



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SYNTÉZA A SLINOVÁNÍ KERAMIKY NA BÁZI ZRO₂ PRO BIOMEDICÍNSKÉ APLIKACE

SYNTHESIS AND SINTERING OF ZIRCONIA BASED CERAMICS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniela Jahodová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Bc. Daniela Jahodová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Syntéza a slinování keramiky na bázi ZrO₂ pro biomedicínské aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce bude zaměřena na přípravu, tvarování a slinování oxidu zirkoničitého dopovaného CeO₂ a MgO, případně jiným dopanty. Bude studován vlivu procesních parametrů na fázové složení a mikrostrukturu keramiky.

Cíle diplomové práce:

Příprava keramiky na bázi dopovaného ZrO₂. Popis vlivu procesních parametrů na fázové složení a mikrostrukturu keramiky.

Seznam doporučené literatury:

Hench, L. L. and J. Wilson. An Introduction to Bioceramics. World Scientific, (1993).

Srinivasan, R. and B. H. Davis. Zirconia: A Review of a Super Ceramic. pp. 147-88. in Materials Synthesis and Characterization. Edited by D. L. Perry. Springer US, Boston, MA, 1997.

Rahaman, M. N. Sintering of Ceramics. CRC Press, (2007).

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstract

Tématem diplomové práce je příprava tetragonálního oxidu zirkoničitého dopovaného oxidem yttritým, ceričitým a hořečnatým. Teoretická část je zaměřena na charakteristiku a popis dopované keramiky, dále na možnosti přípravy prášků a jejich další zpracování. Experimentální část popisuje precipitační syntézu oxidu zirkoničitého v bazickém prostředí a jeho další zpracování na keramiku. Byl studován vliv dopantu a způsobu zpracování na fázové složení a mikrostrukturu vytvořené keramiky. K popisu struktur prášků byla použita termická analýza, dilatometrická analýza, analýza měrného povrchu, rentgenová analýza a elektronová rastrovací a transmisní mikroskopie. Z klasicky sušených prášků byla vyrobena keramika s průměrnou velikostí zrn 87-94 nm a relativní hustotou v rozmezí 84,0-99,3 %. Keramika vyrobená z hydrotermálně zpracovaných prášků měla průměrnou velikost zrn 75-85 nm a relativní hustotu 92,7-99,9 %. Další fází bylo vystavení vzorků nízkoteplotnímu stárnutí po dobu 5 a 15 hodin. Vzorky obsahující čistě tetragonální oxid zirkoničitý byly odolné proti nízkoteplotnímu stárnutí při 180 °C po dobu 5 a 15 hodin.

Klíčová slova: keramika, oxid zirkoničitý, syntéza, slinování, nízkoteplotní degradace.

Abstract

The present thesis focuses on the preparation of tetragonal zirconia doped with yttria oxide, ceric dioxide, and magnesium oxide. In its theoretical part the thesis covers the characteristics of doped ceramics, the possible methods of powders preparation and of their further processing. The experimental part describes the precipitation synthesis of zirconia in base environment and further processing for ceramics. Also studied were the influences of dopant and of the processing technique used on the phase composition and microstructure of the resulting ceramics. To describe the powder structure, the thermal, dilatometric, surface area, and x-ray analyses were performed; as well as both the scanning and transmission electron microscopy employed. Dry processed ceramics showed the average grain size of 87–94 nm and the relative density in the range of 84,0–99,3 %. In comparison, the ceramics produced of hydrothermally synthesised powders proved the average grain size of 75–85 nm and the relative density between 92,7-99,9 %. As the next step, samples were subjected to low-temperature degradation for the time of 5 and 15 hours. Samples consisting of pure tetragonal ZrO_2 were resistant to 5 and 15 hours of low-temperature degradation at 180 °C.

Key words: ceramics, zirconia, synthesis, sintering, low temperature degradation.

Bibliografická citace práce:

JAHODOVÁ, D. *Syntéza a slinování keramiky na bázi ZrO₂ pro biomedicínské aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 67 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucí diplomové práce.

V dne 25.5.2017

.....

Daniela Jahodová

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych chtěla poděkovat vedoucí diplomové práce doc. Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za cenné rady, trpělivost, připomínky a odbornou pomoc při experimentální části a při samotném zpracování práce. Dále pak celému kolektivu Odboru keramiky na Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT v Brně, kteří se podíleli na experimentální části diplomové práce. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodičům za finanční i morální podporu, snoubenci, celé své rodině a svým přátelům, kteří mi pomáhali a podporovali mě v průběhu celého mého studia.

Obsah

1 Úvod	9
2 Cíle práce	10
3 Teoretická část	11
3.1 Biomateriál a biokeramika.....	11
3.2 Biokeramika a její rozdělení.....	12
3.3 Biokeramika na bázi ZrO ₂	14
3.3.1 Nízkoteplotní degradace-stárnutí (LTD).....	18
3.4 Příprava ZrO ₂	21
3.4.1 Syntéza.....	21
3.4.2 Tvarování.....	30
3.4.3 Slinování.....	32
4 Experimentální část	36
4.1 Použité chemikálie.....	36
4.2 Experimentální metody a postupy.....	36
5 Výsledky a diskuze	42
5.1 Syntéza Zr ₂ Y ₂ -8Ce a Zr ₂ -8Mg.....	42
5.2 Syntéza Zr ₃ Y, Zr ₈ Ce, Zr ₂ Y ₂ Ce a Zr ₂ Y ₂ Mg.....	44
5.3 Tvarování a slinování Zr ₃ Y, Zr ₈ Ce, Zr ₂ Y ₂ Ce a Zr ₂ Y ₂ Mg.....	50
5.4 Hydrotermální stárnutí vzorků Zr ₃ Y, Zr ₈ Ce, Zr ₂ Y ₂ Ce a Zr ₂ Y ₂ Mg.....	54
6 Závěr	58
7 Použitá literatura	59
Seznam obrázků	64
Seznam tabulek	66
Seznam symbolů a zkratk	67

1 Úvod

Keramika je anorganický, nekovový materiál, který má širokou škálu využití. Díky svým vlastnostem je v dnešní době hojně využívána v elektronice, strojírenství, automobilovém průmyslu a také v lékařství.

Dříve byla keramika využívána v lékařství pouze externě jako např. chemické vybavení, nástroje pro diagnostiku, termometry, součásti endoskopů atd. Od 60. let minulého století byl výzkum zaměřen na keramické materiály a jejich možné využití k výrobě implantátů [1].

Nyní jsou keramické materiály široce užívány ve stomatologii (porcelánové korunky, umělé chrupy, regenerační materiály a také zubní implantáty), ortopedii (umělé klouby, chrupavky, kyčelní náhrady atd.), kardiochirurgii (kardiostimulátory), plastické chirurgii atd. Oxid zirkoničitý je jedním z vhodných materiálů, který splňuje kompatibilitu s lidským organismem a řadí se tedy mezi vhodné kandidáty na výrobu implantátů [2].

Čistá forma oxidu zirkoničitého spolu s přidáním dopantů, jako např. oxidu yttritého, hořečnatého a ceričitého, vede ke stabilizaci fáze, která poskytuje vysoké mechanické vlastnosti a také odolnost proti nízkoteplotnímu stárnutí, což jsou vhodné atributy právě pro implantáty mechanicky zatížených komponent.

Experimentální část diplomová práce je zaměřena na přípravu těchto materiálů, zkoumání jejich mikrostruktury a odolnosti proti nízkoteplotnímu stárnutí.

2 Cíle práce

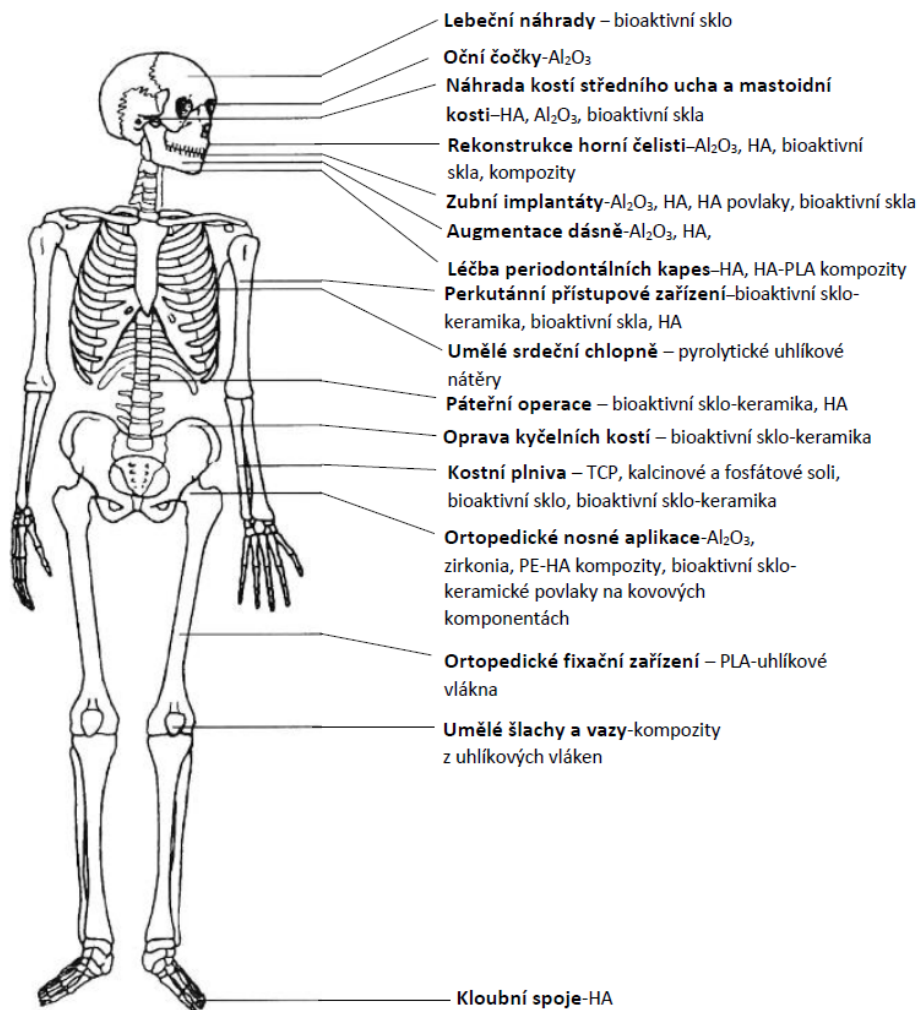
Cílem diplomové práce je příprava, tvarování a slinování keramiky ZrO_2 dopované Y_2O_3 , CeO_2 a MgO , dále studium vlivu dopantu a procesních parametrů na fázové složení a mikrostrukturu keramiky.

3 Teoretická část

3.1 Biomateriál a biokeramika

Biomateriály jsou neživé materiály, které jsou určeny k interakci s biologickým systémem. Využívají se jako náhrada části živé tkáně nebo také v případech, kdy dochází k těsnému kontaktu s tkání. Proto se musí rozlišovat biomateriál a biologický materiál. Biologický materiál je produkován různými biologickými systémy na rozdíl od biomateriálu, který je vyráběn synteticky a je vhodný pro lékařské aplikace. V roce 2009 byla zveřejněna pokročilá definice, která popisuje biomateriál jako látku, která je schopná fungovat samostatně, nebo jako součást komplexního systému a interaguje s komponentami žijícího systému [1].

Biomateriály se dělí do různých tříd podle jejich schopnosti zůstat v biologickém prostředí bez poškození okolí nebo přerušení procesu. Zastoupení materiálů nalezneme v kovech, polymerech, kompozitech a samozřejmě i v keramice. Využití keramických materiálů na implantaci je znázorněno na Obr. 1 [1].



Obr. 1 Schéma využití keramických náhrad [2].

3.2 Biokeramika a její rozdělení

Lidská kost se řadí mezi komplexní živé tkáně s mineralizovanou strukturou. Nicméně i kost podléhá degradaci, která je spojena s nemocí, stárnutím nebo může být poškozena zlomeninou. Z tohoto důvodu je důležité najít způsob nahrazení kostní tkáně [3].

V roce 1920 byly zjištěny první podobnosti mezi kostí a kalcium-fosfátovými sloučeninami, hydroxyapatitem (HA) a po roce 1960 nastala éra výzkumu keramiky pro bioaplikace [3].

Prvotní záměr implantace biokeramických náhrad je obnova základních funkcí. Tento materiál nesmí být pro tělo toxický a nesmí způsobovat žádnou obrannou imunitní reakci. Keramika je vhodný materiál také díky svým specifickým vlastnostem jako chemická odolnost, pevnost v tahu a odolnost proti opotřebení. Samozřejmě nachází uplatnění i v tkáňovém inženýrství, kde nejsou zapotřebí vysoké hodnoty mechanických vlastností [3].

Biokeramika se dělí podle reakce živé tkáně k danému implantátu na [4]:

1. bioinertní,
2. bioaktivní,
3. resorbovatelnou.

Nejčastěji používané bioinertní materiály jsou oxid hlinitý a oxid zirkoničitý, které jsou v transformačně zhouževnatělé formě. Jsou otěruvzdorné a dostatečně tvrdé, to ovšem na úkor křehkosti a složitého opracování. Oxidy nejsou rozpustné v tkáňových tekutinách a neoxidují. Jelikož materiály mají dobré mechanické vlastnosti, využívají se zejména na aplikace s vyšším zatížením, jako např. dentální a ortopedické náhrady [4].

Bioaktivní materiály jsou na bázi hydroxyapatitu, sklokeramických materiálů a bioskel. V dnešní době se k nim také řadí nanočásticové keramiky. Bioaktivní keramiky jsou schopny se navázat přímo na živou tkáň prostřednictvím pevné chemické vazby. Materiály nemají tak dobré mechanické vlastnosti jako keramika inertní, proto se využívají na méně namáhané aplikace [4].

Resorbovatelná neboli vstřebatelná keramika je na bázi vápenatých solí, jako jsou např. fosforečnany, uhličitany nebo sírany. Implantovaný materiál se při obnově kostní tkáně postupně vstřebává a je nahrazen živou tkání [5].

Ve stomatologii a ortopedii je využívána široká paleta materiálů, mezi které se řadí např. bioaktivní skla, hydroxyapatit, oxid zirkoničitý atd.

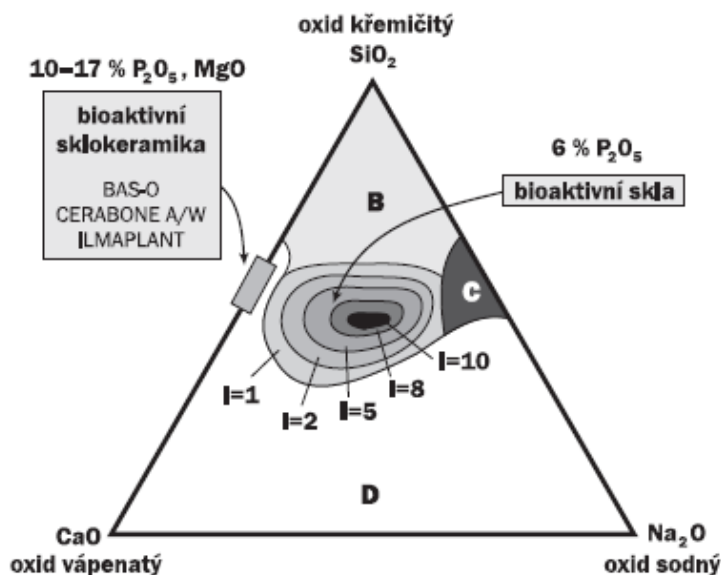
Bioaktivní skla

Skla se v kontaktu s živou tkání chovají bioaktivně a jedná se tedy o vhodné materiály na lepení kosti a na aplikace, kde je potřeba vazba na živou tkáň [5].

První komerční využití bioskel bylo ve Spojených Státech. Zde byla použita jako náhrada středního ucha při ztrátě sluchu. Za pár let se od materiálu upustilo, jelikož se jako vhodnější ukázalo využití hydroxyapatitu nebo oxidu hlinitého. V dnešní době jsou skla využívána na hojení deformované kosti nebo kostní tkáně [6].

3 Teoretická část

Důležitou roli u bioaktivních skel zastává jejich složení, a tedy jejich index bioaktivity, viz obr. 2. Index bioaktivity I se vypočítá jako podíl 100 a času potřebného pro vytvoření vazby mezi kostní tkání a polovinou povrchu implantátu. Skla s indexem bioaktivity $I > 1$ vytvářejí vazbu s kostní tkání a materiály s indexem bioaktivity $I > 8$ se vážou i k měkkým tkáním. Složení v oblasti B jsou inertní a vedou k opouzdření implantátu vazivem. V oblasti C jsou resorbovatelná složení a složení v oblasti D nejsou sklotvorná [5].



Obr. 2 Index bioaktivity v závislosti na složení skel v systému oxid křemičitý, oxid sodný a oxid vápenatý [5].

Skla se ve spojení s různými materiály využívají pro výrobu různých implantátů (kostních a dentálních), kdy jsou komponenty z jiných materiálů potaženy tenkou vrstvou bioaktivního skla, která usnadňuje přijetí implantátu lidským organismem. Dalším vhodným materiálem na tyto aplikace je hydroxyapatit [2].

Kalcium-fosfátová keramika – hydroxyapatit (HA)

Hydroxyapatit je vysoce bioaktivní a biokompatibilní přírodní materiál, který se dá získat z korálů, mušlí, skořápek a také z tělních tekutin. V dnešní době se používá zejména syntetická výroba. Využívá se ve formě prášků a kompozitu na výplně kostních defektů a dutin, nebo ve formě porézních bloků, které jsou využívány zejména v zubním lékařství. Dále se aplikují HA nátěry na náhrady z nerezových ocelí a titanových slitin na zlepšení vlastností povrchu a lepší interakce s živou tkání [7].

Jedním z dalších využití jsou hydroxyapatitové scaffoldy. Jedná se o podpůrné materiály, které mohou být resorbovatelné a napomáhají regeneraci tkáně spolu s biologickými molekulami. Jsou připravovány in vitro, kde jsou osazeny kostními buňkami k vytvoření základu pro implantaci a následně jsou umístěny do místa poškozené tkáně [7].

Dalším důležitým materiálem pro bioaplikace je oxid zirkoničitý, kterému je věnována následující kapitola.

3.3 Biokeramika na bázi ZrO₂

Jedná se o univerzální materiál, který má dobrou tepelnou roztažnost a vysoký bod tání 2710 °C. Další výhodnou kombinací vlastností je nízká tepelná vodivost a vysoká pevnost [8].

Čistý oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech krystalových fázích. Za vyšších teplot, přes 2370 °C, se jedná o kubickou fázi, za středních teplot (1170–2370 °C) má tetragonální strukturu a při nízkých teplotách (pod 1170 °C) materiál transformuje na monoklinickou fázi [9]. V tabulce 1 jsou vypsány fázové transformace ZrO₂ a jejich vlastnosti.

Tabulka 1. Fázové transformace ZrO₂ [10].

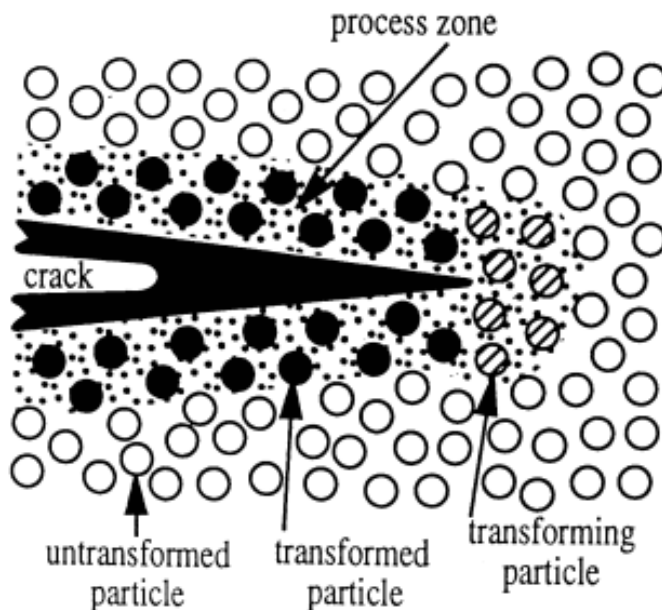
Označení	Soustava	Hustota [g/cm ³]	Vlastnosti
m-ZrO ₂	monoklinická	5,68	termodynamicky stabilní při pokojové teplotě do 950 °C
ZrO ₂	t-ZrO ₂	6,10	transformací z monoklinické fáze při ohřevu na 1150 °C nebo zpět na monoklinickou při chlazení cca 950 °C → relativní objemová změna cca 5 %
	c-ZrO ₂	6,27	kubická transformace t ↔ c při cca 2300 °C

Při transformaci z tetragonální na monoklinickou fázi se jedná o martenzitickou bezdifuzní přeměnu. Transformace je rychlý proces a je doprovázen 3-5 % zvýšení objemu. Toto chování ničí mechanické vlastnosti hutné komponenty během chlazení a dělá čistou strukturu nepoužitelnou pro mechanické aplikace. V důsledku nárůstu objemu může také dojít ke zvětšení drsnosti povrchu, která následně vede ke zvýšení ořezu a vzniku mikrotrhlin [9].

Několik oxidů, např. CeO₂, MgO, Y₂O₃ atd., které se rozpouštějí ve struktuře oxidu zirkoničitého, mohou zpomalit nebo odstranit tyto krystalové změny, a tak vytvořit stabilní tetragonální nebo kubickou strukturu při nižších teplotách [11].

Napětí, které je vyvolané expanzí objemu tetragonální na monoklinickou strukturu se často využívá k výrobě vysoce pevných a tvrdých oxidů, které jsou vhodné pro mechanické a konstrukční aplikace. Jedná se o tzv. mechanismus zhouževnatění [8].

Bylo zjištěno, že metastabilní tetragonální precipitáty rozptýlené uvnitř kubické matrice jsou schopny zabránit šíření trhliny pomocí transformace. Při zatížení se alespoň jedno zrno transformuje a způsobí napětí v okolních tetragonálních zrnech, což vede k další transformaci, jak je znázorněno na obr. 3 [9].



Obr. 3 Zpevňující proces při šíření trhliny doprovázen fázovou transformací [12].

Existuje několik druhů mechanismů, jak zvětšit houževnatost ZrO_2 obsahující tetragonální zrna. Jedná se o velmi komplexní záležitost. Díky kontrolovanému procesu a za určitých podmínek zpracování se může spontánní transformaci zabránit. Zjednodušeně jsou vlastnosti materiálu závislé na velikosti zrn, tepelné historii a na druhu a množství přidané stabilizující látky [11].

Dopováním oxidu zirkoničitého při pokojové teplotě můžeme získat stabilizaci částečnou (PSZ) nebo stabilizaci úplnou (FSZ). PSZ obsahuje hlavní fázi ve formě kubického zirkonia a monoklinickou s tetragonální fází v menším obsahu, FSZ keramika obsahuje za pokojové teploty pouze fázi kubickou. Dalším typem keramiky je tetragonální polykrystalický ZrO_2 (TZP), kdy se stabilizací dá dosáhnout čistě tetragonální fáze [11].

V tabulce 2 jsou vypsány další typy zhouževnatělé keramiky na bázi ZrO_2 .

Tabulka 2. Typy zhouževnatělé keramiky ZrO_2 [10].

Označení keramiky	Zkratka
Plně stabilizovaný ZrO_2	FSZ
Částečně stabilizovaný ZrO_2	PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný Y_2O_3	YPSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CaO	CaPSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný MgO	TTZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CeO_2	CePSZ
Tetragonální polykrystalický ZrO_2	TZP
Transformačně zpevněná zirkoničitá keramika	ZTC
Korundová keramika transformačně zpevněná ZrO_2	ZTA
Zirkoničitá keramika transformačně zpevněná Al_2O_3	ATZ

3 Teoretická část

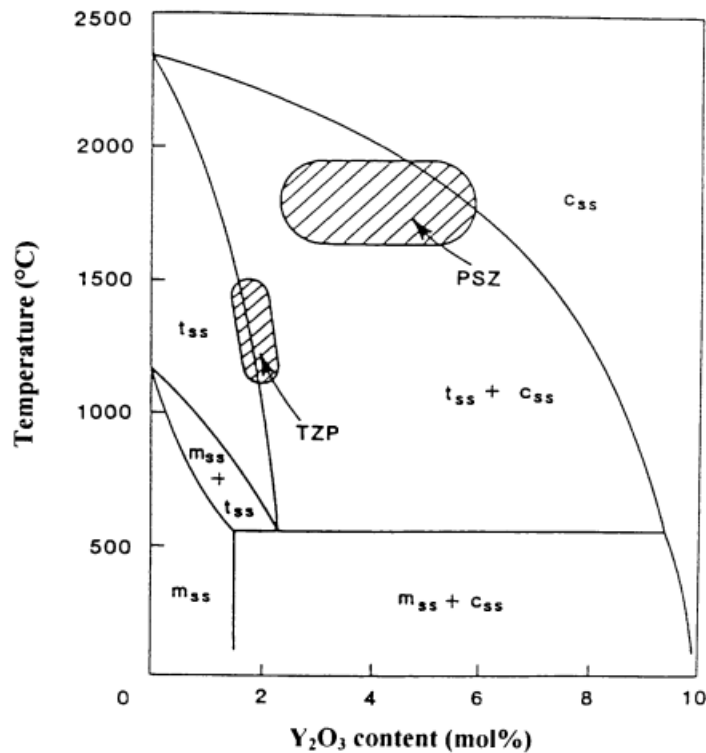
Další předností tetragonálního ZrO_2 jsou lepší mechanické vlastnosti než u ostatních biomateriálů. Výčet mechanických vlastností různých materiálů je zobrazen v tabulce 3.

