



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0010

Pokročilé materiály s eutektickou mikroštruktúrou pre vysokoteplotné a funkčné aplikácie

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Dušan Galusek, DrSc.**

Príjemca

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Centrum pre funkčné a povrchovo funkcionalizovná sklá (FunGlass), Trenčianska Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied - partner projektu

Žilinská univerzita - partner projektu

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Montanauniversität Leoben, Rakúsko

CEITEC VUT Brno, Česká Republika

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

M. Vakhshouri, A. Najafzadehkhoe, A. Talimian, D. Galusek, Metóda prípravy eutektických keramických kompozitov v pseudoternárnom systéme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_3\text{Y}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$, Patentová prihláška č.1000048537, Úrad priemyselného vlastníctva SR, 30. 1. 2024.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. A. Najafzadehkhoe, A. Talimian, J. Sedláček, M. Lisnichuk, P. Hvizdoš, D. Galusek, Translucent yttrium oxide ceramics from low-density green bodies shaped by uniaxial pressing, Journal of the European Ceramic Society, 42 (2022) 4623-4630, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.036>.

2. Mykhailo C., Ubizskii S., Kajan J., Gregor T., Gamazyán G., Marciniak L., On the nature of CT luminescence in $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ single crystal under low photon energy, (2022) Optical Materials, 130, art. no. 112548, Cited 5 times. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112548

3. Prnová A., Valúchová J., Micháľková M., Pecušová B., Parchovianský M., Švančárek P., Hanzel O., Pouchlý V., Galusek D., Pressure assisted sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ glass microspheres: Sintering conditions, grain size, and mechanical properties of sintered ceramics, (2022) Pure and Applied Chemistry, 94 (2), pp. 157 - 167, DOI: 10.1515/pac-2021-0705

4. Putenpurayil Govindan, A. Najafzadehkhoe, A. Talimian, V. Pouchly, M. Micháľková, P. Švančárek, R. Klement, D. Galusek, Sintering of Ce^{3+} -doped yttria nanoparticles prepared by precipitation method, Open Ceramics, 13 (2023), 100315, ISSN 2666-5395, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100315>.

5. Pecušová B., Prnová A., Valúchová J., Parchovianský M., Klement R., Galusek D., Crystallization and photoluminescence properties of Er-doped microspheres with ytterbium-

- aluminium garnet composition, (2023) *Ceramics International*, 49 (9), pp. 14895 - 14903, Cited 0 times. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.08.070
6. Dogrul F., Bednarzig V., Elsayed H., Liverani L., Galusek D., Bernardo E., Boccaccini A.R., Assessment of in-vitro bioactivity, biodegradability and antibacterial activity of polymer-derived 3D printed α -kermanite scaffolds, (2023) *Open Ceramics*, 15, art. no. 100413, Cited 3 times., DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100413
7. Majerová M., Prnová A., Kraxner J., Pecušová B., Plško A., Galusek D., Study of thermal properties and crystallization kinetics of Bi-doped $2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, (2023) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148 (4), pp. 1533 - 1541, Cited 0 times. DOI: 10.1007/s10973-022-11614-y
8. Dogrul F., Nawaz Q., Elsayed H., Liverani L., Galusek D., Bernardo E., Boccaccini A.R., Polymer-derived Biosilicate-C composite foams: In-vitro bioactivity, biocompatibility and antibacterial activity, (2024) *Journal of the European Ceramic Society*, 44 (10), pp. 6124 - 6134, Cited 0 times., DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.006
9. Prnová A., Valúchová J., Parchovianský M., Svancarek, Simko, Rakhmatullin A., Pálková H., Hruška B., Klement R., Galusek D., Structure, thermal properties and crystallization behavior of binary $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses with high alumina content, (2023) *Journal of Materials Research and Technology*, 26, pp. 2333 - 2351, Cited 1 times. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.08.067
10. M. Vakhshouri, A. Najafzadehkhoe, A. Talimian, C-L Pernia, R. Poyato, A. Gallardo-López, F. Gutiérrez-Mora, A. Prnova, D. Galusek, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ composites by single-step powder synthesis and spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 44 (2024) 7180-88, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.004>.
11. Najafzadehkhoe, A. Talimian, V. Girman, R. Sedlák, P. Hvizdoš, K. Maca, D. Galusek, Liquid Phase Sintering of Yttrium Oxide: the Effect of Al_2O_3 and SiO_2 Additives, *Journal of the European Ceramic Society*, 44 (2024), 383-392, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.055>.
12. Micháľková M., Kraxner J., Mahmoud M., Pálková H., Ghadamyari M., Prnová A., Galusek D. THE ORIGINS OF BLOWING OF GLASS MICROSPHERES PRODUCED FROM SOL-GEL PRECURSORS, (2024) *Ceramics - Silikaty*, 68 (1), pp. 174 - 180, Cited 0 times. DOI: 10.13168/cs.2024.0017
13. Padrez Y., Boiko V., Kajan J., Gregor T., Tinkova V., Karpicz R., Chaika M., Temperature dependence of Charge Transfer Luminescence in $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ single crystal, (2024) *Optical Materials: X*, 22, art. no. 100315, Cited 0 times. DOI: 10.1016/j.omx.2024.100315
14. Tinkova V., Kajan J., Damazyán G., Prnová A., Micháľková M., Švančárek P., Gregor T., Hruška B., Galusek D., Preparation of monophasic YAG raw material by multi-stage process, (2024) *Discover Applied Sciences*, 6 (3), art. no. 73, Cited 0 times. DOI: 10.1007/s42452-024-05718-3

