



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Itrio oksidu stabilizuoto tetragoninio cirkonio oksido (Y-TZP)
formavimas 3D spausdinimo būdu ir struktūriniai tyrimai**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Simona Raugalaitė

Projekto autorė

doc. Brigita Abakevičienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Itrio oksidu stabilizuoto tetragoninio cirkonio oksido (Y-TZP) formavimas 3D spausdinimo būdu ir struktūriniai tyrimai

Baigiamasis magistro studijų projektas

Medžiagų mokslas (6211FX009)

Simona Raugalaitė

Projekto autorė

doc. Brigita Abakevičienė

Vadovė

doc. Linas Puodžiukynas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Simona Raugalaitė

Itrio oksidu stabilizuoto tetragoninio cirkonio oksido (Y-TZP) formavimas 3D spausdinimo būdu ir struktūriniai tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Simona Raugalaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Raugalaitė, Simona. Itrio oksidu stabilizuoto tetragoninio cirkonio oksido (Y-TZP) formavimas 3D spausdinimo būdu ir struktūriniai tyrimai. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė doc. Brigita Abakevičienė; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Technologijų mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (Y-TZP), 3D spausdinimas, hidroterminė degradacija, smėliavimas, poliravimas.

Kaunas, 2021. 49 p.

Santrauka

Itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (Y-TZP) pasižymi geromis mechaninėmis ir biologinėmis savybėmis, dėl kurių Y-TZP yra patrauklus medicinos prietaisų gamybai. Nepaisant to, medžiagai būdinga degradacija drėgnoje aplinkoje (kaip ir žmogaus organizme), kurios metu Y-TZP tampa nestabilus, suprastėja medžiagos mechaninės savybės. Hidroterminės degradacijos metu, dėl vandens sukeltų įtempių, metastabili tetragoninė fazė persikristalيزuoja į monoklininę, nuo implanto paviršiaus gali atsiskirti dalelės, kurios sukelia infekcijų riziką. Šios degradacijos mechanizmas ir kontrolė iki šios dienos nėra gerai žinoma ir Y-TZP pritaikymas medicinos prietaisų gamybai ribojamas dėl per didelių rizikų. Implantų paviršiai, tam, kad sudarytų kuo geresnes sąlygas kaulinio bei minkštųjų audinių integracijai, turi pasižymėti tam tikru paviršiaus šiurkštumu, todėl turi būti mechaniškai apdirbami. Mechaninis Y-TZP apdirbimas taip pat sąlygoja tetragoninės fazės persikristalizavimą į monoklininę, todėl tokie paviršiai yra ypač jautrūs hidroterminės degradacijos poveikiui.

Šiame darbe buvo tirta paviršiaus apdirbimo skirtingais metodais įtaka Y-TZP keramikos hidroterminėi degradacijai. Atlikus tyrimus nustatyta, kad norint minimizuoti Y-TZP jautrumą hidroterminėi degradacijai, paviršių apdirbimas turėtų būti atliekamas gaminius termiškai apdorojus dalinai, kadangi mechaninio apdirbimo metu susiformavusi monoklininė fazė, atliekant galutinį terminį apdorojimą aukštoje temperatūroje, persikristalيزuoja atgal į tetragoninę.

Raugalaitė, Simona. Formation of Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP) by 3D Printing and Structural Investigations. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Brigita Abakevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technological Sciences (F), Materials Technology (F03).

Keywords: yttria stabilized zirconia (Y-TZP), 3D printing, hydrothermal degradation, sandblasting, polishing.

Kaunas, 2021. 49 p.

Summary

Yttria stabilized zirconia (Y-TZP) has good mechanical and biological properties, which makes Y-TZP an attractive material for medical device manufacturing. Nevertheless, material is prone to degradation in a humid environment (as well as in human body), during which Y-TZP becomes unstable, mechanical properties of the material reduce. During hydrothermal degradation, due to water-induced stresses, the metastable tetragonal phase transforms to the monoclinic, particles can be released from the implant surface and cause infection. The mechanism and control of hydrothermal degradation until these days are not well known and the production of Y-TZP medical devices is limited. The surfaces of implants must be roughened or smoothed in order to achieve the best possible integration of bones and soft tissues, and must therefore be machined. Like hydrothermal degradation, mechanical processing of Y-TZP causes transformation of the tetragonal phase to monoclinic (this process is known as transformation toughening), making such surfaces particularly sensitive to the effects of degradation in humid environment.

In this work, the sensitivity of Y-TZP machined using different methods (sandblasting, polishing) to hydrothermal degradation was investigated. It was found that in order to minimize Y-TZP sensitivity to hydrothermal degradation, surface machining has to be performed on partially sintered surfaces, so monoclinic phases formed during machining, transform to tetragonal during sintering.

Turinys

Paveikslų sąrašas	8
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Cirkonio dioksido pritaikymas medicinoje	12
1.2. Cirkonio dioksido savybės	12
1.2.1. Kristalinė struktūra	12
1.2.1.1. Kristalinių fazių stabilizavimas	14
1.2.2. Fizikinės ir mechaninės savybės	16
1.2.2.1. Fazių transformacijos grūdinimo mechanizmas	16
1.2.3. Degradacija	17
1.3. Cirkonio dioksido implantų gamyba	20
1.3.1. Litografija paremta keramikos gamyba	20
1.3.2. Terminis apdorojimas	21
1.4. Cirkonio dioksido paviršiaus apdirbimas	23
1.4.1. Poliravimas	23
1.4.2. Smėliavimas	23
1.4.3. Ėsdinimas rūgštimi	23
1.4.4. Veikimas ultravioletine spinduliuote	24
2. Tyrimo objektas ir metodai	26
2.1. Bandinių paruošimas	26
2.1.1. 3D spausdinimas	27
2.1.2. Terminis apdorojimas	28
2.1.3. Paviršių apdirbimas	28
2.1.3.1. Poliravimas	28
2.1.3.2. Smėliavimas	29
2.1.4. Bandinių degradavimas	29
2.1.5. Veikimas UV spinduliuote	30
2.2. Tyrimo metodai	30
2.2.1. Optinė profilometrija	30
2.2.2. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrija	31
2.2.3. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	32
2.2.3.1. Degradacijos nustatymas	33
2.2.4. Drėkinimo kampo nustatymas	34
3. Rezultatai	35
3.1. Gamybos procesų įtakos Y-TZP struktūrai analizė	35
3.2. Skirtingai apdirbtų bandinių analizė	37
3.2.1. Šiurkštumo ir topografijos analizė	37
3.2.2. Kristalinės struktūros analizė	39
3.3. Skirtingais metodais apdirbto Y-TZP hidroterminės degradacijos analizė	41
3.3.1. Hidroterminės degradacijos įtaka paviršiaus topografijai	44
3.3.2. Hidroterminės degradacijos poveikis kristalinių fazių stabilumui	41
3.4. UV šviesos įtaka Y-TZP drėkinimo kampui	44
Išvados	47
Literatūros sąrašas	48

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Pagrindiniai „LithaCon 3Y 230“ suspensijos parametrai	26
2 lentelė. Pagrindiniai bandinių spausdinimo parametrai.....	27
3 lentelė. Bandinių smėliavimo parametrai	29
4 lentelė. XRD tyrimams naudoti parametrai	33
5 lentelė. Pagrindiniai drėkinimo matavimo parametrai	34
6 lentelė. Apskaičiuotos monoklininės (<i>m</i>) bei tetragoninės (<i>t</i>) fazių molinės frakcijos	36
7 lentelė. Cirkonio oksidui būdingi funkcinių grupių virpesiai.....	36
8 lentelė. Skirtingais metodais apdirbtų bandinių monoklininės ir tetragoninės fazių kiekiai.....	41
9 lentelė. Poliruoto bandinio drėkinimo kampo pokytis esant skirtingai UV spinduliuotės poveikio trukmei.....	45

Paveikslų sąrašas

1 pav. Monoklininės fazės kristalinė gardelė [9].....	13
2 pav. Tetragoninės fazės kristalinė gardelė [9].....	13
3 pav. Kubinės fazės kristalinė gardelė [9].....	13
4 pav. Faziniai virsmai	14
5 pav. Deguonies vakansijų susiformavimo schema cirkonio oksidą stabilizuojant trivalenčiu itrio jonu [12]	14
6 pav. Pagrindinių cirkonio oksido keramikos tipų scheminis vaizdavimas: (a) kubinis, visiškai stabilizuotas cirkonio oksidas (FSZ), (b) tetragoninis cirkonio oksidas (TZP), (c) iš dalies stabilizuotas cirkonio oksidas (PSZ) [6].....	15
7 pav. Y-TZP fazių diagrama. Spalvomis pažymėtos terminio apdorojimo temperatūrų ir Y_2O_3 kiekio intervalai, kuriuose susiformuoja skirtingos cirkonio oksido kompozicijos: žalia sritis – Y-TZP, geltona sritis – Y-PSZ ir oranžinė sritis – Y-FSZ. Punktyrinės linijos vaizduoja monoklininės-tetragoninės ir kubinės-tetragoninės fazių persikristalizavimo sritis [6].....	16
8 pav. Fazių transformacinijos grūdinimo mechanizmo schema [14]	17
9 pav. Shubert ir Frey degradacijos mechanizmas [20].....	18
10 pav. Cirkonio oksido degradacijos schema [20].....	18
11 pav. 10 mol% cerio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido (10Ce-TZP), 3 mol% itrio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido (3Y-TZP), magnio oksidu iš dalies stabilizuoto cirkonio oksido (Mg-PSZ), aliuminio oksidu grūdinto cirkonio oksido (A80Z3Y) ir cirkonio oksidu grūdinto aliuminio oksido (A10Z0Y) hidroterminės degradacijos kinetikos. Šešėliuotos sritys nurodo neapibrėžtumo intervalą [10].....	19
12 pav. Atominio jėgų mikroskopu gauti monoklininės fazės augimo mikrografai po: (a) 40 min, (b) 100 min hidroterminės degradacijos 140°C temperatūroje [21]	20
13 pav. LCM proceso veikimo schema: a) 3D spausdintuvo schema, b) suspensijos paskirstymas cisternoje, c) sluoksnio formavimas [24]	21
14 pav. 3Y-TZP (Aadva gamintojo) SEM vaizdai: (a) bandinys, 1h atkaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,26 μm ; (b) bandinys, 2h kaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,30 μm ; (c) bandinys, 4h kaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,36 μm ; (d) bandinys, 1h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,43 μm ; (e) bandinys, 2h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,54 μm ; (f) bandinys, 4h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,62 μm ; (g) bandinys, 1h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,81 μm ; (h) bandinys, 2h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 1,03 μm ; (i) bandinys, 4h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 1,69 μm [25]	22
15 pav. SEM vaizdai bandinių, išdintų 40 % koncentracijos HF rūgštyje [26].....	24
16 pav. Procesai, vykstantys medžiagoje ją veikiant skirtingu bangos ilgiu: A – $\lambda < 300 \text{ nm}$, B – $\lambda > 300 \text{ nm}$ [32]	25
17 pav. Y-TZP bandinių geometriniai matmenys	26
18 pav. Bandinių gamybos eiliškumas bei žymėjimas: 120°C – bandinių atkaitinimas pasiekiant maksimalią 120°C temperatūrą, pol – poliravimas, 2bar – smėliavimas, esant 2bar slėgiui, 4bar – smėliavimas, esant 4 bar slėgiui, deg - degradacija.....	26
19 pav. „CeraFab 8500“ sistema	27
20 pav. Bandiniams poliruoti naudoti poliravimo įrankiai: a) „CeraGloss HP blue“, b) „CeraGloss HP yellow“	28

21 pav. Autoklavavimo įrenginys.....	29
22 pav. Šviesos kelias konfokalinėje optinėje sistemoje.....	31
23 pav. FT-IR spektrometro spindulių schema [35].....	32
24 pav. Brego lygties vaizdavimas [37]	32
25 pav. Rentgeno spindulių šaltinio schema [37].....	33
26 pav. Kontaktinio kampo matavimo sistema DSA25 [38].....	34
27 pav. (a) suspensijos, atspausdinto ir atkaitinto bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-33°, 48-52° difrakcijos kampais 2θ	35
28 pav. Bandinių FT-IR spektrogramos: a) atspausdinto bandinio (a), atkaitinto bandinio (b) ir poliruoto bandinio (c) spektrogramų palyginimas, b) išdidintas spektrogramų vaizdas ties 800-400 cm^{-1}	36
29 pav. Mechanškai neapdirbtų paviršių topografija ir paviršiaus šiurkštumo vertė S_a : a) bandinys, termiškai apdorotas 120°C temperatūroje, b) galutinai termiškai apdorotas (120°C ir 1450°C temperatūrose) bandinys.....	37
30 pav. Smėliuotų bandinių paviršių topografija ir paviršiaus šiurkštumas S_a : a) galutinai termiškai apdorotas (120°C ir 1450°C temperatūrose) ir 2 bar slėgiu smėliuotas bandinys, b) galutinai termiškai apdorotas (120°C ir 1450°C temperatūrose) ir 4 bar slėgiu smėliuotas bandinys, c) bandinys, smėliuotas esant 2 bar slėgiui po pirmojo terminio apdorojimo etapo (120°C) ir atkaitintas 1450°C temperatūroje, d) bandinys, smėliuotas esant 4 bar slėgiui po pirmojo terminio apdorojimo etapo (120°C) ir atkaitintas 1450°C temperatūroje.....	38
31 pav. Poliruotų bandinių paviršių topografija ir paviršiaus šiurkštumas S_a : a) galutinai termiškai apdorotas (120°C ir 1450°C temperatūrose) ir poliruotas bandinys, b) bandinys, poliruotas po pirmojo terminio apdorojimo etapo (120°C) ir atkaitintas 1450°C temperatūroje	39
32 pav. (a) 120°C + 1450°C + 2bar, 120°C + 2bar + 1450°C, 120°C + 1450°C bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-32° difrakcijos kampais 2θ	39
33 pav. (a) 120°C + 1450°C + 4bar, 120°C + 4bar + 1450°C, 120°C + 1450°C bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-32° difrakcijos kampais 2θ	40
34 pav. (a) 120°C + 1450°C + pol, 120°C + pol + 1450°C, 120°C + 1450°C bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-32° difrakcijos kampais 2θ	40
35 pav. 120°C + 1450°C + pol + deg bandinio paviršiaus topografija bei vieno paviršiuje esančių defektų profilis.....	44
36 pav. Mechanškai nepaveiktų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas	42
37 pav. Poliruotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, poliruoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, poliruoti po pirmojo terminio apdorojimo.....	42
38 pav. 2 bar slėgiu smėliuotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, smėliuoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, smėliuoti po pirmojo terminio apdorojimo	43
39 pav. 4 bar slėgiu smėliuotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, smėliuoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, smėliuoti po pirmojo terminio apdorojimo	43
40 pav. Bandinių monoklininės fazės molinės frakcijos kiekio palyginimas prieš ir po hidrotreminę degradaciją.....	43

41 pav. a) nepaveiktas bandinys, b) poliruotas, 12 h UV spinduliuote veiktas bandinys 45

Įvadas

Pastaraisiais metais cirkonio oksido biokeramika sulaukia vis daugiau dėmesio dėl didelio stiprumo, atsparumo skilimui, korozijai ir susidėvėjimui bei estetinėmis savybėmis, panašiomis į natūralaus danties. Nepaisant to, cirkonio oksido biokeramikos yra biologiškai inertiškos, implantuotos neformuoja cheminių ryšių su medžiagą supančiais audiniais, neskatina naujo audinio formavimosi. Be efektyvios osteointegracijos klinikinis cirkonio oksido pritaikymas yra ribojamas. Egzistuoja daugybė medžiagų paviršiaus modifikavimo strategijų, kurios padidina medžiagų bioaktyvumą, todėl šio darbo tikslas - nustatyti adityviu gamybos būdu suformuoto itrio oksidu stabilizuoto cirkonio dioksido (Y-TZP) savybes ir ištirti paviršiaus apdirbimo įtaką medžiagos stabilumui.

Uždaviniai:

1. Suformuoti 3D spausdinimo būdu Y-TZP tūrinius bandinius ir nustatyti bandinių struktūros pokyčius gamybos proceso metu, atliekant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometriją (FT-IR) ir Rentgeno spindulių difrakcinę (XRD) analizę;
2. Pritaikyti tūriams bandiniams skirtingus paviršiaus apdirbimo metodus (smėliavimas, poliravimas) bei parinkti apdirbimo metodų technologinius parametrus implantų gamybai;
3. Nustatyti skirtingų paviršiaus apdirbimo metodų įtaką tūrinių bandinių paviršiaus topografijai, šiurkštumui, degradacijai naudojant optinės profilometrijos ir drėkinimo kampo tyrimus.
4. Ištirti ultravioletinės spinduliuotės įtaką medžiagos paviršiaus drėkinimui.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Cirkonio dioksido pritaikymas medicinoje

Kaulinis audinys organizmuose atlieka mechanines ir homeostatines funkcijas, apsaugo vidaus organus, leidžia judėti, nešti apkrovas, tarnauja kaip čiulpu ir kalcio rezervuaras. Organizmui senstant šios funkcijos sutrinka, kaulinis audinys tampa trapesnis ir mažiau pajėgus atlaikyti mechanines apkrovas, prarandamas kalcis, ko pasekoje gali išsivystyti kaulinio audinio osteoporozė. Patologinės būklės kietieji audiniai gydomi atliekant jų rekonstrukcijas naudojant implantuojamas medicinos priemones, kurių paklausa nuolat didėja dėl gyventojų senėjimo. Prognozuojama, kad vien tik Jungtinėse Amerikos Valstijose iki 2050 m. žmonių, vyresnių kaip 65 m., populiacija pasieks 89 mln. Tai yra daugiau nei dvigubai šios amžiaus grupės populiacijos 2010 m. Jungtinėse Amerikos Valstijose (40,5 mln.) [1, 2].

Medžiagos, naudojamos medicinos priemonių gamybai yra metalai, keramikos, polimerai ir įvairūs kompozitai. Titanas ir jo lydiniai yra medžiagos, dažniausiai naudojamos implantų gamybai. Šios medžiagos pasižymi geru biosuderinamumu, mechaninėmis savybėmis ir gerais klinikiniais rezultatais. Sąveikaujant su oru, titanas suformuoja stabilų oksido sluoksnį, dėl kurio ši medžiaga yra biosuderinama ir pasižymi geromis osteointegracinėmis savybėmis. Pagrindinis titano trūkumas - tamsi, pilka spalva, kuri, dantų implantų atveju, persišviečia per minkštuosius audinius. Kitas titano trūkumas yra tas, kad medžiaga gali sukelti alergines reakcijas ir sujautrinti ląsteles [3, 4].

Cirkonio oksidas yra bioinertiška medžiaga, implantuota nesąveikauja su aplinkiniais audiniais ir, lyginant su metalų implantais, pasižymi minimaliu jonų išskyrimu. Lyginant cirkonio dioksido keramiką su aliuminio oksidu, itrio oksidu stabilizuotas tetragoninis cirkonio dioksidas (Y-TZP) turi daugiau pranašumų, kadangi šiai medžiagai būdingas didesnis atsparumas lūžiams, lenkimui ir mažesnis Jungo modulis. Taigi, cirkonio dioksidas yra tinkama implantų medžiaga dėl estetiškos spalvos, mechaninių savybių ir gero biologinio suderinamumo [4].

Y-TZP yra viena patraukliausių cirkonio dioksido keramikų dėl unikalios kietumo ir stiprumo balanso. Šiuo metu implantuota daugiau kaip 600 000 cirkonio dioksido šlaunikaulio galvų (klubo sąnario protezo komponentas) visame pasaulyje, daugiausiai Jungtinėse Amerikos Valstijose ir Europoje. Cirkonio dioksidas, dėka CAD/CAM technologijos vystymo, vis dažniau naudojamas odontologijoje dantų implantų, vainikėlių (karūnėlių), tiltų gamybai. Šiuo metu odontologijoje naudojami trys pagrindiniai cirkonio dioksido tipai: Y-TZP, magnio oksidu stabilizuotas cirkonio dioksidas ir cirkonio oksidu grūdintas aliuminio oksidas [5].

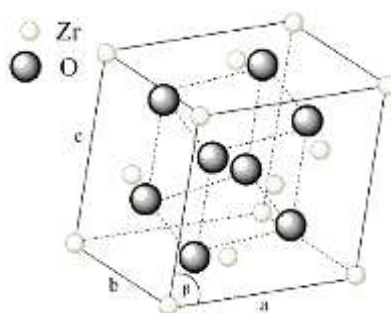
1.2. Cirkonio dioksido savybės

1.2.1. Kristalinė struktūra

Šiuo metu yra žinomos 5 skirtingos kietosios cirkonio oksido keramikų fazės, tačiau esant normalioms apdorojimo sąlygoms (atmosferos slėgyje ir naudojant tradicinius terminio apdorojimo ciklus) cirkonio oksidui būdingos trys kristalografinės formos: monoklininė ($m\text{-ZrO}_2$), tetragoninė ($t\text{-ZrO}_2$) ir kubinė ($c\text{-ZrO}_2$). [6]

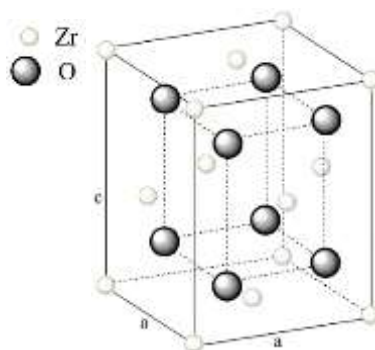
Badelinas yra natūrali cirkonio dioksido forma, sudaryta iš monoklininės fazės. Monoklininės fazės elementarųjų narvelį apibūdina 4 parametrai: a , b , c ir β (žr. 1 pav.). a , b ir c parametrai yra kristalinės gardelės konstantos, β – kampas tarp a ir c vektorių. Monoklininės fazės cirkonio dioksido kristalinė

gardelė sudaryta iš 4 cirkonio ir 8 deguonies atomų. Atomai išsidėstę $\pm(x, y, z)$ ir $\pm(-x, y+0,5, 0,5-z)$ koordinatėse [7, 8].



