

Wstępne badania wpływu dodatku LiF i SiO₂ na właściwości ceramiki cyrkonowej

DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN, MGR INŻ. ZDZISŁAW WIŚNIEWSKI,
MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, MGR INŻ. LIDIA CIOŁEK,
MGR INŻ. PIOTR TAŻBIERSKI, DR PAWEŁ PĘCZKOWSKI
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Współczesne kierunki badań nad ceramicznymi materiałami protetycznymi są wyznaczone przez stały wzrost wymagań pacjentów, stomatologów i protetyków w zakresie zarówno trwałości, jak i walorów estetycznych stałych uzupełnień protetycznych.

Do odbudowy naturalnych koron zębów coraz częściej we współczesnej praktyce protetycznej stosuje się korony całkowicie ceramiczne („all ceramic systems”). Ta grupa materiałów jest w ostatnich latach obiektem intensywnych badań [1]. Poszukuje się tworzyw ceramicznych łączących różne właściwości, takie jak: wysoka wytrzymałość mechaniczna i odporność na kruche pękanie, niska ścieralność, zdolność do dobrego połączenia z innymi materiałami stomatologicznymi, a także, zbliżone do naturalnych tkanek zęba cechy wizualno-estetyczne [2].

Popularne dzisiaj metody wytwarzania cyrkonowych uzupełnień protetycznych polegają na formowaniu kształtu metodą obróbki mechanicznej, wspomaganą techniką komputerowego projektowania i wytwarzania – CAD/CAM [3]. Najszerzej stosowane techniki polegają na wytworzeniu konstrukcji (podbudów) ceramicznych, a następnie ich licowaniu, czyli ręcznym nadaniu ostatecznego kształtu, koloru, odcieni i przeświecalności korony lub mostu.

Licowanie jest procesem trudnym i pracochłonnym, a zatem kosztownym. Ponadto kliniczne badania ujawniły, że znaczący wpływ na trwałość takich uzupełnień mają odpryski i pęknięcia na granicy ceramiki cyrkonowej i warstw szklano-ceramicznych [3, 4]. Aby uniknąć problemów związanych z koniecznością łączenia materiałów, poszukuje się materiałów ceramicznych, z których można byłoby wytwarzać uzupełnienia bez konieczności klasycznego licowania,

SŁOWA KLUCZOWE
ceramika cyrkonowa,
fluorek litu, krzemionka,
właściwości fizyczne

KEYWORDS
zirconia ceramics,
lithium fluoride, silica,
physical properties

dr inż. Zbigniew Jaegermann



Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. Kierownik Zakładu Technologii Ceramiki ICiMB w Warszawie. Prowadzi prace naukowo-badawcze z zakresu inżynierii materiałowej, ceramiki, materiałów ceramicznych do zastosowań medycznych. Specjalizuje się w technologii wytwarzania materiałów porowatych i implantów bioceramicznych do regeneracji tkanki kostnej.
e-mail: z.jaegermann@icimb.pl

STRESZCZENIE

Głównym celem badań opisanych w niniejszym artykule było sprawdzenie, czy dodatki, takie jak LiF i SiO₂, mają wpływ na przeświecalność materiałów cyrkonowych Y-TZP (*Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal*). W ramach pracy wytworzono próbki do badań w postaci materiału cyrkonowego domieszkowanego fluorkiem litu lub krzemionką, które wypalono w trzech temperaturach spiekania. Ocenę jakości materiałów prowadzono w oparciu o badanie gęstości pozornej, wytrzymałości na zginanie oraz przeświecalności. Do analizy zależności właściwości materiałów od ich mikrostruktury wykorzystano obserwacje materiałów w mikroskopie skaningowym.

Przeprowadzone wstępne badania wykazały negatywny wpływ dodatków fluorku litu i krzemionki na przeświecalność materiałów cyrkonowych. W przypadku większości materiałów domieszki obniżyły przeświecalność i gęstość pozorną materiału w stosunku do materiału niedomieszkowanego. Aby w pełni wyjaśnić zaobserwowane w trakcie badań wstępnych zjawiska, należy zweryfikować sposób przygotowania materiałów do badań i przeprowadzić szczegółowe badania właściwości fizycznych i budowy domieszkowanych materiałów Y-TZP.

SUMMARY

The effect of LiF and SiO₂ addition on properties of zirconia ceramics – preliminary study

The main objective of the research described below was to examine whether sintering aids, such as LiF and SiO₂, affect the translucency of zirconia Y-TZP materials.

In the study test samples were prepared in the form of zirconium material doped with lithium fluoride and silica, which were sintered at three different temperatures. Assessment of quality of the materials was based on the study of apparent density, flexural strength and translucency. Analysis of the relationship between properties and microstructure of the materials was based on observations of microstructure using scanning electron microscope.

Preliminary studies have shown negative effects of lithium fluoride and silica additives on translucency of zirconia materials. In the major part of samples, the dopants used decreased translucency and apparent density of the material compared to the undoped zirconia. In order to complete the explanation of the phenomenon observed during preliminary tests, it is necessary to verify the method of preparation of samples and carry out a detailed study of physical and microstructural properties of doped zirconia Y-TZP materials.

tw. techniki pełnokonturowe. Pozwoli to z jednej strony na podniesienie niezawodności i trwałości stałych uzupełnień protetycznych, z drugiej, obniży pracochłonność, a zatem i cenę. Takie techniki wymagają materiałów ceramicznych łączących doskonale cechy mechaniczne i bardzo dobre parametry estetyczne. Najważniejszą cechą estetyczną materiałów ceramicznych, przeznaczonych na uzupełnienia protetyczne, jest przeświecalność.

