

Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp yttria và nhiệt độ thiêu kết lên cấu trúc và tính chất cơ học của sứ zirconia

- Nguyễn Bá Ngọc Linh
- Hoàng Văn Dũng
- Trần Thị Thanh Vân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Nhận bài ngày 25 tháng 03 năm 2016, đăng bài ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với nung kết khối để chế tạo sứ zirconia (ZrO_2) pha tạp chất ổn định yttria (Y_2O_3). Phổ Raman và nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy khi hàm lượng tạp yttria tăng thì tỉ lệ giữa pha monoclinic và tetragonal giảm. Giá trị

Từ khóa: sứ zirconia, pha tetragonal, sự già hóa, độ cứng

ngưỡng của yttrium khoảng 0,5 % wt, mẫu sứ có độ cứng lớn nhất (khoảng 14,5 GPa) và kích thước hạt $\sim 0,2-0,5 \mu m$. Kết quả đánh giá sự già hóa cho thấy sự già hóa chỉ xảy ra sau 5 h đầu tiên khi mẫu tiếp xúc với hơi nước (ở 134 °C, 2 bar) và sau đó hầu như thay đổi không đáng kể.

MỞ ĐẦU

Zirconia có nhiều đặc tính nổi bật như có màu trắng đục, không chỉ có độ bền kéo cao, độ cứng cao, kháng ăn mòn tốt mà còn là một vật liệu tương thích sinh học [1], vì vậy nó được sử dụng nhiều trong y học đặc biệt là trong nha khoa. Về cấu trúc zirconia tồn tại ở ba pha: monoclinic, tetragonal và cubic. Ở khoảng nhiệt độ phòng và 1170 °C, zirconia tồn tại ở cấu trúc monoclinic. Với nhiệt độ từ 1170 °C đến 2370 °C zirconia có cấu trúc tetragonal, trong khi đó pha cubic được hình thành tại nhiệt độ trên 2370 °C. Sau khi gia công và tùy thuộc vào quá trình hạ nhiệt, pha tetragonal chuyển thành pha monoclinic ở khoảng 970 °C. Hệ quả của quá trình chuyển pha này là sự giãn nở về thể tích khoảng 3–5 % chính điều này tạo ra các vết nứt và gãy trong ceramic [2]. Quá trình chuyển pha từ monoclinic sang tetragonal xảy ra ở nhiệt độ ~ 1170 °C, trong khi quá trình chuyển pha ngược lại từ tetragonal sang monoclinic xảy ra trong suốt quá trình hạ nhiệt ở khoảng nhiệt độ giữa 850 °C và 1000 °C phụ thuộc vào năng lượng biến dạng. Vì

vậy, việc tạo ra zirconia pha tetragonal ở nhiệt độ phòng hầu như không thể thực hiện được. Để cải thiện vấn đề này một số oxide như yttria (Y_2O_3) [3], ceria (CeO_2) [4], magnesium oxide (MgO) [5]... được pha vào zirconia nhằm duy trì cấu trúc tetragonal tồn tại ở nhiệt độ phòng sau khi thiêu kết [6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng yttria và nhiệt độ thiêu kết lên cấu trúc cũng như tính chất cơ lý của sứ zirconia ổn định bằng cách pha tạp yttria.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Quy trình chế tạo

Quy trình chế tạo sứ Y-Z gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: Chế tạo bột ZrO_2/Y_2O_3 bằng phương pháp đồng kết tủa. Đầu tiên, $ZrCl_4$ được hòa tan trong nước cất 2 lần và khuấy từ bằng máy Hotplate Stirrer ở nhiệt độ phòng tạo dung dịch trong suốt. Sau đó, một lượng $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ với phần trăm khối lượng từ 5 đến 15 %wt được thêm vào dung dịch và tiếp tục khuấy từ để muối nitrate

tan hoàn toàn. Tiếp theo, cho NH_3 (tỉ lệ $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ là 1:1) vào hỗn hợp trên cho đến khi pH của dung dịch bằng 9. Ly tâm dung dịch thu được kết tủa có màu trắng đục. Lấy phần kết tủa cho vào tủ sấy và sấy ở $65\text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 ngày. Tiến hành nung mẫu bột ở nhiệt độ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ với tốc độ nâng nhiệt là $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{giờ}$ và ủ trong vòng 1 giờ bằng lò nung VKM 1400.

