

# Fazni razvoj u sustavu ZrO<sub>2</sub>-CaO

---

**Borko, Valentina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:507230>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Valentina Borko

# Fazni razvoj u sustavu $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$

## Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2018. godina



Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, na Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Gorana Štefanića.

Nastavnica imenovana od strane Kemijskog odsjeka je izv. prof. dr. sc. Željka Soldin.





## Zahvale

*Veliko hvala mome mentoru, dr. Goranu Štefaniću, na pruženoj prilici izrade diplomskog rada na Institutu i na svom nesebično prenesenom znanju, uloženom trudu, vremenu i strpljivosti tijekom izrade ovog rada. Hvala i za sve ugodne i zabavne razgovore i druženja u proteklih godinu dana.*

*Hvala dragoj profesorici Željki Soldin koja je pristala biti nastavnica dodijeljena od strane Fakulteta i bila nam je spremna uskočiti u pomoć kod termičke analize.*

*Hvala ekipi iz generacije na međusobnoj potpori i prijateljstvu kroz proteklih 5 godina: Anji, Nevenu, Piteši, Matei, Mateju i mnogim drugima.*

*Posebno hvala mojim najdražim cimericama Kiki, Ivani, Matei i Dubravki na svim doručcima, ručkovima i večerama zajedno, na svim razgovorima i savjetima i na tome što su bile druga obitelj u studentskim danima.*

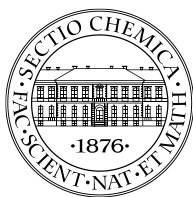
*Najveće hvala najboljim roditeljima: mami Milici i tati Josipu te bratu Ivanu što su omogućili moje dosadašnje školovanje, proživljavali sa mnom sve ispite na faksu i što su velika inspiracija i potpora svime što su u životu učinili za mene.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Keramike.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Sinteriranje keramika.....</i>	<i>4</i>
<b>2.2. Čvrste otopine.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. <i>Homovalentna supstitucija.....</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>Heterovalentna supstitucija .....</i>	<i>6</i>
<b>2.3. Instrumentalne metode.....</b>	<b>7</b>
2.3.1. <i>Rendgenska difrakcija na prahu .....</i>	<i>7</i>
2.3.2. <i>Ramanova spektroskopija .....</i>	<i>10</i>
2.3.3. <i>Pretražna elektronska mikroskopija .....</i>	<i>12</i>
2.3.4. <i>Metode termičke analize .....</i>	<i>14</i>
<b>2.4. Cirkonijev dioskid.....</b>	<b>15</b>
2.4.1. <i>Kristalna struktura ZrO<sub>2</sub>.....</i>	<i>15</i>
2.4.2. <i>Keramike cirkonijeva dioksida.....</i>	<i>17</i>
2.4.3. <i>Čvrste otopine sustava ZrO<sub>2</sub>–CaO.....</i>	<i>20</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Materijali i postupak sinteze.....</b>	<b>22</b>
3.1.1. <i>Metoda I.....</i>	<i>22</i>
3.1.2. <i>Metoda II.....</i>	<i>24</i>
<b>3.2. Instrumentalna karakterizacija.....</b>	<b>27</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Fazna analiza i granice topljivosti .....</b>	<b>32</b>
4.1.1. <i>Fazna analiza produkata dobivenih metodom I.....</i>	<i>32</i>
4.1.2. <i>Fazna analiza produkata dobivenih metodom II .....</i>	<i>35</i>
<b>4.2. Parametri jedinične ćelije.....</b>	<b>37</b>
4.2.1. <i>Parametri jedinične ćelije produkata dobivenih metodom I.....</i>	<i>37</i>
4.2.2. <i>Parametri jedinične ćelije produkata dobivenih metodom II.....</i>	<i>39</i>
<b>4.3. Rezultati Ramanove spektroskopije.....</b>	<b>41</b>
4.3.1. <i>Ramanovi spektri produkata dobivenih metodom I.....</i>	<i>41</i>

4.3.2. Ramanovi spektri produkata dobivenih metodom II .....	51
<b>4.4. Termička analiza.....</b>	<b>55</b>
<b>4.5. FE–SEM/EDS analiza.....</b>	<b>57</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>60</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>62</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>63</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXIX</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### FAZNI RAZVOJ U SUSTAVU $ZrO_2$ -CaO

Valentina Borko

Čvrste otopine sustava  $ZrO_2$ -CaO sintetizirane su primjenom dviju različitih sintetskih metoda: koprecipitacijom polaznih vodenih otopina, te kugličnim mljevenjem polaznih nitratnih soli. Dobiveni prekursori analizirani su pomoću DSC analize i kalcinirani na zraku na temperaturama do 1000 °C te analizirani na sobnoj temperaturi pomoću Ramanove spektroskopije, PXRD, FE-SEM i EDS analize. Fazni razvoj u sustavu  $ZrO_2$ -CaO ovisi o korištenoj metodi sinteze prekursora. Precizno su određeni parametri jedinične ćelije  $ZrO_2$  tipa čvrstih otopina pomoću Rietveldovog utočnjavanja. Maksimalna topljivost  $Ca^{2+}$  iona (~ 45 % množinskog udjela) pojavila se u amorfnim prekursorima  $ZrO_2$  faze. Žarenje na 1000 °C smanjuje topljivost  $Ca^{2+}$  iona na ~ 24 %. Porastom udjela  $Ca^{2+}$  u čvrstim otopinama značajno se smanjuje vrijednost parametra  $c$  tetragonskog polimorfa te je određena granica prijelaza iz metastabilne tetragonske u stabiliziranu kubičnu formu kod ~ 14 % množinskog udjela kalcija.

(65 stranica, 121 slika, 11 tablica, 69 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: čvrste otopine, elektronska mikroskopija, fazna analiza, granice topljivosti, Ramanova spektroskopija, rendgenska difrakcija na prahu,  $ZrO_2$ -CaO

Mentor: dr. sc. Goran Štefanić, zn. savj.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
  2. prof. dr. sc. Tajana Preočanin
  3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 5. veljače 2018.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### PHASE DEVELOPMENT IN SYSTEM $ZrO_2$ -CaO

Valentina Borko

Solid solutions of the system  $ZrO_2$ -CaO were synthesised using two synthetic routes: co-precipitation from aqueous solutions and ball milling of the corresponding nitrate salts. The obtained precursors were analysed using DSC and calcined in air at temperatures up to 1000 °C. Calcined samples were analysed at RT using PXRD, Raman spectroscopy, FE-SEM and EDS. The phase development of  $ZrO_2$ -CaO system depend on the synthetic route used to obtain starting precursors. Precise unit-cell parameters of the  $ZrO_2$ -type solid solutions were determined by using Rietveld refinements of the powder diffraction patterns. Maximum solubility of  $Ca^{2+}$  ions (~ 45 mol%) occurred in the amorphous precursors to the  $ZrO_2$ -type phase. Thermal treatment at 1000 °C decreased the solid solubility of  $Ca^{2+}$  ions to ~ 24 mol%. By increasing  $Ca^{2+}$  content the lattice parameter  $c$  in tetragonal polymorph of zirconia decreases rapidly and tetragonal to cubic phase boundary in stabilized  $ZrO_2$  was located around 14 mol% Ca.

(65 pages, 121 figures, 11 tables, 69 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: electron microscopy, phase analysis, PXRD, Raman spectroscopy, solid solutions, solubility limits,  $ZrO_2$ -CaO

Mentor: Dr. Goran Štefanić, Scientific Advisor

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof.

Reviewers:

1. Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof.
  2. Dr. Tajana Preočanin, Prof.
  3. Dr. Sanda Rončević, Assoc. Prof.
- Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Assoc. Prof.

Date of exam: 5 February 2018





## § 1. UVOD

Cirkonijev dioksid danas je jedan od najproučavanijih keramičkih materijala. Nalazi veliku primjenu u stomatologiji i medicini, ali i za izradu određenih dijelova strojeva koji trebaju biti otporni na trošenje, zbog svojstava poput velike čvrstoće, niske termičke vodljivosti i visoke temperature taljenja. Glavni nedostatak cirkonijeva dioksida kao materijala za proizvodnju keramika je krtoš, odnosno sklonost pucanju. Cirkonijev dioksid je na atmosferskom tlaku stabilan u tri različite forme: niskotemperaturnoj monoklinskoj i visokotemperaturnoj tetragonskoj i kubičnoj formi. Prilikom hlađenja cirkonijeva dioksida s temperatura većih od  $\sim 1200$  °C dolazi do polimorfnog prijelaza iz tetragonske u monoklinsku formu praćenu promjenom volumena, koja rezultira pucanjem keramičkog materijala.

Stabilizacija visokotemperaturnih formi cirkonijevog dioksida na nižim temperaturama stoga je od 70-ih godina prošlog stoljeća predmet intenzivnog istraživanja, dok su cirkonijeve keramike koje se temelje na faznim transformacijama u svrhu povećanja žilavosti najistraživanije cirkonijeve keramike. Otkriveno je kako dopiranje cirkonijeva dioksida s aliovalentnim oksidima poput CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjuje postojanost monoklinske forme na sobnoj temperaturi i uspješno stabilizira visokotemperaturne forme, ovisno o udjelu ugrađenog stranog kationa. Do danas je razvijeno nekoliko vrsta keramika, koje su i u komercijalnoj upotrebi, a temelje se upravo na aliovalentnoj supstituciji cirkonija u cirkonijevom dioksidu. U stomatologiji je raširena cirkonijeva keramika s tetragonskim polikristalima stabiliziranim dodatkom 3 % itrija. U hidrotermalnim uvjetima tetragonski kristali spontano prelaze u monoklinsku formu što je glavni nedostatak spomenute keramike.

Cilj ovog rada bio je sintetizirati čvrste otopine sustava ZrO<sub>2</sub>-CaO u cijelom koncentracijskom području pomoću dvije različite metode: koprecipitacijske metode iz nitratnih soli i metode kugličnog mljevenja pomoću visokoenergetskog kugličnog mlina. Dobiveni produkti su karakterizirani pomoću DSC analize (razlikovne pretražne kalorimetrije), PXRD analize (rendgenske difrakcije na prahu), FE-SEM analize (pretražne elektronske mikroskopije), EDS analize (energetsko disperzivne spektroskopije) te Ramanove spektroskopije kako bi istražili topljivost kalcija u cirkonijevom dioksidu i mogućnost stabilizacije visokotemperaturnih formi cirkonijeva dioksida dopiranjem pomoću kalcija. Cilj

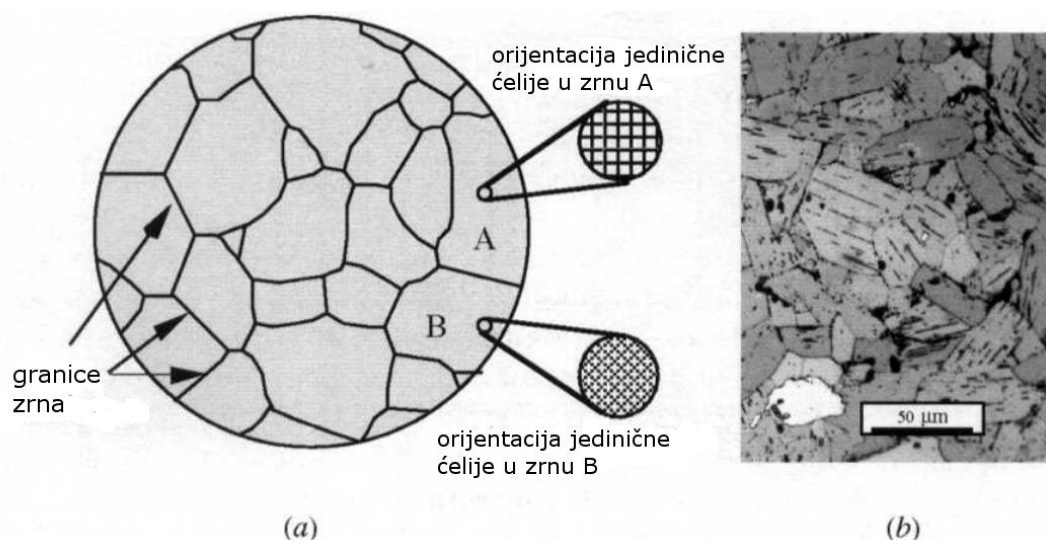
---

je bio i odrediti utjecaj sintetskih puteva na fazni sastav čvrstih otopina u sustavu  $ZrO_2$ -CaO, veličine kristalnih zrnaca i parametre jedinične ćelije.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Keramike

Keramike se definiraju kao krutine nastale primjenom visoke temperature (ponekad tlaka i temperature), a sastoje se barem od dva elementa, pri čemu je jedan od njih nemetal ili nemetalna krutina (elementi kovalentnog karaktera koji su krutine na sobnoj temperaturi: B, P, S, C, Si, Ge), a drugi element može biti metal ili druga nemetalna krutina. Iz definicije slijedi da su oksidi, nitridi, boridi, karbidi i silicidi svih metala i nemetala keramike. Obzirom na periodičnost i slaganje atoma u krutinama, većina keramika posjeduje periodičnost dugog dosega, pa se mogu okarakterizirati kao kristalni materijali (osim stakla i staklenih keramika).



Slika 2.1.(a) Shematski prikaz polikristalnog keramičkog materijala: zrna razdvojena granicama zrna. (b) Mikrostruktura vidljiva optičkim mikroskopom.<sup>21</sup>

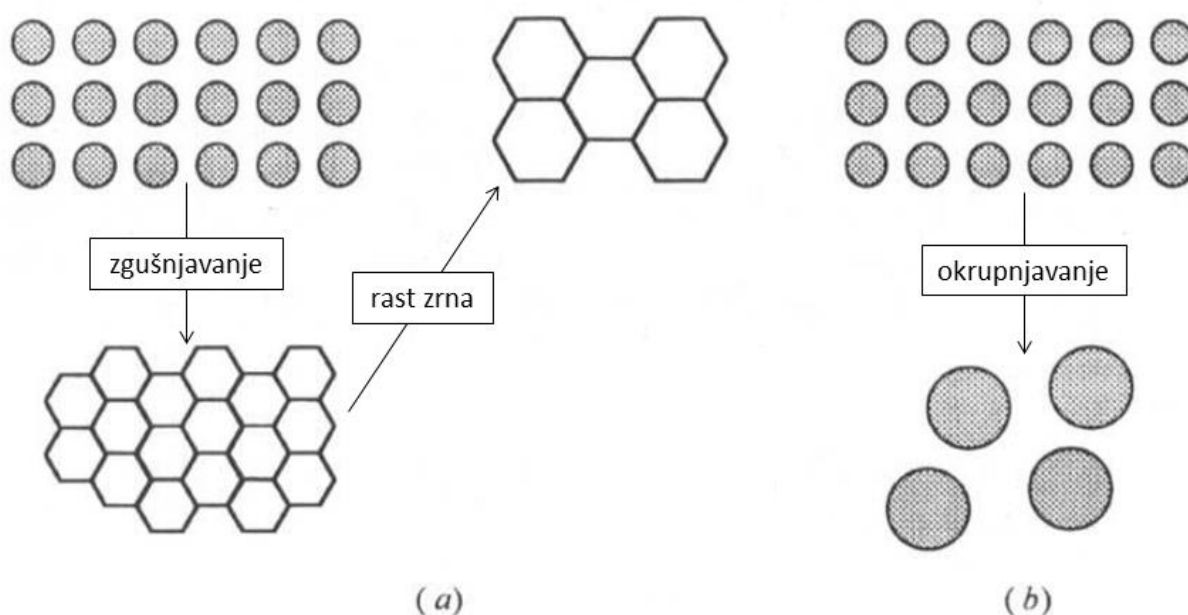
Keramike možemo opisati kao polikristalne krutine koje se sastoje od skupa monokristala, koji se nazivaju zrna, a razdvajaju ih tzv. neuređena područja bez simetrije, koja se nazivaju granice zrna (slika 2.1.a). Tipično, u keramikama su zrna veličine od 1 do 50 µm i vidljiva su samo uz upotrebu mikroskopa. Veličina i oblik zrna, kao i prisutstvo pora, sekundarne faze i sl. čine mikrostrukturu (slika 2.1.b). Kao generalna skupina spojeva, keramike posjeduju svojstva poput: čvrstoće, otpornosti na trošenje, krtosti, sklonosti

toplinskom šoku, električne i termičke izolacije, kemijske stabilnosti i otpornosti na oksidaciju.<sup>21</sup>

### 2.1.1. Sinteriranje keramika

Dok se metali i polimeri obično proizvode taljenjem i lijevanjem te konačnim mehaničkim oblikovanjem, zbog visokih temperatura taljenja, polazne točke za pripremu keramika su prahovi koji se melju, miješaju i oblikuju u željeni oblik različitim procesima, a naknadno se zagrijavaju ili spaljuju, čime nastaju konačni keramički materijali. Proces kojim se kompaktna smjesa, odnosno prah, pretvara u čvrsto keramičko tijelo određene gustoće prilikom zagrijavanja, a da se pritom ne rastali, naziva se sinteriranje.

Sinteriranje u čvrstoj fazi vrsta je sinteriranja koje se događa bez prisutnosti tekuće faze, a prilikom procesa se smanjuje površinska energija. Do navedenog procesa može doći (1) smanjenjem čvrstih/plinovitih međupovršina i stvaranjem granice zrna, praćeno rastom zrna, što vodi do zgušnjavanja (slika 2.2.a) ili (2) smanjenjem ukupne površine povećanjem prosječne veličine čestice, što dovodi do okrupnjavanja (slika 2.2.b) Navedena dva mehanizma obično su u kompeticiji. Ukoliko drugi mehanizam dominira, pore su sve manje i s vremenom nestanu, a ukoliko prvi mehanizam dominira, i pore i zrna postaju sve veći s vremenom.<sup>21</sup>



Slika 2.2. Shematski prikaz dva mehanizma sinteriranja u čvrstoj fazi: a) zgušnjavanje praćeno rastom čestica i b) okrupnjavanje gdje velike čestice rastu na račun malih.<sup>21</sup>

U kontekstu keramika, sinteriranje se često zamjenjuje pojmom kalcinacije. Kalcinacija je proces u kojem se materijal također zagrijava do visokih temperatura, no ne s namjerom kako bi nastao materijal u kojem su zrna gušća i krupnija, već je cilj primjerice promjena kemijskog sastava ili faze. Kod procesa kalcinacije se stoga temperatura često održava najnižom mogućom kako bi se zadržala primarna veličina čestica.<sup>21</sup>

## 2.2. Čvrste otopine

U savršenom kristalu svi atomi vibriraju na svojim točnim pozicijama u rešetki. Takav savršeni kristal moguće je dobiti, hipotetski, samo na temperaturi apsolutne nule. Pri višim temperaturama, kristali su nesavršeni i neizbježna je pojava da je određeni broj atoma razmješten sa svojih idealnih pozicija. Takva nesavršenost kristala posljedica je toga što prisutstvo defekata u kristalnoj strukturi dovodi do smanjenja slobodne Gibbsove energije. Vrste kristalnih defekata moguće je podijeliti na dvije grupe: stehiometrijske defekte, u kojima kompozicija kristala ostaje nepromijenjena obzirom na uvođenje defekata u savršenu kristalnu strukturu, i nestehiometrijske defekte, koji su posljedica promjene u kompoziciji. Defekti koji se javljaju kao posljedica promjene u sastavu mogu nastati npr. dopiranjem čistog kristala nečistoćama, odnosno atomima ili ionima drugog elementa. Dopirani atomi smještaju se u kristalnu rešetku čistog kristala na intersticijska mjesta ili supstituiraju atome ili ione u rešetci. Ako su koncentracije dopiranih atoma u kristalu veće od  $\sim 0,1 - 1 \%$ , običaj je takve materijale nazivati čvrstim otopinama.<sup>1</sup>

Čvrste otopine kristalne su faze koje mogu imati različit sastav. Slično kao i dopirane kristale, čvrste otopine moguće je podijeliti u dvije skupine: supstitucijske čvrste otopine, u kojima atom ili ion koji se uvodi u čisti kristal dolazi na mjesto atoma ili iona kojeg zamjenjuje; i intersticijske čvrste otopine, u kojima vrsta koja se uvodi u čisti kristal dolazi na mjesto u kristalu koje je inače prazno, bez da se neki atom ili ion izbaci iz kristala. Obzirom na te dvije skupine čvrstih otopina, u realnosti postoji puno varijacija, pa se pojavljuju čvrste otopine s istovremenim supstitucijskim i intersticijskim mjestima, ili se ugrađuju ioni različitog naboja, što posljedično dovodi do stvaranja vakancija. Nastanak čvrstih otopina može promijeniti neka fizička svojstva kristala, poput mehaničke čvrstoće, vodljivosti, feromagnetizma itd. Supstitucijske čvrste otopine moguće je podijeliti na homovalentne (ili izovalentne) i heterovalentne (ili aliovalentne).<sup>1,2</sup>

### 2.2.1. Homovalentna supstitucija

Homovalentna supstitucija uključuje direktnu supstituciju iona ili atoma različitim, ali izovalentnim ionima ili neutralnim atomima. Nastanak tog tipa čvrstih otopina ne mijenja broj intersticijskih mjesta niti ne uvodi vakancije, već samo uključuje postepenu zamjenu jedne podrešetke. Osim zahtjeva da ioni budu izovalentni, važno je i da su ioni slične veličine, obično ne više od 15% razlike u ionskom radijusu. Isto tako, često je lakše supstituirati veći ion manjim, nego obrnuto. Da bi se pokrilo cijelo koncentracijsko područje čvrstih otopina potrebno je da krajnji produkti budu izostrukturalni. Ukoliko se razlikuju u strukturama, moguće je dobiti čvrste otopine, no ne u cijelome koncentracijskom području. Kationska supstitucija je puno češća od anionske, budući da postoji jako malo aniona koji su slične veličine.<sup>2</sup>

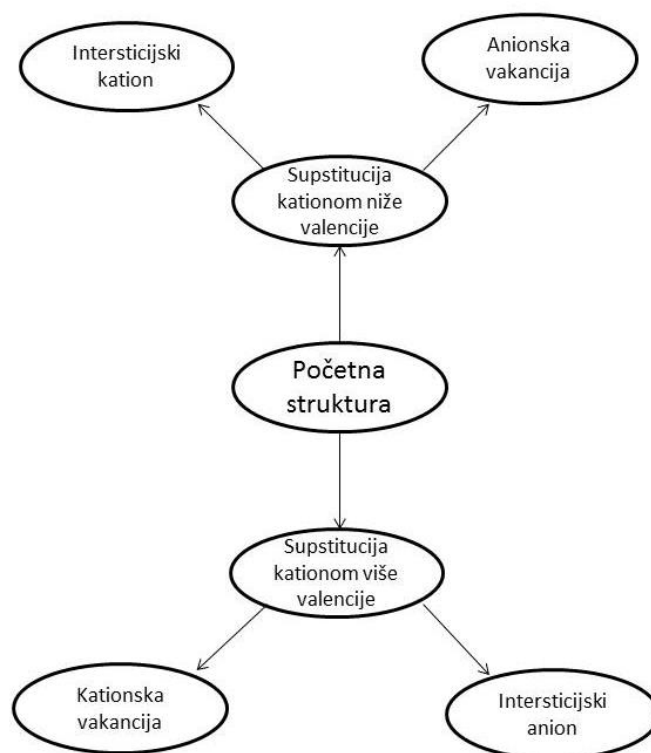
### 2.2.2. Heterovalentna supstitucija

U homovalentnoj supstituciji, ioni su supstituirani drugim ionima istog naboja i zadržan je ukupni neutralni naboj bez uvođenja dodatnih promjena u strukturi. Kod heterovalentnih čvrstih otopina, ioni su supstituirani drugim ionima različitog naboja, te, kako bi se zadržala električna neutralnost, u rešetku se uvode dodatne promjene poput vakancija i intersticija (ionska kompenzacija) ili elektroni (elektronska kompenzacija). Postoje četiri načina ionske kompenzacije koji se odnose na kationsku supstituciju, a to su stvaranje kationskih vakancija, stvaranje anionskih vakancija, stvaranje intersticijskih aniona i intersticijskih kationa (shema na slici 2.3.)

Ukoliko kation koji se ugrađuje u rešetku ima veći naboj od kationa kojeg zamjenjuje u rešetci, moguć je nastanak kationskih vakancija, odnosno pojedina kationska mjesta u rešetci ostaju prazna kako bi se kompenzirao ukupan naboj. Drugi mehanizam ugradnje kationa većeg naboja u rešetku na mjesto kationa manjeg naboja vezan je uz stvaranje intersticijskih aniona. Taj mehanizam je manje učestao jer zahtjeva intersticijska mjesta koja su dovoljno velika da mogu smjestiti anione i pojavljuje se u nekim slučajevima kod fluoritne strukture.

U slučajevima u kojima kation koji se ugrađuje u rešetku ima manji naboj od kationa kojeg zamjenjuje, često dolazi do stvaranja intersticijskih kationa ili anionskih vakancija. Anionske vakancije pojavljuju se često kod fluoritne strukture, a najpoznatiji primjer je

stvaranje vakancija kod oksida poput  $ZrO_2$ , odnosno kod stabilizacije cirkonijeva dioksida, npr itrijem ili kalcijem:  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ :  $0,1 < x < 0,2$ .(ref. 1)



Slika 2.3. Mehanizmi ionske kompenzacije koji uključuju supstituciju aliovalentim kationima.<sup>1</sup>

### 2.3. Instrumentalne metode

Nastanak čvrstih otopina moguće je pratiti različitim tehnikama, poput praćenja promjene gustoće čvrste otopine, odnosno mase prosječne jedinične ćelije, čime se dolazi do zaključka povećava li se ona ili smanjuje nastankom čvrste otopine te koji je mehanizam aliovalentne supstitucije prisutan.

Najčešće korištena instrumentalna metoda identifikacije čvrstih otopina je rendgenska difrakcija na prahu. Isto tako, za praćenje nastanka čvrstih otopina koriste se termičke metode analize kojima se prate promjene nastale termičkim utjecajem, te spektroskopske metode poput IR ili Ramanove spektroskopije.

#### 2.3.1. Rendgenska difrakcija na prahu

Rendgenska strukturalna analiza je najvažnija i najmoćnija tehnika za istraživanje svojstava i karakterizaciju kristalnih materijala. Za tvari koje nije moguće prirediti u obliku jediničnog



kristala zadovoljavajuće kvalitete i veličine primjenjuje se rendgenska strukturna analiza na polikristalnom uzorku, odnosno prahu (eng. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Prednost je difrakcije na prahu što daje informacije o glavnini uzorka, za razliku od difrakcije na jediničnom kristalu koja promatra samo jedan izdvojeni kristalić.<sup>58</sup>

Difrakcija na polikristalnom uzorku najviše se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu ispitivanog uzorka, ali se također može koristiti i za određivanje parametara jedinične ćelije, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine kristalita, za proučavanje naprezanja u materijalu (stresa) te preferirane orijentacije kristalita ili teksture. Idealni polikristalni (praškasti) uzorak sadrži velik broj malih kristalića (približne veličine 1  $\mu\text{m}$  i manjih) s potpuno nasumičnom orijentacijom. Kao izvor rendgenskog zračenja u laboratoriju najčešće se koristi klasična rendgenska cijev. Za metodu difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku koristi se monokromatsko rendgensko zračenje. Interakcijom rendgenskog zračenja s kristalnim materijalom dolazi do difrakcije koja se bilježi pomoću detektora.<sup>58</sup> Difrakcija rendgenskog zračenja može se opisati Braggovim zakonom:

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad (1)$$

pri čemu  $d$  označava razmak međumrežnih ravnina,  $\theta$  upadni kut,  $\lambda$  valnu duljinu upadnog zračenja, a  $n$  je cijeli broj. Braggov zakon opisuje uvjet koji treba biti zadovoljen da bi došlo do difrakcije na međumrežnim ravninama. Rezultat difrakcije je difraktogram polikristalnog uzorka koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja u ovisnosti o difrakcijskom kutu.<sup>1</sup>

H. Rietveld je 1969. godine objavio publikaciju u kojoj predstavlja metodu koja je kasnije po njemu dobila ime, a danas se uveliko koristi za utočnjavanje eksperimentalnih podataka dobivenih difrakcijom na prahu, odnosno za bolji teoretski opis eksperimentalnih podataka. Za izračun teoretskog difraktograma u obzir se uzimaju instrumentalni parametri, parametri funkcije za profil difrakcijskog maksimuma (volumen jedinične ćelije, prostorna grupa za svaku fazu prisutnu u uzorku, korištena geometrija, detektor, strukturni faktor, preferirana orijentacija, apsorpcijski koeficijent uzorka itd.) i fizikalna svojstva uzorka (npr. veličina kristalita). Parametre korisnik sam unosi kako bi dobio točniji teorijski model, a utočnjavanje se ponavlja dok korisnik nije zadovoljan dobivenim slaganjem. Kao rezultat Rietveldove analize dobiju se točniji podaci za kvantitativnu faznu analizu, parametri

jedinične ćelije, atomske pozicije i okupancije te informacije poput veličine kristalita i mikro–naprezanja.<sup>59</sup>

Tri su glavna načina kako se nastanak čvrstih otopina može pratiti metodom rendgenske difrakcije na prahu. Prva je metoda otiska prsta kod koje je cilj kvalitativno odrediti prisutne kristalne faze. Za kvalitativnu analizu često je dovoljno snimiti difraktogram manje kvalitete s manjom rezolucijom pretraživanja i manjim vremenom mjerenja na točki pretraživanja. Iako je PXRD metoda najvažnija tehnika za određivanje kristalnih materijala, detekcijska granica za mješavinu faza je obično reda 2–3 % masenog udjela, što znači da ako je uzorak na temelju PXRD analize fazno čist, uvijek postoji mogućnost da je mali udio sekundarne faze prisutan ispod detekcijske granice tehnike.

Druga metoda je metoda snimanja difraktograma čvrstih otopina bolje kvalitete kako bi se dobile dimenzije jediničnih ćelija, čija se veličina može smanjiti ili povećati ovisno o sastavu. Iz grafa ovisnosti dimenzije jedinične ćelije o sastavu moguće je odrediti točan sastav čvrste otopine u pojedinom uzorku. Obično se veličina jedinične ćelije povećava ukoliko je manji ion zamjenjen većim, i obrnuto, smanjuje se ukoliko je veći zamjenjen manjim. Prema Vegardovom zakonu, parametri jedinične ćelije trebali bi se mijenjati linearno sa sastavom čvrste otopine. Vegardov zakon nije zakon, već empirijska jednadžba utemeljena na čvrstim otopina koje se temelje na nasumičnoj supstituciji ili distribuciji iona. Pretpostavlja da su promjene u jediničnim ćelijama sa sastavom isključivo povezane s relativnim veličinama atoma ili iona koji sudjeluju u supstitucijskom mehanizmu.

Treća metoda temelji se na korištenju Rietveldovog utočnjavanja kako bi se dobila detaljna informacija o tome koja područja su okupirana atomima, a gdje se nalaze vakancije ili intersticijski ioni. Niti ova metoda nije osjetljiva na male promjene u kompoziciji i ne može se koristiti za određivanje malih koncentracija npr. koncentracija koje odgovaraju dopiranim ionima.<sup>1</sup>

Informacije dobivene rendgenskom difrakcijom na prahu mogu se iskoristiti za određivanje veličine kristalita ukoliko su one nano–dimenzija. Scherrerova jednadžba povezuje širinu difrakcijskog maksimuma i veličinu kristalita:

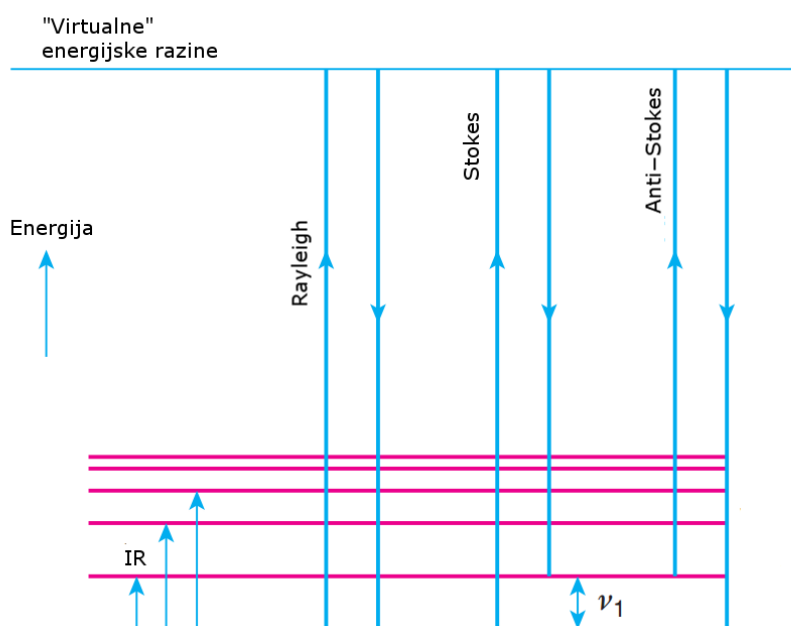
$$\Delta(2\theta) = \frac{K \lambda}{D_v \cos(\theta_0)} \quad (2)$$

pri čemu je  $\Delta 2\theta$  širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine maksimuma,  $K$  je korekcijski bezdimenzijski faktor koji ovisi o obliku i simetriji kristalita,  $\lambda$  je valna duljina

X-zrake,  $D_v$  je prosječna veličina kristalita o čiju se ravninu difraktira zraka, a  $\theta_0$  je pozicija maksimuma, odnosno Braggov kut.<sup>52</sup> Osim veličine kristalita i instrumentalnih efekata, na širinu difrakcijskog maksimuma utječu i drugi faktori poput nehomogenog naprezanja u kristalu, dislokacije, granice zrna, defekti itd. Scherrerova jednadžba točno određuje veličinu kristalita samo ako su svi ti efekti jednaki nuli, u suprotnom se vrijednost veličine kristalita dobivena jednadžbom (2) može uzeti kao donja granica.

### 2.3.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je metoda koja se često koristi za karakterizaciju krutina. Poput IR spektroskopije, temelji na vibracijama atoma u molekulama. Atomi u krutinama vibriraju pri frekvencijama  $10^{12} - 10^{13}$  Hz, koje po energiji odgovara infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra.



