

Razvoj faza u sustavu ZrO₂-SiO₂ 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: **2025-02-04**



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 OBRADNE 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 spektroskopijom 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 ZrO_2 polymorph was carried out by Rietveld refinements on powder diffraction patterns.

The obtained results show that the increase in SiO_2 content significantly increases the crystallization temperature of zirconium dioxide, from 420 °C (sample with 0 mol% SiO_2) to 928 °C (sample with 70 mol% SiO_2). Although under the applied thermal processing conditions there was no significant incorporation of Si cations into the ZrO_2 lattice, the results of the structural analysis showed that the presence of SiO_2 significantly increases the resistance of metastable tetragonal ZrO_2 to the influence of temperature.

The influence of pressure on the phase transitions of ZrO_2 was also investigated, and the obtained results showed that the stability of the tetragonal ZrO_2 significantly increased with the decrease of the crystal grain size. SiO_2 increases the resistance of the tetragonal 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:

ZrO_2 , SiO_2 , XRD, Ramanspectroscopy, SEM, DTA

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	Cirkonijev dioksid	2
2.1.1	<i>Cirkon</i>	2
2.1.2	<i>Struktura ZrO₂</i>	3
2.1.3	<i>Stabilizacija metastabilnih visokotemperaturnih formi ZrO₂</i>	5
2.2	ZrO₂ keramika	6
2.3	Instrumentalne metode analize	8
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
3	EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1	Materijali	15
3.2	Sinteza i priprava uzoraka	15
3.3	Rendgenska difrakcijska analiza	16
3.3.1	<i>Utjecaj tlačnog naprezanja na faznu transformaciju ZrO₂</i>	17
3.4	Raman spektroskopija	18
3.5	Toplinska analiza	18
3.6	SEM	19
4	REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1	Priprava uzoraka	20
4.2	Rezultati rendgenske difrakcijske analize	21
4.2.1	<i>Fazna analiza</i>	33
4.2.2	<i>Rezultati utjecaja tlačnog naprezanja na faznu transformaciju ZrO₂</i>	40
4.2.3	<i>Parametri jedinične ćelije</i>	40
4.3	Rezultati Ramanove spektroskopije	43
4.4	DTA/TGA	45
4.5	Rezultati SEM analize	48
5	ZAKLJUČAK	56
6	LITERATURA	58
7	PRILOZI	61
7.1	Popis tablica	61

7.2	Popis slika.....	62
8	ŽIVOTOPIS.....	65

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 istraživao 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

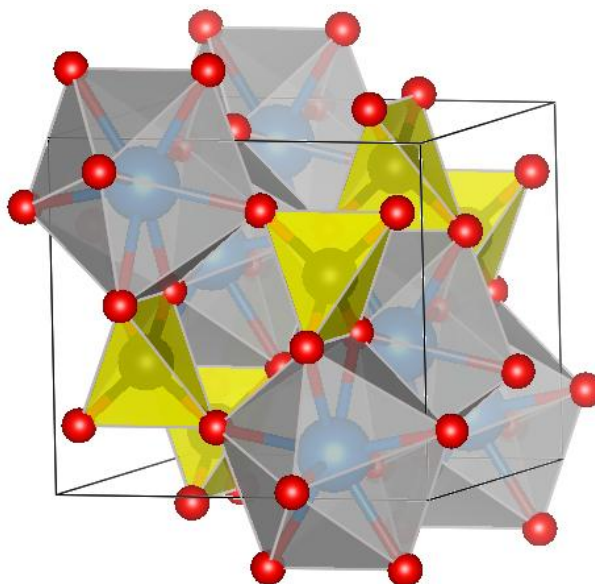
2.1 Cirkonijev dioksid

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.

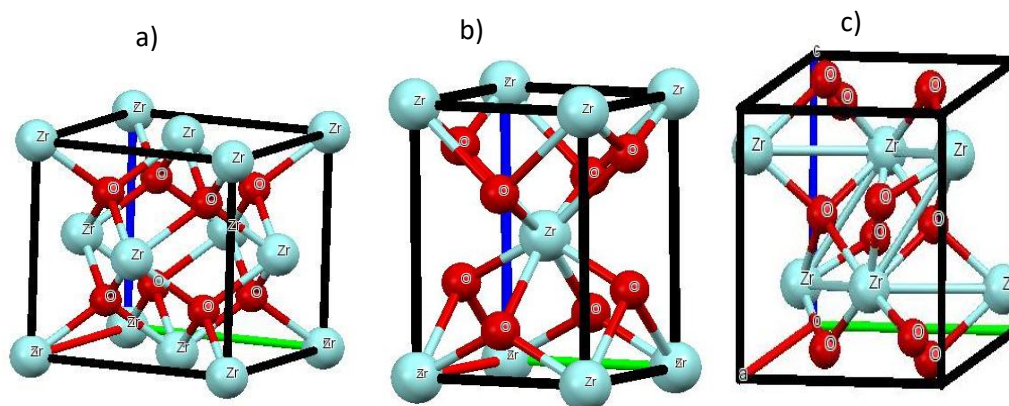


Slika 1. Kristalna struktura $ZrSiO_4$

Tablica 1. Parametri kristalnih rešetki polimorfa ZrO_2 [1]

	Monoklinska (m - ZrO_2)	Tetragonska (t - ZrO_2)	Kubična (c - ZrO_2)
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$
Parametri			
a / nm	0,5156	0,5094	0,5124
jedinične			
b / nm	0,5191	0,5094	0,5124
ćelije			
c / nm	0,5304	0,5177	0,5124
$\beta / ^\circ$	98,9	90	90
Gustoća, $g\ cm^{-3}$	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 ZrO_2 sadrži 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° .

Koordinacijski broj cirkonijevih iona u monoklinskoj fazi je 7. Četiri kisikova atoma su oko 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 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 ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti 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, 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 Y_2O_3 ili 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 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 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].

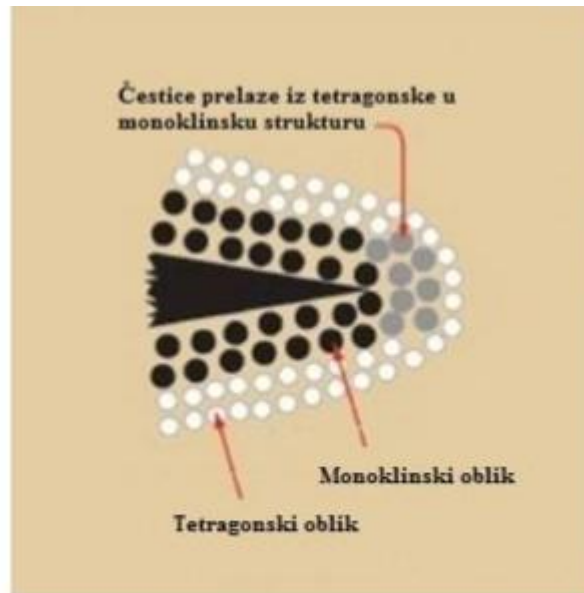
2.2 ZrO_2 keramika

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 apsorbaranja 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 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 kiselo-bazni katalizator i n-tip poluvodiča. Ukoliko ZrO_2 pomiješamo sa TiO_2 , koji jedinstven po fotokemijskim svojstvima i visokom afinitetu za vezanje s metalima, dobivamo mješovit oksid ZrO_2-TiO_2 koji karakterizira: visoka specifična površina, izrazita kiselo-bazna svojstva, visoka toplinska stabilnost i velika mehanička čvrstoća [15].

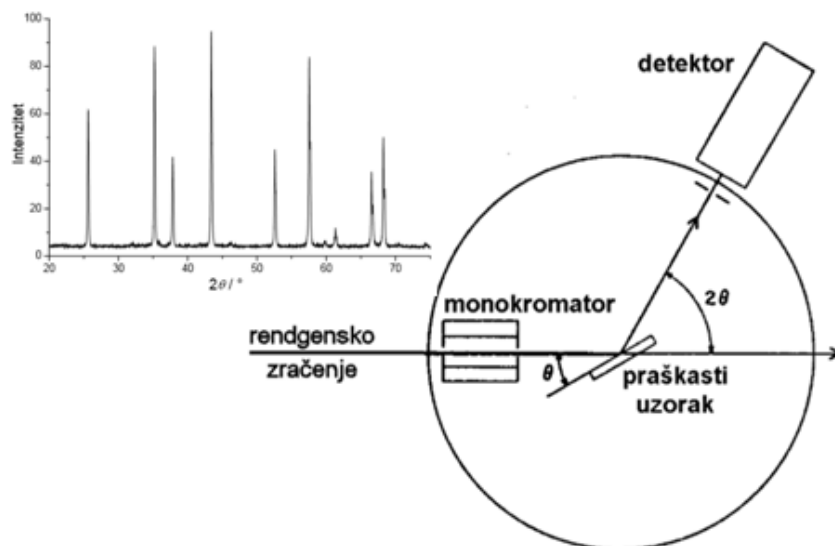
Silika, SiO_2 se također koristi kao stabilizator tetragonske faze ZrO_2 . Istraživanja su većinom usmjerena ka pripremi ZrO_2-SiO_2 mješovitog oksida sa velikim udjelom silike (>30%) jer je na taj način *t*- ZrO_2 stabiliziran okolnom amorfnom SiO_2 matricom. ZrO_2-SiO_2 sustav se također pokazao kao 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 alkalijsku 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, θ . 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]

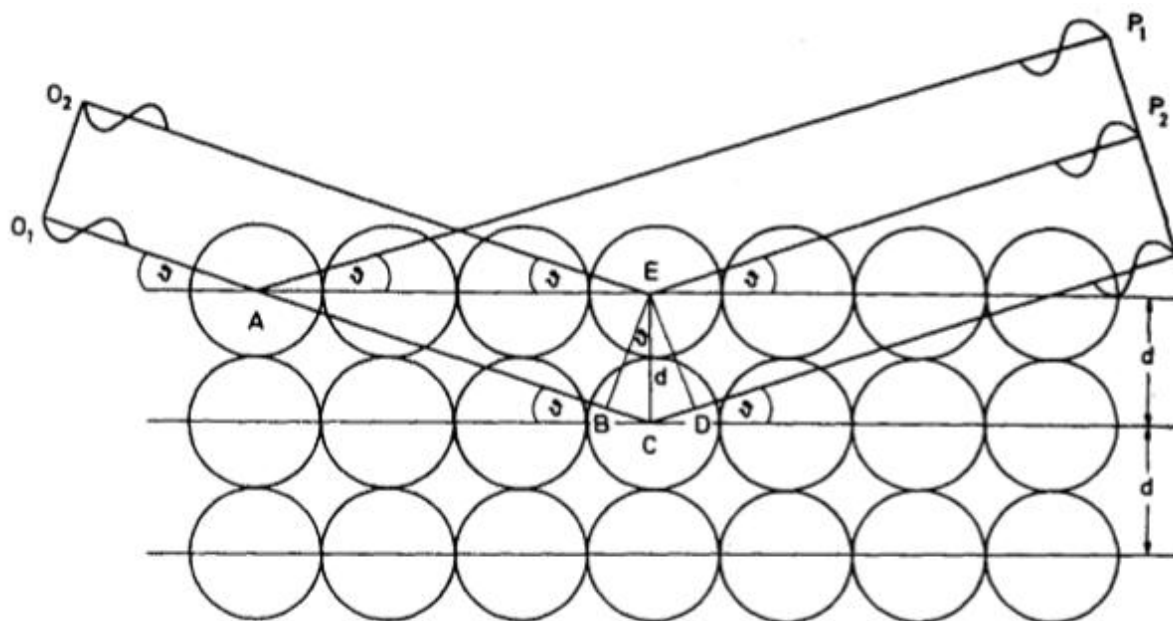
Difraktogram je specifičan za svaki pojedini uzorak, tj. dvije različite tvari ne mogu imati isti difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne rešetke, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije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

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

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

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



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} .

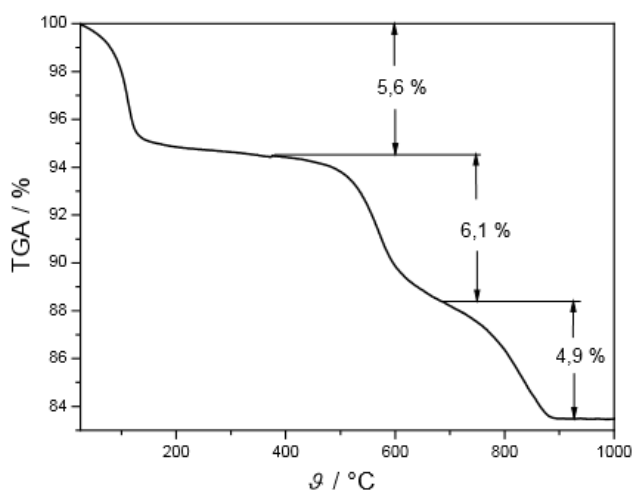
2.3.3 Metode toplinske analize

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 pripremu 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
ZrSi0	1,00	0	1,9	/
ZrSi2	0,98	0,02	3,8	0,05
ZrSi5	0,95	0,05	3,8	0,09
ZrSi10	0,90	0,10	3,8	0,20
ZrSi20	0,80	0,20	1,9	0,22
ZrSi30	0,70	0,30	1,9	0,36
ZrSi40	0,60	0,40	1,9	0,55
ZrSi50	0,50	0,50	1,9	0,83
ZrSi60	0,40	0,60	1,9	1,24
ZrSi70	0,30	0,70	1,9	1,93
ZrSi80	0,20	0,80	0,97	1,78
ZrSi90	0,10	0,90	0,43	1,78
ZrSi95	0,05	0,95	0,21	1,78
ZrSi98	0,02	0,98	0,16	3,54
ZrSi100	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 ~ 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 cm^{-1} . Kao što je spomenuto u **poglavlju 2.3.2.** Ramanova spektroskopija daje velik doprinos pri razlučivanju *m*-, *t*- i *c*-oblika ZrO_2 u području od $800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. Također, iz površine ispod pika na najjačim vrpacama ZrO_2 faza (178 cm^{-1} i 189 cm^{-1} za monoklinsku, te 148 cm^{-1} i 267 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).

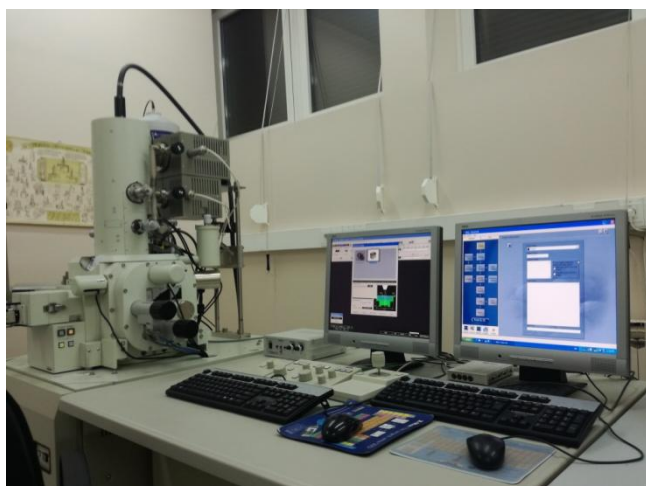
Početa masa uzorka iznosila je 11 mg, a kao referentni materijal koristio se korund (Al_2O_3).