Giai đoạn 2: Mẫu bột được nghiền, rây và ép thành khối với lực ép 37,5 tấn và thiêu kết ở 1200

$^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{giờ}$ và ủ trong 3 giờ. Kết quả thu được các mẫu khối có dạng đĩa tròn có màu trắng đục với đường kính 12 mm và dày 1,3 mm. Các mẫu với thành phần khác nhau được ký hiệu như trong Bảng 1. Ngoài ra, để thực hiện phép đo độ bền uốn của vật liệu yêu cầu mẫu phải có kích thước lớn do đó một vài mẫu khối có đường kính 90 mm và bề dày 1,8 mm cũng được chế tạo (được ký hiệu 10Y-ZF).

Bảng 1. Ký hiệu các mẫu khối

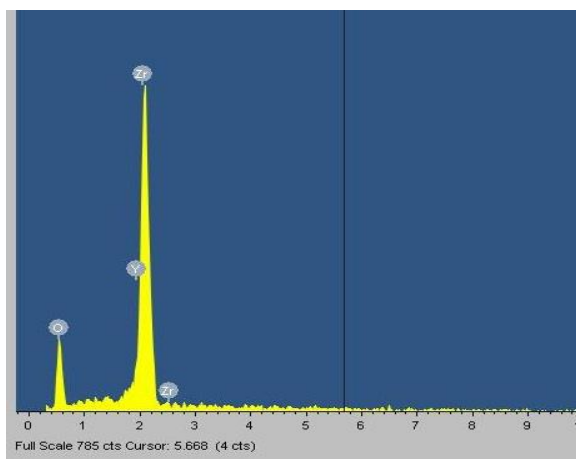
Tên mẫu	Tỉ lệ %wt $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ZrCl}_4$
5Y-Z	5 : 95
8Y-Z	8 : 92
10Y-Z	10 : 90
12Y-Z	12 : 88
15Y-Z	15 : 85

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc tính cấu trúc của vật liệu

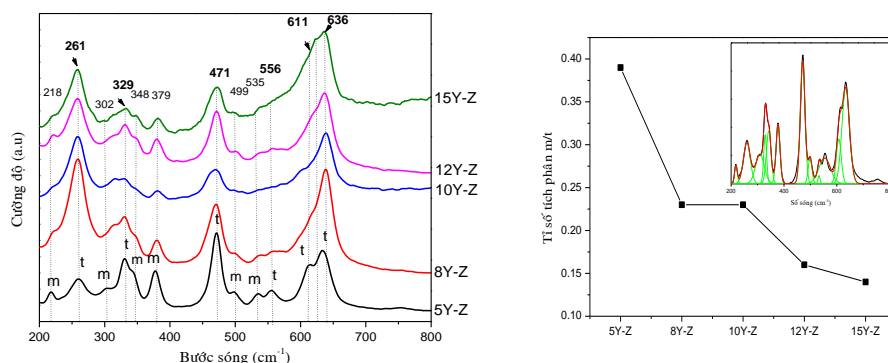
Nhằm xác định thành phần và độ tinh khiết của mẫu, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả đo phổ EDX ở các vị trí khác nhau cho thấy mẫu 10 Y-Z nung ở $1400\text{ }^\circ\text{C}$ hoàn

toàn tinh khiết, ngoài Zr, Y và O không có các nguyên tố tạp chất khác trong mẫu. Điểm đáng lưu ý ở đây là mặc dù hàm lượng tiền chất $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sử dụng là 10 %wt so với ZrCl_4 nhưng thành phần phần trăm của nguyên tố Y trong mẫu sứ chỉ chiếm khoảng 0,5 % wt.



