośnej. Pozostałe materiały (w tym próbki starzone 1,5 godziny) nie wykazały istotnych różnic w mikrostrukturze w porównaniu



Rys. 1. Dyfraktogramy próbki HT.

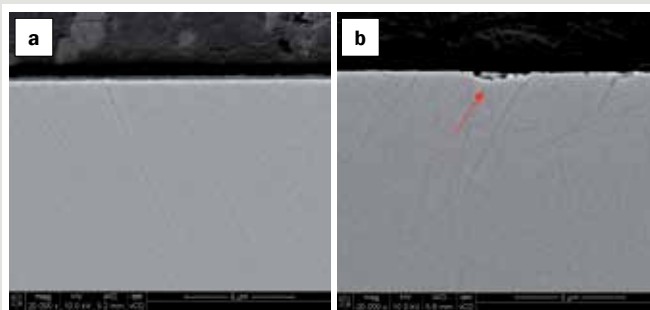
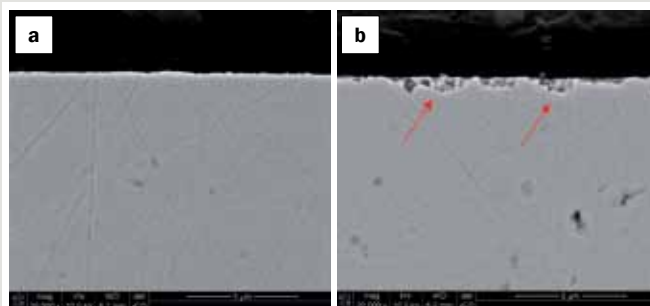
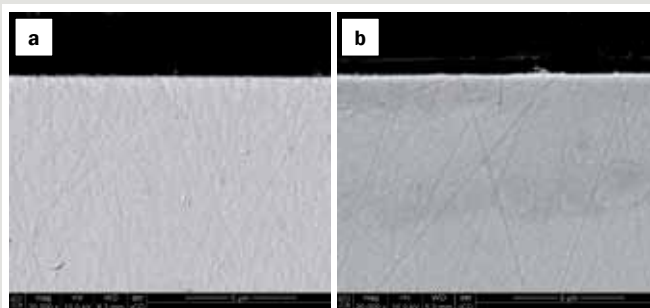
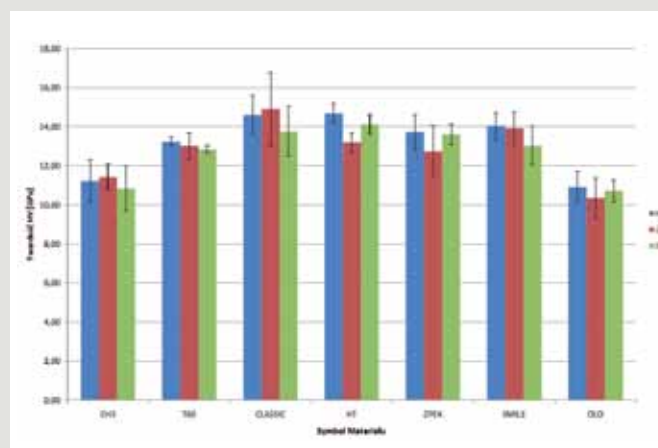


Rys. 2. Dyfraktogramy próbki OLD.

z materiałami niestarzonymi lub wykazywały jedynie bardzo subtelne zmiany, dlatego zostały pominięte w zestawieniu. Na rysunkach 3, 4 i 5 przedstawiono obrazy przekrojów polerowanych, czerwoną strzałką wskazując miejsca, świadczące o zachodzących przemianach.

Obserwacje materiału HT wykazały charakterystyczne, bardzo płytkie zmiany na przekroju, które objawiają się wystąpieniem nieciągłości i miejscowym „rozluźnieniem” struktury ziaren (rys. 3 b). Najlepiej widoczne zmiany mikrostruktury zaobserwowano w przypadku materiału OLD. Na przełamie (rys. 4 b) widoczne jest wyraźne „rozluźnienie” struktury, dochodzące miejscami do 3  $\mu\text{m}$  w głąb materiału. W materiale SMILE zawierającym fazę regularną  $\text{ZrO}_2$  i nie zawierającym fazy jednoskośnej (tabela 1) nie odnotowano zmian, nawet po 5-godzinny cykl starzenia. Obraz przełamu próbki wskazuje na to, że struktura powierzchni próbki jest jednorodna (rys. 5 b).

Wyniki badań twardości wykazały, że najniższe wartości HV1 wykazały materiały CH3 i OLD (rys. 6). Można też zauważyć niewielką tendencję do obniżenia twardości próbek starzonych przez 5 godzin w porównaniu do próbek niestarzonych. Sprawdzenie za pomocą testu ANOVA wykazało, że obniżenie twardości dla materiałów: CH3 ( $p=0,685$ ), T60 ( $p=0,378$ ), CLASSIC ( $p=0,445$ ), ZPEX ( $p=0,243$ ), SMILE ( $p=0,156$ ) i OLD ( $p=0,549$ ) nie jest istotne statystycznie, natomiast dla materiału HT ( $p=0,005$ ) wykazano istotną zależność na poziomie istotności  $\alpha=0,01$ . Analizę wykonano za pomocą pakietu statystycznego SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences ver. 23*).

Rys. 3. Obrazy mikroskopowe próbek materiału HT: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000 $\times$ ).Rys. 4. Obrazy mikroskopowe próbek materiału OLD: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000 $\times$ ).Rys. 5. Obrazy mikroskopowe próbek materiału SMILE: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000 $\times$ ).