Tabulka 3. Mechanické vlastnosti materiálů [10].

Vlastnosti	Jednotky	Ti ₆ Al ₄ V	CoCr slitina	TZP	Al ₂ O ₃
Youngův modul	GPa	110	230	210	380
Pevnost	MPa	800	700	900-1200	>500
Tvrdoost	HV	100	300	1200	2200

Pro využití v biomedicině se výzkumy zaměřily na ZrO_2 dopovaný MgO, CaO, CeO₂ a Y₂O₃ [12].

Tetragonální polykrystalický ZrO_2 obsahující 2-3 mol. % Y₂O₃ (YTZP) je kompletně složen z tetragonálních zrn s velikostí řádově stovek nanometrů. Obsahy tetragonální fáze, které jsou zachovány i při pokojové teplotě, závisí na velikosti zrn a obsahu yttria. Je velmi důležité uvažovat metastabilní povahu tetragonálních zrn. Pokud zrna překročí svou kritickou velikost, která souvisí s obsahem Y₂O₃, dojde k samovolné transformaci z tetragonální na monoklinickou fázi. Podle fázového diagramu lze pozorovat, že je možná příprava dvou typů transformačně zhouževnatělého ZrO_2 v závislosti na množství Y₂O₃ a teplotě slinování, viz obr. 4 [12].

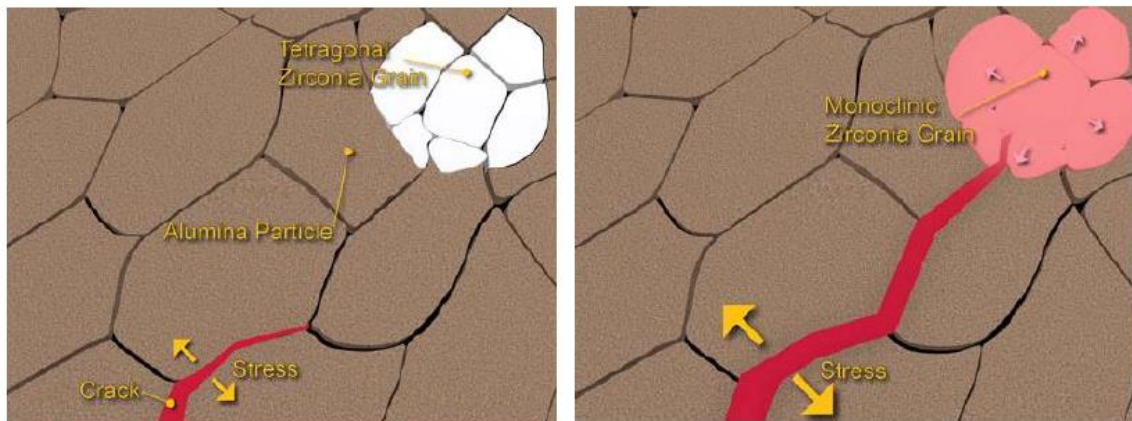


Obr. 4 Fázový diagram ZrO_2 stabilizovaného Y₂O₃ [12].

3 Teoretická část

ZrO₂ částečně stabilizovaný MgO, typicky 8 mol. % MgO, má nižší hodnoty pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti než již zmíněný YTZP, ale na druhou stranu vyšší hodnoty než Al₂O₃. Dále bylo zjištěno, že Mg – PSZ netrpí tak velkou nízkoteplotní degradací jako YTZP. Díky jeho bioinertním vlastnostem a vynikající chemické a tepelné stabilitě je vhodným materiálem na femorální hlavy a stehenní ložiska [13].

Dalším typem zhouževnatělé keramiky je ZTA. Jedná se o transformačně zpevněnou korundovou keramiku ZrO₂, která obsahuje 70-90 % Al₂O₃ (matrice) a 30-5 % sekundární fáze ZrO₂. Kombinují se výhodné vlastnosti monolitického Al₂O₃ a ZrO₂ za podmínky, že ZrO₂ zůstane v tetragonální fázi, což vede ke zvýšení pevnosti, lomové houževnatosti s malým zmenšením tvrdosti a poklesu elastického modulu oproti čistému Al₂O₃. Těchto vlastností se dosahuje díky kontrolované transformaci tetragonálních zrn ZrO₂, viz. obr. 5. Díky tetragonálnímu oxidu zirkoničitému získá materiál také vysokou odolnost proti opotřebení. ZTA se nejčastěji díky svým vlastnostem používá na ortopedické implantáty, jako jsou např. kyčelní náhrady [9].



Obr. 5 Schéma šíření trhliny a následná transformace tetragonálního zrna ZrO₂ v ZTA kompozitu [9].

Kompozitní materiál má tu výhodu, že obsahuje stabilní fázi matrice, která obklopuje fázi transformační, a tak zabráňuje spontánní transformaci do sousedních zrn. Dále jsou ZTA kompozity méně náchylné k nízkoteplotní degradaci ve vodě a tělních tekutinách [9].

Celková velikost zrna v ZTA materiálu je menší než u čistého Al₂O₃, a to vede k vyšší tuhosti a obecně lepším mechanickým vlastnostem. Díky zmíněným vlastnostem je možná výroba tenčí vložky a větší femorální hlavy, což vede ke zvětšení rozsahu kloubu [9].

Studie však nezaručují vlastnosti in vitro, jako jsou nízké opotřebení a dobrá lomová houževnatost, jelikož podmínky při experimentu plně nezastoupí napětí na nosné plochy in vivo [9].

3.3.1 Nízkoteplotní degradace-stárnutí (LTD)

Jedná se o spontánní transformaci z fáze tetragonální (T) na fázi monoklinickou (M). Vyskytuje se v průběhu času za nízké teploty, kdy není transformace spuštěna pomocí napětí na čele trhliny. V důsledku LTD dochází ke zdrsnění povrchu, zhoršení mechanických vlastností a estetické změně komponenty [14].

Existuje několik teorií, jak samotný jev vzniká [14]:

1. Lange a kolektiv navrhli na základě TEM snímků, že voda reaguje s Y_2O_3 za vzniku sluků $Y(OH)_3$, čili vede k vyčerpání stabilizátoru v okolí zrn ZrO_2 a ty následně samovolně transformují,
2. Yoshimura a kolektiv uvažovali, že vodní pára napadá vazbu Zr-O a rozdělí ji, což vede k nahromadění napětí vzhledem k pohybu -OH vazby a vzniku mřížových vad, které jsou koncentrátoři pro T→M transformaci,
3. Chevalier a kolektiv navrhuje, že O^{2-} pochází z disociace vody, ne z OH vazby, a je odpovědný za obsazování vakantních míst, což vede k destabilizaci, a tedy LTD difuzní cestou.

Keramika ZrO_2 dopovaná Y_2O_3 je velmi náchylná k LTD v přítomnosti vody. Náchylnost je ovlivněna složením a množstvím dopantu. U ZrO_2 dopovaného 2 mol. % Y_2O_3 dochází po několika hodinách a při teplotě vody 100 °C k transformaci více než 40 % tetragonální fáze na monoklinickou. U ZrO_2 dopovaného 5 mol. % Y_2O_3 , za stejných podmínek jako výše, dochází ke snížení monoklinické fáze o 15 %, což je přisuzováno většímu obsahu kubické fáze. Po cyklu, který trval 5000 hodin při teplotě 70 °C, se vyskytuje u ZrO_2 dopovaného 3 mol. % Y_2O_3 více než 50 % monoklinické fáze. Ve stejné době také dochází k výraznému zhoršení mechanických vlastností, a to především pevnosti v ohybu [14].

Stabilita tetragonální fáze

Mechanické vlastnosti ZrO_2 se týkají jeho zrnité metastabilní struktury. Stabilita této struktury v průběhu životnosti TZP komponent je klíčový bod k docílení požadovaných vlastností [12].

Hlavní kroky LTD [12]:

1. nejobvyklejší teplotní rozsah 200-300 °C,
2. důsledky stárnutí-snížení pevnosti, tvrdosti a hustoty s nárůstem objemu,
3. degradace mechanických vlastností vzhledem k T → M přechodu – makrotrhliny,
4. T → M přechod začíná na povrchu a postupuje dovnitř materiálu,
5. snížení velikosti zrna nebo zvýšení koncentrací stabilizujících oxidů vede ke snížení transformační rychlosti,
6. T → M transformace je posílena vodní parou.

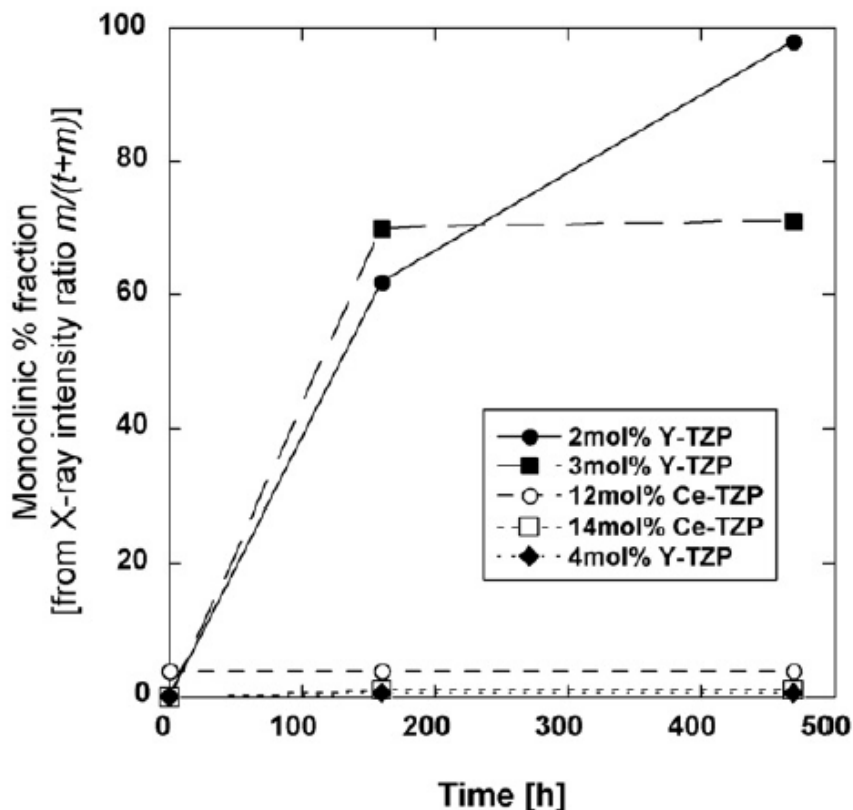
Síla a rychlost degradace není u všech TZP keramik stejná. Stárnutí závisí na rovnováze mikrostruktury, koncentraci dopantu a jeho rozdělení, velikosti zrna a rozložení vad ve vzorku [12].

V současné době je větší pozornost věnována ZrO_2 dopovaného CeO_2 , a to z důvodu větší odolnosti proti LTD [14].

3 Teoretická část

Pro dosažení stability je potřeba CeO_2 ve větším množství než Y_2O_3 . Typické množství pro dopování je 8 mol. % CeO_2 . Po 360 h ve vodě při 80°C u ZrO_2 s 8 mol. % CeO_2 bylo prokázáno méně než 10 % monoklinické fáze na povrchu. Nad 12 mol. % CeO_2 je systém netransformovatelný. Dále u 12 a 14 mol. % CeO_2 byla po 500 hodinách a teplotě 150°C ve vodní páře prokázána zanedbatelná degradace [14].

Na obr. 6 je patrný rozdíl mezi Ce-TZP a Y-TZP. U 2 a 3 mol. % Y-TZP je vidět značný nárůst monoklinické fáze v průběhu stárnutí na rozdíl od 12 mol. % a 14 mol. % Ce-TZP a 4 mol. % Y-TZP [14].



Obr. 6 Výsledky hydrotermálního stárnutí při 150°C pro Y-TZP a Ce-TZP [14].

I když Ce-TZP odolává nízkoteplotní degradaci, nevýhodou CeO_2 jako stabilizátoru je jeho žlutá barva, která způsobuje estetické problémy např. u dentálních aplikací [14].

Četné výzkumy prokázaly, že průměrná velikost zrna v ZrO_2 má významný vliv na stabilitu tetragonální fáze, a tedy i na LTD. S rostoucí velikostí zrna dochází k vyššímu lokálnímu napětí, a tedy k fázové transformaci. Na druhou stranu, pokud se dostaneme pod kritickou velikost $r_c < 0,35\ \mu\text{m}$ může dojít k úplné inhibici LTD [14].

K. Částková a kolektiv studovali hydrotermální stárnutí keramiky z komerčně vyrobeného prášku ZrO_2 TZ-3Y-SB-E (Tosoh, Japonsko). Složení prášku odpovídalo ZrO_2 dopovaného 3 mol. % Y_2O_3 s 0,25 hm. % Al_2O_3 . Prášek byl izostaticky lisován do tvaru disků o průměru 37 mm s výškou 2 mm. Dále byly vzorky sušeny, žháný při teplotě 700°C a slinovány při teplotě 1530°C [15].

3 Teoretická část

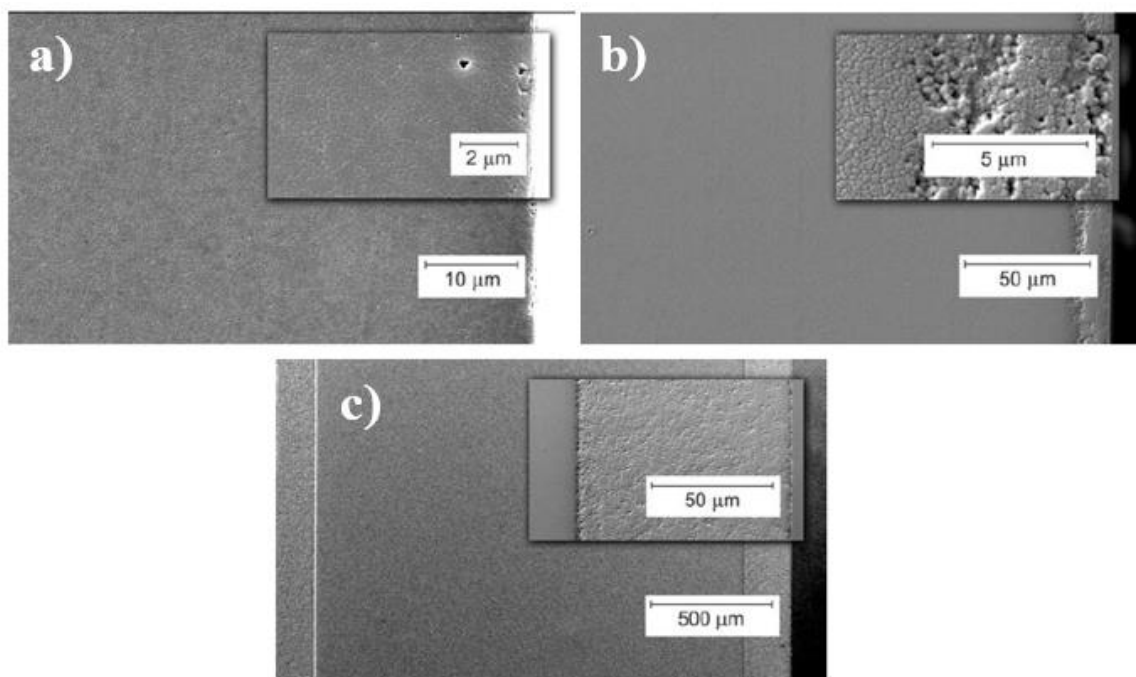
Stárnutí vzorků probíhalo v hydrotermálním reaktoru při teplotě 140 °C, a to po dobu 5, 10, 15 a 20 hodin a dále při teplotě 180 °C, 220 °C a 260 °C po dobu 10 hodin. Vzorky byly umístěny v reaktoru v teflonové nádobě s destilovanou vodou, kde byly zahřívány s počáteční teplotou 25 °C a při normálním tlaku [15].

Fázové složení vzorků bylo zkoumáno pomocí RTG difrakce. Pro pozorování na elektronovém mikroskopu byly vzorky hrubovány, leštěny a tepelně žíhány při teplotě 1400 °C po dobu 10 minut [15]. Výsledky analýz jsou zobrazeny v tabulce 4.

Tabulka 4. Výsledky RTG analýzy a tloušťky transformovaných vrstev u hydrotermálně degradovaných vzorků [15].

Vzorek	Podmínky	m-ZrO ₂ [hm. %]	Tloušťka vrstvy [μm]
1	140 °C/5 h	6,9	-
2	140 °C/10 h	11,7	-
3	140 °C/15 h	19,5	-
4	140 °C/20 h	21,4	-
5	180 °C/10 h	54,3	15
6	220 °C/10 h	Nestanoveno	150
7	260 °C/10 h	61,9	170

Velikosti zrn vzorků se pohybovaly od 0,5 μm do 1 μm. Jak je zřejmé z tabulky 4, množství transformované fáze u vzorků zpracovaných při teplotě 140 °C roste spolu s rostoucím časem působení, ale u žádného z nich nebyla nalezena na jeho povrchu viditelná transformovaná vrstva viz obr. 7 a). Ta se vyskytovala až u vzorků zpracovaných při teplotě 180 °C a výše, kdy dosahovala velikosti od 15 μm do 170 μm, viz obr. 7 b) a obr. 7 c) [15].



Obr. 7 SEM snímky zirkonové keramiky: a) zpracováno při 140 °C/15 h, b) zpracováno při 180 °C/10 h, c) zpracováno při 260 °C/10 h [15].

K. Částková a kolektiv zjistili, že hydrotermální podmínky (140 °C-260 °C) vedou k transformaci tetragonálního ZrO_2 na monoklinický. Rostoucí podíl transformované fáze byl přímo úměrný rostoucí teplotě. Od teploty 180 °C a výše byla na povrchu viditelná tenká vrstva transformované fáze, která se zvětšovala spolu s rostoucí teplotou. Proces stárnutí a transformace je v tomto případě prisuzován větší velikosti zrna [15].

3.4 Příprava ZrO_2

Výroba keramických materiálů začíná syntézou a přípravou prášků, která pokračuje tvarováním a slinováním na konečnou hustotu keramiky.

3.4.1 Syntéza

Při procesu syntézy dochází ke spojování dvou a více částí do jednoho celku. Reakce mohou probíhat v pevné, kapalně nebo plynné fázi [16].

U syntézy v tuhé fázi se jedná o přímou reakci za vzniku konečného produktu, kdy většinou nedochází k dekompozici látek. Mezi hlavní výhody se řadí jednoduchost, cena a rychlost procesu. Na druhou stranu mezi problémy patří vysoká teplota, velká velikost zrn a tvorba nežádoucích fází [16]

Syntézy v plynné fázi se dělí na metody s reaktantem v pevném stavu, kapalném stavu a plynném stavu. U všech metod dochází ke vzniku malých částic, a to díky přesycení a následnému rychlému ochlazení plynu [16].

Mezi syntézy v kapalně fázi se řadí především precipitační syntéza, sol-gel metoda, hydrotermální syntéza a syntéza v emulzích. Syntéza spočívá v tvorbě nukleí a jejich následného růstu [16].

Precipitační metoda

Precipitační metoda je jednou z nejpoužívanějších syntéz. Jedná se o jednoduchou chemickou metodu, která probíhá za nízkých teplot. Mezi výhody patří jednoduchost kontrolování chemického složení a výsledné struktury produktu [17].

L. Yuan a kolektiv připravili 8 mol. % $MgO - ZrO_2$ prášky pomocí syntézy za účelem zjištění vlivu srážecího a mycího média na aglomeraci. Jako výchozí materiály byly použity $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Média, srážecí a mycí, byla vybrána tři-destilovaná voda, butyl alkohol a směs butyl alkoholu a ethanolu v objemovém podílu 1:1 [18].

Pozornost byla věnována také pH, kdy pro získání bílého, vločkovitého precipitátu bylo potřebné dosáhnout po finální precipitaci hodnoty pH 10. Po filtrační centrifugaci byly precipitáty třikrát promyty stejnými rozpouštědly. Promyté precipitáty byly sušeny při 60 °C po dobu 72 hodin a kalcinovány při 800 °C po dobu 2 hodin. Následně byly vzorky označeny [18]:

S1 – vzorek vysrážený a promytý vodou,

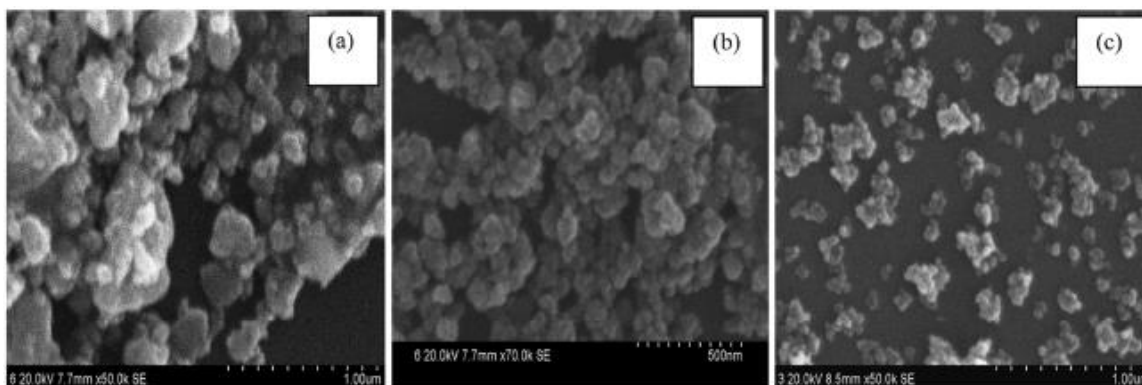
S2 – vzorek vysrážený a promytý butyl alkoholem,

S3 – vzorek vysrážený a promytý směsí butyl alkoholu a ethanolu.

3 Teoretická část

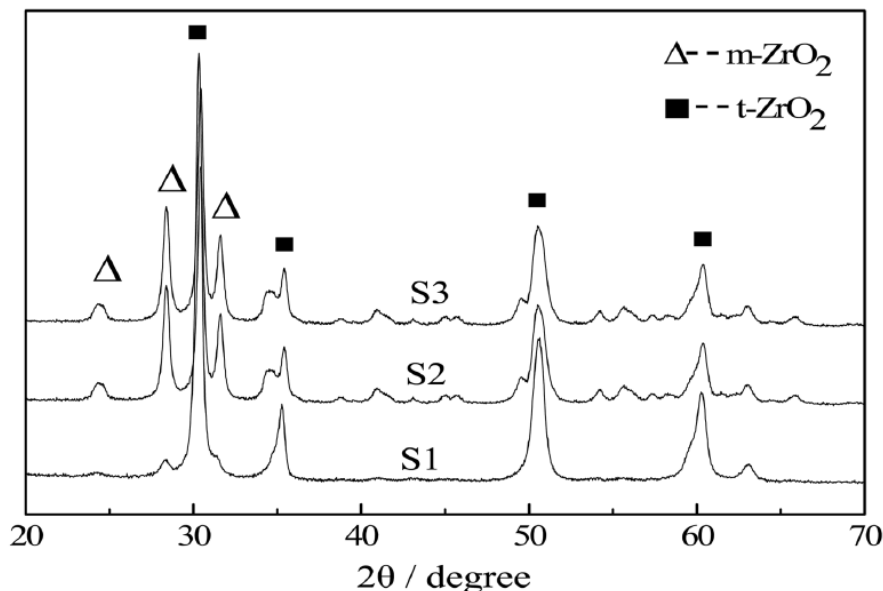
Mikrostruktura prášku se měnila v závislosti na precipitačním a mycím médiu, viz obr. 8. Bylo zjištěno, že k vyššímu stupni aglomerace a větší velikosti částic došlo při použití destilované vody. Bylo předpokládáno, že došlo k vytvoření vodíkových můstků mezi částicemi a po sušení došlo k vypaření molekul vody a následně k těžké aglomeraci [18].

