Utjecaj uvjeta priprave na kristalizaciju ZrO2 stabiliziranog itrijem

Brcković, Lidija

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:791352

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lidija Brcković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpnja 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lidija Brcković

UTJECAJ UVJETA PRIPRAVE NA KRISTALIZACIJU ZrO_2 STABILIZIRANOG ITRIJEM

Influence of preparation conditions on crystallization of yttria-stabilized zirconia

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpnja 2015.

Zahvaljujem mentorici izv.prof.dr.sc. Jeleni Macan na predloženoj temi te velikoj pomoći prilikom izrade ovog rada. Od srca zahvaljujem na trudu, usmjeravanju i podršci, kao i na svom prenesenom znanju i svim korisnim uputstvima.

Zahvaljujem dr. sc. Andreji Gajović s Instituta „Ruđer Bošković“ na ustupljenim kemikalijama i posudi za mehanokemijsku pripravu te na Ramanovoj spektroskopiji i SEM analizi dijela uzoraka.

Veliko hvala mojoj obitelji koja mi pruža pomoć u svakom trenutku. Također zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama na koje uvijek mogu računati.

SAŽETAK

Istraživan je utjecaj uvjeta priprave na kristalizaciju cirkonijeva dioksida stabiliziranog itrijem, pa su u tu svrhu pripremljeni uzorci sol-gel postupkom i mehanokemijskom pripremom. Osim toga kod sol-gel postupka ispitivan je utjecaj prisutnosti Al_2O_3 (0 % i 20 %) te prethodnog mljevenja na kristalizaciju prašaka, dok je prilikom mehanokemijske pripreme proučavan utjecaj udjela Al_2O_3 (10, 20 i 30 %). Prašci su kalcinirani na temperaturama 400 – 1200 °C, a prešane su i tablete koje su kalcinirane na 1400 °C.

Kristalizacija prašaka praćena je rendgenskom difrakcijskom analizom, Ramanovom spektroskopijom te simultanom razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Morfologija tableta ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom, a gustoća im je određena Arhimedovom metodom.

Ustanovljeno je da prisutnost Al_2O_3 odgađa početak kristalizacije ZrO_2, ali je njihova kristalizacija inače nezavisna. Do 1200 °C kristaliziraju tetragonski ZrO_2 i korund kao konačne faze. Mljevenje utječe na kristalizaciju sol-gel prašaka, pošto tvori nukleuse dalje kristalizacije.

Kod mehanokemijske pripreme nema utjecaja promjene udjela Al_2O_3 na kristalizaciju prašaka. Zbog manje homogenosti početnog praška na kraju nastaje i monoklinski ZrO_2.

Dobivene tablete su porozne, ali nema znatnije razlike između mehanokemijske pripreme i sol-gel postupka u veličini pora i relativnoj gustoći tableta. Mehanokemijska priprema daje tablete homogenije morfologije, dok je prednost sol-gel postupka dobivanje čiste tetragonske faze.

Ključne riječi: ZrO_2 stabiliziran itrijem, Al_2O_3, sol-gel postupak, mehanokemijska priprema, kristalizacija, poroznost

ABSTRACT

Influence of preparation conditions on the crystallization of yttria-stabilized zirconia was investigated, and for this purpose samples were prepared by sol-gel process and mechanochemical preparation. For the sol-gel process, the influence of the presence of alumina (0% and 20 %) and previous milling on crystallization was examined, while for the mechanochemical preparation influence of alumina content (10, 20 and 30 %) was studied. The powders were calcined at temperatures in 400 – 1200 °C range, while compressed tablets were calcined at 1400 °C.

Crystallization of powders was monitored by X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy and simultaneous differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The morphology of the tablets was tested by scanning electron microscope, and their density was determined by Archimedes method.

The presence of alumina was found to delay crystallization of zirconia, otherwise their crystallization is independent. Tetragonal zirconia and corundum crystallize as the final phases at 1200 °C. Milling affects the crystallization of the sol-gel powders since nuclei of further crystallization are formed.

In case of mechanochemical preparation there is no influence of alumina content on powders crystallization. Because of less homogeneous initial powder, monoclinic zirconia is also eventually formed.

The obtained tablets are porous, but there are no significant differences between the mechanochemical preparation and sol-gel process in pore size and the relative density of tablets. Mechanochemical preparation gives tablets with homogeneous morphology, while the advantage of the sol-gel process is preparation of pure tetragonal phase.

Keywords: yttria-stabilized zirconia, alumina, sol-gel process, mechanochemical preparation, crystallization, porosity

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
   2.1. CIRKONIJ-OKSIDNA KERAMIKA 2
   2.2. PRIMJENA ZrO_2 KERAMIKE 5
   2.3. SOL-GEL POSTUPAK 6
   2.4. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA 8
3. EKSPERIMENTALNI DIO 13
   3.1. MATERIJALI 13
   3.2. METODE PRIPREME UZORAKA 13
      3.2.1. SOL-GEL POSTUPAK 14
      3.2.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA 15
      3.2.3. DALJA OBRADA 16
   3.3. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA 17
      3.3.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA 17
      3.3.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA 17
      3.3.3. DSC/TGA 17
      3.3.5. ODREĐIVANJE ARHIMEDOVE GUSTOĆE UZORAKA 18
4. REZULTATI I RASPRAVA 19
   4.1. XRD 19
      4.1.1. SOL-GEL POSTUPAK 19
      4.1.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA 24
   4.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA 27
   4.3. DSC/TGA 28
      4.3.1. SOL-GEL POSTUPAK 28
      4.3.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA 31
   4.4. SEM 32
      4.4.1. SOL-GEL POSTUPAK 32
      4.4.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA 34
   4.5. ODREĐIVANJE GUSTOĆE 35
5. ZAKLJUČAK 37
6. LITERATURA 38
7. ŽIVOTOPIS 41

1. UVOD

Moderna keramika i kompoziti s keramičkom matricom sve više pronalaze primjenu u modernoj tehnologiji pri ispunjavanju sve strožih zahtjeva za svojstva materijala. To je dovelo do ekspanzije korištenja takvih materijala kao i do istraživanja i poboljšavanja svojstava tih inače lomljivih i neelastičnih materijala.[1] Cirkonijev dioksid važan je sastavni dio moderne keramike[2] zbog visoke korozijske i kemijske postojanosti, toplinske stabilnosti, čvrstoće, te niske toplinske vodljivosti zbog čega se može dugotrajno koristiti u korozivnim medijima i pri povišenim temperaturama bez degradiranja. Materijalima baziranim na cirkonijevom oksidu stabiliziranim itrijem dodaje se aluminijev dioksid kako bi im se poboljšala električna i mehanička svojstva. U posljednje vrijeme velika pažnja posvećena je cirkonij-oksidnoj keramici ojačanoj aluminijevim oksidom zbog vrlo dobrih mehaničkih svojstava.

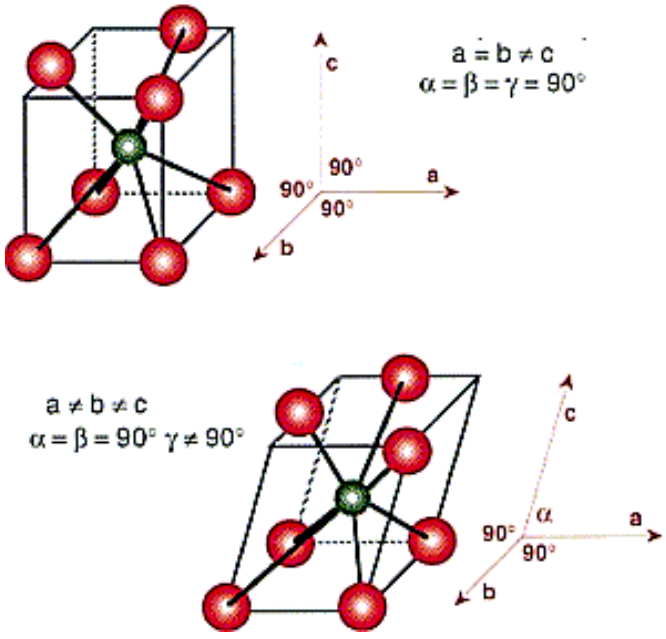
Za pripremu materijala baziranih na cirkonijevom oksidu često se koristi sol-gel proces. Pri korištenju sol-gel procesa nužno je dobro ispitati i odabrati optimalne uvjete priprave za svaki pojedini specifični sustav. Osim sol-gel postupka, za pripremu cirkonij-oksidne keramike može se primijeniti mehanokemijska priprema koja omogućava direktno odvijanje reakcija te nije potrebno koristiti otapala, a reakcija se može odvijati pri sobnoj temperaturi.

Stoga je u ovom radu istraživano kako uvjeti priprave utječu na kristalizaciju i morfologiju cirkonijeva dioksida stabiliziranog itrijem, pa su u tu svrhu pripremljeni uzorci sol-gel postupkom i mehanokemijskom pripremom. Ispitivan je i utjecaj prisutnosti te udjela Al_2O_3.

2. OPĆI DIO

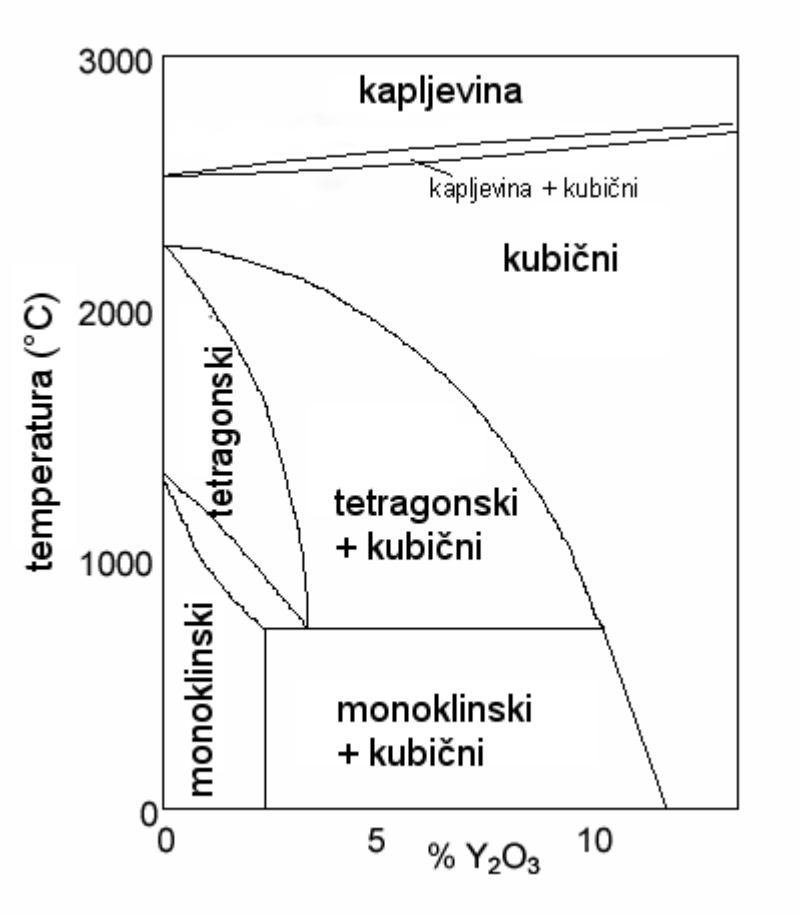
2.1. CIRKONIJ-OKSIDNA KERAMIKA

Oksidni keramički materijali imaju izvrsna kemijska, toplinska i mehanička svojstva koja omogućavaju njihovu primjenu u uvjetima pri kojima druge vrste materijala korodiraju ili degradiraju.[3] Porozni keramički materijali zanimljivi su stoga za cijeli niz primjena, kao što su katalizatori, senzori, čvrsti elektroliti ili membrane[4]. Unatoč tome, porozni keramički materijali imaju i brojne nedostatke kao što je deformacija i gubitak mehaničke stabilnosti kada je prisutan porast poroznog prostora. U većini slučajeva oksidne keramičke materijale karakterizira niska lomna čvrstoća. Taj nedostatak nije prisutan kod keramičkih materijala baziranih na cirkonijevom oksidu stabiliziranom itrijem kod kojih je visoka lomna čvrstoća[3] i otpornost na pucanje osigurana dvofaznom strukturom s maksimalnim udjelom metastabilne tetragonske faze. Ona prolazi transformaciju u monoklinsku fazu pri sobnoj temperaturi pod utjecajem naprezanja na mjestu gdje bi došlo do loma pri čemu dolazi do povećanja volumena što omogućava zatvaranje pukotina, usporavanjem njihovog rasta ili nastajanjem mikronapuklina.[3,5,6]



Slika 1. Molekulska konfiguracija ZrO_2: tetragonska kristalna struktura (gore), monoklinska kristalna struktura (dolje)[7]

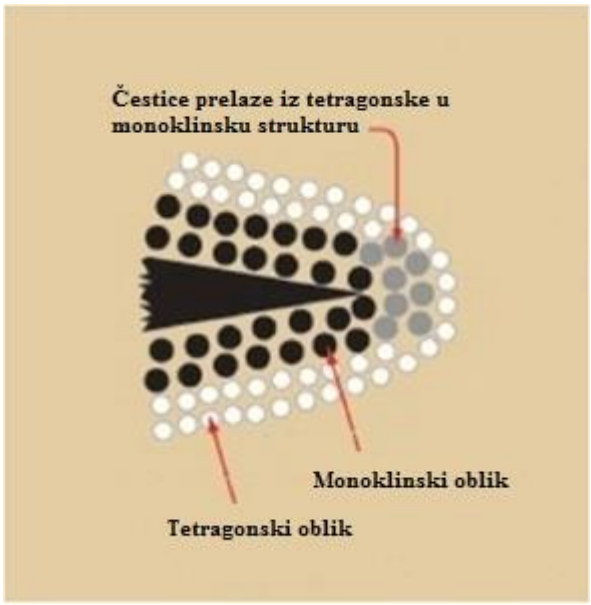
Čisti kristalni cirkonijev dioksid je bijel, mekan, rastezljiv i kovak materijal koji se ovisno o temperaturi može se javljati kao tri različita polimorfa: monoklinski, m-ZrO_2, koji je stabilan ispod 1170 °C, tetragonski, t-ZrO_2, koji je stabilan između 1170 °C i 2370 °C, te kubični, c-ZrO_2, stabilan od 2370 °C do točke taljenja pri 2680 °C (slika 2). Osim m-ZrO_2, metastabilni t-ZrO_2 se često javlja pri standardnim uvjetima. Utjecaj temperature i tlaka na metastabilnu fazu mogu uzrokovati transformaciju u m-ZrO_2.[8]