Rys. 6. Zależność twardości materiałów cyrkonowych od rodzaju materiału i długości procesu starzenia: 0 – niestarzone, 1,5H – starzone 1,5 godziny, 5H – starzone 5 godzin.



### Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania składu fazowego metodą XRD, a także obserwacje mikroskopowe próbek niestarzonych i starzonych, celem zbadania początkowych etapów procesu niskotemperaturowego starzenia (LTD) materiałów cyrkonowych Y-TZP. Zarówno badania XRD jak i obserwacje morfologiczne potwierdziły zmiany charakterystyczne dla procesu starzenia LTD ceramiki cyrkonowej. Badania fazowe wykazały wpływ procesu starzenia hydrotermalnego na skład fazowy ceramiki Y-TZP, a zawartość fazy jednoskośnej była proporcjonalna do czasu starzenia. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły wyniki badań XRD i wykazały, że badane materiały reagują na ekspozycję hydrotermalną w różnym stopniu. Wykonane badania twardości materiałów wykazały jedynie nieistotne statystycznie obniżenie wartości HV1.

Przeprowadzone badania wykazały także, że większość próbek starzonych 1,5 godziny wykazywało jedynie bardzo subtelne, trudne do porównań zmiany. W związku z tym, do badania niewielkich zmian mikrostruktury materiałów poddanych krótkiemu starzeniu postanowiono wykorzystać technikę EBSD.

Mikroskopia orientacji (OIM – ang. *Orientation Imaging Microscopy*) oparta na dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD – ang. *Elektron Backscattered Diffraction*) w skaningowym mikroskopie elektronowym jest metodą badawczą, stworzoną do charakteryzacji materiałów polikrystalicznych pod kątem zależności krystalograficznych. Pozwala uzyskać informacje o wielkości krystalitów, ich wzajemnej orientacji i mikrostrukturze granic międzyziarnowych. Dzięki takim danym można próbować określić związki pomiędzy istotnymi z technologicznego punktu widzenia właściwościami materiałów a ich mikrostrukturą.

Teoretycznie mikroskopia orientacji umożliwia określenie i dystrybucję faz, a w szczególności uzyskanie map orientacji, które jednoznacznie pokazują obecność, położenie i wielkość ziaren, pozwalają na zmierzenie dezorientacji granic międzyziarnowych oraz określenie związku pomiędzy rodzajem granic a procesami zachodzącymi w materiale, takimi jak: odkształcenie, rekrytalizacja, przemiany fazowe oraz dyfuzja, segregacja i migracja granic ziarnowych, a w dalszej konsekwencji zbadanie wpływ granic międzyziarnowych na rodzaj i charakter pęknięć materiału. Dodatkowo połączenie techniki EBSD z detektorem dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS – ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) może dać szerokie możliwości analizy fazowej badanych materiałów.

Zarówno podstawy teoretyczne, jak i prezentowane w literaturze przedmiotu zastosowania metody EBSD, dają szansę na jej użyteczność w badaniach rozmieszczenia faz krystalicznych

w materiałach cyrkonowych, szczególnie w badaniu przemiany fazowej  $t \rightarrow m$   $ZrO_2$ . Wobec tego zdecydowano, że kolejnym etapem pracy będzie zestawienie wyników uzyskanych metodami XRD i SEM z mapami orientacji faz krystalicznych otrzymanych metodą EBSD. Wyniki tego etapu pracy zostaną przedstawione w drugiej części niniejszej publikacji.

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

### LITERATURA

- [1] I. Denry, J.R. Kelly (2008), *State of the art of zirconia for dental application*, "Dent. Mater.", 24, 299–307
- [2] M. Hisbergues, S. Vendeville, P. Vendeville (2009), *Zirconia: established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology*, "J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.", 88B, 519–529
- [3] J.R. Kelly, I. Denry (2008), *Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*, "Dent. Mater.", 24, 289–298
- [4] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle (2000), *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*, "J. Am. Ceram. Soc.", 83 (3), 461–487
- [5] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke (2009), *The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends*, "J. Am. Ceram. Soc.", 92 (9), 1901–1920
- [6] G. Maccauro, C. Piconi, W. Burger, L. Pilloni, E. De Santis, F. Muratori, I.D. Learmonth (2004), *Fracture of a Y-TZP ceramic femoral head*, "J. Bone Jt. Surg.", 86B, 1192–1196
- [7] T. Sato, M. Shimada (1985), *Transformation of yttria-doped tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals by annealing in water*, "J. Am. Ceram. Soc.", 68 (6), 356–359
- [8] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville (2007), *Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*, "Ann. Rev. Mater. Res.", 37, 1–32
- [9] X. Guo, T. Schober (2004), *Water incorporation in tetragonal zirconia*, "J. Am. Ceram. Soc.", 4887 (4), 746–748
- [10] B.J. McEntire, B.S. Bal, M.N. Rahaman, J. Chevalier, G. Pezzotti (2015), *Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics*, "J. Eur. Ceram. Soc.", 35, 4327–4369
- [11] B.D. Flinn, A.J. Raigrodski, A. Singh, L.A. Mancl (2014), *Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application*, "The Journal of Prosthetic Dentistry", 112 (6), 1377–1384
- [12] M. Faryna (2005), *Mikroskopia orientacji – nowe narzędzie do badań kompozytów ceramicznych*, „Kompozyty”, 2 (5), 267–272