Při použití butyl alkoholu a směsi lze pozorovat rovnoměrně rozložené shluky s mírnou aglomerací. Zde bylo předpokládáno, že nedošlo k vytvoření chemické vazby mezi částicemi, což ve výsledku vedlo k tvorbě jemného nanoprášku [18].



Obr. 8 Snímky prášku pořízené SEM: a) vzorek S1, b) vzorek S2, c) vzorek S3 [18].

Po kalcinaci byly vzorky studovány pomocí RTG difrakce, viz obr. 9. U vzorku S1 bylo pozorováno velké množství tetragonální fáze a malé množství fáze monoklinické. U vzorků S2 a S3 došlo k nárůstu monoklinické fáze a ke snížení teploty fázového přechodu, což bylo pravděpodobně způsobeno menší velikostí částic než u vzorku S1. Obecně platí, čím menší částice, tím větší volná energie povrchu a nižší teplota fázového přechodu [18].



Obr. 9 RTG difrakce vzorků po kalcinaci při 800 °C/2 h [18].

3 Teoretická část

G. Sukhbayar a D. S. Bae sledovali chování struktury ZrO_2 dopovaného MgO v závislosti na pH. Zirkonium oxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) a prekurzor dusičnan hořečnatý ($Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) byly použity jako výchozí materiály. NH_4OH byl použit k získání precipitátu jako mineralizátor a destilovaná voda byla použita jako rozpouštědlo. Hořčíkový prekurzor byl rozpuštěn v destilované vodě a celkový roztok měl koncentraci 0, 5, 10 a 20 mol. % MgO . Pro získání hodnoty pH 7, pH 9 a pH 11 byl použit NH_4OH [19].

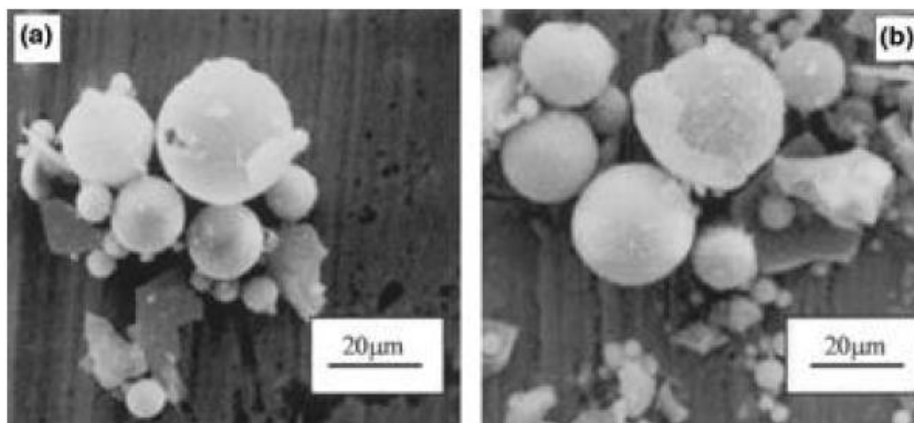
Vysrážená suspenze byla sušena při 100 °C po dobu 4 dnů a následně proběhla kalcinace při 800 °C/2 h. Pomocí RTG difrakce byla sledována struktura získaného materiálu [19].

G. Sukhbayar a D. S. Bae zjistili, že podíl tetragonální fáze rostl s rostoucím pH a také s rostoucím podílem dopantu. Relativně čisté tetragonální fáze bylo docíleno s hodnotou pH 11 a s přidáním 10 mol. % MgO . Dále také s rostoucím pH klesala velikost krystalitů [19].

S. C. Sharma a kolektiv syntetizovali tetragonální ZrO_2 dopovaný cerem. Jako výchozí materiály byly použity $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a dusičnan cerioamonný. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ byl rekrystalizován a přeměněn na dusičnan a dopován požadovaným množstvím ceru dusičnanu amonného – 6 mol. %, 8 mol. %, 10 mol. %, 12 mol. %, 14 mol. % a 16 mol. % [20].

Směs byla sprejově sušena a kalcinována při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. Zkalcinované deaglomerované prášky byly smíchány s pojivem a lisovány při hydraulickém tlaku 175 MPa. Následně proběhlo beztlaké slinování při teplotě 1400 °C/2 h [20].

Mikrostruktura vzorků byla studována pomocí SEM. Na obr. 10 jsou zobrazeny snímky kalcinovaného ZrO_2 dopovaného 6 mol. % a 16 mol. % CeO_2 . Je zřejmé, že se jedná o aglomerované kulovité částice s velikostí 3–30 μm [20].



Obr. 10 SEM snímky kalcinovaného zirkonia dopovaného cerem: a) 6 mol. %, b) 16 mol. % [20].

Pomocí indentační metody byly hodnoceny mechanické vlastnosti keramiky a výsledná hustota byla stanovena pomocí Archimedovi metody. Pro určení velikosti primárních částic, homogenity, podílů monoklinické (m), metastabilní transformovatelné tetragonální fáze (t), netransformovatelné tetragonální (t') a kubické fáze (c), byla použita RTG difrakce. Výsledky jsou zapsány v tabulce 5 [20].

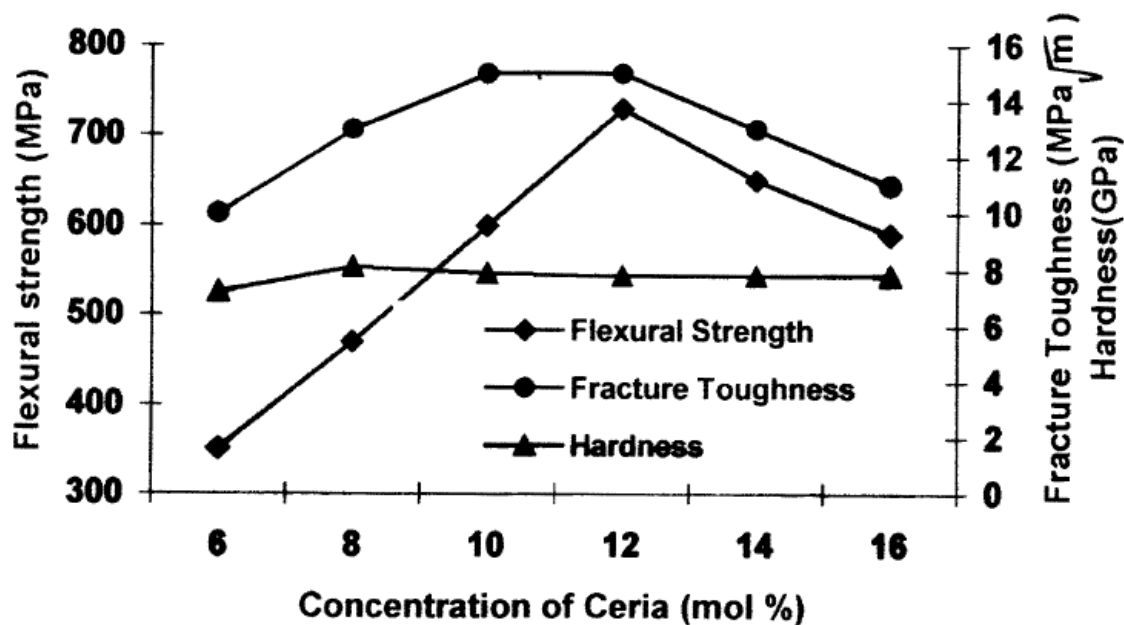
3 Teoretická část

Nižší hustoty u vzorků 6Ce-ZrO₂ a 8Ce-ZrO₂ byly přisuzovány výskytu monoklinické fáze, která pravděpodobně vedla k tvorbě mikrotrhlin. Bylo také pozorováno, že velikost částic se snižovala s rostoucím podílem ceru, což odpovídá termodynamické rovnici pro volnou energii a fázovou transformaci [20].

Tabulka 5. Vlastnosti slinované keramiky v závislosti na množství dopojící látky [20].

Vzorek	Hustota [%]	Velikost částic [nm]	Fázové složení [mol. %]			Průměrná velikost zrna [μm]
			m	t + t'	c	
6Ce-ZrO ₂	97,05	30	22	78+0	0	2,5
8Ce-ZrO ₂	98,26	27,1	10	90+0	0	2,3
10Ce-ZrO ₂	98,42	24	0	100+0	0	2,2
12Ce-ZrO ₂	98,6	22,5	0	100+0	0	2
14Ce-ZrO ₂	98,6	21,3	0	77+23	0	1,9
14Ce-ZrO ₂	98,6	20,6	0	42+46	12	1,9

Obr. 11 vykresluje graf závislosti mechanických vlastností na obsahu ceru. Je zřejmé, že nejvyšších hodnot lomové houževnatosti a pevnosti v ohybu dosahují vzorky s 10 mol. % a 12 mol. % CeO₂, což bylo přičítáno nejvyššímu množství transformovatelné tetragonální fáze oproti ostatním vzorkům. Koncentrace ceru však významně neovlivňuje výslednou tvrdost. Pouze u 6 mol. % CeO₂ byla zjištěna nižší hodnota, která mohla být způsobena vyšším podílem monoklinické fáze [20].

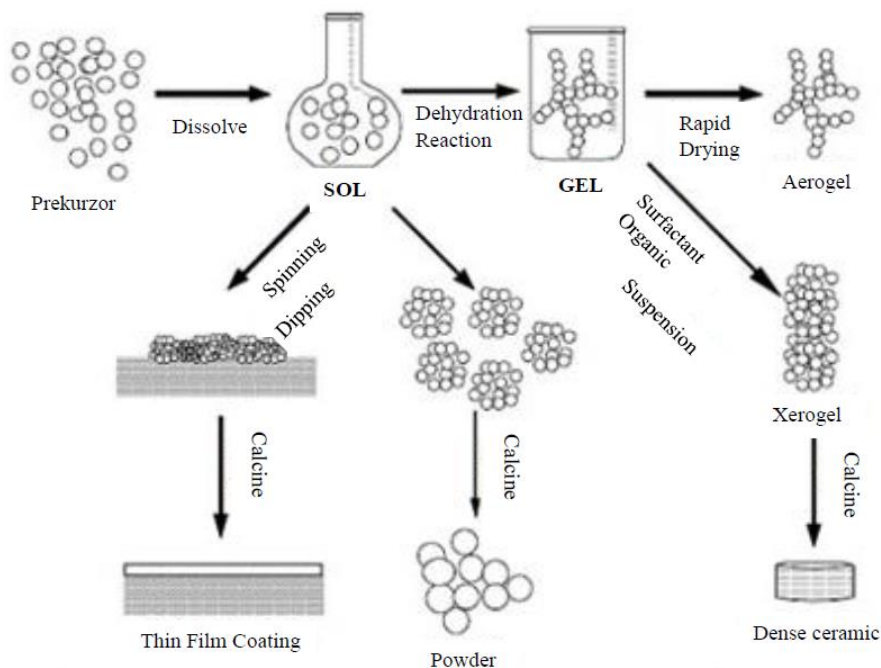


Obr. 11 Mechanické vlastnosti v závislosti na koncentraci ceru v ZrO₂ [20].

Metoda Sol-Gel

Jedná se o syntetický proces, během kterého dochází k transformaci koloidní suspenze na gel. Probíhá hydrolyza a kondenzace prekurzorů na bázi alkoxidů. Podrobné schéma je znázorněno na obr. 12. Sol – gel syntéza je často používána u keramických materiálů a má několik výhod [21]:

1. materiál může být získán při nízké teplotě,
2. umožňuje získat materiál, který obsahuje organické polymerní sítě – lze kontrolovat velikost pórů a pevnosti některých keramických materiálů, díky sušení a podmínkám stárnutí.



Obr. 12 Schéma metody Sol-gel [22].

Sol – gel metody probíhají v těchto stádiích [21]:

1. tvorba stabilních koloidních roztoků – sol,
2. gelace provázená tvorbou sítě struktury propojené oxidovými nebo hydroxylovými můstky – gel,
3. stárnutí gelu, dokud se gel nepromění v tuhou hmotu – synereze,
4. sušení – voda a jiné těkavé látky opouštějí porézní strukturu gelu,
5. dehydratace gelu – dochází k odstranění povrchových M-OH skupin a gel se stabilizuje proti rehydrataci,
6. zhutnění a rozklad gelu – za vyšší teploty.

K. Částková a kolektiv připravili ZrO_2 dopované 8 mol. % Ca a 3 mol. % Y_2O_3 . Nanočástice byly syntetizovány z propoxidu ZrO_2 a příslušného dusičnanu pomocí sol-gel precipitace. Příslušný dusičnan byl rozpuštěn ve 150 ml čistého ethanolu a smíchan se 70 % propoxidem ZrO_2 . Transparentní roztok byl hydrolyzován přidáváním po kapkách do amonného roztoku (750 ml destilované vody a 250 ml hydroxidu amonného) [23].

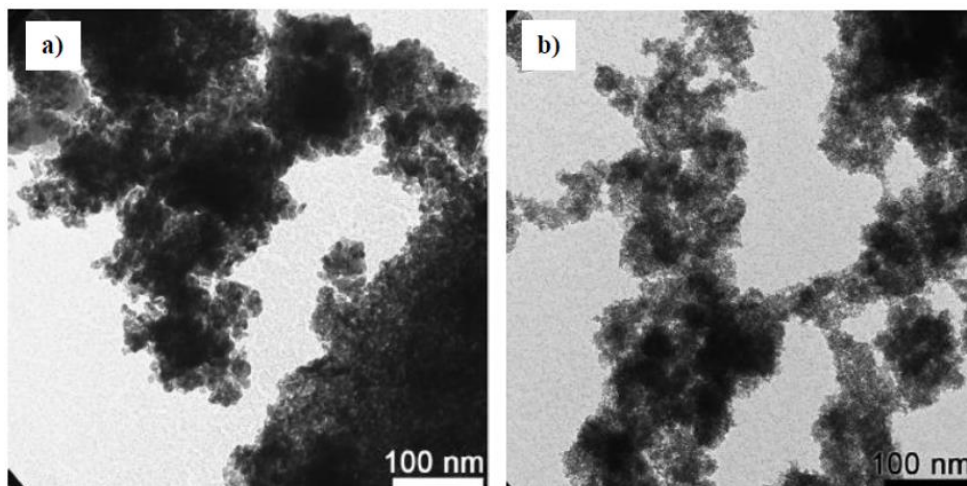
3 Teoretická část

Po 1 hodině míchání byly precipitáty promyty destilovanou vodou a alkoholem. Následně proběhlo sušení při 100 °C po dobu 12 hodin a kalcinování při 600 °C/2 h. Slinování proběhlo při 1200 °C/3 h. Výsledky experimentu jsou zapsány v tabulce 6 a zobrazeny na obr. 13 a obr. 14 [23].

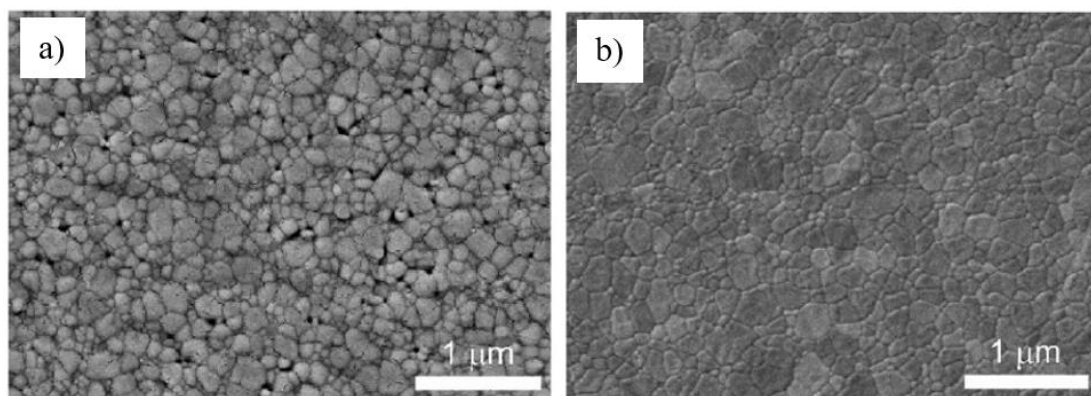
RTG analýzy po kalcinaci ukázala čistě tetragonální fázi u Y-ZrO₂ a u vzorku Ca-ZrO₂ byla prokázána čistě kubická fáze [23].

Tabulka 6. Výsledky experimentu kalcinovaných prášků a slinutých vzorků [23].

Vzorek	Fázové složení	Měrný povrch [m ² /g]	Velikost částic [nm]	Relativní hustota [%]
Ca-ZrO ₂	c-ZrO ₂	56,7	17,8	63,9
Y-ZrO ₂	t-ZrO ₂	98,6	10,2	98,9



Obr. 13 TEM snímky kalcinovaného prášku při 600 °C/2 h: a) Ca-ZrO₂, b) Y-ZrO₂ [23].



Obr. 14 SEM snímky slinované keramiky 1200 °C/3 h: a) Ca-ZrO₂, b) Y-ZrO₂ [23].

Byl prokázán vliv dopantu na velikost částic a zrna, ale ne na jejich tvar. Jak je zřejmé z tabulky 6 a obr. 14, zrna Ca-ZrO₂ byly téměř dvakrát větší než Y-ZrO₂. Vysoká porozita u vzorku Ca-ZrO₂ byla pravděpodobně způsobena vyšší úrovní aglomerace, která je patrná z TEM snímků prášku, viz obr. 13 a) [23].

3 Teoretická část

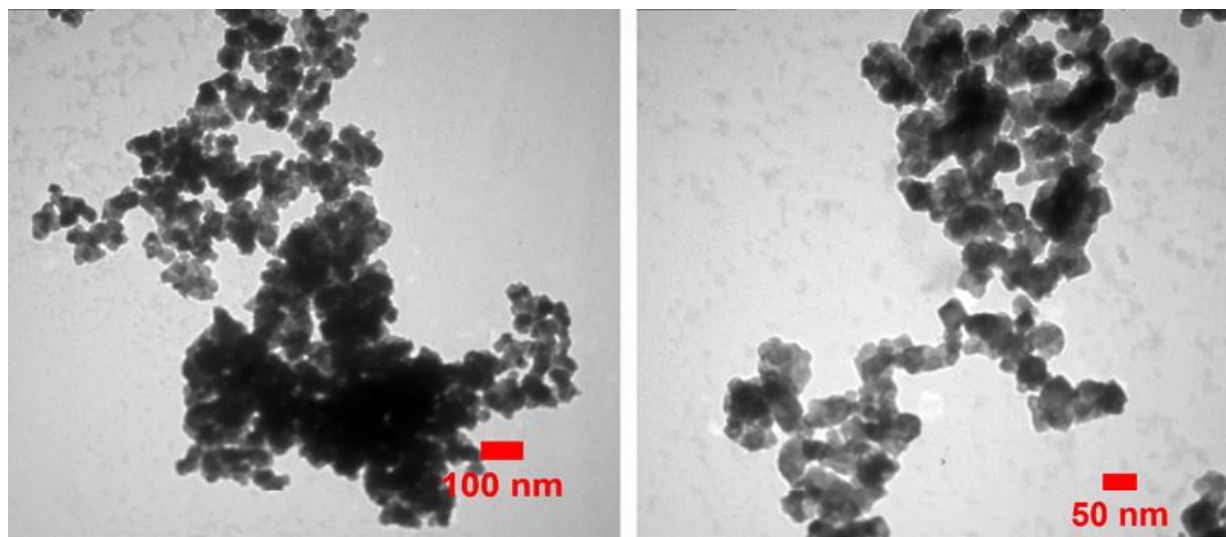
M. Hajizadeh-Oghaz a kolektiv studovali záměnu yttria s ceriem, jako stabilizátoru oxidu. Bylo prokázáno, že keramiky dopované CeO_2 (CSZ) mají výrazně větší houževnatost než YSZ keramiky a také dochází ke snížení výrobních nákladů. Na druhou stranu, CSZ keramiky mají nižší odolnost proti erozi. Jako kompromis se zvolila směs oxidu yttritího a oxidu ceričitého (CYSZ) [24].

Tetragonální CYSZ keramika s velikostí zrna 10-100 nm byla syntetizována pomocí Pechiniho sol-gel procesu. Mezi výhody procesu se řadí vysoká čistota, nižší náklady a homogenní kompozice [24].

Jako výchozí materiály byly použity $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kyselina citrónová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) a etylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$) [24].

Bylo použito 9,8 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 3,02 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,42 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 7,27 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, které byly rozpuštěny ve 100 ml dvakrát destilované vody. Připravený roztok byl následně promíchán magnetickou míchačkou s varnou deskou. Poté bylo přidáno 2,3 ml etylenglykolu. Kontinuálním mícháním došlo k převedení na stabilní komplexy, které se usazovaly na dně nádoby při teplotách 100 °C, 200 °C a 300 °C po dobu 2 hodin, což vedlo k výtěžku transparentního gelu. Gel se kalcinoval za vyšší teploty (400-1100 °C) pro dosažení nanokrystalického CYSZ s různou velikostí částic [24].

CYSZ prášek byl zobrazen pomocí transmisní elektronové mikroskopie, viz obr. 15. Snímky ukázaly téměř kulové homogenní částice s malou aglomerací. Pomocí Image tool softwaru se dospělo k závěru, že odhadovaná velikost částic je 20–30 nm [24].

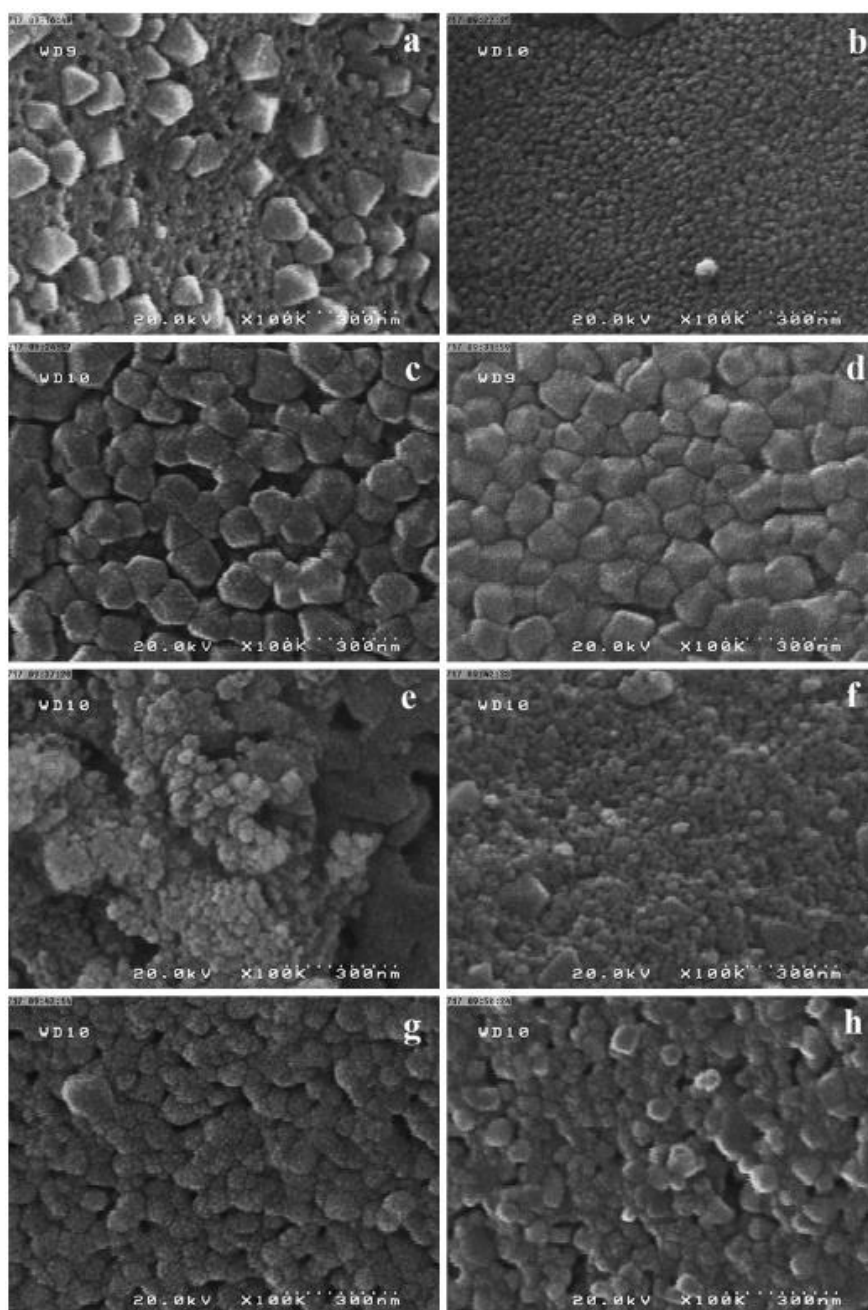


Obr. 15 TEM snímky zobrazující morfologii CYSZ prášku s různým rozlišením [24].