Slika 2. Fazni dijagram ZrO_2 i Y_2O_3

Transformacija metastabilnih faza: tetragonske i kubične u monoklinsku fazu može ograničiti upotrebu cirkonijeva oksida, zbog znatnih volumnih promjena pri tom prijelazu. No kako je navedeno, to se svojstvo može primijeniti za povećanje žilavosti ZrO_2.[9] Transformacija malih metastabilnih kristalita t-ZrO_2 uključenih u glavninu keramičkog materijala koristi se kako bi se povećala čvrstoća materijala.[8] Zadržavanje tetragonskog cirkonijeva dioksida ovisi o nastanku mikrostrukture u koju se ZrO_2 ugrađuje ili o veličini čestica koje moraju biti manje od kritične veličine iznad koje dolazi do sinteriranja i transformacije iz tetragonske u monoklinsku fazu.[9]

Kako bi se zadržala čvrstoća keramike, važno je optimirati stabilnost ZrO_2 kristalita. Stabilnost metastabilnog t-ZrO_2 ovisi o mnogim faktorima[8], te se možepostići utjecajem na veličinu čestica, kao i dodatkom stabilizatora.[9] Prisutnost nečistoća kao što su SO_4^{2-} ili kromov oksid značajno utječu na stabilnost metastabilnog t-ZrO_2, dok prisutnost Na^+ nečistoća povećava stabilnost t-ZrO_2. Na stabilnost t-ZrO_2 produkata velik utjecaj ima i pH vrijednost taloga.[8] Kako bi se zadržala povoljna kubična ili tetragonska struktura pri širem rasponu temperatura, uključujući i sobnu, u ZrO_2 se dodaju stabilizatori kao što su magnezijev oksid, kalcijev oksid ili itrijev oksid, Y_2O_3.[6] Dodatkom itrijeva oksida fazna transformacija ZrO_2 od tetragonske u monoklinsku fazu odvija se pri niskim temperaturama (65 – 400 °C)[10] te je moguće dobiti mješavinu monoklinske, tetragonske i kubične faze pri nižim temperaturama, odnosno djelomično stabiliziran cirkonijev dioksid.[11] Time se dobiva materijal visoke snage, čvrstoće i žilavosti uslijed transformacije metastabilne tetragonske u stabilnu monoklinsku fazu popraćene povećanjem volumena za 3 – 5 % (slika 3).[10,12] Zbog porasta volumena keramika se zapravo sama obnavlja te se zaustavlja širenje pukotine.[10]



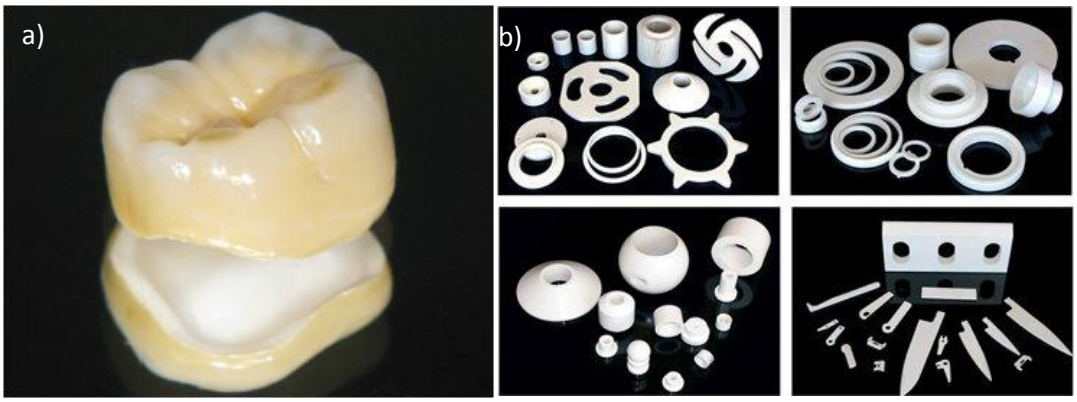
Slika 3. Transformacija tetragonskog u monoklinski ZrO_2

Čvrstoća poroznih oksidnih keramičkih materijala osim o poroznosti ovisi i o veličini zrna, a može se povećati smanjivanjem veličine čestica (zrna i vrlo sitnih mikročestica) koje čine njezinu strukturu. Ključnu ulogu u rješavanju problema loših mehaničkih svojstava porozne keramike ima kontrola pripreme takvih materijala,[3] pri čemu je naglasak upravo na veličini zrna te faznoj transformaciji.[2] Za proizvodnju materijala

baziranih na cirkonijevom oksidu pri niskim temperaturama najčešće se koriste koprecipitacija i sol-gel postupak. Tako je moguće pripraviti nanopraške stabiliziranog cirkonijeva oksida, no procesi troše dosta vremena i zahtjevaju posebna ispitivanja za određivanje optimalnih uvjeta za svaki pojedini specifični sustav.[3] Sol-gel postupak nudi jedinstvene prednosti u sintezi ZrO_2 nanometarskih dimenzija za napredne tehnologije jer omogućava kontrolu procesa na molekulskoj razini i izbjegava se prisutnost nečistoća.[8] Glavni nedostatak tih metoda je velik stupanj aglomeracije čestica što negativno utječe na kompaktnost konačnog proizvoda i sinteriranje.[3]

2.2. PRIMJENA ZrO_2 KERAMIKE

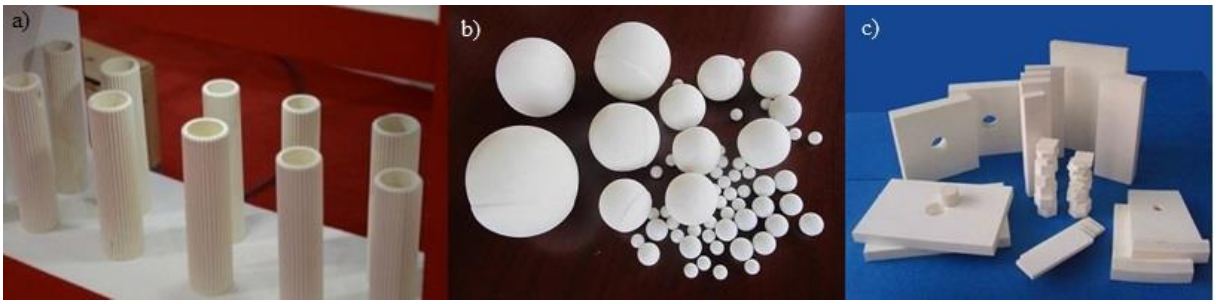
Kako keramika sastavljena od ZrO_2 ima jedinstvenu kombinaciju mehaničkih svojstava (žilavosti i čvrstoće)[5] daje joj se prednost prilikom izrade mehanički visokoopterećenih dijelova kao što su zaštitne prevlake, termalne barijere, lambda sonde za reguliranje sastava ispušnih plinova (zbog svojstva ionske vodljivosti kisika), alati u industriji reznih alata, a zbog visoke dielektričnosti koristi se i kao izolator u elektrotehnici. No ove materijale karakterizira i biokompatibilnost pa je takva keramika vrlo važna za primjenu u ortopediji te izradu kruna i mostova u zubarskoj industriji[5,6] Kombinacija biokompatibilnosti i izvrsnih mehaničkih svojstava čini tetragonski cirkonijev dioksid stabiliziran itrijem mnogo prikladnijim od drugih vrlo čvrstih keramičkih materijala za obnovu zuba kao što su aluminati, staklokeramika ili porculan, pa je sve veća njegova primjena upravo u dentalnoj medicini za obnovu zuba.[10] Materijali bazirani na cirkonijevom oksidu imaju važnu primjenu i kao elektroliti u gorivnim ćelijama pri visokim temperaturama, kao senzori i kao elektrokemijski reaktori.[13]



Slika 4. Prikaz cirkonij-oksidne krunice (a)[14] i raznih dijelova izrađenih od ZrO_2 (b)

U posljednje vrijeme velika pažnja posvećena je cirkonij-oksidnoj keramici ojačanoj aluminijevim oksidom zbog vrlo dobrih svojstava kao što su velika mehanička otpornost pri visokim temperaturama, dobra toplinska postojanost, otpornost na habanje i oksidaciju, nizak koeficijent toplinske vodljivosti, koeficijent toplinskog istezanja sličan onom koji imaju metali, te bolja električna svojstva.[13,15]

Keramika sastavljena od ZrO_2 ojačanog aluminijevim oksidom važna je za primjenu kao bioimplantata, kao i za druge inženjerske primjene gdje je potrebna izuzetna snaga i otpornost na abraziju pri sobnoj temperaturi.[12] Tako se koristi za razne zahtjevne primjene kao što su zubni vijci, oštrice, elektrokirurške izolacije, zatvarači, zaštitni oklopi, dijelovi pumpi, senzori kisika, kalupi i komponente za proteze, primjerice za kukove. Kombinacijom cirkonijeva oksida i aluminija povećava se snaga, kao i otpornost na lomove, zamor i trošenje.[12,15] Prilikom primjene ZrO_2 keramike u vlažnom okolišu pri niskim temperaturama dolazi do transformacije iz tetragonske u monoklinsku fazu na površini ZrO_2 zrna (starenje cirkonijeva dioksida), što pak dovodi do spore degradacije mehaničkih svojstava keramike. Dodatkom aluminijeva oksida cirkonijevom dioksidu smanjuje se djelovanje starenja na cirkonijev dioksid te se povećava njegova hidrotermalna stabilnost[15] jer prisutnost Al_2O_3 priječi nastavak fazne transformacije.[16]

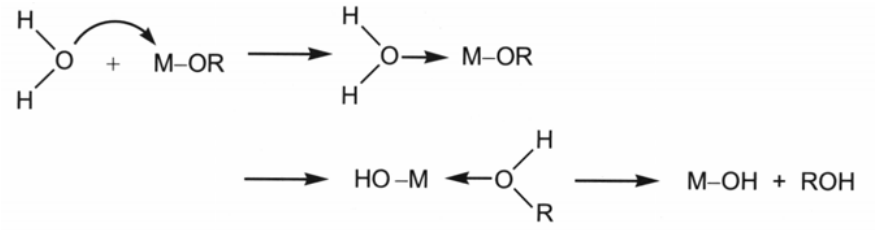


Slika 5. Materijali izrađeni od kompozitne ZrO_2-Al_2O_3 keramike: a) cijevi, b) kuglice za mljevenje, c) blokovi za oblaganje[17]

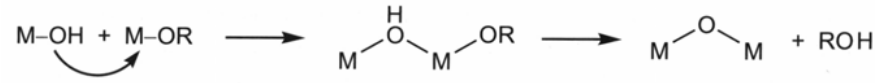
2.3. SOL-GEL POSTUPAK

U inženjerstvu materijala sol-gel postupak je korisna metoda za pripravljanje čvrstih materijala korištenjem jednostavnih ishodnih komponenata, često u tekućem stanju. Koristi se za proizvodnju homogenih anorganskih metalnih oksida sa zadanim stehiometrijskim sastavom i teksturom što rezultira dizajniranim svojstvima tvrdoće,

prozirnosti, kemijske i toplinske otpornosti itd.[18] Sol-gel postupak sastoji se od reakcija hidrolize i kondenzacije alkoksida metala pri čemu nastaje amorfna trodimenzijska metaloksidna mreža. Metalni alkoksidi su popularni prekursori za proizvodnju keramike metalnih oksida zbog čistoće početnih materijala, niske temperature pri kojoj se odvija reakcija, jednostavnosti reakcije te reaktivnosti s vodom.[19] Zbog njihove visoke reaktivnosti, reakcije se usporavaju kompleksiranjem ili pripravom u posebnim uvjetima. Sol-gel postupkom anorganska faza nastaje pri niskim temperaturama (ispod 100 °C). Prvi korak je hidroliza (1) praćena kondenzacijom (2) uz izdvajanje vode ili alkohola. Kad započne reakcija hidrolize, sve tri reakcije teku paralelno do konačnog nastanka gela. Reakcije kondenzacije se ne prekidaju ni nastankom gela, pa gel nastavlja starjeti.[20]



(1)



(2)

Relativne brzine pri kojima se događaju te reakcije određuju strukturu i morfologiju gela pa je zbog toga potrebno poznavati kinetiku hidrolize i kondenzacije. Pri izvođenju eksperimenta, reakcije se moraju odvijati u nevodenom mediju kao što je etanol da bi se izbjeglo neželjeno taloženje produkata. Kako bi se kontroliralo to trenutno taloženje, koncentracija alkoksida mora biti puno viša od koncentracije vode ili se dodaje tvar koja će usporiti reakcije hidrolize i kondenzacije. Zato je u ranim fazama procesa potrebno ispitati parametre kao što su omjer alkoksida i vode, koncentracija vode, pH vrijednost i temperatura.[19]

Sol-gel proces kod kojega se koriste alkoksidi kao prekursori ima važnu ulogu u proizvodnji naprednih materijala, jer omogućuje proizvodnju keramike visoke čistoće, čvrstoće te homogenosti. Jedna od glavnih prednosti sol-gel procesa je to što omogućava pažljivu kontrolu veličine i morfologije čestica u solu ili gelu tijekom ranih faza procesa čime se omogućava visoka kvaliteta konačnih proizvoda te proizvodnja proizvoda koji ispunjavaju sve željene zahtjeve Neke od primjena sol-gel procesa su razvoj novih generacija naprednih materijala za električne ili pak optičke svrhe. Kako bi se sol-gel

produkti mogli koristiti za industrijske primjene, treba provesti dodatne procese kao što su starenje, sušenje, stabilizacija. Navedeni procesi ovise o morfologiji i strukturi konačnog gela.

