

# Razvoj faza u sustavu ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> tijekom termičke obrade amorfnih prekursora

---

Zukić, Šejla

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:286196>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Šejla Zukić**

**DIPLOMSKI RAD**

**RAZVOJ FAZA U SUSTAVU  $ZrO_2-SiO_2$  TIJEKOM  
TERMIČKE OBRADJE AMORFNIH PREKURSORA**

**Zagreb, rujan 2017. g.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Šejla Zukić**

**RAZVOJ FAZA U SUSTAVU  $ZrO_2$ - $SiO_2$  TIJEKOM**  
**TERMIČKE OBRADJE AMORFNIH PREKURSORA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Mentor: prof. dr. sc. Juraj Šipušić**

**Voditelj rada: dr. sc. Goran Štefanić**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**prof. dr. sc. Juraj Šipušić**  
**prof. dr. sc. Stanislav Kurajica**  
**dr. sc. Goran Štefanić**

**Zagreb, rujan 2017. g.**

Ovaj diplomski radi izrađen je na Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom znanstvenog savjetnika dr.sc. Gorana Štefanića.

*Zahvaljujem se **dr.sc. Goranu Štefaniću** na predloženoj temi za diplomski rad te na izrazitom strpljenju i pomoći, te znanju koje mi je prenio tijekom izvedbe rada. Također zahvaljujem se tehničaru Zavoda **Jasminu Foriću** na pomoći u snalaženju po laboratoriju i prilikom priprave uzoraka.*

*Zahvaljujem se i svom mentoru, **prof. dr. sc. Juraju Šipušiću** te **prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici** i izv. **prof. dr. sc. Nevenki Vrbos** na prijedlogu za izvedbu diplomskog rada na Institutu Ruđer Bošković. Posebno hvala profesoru dr. sc. Kurajici za DTA/TGA analizu uzoraka.*

*Želim se zahvaliti cijeloj svojoj obitelji na velikoj ljubavi i razumijevanju koje su mi pružili tijekom mog obrazovanja. Najviše hvala mom dedi koji me uvijek znao nasmijati.*

*Posebno hvala mojim roditeljima, bratu i sestri što su vjerovali u mene i što su me naučili da uvijek mogu pomicati svoje granice.*

*Zahvaljujem se svim mojim prijateljima. Hvala Petri Švelić koja je bila odličan partner u studiranju i jako strpljiv cimer. I hvala Josipi što mi je pokazala sreću.*

*Najviše i posebno hvala Maji i Sandri koje su od početka uz mene i bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće.*

*“All grown-ups were once children... but only few of them remember it.”*

— Antoine de Saint-Exupéry, Mali Princ

## SAŽETAK RADA

Tema ove radnje bila je proučiti utjecaj termičke obrade na fazni razvoj sustava  $ZrO_2-SiO_2$ . Uparavanjem otopina Zr-propoksida i silicijeva tetraetoksisilana (TEOS) dobiveni su amorfni prekursori sustava  $ZrO_2-SiO_2$  s različitim molarnim udjelima silicija (od 0 do 100 %). Kristalizacija dobivenih praškastih uzoraka provedena je žarenjem na zraku, tijekom 2 h na temperaturama od 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C, 1200 °C i 1400 °C.

Rendgenskom difrakcijskom analizom na prahu i Ramanovom spektroskopirom provedena je strukturna analiza produkata žarenja. DTA/TGA analizom određena je temperatura kristalizacije cirkonijeva dioksida i gubitak mase tijekom žarenja, a SEM analiza je dala podatke o morfologiji i veličini kristalnih zrnaca. Kvantitativna analiza polimorfa  $ZrO_2$  provedena je Rietveldovim utočnjavanjem difrakcijskih slika praha.

Dobiveni rezultati pokazuju da porast udjela  $SiO_2$  znatno povećava temperaturu kristalizacije cirkonijevog dioksida, od 420 °C (uzorka s 0 mol%  $SiO_2$ ) do 928 °C (uzorka sa 70 mol%  $SiO_2$ ). Iako u provedenim uvjetima termičke obrade nije došlo do značajnije ugradnje silicijevih kationa u  $ZrO_2$  rešetku, rezultati strukturne analize su pokazali da prisutnost  $SiO_2$  znatno povećava otpornost metastabilne tetragonske modifikacije cirkonijevog dioksida na utjecaj temperature.

Ispitan je i utjecaj tlačnog naprezanja na faznu transformaciju  $ZrO_2$ , a dobiveni rezultati su pokazali da stabilnost tetragonske modifikacije  $ZrO_2$  znatno raste sa smanjenjem veličine kristalnih zrnaca.  $SiO_2$  povećava otpornost tetragonskog  $ZrO_2$  na utjecaj tlačnog naprezanja tek kada je prisutan u vrlo velikim udjelima (80 mol%).

Rezultati SEM analize su pokazali da su kod uzoraka s velikim udjelima silicija kristalna zrnca  $ZrO_2$  prekrivena amorfnim  $SiO_2$  što utječe na smanjenje brzine nukleacije i rasta kristala. Povećanjem udjela silike i smanjenjem temperature, smanjuje se veličina kristalnog zrna.

### **Ključne riječi:**

$ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , XRD, Ramanova spektrometrija, SEM, DTA

## SUMMARY

The topic of this thesis was to study the influence of thermal treatment on the phase development of  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  system.  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  amorphous precursors were obtained by the evaporation of Zr-propoxide and silicon tetraethoxysilane (TEOS) solutions, with different molar fraction of silicon (from 0 to 100%). Crystallization of the obtained powder samples was carried out by annealing in the air for 2 h at temperatures of 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C, 1200 °C and 1400 °C.

Structural analysis of crystallization products was performed by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. The DTA/TGA analysis determined the crystallization temperature of zirconium dioxide and the loss of samples mass during annealing and the SEM analysis provided data on morphology and the size of the crystalline grain. Quantitative analysis of the  $\text{ZrO}_2$  polymorph was carried out by Rietveld refinements on powder diffraction patterns.

The obtained results show that the increase in  $\text{SiO}_2$  content significantly increases the crystallization temperature of zirconium dioxide, from 420 °C (sample with 0 mol%  $\text{SiO}_2$ ) to 928 °C (sample with 70 mol%  $\text{SiO}_2$ ). Although under the applied thermal processing conditions there was no significant incorporation of Si cations into the  $\text{ZrO}_2$  lattice, the results of the structural analysis showed that the presence of  $\text{SiO}_2$  significantly increases the resistance of metastable tetragonal  $\text{ZrO}_2$  to the influence of temperature.

The influence of pressure on the phase transitions of  $\text{ZrO}_2$  was also investigated, and the obtained results showed that the stability of the tetragonal  $\text{ZrO}_2$  significantly increased with the decrease of the crystal grain size.  $\text{SiO}_2$  increases the resistance of the tetragonal  $\text{ZrO}_2$  to the impact of pressure only when present in very large proportions (80 mol%).

SEM analysis has shown that zirconia crystalline particles are embedded in the amorphous silica gel which affects the nucleation rate and crystal growth. By increasing the silica content and reducing the treatment temperature, the crystalline grain size decreases.

### **Keywords:**

$\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , XRD, Ramanspectroscopy, SEM, DTA

# SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Cirkonijev dioksid</b> .....	<b>2</b>
2.1.1	<i>Cirkon</i> .....	2
2.1.2	<i>Struktura ZrO<sub>2</sub></i> .....	3
2.1.3	<i>Stabilizacija metastabilnih visokotemperaturnih formi ZrO<sub>2</sub></i> .....	5
<b>2.2</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> keramika</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3</b>	<b>Instrumentalne metode analize</b> .....	<b>8</b>
2.3.1	<i>Difrakcija rendgenskog zračenja</i> .....	8
2.3.2	<i>Ramanova spektroskopija</i> .....	11
2.3.3	<i>Metode toplinske analize</i> .....	11
2.3.4	<i>Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)</i> .....	13
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Materijali</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Sinteza i priprava uzoraka</b> .....	<b>15</b>
<b>3.3</b>	<b>Rendgenska difrakcijska analiza</b> .....	<b>16</b>
3.3.1	<i>Utjecaj tlačnog naprezanja na faznu transformaciju ZrO<sub>2</sub></i> .....	17
<b>3.4</b>	<b>Raman spektroskopija</b> .....	<b>18</b>
<b>3.5</b>	<b>Toplinska analiza</b> .....	<b>18</b>
<b>3.6</b>	<b>SEM</b> .....	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>20</b>
<b>4.1</b>	<b>Priprava uzoraka</b> .....	<b>20</b>
<b>4.2</b>	<b>Rezultati rendgenske difrakcijske analize</b> .....	<b>21</b>
4.2.1	<i>Fazna analiza</i> .....	33
4.2.2	<i>Rezultati utjecaja tlačnog naprezanja na faznu transformaciju ZrO<sub>2</sub></i> .....	40
4.2.3	<i>Parametri jedinične ćelije</i> .....	40
<b>4.3</b>	<b>Rezultati Ramanove spektroskopije</b> .....	<b>43</b>
<b>4.4</b>	<b>DTA/TGA</b> .....	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Rezultati SEM analize</b> .....	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>PRILOZI</b> .....	<b>61</b>
<b>7.1</b>	<b>Popis tablica</b> .....	<b>61</b>

<b>7.2</b>	<b>Popis slika.....</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>65</b>



# 1 UVOD

Današnja znanost i tehnologija omogućile su kreiranje materijala posebnih svojstava, točno određene strukture i funkcionalnosti. Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima, keramički materijali mogu odgovoriti na mnoge zahtjeve koji se danas postavljaju pri izboru materijala.

Keramički materijali predstavljaju spektar materijala izuzetno dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, visoka čvrstoća na tlak i savijanje, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Cirkonijev dioksid bitan je predstavnik oksidne keramike koji se ovisno o temperaturi javlja u tri oblika: monoklinski  $ZrO_2$ , tetragonski  $ZrO_2$  i kubični  $ZrO_2$ . Zbog volumne ekspanzije koja se javlja tijekom faznog prijelaza iz tetragonskog u monoklinski polimorf, čisti cirkonijev dioksid se ne može koristiti u uvjetima velikih promjena temperature. Iz tog razloga, veliki broj istraživanja posvećen je različitim načinima stabilizacije visokotemperaturnih oblika  $ZrO_2$ .

Pokazano je da pripravom miješanih oksida kao što su  $ZrO_2$ -CaO,  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , dolazi do stabilizacije tetragonskog i kubičnog  $ZrO_2$ . Glavni faktori u odabiru metala su: radijus kationa metala i cirkonija, dobra topljivost metalnog oksida u cirkonijevom oksidu i veliki koordinacijski brojevi.

U ovom radu istraživana je utjecaj silicijevog dioksida na stabilizaciju  $ZrO_2$ . Pripravljene su  $ZrO_2$ - $SiO_2$  miješani oksidi u koncentracijskom području od 0 do 100 mol%  $SiO_2$ , te je određen utjecaj  $SiO_2$  na fazni sastav i toplinsku stabilnost  $ZrO_2$ .

## 2 TEORIJSKI DIO

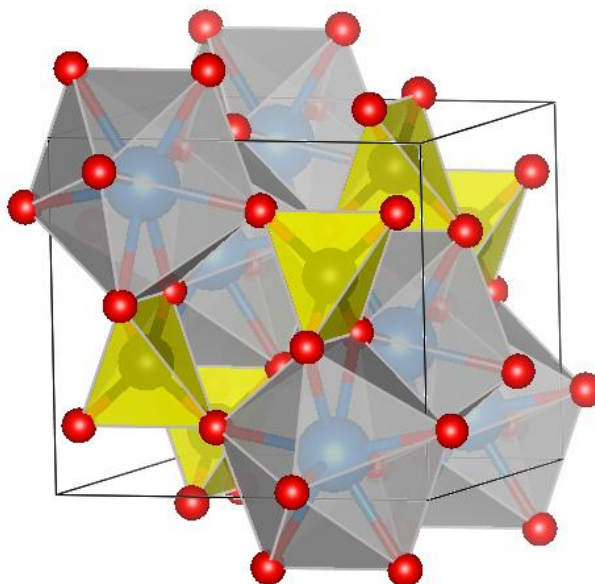
### 2.1 Cirkonijev dioksid

Čisti kristalni cirkonijev dioksid je čvrsta tvar, bijele boje. U prirodi se nalazi u dva mineralna oblika, kao badelit (monoklinska forma  $ZrO_2$ ) te kao cirkon ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), a kao najvažnija primjesa u tim mineralima je  $HfO_2$  koji nema bitnog utjecaja zbog jako sličnih kemijskih i strukturnih svojstava sa  $ZrO_2$ .

$ZrO_2$  je stabilan u oksidirajućoj i blago reducirajućoj atmosferi. Vrlo je otporan prema lužinama, a od kiselina reagira sa fluoridnom, koncentriranom sumpornom i fosfornom kiselinom te zlatotopkom. Reaktivnost cirkonijeva dioksida značajno ovisi o vrsti i količini stabilizatora. Ima vrlo visoko talište ( $\sim 2700\text{ }^\circ\text{C}$ ) pa se koristi kao sastojak vatrostalnih obloga peći otpornih na termošokove, a ima i brojne druge primjene: kao sastojak visokovrijednih keramika, kao katalizator, kao toplinski izolator itd [1-3].

#### 2.1.1 Cirkon

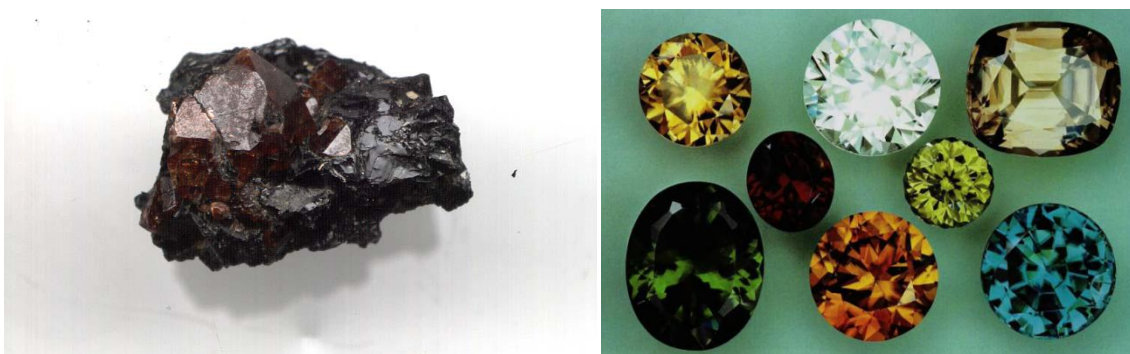
Cirkon ( $ZrSiO_4$ ) je mineral koji se u prirodi javlja kao dio sedimentnih, magmatskih te metamorfnih stijena [4]. Spada u grupu ortosilikata gdje izolirani  $SiO_4$  tetraedri dijele vrhove sa  $ZrO_8$  poliedrom.



**Slika 1.** Kristalna struktura  $ZrSiO_4$

Struktura cirkona je relativno otvorena, s malim prazninama između  $\text{SiO}_4$  i  $\text{ZrO}_8$  poliedara i otvorenim kanalima paralelnim sa (001) ravninom. Takve strukturne šupljine predstavljaju potencijalne međuprostore gdje bi se mogle ugraditi nečistoće [5].

U čistom stanju cirkon tvori krhke, bezbojne, tetragonske kristale dijamantnog sjaja, zbog čega se u prošlosti smatrao manje vrijednom modifikacijom dijamanta i nazivao "matarskim dijamantom" (prema mjestu Matara na Cejlonu odakle se dobivao). Ako sadrži onečišćenja može biti i obojen.



**Slika 2.** *Cirkon u prirodi (lijevo) i cirkon kao dragi kamen u različitim bojama (desno)*

Pri sobnoj temperaturi je vrlo inertan, na njega ne djeluju vodene otopine ni pod kakvim uvjetima, ali ga, zagrijanog do usijanja, otapaju lužine. Zagrijan preko  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  raspada se na  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ . Glavna je sirovina za dobivanje cirkonija i njegovih spojeva. Pored navedenog, upotrebljava se i kao katalizator, prah za poliranje stakla te sastojak cementa. Koristi se i za izradu otpornika, izolatora i dragog kamenja itd [5].

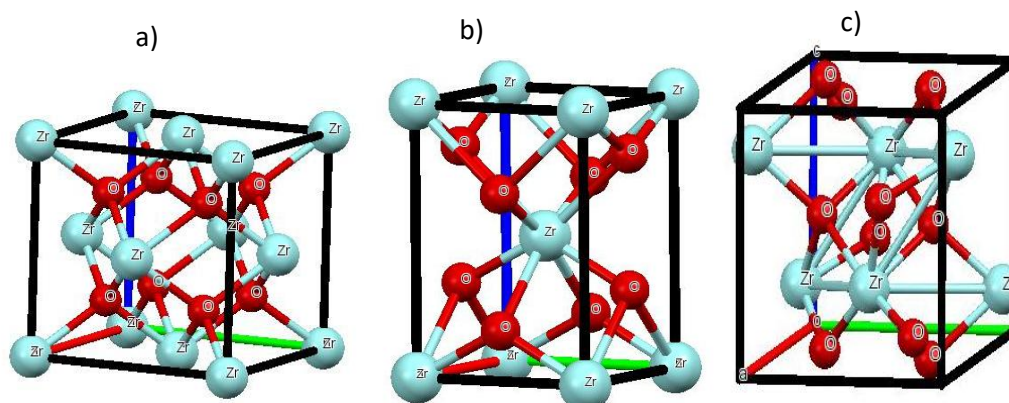
### 2.1.2 *Struktura $\text{ZrO}_2$*

Cirkonijev dioksid karakterizira polimorfizam, ovisno o temperaturi  $\text{ZrO}_2$  se javlja u tri dobro definirana oblika: monoklinskom ( $m$ -), tetragonskom ( $t$ -) i kubičnom ( $c$ -). Pri visokim tlakovima opaženo je postojanje i rompskog oblika [6]. Karakteristike tri najčešća oblika dane su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Parametri kristalnih rešetki polimorfa  $ZrO_2$  [1]

	Monoklinska ( $m$ - $ZrO_2$ )	Tetragonska ( $t$ - $ZrO_2$ )	Kubična ( $c$ - $ZrO_2$ )
<b>Prostorna grupa</b>	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$
<b>Parametri</b>			
a / nm	0,5156	0,5094	0,5124
<b>jedinične</b>			
b / nm	0,5191	0,5094	0,5124
<b>ćelije</b>			
c / nm	0,5304	0,5177	0,5124
$\beta / ^\circ$	98,9	90	90
<b>Gustoća, <math>g\ cm^{-3}</math></b>	5,56	6,10 (teorijski)	6,09 (teorijski)

Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku postoji jedino monoklinski  $ZrO_2$ . Zagrijavanjem na  $1170\ ^\circ C$  dolazi do prijelaza u tetragonski oblik, a daljnjim zagrijavanjem tetragonska kristalna rešetka prelazi u kubičnu na  $2370\ ^\circ C$  (slika 3). Prijelazi iz jednog oblika u drugi su reverzibilni, odnosno hlađenjem  $c$ - $ZrO_2$  dolazi do prijelaza u  $t$ - $ZrO_2$  te zatim daljnjim hlađenjem u  $m$ - $ZrO_2$  [6]. Temperatura faznog prijelaza ovisi o veličini kristala – što su kristali manji, to će i temperatura prijelaza biti niža [7].



**Slika 3.** Kristalne strukture  $ZrO_2$ : (a) kubična, (b) tetragonska i (c) monoklinska

Kod kubičnog oblika  $ZrO_2$ , svaki  $Zr^{4+}$  okružen je sa osam  $O^{2-}$  koji su smješteni u vrhovima kocke, a svaki  $O^{2-}$  okružen je sa četiri  $Zr^{4+}$  koji oko njega tvore tetraedar. Ta struktura odgovara strukturi fluorita ( $CaF_2$ ) [6]. Monoklinska i tetragonska faza imaju strukturu poput nepravilne kubične.

Formiranje tetragonske faze,  $t\text{-ZrO}_2$  je rezultat promjene parametara jedinične ćelije uzrokovano pomakom iona kisika duž osi  $c$ . Tetragonska modifikacija  $\text{ZrO}_2$  sadrži  $\text{Zr}^{4+}$  katione u koordinaciji 8, s četiri kisikova atoma smještena u obliku spljoštenog tetraedra, dok preostala četiri kisikova atoma tvore izduženi tetraedar zakrenut za  $90^\circ$ .

Koordinacijski broj cirkonijevih iona u monoklinskoj fazi je 7. Četiri kisikova atoma su oko  $\text{Zr}^{4+}$  koordinirani slično tetraedru, pri čemu se samo jedan kut bitno razlikuje od tetraedarskog. Kisikovi ioni imaju dva koordinacijska broja – tri i četiri. Da bi se formirala monoklinska faza, jedna od Zr-O veza mora puknuti [6].

Fazni prijelazi su martenzitne prirode, karakterizirani su minimalnim pomacima atoma (nedifuzijski), a javljaju se izotermno i uključuju deformaciju oblika [7].

### 2.1.3 Stabilizacija metastabilnih visokotemperaturnih formi $\text{ZrO}_2$

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5 % što pri hlađenju uzrokuje lomove velikih razmjera. Ova pojava transformacije  $\text{ZrO}_2$  oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti  $\text{ZrO}_2$  postaje beskoristan za primjenu te se zbog toga u proizvodnji izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji [8].

Čvrste otopine ili miješani oksidi cirkonija i drugih metala čine veliku granu istraživanja unutar kemije materijala. Ukoliko se odabere metal odgovarajućih svojstava,  $\text{ZrO}_2$  zadržava kubični oblik na sobnoj temperaturi čime mu se poboljšavaju svojstva. Glavni faktori u odabiru metala su: sličan radijus kationa metala i cirkonija, dobra topljivost metalnog oksida u cirkonijevom oksidu i veliki koordinacijski brojevi. Kao najbolji stabilizirajući oksidi pokazali su se  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ili  $\text{CeO}_2$ . Daljnja istraživanja su se usmjerila ka stabiliziranju kubičnog oblika dodatkom šire dostupnih elemenata kao što su silicij, magnezij, kalcij i aluminij. Postoje različiti utjecaji na stabilizaciju visokotemperaturne forme  $\text{ZrO}_2$ , a među njima se ističu: anionske nečistoće, veličina čestice, specifična površina, napetost unutar rešetke, defekti i utjecaji vodene pare. Najznačajniji faktor koji utječe na stabilizaciju su defekti kristalne strukture. Dopiranjem  $\text{ZrO}_2$  kationima drugih metala (kationi dopanada formiraju koordinaciju 8 sa kisikom) dolazi do promjene broja vakancija oko cirkonijevih iona. Ukoliko kation metala ima sličan radijus kao i kation cirkonijeva oksida, vakancije će biti pridružene cirkonijevim

ionima. Ukoliko kation ima manji radijus od cirkonijevog, dolazi do destabilizacije metastabilnih formi jer će kation pridruživati vakanacije sebi [2].

Jaka kovalentna priroda Zr-O veze favorizira koordinaciju 7 te je visokotemperaturna stabilizacija postignuta kada je prosječan koordinacijski broj cirkonija smanjen na prihvatljivu vrijednost, obično oko 7,5. Kationi koji stabiliziraju visokotemperaturne polimorfe najčešće imaju veći ionski radijus i energiju ionizacije od cirkonija [9].

Dodatkom manje koncentracije stabilizirajućih oksida nego što je potrebno za potpunu stabilizaciju, visoko-temperaturni polimorfi  $ZrO_2$  će se djelomično stabilizirati pri sobnoj temperaturi te tako nastaje djelomično stabilizirani cirkonijev dioksid (engl. partially stabilized zirconia ili „PSZ“). „PSZ“ se sastoji od kubičnog oblika kao dominantne faze, te monoklinskog i tetragonskog oblika kao pratećih faza. Ukoliko je kristalna rešetka u cijelosti stabilizirana, nastaje potpuno stabiliziran  $ZrO_2$  (engl. fully stabilized zirconia ili „FSZ“) [10].