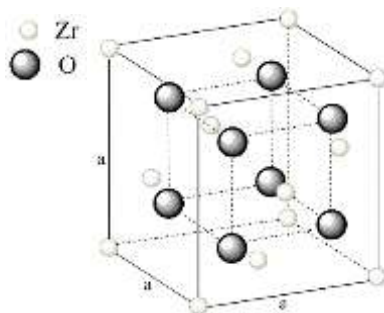
1 pav. Cirkonio oksido monoklininės fazės kristalinė gardelė [9]

Cirkonio dioksido tetragoninės fazės kristalinė gardelė sudaryta iš 2 cirkonio ir 4 deguonies atomų (žr. 2 pav.): cirkonio atomai išsidėstę $(0, 0, 0)$ ir $(0,5, 0,5, 0,5)$ mazguose, deguonies atomai - $(0, 0,5, z)$, $(0,5, 0, -z)$, $(0, 0,5, 0,5+z)$ ir $(0,5, 0, 0,5 - z)$ mazguose. Gardelės parametras $a = \sim 3,6 \text{ \AA}$ ir $c = \sim 5,2 \text{ \AA}$. Kubinės ir tetragoninės fazių kristalinių gardelių plokštumos išsidėsčiusios tokiais pačiais atstumtais. Dėl šios priežasties, atliekant XRD tyrimus, tetragoninės ir kubinės fazių difraktogramas sunku atskirti [7, 8].



2 pav. Cirkonio oksido tetragoninės fazės kristalinė gardelė [9]

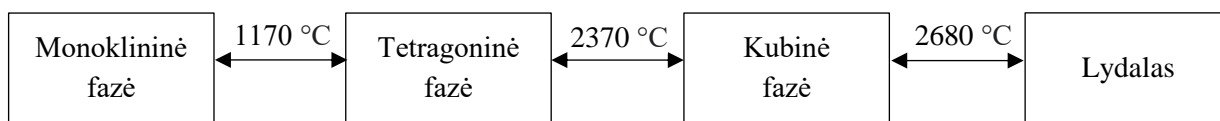
Cirkonio oksido kubinės fazės kristalinė gardelėje cirkonio atomai išsidėstę gardelės viršūnėse ir kiekvieno paviršiaus centruose, o deguonies atomai - tetraedrinuose mazguose $(0,25, 0,25, 0,25)$ (žr. 3 pav.). Taigi, kubinės fazės kristalinė gardelė sudaryta iš 4 cirkonio ir 8 deguonies atomų. Gardelės konstanta a kambario temperatūroje yra $\sim 5,12 \text{ \AA}$ [7, 8].



3 pav. Cirkonio oksido kubinės fazės kristalinė gardelė [9]

Skirtingose temperatūrose susiformuoja skirtingos cirkonio dioksido fazės (žr. 4 pav.). Monoklininė fazė išlieka stabili iki $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, kurioje vyksta monoklininės fazės persikristalizavimas

į tetragoninę fazę. Temperatūrai pakilus iki 2370 °C tetragoninė fazė kristalizuojasi į kubinę, ir, galiausiai, 2680 °C temperatūroje medžiaga lydosi.



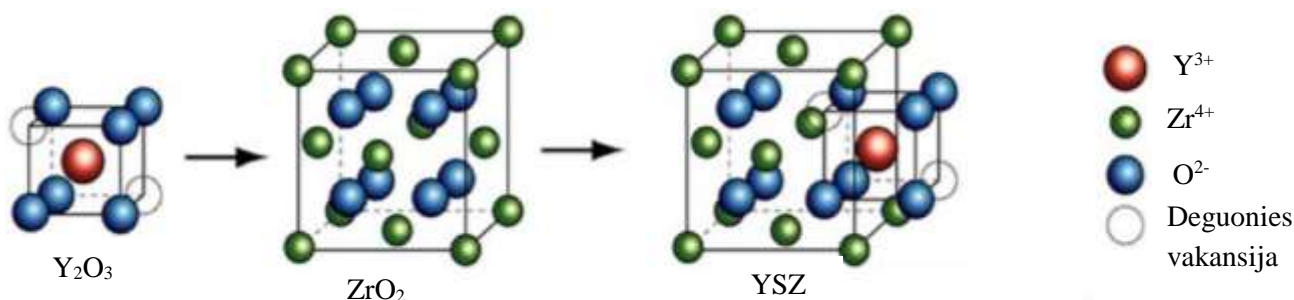
4 pav. Cirkonio oksido fazinių virsmų schema

Cirkonio dioksidui fazių persikristalizavimas būdingas ne tik temperatūrai kylant, bet ir medžiagai vėstant. Vykstant medžiagos persikristalizavimui iš tetragoninės į monoklininę fazę, medžiagos tūris padidėja 4–5%. Tūrio padidėjimas lemia įtrūkimų medžiagoje susiformavimą. Taigi, įtrūkimų susiformavimas gryname cirkonio dioksido neišvengiamas jei medžiaga termiškai apdorojama temperatūroje, aukštesnėje kaip 1170 °C. Norint išvengti įtrūkimų susiformavimo medžiagoje terminio apdorojimo metu, cirkonio dioksidas turi būti atkaitinamas žemoje temperatūroje. Tokiu būdu medžiaga išlaiko monoklininę fazę, tačiau tai lemia prastas mechanines savybes, tokias kaip mažas stiprumas ir atsparumas lūžiui. Kitas būdas išvengti tetragoninės fazės į monoklininę kristalizacijos ir įtrūkimų susiformavimo, yra tetragoninės arba kubinės fazės stabilizavimas, pridėdam priemaišų [10].

1.2.1.1. Kristalinių fazių stabilizavimas

Cirkonio oksido tetragoninė ar kubinė fazės gali būti stabilizuojamos naudojant mažus įvairių metalų oksidų kiekius: kalcio oksidas (CaO), magnio oksidas (MgO), itrio oksidas (Y_2O_3), cerio oksidas (CeO_2), erbio oksidas (Er_2O_3), europio oksidas (Eu_2O_3) ir kt., kurie gali būti priskiriami skirtingoms kategorijoms, priklausomai nuo katijonų valentingumo ir stabilizatoriaus tirpumo cirkonio oksido kristalinėje gardelėje [11].

Didžioji dalis trivalenčių stabilizatorių tetragoninę cirkonio oksido fazę stabilizuoja sumažindami deguonies kiekį aplink cirkonio katijonus suformuodami naujas deguonies vakansijas (žr. 5 pav.). Naujos deguonies vakansijos generuojamos tam, kad būtų kompensuojamas krūvis [6].



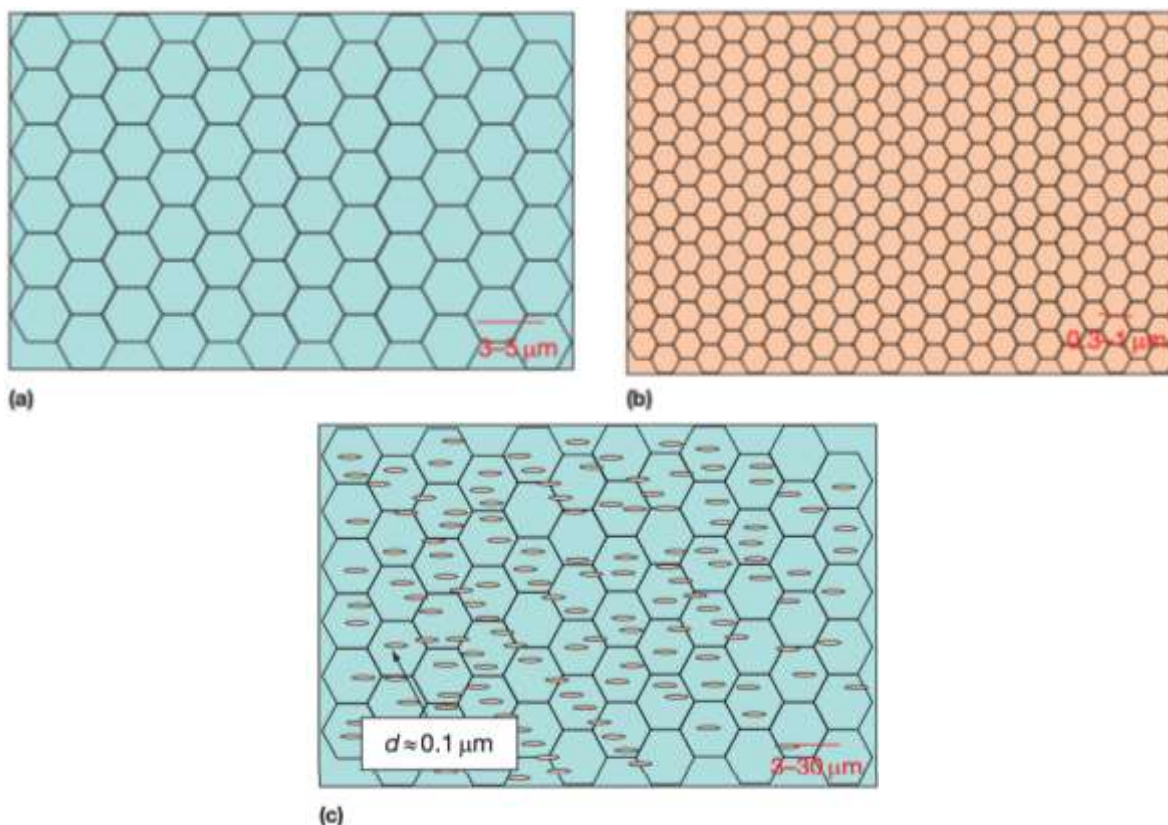
5 pav. Deguonies vakansijų susiformavimo schema cirkonio oksidą stabilizuojant trivalenčiu itrio jonu [12]

Priklausomai nuo stabilizatorių kiekio, susiformuoja skirtingos cirkonio oksido formos [6, 11]:

1. Visiškai stabilizuotas cirkonio dioksidas (FSZ). FZS sudarytas iš kubinės fazės (žr. 6 pav.) ir gaunamas naudojant didelius stabilizatorių kiekius (pvz., 16 mol% MgO, 16 mol% CaO, daugiau kaip 8 mol% Y_2O_3);
2. Iš dalies stabilizuotas cirkonio dioksidas (PSZ). PSZ keramikos paprastai susiformuoja cirkonio oksidą stabilizuojant divalenčiais Ca^{2+} ir Mg^{2+} katijonais, kurie yra mažai tirpūs cirkonio oksido kristalinėje gardelėje esant terminio apdorojimo temperatūroms. PSZ

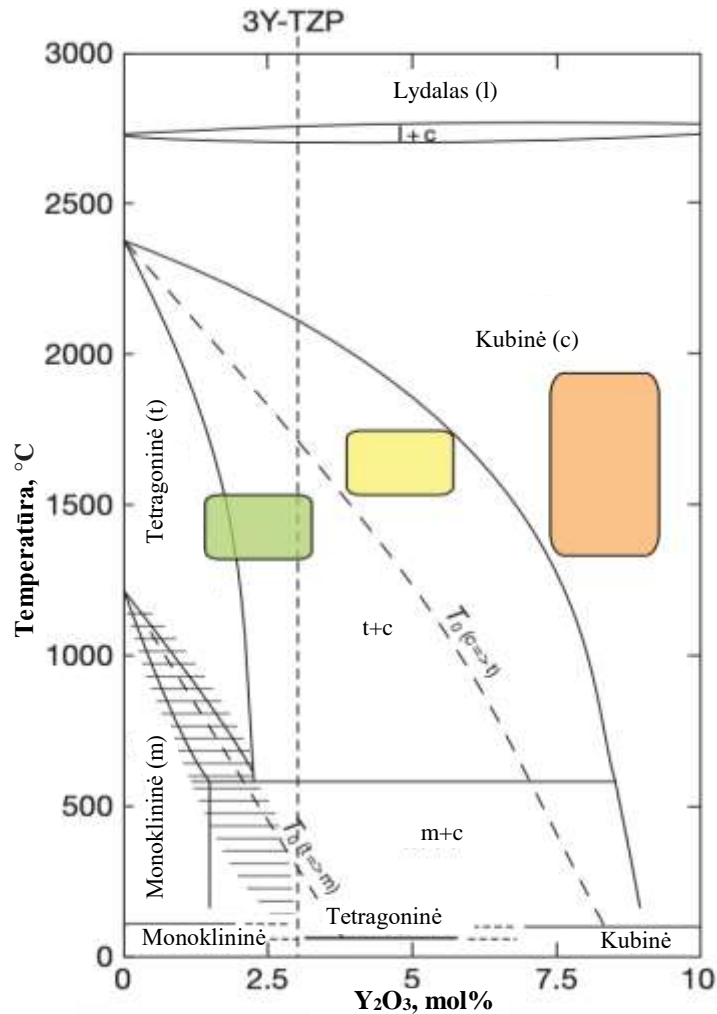
mikrostruktūra sudaryta iš kubinės fazės su tetragoninės ir/ar monoklininės fazės užuomazgomis (žr. 6 pav.) ir gaunama naudojant mažesnius kiekius stabilizatorių nei FSZ atveju (pvz., 8 mol% CaO ar MgO, 4 – 7 mol% Y_2O_3);

3. Tetragoninis cirkonio dioksidas (TZP). TZP sudarytas iš metastabilios tetragoninės fazės monolitu, taip pat sudėtyje gali turėti kubinės fazės užuomazgų (žr. 6 pav.). TZP gaunamas naudojant trivalenčius katijonus mažus stabilizatorių kiekius (pvz., 2 – 3 mol% Y_2O_3).



6 pav. Pagrindinių cirkonio oksido keramikos tipų scheminis vaizdavimas: (a) kubinis, visiškai stabilizuotas cirkonio oksidas (FSZ), (b) tetragoninis cirkonio oksidas (TZP), (c) iš dalies stabilizuotas cirkonio oksidas (PSZ) [6]

Dažniausiai tyrinėjami stabilizatoriai pritaikymui biomedicinoje yra CaO, MgO, Y_2O_3 ir CeO_2 , tačiau cirkonio dioksidas, stabilizuotas 3 mol% Y_2O_3 stabilizuotas cirkonio dioksidas (3Y-TZP) sulaukė didžiausio mokslininkų susidomėjimo šios medžiagos pritaikymui medicinoje. Y-TZP fazių diagrama, pateikiama 7 paveiksle, vaizduoja, kad 3Y-TZP, atkaitintas 1450-1550°C temperatūroje, sudarytas iš tetragoninės fazės su kubinės fazės užuomazgomis [13].



7 pav. Y-TZP fazių diagrama. Spalvomis pažymėtos terminio apdorojimo temperatūrų ir Y₂O₃ kiekio intervalai, kuriuose susiformuoja skirtingos cirkonio oksido kompozicijos: žalia sritis – Y-TZP, geltona sritis – Y-PSZ ir oranžinė sritis – Y-FSZ. Punktūrinės linijos vaizduoja monoklininės-tetragoninės ir kubinės-tetragoninės fazių persikristalizavimo sritis [6]

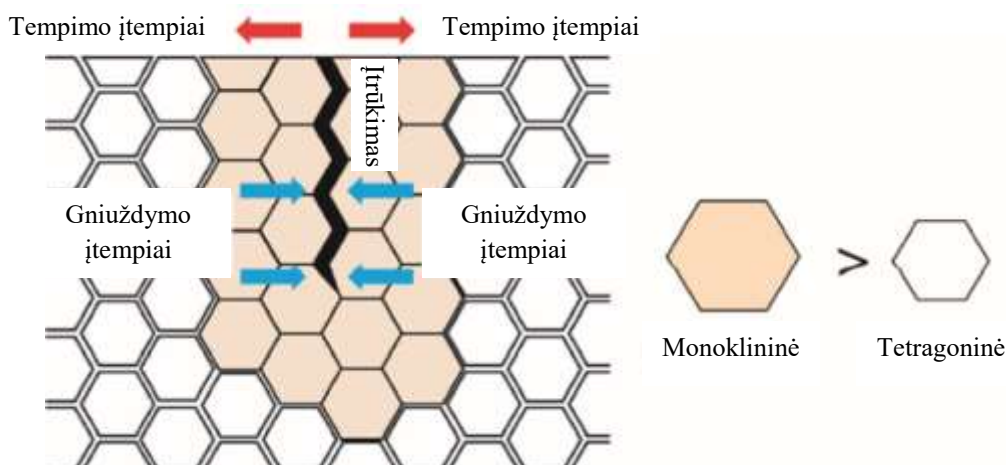
1.2.2. Fizikinės ir mechaninės savybės

Keramikoms, sudėtyje turinčios metastabilios tetragoninės fazės, būdingos geresnės mechaninės savybės lyginant su kitomis cirkonio dioksido keramikomis. Pavyzdžiui, 3Y-TZP pasižymi stiprumu didesniu kaip 1 GPa ir atsparumu lūžiui didesniu kaip 6 MPa·m^{1/2}. Šiomis išskirtinai geromis mechaninėmis savybėmis 3-TZP keramika pasižymi dėl medžiagai būdingo fazių transformacijos grūdinimo (angl. *transformation toughening*) mechanizmo [15]. Kubiniam cirkonio oksidui šis reiškinys nebūdingas, todėl medžiagos atsparumas lūžiui yra tik 2 MPa·m^{1/2} [6].

1.2.2.1. Fazių transformacijos grūdinimo mechanizmas

1975 m. Garvie ir kt. [16] įrodė, kad tetragoniniam cirkonio dioksidui būdingas fazių transformacijos grūdinimo mechanizmas, kurio dėka medžiagoje slopinamas įtrūkimų plėtimasis. Įtrūkimų plėtimosi tetragoniniame cirkonio dioksido slopinimo schema pavaizduota 8 paveiksle. Didelės tempimo įtempių koncentracijos medžiagoje sukelia fazių persikristalizavimą: metastabilūs tetragoniniai kristalitai persikristalizuoja į monoklininę fazę. Šis persikristalizavimas yra martensitinis, t. y. aterminis, bedifuzinis, įvykstantis atomams judant kooperatyviai, vienu metu, mažesniais už atomo

skersmenį atstumais. Monoklininės fazės tūris yra didesnis nei tetragoninės, todėl aplink įtrūkimą susiformuoja gniuždymo įtempiai ir įtrūkimo plėtimasis yra slopinamas [15, 17].



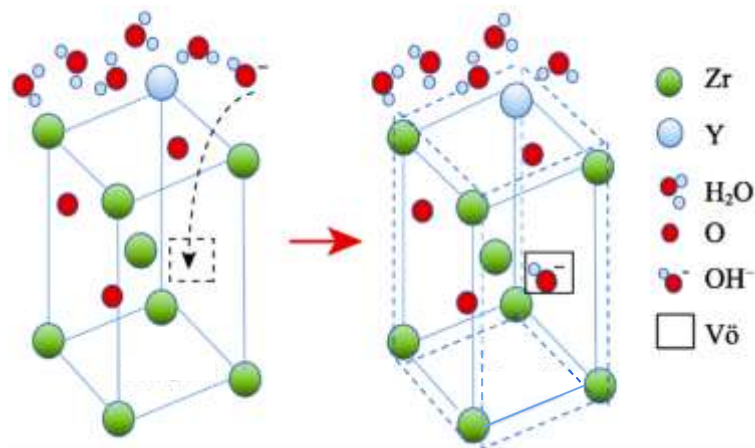
8 pav. Fazių transformacijos grūdinimo mechanizmo schema [14]

1.2.3. Degradacija

Nors TZP keramikos pasižymi geromis savybėmis dėl fazių transformacijos grūdinimo mechanizmo vykstančio medžiagoje, joms būdinga degradacija žemoje temperatūroje (iki 400°C) drėgnoje aplinkoje. Nors hidroterminės degradacijos reiškinys žinomas nuo aštunto dešimtmečio, jo įtaka ortopedinių implantų ilgaamžiškumui buvo ignoruojama iki 2000 m., kol įvyko 800 klubo sąnarių komponentų (gūžduobių galvų) lūžių praėjus 1-2 m. po implantacijos. Nustatyta, kad šios implantų komplikacijos buvo sukeltos hidroterminės degradacijos, kadangi implantai, terminio apdorojimo metu, nebuvo pakankamai sutankinti [6].

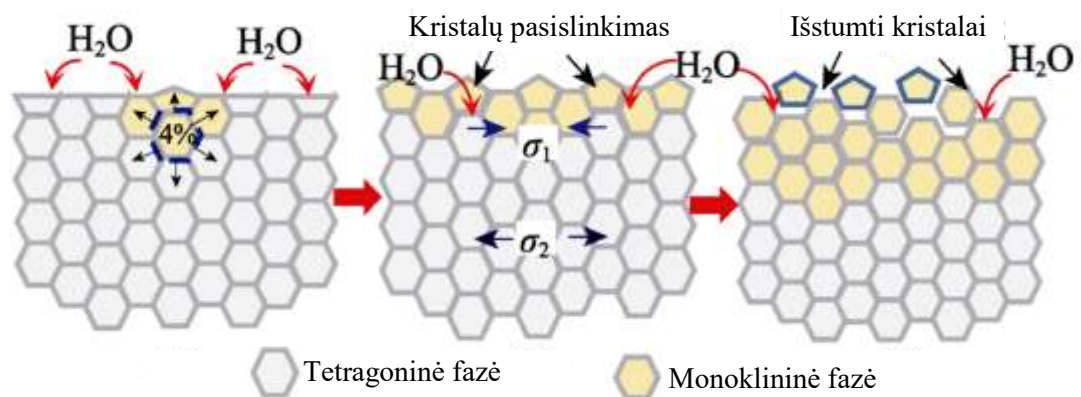
Iki šiol šios degradacijos mechanizmas nėra gerai žinomas. Vienas iš degradacijos mechanizmų pagrįstas Y_2O_3 priemaišų reakcijomis su vandeniu. Reaguodamos su vandeniu Y_2O_3 suformuoja itrio hidroksido ($\alpha-Y(OH)_3$) kristalitus, todėl Y-TZP sudarantys kristalai palaipsniui praranda stabilizatorių ir metastabili tetragoninę fazę persikristalيزuoja į monoklininę. Įtariama, kad ši teorija yra neteisinga, kadangi itrio difuzija cirkonio dioksido struktūroje yra labai lėta ir itrio hidroksidas susiformuoja medžiagai jau pradėjus degraduoti. Taip pat nėra įrodymų, kad itrio hidroksidas susiformuoja vykstant tetragoninės fazės persikristalizavimui į monoklininę [17-19].

Labiausiai pripažinta degradacijos mechanizmo teorija (pasiūlyta Schubert ir Frey) yra aiškinama tuo, kad aplinkoje esant drėgmės, vandens radikalai skverbiasi į cirkonio oksido kristalinę gardelę (žr. 9 pav.). Vandens radikalas užpildo kristalinėse gardelėse esančias deguonies vakansijas ir sukelia medžiagos destabilizaciją. Vandens radikalo skverbimasis į kristalinę gardelę lemia kristalinės gardelės susitraukimą (sumažėja a ir c kristalinės gardelės parametrai, a/c santykis tampa artimesnis kubinės gardelės parametrai), dėl kurio susiformuoja tempimo įtempiai kristalitų paviršiuje. Tempimo įtempiai destabilizuoja tetragoninę fazę ir įvyksta jos persikristalizavimas į monoklininę fazę [17, 18].



