

# **Transformationskinetik der Niedertemperaturumwandlung von Zirkoniumdioxid**

## **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Dipl.-Min. Melanie Keuper  
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Tübingen  
2015

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 03.07.2015

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus G. Nickel

2. Berichterstatter: Dr. Christoph Berthold

## **Danksagung**

Ich möchte Herrn Prof. Klaus Nickel für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, für die Themenstellung bei der Dissertation und deren Betreuung, für ein immerwährendes offenes Ohr für Probleme, die Diskussionsbereitschaft und für das immer gute Arbeitsklima bedanken.

Herrn Dr. Christoph Berthold gilt ein besonderer Dank für die Unterstützung in jeder Lebenslage und für konstruktive Diskussionen, Gespräche, Anmerkungen, Problemlösungen und ein sehr gutes Miteinander.

Ein riesengroßes Dankeschön geht an jeden Einzelnen (auch Ehemaligen) aus der Arbeitsgruppe - namentlich Professor Klaus Nickel und Christoph Berthold, Gerald Buck, Detlef Dierksen, Katja Eder, Annette Flicker, Yannick Hemberger, Tobias Kiemle, Katharina Klang, Stefanie Schultheiß, Kathrin Termin und Nadja Wichtner - für eine tolle Zusammenarbeit und Unterstützung, jede Menge Teamgeist und tollen Freundschaften. Ich freue mich auf zwei weitere Jahre in dieser Arbeitsgruppe.

Ich möchte Annette Flicker für die Zusammenarbeit am Raman danken und dass sie mir oft Arbeit abgenommen hat, der Werkstatt mit den Meistern Barbara Maier und Norbert Walker, sowie den Präparatorinnen Indra Gill-Kopp und Simone Schafflick, auf deren Hilfe, Tipps und Ideen immer Verlass ist.

Außerdem möchte ich den guten Seelen des Hauses, unseren Sekretärinnen Claudia Jahn und Beate Fritz, für ihre Hilfe und vor allem Geduld danken.

Katja Eder, Martin Hofmann, Nanna Mutterer, Florian Thaler und Teresa Zahoransky danke ich für deren Zuarbeit durch Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten.

Desweiteren danke ich Christoph Lauer, Rafael Vaudrin und Philipp-Constantin Kortenbruck für Präparationsarbeiten und Unterstützung bei diversen Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung für das Projekt Ni 299/23-1.

Clementine Warres, Tina Rudolf sowie Werner Dreher vom NMI Reutlingen möchte ich für deren Hilfe und deren Know-How bei der FIB-Präparation, REM und EBSD-Messungen danken. In diesem Zuge danke ich Fei Qu aus der Arbeitsgruppe Prof. Strunk am Institut für Festkörperforschung Stuttgart für die große Hilfe mit EBSD-Messungen.

Ich danke der VITA Zahnfabrik GmbH und Co. KG in Bad Säckingen, namentlich Michael Tholey und Michael Gödicker für deren Engagement, Begeisterung und Interesse, mein Dissertationsthema nicht nur fachlich, sondern auch finanziell zu unterstützen.

Ebenso möchte ich Michael Swain für die Gespräche und seine Denkanstöße zu manchen Fragestellungen danken.

Meinen Eltern Elke und Gerd und meinem Bruder Andreas kann ich eigentlich gar nicht genug dafür danken, dass sie mich immer unterstützen, mich in meinen Entscheidungen stärken, mir Selbstvertrauen und Entschlossenheit geben und dass sie mir das Gefühl geben, immer für mich da zu sein.

Zu guter Letzt möchte ich allen anderen, die mich auf verschiedenste Weise unterstützt und mir geholfen haben, an dieser Stelle meinen Dank aussprechen!

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Niedertemperaturumwandlung von Yttriumoxid-stabilisiertem tetragonalem Zirkoniumdioxid bei 37°C sowohl unter einer Wasserdampf-atmosphäre als auch unter trockener Atmosphäre, sowie bei 134°C unter Wasserdampf-atmosphäre optisch sowie phasenanalytisch untersucht. Die Umwandlung in die monokline Phase erfolgt von außen in das Materialinnere hinein, und kann mit Hilfe röntgenographischer sowie ramanspektroskopischer Methoden als Verhältnis von unmodifiziertem zu umgewandeltem Material quantifiziert werden. Allerdings liefern sowohl Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie für sich genommen jeweils nur indirekte und sogar widersprüchliche Informationen über das Materialinnere, da sich die Analysentiefen beider Methoden voneinander unterscheiden und je nach zu untersuchendem Material und verwendetem Messaufbau diese neu definiert werden müssen. Somit muss die Quantifizierung der Phasenverhältnisse in identischem Probenmaterial mit einer bestimmten Umwandlungsschichtdicke zwangsläufig mit unterschiedlichen Methoden auch unterschiedliche Ergebnisse liefern. Neben der umgewandelten Struktur wird auch ein noch unbekanntes Volumen unmodifizierten Materials mit in die Messung einbezogen. Um eine Vergleichbarkeit beider Analysemethoden zu erreichen, wurden daher Querschnitte von Probenmaterial angefertigt, um mit Hilfe optischer Methoden den Umwandlungsfortschritt nach bestimmter Auslagerungsart und -zeit zu berechnen/messen, und damit die Analysentiefe zu bestimmen. Die Methodenkombination ermöglicht die Korrelation der Resultate indirekter Analysemethoden und damit eine korrekte Interpretation der scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse. Gleichzeitig ermöglichen die direkten Messungen von Umwandlungsschichtdicken als Funktion von Zeit, Temperatur und Wasserdampfdruck die Kinetik der Umwandlung unter definierten Bedingungen nachzuvollziehen, und sogar auf andere Bedingungen (z.B. Änderung der Alterungstemperatur oder Atmosphäre) übertragen zu können. Dies lässt erste Abschätzungen über die Langlebigkeit des Materials im eigentlichen Anwendungsmilieu (37°C oder 134°C, feuchte oder trockene Atmosphäre) zu.

## **Abstract**

In the course of this work the low temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia was studied by optical as well as phase analytical methods at temperatures of 37 °C under humid and dry conditions and 134 °C at saturated water vapor pressure. The degradation into the monoclinic phase occurs from surface areas into the interior of the material, and the degree of transformation expressed as ratio of degraded to unmodified material can be quantified by means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy. However, both methods yield only indirect and even contradictory information about the material's interior, because the methods' information depths are poorly constrained, so that for a given thickness of the monoclinic layer an unknown amount of unmodified material is analyzed as well. Consequently, quantification of phase proportions must then yield to different results. In order to establish means to compare and correlate these apparently contradictory results, cross sections of partially modified material were prepared. Direct optical measurements of transformed layer thicknesses then provide the required constraint to determine true information depths for both X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Correlation of information depths with the apparently contradictory phase quantification results then enables correct interpretation of combined X-ray diffraction and Raman spectroscopic results. In addition, the optical determination of transformed layer thicknesses as a function of time, temperature and water vapor pressure yield direct insight into the kinetics of transformation, and even allow for transposition to other conditions (different aging temperatures or atmospheres). With this, first order estimations about long-term stability of zirconia under actual application temperatures and water vapor pressures are possible.

## **Aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen:**

Keuper M, Eder K, Berthold C, Nickel KG. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. *Acta Biomaterialia*. 2013;9(1):4826-35. [1]

Nickel KG, Keuper M, Berthold C. The Long-Time Low-Temperature Degradation ("LTD") Kinetics in 3Y-TZP Bioceramics. *Key Engineering Materials*. 2013;529:589-94. [2]

Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Long-time aging in 3mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. *Acta biomaterialia*. 2014;10(2):951-9. [3]

## **Inhaltsverzeichnis**

Danksagung .....	3
Zusammenfassung .....	5
Abstract 6	
Aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen: .....	6
Inhaltsverzeichnis .....	7
Einleitung .....	8
Motivation, Zielsetzung & Vorgehensweise .....	11
Material & Experimente .....	13
Analysentiefenberechnung für Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie .....	13
Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction – XRD) .....	13
Ramanspektroskopie .....	15
Ergebnisse und Diskussion .....	16
Hydrothermal ausgelagerte Proben im Autoklav Systec.....	16
Autoklav SANOclav.....	17
Maximal transformierbarer Anteil innerhalb der Schicht. ....	18
Startphase der $t \rightarrow m$ Umwandlung .....	21
Polierte und daraufhin regenerierte Proben .....	23
Vorhersagbare Lebensdauer des Materials .....	23
Ramanspektroskopie .....	24
Fazit & Konsequenzen .....	28
Referenzen.....	31
Relevante Publikationen dieser Arbeit .....	34
Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. ....	35
The long-time low-temperature degradation (“LTD”) kinetics in 3Y-TZP bioceramics. ....	45
Long-time aging in 3 mol.-% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. ....	51

## Einleitung

Yttriumoxid-dotiertes tetragonales Zirkoniumdioxid findet im Bereich der Dental- und prothetischen Medizin breite Anwendung. Gerade in der Dentalindustrie werden Materialien benötigt, die biokompatibel, gut verträglich und auch kostenminimiert in der Herstellung und für den Endverbraucher sind. Darüber hinaus muss der Zahnersatz den Kaubewegungen und den dabei auftretenden Spannungen auf lange Zeit standhalten; die Keramik ist dauerhaft der Körpertemperatur und dem Mundspeichel ausgesetzt, muss somit für dieses Milieu korrosionsresistent sein; und heutzutage kommt der ästhetische Aspekt, also eine der Zahnfarbe angepassten Keramik, immer mehr zum Tragen, denn ein Implantat soll nicht mehr auffallen. Gerade durch den geringeren Verschleiß gegenüber Metallklingen werden Keramiklingen vermehrt in der Chirurgie eingesetzt. Sie können ebenso wie anderes medizinisches Besteck nach jeder Anwendung sterilisiert werden.

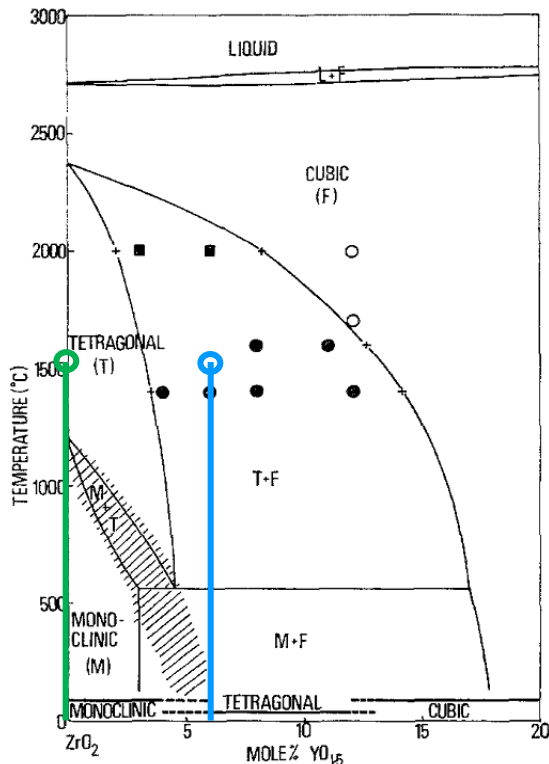


Abbildung 1: Phasendiagramm von  $ZrO_2$  mit unterschiedlichen Yttriumoxidgehalten. Nach Scott 1975 [4]. Die Linien zeigen den Aufheiz- und Abkühlvorgang für undotiertes (grüne Linie) und mit 3 Mol%  $Y_2O_3$  versetztes  $ZrO_2$  (blaue Linie). Die Sinterung erfolgt bei  $1530^\circ C$ .

Y-TZP (Yttriumoxid-stabilisierte tetragonale Zirkonia Polykristalle) hat sich als geeignetes Material für die Anwendung im dentalen Bereich erwiesen, denn neben den eben genannten Eigenschaften besitzt  $ZrO_2$  zudem eine für Zahnmaterial besonders vorteilhafte Eigenheit. Reines  $ZrO_2$  besitzt, anders als die meisten anderen Materialien, eine Struktur geringerer Dichte bei niedrigerer Temperatur. Der Sinterbrand oberhalb von  $1170^\circ C$  führt zur Ausbildung der gewünschten tetragonalen Struktur (Abbildung 1: Phasenfeld „(T)“), welche besonders für die biomedizinische Anwendung durch ihre exzellenten materialspezifischen keramischen Eigenschaften geeignet ist. Bei der Abkühlung auf Raumtemperatur wird die tetragonale Struktur in die monokline Struktur (Phasenfeld „(M)“) rückumgewandelt und es kommt damit einhergehend zu einer Volumenvergrößerung. Dieser Volumensprung

löst interne Spannungen aus, die zu einem katastrophalen Versagen der Keramik führen können. Zur Verhinderung dieser Phasenumwandlung wird das Material daher mit oxidischen Zusätzen stabilisiert, wie beispielsweise  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , oder Oxiden Seltener Erden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich yttriumdotiertes Material verwendet. Der Wirkungsmechanismus des Dotierstoffs  $Y_2O_3$  kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:  $Zr^{4+}$  in der tetragonalen Struktur wird bei Zugabe des Dotierstoffs durch  $Y^{3+}$ -Ionen substituiert, wobei



Leerstellen in der Struktur entstehen. Bei Betrachtung des Phasendiagramms nach Scott [4] führt die Sinterung bei 1530 °C mit einer 3 molprozentigen Yttriumdotierung zu einer Mischphase aus tetragonaler und kubischer Struktur (Abbildung 1 Phasenfeld „T+F“). Allerdings wurde bisher bei keiner Untersuchung die kubische Phase in der Keramik festgestellt, sondern handelt es sich hierbei um zweierlei tetragonaler Strukturen. Dies wird im Abschnitt „Maximal transformierbarer Anteil innerhalb der Schicht“ genauer erläutert. Die Dotierung führt zu einer Teilstabilisierung der tetragonalen Phase bis in tiefere Temperaturregionen. Bei ausreichender Menge an Dotiermittel kann die tetragonale ZrO<sub>2</sub>-Struktur bis auf Raumtemperatur metastabil vorliegen (Abbildung 1 Blaue Linie). Externe Faktoren wie zum Beispiel Wasser oder Wasserdampf, wie er auch in der Luftfeuchtigkeit vorkommt; Raum- oder Körpertemperatur; Formgebungs-, Schleif- und Polierprozesse können jedoch innerhalb des stabilisierten Materials dennoch zu einer nachträglichen Umwandlung in die monokline Struktur führen. Diese von außen erfolgenden Einflüsse müssen entweder genügend Energie beinhalten, um die Umwandlung anzutreiben, oder eine Druckentlastung innerhalb der Keramik bewirken. Die Folgen durch mechanische Bearbeitungsprozesse können noch am ehesten untersucht werden, da eine direkte Umwandlung mit einem für diese Bearbeitungsart endgültigem Ausmaß vonstattengeht. Einige Studien anderer Arbeitsgruppen gehen auf diese Thematik ein [5, 6]. Die Problematik der anderen externen Einflüsse bei Raumtemperatur ergibt sich durch die Geschwindigkeit der Umwandlung, denn diese verläuft extrem langsam und ist somit nicht innerhalb einer kurzen Studie zu untersuchen. Die Umwandlung wird in der Literatur als martensitische, damit diffusionsloser und athermischer, Vorgang beschrieben [7]. Das typische martensitische Gefüge zeigt lamellenartige Bereiche innerhalb eines Kornes (Abbildung 2). Diese lassen die Körner inhomogen erscheinen.

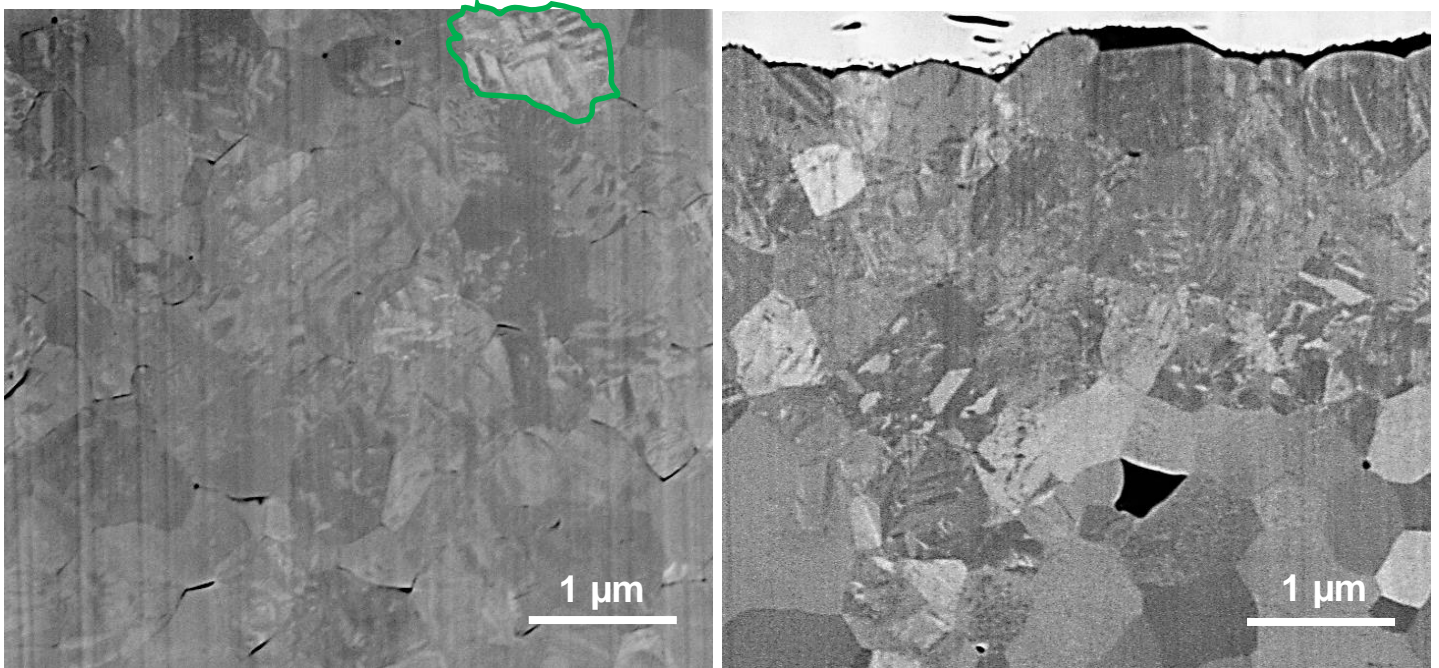


Abbildung 2: SEM-Bilder von Querschnitten einer 48 h ausgelagerten (links) und einer 24 h ausgelagerten (rechts) 3Y-TZP Keramik. Linke Seite: Die Körner auf der gesamten sichtbaren Fläche wirken inhomogen und es lassen sich neben Rissen zwischen den Körnern lamellenartige Strukturen innerhalb der Körner erkennen. Ein Bereich, welcher besonders gut zu erkennen ist, ist grün umrandet. Rechte Seite: Die Umwandlungsschicht mit einer scharfen Grenze ist deutlich zu erkennen. Die Kornstruktur innerhalb der Schicht an der Keramikoberfläche (oberer Bildrand) wirkt inhomogen.

In begrenztem Maße sind die lokal auftretenden Umwandlungsprozesse nicht von Nachteil, sondern von großem Nutzen. Kommt es beispielsweise bei der Präparation und Formgebung zu ungewollten Rissen in der Keramik, wird die Rissenergie für die Umwandlung genutzt, die weitere Rissausbreitung damit gestoppt, und durch die Druckentlastung um den Riss herum können die umgewandelten Körner den Riss zusammendrücken oder sogar wieder schließen ([8], siehe auch [9]). Dieser Selbstheilungsprozess des Materials ist als Umwandlungsverstärkung in der Literatur bekannt [7]. Auf diesem kleinen Raum eines einzelnen Risses betrachtet ist die Phasenumwandlung somit durchaus nützlich. Einerseits kann die Phasenumwandlung mit ihren einhergehenden Materialeigenschaftsveränderungen somit genutzt werden.

Andererseits kann eine großflächige Umwandlung zum genau gegenteiligen Effekt führen. Mit der Volumenvergrößerung durch die Umwandlung in die monokline Struktur erfährt das Material drum herum Druckspannungen, was wiederum neue Risse und Risswachstum zufolge hat. Dies kann sich wie eine Kettenreaktion fortsetzen. Diese Auto-Umwandlung startet in oberflächennahen Bereichen und verläuft in die Keramik hinein. Dabei verringern sich bzw. verliert die Keramik die ehemals vorhandenen und auch gewünschten, für das eigentliche Einsatzgebiet essentiellen Materialeigenschaften. Hat die Umwandlungsschicht eine kritische Dicke erreicht, kann es zum katastrophalen Versagen kommen.

Die Umwandlung bzw. die Alterung geschieht bei wenigen hundert Grad Celsius, weswegen sie als Niedertemperaturumwandlung (engl.: low-temperature degradation, LTD) bezeichnet wird

[10, 11]. Aus Untersuchungsergebnissen bei erhöhter Temperatur wird häufig auf Vorgänge bei der eigentlichen realen Temperatur für gängige Anwendungszwecke geschlossen (vgl. [12, 13]). Studien von Langzeitauslagerungen bei der eigentlichen Temperatur entsprechend dem späteren Einsatzgebiet sind bisher nur wenig veröffentlicht [14].

### **Motivation, Zielsetzung & Vorgehensweise**

Die bisherige Forschung beruht hauptsächlich auf Auslagerungsexperimenten bei erhöhter Temperatur. Unklar ist bisher aber, ob die Umwandlung bei der eigentlichen Anwendungstemperatur, der Körpertemperatur, ebenfalls auftritt. Für die Eignung und den Einsatz als Implantat ist dieser Aspekt natürlich von größter Wichtigkeit, da die Phasenumwandlung wie erläutert erhebliche Auswirkungen auf die Langlebigkeit des Materials haben kann. Daher ist es erforderlich, die Kinetik der Phasenumwandlung in Bezug auf Ausbreitungsprozess, -geschwindigkeit und möglichen Grenzen zu untersuchen. Konkret soll untersucht werden, welche Rolle die Temperatur bei dem Alterungsprozess spielt. Es ist bekannt, dass sich die Anwesenheit von Wassermolekülen auf die Transformation auswirkt. Unklar ist aber, inwiefern und wo die Moleküle die Transformation beeinflussen, und ob eine Notwendigkeit einer andauernden Feuchtigkeitszufuhr besteht. In der Literatur wurden viele mögliche Mechanismen gezeigt, welche in dem Review-Artikel von Guo [15] zusammengestellt sind, allerdings wurde ein endgültiger Nachweis bisher nicht erbracht. Ebenso gibt es Hinweise auf eine Phasenumwandlung bei hoher Temperatur selbst ohne Feuchtigkeitszufuhr [16].

Der Umwandlungsprozess und das Fortschreiten soll in sämtliche Raumrichtungen dreidimensional in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet werden. Dafür müssen Untersuchungsmethoden gewählt werden, mit denen die Umwandlungs“menge“ abgeschätzt werden kann. Da die Umwandlung, wie vorhergehend beschrieben, auch durch mechanische Bearbeitung beeinflusst oder ausgelöst wird, müssen zudem zerstörungsfreie Analysemethoden angewendet werden. Nur so kann ausgeschlossen werden, dass durch Präparation verursachte strukturelle Veränderungen das Ausmaß der Transformation unter den eigentlichen Auslagerungsbedingungen verfälschen. Auf Grund dieser Einschränkung werden für die quantitative Bestimmung der vorliegenden Phasen indirekte Untersuchungsmethoden wie die Röntgenbeugung sowie die Ramanspektroskopie gewählt. Allerdings haben diese Methoden eine noch unbekannte Analysentiefe und auch die Ausbeute als Funktion der Tiefe ist nicht bekannt. Dies führt häufig zu widersprüchlichen Ergebnissen, da bei konstanter Dicke der Umwandlungsschicht unterschiedlich große Anteile unmodifizierten Materials in größerer Tiefe mit in die Quantifizierungen einbezogen werden. Dies verändert das Verhältnis des transformierten Materials zum Ausgangsmaterial. Um die erhaltenen Daten hinsichtlich der effektiven Analysentiefe und dem damit einhergehenden Grad der Umwandlung in einem

bestimmten Bereich richtig interpretieren zu können, müssen zusätzlich direkte Methoden gewählt werden, die zu einem bildgebenden Verfahren führen.

Für die artefaktfreie Präparation ist das Ionenstrahlschneiden (engl.: Focused Ion Beam, FIB) die schonendste Methode (Anhang 1, Abbildung 5). Dabei wird durch den Beschuss des Materials mit schweren Ionen ein Materialabtrag erzielt, sodass innere Bereiche einer Probe freigelegt werden. Die mittels FIB hergestellten 45°-Querschnitte an der Probenkante (siehe Anhang 1, Abbildung 1) werden mit Rasterelektronenmikroskopie (Anhang 1, Abbildung 5 und 6) auf optische strukturelle Veränderungen und phasenanalytisch mithilfe der Rückstreuung-Elektronenbeugung (Anhang 1, Abbildung 8) sowie raman-spektroskopisch (Anhang 1, Abbildung 9) untersucht. Somit soll durch die Kombination von FIB-Schnitten und Rasterelektronenmikroskopie die Dicke der Umwandlungsschicht als Funktion von Auslagerungszeit und Temperatur ermittelt werden. Die Korrelation von Schichtdicken mit quantifizierten Phasenverhältnissen aus Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie sollte eine korrekte Interpretation der zunächst scheinbar widersprüchlichen Resultate beider Methoden ermöglichen. Dies dient als Grundlage für die Dateninterpretation (vgl. Anhang 2) der Versuche, bei denen das gesinterte tetragonale  $ZrO_2$  bei unterschiedlichen Temperatur- und Atmosphärenbedingungen gelagert wurde.

Um die Korrektheit zu überprüfen, sollen auch von den bei Körpertemperatur ausgelagerten Proben FIB-Querschnitte hergestellt und untersucht werden (Anhang 2, Abbildung 4; Anhang 3, Abbildung 5). Mit der ermittelten Wachstumsgeschwindigkeit sind grobe Abschätzungen für die Langlebigkeit des Materials möglich. Gleichzeitig kann mithilfe der Umwandlungsgeschwindigkeit und dem Zeitpunkt, bei dem kein weiterer Umwandlungsfortschritt bei den quantifizierten XRD-Daten erkennbar ist, die maximale Eindringtiefe in das Material mit dem genutzten Setup berechnet werden. Die damit einhergehende Detektoreffizienz der Röntgendiffraktometer kann auch für Berechnungen mit anderen Materialien herangezogen werden.

## **Material & Experimente**

Bei dem verwendeten Ausgangsmaterial handelt es sich um mit 3 Mol.-% Yttriumoxid-stabilisierte, vorgesinterte Weißlinge (somit noch nicht vollständig zu ihrer Enddichte gebrannte Körper), die von der Firma VITA Zahnfabrik Rauter GmbH & Co. KG mit Sitz in Bad Säckingen, Deutschland, zur Verfügung gestellt wurden. Vor dem Sinterbrand wurden die Weißlinge in eine gleichmäßige Quaderform gebracht, um identische Probengeometrien und Planparallelität der Seitenflächen zu gewährleisten. Die Weißlinge wurden bei einer Sintertemperatur von 1530 °C mit einer Haltezeit von 2 Stunden gebrannt. Die Endabmessungen der gesinterten Proben betragen 11 mm x 11 mm x 5 mm. Das Material erfuhr keinerlei zusätzliche mechanische Bearbeitung wie Schleifen oder Polieren, sondern verblieb nach dem Sintern ohne weitere Präparation („as sintered“ AS). Eine Hälfte der Keramikklötzchen wurde in einem Exsikkator mit einem mit destilliertem Wasser gefüllten Schälchen, die andere Hälfte in einem mit Silicagel als Trockenmittel bestückten Exsikkator aufbewahrt. Beide geschlossenen Systeme wurden bei 37°C (Körpertemperatur) in einem Trockenschrank ausgelagert, sodass sich ein Wasserdampf-Partialdruck im feuchten Milieu von ~ 7000 Pa, und unter trockener Atmosphäre von ~ 1 Pa einstellte.

Ergänzend wurden einige Proben in zwei verschiedenen Autoklaven für 1 - 200 h bei einer Temperatur von 134°C unter gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei ~ 316 kPa (3 bar) ausgelagert. Dies sind typische Parameter, die zur Sterilisation von medizinischem Besteck verwendet werden. Zugleich werden diese Parameter zu Forschungszwecken genutzt, um die zu untersuchende Transformation zu beschleunigen. Alle Proben, trocken / feucht bei 37°C und bei 134°C ausgelagert, wurden in regelmäßigen Abständen mittels Röntgenbeugung sowie Ramanspektroskopie untersucht.

Für eine direkte Beobachtung des Ausmaßes der Umwandlung wurde das Material wie oben erläutert anhand eines mit FIB geschnittenen Querschnitts untersucht. Dies diente der besseren Korrelation der durch unterschiedliche Methoden generierten Daten.

## **Analysentiefenberechnung für Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie**

Da die Informationstiefenberechnung bei beiden verwendeten Methoden geräte- und setup-abhängig ist, ist die genaue Kenntnis dieser Parameter für weitere Berechnungen unerlässlich.