M. Hajizadeh-Oghaz a kolektiv také aplikovali Pechiniho sol-gel metodu na MgO-ZrO_2 nanoprášky. Jako výchozí materiály byly vybrány $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kvůli jejich vysoké rozpustnosti ve vodě. Kyselina citrónová a etylenglykol byly použity jako chelatační činidla a po celou dobu experimentu byla destilovaná voda použita jako rozpouštědlo [25].

3 Teoretická část

Roztok $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ byl připraven pomalým přidáváním příslušné soli za stálého míchání do vody. Etylenglykol a kyselina citrónová byly přidány do smíchané směsi kationtového roztoku, což způsobilo bezbarvý roztok, který se nechal usazovat při teplotách 100 °C, 200 °C a 300 °C po dobu 2 hodin. Všechny prekurzory byly následně sušeny při teplotě 250 °C po dobu odpaření vody a dalších organických látek. Výsledné vysušené gely byly kalcinovány v peci za různých podmínek, které jsou popsány v tabulce 7. Dále byly vzorky snímány pomocí elektronového mikroskopu, viz obr. 16 [25].



Obr. 16 SEM snímky prášků: a) vzorek 1, b) vzorek 2, c) vzorek 3, d) vzorek 4, e) vzorek 5, f) vzorek 6, g) vzorek 7, h) vzorek 8 [25].

3 Teoretická část

Tabulka 7. Podmínky kalcinace vzorků [25].

Č. vzorku	$C_6H_8O_7/$ $C_2H_2(OH)_2$	Teplota kalcinace [°C, ± 5]	Doba kalcinace [h]	Průměrná velikost částic [nm ± 1]
1	3	800	4	32
2	3	900	8	20
3	3	600	6	34
4	3	700	4	38
5	4	900	6	20
6	4	800	4	27
7	4	700	4	30
8	4	600	8	31

Oxid zirkoničitý stabilizovaný MgO s kubickým ZrO_2 a stabilním kubickým MgO byl úspěšně syntetizován pomocí Pechiniho metody. Tetragonální fáze se vyskytovala pouze u vzorku 2, kdy probíhala kalcinace při 900 °C/8 h. Také bylo dokázáno, že významný vliv na velikost a distribuci částic má poměr kyseliny citrónové a etylenglykolu [25].

D. Nakonieczny a kolektiv studovali ZrO_2 stabilizovaný kombinací 2 mol. % Y_2O_3 a 2-6 mol. % MgO pro použití v protetické stomatologii. Tabulka 8 popisuje chemické složení prášku [26].

Tabulka 8. Chemické složení prášků [26].

Vzorek	1	2	3	
	ZrO ₂	96	94	92
Chem. složení [mol. %]	MgO	2	4	6
	Y ₂ O ₃	2	2	2

Jako výchozí látky byly použity 70 % propoxid ZrO_2 , 1-propanol, katalyzátor HNO_3 a destilovaná voda jako rozpouštědlo. Roztok propoxidu ZrO_2 a 1-propanolu byl smíchán s kyselinou dusičnou a míchán po dobu 5 minut. Tento roztok byl následně smíchán s roztokem 2-propanolu a prekurzorů (dusičnanu Y_2O_3 a dusičnanu MgO). Po 20 minutách byla přidána destilovaná voda a vznikla bílá transparentní homogenní suspenze [26].

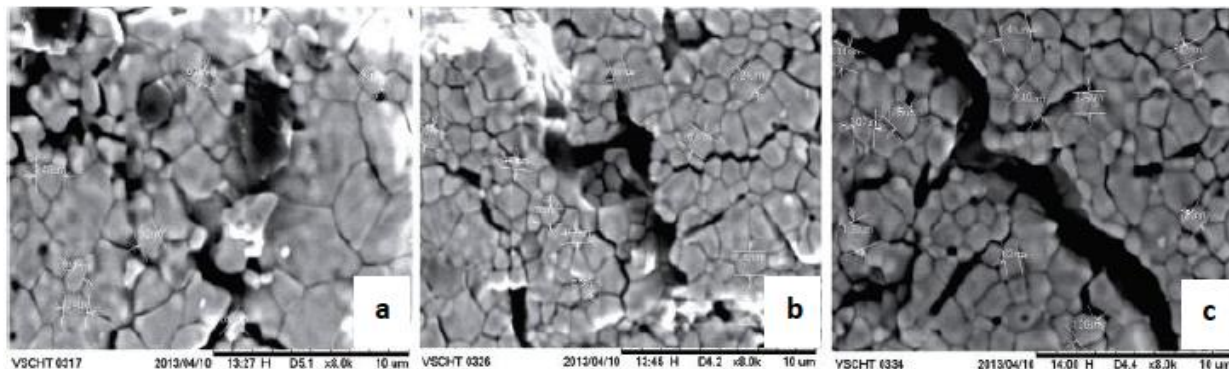
Sušení proběhlo při 65 °C po dobu 24 hodin a výsledné produkty byly ručně pomlety v třecí keramické misce. Následovala filtrace pro odstranění zbytku HNO_3 . Následně se vzorky nechaly vysušit při pokojové teplotě po dobu jednoho týdne [26].

„Green body“ byly získány pomocí prášku a pojiva (karboxymethyl celulózy). Slinování bylo provedeno při teplotách 1350 °C, 1450 °C a 1550 °C. V tabulce 9 jsou uvedeny průměrné velikosti zrn v závislosti na parametrech slinování. Na obr. 17 jsou zobrazeny SEM snímky struktury po slinování při teplotě 1550 °C [26].

3 Teoretická část

Tabulka 9. Průměrná velikost zrn vzorků v závislosti na slinovací teplotě [26].

Vzorek	1	2	3
Slinovací teplota [°C]	Průměrná velikost zrna [nm]		
1350	769	906	669
1450	938	757	595
1550	930	761	779



Obr. 17 SEM snímky vzorků slinovaných při 1550 °C: a) 2 mol. %, b) 4 mol. %, c) 6 mol. % [26].

Metodou sol-gel syntézy byla získána keramika s malou pórovitostí, kdy s rostoucí teplotou slinování docházelo k redukci a uzavírání pórů [26].

Všechny „green body“ připravené unaxiálním lisování byly zničeny v peci během slinování, což ve výsledku vedlo ke vzniku mnoha trhlin bez známek odlupování. Výsledek byl přisuzován špatnému výběru pojiva, které pravděpodobně vedlo k porušení vzorků [26].

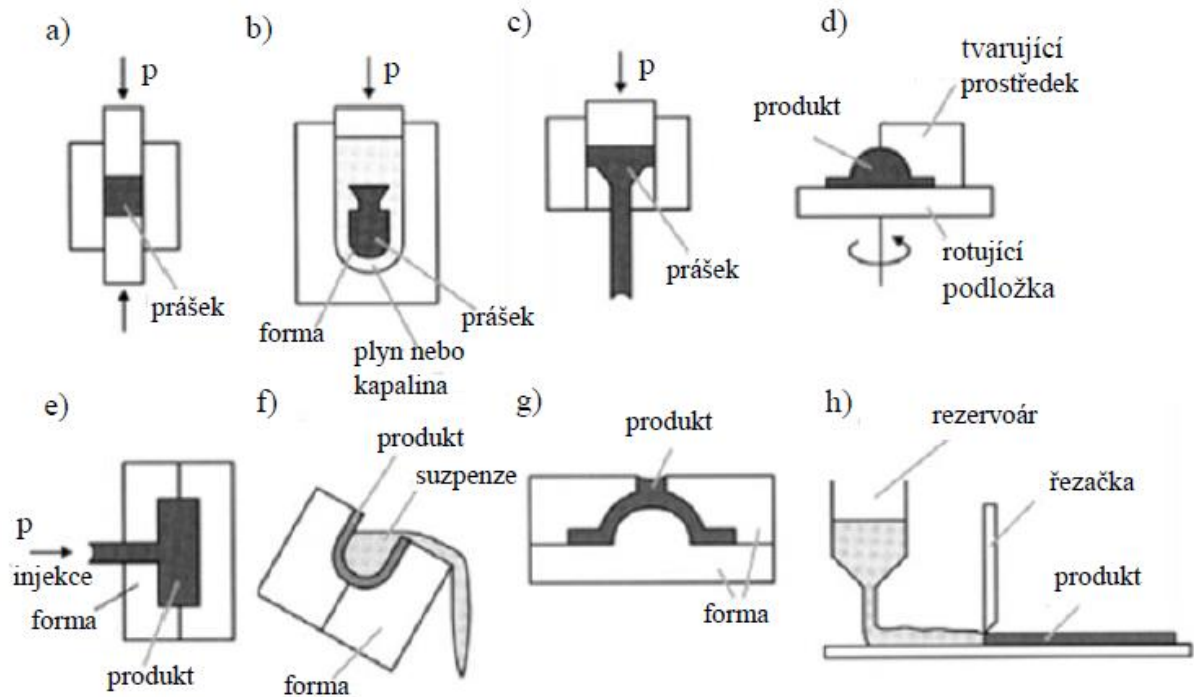
3.4.2 Tvarování

Tvarovací proces je jedním z nedílných součástí přípravy keramiky. Jedná se o procesní krok, kdy se z keramického prášku pomocí slabých vazeb vytvoří „green body“ [27].

Konzistence keramiky je jedním z kritérií pro rozdělení způsobu tvarování keramiky. Za normální teploty se používají následující metody [28]:

1. lití ze suspenze,
2. plastické tvarování,
3. lisování.

Za vyšších teplot se používá tvarování způsobem vstřikového lití a žárové lisování [28]. Přehled typů tvarování je zobrazen na obr. 18.



Obr. 18 Tvarování keramických výrobků (p – tlak): a) suché lisování, b) izostatické lisování, c) vytlačování, d) plastické tvarování, e) injekční formování, f) lití ze suspenze, g) lití do formy, h) foliové lití [29].

Chování prášku při slinování závisí na různých faktorech – velikosti a rozložení částic, složení, teplotě a času slinování atd. Nanoprášky se neformují do izolovaných krystalů, ale tvoří aglomeráty z primárních částic. Při tvarování „green body“ jsou obecně používány vysoké tlaky, avšak ani ty někdy nedokážou rozdrtit již vzniklé aglomeráty, což ve výsledku způsobuje špatné chování při procesu slinování [30].

3.4.2.1 Izostatické lisování (CIP)

Jedná se o všesměrné lisování, kdy se dosáhne homogenní tuhosti výlisku bez použití pojiv. Vyrábí se polotovary, tyče a tablety, kde je průměr větší než výška výlisku. Polotovary se vyrábí za účelem lepší manipulace při dalším zpracování [27], [28].

Lisování se provádí v tlakové nádobě, kdy se dosahuje tlaku 100-400 MPa. Existují dva základní typy [27], [28]:

1. mokrá forma – tlak působí ze všech stran pomocí kapalného média,
2. suchá forma – biaxiální hydrostatický tlak způsobí menší gradient hustoty.

Výhodou výlisků z izostatického lisování je možnost následného obrábění polotovarů, díky vysokým izostatickým tlakům [28].

K. Maca a kolektiv studovali vliv tvarování a slinování na chování nanoprášku ZrO_2 dopovaného 1,5 mol. % a 3 mol. % Y_2O_3 s velikostí částic do 100 nm. Při experimentu bylo použito izostatické lisování za studena a beztlaké slinování [30].

3 Teoretická část

Prášky byly připraveny pomocí sol-gel syntézy z roztoku propoxidu ZrO_2 a dusičnanu yttritěho. Vodný roztok byl následně promyt, a to nejprve v destilované vodě a poté v alkoholu, a nakonec byl sušen při teplotě 100 °C. Poté následovala kalcinace při teplotě 450 °C po dobu 5 hodin [30].

Práškové kompakty byly připraveny pomocí izostatického lisování pod tlakem 300 MPa. Poté byla provedena analýza velikosti a distribuce pórů na porozimetru [30].

Kompakty byly slinovány ve vysokoteplotním dilatometru s rychlostí ohřevu 5 °C/min při teplotě 1100 °C/4 h. Dilatometr zaznamenával po dobu procesu smrštění vzorků v závislosti na teplotě a času. Pro měření hustoty byla použita Archimedova metoda [30].

Pro možnost srovnání byl zařazen do experimentu další vzorek (Z-3Y-M), který byl ve stádiu prášku pomlet a připraven pomocí kinetického slinování [30]. Tabulka 10 shrnuje výsledky experimentu.

Tabulka 10. Výsledky analýzy měrného povrchu, průměru částic (d), relativní hustoty (ρ) a velikosti zrna (D) slinovaných vzorků [30].

Vzorek	Obsah Y_2O_3 [mol. %]	Měrný povrch [m^2/g]	d [nm]	Slinování [°C/h]	ρ [%]	D [nm]
Z-1.5 Y	1,5	103	9,5	1100/4	99	79
Z-3Y	3	123	8	1100/4	98,9	66
Z-3Y-M	3	87	11,4	1100/4	87,8	80

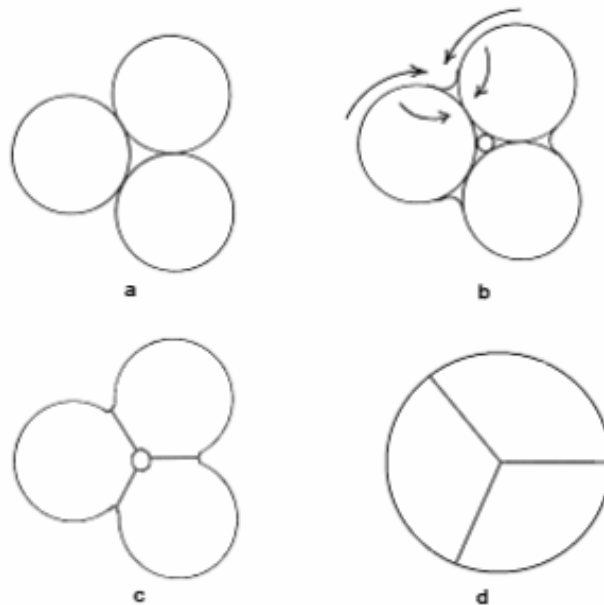
Jak je zřejmé z tabulky 10, vzorky měly nanometrovou velikost částic. Distribuce velikosti pórů byla u všech třech vzorků unimodální, kdy vzorky Z-1.5Y a Z-3Y ji měly přibližně 3,5 nm a vzorek Z-3Y-M měl nejčastější poloměr pórů 6,2 nm. Více než 90 % pórů bylo u vzorků Z-1.5 Y a Z-3Y pod 5 nm a u vzorku Z-3Y-M pod 8 nm. Se zmenšující se velikostí pórů se zlepšuje slinovací chování, což dokazují hodnoty výsledné hustoty slinutých vzorků, kdy vzorky Z-1.5Y a Z-3Y dosáhly vyšší hustoty o více než 10 % oproti Z-3Y-M [30].

3.4.3 Slinování

Jedná se o proces, při kterém je prášek nebo porézni materiál modelován do požadovaného tvaru. Historie sahá tisíc let zpátky, ale kontrolovaného slinování se dosáhlo až na počátku 20. století. Slinování je také doprovázeno poklesem volné energie systému a je řízeno difuzní cestou. Existují 3 možnosti řízení – podle zakřivení povrchu částic, aplikovaného tlaku a chemických reakcí. Průběh slinování se dá rozdělit do tří základních fází [31].

Fáze procesu, obr.19 [29]:

1. stádium tvorby a růstu krčků,
2. stádium otevřené porozity – dochází ke zmenšování pórovitosti,
3. stádium uzavřené porozity – dochází k odstranění izolovaných pórů.



Obr. 19 Proces slinování: a) výchozí kulovitá zrna, b) tvorba krčků difúzními mechanismy, c) tvorba hranic zrn a póru, d) výsledná mikrostruktura [29].

Existuje několik typů slinování, kdy se mezi hlavní rozdělení řadí slinování beztlaké a s použitím tlaku [29]. Základní rozdělení slinovacích metod lze vidět na obr. 20.



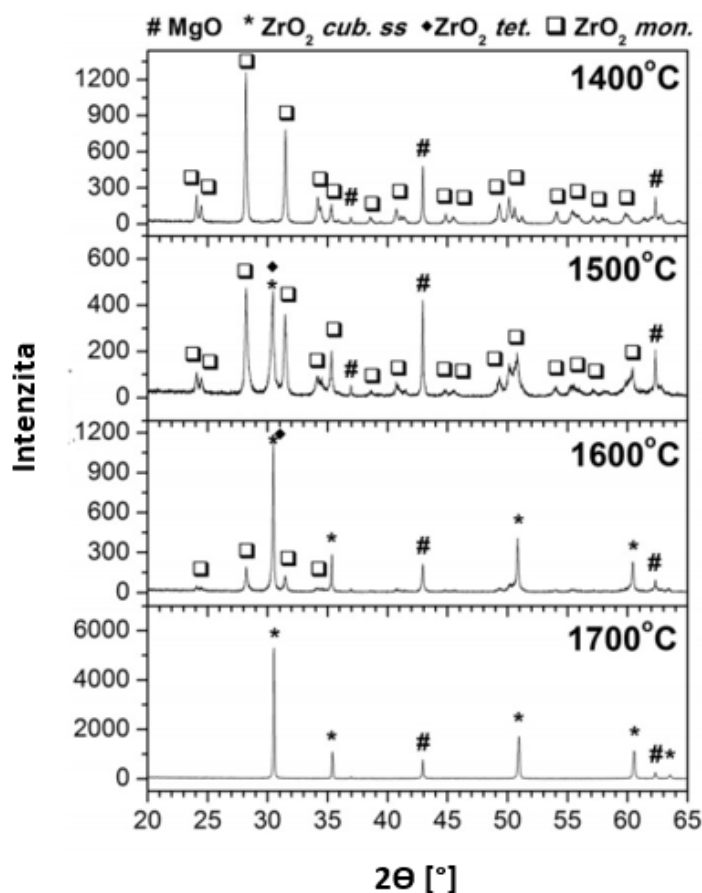
Obr. 20 Základní rozdělení slinovacích metod [32].

3.4.3.1 Konvenční slinování

Jedná se o nejjednodušší formu slinování bez použití tlaku. Teplotní průběh zahrnuje konstantní rychlost ohřevu a výdrž na slinovací teplotě. Výdrž se aplikuje tak dlouho, dokud se nedosáhne požadovaných vlastností [33].

E. Šniežek a kolektiv studovali vliv teploty slinování na výsledné fázové složení. Jako prekurzory byly použity komerční monoklinický ZrO_2 (čistota 98,5 %) a MgO (99,0 %) prášky, které byly smíchány 1:1 molu. Mechano-chemická úprava prášku byla provedena v planetárním mlýnu [34].

$MgO-ZrO_2$ směs byla lisována do válcových pelet s průměrem 20 mm a tloušťkou 10 mm při tlaku 60 MPa. Slinování probíhalo za různých teplot - 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C a 1700 °C na vzduchu s 24 hodinovou výdrží při nejvyšší teplotě. Rychlost ohřevu byla 5 °C/min a následně pelety chladly v peci. Vzorky byly připraveny při pokojové teplotě a zkoumány pomocí RTG difrakce [34].



Obr. 21 RTG difrakce pro vzorky připravené konvenčním slinováním při 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C a 1700 °C [34].

Jak je zřejmé na obr. 21, monoklinická a tetragonální fáze byly pozorovány do teploty 1600 °C. Vzorky slinuté při teplotě 1700 °C obsahovaly jako hlavní krystalické fáze MgO a kubický ZrO_2 [34].

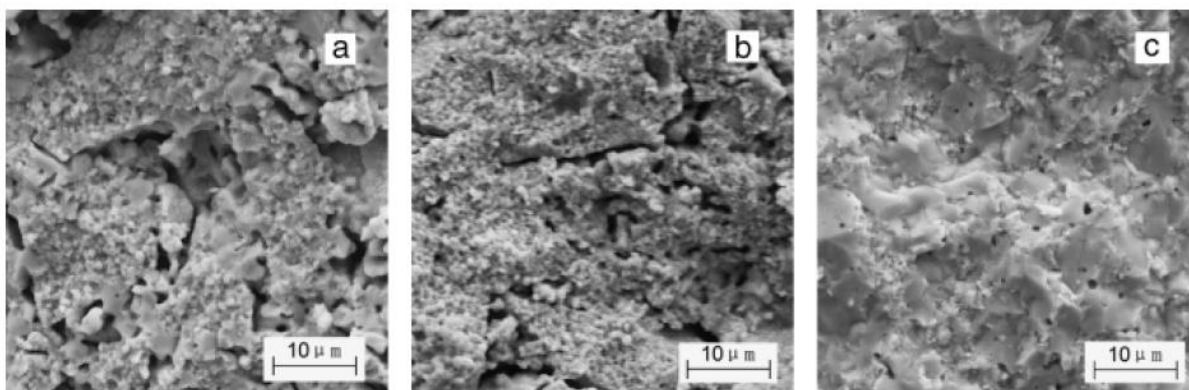
3 Teoretická část

S. Wang a kolektiv studovali nanokeramiku ZrO_2 dopovaného 10 mol. % MgO z hlediska vlivu různých medií (voda, etanol, směs vody a etanolu) na rozložení částic a chování při slinování [35].

Jako výchozí materiály byly použity $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a již zmíněné srážecí a mycí média. Precipitáty byly po syntéze promyty stejným médiem a poté sušeny při $100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Následovala kalcinace při $600\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin a beztlaké slinování při $1400\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ [35].

Po slinutí, byla ve vzorcích vytvořena a pozorována lomová plocha. Vzorky připravené ve vodném médiu a ve směsi vody a alkoholu obsahují mnoho trhlin, viz obr. 22 a) a b), což je přisuzováno právě vzniklým aglomerátům [35].

Při promytí etalonem byla získána keramika bez trhlin pouze s malou zbytkovou pórovitostí, obr. 22 c). Dá se tedy předpokládat, že prášek promytý v etalonu nebyl tak aglomerovaný jako předchozí vzorky a vykazoval tak nejlepší chování při slinování [35].



Obr. 22 SEM snímky lomové plochy slinované keramiky ZrO_2 - MgO . Prášky byly syntetizovány v různých prostředích: a) voda, b) směs vody a etanolu (poměr 1:1), c) etanol [35].

Z výše uvedených experimentů vyplývá, že na výslednou strukturu ZrO_2 keramiky, a tedy na mechanické vlastnosti, které jsou důležité pro aplikace v medicíně, má vliv široké spektrum parametrů. Jedním z nich je druh a množství dopantu. Tento parametr má vliv na velikost zrna, hustotu, výsledné fázové složení keramiky a na odolnost proti nízkoteplotnímu stárnutí. Dalšími parametry jsou druh rozpouštědla, postup sušení precipitátu a v neposlední řadě teplota slinování. Z publikovaných výsledků také plyne, že vhodnou metodou pro přípravu tetragonálního ZrO_2 je syntéza v kapalné fázi. Experimentální část bude zaměřena na vliv těchto parametrů na dané vlastnosti.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

- $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (70 %, Sigma-Aldrich, Německo)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,8 %, Sigma-Aldrich, Německo)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Verochem, ČR)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dorapis, ČR)
- HNO_3 (65 %, Penta, Chrudim)
- NH_4OH (25-29 %, Penta, Chrudim)

4.2 Experimentální metody a postupy

Syntézy prášků

Pro syntézu byla vybrána precipitační metoda v bazickém prostředí (10 pH) s přítomností amoniaku [23], [36]. Jako výchozí materiály byly použity 70 % propoxid ZrO_2 , prekurzor – příslušný dusičnan, 1- propanol, HNO_3 a destilovaná voda s NH_4OH jako srážecí činidlo. Byly připraveny vzorky dle tabulky 11 a tabulky 12.

Tabulka 11. Značení vzorků.