9 pav. Shubert ir Frey degradacijos mechanizmas [20]

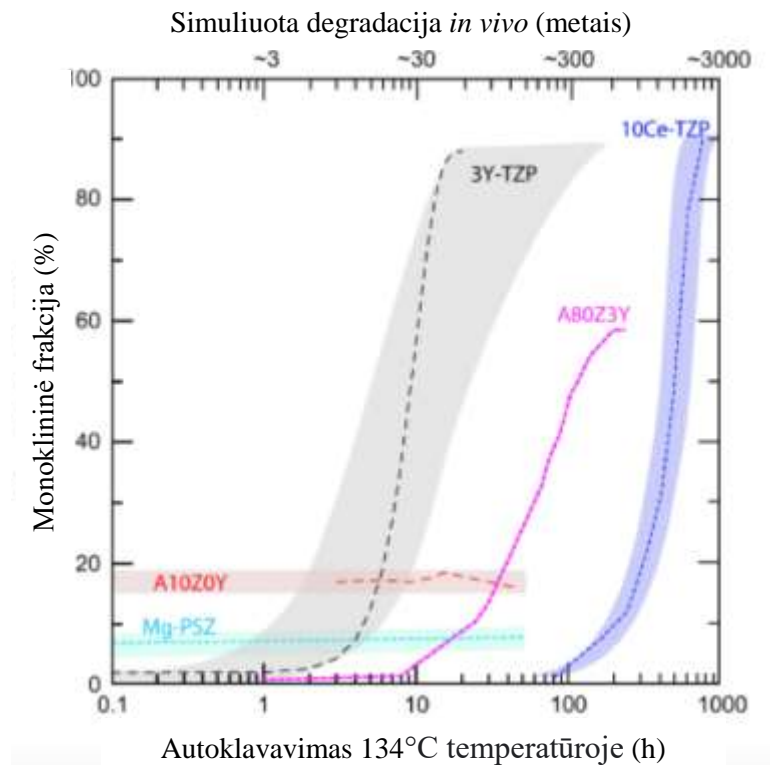
Nepriklausomai nuo mechanizmo, gerai žinoma, kad degradacija prasideda medžiagos paviršiuje metastabiliai cirkonio oksido tetragoninei fazei lėtai persikristalizuojant į monoklininę fazę. Kadangi monoklininė fazė pasižymi didesniu tūriu nei tetragoninė, sąlygojamas kristalų poslinkis ir išstūmimas (žr. 10 pav.), padidėja paviršiaus šiurkštumas ir susiformuoja mikroįtrūkimai, todėl drėgmė skverbiasi gilyn į medžiagą, taip sukeldama degradacijos plitimą medžiagoje [19].



10 pav. Cirkonio oksido degradacijos schema [20]

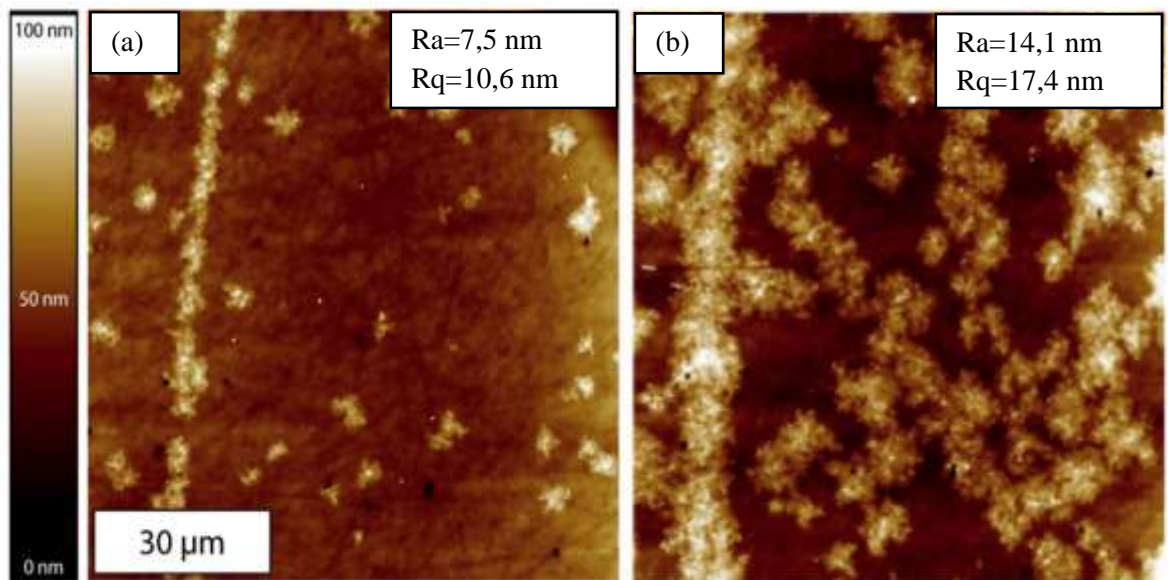
Cirkonio oksido degradacija žemoje temperatūroje priklauso nuo daugelio faktorių:

- 1) Stabilizatoriaus tipo ir kiekio. Cirkonio oksido medžiagos, stabilizuotos skirtingomis priemaišomis, pasižymi skirtingomis hidroterminės degradacijos kinetikomis (žr. 11 pav.). Cerio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (Ce-TZP) yra mažiau jautrus degradacijai drėgnoje aplinkoje nei Y-TZP. Kadangi hidroterminės degradacijos priežastimi laikomos deguonies vakansijų užpildymas OH^- jonais, manoma, kad Ce-TZP mažiau jautrus šiai degradacijai dėl jame esančio mažesnio kiekio deguonies vakansijų. Magnio oksidu dalinai stabilizuotas cirkonio oksidas (Mg-PSZ) atsparus hidroterminėi degradacijai, kadangi tetragoniniai kristalai medžiagoje pasiskirstę kubinės fazės matricoje. Aliuminio oksidu grūdintas cirkonio oksidas (ATZ, A80Z3Y) bei cirkonio oksidu grūdintas aliuminio oksidas (ZTA, A10Z0Y) taip pat yra neįprastai atsparios medžiagos degradacijai drėgnoje aplinkoje. ATZ atsparumo šiai degradacijai priežastis iki šiol nėra gerai žinoma, tačiau ZTA medžiagos atveju, cirkonio oksidas pasiskirstęs aliuminio oksido matricoje ir tetragoninių kristalų persikristalizavimas ribojamas tvirtos aliuminio oksido matricos [10].



11 pav. 10 mol% cerio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido (10Ce-TZP), 3 mol% itrio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido (3Y-TZP), magnio oksidu iš dalies stabilizuoto cirkonio oksido (Mg-PSZ), aliuminio oksidu grūdinto cirkonio oksido (A80Z3Y) ir cirkonio oksidu grūdinto aliuminio oksido (A10Z0Y) hidroterminės degradacijos kinetikos. Šešėliuotos sritys nurodo neapibrėžtumo intervalą [10]

- 2) Medžiagos porėtumo (tankumo). Esant mažam medžiagos tankiui, ypač atviroms poroms medžiagos paviršiuje, vandens molekulės gali lengvai skverbtis į medžiagos gilumą ir sukelti degradaciją ne tik gaminio paviršiuje, bet ir gilumoje esančių porų ar įtrūkimų paviršiuje [14].
- 3) Kristalito dydžio;
- 4) Kubinės fazės;
- 5) Paviršiaus užbaigtumo ir įtempių. Šlifuojant plokščius paviršius paprastai susiformuoja gniuždymo įtempiai, kurie padidina medžiagų, sudėtyje turinčių cirkonio oksido, stiprumą. Gniuždymo įtempiai padidina medžiagos atsparumą hidroterminėi degradacijai. Nepaisant to, paprastai po šlifavimo atliekamas poliravimas, kurio metu suformuoti gniuždymo įtempiai gali būti pašalinti. Poliravimo metu gali būti susiformuojami įbrėžimai, sukeliama tempimo įtempiai. Dėl šios priežasties, medžiaga gali pradėti hidrotermiškai degraduoti įbrėžimų srityse (žr. 12 pav.) [10].



12 pav. Atominio jėgų mikroskopu gauti monoklininės fazės augimo vaizdai po: (a) 40 min, (b) 100 min hidroterminės degradacijos 140°C temperatūroje [21]

Taigi, hidroterminė degradacija gali būti minimizuota laikantis šių sąlygų:

- medžiagą sudarančių kristalų dydis turi būti mažas;
- medžiaga turi pasižymėti dideliu tankumu, svarbu, kad gaminio paviršiuje nebūtų jokių porų, dėl kurių vandens molekulės galėtų skverbtis gilyn į medžiagą;
- gaminių sritys, kurios numatomos būti sąlytyje su drėgme, turi būti be jokių liekamųjų tempimo įtempimų;
- svarbu, kad medžiaga nebūtų sudaryta iš kubinės fazės, kadangi tetragoninės fazės kristalai, supantys kubinės fazės kristalus, pasižymi mažesniu kiekiu itrio ir gali lengviau persikristalizuoti.

1.3. Cirkonio dioksido implantų gamyba

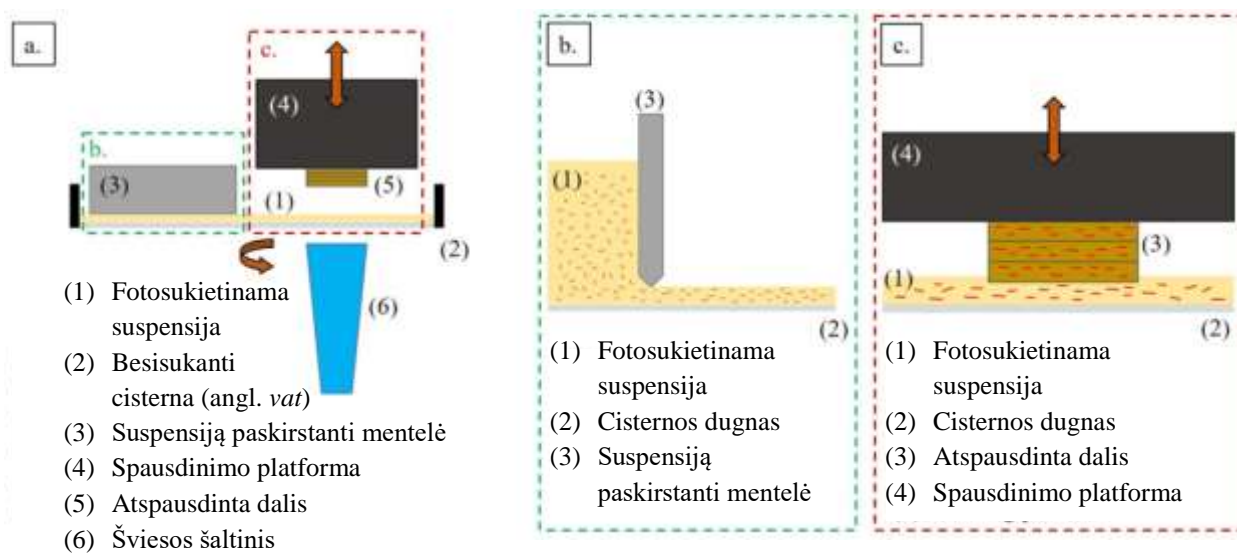
Perspektyvus gamybos būdas, kuris ateityje gali būti plačiai taikomas cirkonio dioksido implantų gamybai – 3D spausdinimas, kitaip vadinamas adityvia gamyba. Nors šiuo metu 3D spausdinimo technologija nėra taikoma keraminių implantų gamybai, kitų medžiagų (metalų, plastikų) medicinos priemonės sėkmingai gaminamos naudojant 3D spausdinimą. Pagrindinis adityvios gamybos privalumas yra tas, kad naudojant šią technologiją galima pagaminti sudėtingų geometrinių formų gaminius, kas yra ypač svarbu medicinos priemonių gamyboje. Šiuo metu viena tiksliausių keramikų 3D spausdinimo technologijų yra litografija paremta keramikos gamyba (angl. *Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM)*) [22].

1.3.1. Litografijos procesu paremta keramikos gamyba

LCM veikimas paremtas keramikos suspensijos fotopolimerizacijos principu, kai keramikos suspensija selektyviai apšviečiama. Keramikos suspensija turi būti sudaryta iš fotosukietinamų monomerų (ir/arba oligomerų), fotoiniciatorių ir keramikos miltelių. Kai tokia suspensija apšviečiama, fotoiniciatorius suformuoja aktyvius radikalus, kurie inicijuoja polimerizaciją.

LCM 3D spausdinimo metu objektai spausdinami sluoksnis po sluoksnio (žr. 13 pav.). Peršviečiama cisterna (2) pripildoma suspensija. Cisternai besisukant, mentelė (3) cisternoje suspensiją paskirsto

tolygiu sluoksniu (200-400 μm), kurio storis priklauso nuo gamybos metu naudojamos medžiagos. Tuomet spausdinimo platforma (4) nuleidžiama į suspensiją tiek, kad atstumas tarp cisternos ir spausdinimo platformos būtų lygus sluoksnio storiui (apie 25 μm). Šviesos šaltinis (6) selektyviai apšviečia, suspensijos sluoksnį, kuri, įvykus fotopolimerizacijai, selektyviai sukietėja, cisterna pakreipiama žemiau ir sukietėjęs sluoksnis atskiriamas nuo cisternos dugno spausdinimo platformai kylant aukštyn. Šis spausdinimo procesas kartojamas tol, kol gaminys pagaminamas [23].



13 pav. LCM proceso veikimo schema: a) 3D spausdintuvo schema, b) suspensijos paskirstymas cisternoje, c) sluoksnio formavimas [24]

1.3.2. Terminis apdirbimas

Skirtingos terminio apdirbimo sąlygos turį įtaką cirkonio dioksido mikrostruktūrai, fazių kompozicijai, tankiui, mechaninėms savybėms bei medžiagos hidroterminei degradacijai. Inokoshi ir kt. [25] ištyrė terminio apdirbimo įtaką 3 mol% Y-TZP degradacijai. Tyrimui pasirinktos trijų skirtingų gamintojų (Aadva, In-CeramYZ ir IPS e.max ZirCAD) dantų restauracijai skirtos medžiagos. Iš viso buvo tirti 27 (9 kiekvieno gamintojo) bandiniai. Bandiniai buvo atkaitinti skirtingose temperatūrose: 1450°C, 1550°C ir 1650°C. Aukščiausia terminio apdirbimo temperatūra buvo išlaikoma: 1h, 2h arba 4h. Šio tyrimo metu buvo atliktas tankio matavimas, nustatytas Vikerso kietumas, atsparumas lūžiui, ištirta mikrostruktūra ir atlikti XRD tyrimai.

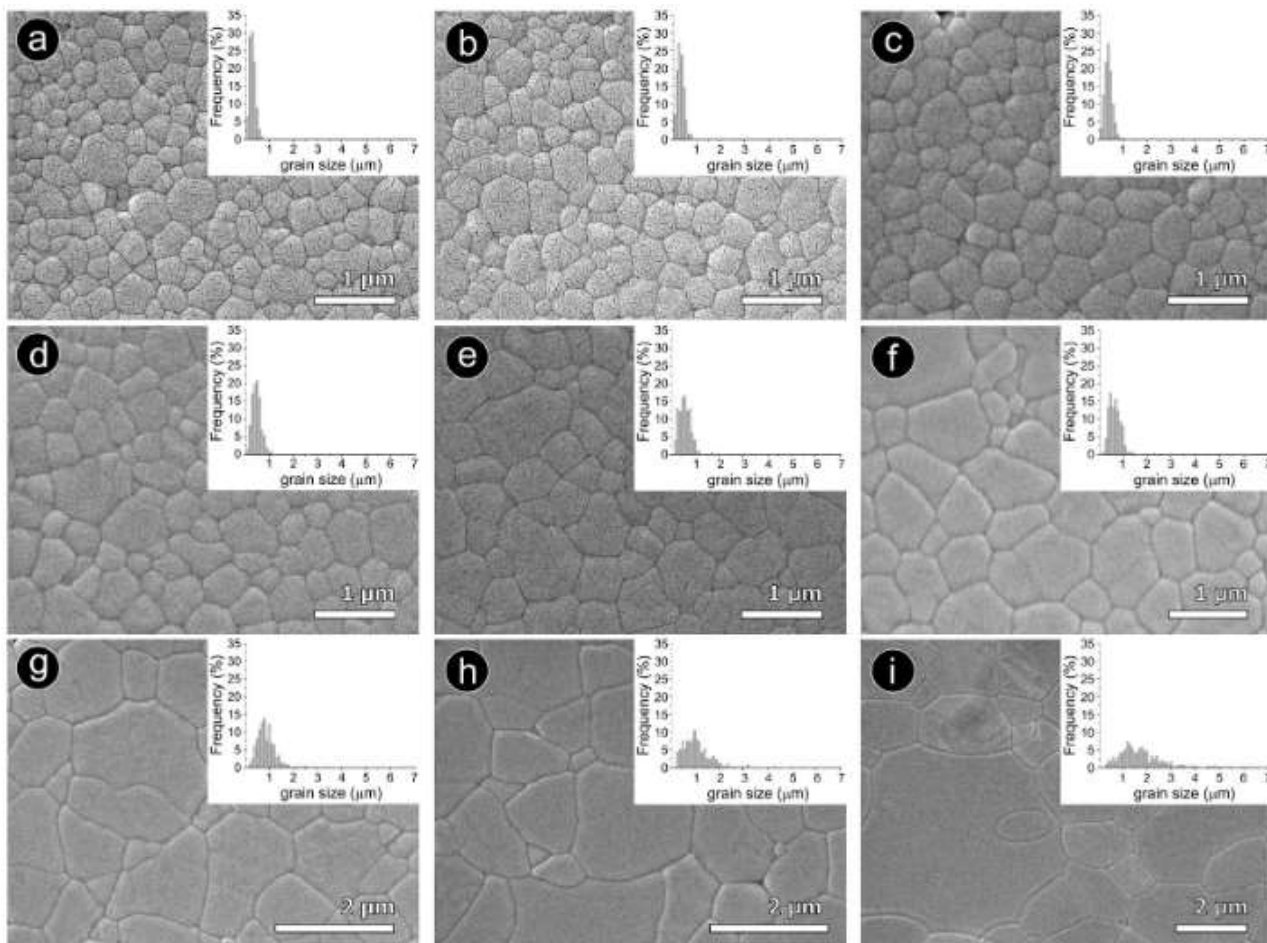
Visi bandiniai pasižymėjo dideliu santykiu tankiu – 99,0%. Bandinių apskaičiuotas teorinis tankis taip pat buvo panašus: 6,05 – 6,07 g/cm³. Teorinis tankis priklauso nuo medžiagos fazių kompozicijos ir stabilizatoriaus kiekio. Šiek tiek mažesniu itrio oksido kiekiu tetragoninėje fazėje ir tankiu pasižymėjo bandiniai, atkaitinti 1650°C temperatūroje.

Tyrimo metu nustatyta, kad didėjant terminio apdorojimo temperatūrai, Vikerso kietumas sumažėjo. Atsparumas lūžiui iki 1550 °C buvo pastovus, pasiekus 1650 °C, didėjant išlaikymo laikui, šiek tiek didėjo. Taigi, norint, kad gaminiai pasižymėtų didesniu kietumu, svarbu pasirinkti mažesnę terminio apdorojimo temperatūrą (1450 °C), o jei reikalingas didesnis medžiagos atsparumas lūžiui, rekomenduojama atkaitinti aukštesnėje temperatūroje su ilgesniu išlaikymu (1650 °C, 2 – 4h).

XRD tyrimai parodė, kad kubinės fazės kiekis didėjo didėjant terminio apdirbimo laikui ir atkaitinimo temperatūrai padidėjus iki daugiau kaip 1450 °C. Bandiniai, kaitinti 4h, 1650 °C temperatūroje

pasižymėjo didesniu monoklininės fazės kiekiu. Taigi, ilgesnis temperatūros išlaikymas esant maksimaliai temperatūrai, skatina monoklininės fazės formavimąsi. Didžiausias tetragoninės fazės kiekis būdingas bandiniui, kuris buvo atkaitintas 1h, 1450°C temperatūroje.

Mikrostruktūros analizės metu buvo nustatyta, kad esant didesnei terminio apdorojimo temperatūrai ir išlaikymui, kristalo dydis didėjo (žr. 14 pav.). Didesni kristalai būdingi kubinei cirkonio dioksido fazei. Mikrostruktūra, sudaryta iš didesnių kristalų, yra jautresnė degradacijai, kuri įvyksta esant kontaktui su vandeniu.



14 pav. 3Y-TZP (Aadva gamintojo) SEM vaizdai: (a) bandinys, 1h atkaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,26 μm; (b) bandinys, 2h kaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,30 μm; (c) bandinys, 4h kaitintas 1450°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,36 μm; (d) bandinys, 1h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,43 μm; (e) bandinys, 2h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,54 μm; (f) bandinys, 4h kaitintas 1550°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,62 μm; (g) bandinys, 1h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 0,81 μm; (h) bandinys, 2h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 1,03 μm; (i) bandinys, 4h kaitintas 1650°C temperatūroje, vidutinis kristalų dydis – 1,69 μm [25]

Taigi, remiantis tyrimų rezultatais, autoriai nustatė, kad optimalios 3 mol% itrio oksidu stabilizuoto cirkonio dioksido atkaitinimo sąlygos yra 1450°C, esant 1h išlaikymui.

1.4. Cirkonio dioksido paviršiaus apdirbimas

1.4.1. Poliravimas

Visi cirkonio dioksido implantų paviršiai turi būti nupoliruoti tam, kad būtų pašalinami gamybos proceso metu paviršiuje susiformavę defektai. Poliravimas taip pat turi būti naudojamas norint išgauti glotnius paviršius, pasižyminčius mažu paviršiaus šiurkštumu, kuriuo turi pasižymėti implantai, atlaikantys dideles apkrovas ir trintį. Pavyzdžiui, klubo sąnarių protezų šlaunikaulio galvos parastai gaminamos su paviršiaus šiurkštumu Ra nuo 2 iki 6 nm. Šį komponentą su tokiu paviršiaus šiurkštumu pagaminti yra labai svarbu tam, kad vykstant komponentų trinčiai susidarytų kiek galima mažiau dalelių, kurios gali sukelti infekcijas ir pažeisti audinius.