Decydujący wpływ na przeświecalność polikrystalicznych tworzyw monofazowych, takich jak np. ceramika cyrkonowa, mają: wartość porowatości, czystość chemiczna, wielkość porów, rodzaj i budowa kryształów oraz wielkość ziaren [5]. Pewnym jest to, że bliska zeru wartość porowatości jest niezbędna do uzyskania wysokiej przeświecalności, gdyż obniża rozproszenie światła na porach [5]. W literaturze można natomiast znaleźć różne poglądy na temat roli granic międzyziarnowych w przepuszczaniu światła. Większość autorów uważa, że granice międzyziarnowe powodują rozproszenie określonej ilości światła ze względu na dwójłomność kryształów np. Al_2O_3 [6]. Materiały polikrystaliczne o strukturach regularnych (bez dwójłomności) np. Y_2O_3 , granat itrowo-glinowy $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), spinel $MgAl_2O_4$ mogą być całkowicie przeświecalne nawet w grubej warstwie [7]. W związku z tym, w tradycyjnych materiałach przeświecalnych dążono do utworzenia jak najmniejszej ilości granic poprzez wytworzenie jak największych ziaren w materiale. Wiadomo jednak, że w takim przypadku materiały charakteryzowały się niską wytrzymałością mechaniczną i odpornością na pęknięcie. Przeświecalność można osiągnąć również poprzez zmniejszenie ziaren, najlepiej do wielkości poniżej $1 \mu m$ [8]. Zatem materiały drobnodziarniste, zawierające minimalne ilości bardzo drobnych porów, wykazują zarówno dobrą wytrzymałość, jak i przeświecalność. Ta zasada dotyczy wszystkich ceramicznych monofazowych materiałów polikrystalicznych, w tym także cyrkonowych [9].

Głównym celem badań opisanych w niniejszej pracy było sprawdzenie, czy dodatki ułatwiające spiekanie, tj. LiF i SiO_2 , mają wpływ na przeświecalność i inne właściwości materiałów cyrkonowych Y-TZP. Rolą tych dodatków jest z jednej strony maksymalne obniżenie porowatości szczątkowej i wielkości porów w materiale, z drugiej – obniżenie temperatury spiekania, co skutkuje obniżeniem wielkości ziaren. Zgodnie z ogólnie przyjętymi teoriami rozpraszania światła, oba efekty prowadzą do podniesienia przeświecalności materiału [10].

Z badań literaturowych wynika, że prowadzi się wiele prac badawczych nad opracowaniem materiałów cyrkonowych o podwyższonej przeświecalności. Główne kierunki skupiają się na otrzymaniu proszków cyrkonowych o dużej czystości i nanometrycznym uziarnieniu. Nie napotkano natomiast na badania nad wpływem dodatków LiF czy SiO_2 na przeświecalność materiałów cyrkonowych. Wiadomo natomiast, że fluorek litu LiF stosowany jest z powodzeniem do otrzymania przezroczystego spinelu magnezowo-glinowego $MgAl_2O_4$ [11], a także granatu itrowo-glinowego $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [12], tlenku itru Y_2O_3 [13], tlenku magnezu MgO [14] i innych. Krzemionka SiO_2 jest jednym z często używanych dodatków ułatwiających spiekanie ceramiki technicznej (korundowej, mulitowej, kordierytowej i innych). Prowadzono również badania wpływu jej dodatku na spiekanie i trwałość ceramiki cyrkonowej Y-TZP [15], oraz na spiekanie przezroczystego granatu itrowo-glinowo-neodymowego Nd:YAG [16]. Podstawowy mechanizm działania SiO_2 polega na tworzeniu z innymi dodatkami lub zanieczyszczeniami w materiale faz niskotopliwych i wspomaganie procesu zagęszczania poprzez spiekanie z udziałem fazy ciekłej.

Działanie fluorku litu jako środka wspomagającego proces spiekania nie jest do końca wyjaśnione. Najlepiej opisana w literaturze jest rola LiF w spiekaniu spinelu glinowo-magnezowego. W swojej pracy Reimanis [17] podsumował wiedzę na temat działania fluorku

litu przy spiekaniu spinelu glinowo-magnezowego:

- W początkowej fazie LiF zwilża ziarna spinelu i tworzy fazę ciekłą, która ma wpływ na wstępne zagęszczenie oraz na rozrost ziaren,
- W czasie chłodzenia, kiedy dochodzi do zamykania porów i umożliwienia odparowania, faza ciekła zawierająca LiF staje się niezwilżana i pozostaje w zamkniętych „kieszeniach”,
- LiF zmienia stechiometrię kationów, co przyspiesza dyfuzję jonów poprzez zwiększenie stężenia wakancji tlenowych, co ma wpływ zarówno na szybkość zagęszczania, jak i rozrost ziaren,
- Fluorek litu reaguje z zanieczyszczeniami materiału wyjściowego i działa jak oczyszczacz,
- LiF jest składnikiem nietrwałym, który nie pozostaje w materiale jako nowa faza (temperatura topnienia LiF – $845^\circ C$ [17]).