Hình 1. Phổ EDX của mẫu sứ 10 Y-Z được nung ở $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Chúng tôi sử dụng phương pháp phổ Raman, nhiễu xạ tia X (XRD) và SEM để nghiên cứu cấu trúc của mẫu sứ đã chế tạo được. Hình 2A trình bày phổ Raman của các mẫu khối được nung ở nhiệt độ 1200 °C.



Hình 2. (A) Phổ Raman của các mẫu Y-Z với các hàm lượng pha tạp khác nhau nung ở 1200 °C. (B) Tỉ số tích phân cường độ giữa các đỉnh của pha monoclinic và tetragonal. Hình nhỏ: Đường cong phổ thực nghiệm và đường fit phổ của mẫu 5Y-Z

Trên phổ của 5 mẫu đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho pha tetragonal tại số sóng 261, 329, 471, 556, 611, 636 cm^{-1} và các đỉnh đặc trưng của pha monoclinic ở các vị trí 218, 302, 348, 379, 499, 535 cm^{-1} . Kết quả tính tỉ số tích phân giữa các đỉnh của pha monoclinic và tetragonal theo nồng độ yttria được thể hiện ở hình 2B. Dữ liệu cho thấy khi hàm lượng tạp tăng từ 5 % đến 8 % wt, tỉ số này giảm đáng kể và hầu như không thay đổi trong khoảng

nồng độ 8 và 10 %, sau đó tiếp tục giảm nhẹ. Điều này cho thấy tỉ lệ giữa pha monoclinic và tetragonal (t/m) có thể được điều khiển bằng cách thay đổi hàm lượng tạp yttria.

Để định lượng tỉ số t/m, chúng tôi sử dụng dữ liệu XRD kết hợp với phương trình Garvie và Nicholson [7]. Ở đây, tỉ lệ pha được tính bằng cách sử dụng tích phân đỉnh (111) của pha tetragonal và các đỉnh (111) và $(11\bar{1})$ của pha monoclinic:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)}$$

Trong đó:

X_m là phần trăm monoclinic.

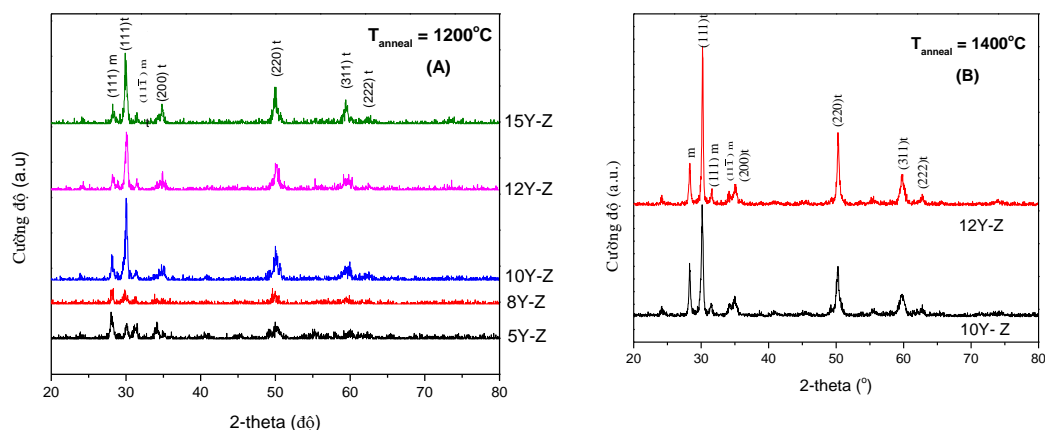
$I_m(111\bar{1})$ là diện tích đỉnh thứ nhất của pha monoclinic.

$I_m(111)$ là diện tích đỉnh thứ hai của pha monoclinic.

$I_t(111)$ là diện tích đỉnh của pha tetragonal.