Kod proizvodnje keramike na osnovi ZrO_2, koristi se sol-gel postupak da bi se postigla fino dispergirana mikrostruktura. Postupak kreće iz otopine cirkonijeva alkoksida u alkoholu, slijedi anorganska polimerizacija kroz reakcije hidrolize i kondenzacije. Cirkonijevi alkoksidi snažno reagiraju s vodom te tvore talog ili gel. Konačne veličine čestica i morfologija nastaju u roku jedne sekunde.[19] Kako bi se kontrolirala brzina tih reakcije, alkoksidi se obično modificiraju ligandima koji s njima tvore komplekse.[2]

Ovisno o brzinama nastajanja kompleksa i hidrolize, može se dogoditi da kao konačni produkt ne nastaje gel, nego neka druga stanja, pa i talog. Ovisno o procesu sušenja koji se primjenjuje na gel, može nastati kserogel ili aerogel, polazni materijali vrlo različite mikrostrukture.[2]

Kod priprave keramičkih kompozita sol-gel postupkom, poželjno je ujednačiti brzine reakcija za različite alkokside. Općenito je pravilo da što je niža elektronegativnost, veća je reaktivnost metalnog alkoksida. Prema tome, cirkonijev alkoksid (elektronegativnost Zr je 1,29) hidrolizirat će brže od aluminijeva alkoksida (elektronegativnost Al je 1,5). Kako bi se postigla polimerizacija potrebno je da cirkonijev dioksid zadrži visok stupanj hidrolize, što aluminijevom oksidu nije potrebno. Proces geliranja ovisi o brzinama hidrolize, polimerizacije i difuzije. Iz svega navedenog jasno je kako je zahtjevno postići paralelno odvijanje hidrolize, kondenzacije i geliranja aluminijevih i cirkonijevih vrsta.[9]

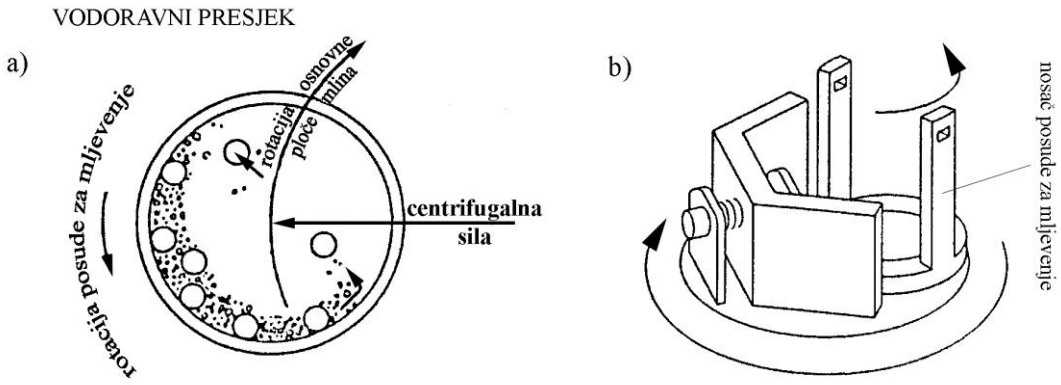
2.4. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA

U kugličnom mlinu se simultano odvija miješanje i mljevenje. Glavni ciljevi mljevenja su smanjiti veličinu čestica, smanjiti aglomerate na početnu veličinu čestica, postići odgovarajuću raspodjelu veličina čestica, zadržati novu raspodjelu čestica u stabilnom stanju. Važno je postići dobro miješanje i u konačnici dobivanje homogene strukture te osigurati proizvodnju odgovarajućih konačnih faza. Kuglični mlin se često koristi za miješanje i mljevenje keramičkih materijala. Kako bi se izbjeglo onečišćenje materijala koji se melju, koriste se posude i kuglice otporne na trošenje, te posude sastavom slične prašcima koji se melju. Dva glavna nedostatka kugličnog mljevenja su relativna

neefikasnost i nastajanje preširoke raspodjele veličine čestica što potiče rast čestica tijekom sinteriranja. To se može popraviti korištenjem posude cilindričnog oblika, vibracijskom energijom mlina, bržim mljevenjem, čime se sužava raspodjela veličina čestica. Tijekom vrtnje mlina, velik dio kinetičke energije predaje se mediju čime se omogućava bolji kontakt, te osigurava da se prvo melju velike čestice.[1]

Postupak visoko-energijskog kugličnog mljevenja upotrebljava se za mehaničko usitnjavanje, legiranje i reakcije u čvrstom stanju u kojima nastaju novi materijali metastabilnih struktura i sastava. Postupak mehaničkog legiranja se prvi puta počeo razvijati 1960-ih godina u Kanadi (Paul. D. Merica Research Laboratory – International Nicel Company). Mljevenje se odvija u posudi, okomito postavljenoj na rotirajući disk, u kojoj se nalaze i tijela za usitnjavanje (kuglice), a čiji sastav ovisi o materijalu kojeg se melje (slika 6). Materijal koji se melje stavlja se zajedno s kuglicama u posudu koja rotira određenom brzinom, odnosno frekvencijom.[21] Masa i broj korištenih kuglica ovise o masi smjese koju želimo usitniti. Posuda za usitnjavanje i disk rotiraju u suprotnim smjerovima. Posuda se postavlja u kućište te se pričvršćuje sigurnosnim poklopcem da bi se izbjegla mogućnost izmicanja posude iz ležaja uslijed velikih brzina vrtnje. Kako bi se uravnotežila masa na osnovnoj ploči mlina, postavlja se uteg kao protuteža posudi za mljevenje. Velike brzine rotacije mlina uzrokuju zagrijavanje posude prilikom mljevenja.

Rotiranjem posude za mljevenje i osnovne ploče mlina nastaje centrifugalna sila koja uzrokuje pomicanje kuglica koje se zatim sudaraju jedne s drugima, kao i sa stijenkama posude i prahom koji se melje. Koliko će se čestice smanjiti, ovisi o utjecaju kuglica na prah: one na njega djeluju trenjem dok se kreću uz unutarnju stijenku posude, te udarnim djelovanjem kada udaraju u suprotnu stijenku posude. Koliko će se kuglica koristiti ovisi o rezultatima koje se želi postići, no obično ih se stavlja tako da 50 do 25 % volumena posude čine kuglice i prah koji se melje. Osim brzine rotacije, na konačnu veličinu čestica utječe i veličina kuglica korištenih u mlinu, kao i njihova gustoća i tvrdoća.[21] Varijable postupka mljevenja su tip mlina, vrsta i materijal pribora za mljevenje, intenzitet mljevenja (brzina, frekvencija udaraca, uspješnost prijenosa energije), vrijeme mljevenja, težinski omjer praha prema kuglicama (R), atmosfera mljevenja, čistoća praha koji se melje, iznos punjenja mlina, temperatura mljevenja, te vrsta i količina dodataka za kontrolu procesa.



Slika 6. a) Posuda za mljevenje. Obilježen je smjer centrifugalne sile, te kretanje osnovne ploče mlina, posude za mljevenje i kugli u posudi. b) Osnovna ploča mlina[22]

Kuglični mlin može potaknuti reakcije u različitim praškastim mješavinama. Mehanokemijska priprema pruža direktno odvijanje reakcija[23] pri čemu se krutina melje pomoću kuglica te se na taj način unosi u smjesu mehanička energija i dolazi do kemijske reakcije te nije potrebno koristiti otapala, a reakcija se može odvijati pri sobnoj temperaturi. Ponekad se dodaju i kapljice tekućine kako bi se omogućila ili ubrzala reakcija. Takav način priprave je brz i učinkovit te jeftiniji od klasične otopinske metode. Osim toga, mehanokemijski način priprave je u prednosti pred otopinskim metodama sinteze jer otapala predstavljaju velik problem održivosti, onečišćuju okoliš i energetski su zahtjevna s obzirom na proizvodnju, pročišćavanje i recikliranje. Priprema u kugličnom mlinu omogućava proizvodnju jedinstvenih i metastabilnih materijala koje nije moguće pripremiti pomoću uobičajenih metoda. Reakciju je moguće potaknuti u mnogim vrlo egzotermnim mješavinama prašaka.[23,24] Iako se primjenjuju već dugo, mehanizmi i trajanje mehanokemijskih reakcija su još uvijek poprilično nepoznati. Glavna prepreka proučavanju mehanizama mehanokemijskih reakcija proizlazi iz nemogućnosti izravnog praćenja promjena na atomsko-molekulskoj razini. Poznati su mehanistički modeli koji predlažu da sudaranjem stijenke posudice s kuglicama temperatura lokalno i brzo poraste čak i do 1000 °C na površini od 1 μm^2. Takva zagrijavanja traju kratko (10^{-3} do 10^{-4} s) i omogućavaju kemijsku reakciju. No, poznate su i reakcije između krutina kod kojih je napredak reakcije omogućen kontaktom dvaju kristala reaktanata pa se iz mehanističkih razmatranja mehanokemijskih reakcija ne može isključiti mljevenje koje uzrokuje miješanje reaktanata, ali bez lokalnog zagrijavanja. Moguće je i da je stvarni mehanizam

kemijske reakcije zapravo negdje između te dvije krajnosti i da je svakoj reakciji potrebno pristupiti zasebno i za svaku utvrditi mehanizam.[24]

Proces započinje procesom aktivacije, tijekom kojeg se koristi mehanička energija ne bi li se pomoću kuglica fizički smrvile veće čestice do finijih čestica te se odvija miješanje i nastajanje višestrukih deformacija. Naime lomljenjem nastaju defekti na česticama koji predstavljaju kemijski aktivna mjesta, no u tom periodu nastaje vrlo malo konačnog produkta. Mehanokemijski aktivirane čestice i njihova amorfna područja koja nastaju tijekom mljevenja povećavaju slobodnu energiju čestica, te potiču aglomeraciju. Do kraja procesa aktivacije, zrna praha dosegnu kritičnu veličinu. Kada se dosegne kritična veličina čestica, započinje propagacija koja je mehanički inducirana. Zatim se nastavlja reakcija jer dolazi do zagrijavanja praha miješanjem. Zagrijavanje se odvija između dvije kuglice kojima se melje ili između kuglice i stijenke posude u kojoj se odvija mljevenje i tako se zagrijavanje širi kroz prašak. Ukoliko se usporedi s ostatkom procesa, ovaj korak se odvija gotovo trenutno. Oslobađanje topline tijekom reakcije iznenadno podiže temperaturu. Nakon ovog koraka je potrebno nastaviti mljevenje ne bi li se dobio konačan produkt željenih svojstava.[23]

Reaktivnost molekulskih krutina u mehanokemijskim reakcijama opisuje se kroz tri osnovna procesa, a to su: difuzija reaktanata te njihova interakcija koja rezultira kemijskom promjenom, potom nukleacija i rast faze produkata i na kraju odvajanje produkata radi stvaranja nove reaktivne površine. Kako bi se razumjele mehanokemijske reakcije, potrebno je kontinuirano opažanje kemijskih i fizikalnih promjena unutar sustava. S obzirom da je to onemogućeno jer se reakcije odvijaju unutar zatvorenih posuda u pokretu, uobičajeno se proučavanje reakcijskih mehanizama temelji na stupnjevitom pristupu u kojem se prekida tijek reakcije radi karakterizacije reakcijske smjese. Takva analiza je ograničena i ispravnost zaključaka na temelju rezultata može biti dvojbena jer ponekad razdvajanje mehanokemijske reakcije u više koraka može rezultirati stvaranjem produkata različitih od onih koji bi bili dobiveni neprekinutim mljevenjem. Takav stupnjeviti pristup utječe na analizu i kinetiku reakcija koje su osjetljive na zraku te uključuje porozne materijale.

Mehanokemijska priprema zadovoljava zahtjeve moderne sinteze kao što su ekonomičnost jer ne troši značajne količine energije, zatim visoko iskorištenje, poboljšana selektivnost, minimalno stvaranje otpada, te minimalna ili ponekad zanemariva upotreba

štetnih organskih otapala. Često se dosadašnji procesi u farmaceutskoj i kemijskoj industriji zamjenjuju mehanokemijskim procesima čime se znatno smanjuje trošak proizvodnog procesa, pa se i u budućnosti očekuje nastavak ovog trenda.[24]

Kod mehanokemijske proizvodnje stabiliziranog ZrO_2, Y_2O_3 se može ugraditi u rešetku mehaničkim legiranjem pomoću intenzivnog mljevenja, dok intenzivnim mljevenjem čistog m-ZrO_2 dolazi do samo djelomične transformacije u t-ZrO_2. Tijekom daljeg kugličnog mljevenja događa se fazni prijelaz metastabilnog t-ZrO_2 u monoklinski oblik. Kuglično mljevenje utječe na veličinu nastalih monoklinskih kristala kao i na mikrodeformacije i tetragonske i monoklinske faze, a na veličinu i deformacije utječe i prisutnost matrice u kojoj se procesi odvijaju.[25]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za sol-gel postupak su korišteni:

- Cirkonijev butoksid, $Zr(C_4H_9O)_4$, *prac.;* 80 %; *M* = 383,68 g mol^{-1}
- Aluminijev *sec*-butoksid, $Al(C_4H_9O)_3$, 97 %; *M* = 246,33 g mol^{-1}
- Itrijev acetat hidrat, $Y(CH_3COO)_3$ x H_2O, *99,9 %*; *M* = 266,04 g mol^{-1}
- Acetilaceton, $C_5H_8O_2$, *purum;* 98 %; *M* = 101,12 g mol^{-1}
- Izopropanol, C_3H_7OH, *puriss.;* 100 %; *M* = 60,10 g mol^{-1}
- Dušična kiselina, HNO_3, *p. a.;* 65 %; *M* = 63,01 g mol^{-1}
- Destilirana voda, H_2O; *M* = 18,02 g mol^{-1}

Za mljevenje u kugličnom mlinu su korišteni:

- Aluminijev oksid, Al_2O_3, *mesh.*; 99,9 %; *M* = 101,96 g mol^{-1}
- Cirkonijev (IV) oksid, ZrO_2, *puratonic;* 99,978 %; *M* = 123,22 g mol^{-1}
- Itrijev oksid, Y_2O_3; 99,999 %; *M* = 225,81 g mol^{-1}

3.2. METODE PRIPREME UZORAKA

Sol-gel postupkom pripravljen je ZrO_2 stabiliziran s 10 % Y_2O_3, te miješana ZrO_2-Al_2O_3 keramika s 20 % Al_2O_3 i 80 % stabiliziranog ZrO_2. Mehanokemijskim postupkom pripravljena je miješana keramika s 10, 20 i 30 % Al_2O_3. Količine korištene za pripravu dane su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Uzorci pripravljeni sol-gel postupkom

Uzorak	Sastav
sgZY	1 mol $Zr(C_4H_9O)_4$ 0,12 mol $Y(CH_3COO)_3$ 0,6 mol acetilacetona 14 mol izopropanola
sgA20	1 mol $Zr(C_4H_9O)_4$ 0,67 mol $Al(C_4H_9O)_3$ 0,12 mol $Y(CH_3COO)_3$ 0,6 mol + 0,67 mol acetilacetona 14 + 9 mol izopropanola

Tablica 2. Uzorci pripravljeni mehanokemijskim postupkom

Uzorak	Sastav
mkA10	10 % Al_2O_3 9 % Y_2O_3 81 % ZrO_2
mkA20	20 % Al_2O_3 8 % Y_2O_3 72 % ZrO_2
mkA30	30 % Al_2O_3 7 % Y_2O_3 63 % ZrO_2

3.2.1. SOL-GEL POSTUPAK

Za pripravu stabilizirane ZrO_2 keramike, u Erlenmeyerovu tikvicu stavljen je izopropanol i acetilaceton, a zatim je dodan cirkonijev butoksid uz stalno miješanje na magnetskoj miješalici. U tako dobiveni stabilni sol dodan je itrijev acetat i ostavljen da se otapa 20 h. Zatim je sol hidroliziran vodenom otopinom HNO_3, homogeniziran 30 min i ostavljen da gelira u prekrivenoj posudi. Gel je sušen 24 h pri 105 °C, usitnjen u ahatnom

tarioniku na veličinu čestica ispod 80 μm i kalciniran 2 h pri 300 °C da bi se uklonile preostale organske tvari. Dio praha je zatim mljeven da bi se ujednačila raspodjela veličina čestica (sgZYm). Mljevenje je provedeno 2 h na zraku koristeći planetarni kuglični mlin Fritsch Pulverisette 6 s posudom i kuglicama od 94 % cirkonijevog oksida, s brzinom rotacije od 500 okretaja u minuti i omjerom masa praha i kuglica 1:5.