Slika 2.4. Shematski prikaz vibracijskih prijelaza u IR i Ramanovoj spektroskopiji.<sup>1</sup>

U Ramanovoj spektroskopskoj metodi na uzorak, kojeg nije potrebno posebno pripremati, djeluje se monokromatskim (najčešće laserskim) zračenjem. Kao rezultat nastaje Ramanovo raspršenje i Rayleighovo raspršenje. Rayleighovo raspršenje iste je energije i valne duljine kao i upadno zračenje, dok je Ramanovo manje intenzivno od Rayleighovog i manje ili veće valne duljine od upadne zrake. Za razliku od IR spektroskopije, upadno zračenje koje

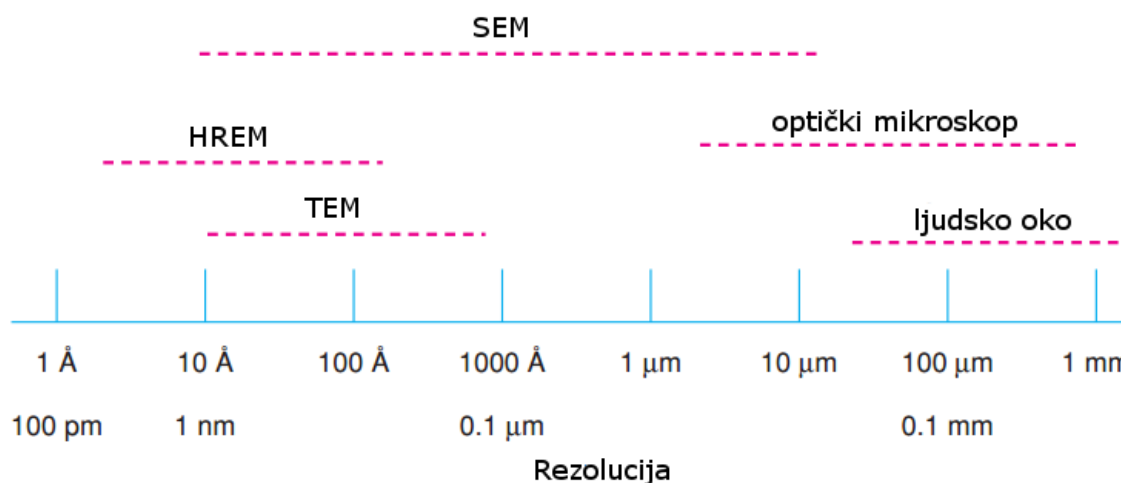
se koristi u Ramanovoj spektroskopiji veće je energije jer je potrebno pobuditi funkcionalne skupine u puno viša (virtualna) vibracijska stanja. Ukoliko se nakon pobude u virtualno vibracijsko stanje funkcionalna grupa vrati u početno, osnovno stanje, dolazi do Rayleighovog raspršenja budući da je ista količina energije apsorbirana i kasnije otpuštena. Ako se umjesto u osnovno vibracijsko stanje funkcionalna grupa vrati u više vibracijsko (nevirtualno) stanje, dolazi do Stokesovog Ramanovog raspršenja pri čemu je frekvencija otpuštenog zračenja jednaka  $\nu_0 - \nu_1$  gdje je  $\nu_0$  frekvencija upadnog zračenja, a  $\nu_1$  razlika u frekvenciji između dva vibracijska stanja. Druga vrsta Ramanovog raspršenja, anti-Stokesovo raspršenje nastaje kad je funkcionalna skupina već u pobuđenom stanju. Upadno zračenje tada uzrokuje pobudu u virtualno stanje, a otpuštanjem energije prelazi u osnovno vibracijsko stanje. U tom slučaju otpušteno zračenje ima frekvenciju  $\nu_0 + \nu_1$  (slika 2.4.).

Ramanovi spektri krutina kompleksni su s velikim brojem vrpca te se često preklapaju. Potpuna asignacija svih vrpca u spektru moguća je za molekularne krutine, dok je kod nemolekularnih to teže. IR i Ramanova spektroskopija temelje se na drukčijim izbornim pravilima. Da bi vibracijski mod bio aktivan u IR spektru prilikom vibracije funkcionalne skupine mora doći do promjene dipolnog momenta. Posljedično, centrosimetrične vibracije neaktivne su u IR spektru. S druge strane, da bi vibracijski mod bio vidljiv u Ramanovom spektru, prilikom vibracije mora doći do promjene polarizabilnosti. Dok se za organske molekule navedene dvije spektroskopske metode koriste za identifikaciju nepoznatih krutina, kod anorganskih krutina manja je upotreba Ramanove spektroskopije u svrhu identifikacije budući da se za identifikaciju vrlo uspješno primjenjuje rendgenska difrakcija. Ipak, postoje primjeri gdje se na temelju tzv. otiska prsta razlikuju pojedini polimorfi (npr. polimorfi silicijeva dioksida ili polimorfi ugljika).

U kontekstu čvrstih otopina, Ramanova spektroskopija važna je tehnika za karakterizaciju čvrstih otopina kad se radi o malim količinama dopanada jer na temelju karakterističnih vrpca u Ramanovom spektru omogućuje razlučivanje pojedinih faza. Zato se vrlo često koristi u kombinaciji s PXRD analizom koja može biti neosjetljiva na male količine dopanda.<sup>1</sup> Koristeći intenzitete vibracijskih vrpca aktivnih u Ramanovu spektru moguće je napraviti i kvantitativnu analizu. Primjerice, vrijedosti volumnog udjela tetragonske i monoklinske faze u cirkonijevom dioksidu moguće je dobiti iz intenziteta vrpca monoklinske forme pri 189 i 178  $\text{cm}^{-1}$  i tetragonske forme pri 267 i 148  $\text{cm}^{-1}$ . (ref. 38)

### 2.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Elektronskim mikroskopom dobija se uvid u mikrostrukturu materijala pri većem povećanju i većoj rezoluciji od svjetlosnog mikroskopa. Visoka rezolucija elektronskog mikroskopa rezultat je male valne duljine elektrona koji se koriste u elektronskom mikroskopu umjesto svjetlosti (valna duljina elektrona oko 10 000 puta je manja od valne duljine vidljive svjetlosti). Dvije su glavne vrste elektronskog mikroskopa: transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). SEM pokriva područje povećanja od  $\sim 1 \mu\text{m}$ , što je otprilike donja granica rezolucije optičkog mikroskopa do  $\sim 0,1 \mu\text{m}$ , što je gornja granica rezolucije TEM-a, iako je SEM moguće koristiti i u širem području, od  $\sim 10^{-2}$  do  $\sim 10^2 \mu\text{m}$  (ovisno o SEM instrumentu i uvjetima snimanja, danas je moguće postići i rezoluciju manju od 1 nm).<sup>1,60,68</sup> Područja rada pojedinih tehnika za proučavanje krutina prikazane su na slici 2.5.



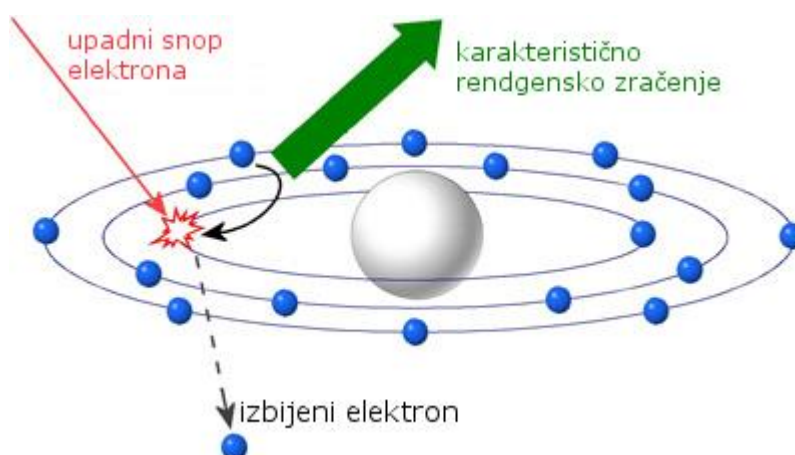
Slika 2.5. Radna područja raznih tehnika za proučavanje krutina. TEM = transmisijski elektronski mikroskop, HREM = visokorezolucijski elektronski mikroskop, SEM = pretražni elektronski mikroskop.<sup>1</sup>

U svim elektronskim mikroskopima elektroni su emitirani iz tzv. elektronskog topa i nakon tog ubrzani kroz područje visokog vakuma i visokog napona (u SEM-u 5–50 kV). Za usmjeravanje snopa elektrona koriste se elektromagnetske leće. Prilikom sudara takvih ubrzanih elektrona s uzorkom u čvrstom stanju može doći do elastičnih ili neelastičnih interakcija. U neelastičnim sudarima energija elektrona ostaje nepromijenjena i dolazi do koherentne interferencije s ulaznom zrakom elektrona, dok kod neelastičnih sudara elektroni

predaju velik dio svoje energije meti, odnosno uzorku. Meta može tu energiju dalje procesirati na više načina, emitirajući sekundarne (ili ionizirane) elektrone, emitirajući fotone energije koja odgovara vidljivom i rendgenskom dijelu spektra, zagrijavanjem uzorka, ili može rezultirati strukturnim promjenama (radijacijska oštećenja).

Pretražni elektronski mikroskop stvara sliku tako što fokusirani elektronski snop skenira površinu ispitivanog uzorka. SEM detektira veliku količinu energije i radijacije koju otpušta uzorak: sekundarne elektrone, unazad raspršene elektrone (eng. *backscattered electrons*), difraktirane ili raspršene elektrone, rendgenske zrake, vidljivu svjetlost, karakteristično zračenje itd. Na temelju dobivenih informacija o izgledu površine uzorka SEM stvara sliku na zaslonu. Uzorak za SEM mora biti vodljiv, zbog čega se uzorci često naparaju tankim slojem nekog električnog vodiča (C, Au, Al ili Pt). Priprema uzorka za SEM jednostavnija je, nego za TEM. Kod transmisijskog mikroskopa uzorak je tanka folija budući da se bilježe transimitirani i difraktirani elektroni s uzorka pa se uzorak prethodno stanjuje.

I druge analitičke ili spektroskopske tehnike temelje se na raznim oblicima zračenja koje otpušta kruti uzorak u međudjelovanju sa snopom elektrona te se zato često koriste uz SEM. Jedna takva metoda je EDS (eng. *energy dispersive X-ray spectroscopy*). Temelji se na detekciji različitih energija rendgenskog zračenja nastalog ionizacijom atoma u uzorku. Prilikom sudara upadnog snopa elektrona s uzorkom dolazi do izbijanja elektrona iz ljuske atoma pri čemu na njegovo mjesto dolazi elektron iz više ljuske i pri tome emitira rendgensko zračenje koje odgovara razlici u energiji. Opisani proces prikazan je shematski na slici 2.6. (ref. 1)



Slika 2.6. Princip nastanka signala u EDS-u.<sup>61</sup>

Energije otpuštenog rendgenskog zračenja karakteristične su za pojedine elemente kao i za pojedine prijelaze. Upravo zbog tog, EDS analiza koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje elementnog sastava uzorka kao nedestruktivna i brza tehnika. Semikvantitativna analiza primjenom EDS metode izvediva je uz detekcijsku granicu od 1000–3000 ppm (~10 wt%).<sup>1</sup>

#### 2.3.4. Metode termičke analize

Termičke metode analize obuhvaćaju skupinu metoda kojima se prati neko svojstvo uzorka u funkciji vremena ili temperature pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Najpoznatije termičke metode analize su termogravimetrijska analiza (TG), razlikovna termička analiza (DTA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC). Dok se kod termogravimetrijske analize određuje promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (i vremenu), kod DTA se temperature paralelno grijanih uzoraka registriraju kao funkcija temperature, pri čemu je jedan uzorak ispitivani, a drugi je referentan.

Kod DSC analize oba uzorka drže se na stalnim temperaturama pomoću dva zasebna grijača, a prati se direktno Jouleova toplina potrebna da se poništi razlika u temperaturi među posudicama (*power compensation* DSC) ili se određuje razlika u fluksevima topine (*heat flux* DSC). Budući da DSC direktno mjeri toplinsku promjenu kojom uzorak raspolaže prilikom programirane promjene temperature, DSC metodom se, za razliku od prve dvije navedene metode, može direktno odrediti reakcijska entalpija ili entalpija faznog prijelaza te vrijednosti poput npr. specifičnog toplinskog kapaciteta. Osim navedenih fizikalnih veličina, u DSC-u razlikujemo endotermne signale koji se javljaju kod promjena u uzorku poput: taljenja, sublimacije, oslobađanja otapala, endotermnih polimornih prijelaza i kemijskih reakcija, dok se egzotermni signali javljaju prilikom kristalizacije, oksidativnih raspada, egzotermnih polimornih prijelaza i kemijskih reakcija. Informaciju o kojoj se točno promjeni radi može dati oblik i izgled pojedinog signala.<sup>69</sup>

Mnogi materijali podložni su nagloj promjeni u strukturi ukoliko ih se podvrgne zagrijavanju, a kod materijala koji tvore čvrste otopine, temperature takve fazne transformacije vrlo često variraju sa sastavom. Navedene promjene mogu se motriti pomoću DTA ili DSC metode budući da većina faznih transformacija posjeduje znatnu entalpiju faznog prijelaza. Navedene metode zato omogućavaju osjetljiv način proučavanja čvrstih

otopina, budući da temperature faznih prijelaza mogu varirati od 10 do nekoliko stotina stupnjeva Celzijevih.<sup>1</sup>

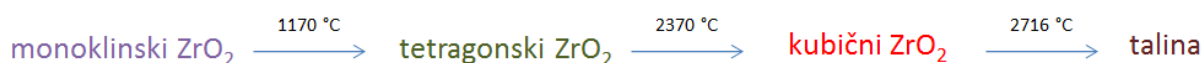
## 2.4. Cirkonijev dioskid

Cirkonijev dioksid ( $ZrO_2$ ) je 1789. godine identificirao njemački kemičar Martin Heinrich Klaproth zagrijevajući mineral cirkon. Po mehaničkim svojstvima sličan je drugim metalnim oksidima i bijele je boje. Pomiješan sa oksidima rijetkih zemnih metala, cirkonijev dioksid, dugo je vremena korišten kao pigment za keramiku. Danas se keramika načinjena od cirkonijeva dioksida koristi za izradu određenih dijelova strojeva koji trebaju biti otporni na trošenje, poput dijelova motora s unutarnjim izgaranjem. Noževi načinjeni od cirkonijeva dioksida koriste se za rezanje Kevlara ili magnetskih vrpca. Isto tako, visoka ionska vodljivost cirkonijevih keramika omogućuje njenu primjenu kao čvrstog elektrolita u gorivim ćelijama i kisikovim sensorima.<sup>3</sup>

Ono što je glavna prednost upotrebe cirkonijeva dioksida kao biomaterijala su njegova kemijska i fizikalna svojstva poput dobre kemijske stabilnosti, inertnosti, otpornosti na trošenje, čvrstoće, niskog koeficijenta trenja, ionske vodljivosti, niske termičke vodljivosti, visoke temperature taljenja, modula elastičnosti usporedivog s onim nehrđajućeg čelika itd.<sup>4,11</sup> Prva značajna primjena cirkonijevih keramika (1969. godine) zato je bila vezana uz medicinu, za izradu glave umjetnog kuka.<sup>5</sup> Od kasnih 80-ih javlja se još jedna značajna biomedicinska primjena cirkonijevih keramika, u stomatologiji za izradu zubnih kruna i zubnih proteza.<sup>6</sup>

### 2.4.1. Kristalna struktura $ZrO_2$

Cirkonijev dioksid se pri standardnom tlaku ovisno o temperaturi javlja u tri polimorfa. Pri sobnoj temperaturi termodinamički je stabilan monoklinski polimorf ( $m-ZrO_2$ ). Između 1170 °C i 2370 °C termodinamički je stabilan tetragonski polimorf ( $t-ZrO_2$ ), a iznad 2370 °C, pa sve do temperature taljenja (2716 °C) termodinamički je stabilan kubični polimorf ( $c-ZrO_2$ ) (slika 2.4.).<sup>6,7</sup>



Slika 2.4. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijeva dioksida.

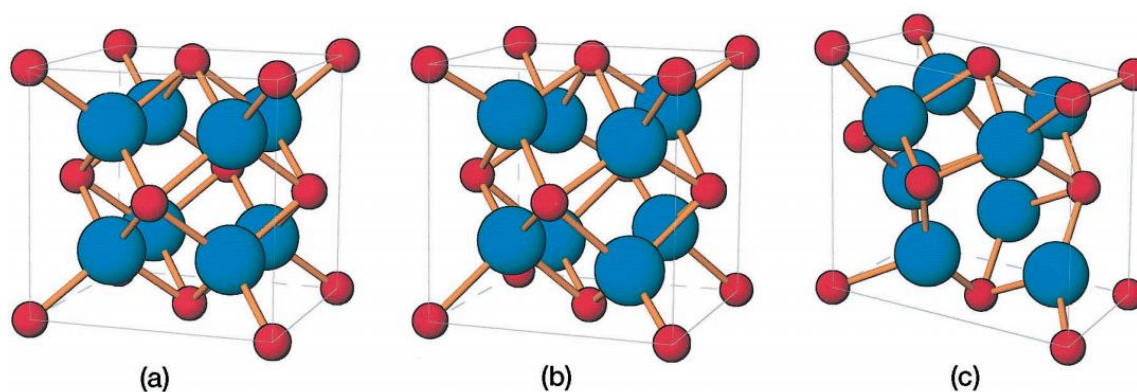
Navedene transformacije nazivaju se martenzitnim prijelazima, a karakterizira ih koordinirana promjena rešetke uz minimalne pomake atoma koja se događa u određenom



temperaturnom području, a ne pri specifičnoj temperaturi.<sup>6,7</sup> U tablicama 2.1. i 2.2. prikazane su neke od karakteristika  $ZrO_2$  polimorfa, te odgovarajući parametri njihovih jediničnih ćelija. Uz tri forme cirkonijeva dioksida u tablici 2.1. prikazani su i parametri jedinične ćelije kalcijeva oksida.<sup>8-10,57</sup> Kubični polimorf  $c-ZrO_2$  isto kao i kalcijev oksid kristalizira u prostornoj grupi  $Fm\bar{3}m$  pri čemu je jedinična ćelija CaO nešto manja od jedinične ćelije  $c-ZrO_2$ . Cirkonijev atom samo u  $m-ZrO_2$  ima koordinacijski broj 7, u  $t-ZrO_2$  i  $c-ZrO_2$  koordinacijski broj cirkonija je 8. Na slici 2.7. prikazane su jedinične ćelije triju polimorfa  $ZrO_2$ .

Tablica 2.1. Kristalografske značajke triju polimornih struktura  $ZrO_2$  i strukture CaO.<sup>8-10,57</sup>

Kristalografski parametar	Kristalna faza			
	$m-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$c-ZrO_2$	CaO
$a / \text{nm}$	0,5145	0,35781	0,51291	0,4799
$b / \text{nm}$	0,52075	0,35781	0,51291	0,4799
$c / \text{nm}$	0,53107	0,51623	0,51291	0,4799
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	90
$\beta / ^\circ$	99,23	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	90
$V / \text{nm}^3$	0,14015	0,06609	0,1349	0,1105
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$



Slika 2.7. Prikazi jediničnih ćelija triju polimorfa  $ZrO_2$ : (a) kubični ( $Fm\bar{3}m$ ), (b) tetragonski ( $P4_2/nmc$ ), (c) monoklinski ( $P2_1/c$ ). Crvenom bojom označeni su cirkonijevi, a plavom bojom kisikovi atomi.<sup>11</sup>

Tablica 2.2. Gustoće jediničnih ćelija, temperature pri kojima su prisutne i koordinacijski brojevi atoma različitih faza cirkonijeva dioksida.<sup>8-10</sup>

Kristalna faza	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	Koordinacijski broj		
			Zr	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
Monoklinska	5,6	< 1170°C	7	3	4
Tetragonska	6,1	1170 – 2370 °C	8	4	4
Kubična	6,27	2370 – 2716 °C	8	4	4

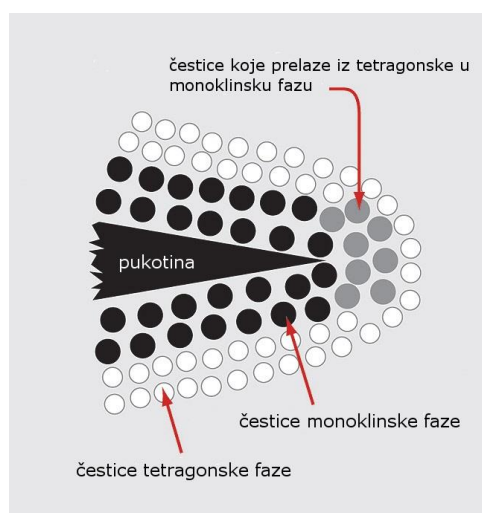
Osim navedenih triju polimorfa, cirkonijev dioksid pri visokim tlakovima može poprimiti i dvije različite rompske strukture (prostorne grupe *Pbca* i *Pnam*), a kod djelomično stabiliziranog cirkonijeva dioksida (eng. *partial stabilized zirconia*, PSZ) zamjećeno je postojanje i treće rompske forme (prostorna grupa *Pbc2<sub>1</sub>*) koja je slična prvoj navedenoj rompskoj formi.<sup>22</sup>

#### 2.4.2. Keramike cirkonijeva dioksida

Ono što je glavni nedostatak cirkonijeva dioksida kao materijala za proizvodnju keramika je velika krtoš, odnosno sklonost pucanju. Naime, prilikom hlađenja cirkonijeva dioksida s temperatura sinteriranja (oko 1300–1500 °C) dolazi do porasta volumena od 4,5% za prijelaz  $t \rightarrow m$ , što uzrokuje pucanje takvog keramičkog materijala.<sup>6,7</sup>

Početakom 70-ih godina 20. stoljeća otkriveno<sup>14</sup> je da dopiranje cirkonijeva dioksida s aliovalentnim oksidima poput CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjuje postojanost monoklinske forme na sobnoj temperaturi, i povećava stabilnost rešetke više simetrije poput  $c^*$  i  $t^*$ , pri čemu \* označuju metastabilnost. Navedene  $c^*$  i  $t^*$  faze analogne su onima u čistom cirkonijevom dioksidu, osim što su neki cirkonijevi kationi supstituirani dopiranim kationima, te je prisutan određeni broj kisikovih vakancija.<sup>15</sup> Za potpunu stabilizaciju kubične rešetke potreban je znatan udio dopiranih kationa, primjerice u slučaju Y<sup>3+</sup> 8 %, pri čemu nastaje po jedna vakancija za svaki itrijev ion.<sup>16</sup> Parcijalna stabilizacija tetragonske rešetke cirkonija dešava se pri koncentracijama od 2–5 %, ovisno o veličini zrna. Takve metastabilne faze  $c^*$  i  $t^*$  stabilne su na sobnoj temperaturi s obzirom na to da je mobilnost kationa prilično malena i da su kisikove vakancije smještene lokalno.<sup>16</sup> Dok je kubičnu fazu moguće potpuno stabilizirati dodatkom dopiranih kationa (keramike FSZ, eng. *fully stabilised zirconia*), tetragonska metastabilna faza postoji samo u nanokristaliničnim prahovima ili fino usitnjenim keramikama,<sup>29</sup> pri čemu su najčešći dopandi Y<sup>3+</sup> i Ce<sup>4+</sup>. (ref. 11)

Stabilizacija tetragonskog polimorfa cirkonijeva dioksida na sobnoj temperaturi može se postići i kod čiste  $ZrO_2$  faze (bez ugradnje dopanada), pri čemu su kao faktori stabilizacije navedene: anionske nečistoće<sup>39-45</sup> ( $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ), veličina kristalita<sup>50,51</sup>, vodena para<sup>46,47</sup>, defekti u kristalnoj rešetki<sup>48,49</sup> (kisikove vakancije) itd. Nesbilnost metastabilne faze  $t-ZrO_2$  koja se javlja kod termičke obrade čistog cirkonijevog dioksida na zraku rezultat je ugradnje kisika i smanjivanja broja kisikovih vakancija koje stabiliziraju visokotemperaturne polimorfe  $ZrO_2$ . Ukoliko se proces događa u vakuumu, metastabilna faza je očuvana.<sup>38</sup>



Slika 2.8. Mehanizam povećanja žilavosti kompozitne keramike pod utjecajem transformacije ugrađenih nanočestica  $t-ZrO_2$  u  $m-ZrO_2$ . Takva kompozitna keramika poznata je pod imenom keramički čelik.<sup>18</sup>

Gravie je u svome radu<sup>17</sup> 1975. godine opisao tzv. keramički čelik, novi kompozitni materijal koji se sastojao od matrice cirkonijeva dioksida u kubičnoj fazi, s ugrađenim kristalima tetragonske faze. Prilikom nastajanja pukotine u takvom materijalu dolazi do prijelaza iz tetragonske u monoklinsku fazu (slika 2.8.) što rezultira težim širenjem i, naposljetku, zaustavljanjem pukotine. Otkriće da dopiranje  $ZrO_2$  metastabilnim  $t-ZrO_2$  česticama može dovesti do povećanja žilavosti i čvrstoće materijala znatno je povećalo interes za istraživanje transformacijskih mehanizama  $t \rightarrow m$  u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava keramika.<sup>18,19</sup>

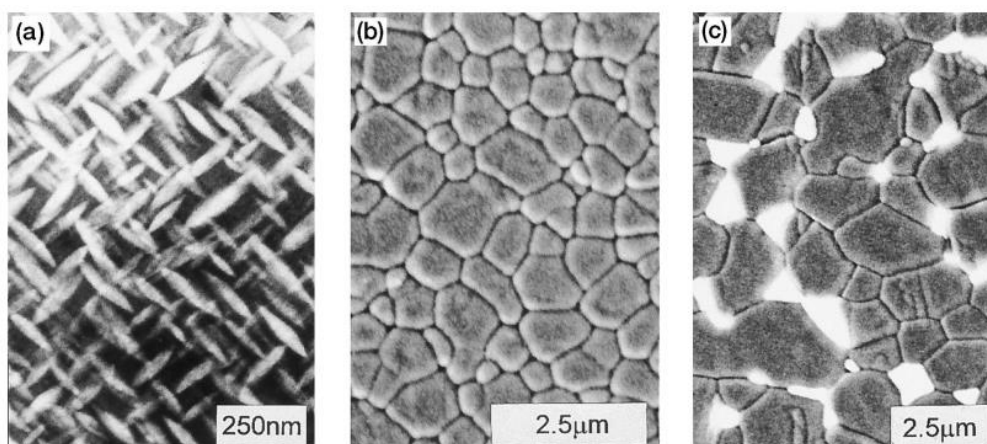
Hannink et al.<sup>11</sup> kažu kako su do 2000. godine cirkonijeve dopirane keramike dokazane kao najčešće i najžilavije (jednofazne) oksidne keramike dotad proizvedene. Cirkonijeve keramike koje se temelje na faznim transformacijama u svrhu povećanja žilavosti

materijala (TTZ, eng. *transformation toughened zirconia*)<sup>7</sup> postale su najistraživanije cirkonijeve keramike. Postoji više kategorizacija TTZ cirkonijevih keramika, a obzirom na komercijalnu upotrebu, najčešća je podjela na tri skupine:<sup>7,11</sup> djelomično stabilizirane cirkonijeve keramike (PSZ, eng. *partially stabilized zirconia*), tetragonski polikristali cirkonijeva dioksida (TPZ, eng. *tetragonal zirconia polycrystals*) i keramika s dispergiranim kristalima cirkonijeva dioksida (DZC, eng. *dispersed zirconia ceramics*).

PSZ keramike čini matrica stabilizirane kubične forme s raspršenim kristalima  $t\text{-ZrO}_2$ . Matrica je stabilizirana dodatkom ranije spomenutih oksida (CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i sl.) u količinama nižim od onih koji su potrebni za potpunu stabilizaciju  $c\text{-ZrO}_2$ . Nukleacija i rast precipitanta događa se pri nižim temperaturama (oko 1100 °C) uz proces koji se naziva starenje.<sup>23,24</sup>

TZP su jednofazne polikristalinične  $t\text{-ZrO}_2$  keramike. Najčešće su stabilizirane dodatkom cerija ili itrija, a sadrže do 98% metastabilne tetragonske faze.<sup>7</sup>

Najjednostavnija keramika koja sadrži cirkonijev dioksid sastoji se od dispergiranih čestica cirkonijeva dioksida u drugoj matrici (DZC), i najmanje je zastupljena od svih cirkonijevih keramika. Kao matrica se najčešće koristi aluminijev dioksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ili mulit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>).<sup>7</sup> Za razliku od prva dva tipa keramika, kod DZC keramika stabilnost  $t^*$  faze na sobnoj temperaturi ne ovisi primarno o količini dopiranih metalnih iona, već je kontrolirana veličinom i morfologijom čestica. U ZTA (eng. *zirconia toughened alumina*), primjerice, čestice se prilikom hlađenja na sobnu temperaturu transformiraju u monoklinsku fazu.<sup>23</sup> Tipični primjeri tri forme TTZ keramika prikazani su na slici 2.9. (a)–(c).



Slika 2.9. Mikrostrukture tri vrste TTZ keramika: (a) TEM mikrograf tetragonskih kristala u Mg-PSZ i SEM mikrograf (b) Y-TZP i (c) ZTA.<sup>11</sup>

### 2.4.3. Čvrste otopine sustava $ZrO_2-CaO$

Kao što je još Gravie<sup>14</sup> pokazao, visokotemperaturne forme cirkonijeva dioksida moguće je stabilizirati dopiranjem kalcijevim oksidom. U dosad publiciranim radovima za sintezu čvrstih otopina  $ZrO_2-CaO$  korištene su različite metode, pri čemu su najčešće: sol-gel metoda,<sup>25</sup> citratna tehnika,<sup>26</sup> uparavanje,<sup>27</sup> sutaloženje ili koprecipitacija (najčešće iz nitratskih soli),<sup>28</sup> pH kontrolirani nitrat-glicin proces sagorjevanja gela,<sup>29</sup> i acetatna tehnika<sup>37</sup>, pri čemu se te metode sinteze ne razlikuju od metoda sinteze čvrstih otopina cirkonijeva dioksida dopiranim ionima cerija<sup>32-34</sup>, magnezija<sup>35</sup> ili itrija.<sup>36</sup> Isto tako, pomoću neotopinske metode visokoenergetskog kugličnog mljevenja (HEBM, eng. *high energy ball-milling*) moguće je dobiti čvrste otopine  $ZrO_2-CaO$ .<sup>30,31</sup>

Kao reaktanti za sintezu koriste se kalcijeve i cirkonijeve soli, ili oksidi u slučaju metoda kugličnog mljevenja<sup>30,31</sup>. Nakon što se u sintetskom procesu kao produkt dobije praškasti, često amorfni prekursor, podvrgava se kalcinaciji pri temperaturama od 600 °C (ref. 29) ili 700 °C (ref. 27) do 1500 °C (ref. 26). Dobiveni kalcinirani produkti mogu se u svrhu sinteriranja podvrgnuti većim temperaturama od 1300 °C (ref. 25) ili 1500 °C (ref. 26) te visokom izostatičnom tlaku do oko 400 MPa.<sup>26</sup> Način sinteriranja keramika osobito je važan ukoliko se određuju i neka mehanička svojstva konačno dobivenih keramika poput Youngovog modula, gustoće ili mogućnosti kompresije materijala.<sup>25</sup>

Tetragonska faza u cirkonijevom dioksidu postoji u tri različite forme:  $t$ ,  $t'$  i  $t''$ , pri čemu sve odgovaraju prostornoj grupi  $P4_2/nmc$ . Stabilna forma tetragonske faze naziva se  $t$  forma.  $t'$  forma ima veću topljivost od  $t$  forme, ali je nestabilna u usporedbi s mješavinom  $t$  forme i kubične faze. U  $t''$  formi omjer  $c/a$  jednak je jedan, ali s kisikovim atomima pomaknutim duž  $c$  osi s njihovih pozicija na kojima se nalaze u kubičnoj fazi ( $8c$  u  $Fm\bar{3}m$  prostornoj grupi).<sup>29</sup> Yashima *et al.*<sup>37</sup> sintetizirali su pomoću citratne, acetatne i koprecipitacijske metode uzorke  $ZrO_2-CaO$  sustava i odredili granice formi  $t'/t''$  kod 8(±2) % množinskog udjela kalcija i formi  $t''/c$  kod 13(±1) % množinskog udjela kalcija. Fabregas *et al.*<sup>29</sup> metodom sagorijevanja gela dobili su slične rezultate: granice  $t'/t''$  od 9(±1) % i  $t''/c$  13(±1) % CaO. Abbas *et al.*<sup>26</sup> su pomoću citratne tehnike dobili potpuno stabiliziranu kubičnu rešetku uz udio CaO od 12 %, a Hernandez *et al.*<sup>30</sup> uz pomoć metode HEBM uz udio CaO od 16 %.

Gioena *et al.*<sup>25</sup> sintetizirali su čvrste otopine  $ZrO_2-CaO$  sol-gel metodom. Koristeći Sherrerovu jednadžbu odredili su veličinu kristalita iz najintenzivnijih difrakcijskih

maksimuma za čvrste otopine sa 6–8 % kalcija. Veličine kristalita kretale su se od 6,9 do 8,0 nm. Isto tako, pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa odredili su prosječne veličine dobivenih čestica koje su iznosile oko 100 nm.

Abbas *et al.*<sup>26</sup> citratnom tehnikom dobili su čvrste otopine  $ZrO_2$ –CaO s množinskim udjelima kalcija od 5 do 20 % i veličinom zrna od 500 do 850 nm. Kod cirkonijeva dioksida dopiranog kalcijem, ali i ostalim metalnim ionima koje su istraživali (Gd, Ce), primijetili su kako su veličine zrna veće za uzorke sa stabiliziranom kubičnom fazom, od onih sa stabiliziranom tetragonskom ili monoklinskom. Osim veličine kristalnih zrna, uspoređivali su i veličinu paramtera jedinične ćelije za potpunu kubičnu stabilizaciju. Dopiranje cirkonijeva dioksida kalcijem pokazalo je manji utjecaj na veličinu parametra jedinične ćelije u odnosu na dopiranje gadolinijem ili cerijem, što nije objašnjeno razlikama u veličini kationa (kristalni ionski radijus  $Zr^{4+}$  iznosi 84 pm,  $Ca^{2+}$  112 pm,  $Gd^{3+}$  105 pm, a  $Ce^{4+}$  97 pm), već brojem nastalih kisikovih vakancija, budući da supstitucijom cirkonija kalcijem nastaje najveći broj kisikovih vakancija. Iz navedenog se da zaključiti kako kisikova vakancija zauzima manji volumen od kisikova atoma, što onda kompenzira razliku u veličini iona kationa.

Ye i Troczynski<sup>31</sup> metodom kugličnog mljevenja iz polaznih oksida kalcija i cirkonija sintetizirali su kalcijev cirkonat,  $CaZrO_3$  za množinske omjere oksida 1:1. Osim kalcijevog cirkonata, u dvofaznom dijagramu navedenih oksida u području od 0 do 50% CaO i pri višim temperaturama javljaju se i spojevi  $CaZr_4O_9$  i  $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ .<sup>27</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i postupak sinteze

Prekursori sustava  $ZrO_2$ – $CaO$  sintetizirani su primjenom dva različita sintetska puta: koprecipitacijom (u metodi I) i kugličnim mljevenjem (u metodi II). U oba sintetska puta kao početne kemikalije korištene su cirkonijeve i kalcijeve soli. U koprecipitaciji  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  (Aldrich, 99%) i  $CaCO_3$  (Kemika, p.a.), a u metodi kugličnog mljevenja  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  (Aldrich, 99%) i  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$  (Kemika, p.a.).