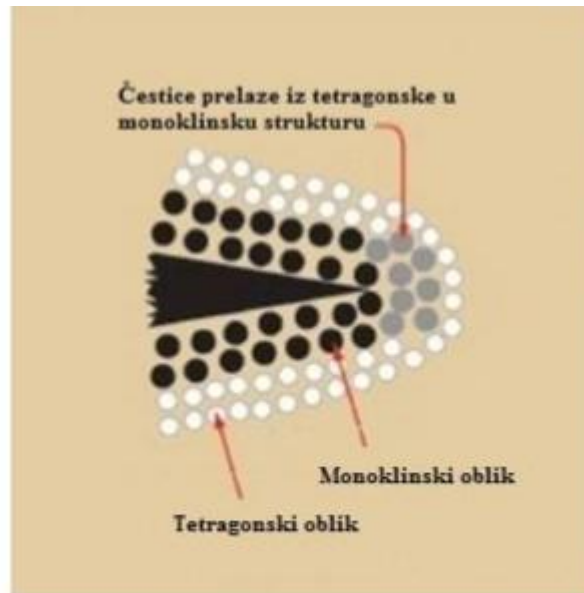
## 2.2 $ZrO_2$ keramika

Zbog odličnih mehaničkih svojstava, cirkonijev dioksid bitan je predstavnik oksidnih keramika. Na to ukazuje i znatan broj istraživanja provedenih nakon otkrića stabilizacije visoko-temperaturnih polimorfa  $ZrO_2$  dodatkom stabilizirajućih oksida kao što su CaO, MgO,  $Y_2O_3$  ili  $CeO_2$ . U kombinaciji s njima,  $ZrO_2$  zadržava tetragonski ili kubični oblik na sobnoj temperaturi što u konačnici rezultira smanjenjem rasta pukotina i povećanjem otpornosti [11].

Itrijev oksid je najčešće dodavan stabilizator. Dodatkom itrijeva oksida fazna transformacija  $ZrO_2$  iz tetragonske u monoklinsku fazu odvija se pri niskim temperaturama (65 – 400 °C) te je moguće dobiti mješavinu monoklinske, tetragonske i kubične faze pri nižim temperaturama, odnosno djelomično stabiliziranog cirkonijevog dioksida [12].

Metastabilna zrnca tetragonskog  $ZrO_2$  koriste se za pripremu kompozitnih keramičkih materijala znatno povećane žilavosti. U matricu neke keramike ugrađuju se sitna metastabilna zrnca tetragonskog  $ZrO_2$  koja pod utjecajem naprezanja prilikom pucanja keramike transformiraju u monoklinsku fazu, a volumna ekspanzija povezana s

tom transformacijom sprječava daljnje pucanje keramike (slika 4). Ovaj proces apsorpiranja energije pukotine naziva se transformacijsko povećavanje žilavosti (engl. transformation toughening) [6].



**Slika 4.** Transformacija  $t\text{-ZrO}_2$  u  $m\text{-ZrO}_2$  [12]

Zbog svojih svojstava  $\text{ZrO}_2$  keramike imaju svijetlu budućnost u medicini jer su kemijski inertne, dopuštaju dobru staničnu adheziju te ne izazivaju nuspojave. Kao dentalni imlatanti pokazuju prednost pred ostalim materijala zbog visoke otpornosti na lom i visoke prekidne čvrstoće. Također, cirkonijeve keramike su uspješno korištene u ortopediji za izradu umjetnih kukova [13].



**Slika 5.** Primjena cirkonijeve keramike u dentalnoj medicini [14]

Materijali bazirani na cirkonijevom dioksidu imaju važnu primjenu i kao elektroliti u gorivnim ćelijama pri visokim temperaturama, kao senzori i kao elektrokemijski reaktori.

U posljednje vrijeme istraživanja su usmjerena na mogućnost primjene mješovitih oksida kao katalizatora ili u dobivanju materijala za nuklearnu industriju. Utvrđeno je da miješanjem dva različita oksida dolazi do stvaranja nove stabilne komponente koja onda vodi različitim fizikalno-kemijskim svojstvima i katalitičkom ponašanju.  $ZrO_2$  je dobro poznat kiselobazni katalizator i n-tip poluvodiča. Ukoliko  $ZrO_2$  pomiješamo sa  $TiO_2$ , koji je jedinstven po fotokemijskim svojstvima i visokom afinitetu za vezanje s metalima, dobivamo mješovit oksid  $ZrO_2-TiO_2$  koji karakterizira: visoka specifična površina, izrazita kiselobazna svojstva, visoka toplinska stabilnost i velika mehanička čvrstoća [15].

Silika,  $SiO_2$  se također koristi kao stabilizator tetragonske faze  $ZrO_2$ . Istraživanja su većinom usmjerena ka pripremi  $ZrO_2-SiO_2$  mješovitog oksida sa velikim udjelom silike (>30%) jer je na taj način *t*- $ZrO_2$  stabiliziran okolnom amorfnom  $SiO_2$  matricom.  $ZrO_2-SiO_2$  sustav se također pokazao kao dobar katalizator zbog toplinske i kemijske stabilnosti, visoke otpornosti na deaktivaciju i visoku kiselost [16,17]. Koristi se i kao bioinertna keramika, a silikonska stakla koja sadrže cirkonijev dioksid privukla su pažnju znanstvenika zbog njihove odlične otpornosti na alkalijску koroziju, te zbog niske toplinske ekspanzije [18].

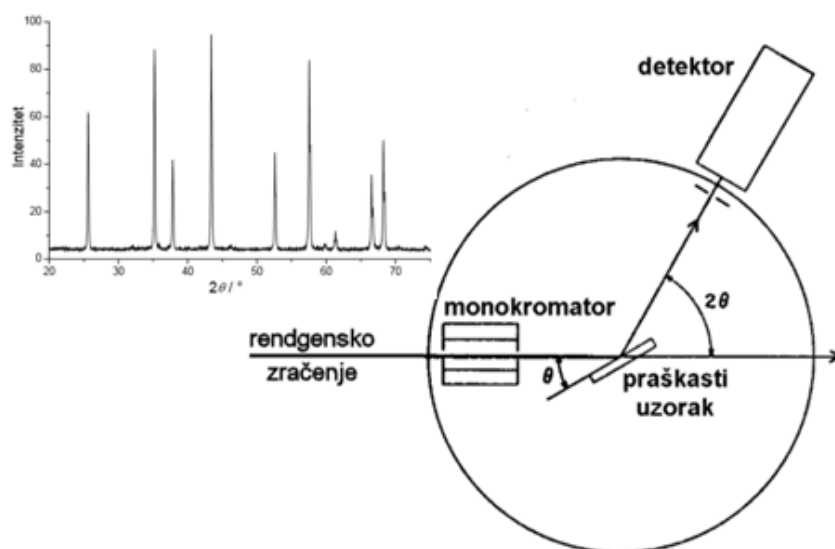
## 2.3 Instrumentalne metode analize

### 2.3.1 Difrakcija rendgenskog zračenja

1912. godine von Laue je otkrio da dolazi do difrakcije x-zraka na kristalu. Rendgenska difrakcija je nedestruktivna metoda koja se koristi za određivanje kristalne strukture materijala te kvalitativnu i kvantitativnu analizu, za određivanja parametara elementarne (jedinične) ćelije, mjerenja veličine kristalnih zrnaca, otkrivanja defekata u strukturi, utvrđivanja prisutnosti onečišćenja i sl. Uzorci za rendgensku difrakciju mogu biti monokristali (samo jedan kristal) ili polikristalinični (sastoje se od puno sitnih kristala) [19].



Polikristalinični, praškasti, uzorci većinom se analiziraju instrumentom difraktometrom. Uzorak se rotira goniometrom te se time mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut,  $\theta$ . Detektor mjeri intenzitet difraktiranog zračenja na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na računalo, čime nastaje difraktogram - grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu  $[2\theta]$ . Shematski prikaz principa rada prikazan je na slici 6.



**Slika 6.** Shematski prikaz difraktometra i difraktograma [20]

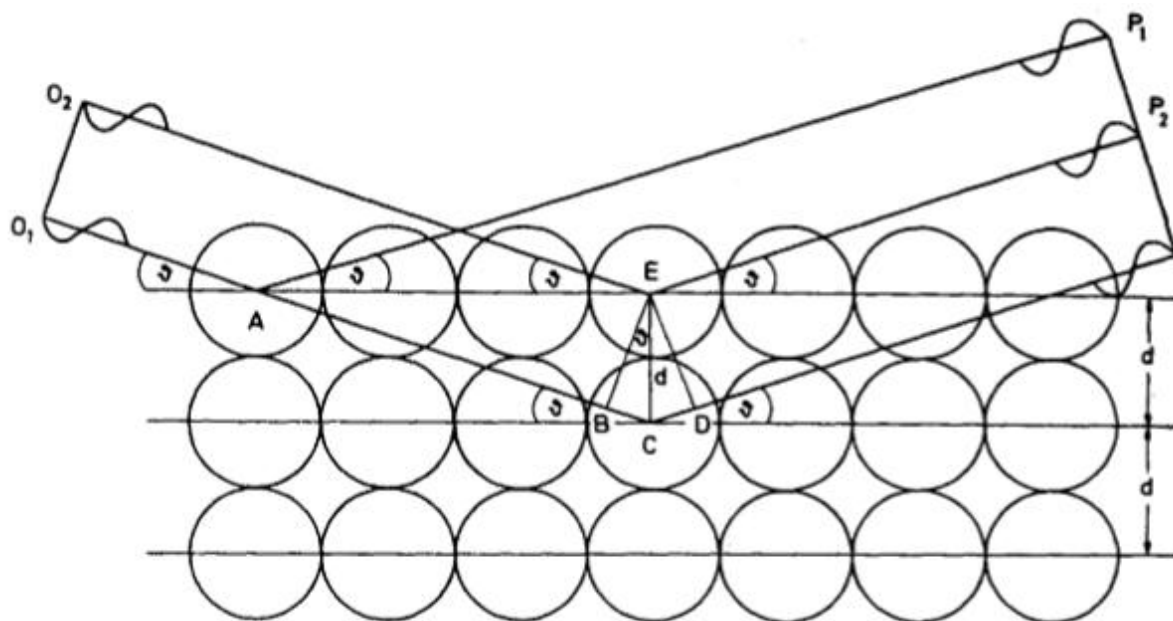
Difraktogram je specifičan za svaki pojedini uzorak, tj. dvije različite tvari ne mogu imati isti difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne rešetke, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristalnih uzoraka.

Kvalitativna rendgenska analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. Rendgensko zračenje se reflektira od tzv. ekvidistantnih ploha u kristalu koje su međusobno jednako udaljene. Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka prikazan je na slici 7. Da bi došlo do pozitivne interferencije među zrakama, pomak u fazi ( $2x = BC + CD$ ,  $BC = CD = x$ ) mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine  $\lambda$  :

$$2x = n\lambda \quad (1)$$

Pomak u fazi,  $x$ , može se trigonometrijski povezati s međuplošnim razmakom ekvidistantnih ploha,  $d$ , preko difrakcijskog kuta,  $\theta$ :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$



**Slika 7.** Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka [19]

Navedeni izraz naziva se *Braggov zakon*. Iz njega je moguće zaključiti da položaji difrakcijskih maksimuma ne ovise o kemijskom sastavu uzorka, već o njegovoj kristalnoj strukturi, tj. o prostornoj grupi i parametrima jedinične ćelije. Monokristali daju difraktogram sa diskretnim točkama, dok difraktogram smjese kristalnih tvari pokazuje difrakcijske maksimume svih prisutnih tvari, ali je intenzitet maksimuma ovisan o udjelu u smjesi. Odnosi intenziteta difrakcijskih maksimuma za pojedinu komponentu pri tom ostaju nepromijenjeni. Kod analize sastava smjese rendgenskom difrakcijskom analizom glavni je problem odrediti koji maksimumi na difraktogramu odgovaraju pojedinoj komponenti smjese. Jednom kad se identificira prva komponenta, preostali maksimumi mogu se pripisati drugoj komponenti, što olakšava njezinu identifikaciju [20].

U ovom radu rendgenska difrakcijska analiza korištena je za određivanje prisutnih faza u uzorcima, ali obzirom da dolazi do preklapanja linija tetragonskog i kubičnog  $ZrO_2$  u slučajevima kad su difrakcijske linije znatno proširene može biti otežano razlučivanje između te dvije faze.

### 2.3.2 Ramanova spektroskopija

Kod fazne analize  $ZrO_2$  polimorfa, Ramanova spektrometrija je korisna kao pomoćna tehnika uz rendgensku difrakciju jer su u Raman spektrima vrpce *t*- i *c*-  $ZrO_2$  faza jasno razdvojene [21]. Ramanova spektrometrija je tehnika raspršenja koje se temelji na mjerenju Ramanova raspršenog zračenja koje može nastati kada se molekule ozrače prikladnim monokromatskim zračenjem. Ramanovo raspršeno zračenje je mali dio (< 1 %) od ukupnog raspršenog zračenja, a za razliku od Rayleighova raspršenja, koje je posljedica elastičnog sudara, Ramanovo raspršenje uključuje neelastičan sudar molekule i fotona – nastaje promjena energije. Promjena energije može biti pozitivna ili negativna, tj. raspršeno zračenje može imati manju frekvenciju (Stokesova linija) ili veću frekvenciju (anti-Stokesova linija). Da bi (molekulske) vibracije u Ramanovom spektru bile aktivne pri toj vibraciji mora se mijenjati polarizabilnost molekule – polarizacija molekule pod djelovanjem električnog polja [22].

Ramanova se spektrometrija može upotrijebiti za analizu mikrouzoraka, površina, tankih slojeva, prahova, otopina i plinova, široka joj je primjena u kvalitativnoj, kvantitativnoj i strukturnoj analizi organskih i anorganskih uzorka, a ima i važnu primjenu u biologiji [22].

U ovom radu Ramanova spektroskopija je imala velik doprinos pri razlučivanju *m*-, *t*- i *c*-oblika  $ZrO_2$  u području od 800-100  $cm^{-1}$ .

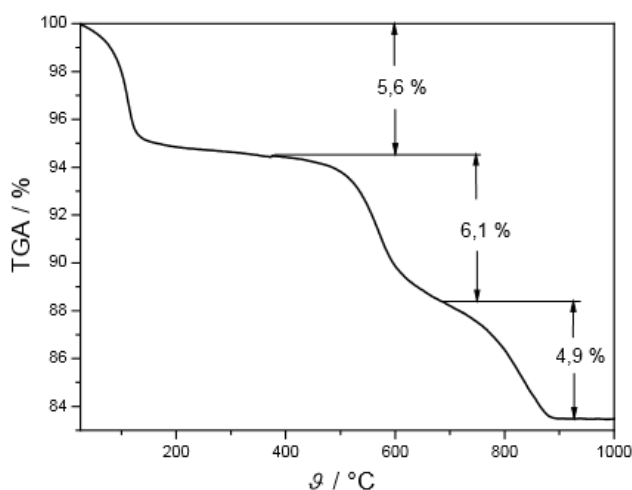
### 2.3.3 Metode toplinske analize

Toplinsko svojstvo materijala se najjednostavnije može definirati kao odgovor materijala na utjecaj toplinske energije. Metodama toplinske analize prate se fizikalne i kemijske promjene materijala s promjenom temperature ili vremena. Pri tome mjerenja mogu biti izotermna, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili neizotermna, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Tri najzastupljenije metode su termogravimetrijska analiza (TGA), koja prati

promjenu mase, razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC), koja mjeri promjenu toplinskog toka, te razlikovna termička analiza (DTA), u kojoj se prati razlika u temperaturi uzorka i referentnog materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. U ovom radu su korištene DTA i TGA metode.

Razlikovna termička analiza (DTA) je komparativna metoda, tj. uspoređuje ispitivani uzorak s inernim referentnim uzorkom koji ne smije prolaziti kroz fazne promjene (staklište, talište, fazne prijelazi, reakcije) u mjernom temperaturnom području. Kod DTA termoparom se mjeri razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka. Pri tom u ispitivanom uzorku uslijed reakcije dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signala. Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi negativan otklon signala pošto uzorak veže toplinu iz okoliša čime vanjska temperatura pada u odnosu na referentnu temperaturu. U slučaju egzotermnih promjena otkloni su suprotni. DTA metodom mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. U kombinaciji s TGA metodom DTA omogućava i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka [20].

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.) tijekom zagrijavanja ili hlađenja. Instrument kojim se to mjeri naziva se termovaga. Tipična krivulja gubitka mase dana je na slici 8.



**Slika 8.** Tipična TGA krivulja sa tri stupnja gubitka mase [20]

Mogu se primijetiti tri odvojena koraka gubitka mase, koji se mogu kvantificirati. Moguće je dobiti različite oblike krivulje što ovisi o uvjetima eksperimenta, brzini zagrijavanja, obliku i masi ispitivanog uzorka te plinu koji protječe kroz pećnicu. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, npr. sadržaj pojedine komponente u ispitivanom materijalu (različite hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšivač, nesagorivi materijal i sl.) ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena [20].

TGA predstavlja vrlo moćan alat koji može dati informacije vezane za toplinsku stabilnost ispitivanog materijala. Ako je uzorak u određenom temperaturnom području toplinski stabilan neće pokazivati promjenu mase na TGA krivulji. Također daje informaciju koja je gornja temperaturna granica za primjenu ispitivanog materijala. Uz pomoć TGA mogu se vidjeti i različiti fizikalni i kemijski procesi koji se događaju unutar materijala tijekom zagrijavanja/hlađenja, kao što su adsorpcija, apsorpcija, desorpcija, sušenje, desolvatacija, vaporizacija, raspadanje, oksidacija itd [23].

#### *2.3.4 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)*

SEM koristi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka te prilikom međudjelovanja s uzorkom nastaju sekundarni elektroni nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Prema tome, dobivena slika predmeta prividno je osvijetljena iz smjera detektora. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, uzorak lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine. Atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona [20,22].

Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika dubina polja (tj. područja u kojem je predmet u fokusu) pri svim povećanjima. Zahvaljujući malom aperturnom kutu dubina polja je nekoliko puta veća nego li u optičkoj mikroskopiji. SEM mikrografija daje

uvid u topografiju i morfologiju uzorka, a u kombinaciji sa detektorom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDS) moguće je odrediti i kemijski sastav uzorka.

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

Za pripravu sustava  $ZrO_2-SiO_2$  koristile su se sljedeće kemikalije:

- cirkonij(IV) n-propoksid,  $Zr[(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ , w/w = 70 % (Alfa Aesar)
- tetraetoksisilan (TEOS),  $Si(OC_2H_5)_4$ , w/w = 98 %
- propanol,  $CH_3CH_2CH_2OH$
- voda,  $H_2O$
- otopina amonijaka,  $NH_3$  (aq)

#### 3.2 Sinteza i priprava uzoraka

Pripravljeno je petnaest uzoraka  $ZrSiX$  gdje X označava molarni udio Si u rasponu od 0 do 100 %.

**Tablica 2.** Polazni sastav uzoraka i određene mase otopina

Uzorci	Molarni udio	Molarni udio	$m$ ( $[(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ )	$m$ ( $Si(OC_2H_5)_4$ )
	$ZrO_2$	$SiO_2$	/ g	/ g
<b>ZrSi0</b>	1,00	0	1,9	/
<b>ZrSi2</b>	0,98	0,02	3,8	0,05
<b>ZrSi5</b>	0,95	0,05	3,8	0,09
<b>ZrSi10</b>	0,90	0,10	3,8	0,20
<b>ZrSi20</b>	0,80	0,20	1,9	0,22
<b>ZrSi30</b>	0,70	0,30	1,9	0,36
<b>ZrSi40</b>	0,60	0,40	1,9	0,55
<b>ZrSi50</b>	0,50	0,50	1,9	0,83
<b>ZrSi60</b>	0,40	0,60	1,9	1,24
<b>ZrSi70</b>	0,30	0,70	1,9	1,93
<b>ZrSi80</b>	0,20	0,80	0,97	1,78
<b>ZrSi90</b>	0,10	0,90	0,43	1,78
<b>ZrSi95</b>	0,05	0,95	0,21	1,78
<b>ZrSi98</b>	0,02	0,98	0,16	3,54
<b>ZrSi100</b>	0	1,00	/	7,08

Uzorci su sintetizirani uparavanjem otopina Zr-propoksida i TEOS-a na magnetnoj miješalici, uz dodatak 50 mL vode i 20 g propanola, pri  $\sim 70$  °C. Dodatkom 1 mL amonijaka regulirala se pH vrijednost na 9,5. Mase otopina Zr-propoksida i TEOS-a izračunate su uz pretpostavku da nastaje 0,5 g  $ZrO_2$  ili 0,5 g  $SiO_2$  (za udjele veće od 70%) (tablica 2).

Dobiveni prah se usitnio u tarioniku te žario u porculanskim lončićima u peći (slika 9) na temperaturama od 400, 600, 800, 1000, 1200 i 1400 °C tijekom 2 sata. Nakon svakog žarenja, uzet je dio uzorka za analizu na XRD, Raman spektroskopiji i SEM-u.



**Slika 9.** Peć za žarenje i porculanski lončići

### 3.3 Rendgenska difrakcijska analiza

Difraktogrami su snimljeni pri sobnoj temperaturi difraktometrom APD2000 (slika 10) sa monokromatskim  $Cu-K\alpha$  zračenjem (grafitni monokromator).

Kvantitativna fazna analiza uzoraka provedena je na dva načina:

1. Rietveldovim utočnjavanjem difrakcijskih slika (program MAUD)
2. iz integralnih intenziteta najizraženijih difrakcijskih pikova (program XFIT) –  $(11\bar{1})$  i  $(111)$  za monoklinsku, te  $(101)$  za tetragonsku fazu.



Volumni udjeli monoklinske ( $v_m$ ) i tetragonske ( $v_t$ ) faze izračunati su iz sljedećih relacija [24]:

$$y = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (3)$$

$$v_m = \frac{1,311y}{1 + 0,3111y} \quad (4)$$

$$v_t = 1 - v_m \quad (5)$$

pri čemu  $I_m$  i  $I_t$  predstavljaju površine ispod pika

monoklinske i tetragonske faze.



**Slika 10.** Rendgenski difraktometar praha APD2000.

### 3.3.1 Utjecaj tlačnog naprezanja na faznu transformaciju $ZrO_2$

Određen je utjecaj tlačnog naprezanja na pojedinim uzorcima koji su bili žareni tijekom 2 h. Praškasti uzorci prešali su se u obliku pastile u nosaču koji je stavljen u prešu (Carver Laboratory Press, slika 11) pod tlakom od 1,5 GPa tijekom 5 minuta. Dobivena pastila se usitnila u tarioniku te analizirala rendgenskom difrakcijom.



**Slika 11.** Nosač za pastile (lijevo) i Carver Laboratory Press (desno)

### 3.4 Raman spektroskopija

Ramanovi spektri snimani su na sobnoj temperaturi (Jobin-Yvon T64000) i spajani u cjelinu na  $650\text{ cm}^{-1}$ . Kao što je spomenuto u **poglavlju 2.3.2.** Ramanova spektroskopija daje velik doprinos pri razlučivanju *m*-, *t*- i *c*-oblika  $\text{ZrO}_2$  u području od  $800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ . Također, iz površine ispod pika na najjačim vrpacama  $\text{ZrO}_2$  faza ( $178\text{ cm}^{-1}$  i  $189\text{ cm}^{-1}$  za monoklinsku, te  $148\text{ cm}^{-1}$  i  $267\text{ cm}^{-1}$  za tetragonsku) određen je udio monoklinske i tetragonske faze pomoću formula (6) i (7):

$$v_m = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{F \cdot (I_t(101) + I_t(200)) + I_m(11\bar{1}) + I_m(111)} \quad (6)$$

$$v_t = 1 - v_m \quad (7)$$

gdje je F faktor čija vrijednost iznosi 0,97 [25].