Hình 3 là giản đồ XRD của mẫu khối được nung ở 1200 °C và 1400 °C với các hàm lượng yttria khác nhau. Ở đây, chỉ có sự xuất hiện các đỉnh ứng với mặt mạng $(11\bar{1})$, (111) của pha

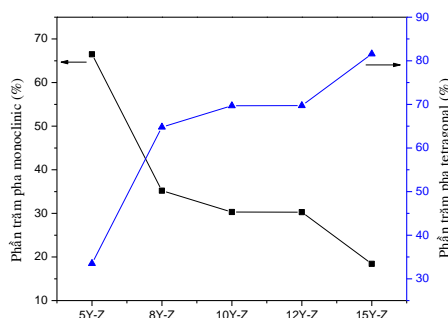
monoclinic và các mặt mạng (111), (200), (220), (311), (222) của pha tetragonal. Điều này chứng tỏ trong mẫu không hình thành pha tinh thể trung gian hay của Y_2O_3 .



Hình 3. Giải đồ XRD của mẫu sứ zirconia (ZrO_2) với hàm lượng tạp yttria khác nhau được nung 1200 °C (A) và 1400 °C (B)

So sánh giữa mẫu 5Y-Z và 8Y-Z trong Hình 3 nhận thấy cường độ các đỉnh đặc trưng của pha tetragonal khá thấp và các đỉnh này trở nên chiếm ưu thế trong các mẫu có hàm lượng yttria cao. Hình 4 biểu diễn tỉ lệ pha trong các mẫu đã chế tạo. Kết quả cho thấy hàm lượng tạp càng nhiều thì pha monoclinic càng giảm và pha tetragonal tăng. Pha tetragonal của mẫu pha tạp 5 % đến 8 % tăng mạnh từ 33,5 % đến 64,8 % và khi nồng độ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ tăng trong khoảng 10 % và 15 % thì tốc độ tăng chậm hơn (69,7 % đến 81,5 %). Kết quả này cho thấy có một giá trị ngưỡng của nồng độ tạp ảnh hưởng đến tỉ lệ giữa pha tetragonal và monoclinic và trong quá trình thiêu kết sự có mặt

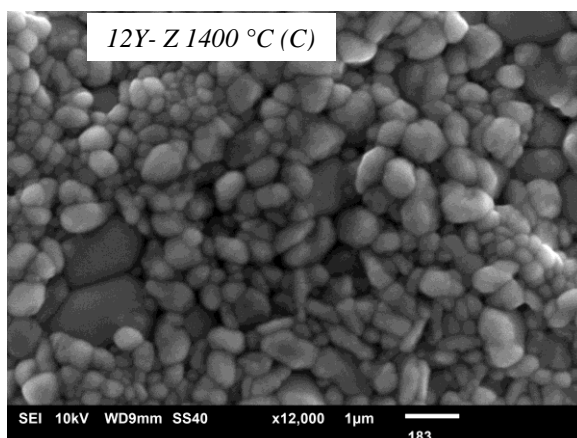
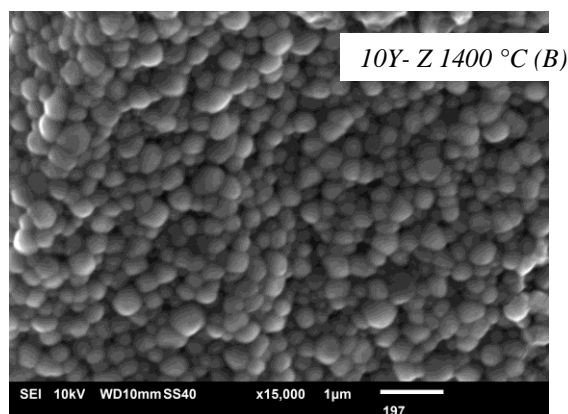
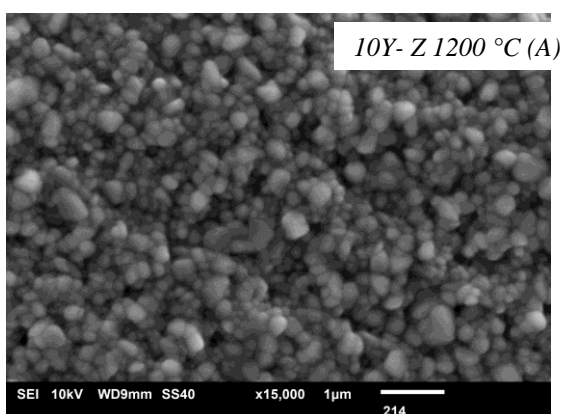
của yttria đã hạn chế sự chuyển từ pha tetragonal pha monoclinic khi nhiệt độ mẫu giảm đến nhiệt độ phòng [8]. Vai trò ổn định pha tetragonal bằng các ion yttrium làm giảm tình trạng quá tải oxygen xung quanh ion zirconium và do đó làm giảm năng lượng biến dạng liên kết với oxygen. Số lượng pha tetragonal tăng khi tăng hàm lượng tạp chứng tỏ rằng yttria khuếch tán nhiều và nhanh vào zirconia [9]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những kết quả nhận được từ phổ Raman. Đối với các mẫu được thiêu kết ở 1400 °C cũng nhận được kết quả tương tự, nghĩa là hàm lượng yttria cao hơn thì phần trăm pha monoclinic thấp hơn.