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

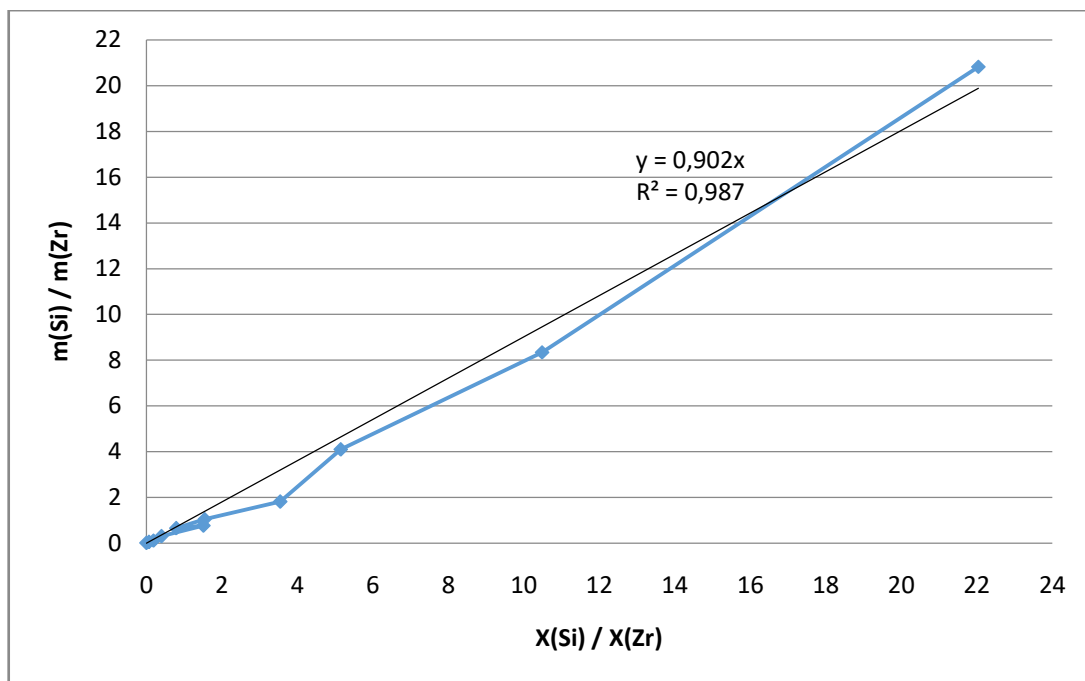
4.1 Priprava uzoraka

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.

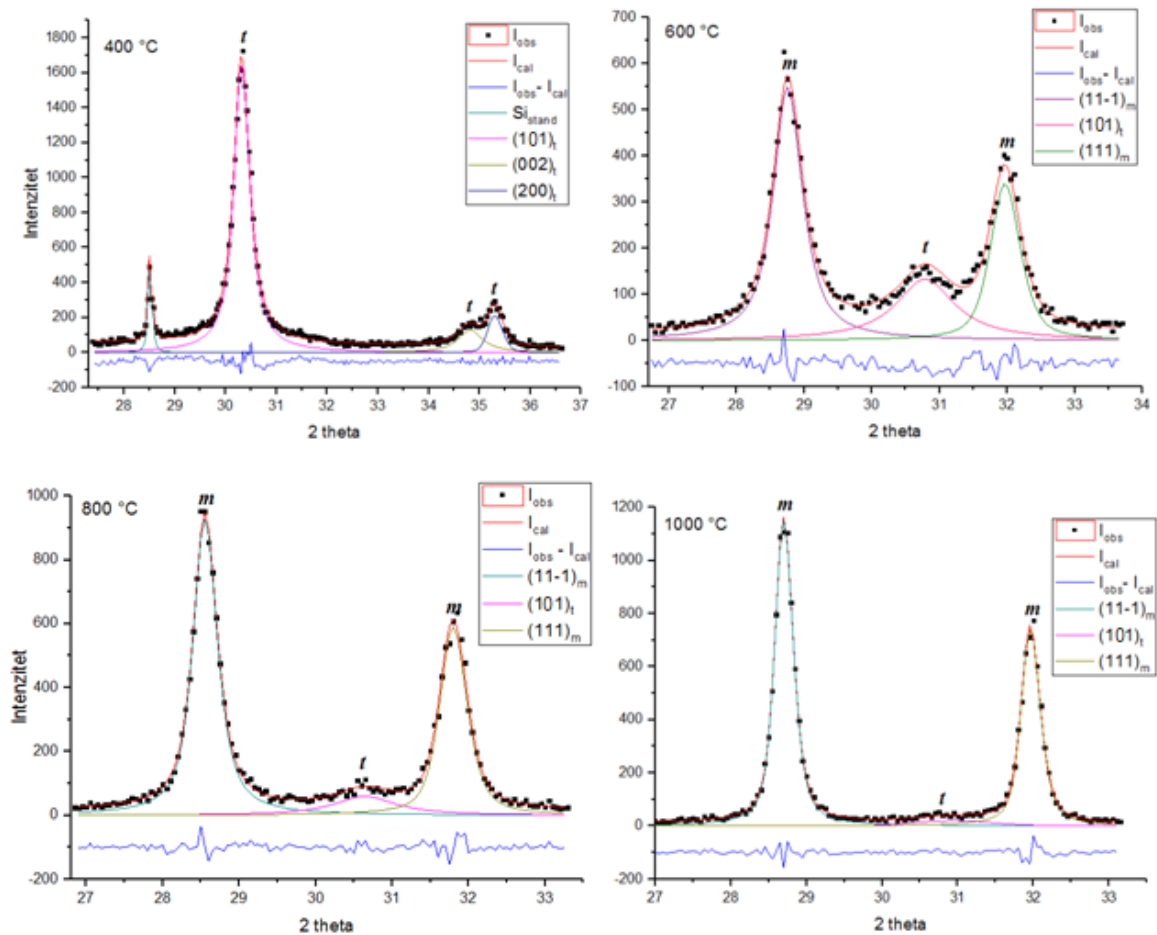


Slika 15. Prikaz slaganja teorijskih podataka sa stvarnim dobivenim molarnim udjelima. Koeficijent odstupanja, R^2 iznosi 0,987 što ukazuje na relativno dobro slaganje između teorijskih izračunatih masa i dobivenih molarnih omjera.

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.

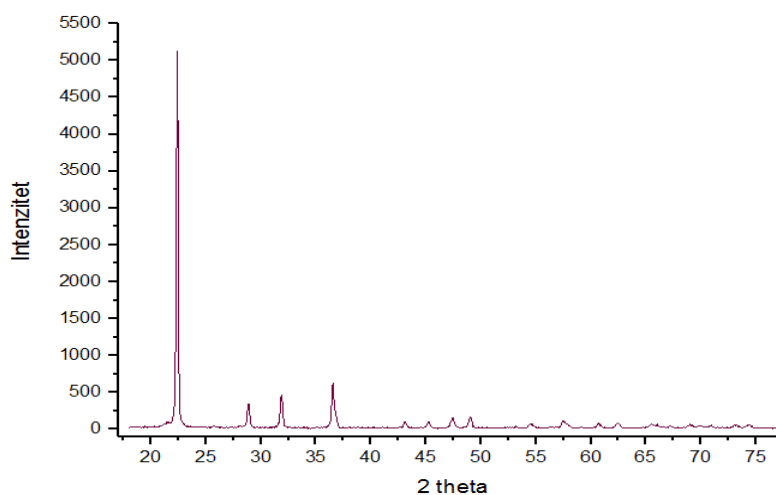


Slika 16. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSiO$

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

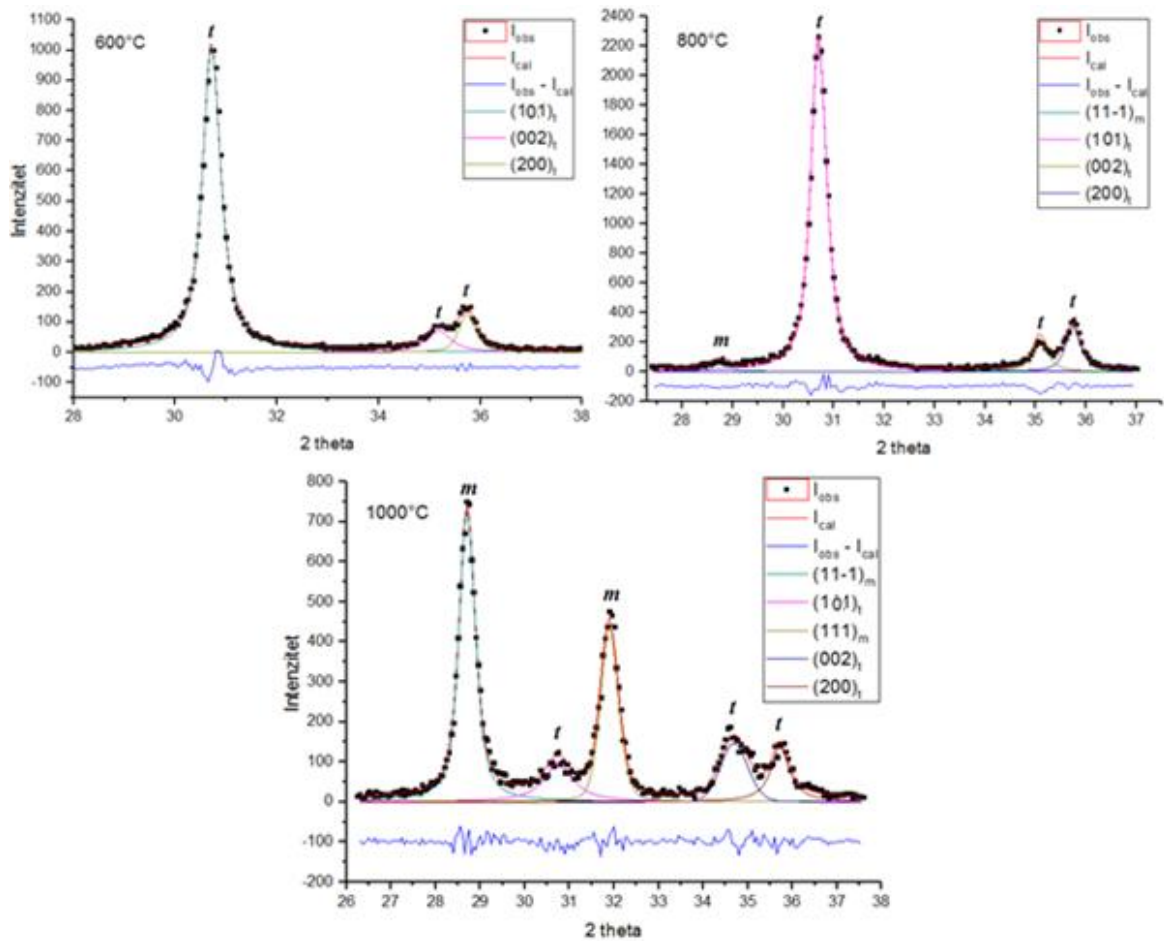
Tablica 4. Kristalografske značajke strukture kristobalita. [30]

<i>kristobalit</i>		
<i>a</i> / nm	267	0,716
<i>b</i> / nm	473	0,716
<i>c</i> / nm	640	0,716
α / °		90
β / °		90
γ / °		90
<i>V</i> / nm ³		36,71
Prostorna grupa		<i>P2₁3</i>



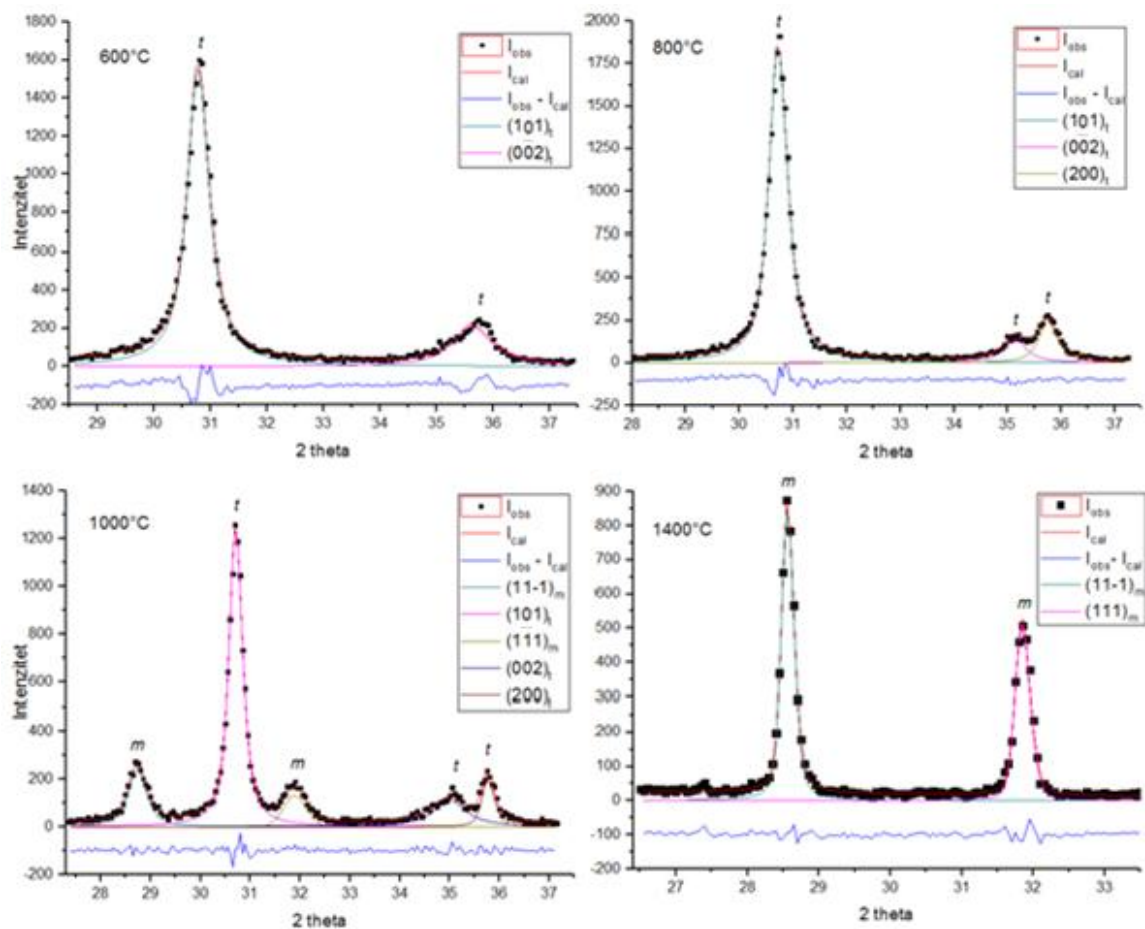
Slika 17. Difrakcijska slika uzorka *ZrSi100* (čisti *SiO₂*)

Uzorak sa 2% *SiO₂* (*ZrSi2*) na 400 °C je amorfan, a žarenjem na 600 °C kristalizira u *Z_t* fazu strukturno sličnu tetragonskom polimorfu *ZrO₂*. Na 800 °C pojavljuje se *Z_m* faza strukturno slična monoklinskom polimorfu *ZrO₂*, a daljnjim žarenjem na 1000 °C *Z_m* faza dominira dok se udio *Z_t* faze smanjuje.