### **Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction – XRD)**

Die Messungen erfolgten an zwei unterschiedlichen Geräten. Zum einen wurde ein Siemens D5005 Pulverdiffraktometer mit einer Cu-Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die Messungen erfolgten bei 40 KV und 20 mA und es wurde eine Divergenzblende von 0,3 mm in den Strahlengang eingebracht. Gemessen wurde mit einem statischen Einfallswinkel des Röntgenstrahls von 10°, sodass nur der Detektor über den 2 $\theta$ -Winkelbereich verfahren wurde. Die meisten Messungen wurden jedoch an einem D8 Discover Mikrodiffraktometer der BRUKER

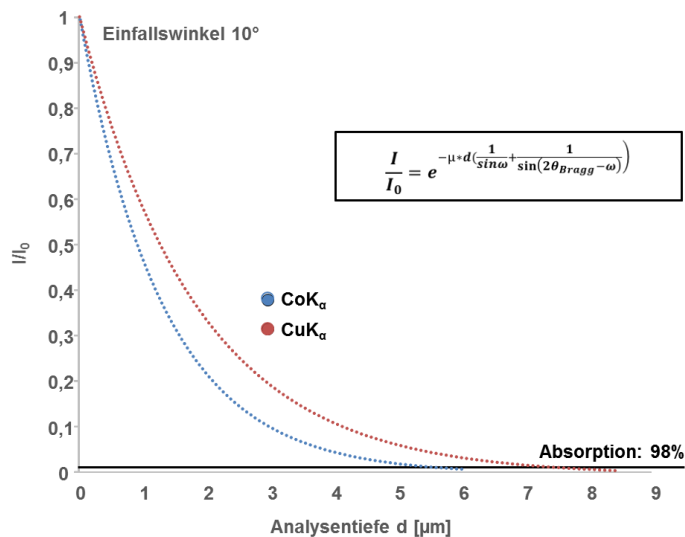


Abbildung 3: Dargestellt ist die Absorption für Co- und Cu-Strahlung für  $ZrO_2$  bei einem Einfallswinkel von  $10^\circ$ , berechnet nach der dargestellten Gleichung 1. Bei einer Absorption von 98 %, somit einem  $I/I_0$  von 0,02 ergeben sich Eindringtiefen von  $\sim 5,5 \mu m$  für  $CoK_\alpha$  sowie  $7,1 \mu m$  für  $CuK_\alpha$ .

AXS GmbH durchgeführt, das aufgrund eines 2-dimensionalen Detektors eine deutliche Messzeitverringerung und damit einen erhöhten Probendurchsatz ermöglichte. Die Strahlungsquelle war eine Co-Röhre ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) und es wurde mit einer Spannung von 30 kV und einem Strom von 30 mA gemessen. Primärseitig im Strahlengang befand sich ein HOPG-Graphitmonochromator gefolgt von einer  $500 \mu m$  Monokapillaroptik mit  $300 \mu m$  Lochblende. Nach der Beugung auf der Probe folgte weiter im Strahlengang der 2-dimensionale Detektor

VÅNTEC500, der einen Winkelbereich von  $40^\circ 2\theta$  entlang X und  $\Psi$  bei einem Aufnahme Fenster abdeckte. Vorhergehende Messungen erfolgten mit dem 2-dimensionalen Detektor HiStar, welcher Winkelbereiche von  $30^\circ 2\theta$  entlang dieser Richtungen aufnehmen konnte. Da die unterschiedlichen Winkelbereiche der Detektoren für die Fragestellung keinen weiteren Einfluss haben, wird diesem Aspekt in der Arbeit keine weitere Relevanz beigemessen.

Der Einfallswinkel der Strahlungsquelle lag statisch bei  $10^\circ$ , während das Detektorzentrum auf  $30^\circ 2\theta$  justiert wurde, wodurch ein Winkelbereich von 10 bis  $50^\circ 2\theta$  pro Messfenster aufgenommen werden konnte. Basierend auf Gleichung 1 konnte unter Einbeziehung des Einfallswinkels sowie der Position des gemessenen Hauptreflexes der zu analysierenden Phase in  $^\circ 2\theta$  die Analysentiefe in Bezug auf verwendetem Anodenmaterial und materialabhängigem Absorptionskoeffizienten berechnet werden (Abbildung 3).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu d \left( \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin(2\theta_{Bragg} - \omega)} \right)} \quad \text{Gleichung 1}$$

( $d$  = effektive Weglänge des Röntgenstrahls,  $\mu$  = materialspez. Absorptionskoeffizient,  $\omega$  = Einfallswinkel des Röntgenstrahls,  $I$  = Intensität am Detektor,  $I_0$  = Ausgangsintensität,  $2\theta_{Bragg}$  = Position des Hauptbeugungsreflexes einer Phase)

Bei bekanntem  $I/I_0$  (hier vorgegriffen: 0.02), dem Einfallswinkel ( $10^\circ$ ) und verwendeter Wellenlänge ( $1.54$  bzw.  $1.79 \text{ \AA}$ ) sowie dem materialspezifischen Massenschwächungskoeffizienten für in unserem Fall 3Y-TZP ergab sich als winkelabhängige Analysentiefe  $\sim 5,5 \mu m$  für  $CoK_\alpha$  sowie  $7,1 \mu m$  für  $CuK_\alpha$ .

## Ramanspektroskopie

Die Analysentiefeberechnung bei der Ramanspektroskopie ist deutlich komplexer.

Mithilfe der numerischen Apertur des Objektivs (N.A.) sowie der verwendeten Laserwellenlänge ( $\lambda$ ) kann der Öffnungswinkel ( $^\circ$ ) sowie die theoretische laterale Auflösung (Durchmesser D) in der Fokusebene berechnet werden [17] (Tabelle 1).

Objektiv	N.A.	Öffnungswinkel ( $^\circ$ )	Durchmesser D im Fokus [nm]		
			$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 785 \text{ nm}$
100x	0.9	128.3	721	858	1064
50x	0.75	97.2	865	1029	1276
50x ULWD	0.55	66.7	1180	1404	1741
20x	0.4	47.1	1622	1930	2394

Tabelle 1: gelistet werden die Parameter für die unterschiedlichen Objektive bei den zu Verfügung stehenden Laserwellenlängen.

Schwieriger verhält es sich mit der damit einhergehenden Analysentiefe, da diese materialabhängig ist. Materialspezifische Parameter wie z.B. der Absorptionskoeffizient, die Kristallinität (und damit die Anzahl der Korngrenzen), der Refraktionsindex und die Oberflächenbeschaffenheit spielen hierbei eine maßgebliche Rolle und verursachen selbst bei isochemischem Material mit unterschiedlicher Mikrostruktur signifikante Unterschiede bezüglich der Eindringtiefe. Das hier verwendete Material TZP ist eine hochtransparente Keramik, welche durch die Polykristallinität weiß erscheint. Es können Eindringtiefen von mehreren 10er  $\mu\text{m}$  [18, 19] gemessen werden. Ein kubischer Einkristall hingegen ist komplett durchsichtig und es können Analysetiefen im 100er  $\mu\text{m}$ -Bereich nachgewiesen werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Querschnitte der unterschiedlich lange und unter unterschiedlichen Bedingungen ausgelagerten Proben lässt sich eine lineare Ausbreitung über der Zeit der umgewandelten Schicht nach oder schon während der Transformation der ersten Kornlage ins Materialinnere nachweisen. Dabei lassen sich die homogen tetragonalen von den heterogen erscheinenden umgewandelten monoklinen Körnern sehr gut unterscheiden (vgl. Abbildung 8 rechts). Dass diese homogen erscheinenden Körner wirklich tetragonal sind, konnte mit EBSD bestätigt werden (siehe Anhang 1: Abbildung 8).

### Hydrothermal ausgelagerte Proben im Autoklav Systec

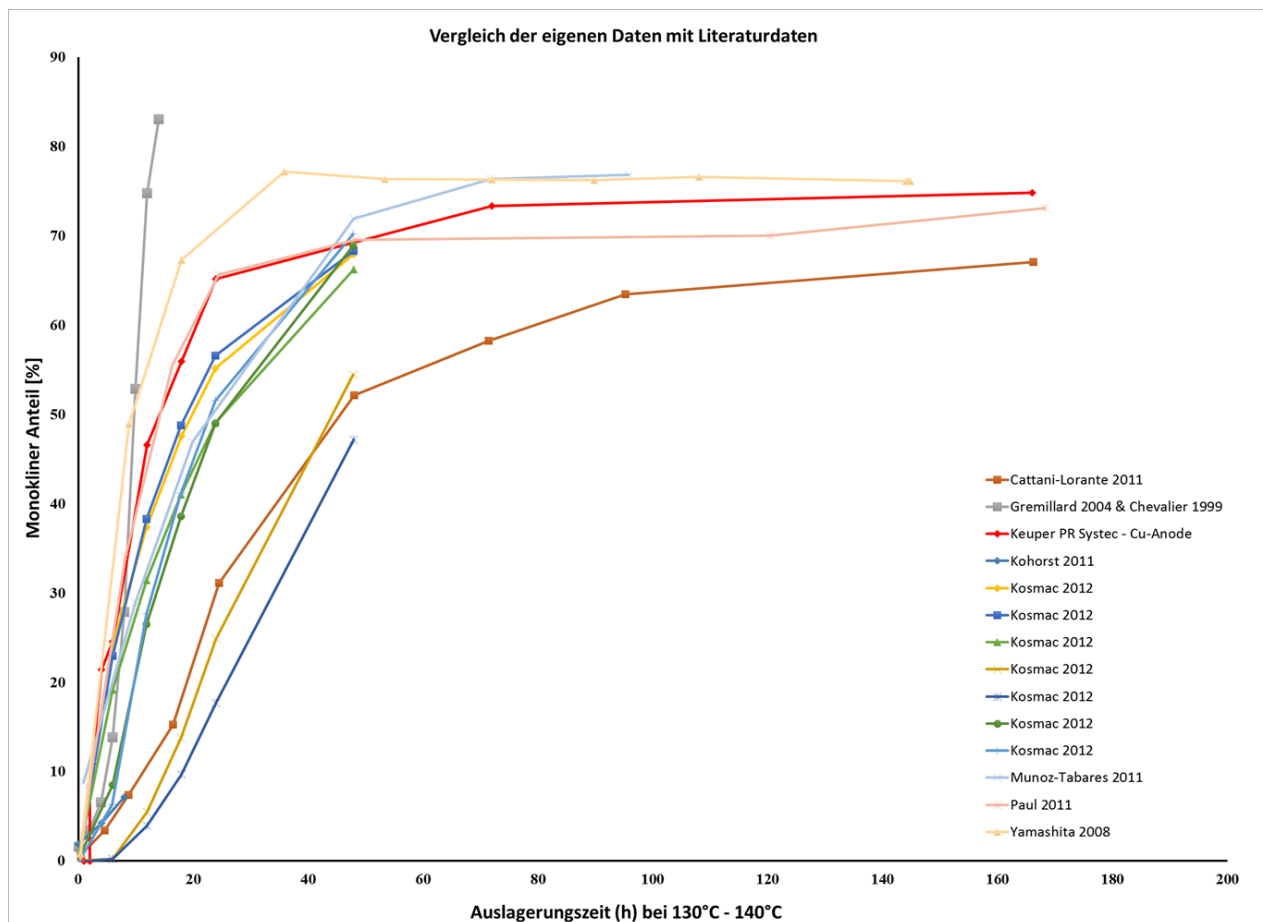


Abbildung 4: Die Kurven aus der Literatur sowie eigene Daten zeigen den monoklinen Anteil im nach einer bestimmten Auslagerungszeit bei einer Temperatur zwischen 130 und 140°C in Wasserdampfatosphäre, gemessen mit Kupferstrahlung für den besseren Vergleich. Erkennbar ist, dass sämtliche Proben in ein Analysemaximum laufen (außer den Daten von Kosmac, da die Versuche maximal 48 Stunden liefern). Es zeigt sich, dass einige Kurven das Maximum noch vor 40 Stunden Auslagerung erreichen, was mit den eigenen Daten vergleichbar ist und die gleiche Geschwindigkeit von etwa 0,2  $\mu\text{m}/\text{h}$  aufweist.

Die Fortschrittsgeschwindigkeit der umgewandelten Schicht für die hydrothermal bei 134°C feucht ausgelagerten Keramiken beläuft sich auf ungefähr 0,18 bis 0,2  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Dieser Wert lässt



sich, wenn auch indirekt anhand der quantifizierten Röntgenbeugungsdaten, in der Literatur wiederfinden.

In Abbildung 4 sind Literaturdaten [20-28] von Ergebnissen zusammengestellt, die durch XRD-Messungen anderer 3Y-TZP Keramiken mit Cu-Strahlung als Strahlungsquelle erstellt wurden. Zum Vergleich sind auch die polierten und regenerierten Proben aus der vorliegenden Arbeit, die mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung gemessen wurden, dargestellt. Der Literaturvergleich verdeutlicht, dass in den meisten Fällen bereits nach 40 Stunden Auslagerungszeit der maximal transformierbare Anteil von etwa 73 % monokliner Phase erreicht wurde. Auf Grund der identischen Strahlungsquelle und bei allen Studien gleichen maximalen Analysentiefe von etwa 7  $\mu\text{m}$  kann dies als Beleg für sehr ähnliche Umwandlungsgeschwindigkeiten in allen Vergleichsstudien angesehen werden.

### **Autoklav SANOclav**

Bei den im Autoklav SANOclav ausgelagerten Proben zeigte sich eine deutlich langsamere Umwandlung der Proben (siehe Anhang 3, Abbildung 3). Die unterschiedlichen Umwandlungsgeschwindigkeiten bei den Autoklaven-Versuchen sind bisher ungeklärt. Sämtliche einstellbare Parameter waren gleich (Druck, Temperatur), sodass eigentlich die gleiche Umwandlungsgeschwindigkeit hätte resultieren müssen. Dies ist nicht auf Schwankungen der Autoklaven zurückzuführen, denn jeder einzelne Autoklav allein betrachtet liefert reproduzierbare Ergebnisse. Ein Grund für die Unterschiede könnte allerdings der Aggregatzustand des Wassers auf der Probenoberfläche sein. Bei den ausgelagerten Keramiken im Autoklav SANOclav wurde häufig kondensiertes Wasser in der Einlegeschale der Probe beobachtet, da das Wasser von dort nicht abfließen konnte. Es ist unklar, ob auch schon während des eigentlichen Auslagerungsvorgangs Wasser an der Keramik kondensierte. Im Autoclav Systec hingegen werden gerade beim Abkühlprozess mithilfe einer Vakuumpumpe Kondensationseffekte vermieden. Ob sich Wasser oder Wasserdampf unterschiedlich auf die Keramiken auswirken, konnte bisher nicht konkret dargestellt werden. Da die Daten vom Autoklav „Systec“ mit den Literaturdaten vergleichbar sind, wurden diese für weitere Vergleiche verwendet.

## Maximal transformierbarer Anteil innerhalb der Schicht.

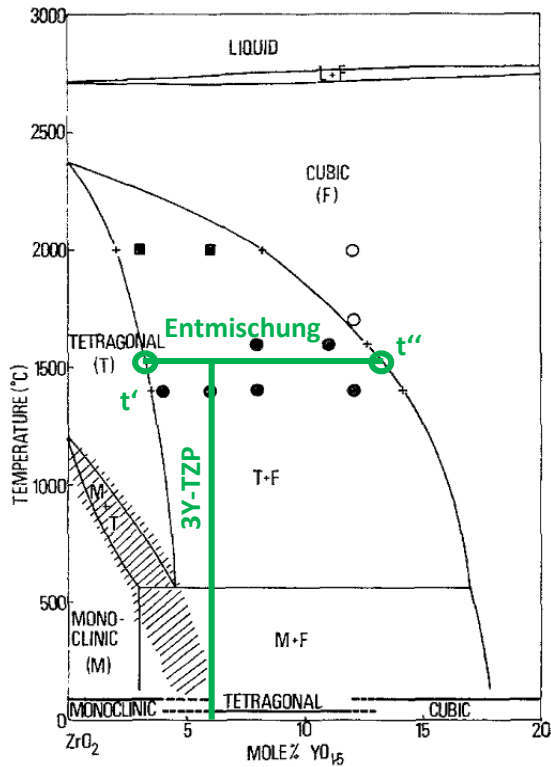


Abbildung 5: Mit Hilfe des Phasendiagramms von Scott [4] kann bei der Verwendung von 3Y-TZP die Aufspaltung in 75% der Y-ärmeren t<sub>1</sub>- und 25% der Y-angereicherten t<sub>2</sub>-Phase gezeigt werden. Vorgehensweise nach Yamashita et al. [22].

Die quantifizierten Daten aus der Röntgenbeugung zeigen bei beiden Autoklaven jedoch das gleiche Maximum an monokliner Phase. Diese umwandelbare Menge scheint damit durch unterschiedliche äußere Faktoren unbeeinflusst und materialabhängig zu sein. Es kann gezeigt werden, dass die Menge von 73 Vol.-% (berechnet nach [29]) an monoklinem ZrO<sub>2</sub> bei diesem Material nicht überschritten wird. In Verbindung mit den rasterelektronenmikroskopischen Ergebnissen und anhand von EBSD-Daten (Anhang 1, Abbildung 8; Anhang 3, Abbildung 6) zeigen sich ebenfalls stets verbleibende nichtumgewandelte Körner von ~ 27 Vol.-% in der Struktur. Dies findet sich auch in der Literatur [28, 30] über Proben mit unserer Materialzusammensetzung. Interpretiert wird diese konstante Menge an umgewandelten und nichtumgewandelten Körnern als durch

Entmischung der Keramik bei der Sinterung entstandene 2 Phasen tetragonaler Struktur; einer hoch yttriumdotierten nichttransformierbaren Phase t<sub>2</sub>, welche einen Yttriumdotiergehalt nahe der Vollstabilisierung (FSZ) besitzt, sowie einer niedriger yttriumdotierten umwandelbaren Phase t<sub>1</sub>, wobei der Yttriumdotiergehalt dem Gleichgewicht von tetragonaler und kubischer Struktur entspricht. Beide Phasen, t<sub>1</sub> wie auch t<sub>2</sub> zeigen kristallographisch eine tetragonale Struktur; kubische Anteile sind nicht zu erkennen. Bei der Sinteremperatur von 1530°C und der Materialzusammensetzung mit 3 Mol.-% Yttriumoxidzusatz resultiert dies in 73% t<sub>1</sub> und 27% t<sub>2</sub> (Abbildung 5). Dies kann anhand des Phasendiagramms von Scott [4] verdeutlicht werden. Die Umwandlungsschicht kann damit nur einen schichtdickenunabhängigen, maximal möglichen monoklinen Anteil von ~ 73 Vol.-% besitzen.

Des Weiteren ist die Grenzfläche zwischen umgewandelter Schicht und unaffektiertem Material relativ scharf entlang von Korngrenzen gradientfrei abgrenzbar. Damit kann eine charakteristische Dicke der umgewandelten Schicht je nach Auslagerungszeit mit einem geringen Fehler von ± einer Korngröße bestimmt werden.

Da sich der Verlauf der Umwandlung an den quantifizierten Daten aus XRD durch Absorptionsparameter in einer logarithmischen Funktion (des natürlichen Logarithmus ln)

darstellt, kann ein kinetisches Modell der Umwandlungsschichtdicke als Funktion der Auslagerungszeit bei einer bestimmten Temperatur erstellt werden (Anhang 1, Abbildung 12).

Die XRD-Daten zeigen nach einer gewissen Zeit (bei einer Auslagerung bei 134°C unter Wasserdampf-atmosphäre nach 28 h) keine weitere Zunahme an monokliner Phase. Dies bedeutet nicht, dass die Transformation zu diesem Zeitpunkt stoppt, sondern dass die maximale Eindringtiefe für die Röntgenstrahlung bei dem verwendeten Gerätesetup erreicht wurde. Die Schicht wächst unterhalb des messbaren Bereichs weiter, sodass die gemessenen Werte aus der Röntgenbeugung gleich bleiben. Da die Geschwindigkeit der Umwandlung bekannt ist, und zwischen 0.18 und 0.2  $\mu\text{m}/\text{h}$  liegt, kann durch den Zeitpunkt, ab dem es keine weitere Veränderung an monokliner Phase im Diffraktogramm gibt, damit die maximale Analysentiefe von  $\sim 5,5 \mu\text{m}$  für  $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung nach 28 h Auslagerung, sowie  $7,1 \mu\text{m}$  für  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung nach 38 h, berechnet werden. Dies führt mithilfe des Absorptionsgesetzes (siehe Gl. 1, S. 14) zu einem gerätespezifischen  $I/I_0$ -Verhältnis von in unserem Fall 0.02 bzw.  $\sim 98\%$  Effizienz für beide Geräte.

Unter der Annahme einer unvollständig umgewandelten Schicht ergibt sich für die Röntgenbeugung eine Analysentiefeinformation bestehend aus der Summe von umgewandelter Schicht (also einer Zusammensetzung von 73 Vol.-% monokliner sowie 27 Vol.-% tetragonaler Phase) sowie dem Beitrag des darunterliegenden, noch nicht umgewandelten Materials, welches für weitere Berechnungen mit 0% monoklin angesehen werden kann. Es ergibt sich eine „Ablesemöglichkeit“ der Schichtdicke mit dem quantifizierten Wert aus der Röntgenbeugung, der unabhängig von den vorhergehenden Auslagerungsbedingungen ist. Das heißt, dass ein bestimmter quantifizierter Wert – ganz gleich, wie die Bedingungen waren, um diesen Wert zu erreichen – immer eine charakteristische Schichtdicke widerspiegelt. Da das Schichtwachstum wie gezeigt linear verläuft, lässt sich anhand eines einzelnen per Röntgenbeugung quantifizierten Wertes für monoklines  $\text{ZrO}_2$  bei bekannter Auslagerungszeit eine Schichtwachstumsgeschwindigkeit für die angewendeten Auslagerungsbedingungen vorhersagen. Dies gilt allerdings nur ab einer Schichtdicke mit mehr als einer umgewandelten Kornlage und unter der Voraussetzung, dass keine zeitliche Verzögerung in der Nukleationsphase vorhanden, oder diese vernachlässigbar kurz ist. Abbildung 6 zeigt die über die Schichtwachstumsraten ermittelten Werte für die einzelnen Auslagerungsbedingungen der Schichtdicke und der damit gemessenen XRD-Werte. Hier wurden nun ebenso die Daten der Ausgelagerten Proben bei 37°C hinzugezogen. Hier ist eine Inkubationszeit deutlich erkennbar, welche eine starke Streuung von einigen hundert Stunden (Siehe Anhang 2, Abbildung 1b; Anhang 3, Abbildung 4a) bis hin zu mehreren tausend Stunden (Anhang 2, Abbildung 3; Anhang 3, Abbildung 4b) aufweist. Trotzdem ist die eigentliche Schichtwachstumsrate daraufhin bei den verschiedenen Proben reproduzierbar und vergleichbar (Anhang 2, Abbildung 3). Aus Abbildung 6 geht hervor, dass bei einer umgewandelten Kornlage, welche dann entsprechend einer

Korngröße von 800 nm sowie einzelnen schon tieferliegenden umgewandelten Körnern von gemittelt 500 nm dick ist, immer etwa 30 Vol.-% an monoklinem  $ZrO_2$  gemessen werden. Unterhalb dieses Wertes erkennt man eine sehr große Streuung, was bei den bei 37°C ausgelagerten Proben natürlich auch durch eine zeitliche Verzögerung in der Startphase herrührt. Dies zeigt, dass die Bedeckungsmechanismen für die erste Kornlage noch nicht vollständig geklärt werden können.

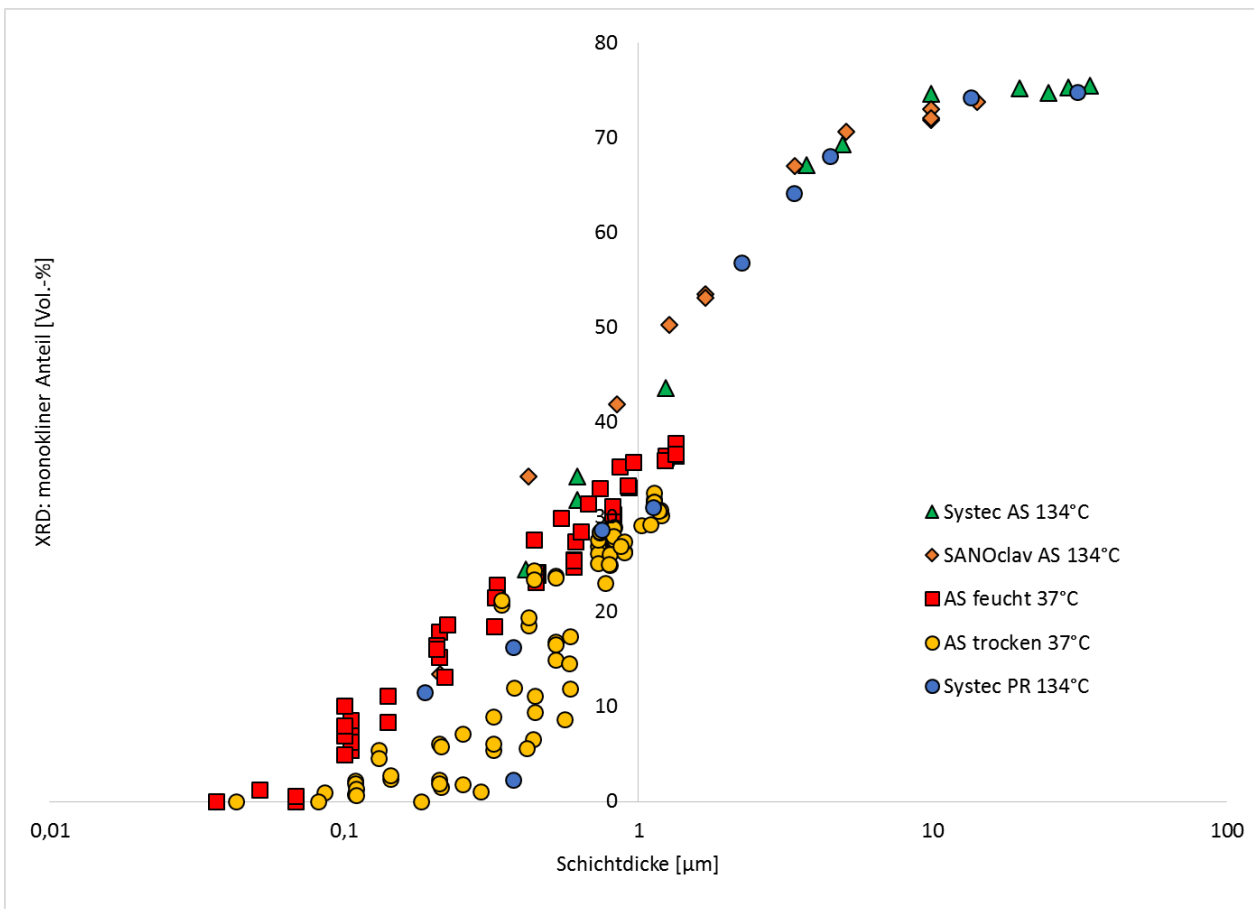


Abbildung 6: Quantifizierte Röntgendaten unterschiedlicher Auslagerungsreihen (siehe Legende) aufgetragen gegenüber der durch die Schichtdickenwachstumsrate ermittelten zugehörigen Schichtdicke. Bei einer vollständigen Umwandlung der ersten Kornlage entspricht dies einer Schichtdicke von ca. 800 nm mit Schwankung. Hier werden monokline Anteile von ungefähr 30 Vol.-% gemessen. Werte kleiner 30 Vol.-% zeigen eine starke Streuung auf, was durch eine unvollständige Umwandlung der ersten Kornlage herrührt.

## Startphase der $t \rightarrow m$ Umwandlung

Mithilfe der möglichen Kurvenverläufe aus XRD-Messungen lassen sich die realen physikalischen Ausbreitungsbedingungen zuordnen. Sämtliche möglichen Vorgänge, welche sich ausschließlich auf der Probenoberfläche abspielen, verursachen keine oder vernachlässigbare Absorptionseffekte, sodass ein linearer Verlauf unverfälscht ein lineares Wachstum, ein exponentieller Verlauf ein exponentielles Wachstum erklären würde. Bei Messungen in die Tiefe wird die Zuordnung allerdings schwieriger, da hier Absorptionseffekte das eigentliche Wachstumsverhalten überdecken. Unklar ist zudem, ob zunächst die Oberfläche vollständig umwandelt bevor die Transformation ins Innere fortschreitet, oder ob sich die Umwandlung bereits während der Ausbreitung auf der Oberfläche zeitgleich ins Probeninnere ausbreitet. Dies kann anhand der hier vorliegenden Datenlage und auch mit der hier zur Verfügung stehenden Analytik nicht abschließend geklärt, aber diskutiert werden. Die Vermutung liegt nahe, dass dort, wo Wasser oder ein anderer umwandlungsinduzierender Faktor an der Oberfläche existiert, die Umwandlung auch zuerst startet. Somit kann man von Nukleationskeimen und umgewandelten Bereichen auf der Probenoberfläche ausgehen, ohne dass sofort die gesamte obere Kornlage umgewandelt wurde. Diese Bereiche können zu Beginn der Umwandlung so kleinräumig sein, dass sie unterhalb der Detektionsgrenze von XRD liegen. Dies würde sich in den Daten dementsprechend in einer zeitlichen Verzögerung, einer vermeintlichen Inkubationszeit, äußern. Bei einer weiteren Ausbreitung auf der Oberfläche sowie zeitgleich ins Materialinnere ließe sich dies durchaus in einer logarithmischen Funktion ausdrücken. Einige Datensätze, vor allem die bei 37°C ausgelagerten Proben, zeigen anfänglich eben genau keine messbaren Anzeichen einer Umwandlung. Erst nach einiger Zeit kann eine Zunahme der monoklinen Phase nachgewiesen werden und der Kurvenverlauf scheint einer In-Funktion zu folgen. Dies deutet darauf hin, dass entweder keine Umwandlung erfolgt, bis bestimmte Parameter (welche noch nicht konkret benannt werden können) eingetreten sind, und es somit zu einer zeitlichen Verzögerung vor Einsetzen der Umwandlung kommt; oder dass, wie eben genannt, die Menge an Nukleationskeimen noch unterhalb der Detektionsgrenze liegt. Die Kurve ließe sich ebenso gut mit einem anfänglichen linearen Verlauf anpassen. Dies würde ein lineares Kornwachstum auf der Probenoberfläche, und somit immer eine bestimmte Umwandlungsmenge pro Zeiteinheit, zulassen. Eine lineare Ausbreitung ließe sich physikalisch allerdings schwer erklären, da jedes umgewandelte Korn weitere umliegende Körner zur Umwandlung zwingen würde, und bei einer schon vorangeschrittenen Umwandlung statistisch die Oberfläche mit weniger nicht-umgewandelten Körnern bedeckt ist. Dies würde einem Zeitgesetz einer Absorptionsisotherme entsprechen, die einer e-Funktion angenähert werden kann, welche anfänglich wiederum nahezu linear ist. Dies kann durchaus in ein Tiefenwachstum übergehen, ohne dass der Übergang im Kurvenverlauf voneinander unterscheidbar oder erkennbar wäre. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten in der Initiationsphase ist in Abbildung 7 dargestellt.