**Slika 12.** Ramanov spektrometar Jobin-Yvon T64000 [28]

### 3.5 Toplinska analiza

DTA i TG analiza provedene su u struji zraka do temperature od  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (instrument NETZSCH STA 409, slika 13).

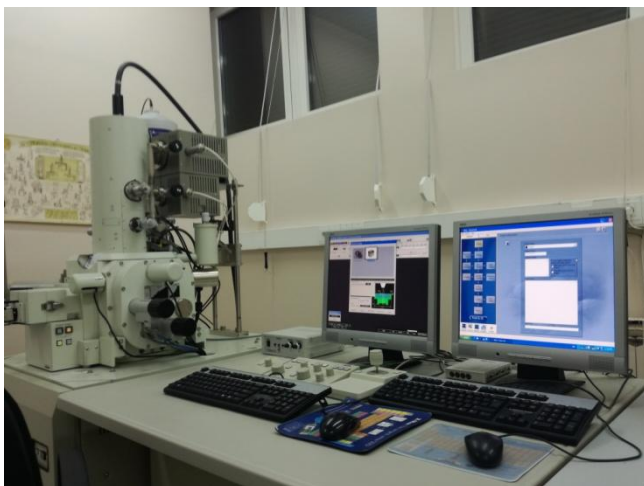
Početa masa uzorka iznosila je 11 mg, a kao referentni materijal koristio se korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Slika 13.** *Instrument NETZSCH STA 409* [29]

### 3.6 SEM

Uzorci su snimljeni na pretražnom elektronskom mikroskopu Joel JSM-7000F (slika 14) sa ugrađenim sustavom za EDS analizu (Oxford Instruments INCA-350EDS Microanalysis System) u visokom vakuumu. Praškasti uzorci pričvršćeni su na aluminijski nosač pomoću ljepljive dvostrane trake, a iz SEM mikrografija pomoću programa ImageJ određena je veličina zrnaca.



**Slika 14.** *Pretražni elektronski mikroskop Joel JSM-7000F*

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

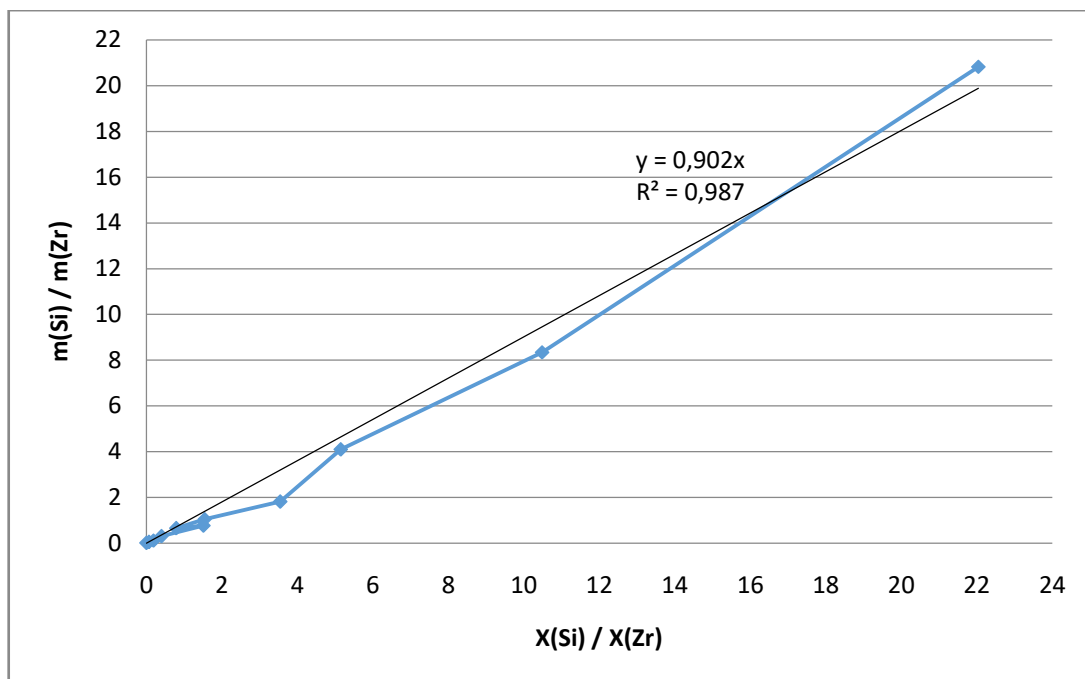
### 4.1 Priprava uzoraka

Tijekom sinteriranja došlo je do onečišćenja uzorka ZrSi60 te je isti odbačen. Ostali uzorci su analizirani pomoću detektora EDS (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*) na SEM-u kako bi se utvrdio stvaran molarni omjer. Dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 3.

**Tablica 3.** Molarni udjeli  $ZrO_2$  i  $SiO_2$  određeni pomoću EDS-a

Uzorci	Molarni udio $ZrO_2$ (teorijski)	Molarni udio $ZrO_2$ (EDS)	Molarni udio $SiO_2$ (EDS)
ZrSi2	0,98	0,99	0,01
ZrSi5	0,95		
ZrSi10	0,90	0,94	0,06
ZrSi20	0,80	0,84	0,16
ZrSi30	0,70		
ZrSi40	0,60	0,72	0,28
ZrSi50	0,50		
ZrSi70	0,30	0,39	0,61
ZrSi80	0,20	0,22	0,78
ZrSi90	0,10	0,16	0,84
ZrSi95	0,05	0,09	0,91
ZrSi98	0,02	0,04	0,96

Na osnovu pretpostavke da će nastati  $0,5g ZrO_2/SiO_2$ , izračunate su mase cirkonijeva propoksida i TEOS-a koje je potrebno dodati kako bi nastao željeni molarni omjer Zr i Si. Pomoću linearne regresijske analize određeno je slaganje stvarnih omjera sa omjerima dodanih masa. Grafička ovisnost prikazana je na slici 15.

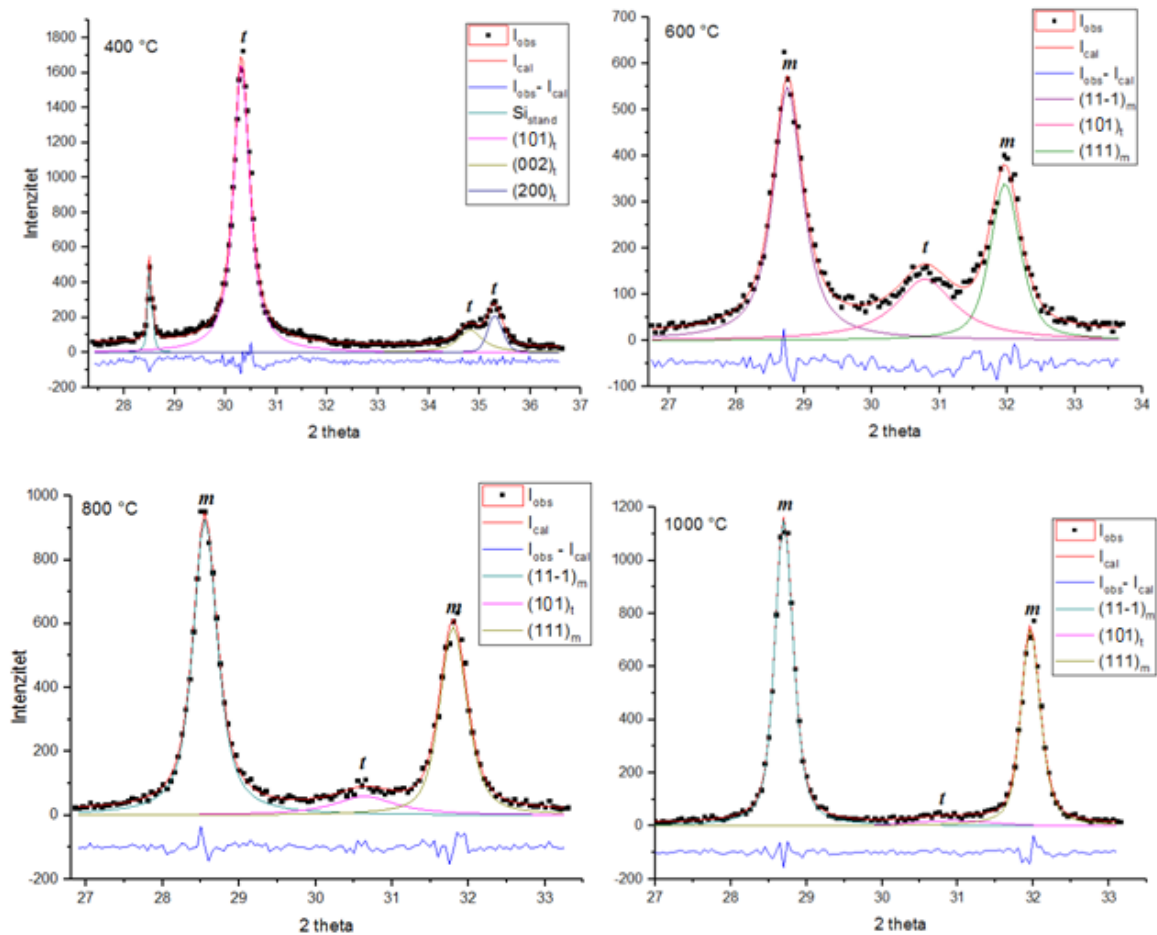


**Slika 15.** Prikaz slaganja teorijskih podataka sa stvarnim dobivenim molarnim udjelima. Koeficijent odstupanja,  $R^2$  iznosi 0,987 što ukazuje na relativno dobro slaganje između teorijskih izračunatih masa i dobivenih molarnih omjera.

## 4.2 Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Dobiveni rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazani su na slikama 16-29.

Difraktogrami čistog cirkonijevog dioksida ( $ZrSiO_4$ ) na različitim temperaturama prikazani su na slici 16. Svi polazni uzorci su amorfni. Žarenjem na  $400\text{ }^\circ\text{C}$  uzorka  $ZrSiO_4$  dolazi do kristalizacije u metastabilni tetragonski polimorf  $ZrO_2$ . Daljnjim žarenjem smanjuje se udio tetragonske faze te je nakon žarenja i hlađenja s temperature od  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  uzorak gotovo u cjelosti prešao u monoklinski polimorf. Širina pika smanjuje se od  $600$  do  $800\text{ }^\circ\text{C}$  što ukazuje na rast veličine kristala.

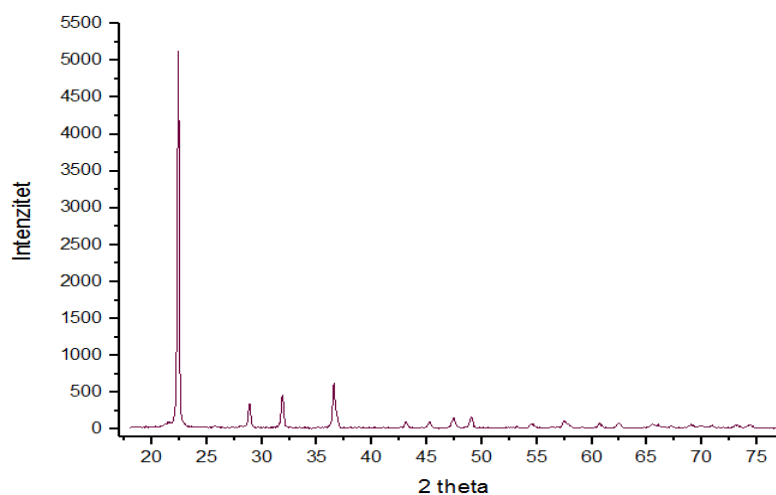


**Slika 16.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSiO$

Dok čisti  $ZrO_2$  kristalizira već na  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , silicijev dioksid je amorfan sve do  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  kada kristalizira u  $SiO_2$  polimorf kristobalita sa izrazito jakim linijom 101. Na slici 17. prikazan je dobiveni difraktogram uzorka  $ZrSi100$ , a u tablici 4. prikazane su kristalografske značajke strukture kristobalita.

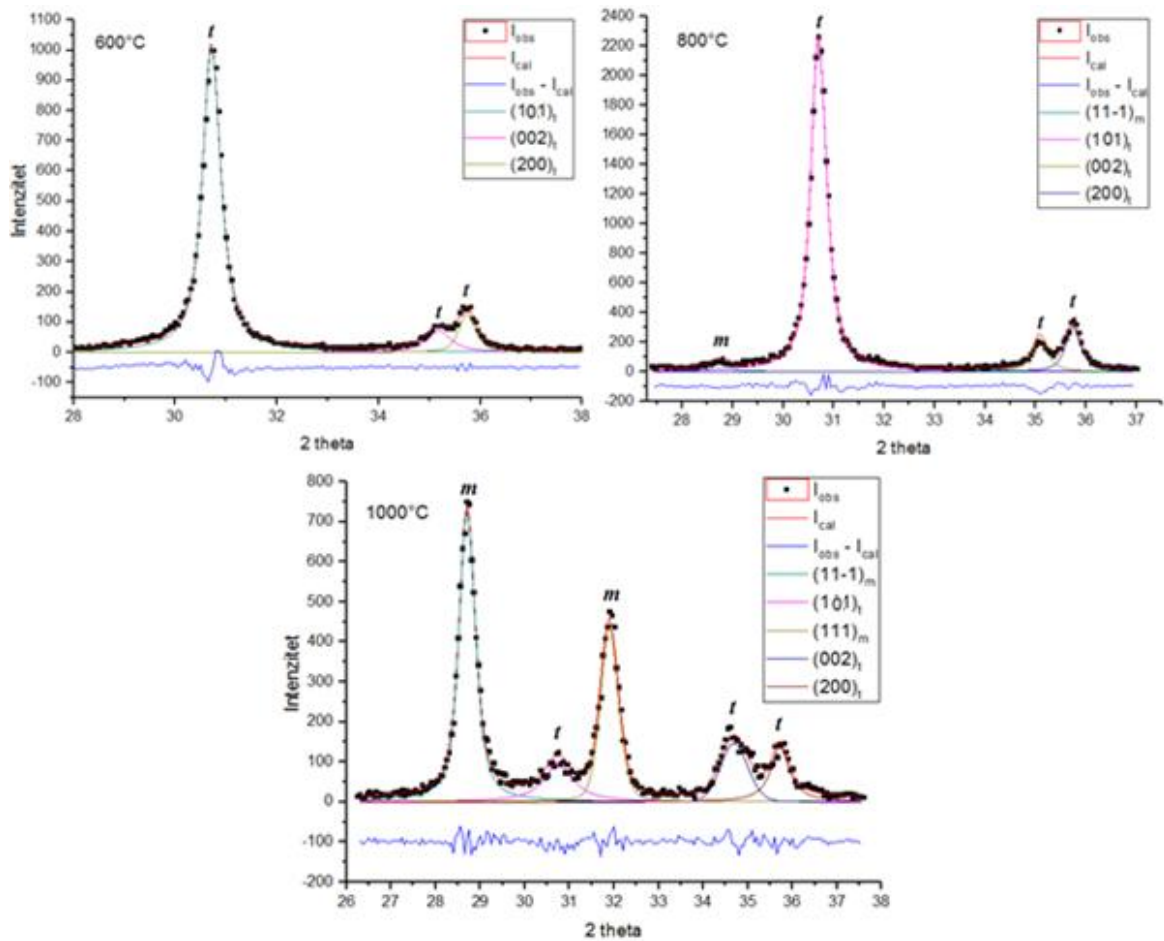
**Tablica 4.** Kristalografske značajke strukture kristobalita. [30]

<i>kristobalit</i>		
<i>a</i> / nm	267	0,716
<i>b</i> / nm	473	0,716
<i>c</i> / nm	640	0,716
$\alpha$ / °		90
$\beta$ / °		90
$\gamma$ / °		90
<i>V</i> / nm <sup>3</sup>		36,71
Prostorna grupa		<i>P2</i> <sub>1</sub> 3



**Slika 17.** Difrakcijska slika uzorka *ZrSi100* (čisti *SiO*<sub>2</sub>)

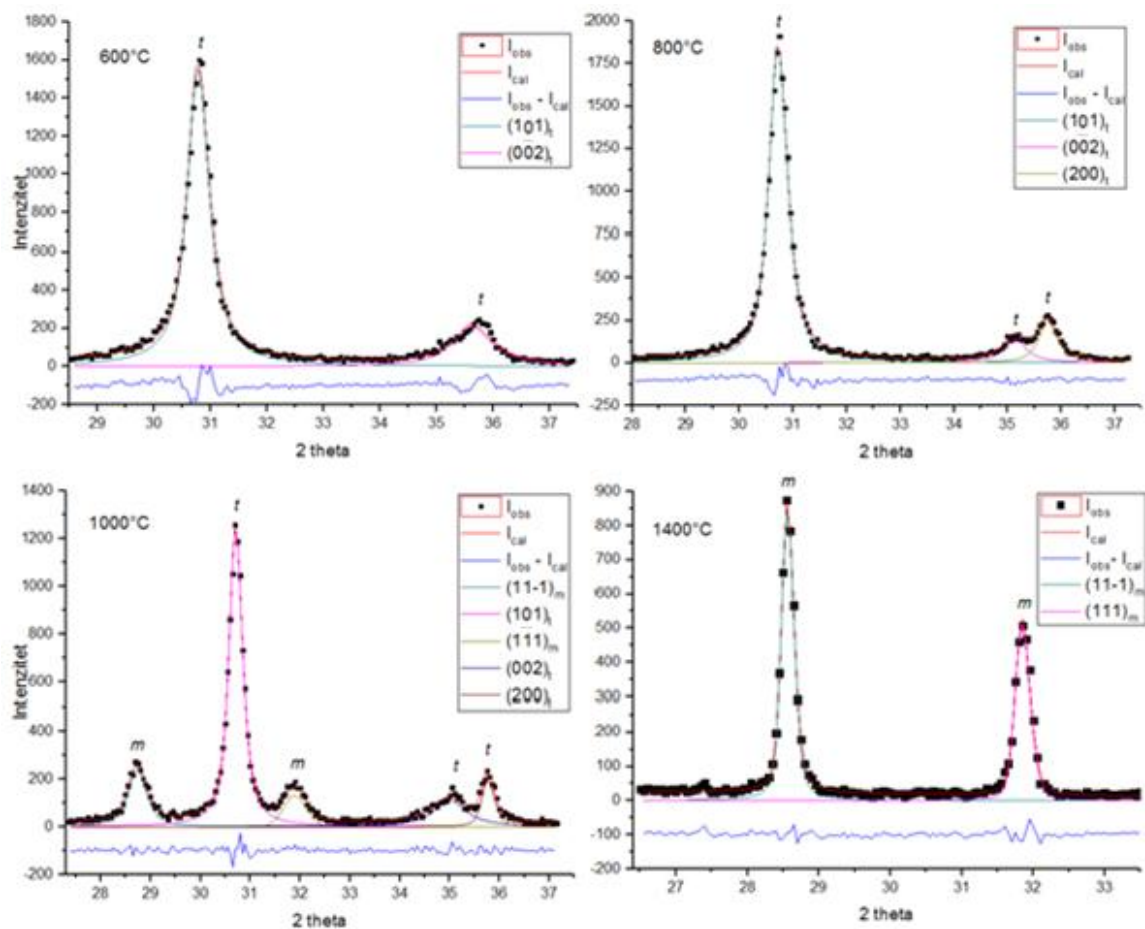
Uzorak sa 2% *SiO*<sub>2</sub> (*ZrSi*<sub>2</sub>) na 400 °C je amorfan, a žarenjem na 600 °C kristalizira u *Z*<sub>t</sub> fazu strukturno sličnu tetragonskom polimorfu *ZrO*<sub>2</sub>. Na 800 °C pojavljuje se *Z*<sub>m</sub> faza strukturno slična monoklinskom polimorfu *ZrO*<sub>2</sub>, a daljnjim žarenjem na 1000 °C *Z*<sub>m</sub> faza dominira dok se udio *Z*<sub>t</sub> faze smanjuje.



**Slika 18.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi_2$

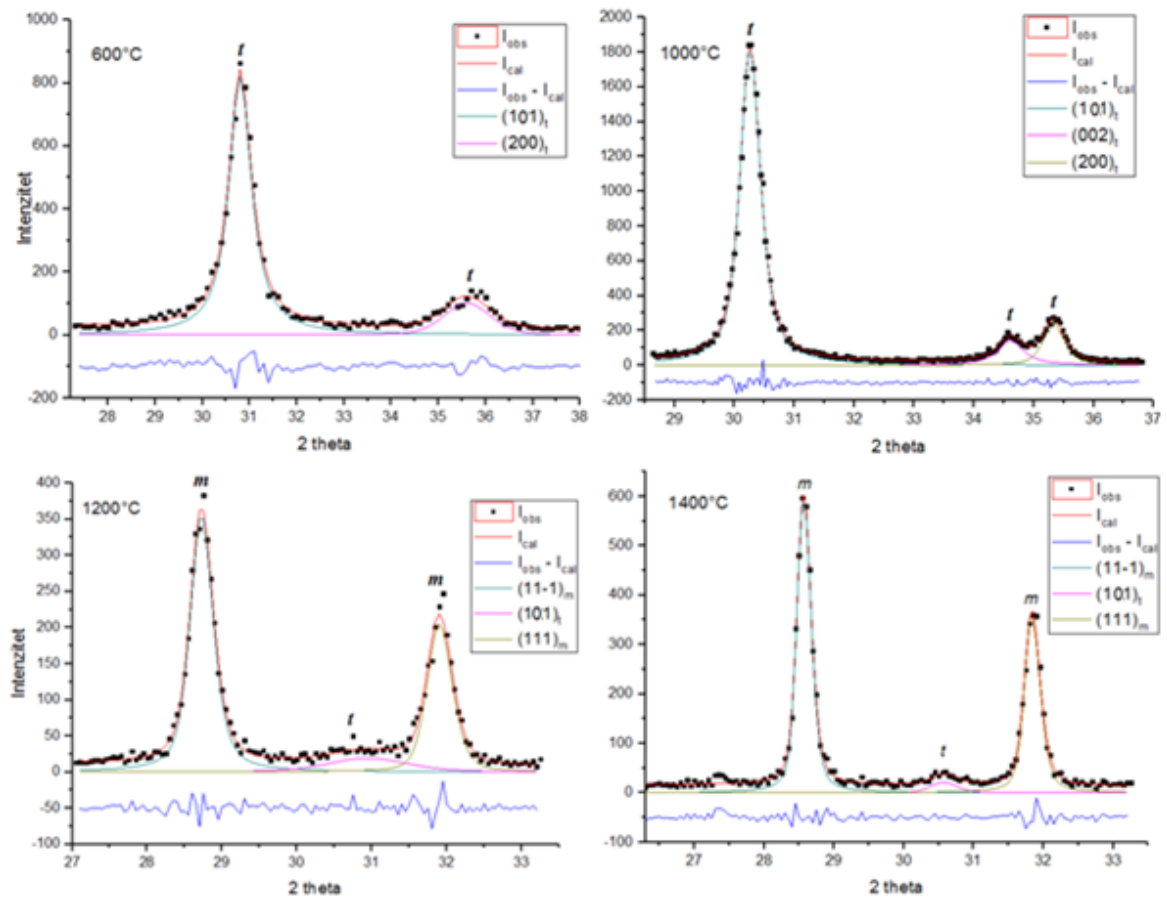
Uzorak  $ZrSi_5$  (slika 19) kao i uzorak  $ZrSi_2$  kristalizira tek na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  i formira  $Z_t$  fazu. Taj polimorf zadržava se do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  uz vidljivo sužavanje širine pikova. Daljnjim povećanjem temperature žarenja na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do pojave  $Z_m$  faze, a do potpune transformacije u  $Z_m$  fazu dolazi nakon žarenja na  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .