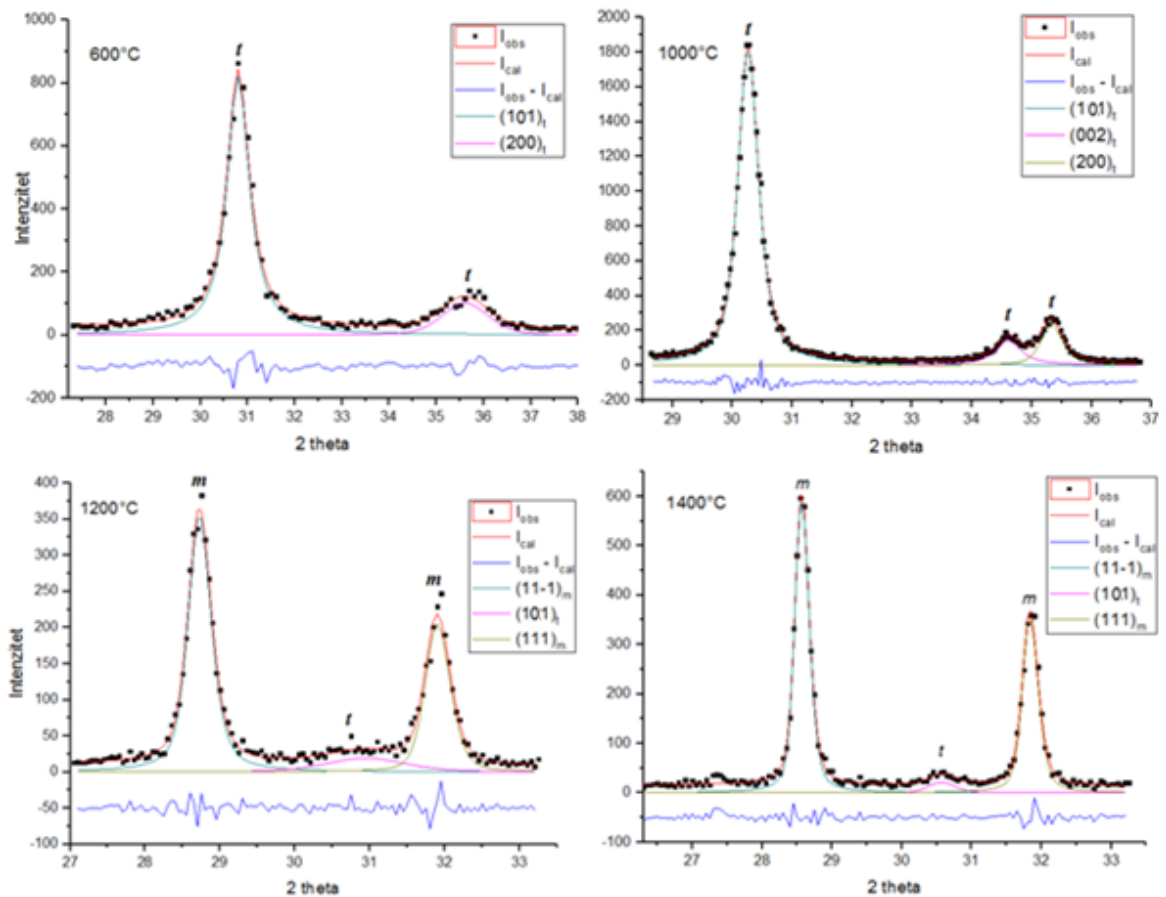
Slika 18. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_2$

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 $1400\text{ }^\circ\text{C}$.



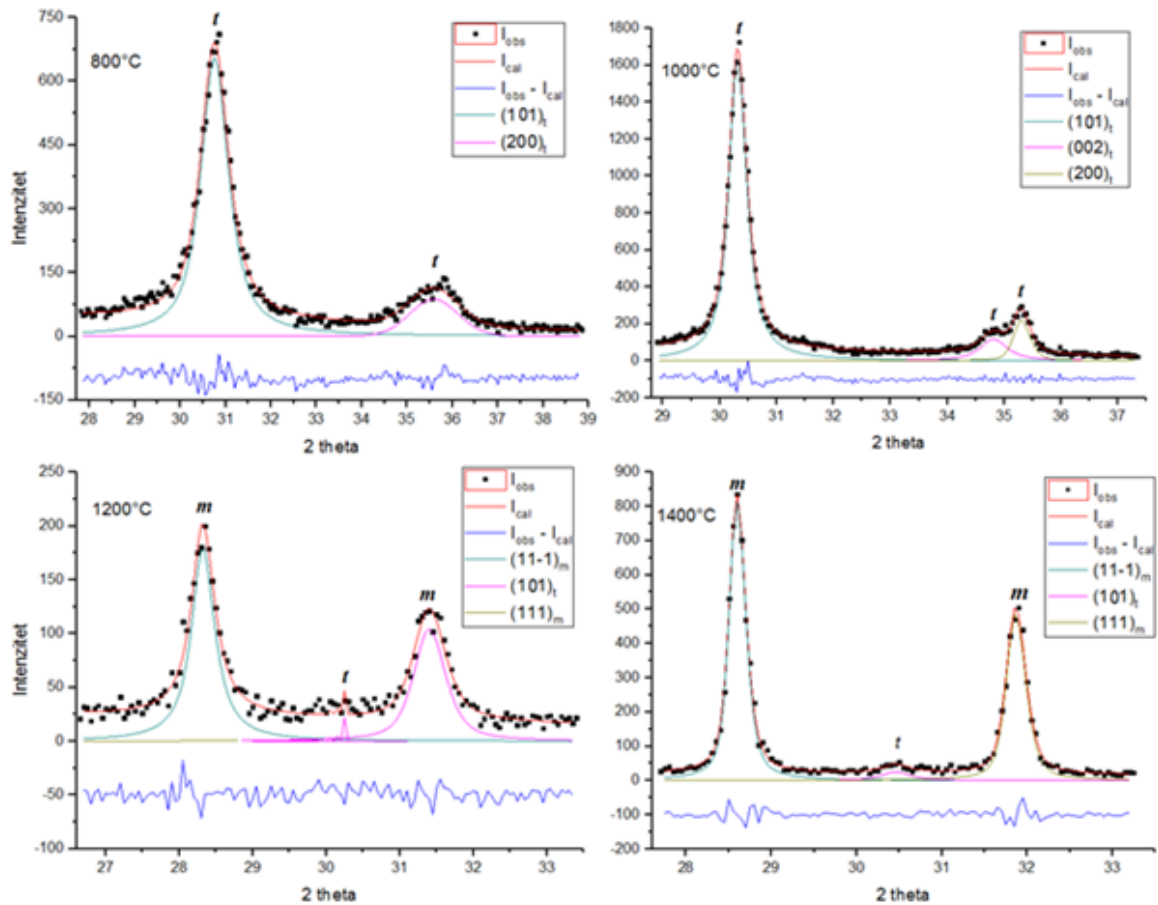
Slika 19. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_5$

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.



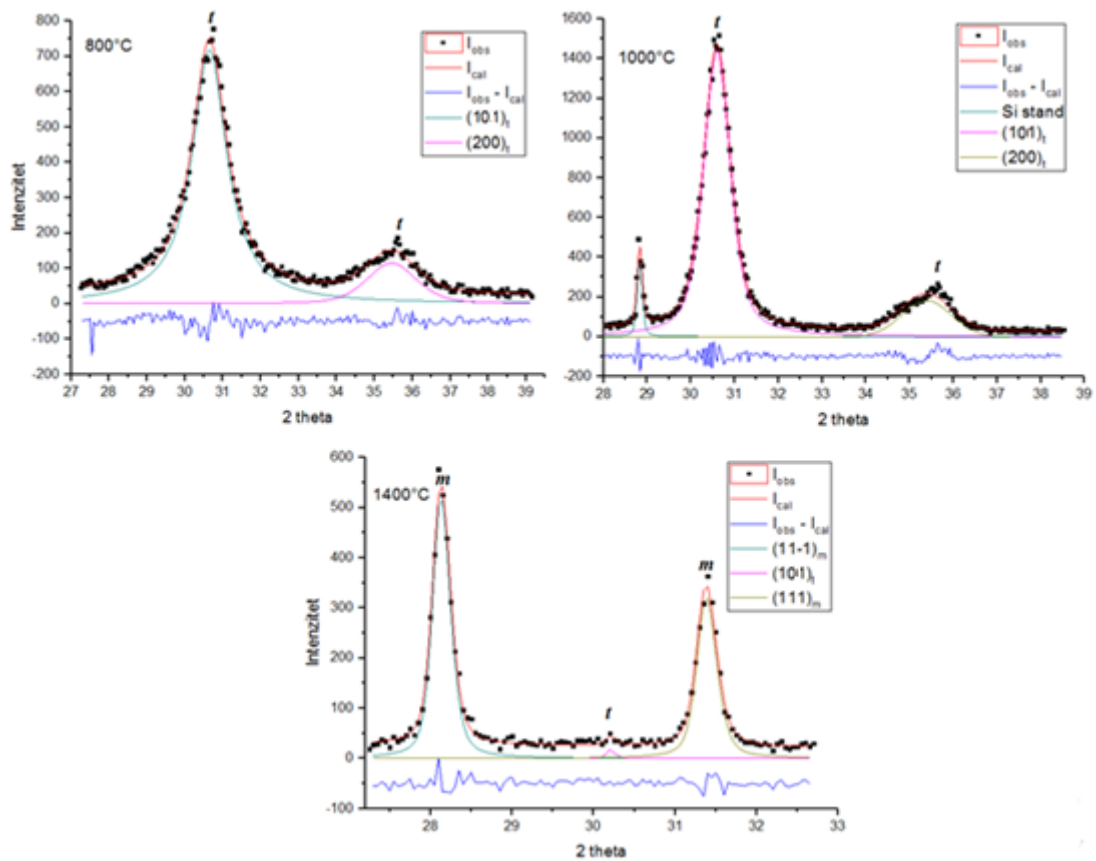
Slika 20. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi10$

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).



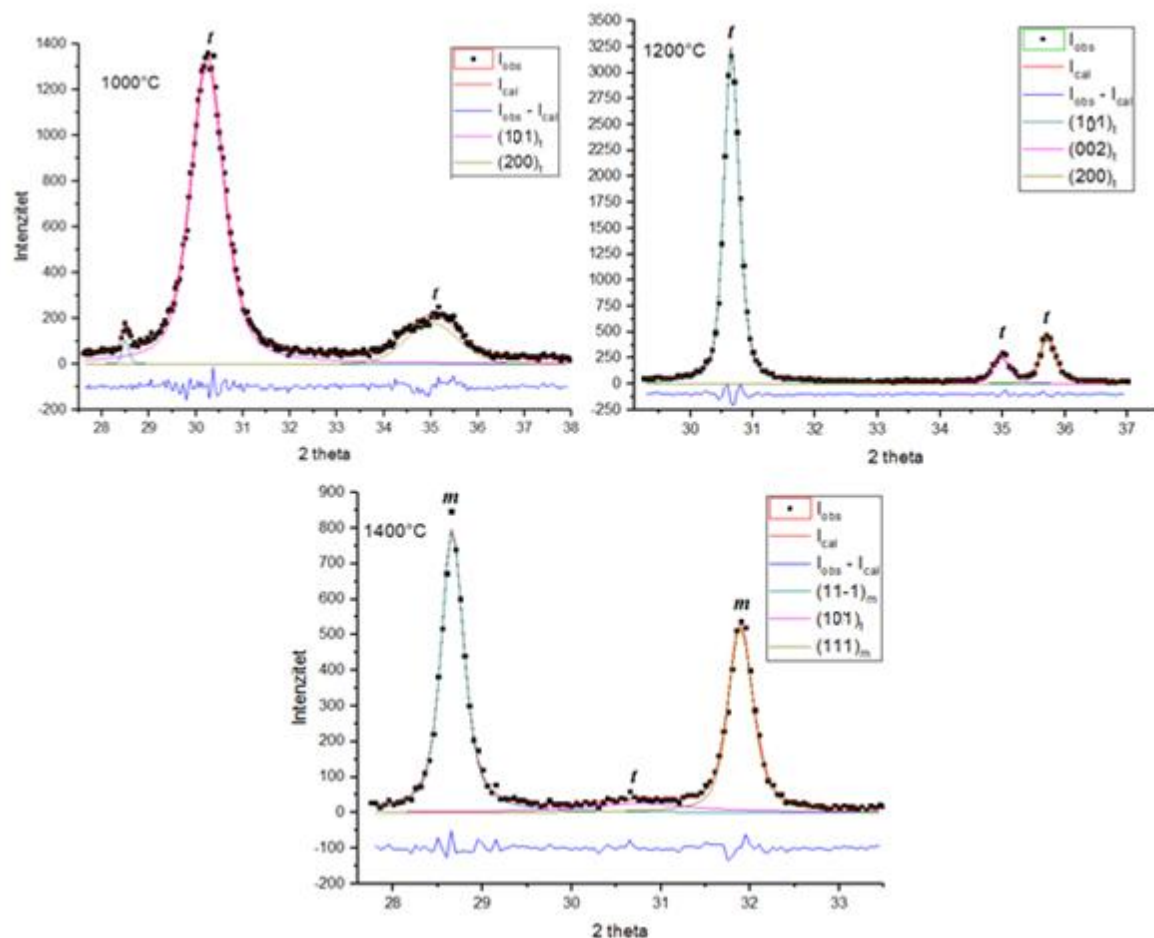
Slika 21. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi20$.

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).



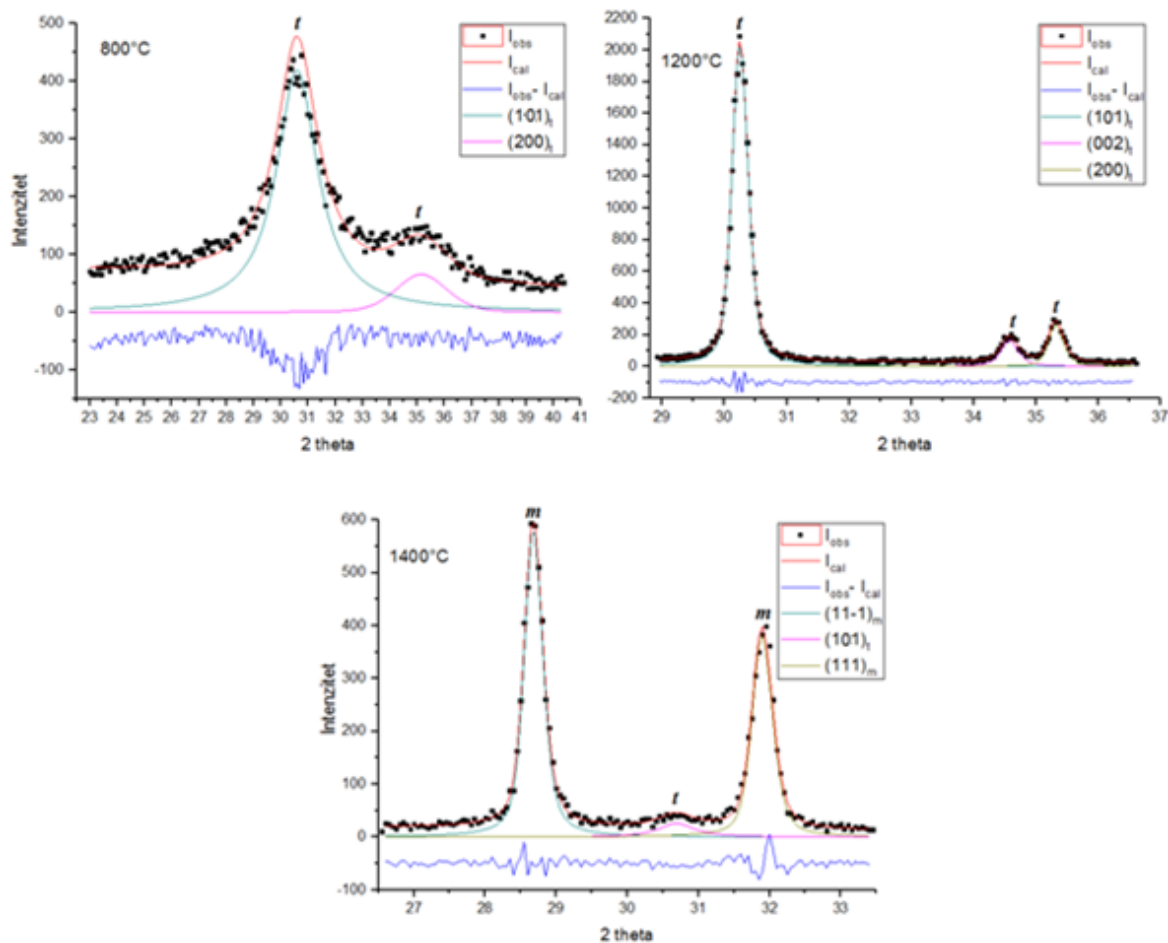
Slika 22. Rezultati uočinjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi_{30}$.