Hình 4. Tỉ lệ pha monoclinic và tetragonal của các mẫu với hàm lượng tạp yttria khác nhau được nung ở 1200 °C

Chúng tôi cũng tiến hành đo SEM để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và hàm lượng yttria lên cấu trúc của sứ Y-Z. Kết quả đo SEM thể hiện ở Hình 5 cho thấy đối với mẫu 10Y-Z được nung ở 1200 °C kích thước các hạt khoảng 0,1-0,2 μm và phân bố đồng nhất. Tuy nhiên, vẫn còn tồn tại các lỗ xốp giữa các hạt với nhau. Khi mẫu được nung ở nhiệt độ cao hơn (1400 °C) thì kích thước

các hạt tăng (khoảng 0,2-0,5 μm), biên hạt rõ ràng, các hạt phân bố đồng nhất và không còn các lỗ xốp. Riêng mẫu 12Y-Z nung ở 1400 °C xuất hiện các hạt có kích thước lớn hơn 1 μm, kích thước và hình dạng hạt không đồng nhất làm cho cấu trúc mẫu không còn tính liên tục. Từ kết quả nhận được ở trên có thể dự đoán rằng tính chất cơ lý của mẫu sứ 10 Y-Z là tốt nhất.

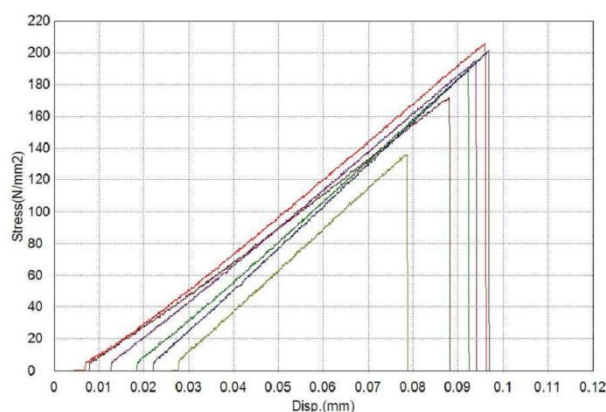


Hình 5. Ảnh SEM của mẫu A) 10Y-Z 1200 °C, B) 10Y-Z 1400 °C, C) 12Y-Z 1400 °C

Độ bền uốn và độ cứng

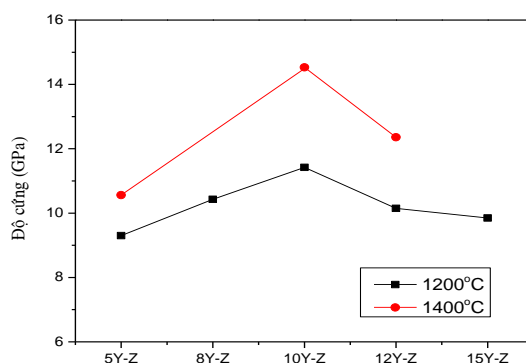
Chúng tôi tiến hành khảo sát độ bền uốn của mẫu 10Y-ZF bằng phương pháp ba điểm uốn. Độ cứng của mẫu này khoảng 8 GPa. Dựa theo tiêu chuẩn đo độ bền uốn ASTM C1161[10] mẫu được

gia công khối thành các thanh nhỏ theo tiêu chuẩn A (mm =2 x 1,5 x 25). Giá trị độ bền uốn trung bình của mẫu là 192,5 MPa.



Hình 6. Độ bền uốn của mẫu 10Y-Z FS

Ngoài ra, chúng tôi cũng tiến hành đo độ cứng Vickers của các mẫu bằng hệ Vickers hardness tester VHT 2. Kết quả đo độ cứng theo nồng độ yttria và nhiệt độ nung được thể hiện ở Hình 7.