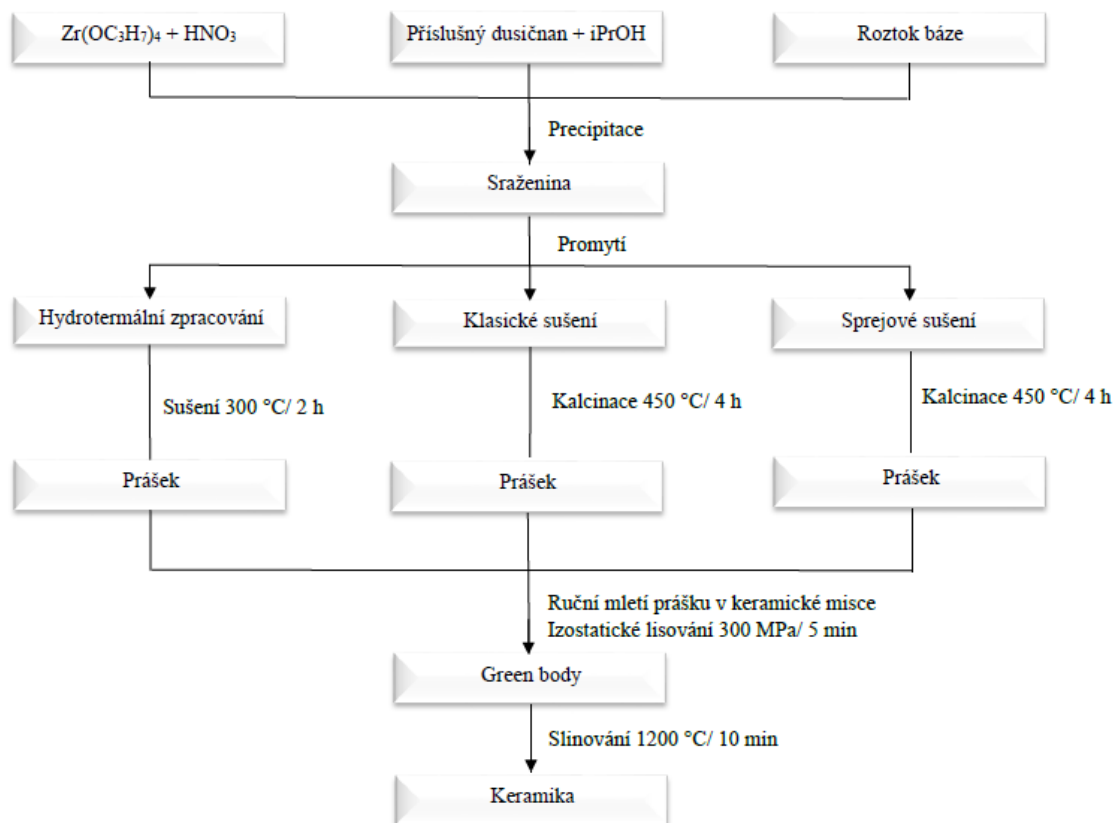
Označení	Dopování
Zr3Y	3 mol. % Y_2O_3
Zr2Y2Ce	2 mol. % Y_2O_3 + 2 mol. % CeO_2
Zr2Y2Ce	2 mol. % Y_2O_3 + 2 mol. % CeO_2
Zr2Y4Ce	2 mol. % Y_2O_3 + 4 mol. % CeO_2
Zr2Y6Ce	2 mol. % Y_2O_3 + 6 mol. % CeO_2
Zr2Y8Ce	2 mol. % Y_2O_3 + 8 mol. % CeO_2
Zr8Ce	8 mol. % CeO_2
Zr2Mg	2 mol. % MgO
Zr4Mg	4 mol. % MgO
Zr6Mg	6 mol. % MgO
Zr8Mg	8 mol. % MgO
Zr2Y2Mg	2 mol. % Y_2O_3 + 2 mol. % MgO

4 Experimentální část

Tabulka 12. Navážky pro přípravu prášků.

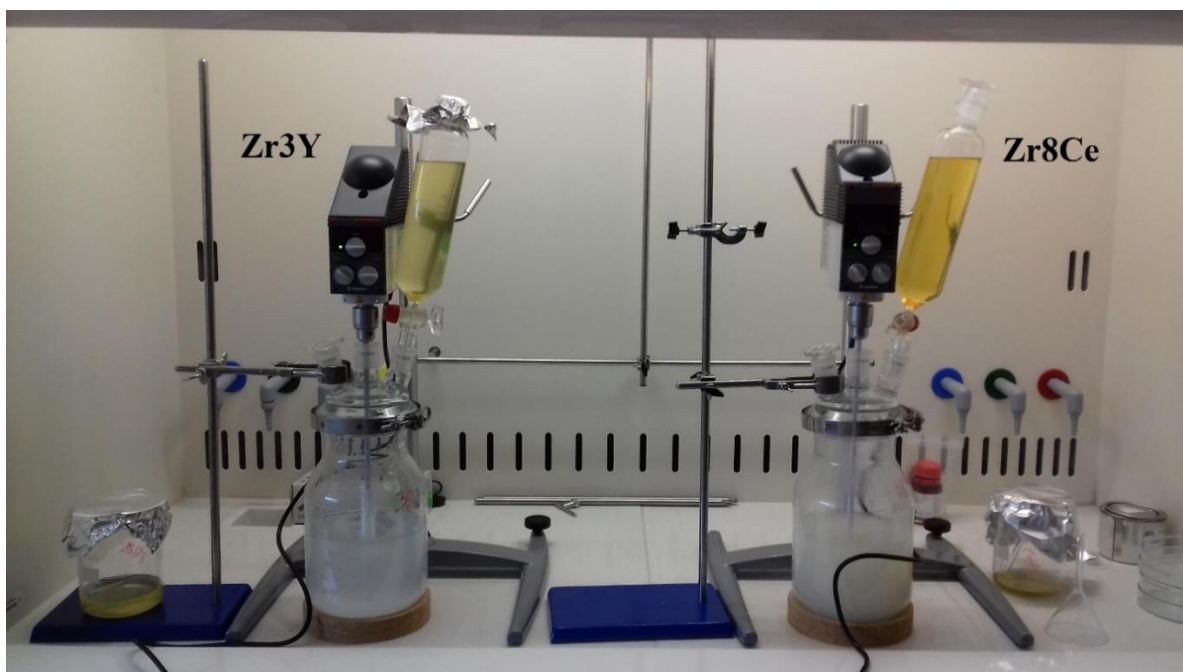
Vzorek	Výtěžek [g]	$Zr(OC_3H_7)_4$ [g]	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [g]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [g]	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]
Zr3Y	120	417,94	21,84		
Zr2Y2Ce	120	418,09	14,56	8,25	
Zr2Y2Ce	30	104,52	3,64	2,06	
Zr2Y4Ce	30	101,51	3,61	4,10	
Zr2Y6Ce	30	98,55	3,59	6,10	
Zr2Y8Ce	30	95,65	3,56	8,07	
Zr8Ce	120	406,36		32,79	
Zr2Mg	30	113,17			1,27
Zr4Mg	30	112,40			2,57
Zr6Mg	30	111,59			3,90
Zr8Mg	30	110,78			5,28
Zr2Y2Mg	120	427,01	14,87		4,98

Syntéza byla provedena dle schématu na obr. 23. Pro přípravu 120 g výtěžku byl příslušný dusičnan pomocí magnetické míchačky rozpuštěn v 280 ml 1-propanolu. Propoxid ZrO_2 byl smíchán s 20 ml kyseliny dusičné, následně s roztokem 1-propanolu a příslušného dusičnanu pomocí magnetické míchačky. Roztok byl dále přikapáván do roztoku báze (500 ml NH_4OH a 1500 ml destilované H_2O) rychlostí přibližně 3 ml/min, viz obr. 24. Po smíchání roztoku a vodní báze proběhlo míchání po dobu 1 hodiny z důvodu homogenizace precipitátu.



Obr. 23 Schéma syntézy keramiky.

4 Experimentální část



Obr. 24 Syntéza Zr₃Y (vlevo) a Zr₈Ce (vpravo).

Po 24 hodinách byly prekurzory pro hydrotermální zpracování a sprejové sušení promyty destilovanou vodou, dokud se nedosáhlo přibližné hodnoty pH 7. Sprejové sušení probíhalo na přístroji Büchi Mini Spray Dryer (B-290, Büchi Mini Spray Dryer, Švýcarsko) při 210 °C a hydrotermální zpracování při 250 °C po dobu 5 hodin v hydrotermálním reaktoru (UltraClave IV, Milestone, Italy), viz obr. 25. Precipitáty pro klasické sušení byly nejprve promyty destilovanou vodou na přibližnou hodnotu pH 7 a následně dvakrát promyty alkoholem a sušeny při 80 °C/24 h (SLW 53-W STD, POL-EKO-APARATURA, Polsko).



Obr. 25 a) Sprejová sušárna (Büchi Mini Spray Dryer, B-290, Švýcarsko), b) hydrotermální reaktor (Milestone, UltraClave IV, Italy).

Analýza prášků

Vysušené prášky a hydrotermálně zpracované byly analyzovány pomocí termické analýzy TGA (L96 EVO, Setaram instrumentation, Francie) pro stanovení vhodné kalcinační teploty. Metoda využívá postupný ohřev vzorků a sleduje změny hmotnosti v závislosti na teplotě a čase v přesně regulované atmosféře.

Pro pozorování mikrostruktury, morfologie částic a jejich velikosti byla použita elektronová mikroskopie SEM (Ultra Plus, Zeiss, Německo) a transmisní elektronová mikroskopie TEM (Titan Themis 60-300 cubed, FEI, USA). Dále byly provedeny analýzy měrného povrchu BET (Autosorb iQ, Quantachrome Instruments, USA) a RTG analýzy (Smart Lab, Rigaku, Japan) pro zjištění fázového složení, podle kterých bylo vybráno vhodné množství dopantu pro syntézy ve větším množství.

RTG analýza využívá velikosti úhlů, kdy je intenzita paprsků nejvyšší. Po dosazení do Braggovy rovnice, získáme meziatomovou vzdálenost, která vypovídá o dané krystalové mřížce, a tedy o fázovém složení [37].

Braggova rovnice [37]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad [1]$$

kde n řád difrakce [-],
 λ vlnová délka [nm],
 d meziatomová vzdálenost [nm],
 θ difrakční úhel [°].

Tvarování a slinování keramiky

Zvolené vzorky, které odpovídaly fázovému složení, byly tvarovány pomocí metody izostatického lisování (P/O/ Weber, Weber, Švýcarsko). Před samotným lisováním proběhlo ruční mletí prášků v keramické misce a následně byly vytvořeny 1 g tablety s průměrem 12 mm pomocí uniaxiálního lisování. Po vytvarování tablet bylo důležité vakuování vzorků, aby se zabránilo styku oleje se vzorkem. Samotné lisování proběhlo při tlaku 300 MPa (858 kN) po dobu 5 minut.

Dále byla provedena dilatometrická analýza (L75 Platinum edition, Linseis, Selb, Německo) vytvarovaných vzorků pro stanovení vhodné slinovací teploty při teplotě 1500 °C po dobu 3 minut, měření hustoty pomocí Archimedovi metody a rtuťová porozimetrie (PM 33-12, Quantachrome Instruments, USA). Poté byly vzorky slinuty metodou konvenčního beztlakého slinování v peci (HT 1780C, Clasic, ČR):

- 10 °C/min 800 °C,
- 5 °C/min 1200 °C,
- 10 min prodleva,
- 25 °C/min 500 °C,
- samovolné chladnutí v peci.

Hydrotermální stárnutí

Klasicky sušené a hydrotermálně zpracované vzorky byly vystaveny nízkoteplotnímu stárnutí v hydrotermálním reaktoru. Vzorky byly založeny do silikonové trubičky, která byla následně naplněna destilovanou vodou. Ohřev probíhal z 20 °C na 180 °C 25 minut. Následovala výdrž na teplotě po dobu 5 a 15 hodin s následným samovolným chladnutím. Teplota byla zvolena na základě předchozích experimentů, kdy při 180 °C/10 h docházelo k viditelné degradaci tetragonálního ZrO₂ [15].

Analýza keramiky

Bylo provedeno měření hustoty pomocí Archimedovi metody na analytických vahách Mettler Toledo (XSE120, Mettler Toledo, Německo), obr. 26. Nejprve se vzorky sušily 1 hodinu pod infralampou a následně byly zváženy „na sucho“ (m_1). Poté proběhlo vakuování v exsikátoru po dobu 30 minut, kdy po uplynutí této doby byly vzorky smáčeny destilovanou vodou a vakuovány dalších 30 minut. Po dané době byl exsikátor zavzdušněn a vzorky se po 30 minutách zvažily v kapalném prostředí (m_2). Následně byly jemně osušeny filtračním papírem a opět zváženy bez přebytečné vody (m_3). Z hodnot byly vypočteny relativní hustoty (ρ_{rel}) a objem otevřených (V_{orel}) a uzavřených pórů (V_{crel}), dle následujících rovnic. Teoretická hustota vzorků byla stanovena pomocí RTG analýzy, viz tabulka 16.

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100 \quad [\%] \quad [2]$$

$$V_{Orel} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad [\%] \quad [3]$$

$$V_{Crel} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 - \rho_{rel} \quad [\%] \quad [4]$$



Obr. 26 Analytické váhy (XSE120, Mettler Toledo, Německo).

4 Experimentální část

Vzorky byly pomocí polystyrenu zataveny a dále broušeny a leštěny (Tetra pol – 25, Struers, Dánsko) dle tabulky 13. Po vyleštění byly vzorky z polystyrenu vytaveny a očištěny v xylenu a alkoholu pomocí ultrazvuku. Následovalo tepelné leptání vzorků při teplotě 1150 °C/2 min z důvodu zvýraznění hranic zrn.

Tabulka 13. Keramografická úprava vzorků.

Operace	Kotouč	Suspenze	Otáčky [min ⁻¹]	Otáčení	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
Hrubování	MD Piano120	voda	300	nesousledné	Dle potřeby	
	MD Piano 220	voda	300	sousledné	30	10
Broušení	MD Largo 9	9 μm	150	sousledné	30	10
					20	10
Jemné broušení	MD Largo 3	3 μm	150	sousledné	20	10
Leštění	MD Largo 1	1 μm	150	sousledné	15	5
	MD Dac 1	1 μm	150	sousledné	15	10

Pro pozorování mikrostruktury byl zvolen rastrovací elektronový mikroskop. Vzorky byly připraveny na hliníkovou fólii a pro zajištění vodivosti a polohy upevněny stříbrnou pastou.

Střední velikost zrna byla určována pomocí průsečíkové metody ČSN EN 623-3. Metoda využívá pět různě dlouhých úseček, kde tři jsou vodorovně a dvě úhlopříčně. Následně se spočítá počet zrn protnutých těmito úsečkami a dále pomocí délky úseček a velikosti zvětšení se vypočítá průměrná velikost zrna.

Pro zkoumání chemického složení keramiky byla použita EDS analýza (X-Max, Oxford Instruments, USA).

5 Výsledky a diskuze

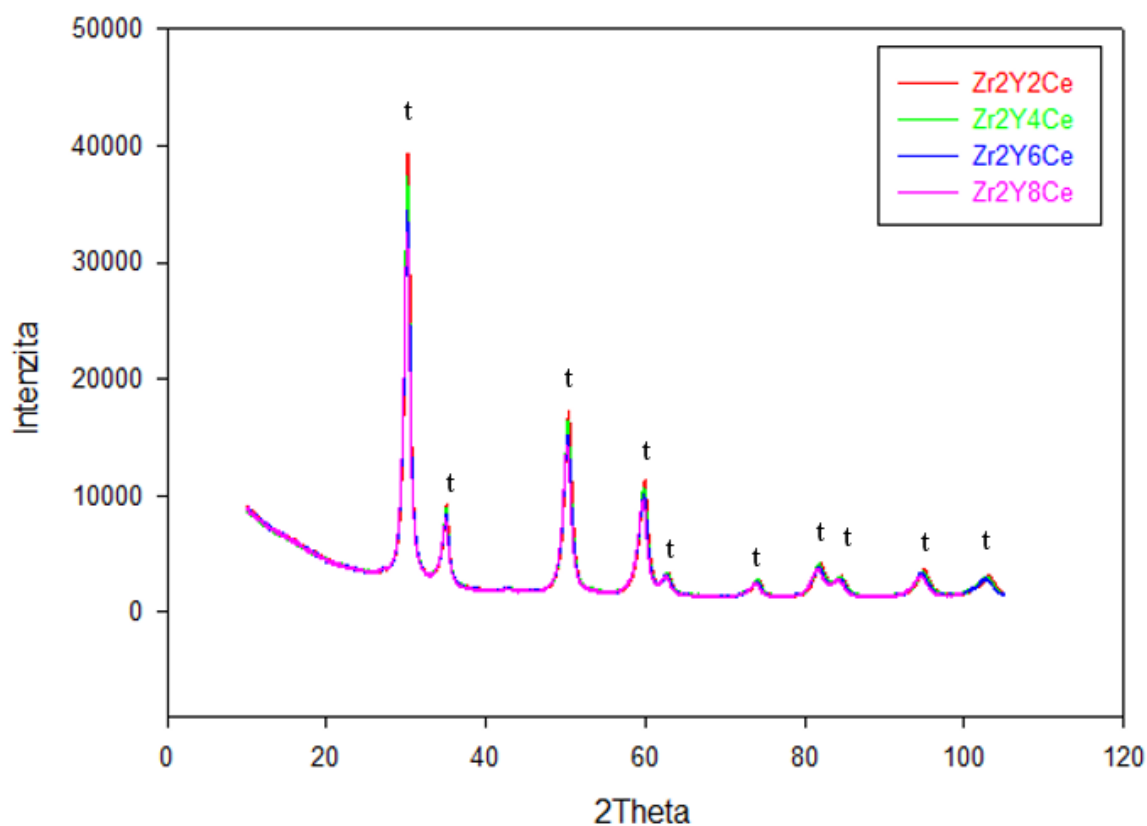
5.1 Syntéza Zr₂Y₂-8Ce a Zr₂-8Mg

Precipitační syntézou byly připraveny prekurzory ZrO₂ dopovaného kombinací 2 mol. % Y₂O₃ a 2-8 mol. % CeO₂ a ZrO₂ dopovaného 2-8 mol. % MgO s cílem zjistit fázové složení kalcinovaného produktu v tomto rozmezí koncentrací dopantu a vybrat vhodné složení poskytující tetragonální fázi ZrO₂, která bude testována na odolnost proti hydrotermálnímu stárnutí.

Výsledky fázové analýzy (viz tabulka 14) ukázaly, že v případě Zr₂Y₂-8Ce se ve všech koncentracích objevila tetragonální fáze, viz obr. 27. Proto byl pro další experimenty LTD vybrán vzorek s nejnižší koncentrací CeO₂ a to Zr₂Y₂Ce.

Tabulka 14. Fázové složení vzorků Zr₂Y₂-8Ce.

Vzorek	Množství Y ₂ O ₃ [mol. %]	Množství CeO ₂ [mol. %]	Kalcinace		t-ZrO ₂ [hm. %]
			Teplota [°C]	Čas [h]	
Zr ₂ Y ₂ Ce	2	2	450	4	100
Zr ₂ Y ₄ Ce	2	4	450	4	100
Zr ₂ Y ₆ Ce	2	6	450	4	100
Zr ₂ Y ₈ Ce	2	8	450	4	100



Obr. 27 RTG difrakce ZrO₂ dopovaného CeO₂ prášku, kalcinováno 450 °C/2 h.

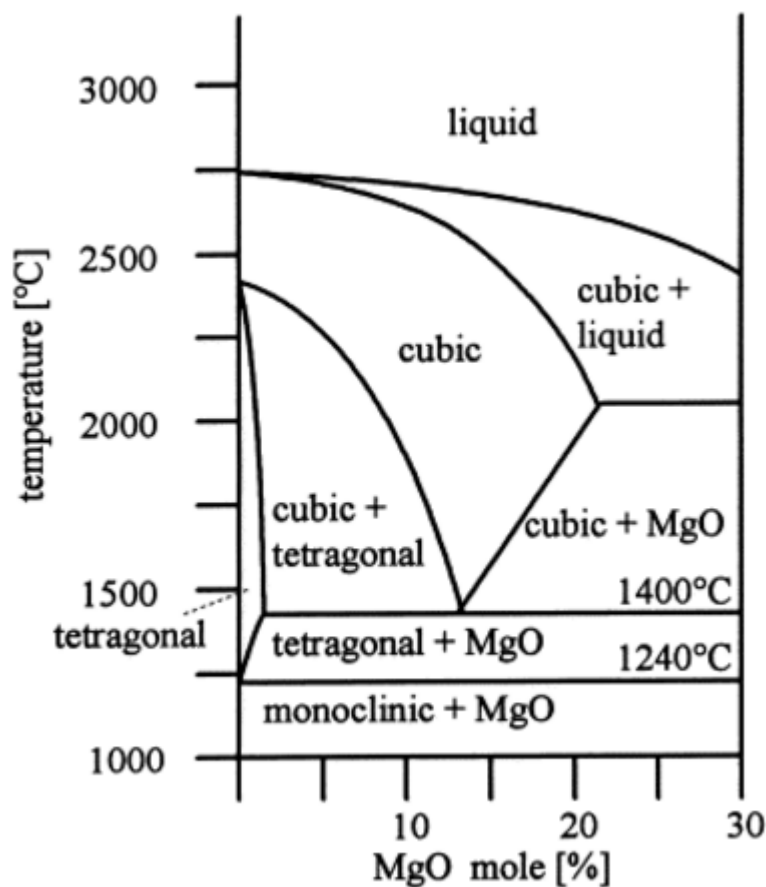
5 Výsledky a diskuze

Analýzy prokázaly, že žádné množství dopantu MgO nevede ke vzniku tetragonální fáze ani při kalcinační teplotě 1100 °C. Složení fází u prášků bylo 1-2 % MgO a 98-99 % monoklinického ZrO₂ v závislosti na množství dopantu, viz tabulka 15. Podle fázového diagramu, viz obr. 28, je nutná vyšší kalcinační teplota nad 1240 °C, což bylo ověřeno i v našem případě, i když nanometrová struktura může vykazovat chování odlišné od fázových diagramů publikované pro mikrometrové struktury. Vyšší kalcinační, popřípadě slinovací teplota je v našem případě nežádoucí v důsledku růstu zrna.

Pro podpoření vzniku tetragonální fáze bylo dále připraveno a testováno složení ZrO₂ dopovaného kombinací 2 mol. % Y₂O₃ a 2 mol. % MgO, které je popsáno v následující kapitole.

Tabulka 15. Fázové složení ZrO₂ dopovaného MgO.

Vzorek	Množství MgO [mol. %]	Kalcinace		MgO [hm. %]	m-ZrO ₂ [hm. %]
		Teplota [°C]	Čas [h]		
Zr2Mg	2	1100	2	1	99
Zr4Mg	4	1100	2	1,3	98,7
Zr6Mg	6	1100	2	1,9	98,1
Zr8Mg	8	1100	2	2,2	97,8



Obr. 28 Fázový diagram ZrO₂-MgO [38].

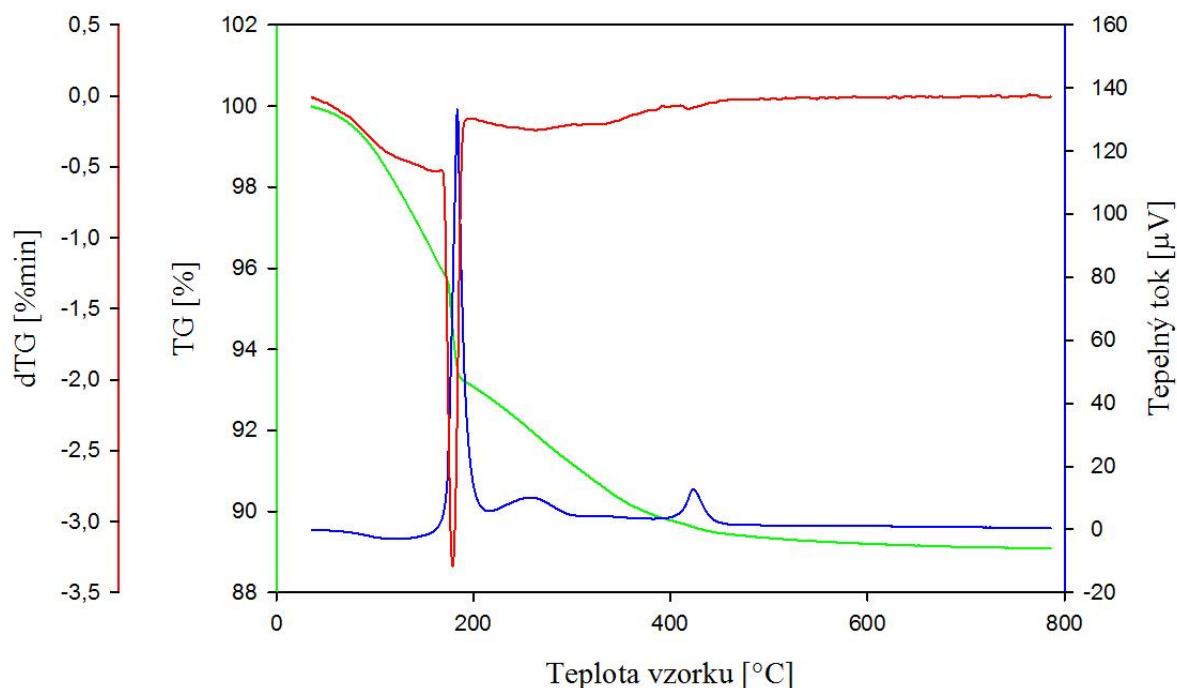
5.2 Syntéza Zr₃Y, Zr₈Ce, Zr₂Y₂Ce a Zr₂Y₂Mg

Precipitační syntézou byly připraveny prekurzory ZrO₂ dopovaného 3 mol. % Y₂O₃, ZrO₂ dopovaného 8 mol. % CeO₂, ZrO₂ dopovaného kombinací 2 mol. % Y₂O₃ a 2 mol. % CeO₂ a ZrO₂ dopovaného kombinací 2 mol. % Y₂O₃ a 2 mol. % MgO.