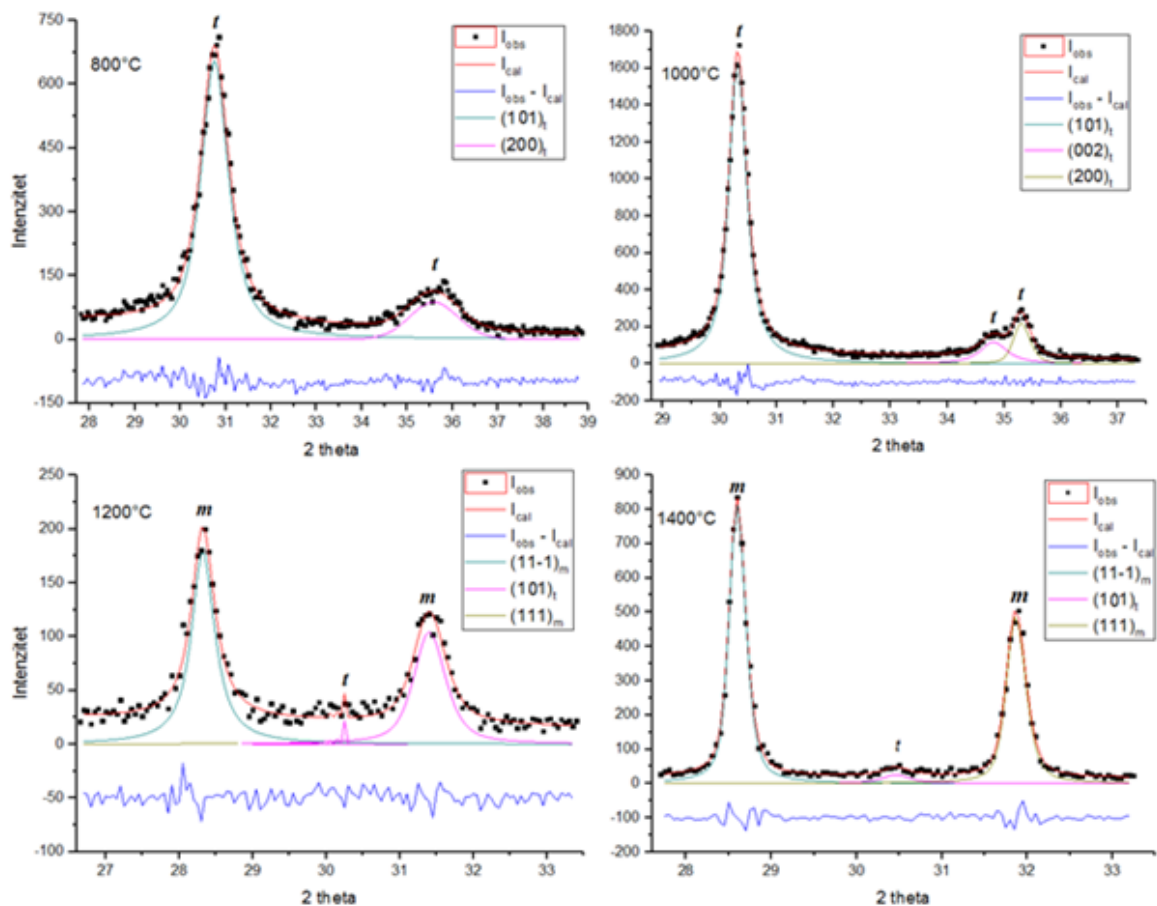
**Slika 19.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi_5$

Uzorak  $ZrSi_{10}$  (slika 20) također kristalizira u  $Z_t$  fazu nakon žarenja na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a ta faza ostaje jedina prisutna kristalna faza i nakon žarenja na  $800$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . S povećanjem temperature dolazi do sužavanja difrakcijskih linija i porasta njihovog intenziteta što ukazuje na rasta kristalnih zrnaca i smanjenje defekata u kristalnoj rešetki. Žarenjem uzorka na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do postepene transformacije  $Z_t$  faze u  $Z_m$  fazu, no i nakon žarenja na  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  mali udio  $Z_t$  faze je i dalje prisutan.



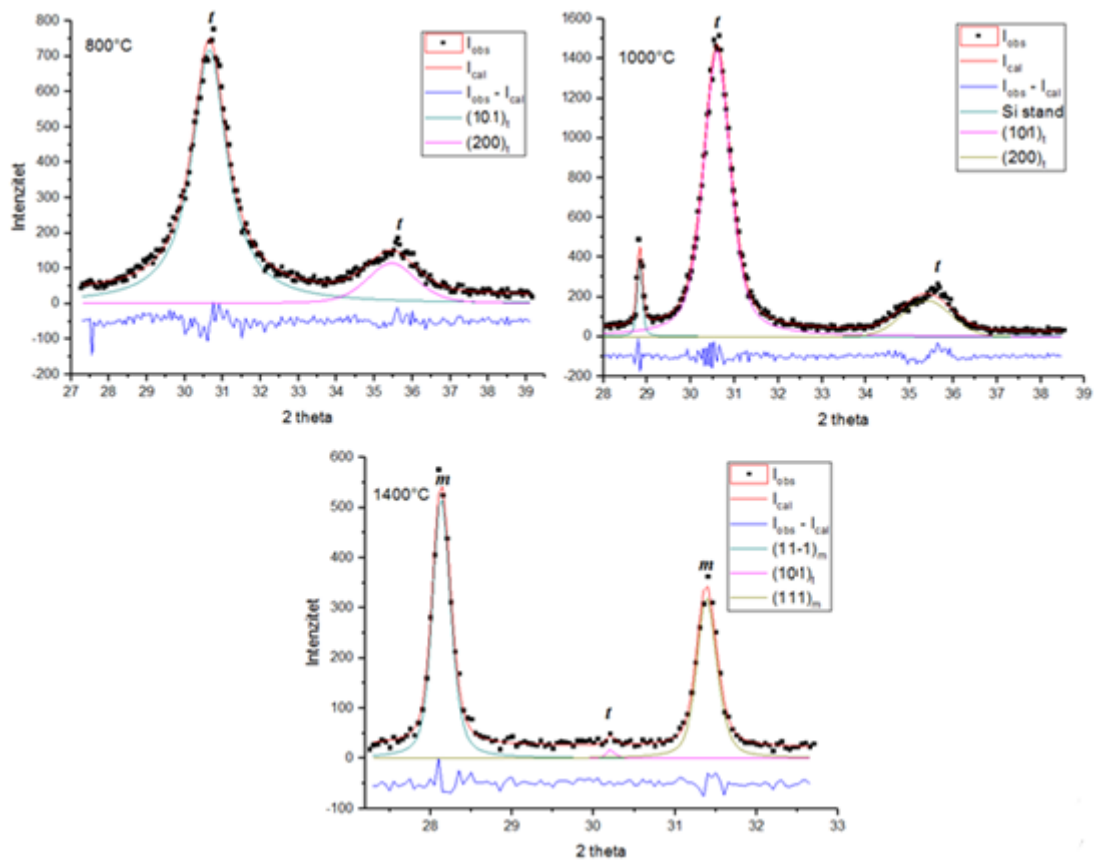
**Slika 20.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi10$

Uzorak  $ZrSi20$  amorfan je do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  kristalizira u  $Z_t$  fazu, pri čemu do jasnog razdvajanja tetragonskih linija dolazi tek nakon žarenja na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do nepotpune transformacije u  $Z_m$  fazu što je praćeno sa sužavanjem difrakcijskih linija (slika 21).



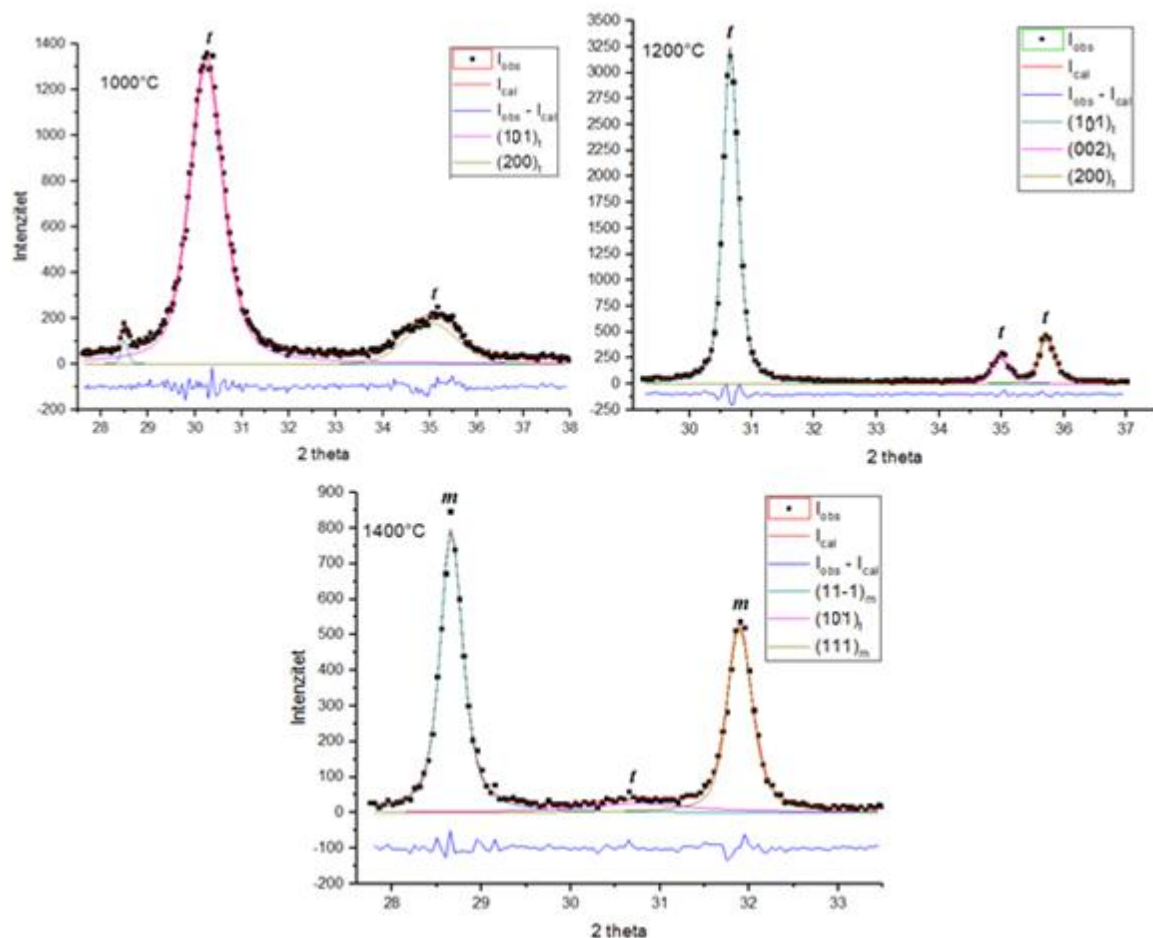
**Slika 21.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi20$ .

Uzorak  $ZrSi30$  kristalizira na  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  u  $Z_t$  fazu, a na  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolazi do fazne transformacije u  $Z_m$  fazu, te tetragonski polimorf zaostaje samo u tragovima (slika 22). Pored difrakcijskih linija karakterističnih za  $ZrO_2$  polimorfe javljaju se i slabe difrakcijske linije koje ukazuju na prisutnost manjeg udjela  $Si_{cr}$  faze strukturno bliske kristobalitu, visokotemperaturnom polimorfu  $SiO_2$ , te još slabije linije koje ukazuju na prisutnost tragova cirkona ( $ZrSiO_4$ ) (Tablica 5).



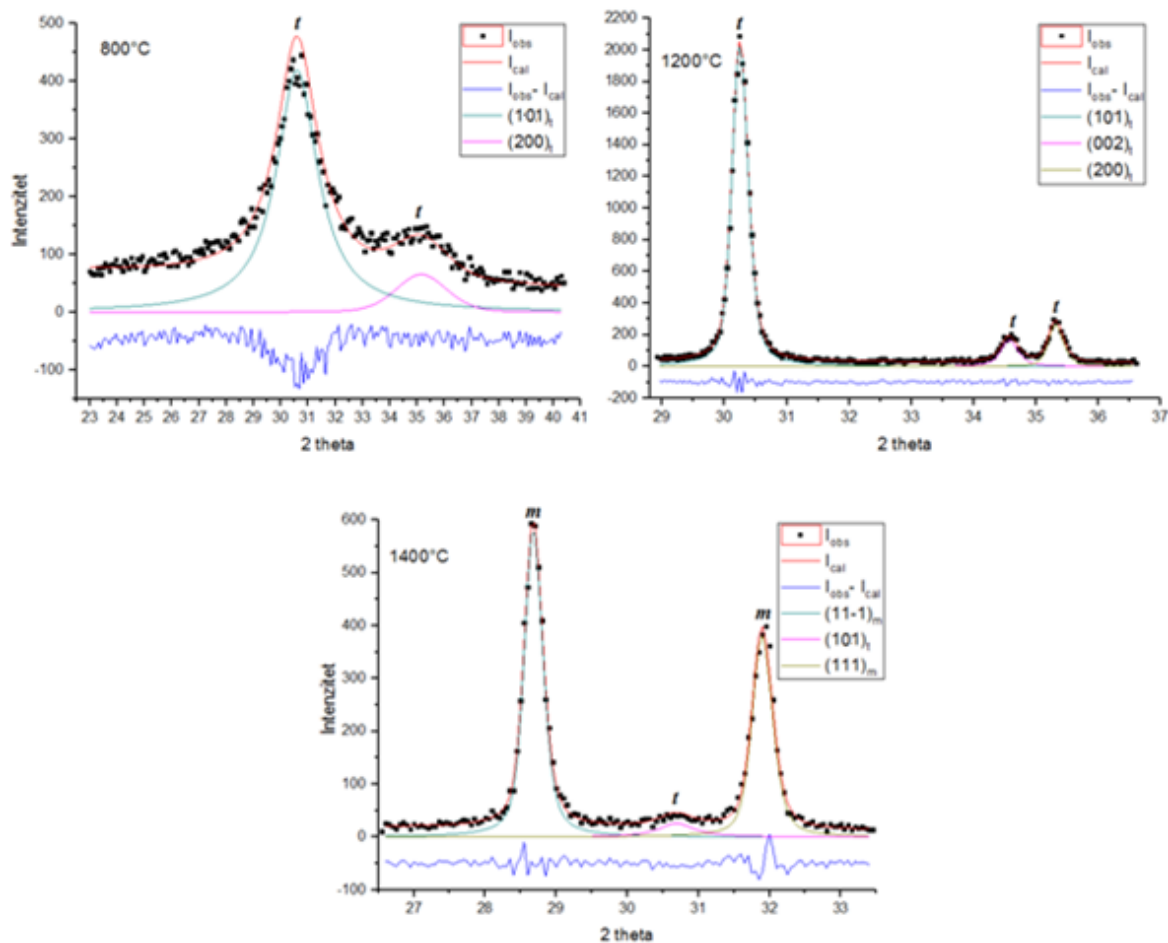
**Slika 22.** Rezultati uočinjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi_{30}$ .

U prisutnosti 40%  $SiO_2$   $Z_t$  faza ostaje stabilna i nakon žarenja na 1200 °C. Nakon žarenja na 1400 °C dolazi do fazne transformacije u  $Z_m$  fazu, a manji udio  $Z_t$  faze ostaje i dalje prisutan. Kao i kod uzorka  $ZrSi_{30}$ , i u ovom uzorku se nakon žarenja na 1400 °C javlja silicijeva kristalna faza  $Si_{cr}$ , te tragovi cirkona.



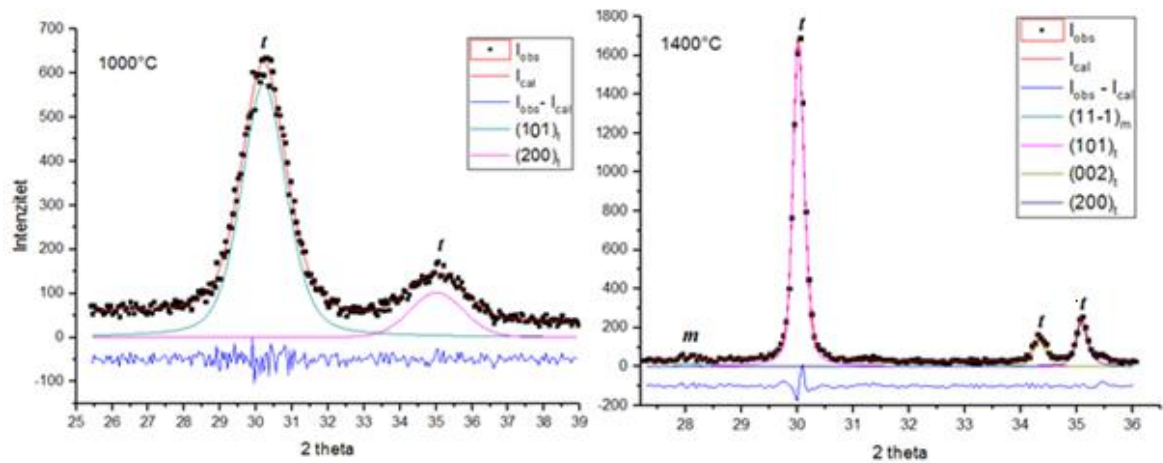
**Slika 23.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi40$ .

Uzorak sa 50%  $SiO_2$  na 800 °C je još uvijek amorfan, ali dio uzorka je kristalizirao u tetragonski oblik. Daljnjim zagrijavanjem na 1000 °C dolazi do kristalizacije  $Z_t$  faze koja ostaje stabilan i nakon žarenja na 1200 °C. Do prijelaza u monoklinski polimorf dolazi tek nakon žarenja na 1400 °C .

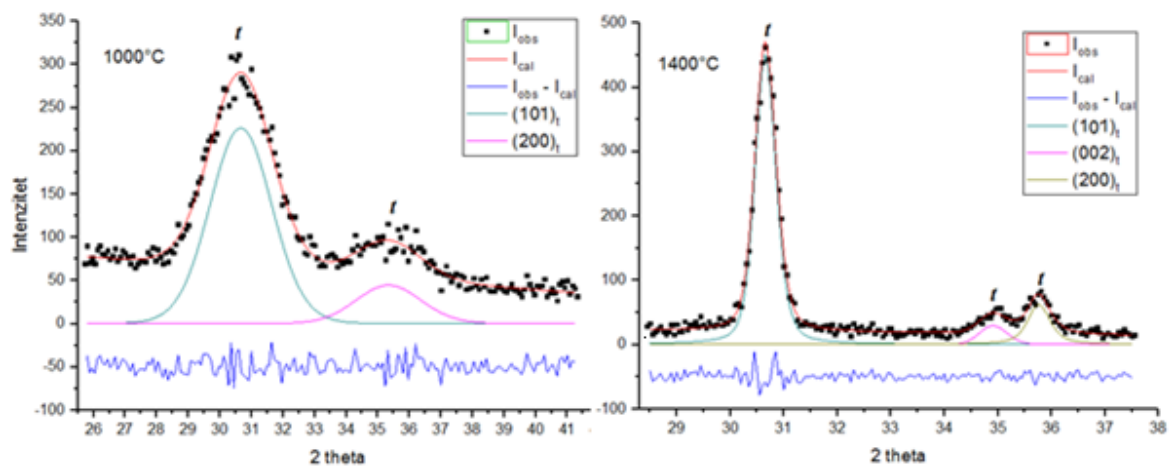


**Slika 24.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi50$ .

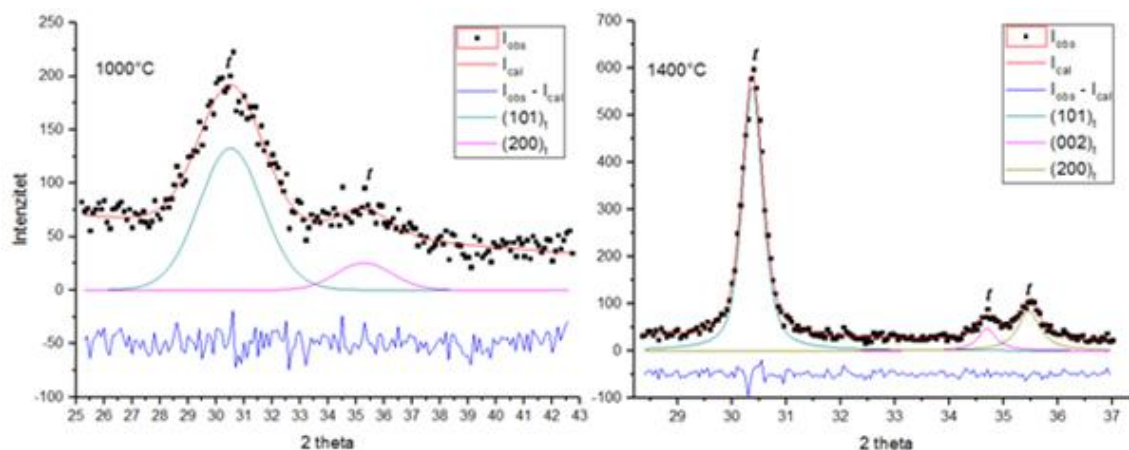
Uzorak s udjelom  $SiO_2$  od 70 % ponašao se slično kao i prethodno opisani uzorci s tom razlikom što se proces kristalizacije odvija pri još većim temperaturama. Kod uzoraka s 80%  $SiO_2$  čak i nakon žarenja pri 1400 °C ne dolazi do kristalizacije silicijskih faza već su isključivo prisutne difrakcijske linije tipične za tetragonski polimorf  $ZrO_2$ . Taj rezultat jasno pokazuje da je silicijev dioksid kod tog uzorka ostao u amorfnom obliku i nakon žarenja na tako visokoj temperaturi.



**Slika 25.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku ZrSi70.

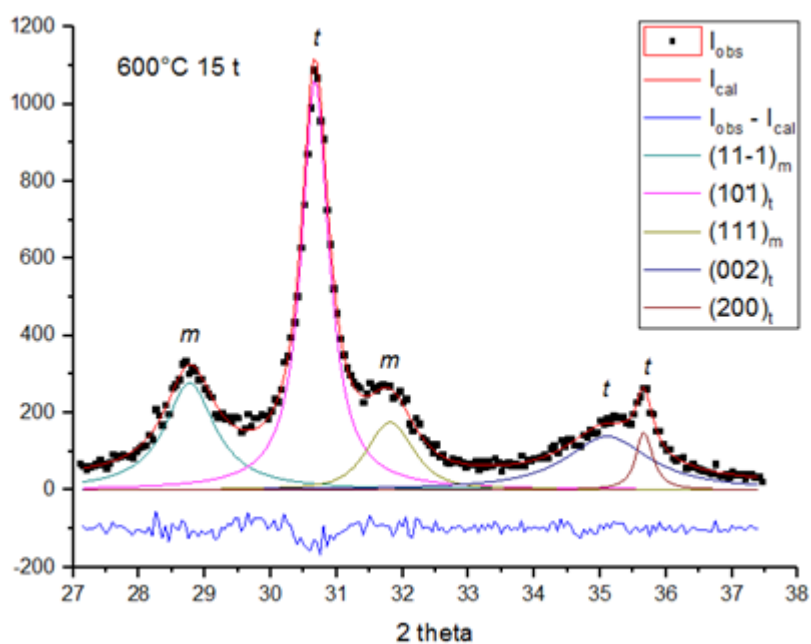


**Slika 26.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku ZrSi80.



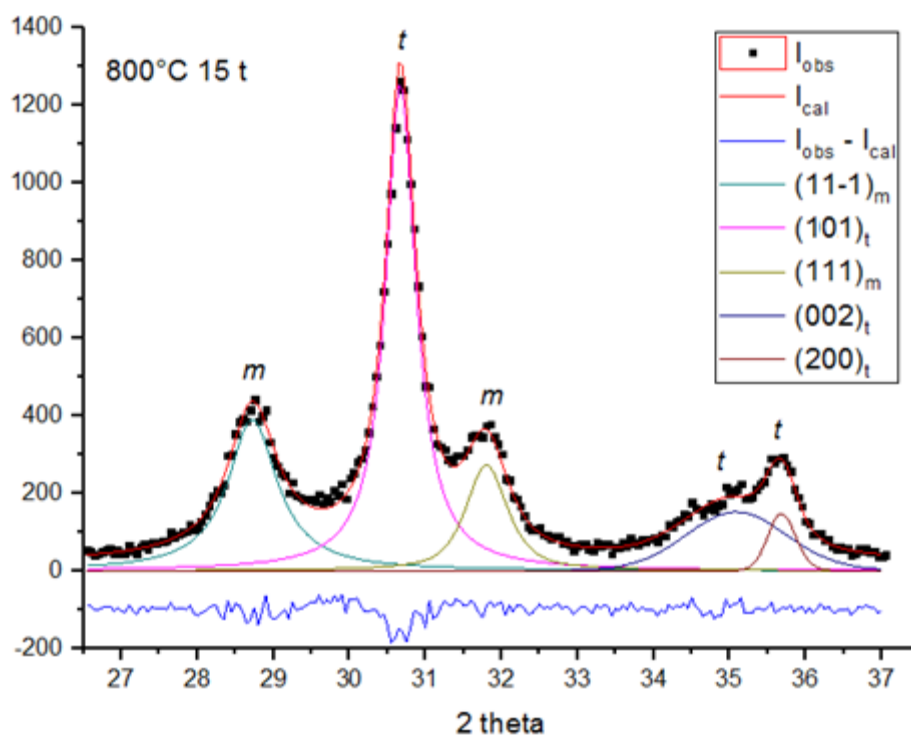
**Slika 27.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u uzorku  $ZrSi90$ .