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.



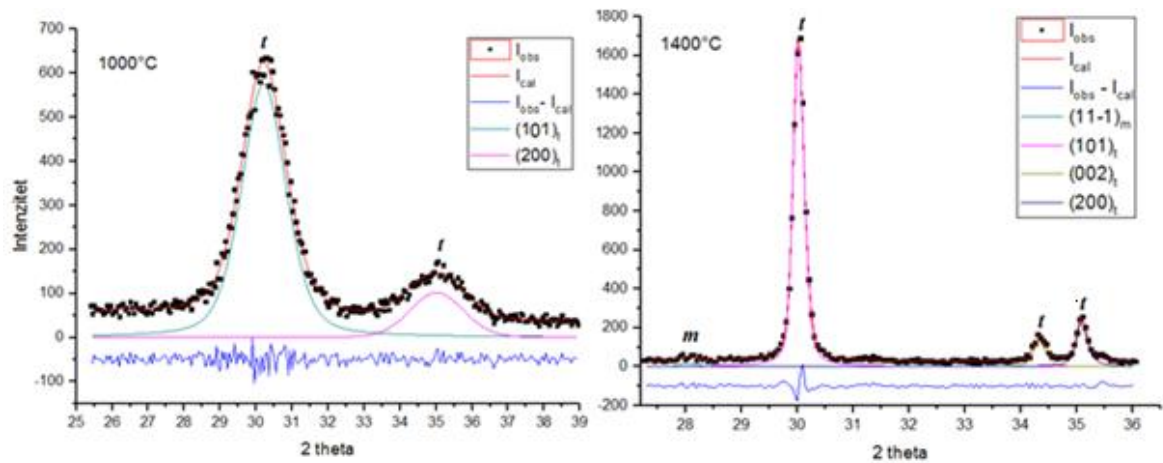
Slika 23. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi40$.

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 .

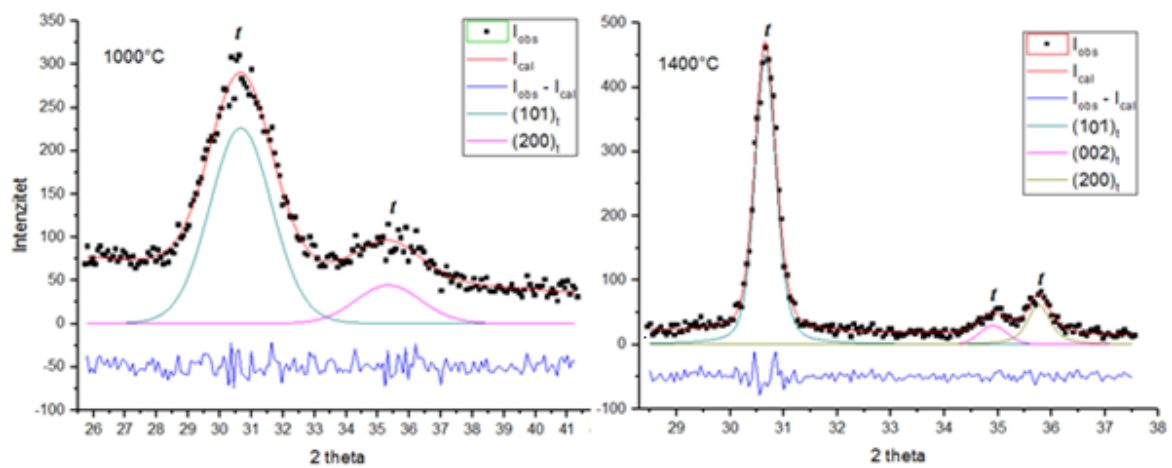


Slika 24. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi50$.

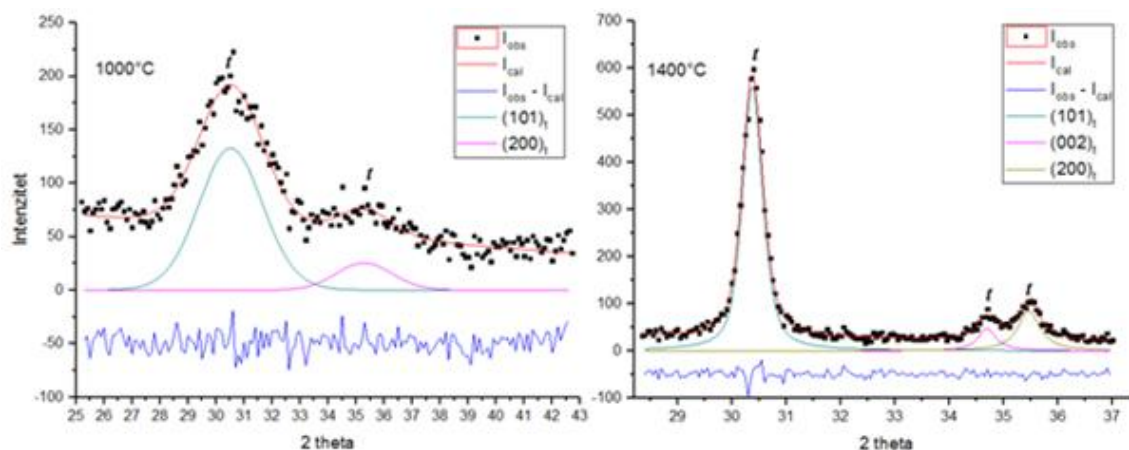
Uzorak s udjelom SiO_2 od 70 % ponašao se slično kao i prethodno opisani uzorci s tom razlikom što se proces kristalizacije odvija pri još većim temperaturama. Kod uzoraka s 80% SiO_2 čak i nakon žarenja pri 1400 °C ne dolazi do kristalizacije silicijskih faza već su isključivo prisutne difrakcijske 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.

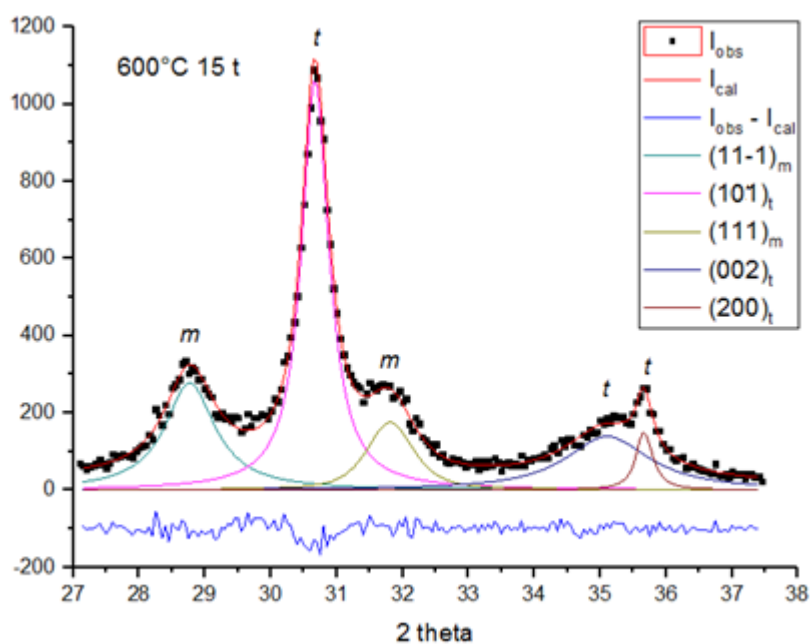


Slika 26. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku ZrSi80.

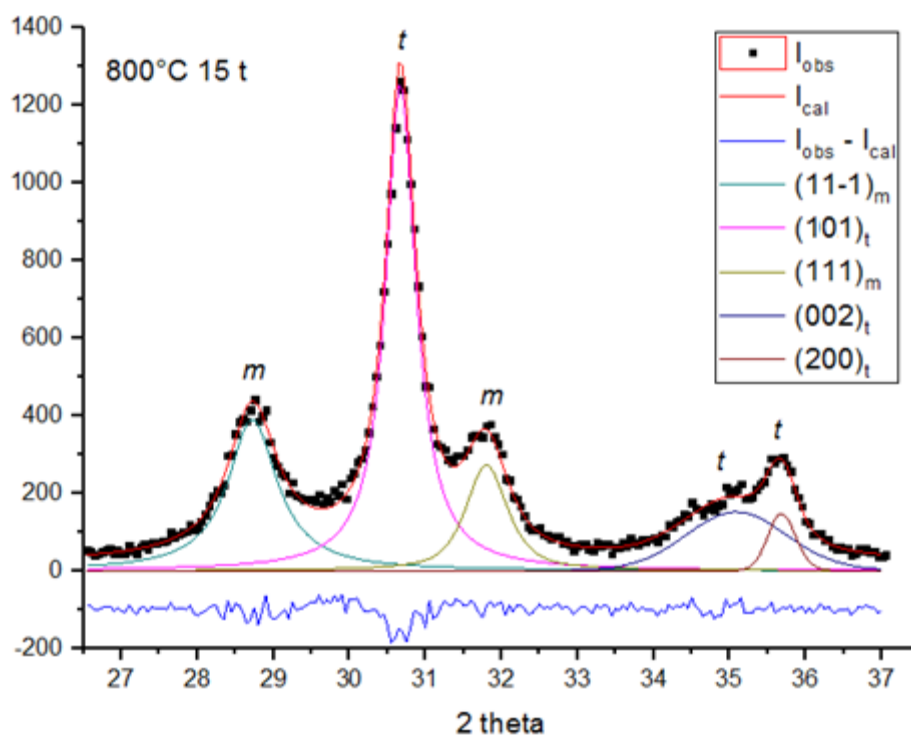


Slika 27. Rezultati utočnjavanja karakterističnih difrakcijskih linija tetragonskog (linija 101) i monokliskog polimorfa ZrO_2 (linije -111 i 111) u uzorku $ZrSi90$.

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 naprežavanja 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 mikronaprežavanja.

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) + 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 + Si_{cr} + Z_t + 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 ($ZrSiO_4$).

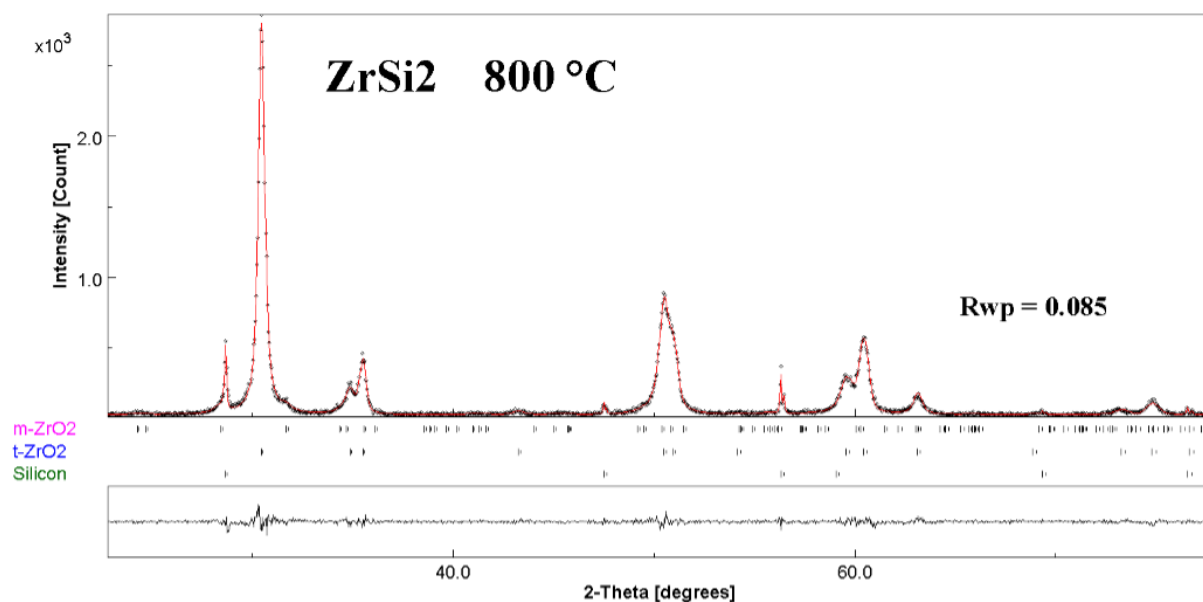
Kod uzorka ZrSi30 pored difrakcijskih linija tipičnih za tetragonski i monoklinski polimorf ZrO_2 u produktu žarenja pri 1400 °C javljaju se i difrakcijske linije tipične za cirkon, te linije tipične za visoko-temperaturni tetragonski polimorf silicijevog dioksida, kristobalit.

Dodatkom 40% SiO₂ 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_t faze od 6%. Kao i kod uzorka s 30% SiO₂ u produktu žarenom na 1400 °C, javlja se manji udio faze strukturno slične kristobalitu (Si_{cr} faza), te tragovi cirkona (ZrSiO₄).

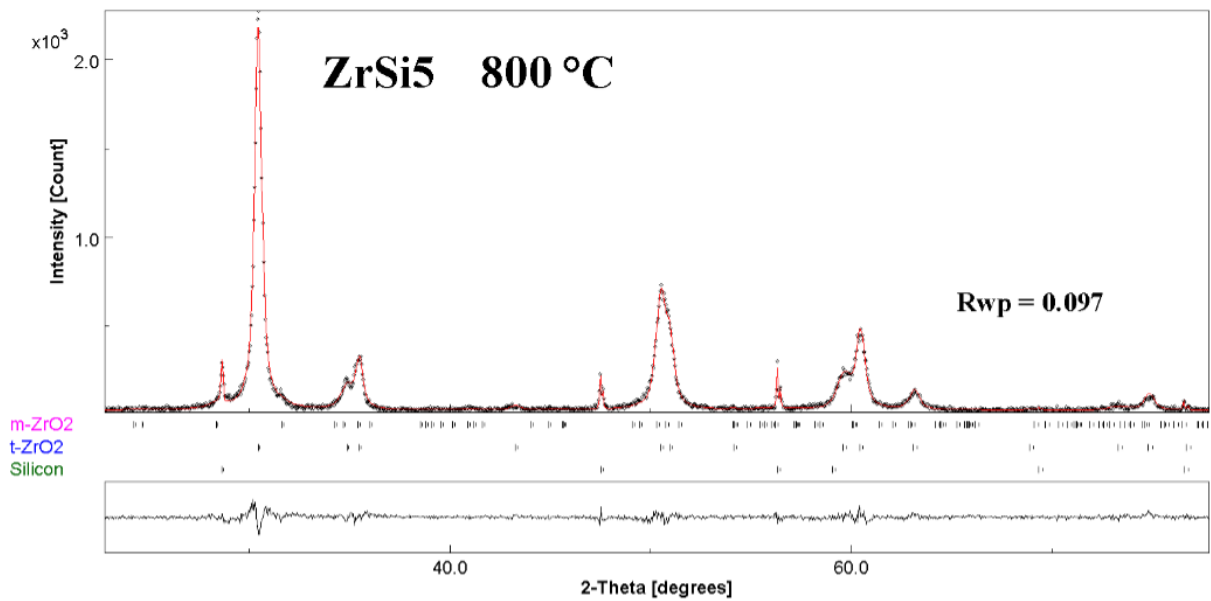
Uzorci sa udjelima SiO₂ većima od 70 % su amorfni do 1000 °C kada svi kristaliziraju u tetragonskom obliku. Kod uzorka s 90% SiO₂ produkt žarena pri 1400 °C sadrži pored Z_t faze manji udio Si_{cr} faze, a kod uzorka s 95% SiO₂ Si_{cr} faza postaje dominantna.

