

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANO-PULBERII DE ZIRCONĂ STABILIZATĂ CU OXID DE CALCIU, OBȚINUTĂ PRIN METODA SOL - GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIA STABILIZED ZIRCONIA NANO-POWDER, OBTAINED BY SOL - GEL METHOD

RODICA ROGOJAN¹, ECATERINA ANDRONESCU², IRINA ILIESCU¹, ROXANA TRUȘCĂ³,
BOGDAN ȘTEFAN VASILE²

¹Institutul Național de Recuperare Medicină Fizică și Balneoclimatologie, Str. Ion Mihalache Nr. 11, sect. 1, București, România

²Universitatea Politehnică București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, București, România

³Metav, Str. C.A.Rosetti Nr.31, sector 2, București, România

Scopul acestui studiu este obținerea de pulbere de zirconă nanometrică prin metoda sol-gel folosind precursori de natură chimică diferită - anorganici ($ZrCl_4$) și organici ($C_{12}H_{28}O_4Zr$). Gelurile obținute au fost uscate la $100^\circ C$, apoi tratate termic la $1000^\circ C$, palier 2 ore. În vederea identificării fazelor obținute și a gradului de cristalinitate al acestora, pulberile au fost analizate folosind difracția de raze X. Analizele de microscopie electronică de baleiaj și de transmisie au fost utilizate pentru a investiga morfologia și dimensiunile pulberilor obținute. În urma analizelor experimentale s-a demonstrat obținerea de pulberi nanometrice de zirconă parțial stabilizată cu CaO pornind de la precursori diferiți (organici și anorganici).

The purpose of this study is to obtain nanometric zirconia powders, by sol-gel method, using precursors of different chemical nature - inorganic ($ZrCl_4$) and organic ($C_{12}H_{28}O_4Zr$). The obtained gels were dried at $100^\circ C$, and then heat treated to $1000^\circ C$ for 2 hours. In order to identify obtained phases and their degree of crystallinity, powders were analyzed using X-ray diffraction. Analyses of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy have been used to investigate the morphology and size of the obtained powders. Experimental analyzes show that, from different precursors (organic and inorganic), nanometric powders of partially stabilized zirconia with CaO are obtained.

Keywords: zirconia nanoparticles, sol-gel method, organic precursors, inorganic precursors

1. Introducere

Oxidul de zirconiu (zircona) este un material ceramic des cercetat datorită proprietăților excelente pe care le posedă (excelente proprietăți mecanice la temperaturi înalte, duritate mare, densitate mare, inerție chimică, rezistență mare la uzură, la rupere) [1]. Zircona este utilizată în implanturi ca o componentă de cap femural de șold, având rezistențe mari, capacitate mare de a fi polizată și fricțiune mică. Inerția chimică a materialului în mediul fiziologic reduce riscul de infecție. Ca material pentru implanturi, zircona poate fi utilizată singură, în amestec cu alți oxizi sau acoperită cu alte materiale oxidice [2,3]. Sunt bine cunoscute formele polimorfe ale zircone: monoclinică (M), care este stabilă termodinamic de la temperatura camerei până la aproape $1170^\circ C$, tetragonală (T) și cubică (C). Transformarea din faza monoclinică (M) în faza tetragonală (T) are loc în intervalul de temperatură $1100^\circ C - 1200^\circ C$ și este stabilă până la $2370^\circ C$, iar forma cubică (C) apare de la $2370^\circ C$ până la $2689^\circ C$. Pentru eliminarea apariției microfisurilor la răcire, condiția este ca aceasta să fie stabilizată cu oxizi precum cei de ytriu, calciu, magneziu, etc.[4,5].

Mai multe metode (metoda sol-gel, procedee hidrotermale și procese de evaporare-condensare,

1. Introduction

Zirconium oxide (ZrO_2) is a ceramic material that is often studied because it possesses excellent properties (excellent mechanical properties at elevated temperatures, high density and hardness, high wear resistance, good chemical inertia, tensile strength)[1]. Zirconia is used in implants as hip femoral head component due to its high strength, high capacity to be polished and low friction coefficient. Because it is chemically inert in physiological environment the risk of infection is reduced. As a material for implants, zirconia can be used alone, mixed or coated with other oxide materials [2,3]. There are well known polymorphic forms of zirconia: monoclinic (M), which is thermodynamically stable from room temperature to about $1170^\circ C$, tetragonal (T) and cubic (C). Monoclinic phase transformation of tetragonal phase (T) occurs in the temperature range $1100^\circ C - 1200^\circ C$ and is stable up to $2370^\circ C$ and the cubic shape (C) appears at $2370^\circ C$ to $2689^\circ C$. To eliminate the appearance of microcracks during cooling, ZrO_2 must be stabilized with oxides such as those of yttrium, calcium, magnesium, etc.[4,5]

Several methods (sol-gel method, hydrothermal, evaporation and condensation processes, precipitation) have been described in

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. 0724119805, e-mail: rorogojan@yahoo.com

precipitare, etc) au fost descrise în literatura de specialitate pentru obținerea zirconeii utilizând precursori diferiți, ca: propoxidul de zirconiu, izopropoxidul de zirconiu, clorura de zirconiu, clorura de zirconil, azotatul de zirconiu hidratat [6-11].