Uplatnenie výsledkov projektu

Kompozity s eutektickou mikroštruktúrou sú charakterizované trojrozmernou, súvislou a vzájomne prepojenou (perkolujúcou) sieťou monokryštalických eutektických fáz. Oxidické materiály s eutektickou mikroštruktúrou pripravené v ukončenom projekte sú využiteľné najmä vďaka svojim zaujímavým mechanickým vlastnostiam (tvrdosť, lomová húževnatosť, odolnosť voči vysokoteplotnej deformácii), a vysokej chemickej a tepelnej odolnosti (odolnosť voči oxidácii pri vysokých teplotách) vyplývajúcich z vysokej pevnosti fázových rozhraní, ktoré predurčujú tieto materiály pre vysokoteplotné aplikácie (lopatky plynových turbín, súčiastky motorov lietadiel, kozmických lodí a iné). Okrem týchto materiálov momentálne nemáme k dispozícii iné materiály, ktoré by boli dlhodobo použiteľné v silne oxidačných podmienkach pri teplotách nad 1650°C . Príkladom je keramický eutektický kompozitný materiál $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ s maximálnou pracovnou teplotou $\approx 1650^\circ\text{C}$, čo je podstatne vyššia hodnota, ako pracovná teplota doteraz používaných superzliatin niklu ($1050\text{-}1100^\circ\text{C}$), oxidovej keramiky $\approx 1400^\circ\text{C}$ a nitridovej keramiky 1350°C . Ďalšie použitia eutektických keramických materiálov zahŕňajú optické zariadenia, a sú použiteľné aj ako nový typ fluorescenčných materiálov, nahrádzajúci kombináciu anorganického luminoforu s epoxidovou živcou používanú v tradičných LED diódach. V rámci projektu sa vyvinuli a optimalizovali metódy prípravy takýchto materiálov s využitím tlaku podporeného spekania

amorfných a polykryštallických prekursorov (žiarové lisovanie, spark plasma sintering), ktoré vyžadujú podstatne nižšie teploty a kratšie časy prípravy v porovnaní s doteraz etablovanými metódami prípravy týchto materiálov solidifikáciou z taveniny, so zodpovedajúcimi úsporami energie a redukciou uhlíkovej stopy.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