Hình 7. Độ cứng của các mẫu Y-Z được nung ở 1200 °C và 1400 °C.

Kết quả cho thấy độ cứng của mẫu lúc đầu tăng theo nồng độ tạp yttria và đạt giá trị cực đại khi nồng độ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ là 10 %wt, sau đó giảm dần. Theo lí thuyết thì zirconia khi có cấu trúc cubic và tetragonal sẽ có độ bền cơ học đẳng tính theo các phương cao hơn so với cấu trúc tinh thể monoclinic. Khi hàm lượng tạp tăng từ 5 % đến 10 %wt thì tỉ lệ pha t/m tăng, do đó độ cứng của vật liệu sứ tăng. Với các mẫu có nồng độ tạp cao hơn (>10 %) mặc dù tỉ lệ t/m cũng tăng nhưng do sự hình thành của các hạt có kích thước lớn và hình dạng hạt không đồng nhất dẫn đến phá vỡ tính liên tục của cấu trúc (như trong kết quả đo SEM), chính

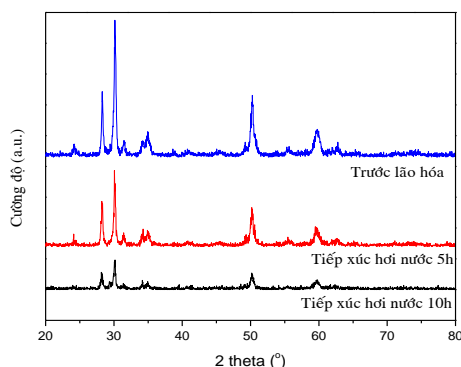
điều này làm cho độ cứng của vật liệu giảm. Hơn nữa, khi mẫu được thiêu kết ở 1400 °C các lỗ xốp không còn, mật độ của sứ tăng lên do đó độ cứng của mẫu cũng tăng và đạt giá trị cao nhất ở nồng độ tạp 10 % wt, sau đó giảm dần. Độ cứng của mẫu 10Y-Z lớn nhất và có giá trị 14,53 GPa.

Khảo sát khả năng già hóa của sứ

Để khảo sát sự già hóa của zirconia chúng tôi thực hiện già hóa nhân tạo nhờ nồi hấp [11]. Nồi hấp hoạt động ở áp suất 2 bar tại 134 °C trong 5 giờ (theo tiêu chuẩn ISO 13356:2008) tương đương với khoảng thời gian 15-20 năm của sự già hóa tự nhiên.

Trên cơ sở này, chúng tôi tiến hành khảo sát sự già hóa của mẫu 10Y-Z (thiêu kết ở 1400 °C) trong khoảng thời gian 5 giờ và 10 giờ. Sau khi thực hiện

quá trình già hóa, tiến hành phân tích XRD và SEM. Kết quả phân tích XRD được thể hiện ở Hình 8.