Kao i kod uzoraka s 30 i 40% SiO₂ i kod uzorka ZrSi50 dolazi do pojave cirkona i kristobalita u produktu žarenom pri 1400 °C.

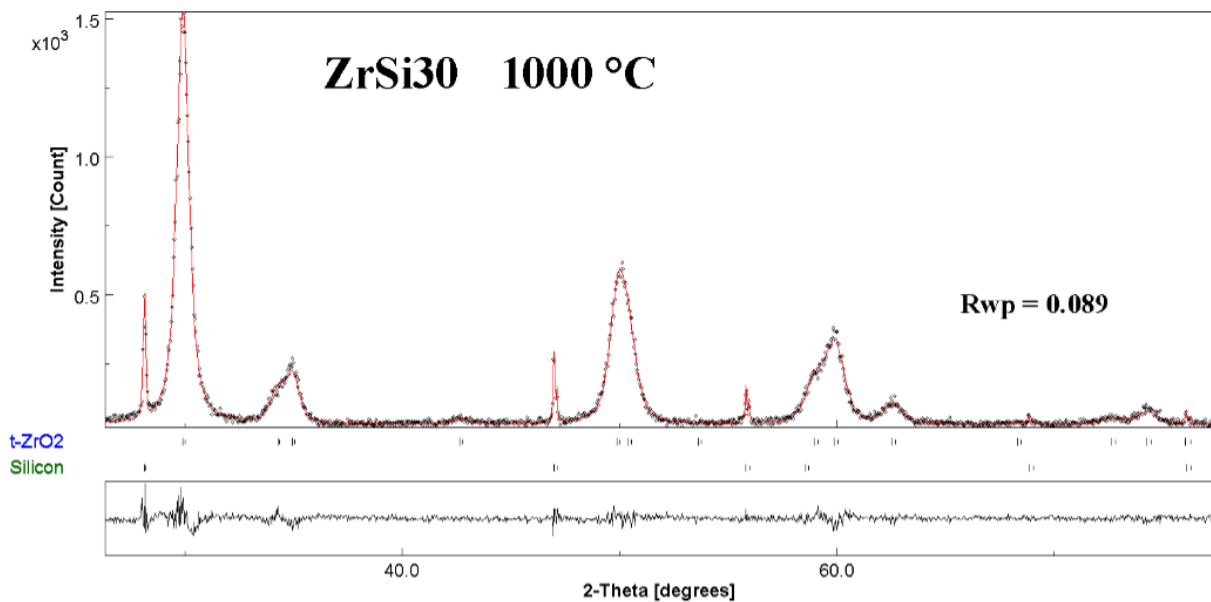
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja dani su na slikama 30 - 36. Eksperimentalni podaci prikazani su crvenim točkama, izračunati profil crnom linijom, a ispod njih je prikazano odstupanje od tih podataka, što je izraženo vrijednošću R_{wp} faktora.



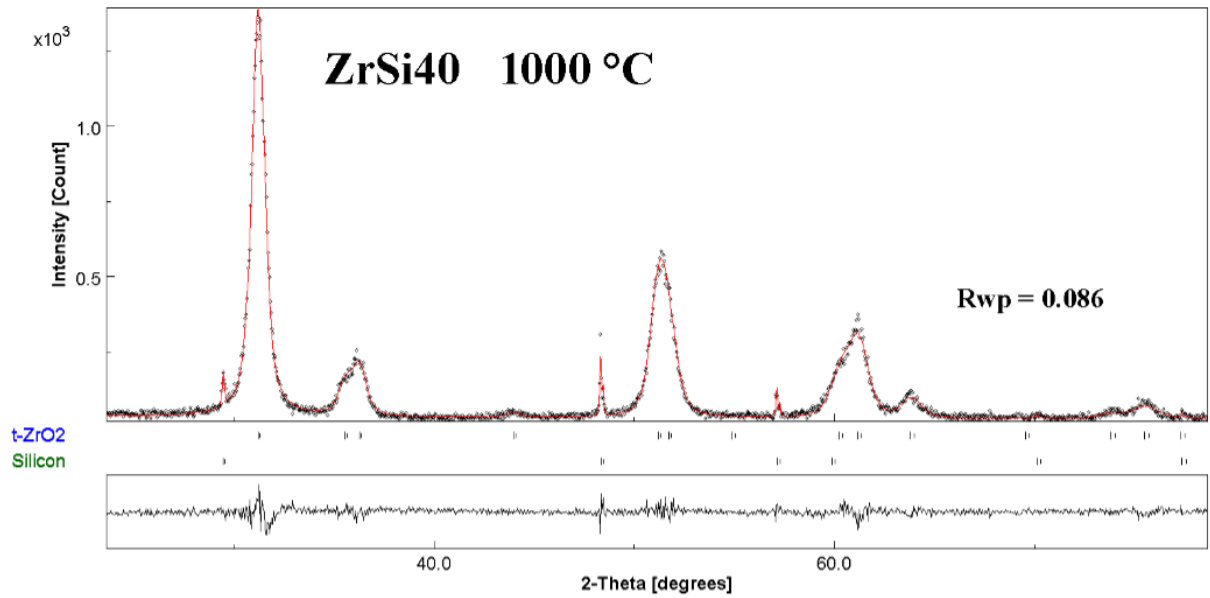
Slika 30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi₂ na 800 °C.



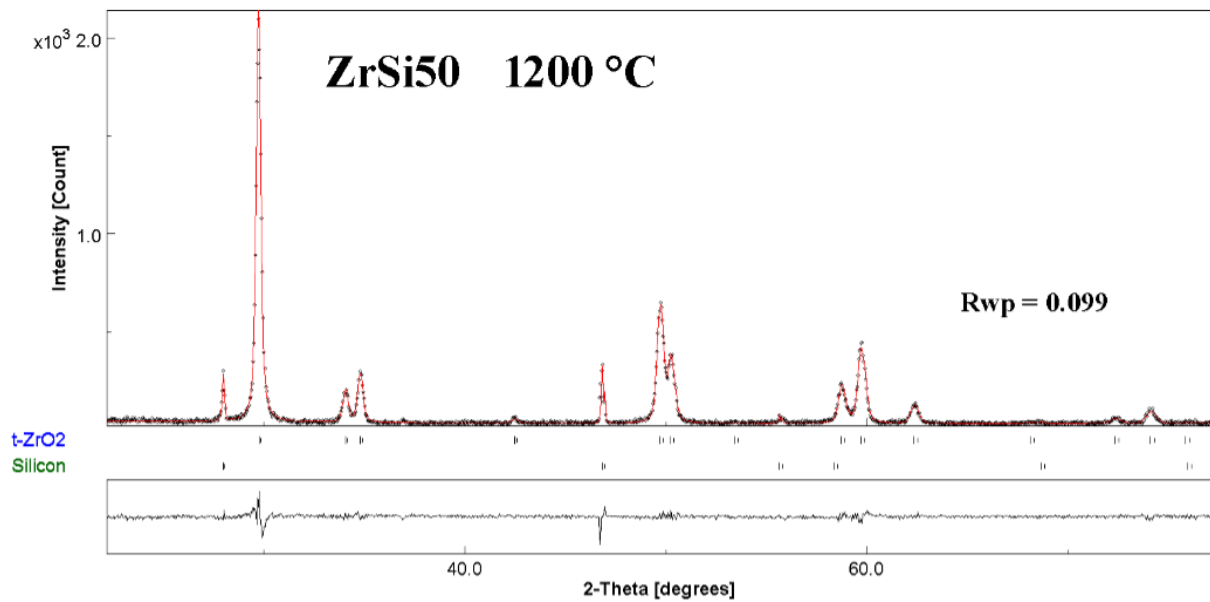
Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi5 na 800 °C.



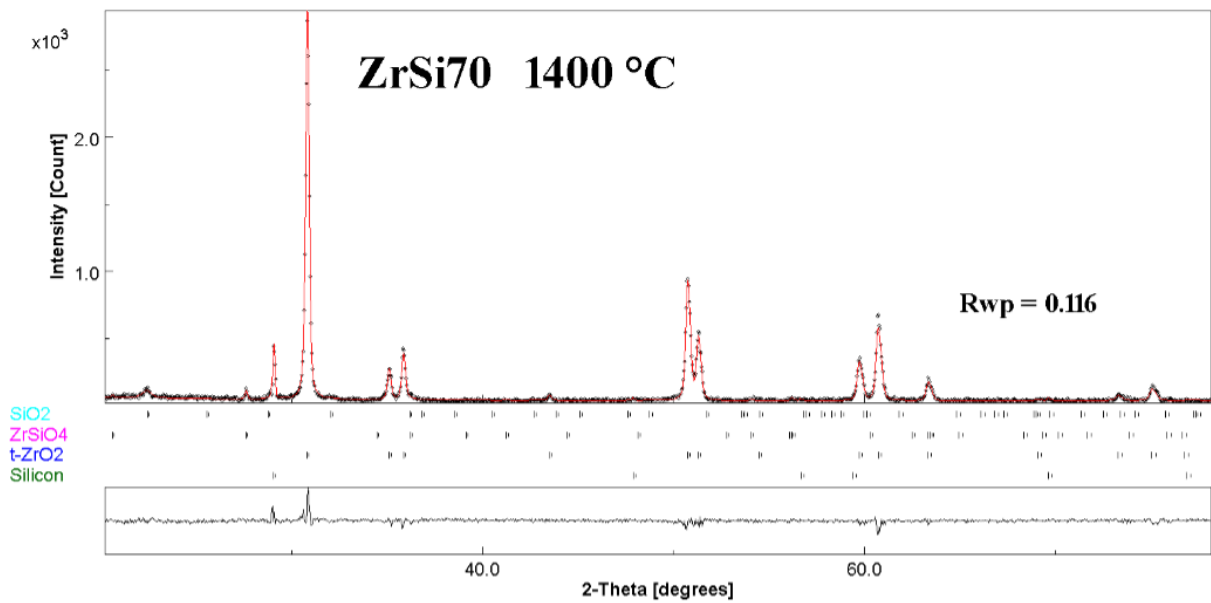
Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi30 na 1000 °C.



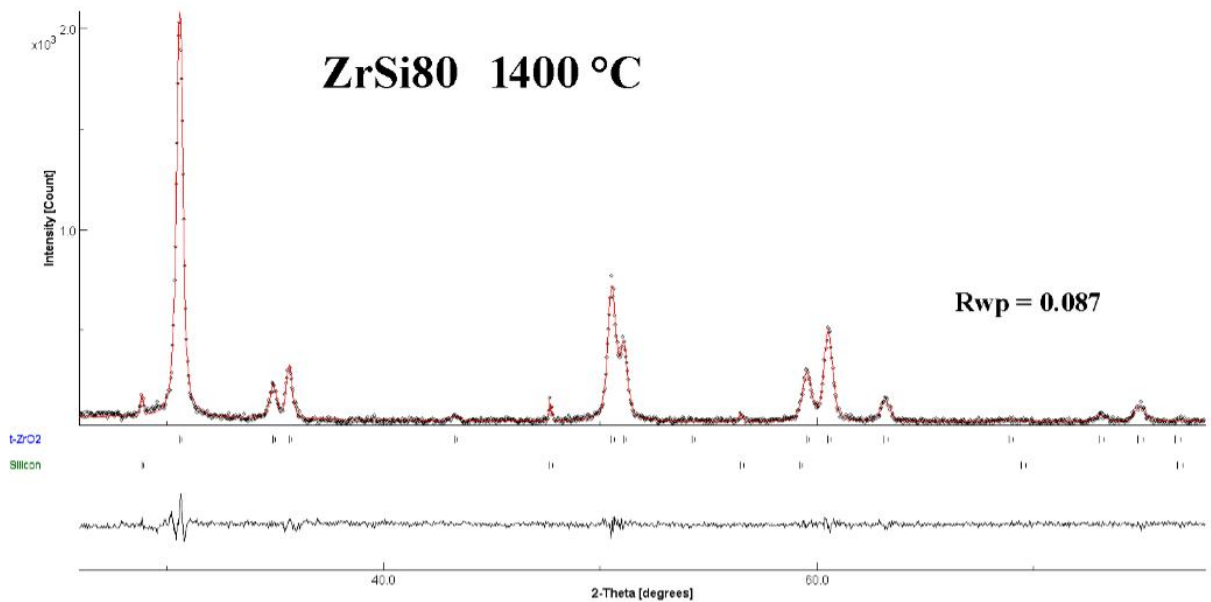
Slika 33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZrSi40 na 1000 °C.



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 ZrO₂*

Iz rezultata u tablici 5. vidljivo je da manji udjeli SiO₂ nemaju gotovo nikakav utjecaj na stabilnost tetragonskog ZrO₂ polimorfa na utjecaj tlačnog naprezanja.

U uzorcima s udjelima SiO₂ od 0 do 5% je nakon podvrgavanja tlaku od 1,5 GPa transformiralo oko 50% polaznog tetragonskog ZrO₂. Kod uzoraka s 30 i 40% SiO₂ transformiralo se oko 30% tetragonskog polimorfa, no najzanimljiviji je slučaj uzorka s 50% SiO₂. Kod tog uzorka produkt žarenja pri 1200 °C se pokazao najnestabilnijim, transformiralo je 61% tetragonskog ZrO₂, no isti uzorak žaren pri manjoj temperaturi od 1000 °C je pokazao sličnu stabilnosti kao i uzorci s 40% i 30% SiO₂, tj. transformiralo je 29% polaznog tetragonskog polimorfa ZrO₂. Taj rezultat pokazuje da na stabilnost tetragonskog polimorfa ZrO₂, značajnije od prisutnosti SiO₂, 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% SiO₂ žarenog pri 1400 °C. Kod tog uzorka je usprkos relativno velikim kristalima tetragonski ZrO₂ ostao vrlo stabilan, a nakon tlačenja je transformiralo svega 7% polaznog tetragonskog polimorfa ZrO₂. To je vjerojatno rezultat stabilizacijskog utjecaja amornog SiO₂ gela u koji su uronjena ZrO₂ zrnca, što se lijepo vidi iz rezultata SEM analize.