Powyższe informacje skłoniły autorów do próby wykorzystania LiF i SiO_2 do spiekania ceramiki cyrkonowej Y-TZP. Spodziewano się, że fluorek litu obniży temperaturę spiekania tlenku cyrkonu, co spowoduje obniżenie wielkości ziaren, a to może sprzyjać wzrostowi przeświecalności. W przypadku domieszki krzemionki, spodziewano się, że w połączeniu z zanieczyszczeniami tlenku cyrkonu powstaną niewielkie ilości fazy ciekłej, które ułatwią proces zagęszczania materiału i dodatkowo „wypełnią” pory powstające na granicach ziaren i w punktach potrójnych fazą o współczynniku załamania światła bliższym tlenkowi cyrkonu niż fazie gazowej.

Ostatecznym celem pracy, której początkowym etapem są opisane w artykule badania, jest opracowanie nowych materiałów ceramicznych o dużej przeświecalności, do zastosowania w protetyce stomatologicznej.

Użyte materiały

Do przygotowania próbek materiałów do badań użyto następujących składników:

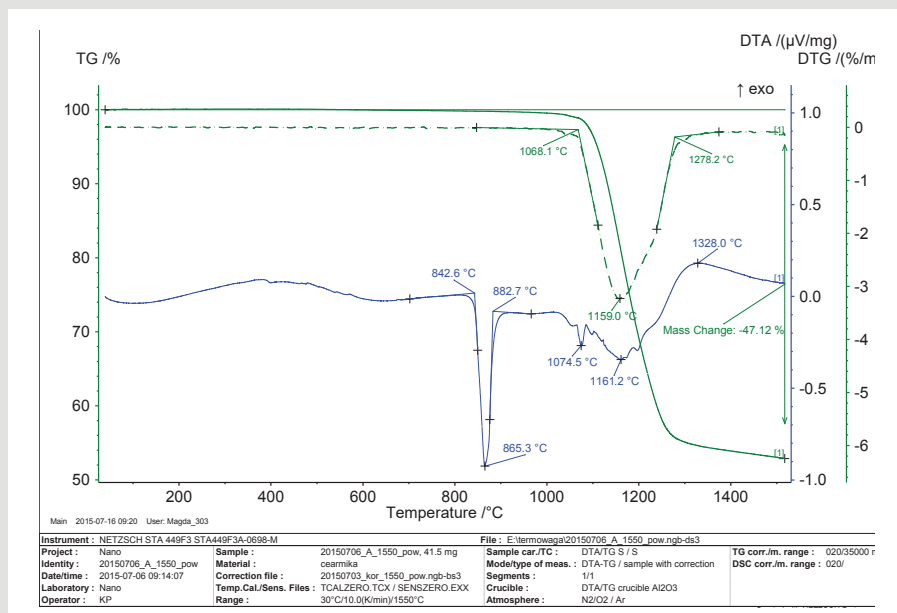
- materiał cyrkonowy 3Y-TZP w postaci granulatu do prasowania o symbolu CH3 (Jiazuo Weina),
- fluorek litu, czysty (Riedel-de Haen), partia nr 42710,
- krzemionka koloidalna SiO_2 (Sigma) partia nr 16H0337, powierzchnia właściwa – $390 \pm 40 m^2/g$,
- roztwór koloidalny SiO_2 wytworzony przy użyciu tetraetoksylanu $Si(OC_2H_5)_4$ w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Z powyższych składników przygotowano 9 rodzajów materiałów w postaci proszków do prasowania (tabela 1).

Tabela 1. Opis próbek materiałów użytych do badań.

Symbol próbki	Opis materiału
4-CH3	Granulat CH3
5-CH3-01L	Granulat CH3+0,1%wag LiF
6-CH3-03L	Granulat CH3+0,3%wag LiF
7-CH3-05L	Granulat CH3+0,5%wag LiF
8-CH3-05T	Granulat CH3+0,5%wag SiO_2 w postaci roztworu koloidalnego
9-CH3-1T	Granulat CH3+1,0%wag SiO_2 w postaci roztworu koloidalnego
12-CH3-01S	Granulat CH3+0,1%wag SiO_2 w postaci krzemionki koloidalnej
13-CH3-05S	Granulat CH3+0,5%wag SiO_2 w postaci krzemionki koloidalnej
14-CH3-1S	Granulat CH3+1,0%wag SiO_2 w postaci krzemionki koloidalnej

Proszki otrzymywano przez zmieszanie granulatu CH3 z odpowiednimi dodatkami i wodą w młynku obrotowo-wibracyjnym, wysuszenie otrzymanej gęstwy i przesianie suchych proszków przez sito o boku oczka $0,04 mm$. Wszystkie próbki do badań formowano metodą prasowania osiowego i wypalano w piecu elektrycznym



Rys. 1. Wyniki analizy termogravimetrycznej mieszaniny granulatu cyrkonowego CH3 i proszku fluorku litu.

w temperaturach: 1450°C, 1500°C i 1550°C. Ponieważ badanie termogravimetryczne mieszaniny granulatu cyrkonowego CH3 i proszku fluorku litu (rys. 1) wykazało, że pomiędzy temperaturą 800°C a 1350°C zachodzą procesy topnienia (ok. 865°C), rozkładu i parowania LiF (ok. 1086°C i ok. 1300°C), w tym zakresie temperatur, dla materiałów zawierających LiF, zaprogramowano niską szybkość grzania (30°C/godz).

Zastosowane metody badawcze

Analizę termiczną wykonano przy pomocy analizatora termogravimetrycznego TG 449 F1 (Netzsch). Pomiar ubytków masy i efektów cieplnych w funkcji temperatury prowadzono w tyglach korundowych w przepływie powietrza syntetycznego w zakresie temperatur 30–1550°C, przy szybkości ogrzewania 10°C/min.

