

STEREOMETRIČNA ANALIZA NANOMETRSKIH BEMITNIH PREVLEK

Milan Ambrožič¹, Andraž Kocjan², Tomaž Kosmač²

STROKOVNI ČLANEK

¹Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Univerza v Mariboru, 2000 Maribor

²Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Preučevali smo morfološke lastnosti precipitiranih nanometrskih bemitnih prevlek na polirani površini aluminijevega oksida, nastalih s hidrolizo prahu aluminijevega nitrída (AlN) pri povišanih temperaturah. Izvedli smo teste hidrolize 3-odstotnih (masni delež) suspenzij AlN-prahu v temperaturnem območju 50–90 °C, da bi ocenili čas, potreben za sintezo prevlek na keramični površini. Te prevleke so bile sestavljene iz prepletenih lamel bemita, bolj ali manj pravokotnih na keramično površino, katerih velikost in ploščinska gostota sta zelo odvisni od temperature. Namen te raziskave je bila kvantitativna ocena nukleacije in rasti lamel. Na osnovi slik elektronskega mikroskopa smo uporabili tradicionalno stereometrično analizo prevlek in izračunali ustrezne geometrijske parametre lamel. Kljub temperaturni odvisnosti velikosti in ploščinske gostote lamel je bila specifična prostornina prevlek (izražena kot njihova efektivna debelina) podobna za vse temperature.

Ključne besede: stereometrična analiza, bemitna prevleka, hidroliza aluminijevega nitrída

Stereometric analysis of nanostructured boehmite coatings

ABSTRACT

We studied morphological properties of precipitated nanostructured boehmite coatings on a polished alumina surface by exploiting aluminum nitride (AlN) powder hydrolysis at elevated temperatures. The hydrolysis tests of the mass fraction of AlN powder suspension 3 % in the temperature range 50–90 °C were performed in order to estimate the time needed for the synthesis of the coatings on the ceramic surfaces. The coatings consisted of interlocked boehmite lamellas, positioned more or less perpendicularly to the ceramic surface, and they exhibited a strong temperature-dependent size and surface density. The aim of this research was the quantitative assessment of the lamellas' nucleation and growth. Based on the electron microscopy micrographs, the traditional stereometric analysis of the as-prepared coatings was performed, in order to estimate the relevant geometric parameters of lamellas. In spite of the temperature-dependent lamellas' size and surface density, the specific volume of the coatings (expressed as their effective thickness) was similar for all synthesis temperatures.

Keywords: stereometric analysis, boehmite coating, hydrolysis of aluminum nitride

1 UVOD

Hidroliza prahu aluminijevega nitrída (AlN) v stiku z vodo je že dolgo znan pojav in v začetku dvajsetega stoletja, pred odkritjem Haber-Boschovega postopka, so jo izkoriščali za pridobivanje amonijaka. V zadnjem času pa uporabljajo AlN tudi kot reaktant za izdelavo goste ali pa porozne keramike na osnovi postopka HAS (angl. *hydrolysis-assisted solidification*). Pri tem postopku poteka pri povišani temperaturi hidroliza in strjevanje vodne suspenzije keramičnega

prahu v neprepustnem kalupu, na primer pri pripravi cirkonijevega ali aluminijevega oksida [1–5].

Če potopimo keramično ploščico v vodno suspenzijo AlN, lahko pride do heterogene precipitacije bemitne strukture na njeni površini [6]. Bemitno plast sestavljajo značilni lamelarni delci, ki so pravokotni na površino in med seboj zelo prepleteni [7, 8]. Zaradi takšne kompleksne geometrije je za oceno raznih parametrov delcev, kot so njihova površinska gostota, oblika in velikost, zelo težko uporabljati standardne tehnike, npr. mikroskopijo na atomsko silo, optično in kontaktno profilometrijo. Namesto tega si lahko pomagamo s stereometrično analizo, multidisciplinarno tehniko za kvantitativno oceno tridimenzionalne (3D) kompleksne strukture na osnovi slik dvodimenzionalnih (2D) prereзов, dobljenih z optično ali elektronsko mikroskopijo [8, 9]. V primeru bemitnih prevlek uporabimo npr. slike vrstične elektronske mikroskopije (SEM) pri primerni povečavi, tako da so podrobnosti dovolj velike, hkrati pa je na sliki dovolj bemitnih lamel za statistično obdelavo.