Procedeele sol-gel constă în prepararea, din soluții chimice, a unui sol (particule coloidale), gelificarea solului și eliminarea solventului, urmată de un tratament termic adecvat. Precursorii tipici sunt alcooxizi metalici sau cloruri de metale, care reacționează prin hidroliză și policondensare, rezultând un coloid (sistem compus din particule solide dispersate într-un solvent).

În această lucrare s-a urmărit obținerea de pulbere de zirconă stabilizată cu oxid de calciu, de dimensiune nanometrică, prin metoda sol-gel utilizând precursori diferiți. Ulterior pulberile se vor testa din punctul de vedere al proprietăților ceramice și al biocompatibilității în vederea posibilei utilizări în domeniul medical.

2. Experiment

Metoda sol-gel a fost utilizată pentru prepararea nanopulberii de zirconă stabilizată cu oxid de calciu. Precursorii folosiți pentru obținerea zirconeii au fost clorura de zirconiu și propoxidul de zirconiu.

2.1. Prima sinteză a ZrO_2 prin metoda sol-gel s-a realizat pornind de la clorura de zirconiu și etanol. Pentru stabilizarea zirconeii cu CaO (8% procente masice) s-a adăugat azotat de calciu. Reacția a fost condusă prin amestecarea soluțiilor de $ZrCl_4$ (1M) (Merck) și $Ca(NO_3)_2$ (0,03M) (Chimopar) și adăugarea, în cantități mici, a etanolului (p.a., Chemical Company) pe baie de apă la 60°C.

2.2. A doua sinteză prin metoda sol-gel s-a realizat pornind de la propoxid de zirconiu ($C_{12}H_{28}O_4Zr - 0,025M$) (p.a., Fluka) și etanol (p.a., Chemical Company). Pentru stabilizarea zirconeii cu CaO (8% procente masice) s-a adăugat izopropoxid de calciu. Reacția a fost condusă prin adăugarea izopropoxidului de calciu în soluția de propoxid de zirconiu și adăugare de etanol, în picături, cu amestecare pe baie de apă. Vâscozitatea solului a crescut pe măsură ce temperatura în baie a atins valoarea de 90°C.

Gelurile obținute prin rutele II.1 și II.2 au fost lăsate la maturare timp de 24 ore, apoi au fost uscate la 100°C, timp de 24 de ore. Pulberile obținute au fost tratate termic la 1000°C/2 ore.

3. Rezultate și discuții

Pentru caracterizarea microstructurală și compozițională a nanopulberilor au fost utilizate difracția de raze X (XRD), analiza termică com-

literature for zirconia obtaining using different precursors, such as: zirconium propoxide, zirconium isopropoxide, zirconium chloride, zirconil chloride, zirconium nitrate hydrate [6-11].

Sol-gel process consists in sol (colloidal particles) preparation starting from the precursors chemical solutions, sol gellification and removing the solvent, followed by the appropriate heat treatment. Typical precursors are metal-alcooxi or metal chlorides, which react by hydrolysis and polycondensation, the resulting being a colloid (a system composed of solid particles dispersed in a solvent).

The aim of this study was the obtaining of calcium oxide nano-sized stabilized zirconia powder by sol-gel method, using different precursors. Later, the powders will be tested in terms of their ceramic properties and biocompatibility in order to use them in the medical field.

2. Experimental procedure

The chosen method for the preparation of calcium stabilized zirconia nanopowders is the sol-gel process. The precursors used to obtain the zirconia were zirconium chloride and zirconium propoxid.

2.1. The first synthesis of ZrO_2 by sol-gel was made using zirconium chloride and ethanol. In order to stabilize zirconia with 8 % wt CaO, calcium nitrate was added. The reaction was conducted by mixing $ZrCl_4$ (1M) (p.a., Merck) and $Ca(NO_3)_2$ (0.03M)(p.a., Chimopar) solutions and adding ethanol (p.a., Chemical Company) in small amounts, while stirring at 60°C in a water bath.

2.2. A second sol-gel synthesis was made starting from zirconium propoxide ($C_{12}H_{28}O_4Zr - 0.025M$) (p.a., Fluka) solution and ethanol (p.a., Chemical Company). In order to stabilize zirconia with 8 % wt CaO, calcium isopropoxide was added. The reaction was conducted by adding calcium isopropoxide into the zirconium propoxide solution and then ethanol drop-wise, while mixing in a water bath. The sol viscosity increased as the temperature reached 90°C in the water bath.

The gels obtained by way II.1 and II.2 were left to mature for approximately 24 hours, and after that dried for 24 h at 100°C. The obtained powders were thermally treated at 1000°C, for 2 hours.

3. Results and Discussion

For microstructural and compositional characterization of the nanopowders X-ray diffraction (XRD), complex thermal analysis (DTA-TG), scanning electron microscopy (SEM) and

plexă (DTA – TG), microscopia electronică de baleiaj (SEM) și microscopia electronică prin transmisie (TEM/HRTEM) cuplată cu difracție de electroni pe arie selectată (SAED).

Caracterizarea din punct de vedere mineralogico-cristalin, atât a gelurilor uscate cât și a celor tratate termic, s-a realizat prin difracție de raze X, utilizând un difractometru SHIMATZU XRD 6000, cu radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5417 \text{ \AA}$), viteză de scanare $2^\circ/\text{min}$. în intervalul $2\theta = 10\text{-}80 \text{ grd}$.