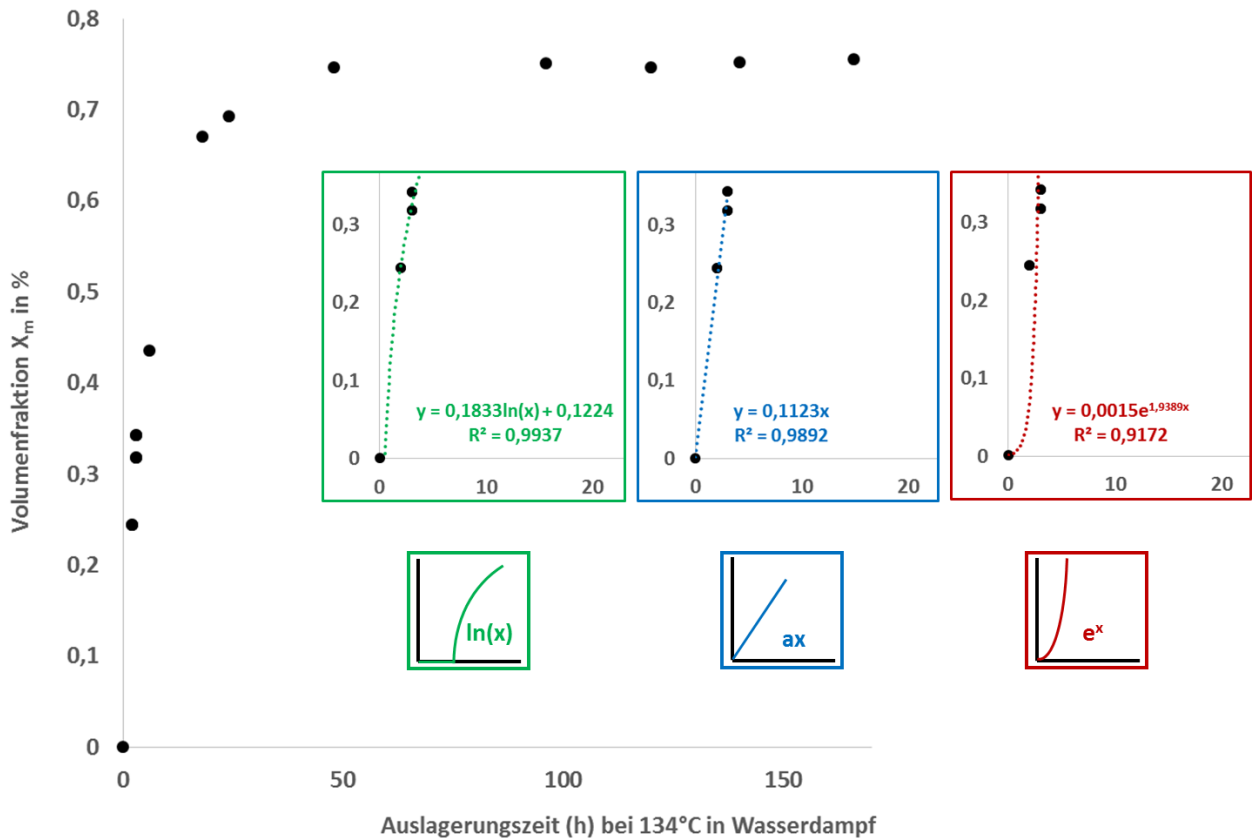


Abbildung 7: Dargestellt sind die quantifizierten Daten der Röntgenbeugung für autoklavierte Proben. Dargestellt sind hier die verschiedenen möglichen Funktionen für die Initiationsphase der Umwandlung, nämlich eine logarithmische Funktion mit Inkubationszeit, eine lineare sowie eine exponentielle Funktion (von links nach rechts). In den jeweiligen Fit-Kurven werden des Weiteren die Funktionen und die zugehörigen  $R^2$ -Werte gezeigt.

Quantifizierte Röntgendaten aus der Literatur zeigen aber in der Initiationsphase oft eine Potenzfunktion, welche in einen logarithmischen Kurvenverlauf übergeht (vgl. [20-22, 25]). Dies würde sich in der Realität mit einem exponentiellen Wachstum auf der Probenoberfläche mit darauffolgendem Tiefenwachstum erklären lassen. Donner [31] gibt an, dass eine „konstante oder progressive Keimbildung [...] kombiniert mit konstantem Wachstum“ auf zweidimensionaler Ebene mithilfe der Gleichung nach Avrami wie folgt beschrieben werden kann:

$$\theta_{(t)} = 1 - e^{-Kt^3} \qquad \text{Gleichung 2}$$

Dabei gibt  $\theta$  den Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  an;  $K$  ist eine materialspezifische Konstante.

Desweiteren wäre die Tiefe für die erste Kornlage, rein anhand der Umwandlungsgeschwindigkeit berechnet, schon nach 3 Stunden Auslagerung bei 134°C erreicht. Bis zu diesem Zeitpunkt sind nur sehr geringe Mengen an monokliner Phase mit XRD messbar, sodass vor allem die allerersten Datenpunkte, welche < 5 Vol.-% an monokliner Struktur aufweisen, mit einem großen Messfehler, bedingt durch die Analysengrenze und Quantifizierungsfehler, verbunden sind.

Um genau abgrenzen zu können, ab welchem Zeitpunkt die erste Monolage umgewandelt wurde, muss die Oberfläche, auf die fokussiert wird, präzise definiert sein. Problematisch wird es hier bei rauen Oberflächen, denn dies kann bei der Betrachtung solch kleiner Maßstäbe wie einer Kornlage zu erheblichen Fehlern führen.

## Polierte und daraufhin regenerierte Proben

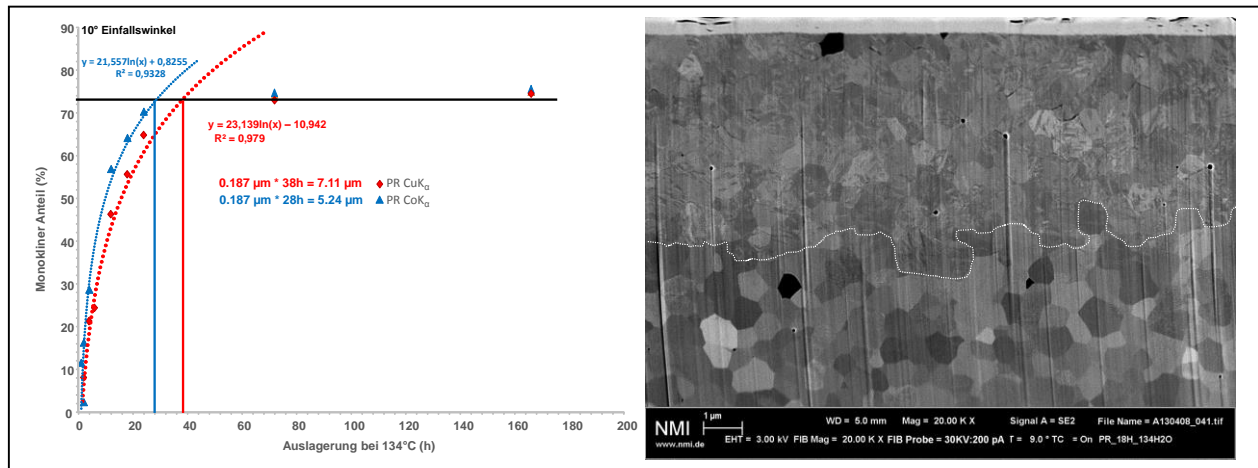


Abbildung 8: linke Seite: Monokline Zunahme nach unterschiedlicher Auslagerungszeit bei 134°C für polierte und daraufhin regenerierte Proben. Blau zeigt den Kurvenverlauf bei Co-Strahlung, Rot den Kurvenverlauf der Cu-Strahlung. Die Unterschiede ergeben sich ausschließlich durch die unterschiedlichen Analysentiefen durch unterschiedliche Anoden. Rechte Seite: Auf der Rasterelektronischen Aufnahme beträgt die Schichtdicke nach einer Auslagerungszeit von 18 Stunden ~ 5 µm. Da der Querschnitt im 45°-Winkel an der Probenkante durchgeführt wurde, muss hier auf die wirkliche Schichtdicke umgerechnet werden. Die reale Schichtdicke beträgt 3,4 µm, somit lässt sich eine Geschwindigkeit von 0,18 µm/h berechnen.

Um zumindest den durch Rauigkeit verursachten Fehler zu minimieren, wurde ein Probensatz nach dem Sintervorgang manuell poliert. Um interne Spannungen, die dadurch entstanden sind, nach der Bearbeitung wieder zu lösen, wurden die Proben während eines Regenerationsbrandes bei einer Temperatur von 1000°C für 15 Minuten wieder in den tetragonalen Zustand zurückgeführt. Diese Proben wurden ebenfalls unterschiedlich lang bei 134°C unter Wasserdampf-atmosphäre ausgelagert und mit Röntgendiffraktion gemessen. Die Ergebnisse sind deckungsgleich mit den unbehandelten AS-Proben, sodass von der gleichen Kinetik ausgegangen werden kann (siehe Abbildung 8 links). Bei diesen Proben kann allerdings die Dicke der Umwandlungsschicht deutlich genauer gemessen werden, da keine störenden Oberflächenrauigkeiten die optische Vermessung erschweren (Abbildung 8 rechts).

## Vorhersagbare Lebensdauer des Materials

Aus der bekannten Wachstumskinetik lassen sich erste grobe Vorhersagen über die Langlebigkeit des Materials treffen. Da es keine empirischen Formeln für die Berechnung der Lebensdauer gibt, kann die Griffith-Gleichung (vgl. [32]) für eine grobe Grenzwert-Abschätzung genutzt werden (vgl. Anhang 3, Abschnitt 4.4). Dazu kann z.B. angenommen werden, dass die Dicke der umgewandelten Schicht der kritischen Risslänge, senkrecht zur Oberfläche verlaufend, entspricht. Mithilfe der Griffith-Gleichung lässt sich dann die kritische Länge dieses

Risses (entsprechend der Dicke der Umwandlungsschicht) berechnen, bis zu welcher das Material seine Ausgangsfestigkeit behalten sollte.

$$\left(\frac{K_{1c}}{\sigma_c \cdot \sqrt{\pi}}\right)^2 = a_c$$

Gleichung 3

Mit den bekannten Werten der Biegebruchfestigkeit  $\sigma_c \approx 900$  MPa und dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{1c} \approx 5.9$  MPa $\sqrt{m}$  ergibt sich eine kritische Risslänge von  $a_c \sim 14$   $\mu\text{m}$ , was auch zum Beispiel mit den Berechnungen von Borchers et al. [33] sehr gut übereinstimmt. Bei einer Geschwindigkeit von 0,2  $\mu\text{m}/\text{h}$  wird diese Länge nach 70 Stunden im Autoklaven erreicht. Es zeigt sich aber bei unseren Proben erst nach noch längerer Auslagerung eine Tendenz zum katastrophalen Bruch. Die Griffith-Gleichung bezieht sich auf eine uniaxiale Zugbelastung mit 900 MPa Zugspannung, bei der die Keramik versagen müsste, sofern die Umwandlungsschicht dieser Fehlergröße gleichgesetzt werden kann. Eine so hohe Belastung ist aber selbst beim Kauvorgang unwahrscheinlich und ohne äußere angelegte Spannung nicht angezeigt. Eine längere Lebensdauer als die berechnete sollte natürlich auch für die Proben unter 37°C-Atmosphärentemperatur gelten, wobei das in der realen Anwendung als Dentalkeramik verwendete Material noch zusätzlich Spannungen durch Kauen und sonstige mechanische Bearbeitung erfährt, was die Lebenszeit wiederum verkürzen kann. Unbeachtet dieser Einschränkung ergibt sich nach Gleichung 3, dass bei einer Geschwindigkeit von nur 0,5  $\mu\text{m}/\text{a}$  die kritische Umwandlungsdicke erst nach 28 Jahren erreicht werden würde, sofern keine weiteren lebenszeitverkürzenden Belastungen auftreten (Anhang 3, Abschnitt 4.4).

Allerdings sollte bei umgewandelten Proben beachtet werden, dass es innerhalb der Umwandlungsschicht zu Rissen kommt, welche parallel zur Probenoberfläche verlaufen. Diese wurden nicht nur in eigenen Studien beobachtet (vgl. Anhang 1, Abbildung 6b), sondern auch in weiteren Arbeiten veröffentlicht [26, 34, 35]. Je weiter die Umwandlung fortschreitet, können sich diese Risse miteinander verbinden, und es kommt zu einem „chipping“ [36, 37], also einem Abplatzen der oberen Schicht an den Rissen. Dies kann die eigentliche Lebensdauer zusätzlich verkürzen.

### **Ramanspektroskopie**

Es zeigt sich somit, dass indirekte Verfahren zur Untersuchung des initialen Stadiums des Umwandlungsprozesses, wie die erläuterte mathematische Kurvenanpassung an experimentelle Röntgendiffraktometriedaten, keine eindeutigen Rückschlüsse über die physikalischen Vorgänge beim Einsetzen der t-m Transformation erlauben, da sie über keine ausreichende Ortsauflösung verfügen. Die Ramanspektroskopie dagegen ermöglicht deutlich höhere laterale Auflösungen, und ihre Anwendbarkeit auf die vorliegende Fragestellung wird im Folgenden diskutiert.



Bei Betrachtung einer Probe nach nur einer Stunde Auslagerung bei 134°C in Wasserdampf (Abbildung 9) zeigen sich schon anhand eines Ramanmappings monokline „Herde“ an der Kante und auf der ansonsten noch tetragonalen Oberfläche (Auf der Abbildung mit Fehlfarben dargestellt: rot = viel monoklin, grün bis blau, wenig bis kein monoklin). Diese monoklinen Bereiche sind heterogen verteilt und nur durch großflächige Oberflächenuntersuchungen erkennbar. Dies unterstützt somit die Annahme, dass die Umwandlung zuerst an bestimmten Bereichen startet, ohne dass sofort die gesamte Oberfläche mit monokliner Phase bedeckt ist. Diese Tatsache wurde ebenso in anderen Studien mithilfe der Rasterkraftmikroskopie [38, 39] sowie optischer Interferometrie [21, 39] festgestellt. In Bezug auf die Frage, ob zunächst lediglich die Probenoberfläche umwandelt oder auch zeitgleich das Materialinnere betroffen ist, können diese Methoden aber kaum weiterhelfen. Auch mit Ramanspektroskopie lassen sich die Signalinformationen von der Probenoberfläche und dem Inneren nicht mehr trennen, da die Informationstiefe des Lasers in  $\text{ZrO}_2$  mehrere 10er  $\mu\text{m}$  beträgt.

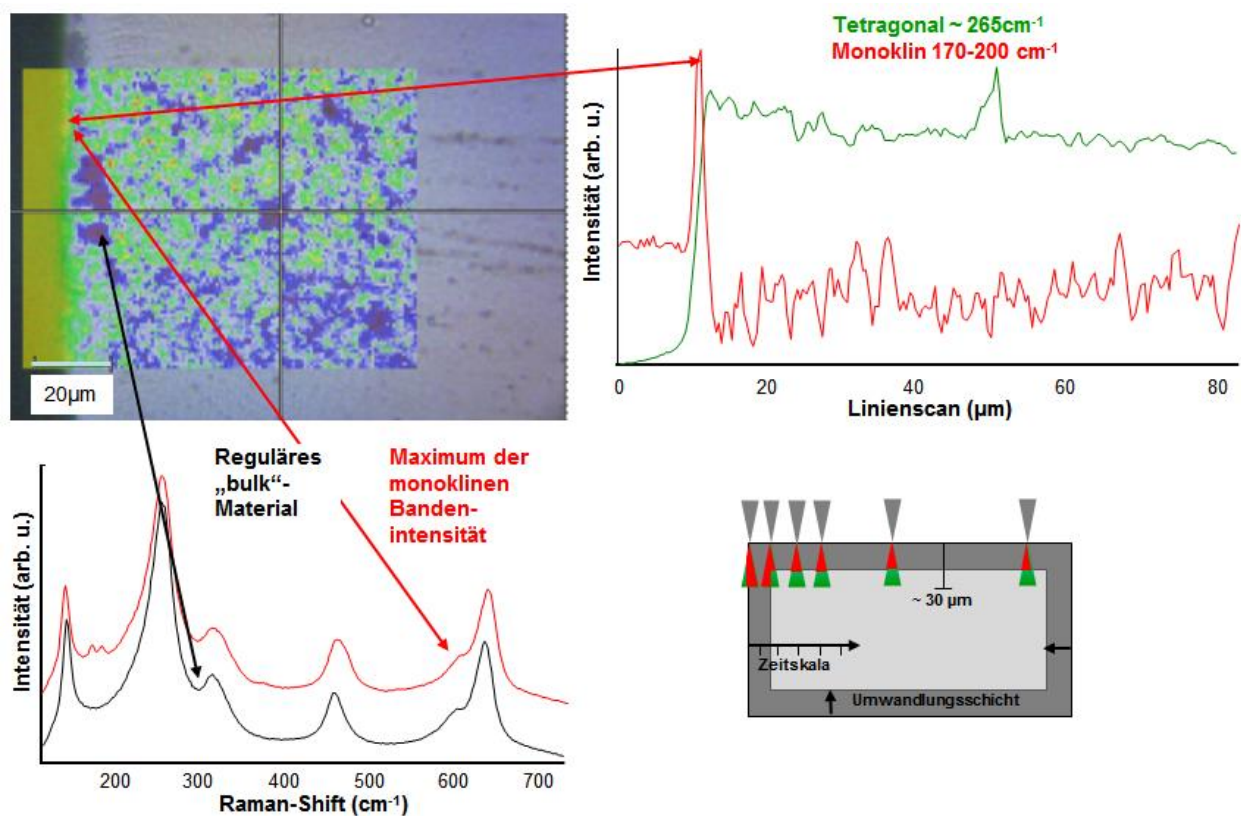


Abbildung 9: Oben links: Raman-Mapping über die Kante einer PR-Probe nach 1 h Auslagerung bei 134 °C, dargestellt mit Fehlfarben von schwarz-blau (wenig monoklin) über grün zu rot (viel monoklin). Repräsentative Spektren zu den Farben sind unten links gezeigt. Es wird deutlich, dass an der Kante der Probe deutlich höhere monokline Anteile zu messen sind, wohingegen die tetragonale Phase an der Kante deutlich weniger vorhanden ist als auf der Probenoberfläche (oben rechts: Daten überhöht dargestellt). Der Grund dafür ist schematisch unten rechts dargestellt. Bei einer noch nicht tiefgehend umgewandelten Probe kann am Rand die senkrechte Schicht, welche zum Laser parallel verläuft, mitgemessen werden. Weiter auf der Mitte der Oberfläche wird umgewandeltes sowie noch darunter liegendes, unaffektiertes Material gemessen.

Neben der orts aufgelösten Kartierung der Umwandlungsbereiche ermöglicht die Ramanspektroskopie aber eine Schichtdickenabschätzung anhand von Messungen an der Probenkante. Die Abbildung 9 (unten rechts) zeigt schematisch den Doppelkegel des

Durchstrahlungsvolumens (vgl. [18] sowie Anhang 1, Abbildung 10). Die reale Analysentiefe beinhaltet ebenso wie bei der Röntgenbeugung eine tiefenabhängige Absorption. Die rechteckige Probe zeigt eine charakteristische Umwandlungsschichtdicke als Funktion der Auslagerungszeit. Bei Messungen auf der Probenoberseite über die Kante ins Materialinnere kann direkt an der Kante ein deutlicher Anteil an monokliner Phase nachgewiesen werden. Die Seitenflächen der Probe stellen dabei eine weitere senkrecht liegende Probenoberfläche dar, welche parallel zum Laserstrahl steht und somit in einem Großteil des Analysebereichs mitgemessen wird (Abbildung 9, oben rechts). Die Abbildung 9 zeigt eine Probe, welche 1 Stunde in Wasserdampf bei 134°C ausgelagert wurde und ist repräsentativ für kurzzeitig ausgelagerte Proben.

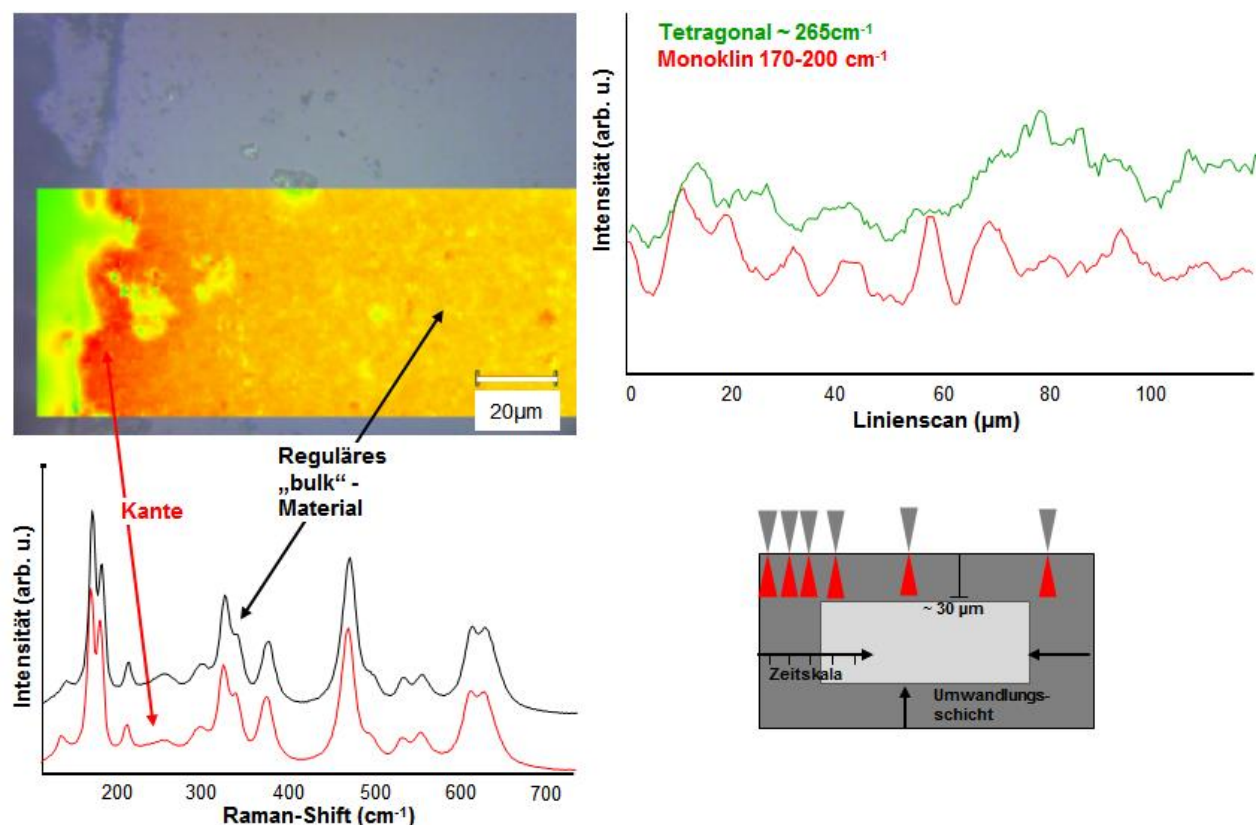


Abbildung 10: Oben links: Raman-Mapping über die Kante einer PR-Probe nach 408 h Auslagerung bei 134 °C, dargestellt mit Fehlfarben von grün (wenig monoklin) über orange zu rot (viel monoklin). Es zeigen sich auf der Probenoberfläche (der orange-rote Bereich) kaum Intensitätsschwankungen der monoklinen Struktur. Die geringen Schwankungen sind auf Oberflächenrauigkeiten zurückzuführen und sind im Bild oben rechts überhöht dargestellt. Repräsentative Spektren zu den Farben sind unten links dargestellt und zeigen kaum Unterschiede zwischen orange und rot. Es wird deutlich, dass hier an der Kante der Probe genauso viele monokline Anteile zu messen sind wie in der Mitte der Probe. Der Grund dafür ist schematisch unten rechts dargestellt: Bei einer tiefgehend umgewandelten Probe hat die Umwandlungsschicht an jeder Position die Analysentiefe für den Laser überschritten, sodass nur noch transformiertes Material messbar ist.

Im Fall von lang ausgelagerten Proben (in diesem Fall 408 h), bei welchen die Umwandlungsschicht so weit in die Probe vorgedrungen ist, dass die maximale Eindringtiefe von Röntgenstrahlung bei der Röntgendiffraktometrie längst erreicht ist, zeigt sich auch bei der Ramanspektroskopie ein relativ konstanter Anteil monokliner Phase (Abbildung 10 oben rechts). Schwankungen in der Intensität können Oberflächenrauigkeiten sein, allerdings können auch

die verbliebenen tetragonalen Körner zu diesen Intensitätsschwankungen führen, da in der gemessenen Analysentiefe bedingt durch den Sättigungswert von 73 Vol.-% monokliner Phase zwangsläufig variable Mengen der verschiedenen Phasen erfasst werden. Dies führt auf Grund der höheren Ortsauflösung und der damit einhergehenden schlechteren Beprobungsstatistik zwangsläufig zu einer Verringerung der Messpräzision. Trotz schlechterer Statistik kann mit gängigen Formeln zur Quantifizierung aus der Literatur [40], bei denen Flächenintegrale der Banden von unterschiedlichen Phasen miteinander verglichen werden, gezeigt werden, dass diese mit den Daten aus der Röntgenbeugung teilweise übereinstimmen. Der Kurvenverlauf ist durch Absorption wiederum einem Grenzwert zulaufend, welcher der maximalen Analysentiefe für die Ramanspektroskopie für dieses Material entspricht. Wie auch bei der Röntgenbeugung werden die Bereiche an der Oberfläche der Probe deutlich stärker detektiert. Proben, die in weite Tiefen umgewandelt sind und somit mit XRD 73 Vol.-% an monokliner Phase aufweisen, zeigen Werte von ca. 70 % für die Ramanspektroskopie (vgl. Ramanspektren Abbildung 10 unten links). Da die Wachstumsrate der Schicht bekannt ist, kann man ebenso wie bei der

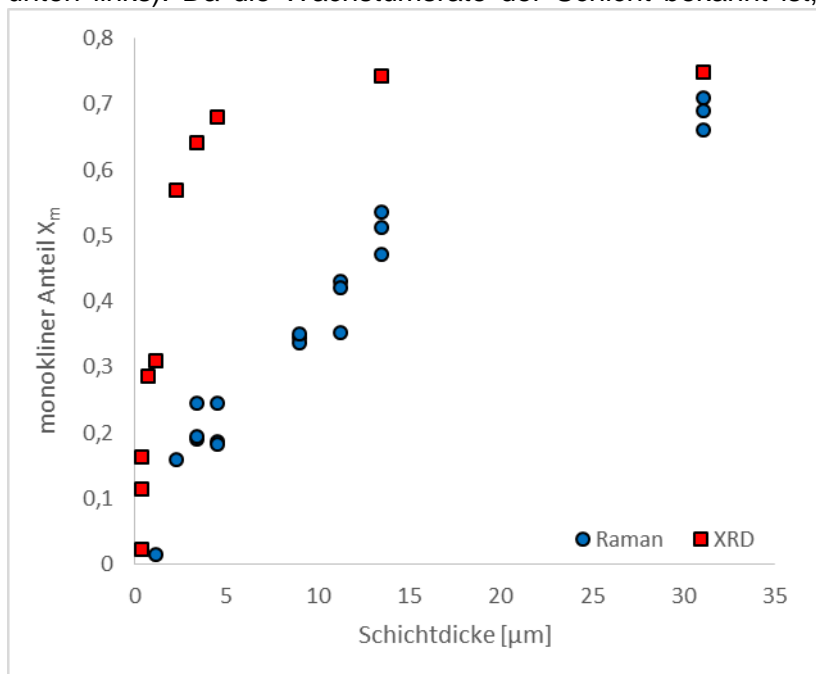


Abbildung 11: Dargestellt ist der berechnete monokline Anteil  $X_m$  in der Analysentiefe von XRD (rote Kästchen) und der Ramanspektroskopie (blaue Kreise) über der realen Schichtdicke. Beide Methoden zeigen einen Kurvenverlauf, welcher von Absorptionseffekten herrührt.

Röntgenbeugung mithilfe der erreichten maximalen Umwandlung in die monokline Phase die maximale Analysentiefe ermitteln. Diese beläuft sich auf  $< 30 \mu\text{m}$  für die Laserwellenlänge von 532 nm, was relativ gut mit den Berechnungen aus [18] übereinstimmt. Es zeigt sich deutlich, dass nach gleicher Auslagerungszeit bei den Proben gemessen mit der Ramanspektroskopie weniger monokline Anteile

quantifiziert werden als bei der Röntgendiffraktion, was eindeutig von unterschiedlichen Analysentiefen herrührt. Bei der Ramanspektroskopie werden durch die höhere Analysentiefe mehr nichtumgewandelte Bereiche erfasst, was zu einer geringeren messbaren Menge an monoklinem  $\text{ZrO}_2$  führt. Bei den nur leicht umgewandelten Proben gibt es weiterhin die Problematik der richtigen Untergrundkorrektur (siehe die Arbeiten von Thaler und Dorn [41]), und das Problem, Banden geringer Intensität nicht richtig anpassen zu können. Bei der Ramanspektroskopie sind somit noch sehr viele Fragen offen, aber zugleich ist auch sehr viel Potenzial für weitere Forschung vorhanden.

## Fazit & Konsequenzen

Die Phasenumwandlung in die monokline Struktur findet schon bei niedrigen Temperaturen statt. Der Nachweis wurde durch die Auslagerung bei einer Temperatur von 37°C (siehe Anhang 3, Abbildung 4), welche der Körpertemperatur entspricht, und der darauffolgenden Phasenanalytik erbracht. Dies hat wesentliche Konsequenzen für die Nutzung dieses Materials, denn  $\text{ZrO}_2$  wird häufig im medizintechnischen Bereich, somit einem Niedrigtemperaturmilieu, angewendet.