1.4.2. Smėliavimas

Naudojant smėliavimą, suformuojami paviršiai, kurių paviršiaus šiurkštumas yra mikrometrų eilės. Parametrai, nuo kurių priklauso suformuojamas šiurkštumas, yra smėliavimui naudojamų dalelių dydis, forma ir kinetinė energija. Smėliavimo metu į aukšto slėgio oro srovę įmaišomos abrazyvinės dalelės. Kinetinė dalelių energija priklauso nuo dalelių tankio, tūrio ir sklidimo greičio oro sraute. Pagrindinis smėliavimo trūkumas yra tas, kad smėliavimo medžiagos gali šiek tiek pakeisti paviršiaus cheminę sudėtį. Šis trūkumas gali būti pašalintas naudojant ėsdinimą rūgštimi, kurio metu smėliavimo medžiagos likučiai pašalinami nuo paviršiaus. Daugybė atliktų tyrimų įrodė, kad smėliuotas cirkonio dioksido paviršius pagerina ląstelių prisitvirtinimą, tačiau jų metabolinis aktyvumas yra mažesnis lyginant su ėsdintu cirkonio dioksido paviršiumi. Ištirta, kad smėliavimas, naudojant 50-110 μm Al_2O_3 daleles padidina paviršiaus plotą osteoblastų prisitvirtinimui ir pagreitina jų osteointegracijos procesą [26, 27].

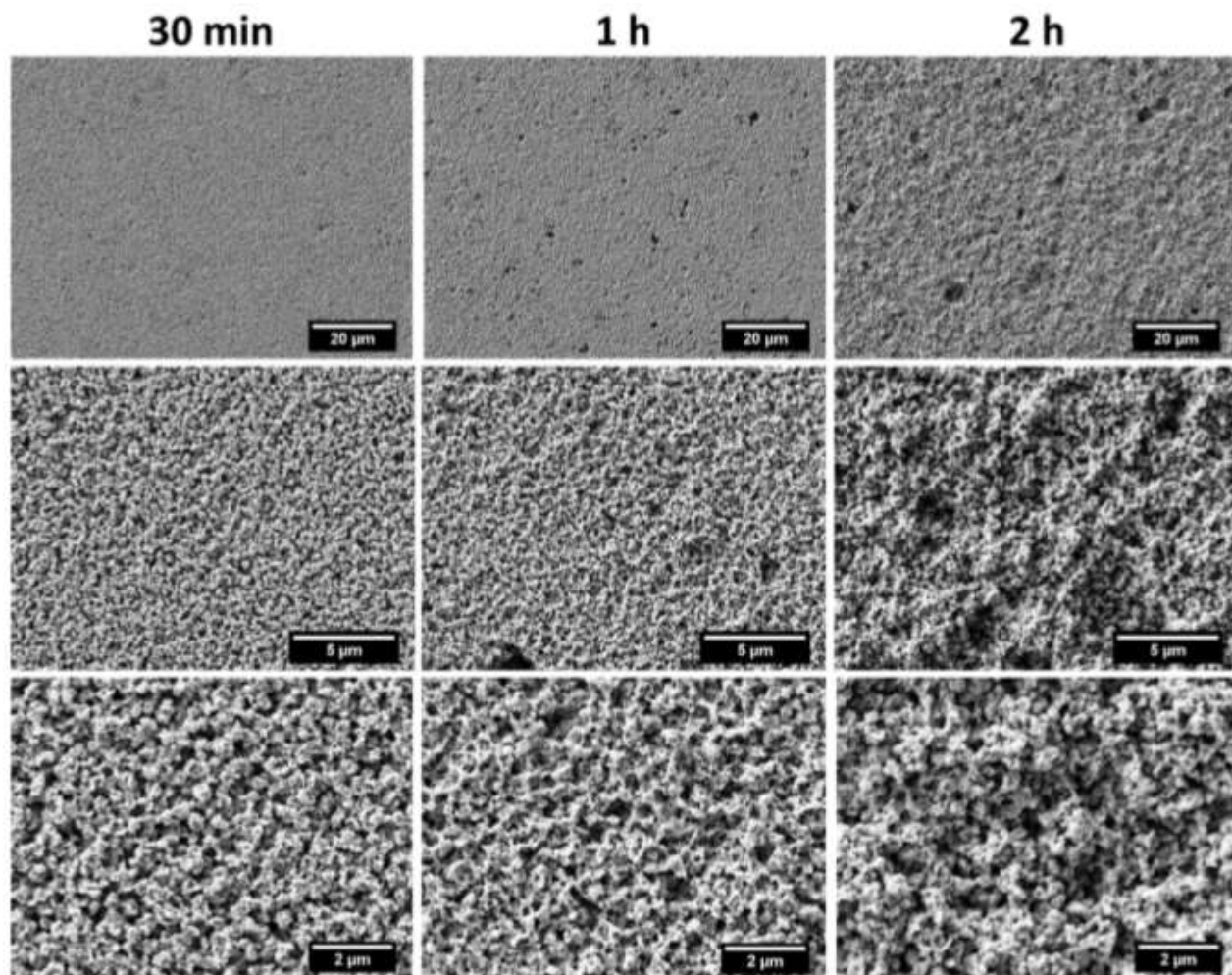
Cirkonio dioksido smėliavimo metu gali būti sukeliama įtempių koncentracija, taigi, ir fazės transformacija iš tetragoninės į monolininę. Nors ši fazės transformacija pagerina cirkonio dioksido mechanines savybes, gali sukelti medžiagos degradaciją, kurios metu sumažėja cirkonio dioksido tankis ir mechaninis stabilumas. Tyrimo metu [28] nustatyta, kad smėliavimas 105 μm dydžio aliuminio oksido dalelėmis, ėsdinimas HF rūgštyje ir 1h terminis apdorojimas yra patikimas procesas norint pasiekti 1,2 μm paviršiaus šiurkštumą.

1.4.3. Ėsdinimas rūgštimi

Ėsdinimas gali būti atliekamas su rūgštimis, tokiomis kaip vandenilio fluorida rūgštis, azoto ir sieros rūgštys. Ėsdinimo rūgštimi privalumas yra tas, kad suformuojamas tolygus šiurkštumas visame ėsdinime paviršiuje, nepriklausomai nuo medžiagos dydžio ar formos. Trūkumas – šis metodas gali sąlygoti nepageidaujamus medžiagos cheminius pokyčius. Rūgščių ėsdinimo metu suformuojama topografija priklauso nuo medžiagos ankstesnio apdorojimo, rūgščių mišinio sudėties, temperatūros ir apdorojimo laiko. Kaip ir smėliuojant, taip ir ėsdinant suformuojamas mikrometrų eilės paviršiaus šiurkštumas [29].

Flammant ir kt. ištyrė skirtingos HF koncentracijos ir ėsdinimo trukmės įtaką Y-TZP paviršiui. Y-TZP diskai buvo ėsdinti 5%, 20% ir 40% koncentracijos HF rūgštyse 30 min, 1h ir 2h. Mokslininkai nustatė, kad ėsdinimas yra sudėtingas reiškinys, kurio metu cirkonio ir trio oksidai tirpsta ir paviršiuje formuojasi fluorida kristalai. Fluorida kristalų susiformavimas paviršiuje įrodo paviršiaus valymo svarbą (nors fluorida kristalų įtaka implanto-kaulo sukibimui nėra žinoma). Tyrimo metu nustatyta, kad ėsdinant kambario temperatūroje, 40 % koncentracijos HF rūgštyje, išgaunamas tolygiausiai

išėsdintas paviršius, ėsdinimo procesas vyksta greiėčiausiai. Kontroliuojant ėsdinimo laiką, galima kontroliuoti šiurkštumą, glotnaus-šiurkštaus paviršiaus transformaciją. Bandinių, ėsdintų 40% koncentracijos HF rūgštyje 30 min, 1h ir 2h paviršiaus vaizdai pateikti 15 paveiksle [26].



15 pav. SEM vaizdai bandinių, ėsdintų 40 % koncentracijos HF rūgštyje [26]

Xie ir kt. ištyrė, kad cirkonio dioksidą ėsdinant 40 % koncentracijos rūgštyje, ženkliai sumažėja medžiagos kietumas ir atsparumas lenkimui. Atlikus tyrimą buvo priimta išvada, kad norint išvengti potencialios žalos cirkonio dioksido mechaninei struktūrai, ėsdinimui naudojamos HF rūgšties koncentracija negali būti didesnė kaip 5%.

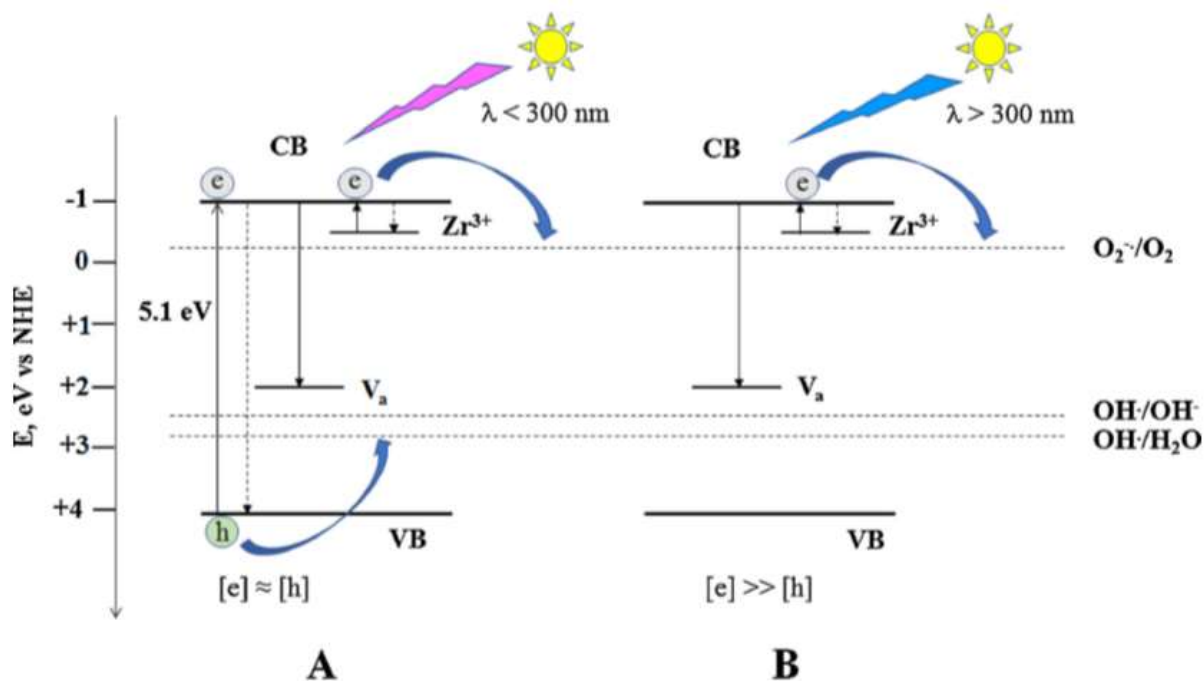
1.4.4. Veikimas ultravioletine spinduliuote

Remiantis *in vitro* ir *in vivo* tyrimais, cirkonio dioksido paviršiaus veikimas UV spinduliuotė turi teigiamą įtaką norint pagerinti ląstelių prisitvirtinimą, proliferaciją ir diferenciaciją. Šis paviršiaus modifikavimo būdas neturi jokios įtakos cirkonio dioksido mechaninėms savybėms [30].

Kai cirkonio dioksidas apšviečiamas bangos ilgiu (λ), mažesniu kaip 300 nm, susiformuoja laisvos elektrono-skylės poros. Tuomet paviršiuje esantys elektronai bei paviršiaus Zr^{3+} jonai veikia kaip deguonies adsorbcijos centrai, kuriuose susiformuoja O_2^{2-} arba fotosužadintos dujų būsenos deguonies molekulės ir taip susiformuojamas superoksidas O_2^{*-} (aktyvi deguonies forma). Tuo pačiu metu, susiformavusios skylės yra įkalinamos OH grupėse arba adsorbuojamos vandens molekulės ir susiformuoja OH^* radikalai. Šie procesai pavaizduoti 16 paveikslo A dalyje. Tokiu atveju, abiejų tipų

krūvininkų koncentracija, elektronų laidumo juostoje ir skylių – valentinėje juostoje yra ganėtinai didelė ir abu krūvininkai gali lygiai dalyvauti paviršiaus procesuose, sukeltuose UV spinduliuotės, kuomet $\lambda < 300$ nm. Susiformavę laisvieji deguonies radikalai gali reaguoti su paviršiuje esančiais angliavandeniliais arba vandeniu. Reakcijų su angliavandeniliais metu, įvyksta angliavandenilių skylimas. Angliavandeniliai paviršiuje gali susiformuoti implanto sterilizacijos, pakavimo metu ar sandėliuojant prieš kliniškai panaudojant. Jų kiekis paviršiuje yra atvirkščiai proporcingas osteoblastų aktyvumui. Tuo tarpu laisviesiems radikalams reaguojant su vandeniu, susiformuoja OH ir O₂ grupės, gaunamas hidrofilinis ar superhidrofilinis paviršius. Toks paviršius geriau reaguoja su jonais, aminorūgštimis ir baltymais [31, 32].

Cirkonio dioksidą veikiant bangos ilgiu, didesniu kaip 300 nm (4,1 eV) paveikiami elektronų tipo defektai (žr. 16 pav., B). Šiuo atveju elektronų koncentracija yra daug didesnė nei skylių, susiformuoja hidrofobinis paviršius. Laisvųjų krūvininkų koncentracijos skirtumas reiškia, kad susiformuojančios paviršiaus hidroksilo grupės ir adsorbuotos vandens molekulės turi didelę įtaką cirkonio dioksido paviršiaus hidrofiliskumui [32].

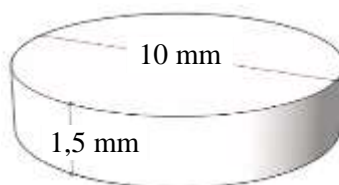


16 pav. Procesai, vykstantys medžiagoje ją veikiant skirtingu UV bangos ilgiu: A – $\lambda < 300$ nm, B - $\lambda > 300$ nm [32]

2. Tyrimo objektas ir metodai

2.1. Bandinių paruošimas

Šio darbo tyrimams buvo ruošiami 25 Y-TZP diskai (žr. 17 pav.). Bandiniai buvo gaminami UAB „Ortho Baltic“ įmonėje, naudojant komercinę, fotosukietinamą suspensiją „LithaCon 3Y 230“ („Lithoz“, Viena, Austrija). Pagrindiniai „LithaCon 3Y 230“ suspensijos parametrai pateikiami 1 lentelėje.

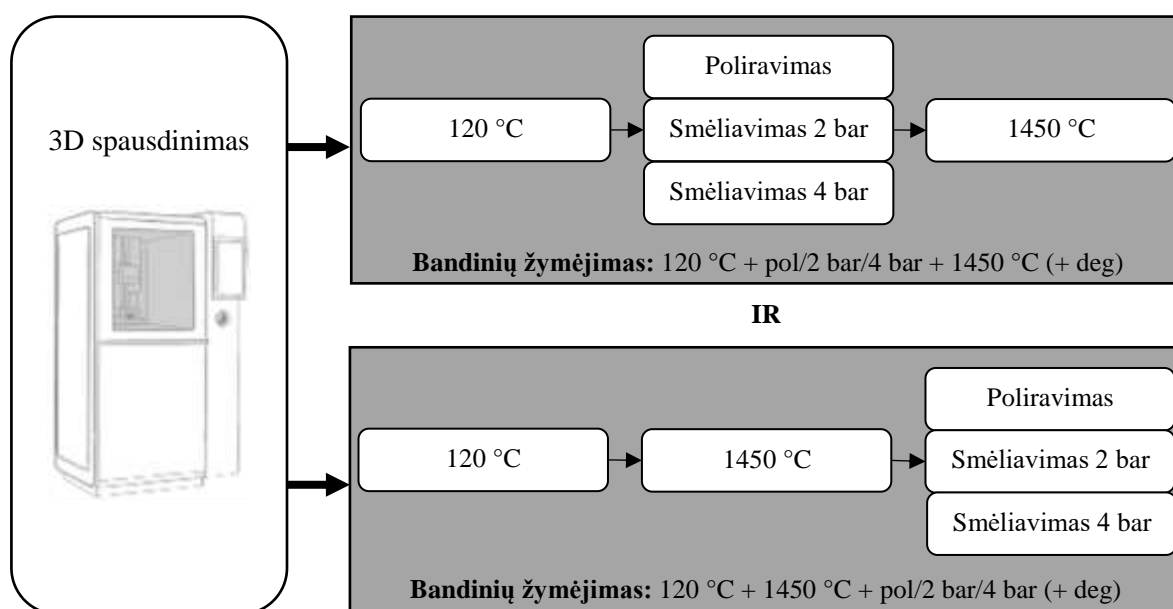


17 pav. Y-TZP bandinių geometriniai matmenys

1 lentelė. Pagrindiniai „LithaCon 3Y 230“ suspensijos parametrai

Parametras	Reikšmė
Keramikos dalelių kiekis, %	45
Dinaminis takumas 24°C, Pa·s	21
Dinaminis takumas 40°C, Pa·s	4,5
Tankis, g/cm ³	3,347

Šio darbo metu buvo tiriami poliruoti bei smėliuoti (esant skirtingam slėgiui (2 bar ar 4 bar)) bandiniai. Bandinių gamybos etapų eiliškumas ir žymėjimas pateikiami 18 paveiksle.



18 pav. Bandinių gamybos eiliškumas bei žymėjimas: 120 °C – bandinių atkaitinimas, esant maksimaliai 120 °C temperatūrai, pol – poliravimas, 2 bar – smėliavimas, esant 2 bar slėgiui, 4 bar - smėliavimas, esant 4 bar slėgiui, deg - degradacija

Vienų bandinių paviršius mechaniškai apdirbtas atlikus jų pilną terminį apdorojimą, kuris susideda iš kelių atkaitinimo etapų: esant 120 °C ir esant 1450 °C temperatūroms (apie terminį bandinių apdorojimą plačiau aprašyta 2.1.2. skyrelyje). Šie bandiniai rezultatų dalyje žymimi: 120°C + 1450°C

+ pol/2bar/4bar (priklausomai nuo bandinio paviršiaus apdirbimo metodo). Jei bandinys degraduotas (apie degradaciją plačiau 2.1.4. skyrelyje), prie žymens pridedamas trumpinys „deg“.

Kiti bandinių paviršiai mechaniškai apdirbti atlikus pirmąjį terminį bandinių apdorojimą esant 120 °C temperatūrai. Po mechaninio paviršiaus apdirbimo bandiniai atkaitinti 1450 °C temperatūroje. Šis paviršiaus apdirbimo būdas pasirinktas norint iširti monoklininės fazės, susiformavusios mechaninio apdirbimo metu, persikristalizavimą į tetragoninę fazę galutinio terminio apdorojimo metu. Šie bandiniai rezultatų dalyje žymimi: 120°C + pol/2bar/4bar (priklausomai nuo bandinio paviršiaus apdirbimo metodo) + 1450 °C. Jei bandinys degraduotas, prie žymens pridedamas trumpinys „deg“.

2.1.1. 3D spausdinimas

Bandinių spausdinimas atliktas naudojant „CeraFab 8500“ LCM sistemą („Lithoz“, Austrija) (žr. 19 pav.), kurios pagrindinės sudedamosios dalys yra LED šviesos šaltinio ir projektoriaus sistema, skaitmeninis mikroveidrodžių įrenginys.



19 pav. „CeraFab 8500“ sistemos nuotrauka

Skaitmeninio mikroveidrodžių įrenginio skiriamoji geba yra 2560 x 1600 pikselių. Skiriamoji geba x/y plokštumoje – 40 μm (vieno pikselio dydis 40 x 40 μm). Mikroveidrodžiai gali būti pakreipiami individualiai, priklausomai nuo projektuojamo gaminamo objekto pjūvio, t. y. individualūs pikseliai įjungiami ir išjungiami. Projektoriaus optika individualius pikselius projektuoja į suspensija pripildytos cisternos (angl. *vat*) apačią ir tokiu būdu gaminio sluoksnis selektyviai sukietinamas apšvietus šviesos šaltiniu. Spausdinant sluoksnio storis gali būti pasirenkamas nuo 25 iki 100 μm. Priklausomai nuo parinkto sluoksnio storio, spausdinimo greitis gali kisti nuo 2,5 iki 10 mm/h. [33] Terminio apdorojimo metu įvyksta gaminių susitraukimas, todėl, norint pagaminti specifinių matmenų gaminius, labai svarbu susitraukimą įvertinti ir kompensuoti spausdinant. Pagrindiniai bandinių spausdinimo parametrai nurodyti 2 lentelėje.

2 lentelė. Pagrindiniai bandinių spausdinimo parametrai

Parametras	Reikšmė
------------	---------

Sluoksnio storis, μm	25
LED šviesos šaltinio bangos ilgis, nm	400
Šviesos šaltinio intensyvumas, mW/cm^2	39,04
Šviesos šaltinio energija, mJ/cm^2	140
Susitraukimo kompensacija X ir Y ašimis	1,283
Susitraukimo kompensacija Z ašimi	1,323

Po bandinių 3D spausdinimo, bandiniai buvo nuimti nuo spausdinimo platformos bei nepolimerizuotos suspensijos likučiai nuo bandinių paviršiaus buvo nuvalyti naudojant suspaustą orą ir valymo skystį „LithaSol 30“ („Lithoz“, Viena, Austrija).

2.1.2. Terminis apdorojimas

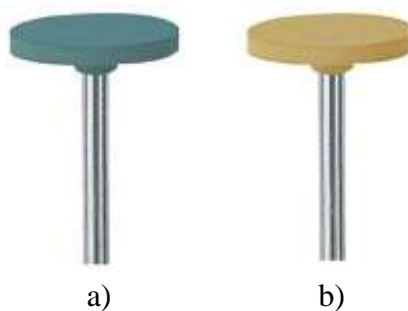
Atspausdinti Y-TZP bandiniai yra sudaryti iš organinės fotopolimero matricos, su joje pasiskirsčiusiais keramikos milteliais. Atliekant terminį apdorojimą, organinės medžiagos gaminiuose suskaidomos, gaminiai sutankėja ir sukietėja. Bandinių terminis apdorojimas atliktas remiantis suspensijos ir spausdintuvo gamintojo „Lithoz“ rekomendacijomis. Bandinių terminis apdorojimas susidėjo iš 2 etapų:

- 1) I etapas. Šio etapo metu bandiniai atkaitinami žemoje temperatūroje tam, kad iš atspausdintų gaminių būtų pašalintos visos organinės rišamosios medžiagos. Maksimali temperatūra, pasiekta šio terminio apdorojimo metu yra $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maksimali temperatūra išlaikyta 20 h, visas I terminio apdorojimo etapas truko 134 h.
- 2) II etapas. Šis terminio apdorojimo etapas skirtas medžiagos sutankinimui. Maksimali temperatūra II etapo metu buvo $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maksimali temperatūra išlaikyta 2 h, II terminio apdorojimo etapas truko 72 h.