#### 3.1.1. Metoda I

Sol  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  otopljena je u redestiliranoj vodi čime je dobivena nitratna otopina koncentracije  $0,293 \text{ mol/dm}^3$ , dok je  $CaCO_3$  otopljena dodatkom odgovarajuće količine koncentrirane otopine  $HNO_3$  (Merck, 65 % vodena otopina, p.a.) i redestilirane vode čime je dobivena u nitratna otopina koncentracije  $0,134 \text{ mol/dm}^3$ . Dobivene otopine soli korištene su za pripremu amorfnih hidroksidnih prekursora sustava  $ZrO_2$ – $CaO$  s različitim omjerima Zr i Ca iona miješanjem otopina u odgovarajućim množinskim omjerima, pri čemu je cilj bio pokriti cijelo koncentracijsko područje u konačnim čvrstim otopinama. Korišteni volumeni polaznih soli prikazani su u tablici 3.1. U tablici su uzorci označeni oznakama  $ZrCaX$ , pri čemu X označava množinski udio kalcija u polaznoj otopini dobivenoj miješanjem otopina cirkonijeve i kalcijeve soli. Prekursori su taloženi dodatkom 50 mL redestilirane vode i određene količine tetraetilamonijeva hidroksida (TEAH) (Sigma, 35% vodena otopina) do pH ~ 12,5 i uz miješanje rotacijskom mješalicom.

Dobiveni precipitat ispran je tri puta uz pomoć centrifuge pri brzini od 10 000 rpm. Za ispiranje je korištena redestilirana voda u koju je dodano par kapi TEAH do pH ~ 12,5. Nakon ispiranja, precipitat je sušen 24 sata na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  i nakon tog usitnjen u porculanskom tarioniku. Pripremljeno je oko 1 g svakog uzorka.

Dobiveni prekursori žareni su 2 h pri temperaturama od 400, 600, 800 i  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  u peći za žarenje *Estherm* (slika 3.1.) i analizirani na sobnoj temperaturi korištenjem metode difrakcije na prahu (PXRD), Ramanove spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije (FE-SEM). Amorfnih prekursori analizirani su metodom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Shema metode I prikazana je na slici 3.2.

Osim iz polaznih nitratah soli, čvrste otopine sustava  $ZrO_2$ –CaO su sintetizirane iz otopine  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  i nitratne otopine kalcija uz dodatak amonijaka do pH ~ 9 prema metodi koju su koristili Fabregas *et al.*<sup>37</sup> Međutim, rezultati EDS analize su pokazali da primjenom ove sintetske metode dolazi do ugradnje kloridnih iona unutar  $ZrO_2$  rešetke zbog čega se odustalo od njene primjene.

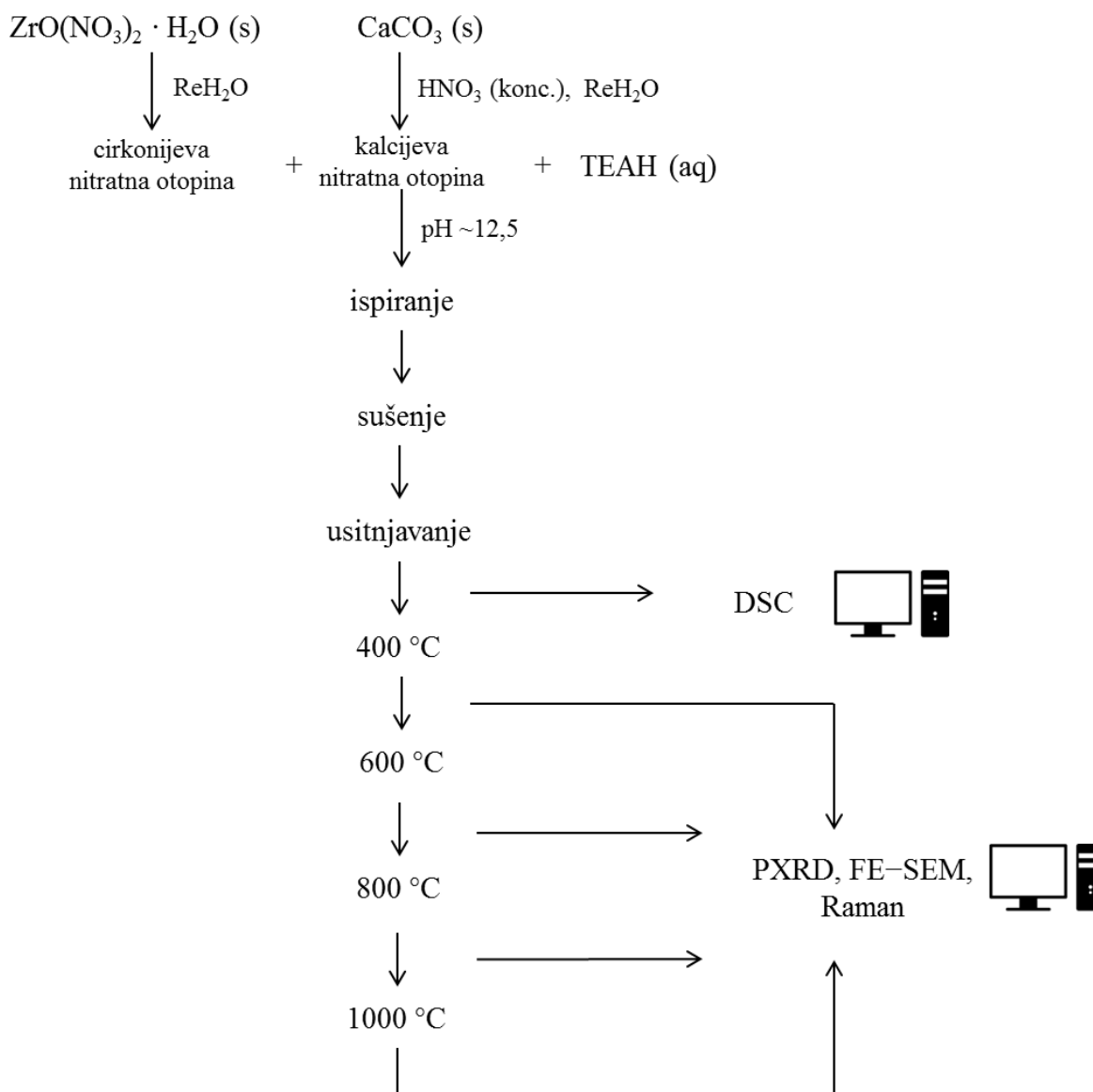
Tablica 3.1. Korišteni volumeni polazne cirkonijske ( $c = 0,134 \text{ mol/dm}^3$ ) i kalcijeve ( $c = 0,293 \text{ mol/dm}^3$ ) nitratne soli za sintezu amorfnih prekursora koprecipitacijskom metodom.

Uzorak	V (cirkonijska nitratna sol) / mL	V (kalcijeva nitratna sol) / mL
ZrCa0	30,0	0
ZrCa1	30,0	0,7
ZrCa3	30,0	2,0
ZrCa5	30,0	3,5
ZrCa10	30,0	7,3
ZrCa20	20,0	11,0
ZrCa30	21,0	20,0
ZrCa40	20,6	30,0
ZrCa50	15,0	33,0
ZrCa60	10,0	32,8
ZrCa70	7,8	40,0
ZrCa80	4,6	40,0
ZrCa90	2,5	50,0
ZrCa95	1,4	60,0
ZrCa99	0,4	60,0
ZrCa100	0	60,0



Slika 3.1. Peć za žarenje *Estherm* model *Dermitem*.



Slika 3.2. Shema metode I za sintezu i katarizaciju čvrstih otopina  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .

### 3.1.2. Metoda II

U metodi II uzorci su sintetizirani pomoću metode kugličnog mljevenja iz termički obrađenih soli  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Soli su vagane vodeći računa o množinskim omjerima kalcija i cirkonija te žarene 2 h na 400 °C. Odvage korištenih soli prikazane su u tablici 3.2. Uzorci pripremljeni metodom II označeni su masenim omjerom polazne cirkonijske i kalcijeve soli koji je odvojen crticom i oznakom „BM“ koja označava „ball-milling“. Uzorak koji ne sadrži kalcijevu sol nazvan je  $\text{ZrCa0BM}$ .

Nakon žarenja i hlađenja, ostatak od žarenja prebačen je u kuglični mlin s ahatnom posudicom (80 mL) i ahatnim kuglicama ( $d = 10 \text{ mm}$ ) koji su prikazani na slici 3.4.

Upotrebom *Fritsch* planetarnog kugličnog mlin *Pulverisette 6* (slika 3.3.) provedene su serije mljevenja: 10 minuta uz 200 okretaja u minuti, 10 minuta uz 250 okretaja u minuti, 20 min uz 300 okretaja u minuti, 20 min uz okretaja u 350 minuti i 40 min uz 400 okretaja u minuti. Omjer mase kuglica prema masi uzorka je bio ~ 10:1.

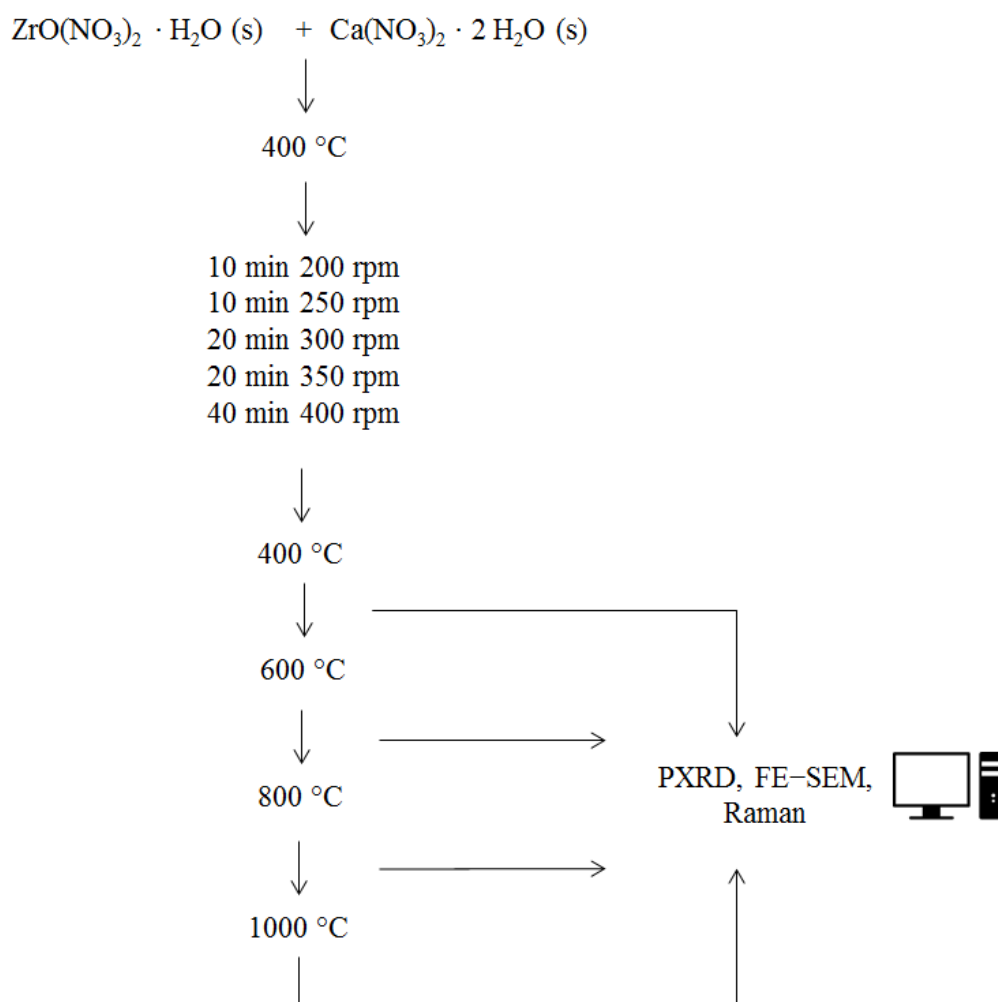
Tablica 3.2. Upotrijebljene mase polaznih soli  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  za sintezu uzoraka metodom kugličnog mljevenja.

Uzorak	$m(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) / \text{g}$
ZrCa0BM	3,70	0
ZrCa60-1BM	3,66	0,06
ZrCa30-1BM	3,00	0,10
ZrCa15-1BM	3,00	0,20
ZrCa8-1BM	2,66	0,33
ZrCa4-1BM	2,50	0,63
ZrCa2-1BM	1,99	1,02
ZrCa1-2BM	1,37	2,70

Nakon mljevenja dobiveni uzorci su, kao i kod metode I, žareni 2 h pri temperaturama od 400, 600, 800 i 1000 °C i analizirani na sobnoj temperaturi korištenjem metode rendgenske difrakcije na prahu (PXRD), Ramanove spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije (FE-SEM). Shema metode II prikazana je na slici 3.5.



Slika 3.3. *Fritsch* planetarni kuglični mlin *Pulverisette 6*.

Slika 3.4. Ahatna posudica i kuglice za kuglični mlin *Fritsch*.Slika 3.5. Shema metode II za sintezu i katakterizaciju čvrstih otopina  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .

### 3.2. Instrumentalna karakterizacija

PXRD mjerenja provedena su pomoću *ItalStructures* difraktometra APD 2000 (slika 3.7.) i monokromatskog  $\text{CuK}\alpha$  zračenja (grafitni monokromator). Difrakcijske slike skupljane su u koracima od  $0.04^\circ$  ( $2\theta$ ), unutar  $2\theta$  područja od  $20^\circ$  do  $80^\circ$ . Intenzitet rendgenskih zraka, raspršenih u smjeru  $2\theta$  svake pojedine eksperimentalne točke dobiven je nakon 10 sekundi prikupljanja. Korišten je "zero background" nosač.

Rietveldovo utočnjavanje (program *MAUD*) korišteno je za kvantitativnu faznu analizu dobivenih produkata i precizno određivanje parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $\text{ZrO}_2$  tipa. Silicij (*Koch – Light Lab Ltd.*) korišten je kao unutarnji standard (prostorna grupa  $Fd\bar{3}m$ ;  $a = 0,543088$  nm; JCPDS – ICDD PDF card No. 27 – 1402). Usklađivanje difrakcijskih slika provedeno je pomoću pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog modela osnovne crte. Iterativni postupak usklađivanja proveden je do konačne konvergencije. Odstupanje izračunatih difrakcijskih slika od eksperimentalnih podataka, izraženo preko faktora odstupanja  $R_{wp}$ , je u svim slučajevima bilo ispod 10 %.



Slika 3.7. *ItalStructures* difraktometar APD 2000 za difrakciju na prahu.

FE – SEM / EDS analiza provedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa *Jeol JSM 7000F* (slika 3.8.) spregnutog sa sustavom za EDS analizu INCA–350 EDS Microanalysis System (*Oxford Instruments*). Praškasti uzorci za snimanje lijepljeni su na posebnu dvostrano ljepljivu traku na aluminijskom nosaču, koja se u rezultatima EDS analize očituje samo kao signal ugljika. U EDS analizi korišten je akcelerirajući napon od 15 kV i struja od 10 nA. Rezultati elementne analize temeljeni su na najmanje dva neovisna EDS mjerenja provedena pri niskom povećanju. Osim elementne analize, SEM analiza korištena je za određivanje veličine kristalnih zrnaca.



Slika 3.8. *Jeol JSM 7000F* pretražni elektronski mikroskop.

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću *Horiba Jobin Yvon T64000* Ramanovog spektrometra (slika 3.9.) na sobnoj temperaturi s *INNOVA 400* argon laserom u području valnih duljina 100–700  $\text{cm}^{-1}$ . Ramanovi spektri snimani su kako bi se specifično odredile prisutne faze polimorfa  $\text{ZrO}_2$ , budući da za male kristale zbog znatnog proširenja difrakcijskih linija ponekad nije moguće sa sigurnošću razlučiti tetragonsku i kubičnu fazu  $\text{ZrO}_2$ .

U tablici 3.3. dan je pregled valnih brojeva koji odgovaraju pojedinim vibracijskim modovima različitih formi  $\text{ZrO}_2$ .<sup>8,12</sup> Iz teorije grupa slijedi da  $t\text{-ZrO}_2$  ima šest aktivnih

vibracijskih modova ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ).<sup>38</sup> Monokliniski  $ZrO_2$  zbog niže simetrije rešetke posjeduje čak 18 karakterističnih vrpca u Ramanovom spektru, od kojih je najčešće vidljivo njih 15 navedenih u tablici 3.3. (ref. 62) Kubični  $ZrO_2$  u Ramanovom spektru identificira se po široj vrpca s maksimumom na  $\sim 607\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce u Ramanovim spektrima koje opisuju vibracije kalcijeva cirkonata dane su u tablici 3.4. (ref. 63, 64) Prema tablici 3.3. i tablici 3.4. analizirani su dobiveni Ramanovi spektri.

Tablica 3.3. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetki polimorfa  $ZrO_2$ .<sup>8</sup>

Valni broj Raman aktivnih vibracija / $\text{cm}^{-1}$		
<i>m</i> - $ZrO_2$	<i>t</i> - $ZrO_2$	<i>c</i> - $ZrO_2$
105 m		
	148 s	
179 s		
191 s		
223 w		
	264 s	
307 w		
	317 m	
333 m		
348 m		
383 m		
	465 s	
476 s		
501 w		
536 w		
558 w		
	601 sh	
		607 m, b
615 w		
637 m		
	643 s	
750 w, b		

Opis: s = jaka vrpca, m = srednja vrpca, w = slaba vrpca, sh = koljeno, b = široka vrpca

Tablica 3.4. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetke  $\text{CaZrO}_3$  (ref. 63,64),  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  (ref. 66).

Valni broj Raman aktivnih vibracija / $\text{cm}^{-1}$		
$\text{CaZrO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca(OH)}_2$
145 w		
	155 w	
190 w		
212 m		
227 s		
234 w		
		252 w
262,5 s		
	282 m	
285 m		
305 w, sh		
		356 m
358 m		
439 s		
469 w		
547 s, b		
		680 w, b
	713 w	

Opis: s = jaka vrpca, m = srednja vrpca, w = slaba vrpca, sh = koljeno, b = široka vrpca

Razlikovna pretražna kalorimetrija provedena je na amorfnim uzorcima  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  korištenjem razlikovnog pretražnog kalorimetra *Perkin-Elmer DSC*, model 7 (slika 3.10.). Uzorci su zagrijavani do temperature od  $600\text{ }^\circ\text{C}$  u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od  $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ . Za snimanje su korišteni aluminijski lončići. Početna masa uzoraka je prilagođena na  $10 \pm 0,5\text{ mg}$ .



3.9. *Horiba T64000 Ramanov spektrometar.*



Slika 3.10. *Perkin–Elemer DSC model 7.*



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Fazna analiza i granice topljivosti

#### 4.1.1. Fazna analiza produkata dobivenih metodom I

Tablica 4.1. daje pregled sintetiziranih uzoraka ZrCaX s rezultatima EDS i PXRD analize. Prikazani množinski udjeli kalcijevog oksida u uzorcima određeni su EDS analizom osušenih nekalciniranih uzoraka. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja korišteni su za kvantitativnu faznu analizu te procjenu uprosječne veličine kristalita  $t$ - i  $c$ -ZrO<sub>2</sub> tipa čvrstih otopina. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzoraka dobivenih metodom I prikazani su u dodatku na slikama D1–D38. Na slikama D39–D45 dani su dijelovi PXRD difraktograma s karakterističnim amorfnim brijegom.

Rezultati PXRD analize pokazuju kako su osušeni amorfnii prekursori s udjelom kalcija do 33 % (uzorci ZrCa0 do ZrCa40) amorfnii. Faza označena sa *CH*, strukturno slična portlanditu (Ca(OH)<sub>2</sub>), prostorne grupe  $P\bar{3}m1$  pojavljuje se u uzorku ZrCa50 i povećava se s povećanjem udjela kalcija. Viša temperatura uzrokuje kristalizaciju amorfnii prekursora u ZrO<sub>2</sub>-tip otopine i prijelaz faze *CH* u fazu *CZ*, strukturno sličnu kalcijevom cirkonatu (CaZrO<sub>3</sub>, prostorne grupe *Pcmn*).

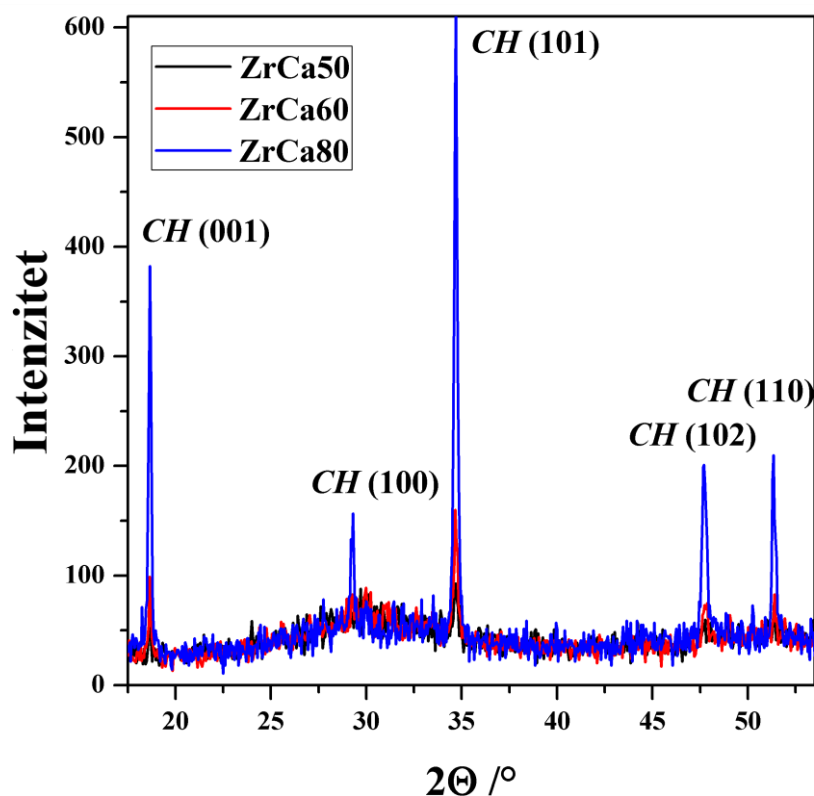
U svim uzorcima, u koncentracijskom području gdje prevladava cirkonij, dobiveni produkti nakon kristalizacije amorfnii prekursora su faze strukturno slične visokotemperaturnim  $t$ -ZrO<sub>2</sub> i  $c$ -ZrO<sub>2</sub> ( $Z_t$  i  $Z_c$ ), pri čemu se  $Z_t$  faza javlja u uzorcima s 2 do 7 % kalcija (uzorci ZrCa1 do ZrCa5), a  $Z_c$  faza u uzorcima s 14 do 57 % kalcija (uzorci ZrCa10 do ZrCa70). U slučaju čistog ZrO<sub>2</sub> (uzorak ZrCa0) žarenje do 1000 °C uzrokuje nagli prijelaz metastabilnog  $t$ -ZrO<sub>2</sub> u termodinamički stabilni  $m$ -ZrO<sub>2</sub>. Za uzorak s 2 % kalcija vidljivo je kako mali postotak kalcija stabilizira  $Z_t$  fazu koja je stabilna do 800 °C, no nema utjecaja na stabilizaciju pri 1000 °C gdje se javlja faza strukturno slična  $m$ -ZrO<sub>2</sub> ( $Z_m$ ). Fazno čisti uzorci sa stabiliziranom  $Z_t$  fazom pri temperaturama od 1000 °C dobiveni su za uzorke s 5 i 7 % kalcija, dok veći udio kalcij destabilizira  $Z_t$  fazu. Uzorak s 14 % kalcija pokazuje čistu  $Z_c$  fazu i do temperatura od 1000 °C, što je u skladu s prije određenom granicom prijelaza tetragonske u kubičnu formu za čvrste otopine sustava ZrO<sub>2</sub>-CaO dobivene otopinskom sintezom.<sup>26,29,37</sup>

Tablica 4.1. Rezultati PXRD i EDS analize produkata dobivenih metodom I. Atomski omjeri Ca/(Ca+Zr) određeni su iz rezultata EDS analize osušenih amorfnih prekursora. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja PXRD difraktograma produkata nakon žarenja korišteni su za kvantitativnu faznu analizu i analizu veličine čestica  $t^-$  i  $c^-$  ZrO<sub>2</sub> tipa čvrstih otopina.

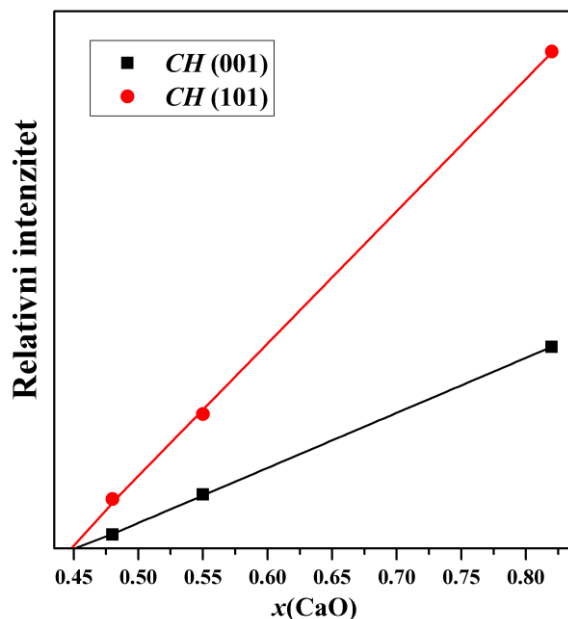
Uzorak	$\frac{Ca}{Ca+Zr} \times 100$ (%)	$t / ^\circ C$	Rietveldovo utočnjavanje	
			Fazni sastav (volumni udio)	$D_v$ / nm
ZrCa0	0	-	Amorfno	-
		400	$t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,95) + $m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,05)	10
		600	$t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,91) + $m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,09)	15
		800	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,88) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,12)	14
		1000	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,96) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,04)	-
ZrCa1	2	-	Amorfno	-
		400	Z <sub>t</sub> + Amorfno	12
		600	Z <sub>t</sub>	17
		800	Z <sub>t</sub>	26
		1000	Z <sub>m</sub> (0,78) + Z <sub>t</sub> (0,22)	>50
ZrCa3	5	400	Z <sub>t</sub> + Amorfno	-
		600	Z <sub>t</sub>	-
		800	Z <sub>t</sub>	23
		1000	Z <sub>t</sub>	>50
ZrCa5	7	400	Amorfno	-
		600	Z <sub>t</sub> + Amorfno	19
		800	Z <sub>t</sub>	22
		1000	Z <sub>t</sub>	>50
ZrCa10	14	400	Amorfno	-
		600	Z <sub>c</sub> + Amorfno	10
		800	Z <sub>c</sub>	22
		1000	Z <sub>c</sub>	>50
ZrCa20	26	400	Amorfno	-
		600	Z <sub>c</sub> + Amorfno	-
		800	Z <sub>c</sub>	9
		1000	Z <sub>c</sub> (0,85) + CZ (0,15)	40
ZrCa30	28	400	Amorfno	-
		600	Z <sub>c</sub> + Amorfno	4
		800	Z <sub>c</sub>	10
		1000	Z <sub>c</sub> (0,73) + CZ (0,27)	47
ZrCa40	33	-	Amorfno	-
		400	Amorfno	-
		600	Z <sub>c</sub> + Amorfno	3
		800	Z <sub>c</sub> (0,98) + CZ (0,02)	11
		1000	Z <sub>c</sub> (0,60) + CZ (0,40)	38
ZrCa50	47	-	Amorfno + CH	-
		400	Amorfno	-
		600	Amorfno	-
		800	CZ (0,63) + Z <sub>c</sub> (0,37)	7
		1000	CZ (0,83) + Z <sub>c</sub> (0,17)	29
ZrCa60	55	-	Amorfno + CH	-
		400	Amorfno	-
		600	Amorfno	-
		800	CZ (0,65) + CH (0,20) + Z <sub>c</sub> (0,15)	7
		1000	CZ (0,74) + CH (0,20) + Z <sub>c</sub> (0,06)	25
ZrCa70	57	-	Amorfno + CH	-
		600	Amorfno	-
		800	CZ (0,59) + CH (0,24) + Z <sub>c</sub> (0,17)	7
		1000	CZ (0,64) + CH (0,31) + Z <sub>c</sub> (0,05)	25
ZrCa80	82	-	CH + Amorfno	-
		800	CH (0,70) + CZ (0,30)	-
		1000	CZ (0,48) + C (0,34) + CH (0,18)	-
ZrCa90	85	-	CH + Amorfno	-
ZrCa95	87	-	C (0,47) + CZ (0,40) + CH (0,13)	-
		-	CH + Amorfno	-
ZrCa99	98	1000	C (0,71) + CZ (0,29) + CH	-
ZrCa100	100	1000	C (0,70) + CH (0,25) + CZ (0,05)	-
ZrCa100	100	1000	C (0,76) + CH (0,24)	-

Opis: Z<sub>m</sub> = faza strukturno slična  $m$ -ZrO<sub>2</sub>; Z<sub>t</sub> = faza strukturno slična  $t$ -ZrO<sub>2</sub>; Z<sub>c</sub> = faza strukturno slična  $c$ -ZrO<sub>2</sub>; CZ = faza strukturno slična kalcijevom cirkonatu (CaZrO<sub>3</sub>); CH = faza strukturno slična portlanditu (Ca(OH)<sub>2</sub>); C = faza strukturno slična kalcijevom oksidu (CaO).  $D_v$  = uprosječene veličine kristalita  $t^-$  i  $c^-$ -ZrO<sub>2</sub> tipa čvrstih otopina.

Prijašnja istraživanja sustava  $ZrO_2-MO_x$  (ref. 52–56) pokazala su kako se maksimalna topljivost metalnih dopanda u rešetki  $ZrO_2$  javlja u metastabilnoj čvrstoj otopini dobivenoj odmah nakon kristalizacije amornih prekursora. Amorfni prekursori imaju sposobnost povećanog ugrađivanja  $M^{x+}$  dopanada. Vodena otopina kalcijevih soli kristalizira u obliku kalcijevog hidroksida, portlandita, što omogućuje određivanje maksimalne topljivosti  $Ca^{2+}$  dopanada u amorfnom kserogelu. Slika 4.1. prikazuje karakteristični dio PXRD difraktograma osušenih prekursora uzoraka ZrCa50, ZrCa60 i ZrCa80. Difrakcijske slike tih uzoraka pokazuju široki maksimum raspršenja tipičan za prisustvo amorfne faze i nekoliko difrakcijskih linija karakterističnih za portlandit (*CH* faza). Intenziteti difrakcijskih linija portlandita koji se povećavaju s porastom udjela kalcija korišteni su za određivanje granica topljivosti  $Ca^{2+}$  iona u amorfnom kserogelu. Topljivost  $Ca^{2+}$  iona određena je ekstrapolacijom linearne regresijske krivulje na nulti intenzitet za difrakcijske linije faze *CH* (001) i (101) (slika 4.2.). Procjenjena topljivost ista je u slučaju obje difrakcijske linije i iznosi ~ 45 %.



Slika 4.1. Karakteristični dio PXRD difraktograma osušenih uzoraka ZrCa50, ZrCa60 i ZrCa80.



Slika 4.2. Određivanje granice topljivosti  $\text{Ca}^{2+}$  u amorfnom kserogelu iz ovisnosti intenziteta difrakcijskih linija faze  $CH$  (001) i (101) o sadržaju kalcija u uzorcima  $\text{ZrCaX}$ .

Faza strukturno slična kalcijevom cirkonatu ( $CZ$ ) prvi put se javlja kod uzorka s 26 % kalcija pri 1000 °C (tablica 4.1.). Rezultati kvantitativne fazne analize, dobiveni iz Rietveldovog utočnjavanja, pokazuju da se maksimalna topljivost  $\text{Ca}^{2+}$  iona u kristalizacijskim produktima kalciniranim na 1000 °C smanjuje na ~ 24 % (poglavlje 4.2.1. slika 4.5.). Kod uzoraka kalciniranih na 800 °C  $CZ$  faza se prvi put javlja kod uzorka s 36 % kalcija. Udio faze  $CZ$  se značajno povećava povećanjem udjela kalcija i povećanjem temperature kristalizacije (tablica 4.1.). Faza strukturno slična kalcijevom oksidu ( $C$ , prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$ ) prvi put se javlja kod uzorka s 82 % kalcija.

#### 4.1.2. Fazna analiza produkata dobivenih metodom II

Tablica 4.2. analogna je tablici 4.1. Daje pregled sintetiziranih uzoraka  $\text{ZrCaBM}$  s rezultatima EDS i PXRD analize. Prikazani množinski udjeli kalcijevog oksida određeni su EDS analizom nežarenih uzoraka. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja korišteni su za kvantitativnu faznu analizu te procjenu uprosječene veličine kristalita  $t$ - i  $c$ - $\text{ZrO}_2$  tipa čvrstih otopina. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzoraka dobivenih metodom II prikazani su u dodatku na slikama D46–D67.

Tablica 4.2. Rezultati PXRD i EDS analize produkata dobivenih metodom II. Atomski omjeri Ca/(Ca+Zr) određeni su iz rezultata EDS analize nežarenih prekursora. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja PXRD difraktograma produkata nakon žarenja korišteni su za kvantitativnu faznu analizu i analizu veličine čestica  $t$ - i  $c$ -ZrO<sub>2</sub> tipa čvrstih otopina.

Uzorak	$\frac{Ca}{Ca+Zr} \times 100$ (%)	$t / ^\circ\text{C}$	Rietveldovo utočnjavanje	
			Fazni sastav (volumni udio)	$D_v / \text{nm}$
ZrCa0BM	0	-	Amorfno	-
		400	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,94) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,06)	-
		600	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,90) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,10)	7
		800	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,91) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,09)	-
ZrCa60-1BM	2	1000	$m$ -ZrO <sub>2</sub> (0,92) + $t$ -ZrO <sub>2</sub> (0,08)	28
		-	Amorfno	-
		400	$Z_m$ (0,82) + $Z_t$ (0,12)	6
		600	$Z_m$ (0,64) + $Z_t$ (0,36)	8
ZrCa30-1BM	4	800	$Z_m$ (0,65) + $Z_t$ (0,35)	10
		1000	$Z_t$ (0,59) + $Z_m$ (0,41)	38
		600	$Z_t$ (0,52) + $Z_m$ (0,48)	8
		800	$Z_t$ (0,68) + $Z_m$ (0,32)	14
ZrCa15-1BM	8	1000	$Z_t$ (0,66) + $Z_m$ (0,34)	>50
		600	$Z_t$ (0,59) + $Z_m$ (0,41)	6
		800	$Z_t$ (0,86) + $Z_m$ (0,14)	10
		1000	$Z_t$	28
ZrCa8-1BM	12	600	$Z_t$ (0,83) + $Z_m$ (0,17)	11
		800	$Z_t$	16
		1000	$Z_t$	37
ZrCa4-1BM	28	600	$Z_c$	9
		800	$Z_c$ (0,84) + CZ (0,16)	13
		1000	$Z_c$ (0,73) + CZ (0,27)	26
ZrCa2-1BM	41	600	$Z_c$ (0,65) + V (0,33) + CH (0,02)	8
		800	CZ (0,62) + $Z_c$ (0,38)	15
		1000	CZ (0,68) + $Z_c$ (0,32)	49
ZrCa1-2BM	71	600	CH (0,57) + $Z_c$ (0,21) + V (0,19) + CZ (0,03)	8
		800	CZ (0,49) + CH (0,47) + $Z_c$ (0,04)	-
		1000	CZ (0,58) + C (0,28) + CH (0,13)	-

Opis:  $Z_m$  = faza strukturno slična  $m$ -ZrO<sub>2</sub>;  $Z_t$  faza strukturno slična  $t$ -ZrO<sub>2</sub>;  $Z_c$  = faza strukturno slična  $c$ -ZrO<sub>2</sub>; CZ = faza strukturno slična kalcijevom cirkonatu (CaZrO<sub>3</sub>); CH = faza strukturno slična portlanditu (Ca(OH)<sub>2</sub>); C = faza strukturno slična kalcijevom oksidu (CaO), V = faza strukturno slična vateritu (CaCO<sub>3</sub>).  $D_v$  = uprosječene veličine kristalita  $t$ - i  $c$ -ZrO<sub>2</sub> tipa čvrstih otopina.