Analiza termogravimetrică s-a realizat cu un aparat DTA – 50 SHIMATZU. Pulberea a fost încălzită până la 1000°C , în aer, cu o rată de creștere a temperaturii de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizând alumina pură ca material de referință.

Caracterizarea microstructurală și morfologică a pulberilor s-a realizat cu un microscop de baleiaj Quanta Inspect F și un microscop de transmisie electronică TecnaiTM G2 F30 S-TWIN, echipat cu un detector STEM/HAADF.

3.1. Difracția de raze X

În figurile 1 și 2 sunt date imaginile de difracție de raze X pentru gelurile obținute pornind de la diferiți precursori, uscate la 100°C și tratate termic la 1000°C , palier de 2 ore.

Se observă, în cazul utilizării ca precursor a ZrCl_4 , caracterul slab cristalin al gelului uscat la 100°C (figura 1a).

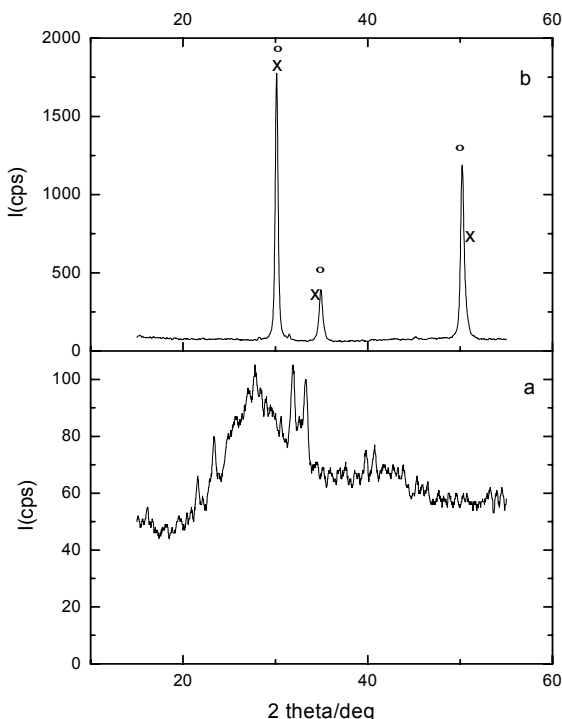


Fig. 1- Difractograma pulberii de zirconă obținută din clorură de zirconiu, uscată la $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ (a) și tratată termic la $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b), o – ZrO_2 cubic, x – ZrO_2 tetragonal / The XRD patterns of zirconia powder obtained by sol-gel method from zirconium chloride, dried $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ (a) and heat treated to $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b), o - Cubic ZrO_2 , x - Tetragonal ZrO_2 .

transmission electron microscopy (TEM/HRTEM) with selected area electron diffraction (SAED) were used.

In order to characterize the crystalline phases of mineralogic powders both dried and heat treated ones, X-ray diffraction analysis was carried out a SHIMATZU XRD 6000 diffractometer, with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5417 \text{ \AA}$) radiation, scanning speed $2^\circ/\text{min}$., in $2\theta = 10\text{-}80 \text{ grd}$ range.

The complex thermal analysis was performed using a DTA-50 SHIMADZU equipment. The dried powder was heated up to 1000°C , in air, with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and using pure alumina as reference.

The micrographs were obtained using a Quanta Inspect F scanning microscope and TecnaiTM G2 F30 S-TWIN transmission electron microscope, equipped with STEM/HAADF detector.

3.1. X-ray diffraction

In Figures 1 and 2 are given X-ray diffraction patterns for the gels obtained from different precursors, dried and heat treated to 1000°C for 2 hours.

Note, when used as a precursor to ZrCl_4 , poorly crystalline nature of the gel dried at 100°C (Figure 1a). Thermal treatment at $1000^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ lead to the formation of a mixture of cubic zirconia

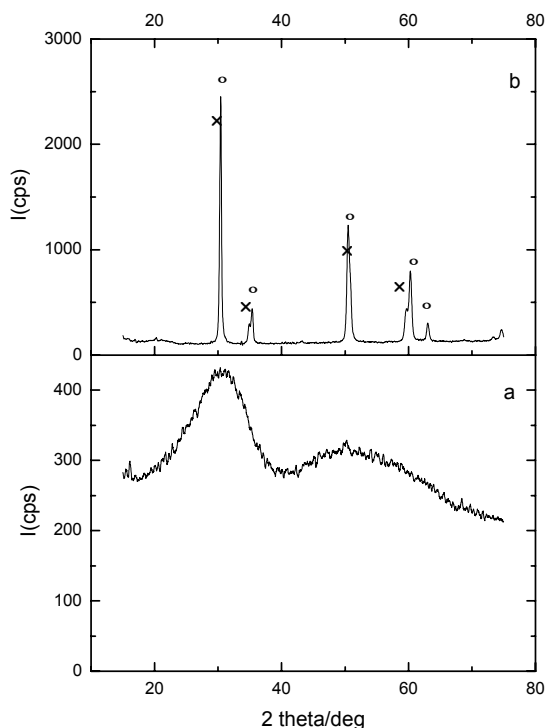


Fig. 2 - Difractograma pulberii de zirconă obținută din propoxid de zirconiu, uscată la $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ (a) și tratată termic la $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b), o – ZrO_2 cubic, x – ZrO_2 tetragonal. The XRD patterns of zirconia powder obtained by sol-gel method from zirconium propoxid, dried $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ (a) and heat treated to $100^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b), o - Cubic ZrO_2 , x - Tetragonal ZrO_2 .