4.2.3 *Parametri jedinične ćelije*

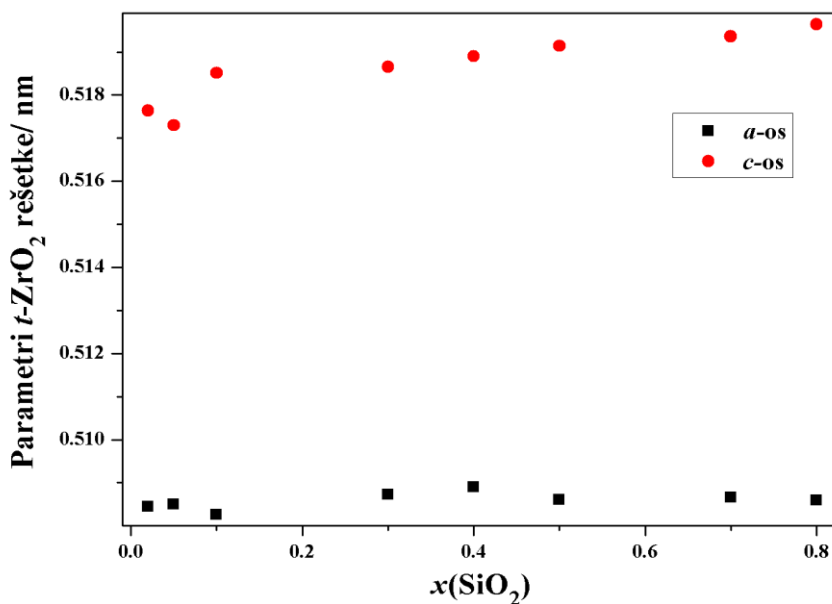
Parametri jedinične ćelije određeni su iz rezultata Rietveldovih utočnjavanja uz pretpostavku tetragonske formacije. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 6.

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

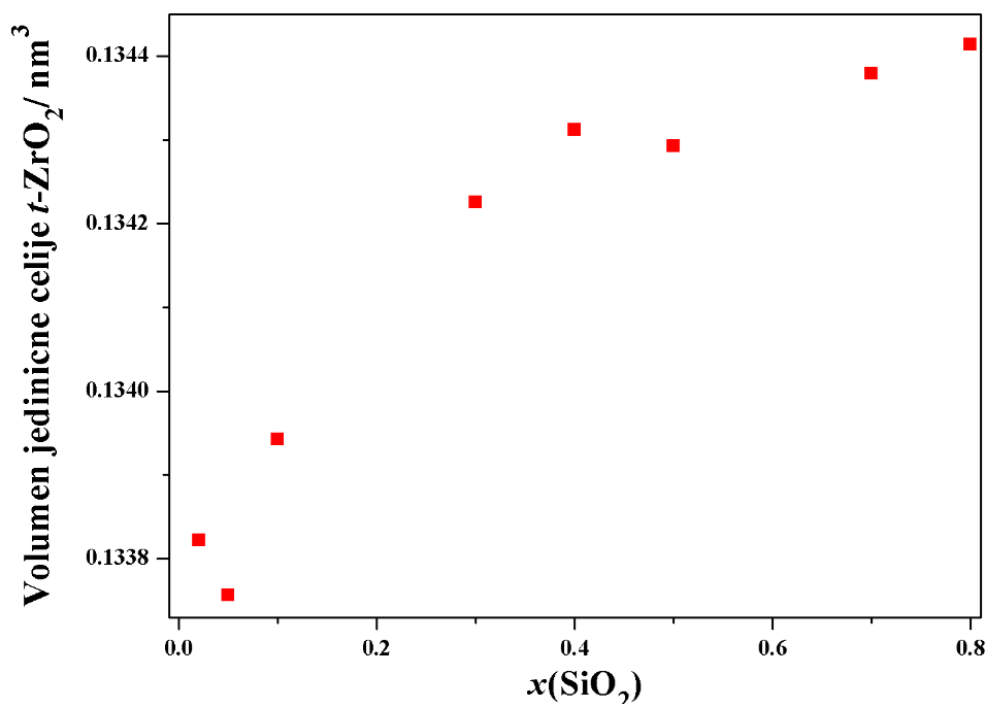
Uzorak	$\frac{Si}{Si+Zr}$	a / nm	c / nm	V / nm^3
ZrSi2	0.02	0.35953	0.51764	0.0669
		*0.50845		*0.1338
ZrSi5	0.05	0.35956	0.5173	0.0669
		*0.50849		*0.1338
ZrSi10	0.1	0.35939	0.51851	0.0670
		*0.50825		*0.1339
ZrSi30	0.3	0.35972	0.51865	0.0671
		*0.50872		*0.1342
ZrSi40	0.4	0.35985	0.5189	0.0672
		*0.50890		*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 SiO_2

Volumen jedinичne ćelije $t\text{-ZrO}_2$ rešetke blago raste s porastom udjela SiO_2 (slika 38).

U koordinaciji VI, radijus kationa Zr^{4+} iznosi 0,072 nm, a kationa Si^{4+} 0,040 nm. Dobiveni rezultati ukazuju da silicijevi ioni ne zauzimaju položaje cirkonijevih iona unutar ZrO_2 rešetke. S obzirom na veliku razliku u veličini kationa zamjena cirkonijevih iona silicijevim morala bi rezultirati znatnim smanjivanjem volumena jedinичne ćelije ZrO_2 rešetke što nije opaženo iz rezultata mjerenja. Blagi porast volumena jedinичne ćelije ukazuje na moguću prisutnost intersticijske ugradnje silicijevih iona.

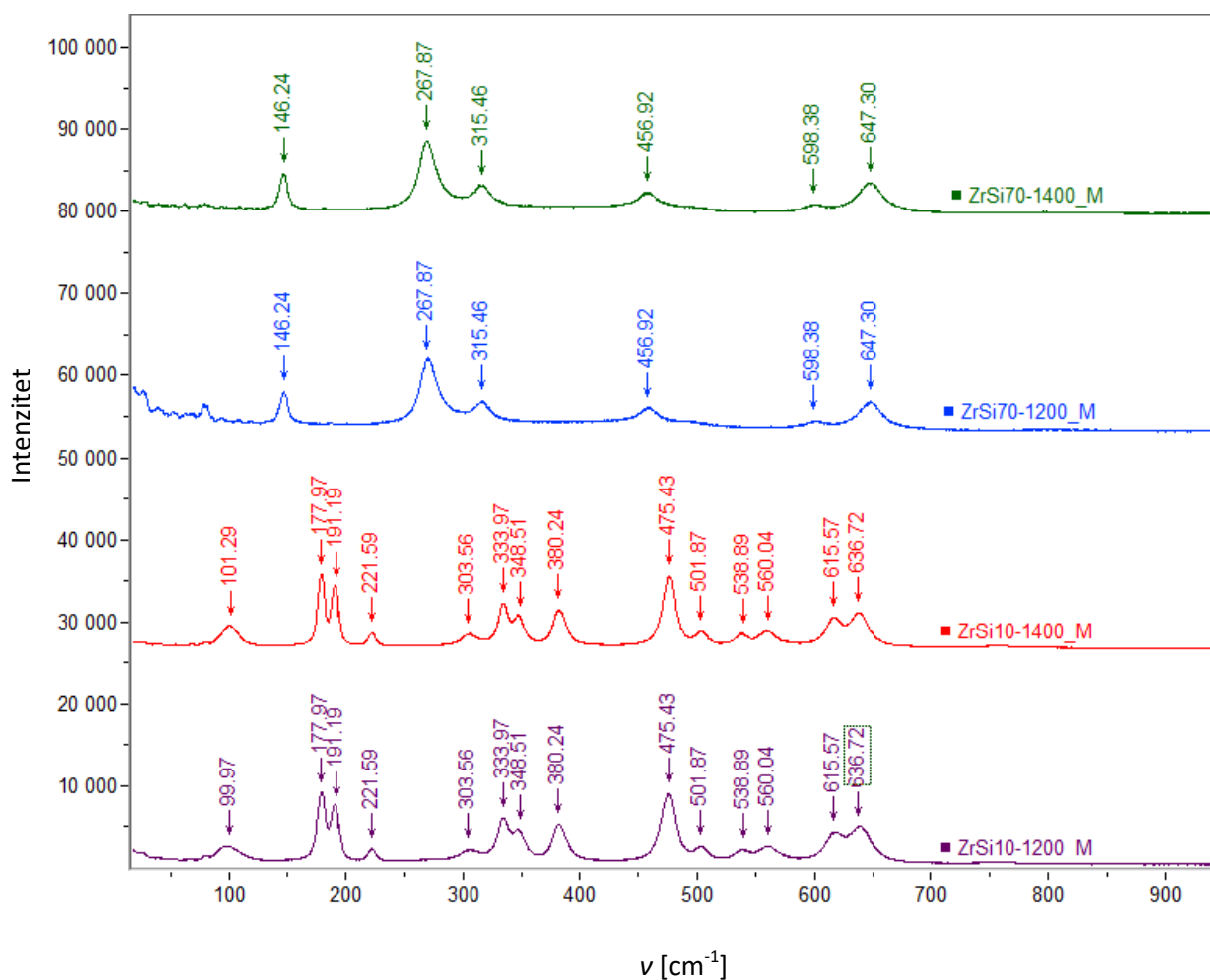
Rezultati pokazuju da nije došlo niti do pojave značajnijih udjela kristalnih faza koje bi ukazivale na prisutnost silicija (naznake prisutnosti malih udjela cirkona i kristobalita su se javili tek nakon žarenja na 1400 °C) što ukazuje da, unutar primijenjenih uvjeta termičke obrade, SiO_2 ostaje u obliku amorfne faze.

Unatoč tome, dodatak silicija u visokim udjelima stabilizira tetragonsku modifikaciju 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 ZrO₂.

4.3 Rezultati Ramanove spektroskopije

Ramanovom spektroskopijom mogu se točnije razlučiti tetragonska i kubična faza ZrO₂. Obzirom da rendgenskom difrakcijskom analizom nije ustanovljeno nastajanje *c*-ZrO₂, 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 ZrO₂

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

<i>c-ZrO₂</i>	<i>t-ZrO₂</i>	<i>m-ZrO₂</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

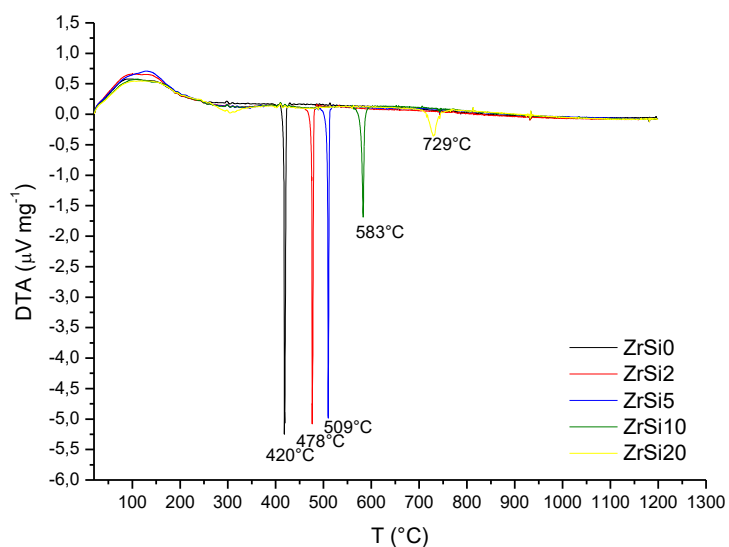
Uzorak	t / °C	$\frac{v_t}{v_m + v_t}$	$\frac{v_t}{v_m + v_t}$
		(iz opisa profila pojedinačnih pikova)	(iz opisa profila Ramanovog spektra)
ZrSi0	600	0,21	-
	800	0,07	0,09
	1000	0,03	-
ZrSi5	600	1	1
	800	1	1
	600	1	1
ZrSi10	800	1	1
	1000	1	1
	1200	0,07	0,01
	800	1	1
ZrSi20	1000	1	1
	1200	0,07	0,07
	1000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

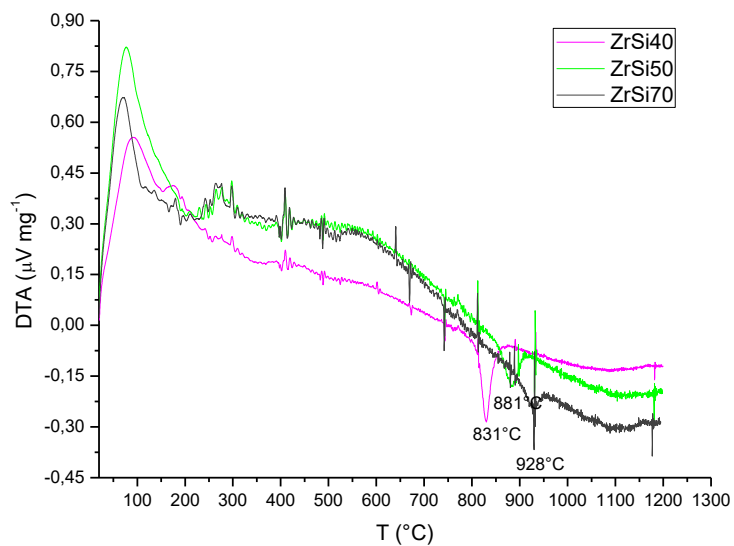
4.4 DTA/TGA

DTA krivulje uzoraka prikazane su na slikama 40 i 41. Uzorci sa udjelom 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 SiO_2 . Temperatura kristalizacije čistog ZrO_2 je na 420°C . Dodatkom samo 2% SiO_2 , temperatura se povisuje za 50°C . Sa 20% SiO_2 temperatura kristalizacije se pomaknula na 729°C .



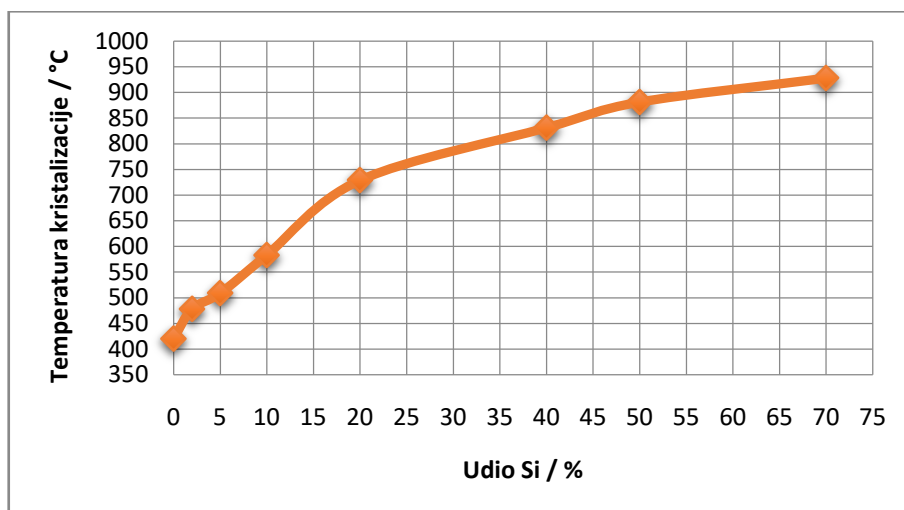
Slika 40. DTA krivulja uzoraka ZrSi0-ZrSi20

Uzorci s udjelom SiO₂ većim od 20% pokazuju endotermni pik na oko 89 °C. ZrSi40 ima temperaturu kristalizacije na 831 °C, a uzorak sa 70% SiO₂ kristalizira na 928 °C.