Za pripravu miješane Al_2O_3 keramike stabilni ZrO_2 sol s itrijevim acetatom pripravljen je na gore opisani način. U drugu Erlenmeyerovu tikvicu s izopropanolom i acetilacetonom dodan je aluminijev *sec*-butoksid. Kad je dobiven homogeni sol, sadržaj dviju tikvica je pomiješan, homogeniziran 30 minuta, a zatim hidroliziran na gore opisani način. Kako miješani sol nije hidrolizirao 5 dana, sam sol je sušen i dobiveni prah dalje toplinski obrađivan na gore opisan način, uključujući mljevenje (sgA20m). Korišteni množinski omjer acetilacetona i aluminijevog alkoksida od 1:1 određen je prethodnim ispitivanjem (tablica 3.). Za manje omjere došlo je ili do trenutnog geliranja, ili do stvaranja taloga. Stoga je odlučeno raditi s omjerom 1:1 iako ne dolazi do nastajanja gela.

Tablica 3. Utjecaj množinskog omjera acetilacetona i aluminijevog alkoksida na stabilnost sola nakon početka hidrolize

Množinski omjer $C_5H_8O_2$ i $Al(C_4H_9O)_3$	**OPAŽANJE**
1:1	Ne dolazi do nastajanja gela
0,6:1	Odmah dolazi do geliranja
0,8:1	Odmah dolazi do geliranja
0,9:1	Nakon nekog vremena dolazi do taloženja

3.2.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA

Mehanokemijska priprema uzoraka provedena je u planetarnom kugličnom mlinu Fritsch Pulverisette 6 s posudom i kuglicama od 94 % cirkonijevog oksida, s brzinom rotacije od 500 okretaja u minuti i omjerom masa praha i kuglica 1:10. Mljevenje je provođeno u trajanju od 3 sata, a svakih sat vremena je uzet uzorak za rendgensku difrakcijsku analizu.



Slika 7. Laboratorijski planetarni mlin Fritsch Pulverisette 6

3.2.3. DALJA OBRADA

Svi pripravljeni prašci kalcinirani su po 2 h na odabranim temperaturama u rasponu 400 – 1200 °C da bi se proučila njihova kristalizacija.

Tablete promjera 13 mm dobivene su jednoosnim prešanjem pomoću laboratorijske preše korištenjem tlaka od 180 MPa u trajanju od 2,5 minute. Za tablete je korišteno po 0,5 g amorfnog praška pripravljenog na prethodno opisane načine. Tablete su konačno kalcinirane 8 h na 1400 °C.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA

3.3.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je korištenjem difraktometra Shimadzu XRD 6000 sa CuKα zračenjem. Uzorci su snimljeni u području 20 do 70 °2θ s korakom od 0.02 ° te vremenom zadržavanja od 0,6 s.

3.3.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

Ramanova spektroskopija provedena je korištenjem Horiba, Jobin – Yvon T64000 spektrometra s argonovim ionskim laserom Coherent, Innova 400 pri pobudi od 514,5 nm. Ramanovi spektri skupljeni su u mikro-Ramanovom načinu rada višekanalnim CCD detektorom. Korištena je snaga lasera od 20 mW te objektiv s povećanjem 50 x.

3.3.3. DSC/TGA

Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrijska (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je na Netzsch STA 409 instrumentu u struji zraka od 30 cm^3 min^{-1} i konstantnom brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1}.

3.3.4. SEM

Pretražna elektronska mikroskopija tableta dobivenih sol-gel postupkom provedena je korištenjem uređaja Tescan Vega III Easyprobe, s volframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu 10 kV. Uzorci su prethodno napareni vodljivim slojem zlata i paladija.

Tablete dobivene mehanokemijski proučavane su uređajem JEOL T300 s volframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu 25 kV. Uzorci su prethodno napareni vodljivim slojem zlata.

3.3.5. ODREĐIVANJE ARHIMEDOVE GUSTOĆE UZORAKA

Arhimedova gustoća uzoraka određena je mjerenjem na analitičkoj vagi tako da je prvo izmjerena masa uzorka na zraku, a zatim u vodi, pri poznatoj temperaturi. Gustoća je izračunata korištenjem izraza:

$$\rho = 0{,}0012 + m_z * \frac{\rho_{VODE} - 0{,}0012}{m_Z - m_V} \qquad (3)$$

gdje je m_Z – masa uzorka na zraku

m_V – masa uzorka u vodi

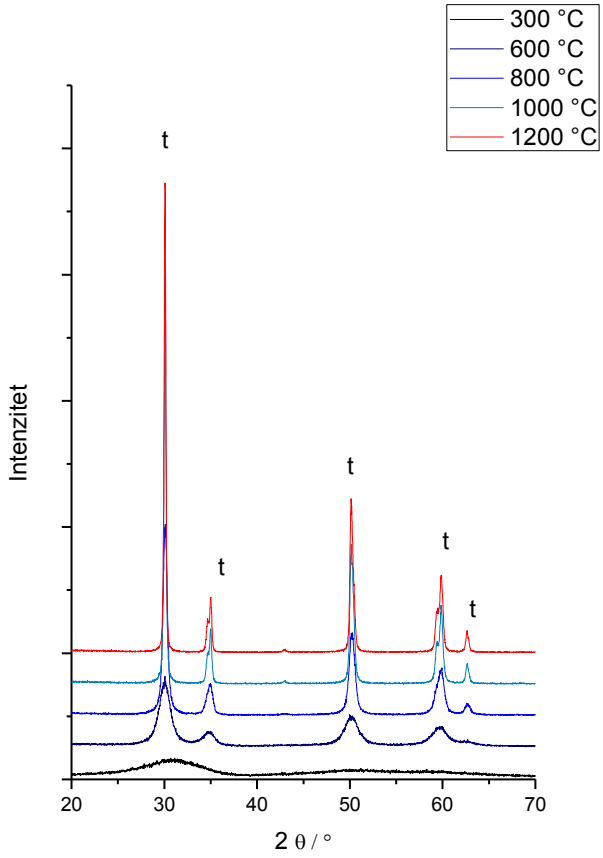
ρ_{VODE} – gustoća vode (g cm^{-3})

Poroznost sinterirane keramike je zatim procijenjena dijeljenjem ovako dobivene gustoće s teorijskom gustoćom ZrO_2 od 5,68 g cm^{-3}, te ZrO_2 s 10, 20 i 30 % Al_2O_3 od redom 5,45 g cm^{-3}, 5,24 g cm^{-3} i 5,05 g cm^{-3} (izračunate iz teorijskih gustoća ZrO_2 i Al_2O_3 od 4,01 g cm^{-3}).

4. REZULTATI I RASPRAVA

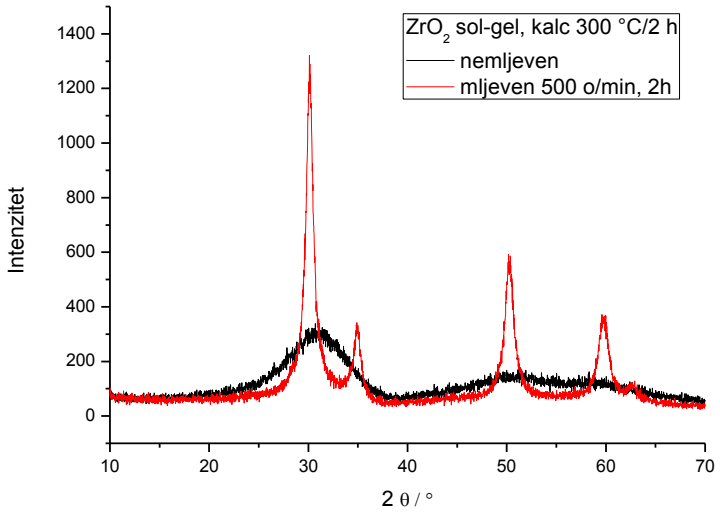
4.1. XRD

4.1.1. SOL-GEL POSTUPAK



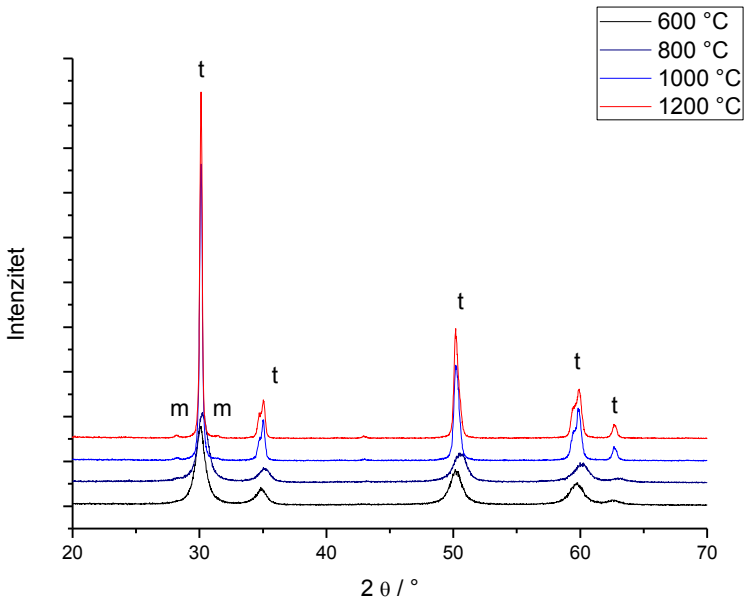
Slika 8. Difraktogram uzorka sgZY; t – t-ZrO_2

Nemljeveni ZrO_2 prašak kalciniran na 300 °C je u potpunosti amorfan (slika 8), ali već žarenjem pri 600 °C počinje kristalizirati tetragonski oblik ZrO_2. Porastom temperature žarenja intenzitet maksimuma raste a širina im se smanjuje, što ukazuje na povećanu kristalnost i rast kristalita t-ZrO_2. Nakon 1000 °C nema veće promjene u izgledu difraktograma. Nema tragova drugih kristalnih faza.



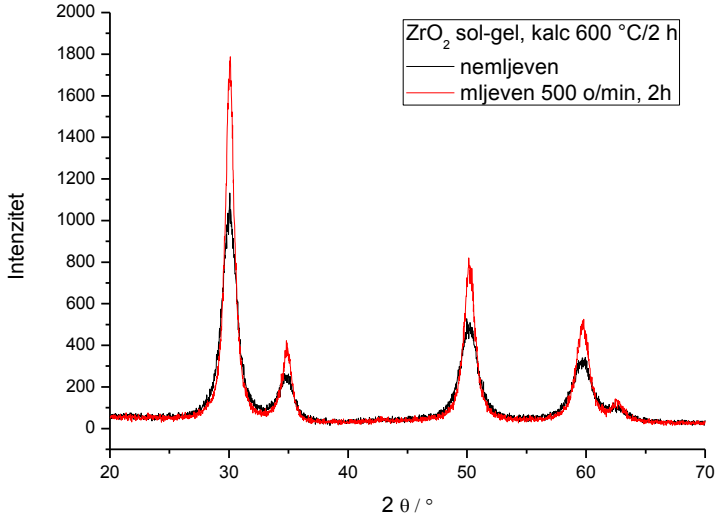
Slika 9. Difraktogram uzoraka sgZY i sgZYm žarenih na 300 °C

Mljeveni ZrO_2 prašak već je tokom mljevenja počeo kristalizirati u t-ZrO_2, kako se jasno vidi na slici 9.



Slika 10. Difraktogram uzorka sgZYm; t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2

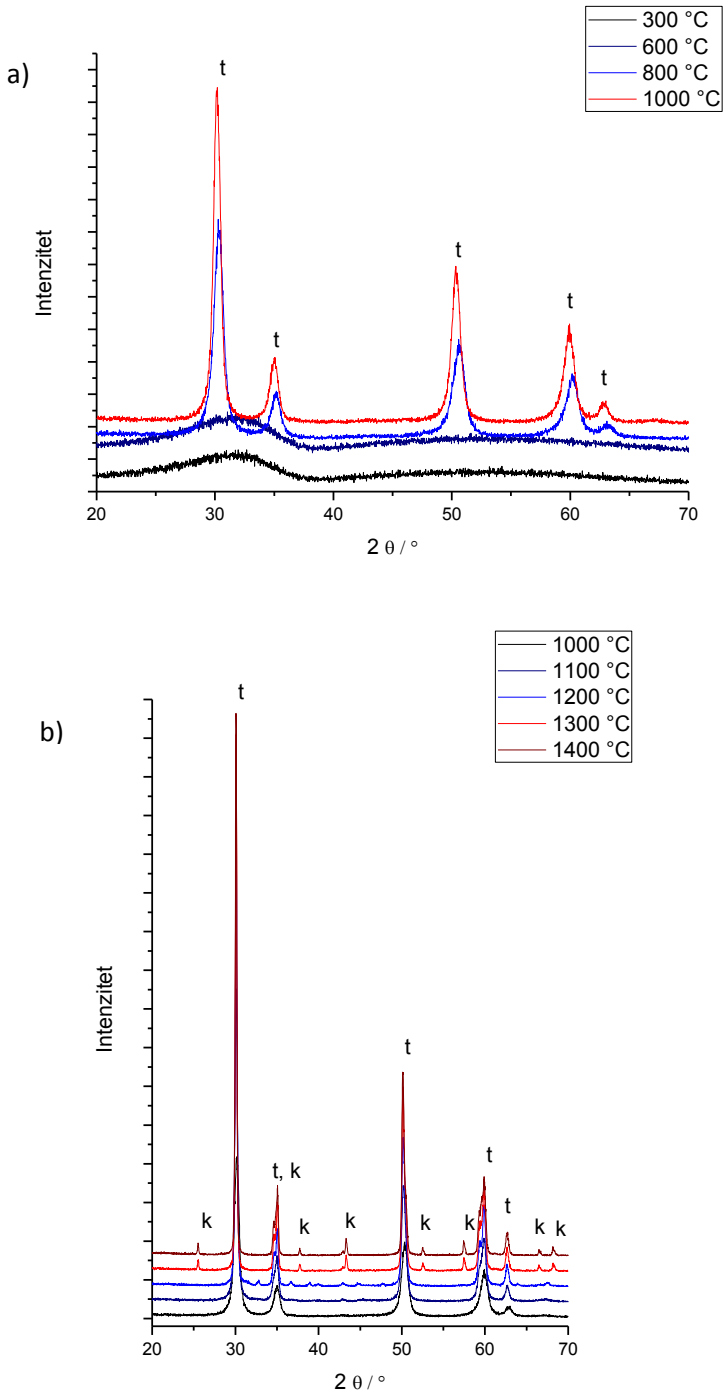
Daljnjim kalciniranjem na temperaturama ispod 1000 °C, sgZYm ne pokazuje promjene (slika 10). Kristaliti t-ZrO_2 počinju dalje rasti tek pri 1000 °C, kada nastaju izraženiji maksimumi t-ZrO_2, a vidi se i prisutnost manje količine m-ZrO_2. Porastom temperature kristalizacije ne dolazi do promjene u nastalim fazama.