Rezultati PXRD analize pokazuju amorfnu fazu za sve nežarene uzorke pripremljene metodom II. Uzorak ZrCa0 pripremljen kugličnim mljevenjem žarenog cirkonijevog nitrata posjeduje dominantnu  $m$ -ZrO<sub>2</sub> fazu (oko 90 %). Žarenje uzorka na višim temperaturama ne mijenja značajno udio  $t$ -ZrO<sub>2</sub> faze.

Kod uzoraka s 2, 4 i 8 % kalcija (uzorci ZrCa60-1BM, ZrCa30-1BM i ZrCa15-1BM) udio  $Z_t$  faze u odnosu na  $Z_m$  fazu raste s porastom udjela kalcija. Osim s udjelom kalcija u uzorcima, udio  $Z_t$  faze povećava se s temperaturom žarenja.  $Z_m$  faza, prisutna pri žarenju na nižim temperaturama, u potpunosti je nestala u produktima žarenja na 1000 °C uzoraka ZrCa15-1BM i ZrCa8-1BM. Veći udio kalcija u uzorku ZrCa4-1BM dovodi do stabilizacije  $Z_c$  faze strukturno slične  $c$ -ZrO<sub>2</sub>. Osim  $Z_c$  faze, u uzorku ZrCa4-1BM javlja se i faza strukturno slična kalcijevom cirkonatu budući da je je prijeđena granica maksimalne topljivosti kalcija u cirkonijevom dioksidu.

U uzorku s 41 % kalcija (uzorak ZrCa2-1BM) prisutna je faza *V* strukturno slična vateritu ( $\text{CaCO}_3$ ), prostorne grupe  $P6_3/mmc$ , i oko 2 % *CH* faze. Obje faze žarenjem se transformiraju u *CZ* fazu. Kod uzorka sa 71% kalcija (uzorak ZrCa1-2BM) žarenjem uzorka na višim temperaturama događa se ista fazna transformacija, pri čemu na temperaturi od 1000 °C nastaje i faza strukturno slična kalcijevom oksidu.

Dok je kod uzoraka pripremljenih metodom II fazno čista  $Z_t$  faza dobivena kod uzorka s 8 % kalcija žarenog na 1000 °C, kod uzoraka pripremljenih metodom I isto je dobiveno već kod uzorka s 2 % kalcija žarenog na 600 i 800 °C, a za uzorak s 4 % kalcija i kod temperature žarenja od 1000 °C. Razlog manjem udjelu  $Z_t$  faze u produktima metode II može se pripisati slabijem ugrađivanju kalcijevih iona unutar rešetke cirkonijeva dioksida. Porast udjela metastabilne  $Z_t$  faze s porastom temperature žarenja u uzorcima ZrCa60–1BM, ZrCa30–1BM i ZrCa15–1BM ukazuje da tijekom žarenja dolazi do povećane ugradnje kalcijevih iona unutar  $\text{ZrO}_2$  rešetke čime se i povećava stabilnost visokotemperaturnih polimorfa.

## 4.2. Parametri jedinične ćelije

Parametri jedinične ćelije čvrstih otopina  $\text{ZrO}_2$  tipa određeni su iz rezultata Rietveldovog utočnjavanja PXRD difraktograma. Tijekom utočnjavanja pretpostavljena je tetragonska simetrija  $\text{ZrO}_2$  rešetke bez obzira na količinu ugrađenih  $\text{Ca}^{2+}$  iona.

### 4.2.1. Parametri jedinične ćelije produkata dobivenih metodom I

Utočnjene vrijedosti parametara jedinične ćelije  $\text{ZrO}_2$  tipa čvrstih otopina sintetiziranih metodom I prikazane su u tablici 4.3. Rezultati pokazuju kako se povećanjem udjela kalcija u uzorcima vrijednost parametra *a* povećava, a vrijednost parametra *c* smanjuje linearno od uzorka s 0 % kalcija do uzorka s 14 % kalcija. Kod uzorka s 14 % kalcija vrijednost parametra *c* postaje jednaka vrijednosti parametra  $a \times \sqrt{2}$ , što označava prijelaz iz tetragonske u kubičnu rešetku  $\text{ZrO}_2$  (slika 4.4.). Daljnjim povećanjem udjela kalcija u uzorku povećava se i vrijednost parametra kubične rešetke, budući da rešetka raste s količinom ugrađenog kalcija.

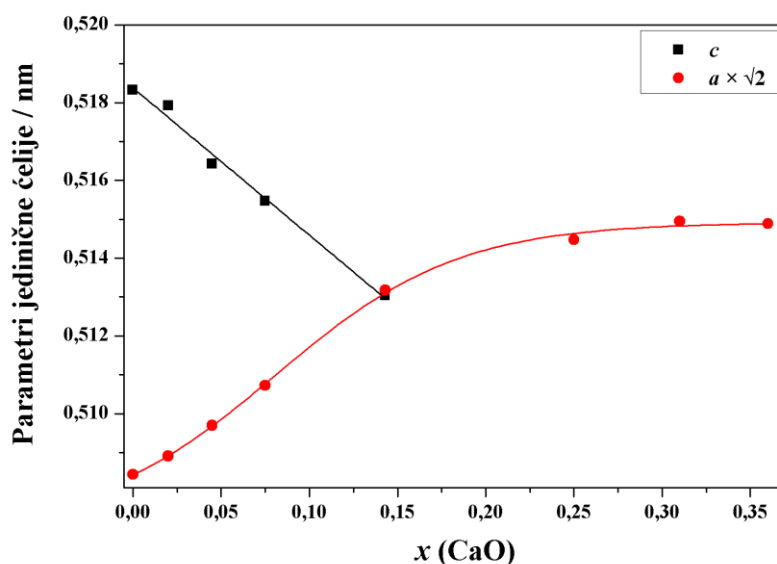
U tablici 4.3. prikazane su i vrijednosti volumena jedinične ćelije za  $\text{ZrO}_2$  tip čvrste otopine. Volumen jedinične ćelije raste povećanjem udjela kalcija kod tetragonske i kod kubične rešetke. Vrijednost volumena kubične rešetke raste u uzorcima sve do uzorka s 30 % kalcija, što ukazuje na dosezanje granice topljivosti kalcija u kubičnoj rešetci  $\text{ZrO}_2$ . Iz grafa ovisnosti volumena jedinične ćelije o udjelu kalcija (slika 4.4.) maksimalna topljivost kalcija

u rešetci cirkonijeva dioksida procijenjena je na ~24 % kod uzoraka žarenih na 1000 °C što je u slaganju s rezultatima Rietveldove fazne analize gdje se kod uzorka s 26 % javlja faza CZ.

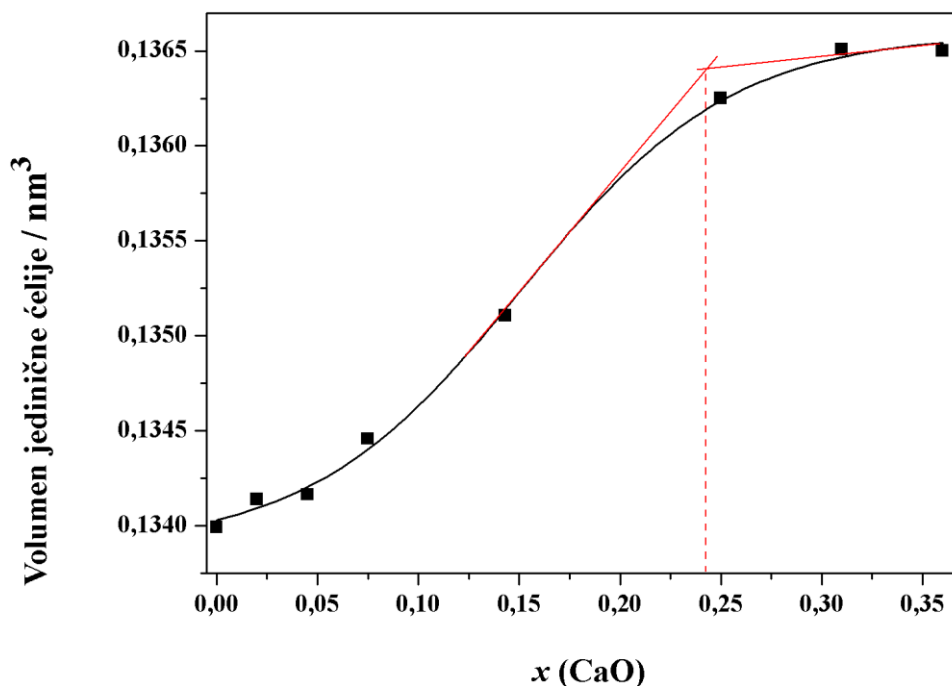
Tablica 4.3. Vrijednosti parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa za produkte dobivene metodom I.

Sample	$\frac{Ca}{Ca+Zr} \times 100$ (%)	$t/^\circ C$	$a / nm$	$c / nm$	$V / \text{Å}^3$
ZrCa0	0	600	0,3595(1) *0,5084(2)	0,5183(1)	0,0670
ZrCa1	2	800	0,3598(1) *0,5089(2)	0,5179(1)	0,0671
ZrCa3	5	800	0,3604(1) *0,5097(2)	0,5164(1)	0,0671
ZrCa5	7	1000	0,3611(1) *0,5107(2)	0,5155(1)	0,0672
ZrCa10	14	1000	0,3629(1) *0,5132(2)	0,5133(1)	0,0676
ZrCa20	26	1000	0,3638(1) *0,5145(2)	0,5145(1)	0,0681
ZrCa30	28	800	0,3641(1) *0,5149(2)	0,5149(1)	0,0683
ZrCa40	33	800	0,3641(1) *0,5149(2)	0,5149(1)	0,0683

\* $a \times \sqrt{2}$



Slika 4.3. Ovisnost parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa o udjelu kalcijeva oksida (u produktima dobivenim metodom I).



Slika 4.4. Ovisnost volumena jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa o udjelu kalcijeva oksida (u produktima dobivenim metodom I).

#### 4.2.2. Parametri jedinične ćelije produkata dobivenih metodom II

Utočnjene vrijednosti parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa u uzorcima dobivenim metodom II prikazane su u tablici 4.4. Kao i kod metode I, povećanjem udjela kalcija u uzorku povećava se vrijednost parametra  $c$  i smanjuje vrijednost parametra  $a$ . Parametri  $a$  i  $c$  pokazuju sistematski pomak prema većim vrijednostima u odnosu na parametre  $a$  i  $c$  u produktima dobivenim metodom I s istim udjelima kalcija. Volumeni jedinične ćelije isto tako imaju manje vrijednosti, što može potvrditi pretpostavku da se manje kalcija ugrađuje dok se kao sintetska metoda koristi koprecipitacija, nego metoda kugličnog mljevenja, a ostatak kalcija ostaje adsorbiran na površini. Usporedba parametara jedinične ćelije obzirom na metodu sinteze čvrstih otopina  $ZrO_2$ -CaO prikazana je na slici 4.5., a usporedba volumena jedinične ćelije na slici 4.6.

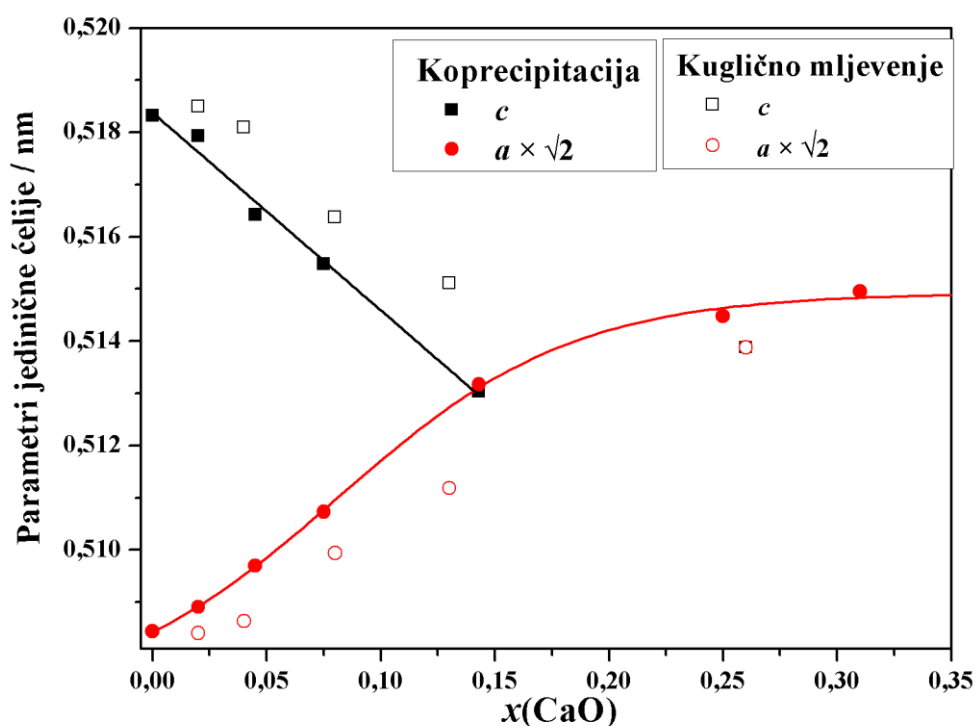


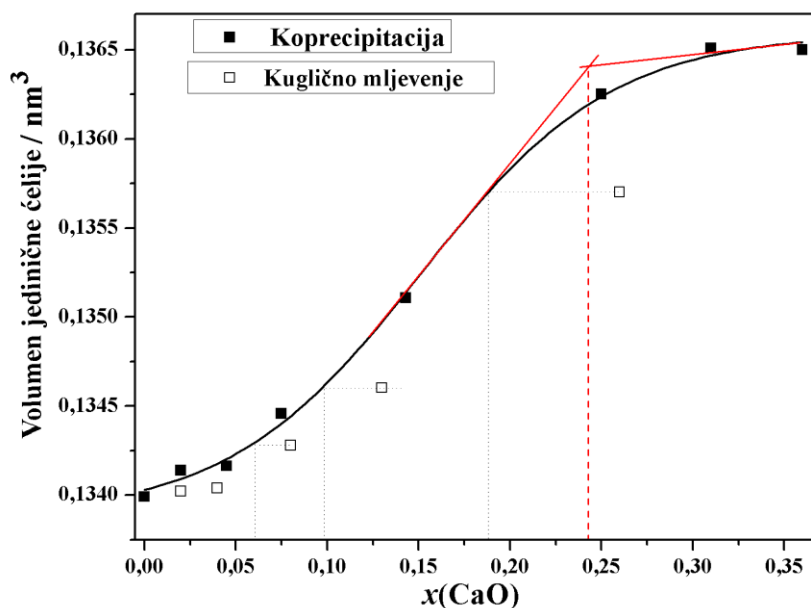
Tablica 4.4. Vrijednosti parametara jedinične ćelije čvrstih otopina ZrO<sub>2</sub> tipa za produkte dobivene metodom II.

Uzorak	$\frac{Ca}{Ca+Zr} \times 100$ (%)	$t/^\circ\text{C}$	$a$ / nm	$c$ / nm	$V / \text{Å}^3$
ZrCa60-1	2	1000	0,3595(1) *0,5084(2)	0,5185(1)	0,0670
ZrCa30-1	4	1000	0,3597(1) *0,5086(2)	0,5181(1)	0,0670
ZrCa15-1	8	1000	0,3606(1) *0,5099(2)	0,5164(1)	0,0671
ZrCa8-1	12	1000	0,3615(1) *0,5112(2)	0,5151(1)	0,0673
ZrCa4-1	28	600	0,3634(1) *0,5138(2)	0,5139(1)	0,0679

\* $a \times \sqrt{2}$

Vrijednost parametra  $c$  postaje jednaka vrijednosti parametra  $a \times \sqrt{2}$  kod uzorka s 26 % kalcija, što je u skladu s Rietveldovom faznom analizom, ali se razlikuje od metode I gdje je kubična faza stabilizirana kod uzorka s 14 % kalcija. Prisutnost tetragonske faze do većeg udjela kalcija u uzorcima pripremljenim metodom II još je jedan indikator slabijeg ugrađivanja kalcija u rešetku cirkonijeva dioksida tom metodom.

Slika 4.5. Usporedba parametara jedinične ćelije čvrstih otopina ZrO<sub>2</sub> tipa obzirom na metodu sinteze (prema tablici 4.3. i tablici 4.4).

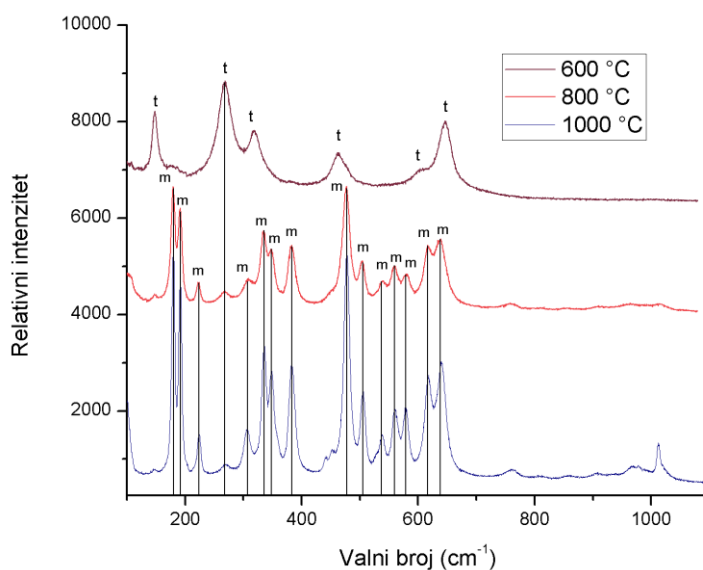


Slika 4.6. Usporedba volumena jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa obzirom na metodu sinteze (prema tablici 4.3. i tablici 4.4.).

### 4.3. Rezultati Ramanove spektroskopije

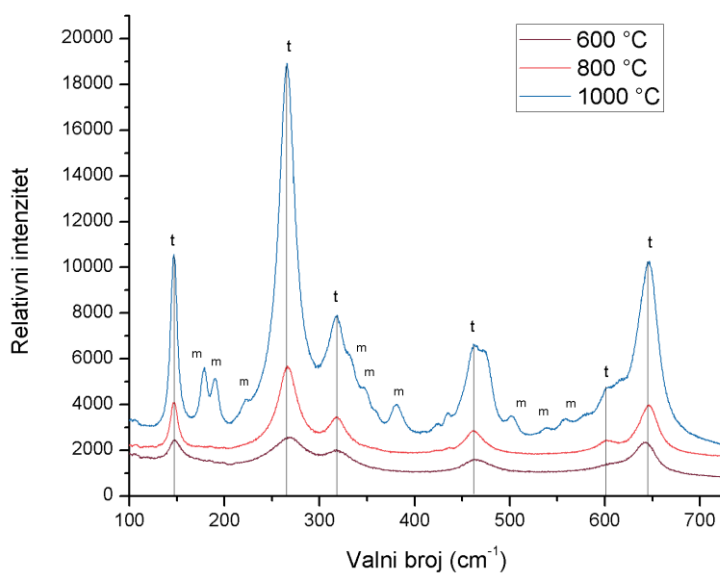
#### 4.3.1. Ramanovi spektri produkata dobivenih metodom I

Ramanovi spektri analizirani su prema tablici 3.3. kako bi se razlučilo prisutstvo triju formi cirkonijeva dioksida. Za uzorak  $ZrCa0$  Ramanov spektar je potvrdio rezultate Rietveldove fazne analize (slika 4.7.). Uzorak žaren na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  posjeduje šest vrpca koje odgovaraju  $t\text{-}ZrO_2$ , a žarenjem uzorka na temperaturama  $800$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pojavljuju se vrpce karakteristične za termodinamički stabilniju formu  $m\text{-}ZrO_2$ , uz prisutstvo slabe vrpce pri  $264\text{ cm}^{-1}$  koja sugerira mali udio tetragonske forme u uzorcima žarenim na višim temperaturama. Kod uzorka  $ZrCa1$  žarenog na nižim temperaturama ( $600$  i  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) prisutne su vrpce koje odgovaraju tetragonskoj formi (slika 4.8.), dok uzorak žaren na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pokazuje prisutstvo monoklinske forme. Kod uzorka  $ZrCa3$  i  $ZrCa5$  stabilizirana je tetragonska forma (slika 4.9. i 4.10.) neovisno o temperaturama žarenja. Uzorak  $ZrCa10$  koji posjeduje  $14\%$  kalcija žaren na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pokazuje široku vrpcu na  $608\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara kubičnoj formi (slika 4.11.). Žarenjem uzorka na  $800$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , osim vrpce koja odgovara kubičnoj formi, pojavljuju se i dvije široke vrpce s maksimumima na  $147$  i  $262\text{ cm}^{-1}$  što sugerira da kubična forma nije potpuno stabilizirana na tim temperaturama, već je prisutan i određeni udio tetragonske forme, koja nije uočena Rietveldovom faznom analizom (tablica 4.1.).



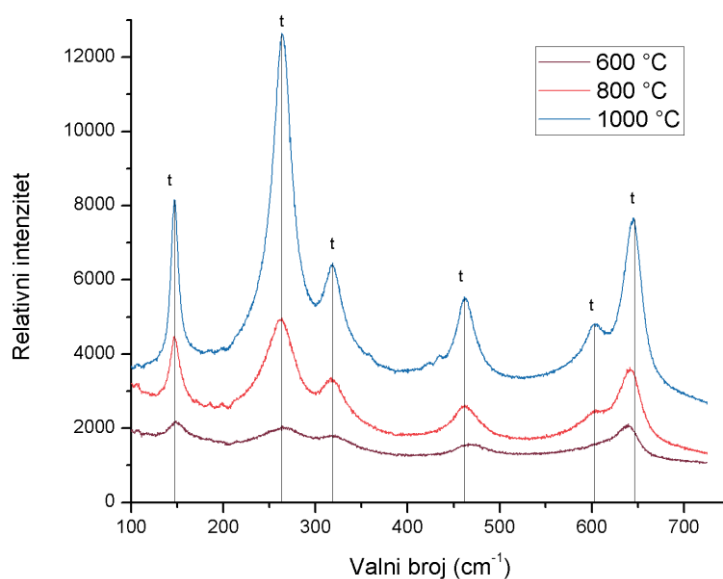
Slika 4.7. Ramanovi spektri uzorka ZrCa0 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C.

Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama  $t$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama  $m$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa.



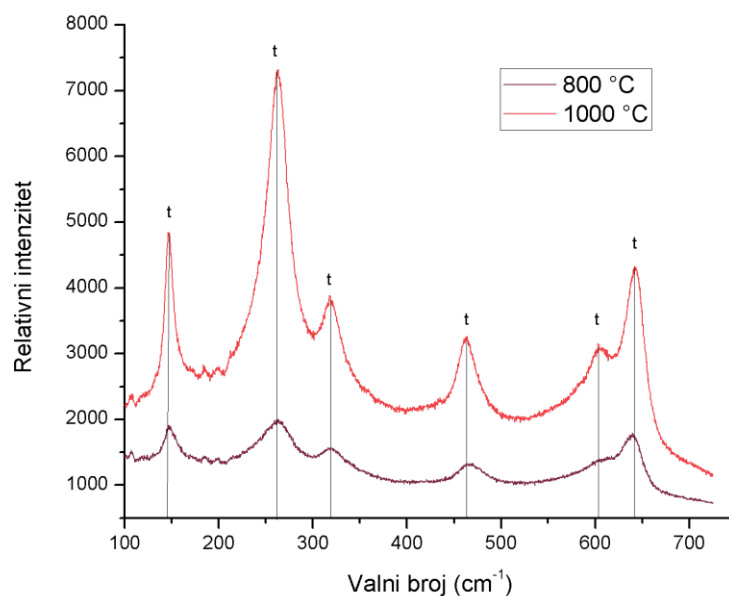
Slika 4.8. Ramanovi spektri uzorka ZrCa1 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C.

Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama  $t$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama  $m$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa.



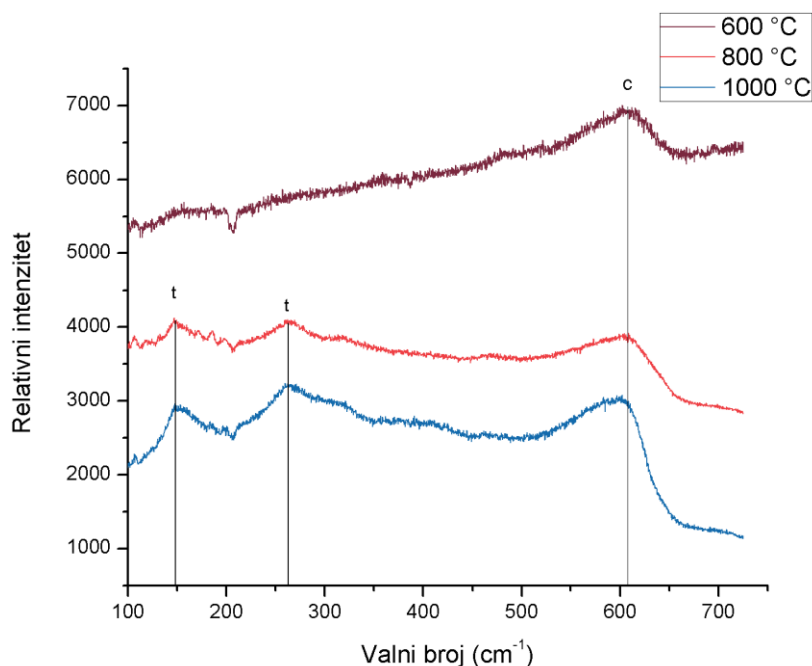
Slika 4.9. Ramanovi spektri uzorka ZrCa<sub>3</sub> žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C.

Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama *t*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

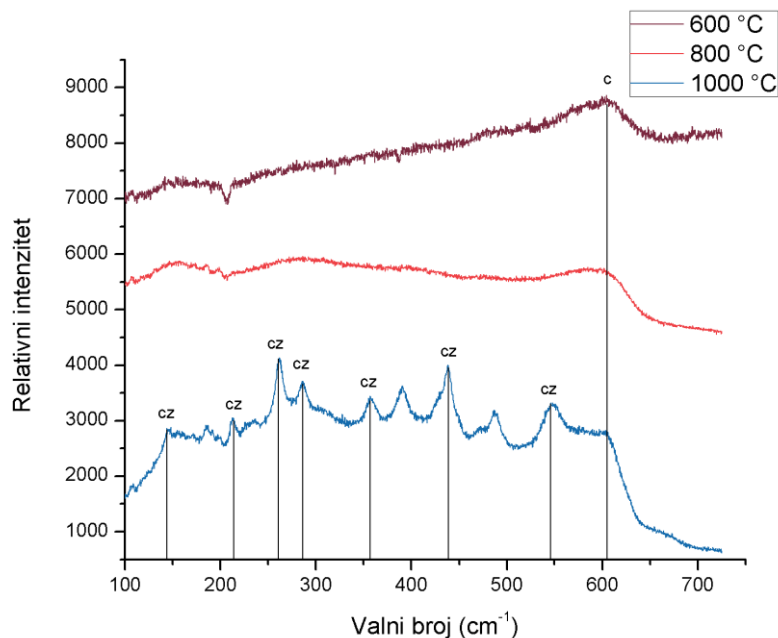


Slika 4.10. Ramanovi spektri uzorka ZrCa<sub>5</sub> žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C.

Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama *t*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

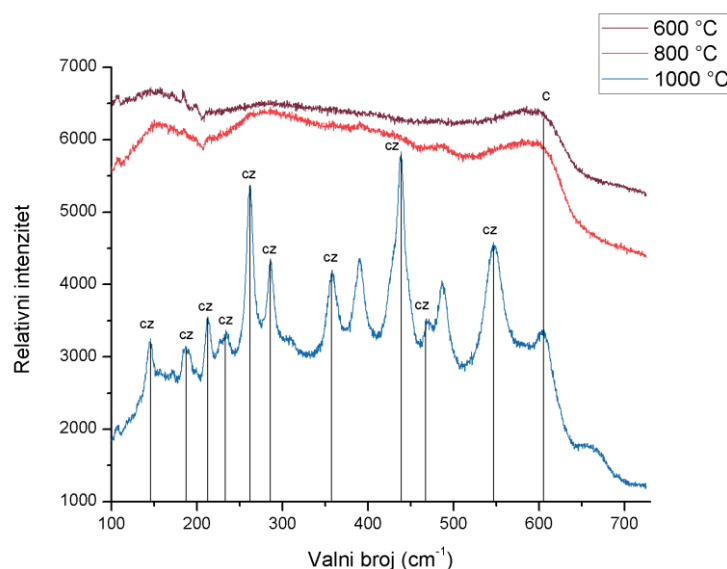


Slika 4.11. Ramanovi spektri uzorka ZrCa10 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama  $t$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **c** vrpca koja odgovara vrpce  $c$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

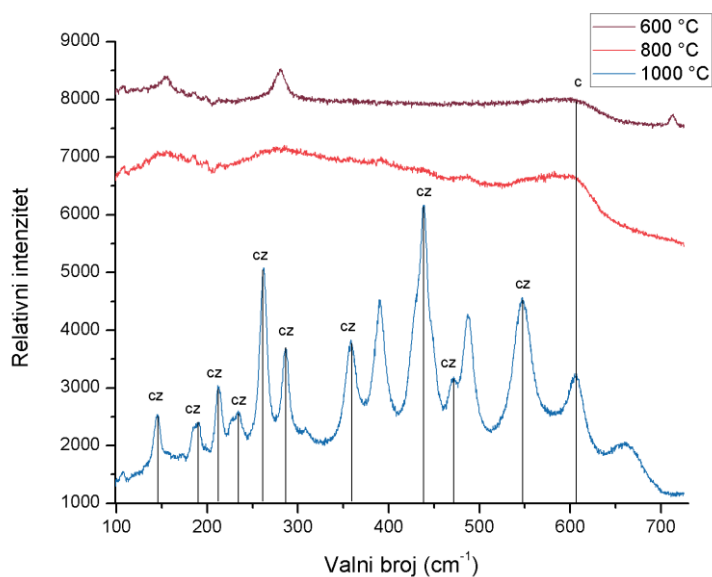


Slika 4.12. Ramanovi spektri uzorka ZrCa20 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpce  $c$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **CZ** vrpce koje odgovaraju vrpcama kalcijeva cirkonata.

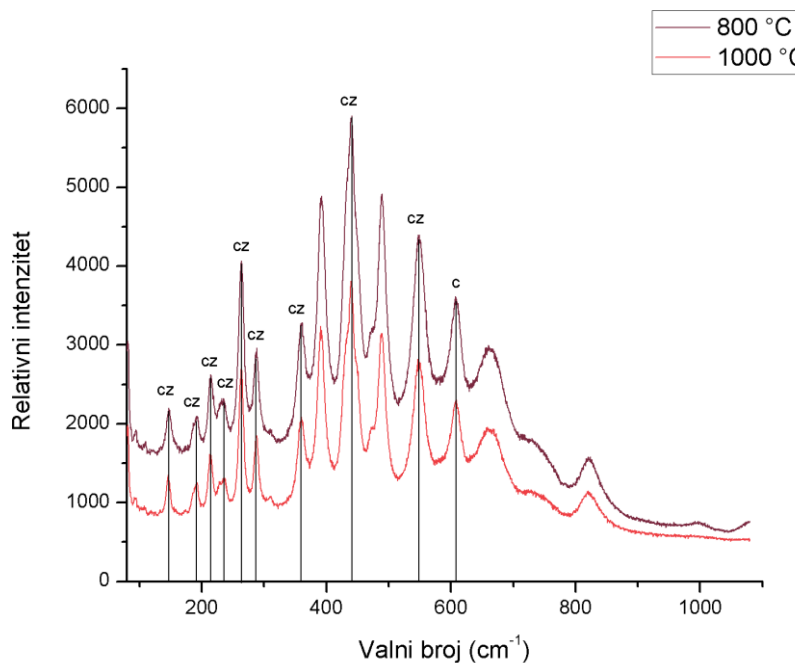
Uzorak ZrCa20 žaren na 600 i 800 °C pokazuje samo široku vrpcu na 605 cm<sup>-1</sup>, odnosno prisutstvo kubične forme ZrO<sub>2</sub>, dok se spektar uzorka žarenog na 1000 °C bitno razlikuje po prisutstvu mnoštva vrpce (slika 4.12.). Većina vrpce identificirane su kao vrpce istezanja rešetke kalcijeva cirkonata, što je u skladu s Rietveldovom faznom analizom, budući da je prijeđena granica topljivosti kalcija u cirkonijevom dioksidu. Spektri uzoraka ZrCa30 i ZrCa40 pokazuju slične vrpce. I kod tih uzoraka žarenih na 600 i 800 °C pojavljuje se samo vrpca kubične forme ZrO<sub>2</sub>, dok uzorci žareni na 1000 °C pokazuju mnoštvo vrpce koje odgovaraju kalcijevom cirkonatu (slika 4.13. i 4.14.). Kod uzorka s većim udjelima kalcija (ZrCa50, ZrCa60, ZrCa70, ZrCa80, ZrCa90) vrpce kalcijeva cirkonata prisutne su kod uzoraka s temperaturama žarenja od 800 i 1000 °C (slike 4.15–29.). Osim mnoštva vrpce koje odgovaraju vrpca istezanja rešetke kalcijeva cirkonata, u svim uzorcima javlja se i vrpca koja odgovara kubičnoj fazi cirkonijeva dioksida. Vrpce koje odgovaraju vrpca istezanja rešetke kalcijeva cirkonata identificirane su prema rezultatima koje su dobili Orera *et al.*<sup>63</sup> pripremom jediničnih kristala CaZrO<sub>3</sub> i McMillan *et al.*<sup>64</sup> koji su također sintetizirali kalcijev cirkonat (tablica 3.4.). U svim spektrima uzoraka kod kojih je zamjećeno prisutstvo vrpce kalcijeva cirkonata pojavljuju se srednje jake vrpce na 391 cm<sup>-1</sup> i 488 cm<sup>-1</sup> koje nisu zabilježene u radovima Orera *et al.*<sup>63</sup> i McMillan *et al.*<sup>64</sup> Galuskin *et al.*<sup>65</sup> su u Ramanovom spektru minerala lakagrita (CaZrO<sub>3</sub>) zamjetili vrpcu na 391 cm<sup>-1</sup>.