Die Anwesenheit von Wasser spielt eine Kernrolle bei der Phasenumwandlung: bei feucht ausgelagerten Proben beginnt die Transformation deutlich früher (vgl. Anhang 3, Abbildung 4a) als bei trocken ausgelagerten (vgl. Anhang 3, Abbildung 4b). Aber selbst die weitestgehend trocken ausgelagerten Proben sind nicht frei von Wasser, sondern haben einen geringen Dampfdruck von etwa 1 Pa, weswegen auch diese, wenn auch mit einer starken zeitlichen Verzögerung, umwandeln. Die eigentliche Umwandlungsgeschwindigkeit scheint dann aber für diese Temperatur von der weiteren Feuchtigkeitszufuhr unbeeinflusst (Anhang 2, Abbildung 3). Dies lässt vermuten, dass die Umwandlung durch Feuchtigkeit eingeleitet wird, aber im späteren Verlauf feuchtigkeitsunabhängig ist.

Die Phasentransformation wird außerdem durch Wärmezufuhr mit der Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf, beispielsweise in einem Autoklaven, deutlich beschleunigt (vgl. Anhang 1, Abbildung 3; Anhang 3, Abbildung 3 und 7). Durch Sterilisation erfährt medizinisches Besteck ebenso diese Auslagerung in Wasserdampf. Dadurch wird die Umwandlung vorangetrieben und infolgedessen die Lebensdauer durch jeden Erhitzungszyklus weiter verkürzt.

Das Material besteht nach vollständiger Umwandlung aus ~ 73 Vol.-% umgewandelter monokliner Struktur und etwa 27 Vol.-% tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ , was mit phasenanalytischen wie auch optischen Methoden nachgewiesen werden konnte (Anhang 1, Abbildung 3 und 7; Anhang 3, Abbildung 3,6 und 7). Diese Werte sind lediglich für das in dieser Arbeit verwendete Material gültig. Dies resultiert aus einer Fraktionierung der tetragonalen Phase in einen transformierbaren und einen nicht umwandelbaren Anteil.

Das Fortschreiten der Transformationsfront verläuft, nachdem sich die erste Kornlage umgewandelt hat, linear zur Zeit ohne sichtbare Verlangsamung oder Stillstand sogar nach langen Auslagerungszeiten (vgl. Anhang 1, Abbildung 7; Diplomarbeit von Katja Eder [42]). Die gradientfreie Umwandlungsschicht erlaubt außerdem eine bessere Bestimmung der Analysentiefe bei der Röntgenbeugung, und ermöglicht sogar eine grobe Abschätzung der Messvolumina bei der Ramanspektroskopie (siehe Abbildung 11).

Die Kinetik der Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem  $\text{ZrO}_2$  kann anhand der Röntgendaten in 3 Abschnitte gegliedert werden: Eine Start- oder Initiationsphase, ein Schichtwachstum ins Materialinnere, und der Bereich, in dem keine weitere Veränderung mehr

stattfindet. Die Start- oder Initiationsphase verläuft entweder exponentiell, linear oder logarithmisch mit einer Inkubationszeit. Diese Kurvenverläufe lassen sich realen Ausbreitungsverläufen, ob 2-dimensional auf der Oberfläche oder 3-dimensional auch ins Materialinnere, zuordnen. Die exakte Bestimmung der Startphase benötigt allerdings eine genauere Betrachtung der Anfangssequenz beispielsweise mit *in situ*-Messungen in einer beheizbaren Feuchtekkammer im Röntgendiffraktometer, da die Anfangsphase bei höheren Temperaturen recht schnell verläuft. Die Initiationsphase kann der rein oberflächlichen Umwandlung zugeordnet werden. Hier kann die Transformation durch mechanische Bearbeitung, aber vor allem durch Feuchtigkeitzufuhr auf der Oberfläche induziert werden. Die darauffolgende dreidimensionale Ausbreitungsphase ins Materialinnere kann auch mit der Initiationsphase zeitlich überlappen. Es ist somit durchaus möglich, dass unterschiedliche Umwandlungs“stadien“ an verschiedenen Probenpositionen gemessen werden können. Da die Phasentransformation linear fortschreitet, kann eine autokatalytisch weiterlaufende Umwandlung nicht ausgeschlossen werden. Dabei spielen nicht mehr zwingend Wassermoleküle, welche ins Materialinnere erst vordringen müssten, eine Rolle, sondern bewirken durch die Volumenvergrößerung hervorgerufene intrinsische Spannungen das Fortschreiten der Umwandlung. Da sich die Umwandlungsschicht ins Innere ausbreitet, führen Tiefeneffekte und damit die Absorption dazu, dass sich der eigentlich zeitlich lineare Verlauf bei Messungen an der Oberfläche in einer zu messenden  $\ln$ -Funktion ausdrückt. Dieser zweite Abschnitt, in dem sich die Umwandlungsschicht hauptsächlich in die Tiefe bewegt, stellt für die Modellerstellung den wichtigsten Teil dar. Der dritte Abschnitt wird alleine durch die Messmethode verursacht und ist bedingt durch die maximale Analysentiefe bei XRD (eine solche Grenze ist ebenso für die Ramanspektroskopie gültig). Hinsichtlich der eigentlichen Kinetik existiert dieser Abschnitt nicht; die lineare Schichtausbreitung existiert weiterhin. Die letzte Phase zeigt die maximal umwandelbare Menge innerhalb der Schicht in die monokline Phase an. Dies zeigt sich ab einem Zeitpunkt, bei dem keine weitere Zunahme mit Hilfe von XRD gemessen werden kann. Da bei der Röntgenbeugung ab diesem Zeitpunkt die Umwandlungsschicht weiter in die Tiefe vorgedrungen ist als die maximale Analysentiefe beträgt, wird bei Folgemessungen keine Mehrinformation geliefert. Durch den Zeitpunkt der maximalen Umwandlungsmenge lässt sich bei der Annahme eines rein linearen Umwandlungsverlaufs die Geschwindigkeit schlussfolgern, sofern die maximale Eindringtiefe für das benutzte Setup bekannt ist. Im Umkehrschluss konnte aus diesem Befund als „Nebeneffekt“ die Effizienz der beiden Röntgendiffraktometer geprüft werden, da mithilfe der FIB-Schnitte die XRD-Daten interpretiert, und die damit einhergehenden maximal messbaren Analysentiefen für das zu messende Material und für das jeweils angewendete Setup berechnet werden konnten. Die Effizienz selbst ist dabei gerätespezifisch und gilt auch für andere gemessene Materialien. Die Startphase spielt bei der Eindringtiefe nur eine untergeordnete

Rolle, da sie keine Information für das Tiefenfortschreiten, sondern nur über das Verhalten an der Oberfläche gibt.

Mithilfe publizierter Modelle (Anhang 1, Abbildung 12) und der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten über die Umwandlungskinetik können Lebensdauern von mehreren Jahrzehnten für das verwendete Material unter den getesteten Bedingungen vorhergesagt werden (Anhang 3, Abschnitt 4.4). Trotz allem beruhen diese Berechnungen auf der Basis einer in Zugbelastung stehenden Probe. Was die wirkliche mechanische Belastung je nach Einsatzgebiet betrifft und inwiefern sich diese auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Umwandlungsschicht auswirkt, kann hier noch nicht abschließend geklärt werden und erfordert weitere Untersuchungen.

Es gelang somit, ein kinetisches Modell zu erstellen [1], welches auch auf andere Temperaturen wie die Körpertemperatur [3] und gegebenenfalls anderen Atmosphären übertragen werden kann und unter der Annahme, die Umwandlungsschicht verhalte sich ähnlich einem Riss senkrecht zur Oberfläche, konnte die potentielle Lebensdauer der Keramik grob abgeschätzt werden [2, 3].

## Referenzen

1. Keuper M, Eder K, Berthold C, Nickel KG. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. *Acta Biomaterialia*. 2013;9(1):4826-35.
2. Nickel KG, Keuper M, Berthold C. The Long-Time Low-Temperature Degradation ("LTD") Kinetics in 3Y-TZP Bioceramics. *Key Engineering Materials*. 2013;529:589-94.
3. Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Long-time aging in 3mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. *Acta biomaterialia*. 2014;10(2):951-9.
4. Scott HG. Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System. *Journal of Materials Science*. 1975;10(9):1527-35.
5. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and Reliability of Surface Treated Y-TZP Dental Ceramics. *Applied Biomaterials*. 2000;53:304-13.
6. Lee TH, Lee SH, Her SB, Chang WG, Lim BS. Effects of surface treatments on the susceptibilities of low temperature degradation by autoclaving in zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012.
7. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature*. 1975;258(5537):703-4.
8. Stevens R. *An Introduction to Zirconia; Zirconia and Zirconia Ceramics*. Twickenham: Magnesium Elektron Ltd.; 1986. 56 p.
9. Basu B. Toughening of Yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Reviews*. 2005;50(4):239-56.
10. Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*. 1981;3-4:489-93.
11. Lilley E. Review of Low Temperature Degradation in Y-TZPs. In: Tressler RE, McNallan M, editors. *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics: American Ceramic Society*; 1990. p. 387-407.
12. Chevalier J, Drouin JM, Cales B. Low Temperature Ageing Behavior of Zirconia Hip Joint Heads. In: Sedel L, Rey C, editors. *Bioceramics: Proceedings of the 10th International Symposium on Ceramics in Medicine*. 10. Paris, France: Elsevier Science Ltd.; 1997. p. 135-8.
13. Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. *Annual Review of Materials Research*. 2007;37(1):1-32.
14. Kohorst P, Dittmer MP, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. *Acta Biomaterialia*. 2008;4(5):1440-7.
15. Guo X. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules. *Chemical Materials*. 2004;16:3988-94.
16. Li J-F, Watanabe R. Phase Transformation in  $Y_2O_3$ -Partially-Stabilized  $ZrO_2$  Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(10):2687-91.
17. Lipson SG, Lipson HS, Tannhauser DS. *Optik*. Berlin: Springer Verlag; 1997. 490 p.
18. Presser V, Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Experimental determination of the Raman sampling depth in  $ZrO_2$  ceramics. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009;63(11):1288-92.
19. Keuper M. Nachweis der oberflächennahen Phasenumwandlung von Zirkoniumdioxid: Vergleich von Raman Spektroskopie und XRD. [Diploma thesis]. Tübingen: Eberhard Karls Universität; 2009.
20. Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomaterialia*. 2011;7(2):858-65.
21. Chevalier J. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(8):2150-4.
22. Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004;24(13):3483-9.
23. Kohorst P, Borchers L, Stempel J, Stiesch M, Hassel T, Bach FW, Hübsch C. Low temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. *Acta Biomaterialia*. 2011.
24. Kosmač T. *In vitro* ageing of dental zirconia ceramics. Stockholm, Sweden: ECerS; 2011.
25. Kosmač T, Kocjan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32:2613-22.
26. Muñoz-Tabares J, Jiménez-Piqué E, Anglada M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Materialia*. 2011;59(2):473-84.
27. Paul A, Vaidyanathan B, Binner JGP. Hydrothermal Aging Behavior of Nanocrystalline Y-TZP Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(7):2146-52.
28. Yamashita I, Tsukuma K, Tojo T, Kawaji H, Atake T. Synchrotron X-Ray Study of the Crystal Structure and Hydrothermal Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5):1634-9.
29. Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984;67(6):C-119-C-21.

30. Lipkin DM, Krogstad JA, Gao Y, Johnson CA, Nelson WA, Levi CG. Phase Evolution upon Aging of Air-Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: I—Synchrotron X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(1):290-8.
31. Donner C. Zweidimensionale Nukleation: FU Berlin; 2003.
32. Rösler J, Harders H, Bäker M. Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites: Springer; 2007.
33. Borchers L et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomaterialia*. 2010;6(12):4547-52.
34. Soldera F, Gaillard Y, Gomila M, Muecklich F. FIB-Tomography of Nanoindentation Cracks in Zirconia Polycrystals. *Microscopy and Microanalysis*. 2007;13(S02):1510-1.
35. Marro FG, Chintapalli R, Hvizdos P, Soldera F, Mucklich F, Anglada M. Study of near surface changes in yttria-doped tetragonal zirconia after low temperature degradation. *International Journal of Materials Research*. 2009 Jan;100(1):92-6. PubMed PMID: ISI:000263353500013. English.
36. AL-AMLEH B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *Journal of oral rehabilitation*. 2010;37(8):641-52.
37. Schwarz S, Schröder C, Hassel A, Bömicke W, Rammelsberg P. Survival and Chipping of Zirconia-Based and Metal–Ceramic Implant-Supported Single Crowns. *Clinical implant dentistry and related research*. 2012;14(s1):e119-e25.
38. Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006;27(10):2186-92.
39. Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria stabilized zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2005;72(2):239-45.
40. Clarke DR, Adar F. Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1982;65(6):284-8. PubMed PMID: Prof. Nickel.
41. Dorn M, Nickel KG. Zirconia Ceramics: Phase Transitions and Raman Spectroscopy. In: Gogotsi Y, Domnich S, editors. *High Pressure Surface Science and Engineering*. Bristol: Institute of Physics Publishing; 2004. p. 466-519.
42. Eder K. Niedertemperaturumwandlung in dentalen Zirkoniumdioxid Keramiken: Charakterisierung und Einfluss der Farbgebung. [Diploma thesis]. Tübingen: Eberhard Karls Universität; 2012.



Bei dieser Arbeit mitwirkende Personen

**Intern:**

Indra Gill-Kopp und Simone Schafflick: Probenpräparation

Christoph Lauer, Raphael Vaudrin, Philipp-Constantin Kortenbruck: Proben-  
vorbereitung, Sinterung, Auslagerung (Autoklav), XRD- und Ramanmessungen

Katja Eder: FIB-Bearbeitung und Rasterelektronenmikroskopie

**Extern:**

VITA Zahnfabrik GmbH und Co. KG, Bad Säckingen

Dr. Michael Tholey und Michael Gödicker: Bereitstellung von Probenmaterial

Naturwissenschaftlich-Medizinisches Institut Reutlingen (NMI): Arbeitsgruppe Dreher  
Clementine Warres und Tina Rudolf: FIB-Bearbeitung, REM, EBSD

Institut für Festkörperforschung Stuttgart (MPI): Arbeitsgruppe Prof. Strunk

Fei Qu: EBSD

## Relevante Publikationen dieser Arbeit

1. Keuper M, Eder K, Berthold C, Nickel KG. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low temperature degradation of Y-TZP. *Acta Biomaterialia*. 2013; Volume 9(1): Pages 4826-4835.

**Seite 35 - 44**

2. Nickel KG, Keuper M, Berthold C. The Long-Time Low-Temperature Degradation ("LTD") Kinetics in 3Y-TZP Bioceramics. *Key Engineering Materials*. 2013; Volume 529: Pages 589-594.

**Seite 45 - 50**

3. Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Long-time aging in 3mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. *Acta biomaterialia*. 2014; Volume 10(2): Pages 951-959.

**Seite 51 - 59**



## Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP

M. Keuper\*, K. Eder, C. Berthold, K.G. Nickel

Eberhard Karls University Tübingen, Faculty of Science, Department of Geosciences, Applied Mineralogy, Wilhelmstraße 56, 72074 Tübingen, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 May 2012

Received in revised form 23 July 2012

Accepted 20 August 2012

Available online 24 August 2012

#### Keywords:

Zirconia

Low temperature degradation

Bioceramics

Phase transformation

TZP

### ABSTRACT

The kinetics of the tetragonal to monoclinic (t–m) transformation of zirconia in a hydrous environment at 134 °C and 3 bar pressure was studied. As surface X-ray diffraction, which is conventionally used to explore the progress, has a very limited depth of information, it distorts the quantitative results in a layer-on-layer situation and by itself is ill suited for this reason. Analyzing cross sections is more suitable; therefore, focused ion beam techniques were used to prepare artifact-free cuts. The material was subsequently investigated by scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction and Raman spectroscopy. Only the combination of methods makes it possible to resolve the quantifiable details of the process. The transformation starts in the near-surface areas, forms a layer, and the growth of this layer proceeds into the bulk material following a simple linear time law ( $0.0624 \mu\text{m h}^{-1}$  for material in the chosen condition), without apparent retardation or limit. The progress yields a gradientless layer with a fixed amount of residual tetragonal zirconia ( $\sim 27\%$  for 3Y-TZP in the present conditions) separated from unaffected material by a boundary, which has a roughness only in the grain size range. The kinetics indicates a reaction rate control, where the hydration reaction is the key factor, but is modified by the step-wise access of water to the reaction front opened by the autocatalytic transformation of zirconia with a critical hydration level.

© 2012 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The transformation in Y-TZP from tetragonal to monoclinic (t–m) zirconia, with both benefits regarding the mechanical properties and possible problems for the application, lifetime prediction is a well-known and controversially discussed phenomenon. In recent times, many publications have dealt particularly with the degradation phenomena at low temperatures (e.g., Refs. [1–3]). At low or moderate temperatures, the t–m transformation process can be initiated by mechanical treatment [4–8] or under the influence of water and/or its vapor [1,2,9,10]. Guo [11] and Lawson [12] provided good overviews of the influence of water or water vapor (see also Refs. [3,13,14]).

To quantify the progress of the transformation with time, X-ray diffraction (XRD) or, to a minor extent, Raman spectroscopy are mostly used. The increase in monoclinic zirconia as a function of both time and temperature, as calculated from XRD analyses of hydrothermally altered material, was commonly interpreted to follow a sigmoidal trend. This shape led to kinetic models for the transformation process, which were based on the Mehl–Avrami–Johnson (MAJ) law [15]. As early as 1965, Whitney [16] described

a kinetic MAJ model for  $\text{ZrO}_2$  and the nucleation and growth process prevailing during transformation. In 1987, Lu et al. [17] reported a sigmoidal trend to describe transformation processes occurring in autoclaved zirconia in an air atmosphere and explained it by a transformation pace decreasing with time. A logarithmic aging function for samples stored under humid conditions was deduced. In contrast, Lilley [1] and Lawson and Smith [18] proposed the time-dependence of transformation to be a linear process. They suggested that the transformation has no incubation time and that “the phase transformation reaches saturation immediately and grows inwards linearly with time” [12].

Thus, they proposed a simpler model for the growth process of the monoclinic phase, although their work provided only indirect analytical proof.

More recently, most interpretations have gone back to the initial MAJ model. For example, Gremillard et al. [19] and Cattani-Lorente et al. [20] used the MAJ approach to differentiate between a nucleation-dominated or growth-controlled transformation process in a model for the aging kinetics of zirconia.

The MAJ law thus became widely accepted and can be divided into three successive states: (i) an initial state, where single and isolated tetragonal grains or nuclei at the surface begin to transform into the monoclinic structure; (ii) an exponential increase in the monoclinic phase, which is commonly interpreted as a

\* Corresponding author. Tel.: +49 7071 2976805; fax: +49 7071 293060.

E-mail address: [Melanie.keuper@uni-tuebingen.de](mailto:Melanie.keuper@uni-tuebingen.de) (M. Keuper).

3-dimensional growth of the monoclinic phase into the volume; and (iii) a “saturation phenomenon”, as described in the work of Nakajima et al. [21], for example; according to these authors the transformation does not increase further after reaching a certain amount of monoclinic phase in the near-surface area. This “saturation” is caused by the maximum transformable tetragonal phase content. In the case of the 3Y-TZP material with the distinct composition and grain size used in the present study, the maximum monoclinic amount is  $\sim 70$  wt.% [3,20,22–31]. It should be mentioned that this maximum monoclinic amount can vary, depending on the grades of the material (cf., Ref. [31]), but the fact that even a maximum transformed material never attains 100% m-ZrO<sub>2</sub> applies accordingly to all material compositions. This is attributed to internal compressive stresses [1] induced by the volume expansion of the monoclinic structure, which inhibits transformation of statistically distributed residual tetragonal grains or clusters [20].

The transformation front in a MAJ model is commonly viewed as a gradual decrease in monoclinic ZrO<sub>2</sub> within the transformation layer from the surface into the interior of the sample. Consequently, no distinct border between transformed and unaffected material should be visible, but there should be a smooth transition. Marro et al. [23] showed that XRD data can be interpreted to be consistent with a smooth transition. Cattani-Lorente et al. suggested this additionally as an exponential, gradual decrease [20]. In contrast, Wada and Yokoyama argue that the transformation decreases linearly with depth [27].

However, the assumption of a gradual transition was challenged in several studies: Recent work by Muñoz-Tabares et al. [24] proposed a non-linear gradient in the in-depth distribution of the monoclinic phase based on Raman spectroscopy. These authors found that the monoclinic phase content remained constant over a longer distance until a “sharp drop” occurred, after which the concentration decreased slowly with increasing depth. Similarly, Kim et al. [32] stated that the transformation front is fully transformed “a little far away from the interface between the degraded and the intact layer”, and that the amount of m-ZrO<sub>2</sub> is gradually reduced in this small region between a near-interface region within the transformation and interface itself because of microstructural effects.

Thus, the shape of the boundary between altered zirconia and the virgin material remains a subject of controversy and, if the boundary is indeed a sharp one instead of gradual, then the kinetics of the process may also have to be reinterpreted. To resolve this problem, the only practicable way is to look for direct evidence, which comes from cross sections of the transformed region prepared by a gentle preparation method such as focused ion beam (FIB) milling, followed by combined characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD) and  $\mu$ -Raman spectroscopy, which is the subject of the present work.

This study focuses on just one material, a 3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TZP, which is typical for dental materials. Whether the findings are true for other materials and aging conditions should be investigated in further studies.

## 2. Experimental

Pre-sintered rectangular white bodies of yttria-doped tetragonal zirconia material (VITA InCeram YZ, 3 mol.% yttria (3Y-TZP); VITA Zahnfabrik Rauter, Bad Saeringen, Germany) with a small alumina content <0.3 wt.% were sintered for 2 h at 1530 °C, yielding a dense ceramic body ( $\rho = 6.05$  g cm<sup>-3</sup>) with a median grain size in the sub-micrometer range. The sintered samples with the dimensions of  $\sim 11 \times 11 \times 5$  mm did not receive any further surface treatment after the sintering process. Up to three samples

for each aging time and reference were chosen to evaluate the uncertainties.

Sintered samples were analyzed by XRD and Raman spectroscopy, where only tetragonal ZrO<sub>2</sub> was detected. With an alumina content <0.3 wt.%, these methods do not allow detection of dissolved alumina or aluminous phases. XRD pattern analysis by Rietveld refinement gave no evidence for the presence of cubic zirconia.

The sintered samples were hydrothermally aged by placing them in an autoclave directly after the sintering process (SANO-clav, Bad Ueberkingen-Hausen, Germany) under a humid atmosphere at 134 °C and saturated water vapor pressure of 3 bar for storage times between 3 and 200 h. For comparison, similar prepared samples were used, stored in dry atmosphere at room temperature for equal times.

The bulk samples were characterized by X-ray microdiffraction with a Bruker D8 Discover GADDS  $\theta/\theta$  microdiffractometer equipped with a Co-sealed tube, a HOPG-primary monochromator, 500  $\mu$ m monocapillary optic with 300  $\mu$ m pinhole (IFG Berlin Adlershof, Germany) and a 2-dimensional VANTEC-500 area detector covering 40°2 $\theta$  and psi ( $\mu$ -XRD<sup>2</sup>) [33].

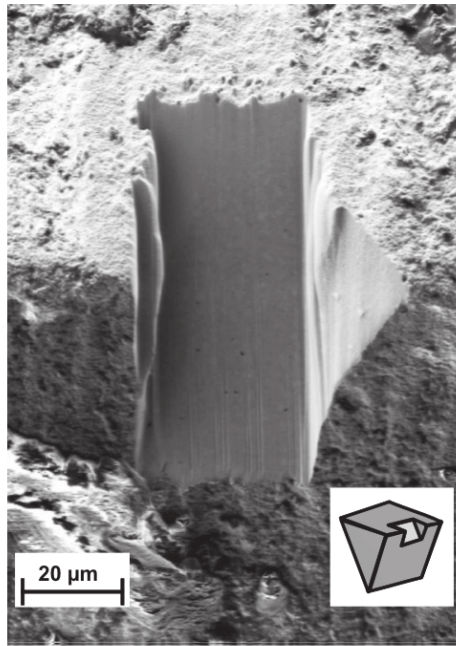
The relative vertical analyzing depth of XRD in a material, in the present case a surface layer, depends on the incidence angle of the X-ray beam if the wavelength of the anode material and the mass attenuation coefficient of the material remain unchanged. Owing to the  $\theta/\theta$  setup used, the incidence angle can be chosen independently of the detector. Therefore, the analyzing depth can be modified via the incidence angle. Incidence angles between 1° and 10° result with the present setup in penetration depths between  $\sim 0.4$  and  $\sim 4.2$   $\mu$ m, calculated with 99% of absorption in the material with the Lambert–Beer law [34] (see Eq. (1)). But it must be kept in mind that, on the one hand, the result is always a mean value of the entire excitation volume with exponential decrease of information with increasing depth and, on the other hand, the real information depth depends strongly on the diffracted intensity of the individual reflection that is analyzed.

For the first information regarding the time- and depth-dependent amount of monoclinic zirconia in the subsurface region during the aging process, the bulk samples were measured with incidence angles varying from 1° to 10° and a detector angle varying between 39° and 30° to ensure always measuring the same 2 $\theta$  range.

The amounts of monoclinic ZrO<sub>2</sub> were then calculated using the commonly accepted formula of Garvie and Nicholson [35] modified by Toraya et al. [36], which gives information about the volume fraction  $v_m$  of the m-phase. To verify any interpretation from analytical methods, insight into the transformed subsurface areas was obtained from local cross sections taken from those samples. This is commonly done by mechanical cutting, grinding and polishing processes, but for ZrO<sub>2</sub>-materials it is well known that mechanical treatment induces the t–m transformation [4–8]. Therefore, the investigation of mechanically prepared samples does not allow one to distinguish between the transformations due to the aging process and those due to the following preparation step.

To overcome this disadvantage, the cross sections were prepared and characterized via a combined FIB/SEM system AURIGA®–CrossBeam® Workstation (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) with a Ga-ion beam and a field emission (FE) cathode at the NMI (Natural and Medical Sciences Institute at the University of Tübingen). Previous studies [37,38] confirmed that the milling conditions chosen did not cause any artificial transformation or re-transformation.

A limitation of this method is the low maximum depth of the trench cut into the sample surface by FIB in a reasonable time. To overcome this, the geometry of the section was modified by milling the samples on an edge at an angle of 45° (Fig. 1). In this



**Fig. 1.** SEM micrographs and schematic drawing (insert) of the FIB-milled diagonal cross section on an edge of a sample.

way, the visible spatial resolution on the section is increased, and the statistics are optimized.

Thus, two transformed surfaces were exposed, on the upper and lower sites, and the unaffected material in the middle of the cross section. The real depth of any investigated spot on the diagonal cross section was recalculated geometrically. The cross section had dimensions  $\sim 20 \times 50 \mu\text{m}$ , which is large enough for further investigations such as  $\mu$ -Raman spectroscopy and EBSD.

The microstructure of the samples was studied by FE-SEM. Phase analysis was made by Raman spectroscopy using a confocal Raman spectrometer with a laser wavelength of 532 nm and WiRE 3.3 software (Renishaw InVia Reflex, Gloucestershire, UK).

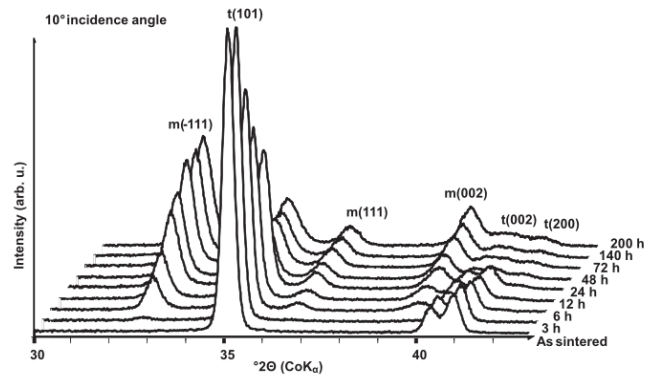
Additionally, the phase distribution was characterized in detail by EBSD (FE SEM Leo 1560 VP, Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany, with an EBSD detector and associated HKL Flamenco software from Oxford Instruments, Tubney Woods, Abingdon, Oxfordshire, UK) at the Institute for Materials Science at the University Stuttgart Germany. To get a convincing result, the compliance of each phase with the structures in the database was set to be  $>85\%$ . Collected data with less compliance resulted in white data points, and hence the mean angular deviation was too high.

### 3. Results

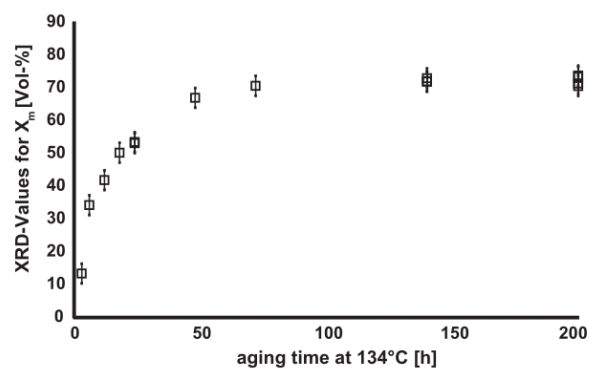
#### 3.1. XRD-measurements

##### 3.1.1. XRD measurements with incidence angle fixed at $10^\circ$

$\mu$ -XRD<sup>2</sup>-patterns ( $10^\circ$  incidence angle) of sample surfaces aged for 3–200 h are shown in Fig. 2. It is obvious that the intensity of monoclinic phase increases with increasing aging time. After 72 h of storage, no further decrease in the tetragonal main reflex and no increase in the monoclinic reflexes can be investigated. Quantifying these patterns by calculating the volume fractions of monoclinic  $\text{ZrO}_2$ , the typical time-dependent behavior, commonly described as sigmoidal, is shown in Fig. 3. The error bars come from the mathematical fitting error ( $\chi^2$ ) of the reflex pattern analyses and are in the range of  $\sim 3\%$  of the calculated data. This corresponds well with the typical sample-to-sample variation of  $\sim \pm 4\%$ .



**Fig. 2.** Surface  $\mu$ -XRD data from  $10^\circ$  fixed incidence angle of the aged samples after various storage times (listed on the right side) in hydrothermal atmosphere at  $134^\circ\text{C}$ . Reflexes from monoclinic and tetragonal zirconia faces are marked with m and t, respectively.