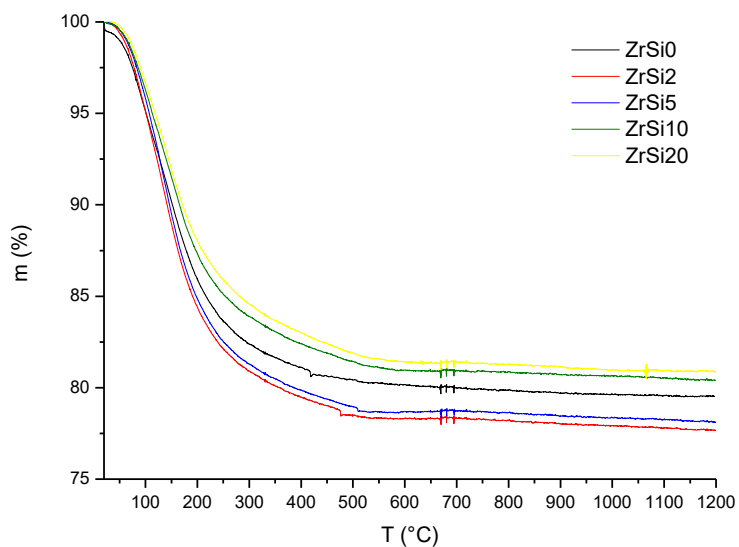
Slika 41. DTA krivulja uzorka ZrSi40, ZrSi50 i ZrSi70

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

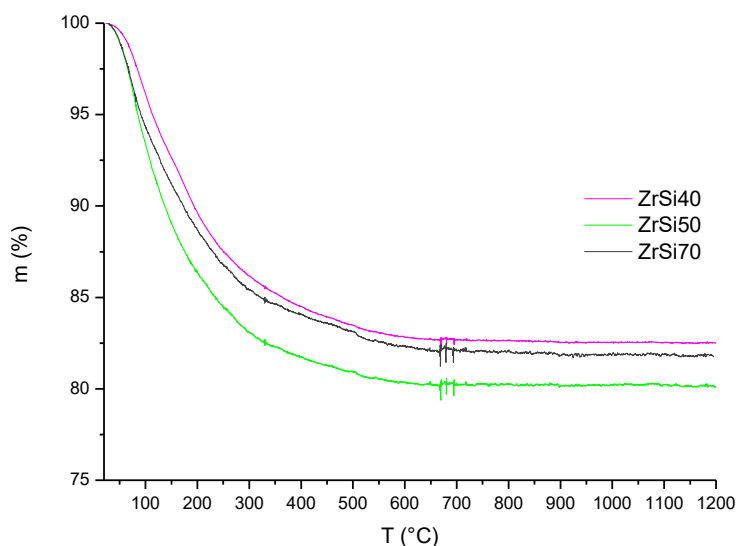


Slika 42. Grafički prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu silicija

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 SiO₂, 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 SiO₂ do 5% smanjuje se masa stabilnog ostatka, a s udjelom od 10% SiO₂ i nadalje, dolazi do povećanja mase stabilnog ostatka (tablica 9).

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

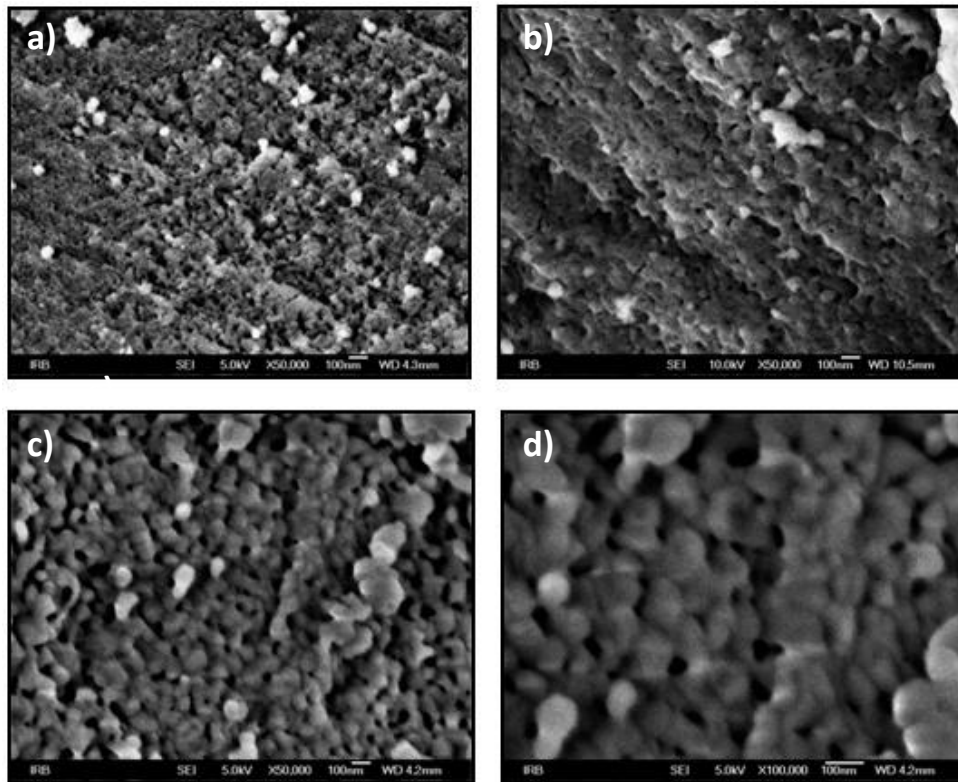
Uzorak	Masa stabilnog ostatka (%)
ZrSi2	77,81
ZrSi5	78,25
ZrSi10	80,62
ZrSi20	81,05
ZrSi40	82,55
ZrSi50	80,18
ZrSi70	81,94
ZrSi70	81,94

4.5 Rezultati SEM analize

Pomoću SEM-a određen je molarni udio SiO₂ u pripremljenim uzorcima te je analizirana morfologija i veličina čestica.

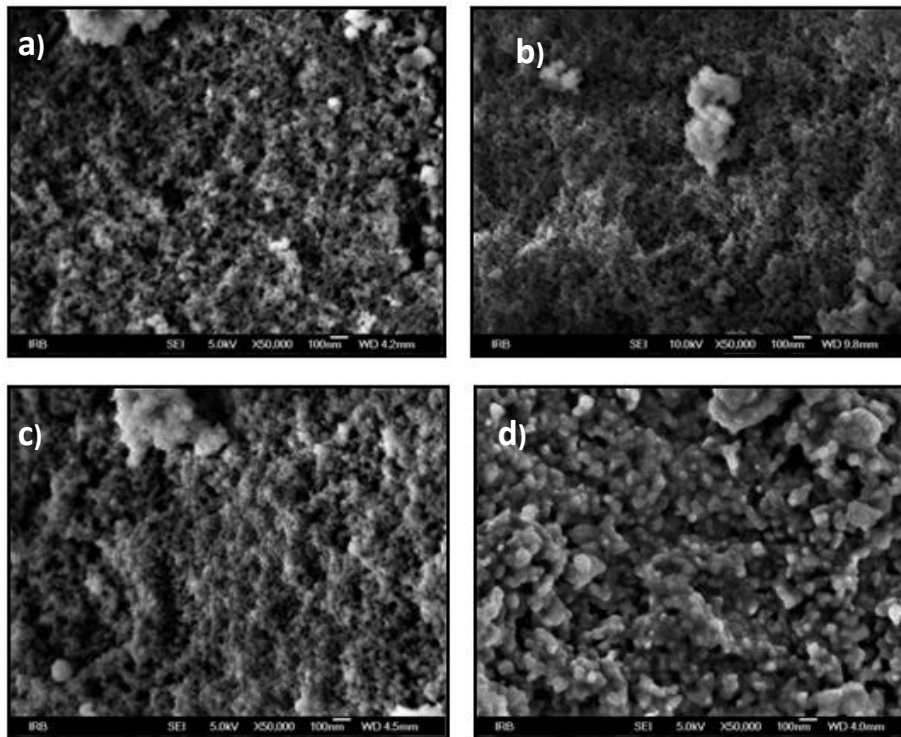
Čisti cirkonijev dioksid povećanjem temperature ima veći udio monoklinske faze. Na slici 45. je vidljivo da temperatura utječe na formiranje kristala jer pri 1000 °C dolazi do jasno vidljivih granica zrna.

Dok kristalizacija ZrO₂ počinje već na 600 °C, SiO₂ 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 ZrO₂.

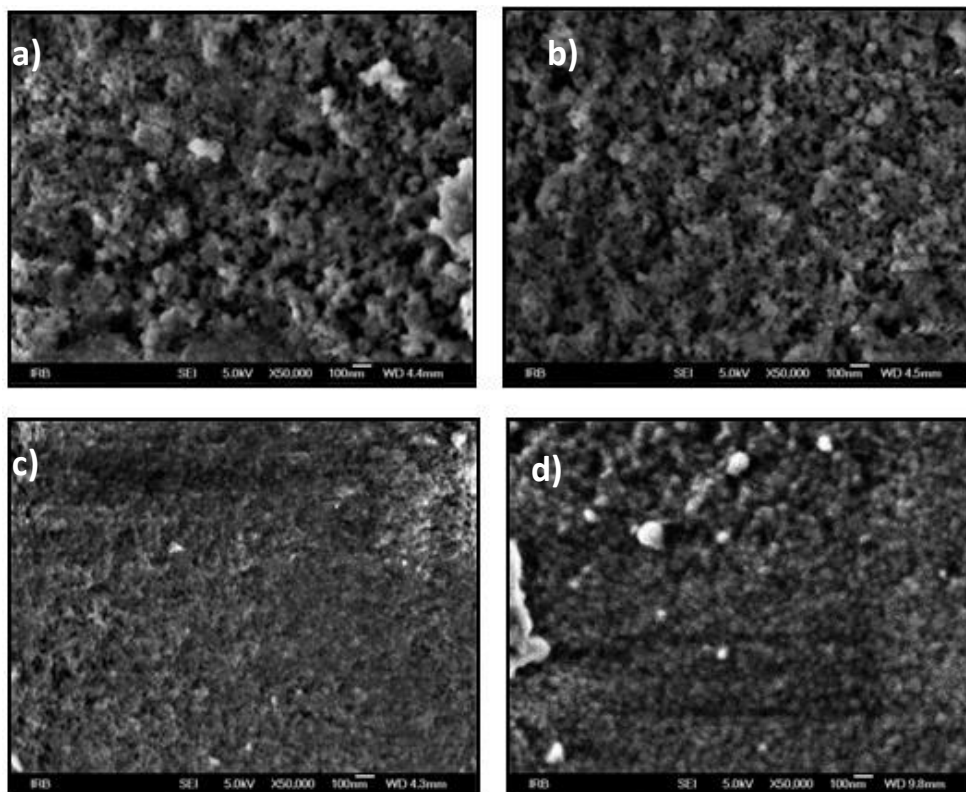


Slika 45. Rezultati SEM analize uzorka $ZrSiO_4$ žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C i c) 1000 °C pri različitim uvećanjima

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.

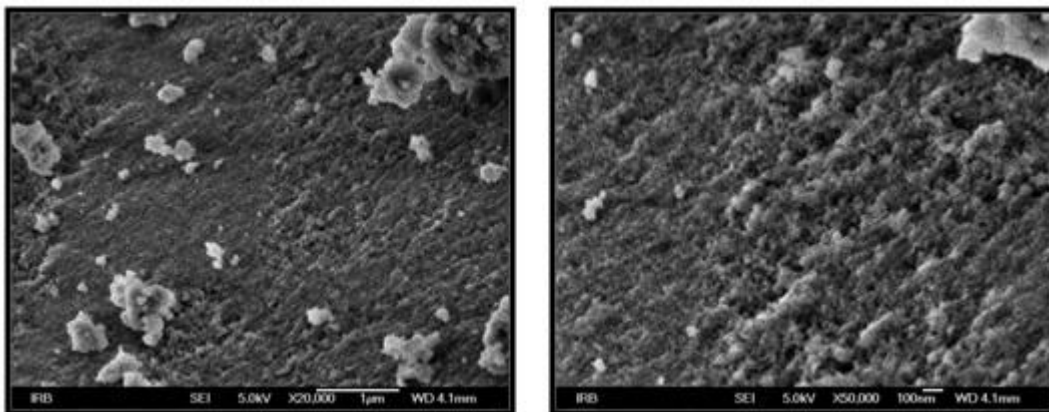


Slika 46. Rezultati SEM analize uzorka $ZrSi_{10}$ žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c) 1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima

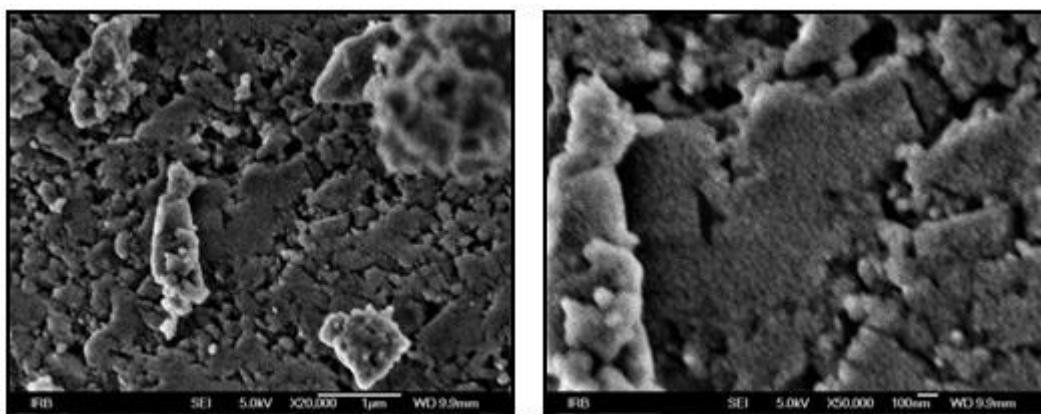


Slika 47. Rezultati SEM analize uzorka $ZrSi_{20}$ žarenog na: a) 600 °C, b) 800 °C, c) 1000 °C i d) 1200 °C pri različitim uvećanjima

Već s 20% i 40% SiO_2 udio amorfne faze se povećava te su sada zrna ZrO_2 utopljena u amorfni SiO_2 gel. Temperatura kristalizacije pomaknuta je na još više vrijednosti te su zbog toga zrna vidljiva tek od 1200 °C.