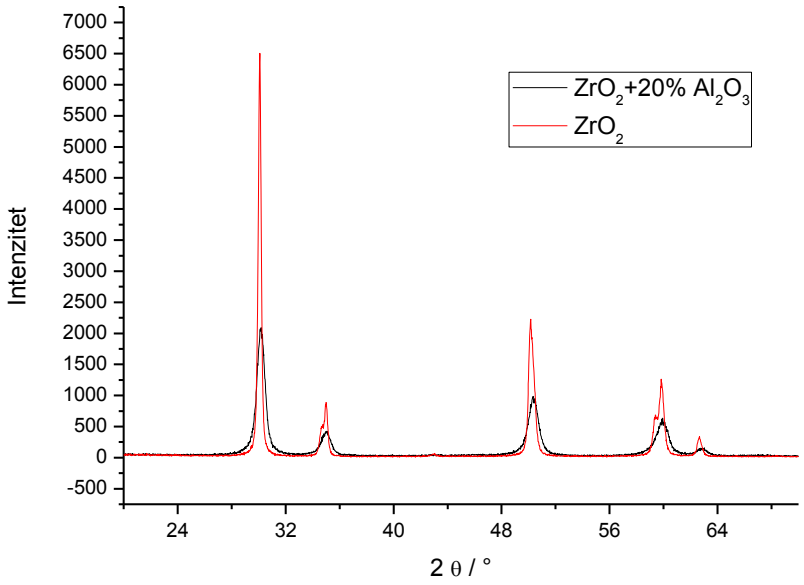
Slika 11. Difraktogram uzoraka sgZY i sgZYm žarenih na 600 °C

Kada se usporedi kristalizacija mljevenih i nemljevenih prašaka, vidi se da se znatnije razlikuju samo pri 300 °C, kad je mljeveni pod utjecajem trenja i zagrijavanja u mlinu počeo kristalizirati, dok je nemljeveni sasvim amorfan. Zagrijavanjem na 600 °C razlika se prilično smanjuje (slika 11), dok u potpunosti nestaje na višim temperaturama, s iznimkom da mljeveni prašak sadrži i nešto m-ZrO_2, dok nemljeveni daje čisti t-ZrO_2.

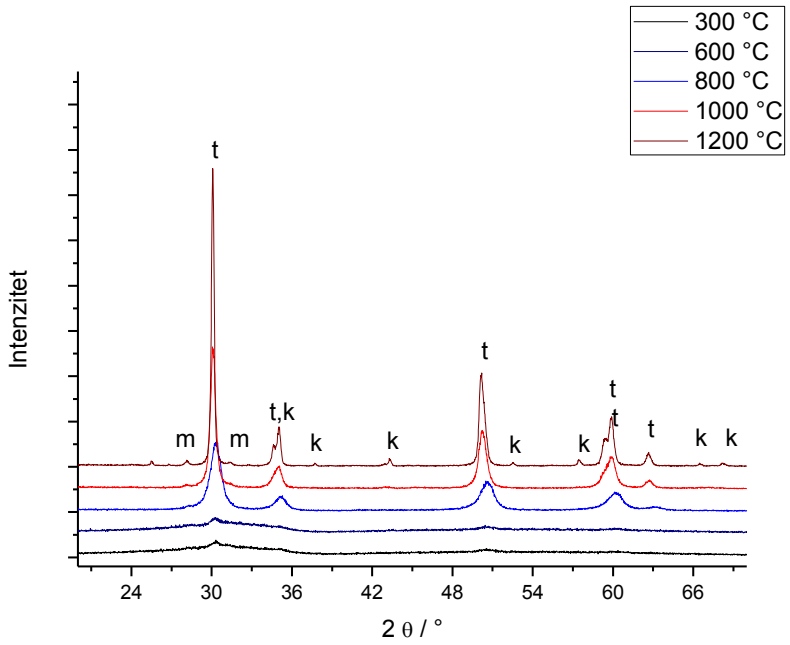
Kod uzorka s 20 % Al_2O_3 (slika 12) kao konačne faze kristaliziraju t-ZrO_2 i korund, koji se javlja tek na 1300 °C. Nema tragova prisutnosti m-ZrO_2, a pri 1200 °C vide se maksimumi karakteristični za θ-Al_2O_3. Kristalizacija ZrO_2 je odgođena u usporedbi s sgZY: tamo počinje pri 600 °C, a ovdje pri 800 °C, što je poznata pojava kod miješane ZrO_2-Al_2O_3 keramike.[9,26] Pomak u kristalizaciji lijepo se vidi usporedbom difraktograma uzoraka sa i bez dodanog Al_2O_3 (slika 13).



Slika 12. Difraktogrami uzorka sgA20 kristaliziranog a) do 1000 °C i b) iznad 1000 °C; t – t-ZrO_2, k – korund (α-Al_2O_3)



Slika 13. Difraktogram uzoraka sgZY i sgA20 kalciniranih pri 1000 °C

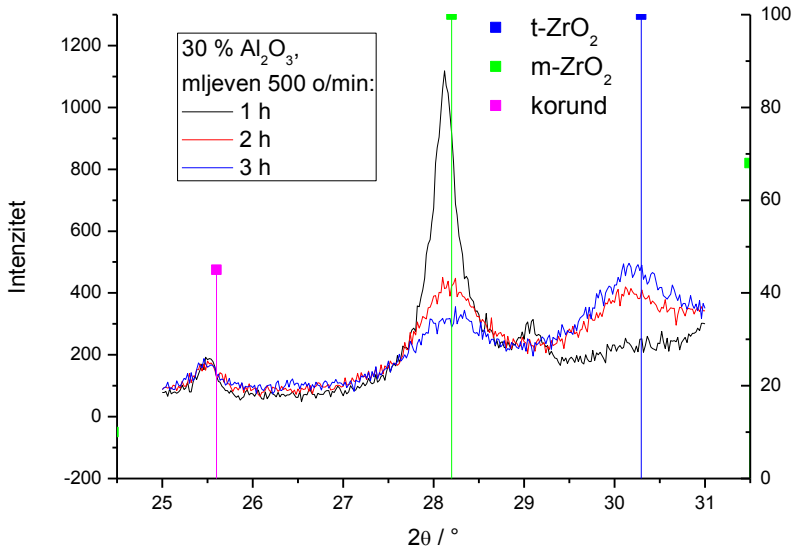


Slika 14. Difraktogram uzorka sgA20m; t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2, k – korund (α-Al_2O_3)

Kao i kod ZrO_2 bez dodatka Al_2O_3, mljevenje potiče početnu kristalizaciju t-ZrO_2, ali je zbog prisutnosti Al_2O_3 i ovdje odgođena (slika 14). Dok sgA20 kristalizira tek na 800 °C, sgA20m pokazuje prisutnost t-ZrO_2 već na 300 °C, tj. nakon mljevenja, ali mnogo manje izraženo od sgZYm. Dalja kristalizacija t-ZrO_2 javlja se tek na 800 °C, kao i kod sgA20. Maksimum karakterističan za korund javlja se već na 1200 °C, a i prisutnost m-ZrO_2 je vidljiva od te temperature.

Usporedbom difraktograma sgA20 i sgA20m prašaka pri 800 i 1000 °C nije primijećena nikakva razlika. Kako je već spomenuto, mljeveni prašak kalciniran na 1200 °C sadrži m-ZrO_2, a i korund kristalizira nešto ranije nego kod nemljevenoga.

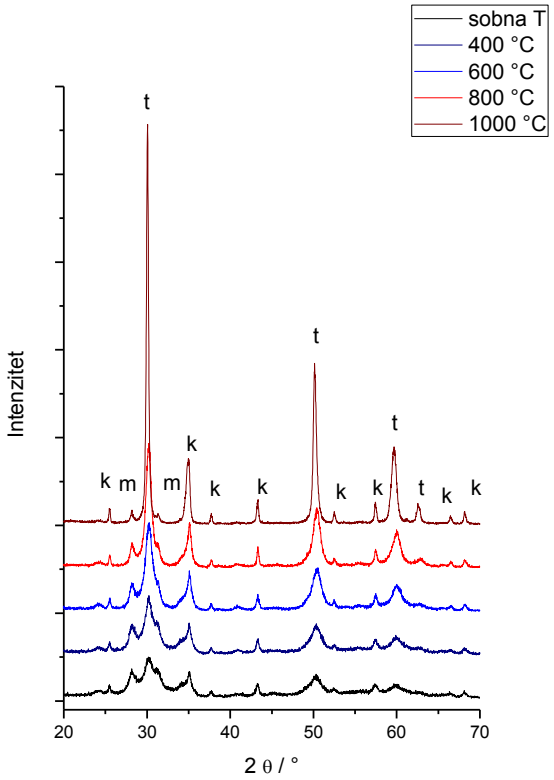
4.1.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA



Slika 15. Difraktogrami praška mkA30 tokom mljevenja

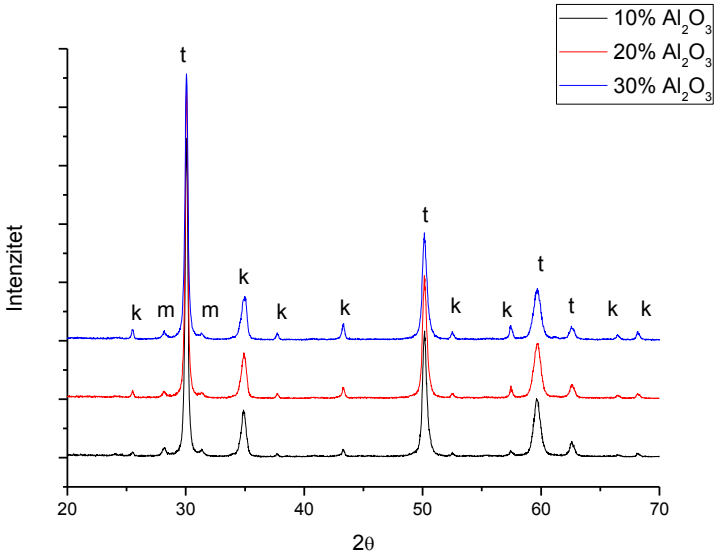
Uspješnost mljevenja pratila se preko sniženja maksimuma m-ZrO_2 (slika 15), što ukazuje na amorfizaciju ulaznog praška. Nakon 2 h mljevenja maksimum se znatno smanjio dok se počeo javljati maksimum t-ZrO_2, vjerojatno uslijed ugradnje itrija u rešetku ZrO_2. Dodatni sat mljevenja nije mnogo utjecao, te je mljevenje prekinuto nakon 3 h, da bi se smanjilo onečišćenje uzorka materijalom posude mlina. Mljevenje nakon prvih sat vremena nije utjecalo na intenzitet maksimuma korunda.

Kalciniranjem na 400 °C potiče se kristalizacija t-ZrO_2 i m-ZrO_2, no nema dalje primjetne promjene do 800 °C kada nastavlja rasti kristalnost uzoraka. Kalciniranjem na višim temperaturama poboljšava se kristalnost obiju ZrO_2 faza, dok se maksimumi korunda uopće ne mijenjaju u cijelom temperaturnom rasponu (slika 16).



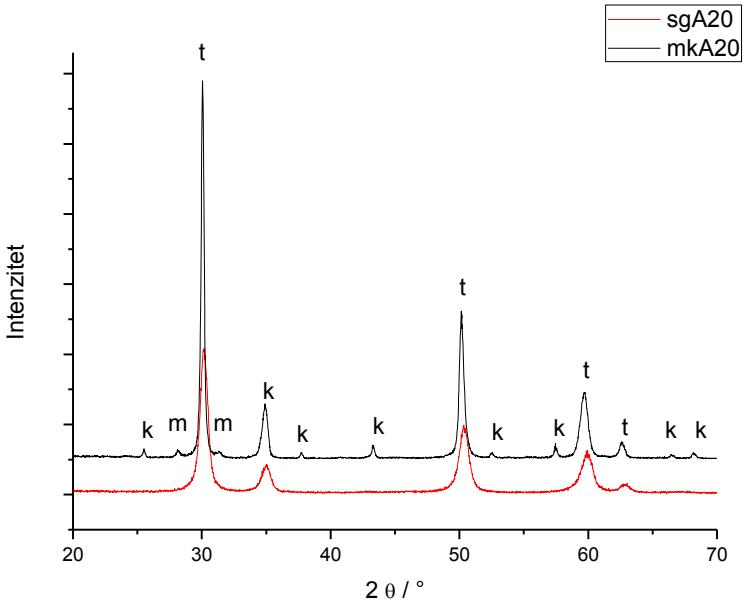
Slika 16. Difraktogrami praška mkA30 kalciniranog na navedenim temperaturama;
t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2, k – korund (α-Al_2O_3)

Uzorci s 10 i 20 % Al_2O_3 nisu posebno prikazani jer kristaliziraju na identičan način, samo je udio korunda niži (slika 17).