2.1.3. Paviršių apdirbimas

2.1.3.1. Poliravimas

Bandinių poliravimas atliktas naudojant daugiafunkčią įrankį „Dremel 4000“ („Dremel“, JAV) kartu su poliravimo sistemos „CeraGloss HP“ („Edenta“, Šveicarija) įrankiais (žr. 20 pav.). 1 grupės bandinių paviršiaus poliravimui naudotas „CeraGloss HP yellow“ įrankis (maksimalus apsisukimų greitis 10 000 rpm), 2 grupės bandiniai poliruoti naudojant „CeraGloss HP blue“ (maksimalus apsisukimų greitis 20 000 rpm) ir „CeraGloss HP yellow“ įrankius.



20 pav. Bandiniams poliruoti naudoti poliravimo įrankiai: a) „CeraGloss HP blue“, b) „CeraGloss HP yellow“

Po poliravimo bandiniai buvo plaunami 1 min dejonizuotame vandenyje, ir išdžiovinti suslėgtu oru.

2.1.3.2. Smėliavimas

Bandinių smėliavimas atliktas naudojant aliuminio oksido miltelius, kurių dydis 45 – 75 µm. Bandinių smėliavimo parametrai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Bandinių smėliavimo parametrai

Bandiniai	Smėliavimo parametrai		
	Slėgis, bar	Atstumas, cm	Laikas, s
120 °C + 1450 °C + 2 bar	2	15	15
120 °C + 2 bar + 1450 °C			
120 °C + 1450 °C + 4 bar	4		
120 °C + 4 bar + 1450 °C			

Po smėliavimo bandiniai plauti 1 min dejonizuotame vandenyje, ultragarso vonelėje, kurios dažnis 35 kHz ir išdžiovinti suslėgtu oru.

2.1.4. Bandinių degradavimas

Bandinių degradacija tirta Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje juos autoklavuojant (atliekant izoterminį išlaikymą sočiųjų garų aplinkoje), 1 l talpos autoklave („Parr Instrument Company“, Vokietija) (žr. 21 pav.). Bandinių autoklavavimas atliktas remiantis ISO 13356:2015 „Chirurginiai implantai. Keraminės medžiagos itrio oksidu stabilizuoto tetragoninio cirkonio (Y-TZP) pagrindu“ reikalavimais: sočiųjų vandens garų temperatūra 134 °C, slėgis 0,2 MPa ir izoterminio išlaikymo trukmė 5 h. Autoklavas buvo užpildytas 300 ml vandens, bandiniai patalpinti ant padėklo, pritvirtinto aukščiau nei vandens lygis. Autoklavavimas naudojant šiuos parametrus prilygsta 15 – 20 metų implantacijos organizme.



21 pav. Autoklavavimo įrenginio nuotrauka

2.1.5. Veikimas UV spinduliuote

UV spinduliuotės poveikis Y-TZP drėkinimo kampui tirtas Kauno technologijos universitete, Medžiagų mokslo institute, bandinius apšviečiant prietaisu, turinčiu spinduliuočių UVC (254 nm) ir UVA (365 nm) bangos ilgių šaltinius. UVC lempos spinduliuotės intensyvumas yra 1,64 mW/cm², UVA – 0,8 mW/cm².

Šiame darbe neapdirbtas, poliruotas ir smėliuotas (esant 4 bar slėgiui) bandiniai apšviesti UVC spinduliuote. Bandinių apšvitinimo laikas – 12 h. UVC spinduliuotės energija apskaičiuota remiantis šia formule:

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

čia E_{γ} – bangos energija;

h – Planko konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s);

c – šviesos greitis ($2,998 \cdot 10^8$ m/s);

λ – 254 nm.

2.2. Tyrimo metodai

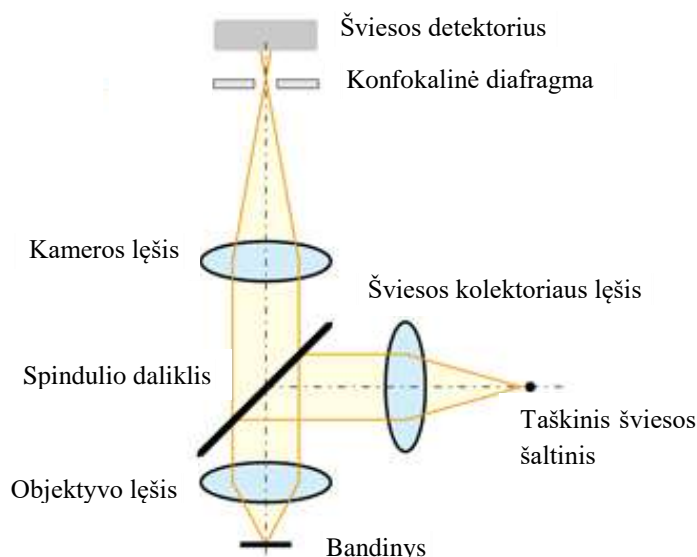
2.2.1. Optinė profilometrija

Optinis profilometras „S lynx“ („Sensofar“, Barselona, Ispanija) naudotas bandinių (atspausdinto, poliruoto bei smėliuotų) paviršiaus šiurkštumui nustatyti. Paviršiaus šiurkštumas nustatytas 5-iose skirtingose kiekvieno bandinio srityse. Šiam tyrimui naudoti 50x ir 150x didinimų, šviesaus lauko objektyvai.

Optinė profilometrija – tai greita, nedestruktyvi ir bekontaktė paviršiaus metrologijos technika. Optinis profilometras – mikroskopo tipas, kuris šviesos bangos savybes naudoja lyginant optinio kelio skirtumą tarp tiriamo bandinio ir veidrodžio paviršių. Kadangi veidrodžio plokštuma yra žinoma (kiek įmanoma panašesnis į idealiai plokščią paviršių), optinio kelio skirtumai atsiranda dėl aukščio skirtumų bandinio paviršiuje.

„S lynx“ optinis profilometras apjungia tris skirtingas matavimo technikas: konfokalinis (angl. *confocal*) metodas, interferometrija (angl. *interferometry*) ir fokusavimo variacija (angl. *focus-variantion*). Šiame darbe naudota konfokalinė matavimo technika. Konfokalinė matavimo technika sukurta nuo lygių iki labai šiurkščių paviršių analizei. Šis metodas pasižymi pačia didžiausia optinio profilometro išgaunama horizontalia skiriamąja geba.

Šviesos kelias konfokalinėje optinėje sistemoje pavaizduotas 22 paveiksle. Viena iš konfokalinės optinės sistemos dalių yra diafragma, turinti apvalią angą. Šviesos aptikimui tik sufokusuotoje pozicijoje, ši diafragmos anga yra sureguliuojama taip, kad sutaptų su objektyvo lęšio židinio plokštuma. Konfokalinėje optinėje sistemoje taškinio šviesos šaltinio skleidžiama šviesa objektyvo lęšio spinduliuojama taip, kad būtų nukreipiama tik į vieną bandinio tašką. Tuomet, nuo bandinio paviršiaus atspindėjusi šviesa grįžta atgal: padalijama spindulio daliklio ir nukreipiama į konfokalinę diafragmą. Šioje optinėje sistemoje informacija gali būti gaunama tik iš objektyvo lęšio židinio, kadangi šviesa, atspindėta nuo kitų bandinio paviršiaus vietų, yra blokuojama diafragmos. Tai reiškia, kad konfokalinė optinė sistema, dėl siauro fokusavimo gylio, gali veikti kaip tiriamų objektų aukščio jutiklis.



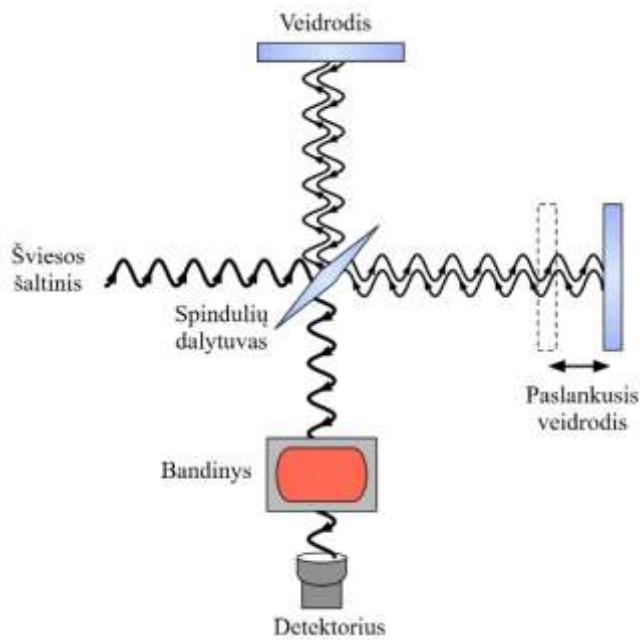
22 pav. Šviesos kelias konfokalinėje optinėje sistemoje

2.2.2. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrija

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR) yra analitinė technika, skirta organinių (ir kai kuriais atvejais neorganinių) cheminių junginių identifikavimui. Nors egzistuoja įvairios spektroskopijos technikos, FT-IR spektrometrai tyrimams naudojami dažniausiai dėl greitumo, tikslumo ir jautrumo [34].

Metodika pagrįsta infraraudonosios srities (IR) elektromagnetinės spinduliuotės sąveika su molekulinėmis sistemomis. Molekulėms virpant jos sugeria IR spinduliuotę. Skirtinga cheminė molekulių sandara lemia unikalų molekulinį grupių virpėjimo dažnį, o tuo pačiu ir unikalų IR spinduliuotės sugertį kiekvienai molekulei. Virpesiai molekulėse egzistuoja kelių tipų: valentiniai virpesiai – kinta ryšio ilgis, ir deformaciniai virpesiai – kinta kampas tarp ryšių kryptų.

Šis tyrimas buvo atliktas Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute, naudojant Furjė transformacijos infraraudonosios srities spektrometrą *VERTEX 70*. Skenavimai atlikti atspindžio režime, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ srityje, esant 1 cm^{-1} skiriamajai gebai. Gauti FT-IR spektrai normalizuoti naudojant OMNIC (Thermo Fisher Scientific, Masačusetsas, JAV) programinę įrangą. FT-IR spektrometruose spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į Maikelsono (Michelson) interferometrą. Pagrindinės interferometro dalys yra du statmeni vienas kitam veidrodžiai (žr. 23 pav.) – vienas judantis, kitas – ne. FT-IR spektrometruose interferavusi spinduliuotė nukreipiama tik į bandinį, lyginamasis bandinys nenaudojamas. Gaunama interferograma – spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo optinio kelio. Intensyvumo priklausomybė nuo dažnio (įprastas IR spektras) gaunama kompiuteriu atliekant Furjė transformaciją, t. y. integruojant spinduliuotės interferogramas.



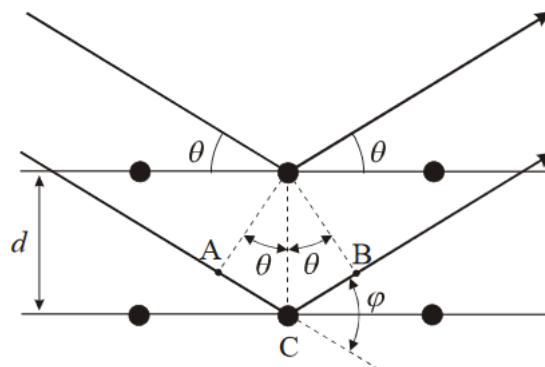
23 pav. FT-IR spektrometro spindulių schema [35]

Spektrogramose X ašis parodo dažnio sugertį, o Y ašis parodo absorbuotų fotonų kiekį. Šios juostos yra siauros, dažniausiai nepersiklojančios ir aptinkamos $3700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičių srityje. $1300 - 700 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičių srityje sugerties juostų yra daug, jos persiklojusios viena su kita, ir atpažinti konkrečią sugerties juostą sunku.

2.2.3. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) technologija - tai nedestruktyvi metodika, skirta kristalinių medžiagų charakterizavimui. Šia technologija tiriami medžiagų struktūriniai parametrai: fazės, kristališkumas, kristalų orientacija, defektai ir kt. XRD veikimas paremtas nuo kristalografinių plokštumų atsispindėjusių monochromatinių Rentgeno spindulių interferencija [36, 37].

Monochromatiniai Rentgeno spinduliai krenta į periodiškai pasikartojančias kristalo plokštumas, tarp kurių atstumas yra d . Rentgeno spindulių konstruktyvi interferencija ir difrakcija įvyksta kai kritusio spindulio kampas lygus atsispindėjusio nuo plokštumos kampui ir kuomet kritęs ir atsispindėjęs spinduliai bei normalė yra toje pačioje plokštumoje (24 pav.) [36].



24 pav. Brego lygties vaizdavimas [37]

Šios konstruktyvios interferencijos sąlygos yra apibūdinamos Brego dėsniu:
 $AC + CB = 2d \cos(90^\circ - \theta) = 2d \sin \theta$;

$$n\lambda = AC + CB;$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta, n = 0,1,2, \dots$$

(2)

čia n – atspindžio eilė (n reikšmė dažniausiai pasirenkama 1);

λ – bangos ilgis;

d – atstumas tarp kristalografinių plokštumų;

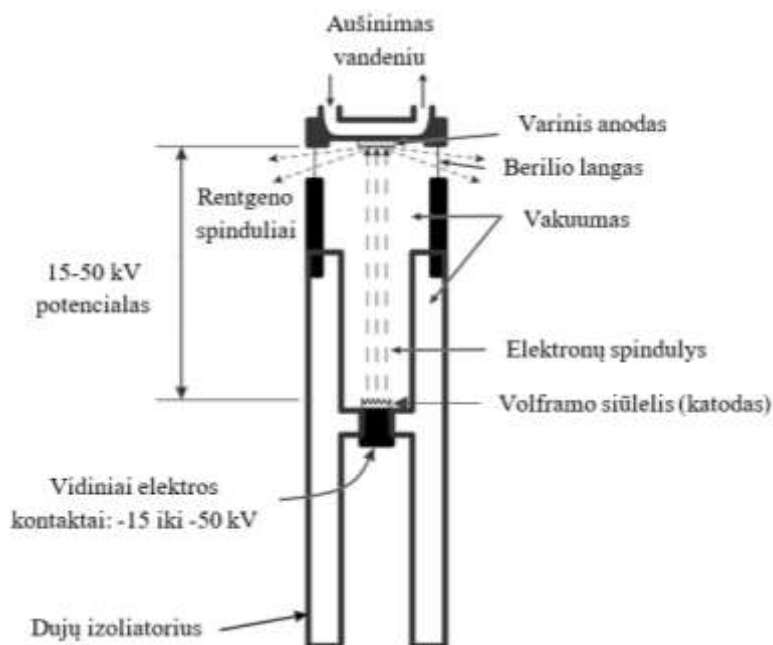
θ – kampas tarp kristalografinės plokštumos ir kritusio Rentgeno spindulio [37].

Šiame darbe XRD tyrimai buvo atlikti naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą „D8 Discover“, esantį KTU, Medžiagų mokslo institute. Pagrindinės Rentgeno spindulių difraktometro dalys yra Rentgeno spindulių šaltinis, Rentgeno spindulių detektorius ir bandinio laikiklis. Pagrindiniai XRD tyrimų metu naudoti parametrai nurodyti 4 lentelėje.

4 lentelė. XRD tyrimų metu naudoti parametrai

Parametras	Geometrinė konfigūracija	Bangos ilgis, Å	Šaltinio įtampa, kV	Šaltinio srovės stipris, mA	Kampai, °	Detektoriaus judėjimo žingsnis, °	Rentgeno spindulių skvarba į medžiagą, μm
Vertė	$\theta - 2\theta$	1,54	40	40	10 - 100	0,027	7,8

Rentgeno spindulių šaltinis (žr. 25 pav.) skirtas elektronų generacijai ir įgreitinimui. Kai volframinis siūlelis įkaista, jame esantys elektronai įgauna pakankamai energijos ir yra išspinduliuojami. Dėl potencialų skirtumo tarp katodo ir anodo, elektronai įgreitinami ir bombarduoja anodą. Tokiu būdu išmušdami anodo atomų elektronai, susiformavusios skylės užpildomos elektronų iš išorinio lygmens. Elektronai, pereidami iš aukštesnio į žemesnį orbitalės lygmenį, išspinduliuoja Rentgeno spindulius [37].



25 pav. Rentgeno spindulių šaltinio schema [37]

2.2.3.1. Degradacijos nustatymas

Dažniausiai naudojamas ir ISO 13356 standarto rekomenduojamas metodas cirkonio oksido degradacijai nustatyti yra Garvie Nicholson (G-N) metodas, paremtas Rentgeno spindulių difrakcija. Šiuo metodu galima nustatyti monoklininės ir tetragoninės fazių kiekius, remiantis difrakcijos

atspindžių intensyvumų sąryšiais. Monoklininės cirkonio oksido fazės molinė frakcija apskaičiuojama pagal:

$$Xm = \frac{Im(\bar{1}11)+Im(111)}{Im(\bar{1}11)+Im(111)+It(101)} \quad (3)$$

čia $Im(\bar{1}11)$ – monoklininės fazės smailės intensyvumas esant $2\theta = 28,2^\circ$;

$Im(111)$ - monoklininės fazės smailės intensyvumas esant $2\theta = 31,3^\circ$;

$It(101)$ - tetragoninės fazės smailės intensyvumas esant $2\theta = 30,2^\circ$.

2.2.4. Drėkinimo kampo nustatymas

Drėkinimo kampo matavimai atlikti Kauno technologijos universitete, Medžiagų mokslo institute esančiu kontaktinio kampo matavimo sistema DSA25 (KRÜSS Scientific-Kruss, Hamburgas, Vokietija) (žr. 26 pav.), kuria galimi kontaktinio kampo matavimai 1-180° ribose, 0,1° tikslumu. Kontaktinio kampo matavimai atlikti naudojant KRÜSS ADVANCE 1.5.1.0 programinę įrangą. Pagrindiniai parametrai, naudoti matavimo metu, nurodyti 5 lentelėje.

5 lentelė. Pagrindiniai drėkinimo matavimo parametrai

Parametras	Reikšmė
Skystis	Distiliuotas vanduo
Lašo tūris, μL	2,0
Dozavimo greitis, mL/min	0,2
Aplinkos temperatūra, $^\circ\text{C}$	20



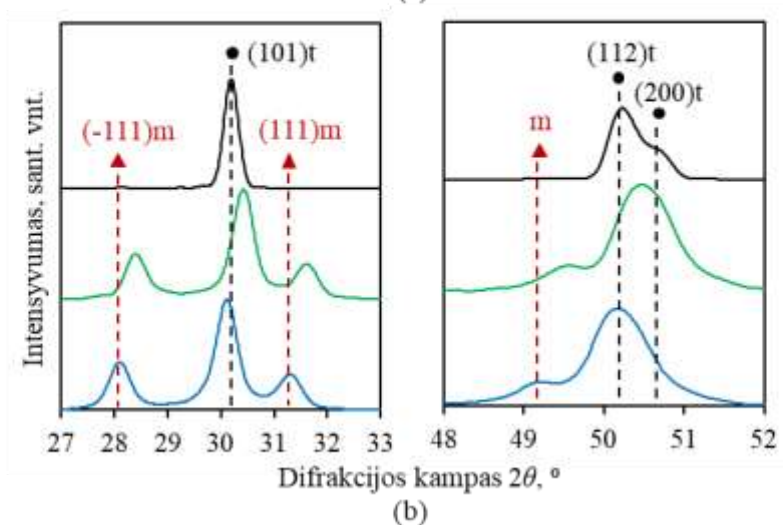
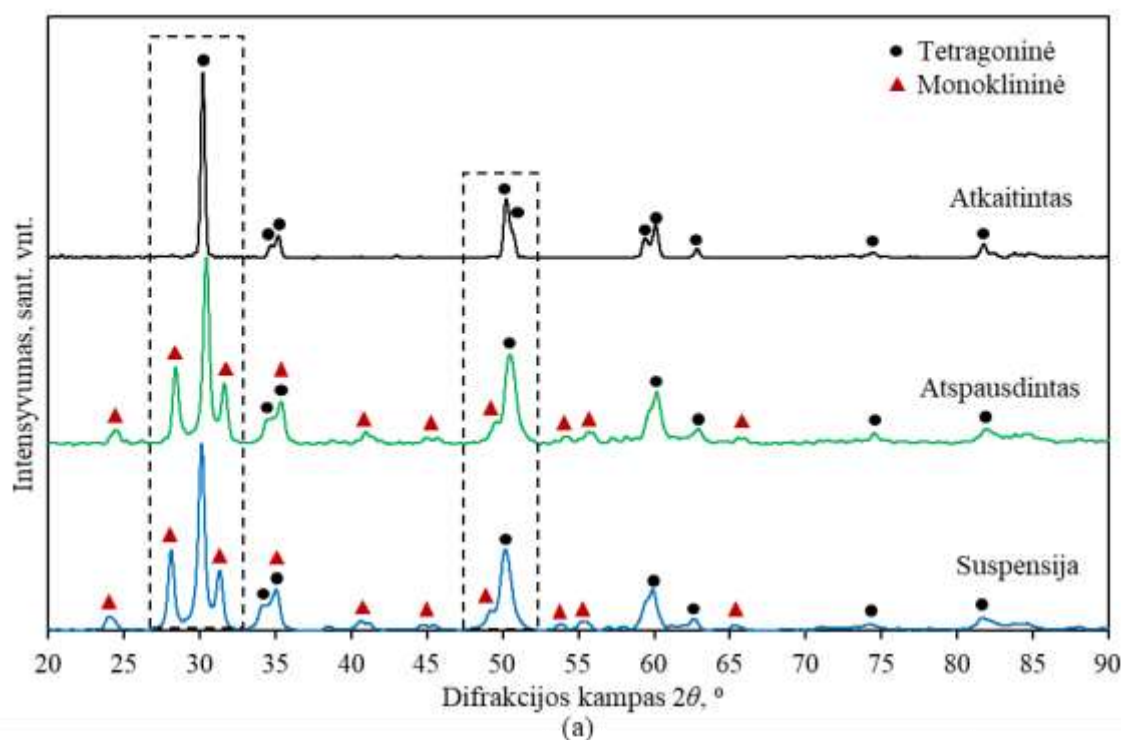
26 pav. Kontaktinio kampo matavimo sistemos DSA25 nuotrauka [38]

3. Rezultatai

3.1. Gamybos procesų įtaka Y-TZP struktūrai

Nustatant gamybos procesų įtaką Y-TZP struktūrai, buvo atlikti suspensijos, atspausdinto ir atkaitinto bandinių XRD tyrimai bei atspausdinto, atkaitinto ir poliruoto bandinių FT-IR tyrimai.