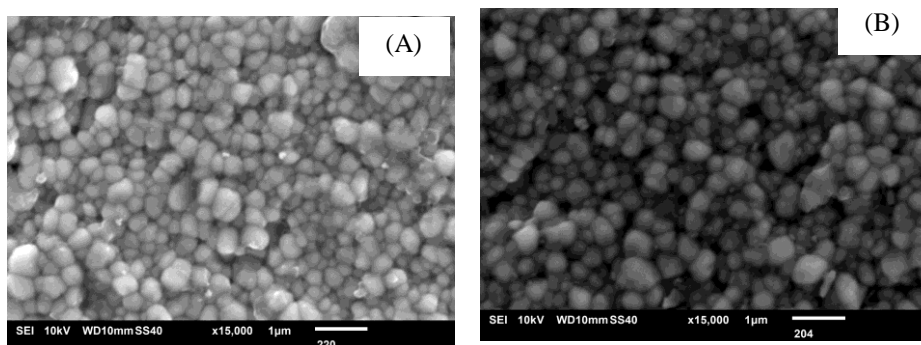


Hình 8. Giảm độ XRD của mẫu trước và sau quá trình lão hóa 5 giờ và 10 giờ

Sau quá trình già hóa 5 giờ trong môi trường hơi nước, vị trí các đỉnh nhiễu xạ vẫn giữ nguyên và không xuất hiện của đỉnh mới, nhưng cường độ tương đối của đỉnh (111) đặc trưng cho pha tetragonal giảm. Kết quả tính toán cho thấy sau khi già hóa 5 giờ trong môi trường hơi nước 134 °C, áp suất 2 bar, phần trăm của pha monoclinic tăng từ 33,5 lên 42,5 %.

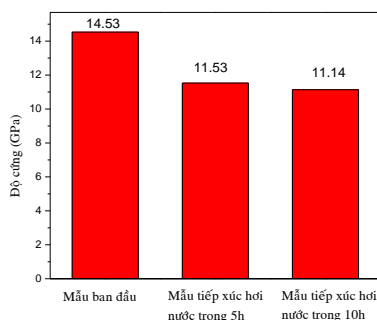
Quá trình chuyển pha từ t→m dẫn đến tạo ra ứng suất, lúc đầu là ở bề mặt vật liệu nơi tiếp xúc với hơi nước do đó sẽ tạo ra các vết nứt vi mô ở bề mặt vật liệu, sau đó sẽ lan truyền đến bên trong

mẫu do thể tích tinh thể của pha monoclinic lớn hơn pha tetragonal 3-5 %. So sánh ảnh SEM của các mẫu vật liệu ceramic 10Y-Z trước và sau khi thử nghiệm 5 giờ và 10 giờ không thấy vết nứt vi mô, mà chỉ có các mảnh vỡ nhỏ trên bề mặt mẫu. Điều này cho thấy chỉ một phần nhỏ của pha monoclinic chuyển sang pha tetragonal nên không tạo ra ứng suất đủ lớn để gây ra các vết nứt. Cấu trúc của sứ sau khi già hóa 5 giờ và 10 giờ hầu như không khác nhau. Kết quả này hoàn toàn phù hợp dữ liệu XRD ở Hình 8.



Hình 9. Ảnh SEM của mẫu sứ 10 Y-Z sau khi tiếp xúc với hơi nước 5 giờ (A) và 10 giờ (B).

Do sự chuyển pha $t \rightarrow m$ chỉ xảy ra nhanh trong 5 giờ đầu tiên tiếp xúc với hơi nước và sau đó hầu như không thay đổi, điều này làm cho độ cứng của sứ giảm từ 14,53 GPa xuống 11,53 GPa sau 5 giờ già hóa nhân tạo và sau đó giảm không đáng kể (Hình 10).