Tratarea termică la 1000°C / 2h duce la formarea unui amestec de zirconă cubică (C) și zirconă în formă tetragonală (T) (ASTM [81-1550], ASTM [80-0965]), cu grade de cristalinitate crescute (figura 1b). În cazul utilizării de precursor organic - C₁₂H₂₈O₄Zr, se observă, de asemenea, caracterul slab cristalin al gelului uscat la 100°C (figura 2a) pus în evidență prin prezența celor două halouri (între 20-40 grd. și 40-60 grd.). Tratarea termică la 1000°C conduce la formarea unui amestec de zirconă cubică (C) ASTM [81-1550] și tetragonală (T) ASTM [80-0965], cu grade de cristalinitate mai mari comparativ cu zircona obținută din precursori anorganici (figura 2b). Cu ajutorul relației Debye-Scherrer s-au calculat dimensiunile de cristobalit ale zirconiei cubice obținute prin cele 2 metode. Pentru ambele pulberi dimensiunile medii de cristobalit au valori sub 10nm (tabelul 1).

(C) (ASTM [81-1550]) and zirconia in tetragonal form (T) (ASTM [80-0965]), with degrees of crystallinity increased (Figure 1b).

In case of using organic precursor - C₁₂H₂₈O₄Zr is also noticeable, weakness of the gel dried at 100°C crystal (Figure 2a) revealed the presence of the two halos (between 20-40 degrees and 40-60 degrees). Thermal treatment at 1000°C lead to a mixture of cubic zirconia (C) and tetragonal (T) (ASTM [81-1550], ASTM [80-0965]), with higher degrees of crystallinity, compared with zircon obtained from inorganic precursors (Figure 2b).

By Debye-Scherrer relation was calculated crystallites average dimensions from cubic zirconia powder obtained from organic and inorganic precursors by sol-gel process. Note that the average crystallite sizes are below 10 nm for both powders (Table 1).

Tabelul 1

Dimensiunile de cristalit, conform relației Debye-Scherrer, pentru fazele cristaline ale C-ZrO₂, tratată termic la 1000°C
 Dimensions of crystallites according to Debye-Scherrer relation for C-ZrO₂ crystalline phase of samples treated at 1000°C/2h.

Precursor Precursor □	Dimensiunea de cristalit (nm), corespunzătoare distanței interplanare The size of crystallites (nm), corresponding to the distance interplanare			Dimensiunea medie de cristalit, Average crystallite size (nm)
ZrCl ₄	7.67	6.55	7.63	7.28
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr	8.44	5 □ 77	4.28	6.16

3.2. Analiza termică complexă

Imaginile obținute prin analiza termică complexă ale pulberilor de zirconă stabilizate cu oxid de calciu, preparate prin metoda sol-gel, din precursori anorganici și organici, uscate la 100°C/24h, sunt prezentate în figura 3(a și b).

3.2. Advanced Thermal Analysis

The as prepared stabilized zirconia powders with calcium oxide, obtained by the sol-gel method, 100°C/24h dried, were investigated by differential thermal (DTA) and thermogravimetry (TG) analysis. The DTA-TG data are shown in Figure 3 (a, b).

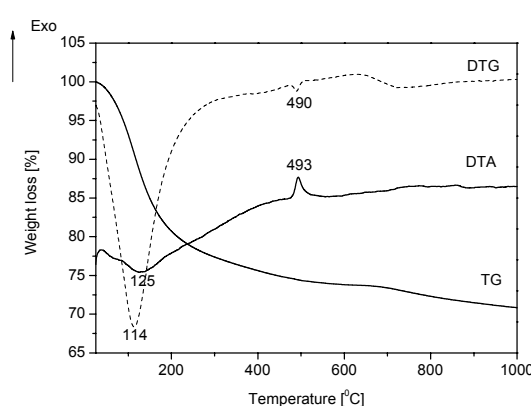
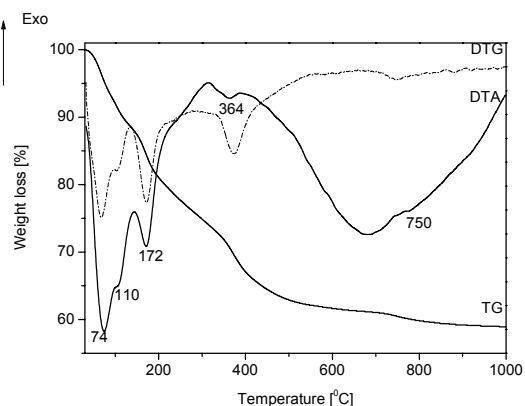


Fig. 3 - Analiza termică complexă a pulberilor de zirconă obținute prin metoda sol - gel din clorura de zirconiu (a) și propoxid de zirconiu (b) / Advanced Thermal Analysis of zirconia powder obtained by sol-gel method from anorganic (a) and organic precursor (b).