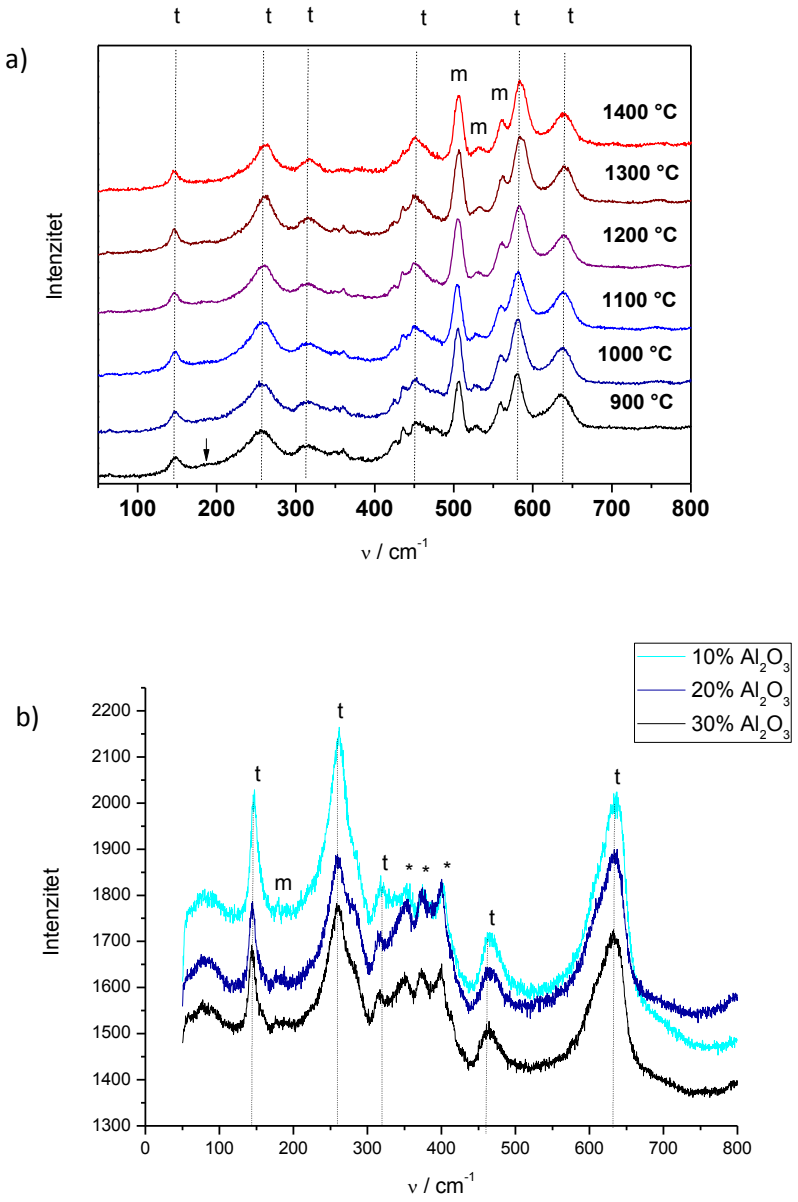
Slika 17. Difraktogrami prašaka mkA10, mkA20 i mkA30 kalciniranih na 1000 °C; t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2, k – korund (α-Al_2O_3)

Usporedbom mehanokemijske i sol-gel priprave, može se vidjeti da se sol-gel pripravom lakše dobiva čista t-ZrO_2 faza, ali da je ukupna kristalnost pri 1000 °C slabija (slika 18).



Slika 18. Difraktogrami prašaka mkA20 i sgA20 kalciniranih na 1000 °C; t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2, k – korund (α-Al_2O_3)

4.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

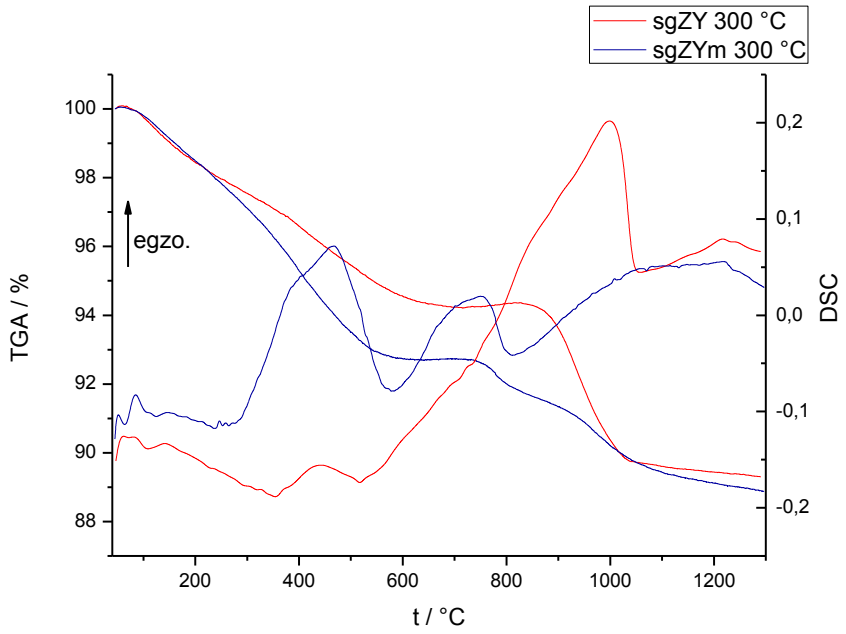


Slika 19. Ramanovi spektri: a) uzorka sgZYm kalciniranog na navedenim temperaturama i b) uzoraka mkA10, mkA20 i mkA30 žarenih na 1400 °C; t – t-ZrO_2, m – m-ZrO_2, * – nečistoće

Ramanova spektroskopija uzorka sgZYm pripravljenog sol-gel postupkom (slika 19 a) potvrđuje prisutnost t-ZrO_2 (vrpce označene na slici), kao i m-ZrO_2 (oznaka m na slici). U slučaju mehanokemijski priređenih uzoraka (slika 19 b) prisutne su karakteristične vrpce za t-ZrO_2 i samo jedna vrpca m-ZrO_2, dok je u rasponu 330-430 cm^{-1} vidljiv niz vrpci koje se mogu pripisati nečistoćama iz mlina.

4.3. DSC/TGA

4.3.1. SOL-GEL POSTUPAK



Slika 20. DSC i TGA krivulje uzoraka sgZY i sgZYm kalciniranih na 300 °C

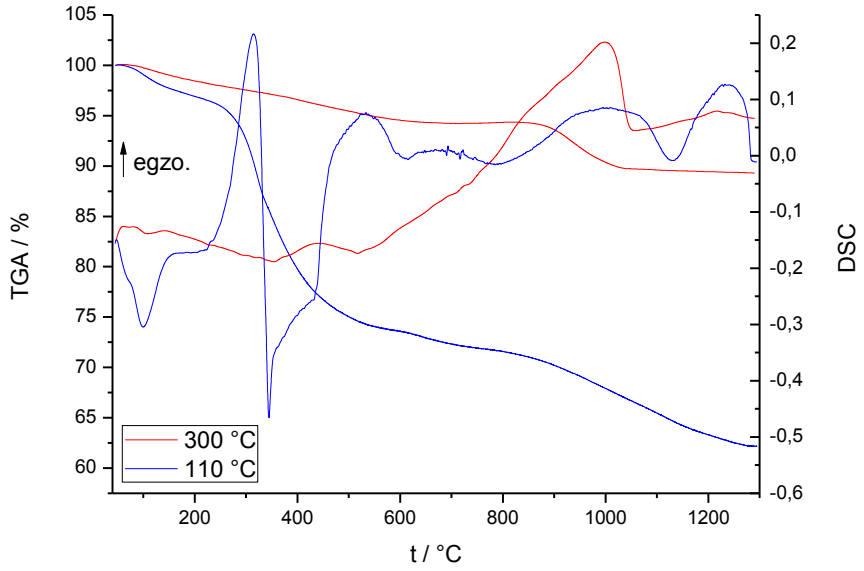
Usporedbom DSC i TGA krivulja mljevenog i nemljevenog uzorka ZrO_2 praška (slika 20), može se vidjeti kako mljevenje utječe na kristalizaciju. Do 200 °C može se primijetiti gubitak vlage od 1,55 % i nema velike razlike između mljevenog i nemljevenog uzorka.

Nemljeveni uzorak u rasponu 200 – 700 °C ima gubitak mase od 4,22 %, što odgovara razgradnji zaostalih organskih komponenti te je popraćeno odgovarajućim egzotermnim DSC maksimumom. Iza 700 °C počinje kristalizacija ZrO_2 (pomak na više temperature u usporedbi s XRD je zbog različitih režima zagrijavanja) koja traje do 1050 °C. Početak kristalizacije ima mali porast mase (700 – 820 °C za 0,13 %), koji se može pripisati vezivanju kisika iz atmosfere. Naime, kompleksirani Zr-alkoksid nije potpuno koordiniran kisikovim atomima, te treba vezati dodatan kisik prilikom kristalizacije. Dalja kristalizacija popraćena je dodatnim gubitkom mase (820 – 1050 °C, gubitak mase od 4,64 %) što odgovara uklanjanju zaostalih organskih komponenti iz pora materijala.

Mljeveni uzorak ima veći gubitak razgradnje organskih komponenti pa se u rasponu 200 – 600 °C uočava gubitak mase od 5,75 %. Gubitak je izraženiji i ranije završava zato što je mljevenje smanjilo površinu čestica i time olakšalo reakcije s kisikom iz atmosfere i difundiranje produkata degradacije iz čestica. To potvrđuje i izraženiji egzotermni DSC

maksimum vezan uz degradaciju. Drugi egzotermni maksimum (600 – 800 °C) nije povezan s gubitkom mase, a može se pripisati rastu nukleusa koji su bili prisutni u mljevenom prahu. TGA krivulja ne pokazuje porast mase uslijed vezanja kisika, pošto je do toga vjerojatno došlo prilikom degradacije organskih komponenti ispod 600 °C uslijed manje veličine čestica. Dalji gubitak mase od 700 °C ide u dva koraka (prvi do 880 °C, drugi 880 – 1300 °C). DSC krivulja ne pokazuje znatnije efekte u tom području, iako XRD pokazuje dalji rast kristalita barem do 1000 °C.

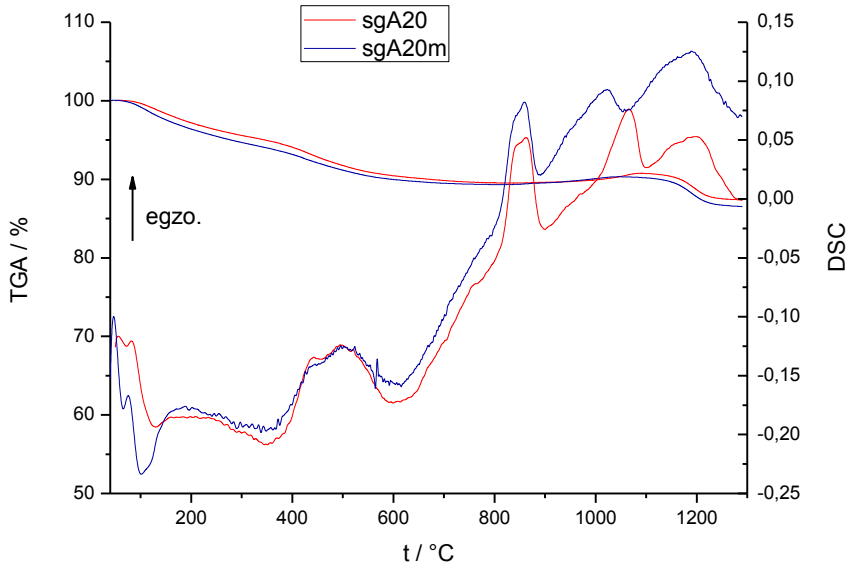
Konačni gubitak mase ne razlikuje se znatnije kod mljevenog i nemljevenog praška. Kod mljevenog praška ukupni gubitak mase iznosi 9,62 %, dok kod nemljevenog iznosi 9,15 %.



Slika 21. DSC i TGA krivulje uzorka sgZY sušenog na 110 °C i kalciniranog na 300 °C

Ako usporedimo DSC krivulje praška sušenoga na 110 °C i kalciniranoga na 300 °C (slika 21), vidi se kao prvo znatna razlika u gubitku mase (37,79 % kod sgZY sušenog na 110 °C, 10,70 % kod sgZY kalciniranog na 300 °C). Sušeni prašak sadrži znatniji udio vlage (gubitak do 200 °C, 3,08 %), bez obzira što je čuvan u eksikatoru, tako da očito lako navlači vlagu prilikom baratanja. Degradacija organskih i drugih hlapivih komponenti ispod 500 °C složena je (kombinacija endotermnog raspada nitrata iz katalizatora i egzotermnog izgaranja organskih komponenti), a ukupni gubitak mase u tom koraku je 21,86 %. Uzorak sušen na 110 °C zatim pokazuje blagi egzotermni efekt praćen gubitkom

mase u području 500 – 800 °C, što se može pripisati raspadom čvršće vezanih organskih komponenti, koji se u uzorku kalciniranom na 300 °C odvija u području 200 – 700 °C. I kristalizacija i vezani gubitak mase pomaknuti su na više temperature u usporedbi s kalciniranim uzorkom (800 – 1100 °C, 6,11 %).