V projekte sa vyvinuli a optimalizovali metódy prípravy keramických kompozitov v pseudobinárnych a pseudoternárnych systémoch $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ s využitím tlakom podporeného spekania amorfných a polykryštallických prekursorov (žiarové lisovanie, spark plasma sintering - SPS, ktoré vyžadujú podstatne nižšie teploty a kratšie časy prípravy v porovnaní s doteraz etablovanými metódami prípravy týchto materiálov solidifikáciou z taveniny, so zodpovedajúcimi úsporami energie a redukciou uhlíkovej stopy. Metóda SPS umožňuje za presne definovaných podmienok pripraviť celý rad kvalitatívne odlišných mikroštruktúr: vyvinutá metóda rezultovala v podaní príslušnej patentovej prihlášky. U pripravených materiálov sa definovali vzťahy medzi ich chemickým zložením, podmienkami prípravy a ich fyzikálnymi vlastnosťami, pričom sa špeciálna pozornosť venovala mechanickým vlastnostiam pri bežnej teplote (tvrdosť, lomová húževnatosť) a odolnosti voči vysokoteplotnej deformácii (creep) pri teplotách do 1450 °C. Pripravené materiály dosiahli hodnoty Vickersovej tvrdosti na úrovni 17 GPa a lomovej húževnatosti na úrovni 4.5 MPa.m^{1/2}. Vzhľadom na rozpúšťanie iónov yttria v štruktúre ZrO_2 a z neho vyplývajúcej stabilizácie kubickej kryštalografickej modifikácie oxidu zirkoničitého sa však nepotvrdil príspevok transformačného zhúževnatenia ku zvýšeniu lomovej húževnatosti. Odolnosť voči vysokoteplotnej deformácii sa zvýšila prídavkom ZrO_2 . Na stanovenie odolnosti voči vysokoteplotnej deformácii sa optimalizovala metóda penetrácie guľového indentora s využitím termomechanického analyzátoru, ktorá nevyžaduje náročnú prípravu veľkých vzoriek s dobre definovanou geometriou a povrchovou úpravou. V rámci projektu sa tiež pripravili a optimalizovali materiály s eutektickou mikroštruktúrou dopované opticky aktívnymi prvkami vzácnych zemín, najmä Er, Yb, Nb, pričom v poslednom prípade sa na prípravu týchto materiálov na partnerskom pracovisku UNIZA optimalizovala aj metóda priamej solidifikácie z taveniny. U materiálov dopovaných Er sa potvrdila intenzívna luminiscencia v červenej oblasti spektra, ktorej intenzitu bolo možné zvýšiť nábojovou kompenzáciou pomocou prídavku ľtých iónov. U materiálov kodopovaných Li a Er sa dosiahla intenzívna červená, prípadne zelená luminiscencia up-konverziou infračerveného excitačného žiarenia. Pomery intenzít červenej a zelenej luminiscencie bolo možné modifikovať prostredníctvom pomeru a obsahu jednotlivých dopantov. U všetkých pripravených luminiscenčných materiálov sa navrhli mechanizmy zodpovedné za pozorované luminiscenčné charakteristiky.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

In the project, methods for preparing ceramic composites in pseudobinary and pseudoternary systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ were developed and optimized using pressure-assisted sintering of amorphous and polycrystalline precursors (such as hot pressing and spark plasma sintering - SPS), which require significantly lower temperatures and shorter preparation times compared to the established methods of solidification from the melt, leading to corresponding energy savings and a reduction in carbon footprint. The SPS method allows the preparation of a range of qualitatively different microstructures under precisely defined conditions; this developed method has resulted in the submission of a corresponding patent application. Relationships between the chemical composition, preparation conditions, and physical properties of the prepared materials were defined, with special attention given to mechanical properties at room temperature (hardness, fracture toughness) and resistance to high-temperature deformation (creep) at temperatures up to 1450 °C. The prepared materials achieved Vickers hardness values of 17 GPa and fracture toughness values of 4.5 MPa.m^{1/2}. However, due to the dissolution of yttrium ions in the structure of ZrO_2 and the resulting stabilization of the cubic crystallographic modification of zirconia, the contribution of transformation toughening to the increase in fracture toughness was not confirmed. The resistance to high-temperature deformation was improved by the addition of ZrO_2 . A method for determining resistance to high-temperature deformation was

optimized using spherical indenter penetration with the use of a thermomechanical analyzer, which does not require the demanding preparation of large samples with well-defined geometry and surface finishing. The project also involved the preparation and optimization of materials with eutectic microstructures doped with optically active rare earth elements, particularly Er, Yb, and Nb: for the latter, the method of direct solidification from the melt was also optimized at the partner institution UNIZA. For Er-doped materials, intense luminescence was confirmed in the red region of the spectrum, and its intensity could be increased through charge compensation with the addition of lithium ions. In materials co-doped with Li and Er, intense red or green luminescence was achieved via up-conversion of infrared excitation radiation. The ratios of the intensities of red and green luminescence could be modified through the ratio and content of individual dopants. Mechanisms responsible for the observed luminescent characteristics were proposed for all prepared luminescent materials.