În figura 3a se observă că pe curba DTA se înregistrează cinci efecte endoterme, însoțite de pierdere de masă; pierderea totală de masă în intervalul de temperatură pe care s-a realizat analiza este de 40,61%. Primele două efecte endoterme, de amplitudine mai mare pot fi atribuite pierderii apei de umiditate (efectul de la 74°C și efectul de la 110°C) și pierderii apei hidroxilice din descompunerea hidroxidului de zirconiu (efectul de

In Figure 3a, can be seen that the DTA curve is recorded five endothermic effects accompanied by weight loss; total weight loss in the temperature range for which the analysis was performed is 40.61%. The first two endothermic effects of greater magnitude can be attributed to the loss of the water coming from moisture (the effects at 74°C and 110°C) and to the loss of the hydroxyl water coming from the decomposition of

la 172°C). Efectul de la 364°C poate fi atribuit descompunerii hidroxidului de calciu cu un grad scăzut de cristalizare. Efectul de la 650°C poate fi atribuit decarbonatării CaCO₃ format accidental în timpul preparării (carbonatarea Ca(OH)₂ cu CO₂ atmosferic).

În figura 3b se observă că pe curba DTA se înregistrează un efect endoterm pronunțat (efectul de la 125°C), însoțit de pierdere de masă și un efect exoterm pronunțat (efectul de la 493°C), cu o ușoară pierdere de masă; pierderea totală de masă în intervalul investigat este de 31,62%. Efectul endoterm poate fi atribuit eliminării apei legate fizic, iar cel exoterm descompunerii materiei organice prezente în soluția de precursor.

3.3. Microscopia electronică de baleiaj

Pentru obținerea de informații despre caracteristicile morfologico-texturale ale pulberilor obținute s-au realizat analize de microscopie electronică de baleiaj.

Imaginile microscopice de baleiaj ale pulberilor obținute prin metoda sol-gel din clorură de zirconiu și propoxid de zirconiu, tratate termic la temperatura de 1000°C/2h sunt date în figurile 4 și 5.

the formed zirconium hydroxide (the effect at 172°C). The effect at 364°C can be attributed to the decomposition of calcium hydroxide which has a low crystallization degree. The effect at 650°C can be attributed to the CaCO₃ decarbonation, which may have been accidentally formed during work (Ca(OH)₂ was carbonated by atmospheric CO₂).

In Figure 3b it can be observed that on DTA curve, a pronounced endothermic effect is recorded (the effect at 125°C), accompanied by weight loss, and also, a pronounced exothermic effect (the effect at 493°C), which is accompanied by a slight weight loss. In the analyzed temperature range, the total weight loss was 31.62%. Endothermic effect can be attributed to elimination of physically bound water and the exothermic effect accompanied with endothermic effect by DTG curve can be attributed decomposition by burned of organic matter present in the precursor solution.

3.3. Scanning electron microscopy

For obtaining of information about morphological and textural characteristics of powders obtained by sol-gel method were made

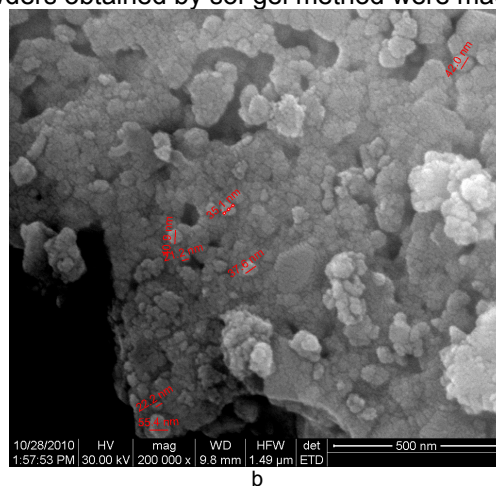
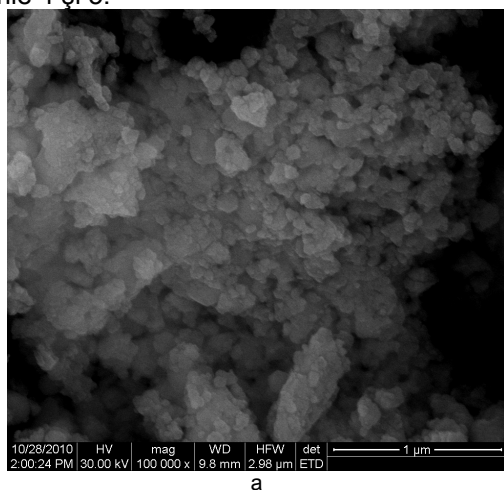


Fig. 4 - Imagini SEM pentru zircona obținută prin metoda sol-gel din ZrCl₄, la 1000°C/2h / SEM images of zirconia obtained by sol-gel method at 1000°C/2h started from ZrCl₄ (a-x100000, b-x200000).