V raziskavi smo izvedli hidrolizne poskuse s 3-odstotnimi (masni delež) praškovnimi suspenzijami aluminijevega nitrída (AlN) v temperaturnem območju 50–90 °C. Med drugim smo izmerili temperaturni porast suspenzij (eksotermna reakcija!), da bi ocenili čas, potreben za nastanek bemitnih prevlek na poliranih površinah v suspenzijo potopljene korundne keramike (Al₂O₃). Opravili smo stereometrično analizo SEM-slik teh prevlek in ocenili ploščinsko gostoto lamel ter njihovo širino, višino in debelino, potem pa izračunali še efektivno debelino prevlek, to je njihovo prostornino na enoto površine podlage, specifično površino in parameter povečanja površine (S_{dr}); njihove definicije so podane v tretjem poglavju.

2 PRIPRAVA MATERIALOV IN OPAZOVANJE LAMEL

Korundne keramične podlage v obliki okroglih ploščic (premer $\Phi = 15,5$ mm, debelina $h = 2$ mm) smo pripravili iz komercialnih prahov Ceralox alumina APA 0.5 (Sasol, ZDA) s sintranjem pri temperaturi 1550 °C štiri ure v zraku. Eno stran ploščic smo brusili in polirali, neposredno pred hidrolizo pa smo ploščice po vrsti očistili z acetonom, etanolom in z deionizirano vodo v ultrazvočni kopeli.

Potem smo ploščice potopili v deionizirano vodo pri različnih temperaturah: 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C

in 90 °C. Nato smo – 30 s po potopitvi ploščic – dodali vodi prah aluminijevega nitrida (AlN, H. C. Starck, Berlin), tako da smo dobili 3-odstotno (masni delež) AlN-suspenzijo. Po določenem času (gl. spodaj o določitvi primerne časa v odvisnosti od izbrane temperature) smo vzeli ploščice iz suspenzije, jih očistili z deionizirano vodo, posušili in shranili.

Vzorci smo opazovali z SEM-mikroskopom na poljsko emisijo (Supra 35LV; Carl Zeiss, Oberkochen, Nemčija) pri delovni napetosti 1 kV in 300 000-kratni povečavi. Za ugotavljanje višine bemitnih lamel smo vzorce nagnili za 30°. S teh slik smo lahko ugotovili višino in širino lamel ter seveda njihovo število na enoto plosčine podlage. Za meritev debelin lamel, ki so bile veliko manjše od drugih dimenzij, pa smo morali uporabiti presevalni elektronski mikroskop (TEM; JEM-2100, JEOL, Tokyo) pri delovni napetosti 200 kV.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3.1 Segrevanje suspenzij pri hidrolizi AlN-prahu