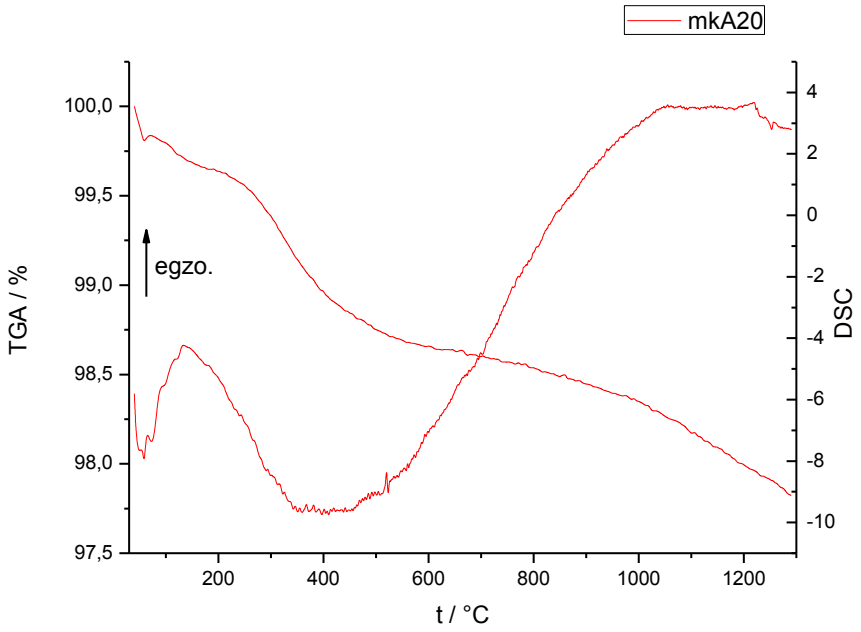


Slika 22. DSC i TGA krivulje uzoraka sgA20 i sgA20m kalciniranih na 300 °C

Što se tiče uzoraka s 20 % Al_2O_3, oba pokazuju vrlo slične TGA krivulje, s istim koracima gubitka mase (slika 22.): gubitak vlage do 200 °C (~ 3 %) i degradacija organskih komponenti 200 – 800 °C (7,88 %). Tek iznad 800 °C počinje kristalizacija, što se poklapa s rezultatima XRD. DSC maksimum na ~830 °C može se pripisati nastajanju nukleusa i početnoj kristalizaciji ZrO_2. U rasponu 800 – 1100 °C dolazi do porasta mase koji se ponovno može pripisati vezivanju kisika u koordinaciju ZrO_2, a zatim slijedi kristalizacija ZrO_2 (maksimum na 1200 °C) popraćena odgovarajućim gubitkom mase (1,51 %). U mljevenom prahu kristalizacija Al_2O_3 je pomaknuta s ~1070 na ~1020 °C. S obzirom na razliku od temperature kristalizacije korunda određene iz difraktograma, ovdje je vjerojatno riječ o kristalizaciji θ-Al_2O_3.

Usporedba DSC i TGA krivulja sušenoga i kalciniranoga sgA20 praška pokazuje slično ponašanje kao i kod sgZY. Gubitak 200 – 500 °C kod sgA20 sušenoga pri 110 °C je 26,94 %, a ukupni gubitak je 41,99 %, u usporedbi sa 12,63 % sgA20 kalciniranog na 300 °C .

4.3.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA

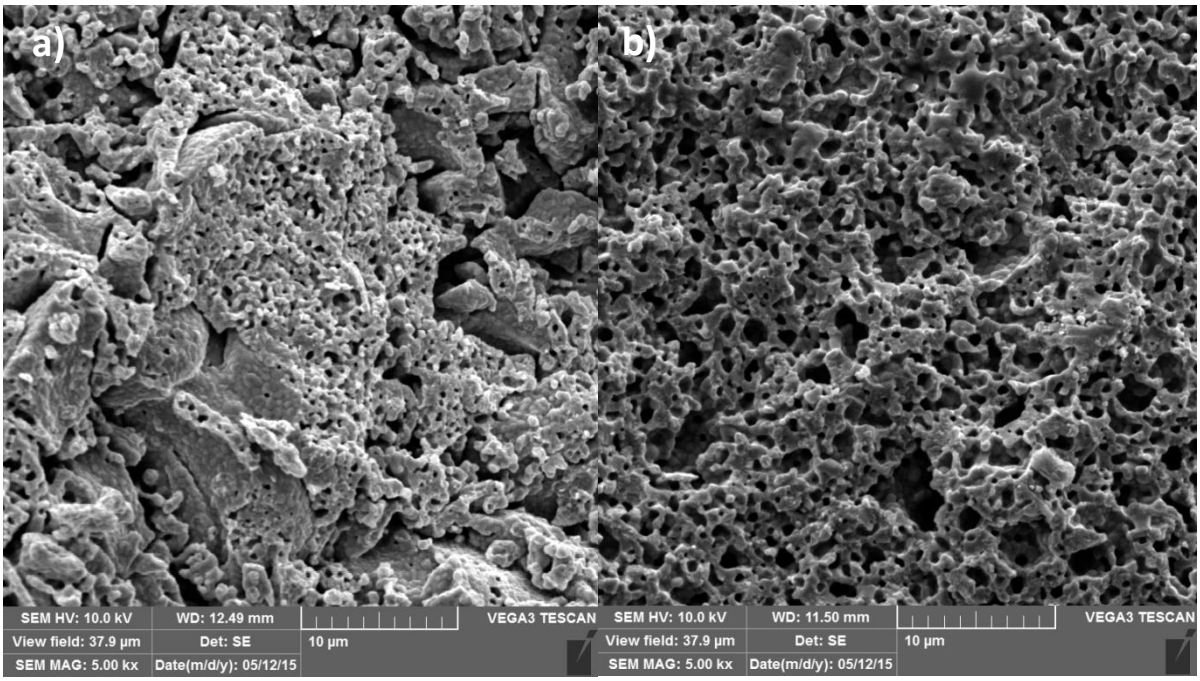


Slika 23. DSC i TGA krivulje uzorka mkA20

Prašci dobiveni mehanokemijski očekivano ne pokazuju neke razlike ovisno o sastavu (nije prikazano). Ukupni gubitak mase je mali (2,18 %, slika 23), ali se odvija kroz cijelo temperaturno područje, tako da uz adsorbiranu vlagu (gubitak < 200 °C) očito ima i drugih hlapivih ili razgradivih nečistoća, vjerojatno nanesenih s površine mlina i kuglica (npr. ostatci sredstva za čišćenje). Maksimum na ~1000 °C posljedica je kristalizacije ZrO_2.

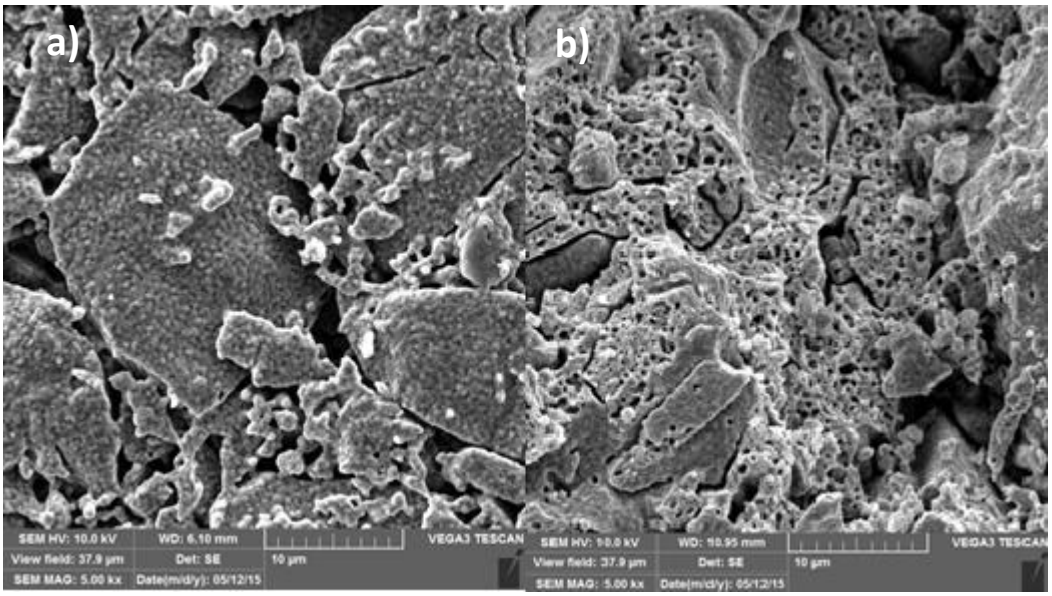
4.4. SEM

4.4.1. SOL-GEL POSTUPAK

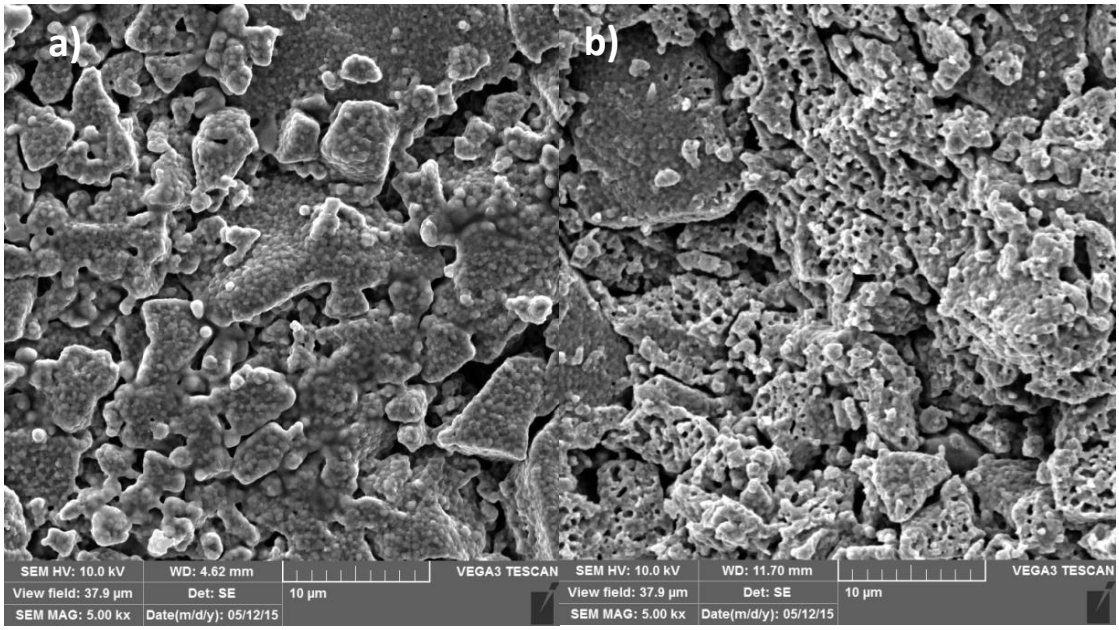


Slika 24. SEM mikrografija lomnih površina tableta a) sgZY, b) sgZYm, povećanje 5000 x

SEM-om su promatrane tablete dobivene iz amorfnog praška i kalcinirane na 1400 °C. Rendgenska analiza (nije pokazano) potvrdila je postojanje istih kristalnih faza kao kod prašaka žarenih na 1200 °C. Na SEM mikrografijama vidi se porozna struktura tableta pripravljenih sol-gel postupkom. Tableta iz mljevenog ZrO_2 praha (slika 24 b) pokazuje poneke pore veličine i do 5 μm, ali većina pora je promjera ispod 1 μm. U slučaju nemljevenoga praha (slika 24 a), struktura je manje homogena i vide se tragovi izvornih čestica različitog oblika. Između tih čestica postoje i krupnije pore (do 10 μm), dok su unutar čestica sitnije pore (< 1 μm).

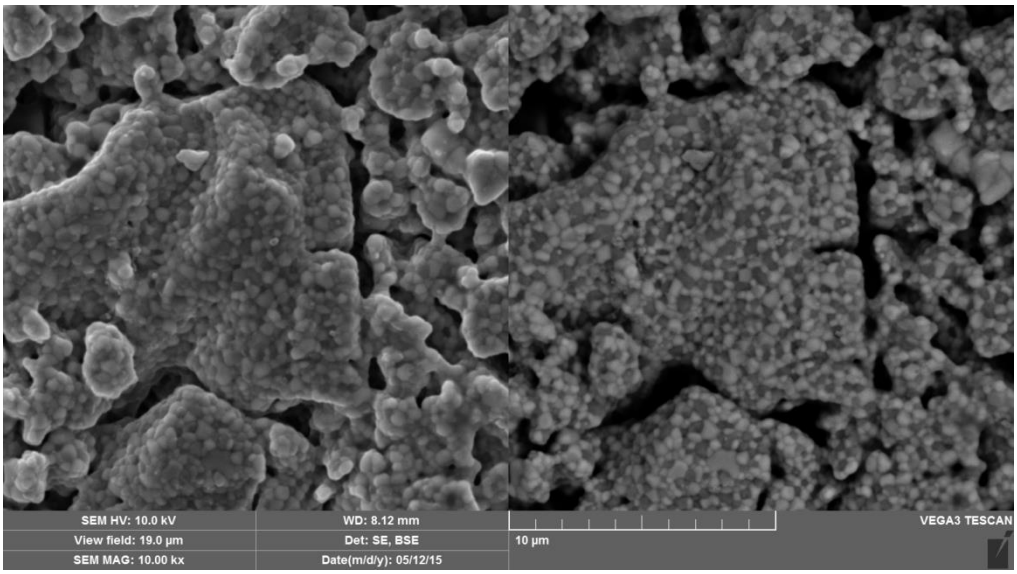


Slika 25. SEM mikrografija tableta sgA20: a) površina tablete, b) lomna površina; povećanje 5000 x



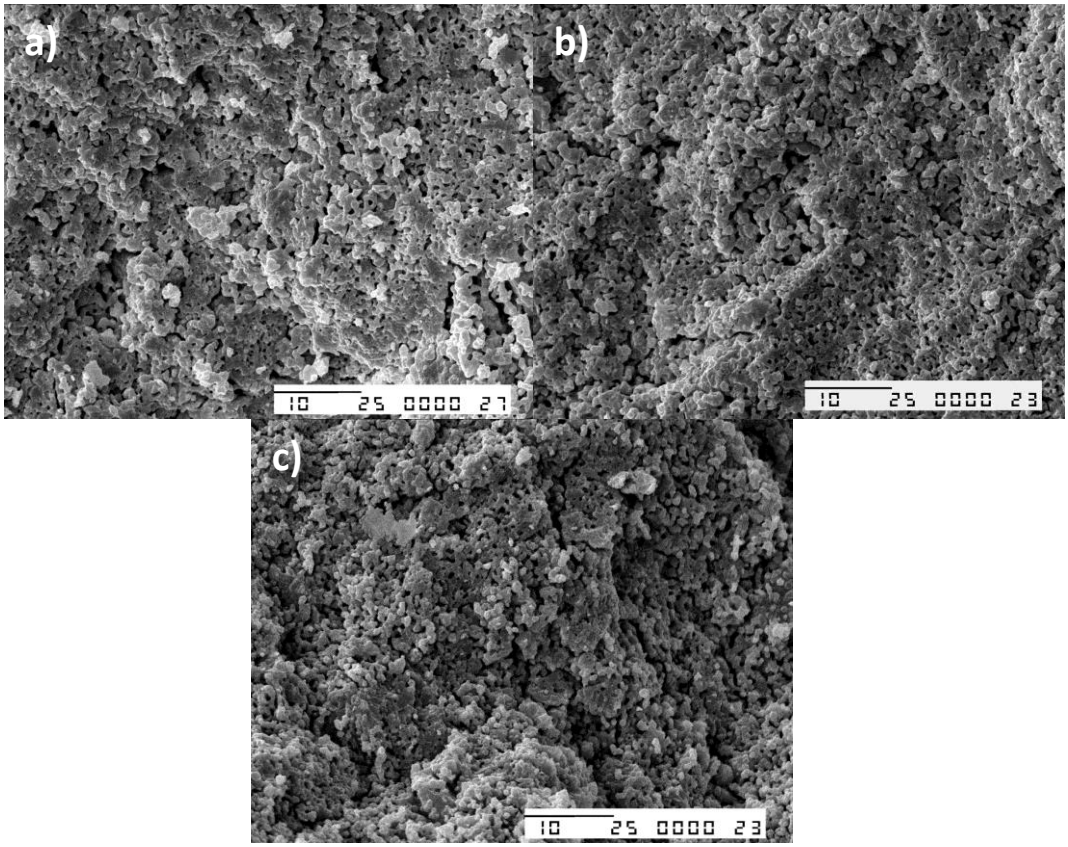
Slika 26. SEM mikrografija tableta sgA20m: a) površina tablete, b) lomna površina; povećanje 5000 x

Dodatak Al_2O_3 rezultira grubljom strukturom čak i nakon mljevenja (slike 25 i 26), ali pore unutar čestica su otprilike istih dimenzija. Snimanjem čestica pod većim povećanjem i uz korištenje BSE detektora (povratno raspršenih elektrona), mogu se vidjeti odvojeni kristaliti ZrO_2 (svjetliji) i Al_2O_3 (slika 27).