Remiantis XRD tyrimo duomenimis, nustatyta, kad gamybos proceso metu Y-TZP kristalinė struktūra pakinta. Išnagrinėjus bandinių rentgenogramas (žr. 27 pav.), nustatyta, kad Y-TZP suspensija bei atspausdintas bandinys sudaryti iš monoklininės ir tetragoninės fazių, o termiškai apdorotas bandinys sudarytas vien iš metastabilios tetragoninės fazės. Tiek bandinių rentgenogramos, tiek atlikti skaičiavimai, pateikti 6 lentelėje, patvirtina ženklų monoklininės (*m*) fazės kiekio sumažėjimą atlikus terminį apdorojimą.

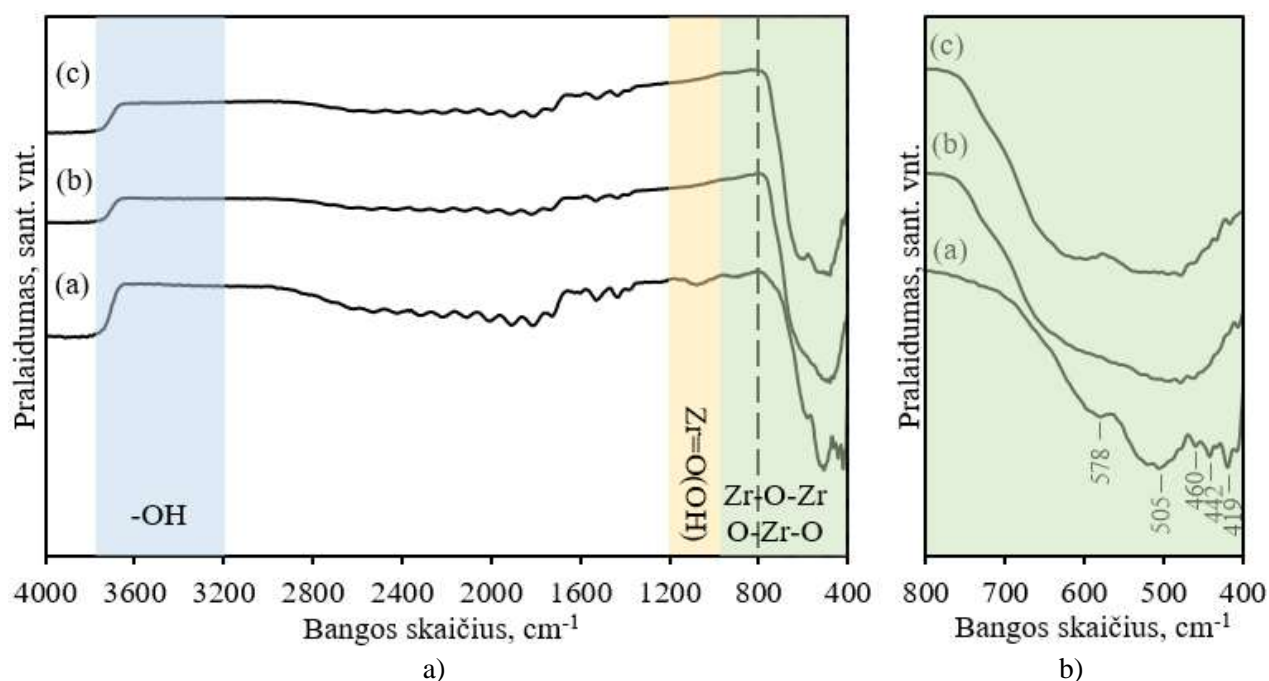


27 pav. (a) suspensijos, atspausdinto ir atkaitinto bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-33°, 48-52° difrakcijos kampais 2θ

6 lentelė. Apskaičiuotos monoklininės (*m*) bei tetragoninės (*t*) fazių molinės frakcijos

Bandinys	<i>m</i> fazės molinė frakcija, %	<i>t</i> fazės molinė frakcija, %
Suspensija	42,985	57,015
Atspausdintas	41,423	58,577
Atkaitintas	1,852	98,148

Visi cirkonio oksido polimorfai yra labai panašūs savo vibracine struktūra. Monoklininiam cirkonio oksidui būdingos 6 sugerties juostos ties 730, 588, 520, 445, 420 ir 350 cm^{-1} bangos skaičiais [40]. Tetragoninio ar kubinio cirkonio oksido spektrogramos pasižymi plačia juosta 300-700 cm^{-1} bangos skaičių srityje [40]. Y-TZP suspensijos, atkaitintų ir poliruotų bandinių FT-IR spektrogramos, nors ir nežymiai, bet skiriasi (žr. 28 pav.).



28 pav. Bandinių FT-IR spektrogramos: a) atspausdinto bandinio (a), atkaitinto bandinio (b) ir poliruoto bandinio (c) spektrogramų palyginimas, b) išdidintas spektrogramų vaizdas ties 800-400 cm^{-1}

800 - 400 cm^{-1} bangos skaičių srityje atkaitintas Y-TZP bandinys (žr. 28 pav. a)) pasižymi sugerties juostomis ties 578, 505, 460, 442 ir 419 cm^{-1} bangos skaičiais, todėl galima daryti išvadą, kad atspausdintas bandinys sudarytas iš didelio monoklininės fazės kiekio. Atkaitinto ir atspausdinto bandinių atvejais, 800 - 400 cm^{-1} bangos skaičių srityje vyrauja plačios smailės. Tai reiškia, jog sistemoje vyrauja tetragoninė fazė. Cirkonio oksidui būdingos funkcinės grupės ir joms priskiriamos spektro sritys pateikiamos 7 lentelėje. Neidentifikuotos sugerties juostos gali būti priskirtos cirkonio oksido suspensijos gamybai naudojamų organinių medžiagų funkcinė grupių vibracijoms.

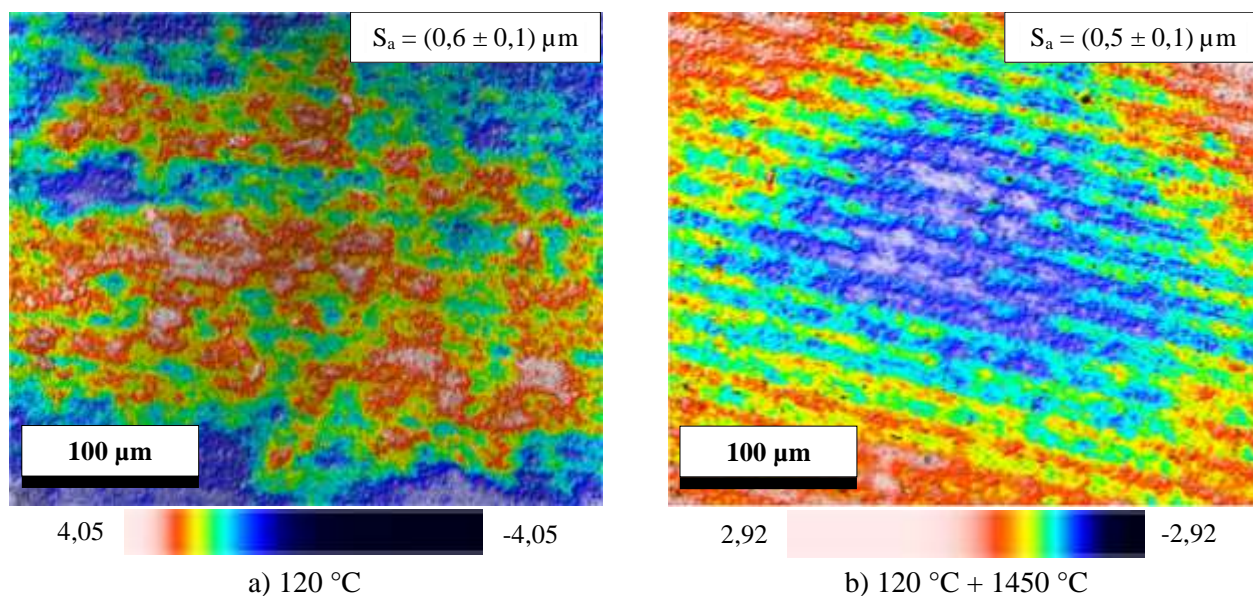
7 lentelė. Cirkonio oksidui būdingi funkcinė grupių virpesiai [39, 40, 41]

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinės grupės ir jų virpesiai
3700-3200	Vandens molekulėse esančių -OH grupių ryšių tempiamieji virpesiai
1200-1000	Zr=O(OH) virpesiai
1000-400	Zr-O-Zr ir O-Zr-O ryšių tempiamieji virpesiai

3.2. Skirtingai apdirbtų bandinių analizė

3.2.1. Šiurkštumo ir topografijos analizė

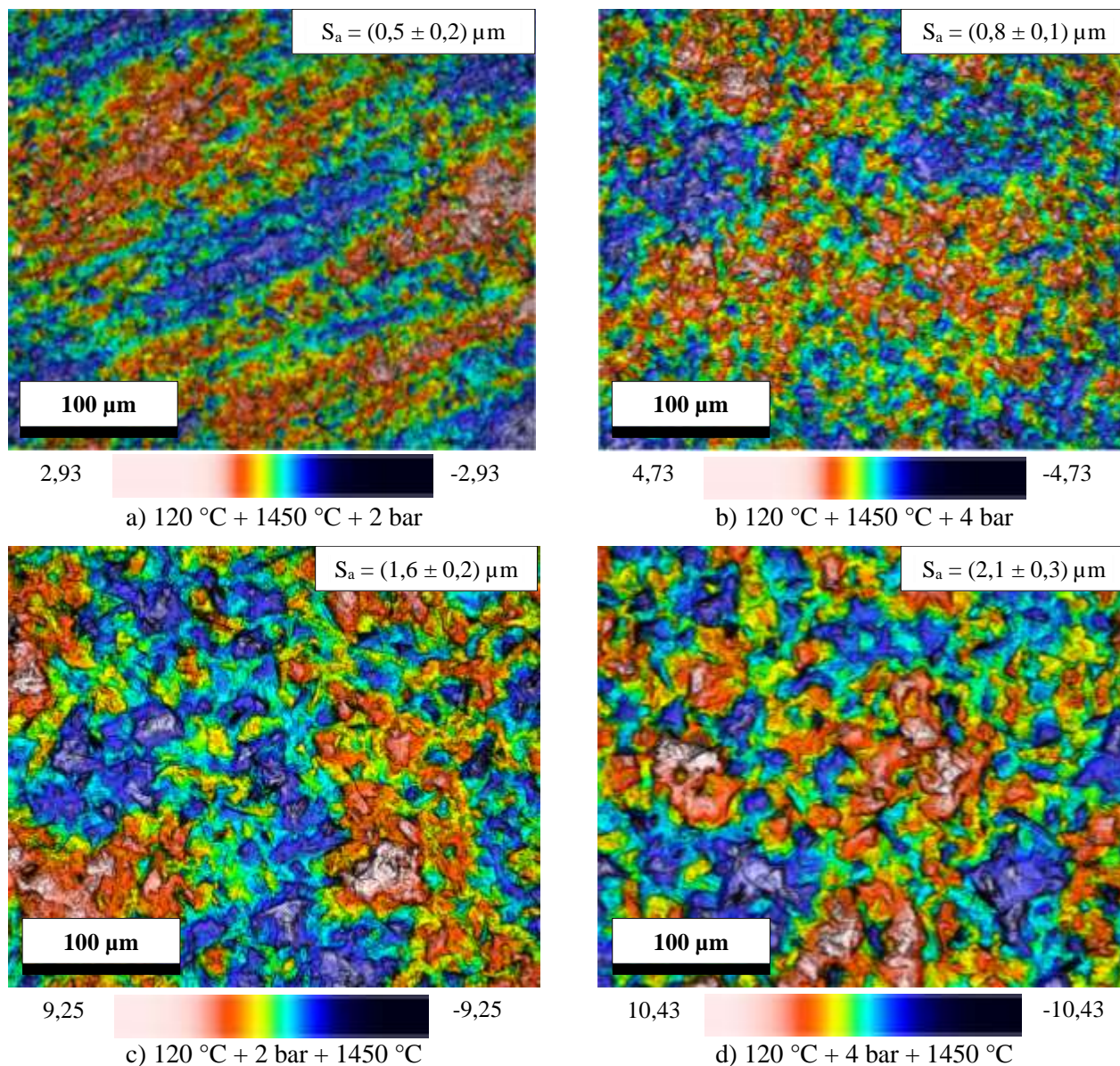
Mechaniškai neapdorotų bandinių paviršių topografijos bei šiurkščio S_a verčių palyginimas pateiktas 29 paveiksle. Bandiniai po pirmojo terminio apdorojimo etapo (atkaitinimo 120 °C temperatūroje) pasižymi didesniu paviršiaus šiurkštumu nei galutinai atkaitinti bandiniai. Atlikus terminį apdorojimą 1450 °C išryškėja spausdinimo metu suformuoti sluoksniai.



29 pav. Mechanškai neapdirbtų paviršių topografija ir paviršiaus šiurkščio vertė S_a : a) bandinys, termiškai apdorotas 120 °C temperatūroje, b) galutinai termiškai apdorotas (120 °C ir 1450 °C temperatūrose) bandinys

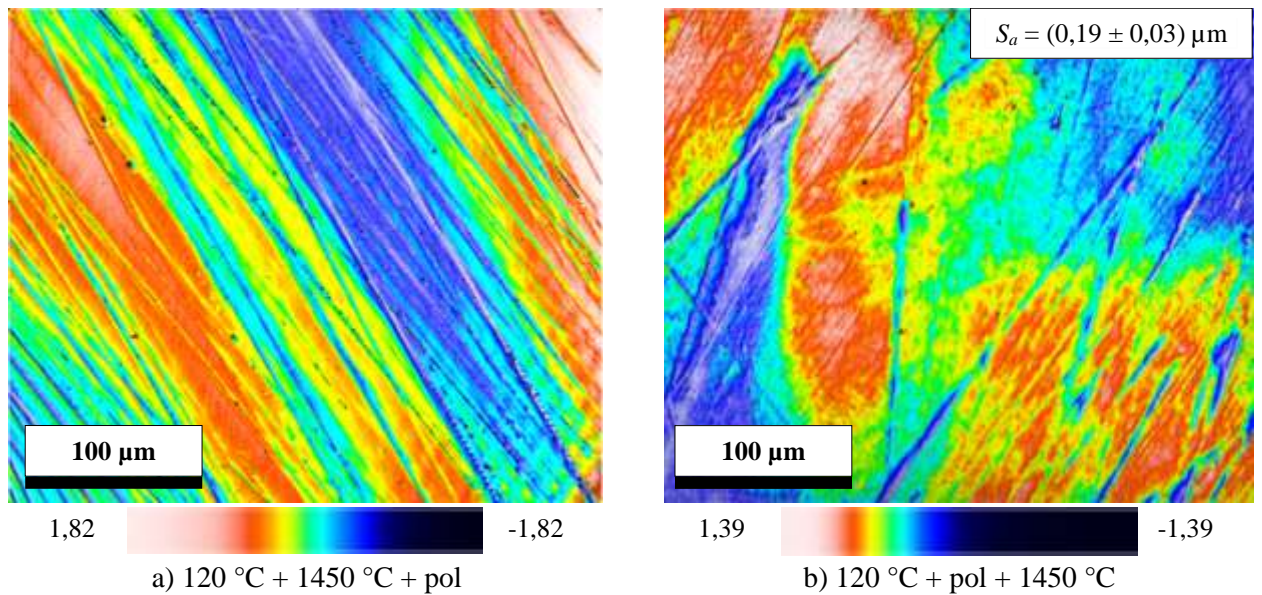
Smėliuotų bandinių paviršių topografijos bei paviršiaus šiurkščio S_a verčių palyginimas pateiktas 30 paveiksle. Lyginant bandinių topografiją bei paviršiaus šiurkštumo vertes, galima priimti išvadą, kad smėliavimo procesas efektyvesnis smėliuojant bandinius atlikus pirmąjį terminio apdorojimo etapą (120 °C), kadangi šių bandinių išgautas paviršiaus šiurkštumas daugiau kaip 1 μm didesnis nei bandinių, kurių smėliavimas atliktas po pilno terminio apdirbimo (120 °C ir 1450 °C temperatūrose). Smėliavimas po pirmojo terminio apdorojimo efektyvesnis dėl to, nes medžiaga yra sąlyginai minkšta ir nesutankinta. Nors paviršiaus smėliavimas efektyvesnis po pirmojo terminio apdorojimo, iškyla didelė rizika, kad smėliavimo metu Y-TZP paviršius bus užterštas smėliavimo medžiagomis, kurių plovimo metu pašalinti neįmanoma.

Lyginant pilnai atkaitinto ir neapdirbto bandinio paviršiaus topografiją (žr. 29 pav. b)) su pilnai atkaitinto ir smėliuoto (esant 2 bar slėgiui) bandinio paviršiaus topografija (žr. 30 pav. a)), paviršius atlikus smėliavimą šiek tiek pakito, tačiau smėliuoto bandinio paviršiuje matomi spausdinimo sluoksniai. Tai reiškia, kad smėliavimo metu nuo paviršiaus pašalintas mažas kiekis medžiagos. Paviršiaus šiurkštumas po smėliavimo esant 2 bar slėgiui beveik nepakito: atkaitinto bandinio S_a yra $(0,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$, smėliuoto bandinio S_a yra $(0,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Taigi, galima teigti, kad 15 s smėliavimas aliuminio oksido dalelėmis esant 2 bar slėgiui ir 15 cm atstumui neturi didelės įtakos Y-TZP paviršiaus šiurkštumui ir topografijai.



30 pav. Smėliuotų bandinių paviršių topografija ir paviršiaus šiurkštumas S_a : a) galutinai termiškai apdorotas (120 °C ir 1450 °C temperatūrose) ir 2 bar slėgiu smėliuotas bandinys, b) galutinai termiškai apdorotas (120 °C ir 1450 °C temperatūrose) ir 4 bar slėgiu smėliuotas bandinys, c) bandinys, smėliuotas esant 2 bar slėgiui po pirmojo terminio apdorojimo etapo (120 °C) ir atkaitintas 1450 °C temperatūroje, d) bandinys, smėliuotas esant 4 bar slėgiui po pirmojo terminio apdorojimo etapo (120 °C) ir atkaitintas 1450 °C temperatūroje

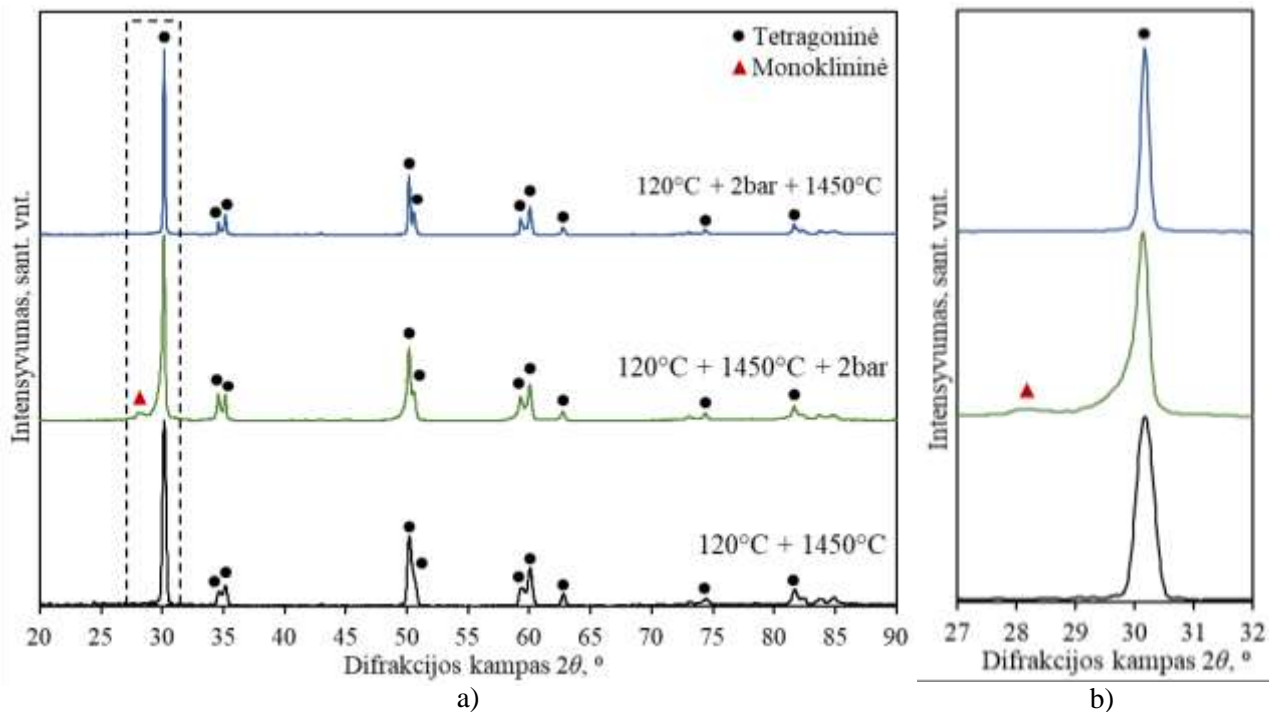
Skirtingais metodais poliruotų bandinių paviršių topografijos bei paviršiaus šiurkščio S_a verčių palyginimas pateiktas 31 paveiksle. Atliekant bandinių poliravimą po pirmojo atkaitinimo etapo (120°C), sudėtingiau išgauti glotnų paviršių, kadangi medžiaga turi būti poliruojama atsargiai, nenaudojant didelių apskukų tam, kad būtų išvengiama paviršiaus sulydymo. Pilnai atkaitinti bandiniai gali būti poliruojami naudojant didesnes apskukas bei šiurkštesnius įrankius, kurie pašalina didesnę kiekį medžiagos. Kaip ir smėliavimo atveju, taip ir poliruojant paviršių po pirmojo terminio apdorojimo etapo, yra didelė tikimybė paviršių užteršti apdirbimo medžiagomis.