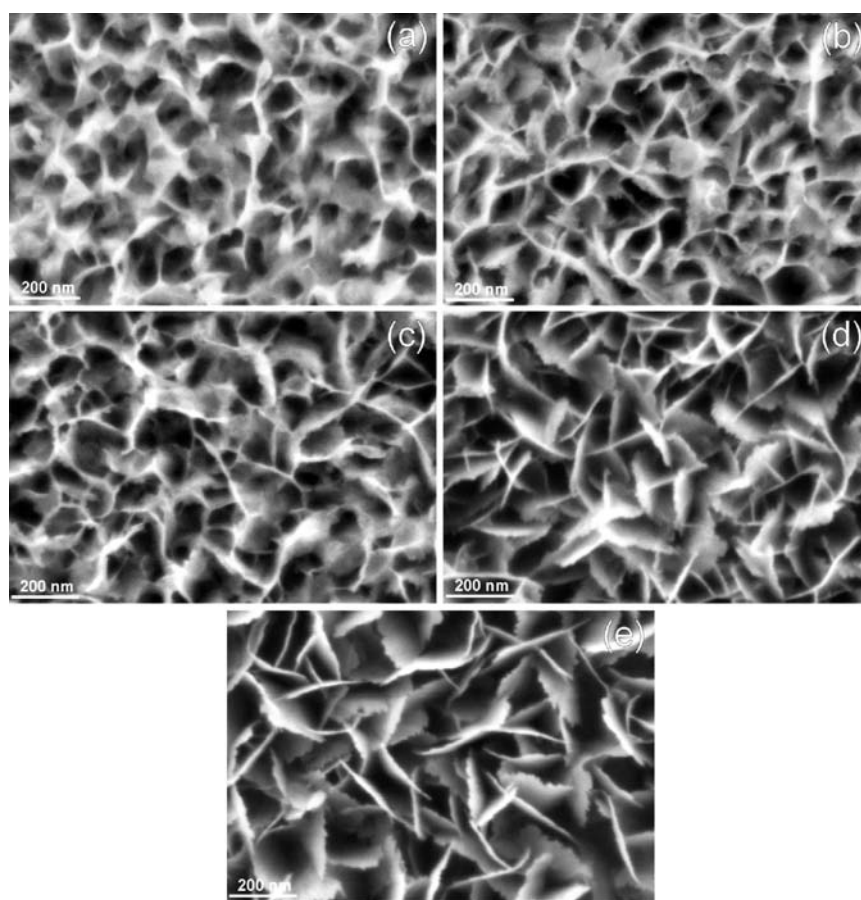
Glede na eksotermno naravo hidrolize AlN smo opazovali naraščanje temperature suspenzij s časom za različne začetne temperature. Največje spremembe

temperatur ΔT za suspenzije z začetnimi temperaturami 50 °C, 60 °C in 70 °C so bile po vrsti 17,8 °C, 16,6 °C in 17,2 °C, medtem ko sta suspenziji z začetnima temperaturama 80 °C in 90 °C zaradi sproščene toplote zavreli. Z višjo začetno temperaturo je temperatura suspenzij tudi hitreje naraščala s časom do doseženega maksimuma, nato pa je temperatura spet padla.

Izmerili smo čase t_M za doseganja maksimuma temperature: 50 min, 27 min in 12,5 min za začetne temperature 50 °C, 60 °C in 70 °C. Za temperaturi 80 °C in 90 °C pa smo lahko naredili le grobo oceno časov: 8,5 min in 5 min. Pozneje smo z analizo faz ugotovili, da omenjenim časom t_M ustreza 90 % reagiranega AlN in konec hitre rasti bemitnih plasti. V nadaljnjih poskusih smo uporabili te izmerjene/ocenjene čase za hidrolizo in potem vzorce takoj vzeli iz suspenzije.

3.2 Opazovanje bemitnih prevlek

SEM-slike za različne začetne temperature suspenzij prikazuje **slika 1**. Lamelle povsem prekrivajo Al₂O₃-podlago, so pravokotne nanjo in med seboj prepletene. S slik je razvidno, da dobimo pri višjih



Slika 1: SEM-slike nanometrskih bemitnih prevlek na Al₂O₃-podlagi pri začetnih temperaturah suspenzij: 50 °C (a), 60 °C (b), 70 °C (c), 80 °C (d) in 90 °C (e)