Hình 10. Độ cứng của mẫu 10 Y-Z sau khi thực hiện quá trình già hóa nhân tạo

KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp đồng kết tủa và nung kết khối, chúng tôi đã chế tạo thành công sứ zirconia pha tạp yttria có màu trắng đục và không thấm nước. Mặc dù trong mẫu vẫn tồn tại pha monoclinic (~28 %) nhưng độ cứng của sứ vẫn đạt giá trị lớn (~14,5 GPa). Giá trị này bằng với độ cứng của các sứ hiện đang sử dụng trong nha khoa như Lava, Procera... Kết quả phân tích cho thấy độ cứng của sứ không những chịu sự ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết, hàm lượng yttrium mà còn phụ thuộc vào kích thước hạt. Giá trị ngưỡng của

yttrium để mẫu đạt độ cứng cao nhất là 0,5 % wt. Kết quả khảo sát sự già hóa cho thấy độ bền của mẫu ứng với thời gian thực tế khoảng 30 năm. Các kết quả bước đầu cho thấy đây là vật liệu triển vọng có thể ứng dụng vào nha khoa.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP.HCM (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2015-18-18. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng Thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

Investigating the effect of yttria contents on the structure and mechanical properties of zirconia ceramics

- **Nguyen Ba Ngọc Linh**
- **Hoang Van Dung**
- **Tran Thi Thanh Van**

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, the co-precipitation method and annealing process were used to prepare the yttria stabilized zirconia ceramics. Data of Raman and

XRD showed that an increase of yttria doping leads to an decrease of the ratio between monoclinic and tetragonal phases. However, it

existed a critical concentration of yttrium at which the highest value of hardness was about 14.5 GPa and grain sizes of 0.2–0.5 μm . An investigation of

low temperature degradation indicated that the aging process only occurred in the first 5 hours and then virtually negligible changes.

Keywords: zirconia ceramics, tetragonal phase, degradation, hardness

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. E.S. Elshazly, S.M. El-Hout, M.E.S. Ali, Yttria Tetragonal Zirconia biomaterials: Kinetic investigation, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27, 4, 332–337 (2011).
- [2]. C. Ângela, M. Volpato, L. Gustavo, D.A. Garbelotto, M.C. Fredel, F. Bondioli, R. Emilia, Application of zirconia in dentistry, biological, mechanical and optical considerations, *InTech* (2011).
- [3]. C. Viuzzi, A. Deboni, J.Z. Ferreira, J.P. Bonino, F. Ansart, Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production, *Solid State Sciences*, 8, 9 1023–1028 (2006).
- [4]. L.V. Morozova, A.E. Lapshin, V.B. Glushkova, Preparation and properties of a ceramic in the $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ system, *Refractories and Industrial Ceramics*, 43, 5, 179–180 (2002).
- [5]. I. Denry, J. R. Kelly, State of the art of zirconia for dental applications, *Dent. Mater.*, 24, 3, 299–307 (2008).
- [6]. P. Pittayachawan, Comparative study of physical properties of zirconia based dental ceramics, Thesis for the degree of PhD., University College London (2008).
- [7]. E.S. Elshazly, S.M. El-Hout, M.E.S. Ali, Yttria Tetragonal Zirconia Biomaterials: Kinetic Investigation, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27, 4, 332–337 (2011).
- [8]. C.W. Kuo, Y.H. Shen, I.M. Hung, S.B. Wen, H.E. Lee, M.C. Wang, Effect of Y_2O_3 addition on the crystal growth and sintering behavior of YSZ nanopowders prepared by a sol–gel process, *J. Alloys Compd.*, 472, 1–2, 186–193 (2009).
- [9]. J. Judes, V. Kamaraj, Preparation and characterization of yttria stabilized zirconia minispheres by the sol-gel drop generation method, *Matt. Sci. Poland*, 27, 2, 407–415 (2009).
- [10]. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient., ASTM C1161-13
- [11]. T.J. Lucas, N.C. Lawson, G.M. Janowski, J.O. Burgess, Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia, *Dental Materials*, 31,12, 1487–92 (2015).