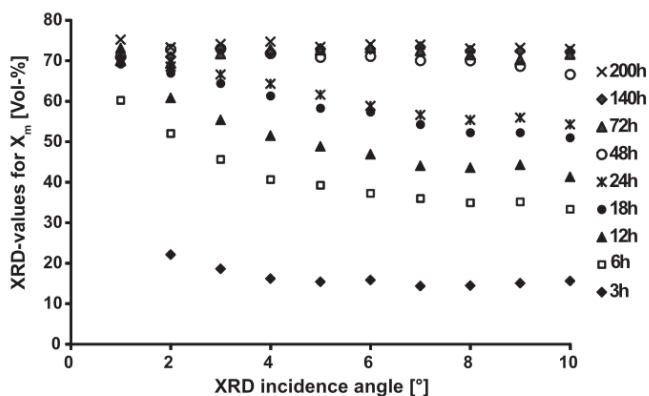
**Fig. 3.** Quantified data from the XRD surface measurements with  $10^\circ$  fixed incidence angle. The initial increase in the monoclinic phase fraction shows the typical exponential curvature and “saturation” with no apparent further increase in monoclinic phase after  $\sim 72$  h.

An initial incubation/activation is possible but statistically insignificant and extends at most to a few hours, followed by strong growth of monoclinic zirconia. After  $\sim 72$  h, no further increase is detectable, and the typical maximum amount of monoclinic  $\text{ZrO}_2$  of 73% in 3 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  TZP is reached. Therefore, the present data agree with previous work [21,24,27]; after a certain aging time, no further increase in the monoclinic phase amount is detected. But owing to the fixed incidence angle and therefore the limited analyzing depth at this point, no definite statement regarding the spatial development of the monoclinic phase within the transformed layer is possible.

##### 3.1.2. XRD measurements with incidence angles $\leq 10^\circ$

Fig. 4 compares the results from measurements with differing fixed incidence angles. The maximum monoclinic amount ( $\sim 73\%$ ) is approached at smaller incidence angles even in samples altered for shorter times.

The interpretation of the data is not completely unambiguous. However, from the values at  $1^\circ$  incidence, it is clear that the very surface down to 400 nm has reached the saturation level of 73% monoclinic phase already at a time of 12 h. And the data from  $10^\circ$  on samples exposed for 72 h and longer also have definitive results: The complete section documented has reached this 73% level. However, the depth of the section is  $\sim 4 \mu\text{m}$  at a  $10^\circ$  incidence angle, and thus the result does not indicate whether the layer continues to greater depths or not.



**Fig. 4.** Quantified data from the  $\mu$ -XRD surface measurements as a function of the incidence angle  $\leq 10^\circ$ , which corresponds to increasing analyzing depths. Low angle data from near-surface areas show that the saturation level of monoclinic amount is already reached after 12 h of hydrothermal storage.

The remainder of the data in Fig. 4 allow a number of interpretations: either they reflect a distribution of intermediate amounts of monoclinic phase in the whole section down to the individual penetration limit (and several distribution patterns would be possible); or they reflect a layer of constant monoclinic amount (i.e., 73%) growing in thickness and including a thickness exceeding the penetration depth at longer times of hydrothermal aging.

### 3.2. SEM

As the FIB preparation is a time-consuming ( $\sim 6$  h) and expensive way to prepare cross sections, not all the aged samples, which were characterized by XRD, were used to prepare cross sections for detailed characterization of the microstructure. Some specific samples were chosen, with aging times of 24 h, 48 h, 140 h and 200 h, along with an unaltered reference sample.

To confirm that there is no influence of the preparation method on the sample, a cross section of the sample without further hydrothermal treatment (0 h) was prepared via FIB directly after the sintering (cf., Ref. [38]). Surface analyses by XRD before the FIB milling process gave no evidence for monoclinic  $ZrO_2$  on the surface or in the subsurface region.

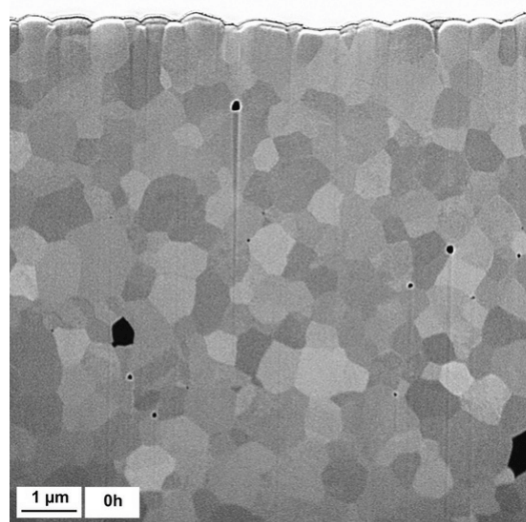
The SEM view of the cross section (Fig. 5) reveals a dense microstructure without cracks extending from the direct surface to the deeper interior. The absence of twinning in the grains supports the finding that no transformation at all occurred during preparation.

Detailed characterization of the cross section by Raman spectroscopy also gave no evidence of any monoclinic amount, either in the subsurface region or in the bulk material.

From these results, it is clear that FIB milling is an ideal tool for preparing cross sections of  $ZrO_2$  without inducing a transformation process in the prepared area.

In contrast to Fig. 5, in all the FIB-milled cross sections of the hydrothermal aged samples (Fig. 6) a zone of differing appearance was observed, reaching from the surface down to some depth into the bulk material. Within this zone, most of the  $ZrO_2$  grains exhibit a microstructure within the individual grain, which is interpreted to reflect the typical twinning caused by the martensitic transformation to the monoclinic structure. Only a few grains within this layer seem to be unaffected.

With longer aging time, this transformed zone expands deeper into the interior of the sample. The interface is not completely flat, as it follows grain boundaries of the original microstructure on a small scale and roughly the surface profile on a somewhat larger



**Fig. 5.** SEM micrograph of a FIB-milled cross section of an as-sintered sample without further treatment, showing a fully dense and homogeneous microstructure without any indication of a t-m transformation.

scale. It is important to point out that the interface between unaffected and transformed material thus always shows a distinct border without any gradual decrease and has a fairly precise thickness. Additionally, distinct cracks could be observed in this region, beginning after 48 h of hydrothermal aging (Fig. 6b). They run nearly parallel to the surface, which is in accordance with optical investigations in other work [24,39,40].

To obtain information about the real thickness of the sample, it must be kept in mind that the analyzed FIB cross section is not perpendicular to the surface. Owing to the modified preparation procedure, the cross section has an angle of  $45^\circ$  with respect to the surface. Therefore, the measured thickness of the layer from the SEM picture must be converted by an angle correction of  $\sqrt{2}/2$ .

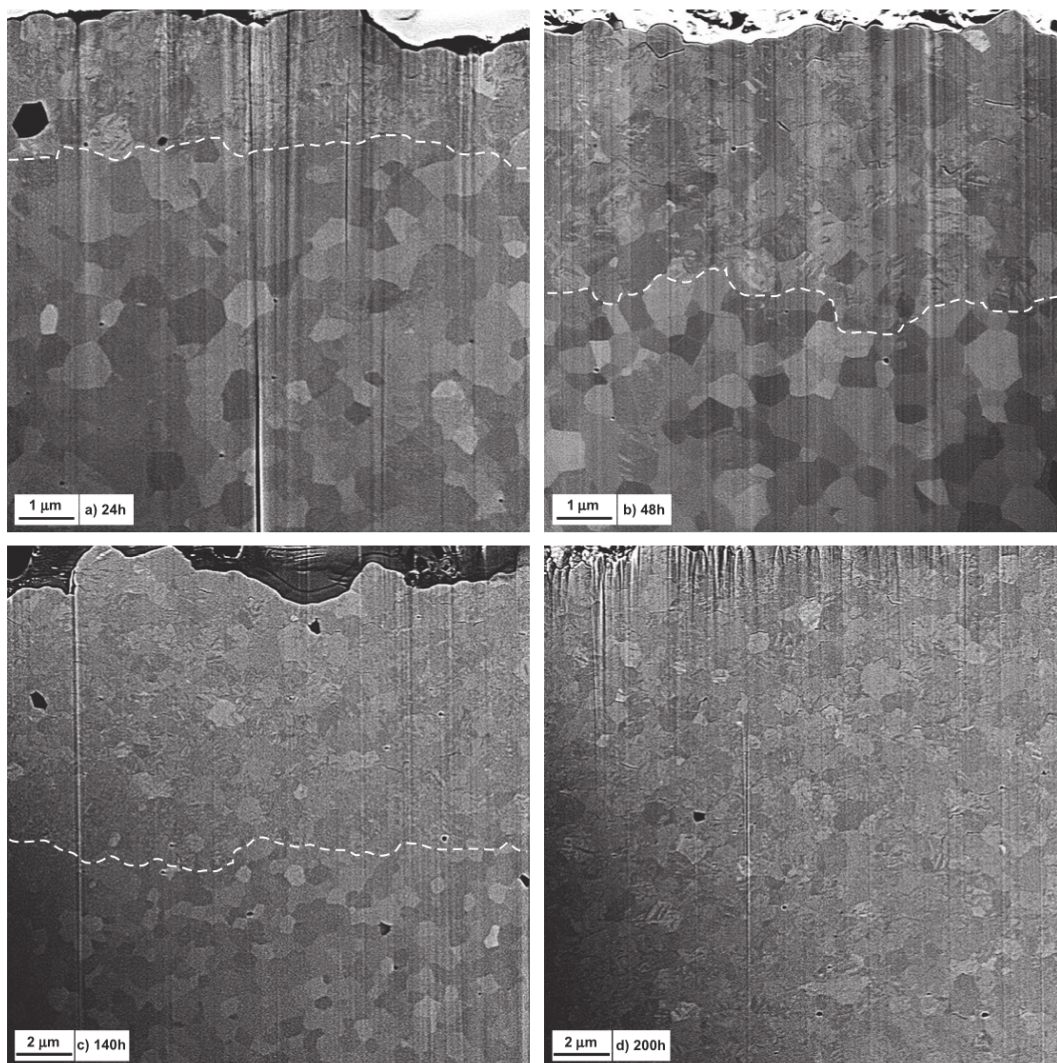
The measured depth of the transformed zone of each aging time is, as mentioned above, almost constant, with an error in the range of the grain size, in the present case  $\sim 0.8 \mu\text{m}$ . After 24 h, the transformed layer has a real thickness (corrected from the diagonal cross section to the observed depth; see Fig. 6a) of  $\sim 1.8 \mu\text{m}$  (this corresponds on the SEM-picture  $\sim 2.5 \mu\text{m}$ ). After 48 h, the real layer thickness is  $\sim 3.5 \mu\text{m}$ , after 140 h  $\sim 8.3 \mu\text{m}$  and after 200 h  $12.6 \mu\text{m}$  (Fig. 6d). From these optical observations, one can conclude that the thickness of the transformed layer increases linearly with time (Fig. 7) at a rate of  $0.0624 \mu\text{m h}^{-1}$ .

### 3.3. EBSD mapping and Raman spectroscopy

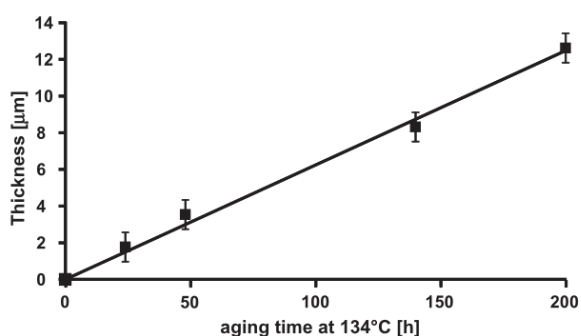
To confirm that the martensitic twinning observed by SEM is indeed caused by the transformation to monoclinic zirconia,  $\mu$ -Raman spectroscopy and EBSD were used.

To investigate the transition region from transformed to unaffected material with EBSD, a 200-h-aged sample was chosen. The results are shown in Fig. 8, in which it is plain that the monoclinic phase is the main phase present in the previously observed regions with twinning features. Some residual tetragonal grains are present in this area, which corresponds well to the information from XRD. Again, the sharp border to the zone of tetragonal zirconia in the bulk material is visible, with no gradual decrease in between.

In the core zone with tetragonal zirconia, the grains appear to be decorated by monoclinic rims. It is not certain whether this is due to a structural distortion of rims in general, which causes the program to interpret these parts as transformed or ill identifiable,



**Fig. 6.** SEM micrographs of the cross sections ( $45^\circ$  cut) after different times of hydrothermal storage. The dashed line highlights the border between transformed (twinning visible) and virgin material. Note that the displayed depth of the transformation front has to be recalculated to yield the true vertical depths of 1.8  $\mu\text{m}$ , 3.5  $\mu\text{m}$  and 8.3  $\mu\text{m}$  in (a), (b) and (c), respectively. The depth of  $\sim 12.6 \mu\text{m}$  for the condition of (d) has overrun the visible section.



**Fig. 7.** Transformed layer thickness determined in FIB cuts (cf., Fig. 6) as a function of storage times at  $134^\circ\text{C}$ . A linear rate constant of  $0.0624 \mu\text{m h}^{-1}$  ( $\approx 1.5 \mu\text{m day}^{-1}$ ) is obtained with  $r^2 > 0.98$ . Error bars correspond to the microstructure with a grain size of  $\sim 800 \text{ nm}$ .

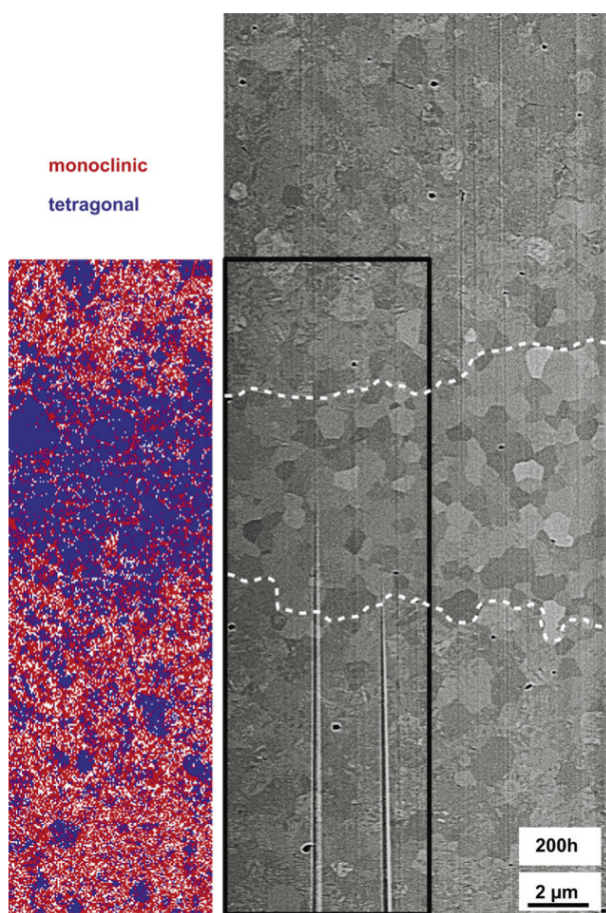
or whether this is indeed a transformed rim, but due to the transport of the section, exposing it to moist air. Without further clues from careful studies, the evidence points rather towards a clear-cut grain-to-grain boundary.

Additionally, the FIB-milled area of each specimen was measured by Raman spectroscopy. In Fig. 9, a typical mapping by  $\mu$ -Raman spectroscopy of the 140-h-aged sample is shown. The border between the untransformed and transformed zone is again clearly detectable and in very good agreement with the SEM results and also with the EBSD measurements. The visible gradient of the monoclinic intensities directly at the sharp border is an artifact of analysis, as discussed below.

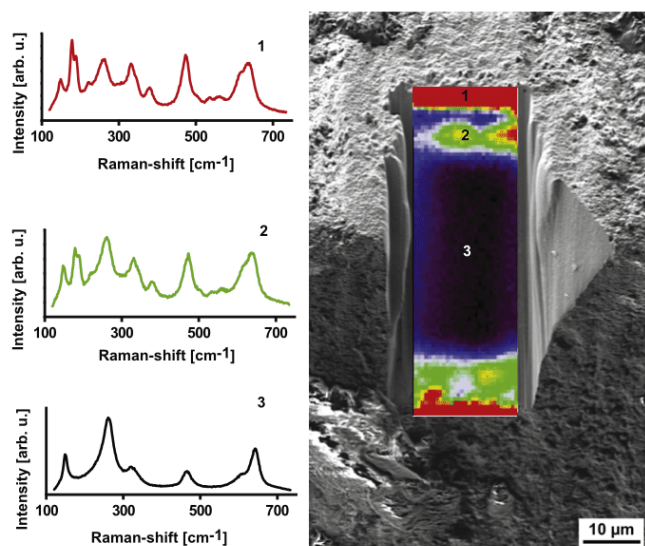
#### 4. Discussion

##### 4.1. Raman spectroscopy and the transition shape

In Fig. 9, Raman spectroscopy seems to indicate a gradual change over  $\sim 20 \mu\text{m}$  in the transition between transformed and unaffected zirconia. This is a measurement artifact caused by the geometry of the analyzed volume. As shown in greater detail in previous studies [41–43], the zone, from which information is gathered in confocal Raman spectroscopy is not confined to the focal point. The double cone of penetrating rays together with pathway-length-dependent absorption creates an information zone, which, for the case of the optically transparent zirconia and the



**Fig. 8.** SEM micrograph indicating the location (rectangle) of the EBSD map to the left of it. The sample was autoclaved for 200 h at 134 °C. Areas identified as tetragonal zirconia are shown in black (blue), monoclinic in gray (red). Areas of non-identified phases are shown in white. The border of the transformation front obviously coincides with the border to twinned grains in the SEM micrograph.



**Fig. 9.** Raman-mapping of the cross-section of a sample after 140 h at 134 °C. No monoclinic signals are shown in black (3), and strong monoclinic signals are shown in dark gray/red (1), exemplified by representative Raman spectra left to the points marked on the map.

present laser wavelength, extends to several tens of microns into the material, despite a focal area only 1 μm diameter. This is depicted schematically in Fig. 10, where the resulting phenomenon for the present cut edge is visible: a sharp boundary will occur as a blurred edge, because the spectra contain varying amounts of information from the underlying zone.

Taking this into account, the results of Muñoz-Tabares et al. [24] may be reinterpreted to support the present findings of a sharp edge. The recent study of Wulfman et al. [30] similarly showed a plateau in the monoclinic amount in the measured volume after 90 h of aging in Ringer solution at 130 °C. The authors calculated a homogeneous degree of 80%  $v_m$  for the Raman spectroscopy measurements, extending up to 20 μm after this aging time. They guessed, but did not study, the nature of the interface to the unaffected material. The interpretation of a maximum in monoclinic phase at ~2.5 μm seems not to fit the result above and may be due a focus problem, because the absolute intensities from micro-Raman studies always have a maximum when focusing slightly inside the sample—another effect of the analyzing volume here (see also Dorn et al. [44]).

#### 4.2. XRD of a sharp moving boundary

Previous works stated a maximum transformation depth of 11 μm [8] and 6 μm [20], respectively, combined with an exponential decrease in the first few micrometers [20], hence a gradual appearance of the monoclinic layer. Another work stated a thickness of the degraded layer of  $6 \pm 2$  μm, based on Raman spectroscopy measurements on cross sections [24].

The work of Gaillard et al. [45] determined the thickness via FIB cross sections on degraded material, similarly to the present work. They showed that the thickness of the layer depends on the material and the grain size, but their maximum investigated depth of the transformation was ~6 μm. Chowdhury et al. [26] stated a dependence between monoclinic fraction in mole per cent and layer thickness, although the equation used for the quantification from Ref. [35] is based on volume per cent. This resulted in a maximum of transformation of 78 mol.% of monoclinic zirconia. At this stage, the layer reaches a thickness of up to 8 μm.

All these studies reflect a transformation depth for a specific storage time of the samples, but are not evidence for a maximum depth of the layer.

Depth profiling from XRD data was discussed by Gremillard et al. [46], who explicitly mentioned the absorption problem discussed below. A consequence of this problem is that correct values are obtained if these patterns are deconvoluted appropriately. However, this is impossible without knowledge on the character of the interface (gradient or sharp boundary) and the character of the transformed layer.

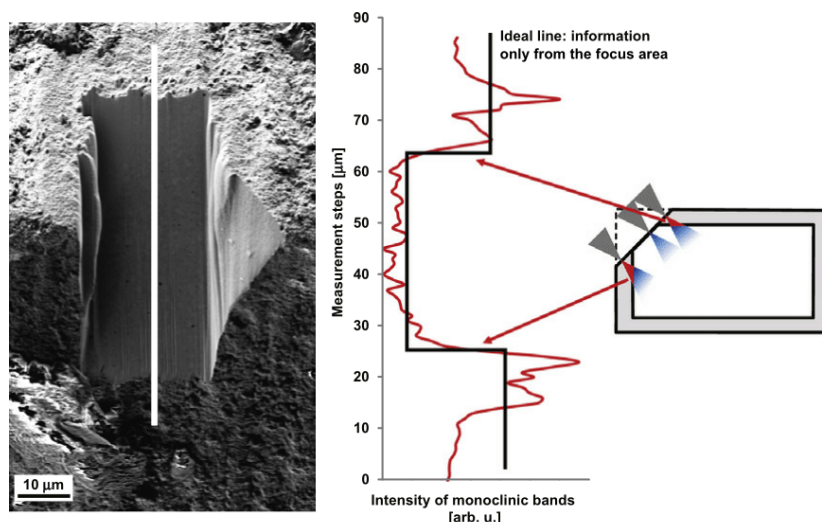
The present investigations do provide this information, and thus the sigmoidal trend of the development of the monoclinic phase amounts in Fig. 3 is seen as the result of a distorted averaging phenomenon. XRD integrates over the whole measured volume, and a moving boundary will simply record differing ratios of a mixture of the upper and lower layer. However, the additional distortion comes from the changing absorption: the X-rays, which detect the lower layer, are more strongly absorbed on the way to the layer and back to the detector, because there is an exponential increase in absorption with depth, which is described by the Lambert–Beer law:

$$I/I_0 = \exp(-\varepsilon cd) \quad (1)$$

where  $I$  is intensity in/out,  $\varepsilon$  is the extinction coefficient,  $c$  is the concentration, and  $d$  is the penetrated thickness.

The apparent saturation limit of the sigmoidal curve is then approached, when only one homogeneous transformed layer is





**Fig. 10.** SEM micrograph of a diagonal cross section of a 140 h autoclaved sample indicates the position of a Raman line scan of relative intensities of the monoclinic main bands. The sketch figure on the right-hand side illustrates that the seemingly blurred transition in the scan is caused by the interplay of sample geometry and laser excitation volume.

present up to the maximum X-ray analyzing depth. The value of this limit thus expresses a reality: the saturation of a volume of zirconia that will not transform further because of residual stresses. This coincides with previous work [19,23,31,45]. The transformation front, however, continues to move ahead underneath the ascertainable volume of the X-ray beam.

This is demonstrated by the samples after 140 h and 200 h, where XRD shows no further increase in the monoclinic amount. But in the cross sections (Fig. 6), a further proceeding of the transformation into the bulk material is clearly visible.

#### 4.3. Kinetics of alteration

The three states of the MAJ law are consequently explained by methodical limitations of the individual analytical method used. The first stage, the nucleation period, is possibly a physical reality for the transformation in zirconia in other materials or conditions, but not necessarily to explain the data here. In agreement, Lawson [12] already stated in 1995 that there is no significant incubation time at 134 °C for this material. Whether 3Y-TZP with differing grades has different transformation rates or shows real incubation periods is not the focus of this study, but a subject for future work. However, the recent work of Kosmač and Kocjan [31] strongly points towards this. Other studies, which observed long incubation periods at lower temperatures (e.g., Chevalier [9]) should be discussed together with the mounting data sets in the literature, but this is outside the context of the present paper.

From the discussions above, it is clear that surface XRD data of 3Y-TZP at 134 °C cannot distinguish artifact from reality. The “exponential growth period” of the MAJ model has to be interpreted as the distorted consequence of a linear layer-growth combined with the Lambert–Beer law, as already analyzed by Lawson [12].

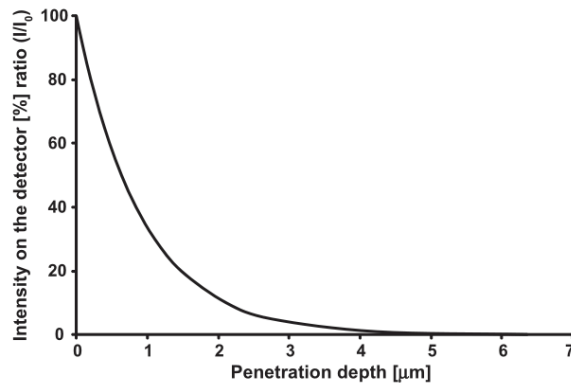
Some of the data from literature can now be reinterpreted within the picture of a continuously growing transformation layer: Marro et al. [23] reported a layer thickness of ~1.2 μm after a 10 h annealing time, which correlates perfectly with the present experiments. Lilley [1] reported a layer thickness of >100 μm after hydrothermal aging at 120 °C for 1000 h. In the study by Lepistö and Mäntylä [47], the “layer was so thick that it delaminated from the surface” after 2000 h of annealing at 150 °C.

Thus, the present authors believe that other studies and data on other materials involving zirconia are also to be interpreted to reflect simple linear layer growth kinetics. A detailed discussion of the literature and authors’ own results will be published elsewhere. It should be noted that it is very likely that material (type and concentration of stabilizer, impurities and additives such as alumina), structural (grain sizes) and environmental details (e.g.,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $P_{\text{total}}$ ) are most likely to change the rate constant and possibly the transformation limits. It is beyond the effort of this study to evaluate this.

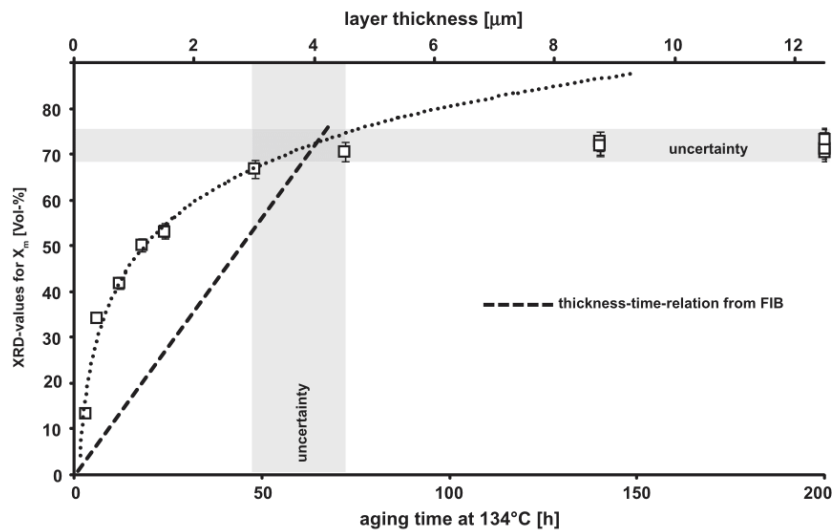
#### 4.4. Modeling the aging kinetics

The discussion above leaves the question of whether and how surface XRD data can be used to infer true kinetics. An obvious choice would be the deconvolution of the data. However, the penetration depth of the X-ray beam, or more precisely the detection depth of the diffracted signal, depends on several factors, such as wavelength (energy) and primary flux of the X-ray beam, detector sensitivity, incidence and diffracted angle. Accurate values for  $I/I_0$  intensities will thus be hard to obtain.

To interpret the data, the data set must be split into two parts: at the time when the maximum monoclinic amount has been reached, not only is the value of the residual tetragonal detected,



**Fig. 11.** Detected signal Intensity ratio ( $I/I_0$ ) (%) as a function of the depth, from which the signal is created. Values were calculated for  $\text{ZrO}_2$  with  $10^\circ$  incidence angle and  $\text{Co K}_\alpha$  radiation in reflective mode.



**Fig. 12.** Monoclinic volume fraction as calculated from XRD ( $10^\circ$  fixed incidence angle) as a function of autoclave storage time. Top x-axis indicates the thickness of the transformed layer as calculated from the rate constant of Fig. 7. The fitted  $\ln(x)$  function (dotted line) is a good approximation of the calculated data only up to the vertical gray shaded uncertainty time. The horizontal gray shaded uncertainty area comes from the constant maximum monoclinic fraction determined after a long time exposure. The uncertainty areas meet at values corresponding to the coincidence of transformed layer depth and maximum analyzing depth of the XRD setup used.

but it must coincide with the detection limit for the X-ray-condition used. In the present sample material and instrument setup (Co  $K_\alpha$  radiation, reflective mode:  $10^\circ$  incidence angle and the area detector at  $30^\circ$  therefore covering a range from  $\sim 20^\circ$  to  $60^\circ$   $2\theta$ ) the maximum analyzable layer thickness was attained after 48–72 h (Figs. 3 and 12). At this time, the FIB study with the rate constant of  $0.0624 \mu\text{m h}^{-1}$  from Fig. 7 indicates a layer thickness of 3–4.5  $\mu\text{m}$ . This correlates well with the maximum penetration depth calculated in the classical way according to the Lambert–Beer law (see Eq. (1)). Fig. 11 shows the remaining intensity on the detector with respect to the penetration depth. Most of the detected signal derives from the first 4  $\mu\text{m}$  (regarding the setup with Co  $K_\alpha$  radiation and an incidence angle of  $10^\circ$ ).

From the data derived above (Fig. 12), i.e., the time the maximum analyzing depth coincides with the constant value of monoclinic fraction, one may already derive a kinetic value, because without a significant incubation period, the linear kinetics go straight through the origin, and the rate constant is calculated simply by dividing the analyzing depth by this time.

The second method for deriving a linear rate constant from XRD data is also the consequence of the absorption problem: regardless of the correctness of the calculated values of the volume fraction, one must follow formally the exponential function of the Lambert–Beer law. Therefore, the section of data, until the analyzing depth is reached, must have the mathematical form:

$$X_m = k \ln(t) \quad (2)$$

$X_m$  describes the monoclinic amount,  $t$  is the storage time, and  $k$  is a constant.

The value of  $k$  is not of interest here unless one wants to deconvolute the data physically. But once the analyzing depth is reached, the calculated data for  $X_m$  will no longer follow the curve according to Eq. (2). When the correlation breaks down, there is a second clue to the time for layer thickness to coincide with the analyzing depth. This is shown in Fig. 12 as well. Similarly, this time–thickness point is a straight reflection of a rate constant in the absence of a nucleation period.