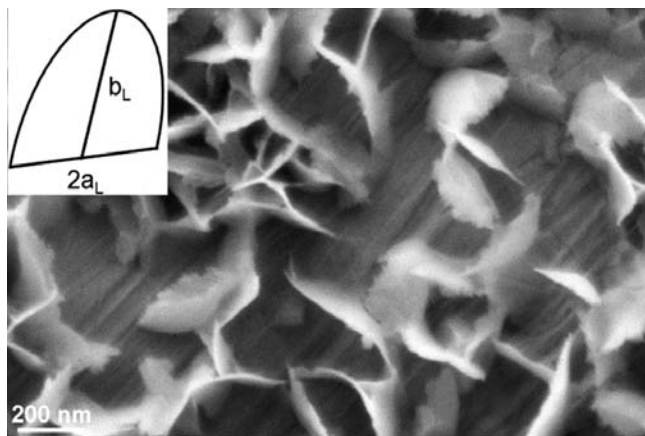
temperaturah manj lamel, a so večje. Zato se pojavi vprašanje, ali je njihova skupna prostornina morda v vseh primerih podobna.

3.3 Stereometrična analiza

Na osnovi SEM-slik smo izvedli stereometrično analizo bemitnih lamel. Najprej smo večkrat prešteli in povprečili število lamel, ki sekajo poljubno izbrano ravno črto na sliki, potem smo iz tega podatka in povečave izračunali število lamel na ploščinsko enoto podlage (N/S , **tabela 1**). Ploščinska gostota N/S je bila približno padajoča linearna funkcija temperature: v območju od 50 °C do 90 °C se je zmanjšala trikrat. Lamelle, prikazane na **sliki 1**, ki so nastale v omenjenih razmerah, so bile pregoste in preveč prepletene, da bi se dalo razbrati razsežnosti ene same lamelle.

Zato smo dodatno sintetizirali prevleke pri spremenjenih pogojih: namesto 3-odstotne suspenzije smo uporabili 0,1-odstotno. Količina AlN v suspenziji je bila v tem primeru dovolj majhna, da površina Al_2O_3 ni bila v celoti prekrita z bemitno prevleko in je bilo lažje opazovati geometrijo posameznih lamel (**slika 2**). Lamelo lahko aproksimiramo kot poleiptično tanko ploščico z dimenzijami $2a_L$ (širina ali dvojna eliptična vodoravna polos), b_L (višina ali navpična eliptična polos) in d_L (debelina) [9].

Na slikah smo lahko neposredno izmerili povprečno širino lamel $2a_L$, za kar smo vzeli povprečje širin desetih lamel. Da bi lahko izmerili višino b_L , je bilo treba podlage v SEM-mikroskopu nagniti za kot 30°, ker so lamelle pravokotne na podlago in iz »tlorisa« pač ne moremo razbrati višin. Izmerjene vrednosti $2a_L$ in b_L so v **tabeli 1**. Že iz SEM-slik je razvidno, da je tretji parameter lamel, debelina d_L , velikostnega reda nekaj nanometrov. Za njegovo natančnejšo meritev smo uporabili TEM na vzorcu desetih lamel in ugotovili: $d_L = (3,3 \pm 0,5)$ nm, ne glede na začetno temperaturo suspenzije. (Zaradi



Slika 2: SEM-slike nanometrskih bemitnih prevlek na Al_2O_3 podlagi; 0,1-odstotna AlN-suspenzija, 90 °C

dokaj velike nenatančnosti smo potem v nadaljnjih računih uporabili zaokroženo vrednost 3 nm.) Opazili smo, da so tudi posamezna kristalna zrna, iz katerih so narejene polikristalne lamelle, vedno približno enake velikosti, okrog 6 nm, ne glede na začetno temperaturo suspenzij. Splošno je znano, da imajo monokristali bemita lamelarno strukturo, ker med kristalizacijo rastejo samo v dveh smereh; zato ni čudno, da so tudi njihovi agregati v prevlekah lamelarni delci.

Z opisanimi parametri lahko izračunamo efektivno debelino bemitnih prevlek, to je njihovo prostornino V_B na ploščinsko enoto podlage:

$$h_{\text{ef}} = \frac{V_B}{S} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{S} \cdot \pi \cdot a_L b_L d_L \quad (1)$$

Rezultati računa so prikazani v **tabeli 1** in ugotavljamo, da so efektivne debeline plasti v vseh primerih podobne, okrog 8 nm.