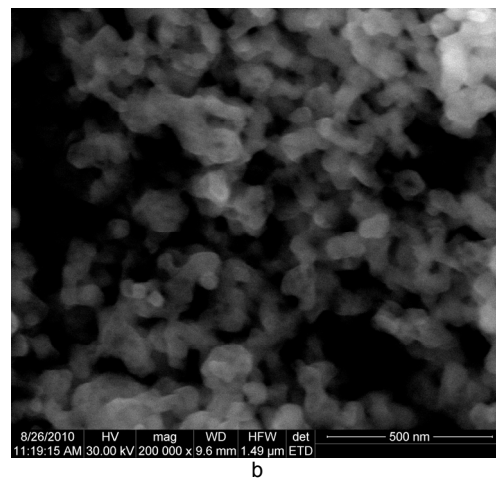
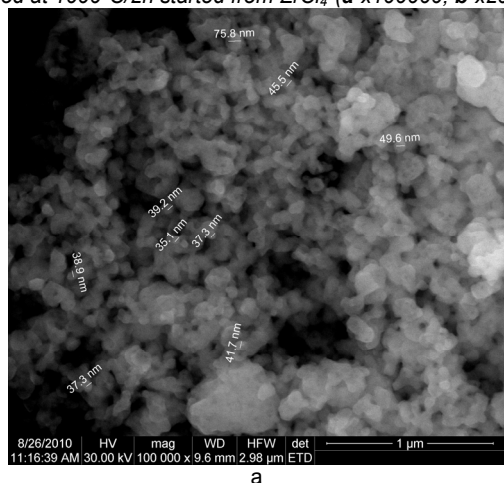


Fig. 5 - Imagini SEM pentru zircona obținută prin metoda sol-gel din C₁₂H₂₆O₄Zr, la 1000°C/2h / SEM images of zirconia obtained by sol-gel method at 1000°C/2h started from C₁₂H₂₆O₄Zr (a-x100000, b-x200000).

Din analizele de microscopie electronică de baleiaj pentru proba de zirconă, tratată termic la 1000°C, obținută prin sol-gel din clorură de zirconiu se observă prezența unor granule cristalizate, având dimensiuni submicronice (figura 4) formate din particule foarte fine cu dimensiuni cuprinse între 20 – 55 nm. Pentru pulberea obținută pornind de la propoxid de zirconiu, se evidențiază particule de diferite geometrii, cu marginile rotunjite și dimensiunile de ordin nanometric ale acestora (35 – 76 nm) (figura 5).

3.4. Microscopia electronică de transmisie

Pentru a se pune mai bine în evidență dimensiunile nanometrice ale particulelor și morfologia pulberilor de zirconă obținute s-au realizat studii prin microscopie electronică de transmisie și înaltă rezoluție și difracție de electroni.

Imaginile de microscopie electronică de transmisie pentru pulberile de zirconă obținute prin metoda sol-gel, tratate termic la 1000°C, timp de 2 ore, din clorura de zirconiu (figura 6) și propoxid de zirconiu (figura 7) sunt prezentate mai jos.

by scanning electron microscopy analysis.

Scanning electron microscopy images of zirconia powders obtained by sol-gel method starting from zirconium chloride and zirconium propoxid, heat treated at a temperature of 1000°C/2h, are given in Figures 4 and 5.

Scanning electron microscopy analysis of zirconia sample, obtained by sol-gel method from zirconium chloride, heat treated at 1000°C, highlights the presence of crystallized grains having submicron dimensions in the 20-55 nm interval, which are formed of very fine particles (Figure 4). SEM images of the zirconium powder obtained from propoxide precursor, show particles of polyhedral geometries, having rounded edges and nanometer dimensions in the 35-76 nm interval (Figure 5).

3.4. Electron microscopy transmission

To highlight the nanometer particle size and morphology of zirconia powders obtained were surveyed transmission electron microscopy and high-resolution and selected-area electron diffraction.

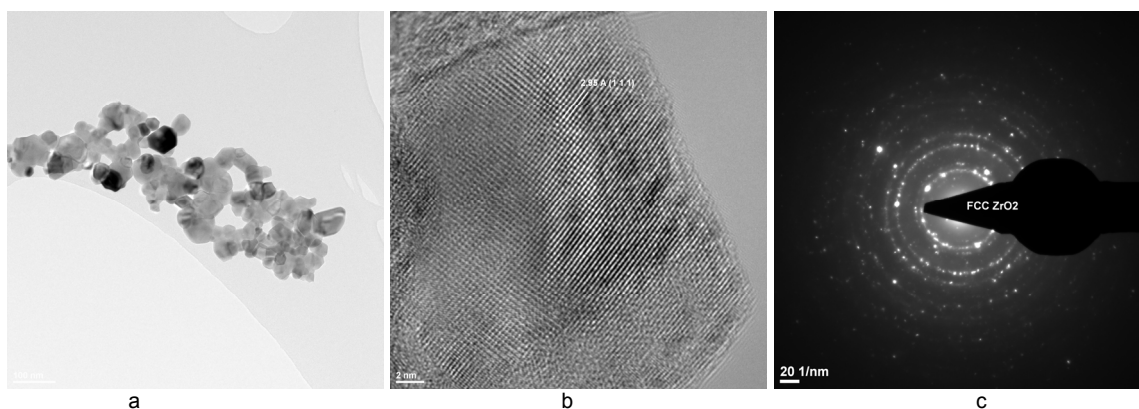


Fig. 6 - a – Imagine TEM pentru zircona obținută din precursori anorganici, tratată termic la 1000°C/2h, b – imagine de înaltă rezoluție, c – imagine de difracție de electroni pe arie selectată / a - Bright field TEM image of zirconia obtained, from inorganic precursors at 1000°C/2h, b - High resolution TEM image of zirconia obtained at 1000°C/2h, c – SAED (Selected area electron diffraction) image of zirconia obtained at 1000°C/2h.