Na nekim odžarenim uzorcima je ispitan utjecaj tlačnog naprezanja na faznu transformaciju. Dobiveni djelomični difraktogrami prikazani su na slikama 28-29.



**Slika 28.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u prešanom uzorku  $ZrSi2$





**Slika 29.** Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa  $ZrO_2$  (linije -111 i 111) u prešanom uzorku  $ZrSi_5$

Usporedbom difraktograma prešanih i neprešanih uzoraka  $ZrSi_2$  i  $ZrSi_5$  vidljivo je da pod utjecajem tlačnog napreznaja dolazi do transformacije dijela  $t-ZrO_2$  u  $m-ZrO_2$ .

#### 4.2.1 Fazna analiza

U tablici 5. dani su rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka  $ZrSiX$  gdje  $Z_t$  i  $Z_m$  predstavljaju volumne udjele monoklinske, odnosno tetragonske faze,  $Si_{cr}$  udio kristobalita,  $D_v$  volumno uprosječenu veličinu kristalne domene, a  $e$  gornju granicu mikronapreznaja.

Iz navedene tablice vidljivo je da fazna transformacija  $ZrO_2$  značajno ovisi od udjelu  $SiO_2$  i temperaturi žarenja.

Čisti cirkonijev dioksid je do 400 °C smjesa amorfnog i tetragonskog polimorfa  $ZrO_2$ . Žarenjem do 1000 °C dolazi do prijelaza u monoklinski polimorf. Na 1000 °C uzorak je gotovo u cijelosti u monoklinskoj formaciji.

**Tablica 5.** Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom amorfnih prekursora žarenjem do 1400 °C sa različitim Zr/Si molarnim omjerom

Uzorak	$\frac{\text{Si}}{\text{Si}+\text{Zr}}$	$t/^\circ\text{C}$	P/ GPa	Rietveldovo utočnjavanje				
				Fazni sastav	Analiza širenja linije			
					$Z_t$ faza		$Z_m$ faza	
					$D_v/$ nm	$e \times 10^3$	$D_v/$ nm	$e \times 10^3$
ZrSi0	0	-		Amorfno	-	-	-	-
		400	-	$t\text{-ZrO}_2$ + amorfno	34	2	-	-
		400	1.5	$Z_m$ (0.53) + $Z_t$ (0.47)	14	-	7	5
		600	-	$Z_m$ (0.83) + $Z_t$ (0.17)	11	-	25	3
		800	-	$Z_m$ (0.95) + $Z_t$ (0.05)	17	-	35	2
		1000	-	$Z_m$ (0.99) + $Z_t$ (0.01)	-	-	43	1
ZrSi2	0.02	400	-	amorfno + $Z_t$	-	-	-	-
		600	-	$Z_t$	29	1	-	-
		600	1.5	$Z_t$ (0.55) + $Z_m$ (0.45)	15	1	8	3
		800	-	$Z_t$ (0.92) + $Z_m$ (0.08)	34	1	20	2
		1000	-	$Z_m$ (0.91) + $Z_t$ (0.09)	11	-	25	3
ZrSi5	0.05	600	-	$Z_t$	25	2	-	-
		800	-	$Z_t$ (0.96) + $Z_m$ (0.04)	32	2	-	-
		800	1.5	$Z_m$ (0.51) + $Z_t$ (0.49)	15	2	10	2
		1000	-	$Z_t$ (0.65) + $Z_m$ (0.35)	31	1	25	3
ZrSi10	0.10	600	-	$Z_t$	12	2	-	-
		800	-	$Z_t$	22	3	-	-
		1000	-	$Z_t$	36	2	-	-
		1200	-	$Z_m$ (0.95) + $Z_t$ (0.05)	-	-	>50	3
		1400	-	$Z_m$ (0.94) + $Z_t$ (0.05) + $\text{ZrSiO}_4$ (0.01)	>100	2	23	-
ZrSi20	0.20	600	-	amorfno	-	-	-	-
		800	-	$Z_t$	14	3	-	-
		1000	-	$Z_t$	26	1	-	-
		1200	-	$Z_m$ (0.96) + $Z_t$ (0.04)	-	-	41	3
ZrSi30	0.30	800	-	$Z_t$	9	4	-	-
		1000	-	$Z_t$	20	4	-	-
		1000	1.5	$Z_t$ (0.73) + $Z_m$ (0.27)	15	3	10	7
		1200	-	$Z_m$ (0.90) + $Z_t$ (0.10)	23	1	33	4
		1400	-	$Z_m$ + $\text{Si}_{\text{cr}}$ + $Z_t$ + $\text{ZrSiO}_4$	-	-	~100	2
ZrSi40	0.40	800	-	$Z_t$	12	3	-	-
		1000	-	$Z_t$	>50	1	-	-
		1000	1.5	$Z_t$ (0.71) + $Z_m$ (0.29)	16	3	11	3
		1200	-	$Z_t$	>50	1	-	-

ZrSi50	0.50	1400	-	$Z_m + Si_{cr} + Z_t + ZrSiO_4$	-	-	69	2
		800	-	$Z_t + \text{amorfno}$	4	-	-	-
		1000	-	$Z_t$	9	1	-	-
		1000	1.5	$Z_t (0.71) + Z_m (0.29)$	11	13	10	3
		1200	-	$Z_t$	68	1	-	-
		1200	1.5	$Z_m (0.61) + Z_t (0.39)$	36	1	25	6
ZrSi70	0.70	1400	-	$Z_m$	-	-	-	-
		800	-	amorfno	-	-	-	-
		1000	-	$Z_t$	12	8	-	-
ZrSi80	0.80	1400	-	$Z_t + Si_{cr} + ZrSiO_4$	>100	1	-	-
		800	-	amorfno	-	-	-	-
		1000	-	$Z_t + \text{amorfno}$	7	13	-	-
ZrSi90	0.90	1400	-	$Z_t$	50	1	-	-
		1400	1.5	$Z_t (0.93) + Z_m (0.07)$	33	2	-	-
		1000	-	$Z_t + \text{amorfno}$	7	14	-	-
		1400	-	$Z_t + Si_{cr}$	>50	3	-	-
ZrSi95	0.95	1000	-	amorfno	-	-	-	-
		1400	-	$Si_{cr} (0.77) + Z_t (0.22) + ZrSiO_4$	35	2	-	-
ZrSi100	1	1000	-	amorfno	-	-	-	-
		1200	-	amorfno	-	-	-	-
		1400	-	$Si_{cr}$	-	-	-	-

Kod uzoraka sa udjelom  $SiO_2$  manjim od 50 %, dolazi do stvaranja smjese  $Z_t$  i  $Z_m$ , a povećanjem temperature raste udio monoklinskog polimorfa. Ukoliko se napravi usporedba sa čistim  $ZrO_2$ , vidljivo je da dodatak od samo 2 %  $SiO_2$  na 600 °C stabilizira tetragonski polimorf  $ZrO_2$  tijekom žarenja na 600 i 800 °C.

$Z_t$  faza u uzorku ZrSi10 je stabilna kroz cijelo temperaturno područje od 600 do 1000 °C, a na višim temperaturama većinski prelazi u monoklinski polimorf  $ZrO_2$ . Pored difrakcijskih linija tipičnih za monoklinski i tetragonski polimorf  $ZrO_2$  javljaju se i male difrakcijske linije koje ukazuju na pojavu tragova cirkona ( $ZrSiO_4$ ).

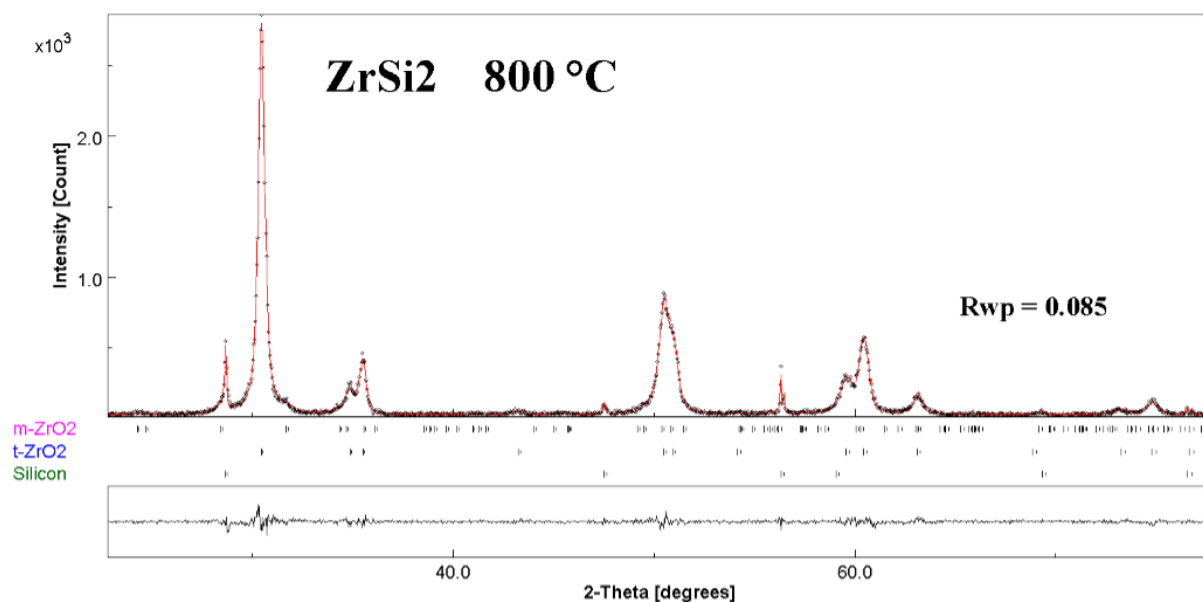
Kod uzorka ZrSi30 pored difrakcijskih linija tipičnih za tetragonski i monoklinski polimorf  $ZrO_2$  u produktu žarenja pri 1400 °C javljaju se i difrakcijske linije tipične za cirkon, te linije tipične za visoko-temperaturni tetragonski polimorf silicijevog dioksida, kristobalit.

Dodatkom 40% SiO<sub>2</sub> i žarenjem na 1000 °C, cirkonijev dioksid kristalizira u tetragonskom obliku, uz mali zaostatak monoklinskog oblika koji se transformira u tetragonski na 1200 °C, te dolazi do sužavanja širine pika, odnosno do porasta veličine kristala. Na 1400 °C dolazi do fazne transformacije te cirkonijev dioksid kristalizira u monoklinskom obliku uz udio Z<sub>t</sub> faze od 6%. Kao i kod uzorka s 30% SiO<sub>2</sub> u produktu žarenom na 1400 °C, javlja se manji udio faze strukturno slične kristobalitu (Si<sub>cr</sub> faza), te tragovi cirkona (ZrSiO<sub>4</sub>).

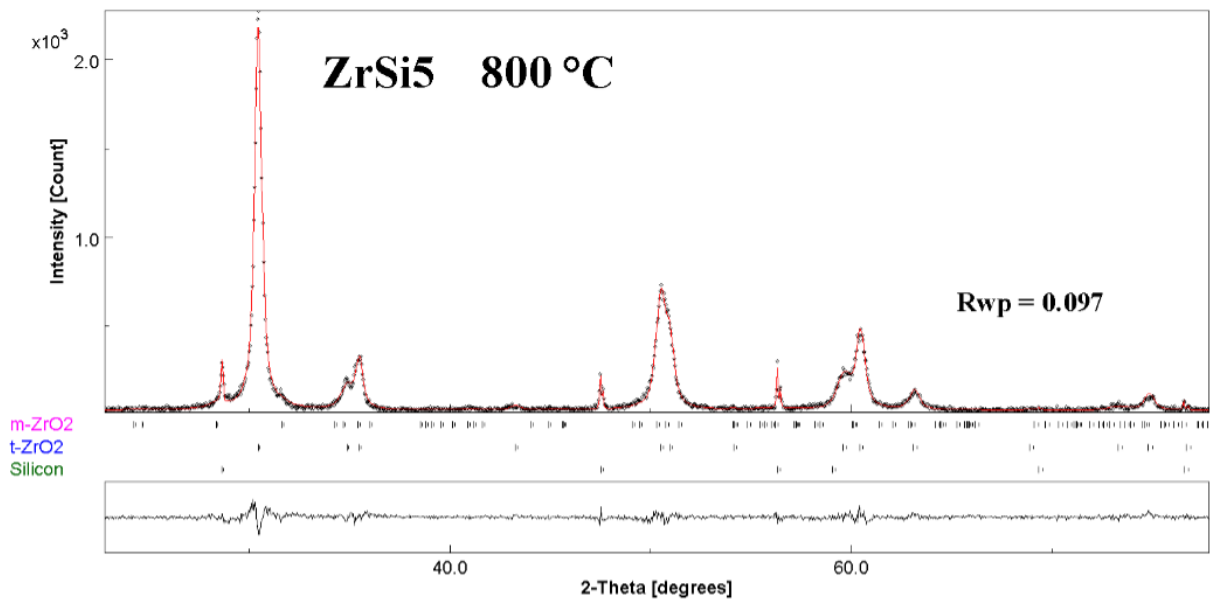
Uzorci sa udjelima SiO<sub>2</sub> većima od 70 % su amorfni do 1000 °C kada svi kristaliziraju u tetragonskom obliku. Kod uzorka s 90% SiO<sub>2</sub> produkt žarena pri 1400 °C sadrži pored Z<sub>t</sub> faze manji udio Si<sub>cr</sub> faze, a kod uzorka s 95% SiO<sub>2</sub> Si<sub>cr</sub> faza postaje dominantna.

Kao i kod uzoraka s 30 i 40% SiO<sub>2</sub> i kod uzorka ZrSi50 dolazi do pojave cirkona i kristobalita u produktu žarenom pri 1400 °C.

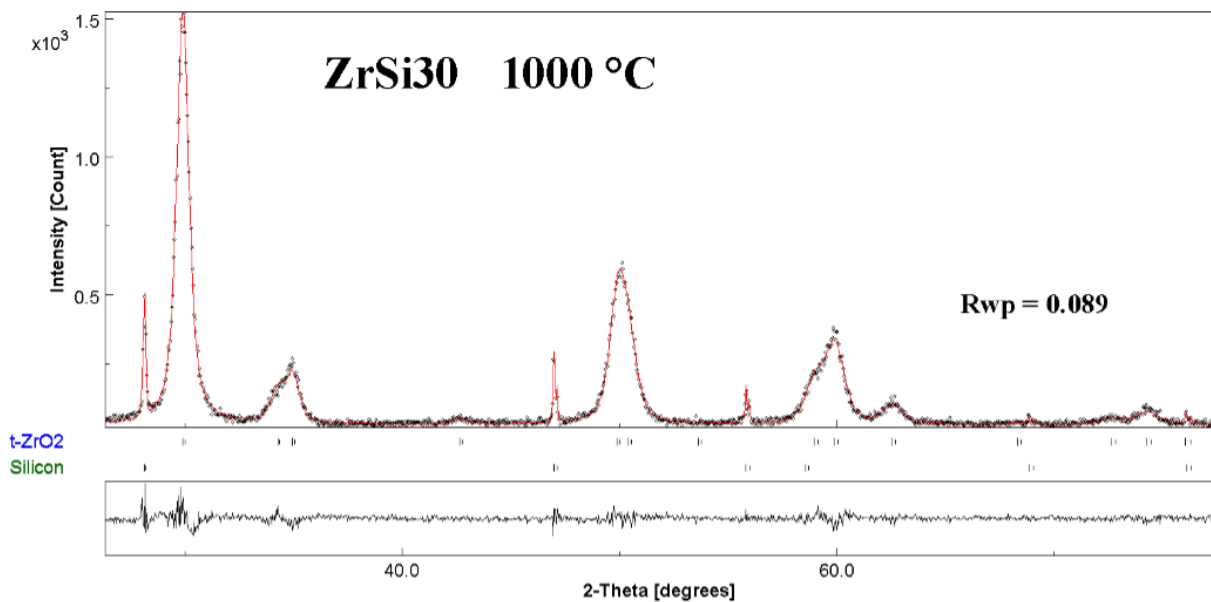
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja dani su na slikama 30 - 36. Eksperimentalni podaci prikazani su crvenim točkama, izračunati profil crnom linijom, a ispod njih je prikazano odstupanje od tih podataka, što je izraženo vrijednošću R<sub>wp</sub> faktora.



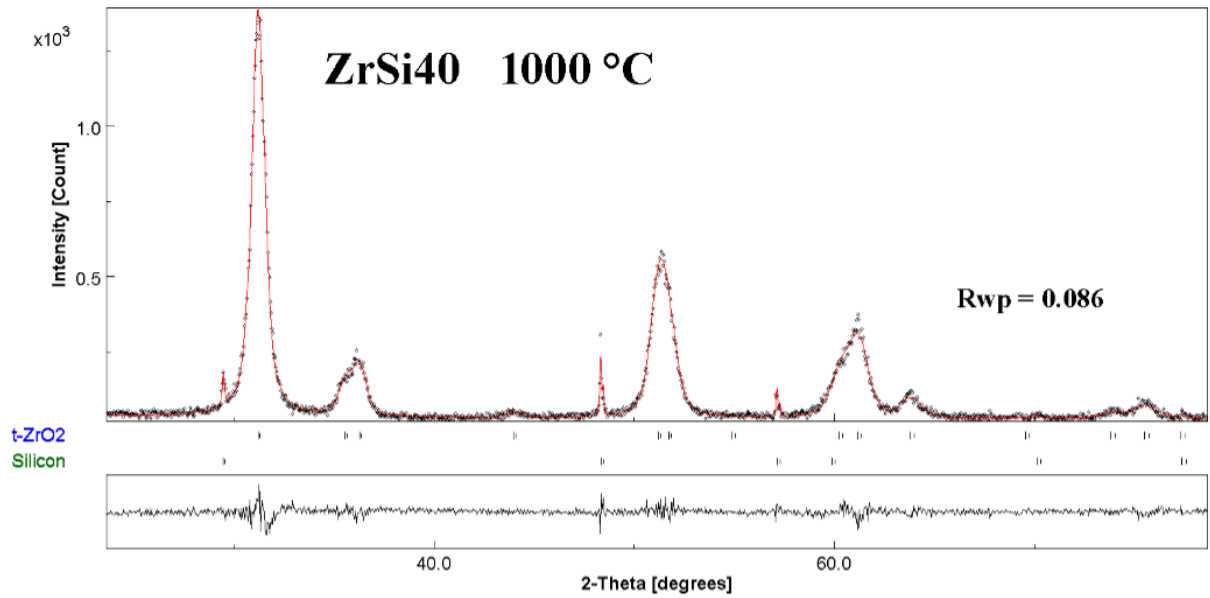
**Slika 30.** Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi<sub>2</sub> na 800 °C.



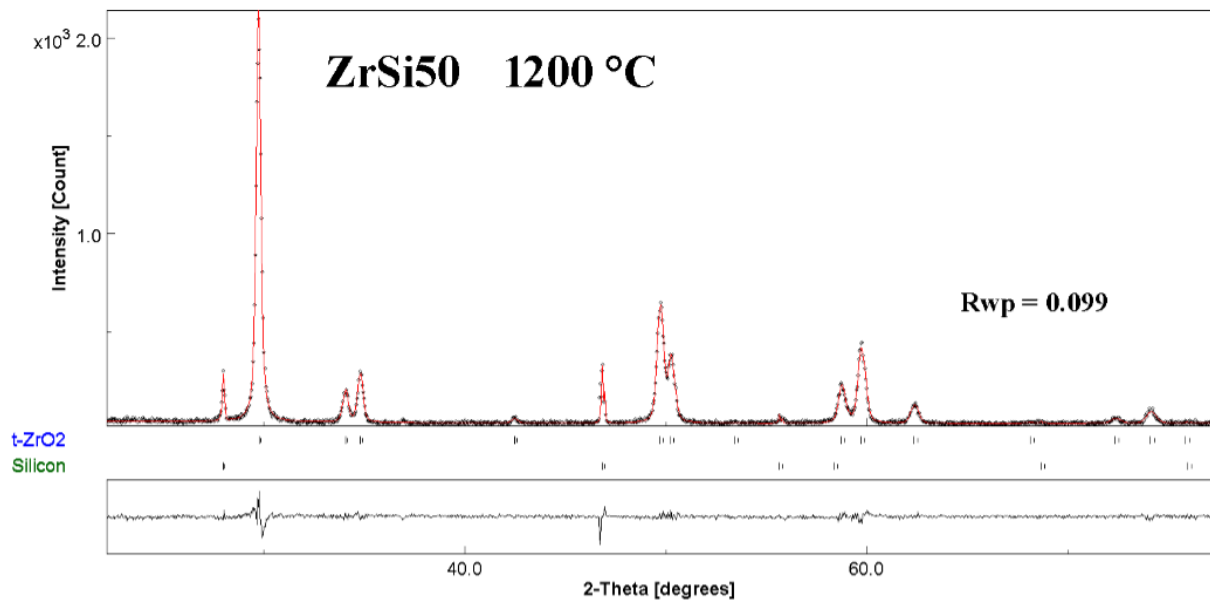
*Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi5 na 800 °C.*



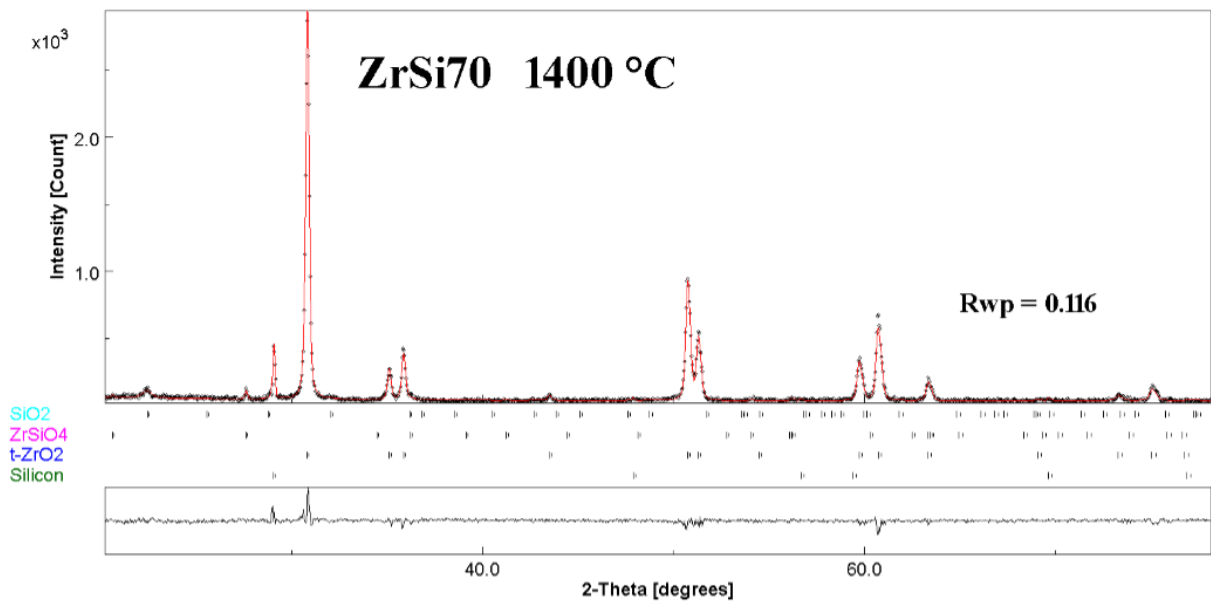
*Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi30 na 1000 °C.*



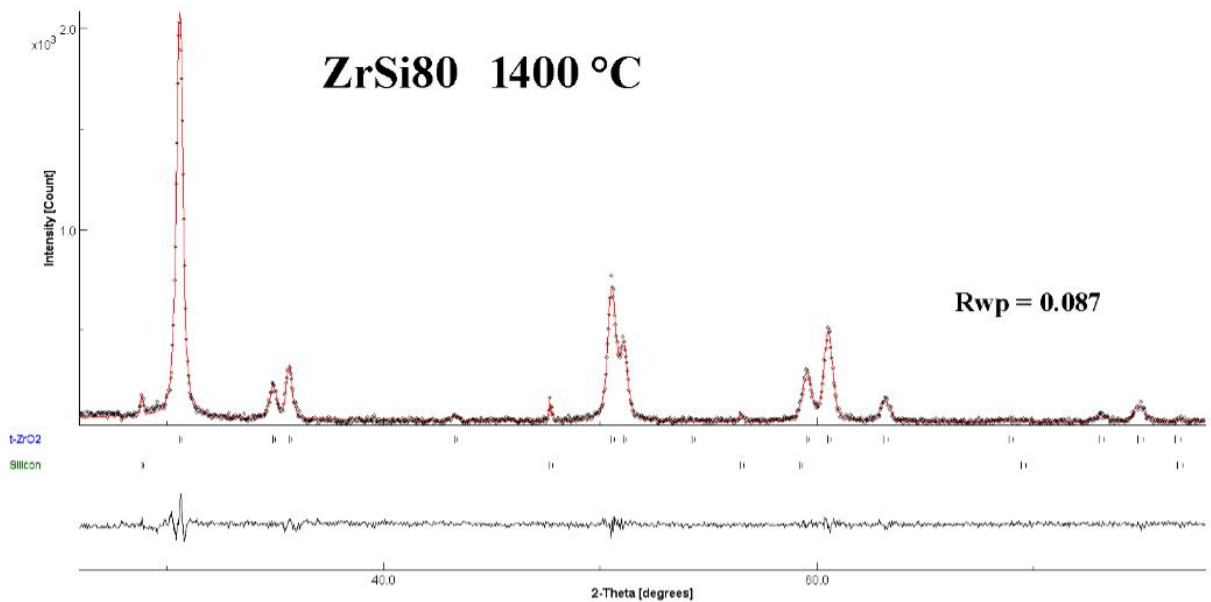
**Slika 33.** Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi40 na 1000 °C.