Podobno izračunamo tudi specifično površino prevlek, to je površino S_B vseh polelips na enoto njihove mase m_B :

$$S_{\text{spec}} = \frac{S_B}{m_B} = \frac{2}{\rho d_L} \quad (2)$$

kjer je gostota bemita $\rho = 3,03 \text{ g/cm}^3$. Enačba (2) je preprostejša kot (1) zato, ker se parametra a_L in b_L , ki se pojavljata tako pri izračunu površine kot mase, krajšata. S podatkom $d_L \approx 3 \text{ nm}$ dobimo $S_{\text{spec}} = 222 \text{ m}^2/\text{g}$. Zanimarili smo del površine, ki jo dobimo na ukrivljenem obodu poleiptične lamelle, ker je debelina majhna.

Nazadnje izračunamo parameter povečanja površine (S_{dr}), to je površino S_B vseh polelips na ploščinsko enoto podlage:

$$S_{\text{dr}} = \frac{S_B}{S} = \frac{N}{S} \cdot \pi \cdot a_L b_L \quad (3)$$

Rezultati meritev in izračunov so prikazani v **tabeli 1**.

Tabela 1: Parametri bemitnih prevlek, izmerjeni na osnovi SEM-slik ali izračunani s stereometrično analizo

$T/^\circ\text{C}$	$(N/S)/\mu\text{m}^{-2}$	$2a_L/\text{nm}$	b_L/nm	h_{eff}/nm	$S_{\text{dr}}/\%$
50	158 ± 12	135 ± 18	159 ± 34	8,0	550
60	125 ± 8	159 ± 23	176 ± 19	8,2	637
70	103 ± 4	188 ± 23	196 ± 24	8,9	610
80	72 ± 3	223 ± 23	222 ± 16	8,4	572
90	51 ± 4	259 ± 41	237 ± 16	7,4	505

Visoke vrednosti S_{spec} in S_{dr} prevlek so med glavnimi razlogi za njihovo morebitno uporabnost, npr. v zobozdravstvu, saj povečana površina izboljša adhezijo, npr. med cirkonijevim oksidom ZrO_2 in veznim cementom.

4 SKLEP

S stereometrično analizo bemitnih prevlek na korundni keramiki smo ugotovili, da imajo podobno prostornino na enoto ploščine podlage za različne začetne temperature vhodne suspenzije prahu AlN. Prevleke so sestavljene iz poleiptičnih ploščic, ki jih je pri višjih začetnih temperaturah sicer manj, a so večje. Njihova debelina pa je v vseh primerih približno enaka, okrog 3 nm.

5 LITERATURA

- [1] Aleš Dakskobler, Andraž Kocjan, Tomaž Kosmač, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011), 1374–1379
- [2] Kristoffer Krnel, Andraž Kocjan, Tomaž Kosmač, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009), 2451–2454
- [3] Peter Jevnikar, Kristoffer Krnel, Andraž Kocjan, Nenad Funduk, Tomaž Kosmač, *Dent. Mater.*, 26 (2010), 688–696
- [4] S. C. Zhang, A. Kocjan, F. Lehmann, T. Kosmač, M. Kern, *Eur. J. Oral. Sci.*, 118 (2010), 396–403
- [5] Andraž Kocjan, Aleš Dakskobler, Tomaž Kosmač, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 (2011), 848–853
- [6] J. P. Jolivet, *Metal oxide chemistry and synthesis—from solution to solid state*. Chichester: Wiley 2000
- [7] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J. L. Le Loarer, J. P. Jolivet, C. Froidefond, »Alumina«, *Handbook of Porous Solids*
- [8] M. Kališnik, Temelji stereologije, *Stereologia Yugoslavia* **3** (1982), 1
- [9] Andraž Kocjan, Aleš Dakskobler, Kristoffer Krnel, Tomaž Kosmač, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011), 815–823