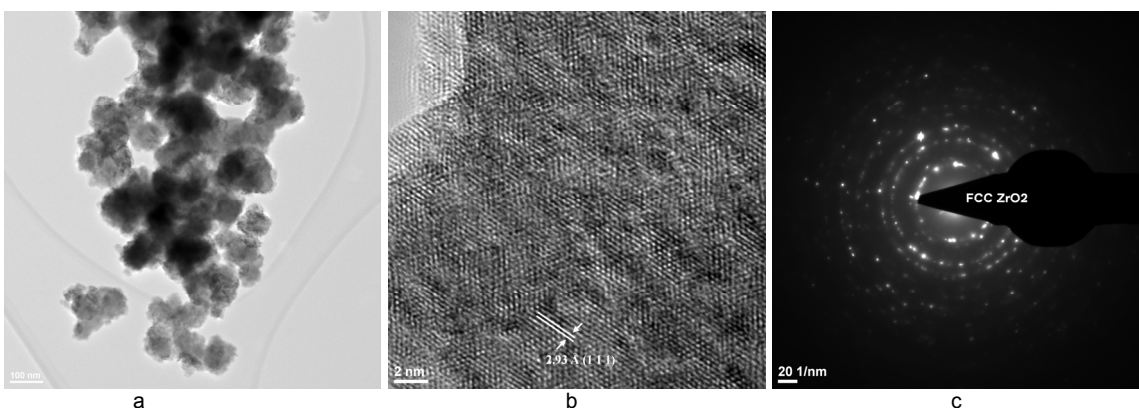


Fig 7 - a - Imagine TEM pentru zircona obținută din precursori organici, tratată termic la 1000°C/2h, b – imagine de înaltă rezoluție, c – imagine de difracție de electroni pe arie selectată / a - Bright field TEM image of zirconia obtained, from organic precursors at 1000°C/2h, b - High resolution TEM image of zirconia obtained at 1000°C/2h, c – SAED (Selected area electron diffraction) image of zirconia obtained at 1000°C/2h.

Se pot observa cristalele de zirconă de geometrii poliedrale diferite, bine conturate, cu dimensiunea medie de 35 nm (figura 6a). Analiza HRTEM evidențiază existența a două plane atomice în cristal, cu distanța de 2,95 Å, corespunzătoare planului cristalografic al zirconi cubice (111) (figura 6b), cu dimensiuni de cristalit de aproximativ 10 nm, în acord cu dimensiunile medii de cristalit calculate prin metoda Debye Scherrer, pe baza difracției de raze X. De asemenea se evidențiază și distanța de 2,93 Å corespunzătoare planului de cristalizare al zirconi tetragonale.

Pentru pulberea de zirconă obținută pornind de la precursori organici, imaginile de microscopie electronică de transmisie pun în evidență aglomerări de cristale de zirconă poroase de aproximativ 50 nm (figura 7a). Tendința de aglomerare a acestor particule este datorată, probabil, dimensiunilor foarte mici ale cristalelor de zirconă din care sunt formate aceste aglomerări (10-20 nm). Analiza HRTEM pune în evidență prezența unui plan de cristalizare al zirconi cubice (111), cu distanța între plane de 2,95 Å și a unui plan de cristalizare al zirconi tetragonale cu distanța între plane de 2,93 Å (figura 7b).

Imaginile de difracție de electroni (SAED) (figurile 6c, 7c) evidențiază prezența fazelor cristaline ale zirconi cubice, prezente în pulberile analizate.

4. Concluzii

- Prin metoda sol-gel s-a realizat sinteza zirconi stabilizate cu oxid de calciu, pornind de la precursori diferiți, organici și anorganici.
- Aplicarea unui tratament termic asupra gelurilor uscate la 100°C, la temperaturi de 1000°C, timp de 2 ore, conduce la formarea zirconi în forma cubică și tetragonală.
- Analizele de microscopie electronică de transmisie, arată că s-au obținut dimensiuni sub 100 nm pentru ambele pulberi, cu observația că pulberea obținută pornind de la precursori anorganici s-a obținut la dimensiuni nanometrice de aproximativ 35 nm, mai mici, decât pulberea obținută din precursori organici de aproximativ 50 nm.

REFERENCES

1. E. Geuzens, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens and L.C. Van Poucke, Synthesis of Tetragonal Zirconia Nanoparticles via an Aqueous Solution-Gel Method, *Key Engineering Materials*, 2004, **264-268**, 343.
2. Paola Palmero, Valentina Naglieri, Jerome Chevalier, Gilbert Fantozzi, and Laura Montanaro, Alumina - based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems, *Journal of European Ceramic Society*, 2009, **29**, 59.
3. Janis Grabis, Ints Steins, Dzintra Rasmene, Aija Krumina and

In Figures 6 and 7 are shown images of transmission electron microscopy of zirconia powders obtained by sol-gel method from zirconium chloride and zirconium propoxid, heat treatment at 1000°C, for 2 hours.

Zirconia crystals can be observed for different polyhedral geometries, well-shaped, with the average size of about 40 nm (Figure 6a). HRTEM analysis reveals the existence of two atomic planes in the crystal, one corresponding to the crystallographic plane distance (111) of cubic zirconia (2.95 Å) (Figure 6b) and the other to the crystallographic plane distance of tetragonal zirconia (2.93 Å). The crystallite size is around 10 nm, in agreement with the average crystallite size calculated using Debye-Scherrer method, based on X-ray diffraction.