Každý prekurzor byl dále pro posouzení vlivu zpracování na morfologii částic a mikrostrukturu keramiky sušen těmito způsoby:

- klasickým sušením,
- sprejovým sušením,
- hydrotermálním zpracováním.

Pro stanovení kalcinační teploty klasicky a sprejově sušených prekurzorů byla provedena termická analýza, která ukázala vhodnou kalcinační teplotu vycházející z teploty krystalizačního píku. Například na obr. 29 je vidět TG záznam prekurzoru Zr₈Ce.



Obr. 29 TG analýza klasicky sušeného vzorku Zr₈Ce.

Zelená křivka vykresluje úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě. Jak je zřejmé za teplotou 424 °C, již nedochází k výraznému poklesu hmotnosti. Modrá křivka značí tepelný tok. První píky v okolí teplot 200 °C a 300 °C zobrazují rozpad organických zbytků. Poslední pík při teplotě 424 °C značí krystalizaci prášku.

U všech zkoumaných klasicky a sprejově sušených prášků byl průběh krystalizace termografu srovnatelný. Podle výsledků analýzy byla zvolena teplota kalcinace 450 °C. Kalcinace probíhala rychlostí 2 °C/min a výdrž 4 hodin na maximální teplotě.

5 Výsledky a diskuze

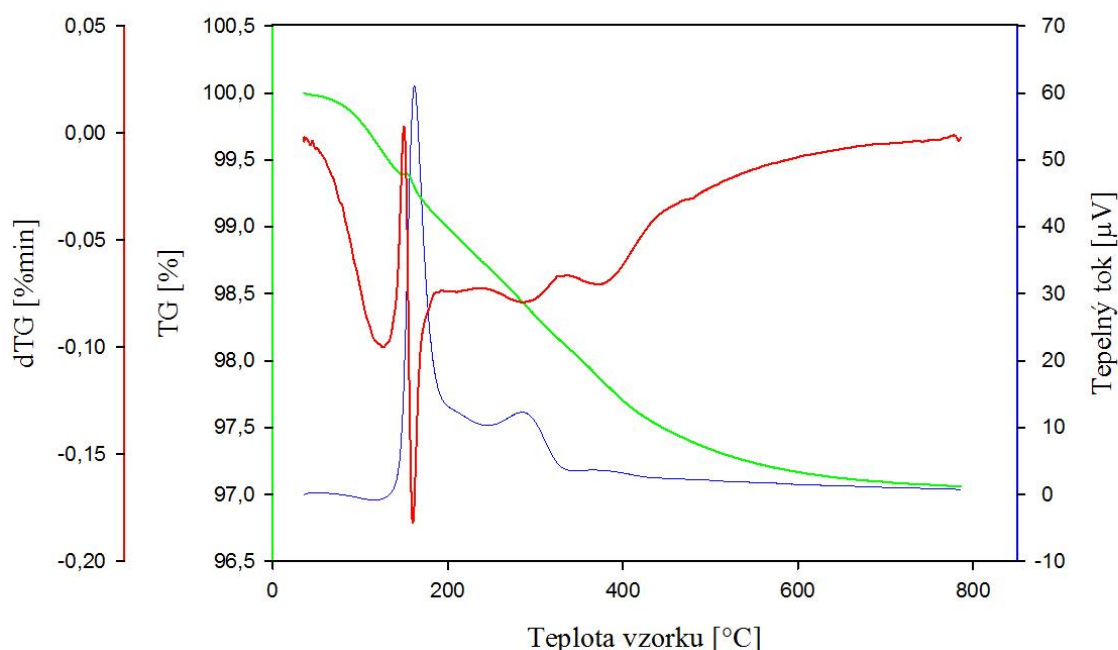
U hydrotermálně zpracovaných vzorků TG analýza prokázala, že kalcinace po hydrotermálním zpracování již není potřebná a krystalizace proběhla v hydrotermálním reaktoru. To je zřejmé z obr. 30, kde při srovnání s obr. 29 krystalizační pík úplně vymizel a zůstaly pouze píky rozpadu organických zbytků. Organické zbytky nebylo možné za hydrotermálních podmínek v kapalném prostředí rozložit, proto byly hydrotermálně zpracované prášky kalcinovány 2 hodiny při 300 °C.

RTG analýza, při teplotě 1100 °C, Zr₃Y, Zr₂Y₂Ce, Zr₂Y₂Mg a Zr₈Ce ukázala téměř u všech vzorků čistě tetragonální fázové složení, viz tabulka 16. Pouze u vzorku Zr₈Ce se vyskytovalo 10 % monoklinické a 90 % tetragonální fáze. Pomocí RTG analýzy byla stanovena teoretická hustota vzorků.

Tabulka 16. Fázové složení a teoretická hustota vzorků

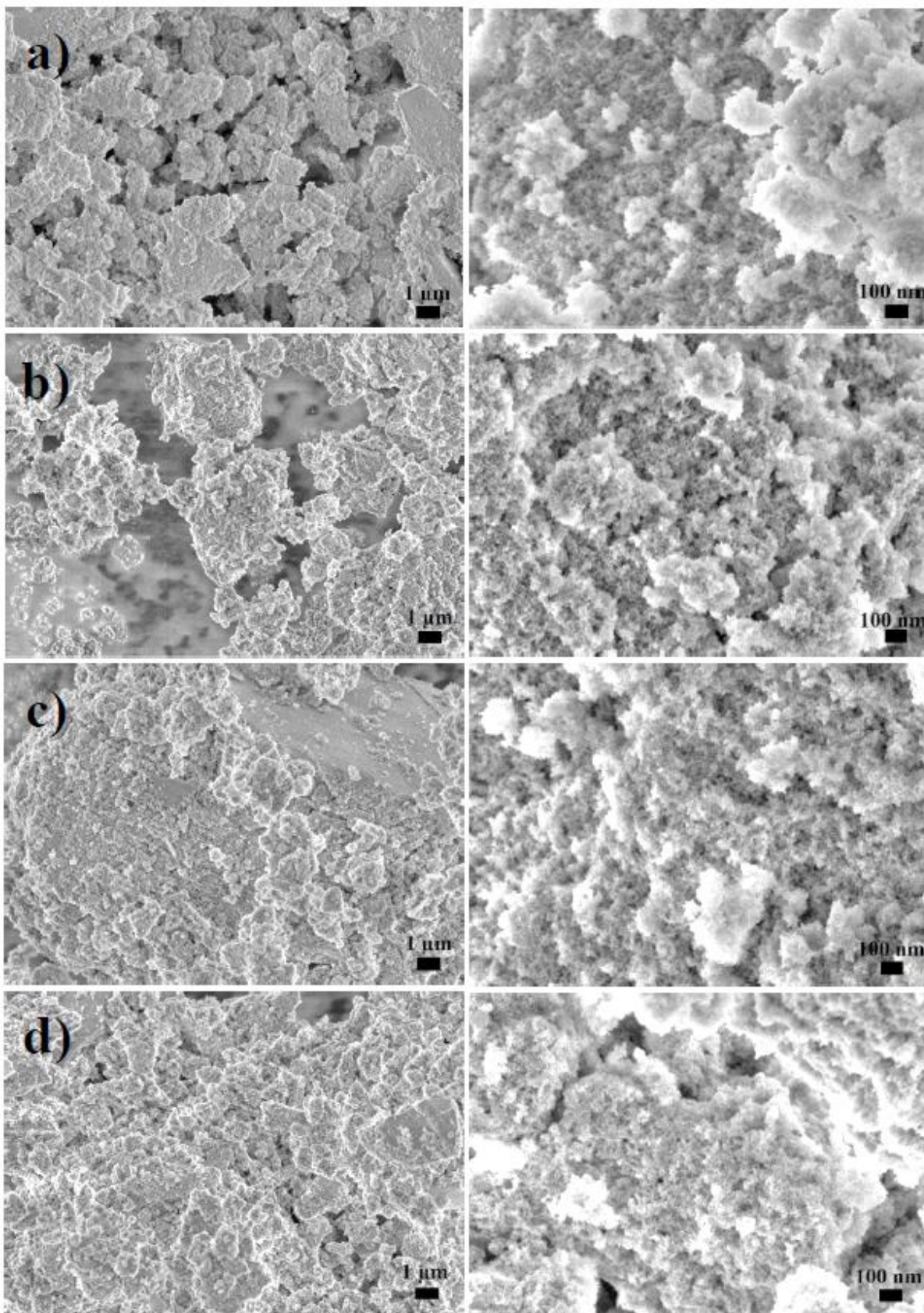
Vzorek	Kalcinace		t-ZrO ₂ [%]	m-ZrO ₂ [%]	ρ _{teor} [g/cm ³]
	Teplota [°C]	Čas [h]			
Zr ₃ Y	1100	2	100	0	6,043
Zr ₈ Ce	1100	2	90	10	5,980*
Zr ₂ Y ₂ Mg	1100	2	100	0	6,072
Zr ₂ Y ₂ Ce	1100	2	100	0	6,070

*směsná hustota: 90 % tetragonální a 10 % monoklinické fáze

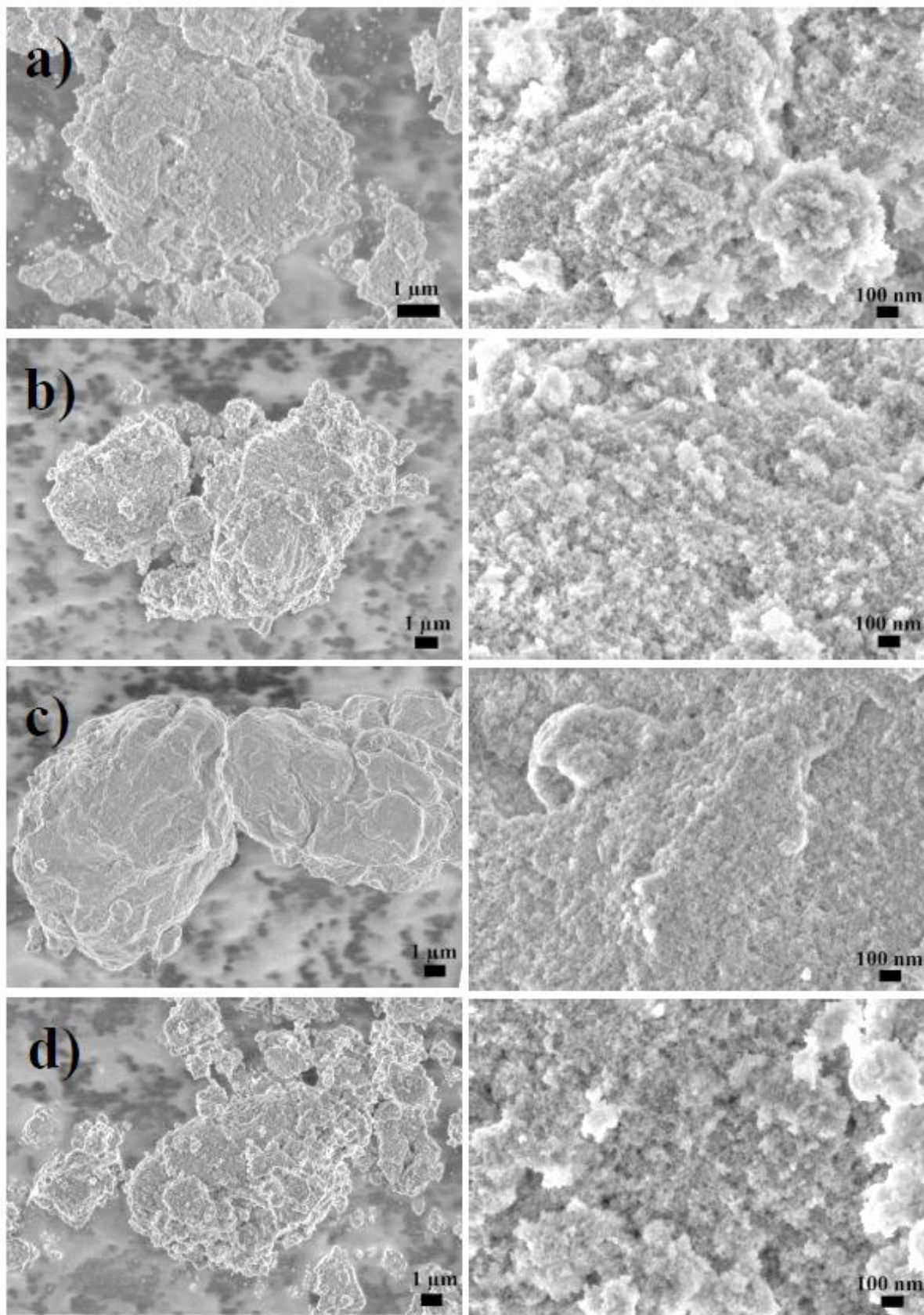


Obr. 30 TGA analýza hydrotermálně zpracovaného Zr₈Ce.

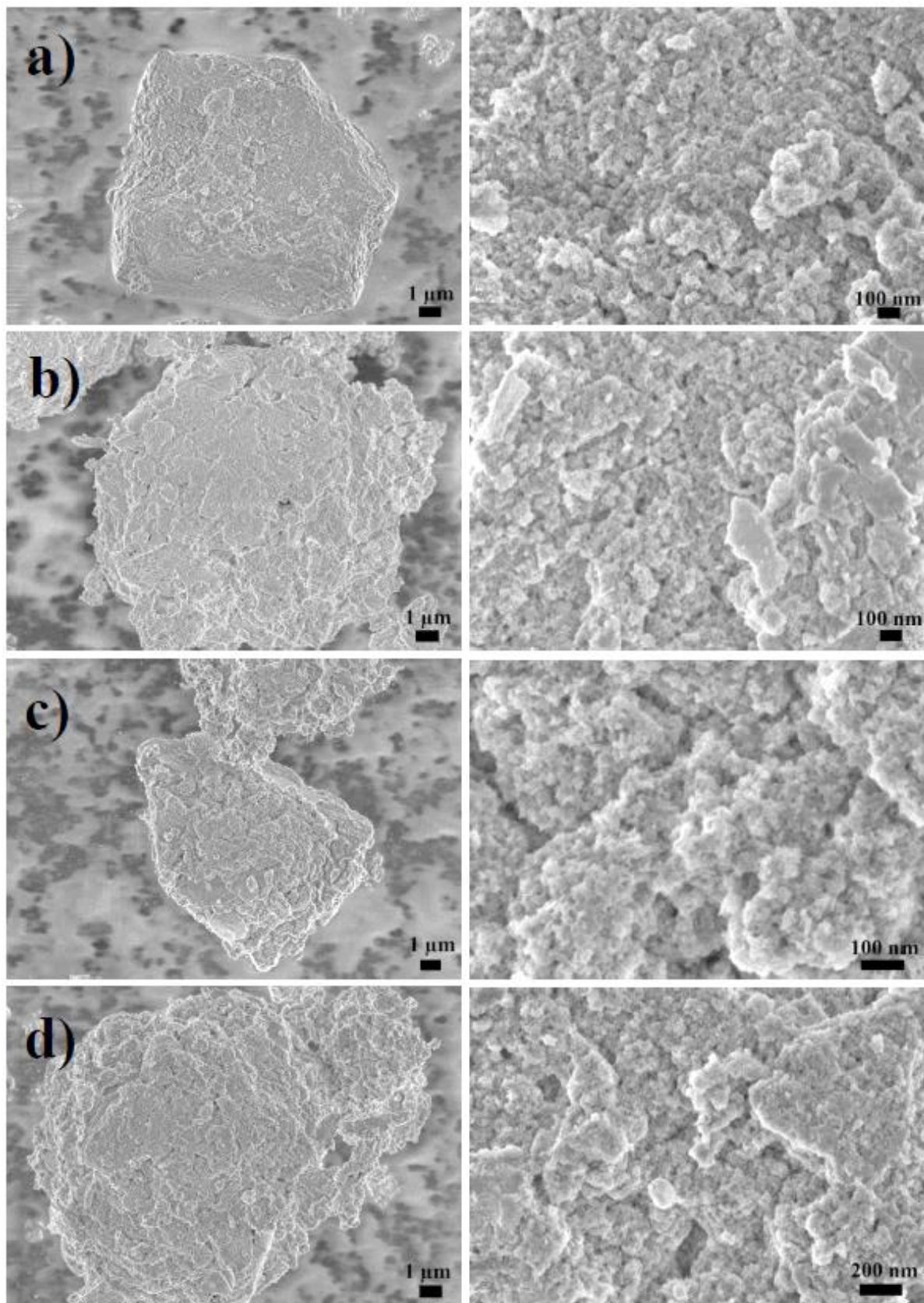
Morfologie klasicky a sprejově sušených prášků po kalcinaci a hydrotermálně zpracovaných prášků jsou zobrazeny na sérii obrázků pozorovaných pomocí SEM obr. 31, obr. 32 a obr. 33. Je zřejmé, že částice mají srovnatelnou morfologii s velikostí v řádu 10–20 nm a jsou aglomerované. Rozlišitelnost SEM snímků nebyla dostatečná pro detailnější pozorování, a tak byla provedena analýza měrného povrchu a u vybraných vzorků analýza TEM.



Obr. 31 SEM snímky klasicky sušených prášků kalcinovaných 450 °C / 2 h: a) Zr₃Y, b) Zr₈Ce, c) Zr₂Y₂Mg, d) Zr₂Y₂Ce.



Obr. 32 SEM snímky hydrotermálně zpracovaných prášků: a) Zr_3Y HT, b) Zr_8Ce HT, c) Zr_2Y_2Mg HT, d) Zr_2Y_2Ce HT.



Obr. 33 SEM snímky sprejově sušených prášků po kalcinaci: a) Zr_3Y SD, b) Zr_8Ce SD, c) $\text{Zr}_2\text{Y}_2\text{Mg}$ SD, d) $\text{Zr}_2\text{Y}_2\text{Ce}$ SD.

5 Výsledky a diskuze

Analýza měrného povrchu ukázala, že hydrotermálně zpracované prášky měly nepatrně vyšší velikost měrného povrchu než prášky klasicky sušené. Klasicky sušené prášky měly velikost měrného povrchu (SSA) od 106,4 m²/g do 127,0 m²/g, což odpovídá velikosti částic 7,8-9,4 nm. Hydrotermálně zpracované prášky měly hodnoty SSA v rozmezí 111,6-143,3 m²/g, které odpovídá velikosti částic od 6,9 nm do 8,8 nm, viz tabulka 17.

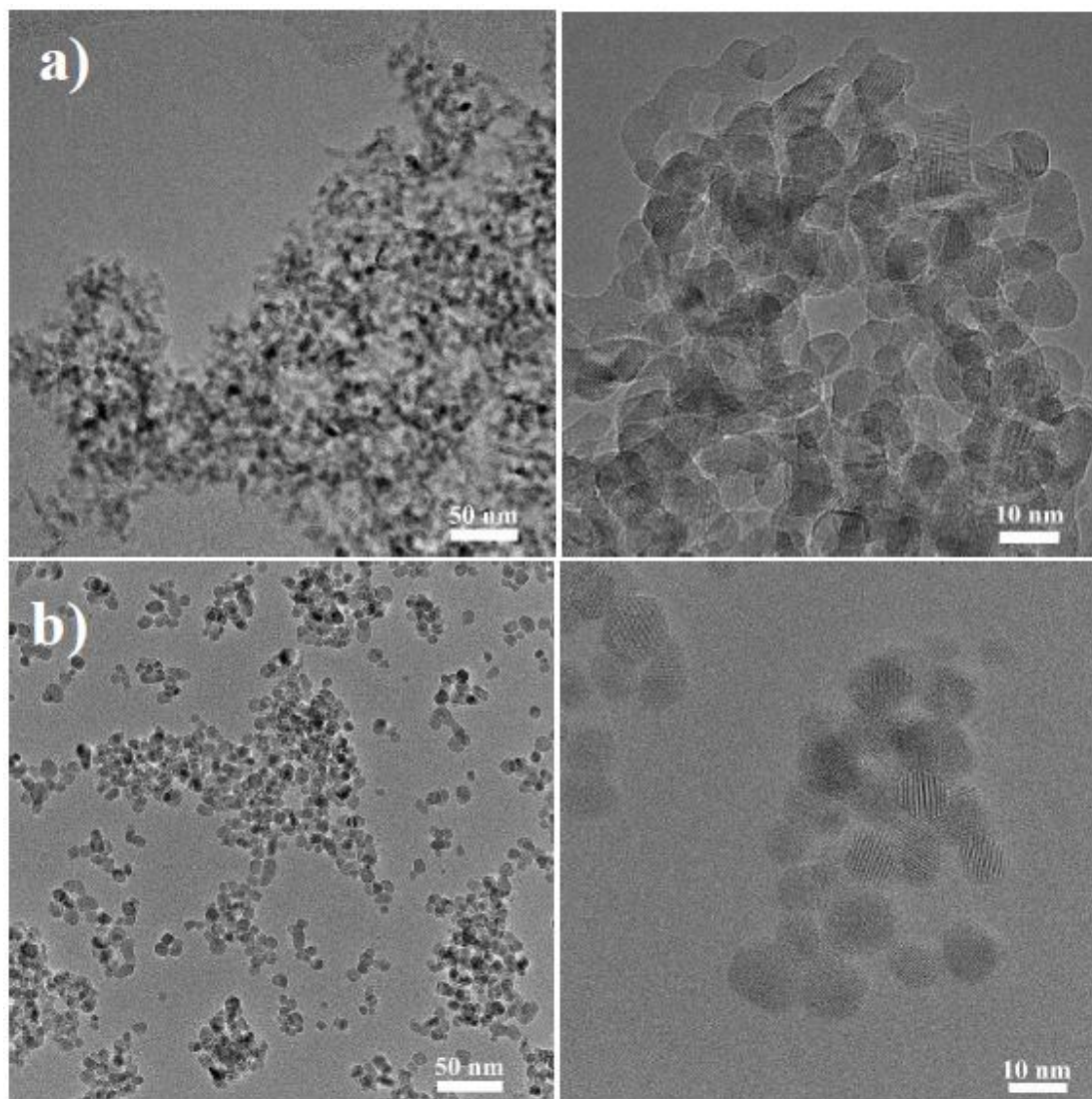
Detail mikrostruktury hydrotermálně zpracovaných prášků a klasicky sušených po kalcinaci je zobrazen na TEM snímku (viz obr. 34). Oba dva prášky jsou tvořeny částicemi kulovitěho tvaru s velikostí odpovídající analýze měrného povrchu. Je zřejmé, že klasicky sušené prášky byly více aglomerované než hydrotermálně zpracované. Při větším zvětšení lze pozorovat větší separaci částic u hydrotermálně zpracovaných vzorků.

Výrazně nižší hodnoty SSA byly naměřeny u sprejově sušených prášků v rozmezí od 59,8 m²/g do 69,0 m²/g, což odpovídá velikosti částic v rozmezí 14,3-16,5 nm. Výsledky naznačují vznik pevných aglomerátů při sprejovém sušení. Velikosti měrného povrchu a částic jednotlivých vzorků jsou zapsány v tabulce 17.

Tabulka 17. Vlastnosti připravených prášků.

Vzorek	Způsob sušení	SSA [m ² /g]	d částic [nm]
Zr3Y	Klasické	127,0	7,8
Zr8Ce	Klasické	105,0	9,4
Zr2Y2Mg	Klasické	126,8	7,8
Zr2Y2Ce	Klasické	106,4	9,3
Zr3Y HT	hydrotermální zpracování	120,9	8,2
Zr8Ce HT	hydrotermální zpracování	111,6	8,8
Zr2Y2Mg HT	hydrotermální zpracování	143,3	6,9
Zr2Y2Ce HT	hydrotermální zpracování	128,9	7,7
Zr3Y SD	sprejové	60,1	16,4
Zr8Ce SD	sprejové	59,8	16,5
Zr2Y2Mg SD	sprejové	69,0	14,3
Zr2Y2Ce SD	sprejové	59,9	16,5

Z uvedených výsledků je zřejmé, že na mikrostrukturu dopovaných ZrO₂ prášků měly procesní podmínky (typ sušení nebo zpracování prekurzoru) významný vliv, zatímco typ použitého dopantu na mikrostrukturu částic vliv neměl.