Ocenę zagęszczenia wypalonych materiałów przeprowadzono wyznaczając gęstości pozorne metodą ważenia hydrostatycznego, poprzez porównanie ciężaru próbek badawczych zważonych w wodzie i w powietrzu. Do badania użyto próbek w postaci krążków o średnicy ok. 18 mm i grubości ok. 5 mm. Wykonano oznaczenia gęstości pozornej od 3 do 5 próbek z każdego rodzaju materiału.

Ocenę wytrzymałości mechanicznej otrzymanych materiałów przeprowadzono na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie, które przeprowadzono metodą trójpunktową przy rozstawie podpór 20 mm. Z każdego rodzaju materiału przygotowano metodą prasowania po 8 sztuk próbek w kształcie belek o długości 30 mm, wysokości ok. 2,3 mm i szerokości ok. 2,7 mm. W testach zastosowano maszynę do badań wytrzymałościowych LR10K firmy Lloyd Instruments. Stosowane obciążenia mieściły się w zakresie 0–9,5 kN, a szybkość posuwu głowicy pomiarowej 0,2 mm/min. Do obliczenia wytrzymałości wykorzystano program NEXYGEN 3.0 firmy Lloyd Instruments. Jako wynik podano wartość średnią z przeprowadzonych pomiarów wraz z odchyleniem standardowym.

Ocenę przeświecalności wykonano przy pomocy spektrofotometru LabScan XE (HunterLab) o geometrii 45°/0, z zastosowaniem szczeliny pomiarowej 0,25 cala, przy oświetleniu D65, w warunkach obserwacji 10°. Do badania użyto po jednej próbce z każdego

materiału, w postaci krążka o średnicy ok. 18 mm i grubości 0,8 mm. Ilościowe oznaczenie przeświecalności polegało na wyznaczeniu współczynnika przeświecalności P:

$$P = \left(1 - \frac{Y_b}{Y_w}\right) \cdot 100\%$$

gdzie: Y_b jest współczynnikiem odbicia dla próbki umieszczonej na czarnym tle, a Y_w jest współczynnikiem odbicia dla próbki umieszczonej na białym tle.

Badania mikrostruktury wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy FEI, model Nova NanoSEM 200 w warunkach wysokiej próżni. Przed badaniem próbki pokryto warstwą węgla w napyłarce Leica EM SCD500. Badania cech morfologicznych materiałów przeprowadzono drogą obserwacji powierzchni próbek polerowanych, a następnie trawionych termicznie. Do celów dokumentacyjnych wykonano zdjęcia powierzchni badanych próbek przy powiększeniach 5 000x i 30 000x.

Analizę rozmieszczenia pierwiastków

w materiałach przeprowadzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni próbek polerowanych. Do badania zastosowano mikroanalizator Apollo X z detektorem SDD firmy EDAX, współpracujący z mikroskopem skaningowym Nova NanoSEM 200.

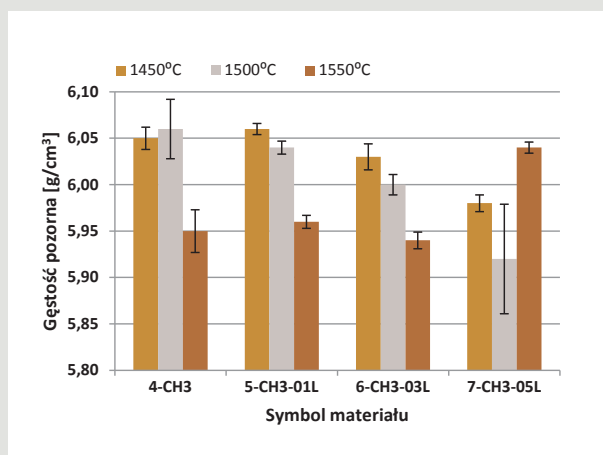
Analizę składu fazowego wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI wyposażonym w lampę z anodą miedzią. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 4 do 90° 2θ (Cu Kα), krok pomiarowy 0,02° oraz czas pomiaru: 1 s/krok. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2013 przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH.

Wyniki badań

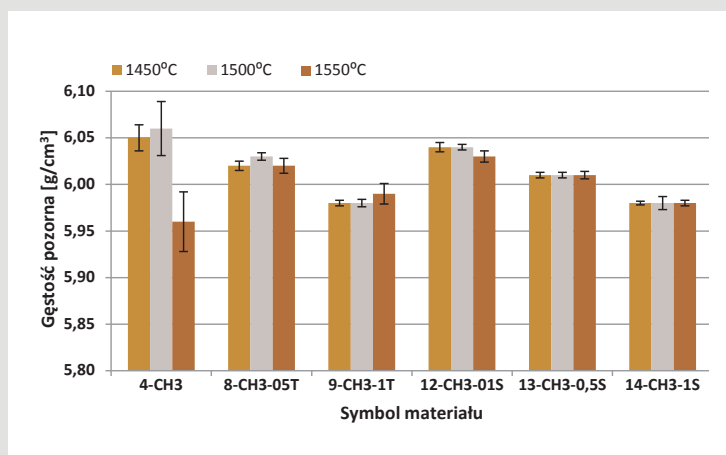
Analizując właściwości fizyczne materiałów domieszkowanych fluorkiem litu LiF można zauważyć, że w stosunku do materiału nie-domieszkowanego (4-CH3) gęstość pozorna materiałów domieszkowanych wykazuje tendencję spadkową w temperaturach spiekania 1450°C i 1500°C, natomiast w temp. 1550°C dla materiałów domieszkowanych 0,1% i 0,3% LiF (5-CH3-01L i 6-CH3-03L) utrzymuje się na podobnym poziomie. Wyraźnie wyższą gęstością pozorną charakteryzuje się materiał domieszkowany 0,5% LiF (7-CH3-05L) (rys. 2).