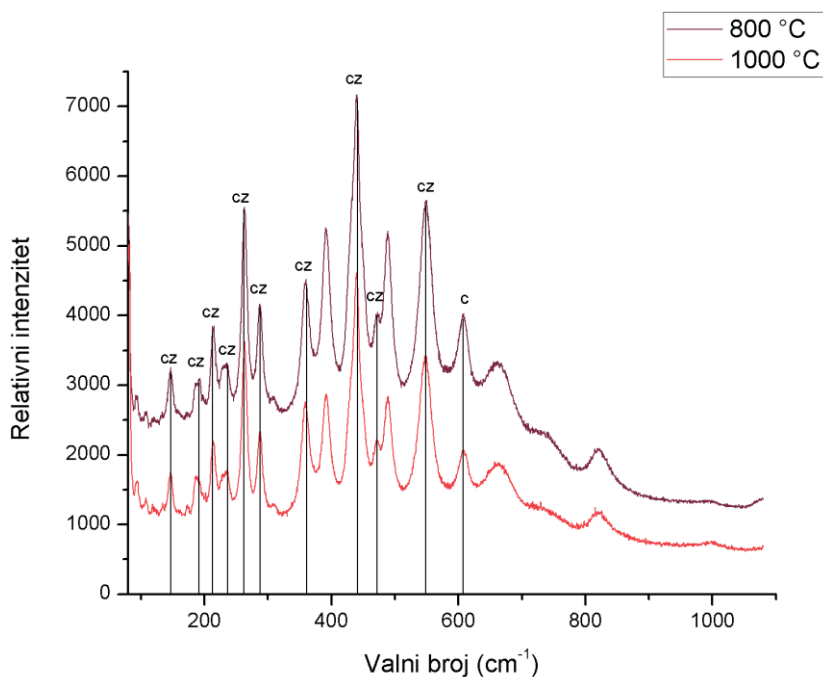
Slika 4.13. Ramanovi spektri uzorka ZrCa30 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpce *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpca kalcijeva cirkonata.



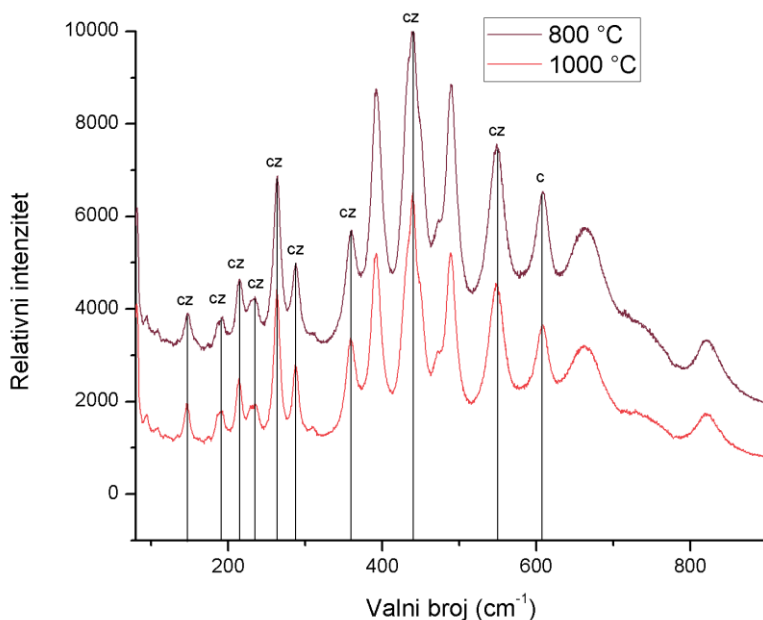
Slika 4.14. Ramanovi spektri uzorka ZrCa40 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cZ** vrpce koje odgovaraju vrpcama kalcijeva cirkonata.



Slika 4.15. Ramanovi spektri uzorka ZrCa50 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cZ** vrpce koje odgovaraju vrpcama kalcijeva cirkonata.

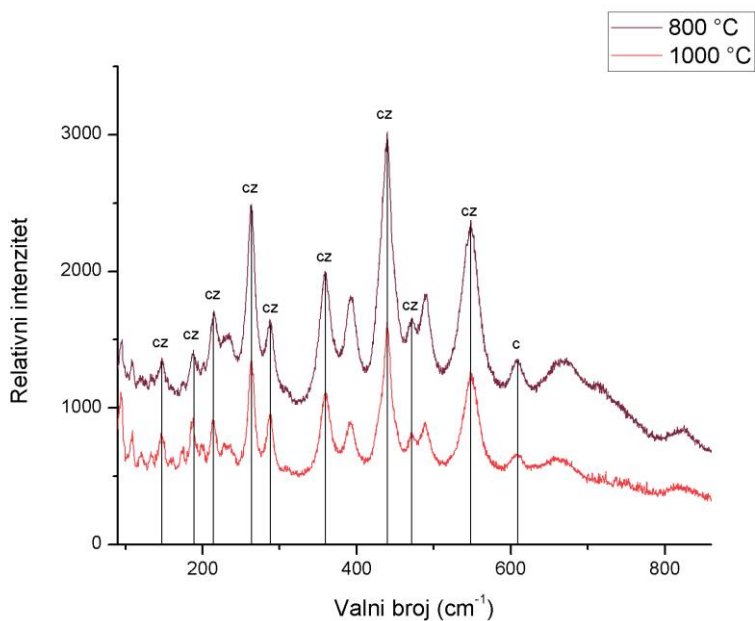


Slika 4.16. Ramanovi spektri uzorka ZrCa60 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpca kalcijeva cirkonata.

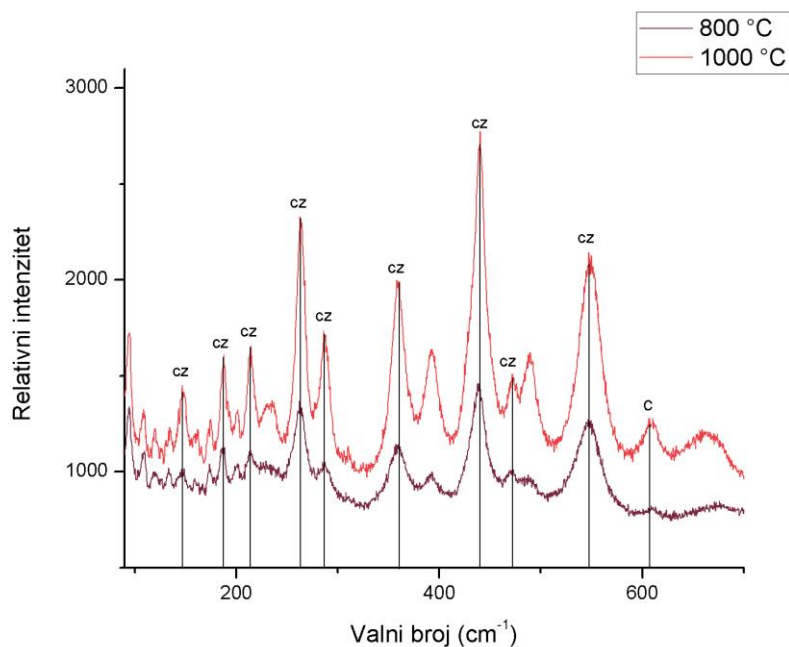


Slika 4.17. Ramanovi spektri uzorka ZrCa70 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpca kalcijeva cirkonata.



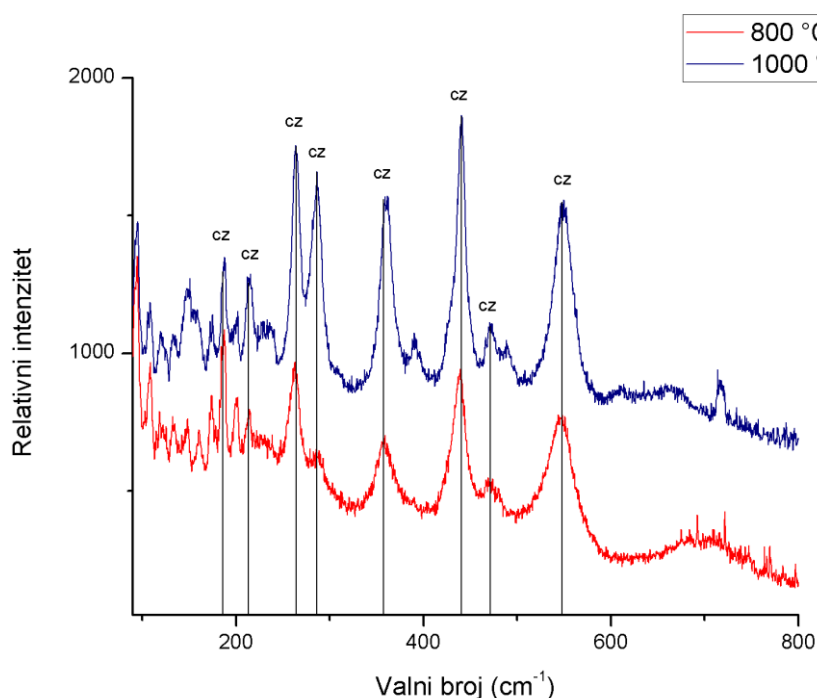


Slika 4.18. Ramanovi spektri uzorka ZrCa80 žarenog na temperaturama 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpcama kalcijeva cirkonata.



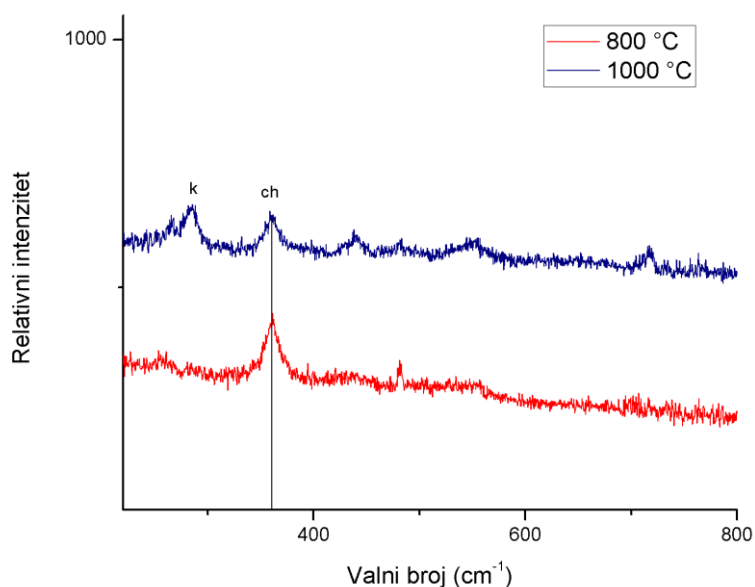
Slika 4.19. Ramanovi spektri uzorka ZrCa90 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpci *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpcama kalcijeva cirkonata.

Kod Ramanovih spektara uzoraka ZrCa95, ZrCa99 i ZrCa100 porastom udjela kalcija u uzorcima vrpce su sve slabijeg intenziteta. Vrpce koje odgovaraju kalcijevom cirkonatu prisutne su kod uzorka ZrCa95 žarenog na 800 i 1000 °C (slika 4.20.). Kod uzorka ZrCa99 intenziteti vrpce su zamjetno manji, a ista vrpca pri 360  $\text{cm}^{-1}$  javlja se kod uzorka žarenog na 800 °C i uzorka žarenog na 1000 °C (slika 4.21.). Navedena vrpca pripisana je kalcijevom hidroksidu (portlanditu). Schmit i Dariz<sup>66</sup> navedenu vrpcu su primjetili pri 365  $\text{cm}^{-1}$  kod čistog portlandita, a Pandnyi<sup>67</sup> pri 359  $\text{cm}^{-1}$ . Kod uzorka ZrCa99 N žarenog na 1000 °C javlja se vrpca pri 439  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara fazi kalcijeva cirkonata, no vrlo je malog intenziteta što ukazuje na mali udio kalcijevog cirkonata u uzorku. U spektru uzorka ZrCa99 žarenog na 1000 °C javlja se i vrpca na 285  $\text{cm}^{-1}$ . Schmit i Dariz<sup>66</sup> navedenu vrpcu (282  $\text{cm}^{-1}$ ) pripisuju kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ). Čak čisti sintetski  $\text{Ca(OH)}_2$  sadrži tragove kalcijeva karbonata zbog reakcije  $\text{Ca(OH)}_2$  s atmosferskim  $\text{CO}_2$ . Kod Ramanovih spektara uzoraka ZrCa100 žarenih na 600, 800 i 1000 °C (slika 4.22.) javlja se ponovno vrpca portlandita na 359  $\text{cm}^{-1}$ , a kod uzorka ZrCa100 žarenog na 1000 °C vrpca kalcita na 282  $\text{cm}^{-1}$ .

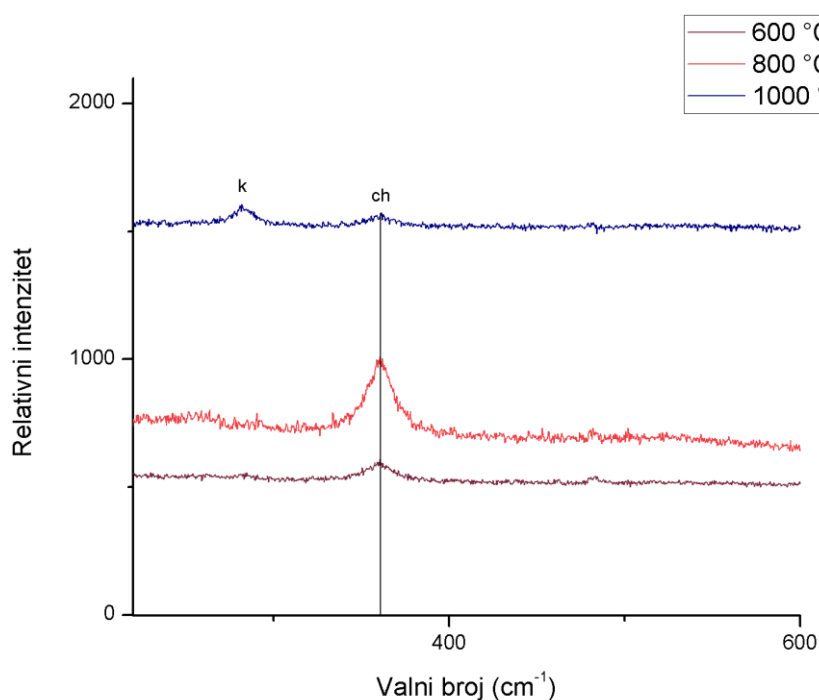


Slika 4.20. Ramanovi spektri uzorka ZrCa95 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C.

Oznakom **cz** označene su vrpce koje odgovaraju vrpce kalcijeva cirkonata.



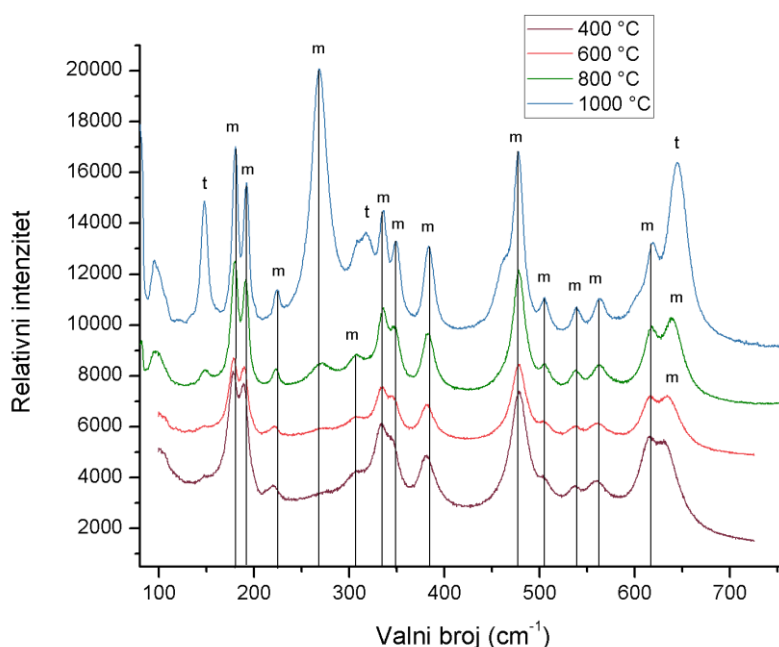
Slika 4.21. Ramanovi spektri uzorka ZrCa99 žarenog na temperaturama od 800 i 1000 °C. Oznakom **ch** označena je vrpca koja odgovara vrpci kalcijeva hidroksida (portlandita), a oznakom **k** vrpca koja odgovara vrpci kalcijeva karbonata (kalcita).



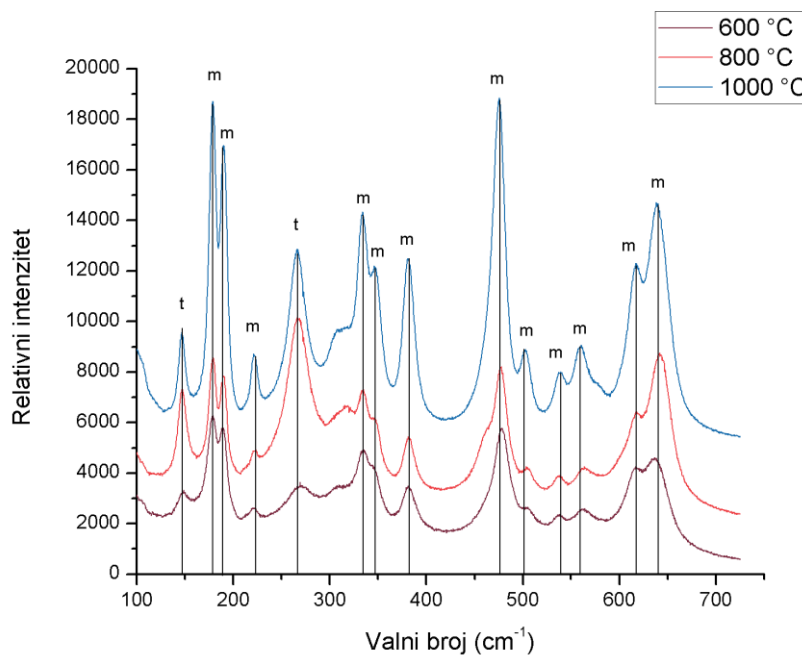
Slika 4.22. Ramanovi spektri uzorka ZrCa100 žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **ch** označena je vrpca koja odgovara vrpci kalcijeva hidroksida (portlandita), a oznakom **k** vrpca koja odgovara vrpci kalcijeva karbonata (kalcita).

## 4.3.2. Ramanovi spektri produkata dobivenih metodom II

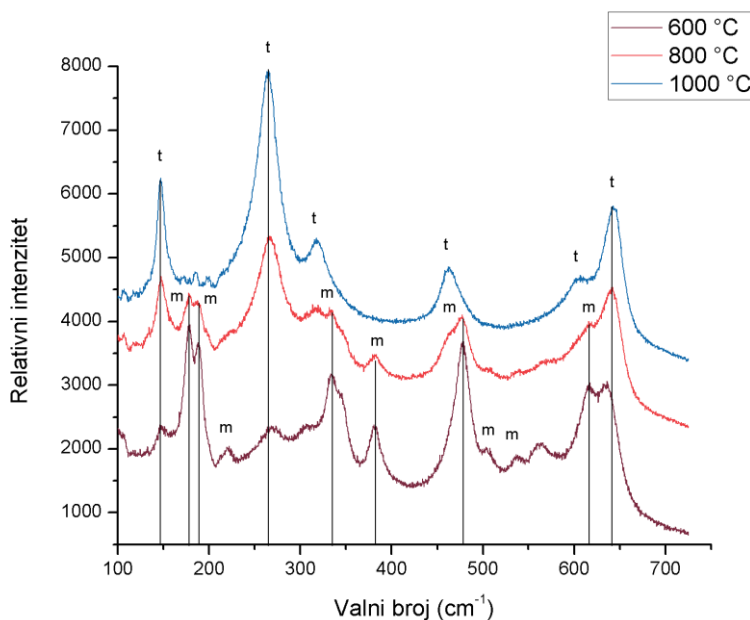
Ramanovi spektri uzorka ZrCa60–1BM prikazani su na slici 4.23. Uzorci žareni na 400, 600, 800 i 1000 °C pokazuju vrpce koje odgovaraju vrpcama monoklinske faze ZrO<sub>2</sub>, ali i vrpce tetragonske forme, pri čemu su kod uzoraka žarenih na višim temperaturama sve izraženije vrpce koje odgovaraju monoklinskoj formi ZrO<sub>2</sub>. U Ramanovim spektrima uzorka ZrCa30–1BM (slika 4.24.) također su prisutne vrpce koje odgovaraju monoklinskoj formi ZrO<sub>2</sub>, a kod žarenih uzoraka su izraženije vrpce koje odgovaraju *t*-ZrO<sub>2</sub> pri čemu su vrpce tetragonske forme izraženije, nego za iste temperature žarenja kod uzorka ZrCa60–1BM. Kod uzorka ZrCa15–1BM (slika 4.25.) žarenih na 600 i 800 °C javljaju se vrpce tetragonske i monoklinske forme ZrO<sub>2</sub>, dok se kod uzorka žarenog na 1000 °C pojavljuju samo vrpce tetragonske forme što je analogno rezultatima Rietveldove fazne analize. Spektar uzorka ZrCa8–1BM žarenog na 1000 °C također pokazuje samo vrpce tetragonske forme (slika 4.26.), dok uzorci ZrCa8–1BM žareni na nižim temperaturama (600 i 800 °C) osim dominantnih tetragonskih vrpce pokazuju i pojedine slabije vrpce koje odgovaraju monoklinskoj formi.



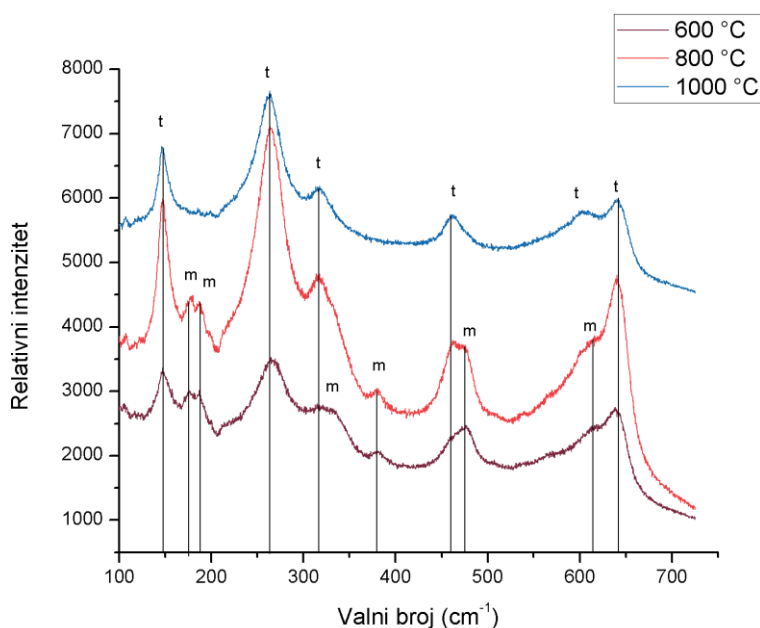
Slika 4.23. Ramanovi spektri uzorka ZrCa60–1BM žarenog na temperaturama od 400, 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama *t*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama *m*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa.



Slika 4.24. Ramanovi spektri uzorka ZrCa30-1BM žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama *t*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama *m*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

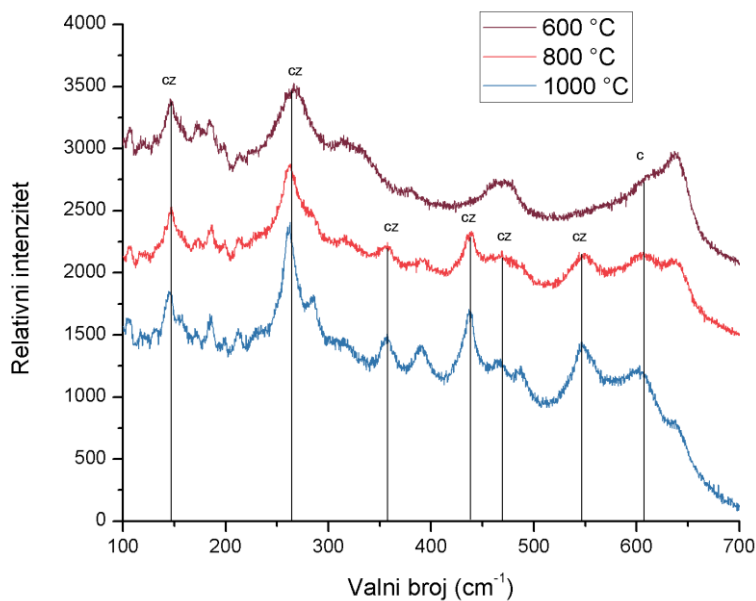


Slika 4.25. Ramanovi spektri uzorka ZrCa15-1BM žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama *t*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama *m*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

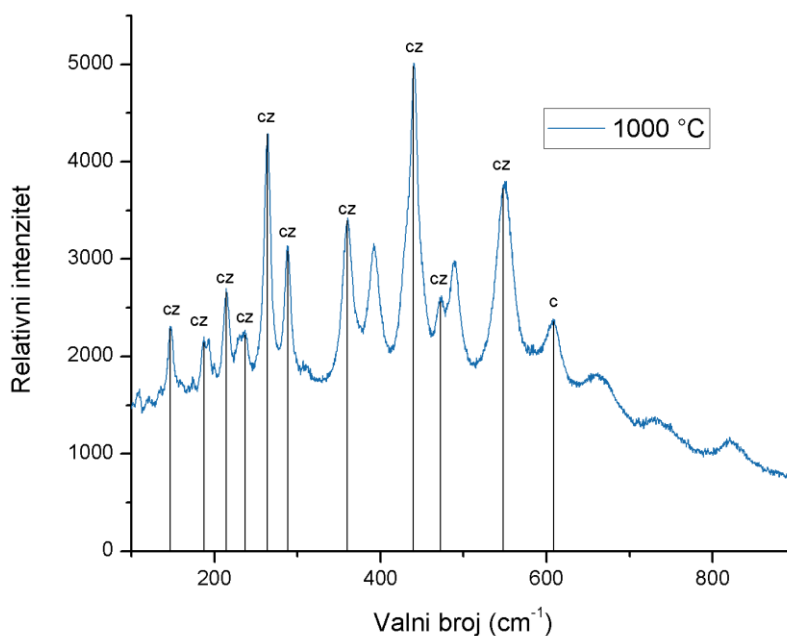


Slika 4.26. Ramanovi spektri uzorka ZrCa8-1BM žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **t** označene su vrpce koje odgovaraju vrpcama  $t$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **m** vrpce koje odgovaraju vrpcama  $m$ -ZrO<sub>2</sub> polimorfa.

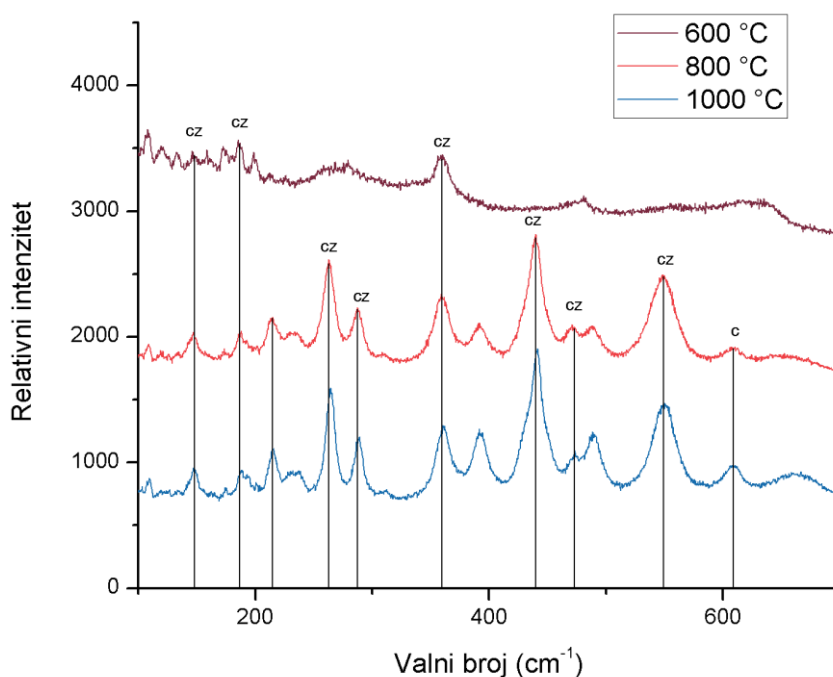
Od uzorka ZrCa4-1BM nadalje (slika 4.27.) prijedena je granica topljivosti kalcija u cirkonijevom dioksidu pa se za uzorke žarene na 600, 800 i 1000 °C, osim vrpce koja odgovara  $c$ -ZrO<sub>2</sub>, javljaju i vrpce koje odgovaraju vrpcama istezanja rešetke kalcijeva cirkonata (tablica 3.4.), pri čemu su vrpce kalcijeva cirkonata izraženije kod uzoraka koji su žareni na višim temperaturama. Kod uzorka ZrCa2-1BM žarenog na 1000 °C (slika 4.28.) prisutne su vrpce istezanja kalcijeva cirkonata i  $c$ -ZrO<sub>2</sub>. U spektrima uzoraka pripremljenih metodom II u kojima su zamjećene vrpce koje odgovaraju istezanju rešetke kalcijeva cirkonata primjećene su i vrpce pri 391 i 488 cm<sup>-1</sup> o kojima je bilo riječi u prethodnom poglavlju. Vrpce u spektrima uzorka ZrCa1-2BM (slika 4.29.) slabijih su intenziteta, pri čemu uzorci žareni na 800 i 1000 °C pokazuju mali udio faze  $c$ -ZrO<sub>2</sub> i mali udio kalcijeva cirkonata. Uzorak ZrCa1-2BM posjeduje neke vrpce koje odgovaraju kalcijevom cirkonatu, pri čemu je vrpca na 360 cm<sup>-1</sup> pripisana vrpci kalcijeva cirkonata (358 cm<sup>-1</sup>, ref. 63), no ta vrpca odgovara i vrpci istezanja rešetke portlandita.<sup>66</sup>



Slika 4.27. Ramanovi spektri uzorka ZrCa<sub>4</sub>-1BM žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpци *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpцama kalcijeva cirkonata.



Slika 4.28. Ramanov spektar uzorka ZrCa<sub>2</sub>-1BM žarenog na temperaturi od 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpци *c*-ZrO<sub>2</sub> polimorfa, a oznakom **cz** vrpce koje odgovaraju vrpцama kalcijeva cirkonata.



Slika 4.29. Ramanovi spektri uzorka  $ZrCa_{1-2}BM$  žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1000 °C. Oznakom **c** označena je vrpca koja odgovara vrpce  $c-ZrO_2$  polimorfa, a oznakom **cZ** vrpce koje odgovaraju vrpce kalcijeva cirkonata.

#### 4.4. Termička analiza

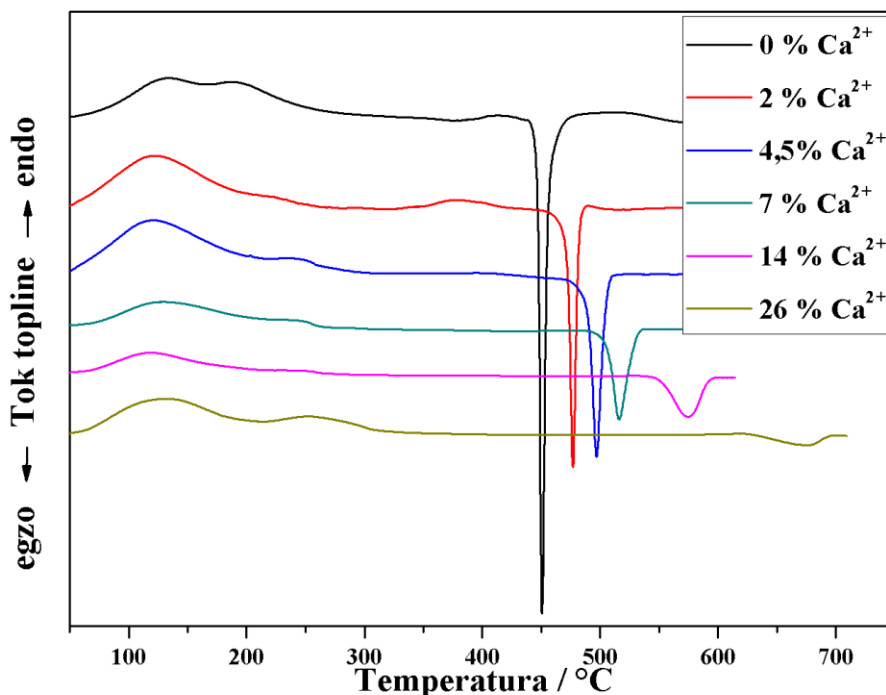
DSC krivulje prvih šest amorfni prekursora (uzorci  $ZrCa_0$ ,  $ZrCa_1$ ,  $ZrCa_3$ ,  $ZrCa_5$ ,  $ZrCa_{10}$ ,  $ZrCa_{20}$ ) dobivenih metodom I (slika 4.30.) pokazuju dva značajna signala. Prvi signal je endoterman i javlja se pri temperaturi od oko 100 °C te odgovara dehidraciji uzorka, budući da su uzorci prethodno sušeni na 80 °C i moguć je zaostatak vode na površini uzoraka koja tipično izlazi na toj temperaturi, dok voda iz pora uzoraka izlazi pri temperaturi od 200–300 °C.

Drugi izraženi signal je egzoterman i odgovara temperaturama kristalizacije amorfni prekursora. Za uzorak s 0 % kalcija egzotermni signal se javlja pri temperaturi od ~ 446 °C, a daljnjim porastom udjela kalcija temperatura kristalizacije raste te za uzorak s 26 % kalcija iznosi ~ 650 °C (tablica 4.5.). Isto tako, osim porasta temperature kristalizacije, zamjetan je i trend smanjenja intenziteta signala, odnosno smanjenja entalpije kristalizacije.