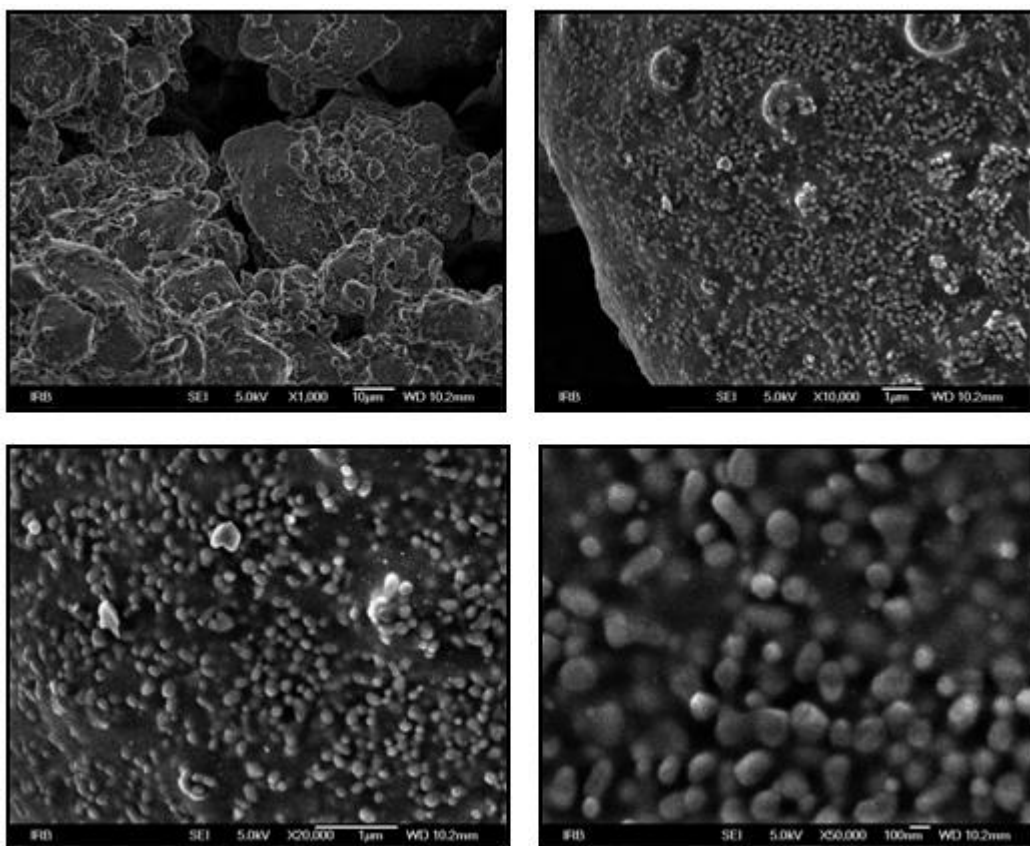


Slika 48. Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1000 °C pri različitim uvećanjima

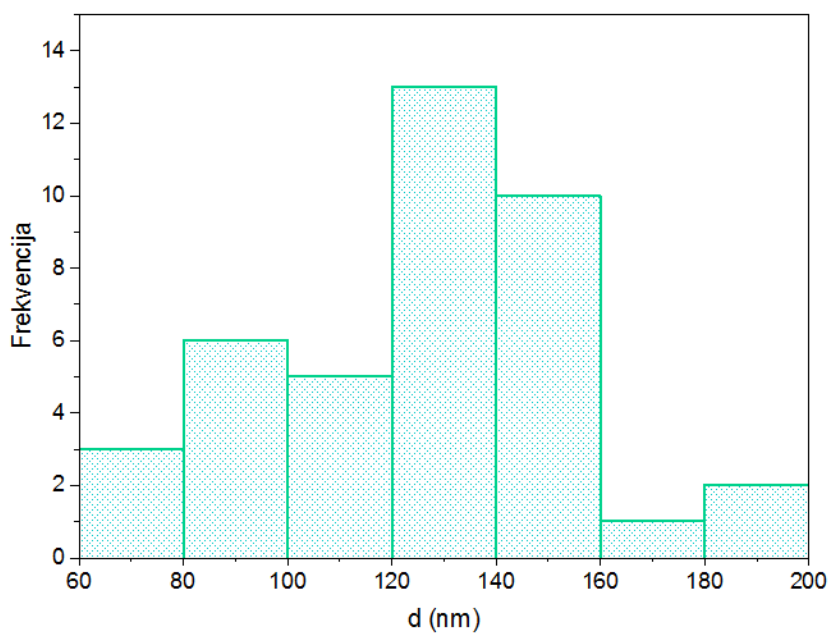


Slika 49. Rezultati SEM analize uzorka ZrSi40 žarenog na 1200 °C pri različitim uvećanjima

Na mikrografiji uzorka ZrSi50 žarenog na 1400 °C vidljivo je da su kristali ZrO_2 okruglog oblika čija je prosječna veličina 125 nm. Pri većim povećanjima primjećuje se da su ZrO_2 zrna utopljena unutar amorfnog SiO_2 gela.

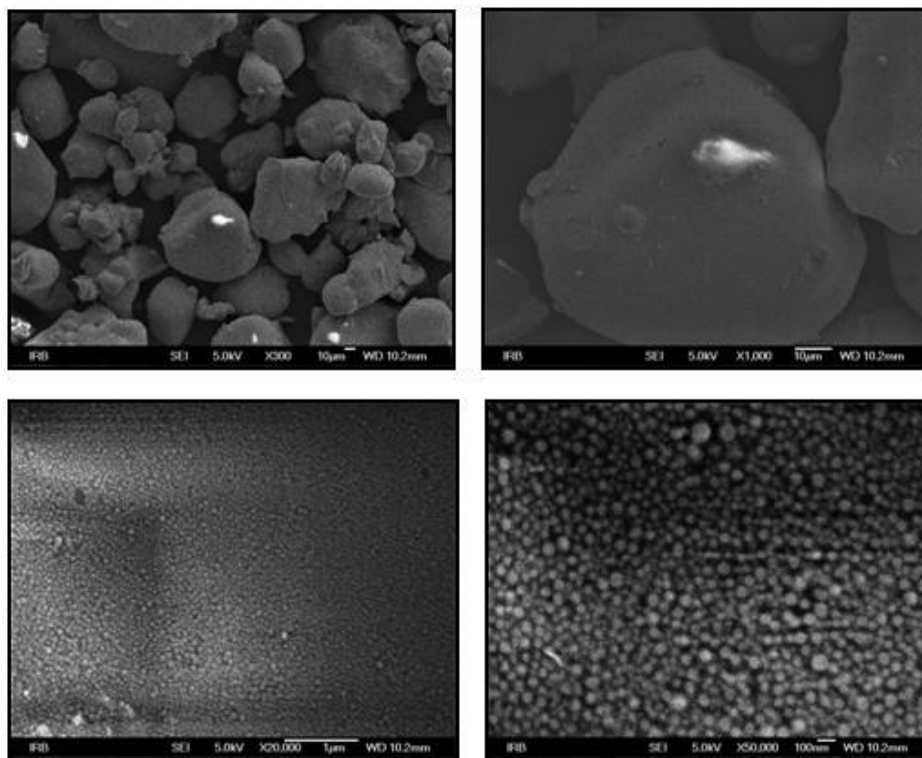


Slika 50. Rezultati SEM analize uzorka ZrSi₅₀ žarenog na 1400 °C pri različitim uvećanjima

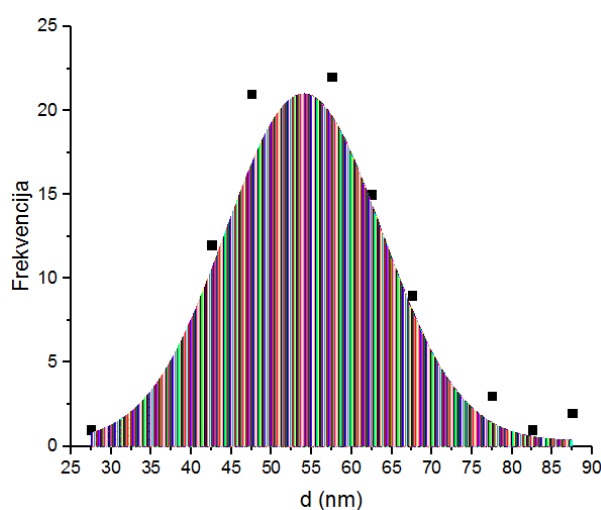


Slika 51. Histogram za veličinu kristala ZrSi₅₀ uzorka

Povećanjem udjela SiO_2 na 70% smanjuje se prosječna veličina zrna na 55 nm. Razlog tome je što je otežana difuzija ZrO_2 kroz SiO_2 gel, a samim time je otežana nukleacija i rast kristala [31]. Kristali ZrO_2 homogeno i jednoliko su raspoređeni unutar amorfno gela što je vidljivo iz rezultata SEM analize (slika 52).

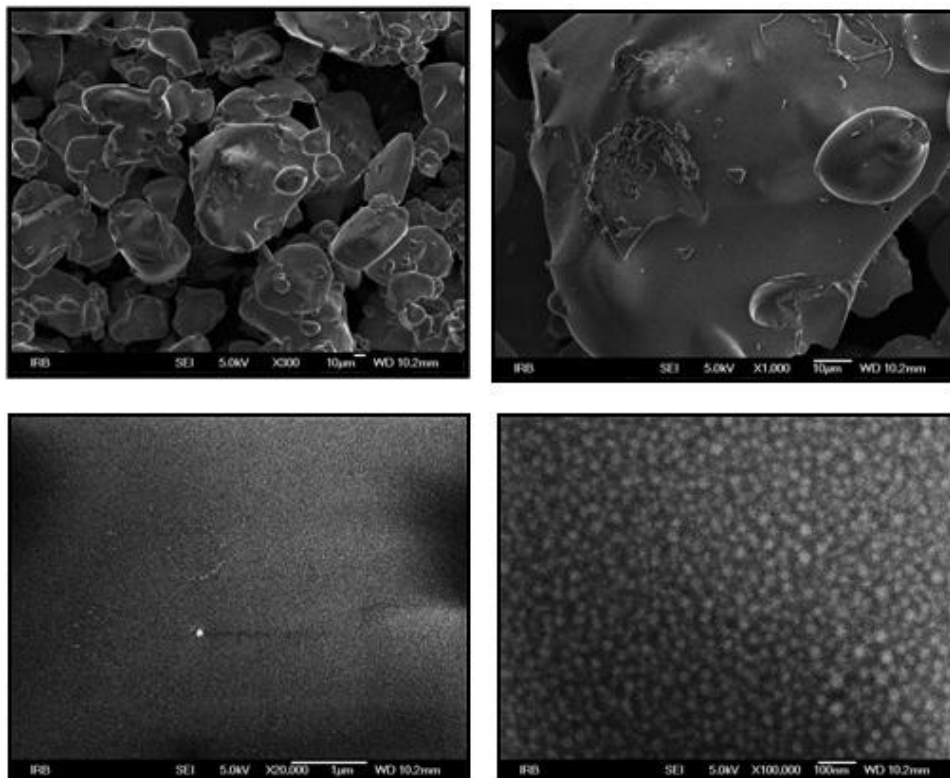


Slika 52. Rezultati SEM analize uzorka ZrSi70 žarenog na $1400\text{ }^\circ\text{C}$ pri različitim uvećanjima

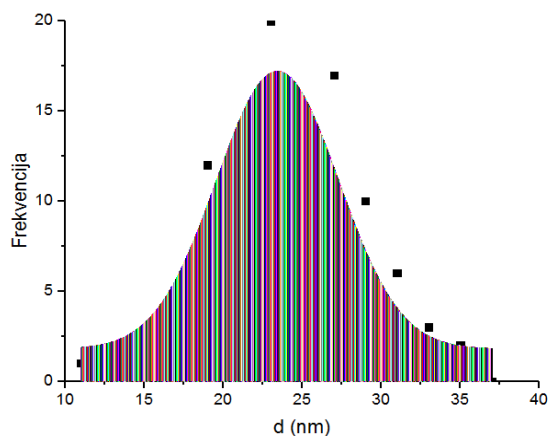


Slika 53. Graf raspodjele veličine čestica za uzorak ZrSi70 na $1400\text{ }^\circ\text{C}$

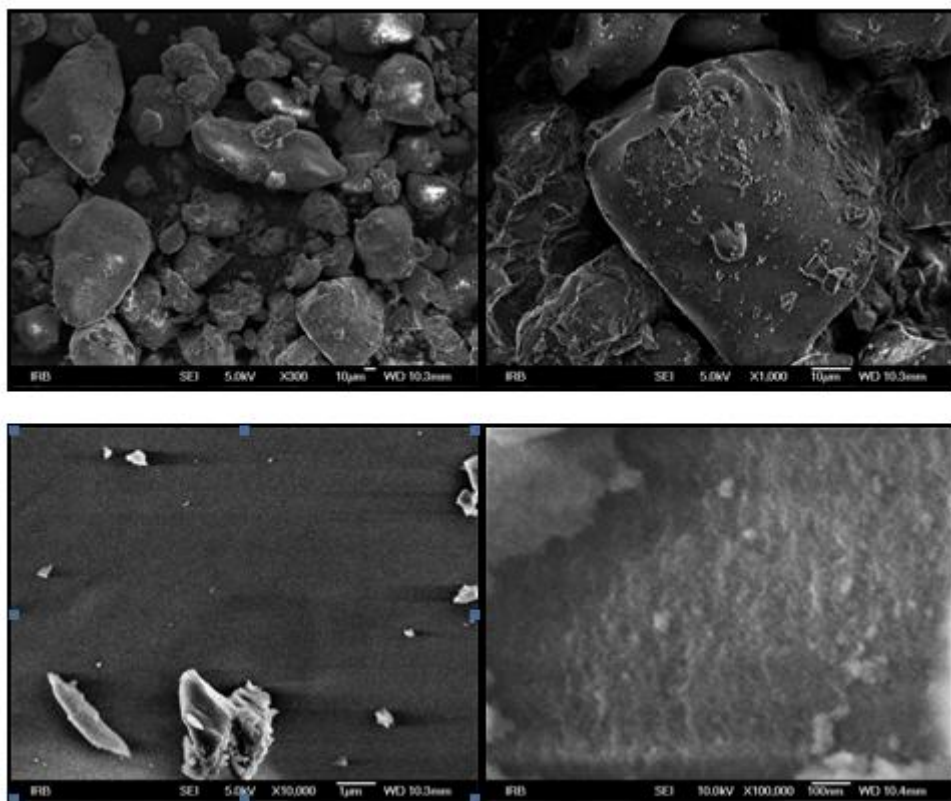
Uzorak sa 80% SiO_2 ima još manju prosječnu veličinu zrna (24 nm) od uzorka ZrSi70 zbog većeg udjela amornog SiO_2 gela. Kao i kod uzorka ZrSi70 prisutna je homogena i jednolika raspodjela cirkonijevih zrna unutar amornog gela (slika 53).



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 (≥ 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% SiO₂ 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_2 - 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_2 - 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_2O_3 keramike dodatkom nanočestica ZrO_2* , 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_2 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, [Mrežno], [Pokušaj pristupa 19. kolovoza 2017.]

- [15] B. Reddy, A. Khan, *Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ 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 ZrO₂-SiO₂ mixed oxides*, Material Research, svez. 17, pp 700-707, 2014 .
- [17] M.F. Morks, A. Kobayashi, *Development of ZrO₂/SiO₂ 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 ZrO₂-SiO₂ 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 ZrO₂ 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-ZrO₂*, 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 ZrO₂-SiO₂ 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 (preuzeto 2017-09-22)
- [29] *Katalog opreme* [Mrežno], Available: 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 ZrO₂ Tetragonal Stabilization in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides*, J. Am. Ceram. Soc., svez. 83, pp. 628–34, 2000

7 PRILOZI

7.1 Popis tablica

Tablica 1. <i>Parametri kristalnih rešetki polimorfa ZrO₂</i>	4
Tablica 2. <i>Polazni sastav uzoraka i određene mase otopina</i>	15
Tablica 3. <i>Molarni udjeli ZrO₂ i SiO₂ određeni pomoću EDS-a</i>	20
Tablica 4. <i>Kristalografske značajke strukture kristobalita</i>	23
Tablica 5. <i>Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1400 °C) amorfnih prekursora sa različitim Zr/Si molarnim omjerom</i>	34
Tablica 6. <i>Vrijednosti parametara jedinične ćelije ZrO₂ čvrstih otopina žarenih na 1000 °C</i>	41
Tablica 7. <i>Raman frekvencije najjačih vrpca polimorfa ZrO₂ (cm⁻¹)</i>	44
Tablica 8. <i>Usporedba izračunatog volumena udjela tetragonske faze ZrO₂ dobivenih žarenjem dva sata</i>	44
Tablica 9. <i>Masa stabilnog ostatka pojedinog uzorka određenog iz TGA rezultata</i>	48

7.2 Popis slika

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

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

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