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie materiałów domieszkowanych fluorkiem litu wskazują na to, że wartości te dla wszystkich materiałów kształtują się na podobnym poziomie 480–560 MPa, oprócz materiału 7-CH3-05L, który osiąga wartość istotnie wyższą – ok. 640 MPa (rys. 3).

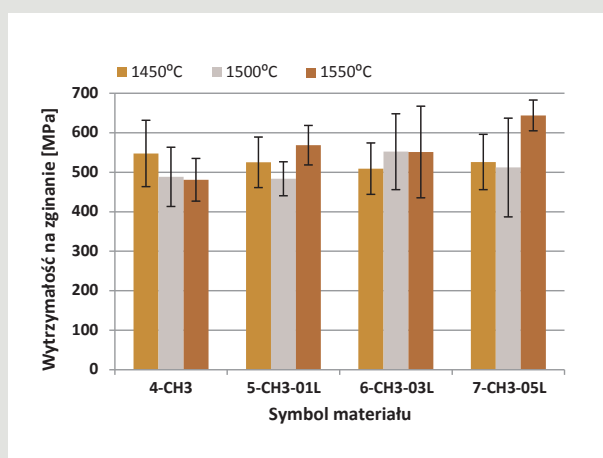
Przeświecalność materiałów domieszkowanych 0,3 i 0,5% LiF rośnie wyraźnie ze wzrostem temperatury spiekania. W przypadku materiału bez domieszki i z najmniejszą ilością LiF (0,1%) trudno jest jednoznacznie określić zależność przeświecalności od temperatury. Można również zaobserwować, że przeświecalność w temperaturach 1450°C i 1500°C obniża się ze wzrostem domieszki LiF, natomiast w temperaturze 1550°C utrzymuje się na podobnym poziomie ok. 22% (rys. 4).



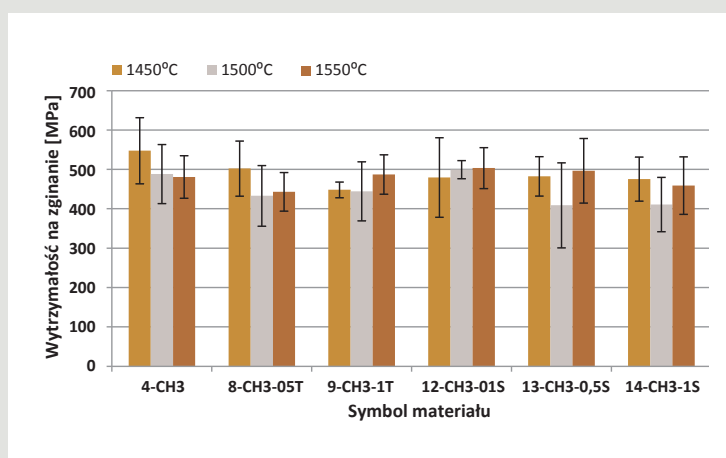
Rys. 2. Zależność gęstości pozornej materiałów domieszkowanych fluorkiem litu od temperatury wypalania.



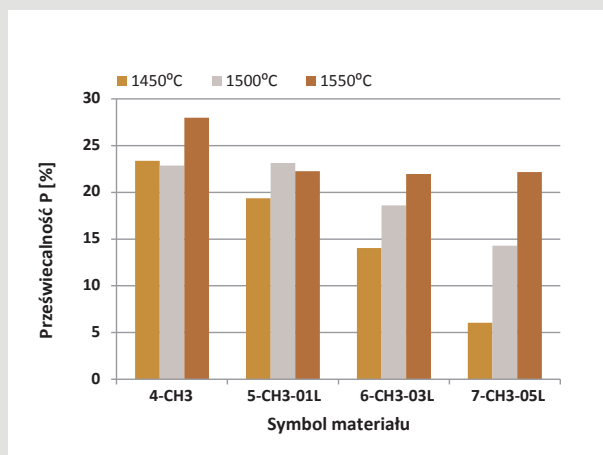
Rys. 5. Zależność gęstości pozornej materiałów domieszkowanych krzemionką od temperatury wypalania.



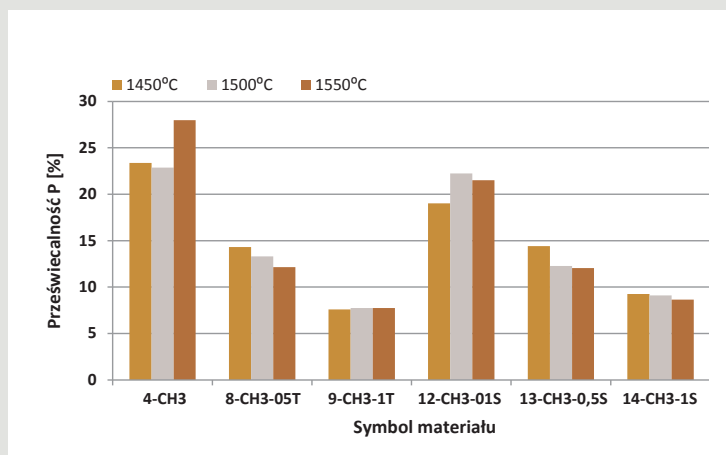
Rys. 3. Zależność wytrzymałości na zginanie materiałów domieszkowanych fluorkiem litu od temperatury wypalania.