Trend porasta temperature porastom udjela drugog metalnog oksida u čvrstim otopinama cirkonijeva dioksida zamjećen je i u drugim sličnim sustavima s dvovalentnim



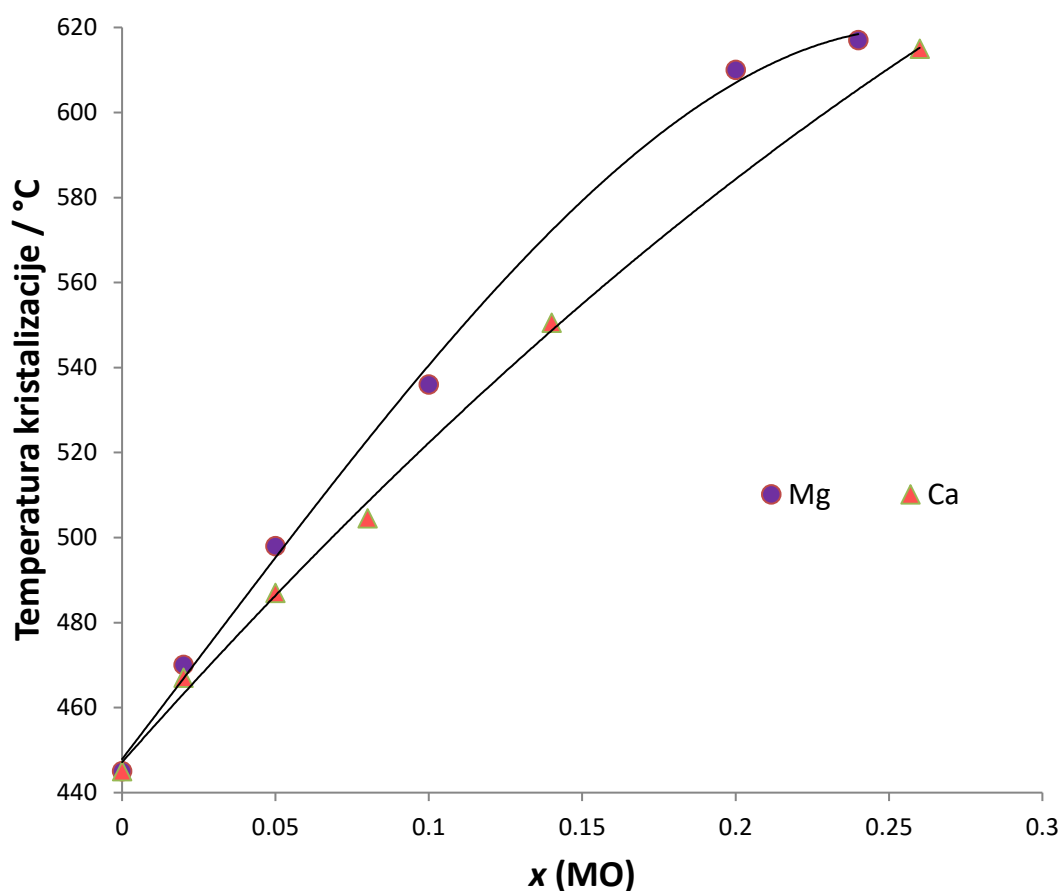
metalnim kationima poput magnezija, nikla, bakra i cinka.<sup>52-56</sup> Na slici 4.31. prikazana je ovisnost temperatura kristalizacije (*onset*) cirkonijevog dioksida o udjelu kalcija, te odgovarajuća ovisnost temperatura kristalizacije cirkonijevog dioksida o udjelu magnezija.<sup>52</sup> Kao što je ranije opaženo<sup>35</sup>, brzina porasta temperature kristalizacije  $ZrO_2$  čvrstih otopina je manja kod ugradnje kationa većeg radijusa ( $Ca^{2+}$  114 pm,  $Mg^{2+}$  86 pm).



Slika 4.30. Rezultat DSC analize prvih 6 uzoraka  $ZrCaX$  s najmanjim udjelom kalcija.

Tablica 4.5. Utjecaj udjela kalcija u uzorcima  $ZrCaX$  o temperaturi kristalizacije.

Udio $Ca^{2+}$	Temperatura maksimuma / °C	Temperatura početka kristalizacije / °C
0	446	445
0,02	471	467
0,05	491	487
0,08	510	504
0,14	565	550
0,26	655	615

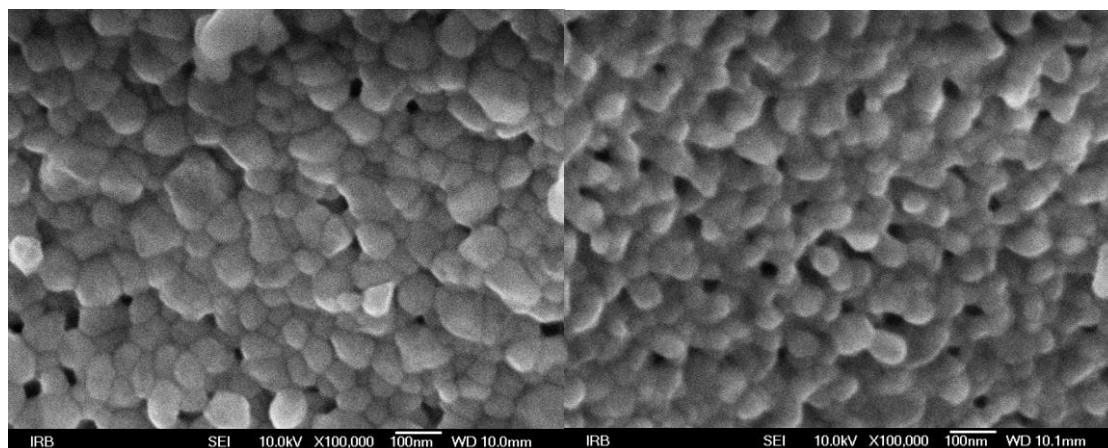


Slika 4.31. Ovisnost temperature početka kristalizacije o sadržaju metalnog oksida za uzorke dobivene metodom I i analogne vrijednosti za magnezijev oksid.<sup>52</sup>

#### 4.5. FE–SEM/EDS analiza

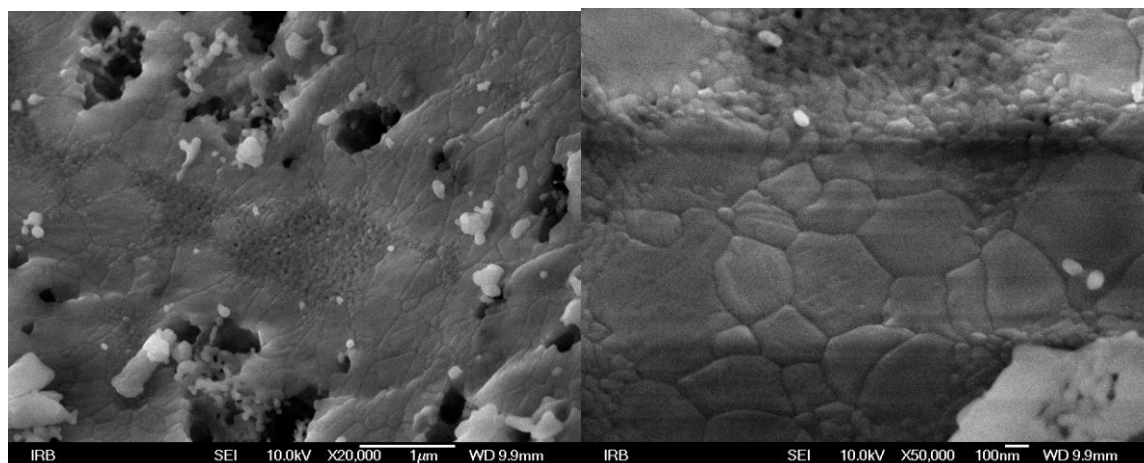
Rezultati EDS analize za sve dobivene produkte pokazali su prisutstvo linija koje odgovaraju trima elementima: cirkoniju, kalciju i kisiku, samo nežareni uzorci s velikim udjelima kalcija dobiveni metodom II pokazivali su prisutstvo dušika, koji je nestao žarenjem uzoraka na 1000 °C. Dobiveni množinski udjeli za većinu uzoraka bili su slični predviđenima.

Prema tablici 4.1. i tablici 4.2., odnosno prema rezultatima Rietveldove analize, prosječna veličina čestica raste porastom temperature žarenja, što je potvrđeno i SEM mikrografima budući da se porastom temperature događa rast kristalita. Uzorci žareni na 1000 °C s malim udjelom kalcija kod kojih dominira faza cirkonijeva dioksida sastoje se od sferičnih čestica prosječne veličine od ~ 80 do 100 nm (slika 4.32.)

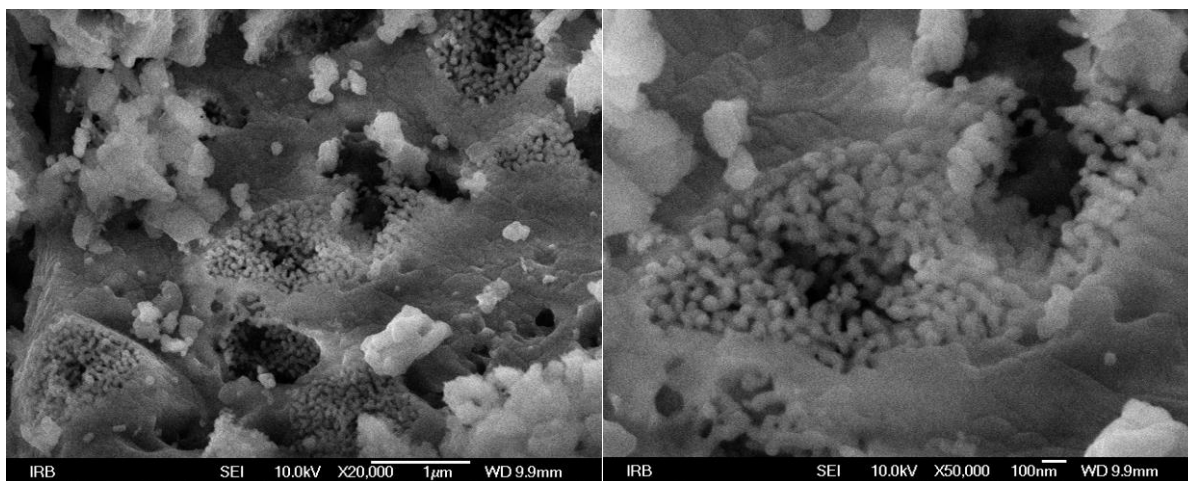


Slika 4.32. FE–SEM mikrografi uzoraka ZrCa1 (lijevo) i ZrCa10 (desno) dobiveni nakon žarenja na 1000 °C.

U uzorcima s većim udjelima kalcija javljaju se druge faze što je vidljivo i u mikrografima uzoraka. Uzorci ZrCa50 i ZrCa60 žareni na 1000 °C (slika 4.33. i 4.34.) pokazuju velika kristalna zrna s malim porama, budući da posjeduju dominantnu fazu kalcijeva cirkonata, i nešto manje sferičnih čestica cirkonijeva dioksida.

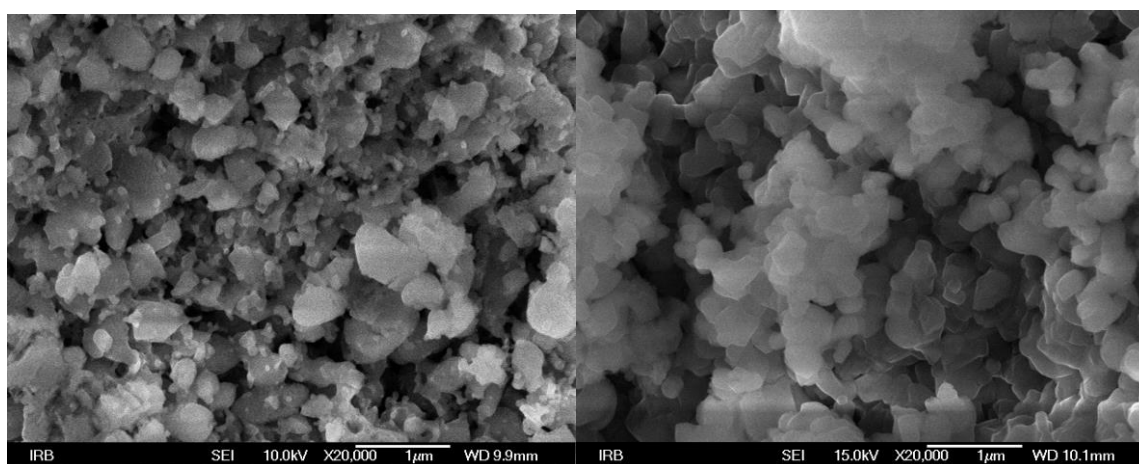


Slika 4.33. FE–SEM mikrografi uzorka ZrCa50 dobivenog nakon žarenja na 1000 °C.



Slika 4.34. FE–SEM mikrografi uzorka ZrCa60 dobivenog nakon žarenja na 1000 °C.

Uzorci kod kojih dominiraju portlandit i kalcijev oksid sastoje se od čestica oštih rubova prosječne veličine oko 350 nm (slika 4.35.)



Slika 4.35. FE–SEM mikrografi uzoraka ZrCa99 (lijevo) i ZrCa100 (desno) dobiveni nakon žarenja na 1000 °C.

## § 5. ZAKLJUČAK

Iz polaznih nitratnih soli pomoću koprecipitacijske metode i metode kugličnog mljevenja sintetizirane su čvrste otopine sustava  $ZrO_2$ –CaO s udjelom kalcija od 0 do 100 % (koprecipitacijska metoda) i od 0 do 71 % (metoda kugličnog mljevenja).

Iz rezultata Rietveldove fazne analize određena je granica topljivosti kalcijevih iona unutar  $ZrO_2$  rešetke pri različitim temperaturama. Utvrđeno je da se topljivost kalcijevih iona smanjuje porastom temperature žarenja. Topljivost  $Ca^{2+}$  dopanada u amorfnom kserogelu dobivenom nakon sušenja koprecipitata je procijenjena na ~ 45 %. Iz rezultata kvantitativne analize Rietveldovim utočnjavanjem difrakcijskih slika, te preciznim mjerenjem parametara jedinične ćelije  $ZrO_2$  čvrstih otopina procijenjena je granica topljivosti  $Ca^{2+}$  iona unutar  $ZrO_2$  rešetke na 30 % nakon žarenja na 800 °C, te 24 % nakon žarenja na 1000 °C. Mjerenjem parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa utvrđeno je da ugradnja kalcijevih iona dovodi do postepenog približavanja parametra  $c$  i parametra  $a$  unutar tetragonske rešetke  $ZrO_2$ , te ukupnog porasta volumena jedinične ćelije. Kod  $ZrO_2$  tipa čvrstih otopina dobivenih primjenom sintetske metode I (koprecipitacija) vrijednosti parametara  $a$  i  $c$  se izjednačavaju u produktu s 14 %  $Ca^{2+}$  iona što je ukazalo na stabilizaciju kubičnog polimorfa  $ZrO_2$  u skladu s rezultatima Ramanove spektroskopije. Kod  $ZrO_2$  čvrstih otopina dobivenih primjenom sintetske metode II (kuglično mljevenje) izjednačavanje vrijednosti parametara  $a$  i  $c$  zahtjevalo je znatno veći udio kalcija (~20 %) što je ukazalo na slabiju sposobnost ugradnje kalcijevih iona primjenom ove sintetske tehnike.

Nakon prijedene granice topljivosti kalcija u cirkonijevom dioksidu u čvrstim otopinama  $ZrO_2$ –CaO kao dominantna faza javlja se kalcijev cirkonat, a kod većih udjela kalcija nastaju portlandit, kalcijev oksid i vaterit, što je osim Rietveldovom faznom analizom potvrđeno i rezultatima Ramanove spektroskopije.

Rezultati DSC analize pokazali su da ugradnja kalcija gotovo linearno povećava temperaturu kristalizacije amorfnih prekursora (od 446 °C za uzorak s 0 % kalcija do 650 °C za uzorak s 26 % kalcija). Usporedba s rezultatima dobivenim za sustav  $ZrO_2$ –MgO je pokazala da prisutnost kalcija ima manji efekt na porast temperature u odnosu na magnezij.

Na temelju suženja difrakcijskih linija zaključeno je kako više temperature žarenja uzrokuju rast sferičnih čestica kubične i tetragonske forme cirkonijeva dioksida, odnosno

potiču sinteriranje. Veličine kristalita su procijenjene iz rezultata analize proširenja difrakcijskih linija. FE-SEM mikrografi su na temelju različite morfologije čestica potvrdili prisutstvo drugih faza s većim udjelima kalcija u faznom razvoju u sustavu  $ZrO_2$ -CaO.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

C	Faza strukturno slična kalcijevom oksidu (CaO)
CH	Faza strukturno slična portlanditu (Ca(OH) <sub>2</sub> )
CZ	Faza strukturno slična kalcijevom cirkonatu (CaZrO <sub>3</sub> )
DSC	Razlikovna pretražna kalorimetrija, eng. <i>Differential scanning calorimetry</i>
EDS	Energetsko disperzivna rendgenska spektroskopija, eng. <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
FSZ	Keramike potpuno stabiliziranih faza cirkonijeva dioksida, eng. <i>Fully stabilised zirconia</i>
HEBM	Visokoenergetsko kuglično mljevenje, eng. <i>High energy ball-milling</i>
PSZ	Keramike djelomično stabiliziranih faza cirkonijeva dioksida, eng. <i>Partially stabilized zirconia</i>
PXRD	Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku, eng. <i>Powder X-ray diffraction</i>
SEM	Pretražna elektronska mikroskopija, eng. <i>Scanning electron microscopy</i>
TEM	Transmisijska elektronska mikroskopija, eng. <i>Transmission electron microscopy</i>
TEAH	Tetraetilamonijev hidroksid
TPZ	Keramike koje se sastoje od tetragonskih kristala cirkonijeva dioksida, eng. <i>Tetragonal zirconia polycrystals</i>
TTZ	Keramike koje se temelje na faznim transformacijama u svrhu povećanja žilavosti cirkonijeva dioksida, eng. <i>Transformation toughened zirconia</i>
V	Faza strukturno slična vateritu (CaCO <sub>3</sub> )
Z <sub>c</sub>	Faza strukturno slična c-ZrO <sub>2</sub>
Z <sub>m</sub>	Faza strukturno slična m-ZrO <sub>2</sub>
Z <sub>t</sub>	Faza strukturno slična t-ZrO <sub>2</sub>
ZrCaBM	Čvrste otopine sustava ZrO <sub>2</sub> -CaO pripravljene metodom kugličnog mljevenja
ZrCaX	Čvrste otopine sustava ZrO <sub>2</sub> -CaO pripravljene koprecipitacijskom metodom
ZTA	Keramike cirkonijeva dioksida kod kojih su čestice cirkonijeva dioksida raspršene u matrici aluminijskoga oksida, eng. <i>Zirconia toughened alumina</i>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2004, str. 83–123.
2. T. Kud, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry* (P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester Eds), CRC Press, London, 1997, str. 84–128.
3. P. F. Manicone, P.R. Iommetti, L. Raffaelli, *J. Dent.* **35** (2007) 819–826.
4. C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* **20** (1999) 1–25.
5. A. G. Evans, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 241–248.
6. O. S. Abd El-Ghani, A. H. Sherief, *Future Dent. J.* **2** (2016) 55–64.
7. J. R. Kelly, I. Denry, *Dent. Mater.* **24** (2008) 289–298.
8. V. Babić, *Sinteza i karakterizacija čvrstih otopina iz sustava  $ZrO_2-Y_2O_3$* , Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 2.
9. D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, *Sci. China, Ser. A*, **42** (1999) 80–86.
10. G. Štefanić, S. Musić, S. Popović, K. Furić, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 223–239.
11. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Mudle, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 461–487.
12. M. Li, Z. Feng, G. Xiong, P. Ying, Q. Xin, and C. Li, *J. Phys. Chem.* **105** (2001) 8107–8111.
13. W. Martienssen and H. Warlimont (ur.), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Berlin, 2005., str. 448–660.
14. R. C. Garvie, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 152–157.
15. J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, K. N. Clausen, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14202–14219.
16. S. Fabris, A. Paxton, M. W. Finnis, *Acta Mater.* **50** (2002) 5171–5178.
17. R. C. Gravie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, *Nature* **258** (1975) 703–704.
18. *Dental Ceramics Classification*, lipanj 2013., *Inside Dental Technology*, [https://idt.cdeworld.com/courses/4679-Dental\\_Ceramics\\_Classification](https://idt.cdeworld.com/courses/4679-Dental_Ceramics_Classification) (daum pristupa 3. studeni 2017.)
19. A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 689–98.
20. A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 187–206.
21. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw–Hill, Bodmin, 2003., str. 1–325.

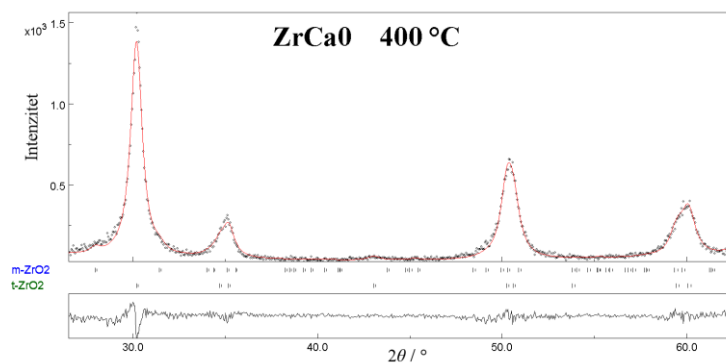


22. E. H. Kisi, C. J. Howard, *Key Eng. Mater.* **153** (1998) 1–36.
23. A. H. Heuer, N. Clausen, W. M. Kriven, M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 642–650.
24. D. L. Porter, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977) 183–184.
25. A. Gionea, E. Andronescu, G. Voicu, V.–A. Surdu, A. Ilie, *UPB Sci. Bull., Ser. B* **78** (2016) 2–12.
26. H. A. Abbas, F. F. Hamad, A. K. Mohamad, Z. M. Hanafi, M. Kilo, *Diffus. Fundam.* **8** (2008) 7.1–7.8
27. Y. Yin, B. B. Argent, *J. Phase Equilib.* **14** (1993) 439–450.
28. H. Wang, M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Lett.* **105** (2015) 253–257.
29. I. O. Fabregas, D. G. Lamas, N. E. Walsoe de Reza, M. C. A. Fantini, A. F. Craievich, R. J. Prado, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 680–689.
30. J. Hernandez, J. Zarate, G. Rosas, *J. Ceram. Process. Res.* **10** (2009) 144–147.
31. G. T. Ye, T. Troczynski, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 287–290.
32. D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fabregas, M.E. Fernandez de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova, N. E. Walsoe de Reza, A. F. Craievich, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 867–873.
33. D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juarez, E. Djurado, L. Perez, N. E. Walsoe de Reza, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 904–910.
34. I. O. Fabregas, R. O. Fuentes, D. G. Lamas, M. E. Fernandez de Rapp, N. E. Walsoe de Reza, M. C. A. Fantini, A.F. Craievich, R. J. Prado, R. P. Millen, M. L. A. Temperini, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 7863–7881.
35. V. Nemeč, H. Kaper, G. Petaund, M. Ivanda, G. Štefanić, *J. Mol. Struct.* **1140** (2017) 127–141.
36. P. Li, I–W. Chi, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 118–128.
37. M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 1410–1420.
38. G. Štefanić, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 727–767.
39. B. C. Weber and M. A. Schwartz, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **34** (1957) 391–414.
40. R. Cypres, R. Wollast, and J. Raucq, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **40** (1963) 527–532.
41. R. Srinivasan, D. Taulbee, and B. H. Davis, *Catal. Lett.* **9** (1991) 1–8.
42. R. Srinivasan, T. R. Watkins, C. R. Hubbard, and B. H. Davis, *Chem. Mater.* **7** (1995) 725–730.

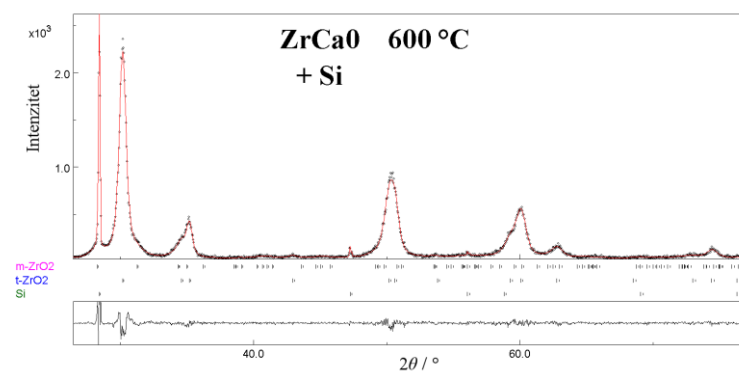
43. S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milburn, and B. H. Davis, *J. Colloid Interface Sci.* **165** (1995) 160–168.
44. F.-C. Wu and S.-C. Yu, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 970–976.
45. K. M. Parida and P. K. Pattnayak, *J. Colloid Interface Sci.* **182** (1996) 381–387.
46. Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 196–200.
47. Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979) 527.
48. J. Torralvo, M. A. Alario, and J. Soria, *J. Catal.* **86** (1984) 473–476.
49. I. Osendi, I. S. Moya, C. I. Serna, and I. Soria, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 135–139.
50. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 218–224.
51. C. Garvie and M. F. Goss, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1253–1257.
52. C. C. Koch, I. A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials, Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York, 2007, str. 95.
53. 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, str. 23.
54. G. Štefanić, M. Didović and S. Musić, *J. Mol. Struct.* **834** (2007) 435.
55. G. Štefanić, S. Musić, M. Ivanda, *J. Alloys Comp.* **491** (2010) 536–544.
56. G. Štefanić, S. Musić, M. Ivanda, *J. Mol. Struct.* **924** (2009) 225–234.
57. <http://crystallography-online.com/structure/1000044> (datum pristupa 16. studeni 2017.)
58. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalom uzorku*, Skripta za internu upotrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2011., str. 3
59. [https://www.iitk.ac.in/tkic/workshop/XRD/ppt/Prof%20Garg/AshishGarg\\_Rietveld.pdf](https://www.iitk.ac.in/tkic/workshop/XRD/ppt/Prof%20Garg/AshishGarg_Rietveld.pdf) (datum pristupa 28. studeni 2017.)
60. Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Second Edition, Wiley–VCH, Singapore, 2013, str. 83.
61. <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/> (datum pristupa 29. studeni 2017.)
62. G. Štefanić, S. Musić, A. Gajović, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 764–777.
63. V. M. Orera, C. Pecharroman, J. I. Pena, R. I. Merino, C. J. Serna, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 7501–7510.
64. P. McMillan, N. Ross, *Phys. Chem. Minerals* **16** (1988) 21–28.
65. E. V. Galuskin, V. M. Gazeev, T. Armbruster *et al.*, *Am. Mineral.* **93** (2008) 1903–1910.

- 
66. T. Schmid, P. Dariz, *J. Raman Spectrosc.* **46** (2015) 141–146.
  67. Z. V. Padanyi, *Solid State Commun.* **8** (1970) 541–543.
  68. J. Müssig, C. Stevens, *Industrial Application of Natural Fibers Structure*, John Wiley & Sons, Chippenham, 2010., str. 312.
  69. P. Gabbot, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, 2008., str. 1–48.

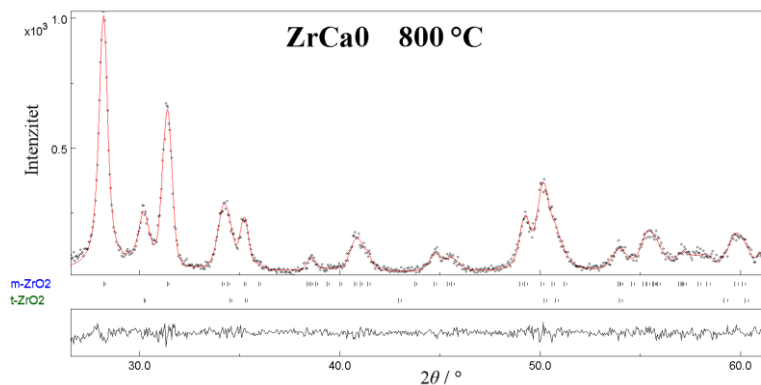
## § 8. DODATAK



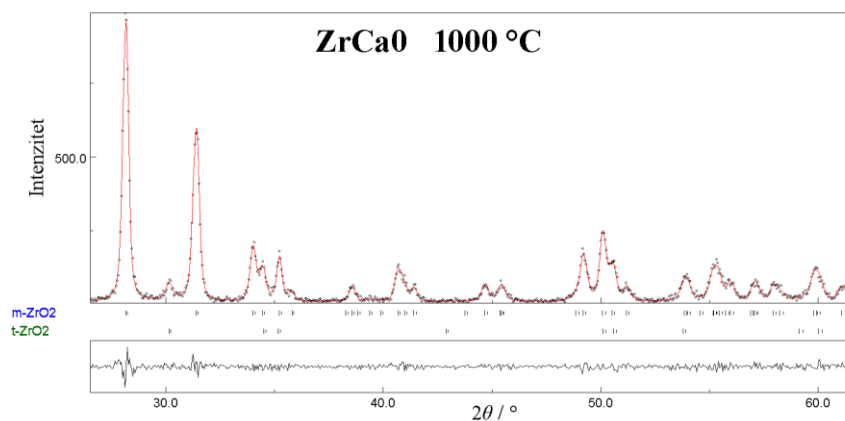
Slika D1. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0 žarenog na 400°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



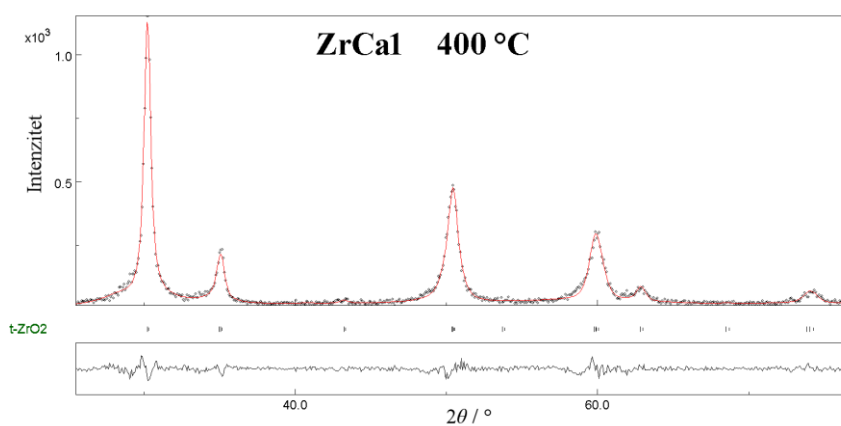
Slika D2. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



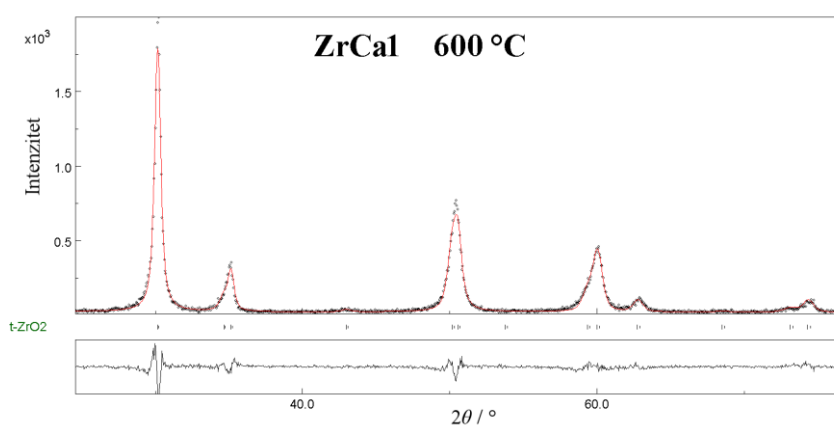
Slika D3. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



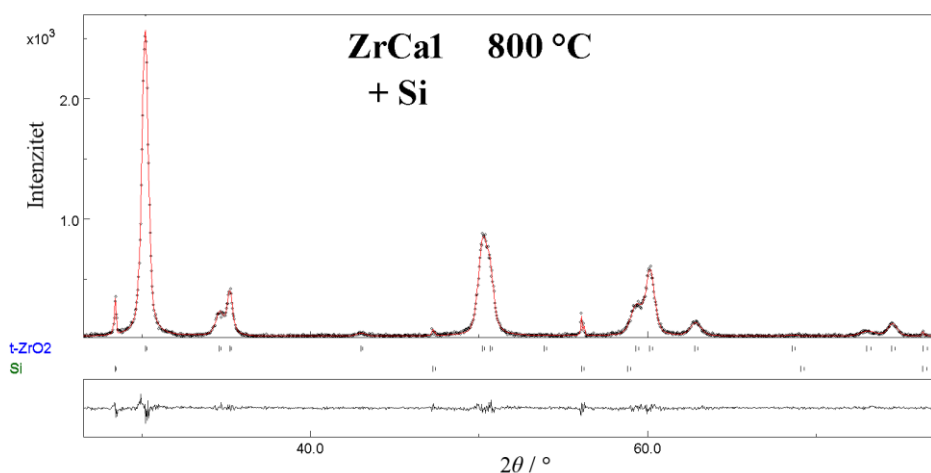
Slika D4. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



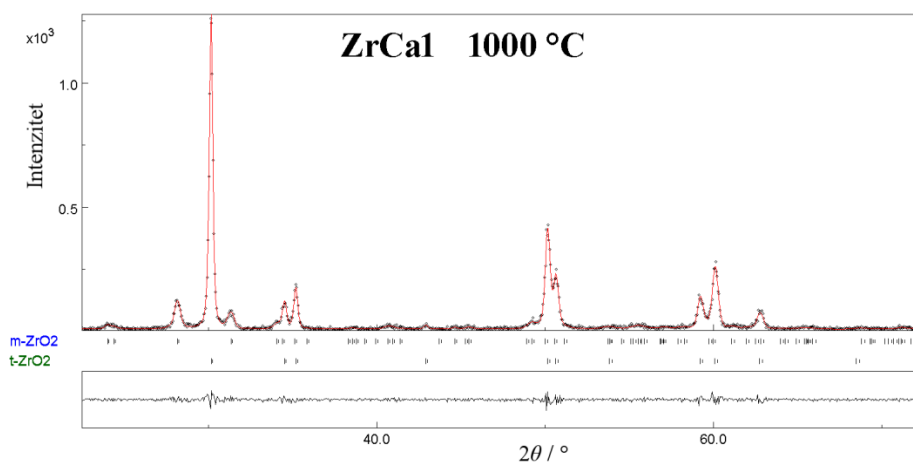
Slika D5. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1 žarenog na 400°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