A positive check or verification of the rate constant is then obtained by preparing just one FIB section from a sample near this critical point.

Kosmač and Kocjan [31] also used cross sections for gaining the real transformation depth into the material and compared these results with their XRD data. They used Cu  $K_\alpha$  radiation, penetrating deeper into the material. Consequently, they should see their maximum transformable monoclinic amount at a later stage of aging, corresponding to the maximum penetration depth of their XRD setup.

#### 4.5. Transformation nucleation

The EBSD-measurements show a distinct border between transformed and unaffected material. The unaffected material, hence the tetragonal region, shows indications for some monoclinic zirconia mainly on grain boundaries. The appearance of this phase on the present sections is attributed to a storage time between the FIB milling and the analyses by EBSD, during which they were exposed to external influences.

Monoclinic zirconia distributed around the grains could be interpreted as the appearance of nuclei as envisaged in several models [11]. It would favor a scenario described by Tsukuma [48], who argued for a start at the grain boundaries (see Ref. [47]) and a further development into the grain center with time.

This is certainly not the whole story, because in the investigated transformed layer one sees either transformed grains or untransformed grains and no sign of partially transformed grains with accordingly thick rims. The linear increase in the transformed zone with time, and thus with a constant transformation rate, which was also noted by Lilley [1], Lepistö et al. [47,49] and Lawson [18] indicates a non-diffusion controlled process such as an “autocatalytic” self-propagating transformation [24]. Lepistö et al. [49] reported the enrichment of  $\text{OH}^-$  ions only in the surface of humid aged samples as detected by XPS, so they concluded that these ions nucleate the t–m transformation. However, they showed that  $\text{OH}^-$  ions do not extend throughout the transformed layer, and interpreted this as evidence for an autocatalytic process “without the requirement of continued hydroxyl ion involvement”.

The emerging idea for the process would then involve an unimpeded penetration of water constituents in the transformed layer—which seems plausible in view of the cracks formed—and a kinetic control by the reaction velocity of these water constituents with the surface of the zirconia grains. Once a critical value is reached,

the grain transforms completely, exposing the next grain to the wet condition. All in all, linear kinetics then prevail.

## 5. Conclusions

The present results, especially the investigation of the FIB cross sections via SEM and EBSD, present direct evidence of the transformation behavior after different aging times. It is shown that the transformation process from tetragonal to monoclinic ZrO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions (134 °C/3 bar saturated water vapor pressure) in 3 mol.% Y-TZP produces a well-defined region of monoclinic ZrO<sub>2</sub> with amounts of ~73%. The layer itself expands continuously and linearly into the depth of the material with increasing time. Gaining this information, the FIB-milled cross section investigations are most essential and the basis for further analyses.

No significant gradient is detectable in this layer, which ends up with a distinct border to the untreated bulk material with a roughness on the grain scale.

From these results, it is now possible to interpret the results of the XRD near-surface measurements correctly. This means that the transformation layer starts already consisting of a fixed amount of monoclinic ZrO<sub>2</sub> (the true saturation limit, which depends on the material) nearly from the very beginning and proceeds without growth restriction. Any reported so-called saturation limitations with time are only due to the limited individual penetration depth of the analytical tool used, e.g., XRD or Raman spectroscopy. With the direct investigation of the FIB cross sections via SEM, it is now possible to “translate” the quantified XRD results correctly into a real layer thickness, as long as the analytical setup and the aging parameters can be clearly distinguished.

The present authors envisage the kinetics to be controlled by the reaction velocity of water or its constituents with the rim of zirconia grains, which are contacted by water through unimpeded access within the transformed layer. The autocatalytic transformation of single grains opens the pathway into the depth of the material, where the reaction velocity again takes control.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge support by the German Research Association DFG under contract Ni-299/23-1. They would like to thank VITA Zahnfabrik Rauter GmbH & Co. KG for kindly supplying the material used and the support in this study, Mr. Qu and Prof. Strunk (Institute for Materials Science, University Stuttgart) for the EBSD measurements, and Mr. Dreher and Mr. Kern at the NMI Reutlingen for offering their FIB/SEM equipment and their know-how.

## Appendix A. Figures with essential colour discrimination

Certain figures in this article, particularly Figs. 8, 9, and 10 are difficult to interpret in black and white. The full colour images can be found in the on-line version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.032>.

## References

- [1] Lilley E. Review of low temperature degradation in Y-TZPs. In: Tressler RE, McNallans M, editors. Corrosion and corrosive degradation of ceramics. Westerville, OH: American Ceramic Society; 1990. p. 387–407.
- [2] Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res* 2007;37(1):1–32.
- [3] Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation aging of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater* 2010;26(8):807–20.
- [4] Murase Y, Kato E. Phase transformation of zirconia by ball-milling. *J Am Ceram Soc – Discussions and notes* 1979;62(9-10):527.

- [5] Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *Appl Biomater* 2000;53:304–13.
- [6] Juy A, Anglada M. Surface phase transformation during grinding of Y-TZP. *J Am Ceram Soc* 2007;90(8):2618–21.
- [7] Kao HC, Ho FY, Yang CC, Wei WJ. Surface machining of fine-grain Y-TZP. *J Eur Ceram Soc* 2000;20(14–15):2447–55.
- [8] Borchers L et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater* 2010;6(12):4547–52.
- [9] Chevalier J. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc* 1999;82(8):2150–4.
- [10] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics* 1981;3–4:489–93.
- [11] Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chem Mater* 2004;16:3988–94.
- [12] Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 1995;15(6):485–502.
- [13] Guo X. Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal Zirconia. *J Mater Sci* 2001;36(15):3737–44.
- [14] Guo X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. *J Phys Chem Solids* 1999;60(4):539–46.
- [15] Johnson WA, Mehl RF. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans Am Inst Min Metall Eng* 1939;135:416–58.
- [16] Whitney ED. Kinetics and mechanism of the transition of metastable tetragonal to monoclinic zirconia. *Trans Faraday Soc* 1965;61:1991–2000.
- [17] Lu HY, Lin HY, Chen SY. Autocatalytic effect and microstructural development during ageing of 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TZP. *Ceram Int* 1987;13(4):207–14.
- [18] Lawson S, Smith PA. A new technique for monitoring aging in yttria-tetragonal zirconia polycrystals. *J Am Ceram Soc* 1993;76(12):3170–2.
- [19] Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2004;24(13):3483–9.
- [20] Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater* 2011;7(2):858–65.
- [21] Nakajima K, Kobayashi K, Murata Y. Phase stability of Y-PSZ in aqueous solutions. *Adv Ceram* 1984;12:399.
- [22] Marro F, Anglada M. Strengthening of vickers indented 3Y-TZP by hydrothermal ageing. *J Eur Ceram Soc* 2012;32:317–24.
- [23] Marro F, Armas Z, Horwat D, Anglada M. Estimation of thickness of hydrothermal degraded layer in 3Y-TZP by X-ray diffraction. IOP Publishing; 2009.
- [24] Muñoz-Tabares J, Jiménez-Piqué E, Anglada M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Mater* 2011;59(2):473–84.
- [25] Muñoz-Tabares J, Jiménez-Piqué E, Reyes-Gasga J, Anglada M. Microstructural changes in ground 3Y-TZP and their effect on mechanical properties. *Acta Mater* 2011;59:6670–83.
- [26] Chowdhury S, Vohra YK, Lemons JE, Ueno M, Ikeda J. Accelerating aging of zirconia femoral head implants: change of surface structure and mechanical properties. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2007;81(2):486–92.
- [27] Wada S, Yokoyama K. Differences in the tetragonal to monoclinic phase transformation rate in hot water of 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics under different surface conditions. *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi* 1999;107(1):92–5.
- [28] Sato T, Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J Mater Sci* 1985;20(11):3988–92.
- [29] Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals by annealing in water. *J Am Ceram Soc* 1985;68:356–9.
- [30] Wulfman C, Djaker N, Dupont N, Ruse D, Sadoun M, la Chapelle ML. Raman spectroscopy evaluation of subsurface hydrothermal degradation of zirconia. *J Am Ceram Soc* 2012;95(7):2347–51.
- [31] Kosmač T, Kočan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2012;32:2613–22.
- [32] Kim YS, Jung CH, Park JY. Low temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals under aqueous solutions. *J Nucl Mater* 1994;209(3):326–31.
- [33] Berthold C, Bjeoumikhov A, Brüggemann L. Fast XRD<sup>2</sup> microdiffraction with focusing X-ray microlenses. *Part Part Syst Char* 2009;26:107–11.
- [34] Beer A. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik* 1852;162:78–88.
- [35] Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972;55(6):303–5.
- [36] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc* 1984;67(6):C-119–C-121.
- [37] Keuper M. Nachweis der oberflächennahen Phasenumwandlung von Zirkoniumdioxid: Vergleich von Raman Spektroskopie und XRD. Diploma thesis, Tübingen: Eberhard Karls Universität; 2009.
- [38] Eder K. Niedertemperaturumwandlung in dentalen Zirkoniumdioxid Keramiken: Charakterisierung und Einfluss der Farbgebung. Diploma thesis, Tübingen: Eberhard Karls Universität; 2012.
- [39] Marro FG, Chintapalli R, Hvizdos P, Soldera F, Mucklich F, Anglada M. Study of near surface changes in yttria-doped tetragonal zirconia after low temperature degradation. *Int J Mater Res* 2009;100(1):92–6.

- [40] Soldera F, Gaillard Y, Gomila M, Muecklich F. FIB-tomography of nanoindentation cracks in zirconia polycrystals. *Microsc Microanal* 2007;13(S02):1510–1.
- [41] De Grauw CJ, Sijtsema NM, Otto C, Grewe J. Axial resolution of confocal Raman microscopes: Gaussian beam theory and practice. *J Microsc* 1997;188(Part 3):237–79.
- [42] Everall N. Confocal Raman microscopy: why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think. *Appl Spectrosc* 2000;54(10):1515–20.
- [43] Presser V, Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Experimental determination of the Raman sampling depth in ZrO<sub>2</sub> ceramics. *J Appl Spectrosc* 2009;63(11):1288–92.
- [44] Dorn M, Nickel KG. Zirconia ceramics: phase transitions and raman spectroscopy. In: Gogotsi Y, Domnichs S, editors. *High pressure surface science and engineering*. Bristol: Institute of Physics Publishing; 2004. p. 466–519.
- [45] Gaillard Y, Jimenez-Piqué E, Soldera F, Mücklich F, Anglada M. Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. *Acta Mater* 2008;56:4206–16.
- [46] Gremillard L, Grandjean S, Chevalier J. A new method to measure monoclinic depth profile in zirconia-based ceramics from X-ray diffraction data. *Int J Mater Res* 2010;101(1):88–94.
- [47] Lepistö T, Mäntylä T. A model for structural degradation of Y-TZP ceramics in humid atmosphere. In: 13th annual conference on composites and advanced ceramic materials. Tampere University of Technology Institute of Materials Science Tampere, Finland. Wiley-American Ceramic Society; 2009.
- [48] Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am Ceram Soc Bull* 1986;65(10).
- [49] Lepistö TT, Lintula PV, Mäntylä TA. TZP-ceramics in humid conditions at 150 °C. Wiley Online Library; 1988.

## The long-time low-temperature degradation (“LTD”) kinetics in 3Y-TZP bioceramics

Klaus G. Nickel, Melanie Keuper, and Christoph Berthold

University Tübingen, Applied Mineralogy, Wilhelmstr. 56, D-72074 Tübingen, Germany

klaus.nickel@uni-tuebingen.de, melanie.keuper@uni-tuebingen.de,  
christoph.berthold@uni-tuebingen.de

**Keywords:** Zirconia, dental, low temperature degradation, phase transformation, kinetics

### Abstract

This work follows a study on hydrothermal aged 3Y-TZP bioceramics, which showed that the surface X-ray diffraction data from moisture exposed samples give distorted results, reflecting a simple linear growth of a partially transformed layer from the surface into the interior. There is no indication for a leveling off or retardation of this growth at elevated temperatures (134°C) and here we present evidence that this is probably true at body temperatures as well. However, the rate constants at body temperature for the studied material are low and indicate a long lifetime. It should be noted that this statement is specific and other materials with minor changes to chemistry or microstructure may behave much better or much worse under those conditions. Furthermore slow crack growth and crack interactions are not yet investigated and may necessitate a minimum of low-temperature degradation susceptibility to ensure reliable long-time use.

### Introduction

Zirconia stabilized by 3 mol% yttria is a common material for dental applications and is used successfully as evidenced by in vivo studies [1]. The use of this material in medical applications is not restricted to dental applications but also well known as prosthetic hip and knee joint replacement [2, 3], for medical devices etc.

However, a problem of the material became manifest already in the nineteen-eighties [4-7]: the contact with water or moist atmosphere at moderately elevated temperatures lead to phase transformations associated with the loss of strength. Consequently, in 1997 the FDA organization warned against the use of zirconia parts<sup>1</sup>, if they were subjected to steam sterilization treatments, because the mechanical properties may degrade from such procedures.

Ever since these times, there were numerous studies on the low-temperature degradation [8-13] in Y-TZP and related materials. Most experiments were conducted at hydrothermal conditions above 100°C in order to accelerate the progress of degradation to be able to follow it in reasonable times. From such studies we know also some boundary conditions to counteract low-temperature degradation, namely by replacing yttria [14], adding alumina or changing the grain size [15, 16].

Nonetheless there is a lack of data with clear evidence for the kinetics and the impact of low-temperature degradation at conditions of application with  $T \approx 37^\circ\text{C}$ . The in vitro studies in simulated body fluids show either no effect at all [17] or so strong that a use was not recommended [18]. Even in powder experiments it did not become clear whether water was entering the zirconia at all [19] despite the strong evidence from other studies at higher temperatures [20].

A drawback of published data on the kinetics of low-temperature degradation is the indirect character of the evidence for low-temperature degradation progress. Usually surface analyses by X-ray diffraction or Raman spectroscopy are the methods to prove and quantify the process. Analyzing ordinary cross sections of corroded samples would be the method of choice but is hampered by two things: Often the influenced zone is very thin and mechanical sectioning can ruin the zone near the surface. Secondly, the mechanical treatment of the section preparation is capable to induce phase transformations [21, 22] and hence artifacts for the investigation are at hand. It is only

<sup>1</sup> <http://www.fda.gov/MedicalDevices/Safety/AlertsandNotices/PublicHealthNotifications/ucm062472.htm>

with the ascent of the focused ion beam technology that gentle sectioning became a reality for zirconia. We were able to show that no artifacts were present after the manufacture of lamellae, ditches or cuts in samples of our material as prepared at the NMI Reutlingen<sup>2</sup> [23].

### Material and Experimental Procedure

The materials were made from semi-manufactured products from the line for commercial dental products. Each sample came individually slip casted and presintered at 1100°C in a vacuum furnace, hence as white body of yttria-doped tetragonal zirconia material ("VITA InCeram YZ", 3 mol.-% yttria, 3Y-TZP with a small alumina content <0.3 wt.-%). These bodies were sintered for 2 hours at 1530°C in air to fully dense ceramic bodies ( $\rho = 6.05 \text{ g/cm}^3$ ) with a median grain size of  $\approx 0.6 \mu\text{m}$  and consisted only of tetragonal  $\text{ZrO}_2$ , according to Rietveld-analysis of X-ray diffraction data. Neither any monoclinic nor cubic phase was detected within the resolution limit of a few percent. No machining procedure was necessary.

The sintered samples were placed in exsiccators with either a standard silicagel desiccant ("dry") or with a cup of water below the sample base mimicking the moisture typical for conditions within the human mouth ( $\approx 7000 \text{ Pa(H}_2\text{O)}$ ). The closed exsiccators were then put into a drying cabinet to keep the temperature constant at 37°C.

The bulk samples were characterized by X-ray microdiffraction with a BRUKER D8 Discover GADDS  $\Theta/\Theta$  microdiffractometer equipped with a Co-sealed tube, HOPG-primary monochromator, 500 $\mu\text{m}$  monocapillary optic with 300 $\mu\text{m}$  pinhole (IFG Berlin Adlershof, Germany) and a 2-dimensional VANTEC-500 area detector covering  $40^\circ 2\Theta$  and  $\psi$  ( $\mu\text{-XRD}^2$ ).

The microstructure of the samples was studied by FE-SEM. Cross sections were prepared and characterized via a combined focused ion beam/scanning electron microscope (FIB/SEM) system AURIGA® - CrossBeam® Workstation (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) with a Ga-ion beam and a field emission (FE) cathode at the NMI (Natural and Medical Sciences Institute at the University Tuebingen).

### Results

In Fig. 1 the results of the exposure of our material to moist conditions at 134°C and 37 °C (Figs. 1a and b, respectively) as analyzed by a Rietveld calculation from surface XRD ( $10^\circ$  angle of incidence) are shown. The mathematical uncertainties of calculated data are in the order of 8-10% for values of  $X_m > 5\%$ .

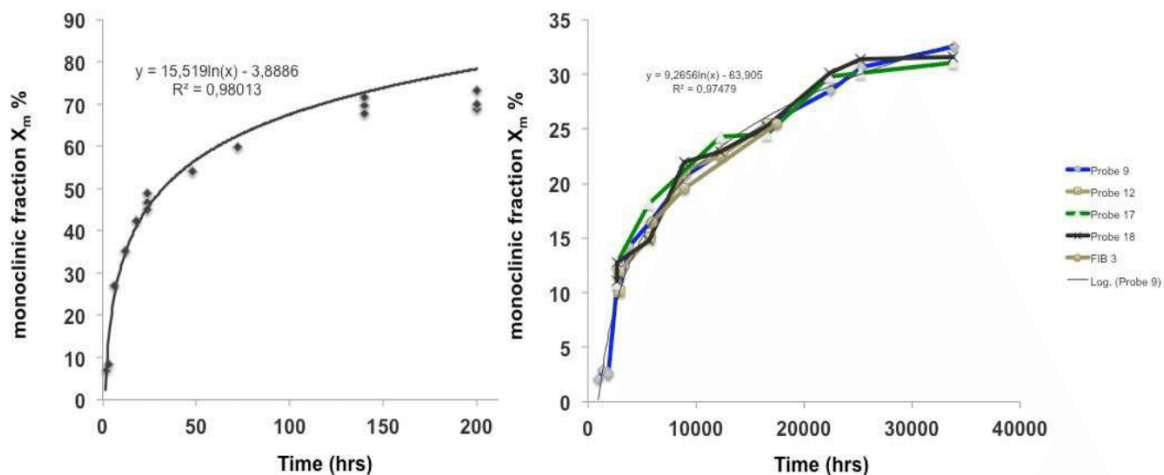


Fig.1: Monoclinic fraction of 3Y-TZP zirconia as detected by surface XRD after exposure to moist air at 134°C (Fig.1a) and 37°C(Fig. 1b)

<sup>2</sup> Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen in Reutlingen ("NMI")

From Fig. 1 several things should be noted: The hydrothermal treatment at 134°C gave a time dependency, which can be fitted very well with an exponential law, which breaks down for exposures at long times. At long times we rather have a constant value of about 73 % monoclinic Zirconia. The fit of the data is nearly pointing straight through the origin. Hence we do not need an incubation period to explain the data (the 3.9 h of the fitted line are within the error). Typical data sets from 37°C (we have omitted two incomplete data sets) do follow an exponential law for all exposure times very well. However, the level of monoclinic fraction reached, even after more than 30000 hours, i.e. more than three years, is only in the 30%-range. In those data we have an indication for a significant off-set, an incubation or nucleation period of about 1000 h.

The data from the simple dry treatments at 37°C do show a much greater spread and are more difficult to interpret. This is exemplified with a single sample set (Fig. 2).

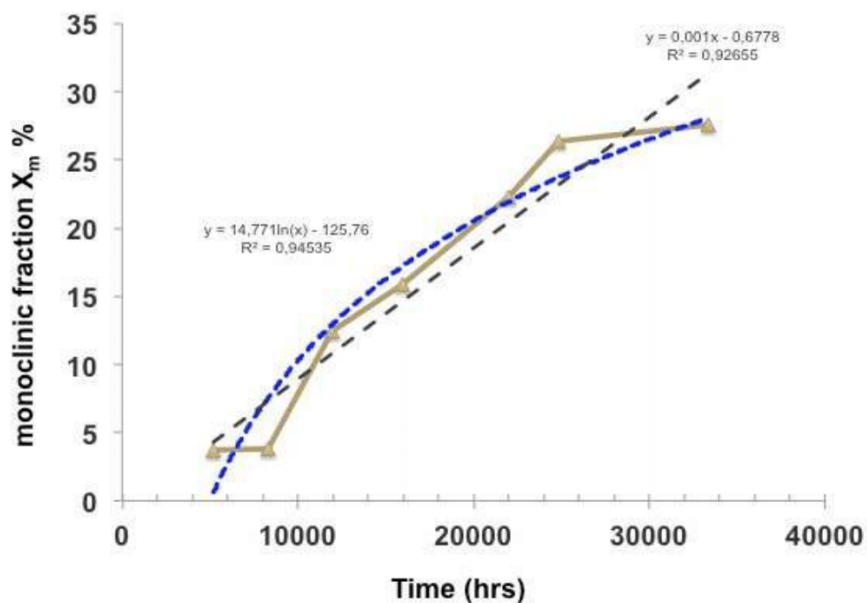


Fig. 2: Example (Probe 12) for the problem of interpretation of the kinetics for monoclinic fraction development of 3Y-TZP Zirconia as detected by surface XRD after exposure to dry air at 37°C: both linear and exponential fits are possible with similar coefficients of determination

In Fig. 2 it is shown that the data can be interpreted on the one hand to follow a linear progression of the monoclinic fraction with time, practically straight from the origin, or on the other hand to represent an exponential function with an incubation period of several thousand hours.

Only the comparison of a larger number of data sets (Fig. 3) is providing more convincing evidence: all in all the interpretation of an exponential trend for each individual set,

but with differing incubation periods, after which the process starts, is compelling. It is as yet unclear, what is influencing this period. However, a rather strong effect must be achieved by small variations as the samples came from one material with identical treatments.

## Discussion

As we have shown in detail in a fore coming paper [24] the surface XRD data have to be translated into real kinetics, because the exponential form of the curves in Figs. 1 to 3 are merely an artifact. In reality we have shown in the mentioned paper for the hydrothermal treatment at 134°C that the progress as observed in FIB-cuts is the formation of a layer with limited transformation (app. 73% for our 3Y-TZP), which progresses linearly with time into the sample interior. The exponential functions in Figs 1 to 3 do only reflect the basic law of Lambert-Beer for extinction of waves, which becomes exponentially stronger with depth of penetration ( $I/I_0 = \exp(-\mu \cdot d)$ , I: intensities out/in,  $\mu$ : linear mass extinction coefficient, d: penetrated thickness).

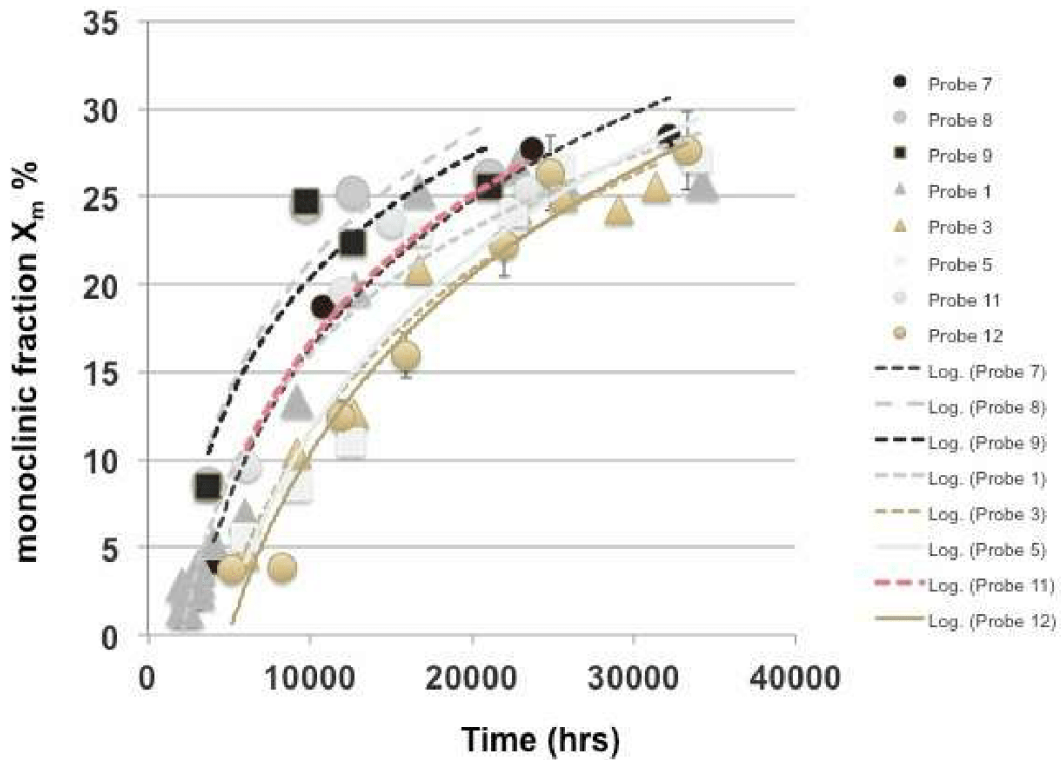


Fig. 3: A larger number of data sets for the monoclinic fraction development of 3Y-TZP Zirconia as detected by surface XRD after exposure to dry air at 37°C with consistent exponential fits

The deviation from such a function in Fig. 1 at long exposure times reflects the time, when the layer covers the complete analyzed depth for the method at hand, in our case about 3.5  $\mu\text{m}$  (for Co-K $\alpha$  radiation with 10° incidence angle and the used set-up).

The XRD data from the low temperature sets do not deviate from an exponential trend (Fig. 3). In the FIB-section of a sample kept at 37°C in dry conditions for 31700 h (=3.6 years) (Fig. 4) we can see a surface layer of monoclinic Zirconia extending about 1-2  $\mu\text{m}$  into the material. Please note that the figure comes from a tilted section and the depth estimation has to be corrected.

Even though we do not know whether the constant amount of about 73%, reflecting a complete coverage of the penetration

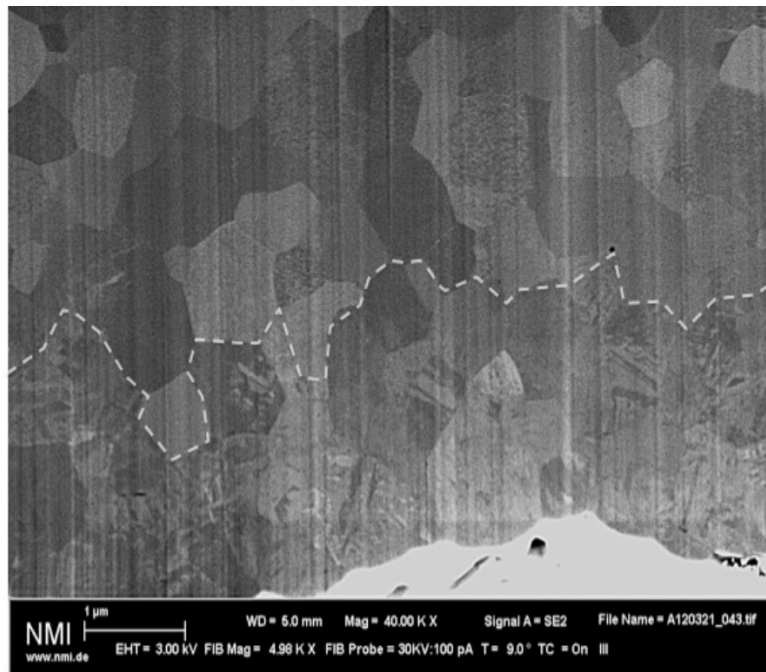


Fig. 4: FIB section from a 3Y-TZP sample exposed for 3.6 years dry conditions at 37°C: A layer of largely monoclinic Zirconia, visible by the typical lamellae-texture, extends 1-2  $\mu\text{m}$  into the material



depth ( $\approx 3.5 \mu\text{m}$ ) by the transformed layer at  $134^\circ\text{C}$  in moist atmosphere, is applicable to the low temperature data, we can compare the FIB-section derived layer thickness from those data sets with the nominal monoclinic contents from XRD and find reasonable agreement.

Furthermore we can compare the dry and moist behavior at application conditions (Fig. 5). We would like to emphasize that this is only valid for the selected samples and done to set the scene for the discussion of the risks associated with the low-temperature degradation at body temperatures.

From Fig. 5 it becomes plain that the difference between moist and dry exposure is not so large at long times as one may envisage. The process of surficial transformation under dry conditions may start significantly later.

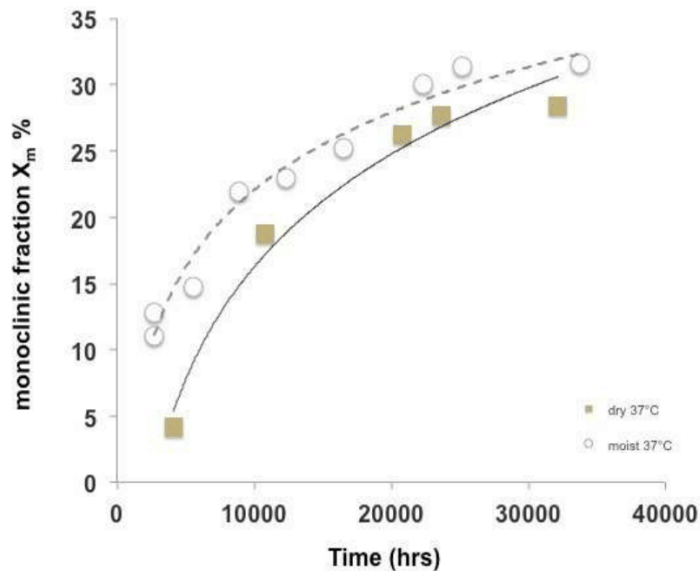


Fig. 5: Comparison of dry and moist degradation behavior of 3Y-TZP at  $37^\circ\text{C}$  for selected samples.

### Conclusions

A typical kind of bioceramic, 3Y-TZP, can be prone to low-temperature degradation under application conditions, i.e.  $37^\circ\text{C}$ , with or without moisture exposure.