Slika 27. SEM mikrografija površine tablete sgA20m; povećanje 10 000 x, lijevo SE (klasična) slika, desno BSE slika

4.4.2. MEHANOKEMIJSKA PRIPREMA



Slika 28. SEM mikrografija lomne površine tablete a) mkA10, b) mkA20, c) mkA30, povećanje 2000 x

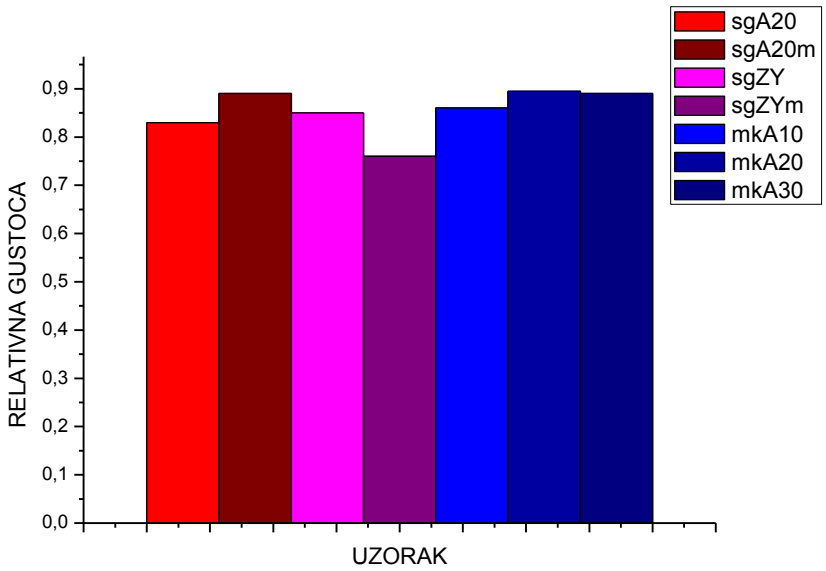
Tablete dobivene mehanokemijskim postupkom (slika 28) također pokazuju poroznu strukturu, iako pora ima manje. Vidljiva je prisutnost većih nepravilnih pora dulje dimenzije ~ 5 μm, ali većinom su prisutne sitnije pore veličine ispod 1 μm. Veličina i raspodjela pora ne ovise znatnije o udjelu Al_2O_3, iako uzorak mkA30 s najvećim udjelom Al_2O_3 ima najgrublju lomnu površinu i pokazuje određene nehomogenosti u presjeku. Zanimljivo je da su vrste pora dosta slične kao kod uzorka dobivenog sol-gel postupkom, iako se kod mehanokemijski dobivenih uzoraka sve pore nalaze isključivo između čestica/kristalita nastalih mljevenjem i morfologija je općenito homogenija.

4.5. ODREĐIVANJE GUSTOĆE

Tablica 4. Rezultati Arhimedovog određivanja gustoće prešanih tableta uzoraka pripremljenih sol-gel postupkom, žarenih na 1400 °C 8h; ρ(voda, 24,25 °C) = 0,99723 g cm^{-3}, osim za sgZYm: ρ(voda, 21,95 °C) = 0,99781 g cm^{-3}

UZORAK	***m*(zrak)/g**	***m*(voda)/g**	**ρ(uzorak)/g cm^{-3}**	**relativna gustoća**
sgA20	0,4422	0,3412	4,36	0,83
sgA20m	0,3152	0,2476	4,65	0,89
sgZY	0,2454	0,1950	4,85	0,85
sgZYm	0,3750	0,2888	4,35	0,76

U tablicama dani su rezultati određivanja gustoće tableta kalciniranih na 1400 °C, iz prašaka dobivenih sol-gel postupkom (tablica 4) i mehanokemijski (tablica 5). Iz teorijskih gustoća (vidi 3.3.5) i eksperimentalno određenih gustoća za naše uzorke, izračunata je relativna gustoća koja je također dana u tablicama, kao omjer eksperimentalno određene i teorijske gustoće. Ne uočava se neka pravilnost u gustoćama (slika 29): za uzorke bez Al_2O_3 veća relativna gustoća je postignuta kod nemljevenog uzorka (sgZY), dok tableta sgZYm ima najnižu relativnu gustoću među svim uzorcima. Mljeveni sol-gel prašak sgA20m daje tablete čija je relativna gustoća sasvim usporediva s onom kod mehanokemijski dobivenih tableta mkA20, dok tableta iz nemljevenog praška ima primjetno nižu relativnu gustoću, najnižu među svim tabletama koje sadrže Al_2O_3. Dakle, mljevenje praška daje suprotne učinke kod sol-gel prašaka sa i bez Al_2O_3. Što se udjela Al_2O_3 tiče, jedino mkA10 znatnije odskače, s nešto nižom relativnom gustoćom u usporedbi s ostalim mehanokemijski dobivenim uzorcima.



Slika 29. Usporedba relativne gustoće svih ispitivanih uzoraka

Tablica 5. Rezultati Arhimedovog određivanja gustoće prešanih tableta uzoraka pripremljenih mehanokemijskim postupkom, žarenih na 1400 °C 8h; ρ(voda, 22,15 °C) = 0,99777 g cm^{-3}

UZORAK	***m*(zrak)/g**	***m*(voda)/g**	**ρ(uzorak)/g cm^{-3}**	**relativna gustoća**
mkA10	0,4822	0,3805	4,73	0,87
mkA10	0,4487	0,3536	4,70	0,85
mkA20	0,4826	0,3797	4,68	0,89
mkA20	0,4808	0,3770	4,62	0,90
mkA30	0,4790	0,3727	4,49	0,89
mkA30	0,4813	0,3749	4,51	0,89

5. ZAKLJUČAK

Uspješno su pripravljeni uzorci stabilizirane cirkonij-oksidne keramike s 10 % Y_2O_3 sol-gel postupkom, te miješanje stabilizirane ZrO_2-Al_2O_3 keramike s različitim udjelima Al_2O_3 sol-gel postupkom i mehanokemijski.

Kristalizacija stabiliziranog ZrO_2 i Al_2O_3 teče nezavisno, ali prisutnost Al_2O_3 odgađa početak kristalizacije ZrO_2. Konačne faze u svim slučajevima su tetragonski ZrO_2 te korund, koje kristaliziraju do 1200 °C.

Mljevenje utječe na kristalizaciju sol-gel prašaka, tako da uz glavnu t-ZrO_2 fazu nastaje i mali udio m-ZrO_2 faze, dok korund kristalizira ranije. Mljevenjem u prethodno amorfnom sol-gel prašku nastaju kristaliti t-ZrO_2 koji služe kao nukleusi za dalju kristalizaciju, a kristalizacija se pomiče prema nižim temperaturama.

Mehanokemijska priprema ne uspijeva potpuno amorfizirati početni kristalni prašak, pa kalciniranjem kristalizira nešto znatniji dio m-ZrO_2 faze. Različiti udjeli Al_2O_3 ne utječu na kristalizacijsko ponašanje ovih prašaka.

Svi uzorci su porozni, s dijelom pora veličine oko 5 μm, dok je većina pora manja od 1 μm. Relativna gustoća uzoraka dobivenih mehanokemijski i sol-gel postupkom uz naknadno mljevenje slična je, iako je morfologija homogenija kod mehanokemijskih uzoraka.

Možemo zaključiti da su oba postupka prikladna za dobivanje ZrO_2-Al_2O_3 keramike, s time da je prednost sol-gel postupka veća čistoća i lakše dobivanje čiste t-ZrO_2 faze, dok se mehanokemijski dobiva keramika homogenije morfologije. Mljevenjem sol-gel prašaka prije dobivanja keramike povećava se homogenost, ali smanjuje čistoća konačno dobivenih faza.

6. LITERATURA

1. J. G. P. Binner, *Advanced ceramic processing and technology*, Vol.1, Noyes Publications, Park Ridge NJ, SAD, 1990., str. 100 – 102
2. M.C. Silva, G. Trolliard, O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dauger, A. Lecomte, B. Frit, *Early stages of crystallization in gel derived ZrO_2 precursors*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 1997., 419–424
3. L. V. Morozova, A. E. Lapshin; *Preparation of porous nanoceramic materials based on partially stabilized zirconia*, Glass Physics and Chemistry, 35(3), 2009., 320–326
4. S. Jaenicke, G. K. Chuah, V. Raju, Y. T. Nie, *Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia*, Catalysis Surveys from Asia 12, 2008., 153-169
5. S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, J. Requena, J. S. Moya, R. Torrecillas, L. A. Díaz, *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants*, Journal of the European Ceramic Society 23, 2003., 2975–2982
6. M. Sakoman, *Mehanizam erozijskog trošenja kompozitne keramike na bazi Al_2O_3-ZrO_2 oblikovane lijevanjem suspenzije*, rad za Rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
7. A. Dambreville, M. Philippe, A. Ray, *Zirconia ceramics or "by night, all cats are grey"*, Maîtrise Orthopédique 78, 1999., 1-11
8. I. I. Štefanić, S. Musić, G. Štefanić, A. Gajović, *Thermal behavior of ZrO_2 precursors obtained by sol–gel processing*, Journal of Molecular Structure 480–481, 1999., 621–625
9. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramirez, *Characterization of Al_2O_3-ZrO_2, mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method*, Microporous and Mesoporous Materials 20, 1998., 293-306
10. Y. Ai, X. Xie, W. He, B. Liang, Y. Fan; *Microstructure and properties of $Al_2O_{3(n)}$/ZrO_2 dental ceramics prepared by two-step microwave sintering*, Materials and Design 65, 2015., 1021–1027
11. S. W. Kim, S. L. Cockcroft, K. A. Khalil, K. Ogi, *Sintering behavior of ultra-fine Al_2O_3–(ZrO_2 + X mol% Y_2O_3) ceramics by high-frequency induction heating*, Materials Science and Engineering A 527, 2010., 4926 –4931

12. F. Kern, R. Gadow, *Alumina toughened zirconia from yttria coated powders*, Journal of the European Ceramic Society 32, 2012., 3911–3918
13. S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, V. Zelizko, *The effect of alumina addition on the conductivity, microstructure and mechanical strength of zirconia - yttria electrolytes*, Ionics 4, 1998., 25-32
14. M. Jakovac, Z. Kralj, *Cirkonij oksidna keramika u fiksnoj protetici*, Nastavna i stručna sonda, 12(22), 2011., 64-69
15. H. L. Calambás Pulgarin, M. P. Albano, *Sintering, microstructure and hardness of different alumina–zirconia composites*, Ceramics International 40, 2014., 5289– 5298
16. Y.-Q. Zhao, J. Li, J.-C. Zhang, Y.-M. Liao, J.-J. Lu, W. Li, *Shear bond strengths between alumina-toughened zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to aging*, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 5, 2012., 402-405
17. http://www.tohoct.com/, 24.6.2015.
18. Z. Turk, *Sol-gel sinteza aluminijeva oksida*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
19. M. Z.-C. Hu, J. T. Zielke, C. H. Byers, J. S. Lin, M. T. Harris, *Probing the early-stage/rapid processes in hydrolysis and condensation of metal alkoxides*, Journal of Materials Science 35, 2000., 1957–1971
20. J. Macan, *Kompozitni materijali*, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 69.
21. Z. H. Loh, A. K. Samanta, P. W. S. Heng, *Overview of milling techniques for improving the solubility of poorly water-soluble drugs*, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences 10, 2015., 255-274
22. Operating instructions: Planetary Mono Mill "pulverisette 6", Fritsch GmbH - manufacturers of Laboratory instruments, Idar-Oberstein, Germany, 2000.
23. L. Takacs, *Self-sustaining reactions induced by ball milling*, Progress in Materials Science 47, 2002., 355–414
24. T. Stolar, S. Lukin, *Mehanokemijska sinteza poroznih metaloorganskih mreža*, rad za Rektorovu nagradu, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
25. J. D. Lin, J. G. Duh, *The use of X-ray line profile analysis in the tetragonal to monoclinic phase transformation of ball milled, as-sintered and thermally aged zirconia*, Journal of Materials Science 32(18), 1997., 4901-4908

26. M. Yoshimura, S.-T. Oh, M. Sando, K. Niihara, *Crystallization and microstructural characterization of ZrO_2 (3 mol% Y_2O_3) nano-sized powders with various Al_2O_3 contents*, Journal of Alloys and Compounds 290, 1999., 284.-289

7. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 7. travnja 1991. godine u Karlovcu. 2009. godine upisala sam preddiplomski Sveučilišni studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Preddiplomski studij završila sam 2013. godine obranom završnog rada na temu: „Sušenje suspenzija u sušioniku s raspršivanjem“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander, s kojim sam 2014. godine sudjelovala i na X. Susretu mladih kemijskih inženjera u Zagrebu. Iste godine upisujem i diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.