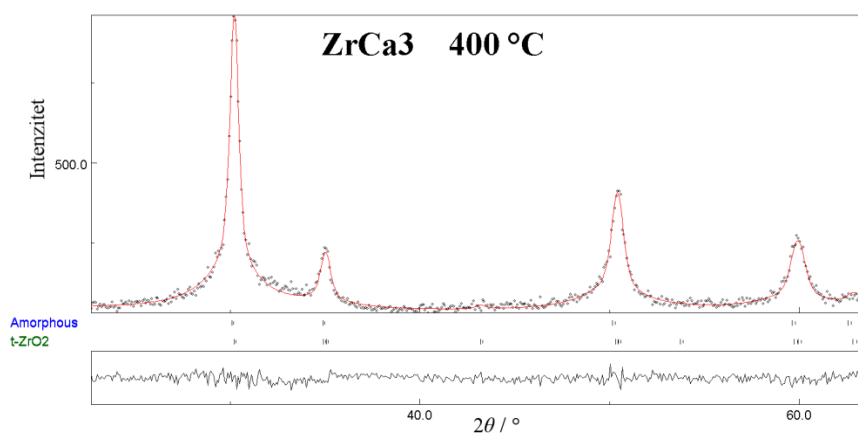
Slika D6. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



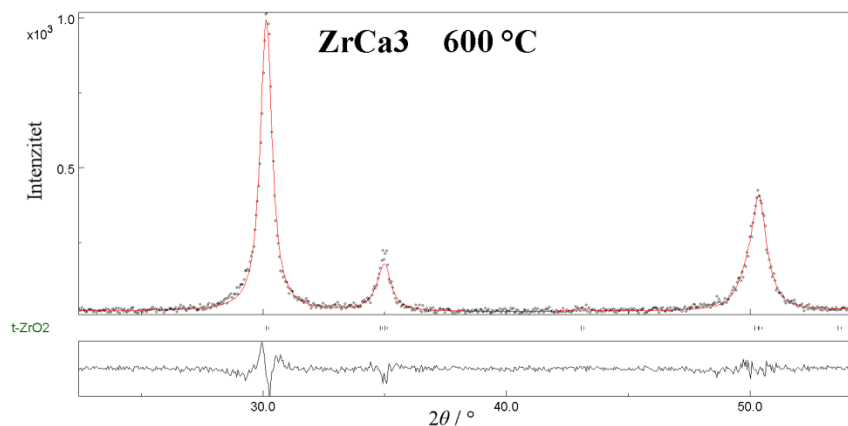
Slika D7. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



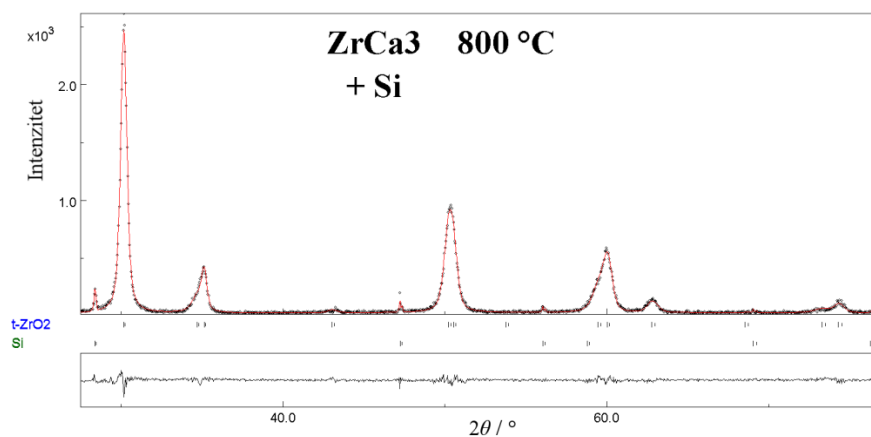
Slika D8. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



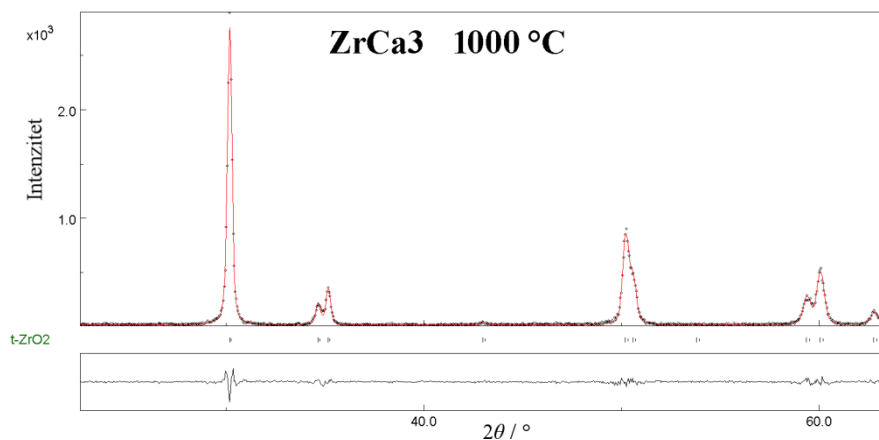
Slika D9. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa3 žarenog na 400°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



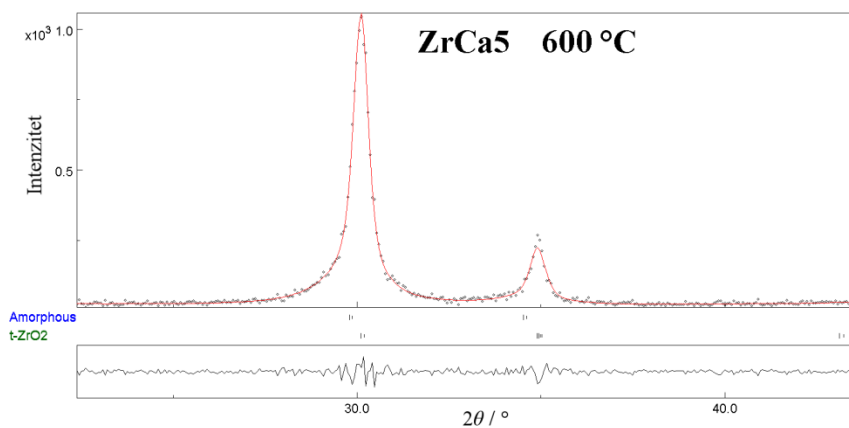
Slika D10. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka  $ZrCa_3$  žarenog na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



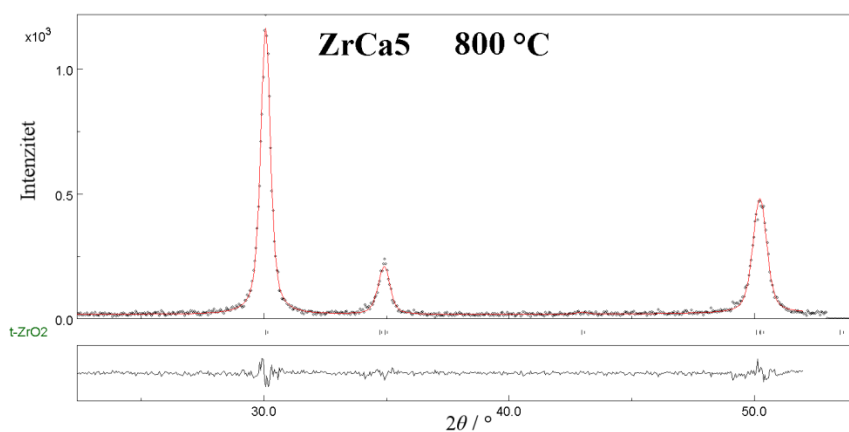
Slika D11. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka  $ZrCa_3$  žarenog na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



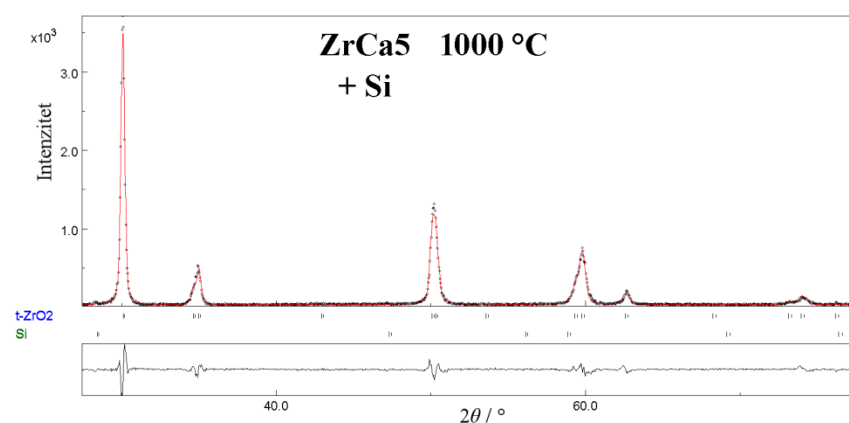
Slika D12. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka  $ZrCa_3$  žarenog na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D13. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa5 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

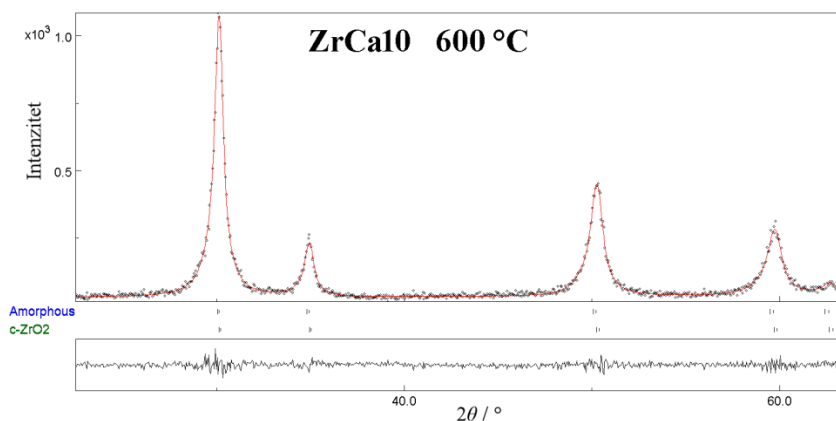


Slika D14. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa5 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

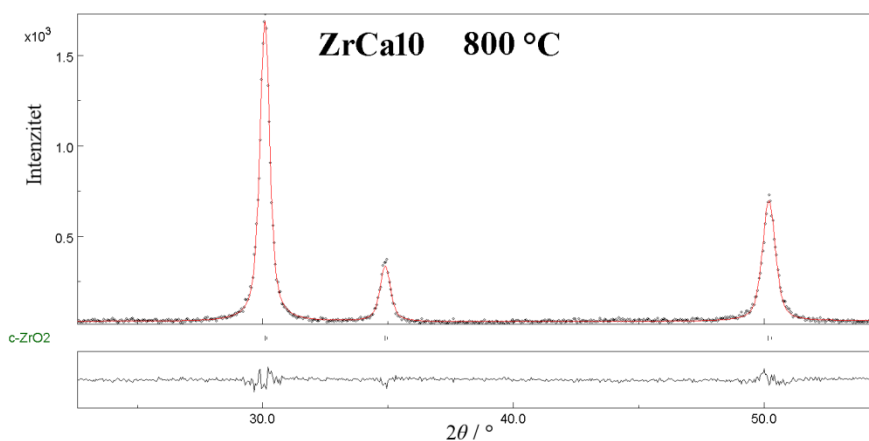


Slika D15. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa5 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

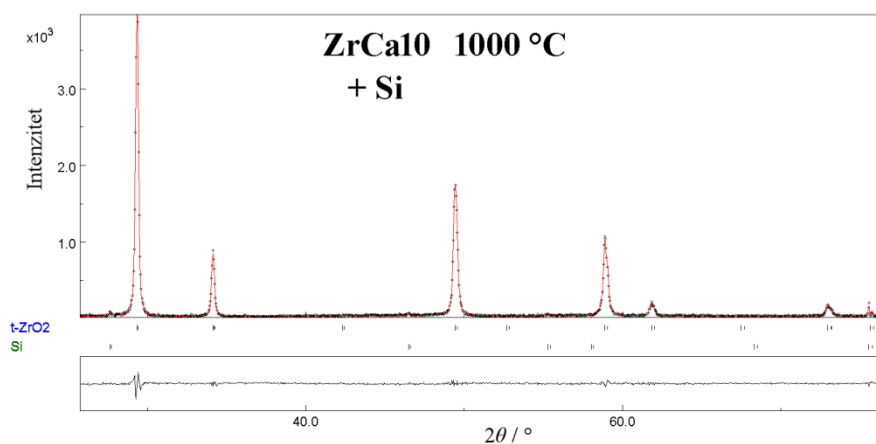




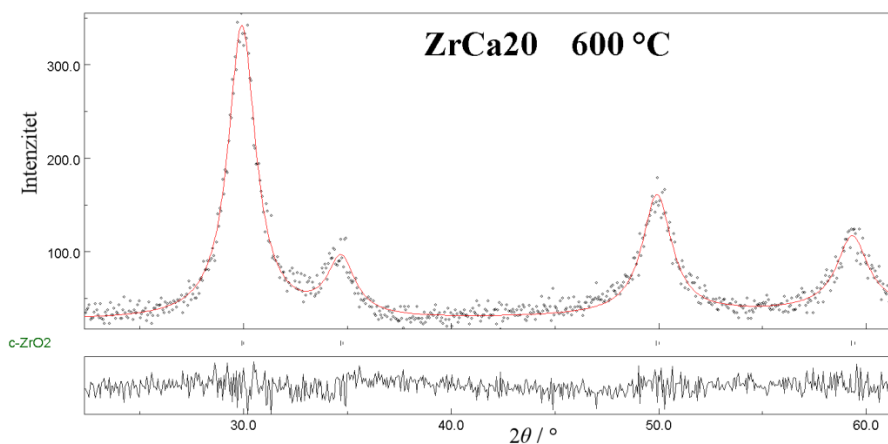
Slika D16. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa10 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



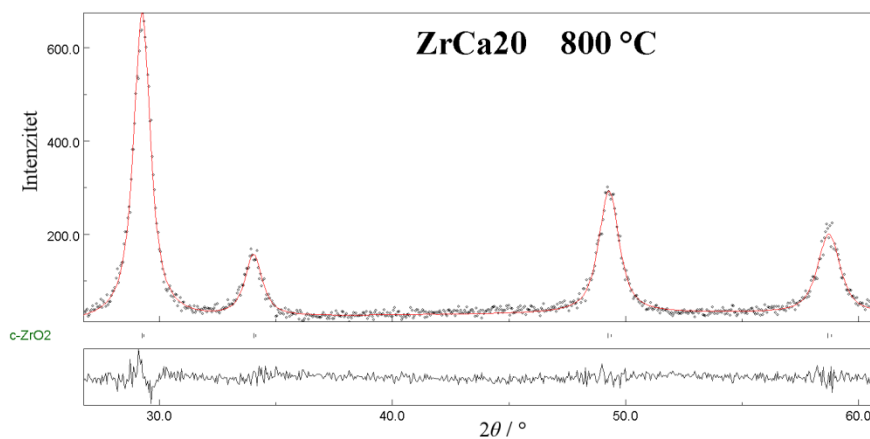
Slika D17. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa10 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



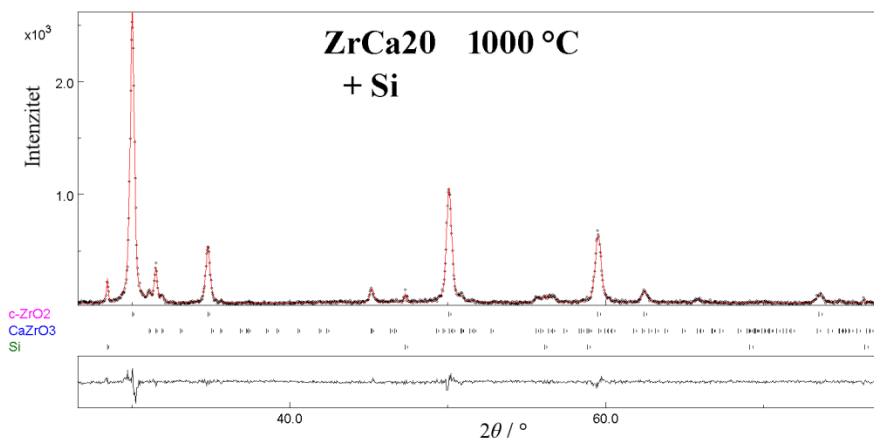
Slika D18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa10 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



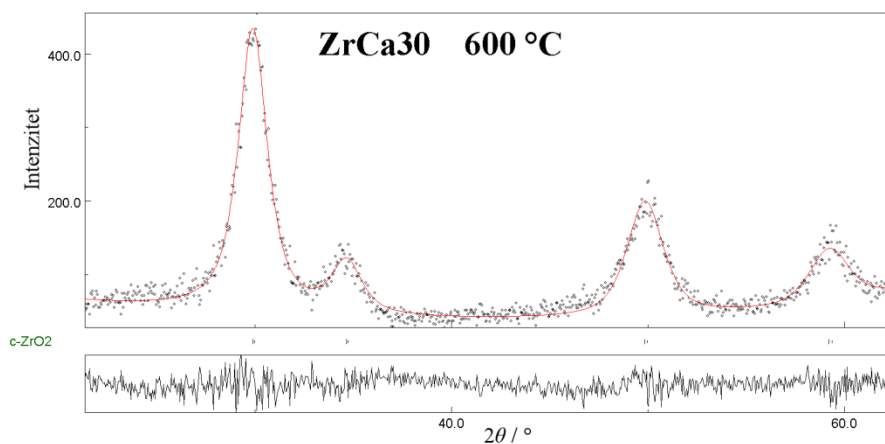
Slika D19. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>20</sub> žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



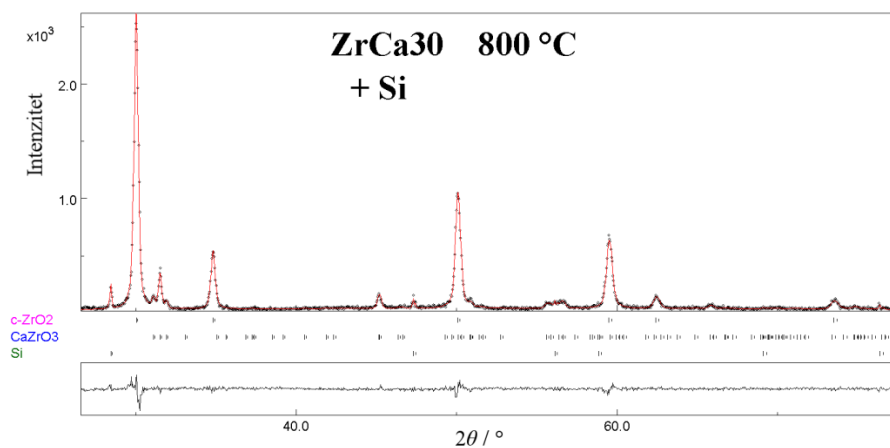
Slika D20. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>20</sub> žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



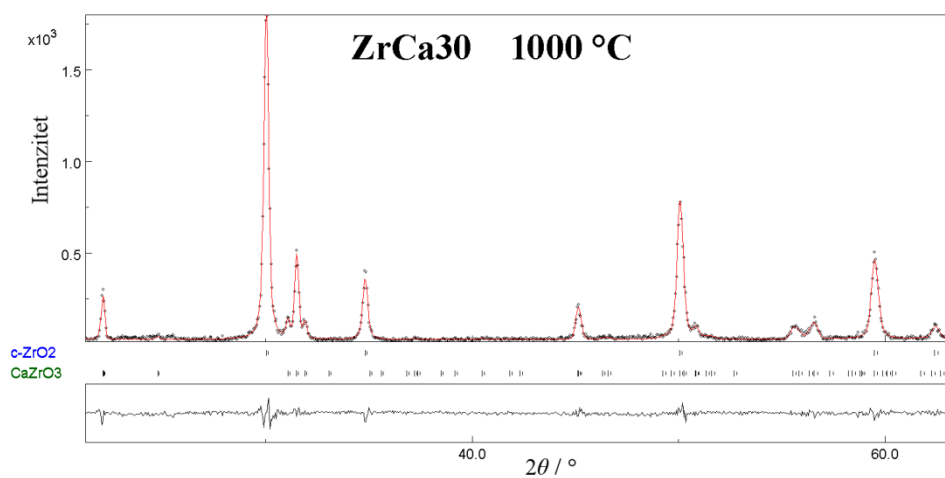
Slika D21. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>20</sub> žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



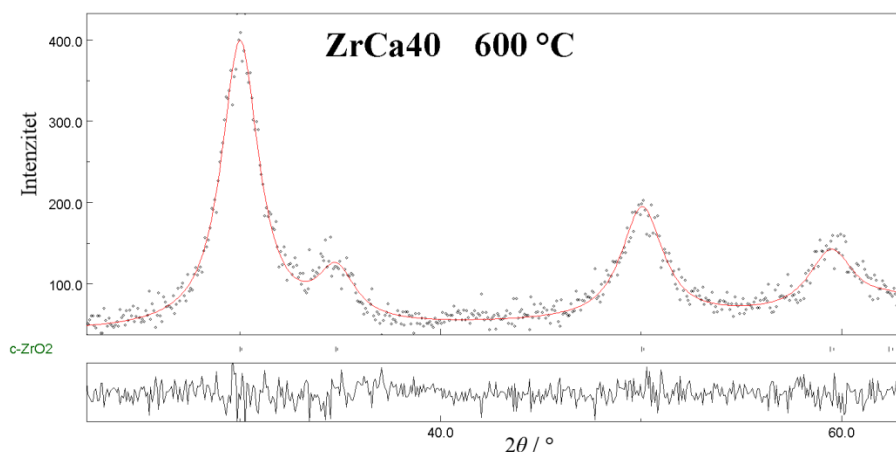
Slika D22. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



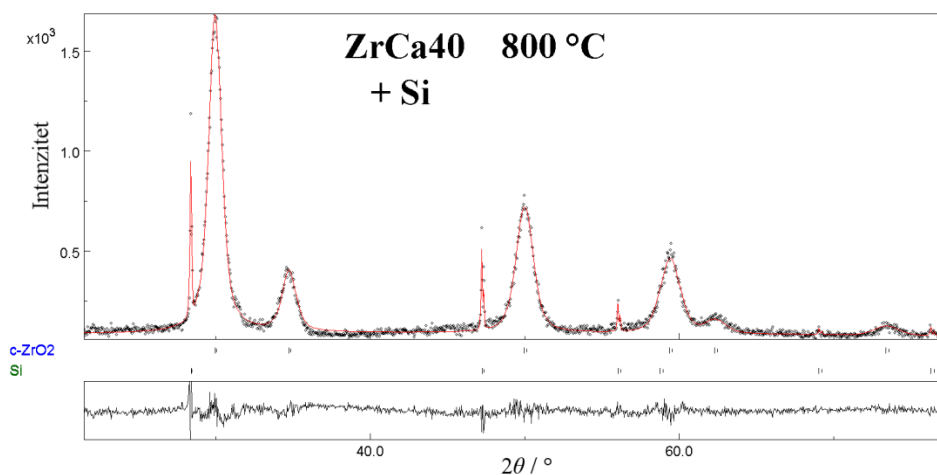
Slika D23. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



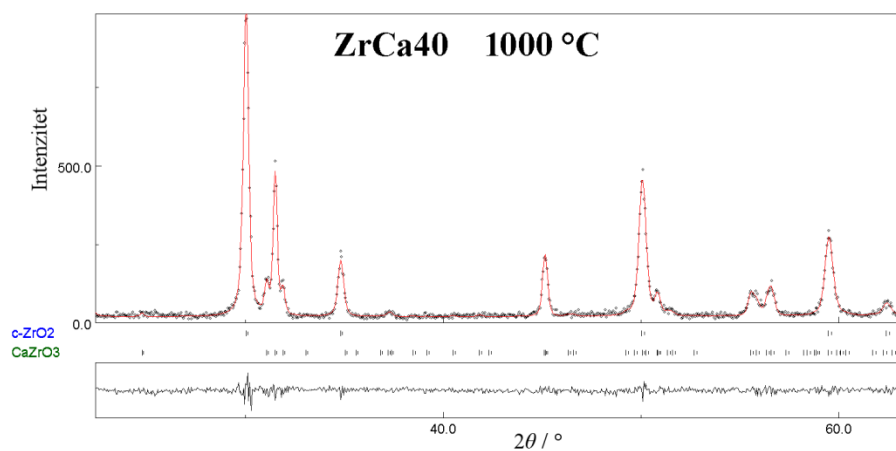
Slika D24. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



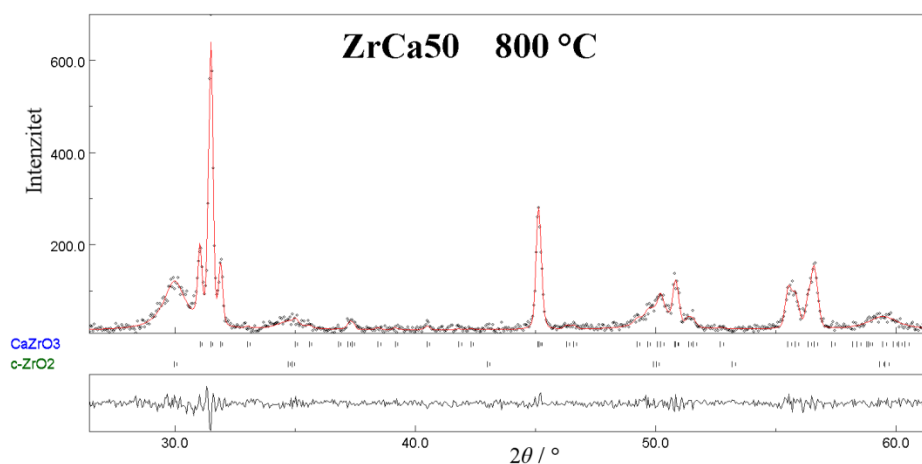
Slika D25. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa40 žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



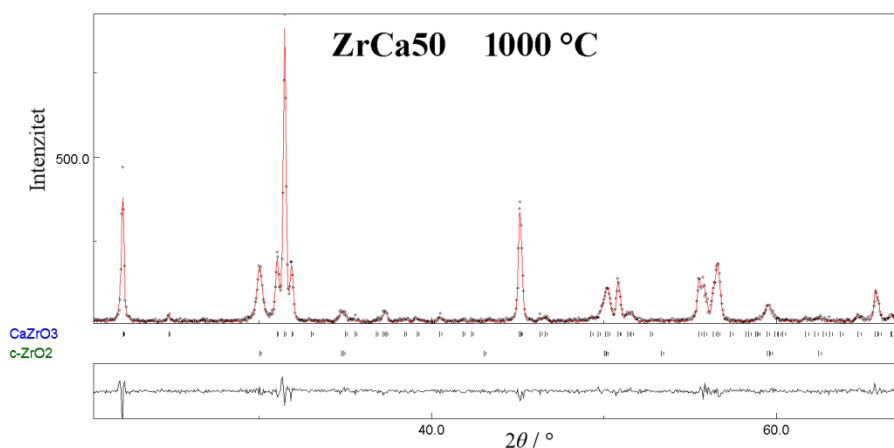
Slika D26. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa40 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



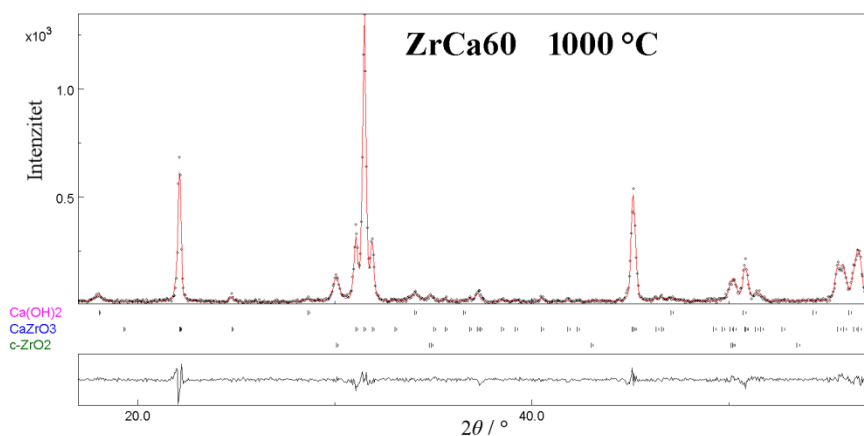
Slika D27. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa40 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



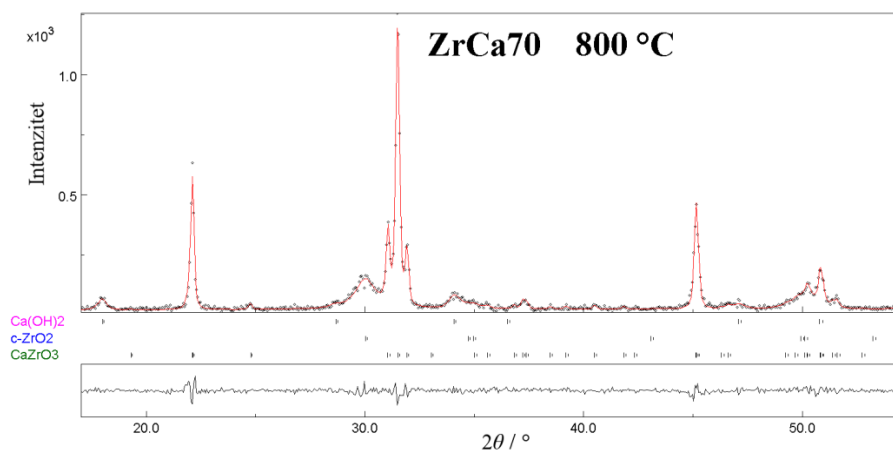
Slika D28. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa50 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



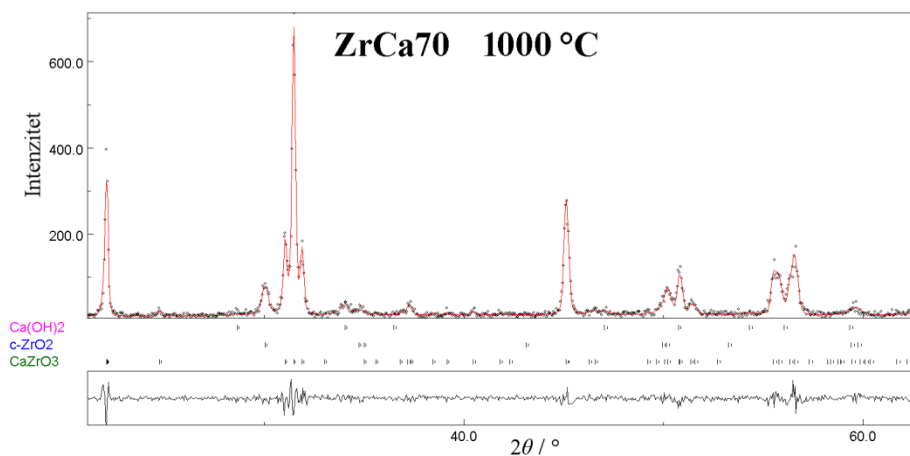
Slika D29. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa50 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



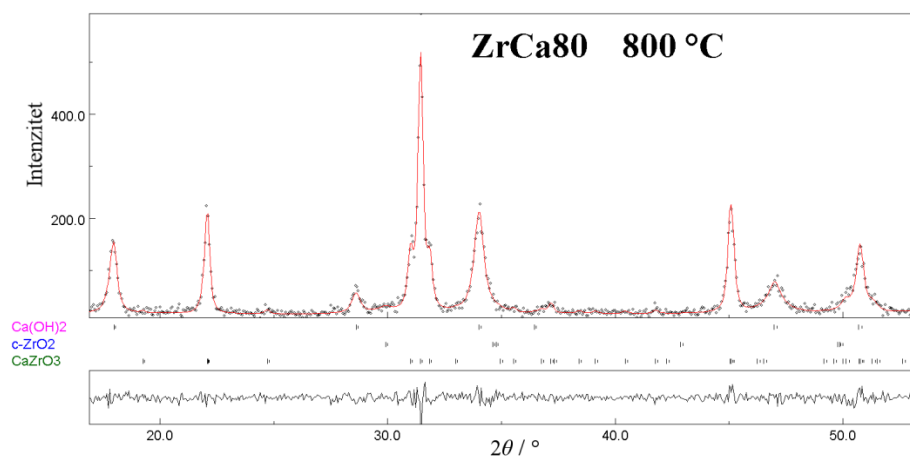
Slika D30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa60 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



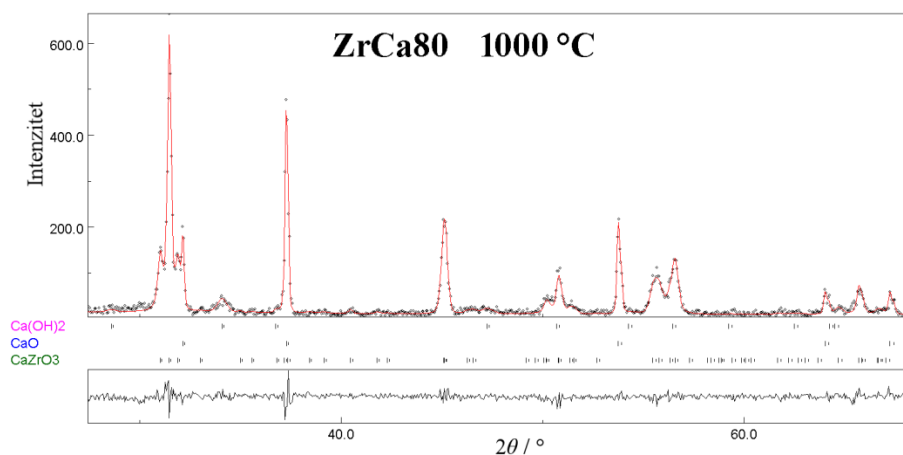
Slika D31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa70 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



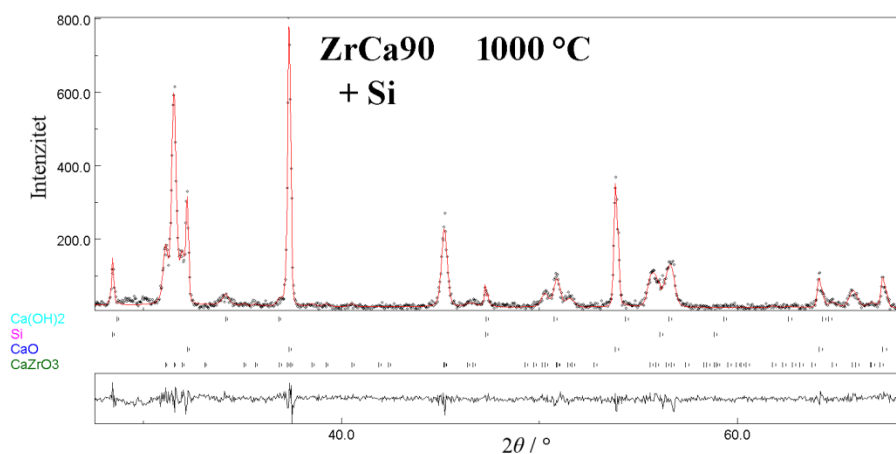
Slika D32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa70 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