Rys. 6. Zależność wytrzymałości na zginanie materiałów domieszkowanych krzemionką od temperatury wypalania.



Rys. 4. Zależność przeświecalności materiałów domieszkowanych fluorkiem litu od temperatury wypalania.



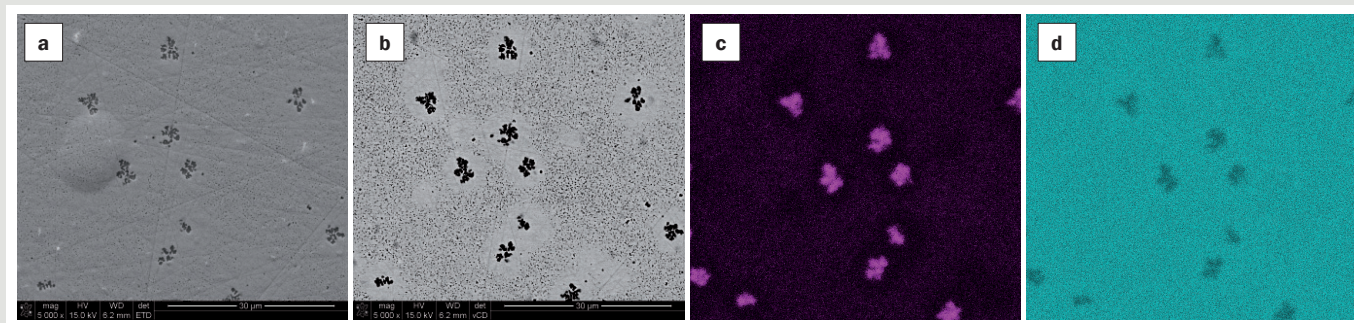
Rys. 7. Zależność przeświecalności materiałów domieszkowanych krzemionką od temperatury wypalania.

Na podstawie dotychczasowych badań [18] i rozważań teoretycznych [5, 19] można byłoby przypuszczać, że wzrost gęstości materiału powinien skutkować wzrostem jego przeświecalności ze względu na lepsze spieczenie i obniżenie porowatości całkowitej. Jednak z powyższej analizy wynika, że nie ma prostej zależności przeświecalności od gęstości pozornej materiałów domieszkowanych LiF.

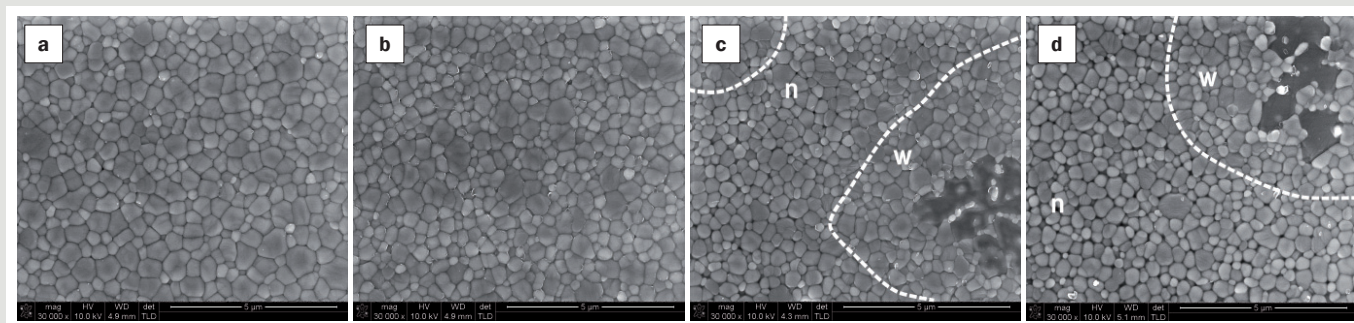
Analizując wyniki badań właściwości fizycznych materiałów

domieszkowanych krzemionką SiO_2 , można zauważyć, że gęstość pozorna materiałów spada ze wzrostem zawartości domieszki i jest niezależna od temperatury spiekania (rys. 5).

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie materiałów domieszkowanych krzemionką wskazują na to, że wartości wytrzymałości wszystkich materiałów kształtują się na podobnym poziomie 410–500 MPa (rys. 6).



Rys. 8. Analiza rozkładu pierwiastków w próbce z domieszką 1% SiO_2 w postaci roztworu koloidalnego (9-CH3-1T) wypalanej w temp. 1500°C : a) obraz SEM powierzchni polerowanej utworzony przez elektrony wtórne SE, pow. 5000x, b) obraz SEM powierzchni polerowanej utworzony przez elektrony wstecznie rozproszone BSE, pow. 5000x, c) mapa rozkładu krzemu Si, d) mapa rozkładu cyrkonu Zr.



Rys. 9. Obrazy powierzchni trawionej termicznie próbek materiałów cyrkonowych wypalonych w temp. 1500°C (SEM, pow. 30 000x): a) bez domieszki (4-CH3), b) z domieszką 0,5% LiF (7-CH3-05L), c) z domieszką 1% SiO_2 w postaci roztworu koloidalnego (9-CH3-1T), d) z domieszką 1% SiO_2 w postaci krzemionki koloidalnej (14-CH3-1S). Przerwanymi liniami oddzielono obszary o wyższym (w) i niższym (n) stopniu zagęszczenia.

Przeświecalność materiałów domieszkowanych krzemionką jest niższa niż materiału niedomieszkowanego (ok. 24%), a charakter zmian przeświecalności pokrywa się ze zmianami gęstości pozornej, tj. przeświecalność spada ze wzrostem zawartości domieszki i jest niezależna od temperatury spiekania (rys. 7).