**Slika 34.** Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi50 na 1200 °C.



**Slika 35.** Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi70 na 1400 °C.



**Slika 36.** Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi80 na 1400 °C.

#### 4.2.2 *Rezultati utjecaja tlačnog naprezanja na faznu transformaciju ZrO<sub>2</sub>*

Iz rezultata u tablici 5. vidljivo je da manji udjeli SiO<sub>2</sub> nemaju gotovo nikakav utjecaj na stabilnost tetragonskog ZrO<sub>2</sub> polimorfa na utjecaj tlačnog naprezanja.

U uzorcima s udjelima SiO<sub>2</sub> od 0 do 5% je nakon podvrgavanja tlaku od 1,5 GPa transformiralo oko 50% polaznog tetragonskog ZrO<sub>2</sub>. Kod uzoraka s 30 i 40% SiO<sub>2</sub> transformiralo se oko 30% tetragonskog polimorfa, no najzanimljiviji je slučaj uzorka s 50% SiO<sub>2</sub>. Kod tog uzorka produkt žarenja pri 1200 °C se pokazao najnestabilnijim, transformiralo je 61% tetragonskog ZrO<sub>2</sub>, no isti uzorak žaren pri manjoj temperaturi od 1000 °C je pokazao sličnu stabilnosti kao i uzorci s 40% i 30% SiO<sub>2</sub>, tj. transformiralo je 29% polaznog tetragonskog polimorfa ZrO<sub>2</sub>. Taj rezultat pokazuje da na stabilnost tetragonskog polimorfa ZrO<sub>2</sub>, značajnije od prisutnosti SiO<sub>2</sub>, utječe veličina kristalnih zrnaca koja je znatno manja kod produkta žarenog pri 1000 °C u odnosu na produkt žaren pri 1200 °C.

Analizirana je i stabilnost uzorka s 80% SiO<sub>2</sub> žarenog pri 1400 °C. Kod tog uzorka je usprkos relativno velikim kristalima tetragonski ZrO<sub>2</sub> ostao vrlo stabilan, a nakon tlačenja je transformiralo svega 7% polaznog tetragonskog polimorfa ZrO<sub>2</sub>. To je vjerojatno rezultat stabilizacijskog utjecaja amornog SiO<sub>2</sub> gela u koji su uronjena ZrO<sub>2</sub> zrnca, što se lijepo vidi iz rezultata SEM analize.

#### 4.2.3 *Parametri jedinične ćelije*

Parametri jedinične ćelije određeni su iz rezultata Rietveldovih utočnjavanja uz pretpostavku tetragonske formacije. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 6.

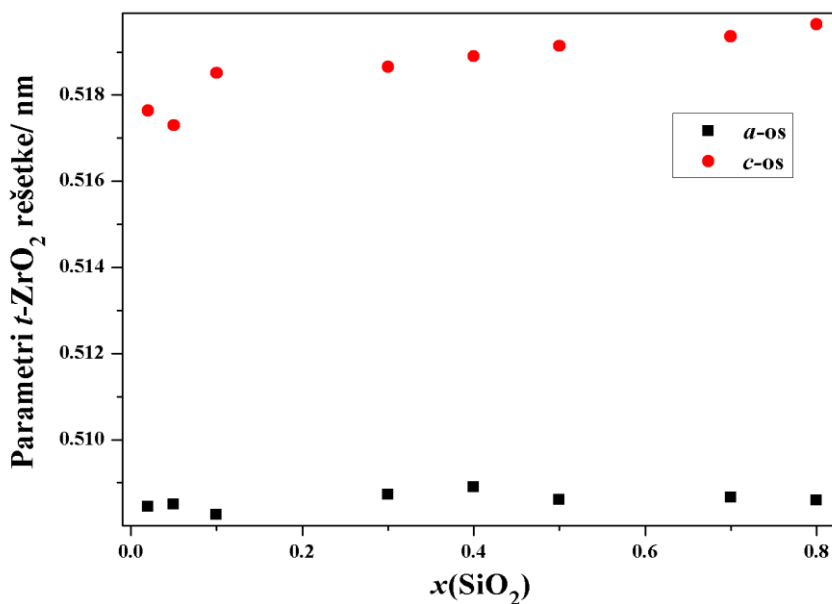


**Tablica 6.** Vrijednosti parametara jedinične ćelije  $ZrO_2$  čvrstih otopina žarenih na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

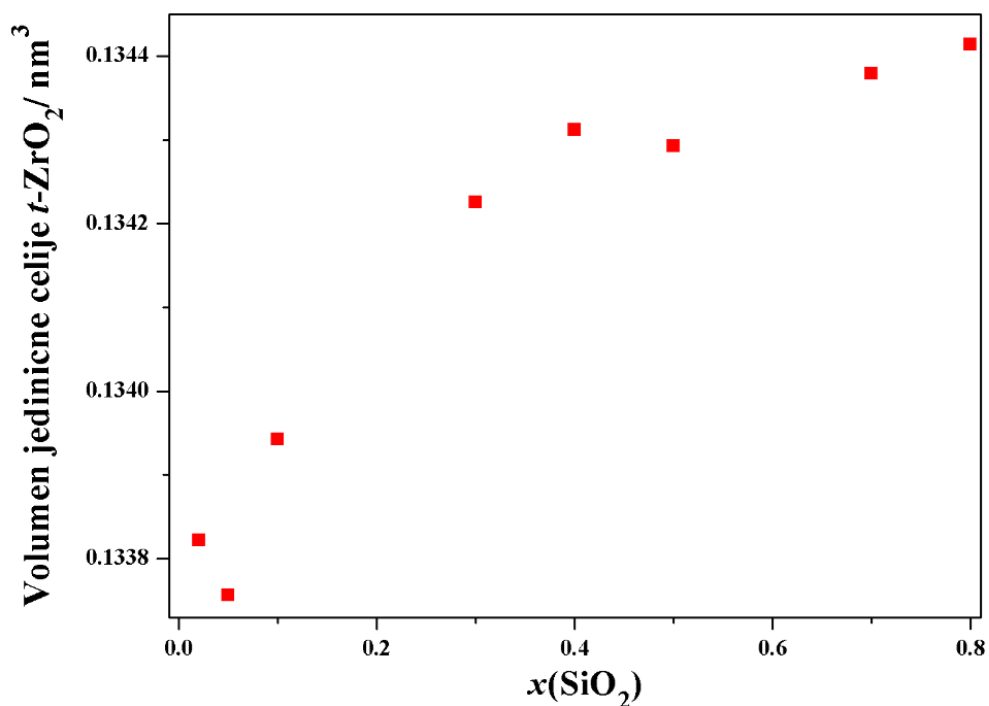
Uzorak	$\frac{Si}{Si+Zr}$	$a / \text{nm}$	$c / \text{nm}$	$V / \text{nm}^3$
ZrSi2	0.02	0.35953	0.51764	0.0669
		*0.50845		*0.1338
ZrSi5	0.05	0.35956	0.5173	0.0669
		*0.50849		*0.1338
ZrSi10	0.1	0.35939	0.51851	0.0670
		*0.50825		*0.1339
ZrSi30	0.3	0.35972	0.51865	0.0671
		*0.50872		*0.1342
ZrSi40	0.4	0.35985	0.5189	0.0672
		*0.50890		*0.1343
ZrSi50	0.5	0.35964	0.51914	0.0672
		*0.50861		*0.1343
ZrSi70	0.7	0.35968	0.51936	0.0672
		*0.50866		*0.13438
ZrSi80	0.8	0.35963	0.51964	0.0672
		*0.50859		*0.1344

(Opis:  $*a \times \sqrt{2}$ )

Kod svih uzoraka ne dolazi do povećanja parametra  $a$ , dok se parametar  $c$  neznatno povećava sa većim udjelom  $SiO_2$  (slika 37).



**Slika 37.** Grafički prikaz ovisnosti parametara  $a$  i  $c$  o udjelu  $SiO_2$



**Slika 38.** Grafički prikaz promjene volumena jedinичne ćelije u ovisnosti o udjelu  $\text{SiO}_2$

Volumen jedinичne ćelije  $t\text{-ZrO}_2$  rešetke blago raste s porastom udjela  $\text{SiO}_2$  (slika 38).

U koordinaciji VI, radijus kationa  $\text{Zr}^{4+}$  iznosi 0,072 nm, a kationa  $\text{Si}^{4+}$  0,040 nm. Dobiveni rezultati ukazuju da silicijevi ioni ne zauzimaju položaje cirkonijevih iona unutar  $\text{ZrO}_2$  rešetke. S obzirom na veliku razliku u veličini kationa zamjena cirkonijevih iona silicijevim morala bi rezultirati znatnim smanjivanjem volumena jedinичne ćelije  $\text{ZrO}_2$  rešetke što nije opaženo iz rezultata mjerenja. Blagi porast volumena jedinичne ćelije ukazuje na moguću prisutnost intersticijske ugradnje silicijevih iona.

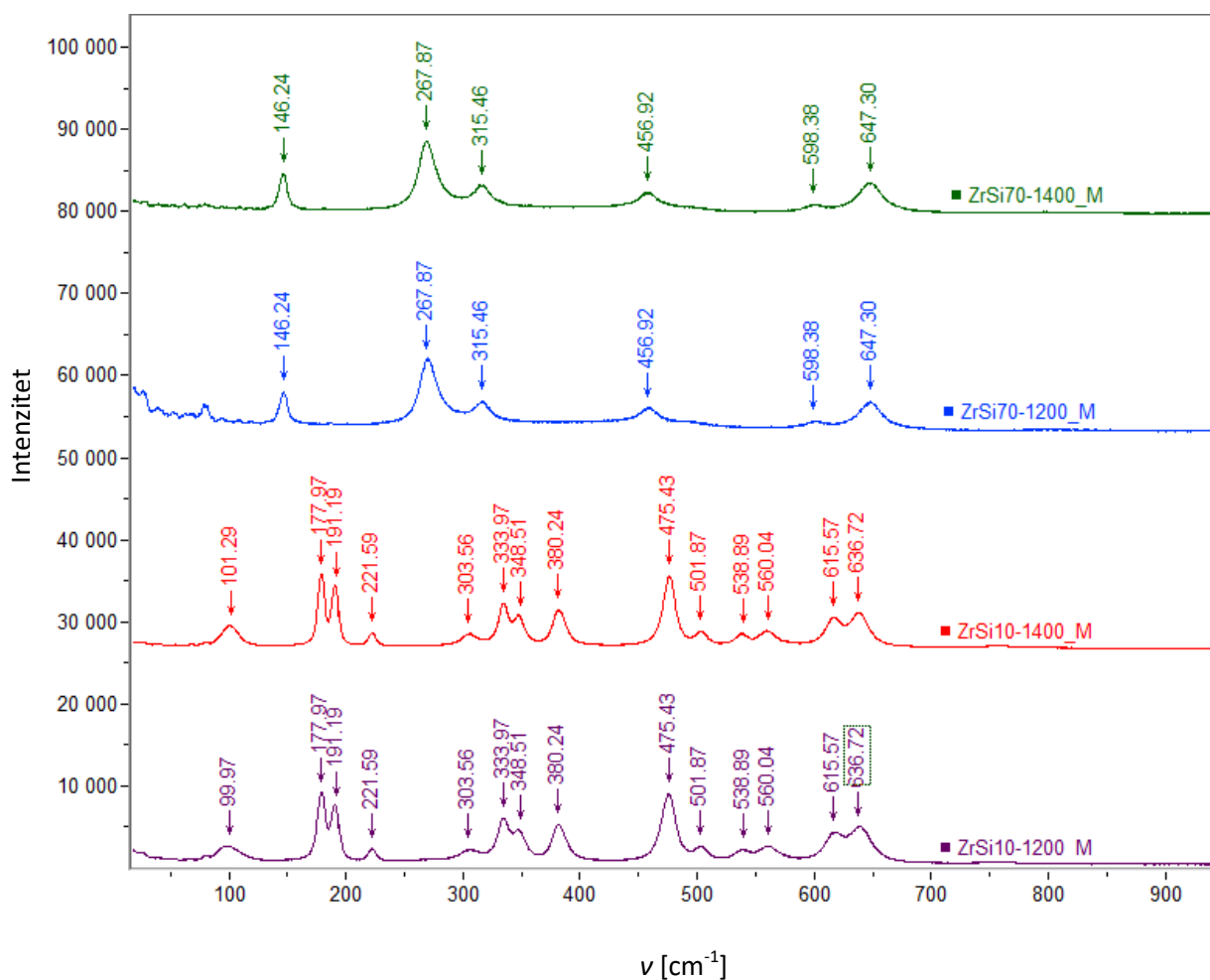
Rezultati pokazuju da nije došlo niti do pojave značajnijih udjela kristalnih faza koje bi ukazivale na prisutnost silicija (naznake prisutnosti malih udjela cirkona i kristobalita su se javili tek nakon žarenja na 1400 °C) što ukazuje da, unutar primijenjenih uvjeta termičke obrade,  $\text{SiO}_2$  ostaje u obliku amorfne faze.

Unatoč tome, dodatak silicija u visokim udjelima stabilizira tetragonsku modifikaciju  $\text{ZrO}_2$  i na 1400 °C. Prethodno istraživanje [31] pokazalo je da, iako ne dolazi do

stabilizacije ugradnjom Si kationa u Zr rešetku, formiraju se površinske veze Si-Zr-O koje određuju brzinu nukleacije i rasta te stabiliziraju tetragonsku modifikaciju ZrO<sub>2</sub>.

### 4.3 Rezultati Ramanove spektroskopije

Ramanovom spektroskopijom mogu se točnije razlučiti tetragonska i kubična faza ZrO<sub>2</sub>. Obzirom da rendgenskom difrakcijskom analizom nije ustanovljeno nastajanje *c*-ZrO<sub>2</sub>, nije bilo potrebno ispitati sve uzorke na Ramanovom spektrometru. Napravljena je analiza dva uzoraka ZrSi10 i ZrSi70 žarenih na 1200 °C i 1400 °C. Usporedba Ramanovih spektara ta dva uzorka prikazana je na slici 39.



**Slika 39.** Raman spektri uzoraka ZrSi70 i ZrSi10 žarenih na 1200 °C i 1400 °C

U tablici 7. navedeni su karakteristični položaji jakih vrpca polimorfa ZrO<sub>2</sub>

**Tablica 7.** Raman frekvencije najjačih vrpca polimorfa  $ZrO_2$  ( $cm^{-1}$ ) [26]

<i>c-ZrO<sub>2</sub></i>	<i>t-ZrO<sub>2</sub></i>	<i>m-ZrO<sub>2</sub></i>
625	148	178
	267	189
	473	476
	640	

Usporedbom tabličnih vrijednosti sa položajima vrpca iz dobivenog Ramanovog spektra, utvrđeno je da kod oba uzorka ne dolazi do formiranja kubične faze.

Iz opisa profila pikova na difraktogramu (program XFIT) i pojedinačnih vrpca na Ramanovom spektru (program Origin), napravljena je fazna analiza uzoraka (tablica 8).

**Tablica 8.** Usporedba izračunatog volumena udjela tetragonske faze  $ZrO_2$  dobivenih žarenjem dva sata

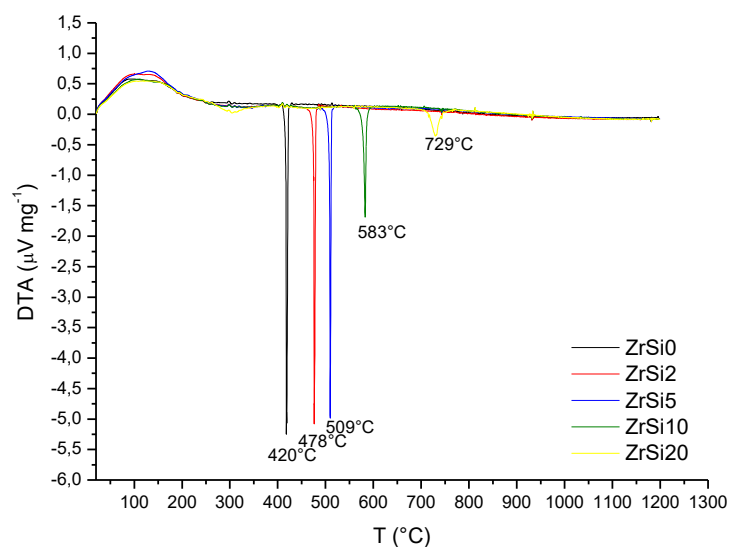
Uzorak	t / °C	$\frac{v_t}{v_m + v_t}$	$\frac{v_t}{v_m + v_t}$
		(iz opisa profila pojedinačnih pikova)	(iz opisa profila Ramanovog spektra)
ZrSi0	600	0,21	-
	800	0,07	0,09
	1000	0,03	-
ZrSi5	600	1	1
	800	1	1
	600	1	1
ZrSi10	800	1	1
	1000	1	1
	1200	0,07	0,01
	800	1	1
ZrSi20	1000	1	1
	1200	0,07	0,07
	1000	0,98	0,96
ZrSi40	1200	1	1
	1400	0,05	0,03
	800	1	-
ZrSi50	1000	1	1
	1200	1	1

	1400	0,04	1
ZrSi70	1000	1	1
	1400	0,98	1
ZrSi80	1000	1	1
	1400	1	1

Dobiveni rezultati ukazuju da ne dolazi do značajnog odstupanja između rezultata analize iz profila pojedinačnih XRD pikova i pojedinačnih pikova najjačih Ramanovih vrpci.

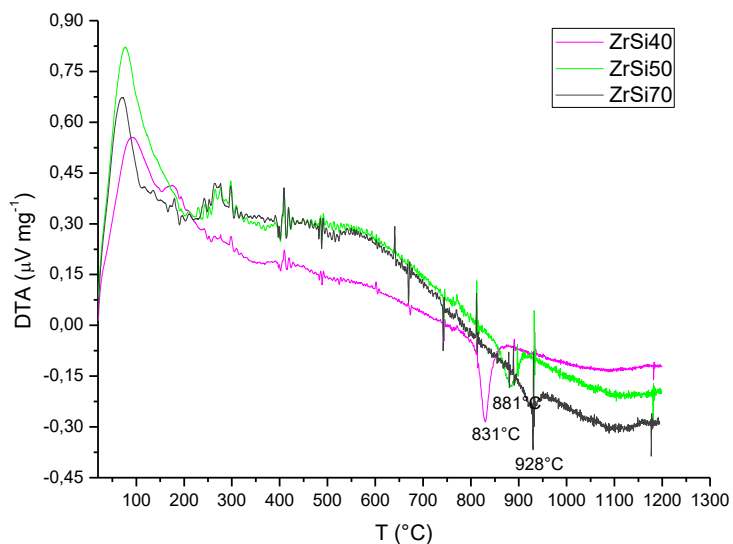
#### 4.4 DTA/TGA

DTA krivulje uzoraka prikazane su na slikama 40 i 41. Uzorci sa udjelom  $\text{SiO}_2$  do 20% imaju endotermalni pik s maksimumom na  $\sim 122^\circ\text{C}$ . Egzotermalni pik, povezan skristalizacijom amornog kserogela, pomiče se na više vrijednosti sa povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$ . Temperatura kristalizacije čistog  $\text{ZrO}_2$  je na  $420^\circ\text{C}$ . Dodatkom samo 2%  $\text{SiO}_2$ , temperatura se povisuje za  $50^\circ\text{C}$ . Sa 20%  $\text{SiO}_2$  temperatura kristalizacije se pomaknula na  $729^\circ\text{C}$ .



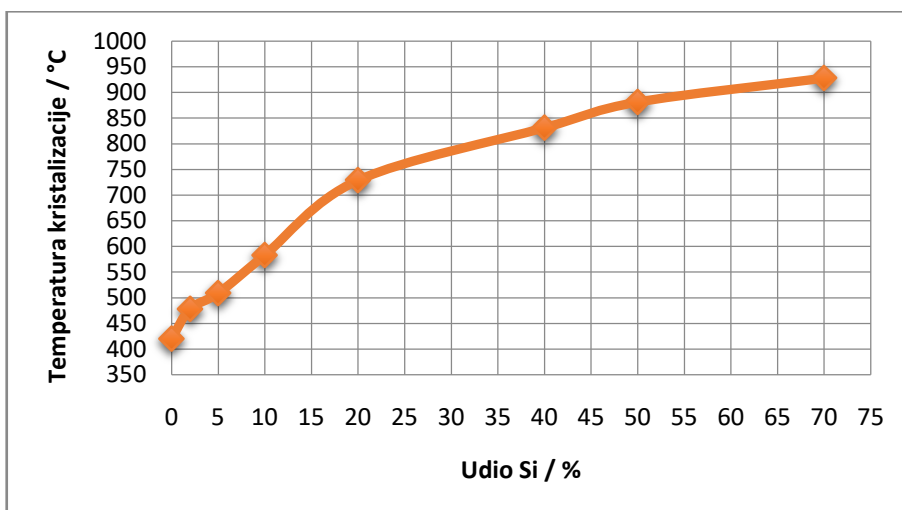
**Slika 40.** DTA krivulja uzoraka ZrSi0-ZrSi20

Uzorci s udjelom SiO<sub>2</sub> većim od 20% pokazuju endotermni pik na oko 89 °C. ZrSi40 ima temperaturu kristalizacije na 831 °C, a uzorak sa 70% SiO<sub>2</sub> kristalizira na 928 °C.