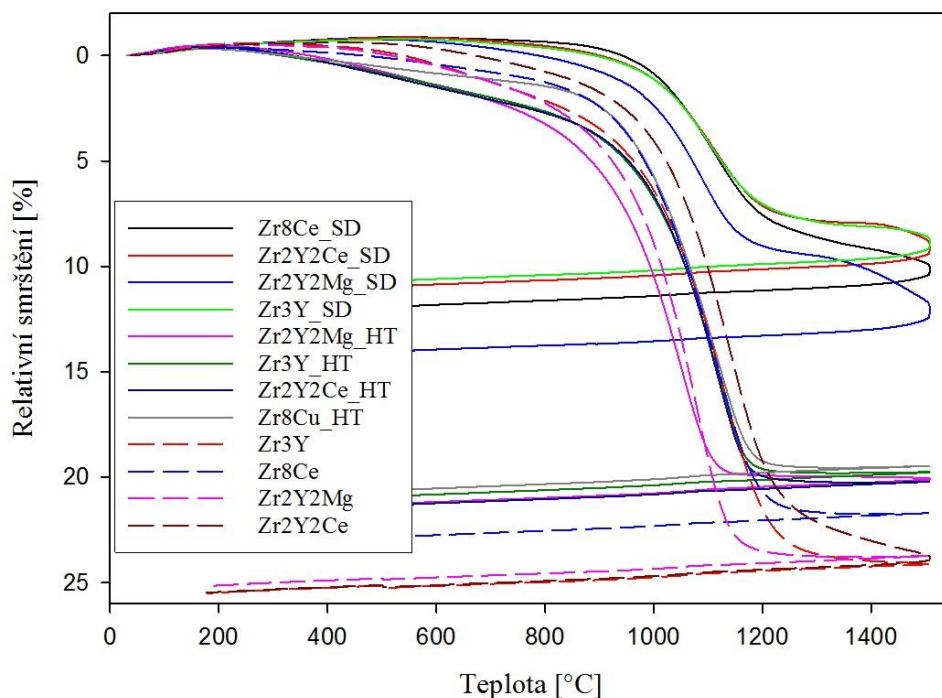
Obr. 34 TEM snímky: a) Zr_3Y , b) Zr_3Y HT.

5.3 Tvarování a slinování Zr_3Y , Zr_8Ce , Zr_2Y_2Ce a Zr_2Y_2Mg

Klasicky a sprejově sušené kalcinované prášky a hydrotermálně zpracované prášky byly dále tvarovány a studovány vysokoteplotní dilatometrií, viz obr. 35, kdy byly vystaveny teplotě 1500 °C po dobu 3 minut. Křivky vykreslují relativní smrštění v závislosti na teplotě a popisují chování vzorků při slinování.

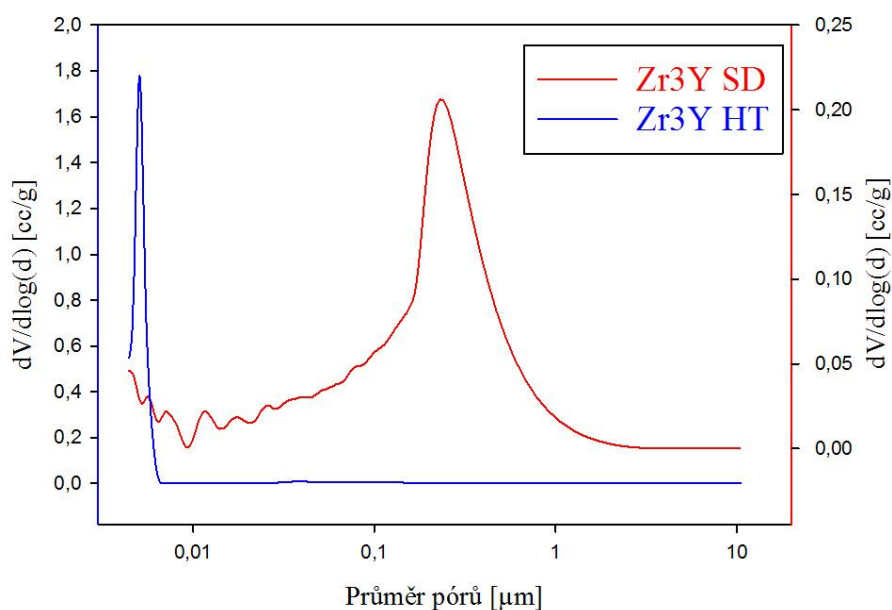
Z dilatometrických křivek lze vyčíst teplotu maximálního smrštění. Je zřejmé, že nejhorší chování při slinování prokazovaly sprejově sušené vzorky. Klasicky sušené a hydrotermálně zpracované vzorky slinovaly při nižších teplotách než vzorky sprejově sušené, kdy z těchto vzorků slinuly při nejnižší teplotě vzorky Zr_2Y_2Mg a Zr_2Y_2Mg HT.

5 Výsledky a diskuze



Obr. 35 Výsledky dilatometrického měření.

Pro zjištění příčiny špatného slinovacího chování sprejově sušených prášků, byly vzorky ve stádiu „green body“ analyzovány rtuťovou porozimetrií. Ta ukázala rozdíl v mikrostruktuře mezi hydrotermálně zpracovanými a sprejově sušenými vzorky. Zatímco velikost pórů u hydrotermálně zpracovaných vzorků dosahovala hodnot 0,04-0,05 μm , u sprejově sušených byla velikost pórů 0,1-0,8 μm , viz obr. 36. To ukazuje spolu s výsledky analýzy mikrostruktury prášku na vznik aglomerátů. Tyto výsledky potvrzují, že sprejové sušení není vhodné pro zpracování prekurzorů ZrO_2 připravených precipitační syntézou.



Obr. 36 Srovnání velikosti pórů Zr3Y HT a Zr3Y SD vzorků.

5 Výsledky a diskuze

Proto byly pro další experimenty použity pouze vzorky z klasicky sušených prášků a hydrotermálně zpracovaných. Dle dilatometrické analýzy byla zvolena teplota slinování 1200 °C s výdrží 10 minut.

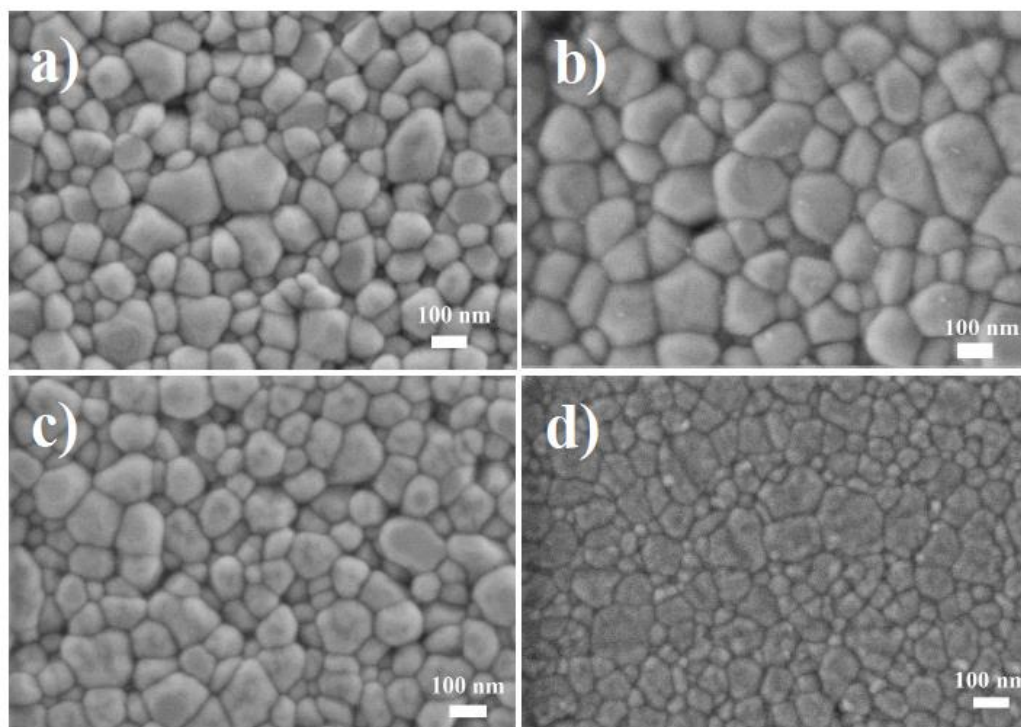
Klasicky sušené vzorky po slinutí dosahovaly hustot 84,0-99,3 %. Hydrotermálně zpracované vzorky měly hustoty nepatrně vyšší v rozmezí 92,7-99,9 %.

Klasicky sušené vzorky měli průměrné velikosti zrna od 87 nm do 94 nm a hydrotermálně zpracované vzorky v rozmezí 75-85 nm. Relativní hustoty a průměrné velikosti zrn jsou zapsány v tabulce 18.

Tabulka 18. Vlastnosti keramiky po slinutí.

Vzorek	Slinutí		ρ_{rel} [%]	D [nm]	s [nm/-]
	Teplota [°C]	Čas [min]			
Zr3Y	1200	10	93,2	87	6/15
Zr8Ce	1200	10	99,3	94	22/15
Zr2Y2Mg	1200	10	96,5	94	13/15
Zr2Y2Ce	1200	10	84,0	88	11/15
Zr3Y HT	1200	10	98,5	75	10/15
Zr8Ce HT	1200	10	99,9	85	9/15
Zr2Y2Mg HT	1200	10	92,7	82	10/15
Zr2Y2Ce HT	1200	10	98,5	80	7/15

Snímky mikrostruktury keramiky jsou zobrazeny na následující sérii obrázků.

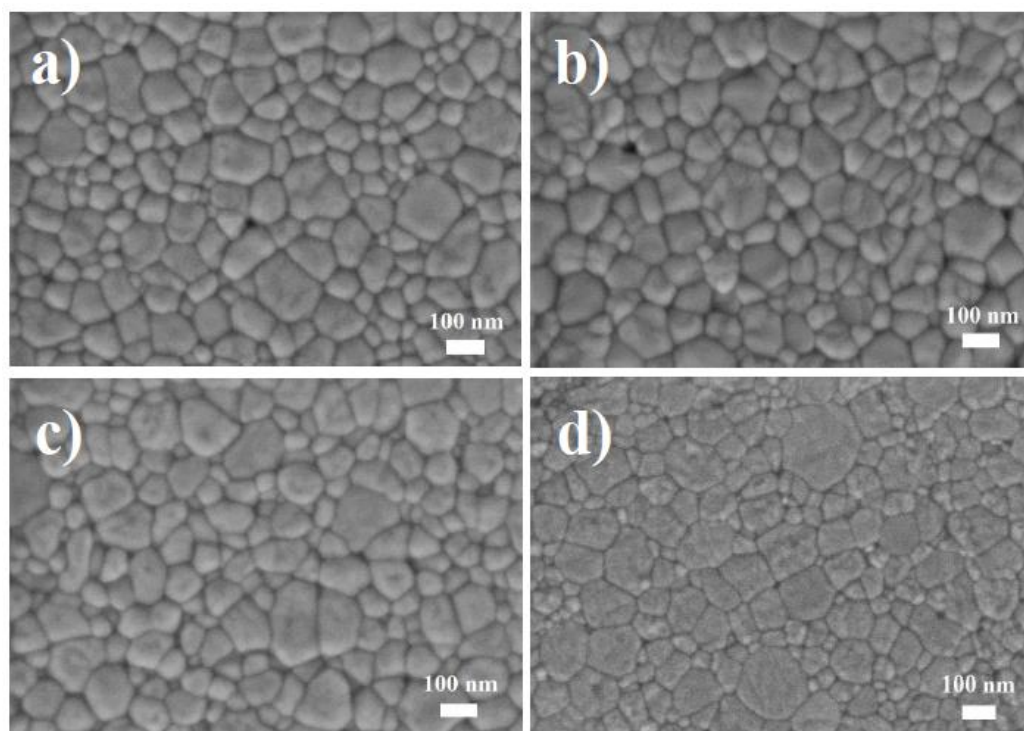


Obr. 37 Klasicky sušené vzorky: a) Zr3Y, b) Zr8Ce, c) Zr2Y2Mg, d) Zr2Y2Ce.

5 Výsledky a diskuze

Na obr. 37 jsou vidět mikrostruktury vzorků Zr3Y, Zr8Ce, Zr2Y2Mg a Zr2Y2Ce. Měření velikosti ukázalo, že Zr3Y má nejmenší velikost zrna 87 ± 6 nm z klasicky sušených vzorků a vzorek Zr8Ce má velikost zrna největší, tedy 94 ± 22 nm. Vysoká hodnota chyby je z důvodu různé distribuce velikosti zrn, která může být způsobena vyšší úrovní aglomerace, již ve formě prášku.

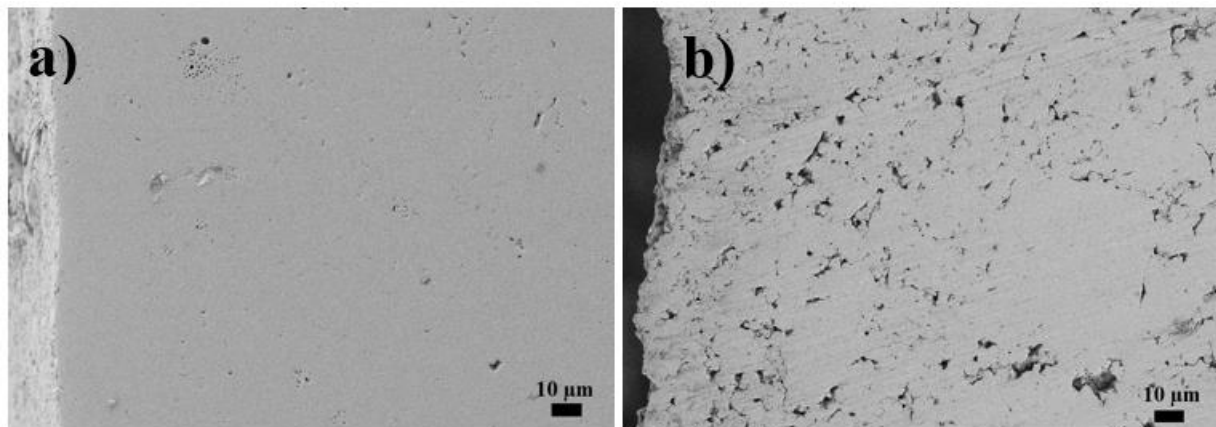
U hydrotermálních vzorků je velikost zrn také velmi podobná, viz obr. 38. Nejmenší velikost zrna má opět Zr3Y (75 ± 10 nm) a největší velikost zrn vzorek Zr8Ce, tedy 85 ± 9 nm.



Obr. 38 Hydrotermálně zpracované vzorky: a) Zr3Y HT, b) Zr8Ce HT, c) Zr2Y2Mg HT, d) Zr2Y2Ce HT.

V porovnání klasicky sušených a hydrotermálních vzorků mají hydrotermálně zpracované vzorky nepatrně menší velikost zrn. Nevýrazný rozdíl je možné vysvětlit pomocí TEM snímku na obr. 34. Na obrázku je vidět zřejmá nižší úroveň aglomerace a více separované částice u hydrotermálně zpracovaných prášků než u klasicky sušených, což mohlo přispět k pomalejšímu růstu zrn keramiky.

Relativní hustoty vzorků mají podobný trend. Ve třech případech ze čtyř mají hydrotermální vzorky vyšší hodnoty hustot než vzorky z klasicky sušených prášků. Výjimkou je pouze vzorek Zr2Y2Mg HT, kdy je hodnota hustoty u klasicky sušeného vzorku přibližně o 3 % vyšší. Rozdíl oproti ostatním hydrotermálním vzorkům mohl být způsoben nedokonalou mikrostrukturou surového tělesa. Studium tohoto jevu bude předmětem dalších experimentů. Struktura povrchu keramiky Zr2Y2Mg je zobrazena na obr. 39.



Obr. 39 Snímky SEM: a) Zr_2Y_2Mg , b) Zr_2Y_2Mg HT.

Výsledky ukázaly, že v případě použití oxidu yttritího a ceritého, jako dopantu, vznikly hutnější mikrostruktury než v případě použití oxidu hořečnatého.

Dále se dá soudit, že hydrotermální zpracování bylo nejvhodnějším procesem pro přípravu prekurzorů tetragonálního ZrO_2 , hlavně z důvodu nanometrové velikosti zrna spolu s vysokou dosaženou hustotou, což jsou atributy zvyšující mechanické vlastnosti, které jsou požadovány u mechanicky namáhaných bioaplikací.

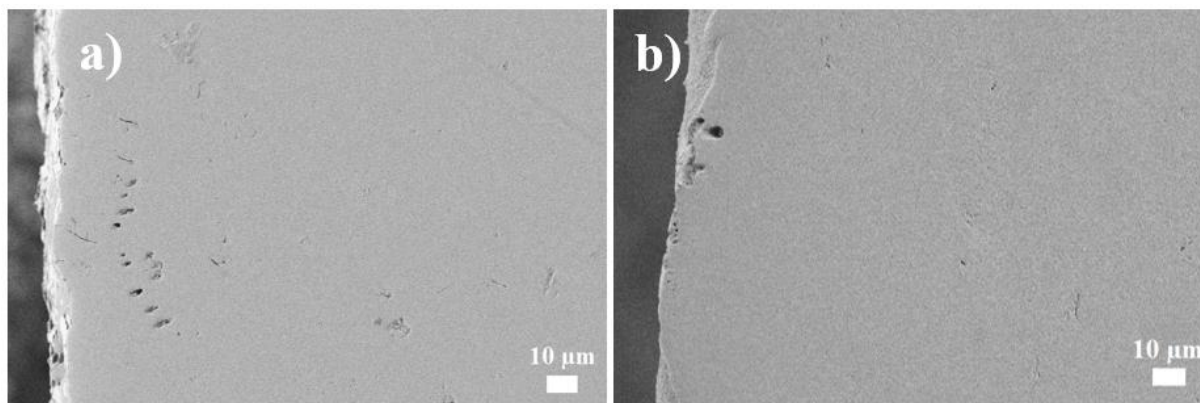
5.4 Hydrotermální stárnutí vzorků Zr_3Y , Zr_8Ce , Zr_2Y_2Ce a Zr_2Y_2Mg

Je známo, že tetragonální ZrO_2 keramika podléhá tzv. nízkoteplotní degradaci (viz kapitola 3.3.1). Pro potenciální aplikace v oblasti biomedicíny je důležité u materiálu toto chování popsat jako základní charakteristiku životnosti materiálu v lidském organismu. Předchozí experimenty komerčního prášku TZ-3YSB-E ukázaly hydrotermální degradaci vzorku, kdy docházelo ke zdatelné změně mikrostruktury tetragonálního ZrO_2 při teplotách od 180 °C a působení 10 hodin [15]. Z těchto výsledků vycházely naše experimenty.

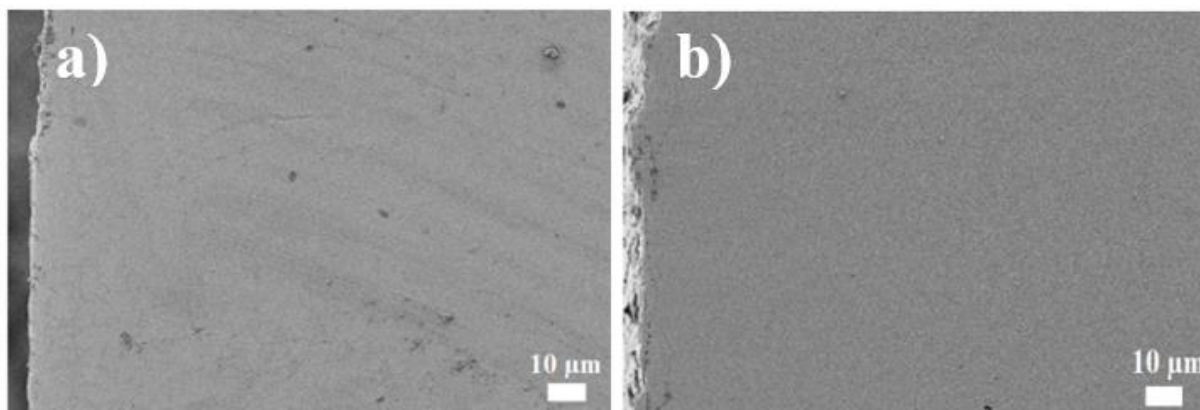
Všechny slinuté vzorky byly vystaveny hydrotermálnímu stárnutí v hydrotermálním reaktoru. Zpracování probíhalo při 180 °C/5 h a 180 °C/15 h.

Na obr. 40 a obr. 41 jsou zobrazeny reprezentativní snímky klasicky sušených a hydrotermálně zpracovaných vzorků Zr_8Ce a Zr_2Y_2Ce před a po hydrotermálním stárnutím, které probíhalo 5 hodin.

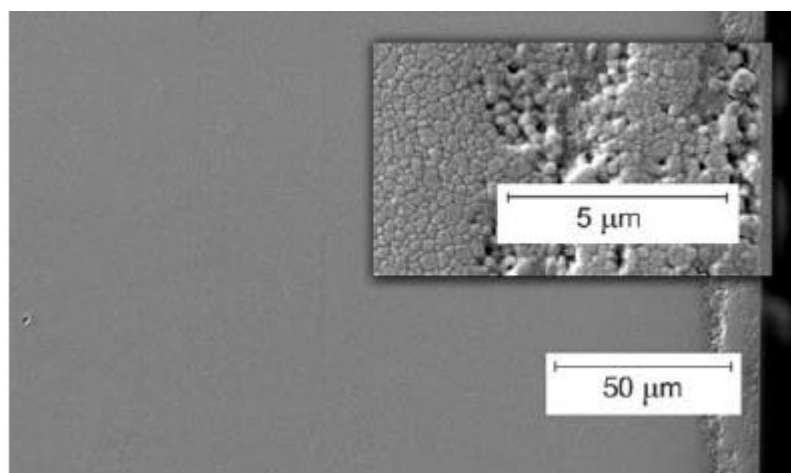
5 Výsledky a diskuze



Obr. 40 Zr₈Ce klasicky sušený: a) normální stav, b) hydrotermální stárnutí 180 °C/5 h.



Obr. 41 Zr₂Y₂Ce hydrotermálně zpracovaný: a) normální stav, b) hydrotermální stárnutí 180 °C/5 h.



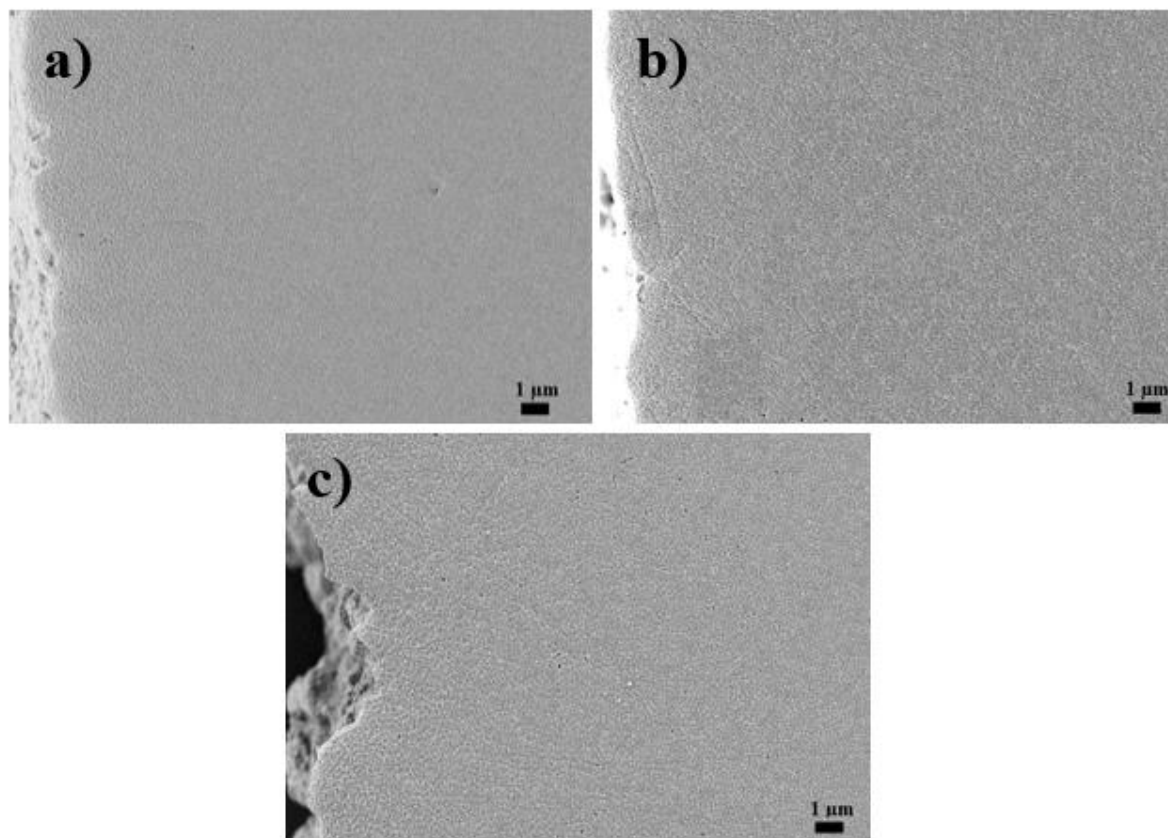
Obr. 42 Vzorek z komerčně vyrobeného prášku TZ-3YSB-E - nízkoteplotní degradace 180 °C/10 h [15].