For zirconia powder obtained from organic precursors, transmission electron microscopy images highlight clusters of porous zircon crystals about 50 nm (Figure 7a). The tendency of agglomeration of these particles is probably due to very small size of the zircon crystals are formed. HRTEM analysis highlights the presence of two atomic planes in the crystal, one corresponding to the crystallographic plane distance (111) of cubic zirconia (2.95 Å) and the other to the crystallographic plane distance of tetragonal zirconia (2.93 Å) (Figure 7b).

Electron diffraction pattern (SAED) (Figures 6c, 7c) show similar cubic zirconia crystalline phases present in both particulate analysis.

4. Conclusions

- Sol-gel method was successfully used for the preparation of zirconia stabilized with CaO from inorganic and organic precursors;
- Applying a heat treatment at 1000°C, for 2 hours, the dried gels obtained, leads to the formation of tetragonal and cubic zirconia in the form;
- Transmission electron microscopy analysis shows that both powders have sizes below 100 nm, and the precursor nature has a big influence on the morphology of the obtained powders. To be noticed is the fact that the nanometric powder obtained from inorganic precursors has an approximative dimension of 35 nm, lower than the powder obtained from organic precursors (50 nm).

4. Maris Berzins, Preparation and characterization of ZrO₂ - Al₂O₃ particulate nanocomposites produced by plasma technique, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, 2006, **12** (4), 349.
4. Adrian Volceanov, Enikő Volceanov, and Petru Niță, ZrO₂ stabilization with complex rare-earth oxides mixture, *Roumanian Journal of Materials*, 2004, **34** (2), 99.

5. Bogdan Ștefan Vasile, Ecaterina Andronescu, Daniel Florea, and Cristina Ghițuică, Structural investigations of scandia-doped zirconia nanopowders obtained by sol-gel method, Sci. Bull., Series B, 2010, **72** (1), 81.
6. D.H. Aguilar, L.C. Torres-Gonzalez, L.M. Torres-Martinez, T. Lopez, and P. Quintana, Ciencia UANL, Marzo 2003, **VI** (1), 53.
7. Radu Piticescu, Claude Monty, Marija Kopsec, Adrian Motoc, Cătălin Georgescu, and Barbara Malic, Zirconia based nanoceramics - synthesis, processing and characterization, Roumanian Journal of Materials, 2002, **32**(2), 103.
8. S. K. Malhotra, Paramanand Singh, and A. Thirunavukkarasu, Synthesis of Alumina-Zirconia Nanocomposites by Solgel Process Materials and Manufacturing Processes, October 2006, **21**(7), 652.
9. Ozgecan Barlay Ergu, Metin Guru, and Canan Cabbar, Preparation and characterization of alumina-zirconia composite material with different acid ratios by the sol-gel method – Central European Journal of Chemistry, 2008, **6**(3), 482.
10. Willi Pabst, Jiri Havrda, Eva Gregorova, and Barbora Krcmova, Alumina toughened zirconia made by room temperature extrusion of ceramic pastes, Ceramics, Silikaty 2000, **44** (2) 41.
11. A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna, and S. Polizzi, Structural properties of ultra-fine zirconia powders obtained by precipitation methods, Journal of Materials Science, 1990, **25**, 1473.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



Nanomechanical Testing in Materials Research and Development October 9-14, 2011 Lanzarote, Canary Islands, Spain

Engineering Conferences International (ECI) is a global engineering conferences program, originally established in 1962, that provides opportunities for the exploration of problems and issues of concern to engineers and scientists from many disciplines.

The novel field of miniaturized mechanical testing down to the nanometer length scale has evolved significantly in the last few years. The origin of most methods is based on nanoindentation testing - which is also called instrumented indentation testing - a well established technique in materials research although new developments still improve and extend the application field largely. Novel nano- and micromechanical methods include compression, tension and bending tests, thin film testing methods (e.g. bulge testing, thermal straining), different in situ testing techniques as for example micro-bending experiments combined with X-ray diffraction methods as well as fatigue and fracture experiments performed on a very local scale or on small specimens to determine mechanical material properties. The samples are prepared by focussed ion beam technique, lithography, etching of thin film and composite structures or growth of micro/nano-objects (whiskers, rods, spheres, etc). Applications of these nano- and micromechanical testing methods become more and more important in all fields of materials research like metals, ceramics, glasses, polymers, coatings, composites, and biomaterials and will improve our understanding of the complex mechanical behaviour. These nano- and micromechanical testing techniques will help in the development of design concepts for materials based on their local mechanical properties.

The major topics to be discussed are:

- Fundamental studies in indentation testing (size effects, phase transformations...)
- FIB/lithography based nano- and micromechanical testing
- In situ techniques (synchrotron, electron microscopy...)
- Deformation mechanisms
- Modelling with focus on molecular dynamics, discrete dislocation dynamics and crystal plasticity
- Novel preparation methods for micro- and nanoscale objects
- Testing of nanostructures, thin films and coatings
- Fatigue and fracture testing
- Polymeric and biomaterials
- Testing of metals, ceramics and composites
- Testing at higher temperature and different environments
- Future directions

Contact: www.engconfintl.org/11/about.html **E-mail:** info@engconfintl.org