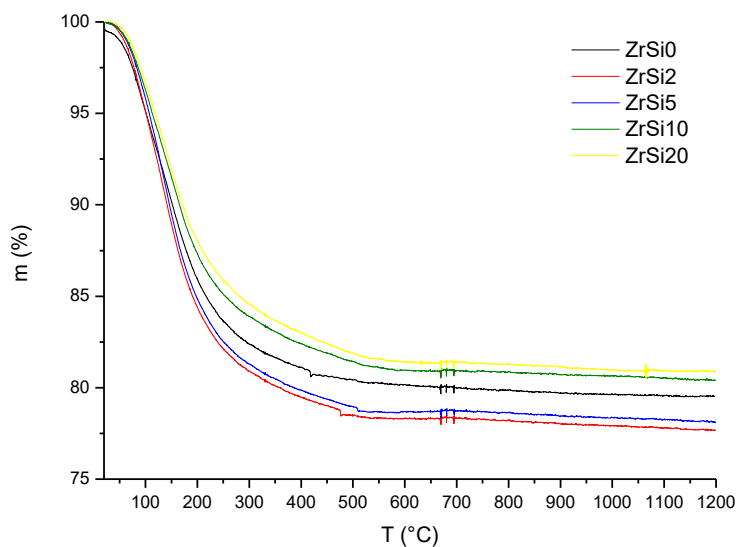
**Slika 41.** DTA krivulja uzorka ZrSi40, ZrSi50 i ZrSi70

Na slici 42. prikazana je grafička ovisnost temperature kristalizacije o udjelu silicija. Na grafu je jasno vidljivo da silicij značajno povisuje temperaturu kristalizacije.

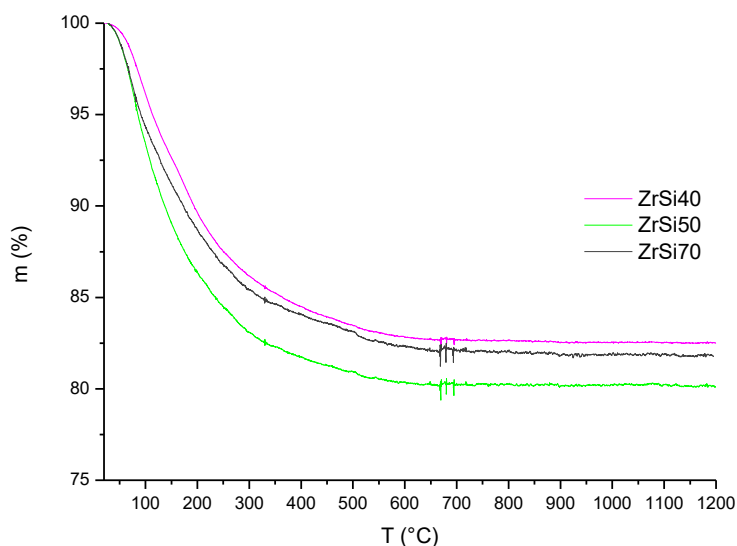


**Slika 42.** Grafički prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu silicija

Na slikama 43-44. prikazane su TGA krivulje uzoraka. Čisti cirkonijev dioksid (ZrSi0) postaje temperaturno stabilan od 550 °C uz gubitak mase od 20,43 %. Svi uzorci, neovisno o udjelu SiO<sub>2</sub>, pokazuju gubitak mase u jednom stupnju što pokazuje da su pore unutar nastalog uzorka podjednake veličine. Najveći postotak mase se izgubi do 300 °C što je uzrokovano prvo desorpcijom fizikalno vezane vode, a zatim daljnjim zagrijavanjem dolazi do isparavanja kemijski vezane vode te razgradnje i pirolize nehidroliziranih alkoksi radikala i ostalih organskih komponenata [27].



**Slika 43.** TGA krivulja uzoraka ZrSi0-ZrSi20



**Slika 44.** TGA krivulja uzorka ZrSi40, ZrSi50 i ZrSi70

Povećanjem udjela SiO<sub>2</sub> do 5% smanjuje se masa stabilnog ostatka, a s udjelom od 10% SiO<sub>2</sub> i nadalje, dolazi do povećanja mase stabilnog ostatka (tablica 9).

**Tablica 9.** Masa stabilnog ostatka pojedinog uzorka određenog iz TGA rezultata

<b>Uzorak</b>	<b>Masa stabilnog ostatka (%)</b>
<b>ZrSi2</b>	77,81
<b>ZrSi5</b>	78,25
<b>ZrSi10</b>	80,62
<b>ZrSi20</b>	81,05
<b>ZrSi40</b>	82,55
<b>ZrSi50</b>	80,18
<b>ZrSi70</b>	81,94
<b>ZrSi70</b>	81,94

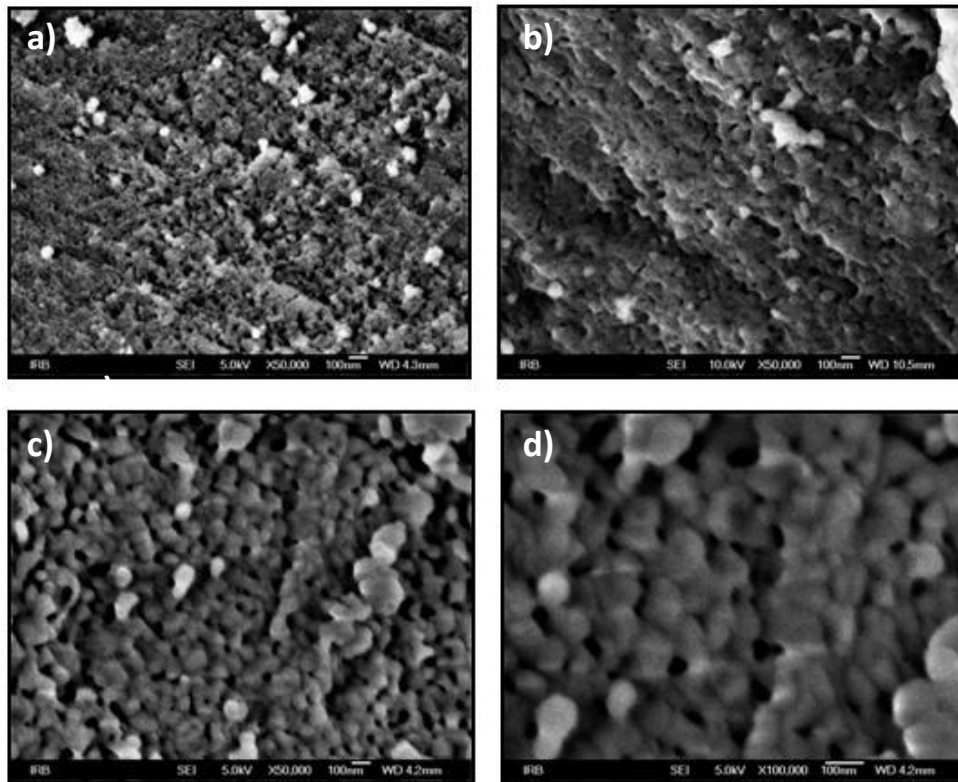
#### 4.5 Rezultati SEM analize

Pomoću SEM-a određen je molarni udio SiO<sub>2</sub> u pripremljenim uzorcima te je analizirana morfologija i veličina čestica.

Čisti cirkonijev dioksid povećanjem temperature ima veći udio monoklinske faze. Na slici 45. je vidljivo da temperatura utječe na formiranje kristala jer pri 1000 °C dolazi do jasno vidljivih granica zrna.

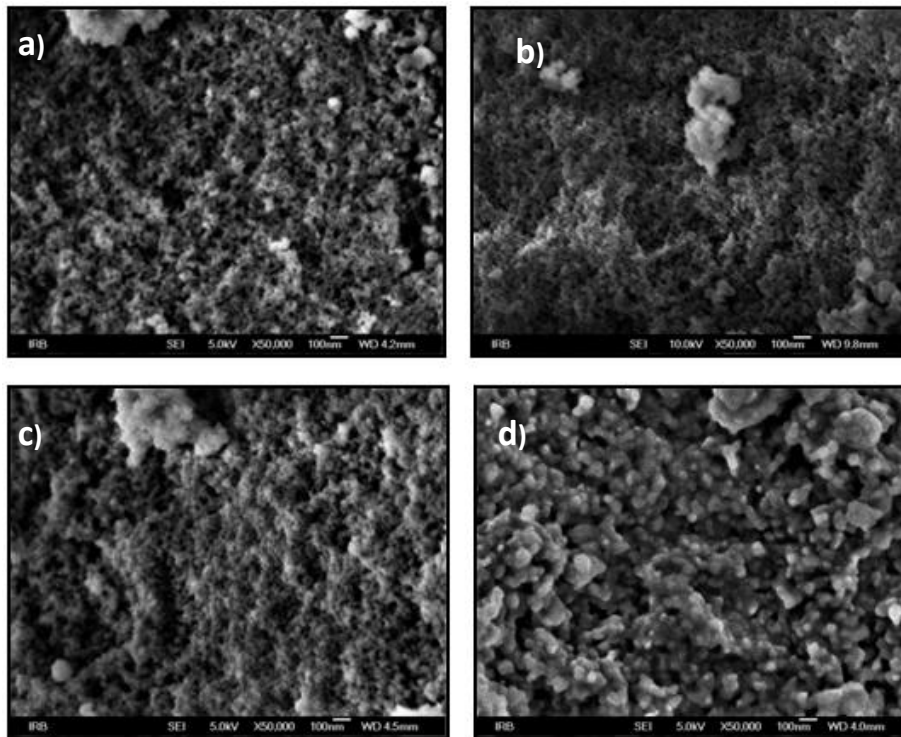
Dok kristalizacija ZrO<sub>2</sub> počinje već na 600 °C, SiO<sub>2</sub> kristalizira tek na 1400 °C u formi kristobadelita te je zbog toga na svim mikrografijama ZrSiX uzoraka pri višim temperaturama može vidjeti amorfni gel i kristalna zrna ZrO<sub>2</sub>.



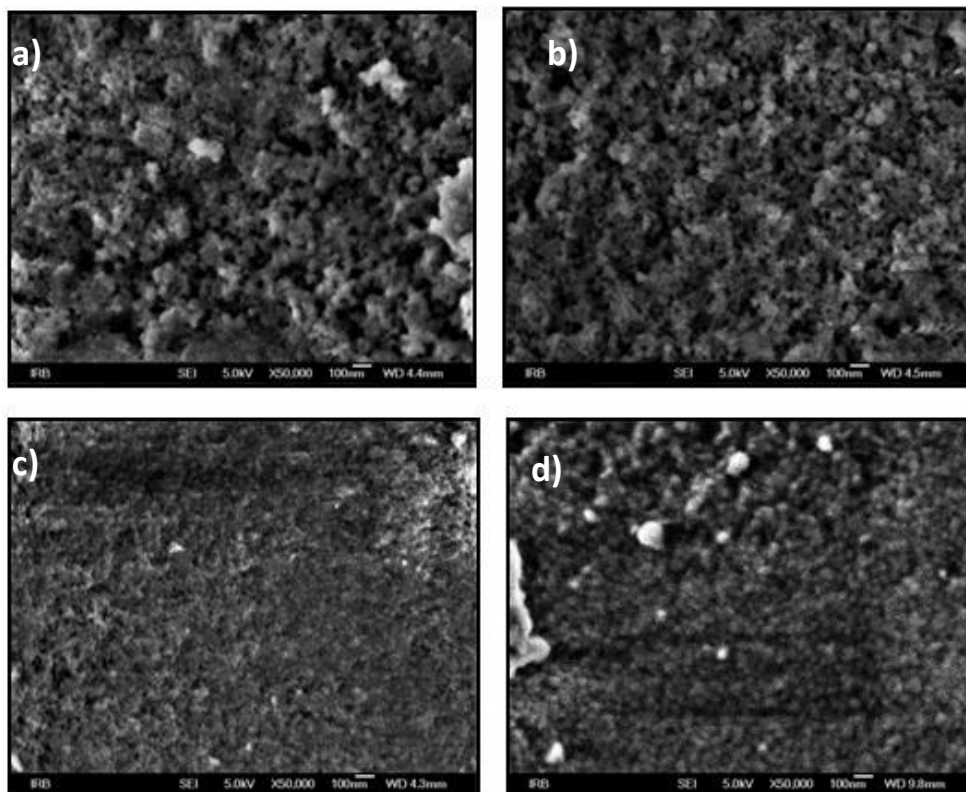


**Slika 45.** Rezultati SEM analize uzorka  $ZrSiO_4$  žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C i c) 1000 °C pri različitim uvećanjima

Uzorak sa 10%  $SiO_2$  pokazuje da su zrna  $ZrO_2$  prekrivena tankim slojem amornog  $SiO_2$ . Dodatkom  $SiO_2$  povećava se temperatura kristalizacije te su zbog toga kristali jasnije vidljivi tek na 1200 °C.

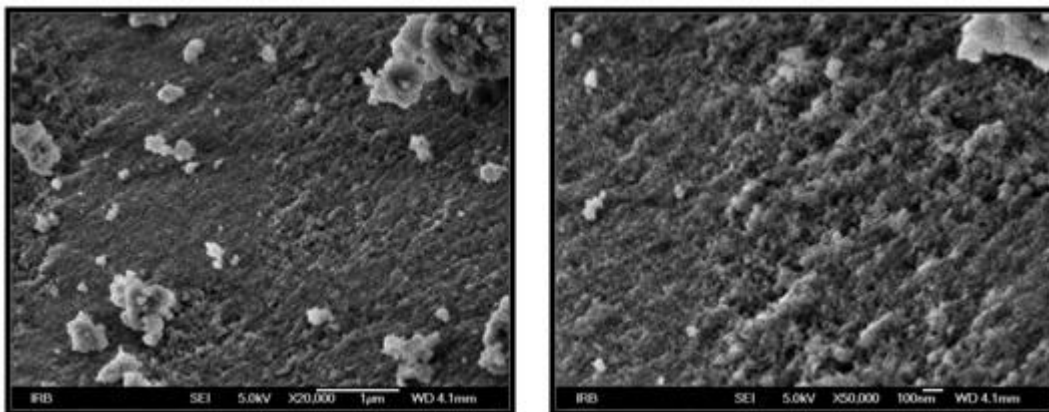


**Slika 46.** Rezultati SEM analize uzorka  $ZrSi_{10}$  žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c) 1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima

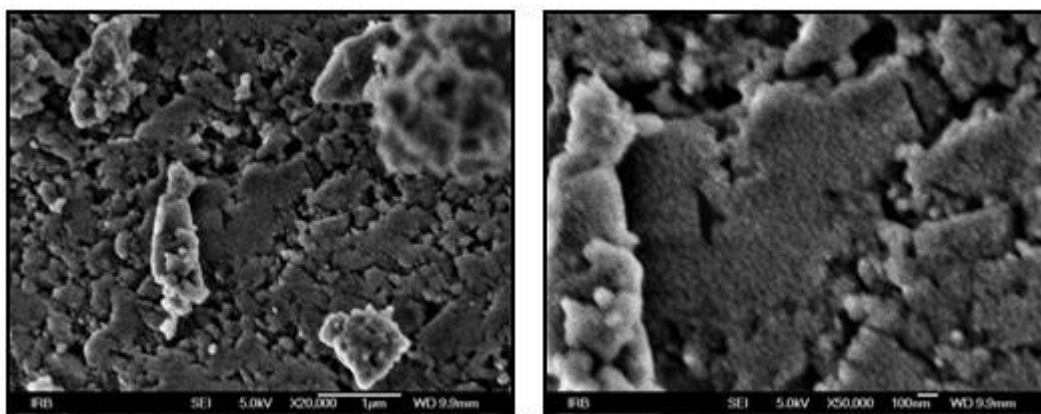


**Slika 47.** Rezultati SEM analize uzorka  $ZrSi_{20}$  žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c) 1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima

Već s 20% i 40% SiO<sub>2</sub> udio amorfne faze se povećava te su sada zrna ZrO<sub>2</sub> utopljena u amorfni SiO<sub>2</sub> gel. Temperatura kristalizacije pomaknuta je na još više vrijednosti te su zbog toga zrna vidljiva tek od 1200 °C.

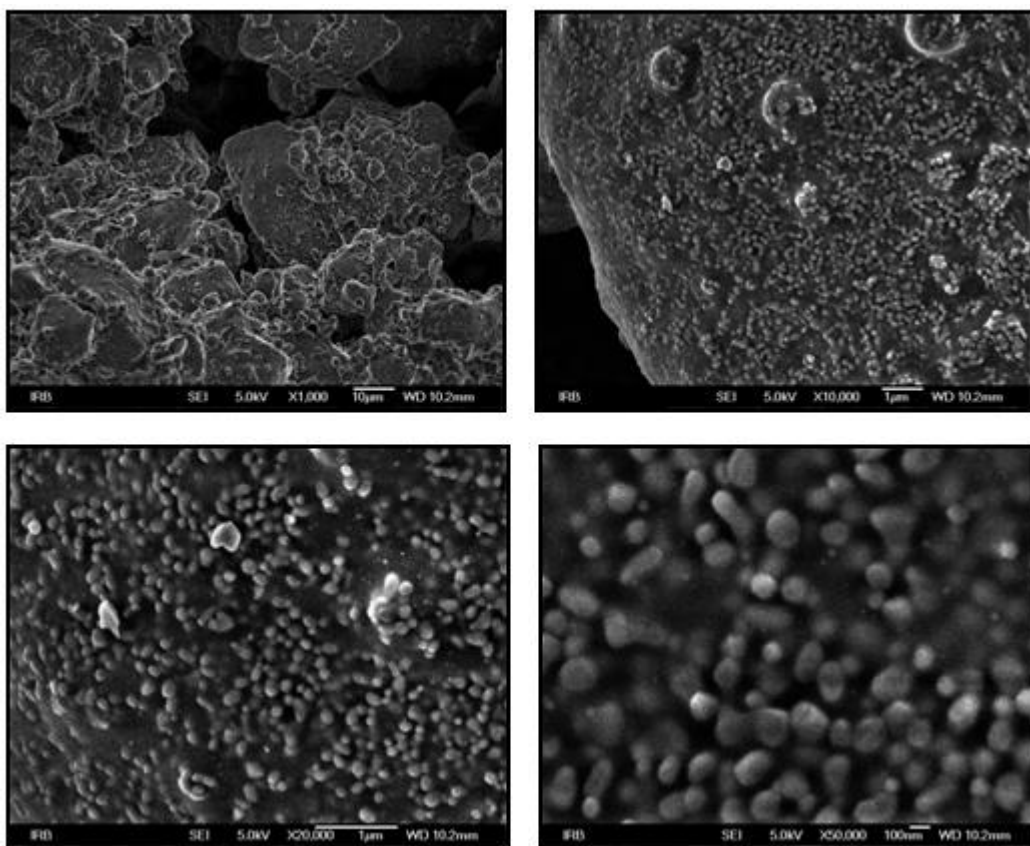


**Slika 48.** Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1000 °C pri različitim uvećanjima

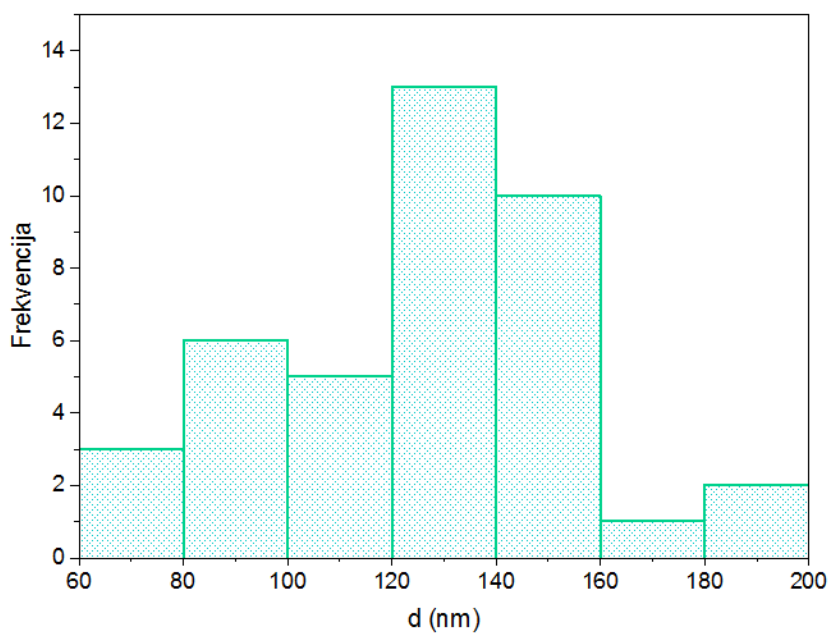


**Slika 49.** Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1200 °C pri različitim uvećanjima

Na mikrografiji uzorka ZrSi50 žarenog na 1400 °C vidljivo je da su kristali ZrO<sub>2</sub> okruglog oblika čija je prosječna veličina 125 nm. Pri većim povećanjima primjećuje se da su ZrO<sub>2</sub> zrna utopljena unutar amorfno SiO<sub>2</sub> gela.

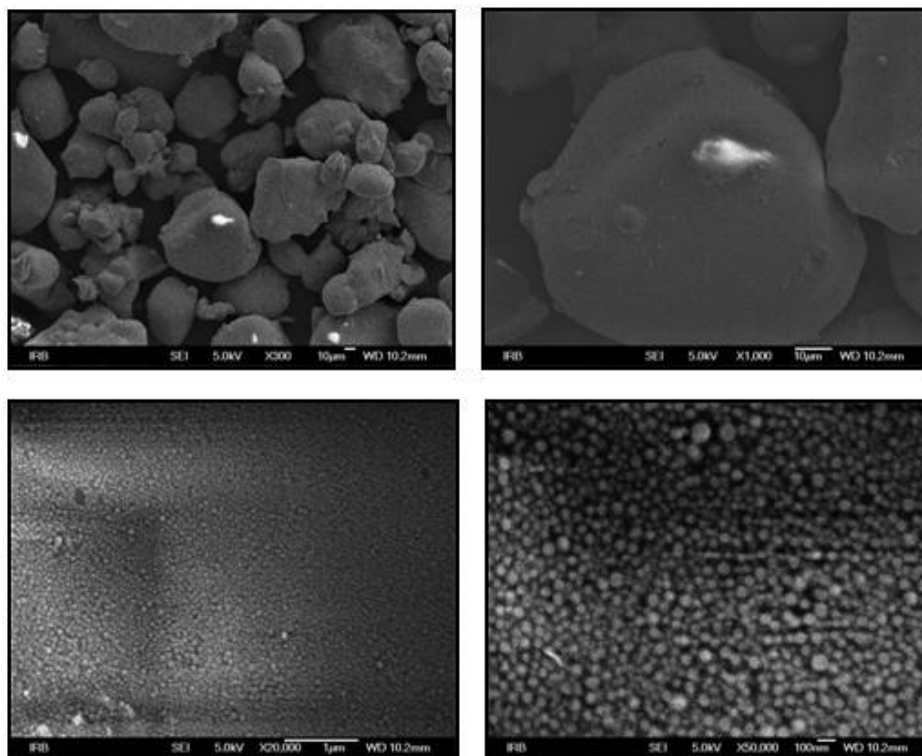


**Slika 50.** Rezultati SEM analize uzorka ZrSi50 žarenog na 1400 °C pri različitim uvećanjima

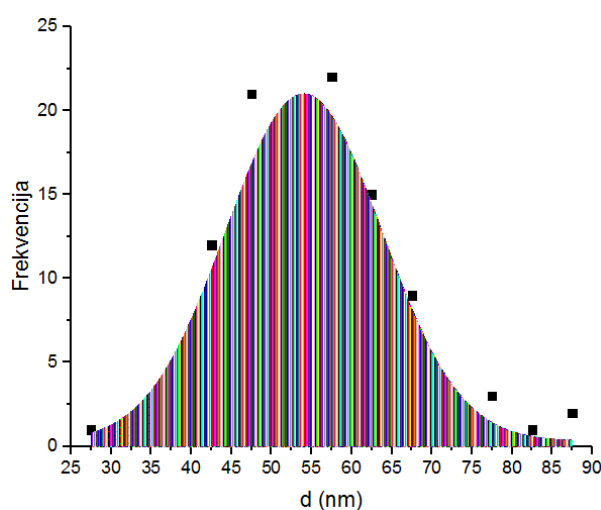


**Slika 51.** Histogram za veličinu kristala ZrSi50 uzorka

Povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$  na 70% smanjuje se prosječna veličina zrna na 55 nm. Razlog tome je što je otežana difuzija  $\text{ZrO}_2$  kroz  $\text{SiO}_2$  gel, a samim time je otežana nukleacija i rast kristala [31]. Kristali  $\text{ZrO}_2$  homogeno i jednoliko su raspoređeni unutar amorfno gela što je vidljivo iz rezultata SEM analize (slika 52).