Aby spróbować wyjaśnić odmienne zależności przeświecalności i gęstości pozornej materiałów domieszkowanych fluorkiem litu i krzemionką przeprowadzono obserwacje mikrostruktury badanych materiałów. Przy użyciu mikroskopu skaningowego obserwowano powierzchnie polerowane i powierzchnie trawione termicznie próbek badanych materiałów.

Obserwacje powierzchni polerowanych wykazały znacznie większą ilość nieciągłości struktury (porów, pustek) w materiałach domieszkowanych niż w materiale niedomieszkowanym. W materiałach domieszkowanych fluorkiem litu gęstość porów jest proporcjonalna do zawartości LiF, a pory w większości mają pokrój izomorficzny o wielkości w granicach 1–5 μm (przypuszczalnie pory powstały w wyniku rozkładu i odparowania ziaren fluorku litu). Odmienne charakter ma porowatość w próbkach materiałów domieszkowanych krzemionką. Po pierwsze, trudno jest powiązać gęstość nieciągłości z zawartością i rodzajem domieszki krzemionki, po drugie obok nielicznych porów o wielkości ok. 5–8 μm można zaobserwować dużą ilość porów mających wielkość poniżej 1 μm .

Obserwując powierzchnię polerowaną materiałów domieszkowanych krzemionką, zauważono obszary o innym odcieniu, różniące się od otaczającej masy próbek (rys. 8 a). Gęstość rozmieszczenia tych obszarów jest proporcjonalna do ilości domieszki Si, a nie zależy od tego, czy krzemionka dodawana była w postaci roztworu koloidalnego czy proszku krzemionki koloidalnej. Dla obszaru próbki zamieszczonego na rys. 8 a wykonano mapy rozkładu pierwiastków: Si (rys. 8 c), Zr (rys. 8 d), które wykazały, że obserwowane obszary są bogate w krzem.

Aby spróbować rozstrzygnąć, czy fazy bogate w Si są fazami krystalicznymi czy bezpostaciowymi, wykonano jakościową analizę składu fazowego metodą XRD, która nie wykazała żadnych faz krystalicznych oprócz faz tlenku cyrkonu (tetragonalnej, regularnej i trójskośnej) oraz tlenku itru. Brak innych faz krystalicznych mogą potwierdzać obrazy mikrostruktury próbek trawionych termicznie (rys. 9 c, d), na których pokrój faz bogatych w Si przypomina bardziej strukturę szklistą (bezpostaciową) niż krystaliczną. Nie jest natomiast wykluczone, że z fazy ciekłej wykryły się w trakcie chłodzenia niewielkie ilości wtórnych faz drobnokrystalicznych, trudnych do wykrycia metodą dyfrakcyjną.

Obrazy uzyskane przy pomocy detektora elektronów wstecznie rozproszonych (vCD) ujawniły jeszcze jedną cechę mikrostruktury materiału cyrkonowego domieszkowanego krzemionką. Okazało się, że mikrostruktura zglądu nie ma jednorodnej porowatości. Istnieją obszary o wyraźnie wyższej i niższej porowatości (lepiej i gorzej zagęszczone) (rys. 8 b). Większość obszarów lepiej zagęszczonych otacza fazy bogate w krzem. Obszary te „zanurzone są” w matrycę materiału, która jest mikroporowata (pory o wielkości rzędu 0,1 μm). Obszary lepiej i gorzej zagęszczone w tych materiałach można również zaobserwować na obrazach powierzchni trawionej – rys. 9 c, d.

Obserwacje powierzchni trawionych materiałów ujawniły, że mikrostruktura w zakresie wielkości ziaren materiałów domieszkowanych LiF jest bardziej jednorodna niż w przypadku domieszkowanych SiO_2 i bardzo podobna do mikrostruktury materiału niedomieszkowanego.

W zakresie przeprowadzonych badań mikrostruktury nie udało się zaobserwować istotnych różnic w budowie materiałów w różnych temperaturach spiekania – cechy charakterystyczne mikrostruktury poszczególnych materiałów wypalonych w różnych temperaturach były takie same.

Podsumowanie

Analizując zjawisko zależności przeświecalności i gęstości pozornej od temperatury spiekania, autorzy badań doszli do wniosku, że domieszka LiF do materiału cyrkonowego CH3 wpływa negatywnie na proces spiekania i wpływ ten jest tym większy, im większa jest ilość fluorku litu w materiale. Świadczy o tym spadek zarówno gęstości, jak i przeświecalności ze wzrostem zawartości domieszki. Z przeprowadzonych badań wynika, że temperatura ma istotny wpływ na przeświecalność, natomiast mniejszy wpływ na gęstość pozorną materiału. Może to wynikać z faktu, że w materiale z domieszką LiF formują się dwa rodzaje porów: pory duże (5–8 μm), widoczne na rys. 8 b, oraz mikropory. Wzrost przeświecalności może świadczyć o tym, że podnoszenie temperatury spiekania powoduje obniżenie ilości mikroporów, które mają decydujący wpływ na przeświecalność materiałów [5, 17], natomiast nie ma wpływu na pory duże, które w większym stopniu decydują o gęstości pozornej materiału.