The kinetics of the progress of transformation into the monoclinic phase can not be deduced directly from surface X-ray diffraction data. A translation of those needs independent evidence, preferably from FIB-sections.

For the material tested (containing a small amount of Alumina) a growth rate of about  $0,06 \mu\text{m}/\text{h}$  at  $134^\circ\text{C}$  has been established [24]. If this continuous layer growth is true at application temperatures as well, and as yet we have no contradictive evidence, then the rate is only in the range of  $\mu\text{m}/\text{year}$ .

This is - measured against a Griffith failure criterion - a very promising result for a strong and tough ceramic like 3Y-TZP. However, we have not evaluated the behavior of cracks under dynamic conditions, where slow crack growth in cyclic stress and an interaction of neighboring flaws to form larger ones has to be taken into account in the evaluation of life-times for medical ceramics.

Thus it makes sense to look for an improvement of bioceramics towards a less susceptibility against moisture exposure to ensure a high reliability and extremely low failure probability.

### Acknowledgements

We gratefully acknowledge funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under the sign Ni-299/23-1 and the collaboration with VITA Zahnfabrik Rauter GmbH & co. KG, Bad Saeckingen, Germany, who provided materials and help in the manufacture of samples. Namely we thank M. Tholey for valuable discussions.

**Literature References**

- [1] N. Silva, E.A. Bonfante, R.A. Zavanelli, V.P. Thompson, J.L. Ferencz, P.G. Coelho, Reliability of Metallo-ceramic and Zirconia-based Ceramic Crowns, *Journal of Dental Research* 89 (2010) 1051-1056.
- [2] I. Clarke, M. Manaka, D. Green, P. Williams, G. Pezzotti, Y. Kim, M. Ries, N. Sugano, L. Sedel, C. Delauney, Current status of zirconia used in total hip implants, *The Journal of Bone and Joint Surgery* 85 (2003) 73.
- [3] M.N. Rahaman, A.H. Yao, B.S. Bal, J.P. Garino, M.D. Ries, Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement, *J Am Ceram Soc* 90 (2007) 1965-1988.
- [4] T. Sato, M. Shimada, Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing, *J Am Ceram Soc* 67 (1984) C-212-C-213.
- [5] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, S. Somiya, Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP, *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987) 465-467.
- [6] H.-Y. Lu, H.-Y. Lin, S.-Y. Chen, Autocatalytic Effect and Microstructural Development During Ageing of 3 mol% Y2O3-TZP, *Ceramics International* 13 (1987) 207-214.
- [7] S.-Y. Chen, H.-Y. Lu, Sintering of 3mol %Y2O3-TZP and its fracture after ageing treatment, *Journal of Materials Science* 23 (1988) 1195-1200.
- [8] E. Lilley, Review of Low Temperature Degredation in Y-TZPs, in: R.E. Tressler, M. McNallan (Eds.), *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*, Am.Ceram.Soc., 1990, pp. 387-407.
- [9] X. Guo, On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 539-546.
- [10] S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, R. Torrecillas, L.A. Díaz, Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants, *J Eur Ceram Soc* 23 (2003) 2975-2982.
- [11] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants, *Annual Review of Materials Research* 37 (2007) 1-32.
- [12] L. Borchers, M. Stiesch, F.W. Bach, J.C. Buhl, C. Hubsch, T. Kellner, P. Kohorst, M. Jendras, Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4547-4552.
- [13] M. Cattani-Lorente, S.S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, H.W. Wiskott, Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 858-865.
- [14] F. Kern, 2.75Yb-TZP Ceramics with High Strength and Aging Resistance, *Journal of Ceramic Science and Technology* 2 (2011) 147-154.
- [15] V. Lughì, V. Sergo, Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry, *Dental Materials* 26 (2010) 807-820.
- [16] F. Boulc'h, L. Dessemond, E. Djurado, Delay of tetragonal-to-monoclinic transition in water vapour due to nanostructural effect, *J Eur Ceram Soc* 24 (2004) 1181-1185.
- [17] B. Cales, Y. Stefani, E. Lilley, Long-term in vivo and in vitro aging of a zirconia ceramic used in orthopaedy *Journal of Biomedical Materials Research* 28 (1994) 619-624.
- [18] I. Thompson, R.D. Rawlings, Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment, *Biomaterials* 11 (1990) 505-509.
- [19] R.A. Kimel, J.H. Adair, Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25°C, *J Am Ceram Soc* 85 (2002) 1403-1408.
- [20] H. Schubert, F. Frey, Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations, *J Eur Ceram Soc* 25 (2005) 1597-1602.
- [21] I.L. Denry, J.A. Holloway, Microstructural and crystallographic surface changes after grinding zirconia-based dental ceramics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 76B (2006) 440-448.
- [22] S. Karakoca, H. Yilmaz, Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 91B (2009) 930-937.
- [23] M. Keuper, Nachweis der oberflächennahen Phasenumwandlung von Zirkoniumdioxid: Vergleich von RAMAN Spektroskopie und XRD in: Institut für Geowissenschaften, vol Dipl.-Geowiss., Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, 2009, p. 121.
- [24] M. Keuper, K. Eder, C. Berthold, K.G. Nickel, Direct Evidence for Continuous Linear Kinetics in the Low-Temperature Degradation of Y-TZP Zirconia, *Acta Biomaterialia* (2012) in press.



# Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature

Melanie Keuper\*, Christoph Berthold, Klaus Georg Nickel

Eberhard Karls University Tuebingen, Faculty of Science, Department of Geosciences, Applied Mineralogy, Wilhelmstraße 56, 72074 Tuebingen, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 3 May 2013

Received in revised form 11 September 2013

Accepted 24 September 2013

Available online 1 October 2013

### Keywords:

Zirconia

Phase transformation

Low-temperature degradation

Aging kinetics

X-Ray diffraction

## ABSTRACT

We present new findings on the low-temperature degradation of yttria-stabilized zirconia at 37 °C over several years and at high and low partial pressures of water. With the aid of focused ion beam cross-section confirmation studies we are able to show an extensive linear, continuous degradation without retardation, even at low temperatures and low water pressures. The characteristic layer growth and its inferred rate constant imply a lifetime of tens of years under simple tension and open the possibility of studying the longevity of these ceramics more rigorously. In addition, we show reproducibility complications of accelerated aging tests by the use of different autoclaves and possible implications for standardized procedures.

© 2013 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The longevity of the widely used 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) for biomedical applications such as dental bridges and implants or prostheses remains a matter of debate. The structural reinforcement by the phase transformation from the tetragonal into the monoclinic crystal structure of zirconia, known as transformation toughening [1], enables the material to attain good mechanical properties required for biomaterial applications. However, if the transformation occurs as a widespread surface feature, compressive stresses induced by volume extension of transformed grains may result in crack formation and propagation. This leads to a deterioration of the mechanical properties and may eventually result in ultimate failure of the material. Consequently, this  $t \rightarrow m$  transition can be both beneficial and detrimental to the properties and the lifetime of the ceramic. The distribution and the amount of transformed  $ZrO_2$  are thus key factors determining whether such transformation has an advantageous or adverse impact.

The structurally detrimental phase transformation is known as low-temperature degradation (LTD) [2–5], because this aging process of the material occurs at moderate temperatures below 400 °C and was found to be most rapid over the temperature range between 200 and 300 °C [6,7]. In numerous studies [8–12] the influence of water or water vapor on the transformation has been

discussed. Guo [13] and Lawson [6] gave good overviews regarding the inferred mechanisms which have been discussed elsewhere [14–16]. Yet the kinetics, their rate constants and other details such as the possible difference between the attack by water vapor and liquid water remain unknown.

At room or body temperature the transformation is a slow process, becoming significant only after years. Unfortunately there are very few long-time aging studies of zirconia when used as a biomaterial [16], such as from Affatato et al. [17–19] and Piconi et al. [20], and the few studies available did not always deal with zirconia as a pure bulk material. Therefore, predictions on the rate of LTD at body temperature have hitherto been based on hydrothermally accelerated aging experiments at elevated temperatures [21], and a true lifetime prediction involving crack-growth models is impossible. Furthermore, the gap between LTD predictions and the reality of medical restorations and implants leaves uncertainties, both because it is not clear whether the process at higher temperature is identical to that in the low temperature range and can thus be correctly extrapolated, and because “the uncertainty associated with the determination of the activation energy is generally high” [16].

One should note that accelerated transformation investigation has a direct relevance to medical application, especially if the material has to be sterilized in the same way as other surgical appliances. This is particularly the case for repeated use, as the typical process includes steam sterilization at 134 °C and consequently this temperature was chosen for aging samples of Y-TZP in an autoclave. In an earlier study [22] we investigated the aging behavior of zirconia in an autoclave from SANOclav (see Section 2).

\* Corresponding author. Tel.: +49 7071 2976805; fax: +49 7071 293060.

E-mail address: [Melanie.Keuper@uni-tuebingen.de](mailto:Melanie.Keuper@uni-tuebingen.de) (M. Keuper).

For this study, a new dataset using a new autoclave from Systec (2.2) was generated for comparison purposes in order to examine reproducibility of this method.

The samples were then examined by non-destructive but indirect methods, mainly X-ray diffraction. Several models for transformation behavior, speed and progression on the basis of quantified X-ray diffraction (XRD) data can be found in the literature. In a previous publication [22] we showed for a commercially available 3Y-TZP, typical for dental use, that LTD forms a layer with a constant maximum amount of monoclinic phase that exhibits a sharp boundary to the unaffected area. This was evidenced on cross-sections prepared with a focused ion beam (FIB), a powerful preparation technique also employed successfully by Gaillard et al. [23], Soldera et al. [24], Sanon et al. [25] and Dehestani et al. [26].

We could also show that this accelerated transformation initiates without detectable incubation period at this temperature (134 °C) and that the layer grows linearly with time. The finding of continuous linear kinetics for the layer in hydrothermal aged samples [22] was also confirmed by the work of Dehestani et al. [26], who aged their samples at 90 °C in water.

Only with this knowledge the XRD data may be interpreted correctly, as the latter represent indirect information, yielding mean values for a finite analyzed volume. Two parameters may then be extracted: (i) the amount of maximum transformable tetragonal zirconia; (ii) the velocity of the transformation front. These properties may be specific to each material and process mode used. Additionally, any given X-ray wavelength and boundary condition yields a different characteristic maximum inferred information depth. If this specific depth can be calculated, the distinct time period, after which no further increase of the monoclinic phase is detectable with XRD, reveals two important characteristics: first, the upper limit of attainable monoclinic phase in a volume of material experiencing LTD; and secondly, the time at which the advancing layer front has reached the maximum information depth of the X-ray beam. Both points provide insight into the rate constant of transformation. Of course, the layer continues to grow below this depth without causing changes to the surface analysis data from XRD.

The aim of the present study was to explore the applicability of the above model to material aged at human body temperature. Earlier surface XRD data could not answer this question, because the transformed layer did not reach the maximum penetration depth of the X-ray beam in manageable times. Therefore neither the maximum amount of monoclinic phase for 3Y-TZP at body temperature nor a time–depth data pair, from which a possible linear rate constant could be extracted, is known with certainty. Therefore the statement that ~8 h of steam sterilization at 134 °C corresponds to ~40 years in vivo at 37 °C [27] cannot be verified based on XRD data.

To improve the situation we investigated the  $t \rightarrow m$  change in as-sintered samples under different storage conditions over a period up to ~1500 days at human body temperature in a number of samples to achieve higher statistical relevance. Some data from this study were published previously [28].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Rectangular pre-sintered zirconia white bodies of 3Y-TZP (VITA InCeram YZ: ZrO<sub>2</sub> containing 3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a small amount of alumina (<0.3 wt.%) were sintered in air at 1530 °C for 2 h into a dense ceramic body ( $\rho = 6.05 \text{ g cm}^{-3}$ ). The median grain size, investigated with scanning electron microscopy (SEM), is determined with optical image analysis to be ~700 nm, which is in

the same range of the manufacturer's data (500 nm), not exceeding 1  $\mu\text{m}$ . Dimensions of the sintered specimens were  $11 \times 11 \times 5 \text{ mm}$ . These samples did not undergo any further treatment such as grinding, polishing, etc. SEM images show a dense surface with a topology of ~1  $\mu\text{m}$ .

Analyses of the material directly after the sintering process (the “as-sintered” case) by X-ray diffraction only showed the tetragonal phase of zirconia without any monoclinic phase present. No free alumina could be detected. The date following the sintering process is the  $t = 0$  point for our investigation of the degradation.

### 2.2. Methods

For the accelerated sample aging two different autoclaves were compared. First experiments were carried out using a conventional autoclave from SANOclav (Bad Ueberkingen-Hausen, Germany). The aging temperature of 134 °C was controlled by a thermocouple. More recent experiments were conducted in an autoclave “Systec DX 23” (Systec GmbH, Wettenberg, Germany). This autoclave allows constant temperature control of 134 °C and corresponding water vapor pressure of 3 bars more precisely. Furthermore we could realize a fast heating ramp and a short cooling time after aging. In this manner the effective time of aging is also defined more precisely.

For the long-time evaluation of aging at human body temperature the samples were stored in desiccators, which were filled either with silica gel desiccant (“dry”,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{37^\circ\text{C}} \approx 1 \text{ Pa}$ ) or a cup with distilled water (“humid”,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{37^\circ\text{C}} \approx 7000 \text{ Pa}$ ) immediately after sintering.

Altogether 19 specimens “prepared” in the same way were stored for an extended time under these conditions. The closed desiccators were kept in drying cabinets at 37 °C for periods up to more than 4 years. The phase development was then measured at periodical time intervals for each sample.

We used X-ray microdiffraction ( $\mu\text{-XRD}^2$  [29]) to analyze the surface area and the first few micrometers below the surface. It was performed on a Bruker D8 Discover GADDS  $\theta/\theta$ -microdiffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) with a Co-anode (wavelength  $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ ) at 30 kV and 30 mA with a HOPG monochromator and monochromator optics of 500  $\mu\text{m}$  and pinhole of 300  $\mu\text{m}$  in diameter. Measuring with Co ensures a good angle resolution and guarantees a surface-sensitive analysis. For the present study we fixed the incident angle at 10°. Even with the comparatively small spot size of 300  $\mu\text{m}$  (full width at half maximum) a surface area of many hundreds of  $\mu\text{m}^2$  is measured, which ensures a statistical acquisition in each measurement due to the small crystallite size of the material and hence the high number of measured grains. However, for better reliability and to check the reproducibility, each sample was measured several times at different positions. As the results of the diffraction patterns didn't vary, only one was chosen for further quantification.

The general area detector diffraction system (GADDS) (HI-STAR and latest data with VANTEC500, both Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) enables two-dimensional (2D) real-time measurements with a  $2\theta$  and  $\psi$ -range of ~30° or 40°, respectively. Due to the large  $2\theta$  range (Co  $K_\alpha$ ) of 25–54° (HI-STAR) or 20–59° (VANTEC500) of these 2D detectors, all main peaks of monoclinic and tetragonal/cubic zirconia can be detected in one frame. Furthermore, the sensitivity of the detector and the high flux caused by the capillary optics lead to extremely short measurement times [29]. We measured for only 120 s per frame.

Visualizing methods like scanning electron microscopy are the preferred way to characterize the progress of transformation. We showed previously [22] that the sample preparation via FIB does not trigger the transformation. As zirconia is a non-conductive material, the bulk samples were sputtered with an Au/Pd-coating. Using FIB the edges of the samples were cut at an angle of 45° to

enhance resolution and to expose the transformed layer twice in one section for better statistics. The sections were cut with a focused Ga-ion beam and investigated with a field emission cathode SEM (FIB/SEM AURIGA® CrossBeam® Workstation, Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) at the Natural and Medical Sciences Institute at the University of Tuebingen (NMI). SEM images were made with a voltage of 3 kV and a working distance of 5 mm during the cut with the ion beam (30 kV: 100 pA). The penetration of the Ga ions into the material depends on the orientation of the grains and leads to the so-called channeling contrast. This allows one to visualize the differently oriented individual grains and to identify microstructural differences between the transformed and unaffected areas (see Fig. 5). Unfortunately, taking pictures during the FIB cut causes some loss in quality, mainly in terms of resolution, contrast and depth of field. The details of the procedure for reading the true transformation layer thickness and to model the analyzing depth of the X-ray beam was described earlier [22]. Electron back-scattered diffraction (EBSD) was employed as an additional method for phase identification. EBSD was already used in other studies [30–33], but these did not deal with 3Y-TZP and did not focus on the phase transformation phenomenon. To the best of our knowledge, our study is the first to use this method to analyze the material grain-by-grain with regard to their individual crystallographic structures. This is made possible by the high resolution of EBSD and favorable sample properties, including a non-coated and plain cross-section which is necessary for surface analysis.

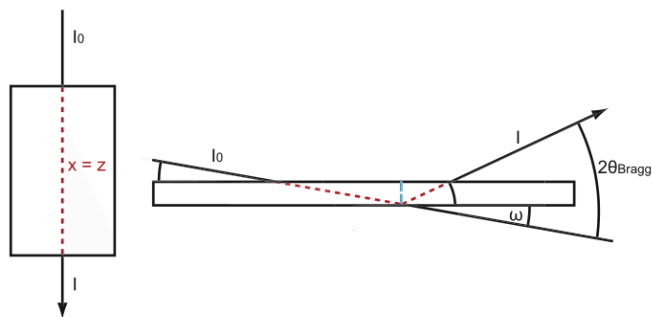
The measurements were made with a working distance of 13 mm and a voltage of 10 kV on a field emission SEM (Leo 1560 VP, Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) with an EBSD detector and the associated software HKL Flamenco from Oxford Instruments (Tubney Woods, Abingdon, Oxfordshire, UK) at the Institute for Materials Science at the University Stuttgart, Germany. The step size for this measurement was 30 nm, which is comparable to the lateral resolution (spot size) of the beam.

### 2.3. Data evaluation

Evaluation of the information depth of an X-ray beam in a material is based on the extinction law of Lambert–Beer (Eq. (1)):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \cdot x} \quad (1)$$

It gives the ratio of residual intensity  $I$  on the detector of the irradiated intensity  $I_0$  after penetrating a thickness  $x$  of a specific material.  $\mu$  is the material dependent linear absorption coefficient: for our material 3Y-TZP (with an assumed bulk density of  $6.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) this linear absorption coefficient is  $944.6 \text{ cm}^{-1}$  for Co  $K_{\alpha}$  radiation [34] employed in this study. For the commonly



**Fig. 1.** Sketch of the absorption level through a medium in transmission mode (left): the penetration depth  $x$  and the information depth  $z$  are the same. In reflective mode (right) with a defined incidence angle of  $10^\circ$  for the used measurement setup, the resulting information depth  $z$  is shown with the vertical dashed line (blue) – isogonal but not to scale.

used Cu  $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) the linear attenuation coefficient  $\mu$  for this material is  $630.3 \text{ cm}^{-1}$ . Using these values, Eq. (1) yields penetration depths of  $41 \text{ }\mu\text{m}$  and  $62 \text{ }\mu\text{m}$  for Co  $K_{\alpha}$  and Cu  $K_{\alpha}$ , respectively, at an absorption of 98% ( $I/I_0 = 0.02$ ). This absorption level was chosen because our setup is capable of resolving in the lower percentage range. However, calculated penetration depths are only valid for an incidence perpendicular to the surface in transmission mode (Fig. 1, left). In a microdiffractometer with a fixed incidence angle  $\omega$ , the penetration path  $x$  is related to the depth perpendicular to the surface  $z$  by a sinus function of the incidence angle (Fig. 1, right). Hence, to infer the true information depth resulting from reflective mode with our diffractometer setup, the incidence angle  $\omega$  and the angle of the analyzed reflex  $2\theta_{\text{Bragg}}$  have to be considered in Eq. (1), yielding [35]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \cdot z \left( \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin (2\theta_{\text{Bragg}} - \omega)} \right)} \quad (2)$$

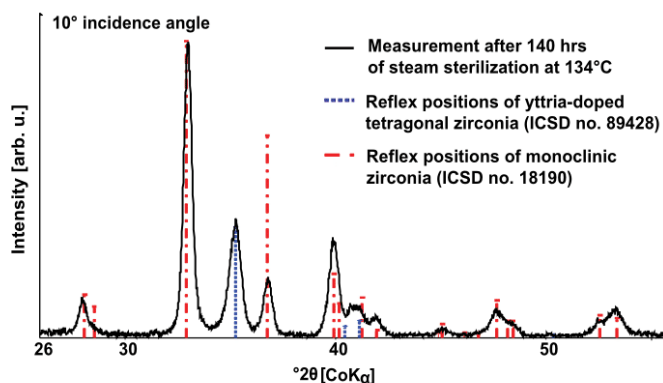
The information depth  $z$  for a chosen level of  $I/I_0$  depends thus both on the incidence angle  $\omega$  of the X-ray beam and on the Bragg angle  $2\theta_{\text{Bragg}}$  of the analyzed reflection in the XRD pattern (Fig. 1, right). The latter changes by using different anodes: For Co  $K_{\alpha}$  the Bragg angle for the tetragonal main peak of zirconia is at  $35.2^\circ 2\theta$ , whereas the same reflection is found at  $30.2^\circ 2\theta$  with Cu  $K_{\alpha}$ . This leads to further deviations in the calculated information depths  $z$  for the respective anode materials even for identical geometrical setup. For the measurement setup used in this study, with an incidence angle of  $10^\circ$  to the sample surface and the Bragg angle  $2\theta_{\text{Bragg}}$  for the tetragonal main reflection of  $35.2^\circ 2\theta$  (Co  $K_{\alpha}$ ), Eq. (2) yields an effective information depth  $z_{\text{Co}K_{\alpha}}$  of  $\sim 5.1 \text{ }\mu\text{m}$  for 98% of absorption ( $I/I_0 = 0.02$ ). For a similar setup of  $\omega = 10^\circ$  but with Cu  $K_{\alpha}$  radiation ( $\mu = 630.3 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2\theta_{\text{Bragg}} = 30.2^\circ 2\theta$ ), for 98% of absorption the calculated information depth  $z_{\text{Cu}K_{\alpha}}$  would be  $\sim 7.2 \text{ }\mu\text{m}$ .

For the qualitative determination of the phases the standard powder diffraction files (PDF) found in the Inorganic Chemistry Structure Database (ICSD) were chosen: the file for monoclinic zirconia was no. 18190 of Smith and Newkirk [36], for tetragonal yttria-doped zirconia no. 89428 and for cubic zirconia no. 89429 of Wang et al. [37]. The intensity relations of the monoclinic reflexes did not fit to the standard diffraction pattern (dash-dot lines in Fig. 2). This usually is interpreted to be due to a preferred orientation of the grains. However, we have no other evidence pointing in this direction. Therefore, phase proportions were quantified using the classical quantification method based on Garvie and Nicholson [38], modified by Toraya et al. [39]. These approaches calculate the relation of integrated areas underneath the main phase peaks and disregards different relations in the intensities of the reflections. The advantage of this method is that our results can be compared directly with many earlier works, because it is independent of the absolute intensities or analyzing volumes of the measurements.

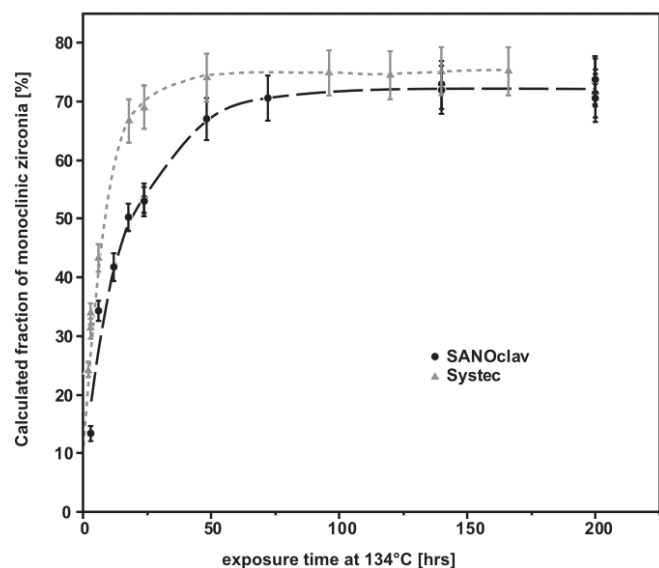
### 3. Results

Fig. 3 shows the quantified XRD data monoclinic fraction of our 3Y-TZP samples steam sterilized at  $134^\circ\text{C}$  in two different autoclaves. The mathematical error for the quantification was evaluated to be  $\sim 5\%$  of the calculated values and is shown by the error bars of this plot. While the shapes of the data trajectories differ for the two sets, the maximum values they attain are in accordance within error. The maximum amount of monoclinic phase is  $72 \pm 4\%$  in the surface assemblage.

The discrepancy in data trajectories for the two data sets is discussed below and attributed to a spread in linear rate constants depending on slightly differing parameters in the autoclave setups.



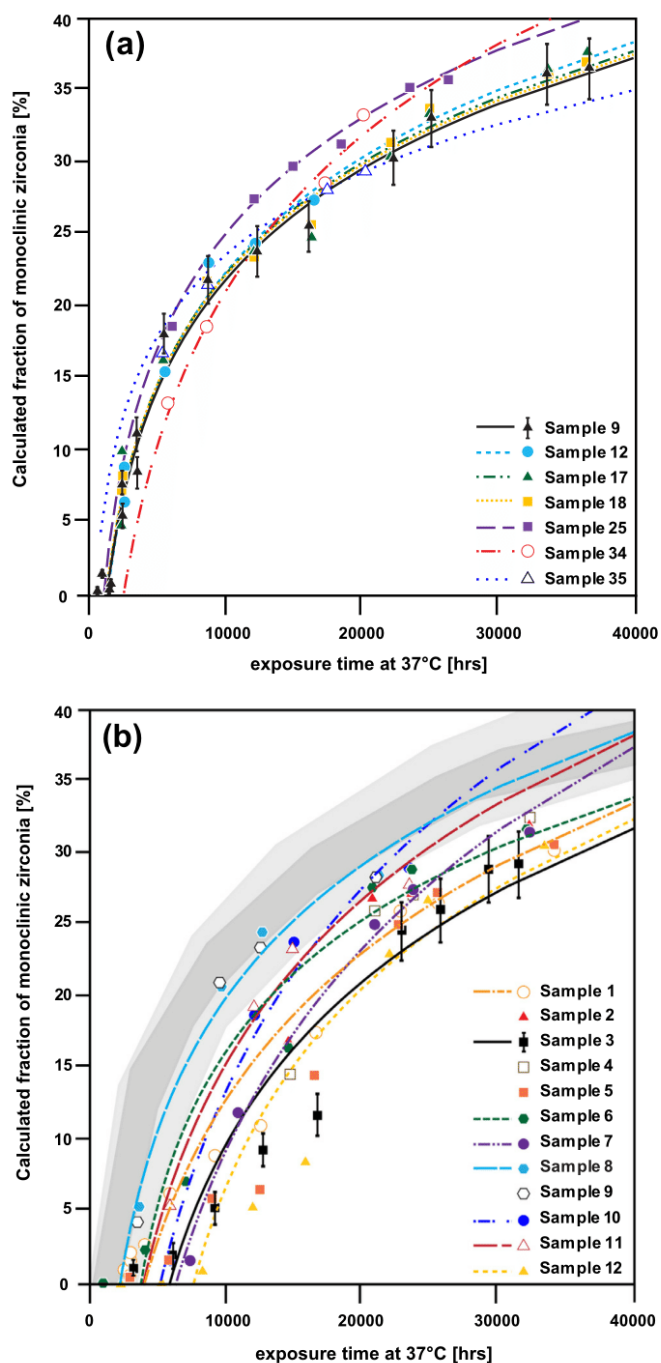
**Fig. 2.** Diffraction pattern with an incidence angle of  $10^\circ$  of a hydrothermal aged sample after 140 h of exposure at  $134^\circ\text{C}$ . The reflection positions and their standard relative intensities of the tetragonal phase are shown in dots (blue); positions of monoclinic zirconia are marked in dash-dot lines (red).



**Fig. 3.** Development of the monoclinic phase content calculated from XRD surface analysis (see text) of samples steam-aged at  $134^\circ\text{C}$  in two different autoclaves. The calculated error of 5% is shown by error bars.

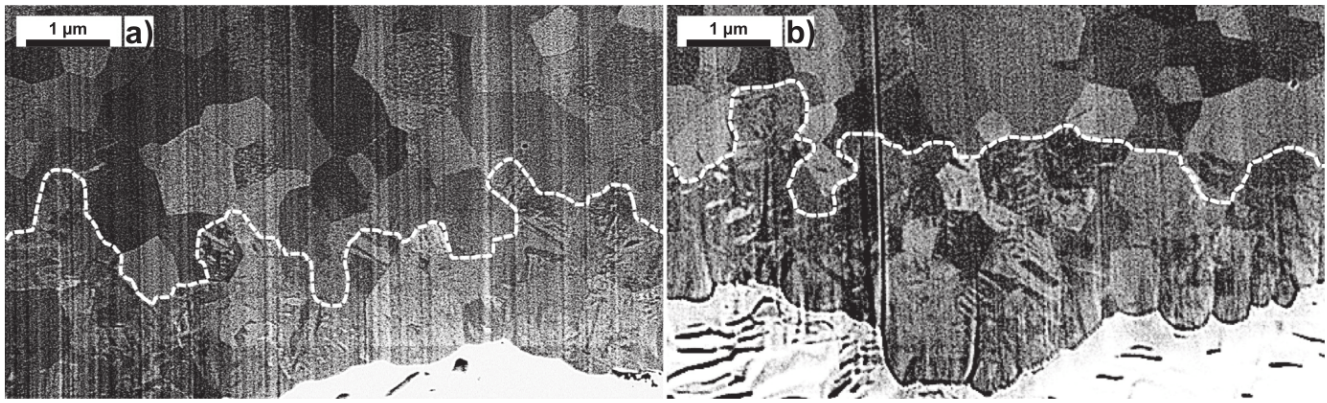
**Fig. 4** shows the calculated percentage of the monoclinic phase from individual samples exposed to  $37^\circ\text{C}$  as derived from surface XRD data, with results from humid (**Fig. 4a**) and dry atmosphere storage (**Fig. 4b**). The full dataset of quantified data is given in **Appendix A** to provide a better overview and to give the possibility for others to work with the data. But one should note that these values might change with a different measurement setup, different efficiency of the detector, etc., and therefore can hardly be generalized. The employed incidence angle of  $10^\circ$  corresponds here to an information depth of  $\sim 5\ \mu\text{m}$  for a ratio  $I/I_0$  of 0.02. The different samples are of identical composition and treatment and were used to evaluate the reproducibility. A statistical evaluation of the raw XRD data yielded a standard deviation of  $\sim 8\%$ . This uncertainty is shown by error bars in **Fig. 4a** for sample number 9 and in **Fig. 4b** for sample number 3. Similarly sized error bars would be true for other samples as well.