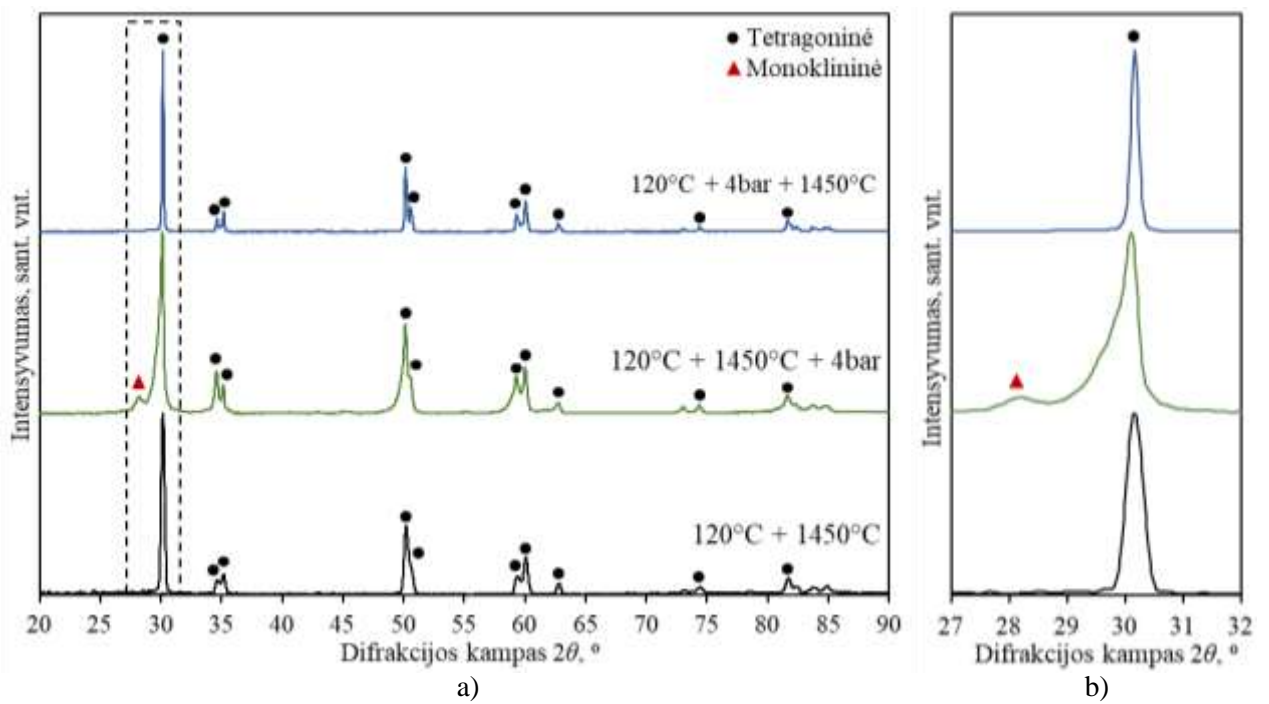
31 pav. Poliruotų bandinių paviršių topografija ir paviršiaus šiurkštis S_a : a) galutinai termiškai apdorotas ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrose) ir poliruotas bandinys, b) bandinys, poliruotas po pirmojo terminio apdorojimo etapo ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir atkaitintas $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

3.2.2. Kristalinės struktūros analizė

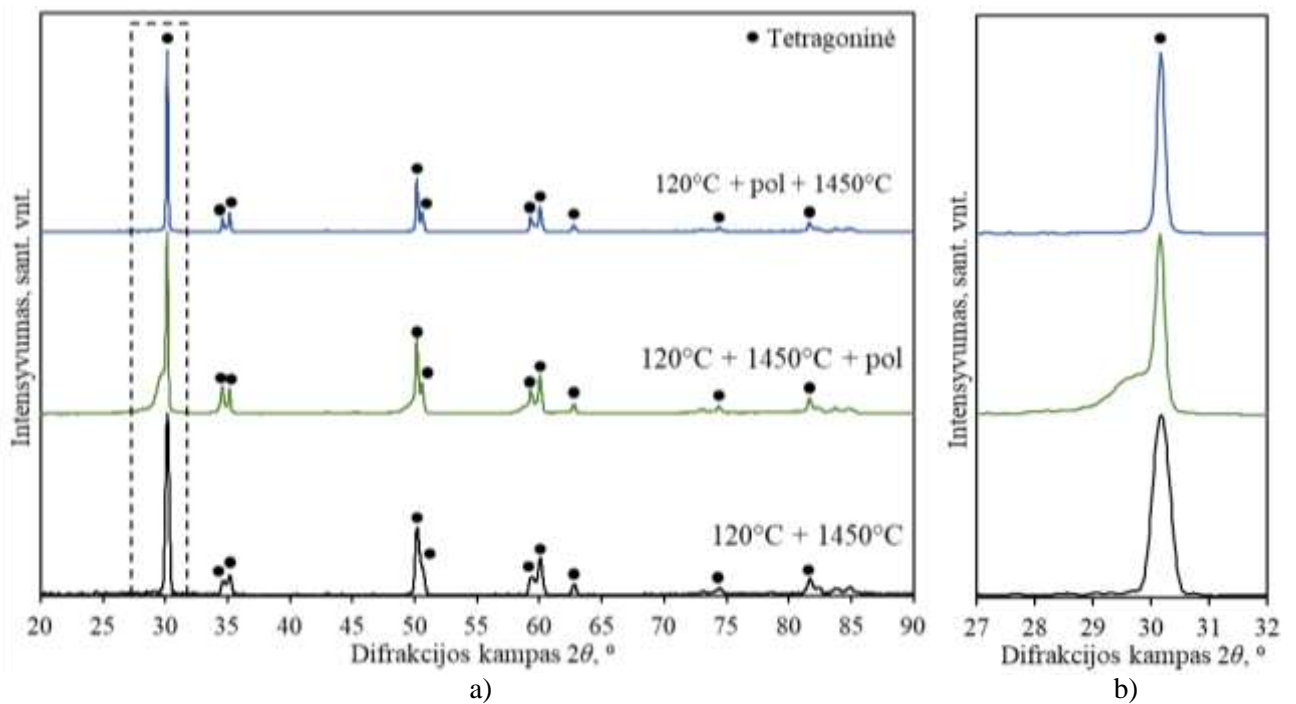
Visų mechaniškai apdirbtų bandinių rentgenogramos bei jų palyginimai su neapdirbtais, tik termiškai apdorotais bandiniais pateikiami 32-34 paveiksluose. Gauti duomenys atitinka mokslinėje literatūroje [42, 43, 44] pateikiamus mechaniškai apdirbto Y-TZP XRD rezultatus.



32 pav. (a) $120\text{ }^{\circ}\text{C} + 1450\text{ }^{\circ}\text{C} + 2\text{bar}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C} + 2\text{bar} + 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C} + 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties $27\text{-}32^{\circ}$ difrakcijos kampais 2θ



33 pav. (a) 120°C + 1450°C + 4bar, 120°C + 4bar + 1450°C, 120°C + 1450°C bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-32° difrakcijos kampais 2θ



34 pav. (a) 120°C + 1450°C + pol, 120°C + pol + 1450°C, 120°C + 1450°C bandinių rentgenogramų palyginimas, (b) išdidintas rentgenogramų vaizdas ties 27-32° difrakcijos kampais 2θ

Atliekant smėliavimą po galutinio terminio apdirbimo, bandiniuose sukeliama fazių transformacijos grūdinimo mechanizmas, dėl šios priežasties padidėja monoklininės fazės kiekis. Smėliuotų bandinių (120°C + 1450°C + 2bar ir 120°C + 1450°C + 4bar) rentgenogramose užfiksuota monoklininės fazės smailė ties 28,2° 2θ difrakcijos kampu. Ši smailė intensyviausia rentgenogramoje bandinio, kuris buvo smėliuotas esant 4 bar slėgiui.

Bandinių, mechaniškai apdirbtų po pirmojo terminio apdorojimo (120 °C) ir atkaitintų 1450°C temperatūroje (120°C + 2bar + 1450°C, 120°C + 4bar + 1450°C, 120°C + pol + 1450°C) rentgenogramos labai panašios į mechaniškai neapdorotų bandinių rentgenogramas.

Kitaip nei smėliuojat galutinai atkaitintus bandinius, poliravimas po pilno termino apdirbimo monoklininės fazės smailės ties $28,2^\circ 2\theta$ difrakcijos kampu rentgenogramoje nesuformavo. Skirtumas tarp mechaniškai neapdoroto bandinio yra tik tetragoninės fazės smailės, esančios ties $30^\circ 2\theta$ difrakcijos kampu, praplatėjimas.

Skirtingais metodais apdirbtų bandinių monoklininės ir tetragoninės fazių kiekiai pateikti 8 lentelėje. Atlikti skaičiavimai patvirtina monoklininės fazės padidėjimą mechaniškai apdirbant bandinius, kuriems buvo atliktas galutinis terminis apdorojimas. Kaip ir tikėtasi, didžiausiu monoklininės fazės molinės frakcijos kiekiu pasižymėjo bandinys, smėliuotas esant 4 bar slėgiui, po pilno terminio apdorojimo (120°C+1450°C+4bar).

8 lentelė. Skirtingais metodais apdirbtų bandinių monoklininės ir tetragoninės fazių kiekiai

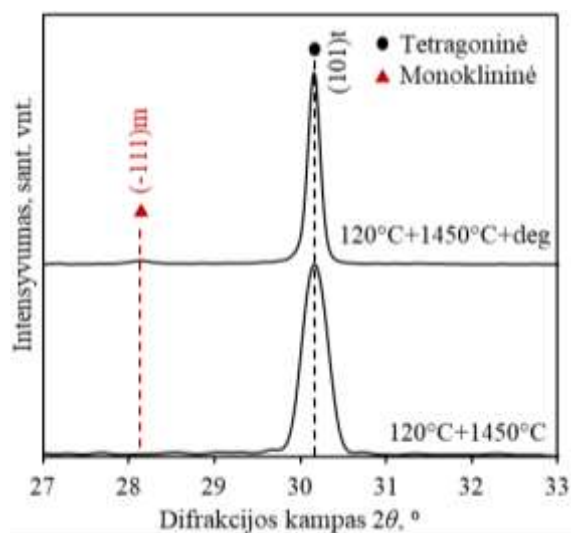
Bandinys	<i>m</i> fazės molinė frakcija, %	<i>t</i> fazės molinė frakcija, %	Bandinys	<i>m</i> fazės molinė frakcija, %	<i>t</i> fazės molinė frakcija, %
120 °C+1450°C+pol	3,5	96,5	120°C +pol+1450°C	0,7	99,3
120°C+1450°C+2bar	5,5	94,5	120°C+2bar+1450°C	1,3	98,7
120°C+1450°C+4bar	9,8	90,2	120°C+4bar+1450°C	1,2	98,8

Be monoklininės fazės smailių aptikimo, bandinių, mechaniškai apdirbtų po galutinio terminio apdorojimo, rentgenogramose taip pat užfiksuotas tetragoninės fazės smailės, esančios ties $30,2^\circ 2\theta$ difrakcijos kampu, praplatėjimas. Šios smailės praplatėjimas reiškia tai, kad medžiagoje yra romboedrinės fazės užuomazgų [48].

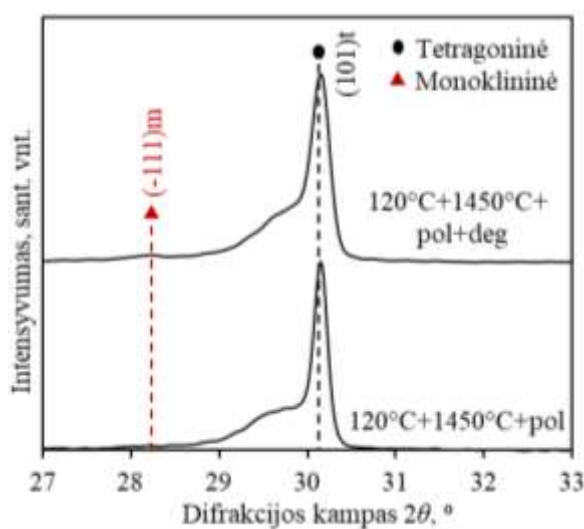
3.3. Skirtingais metodais apdirbto Y-TZP hidroterminės degradacijos analizė

3.3.1. Hidroterminės degradacijos poveikis kristalinių fazių stabilumui

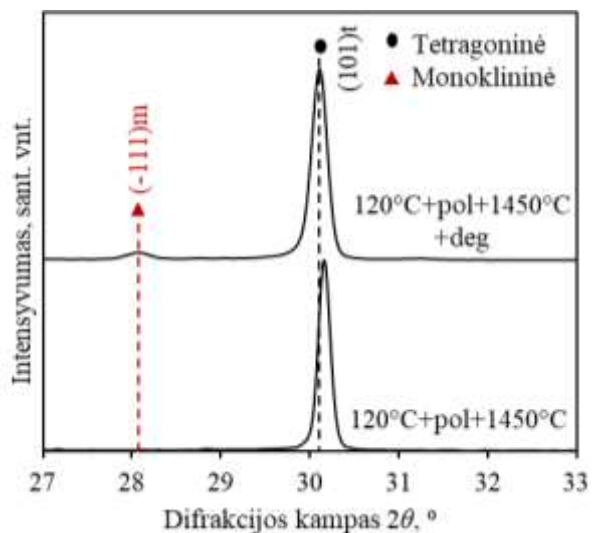
Bandinių rentgenogramų palyginimas prieš ir po hidroterminės degradacijos pateikiamas 35-38 paveiksluose. Visų bandinių monoklininės fazės smailės, esančios ties $28,2^\circ 2\theta$ difrakcijos kampu, intensyvumas po 5h trukusios hidroterminės degradacijos padidėjo. 4 bar slėgiu smėliuoto galutinai atkaitinto bandinio (120°C + 1450°C + 4 bar) rentgenogramoje po hidroterminės degradacijos taip pat susiformavo monoklininės fazės smailė ties $31,3^\circ 2\theta$ difrakcijos kampu.



35 pav. Mechanškai nepaveiktų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas

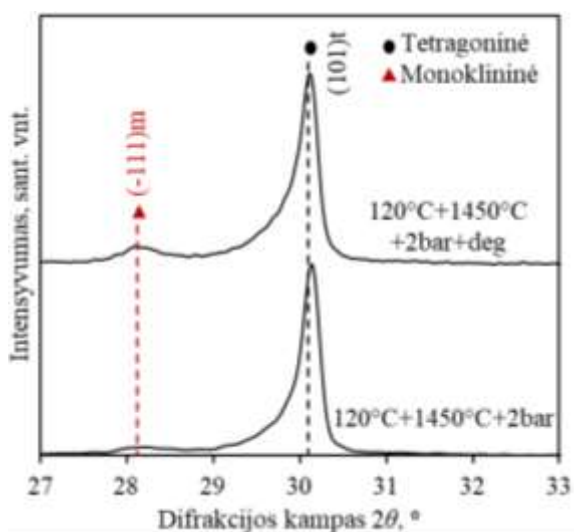


a)

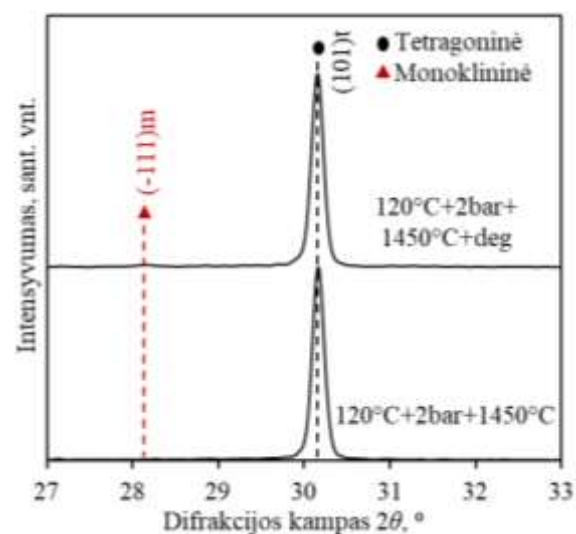


b)

36 pav. Poliruotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, poliruoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, poliruoti po pirmojo terminio apdorojimo

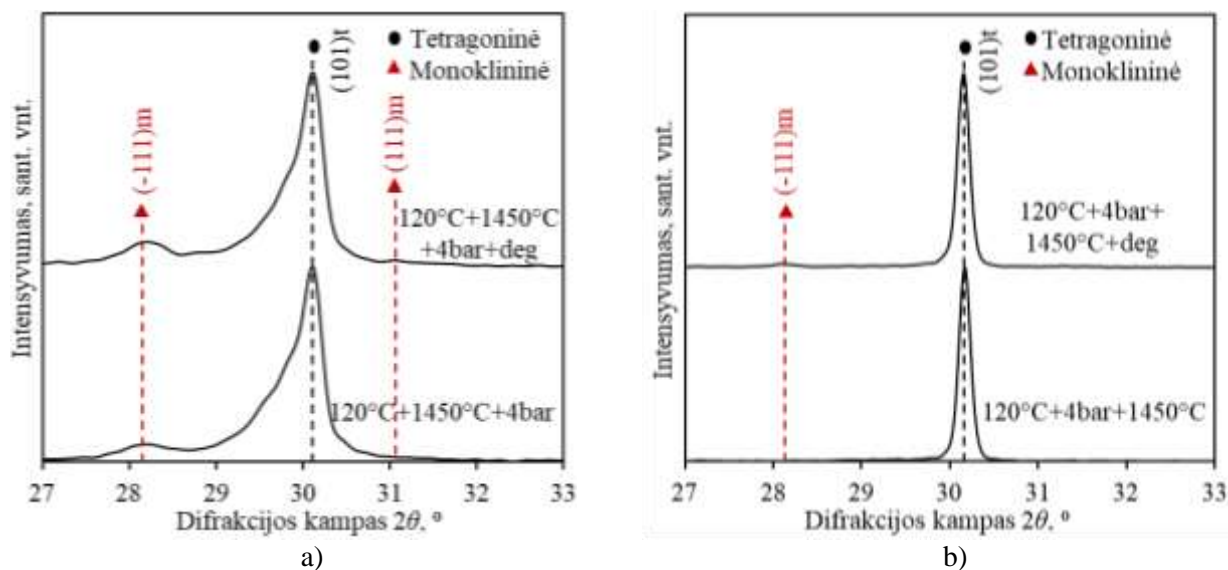


a)



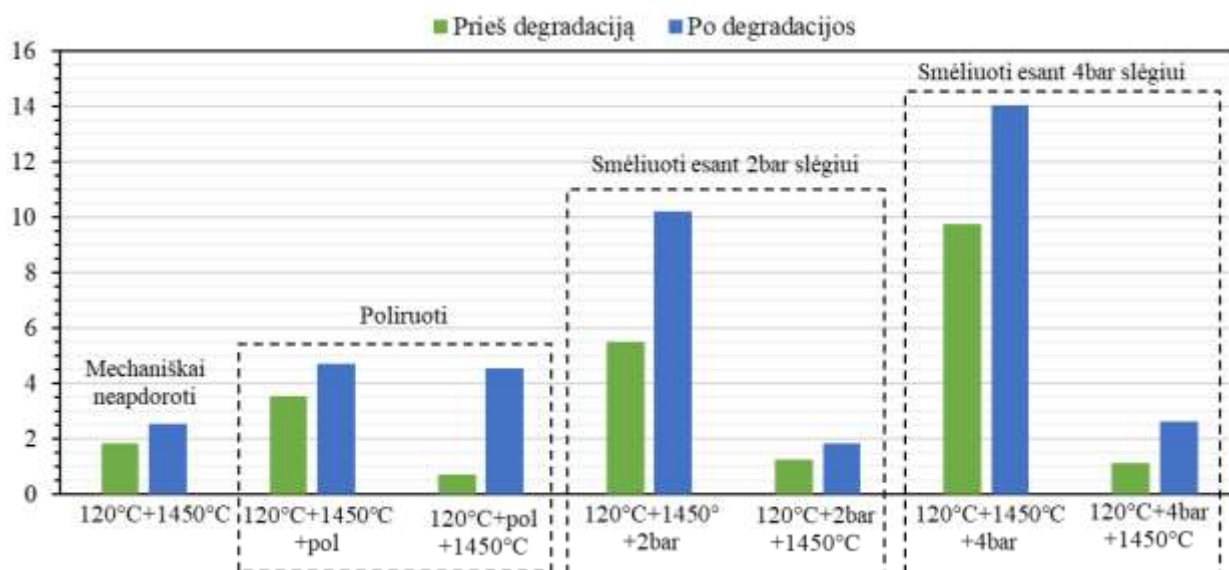
b)

37 pav. 2 bar slėgiu smėliuotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, smėliuoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, smėliuoti po pirmojo terminio apdorojimo



38 pav. 4 bar slėgiu smėliuotų bandinių rentgenogramų, gautų prieš ir po hidroterminės degradacijos, palyginimas: a) bandiniai, smėliuoti po galutinio terminio apdorojimo, b) bandiniai, smėliuoti po pirmojo terminio apdorojimo

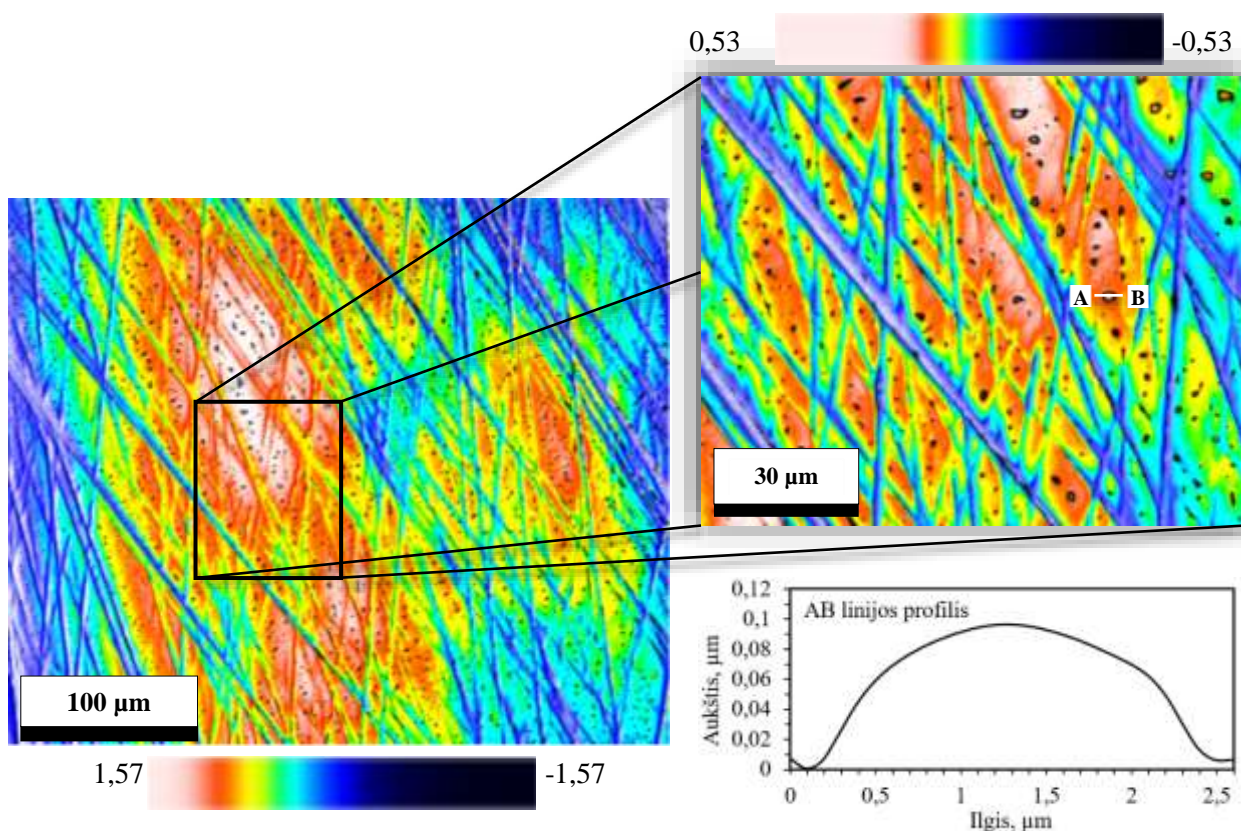
Bandinių monoklininės fazės molinės frakcijos kiekio palyginimas prieš ir po hidroterminės degradacijos pateikiamas 40 paveiksle. Bandiniai, smėliuoti po pirmojo terminio apdirbimo ($120^\circ\text{C}+2\text{bar}+1450^\circ\text{C}$, $120^\circ\text{C}+4\text{bar}+1450^\circ\text{C}$) pasižymi didžiausiu atsparumu hidroterminėi degradacijai. Bandiniai, smėliuoti po galutinio terminio apdorojimo ($120^\circ\text{C}+1450^\circ\text{C}+2\text{bar}$, $120^\circ\text{C}+1450^\circ\text{C}+4\text{bar}$) hidroterminėi degradacijai yra jautriausi. Visų bandinių monoklininės fazės molinės frakcijos kiekis tiek prieš hidroterminę degradaciją, tiek degraduoti atitinka ISO 13356 keliamus reikalavimus monoklininės fazės molinės frakcijos kiekiui ($< 20\%$).