Vzorky Zr₃Y, Zr₈Ce, Zr₂Y₂Mg a Zr₂Y₂Ce byly před a po nízkoteplotním stárnutím beze změny v porovnání s jasně viditelnou zkorodovanou vrstvou dříve studovaného [15] transformovaného ZrO₂, viz obr. 42.

Následovalo prodloužení hydrotermální stárnutí na 15 hodin při 180 °C.

5 Výsledky a diskuze

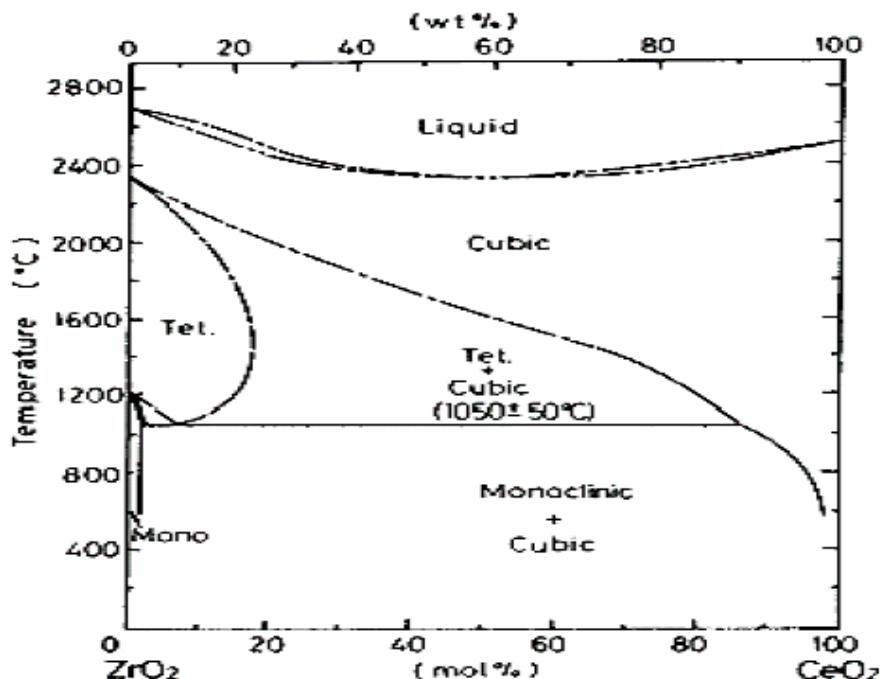
U vzorků Zr₃Y, Zr₃Y HT, Zr₂Y₂Ce, Zr₂Y₂Ce HT, Zr₂Y₂Mg a Zr₂Y₂Mg HT nenastala žádná změna mikrostruktury. Reprezentativní snímky mikrostruktur jsou zobrazeny na obr. 43. Dá se tedy říct, že uvedené keramiky vykazovaly odolnost proti nízkoteplotnímu stárnutí. Odolnost je pravděpodobně podpořena nanometrovou velikostí zrn a vhodným fázovým složením. Teorie vlivu velikosti zrna potvrdili i dříve publikované výsledky [14], kdy při velikosti zrna pod 0,35 μm, může dojít k úplné inhibici LTD. Experiment dále prokázal, že způsob zpracování (klasické sušení a hydrotermální zpracování) nemá vliv na odolnost proti nízkoteplotnímu stárnutí.



Obr. 43 Mikrostruktura keramiky klasicky sušené a hydrotermálně zpracované po nízkoteplotní degradaci 180 °C/15 h: a) Zr₃Y, b) Zr₂Y₂Mg, c) Zr₂Y₂Ce HT.

Vzorky Zr₈Ce HT a Zr₈Ce se po skončení procesu stárnutí úplně rozpadly. Dle fázového diagramu (obr. 44), teplota slinování a množství dopantu odpovídá fázovému složení téměř na hranici mezi oblastí čistě tetragonální fáze a oblastí s kombinací tetragonální a monoklinické fáze. Jak ukázaly výsledky RTG analýzy (viz tabulka 19), nepotvrdil se předpoklad vzniku čisté tetragonální fáze v nanokrystalické struktuře Zr₈Ce a výsledné složení odpovídalo složení mikrometrové struktury publikované v literatuře [18], [20]. Přítomnost monoklinické fáze patrně přispěla k úplné degradaci struktury při hydrotermálním stárnutí a k rozpadu vzorku.

5 Výsledky a diskuze



Obr. 44 Fázový diagram ZrO_2 - CeO_2 [39].

EDS analýza potvrdila přítomnost CeO_2 , kdy 2,88 atomárních % odpovídá původní koncentraci 8 mol. % CeO_2 v rámci přesnosti měření, viz tabulka 19. Avšak toto složení nebylo v dané mikrostruktuře pro existenci čisté tetragonální fáze dostatečné.

Tabulka 19. EDS analýza vzorku Zr_8Ce .

Prvek	Obsah [hm. %]	Obsah [at. %]
O	25,11	66,67
Zr	65,41	30,46
Ce	9,49	2,88

Vzorky obsahující čistě tetragonální fázi ZrO_2 odolaly hydrotermálnímu stárnutí při 180 °C/15 h. Vzorky Zr_8Ce a Zr_8Ce HT se po 15 hodinovém cyklu zcela rozpadly, což bylo přisuzováno fázovému složení vzorků.

6 Závěr

Pomocí precipitační syntézy byly v bazickém prostředí připraveny dopované keramiky ZrO_2 . Dopování bylo provedeno pomocí oxidu yttritího, ceričitého a hořečnatého.

Byly připraveny prášky s měrným povrchem od 59,8 m^2/g do 143,3 m^2/g a velikostí částic v rozmezí 6,9-16,5 nm. Dopováním 3 mol. % Y_2O_3 , kombinací 2 mol. % Y_2O_3 a 2 mol. % CeO_2 a kombinací 2 mol. % Y_2O_3 a 2 mol. % MgO vzniklo čistě tetragonální ZrO_2 . V případě 8 mol. % CeO_2 vznikla směs tetragonální a monoklinické fáze. Sprejové sušení výrazně podpořilo aglomeraci částic.

Keramika připravená z hydrotermálně zpracovaného prášku dosáhla hustoty v rozmezí 92,7-99,9 % s velikostí zrna 75-85 nm, keramika připravená z klasicky sušeného prášku měla hustoty v rozmezí 84,0-99,3 % s velikostí zrna 87-94 nm.

Lepší mikrostruktura keramiky připravená z hydrotermálně zpracovaného prášku byla pravděpodobně způsobena nižším stupněm aglomerace výchozího prášku. Dopanty oxid yttritý a oxid ceričitý poskytly hutnější strukturu než oxid hořečnatý.

Sprejově sušené prášky nebylo možné dostatečně slinout díky vysoké úrovni aglomerace prášku.

Připravené keramiky dopované 3 mol. % Y_2O_3 , kombinací 2 mol. % Y_2O_3 a 2 mol. % CeO_2 a kombinací 2 mol. % Y_2O_3 a 2 mol. % MgO byly odolné vůči hydrotermálnímu stárnutí při 180 °C/15 h pravděpodobně díky nanometrové velikosti zrna. Keramika dopovaná 8 mol. % CeO_2 nebyla odolná vůči hydrotermálnímu stárnutí patrně díky přítomnosti monoklinického ZrO_2 .

7 Použitá literatura

- [1] DOROZHKIN, S. V. Calcium orthophosphate bioceramics. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(10), 13913-13966 [cit. 2016-10-10]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.004. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215015291>
- [2] HENCH, L. L., J. WILSON. *An Introduction to bioceramics*. River Edge, N.J.: World Scientific, c1993. ISBN 9810214006.
- [3] BEST, S.M., A.E. PORTER, E.S. THIAN a J. HUANG. Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(7), 1319-1327 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907005961>
- [4] Biokeramika a biomimetické procesy. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Keramika* [online]. [cit. 2016-10-02]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technolog
- [5] URBAN, K., Z. STRNAD. Bioaktivní sklokeramika nahrazující kost: Neživé náhrady srůstající s živou tkání. *Vesmír* [online]. **2000**(79), 130-133 [cit. 2016-09-21]. Dostupné z: www.cts.cuni.cz/vesmir
- [6] HENCH, L. L. Bioglass: 10 milestones from concept to commerce. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2016, **432**, 2-8 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.038. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309315000034>
- [7] GERGELY, G., F. WÉBER, I. LUKÁCS, A. L. TÓTH, Z. E. HORVÁTH, J. MIHÁLY a C. BALÁZSI. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International* [online]. 2010, **36**(2), 803-806 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.09.020. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288420900354X>
- [8] MÍŠEK, B. *Polymery, keramika, kompozity*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. ISBN 80-214-0521-x.
- [9] KURTZ, S. M., S. KOCAGÖZ, C. ARNHOLT, R. HUET, M. UENO, W. L. WALTER. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, **31**, 107-116 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.03.022. ISSN 17516161. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616113001112>

- [10] OVČAČÍKOVÁ, H., J. VLČEK. *Speciální keramické materiály* [online]. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2017-05-20]. ISBN 978-80-248-3365-1. Dostupné z: https://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/specialni-keramicke-materialy/Ovcacikova_Specialni-keramicke-materialy.pdf
- [11] Zirconium oxide, ZrO₂ ceramic properties. *Accuratus* [online]. [cit.2016-09-26]. Dostupné z: <http://accuratus.com/zirc.html>
- [12] PICONI, C., G. MACCAURO. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* [online]. 1999, **20**(1), 1-25 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/S0142-9612(98)00010-6. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961298000106>
- [13] RAHAMAN, M. N., Y. LI, B. S. BAL a W. HUANG. Functionally graded bioactive glass coating on magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) for enhanced biocompatibility. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2008, **19**(6), 2325-2333 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1007/s10856-007-3328-7. ISSN 0957-4530. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10856-007-3328-7>
- [14] LUGHI, V., V. SERGO. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials* [online]. 2010, **26**(8), 807-820 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/j.dental.2010.04.006. ISSN 01095641. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564110001132>
- [15] CASTKOVA, K., H. HADRABA, J. CIHLAR. HYDROTHERMAL AGEING OF TETRAGONAL ZIRCONIA CERAMICS. *Ceramics - Silikaty* [online]. 2004, **48**(3), 85-92 [cit. 2017-04-30]. ISSN 0862-5468.
- [16] REITZ, W. Ceramic Processing and Sintering by M. N. Rahaman. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2007, **12**(3), 555-556 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1080/10426919708935164. ISSN 1042-6914. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426919708935164>
- [17] QI, J. Q., Y. WANG, W. P. CHEN, L. T. LI a H. L. Wah CHAN. Direct Large - scale Synthesis of Perovskite Barium Stroncium Titanite Nanoparticles from Solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, č. 178
- [18] YUAN, L., D. XIANG, J. YU. Effect of solvents on the properties of co-precipitated MgO-ZrO₂ nano powders. *Journal of Ceramic Processing Research* [online]. 2013, **14**(4), 517-520 [cit. 2017-02-06]. Dostupné z: http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.14_2013/JCPR14-4/17.pdf

- [19] SUKHBAYAR G., D. SIK BAE. Effect of pH Values on the Formation of Magnesia Doped Zirconia by Ball-Mill Assisted Co-precipitation Method. *Journal of Physical Science and Application* [online]. 2016, **6**(5), - [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.17265/2159-5348/2016.05.006. ISSN 21595348. Dostupné z: <http://www.davidpublisher.org/index.php/Home/Article/index?id=29409.html>
- [20] SHARMA, S. C., N. M. GOKHALE, R. DAYAL a R. LAL. Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2002, **25**(1), 15-20 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1007/BF02704588. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02704588>
- [21] GUEL, M., L. ANDRADE, L. D. JIMÉNEZ a D. A. C. HERNÁNDEZ. Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2017, **35**, 514-517 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.010. ISSN 13504177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417716303212>
- [22] Wet chemical methods. *Ninithi* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <https://ninithi.com/wet-chemical-methods/>
- [23] CASTKOVA, K., H. HADRABA, A. MATOUSEK, P. ROUPCOVA, Z. CHLUP, L. NOVOTNA a J. CIHLAR. Synthesis of Ca,Y-zirconia/hydroxyapatite nanoparticles and composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**(12), 2903-2912. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.045. ISSN 09552219.
- [24] HAJIZADEH-OGHAZ, M., R. SHOJA RAZAVI a A. GHASEMI. Synthesis and characterization of ceria-yttria co-stabilized zirconia (CYSZ) nanoparticles by sol-gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2015, **74**(3), 603-612 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1007/s10971-015-3639-y. ISSN 0928-0707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-015-3639-y>
- [25] HAJIZADEH-OGHAZ, M., R. SHOJA RAZAVI a M. KHAJELAKZAY. Optimizing sol-gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2015, **73**(1), 227-241 [cit. 2017-02-13]. DOI: 10.1007/s10971-014-3521-3. ISSN 0928-0707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-014-3521-3>
- [26] NAKONIECZNY, D., W. WALKE, J. MAJEWSKA a Z. PASZENDA. Characterization of magnesia-doped yttria-stabilized zirconia powders for dental technology applications. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*. 2014, **16**(4), 99-106. DOI: 10.5277/ABB-00058-2014-02.
- [27] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.

- [28] HANYKÝŘ, V. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900860-6-3.
- [29] KRATOCHVÍL, B., V. ŠVORČÍK a D. VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [30] MACA, K., M. TRUNEC a P. DOBSAK. Bulk zirconia nanoceramics prepared by cold isostatic pressing and pressureless sintering. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005, (10), 84-88.
- [31] RAHAMAN, M. M. *Sintering of ceramics*. CRC Press, 2007. ISBN 13:978-1-4200-0705-3.
- [32] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. 1996, roč. 41, č. 3, s. 85-115. ISSN 0950-6608.
- [33] GARCÍA, D. E., KLEIN, A. N., HOTZA, D. Advanced Ceramics with Dense and Fine-grained Microstructures through Fast Firing. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2012, roč. 30, č. 3, s. 273-281. ISSN 1606-5131.
- [34] ŠNIEŽEK, E., J. SZCZERBA, P. STOCH, R. PROROK, I. JASTRZEBSKA, W. BODNAR a E. BURKEL. Structural properties of MgO–ZrO₂ ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique. *Materials & Design* [online]. 2016, **99**, 412-420 [cit. 2017-01-23]. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.03.106. ISSN 02641275. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127516303896>
- [35] WANG, S., Y. ZHAI, X. LI, Y. LI a K. WANG. Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO₂ Nano Powder. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2006, **89**(11), 3577-3581 [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01244.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2006.01244.x>
- [36] TRUNEC, M., K. CASTKOVA, P. ROUPCOVA a G. FRANKS. Effect of Phase Structure on Sintering Behavior of Zirconia Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(12), 3720-3727 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1111/jace.12624. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12624>
- [37] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 9788072042838.
- [38] ANEZIRIS, C.G, E.M PFAFF a H.R MAIER. Corrosion mechanisms of low porosity ZrO₂ based materials during near net shape steel casting. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2000, **20**(2), 159-168 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00149-1. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221999001491>

- [39] SWAIN, B. S. *Effect of sintering atmosphere on the property of ceria doped tetragonal zirconia polycrystals (Ce-TZP)*. Rourkela, 2007. Thesis. National Institute of Technology, Rourkela.

Seznam obrázků

<i>Obr. 1 Schéma využití keramických náhrad [2].</i>	11
<i>Obr. 2 Index bioaktivity v závislosti na složení skel v systému oxid křemičitý, oxid sodný a oxid vápenatý [5].</i>	13
<i>Obr. 3 Zpevňující proces při šíření trhliny doprovázen fázovou transformací [12].</i>	15
<i>Obr. 4 Fázový diagram ZrO_2 stabilizovaného Y_2O_3 [12].</i>	16
<i>Obr. 5 Schéma šíření trhliny a následná transformace tetragonálního zrna ZrO_2 v ZTA kompozitu [9].</i>	17
<i>Obr. 6 Výsledky hydrotermálního stárnutí při 150 °C pro Y-TZP a Ce-TZP [14].</i>	19
<i>Obr. 7 SEM snímky zirkonové keramiky: a) zpracováno při 140 °C/15 h, b) zpracováno při 180 °C/10 h, c) zpracováno při 260 °C/10 h [15].</i>	20
<i>Obr. 8 Snímky prášku pořízené SEM: a) vzorek S1, b) vzorek S2, c) vzorek S3 [18].</i>	22
<i>Obr. 9 RTG difrakce vzorků po kalcinaci při 800 °C/2 h [18].</i>	22
<i>Obr. 10 SEM snímky kalcinovaného zirkonia dopovaného cerem: a) 6 mol. %, b) 16 mol. % [20].</i>	23
<i>Obr. 11 Mechanické vlastnosti v závislosti na koncentraci ceru v ZrO_2 [20].</i>	24
<i>Obr. 12 Schéma metody Sol-gel [22].</i>	25
<i>Obr. 13 TEM snímky kalcinovaného prášku při 600 °C/2 h: a) Ca-ZrO_2, b) Y-ZrO_2 [23].</i>	26
<i>Obr. 14 SEM snímky slinované keramiky 1200 °C/3 h: a) Ca-ZrO_2, b) Y-ZrO_2 [23].</i>	26
<i>Obr. 15 TEM snímky zobrazující morfologii CYSZ prášku s různým rozlišením [24].</i>	27
<i>Obr. 16 SEM snímky prášků: a) vzorek 1, b) vzorek 2, c) vzorek 3, d) vzorek 4, e) vzorek 5, f) vzorek 6, g) vzorek 7, h) vzorek 8 [25].</i>	28
<i>Obr. 17 SEM snímky vzorků slinovaných při 1550 °C: a) 2 mol. %, b) 4 mol. %, c) 6 mol. % [26].</i>	30
<i>Obr. 18 Tvarování keramických výrobků (p – tlak): a) suché lisování, b) izostatické lisování, c) vytlačování, d) plastické tvarování, e) injekční formování, f) lití ze suspenze, g) lití do formy, h) foliové lití [29].</i>	31
<i>Obr. 19 Proces slinování: a) výchozí kulovitá zrna, b) tvorba krčků difúzními mechanismy, c) tvorba hranic zrn a póru, d) výsledná mikrostruktura [29].</i>	33
<i>Obr. 20 Základní rozdělení slinovacích metod [32].</i>	33
<i>Obr. 21 RTG difrakce pro vzorky připravené konvenčním slinováním při 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C a 1700 °C [34].</i>	34
<i>Obr. 22 SEM snímky lomové plochy slinované keramiky ZrO_2-MgO. Prášky byly syntetizovány v různých prostředích: a) voda, b) směs vody a etanolu (poměr 1:1), c) etanol [35].</i>	35
<i>Obr. 23 Schéma syntézy keramiky.</i>	37

Obr. 24 Syntéza Zr ₃ Y (vlevo) a Zr ₈ Ce (vpravo).	38
Obr. 25 a) Sprejová sušárna (Büchi Mini Spray Dryer, B-290, Švýcarsko), b) hydrotermální reaktor (Milestone, UltraClave IV, Italy).	38
Obr. 26 Analytické váhy (XSE120, Mettler Toledo, Německo).	40
Obr. 27 RTG difrakce ZrO ₂ dopovaného CeO ₂ prášku, kalcinováno 450 °C/2 h.	42
Obr. 28 Fázový diagram ZrO ₂ -MgO [38].	43
Obr. 29 TG analýza klasicky sušeného vzorku Zr ₈ Ce.	44
Obr. 30 TGA analýza hydrotermálně zpracovaného Zr ₈ Ce.	45
Obr. 31 SEM snímky klasicky sušených prášků kalcinovaných 450 °C / 2 h: a) Zr ₃ Y, b) Zr ₈ Ce, c) Zr ₂ Y ₂ Mg, d) Zr ₂ Y ₂ Ce.	46
Obr. 32 SEM snímky hydrotermálně zpracovaných prášků: a) Zr ₃ Y HT, b) Zr ₈ Ce HT, c) Zr ₂ Y ₂ Mg HT, d) Zr ₂ Y ₂ Ce HT.	47
Obr. 33 SEM snímky sprejově sušených prášků po kalcinaci: a) Zr ₃ Y SD, b) Zr ₈ Ce SD, c) Zr ₂ Y ₂ Mg SD, d) Zr ₂ Y ₂ Ce SD.	48
Obr. 34 TEM snímky: a) Zr ₃ Y, b) Zr ₃ Y HT.	50
Obr. 35 Výsledky dilatometrického měření.	51
Obr. 36 Srovnání velikosti pórů Zr ₃ Y HT a Zr ₃ Y SD vzorků.	51
Obr. 37 Klasicky sušené vzorky: a) Zr ₃ Y, b) Zr ₈ Ce, c) Zr ₂ Y ₂ Mg, d) Zr ₂ Y ₂ Ce.	52
Obr. 38 Hydrotermálně zpracované vzorky: a) Zr ₃ Y HT, b) Zr ₈ Ce HT, c) Zr ₂ Y ₂ Mg HT, d) Zr ₂ Y ₂ Ce HT.	53
Obr. 39 Snímky SEM: a) Zr ₂ Y ₂ Mg, b) Zr ₂ Y ₂ Mg HT.	54
Obr. 40 Zr ₈ Ce klasicky sušený: a) normální stav, b) hydrotermální stárnutí 180 °C/5 h.	55
Obr. 41 Zr ₂ Y ₂ Ce hydrotermálně zpracovaný: a) normální stav, b) hydrotermální stárnutí 180 °C/5 h.	55
Obr. 42 Vzorek z komerčně vyrobeného prášku TZ-3YSB-E - nízkoteplotní degradace 180 °C/10 h [15].	55
Obr. 43 Mikrostruktura keramiky klasicky sušené a hydrotermálně zpracované po nízkoteplotní degradaci 180 °C/15 h: a) Zr ₃ Y, b) Zr ₂ Y ₂ Mg, c) Zr ₂ Y ₂ Ce HT.	56
Obr. 44 Fázový diagram ZrO ₂ -CeO ₂ [39].	57

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1. Fázové transformace ZrO₂ [10].</i>	<i>14</i>
<i>Tabulka 2. Typy zhouževnatělé keramiky ZrO₂ [10].</i>	<i>15</i>
<i>Tabulka 3. Mechanické vlastnosti materiálů [10].</i>	<i>16</i>
<i>Tabulka 4. Výsledky RTG analýzy a tloušťky transformovaných vrstev u hydrotermálně degradovaných vzorků [15].</i>	<i>20</i>
<i>Tabulka 5. Vlastnosti slinované keramiky v závislosti na množství dopojucí látky [20].</i>	<i>24</i>
<i>Tabulka 6. Výsledky experimentu kalcinovaných prášků a slinutých vzorků [23].</i>	<i>26</i>
<i>Tabulka 7. Podmínky kalcinace vzorků [25].</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 8. Chemické složení prášků [26].</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 9. Průměrná velikost zrn vzorků v závislosti na slinovací teplotě [26].</i>	<i>30</i>
<i>Tabulka 10. Výsledky analýzy měrného povrchu, průměru částic (d), relativní hustoty (ρ) a velikosti zrna (D) slinovaných vzorků [30].</i>	<i>32</i>
<i>Tabulka 11. Značení vzorků.</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 12. Navážky pro přípravu prášků.</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 13. Keramografická úprava vzorků.</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 14. Fázové složení vzorků Zr₂Y₂-8Ce.</i>	<i>42</i>
<i>Tabulka 15. Fázové složení ZrO₂ dopovaného MgO.</i>	<i>43</i>
<i>Tabulka 16. Fázové složení a teoretická hustota vzorků.</i>	<i>45</i>
<i>Tabulka 17. Vlastnosti připravených prášků.</i>	<i>49</i>
<i>Tabulka 18. Vlastnosti keramiky po slinutí.</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 19. EDS analýza vzorku Zr₈Ce.</i>	<i>57</i>

Seznam symbolů a zkratek

BET	Brunauerova, Emmetova a Tellerova teorie = metoda měření specifického povrchu
CIP	Cold isostatic pressure
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
FSZ	Plně stabilizovaná zirkonová keramika
HA	Hydroxyapatit
HIP	Hot isostatic pressure
I	Index bioaktivity
iPrOH	Isopropanol
LTD	Low temperature degradation
PE-HA	Polyethylen-hydroxyapatit
PLA	Polylaktid
PSZ	Částečně stabilizovaná zirkonová keramika
RTG	Rentgenová difrakční analýza
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SSA	Měrný povrch
TCP	Fosforečnan vápenatý
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
TZP	Tetragonální polykrystalický ZrO ₂
ZTA	Korundová keramika transformačně zhouževnatělá ZrO ₂