In **Fig. 4b** we have superimposed a shaded area, representing the results from the moist experiments. The darker color is for the narrow region covering most data; the lighter area covers all data including outliers.



**Fig. 4.** Development of the monoclinic fraction in samples stored at  $37^\circ\text{C}$  over a period of  $\sim 4$  years. All samples are of identical treatment (as sintered) and are stored humid (a) and dry (b). Fitting lines used a logarithmic approximation. Gray shaded areas in (b) indicate the position of data points from (a) for ease of comparison. The darker area covers most data of the humid stored samples, the lighter area covers the additional outliers.

From **Fig. 4a** it is clear that the moist treatment results in a fairly well reproducible behavior of our material. All data points can be assigned to follow a logarithmic fit, hence reflecting a simple power law. It is important to notice the obvious incubation time, which can be determined by the uniform translation along the time axis. **Fig. 4b** shows that dry exposure gives, unexpectedly, similar behavior: each individual sample may also be assigned to follow a logarithmic fit (some representative logarithmic fits are shown). All fits have a coefficient of determination  $R^2$  higher than 0.94. However, there is a fairly large spread, which may be



**Fig. 5.** SEM images of FIB cross-sections of dry (a) and humid (b) stored samples after 1321 and 1550 days of exposure at 37 °C, respectively. Differences in the microstructure and a sharp boundary between the heterogeneous transformed regions with its martensitic structure and the homogeneous unaffected region are clearly visible. Note that the real layer thickness has to be re-calculated due to the 45° cut and cannot be read directly from this figure.

attributed to an even larger parallel translation along the exposure time axis (i.e. incubation time). This will be discussed below.

The shape of simple logarithmic fit functions for quantified data of samples aged at human body temperature (37 °C) and hydrothermally (134 °C) indicates linear growth kinetics at human body temperatures. To test this hypothesis, we have manufactured similar FIB sections from such samples. The samples were exposed to dry (Fig. 5a) and humid (Fig. 5b) conditions for 1321 and 1550 days, respectively. These samples were chosen, because they showed the highest monoclinic amounts for each condition at the time of the cut. This guaranteed a large layer size and therefore a more precise measurement. The most recent data (after 1309 days in dry, after 1532 in moist atmosphere) of monoclinic phase calculated from surface XRD for these samples was 29% and 36%, respectively.

Fig. 5 shows that indeed a layer type structure is evident for all the samples following 37 °C storage. The martensitic structure, which is typically for the transformation into the monoclinic phase as described in numerous works (e.g. Refs. [40–46]), becomes visible at low excitation voltages in the SEM.

Some grains within the transformed layer do not possess twin lamellae, indicating an incomplete transformation corresponding to the maximum transformable amount of 70% monoclinic structure, as determined by XRD. There are a number of possible reasons why an amount of tetragonal grains is left in the layer. However, the residual grains are not particularly small and have been positively identified as tetragonal and not cubic with all methods used in this work and thus we assume residual internal compressive stresses from the transformation to be the most likely reason [21]. The true mean thicknesses of the layer in Fig. 5 have to be calculated. The visible apparent thickness on the SEM images is, due to the 45° angle cut by the FIB, systematically enlarged. It is 1.1 μm (dry, Fig. 5a) and 1.3 μm (humid, Fig. 5b).

An important observation from Fig. 5 is the mediocre sharpness of the boundary to the unaffected interior. Visually, Fig. 5 suggests that tetragonal grains either become transformed or remain tetragonal; there is no good evidence for a partial transformation of grains. A grain-to-grain type of layer growth results in a sharp boundary at the grain size level. Because of the presence of untransformed zirconia within the transformed layer it may appear in individual spots that an even larger variation in layer thickness occurs. Taking all this into account, image analysis showed a range of 25–35% of residual tetragonal grains. However, the optical impression is always subjective and needs to be verified.

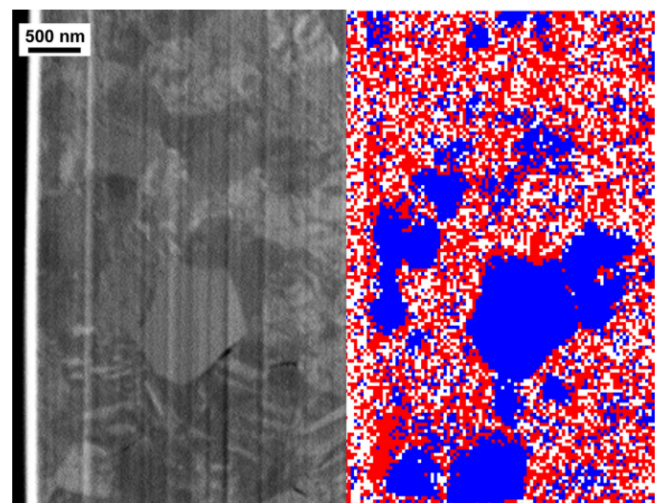
We determined the visual interpretation of lamellae bearing grains to be monoclinic and those without to be tetragonal by EBSD. A section from a dry sample stored for 1 year at 134 °C was cut by FIB and investigated by SEM and EBSD (Fig. 6). This long-time aging

guaranteed a deep transformation and consequently a good overview of a large transformed area with many martensitic monoclinic grains and remaining homogeneous-looking tetragonal grains. Phase identification by EBSD matches the optical impression.

However, the result of EBSD analysis shows many white “no solution” points within the transformed area, where the software wasn’t able to identify the structure. This is due to the small lamellae, which have the dimensions of one grain size in one direction, but only some tens of nanometers in the other. The highest resolution for the spot size was ~30 nm. Consequently, most of the acquired measurements were a mixture of two lamellae, which were not distinguishable by the software. However, this area with “no solution” points and the monoclinic structure additionally shows that the microstructure is changed strongly towards nanocrystalline crystallite sizes. Only unaffected remaining tetragonal grains can be identified without such features.

#### 4. Discussion

The results show that even at temperatures as low as 37 °C, zirconia undergoes an extensive transformation that linearly progresses into the bulk from the outer surfaces. In hydrothermally



**Fig. 6.** SEM image (left) and the right result for phase identification of one region of an aged sample stored dry at 134 °C for ~1 year. The monoclinic phase is displayed in red; tetragonal zirconia is shown in blue. “No solution” points are shown in white. The large grain appearing homogeneous on the SEM image is identified as tetragonal phase by EBSD. Grooves visible on the SEM image are cutting artifacts (curtaining).

aged samples (at 134 °C) the almost immediate onset of transformation was interpreted to indicate that it was not preceded by an incubation time. However, our new low temperature data obtained with samples stored at 37 °C under moist and dry conditions clearly show that transformation sets in time-delayed. Hence, the conjecture of lacking incubation times in hydrothermally altered samples may be challenged on the grounds that our evaluation intervals were simply too long to resolve the presence of an incubation time prior to onset of rapid transformation at 134 °C.

This highlights the significance of our low temperature storage experiments presented here, where low transformation rates allow for clear identification of obvious incubation times in the range of several weeks and to evaluate transformation rates as a function of storage condition. Interestingly, these transformation rates at human body temperature appear to be very similar in both humid and dry stored samples, indicating that they are mainly controlled by temperature conditions.

Conversely, the storage condition does appear to influence the length of the observed incubation time. In samples stored in humid conditions transformation generally sets in earlier than in most dry stored samples, although there are some notable exceptions. These show incubation times very similar to those observed for samples aged in a humid atmosphere, resulting in a fairly large spread with regard to incubation periods for dry stored samples. One possible explanation for this could be provided by differing levels of air humidity during the XRD measurements.

If that were the case it would indicate that the material is highly susceptible to external factors and that only relatively few water molecules may be capable of triggering the onset of transformation. The following progression of transformation obviously does not require a constant, diffusion-controlled supply of water, as this would clearly not conform to the linear transformation rates we observe. Thus, the transformation appears to be a self-sustaining autocatalytic process, as was already indicated [22] and stated by others [47].

Regarding the different paths of the amount of monoclinic zirconia in autoclaved samples at the same temperature of 134 °C, one has to keep in mind that the water vapor pressure is a decisive factor for the velocity of transformation. Only in the autoclave “Systec” the constant pressure of 3 bars was guaranteed. In addition, in the “SANoclav” the cooling rate after aging was slow. This potentially caused condensation effects on the samples which could have inhibited the transformation rate compared to the pure vapor system. In addition to the clear dependency on temperature as lined out above, our data provide therefore an indication that other factors may influence transformation rates as well.

#### 4.1. ISO Standard 13356:2008 and ASTM F 1873-98

In the procedures of ISO Standard 13356:2008 [48] and ASTM F 1873-98 [49], polished and thermally etched material has to be aged in an autoclave for further investigation of phase development. For Y-TZP ceramic implants, the monoclinic amount should not exceed 25% [16] when aged for 5 h at 134 °C in steam at 2 bars. There are no default heating or cooling ramps for this aging. Hence, this aging test is not an appropriate method to compare one result to another made with different autoclaves even with the same material, as our results point in this direction. In addition, without knowledge about the true translation into transformation layer depths and microstructure, which depend on the investigation method and XRD setup, the results from XRD data can vary, although they may appear to give the same information. If surface treatment of the material like polishing or thermal etching shows the same development, this will be investigated in further work. Without a detailed examination of the phase transformation under

realistic conditions, one has to be careful when interpreting the results, because this is an unreliable standard.

#### 4.2. Maximum of monoclinic amount

The maximum transformation of ~70% monoclinic phase in the layer, which can be shown in quantified data from XRD, agrees excellently with the data sets of Paul et al. [50], Binner et al. [51], Cattani-Lorente et al. [21], Dehestani and Adolfsson [26] and Muñoz-Tabares et al. [47] from 3Y-TZP at or near 134 °C. All those sets obtained a clearly defined maximum between 67% and 76%. This shows a reproducible amount of non-transformable grains – regardless of whether they are tetragonal or cubic – independent of the XRD setup used. The maximum amount of monoclinic phase is a material-dependent factor. The recent data of Kosmač and Kocjan [52] cannot be taken as further evidence, because their highest recorded values – which are again in this range 67% to 70% – may or may not reflect a true maximum. A major difference exists relative to the data of the material from Chevalier [2], which were probably also used in the data sets of Gremillard et al. [53] and Deville et al. [54]. Here values above 80% were obtained. One may speculate that microstructural features, content of additives or additional treatment caused a higher – and presumably much faster – transformation layer advance rate. One should note that the measurements are more surface-sensitive with Co  $K_{\alpha}$  than with Cu  $K_{\alpha}$  for detecting thin layers. Due to the shallower information depth, the samples reach the plateau of a saturation, hence the maximum information depth of ~5  $\mu\text{m}$  (for Co  $K_{\alpha}$ , reflective mode, 10° incidence angle), at an earlier time. With a constant transformation speed, the layer reaches the maximum information depth of ~7  $\mu\text{m}$  for Cu  $K_{\alpha}$  with the same setup consequently later.

#### 4.3. XRD vs. layer thickness

To derive estimates for the obtained layer thickness in our samples stored at 37 °C (dry: 29%; humid: 36%) we adopt a simple procedure (Fig. 7): the relation between the layer thickness and the monoclinic phase fraction from the autoclaved samples from Ref. [22] should be valid for the identical XRD setup and condition used here, if the maximum transformation remains at ~70%. Accepting a

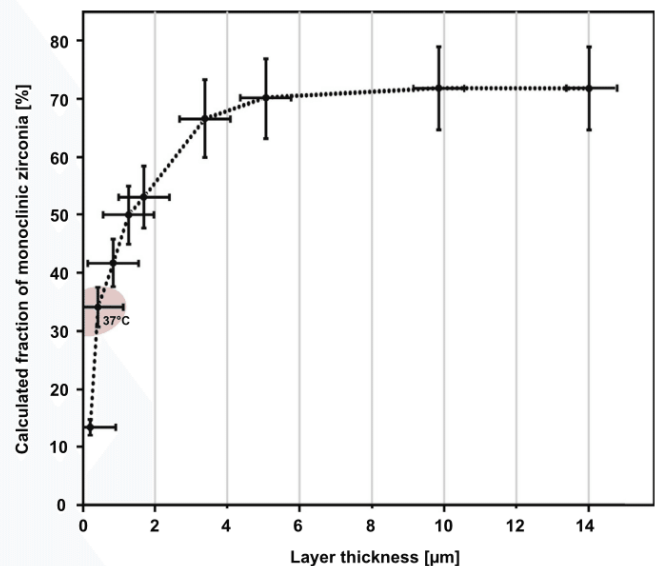


Fig. 7. Translation plot of the calculated monoclinic fraction from XRD and the corresponding layer thickness from extrapolated FIB-section data. Vertical error bars are taken from the calculated error of quantification; horizontal ones represent  $\pm$  one grain size. Highlighted dot is the example estimate (see text).



10% error for the XRD calculation of phase proportions and an uncertainty in layer estimation in the order of the grain size of  $\sim 0.7 \mu\text{m}$ , Fig. 7 gives a rough estimate of the transformed layer between  $0.2 \mu\text{m}$  (= only a small fraction of the surface grains is transformed) and  $1.5 \mu\text{m}$  (an average of two grain thickness) for both storage conditions. A comparison with Fig. 5 shows that this is consistent with our sections, which can only claim a limited statistical certainty.

Such values were obtained on samples aged for more than 3 years. Hence a linear rate would be at  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  per year with an additional, strongly varying time for nucleation under dry conditions.

#### 4.4. Prospects for lifetime prediction

The velocity of the advance of the transformation front alone doesn't yield a lifetime prediction for the component manufactured from our zirconia. However, it can give a crude estimate. To derive such a value one may assume that the whole transformed layer is mechanically weak and cracked. Then it may be considered in its entire thickness a Griffith-type failure source. Assuming further that we have a bending mode of stressing with an associated tensile loading perpendicular to the layer, we can estimate the length necessary to obtain catastrophic failure. In the Griffith equation (Eq. (3)),

$$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_c \cdot \sqrt{\pi}}\right)^2 = a_c \quad (3)$$

we may insert the data for the zirconia as measured by the producing company VITA ( $\sigma_c \approx 900 \text{ MPa}$  and  $K_{Ic} \approx 5.9 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ ) for this "YZ" material. Assuming an edge crack with  $Y = \sqrt{\pi}$  the resulting crack length would be  $a_c = 14 \mu\text{m}$ . This is in line with Borchers et al. [55], who calculated a Griffith surface crack length  $a_c$  of  $11 \mu\text{m}$  for penny shaped cracks in a material with similar mechanical properties. If we take the rate of  $0.5 \mu\text{m}$  per year derived above, these estimates predict a layer thickness corresponding to critical crack lengths after some 20–30 years, which also fits to other earlier estimates (e.g. Refs. [27,53]).

However, this estimate is not really a conservative one. The calculated critical crack length is for a crack perpendicular to the surface and SEM images show that grain boundaries often open parallel to the surface due to the expansion of the transformed grains in near-surface areas, which may allow relaxation in this direction. A connection between these microcracks would easily create long cracks running parallel to the surface. We envisage a fatigue type of crack growth connecting such microcracks in particular for a loading involving shear stress, and in the case for dental material chewing certainly does induce shear stresses.

From the experiments we have hints that it takes a critical depth of transformation front advance before the described microcracks appear. This is rationalized by the fact that a higher internal stress is present, if the layer is thicker, because obstructed expansion with free elongation in the z-direction creates lower stresses than all-sided restraint. This makes chipping a likely effect and this may happen much earlier than catastrophic failure. Further experiments are therefore needed to evaluate crack development in the transformed layer. From other studies we can expect that with a critical crack length, in the case of zirconia with a defined layer thickness, the material undergoes catastrophic failure. An extreme scenario is shown in the experiments of Binner et al. [51], where their material disintegrated after only 1 h at  $245 \text{ }^\circ\text{C}$  and 7 bars of pressure. This can be explained by an even faster layer growth until the critical maximum occurs.

- Furthermore, we do not know the influence of mechanical stress on the growth rate of the transformation layers and cracks, both for externally applied stresses and residual

stress from machining. Both types of situations are present in actual human body application environments, where the previously machined or coated material is exposed to chewing (dental implants) or joint moving (prostheses).

- Consequently, the material likely shows a different behavior under in vivo conditions. We know from a number of older in vivo studies of zirconia that significant losses in strength were observed [56,57], which point in this direction. In addition, although developments have successfully progressed to retard low-temperature degradation by alumina additions, grain size reduction and other measures, further investigations of the problems named above are mandatory.

## 5. Conclusions

Our experiments show the existence of low-temperature degradation in 3Y-TZP even at body temperature and very low partial pressures of water. Similar to autoclaving at  $134 \text{ }^\circ\text{C}$ , a layer of transformed material is present after aging at  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , which has a boundary to unaffected material with sharpness in the range of  $\pm$ one grain size.

The rate constant for the growth of this layer is in the order of  $0.5 \mu\text{m}$  per year. This rate is fairly well defined at moist conditions and starts once the moisture is applied. At low partial pressures of water (1 Pa) we see similar rates but a range of times until the degradation process starts. This delay varied between zero and 7 months.

In our experiments a treatment of only a few hours at  $134 \text{ }^\circ\text{C}$  causes a layer thickness equivalent to 4 years of storage at body temperature conditions. This casts doubt on the often-heard assumption that  $\sim 8 \text{ h}$  of steam sterilization at  $134 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponds to 40 years in vivo at  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  [27] and that this treatment is a reliable basis for standards. The group of Binner [50,51] could show that after 2 weeks of hydrothermal storage at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  and 4 bars their 3 mol.% yttria-doped zirconia disintegrated completely. This is an additional hint for a continuous transformation of the material.

However, a crude estimate of a likely catastrophic failure of the material under a tension close to its room temperature strength level suggests tens of years of service. Considering the much milder application stresses the survival of most implants even after many years is not an accident. But this estimate may not be a conservative one, because the microcrack opening observed in degraded layers is probably susceptible to early fatigue related chipping under shear loading. Material development to further retard low-temperature degradation is thus advisable.

With our new findings we hope to have opened a path towards lifetime prediction in zirconia under application conditions. To achieve this goal true statistical mechanical property studies are needed, but also those to clarify the relation between low-temperature degradation and applied stresses, residual stresses and loading type. For conditions without 100% relative humidity further complications from nucleation periods await exploration.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support by the German Research Association DFG under contract Ni-299/23-1. A special thanks goes to VITA Zahnfabrik Rauter GmbH & Co. KG, namely Mr Tholey and Mr Gödiker, for discussions, supplying the material used and the support in this study. We'd like to thank Mr. Qu and Prof. Strunk (Institute for Materials Science, University Stuttgart) for EBSD measurements, as well as Mr. Dreher, Mr. Kern and Mrs. Warres at the NMI Reutlingen as well as Mrs. Eder for sample preparation with FIB and investigation with SEM. We want to thank Prof. Michael Swain from the University of Sydney, Australia, for fruitful discussions. Thanks to the anonymous reviewers who helped us to improve this manuscript.

## Appendix A

Table of XRD-quantified data from samples stored at 37 °C with sample number, aging time in hours under humid (left) or dry (right) conditions and the Volume fraction of monoclinic zirconia in % using the formula of Toraya et al. [39].

37 °C humid			37 °C dry			37 °C dry		
No.	t (h)	x mono (Vol.%)	No.	t (h)	x mono (Vol.%)	No.	t (h)	x mono (Vol.-%)
9	1008	0.0	1	2448	0.9	9	3744	4.5
9	1416	1.2	1	3120	2.2	9	9744	21.2
9	1872	0.0	1	3120	1.9	9	12624	23.5
9	1872	0.6	1	3120	0.8	9	21096	28.5
9	2880	5.4	1	3120	0.8	10	6096	1.5
9	2880	7.5	1	4104	2.8	10	12096	18.6
9	3840	11.1	1	6024	6.1	10	14976	23.8
9	3840	8.3	1	9144	9.0	10	23448	28.8
9	5760	17.9	1	12696	11.2	11	6096	5.8
9	9048	21.8	1	16752	17.5	11	12096	19.5
9	12432	23.9	1	22752	26.1	11	14976	23.6
9	16512	25.5	1	25632	26.4	11	23448	27.9
9	22488	30.3	1	34176	30.1	12	2328	0.0
9	25368	33.1	2	14952	16.8	12	5208	0.0
9	33912	36.3	2	20832	27.0	12	8328	1.0
9	36768	36.5	2	23712	27.1	12	11928	5.6
12	2880	6.3	2	32184	31.9	12	15984	8.7
12	2880	8.6	3	3144	1.4	12	21984	23.0
12	5760	15.3	3	6024	2.3	12	24864	26.9
12	9048	22.8	3	9144	5.5	12	33336	30.6
12	12432	24.2	3	12696	9.4			
12	16680	27.4	3	16752	11.9			
17	2736	4.9	3	22752	24.9			
17	2736	10.1	3	25632	26.2			
17	5616	16.5	3	29136	29.1			
17	12288	24.1	3	31416	29.2			
17	16536	24.8	4	14952	14.9			
17	22344	30.4	4	20832	26.2			
17	25224	33.3	4	23712	27.3			
17	33816	36.4	4	32184	32.6			
17	36624	37.8	5	3144	0.7			
18	2736	6.9	5	6024	1.9			
18	2736	8.0	5	9144	6.1			
18	5616	16.1	5	12528	6.6			
18	8904	21.5	5	16584	14.6			
18	12288	23.1	5	22584	25.0			
18	16536	25.4	5	25464	27.4			
18	22344	31.1	5	33936	30.7			
18	25224	33.3	6	1224	0.0			
18	33768	36.0	6	4104	2.3			
18	36624	36.6	6	7224	7.1			
25	6120	18.7	6	14952	16.5			
25	12096	27.6	6	20832	27.6			
25	14976	29.9	6	23712	28.9			
25	18480	31.4	6	32184	31.6			
25	23568	35.3	7	7224	1.8			
25	26376	35.8	7	10776	12.0			
34	6000	13.1	7	20832	25.1			
34	8880	18.4	7	23712	27.6			
34	17472	28.4	7	32184	31.6			
34	20280	33.1	8	3744	5.4			
35	17520	28.1	8	9744	20.8			
35	20280	29.3	8	12624	24.4			
35	9432	25.4	8	21096	28.4			

## Appendix B. Figures with essential color discrimination

Certain figures in this article, particularly Figs. 1, 2, 4, and 7, are difficult to interpret in black and white. The full color images can be found in the on-line version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.09.033>.

## References

- [1] Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258(5537):703–4.
- [2] Chevalier J. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc* 1999;82(8):2150–4.
- [3] Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res* 2007;37(1):1–32.
- [4] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics* 1981;3–4:489–93.
- [5] Lilley E. Review of low temperature degradation in Y-TZPs. In: Tressler RE, McNallan M, editors. *Corrosion and corrosive degradation of ceramics*. Westerville, OH: American Ceramic Society; 1990. p. 387–407.
- [6] Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 1995;15(6):485–502.
- [7] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1–25.
- [8] Sato T, Ohtaki S, Shimada M. Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air. *J Mater Sci* 1985;20(4):1466–70.
- [9] Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. Degradation during aging of transformation-toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  materials at 250 °C. *J Am Ceram Soc* 1986;69(3):237–40.
- [10] Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Smiya S. Role of  $H_2O$  on the degradation process of Y-TZP. *J Mater Sci Lett* 1987;6(4):465–7.
- [11] Hernandez MT, Jurado JR, Duran P, Fierro JLG. Subeutectoid degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and ceria-doped yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramics. *J Am Ceram Soc* 1991;74(6):1254–8 [PubMed PMID: ISI:A1991FQ92800009].
- [12] Li J-F, Watanabe R. Phase Transformation in  $Y_2O_3$ -partially-stabilized  $ZrO_2$  polycrystals of various grain sizes during low-temperature aging in water. *J Am Ceram Soc* 1998;81(10):2687–91.
- [13] Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chem Mater* 2004;16:3988–94.
- [14] Guo X. Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal zirconia. *J Mater Sci* 2001;36(15):3737–44.
- [15] Guo X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. *J Phys Chem Solids* 1999;60(4):539–46.
- [16] Lugh V, Sergio V. Low temperature degradation – aging – of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater* 2010;26(8):807–20.
- [17] Affatato S, Goldoni M, Cacciari GL, Toni A. Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 3. Effect of the  $ZrO_2$  fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long-term in vitro wear study. *Biomaterials* 2001;22:717–23.
- [18] Affatato S, Testoni M, Cacciari GL, Toni A. Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 1. Effect of the  $ZrO_2$  fraction on the wear of ceramic on polyethylene joints. *Biomaterials* 1999;20:971–5.
- [19] Affatato S, Testoni M, Cacciari GL, Toni A. Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 2. Effect of the  $ZrO_2$  fraction on the wear of ceramic on ceramic joints. *Biomaterials* 1999;20:1925–9.
- [20] Piconi C et al. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials* 1998;19:1489–94.
- [21] Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater* 2011;7(2):858–65.
- [22] Keuper M, Eder K, Berthold C, Nickel KG. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. *Acta Biomater* 2013;9(1):4826–35.
- [23] Gaillard Y, Jimenez-Piqué E, Soldera F, Mücklich F, Anglada M. Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. *Acta Mater* 2008;56:4206–16.
- [24] Soldera F, Gaillard Y, Gomila M, Muecklich F. FIB-tomography of nanoindentation cracks in zirconia polycrystals. *Microsc Microanal* 2007;13(S02):1510–1.
- [25] Sanon C, Chevalier J, Douillard T, Kohal RJ, Coelho PG, Hjerpe J, et al. Low temperature degradation and reliability of one-piece ceramic oral implants with a porous surface. *Dent Mater* 2013;29(4):389–97.
- [26] Dehestani M, Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites. *Int J Appl Ceram Technol* 2013;10(1):129–41.
- [27] Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. *J Eur Ceram Soc* 2009;29(7):1245–55.
- [28] Nickel KG, Keuper M, Berthold C. The long-time low-temperature degradation (“LTD”) kinetics in 3Y-TZP bioceramics. *Key Eng Mater* 2013;529:589–94.
- [29] Berthold C, Bjeoumikhov A, Brügemann L. Fast XRD<sup>2</sup> microdiffraction with focusing X-ray microlenses. *Part Part Syst Char* 2009;26:107–11.
- [30] Humbert M et al. Identification and orientation determination of parent cubic domains from electron backscattered diffraction maps of monoclinic pure zirconia. *Scripta Mater* 2010;63(4):411–4.
- [31] Patapy C, Huger M, Guinebretière R, Gey N, Humbert M, Hazotte A, et al. Solidification structure in pure zirconia liquid molten phase. *J Eur Ceram Soc* 2013;33(2):259–68.
- [32] Martin S, Berek H, Aneziris CG, Martin U, Rafaja D. Pitfalls of local and quantitative phase analysis in partially stabilized zirconia. *J Appl Crystallogr* 2012;45(6).
- [33] Pee J-H, Tada M, Hayakawa M. Crystallographic study of the isothermal and athermal martensites of yttria-doped zirconia. *Mater Sci Eng A* 2006;438–440:379.
- [34] Lide D. *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, FL: CRC Press; 1993.
- [35] Spieß L, Robert S, Herfried B, Gerd T. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden: Teubner; 2005.
- [36] Smith DK, Newkirk HW. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $ZrO_2$ . *Acta Crystallogr* 1965;18:983–91.
- [37] Wang D-N, Guo Y-Q, Liang K-M, Tao K. Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Sci China Ser A Math Phys Astron* 1999;42:80.
- [38] Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972;55(6):303–5.
- [39] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal  $ZrO_2$  system by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc* 1984;67(6):C-119–21.
- [40] Behrens G, Dransmann GW, Heuer AH. On the isothermal martensitic transformation in 3Y-TZP. *J Am Ceram Soc* 1993;76(4):1025–30.
- [41] Deville S, Guéniñ G, Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia: nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief. *Acta Mater* 2004;52:5697–707.
- [42] Heuer AH, Ruhle M, Marshall DB. On the Thermoelastic martensitic transformation in tetragonal zirconia. *J Am Ceram Soc* 1990;73(4):1084–93.
- [43] Kelly PM, Francis Rose LR. The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening. *Prog Mater Sci* 2002;47(5):463–557.
- [44] Kelly PM, Wauchope CJ. The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia. *Key Eng Mater* 1998;153–154(1):97–124 [in English].
- [45] Schmauder S, Schubert H. Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation. *J Am Ceram Soc* 1986;69(7):534–40.
- [46] Subbarao E, Maiti H, Srivastava K. Martensitic transformation in zirconia. *Phys Status Solidi A* 1974;21(1):9–40.
- [47] Muñoz-Tabares J, Jiménez-Piqué E, Anglada M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Mater* 2011;59(2):473–84.
- [48] ISO 13356:2008. *Implants for surgery ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)*.
- [49] ASTM F 1873-98. *Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide polycrystal (Y-TZP) for surgical implant applications; 2007*.
- [50] Paul A, Vaidhyanathan B, Binner JGP. Hydrothermal aging behavior of nanocrystalline Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc* 2011;94(7):2146–52.
- [51] Binner J, Vaidhyanathan B, Paul A, Annaporani K, Raghupathy B. Compositional effects in nanostructured yttria partially stabilized zirconia. *Int J Appl Ceram Technol* 2011;8(4):766–82.
- [52] Kosmač T, Kocjan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2012;32:2613–22.
- [53] Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2004;24(13):3483–9.
- [54] Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005;72(2):239–45.
- [55] Borchers L et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater* 2010;6(12):4547–52.
- [56] Kenner G, Pasco W, Frakes J, Brown S. Mechanical properties of calcia stabilized zirconia following in vivo and in vitro aging. *J Biomed Mater Res* 1975;9(4):63–6.
- [57] Drummond JL. In vitro aging of yttria-stabilized zirconia. *J Am Ceram Soc* 1989;72(4):675–6.