39 pav. Bandinių monoklininės fazės molinės frakcijos kiekio palyginimas prieš ir po hidrotreminę degradaciją

3.3.2. Hidroterminės degradacijos įtaka paviršiaus topografijai

Nors hidroterminės degradacija paveikė visų medžiagų struktūrą, poveikis paviršiaus topografijai pastebėtas tik 120°C + 1450°C + pol + deg bandinio paviršiuje. Šio bandinio paviršiaus topografija po hidroterminės degradacijos pateikiama 35 paveiksle.

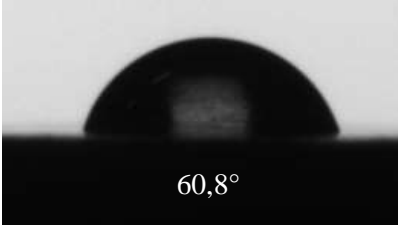
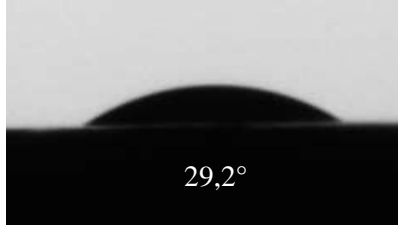
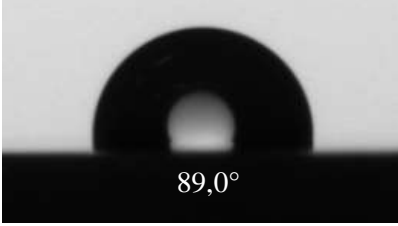





40 pav. 120°C + 1450°C + pol + deg bandinio paviršiaus topografija bei vieno paviršiuje esančių defektų profilis

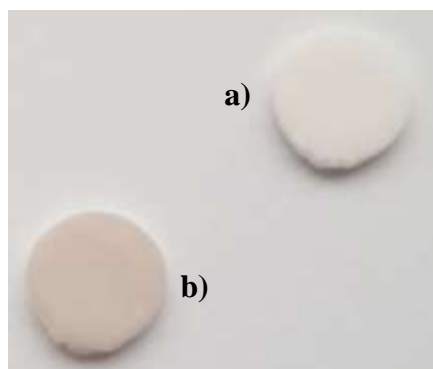
3.4. UV šviesos įtaka Y-TZP drėkinimo kampui

UVC spinduliuote buvo veikiami neapdirbtas (pilnai termiškai apdorotas), poliruotas ir smėliuotas (esant 4 bar slėgiui) bandiniai. Bandiniai UVC spinduliuote buvo veikiami 12 h, drėkinimo kampas matuotas prieš spinduliuote paveikiant ir paveikus 12 h. Drėkinimo kampo rezultatai pateikiami 9 lentelėje. Visų bandinių drėkinimo kampų po paveikimo UVC spinduliuote sumažėjo daugiau nei 2 kartus. Nors reikėtų atlikti išsamesnius tyrimus (tokius kaip Rentgeno spindulių fotoelektrinė spektroskopija (XPS) bei tyrimus su ląstelėmis), remiantis literatūra [45, 46], galima teigti, kad drėkinimo kampas po paveikimo UVC spinduliuote sumažėjo dėl bandinių paviršiuose sumažėjusio angliavandenilių kiekio. Brezavšček ir kt. [45] ištyrė, kad cirkonio oksidą paveikus UVC spinduliuote 15 min, anglies kiekis bandinių paviršiuose sumažėjo 50 – 75%, o deguonies ir cirkonio elementų kiekis padidėjo. Angliavandenilių kiekio sumažėjimas sąlygoja osteokonduktyvumo (savybė, skatinanti kaulinio audinio formavimąsi) padidėjimą.

9 lentelė. Poliruoto bandinio drėkinimo kampo pokytis esant skirtingai UV spinduliuotės poveikio trukmei

Bandinys	Prieš paveikiant UVC spinduliuote	Po paveikimo UVC spinduliuote
Neapdirbtas bandinys	 60,8°	 29,2°
Poliruotas bandinys	 89,0°	 32,4°
4 bar smėliuotas bandinys	 50,5°	 21,7°

Bandinių spalvos pakito: neapdorotas ir smėliuotas bandiniai šiek tiek pageltonavo, poliruotas bandinys įgavo rusvą spalvą. Poliruoto bandinio ir UVC spinduliuote nepaveikto bandinio spalvų palyginimas pateiktas 41 paveiksle.



41 pav. Bandinių spalvų palyginimas: a) nepaveiktas bandinys, b) poliruotas, 12 h UVC spinduliuote veiktas bandinys

Spalvos pokytis gali būti paaiškintas draustinės juostos pločio (E_g) pokyčiu. 3Y-TZP medžiagai būdingas draustinės juostos plotis yra 4,60 – 4,99 eV. Apšvietus medžiagą UV spinduliuote, dėl UV energijos absorbcijos, susiformuoja laisvieji elektronai, kurie yra jonizuojami. Apskaičiuota šiame darbe naudoto UVC spinduliuotės (bangos ilgis 234 nm) fotono energija (remiantis (1) formule) yra 4,881 eV. 234 nm bangos ilgio UV spinduliuotės fotono energija patenka į 3Y-TZP medžiagai būdingą draustinės juostos pločio intervalą, todėl gali sužadinti draustinės juostoje esančius valentinius elektronus, sukelti krūvio pernašą iš O^{2-} į Zr^{4+} ir Zr-O ryšių skilimą. Šie medžiagoje vykstantys procesai gali sukelti spalvos pakitimą dėl padidėjusio deguonies trūkumo, kuris sukelia E_g

sumažėjimą. Dėl šios priežasties baltas cirkonio oksidas tampa gelsvas ir absorbuoja violetinę ir/ar mėlyną spalvas [47].

Išvados

1. Ištyrus suspensijos, atspausdinto bei atkaitinto bandinių kristalinę struktūrą, nustatyta, kad monoklininės fazės frakcija atlikus terminį apdorojimą sumažėja nuo 42,9 iki 1,8 %.
2. Norint pagaminti kiek galima stabilesnės 3Y-TZP struktūros gaminius (sudarytus iš kuo mažesnio monoklininės fazės kiekio), svarbu mechaninį paviršiaus apdirbimą atlikti po pirmojo terminio apdorojimo. Tokiu būdu mechaninio apdirbimo metu dėl įtempių susiformavusi monoklininė fazė galutinio terminio apdorojimo metu persikristalizuoja į tetragoninę.
3. Mechaninis apdirbimas po pirmojo terminio apdorojimo yra efektyvesnis: smėliuojant išgaunamas didesnis paviršiaus šiurkštumas, poliravimo procesas trunka trumpiau, reikalingas mažesnis kiekis įrankių, tačiau padidėja tikimybė užteršti paviršių mechaninio apdirbimo medžiagomis.
4. Hidroterminėi degradacijai bandiniai jautresni juos mechaniškai apdirbant po galutinio terminio apdorojimo. Po pirmojo terminio apdorojimo smėliuoti bandiniai pasižymi didžiausiu atsparumu hidroterminėi degradacijai, todėl rekomenduojama bandinius apdirbti prieš galutinį terminį apdorojimą. Visų bandinių monoklininės fazės molinės frakcijos kiekis tiek prieš hidroterminę degradaciją, tiek degraduoti atitinka ISO 13356 keliamus reikalavimus monoklininės fazės molinės frakcijos kiekiui (< 20%).
5. Visų bandinių (neapdirbto, poliruoto, smėliuoto) drėkinimo kampai po 12 h veikimo UVC spinduliuote sumažėjo daugiau kaip dvigubai. Neapdirbto ir smėliuoto bandinių spalvos pakito iš baltos į gelsvą, poliruoto – į rusvą.

Literatūros sąrašas

1. GIBON, E., LU, L. Y., NATHAN, K., GOODMAN, S. B. Inflammation, ageing, and bone regeneration. *Journal of Orthopaedic Translation* [interaktyvus]. 2017, 10, 28–35 [žiūrėta 2021-02-05]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jot.2017.04.002.
2. BOSKEY, A. L., COLEMAN, R. Aging and Bone. *Journal of Dental Research* [interaktyvus]. 2010, **89**(12), 1333–1348 35 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per: doi:10.1177/0022034510377791.
3. YIN, L., NAKANISHI, Y., ALAO, A.-R., SONG, X.-F., ABDOU, J., ZHANG, Y. A Review of Engineered Zirconia Surfaces in Biomedical Applications. *Procedia CIRP* [interaktyvus]. 2017, 65, 284–290 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: doi:10.1016/j.procir.2017.04.057.
4. HANAWA, T. Zirconia versus titanium in dentistry: A review. *Dental Materials Journal* [interaktyvus]. 2019, **39**(1), 24-36 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: doi:10.4012/dmj.2019-172.
5. CHEVALIER, J., GEWMILLARD, L., DEVILLE, S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. *Annual Review of Materials Research* [interaktyvus]. 2007, **37**(1), 1–32 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi:10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250.
6. CHEVALIER, J., GREMILLARD, L. Zirconia as a Biomaterial. *Comprehensive Biomaterials* [interaktyvus]. 2011, 1, 95–108 [žiūrėta 2021-05-22]. Prieiga per: doi:10.1016/b978-0-08-055294-1.00017-9.
7. GEBRESILASSIE, Abel. Atomic scale simulations in zirconia: *Effect of yttria doping and environment on stability of phases: daktaro disertacija* [interaktyvus]. Université de Lyon, 2016 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01597724/>.
8. SOUTHON, Peter. *Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels: daktaro disertacija* [interaktyvus]. University of Technology, 2020 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: <https://opus.lib.uts.edu.au/handle/10453/20036>.
9. CHEVALIER, J., GREMILLARD, L., VIRKAR, A. V., CLARKE, D. R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2009, **92**(9), 1901–1920 [žiūrėta 2021-05-22]. Prieiga per: doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
10. MPLINA-REYES, J., TIZNADO, H., SOTO, G., VARGAS-BAUTISTA, M., DMINGUEZ, D., MURILLO, E., READ, J. Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [interaktyvus]. 2018, 29, 15349-15357 [žiūrėta 2021-04-18]. Prieiga per: doi:10.1007/s10854-018-8909-3.
11. HARRIER, W., SCHWNTENWEIN, M., LUBE, T., DANZER, R. Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. 2017, **37**(14), 4331–4338 [žiūrėta 2021-04-06]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.018.
12. CHONG WEI. *Influence of stress and structural parameters on the hydrothermal ageing of zirconia-based ceramics: daktaro disertacija* [interaktyvus]. Université de Lyon, 2017 [žiūrėta 2021-04-22]. Prieiga per: <https://scanr.enseignementsup-recherche.gouv.fr/publication/these2017LYSEI091>.
13. GARVIE RC, HANNINCK RH, PASCOE RT. Ceramic steel? *Nature* [interaktyvus]. 1975, **256** (5537), 703–704 [žiūrėta 2021-04-06]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/258703a0>.
14. DENRY, I., KELLY, J. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials* [interaktyvus]. 2008, **24**(3), 299–307 [žiūrėta 2021-05-11]. Prieiga per: doi:10.1016/j.dental.2007.05.007.
15. A. LUHGI, V., SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials* [interaktyvus]. 2010, **26**(8), 807–820, [žiūrėta 2021-04-10]. Prieiga per: doi:10.1016/j.dental.2010.04.006.

16. ZHANG X., ZHU D., LIANG J. Progress on Hydrothermal Stability of Dental Zirconia Ceramics. *Journal of Inorganic Materials* [interaktyvus]. 2020, **35**(7), 759-768, [žiūrėta 2021-04-25]. Prieiga per: doi: 10.15541/jim20190401.
17. DEVILLE, S., CHEVALIER, J., GEWMILLARD, L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2006, **27**(10), 2186–2192. [žiūrėta 2021-04-30]. Prieiga per: doi:10.1016/j.biomaterials.2005.11.021.
18. CHEVALIER, J. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2004, **25**(24), 5539–5545. [žiūrėta 2021-04-30]. Prieiga per: doi:10.1016/j.biomaterials.2004.01.002.
19. GRECH, J., ANTUNES, E. Zirconia in dental prosthetics: a literature review. *Journal of Materials Research and Technology* [interaktyvus]. 2019, **8**(5), 4956-4964, [žiūrėta 2021-04-30]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jmrt.2019.06.043.
20. SCHWNTENWEIN, M., SCHEIDER, P., HOMA, J. Lithography-Based Ceramic Manufacturing: A Novel Technique for Additive Manufacturing of High-Performance Ceramics. *Advances in Science and Technology* [interaktyvus]. 2014, **88**, 60–64 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/ast.88.60.
21. LAKUSTA, M., DANILENKO, I., KONSTANTINOVA, T., VOLKOVA, G., NOSOLEV, I., GORBAN, O., BURKHOVETSKIY, V. The Effect of a Small Amount SiO₂ on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders. *Nanoscale Research Letters* [interaktyvus]. 2017, **12**, 398 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per: doi:10.1186/s11671-017-2178-6.
22. JAGGI, N., VIJ, D. Fourier transform infrared spectroscopy. *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* [interaktyvus]. Boston (MA): Springer, 2006, pp. 411-450 [žiūrėta 2021-05-10]. ISBN 978-0-387-37590-8. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9.
23. SHIROOYEH A. M. *Mechanical Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: daktaro disertacija* [interaktyvus]. University of Southern California, 2011 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: <http://digitallibrary.usc.edu/cdm/ref/collection/p15799coll127/id/658736>.
24. HOFER, A.-K., BERMEJO, R. Additive manufacturing of highly textured alumina ceramics. *Open Ceramics* [interaktyvus]. 2021, **5**, 100085 [žiūrėta 2021-05-13]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100085>.
25. LUCAS J. T. *Analysis of Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation Caused by Accelerated Artificial Aging and the Effects of Microstructure in Stabilized Zirconia: daktaro disertacija* [interaktyvus]. The University of Alabama at Birmingham, 2015 [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015PhDT.....55L/abstract>.
26. BOLLEN C. Zirconia: The Material of Choice in Implant Dentistry? An Update. *Journal of Dental Health, Oral Disorders & Therapy* [interaktyvus]. 2017, **6**(6), 172-175 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi: 10.15406/jdhodt.2017.06.00219.
27. SCHUNEMANN F. H., GALARRIAGA-VINUENZA, M. E., MAGINI, R., FREDEL, M., SILVA, F., SOUZA, J. C. M. HENRIQUES, B. Zirconia surface modifications for implant dentistry. *Materials Science and Engineering: C* [interaktyvus]. 2019, **98**, 1294-1305 [žiūrėta 2021-05-12]. Prieiga per: doi:10.1016/j.msec.2019.01.062.
28. CASUCCI, A., OSORIO, E., OSORIO, R., MONTICELLI, F., TOLEDANO, M., MAZZITELLI, C., FERRARI, M. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks. *Journal of Dentistry* [interaktyvus]. 2009, **37**(11), 891–897 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jdent.2009.06.013.
29. FLAMANT, Q., GARCIA MARRO, F., ROA ROVIRA, J. J., ANGLADA, M. Hydrofluoric acid etching of dental zirconia. Part 1: etching mechanism and surface characterization. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. 2016, **36**(1), 121–134 [žiūrėta 2021-02-19]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.021.

30. RUDAKOVA, A. V., EMELINE, A. V., BULANIN, K. M., CHISTYAKOVA, L. V., MAEVSKAYA, M. V., BAHNEMANN, D. W. Self-cleaning Properties of Zirconium Dioxide Thin Films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [interaktyvus]. 2018, 367, 397-405 [žiūrėta 2021-02-25]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jphotochem.2018.08.037.
31. SOON, G., PINGUAN-MURPHY, B., Lai, K. W., AKBAR, S. A. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response. *Ceramics International* [interaktyvus]. 2016, 42(11), 12543–12555 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.077.
32. TAYLOR P., A. A. BUNACIU, H. Y. ABOUL-ENEIN. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry Instrumentation and Applications* [interaktyvus]. 2015, 45(4), 289-99, 37–41 [žiūrėta 2021-04-27]. Prieiga per: doi:10.1080/10408347.2014.949616.
33. BLAS R., PFAFFINGER A.; MITTERAMSKOGLER, M. G. SCHWENTENWEIN M. JELLINEK, C. HOMA, J.; DIAZ, L, A.; JURGEN S. Lithography-based additive manufacture of ceramic biodevices with design-controlled surface topographies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [interaktyvus]. 2017, 88(5-8), 1547–1555 [žiūrėta 2021-05-04]. Prieiga per: doi:10.1007/s00170-016-8856-1.
34. MAKUŠKA, RIČARDAS. Polimerų tyrimo metodai. Metodinė priemonė (paskaitų konspektas). VU Chemijos fakultetas [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta: 2021-05-03]. Prieiga per: https://www.chgf.vu.lt/files/doc/konspektai_polimeru_tyrimo_metodai.pdf
35. GRIFFITHS, P., de HSSETH, J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2007, ISBN: 978-0-471-19404-0 [žiūrėta 2021-05-03]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470106310.fmatter>
36. POŠKUS, A. Įvairių medžiagų būdingosios rentgeno spinduliuotės tyrimas. Laboratorinis darbas Nr. 4. Vilniaus universitetas [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-17]. Prieiga per: <http://web.vu.lt/ff/a.poskus/files/2013/09/Nr04.pdf>
37. EILBERT, R. F. Chapter 6 - X-ray Technologies. *Aspects of Explosives Detection* [interaktyvus]. 2009, 89–130 [žiūrėta 2021-04-18]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-12-374533-0.00006-4.
38. Drop shape analyzer – DSA25 specifications [interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/dsa25e>.
39. SURBHI V., SAEUCHI R., SUSHIL K. Tetragonal zirconia quantum dots in silica matrix prepared by a modified sol–gel protocol. *Applied Physics A* [interaktyvus]. 2018, 124(5), 387 [žiūrėta 2021-05-21]. Prieiga per: doi:10.1007/s00339-018-1806-z.
40. MONDAL, A. RAM, S. Formation of a new polymorph of ZrO₂ with orthorhombic crystal structure contained in a mesoporous structure. *Chemical Physics Letters* [interaktyvus]. 2003 382(3-4), 297–306 [žiūrėta 2021-05-17]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cplett.2003.10.060.
41. LAKUSTA, M., DANILENKO, I. KONSTANTINOVA, T. The Effect of a Small Amount SiO₂ on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders. *Nanoscale Research Letters* [interaktyvus]. 2017, 12(1) [žiūrėta 2021-05-15]. Prieiga per: doi:10.1186/s11671-017-2178-6.
42. FEI, Z., REVERON, H., SPIES, B., C.; VAN MEERBEEK, B.; CHEVALIER, J. Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. *Acta Biomaterialia* [interaktyvus]. 2019, 5, 100085 [žiūrėta 2021-05-18]. Prieiga per: doi:10.1016/j.actbio.2019.04.043.
43. FAEIZAH, A., N., ANDANSTUTI M., SUFIYAN, A., M., JAMEELAH, G., M., NORZIHA, Y. Effect of sintering temperature on the aging resistance and mechanical properties of monolithic zirconia. *Journal of Materials Research and Technology* [interaktyvus]. 2018, 8(1) [žiūrėta 2021-05-19]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jmrt.2018.07.017.

44. MASAHIRO, O., HIROAKI, T., SATOSHI, H., E., YASUHIRO, T., MASAO I., TAKUYA, M. Improvement of mechanical properties of Y-TZP by thermal annealing with monoclinic zirconia nanoparticle coating. *Dental Materials* [interaktyvus]. 2019, **35**(7), 970-978 [žiūrėta 2021-05-23]. Prieiga per: doi:10.1016/j.dental.2019.04.002.
45. BREZAVŠČEK, M., FAWZY, A., BACHLE, M., TUNA, T., FISCHER, J., ATT, W. The Effect of UV Treatment on the Osteoconductive Capacity of Zirconia-Based Materials. *Materials* [interaktyvus]. 2016, **9**(12), 958 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi:10.3390/ma9120958.
46. TUNA, T., WEIN, M., ALTMANN, B., STEINBERG, T. Effect of ultraviolet photofunctionalisation on the cell attractiveness of Zirconia implant materials. *European Cells & Materials* [interaktyvus]. 2015, 29:82-96 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi: 10.22203/ecm.v029a07.
47. HAN, A., DING, H., TSOI, J. K. H., IMAZATO, S., MATINLINNA, J. P., CHEN, Z. Prolonged UV-C Irradiation is a Double-Edged Sword on the Zirconia Surface. *ACS Omega* [interaktyvus]. 2020, **5**(10), 5126–5133 [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi:10.1021/acsomega.9b04123.
48. YOSHIDA, K. Influence of alumina air-abrasion for highly translucent partially stabilized zirconia on flexural strength, surface properties, and bond strength of resin cement. *Journal of Applied Oral Science* [interaktyvus]. 2020, **28**(8) [žiūrėta 2021-05-20]. Prieiga per: doi: 10.1590/1678-7757-2019-0371.