Opisany powyżej hipotetyczny mechanizm jest zaburzony w przypadku materiałów z domieszką krzemionki. Obszary otaczające skupiska faz bogatych w Si są dobrze zagęszczone. Można przypuszczać, że w tych obszarach spiekanie przebiega z udziałem fazy szklistej, co ułatwia zagęszczanie. Z obserwacji mikrostruktury wynika, że pozostałe obszary materiału są słabo zagęszczone (rys. 8 b), co rodzi przypuszczenie, że obecność faz bogatych w Si zaburza prawidłowy proces spiekania ziaren tlenku cyrkonu. Być może wytłumaczeniem tego zjawiska jest generowanie naprężeń rozciągających w obszarach o mniejszym zagęszczeniu, spowodowanych anizotropią skurczu w różnych rejonach materiału – bogatych lub ubogich w krzemionkę. Ten mechanizm może sprawiać, że podnoszenie temperatury spiekania nie powoduje obniżenia ilości mikroporów, a tym samym nie powoduje wzrostu przeświecalności.

Zjawisko skupisk faz bogatych w Si w materiałach domieszkowanych krzemionką, podobnie jak występowanie porów w materiałach z LiF spowodowane jest prawdopodobnie niedoskonałym wymieszaniem składników materiału. Przewidując możliwość wystąpienia takiego zjawiska, w jednym z materiałów autorzy użyli krzemionki w postaci roztworu koloidalnego. Nie zaobserwowano jednak żadnej różnicy w mikrostrukturze materiałów domieszkowanych krzemionką w postaci proszku i roztworu. Jedynym możliwym wytłumaczeniem może być to, że roztwór koloidalny nie utworzył wystarczająco jednorodnej mieszaniny z zestawem proszku Y-TZP.

Podsumowując, można stwierdzić, że przeprowadzone wstępne badania wykazały negatywny wpływ dodatków fluorku litu i krzemionki na przeświecalność materiałów cyrkonowych. W przypadku większości materiałów domieszki obniżały przeświecalność i gęstość pozorną materiału w stosunku do materiału niedomieszkowanego. Aby w pełni wyjaśnić zaobserwowane w trakcie badań wstępnych zjawiska, należy zweryfikować sposób przygotowania materiałów do badań i przeprowadzić szczegółowe badania właściwości fizycznych i mikrostrukturalnych.

LITERATURA

- [1] Kelly J. R., Denry I. (2008), *Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*, „Dental Materials”, 24, 289-298
- [2] Chevalier J., Gremillard L. (2009), *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years*, „Journal of the European Ceramic Society”, 29, 1245-1255
- [3] Denry I., Kelly J. R. (2008), *State of the art of zirconia for dental applications*, „Dental Materials”, 24, 299-307
- [4] Conrad H. J., Seong W.-J., Pesun I. J. (2007), *Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review*, „Journal of Prosthetic Dentistry”, 98, 389-404
- [5] Apetz R., van Bruggen M. P. B. (2003), *Transparent alumina: A light scattering model*, „Journal of the American Ceramic Society”, 86, 480-486
- [6] Burke J. E. (1996), *Lucalox alumina: The ceramics that revolutionaries outdoor lighting*, „MRS Bulletin”, 61-68
- [7] Krell A., Klimke J., Hutzler T. (2009), *Transparent compact ceramics: Inherent physical issues*, „Optical Materials”, 31, 1144-1150
- [8] Y. T., Koo J. B., Hong K. J., Park J. S., Shin D. C. (2004), *Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina*, „Materials Science and Engineering A”, 374, 191-195
- [9] Casolco S. R., Xu J., Garay J. E. (2008), *Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors*, „Scripta Materialia”, 58, 516-519
- [10] Krell A., Hutzler T., Klimke J. (2009), *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and applications*, „Journal of the European Ceramic Society”, 29, 2017-2221
- [11] Rozenburg K., Reimanis I. E., Kleebe H.-J., Cook R. L. (2008), *Sintering kinetics of a MgAl₂O₄ spinel doped with LiF*, „Journal of the American Ceramic Society”, 91, 444-450
- [12] Frage N., Kalabukhov S., Sverdlov N., Ezersky V., Dariel M. P. (2010), *Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing*, „Journal of the European Ceramic Society”, 30, 3331-3337
- [13] Węglarz H., Wajler A., Tomaszewski H., Możdżonek M., Librant Z. (2011), *Sintering studies of transparent yttria ceramics*, „Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials”, 63, 123-126
- [14] Yi Fanga Y., Dinesh Agrawala D., Ganesh Skandanb G., Mohit Jain M. (2004), *Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders*, „Materials Letters”, 58, 551-554
- [15] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G. (2002), *Improving the durability of a biomedical grade zirconia ceramic by the addition of silica*, „Journal of the American Ceramic Society”, 85, 401-407
- [16] Lee S.-H., Kupp E. R., Stevenson A. J., Anderson J. M., Messing G. L., Li X., Dickey E. C., Dumm J. Q., Simonaitis-Castillo V. K., Quarles G. J. (2009), *Hot isostatic pressing of transparent Nd:YAG ceramics*, „Journal of the American Ceramic Society”, 92, 1456-1463
- [17] Reimanis I. E., Kleebe H.-J. (2009), *A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl₂O₄)*, „Journal of the American Ceramic Society”, 92, 1472-1480
- [18] Jaegermann Z. (2013), *Materiały ceramiczne dla protetyki stomatologicznej – właściwości optyczne i mikrostrukturalne wybranych materiałów cyrkonowych*, „Szkło i Ceramika”, 64, nr 2, 4-13
- [19] Krell A., Klimke J., Hutzler T. (2009), *Transparent compact ceramics: Inherent physical issues*, „Optical Materials”, 31, 1144-1150

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