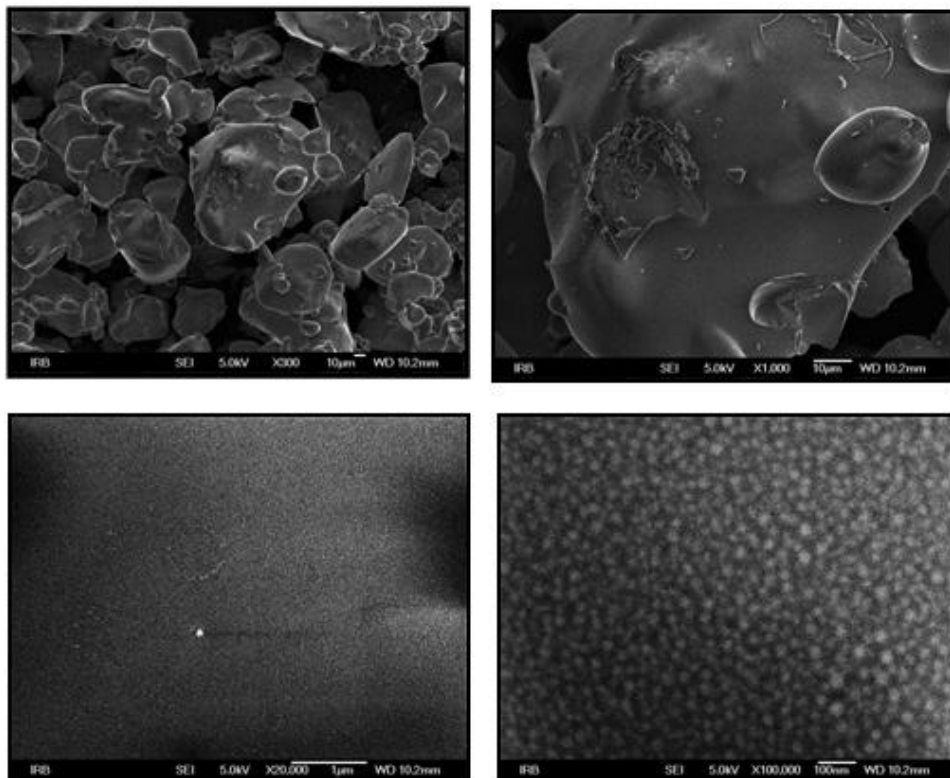


**Slika 52.** Rezultati SEM analize uzorka  $\text{ZrSi70}$  žarenog na  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  pri različitim uvećanjima

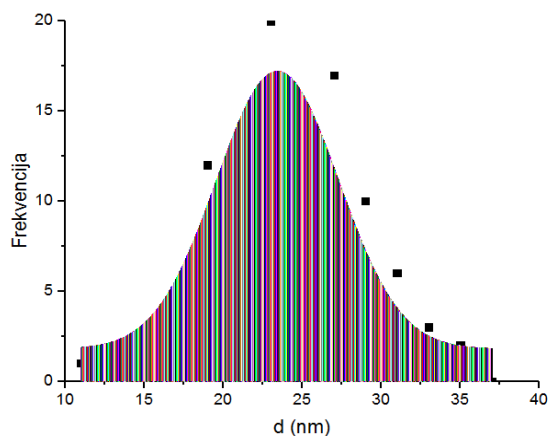


**Slika 53.** Graf raspodjele veličine čestica za uzorak  $\text{ZrSi70}$  na  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

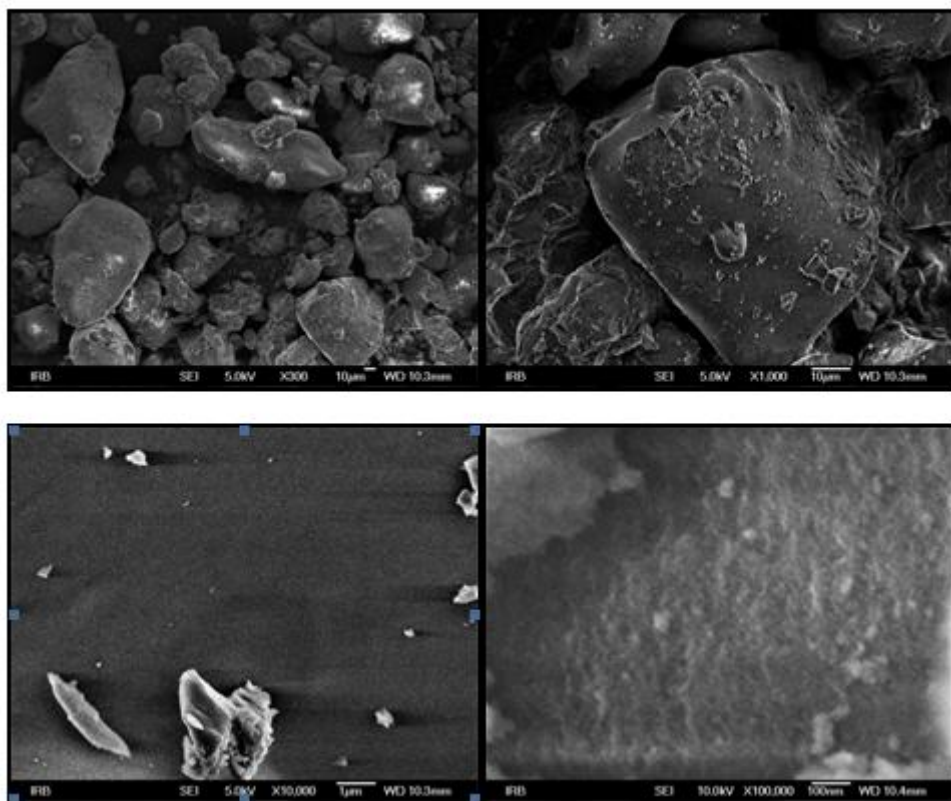
Uzorak sa 80% SiO<sub>2</sub> ima još manju prosječnu veličinu zrna (24 nm) od uzorka ZrSi70 zbog većeg udjela amornog SiO<sub>2</sub> gela. Kao i kod uzorka ZrSi70 prisutna je homogena i jednolika raspodjela cirkonijevih zrna unutar amornog gela (slika 53).



**Slika 54.** Rezultati SEM analize uzorka ZrSi80 žarenog na 1400 °C



**Slika 55.** Graf raspodjele veličine čestica za uzorak ZrSi80 na 1400 °C



**Slika 56.** Rezultati SEM analize uzorka ZrSi100 žarenog na 1400 °C

## 5 ZAKLJUČAK

Uparavanjem Zr-propoksida i TEOSa pripremljeni su amorfni uzorci (kserogelovi) iz sustava  $ZrO_2-SiO_2$  s različitim molarnim udjelom cirkonija i silicija, a točnost molarnog omjera Zr/Si utvrđena je iz rezultata EDS analize. Dobiveni kserogelovi su podvrgnuti termičkoj obradi na temperaturama od 400, 600, 800, 1000, 1200 i 1400 °C s ciljem praćenja procesa kristalizacije i faznog razvoja u ovisnosti o udjelima silicija i cirkonija.

Rezultati fazne analize rendgenskom difrakcijom na prahu i Ramanovom spektrometrijom su pokazali da produkti termičke obrade u gotovo cjelokupnom koncentracijskom području sadrže samo dvije kristalne faze strukturno bliske tetragonskom i monoklinskom polimorfu  $ZrO_2$ . S porastom udjela  $SiO_2$  u uzorcima rasla je termička stabilnost metastabilnog tetragonskog polimorfa  $ZrO_2$  koji je u produktima s velikim udjelima silicija ( $\geq 70$  mol%) ostao stabilan i nakon žarenja na 1400 °C.

Rezultati preciznog mjerenja parametara jedinične ćelije tetragonskog  $ZrO_2$  polimorfa, primjenom Rietveldovog uočnjavanja difrakcijskih slika uzoraka s dodanim standardom, su pokazali da porast udjela silicija ima vrlo mali utjecaj na  $t-ZrO_2$  rešetku što ukazuje na vrlo mali stupanj ugradnje silicijevih kationa. Iako nije došlo do značajnije ugradnje silicija u  $ZrO_2$  rešetku nije došlo niti do pojave značajnijih udjela kristalnih faza koje bi ukazivale na prisutnost silicija (naznake prisutnosti malih udjela cirkona i kristobalita su se javili tek nakon žarenja na 1400 °C) što ukazuje da, unutar primijenjenih uvjeta termičke obrade,  $SiO_2$  ostaje u obliku amorfne faze.

Ispitivanje utjecaja tlačnog naprezanja na faznu transformaciju  $ZrO_2$  je pokazalo da otpornost metastabilnog tetragonskog  $ZrO_2$  znatno raste sa smanjenjem veličine kristalnih zrnaca. Za razliku od značajnog utjecaja prisutnosti  $SiO_2$  na povećanje termičke stabilnosti, do povećanja otpornosti tetragonskog  $ZrO_2$  na utjecaj tlačnog naprezanja dolazi tek u prisutnosti vrlo velikih udjela  $SiO_2$  (80 mol%).

Rezultati SEM analize su pokazali da su kod uzoraka s velikim udjelima silicija kristalna zrnca  $ZrO_2$  prekrivena amorfnim  $SiO_2$  što utječe na smanjenje brzine nukleacije i rasta kristala.

Rezultati DTA/TGA analize su pokazali da, iako ne dolazi do stvaranja čvrstih otopina  $ZrO_2$ -tipa, prisutnost  $SiO_2$  značajno povisuje temperaturu kristalizacije cirkonijeva



dioksida. U prisutnosti 70 mol% SiO<sub>2</sub> temperatura kristalizacije cirkonijskog dioksida povisila se za više od 500 °C.

## 6 LITERATURA

- [1] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Elektron Ltd, 1986.
- [2] V. Nemeč, *Strukturne i mikrostrukturne promjene u sustavu ZrO<sub>2</sub>-MgO tijekom termičke obrade*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
- [3] M. Davidović, *Utjecaj termalne obrade na fazni sastav u sustavu ZrO<sub>2</sub>-NiO*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [4] R. Finch, J. Hanchar, *Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 53. 1 – 25, 2003.
- [5] *The Mineral Zircon*, [Mrežno]. Available:  
<http://www.minerals.net/mineral/zircon.aspx> [Pokušaj pristupa 10. rujan 2017.]
- [6] M. Majić Renjo, *Poboljšanje svojstava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike dodatkom nanočestica ZrO<sub>2</sub>*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [7] J. R. Kelly, I. Denry, *Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*, Dental Materials, pp. 289-298, 2008.
- [8] M. R. Gauna, M. S. Conconi, S. gomez, G. Suárez, E. F. Aglietti, N. M. Rendtorff, *Monoclinic - tetragonal zirconia quantification of commercial nanopowder mixtures by XRD and DTA*, Ceramics Silikaty, svez. 59, pp. 318-325., 2015.
- [9] L. Ping, I-W. Chen, J. Penner-Hahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants*, Journal of the American Ceramic Society, svez. 77., pp. 118 - 128., 1994.
- [10] S. Asharaf Ali, S. Karthigeyan; M. Deivanai, R. Mani, *Zirconia: properties and application — a review*, Pakistan Oral & Dental Journal, 2014.
- [11] G. M. Wolten, *Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia*, Journal of the American Ceramic Society, svez. 46, pp. 418 – 422 , 1963.
- [12] L. Brcković, *Utjecaj uvjeta priprave na kristalizaciju ZrO<sub>2</sub> stabiliziranog itrijem*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [13] M. Jakovac, Z. Kralj, *Cirkonij oksidna keramika u fiksnoj protetici*, Nastavna i stručna sonda, 12(22), 2011., 64-69
- [14] [http://www.dentaledu.tv/wp-content/uploads/2015/08/tooth-replacement-pixab\\_720.jpg](http://www.dentaledu.tv/wp-content/uploads/2015/08/tooth-replacement-pixab_720.jpg), [Mrežno], [Pokušaj pristupa 19. kolovoza 2017.]

- [15] B. Reddy, A. Khan, *Recent Advances on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports*, Catalysis Reviews-science and Engineering, svez. 47., pp. 257-296., 2005.
- [16] M. Araújo Ferreira e Santos, I Pinheiro Lobo, R. Serpa de Cruz, *Synthesis and characterization of novel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides*, Material Research, svez. 17, pp 700-707, 2014 .
- [17] M.F. Morks, A. Kobayashi, *Development of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bioinert ceramic coatings for biomedical application*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, pp. 165-171, 2008.
- [18] S. W. Lee, R. A. Condrate, *The infrared and Raman spectra of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses prepared by a sol-gel process*, Journal of Materials Science, svez. 23, pp. 295, 1988.
- [19] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Inc, 1956.
- [20] J. Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [21] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 1997.
- [22] D. Mutavdžić Pavlović, *Procesna i instrumentalna analiza*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [23] M. Šuman, *Toplinske analize polimernih materijala*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [24] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, *Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction*, Journal of the American Ceramic Society, pp. C-119 – C-121, 1984.
- [25] G. Štefanić, S. Musić, B. Gržeta, S. Popović, A. Sekulić, *XRD and Laser Raman Spectroscopy Investigation of the Stability of Low Temperature t-ZrO<sub>2</sub>*, Croatica Chemica Acta, 71(3), pp. 789-806, 1998.
- [26] C. M. Phillippi, K. S. Mazdhyasni, *Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs*, , Journal of the American Ceramic Society, svez. 54, pp. 254-258, 1971.
- [27] Xiaoming Li, P.F. Johnson, *Crystallization and Phase Transformation of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Gels*. MRS Proceedings, svez. 180, pp. 355-360, 1990.

- [28] [http://www.irb.hr/var/ezflow\\_site/storage/images/istrazivanja/zavodi/zavod-za-fiziku-materijala/laboratorij-za-molekulsku-fiziku-i-sinteze-novih-materijala/oprema/raman-spectrometer/523571-1-cro-HR/Raman-spectrometer\\_NGClanakNaslovna.jpg](http://www.irb.hr/var/ezflow_site/storage/images/istrazivanja/zavodi/zavod-za-fiziku-materijala/laboratorij-za-molekulsku-fiziku-i-sinteze-novih-materijala/oprema/raman-spectrometer/523571-1-cro-HR/Raman-spectrometer_NGClanakNaslovna.jpg) (preuzeto 2017-09-22)
- [29] *Katalog opreme* [Mrežno], Available: [https://www.fkit.unizg.hr/images/50012394/Katalog\\_opreme.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/images/50012394/Katalog_opreme.pdf), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (preuzeto 2017-09-22)
- [30] *Crystallography Open Database - Information card for entry 1010921* [Mrežno] Available: <http://www.crystallography.net/cod/1010921.html> [Pokušaj pristupa 22. rujna 2017.)
- [31] F. del Monte, W. Larsen, J. D. Mackenzie, *Chemical Interactions Promoting the ZrO<sub>2</sub> Tetragonal Stabilization in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Binary Oxides*, J. Am. Ceram. Soc., svez. 83, pp. 628–34, 2000

## 7 PRILOZI

### 7.1 Popis tablica

<b>Tablica 1.</b> <i>Parametri kristalnih rešetki polimorfa ZrO<sub>2</sub></i> .....	4
<b>Tablica 2.</b> <i>Polazni sastav uzoraka i određene mase otopina</i> .....	15
<b>Tablica 3.</b> <i>Molarni udjeli ZrO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> određeni pomoću EDS-a</i> .....	20
<b>Tablica 4.</b> <i>Kristalografske značajke strukture kristobalita</i> . ....	23
<b>Tablica 5.</b> <i>Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1400 °C) amorfnih prekursora sa različitim Zr/Si molarnim omjerom</i> .....	34
<b>Tablica 6.</b> <i>Vrijednosti parametara jedinične ćelije ZrO<sub>2</sub> čvrstih otopina žarenih na 1000 °C</i> .....	41
<b>Tablica 7.</b> <i>Raman frekvencije najjačih vrpca polimorfa ZrO<sub>2</sub> (cm<sup>-1</sup>)</i> .....	44
<b>Tablica 8.</b> <i>Usporedba izračunatog volumena udjela tetragonske faze ZrO<sub>2</sub> dobivenih žarenjem dva sata</i> .....	44
<b>Tablica 9.</b> <i>Masa stabilnog ostatka pojedinog uzorka određenog iz TGA rezultata</i> .....	48

## 7.2 Popis slika

<b>Slika 1.</b> Kristalna struktura $ZrSiO_4$ .....	2
<b>Slika 2.</b> Cirkon u prirodi (lijevo) i cirkon kao dragi kamen u različitim bojama (desno)....	3
<b>Slika 3.</b> Kristalne strukture $ZrO_2$ : (a) kubična, (b) tetragonska i (c) monoklinska .....	4
<b>Slika 4.</b> Transformacija t- $ZrO_2$ u m- $ZrO_2$ .....	7
<b>Slika 5.</b> Primjena cirkonijeve keramike u dentalnoj medicini .....	7
<b>Slika 6.</b> Shematski prikaz difraktometra i difraktograma .....	9
<b>Slika 7.</b> Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka .....	10
<b>Slika 8.</b> Tipična TGA krivulja sa tri stupnja gubitka mase .....	12
<b>Slika 9.</b> Peć za žarenje i porculanski lončići .....	16
<b>Slika 10.</b> Rendgenski difraktometar praha APD2000. ....	17
<b>Slika 11.</b> Nosač za pastile (lijevo) i Carver Laboratory Press (desno).....	17
<b>Slika 12.</b> Ramanov spektrometar Jobin-Yvon T64000 .....	18
<b>Slika 14.</b> Pretražni elektronski mikroskop Joel JSM-7000F .....	19
<b>Slika 13.</b> Instrument NETZSCH STA 409 .....	19
<b>Slika 15.</b> Prikaz slaganja teorijskih podataka sa stvarnim dobivenim molarnim udjelima.	21
<b>Slika 16.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi0$ .....	22
<b>Slika 17.</b> Difrakcijska slika uzorka $ZrSi100$ (čisti $SiO_2$ ) .....	23
<b>Slika 18.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi2$ .....	24
<b>Slika 19.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi5$ .....	25
<b>Slika 20.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi10$ .....	26
<b>Slika 21.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi20$ .....	27
<b>Slika 22.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi30$ .....	28
<b>Slika 23.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi40$ .....	29

<b>Slika 24.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_{50}$ .....	30
<b>Slika 25.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_{70}$ .....	31
<b>Slika 26.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_{80}$ .....	31
<b>Slika 27.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_{90}$ .....	32
<b>Slika 28.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u prešanom uzorku $ZrSi_2$ .....	32
<b>Slika 29.</b> Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa $ZrO_2$ (linije -111 i 111) u prešanom uzorku $ZrSi_5$ .....	33
<b>Slika 30.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_2$ na 800 °C.....	36
<b>Slika 31.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_5$ na 800 °C.....	37
<b>Slika 32.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_{30}$ na 1000 °C.....	37
<b>Slika 33.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_{40}$ na 1000 °C.....	38
<b>Slika 34.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_{50}$ na 1200 °C.....	38
<b>Slika 35.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_{70}$ na 1400 °C.....	39
<b>Slika 36.</b> Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak $ZrSi_{80}$ na 1400 °C.....	39
<b>Slika 37.</b> Grafički prikaz ovisnosti parametara a i c o udjelu $SiO_2$ .....	41
<b>Slika 38.</b> Grafički prikaz promjene volumena jedinične ćelije u ovisnosti o udjelu $SiO_2$ ..	42
<b>Slika 39.</b> Raman spektri uzoraka $ZrSi_{70}$ i $ZrSi_{10}$ žarenih na 1200 °C i 1400 °C .....	43
<b>Slika 40.</b> DTA krivulja uzoraka $ZrSi_0$ - $ZrSi_{20}$ .....	45
<b>Slika 41.</b> DTA krivulja uzorka $ZrSi_{40}$ , $ZrSi_{50}$ i $ZrSi_{70}$ .....	46
<b>Slika 42.</b> Grafički prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu silicija.....	46
<b>Slika 43.</b> TGA krivulja uzoraka $ZrSi_0$ - $ZrSi_{20}$ .....	47
<b>Slika 44.</b> DTA krivulja uzorka $ZrSi_{40}$ , $ZrSi_{50}$ i $ZrSi_{70}$ .....	47
<b>Slika 45.</b> Rezultati SEM analize uzorka $ZrSi_0$ žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C i c)1000 °C pri različitim uvećanjima.....	49
<b>Slika 46.</b> Rezultati SEM analize uzorka $ZrSi_{10}$ žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c)1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima .....	50

<b>Slika 47.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi20 žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c)1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima .....	50
<b>Slika 48.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1000 °C pri različitim uvećanjima.....	51
<b>Slika 49.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1200 °C pri različitim uvećanjima.....	51
<b>Slika 50.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi50 žarenog na 1400 °C pri različitim uvećanjima.....	52
<b>Slika 51.</b> Histogram za veličinu kristala ZrSi50 uzorka .....	52
<b>Slika 52.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi70 žarenog na 1400 °C pri različitim uvećanjima.....	53
<b>Slika 53.</b> Graf raspodjele veličine čestica za uzorak ZrSi70 na 1400 °C.....	53
<b>Slika 54.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi80 žarenog na 1400 °C.....	54
<b>Slika 55.</b> Graf raspodjele veličine čestica za uzorak ZrSi80 na 1400 °C.....	54
<b>Slika 56.</b> Rezultati SEM analize uzorka ZrSi100 žarenog na 1400 °C.....	55



## 8 ŽIVOTOPIS

████████████████████ Nakon završene Osnovne škole Ivana Mažuranića u Zagrebu pohađala sam 2. gimnaziju, smjer opća gimnazija, gdje sam maturirala 2012. godine. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon druge godine studija odradila sam praksu u trajanju od mjesec dana u Zagrebačkoj pivovari. U rujnu 2015. godine obranila sam završni rad *„Izrada i baždarenje aparature za određivanje toplinskih svojstava metala“* pod mentorstvom profesora dr. sc. Juraja Šipušića. Iste godine upisujem diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. U lipnju 2016. godine dobila sam Rektorovu nagradu za rad koji sam izradila na Zavodu za elektrokemiju, naslova *„Razvoj elektrokemijskog impedancijskog senzora za in situ ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza“* pod mentorstvom profesorice dr. sc. Sanje Martinez. U ljetnom semestru 2017. godine sudjelovala sam na Erasmus+ programu mobilnosti na Politehničkom Sveučilištu u Barceloni.