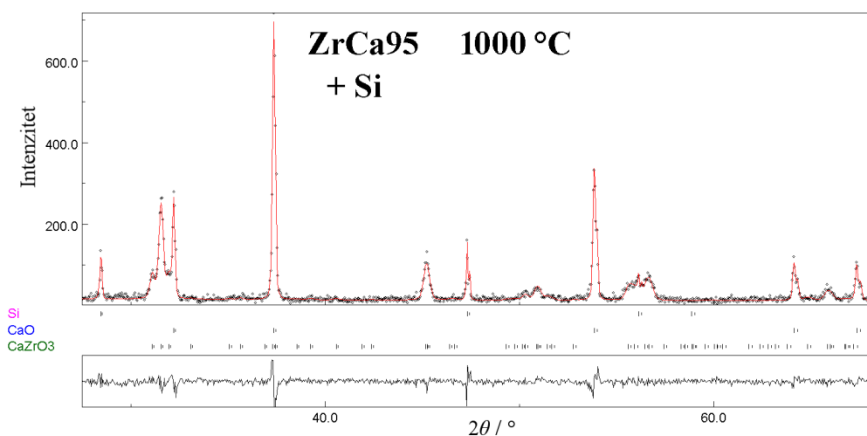
Slika D33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa80 žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



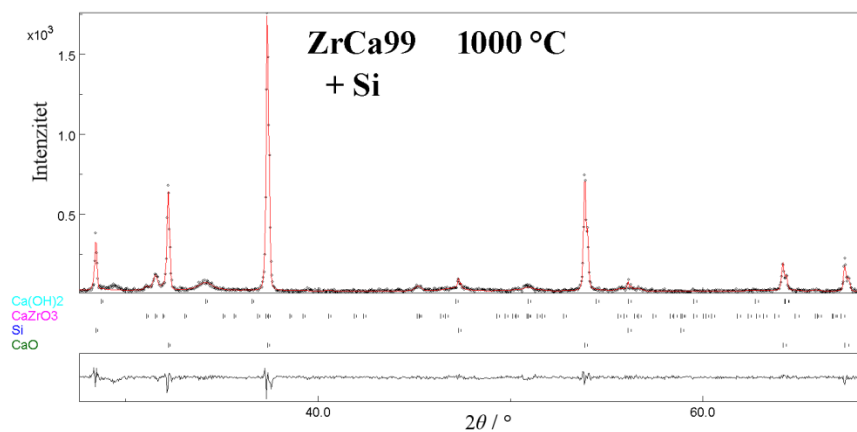
Slika D34. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa80 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



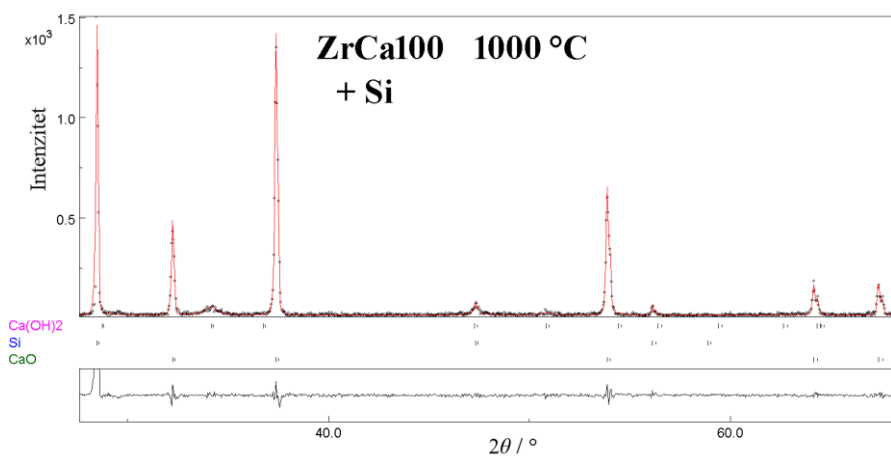
Slika D35. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa90 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



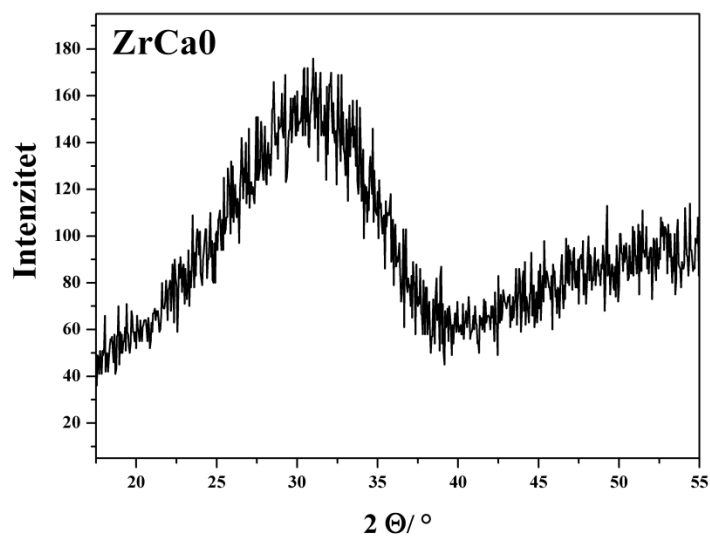
Slika D36. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa95 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D37. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa99 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

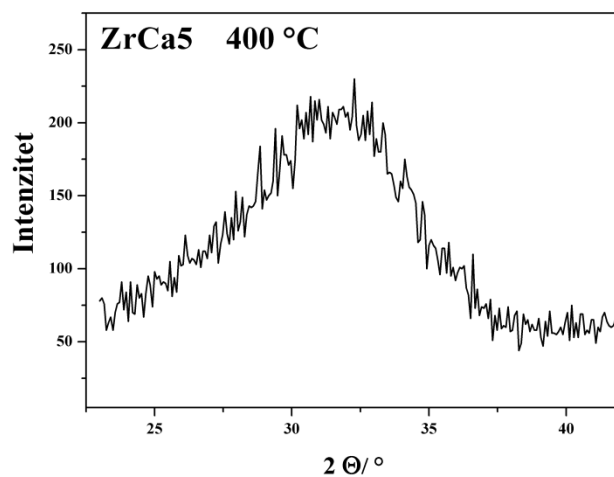


Slika D38. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa100 žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

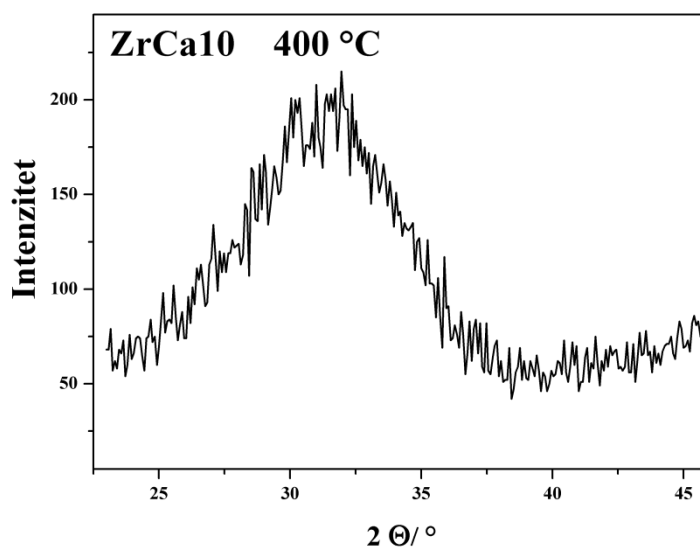


Slika D39. Karakteristični dio PXRD difraktograma nežarenog uzorka ZrCa0.

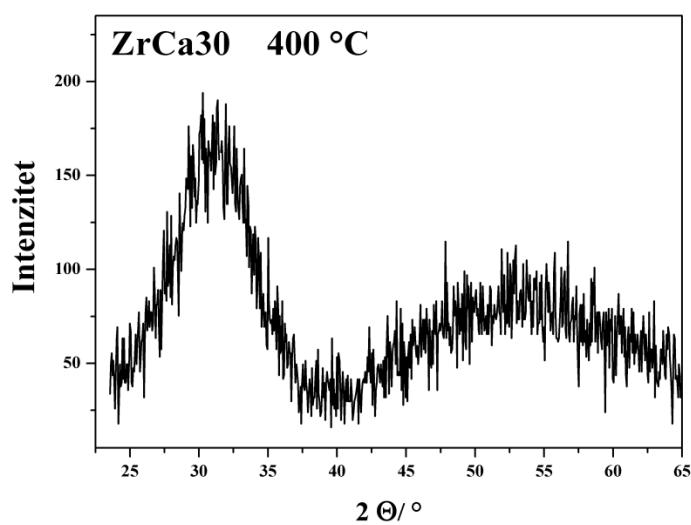




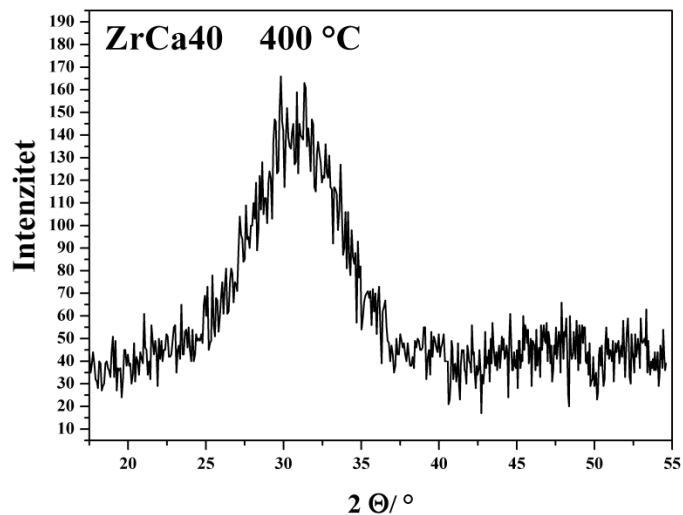
Slika D40. Karakteristični dio PXR D difraktograma uzorka ZrCa5 žarenog na 400 °C.



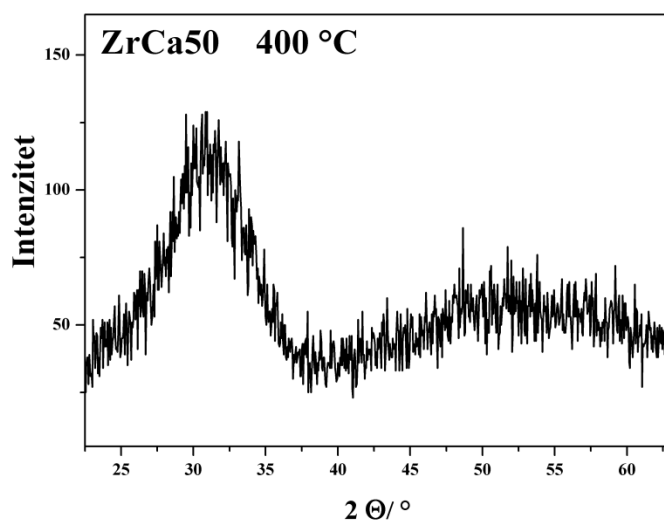
Slika D41. Karakteristični dio PXR D difraktograma uzorka ZrCa10 žarenog na 400 °C.



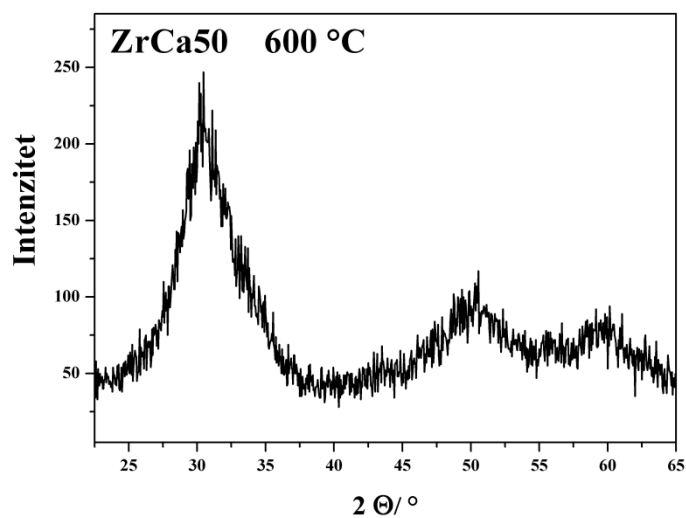
Slika D42. Karakteristični dio PXR D difraktograma uzorka ZrCa30 žarenog na 400 °C.



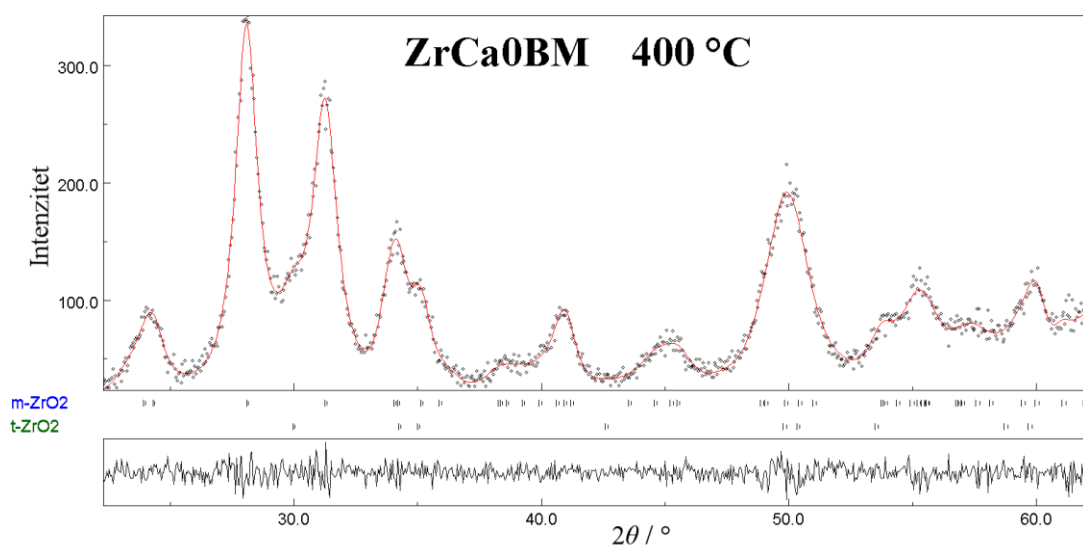
Slika D43. Karakteristični dio PXRD difraktograma uzorka ZrCa40 žarenog na 400 °C.



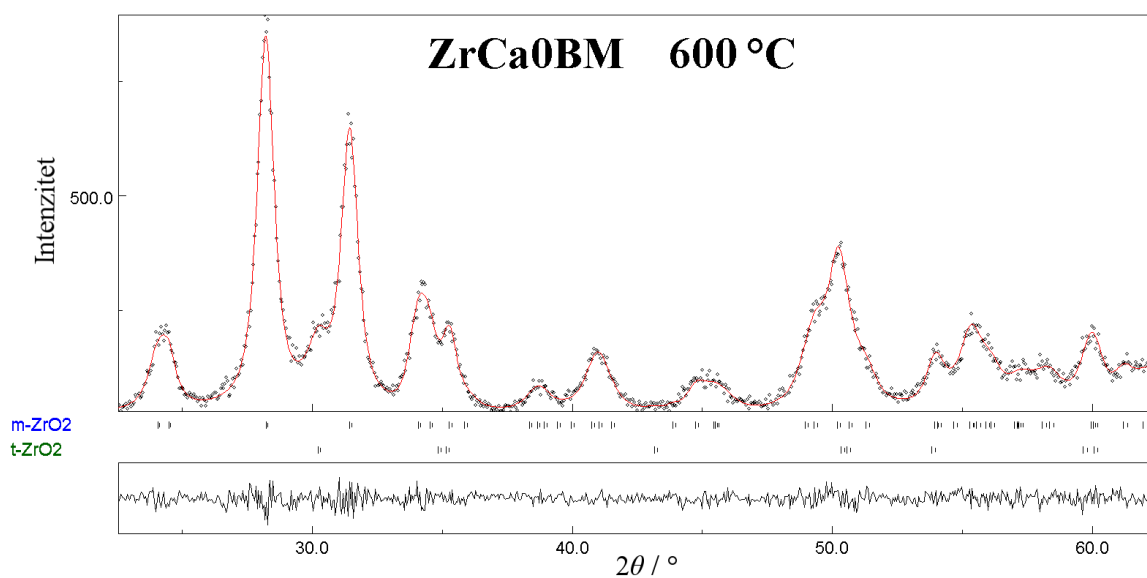
Slika D44. Karakteristični dio PXRD difraktograma uzorka ZrCa50 žarenog na 400 °C.



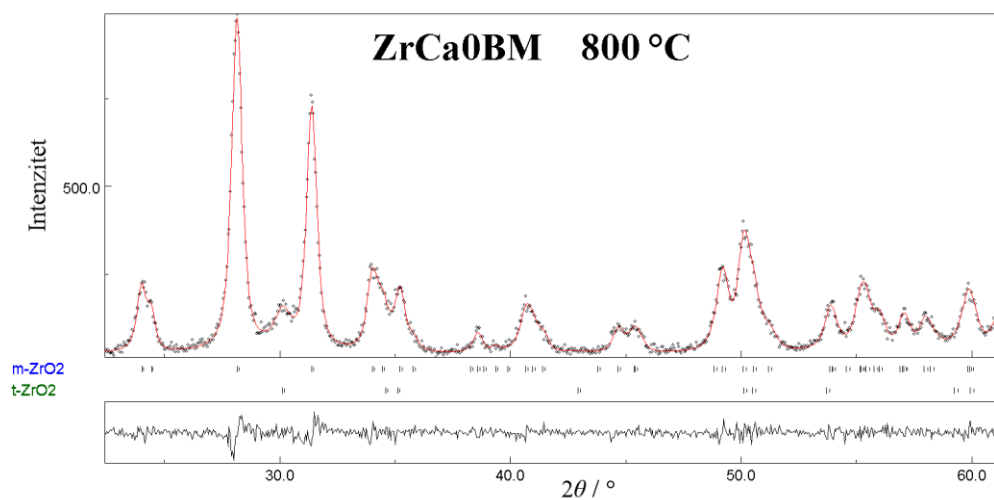
Slika D45. Karakteristični dio PXRD difraktograma uzorka ZrCa50 žarenog na 600 °C.



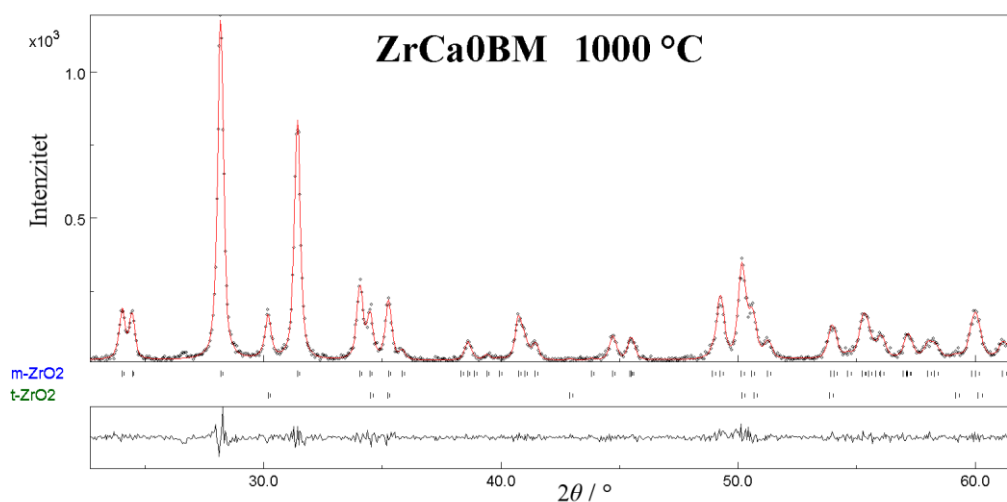
Slika D46. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>0</sub>BM žarenog na 400 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



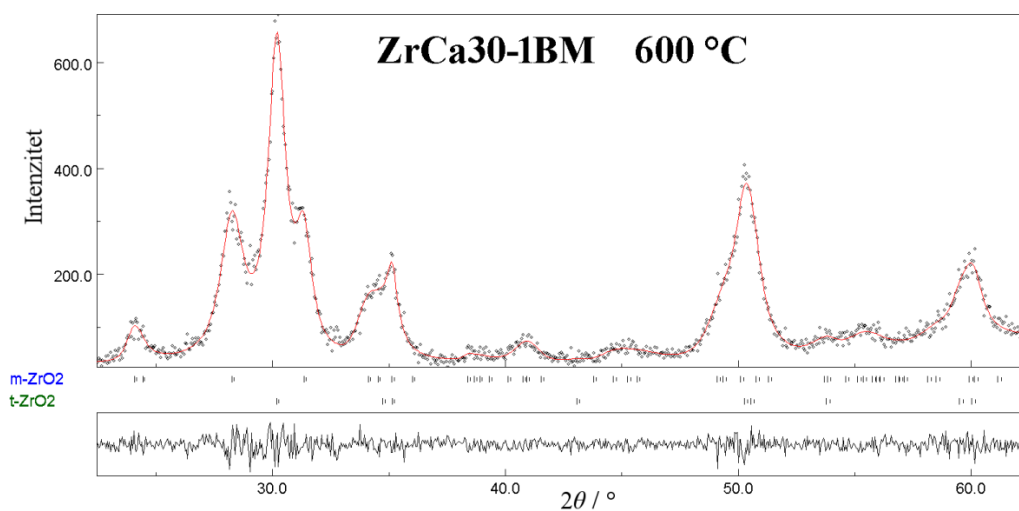
Slika D47. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>0</sub>BM žarenog na 600 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



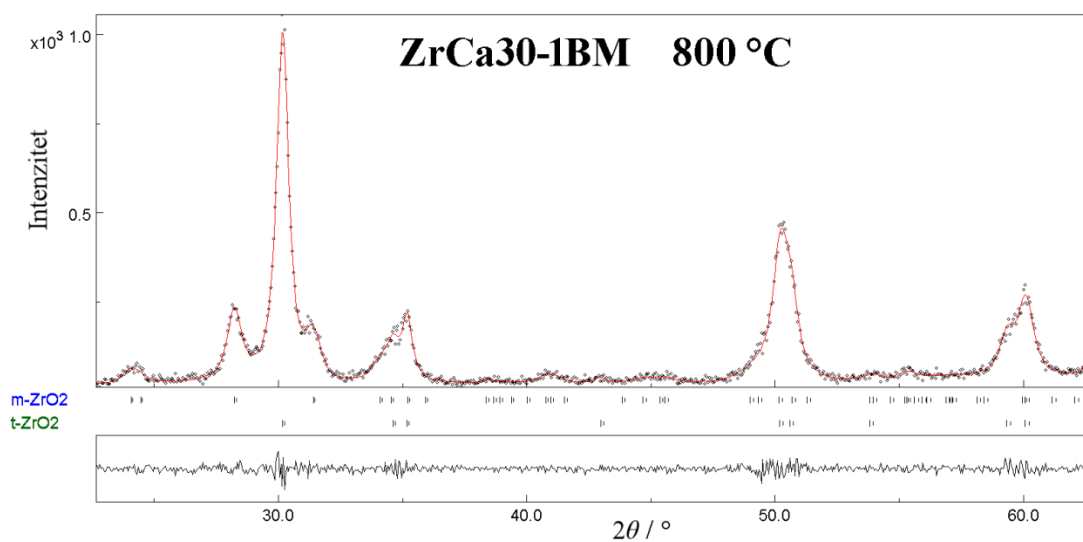
Slika D48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0BM žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



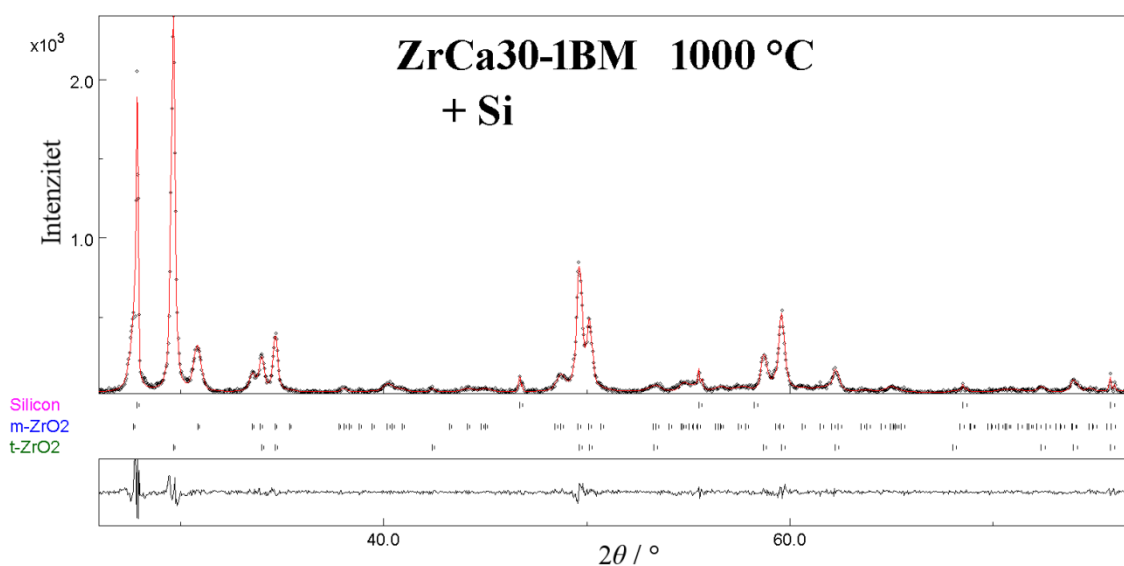
Slika D49. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa0BM žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



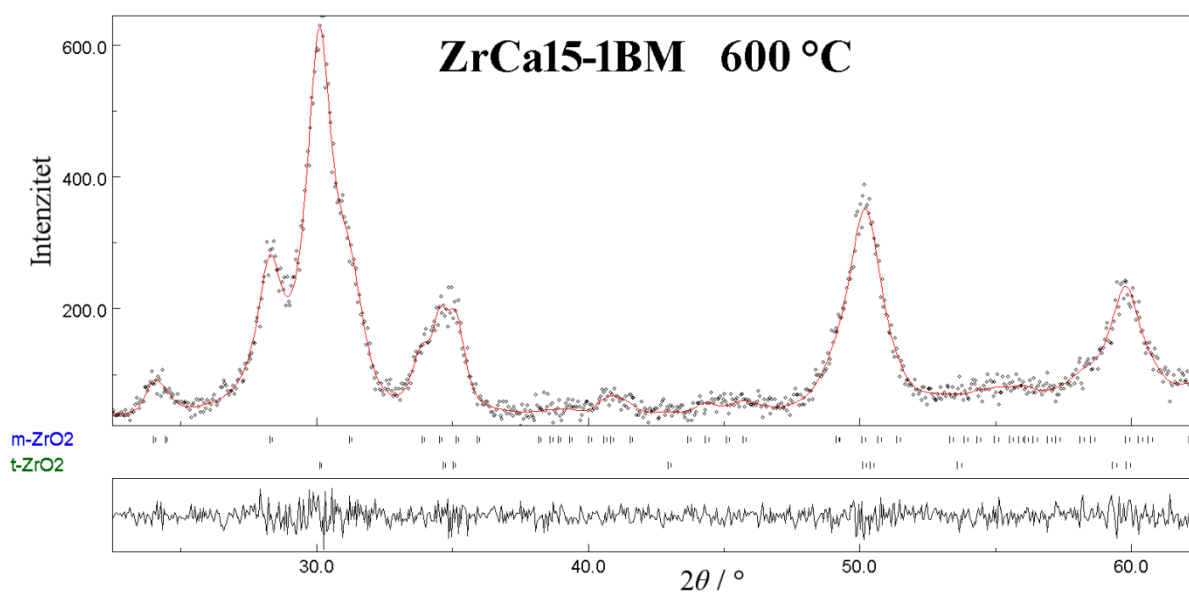
Slika D50. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30–1BM žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



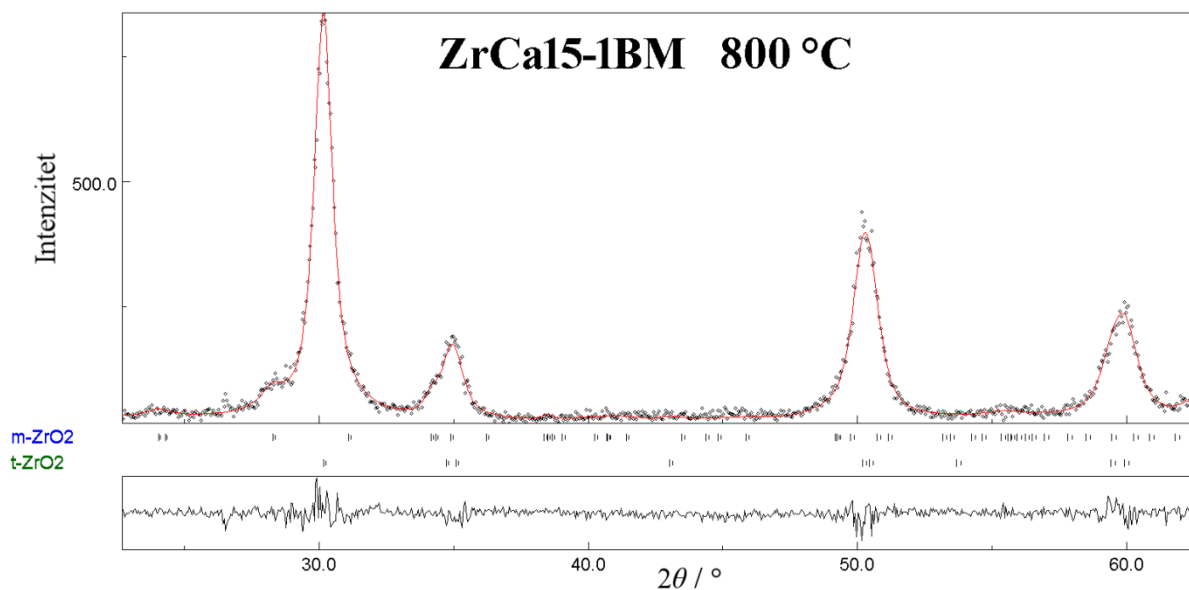
Slika D51. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30–1BM žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



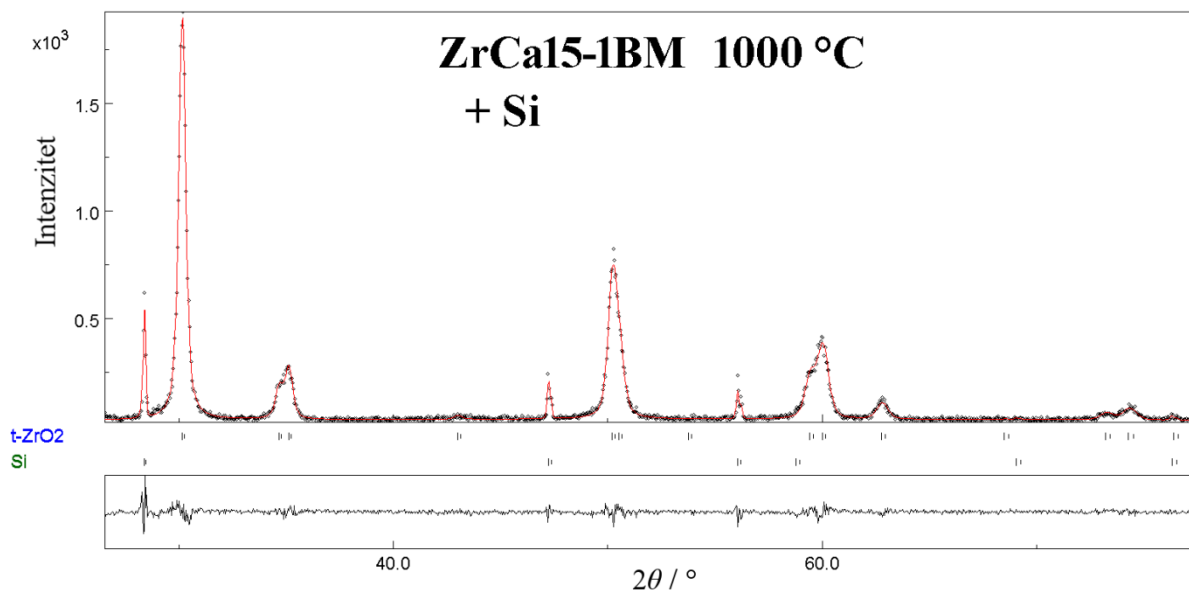
Slika D52. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa30–1BM žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



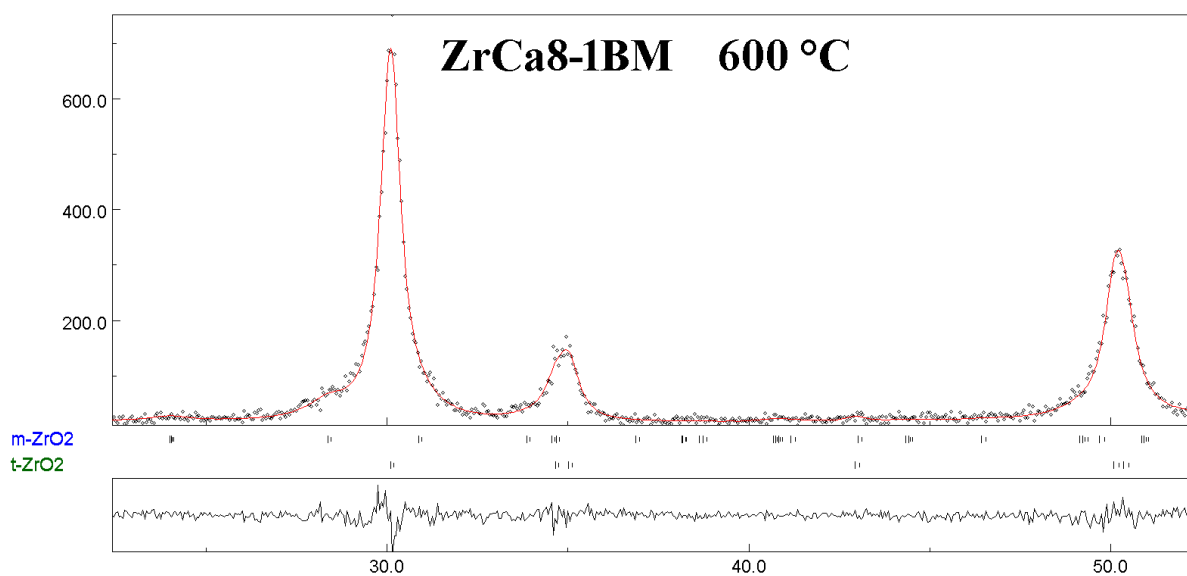
Slika D53. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa15–1BM žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



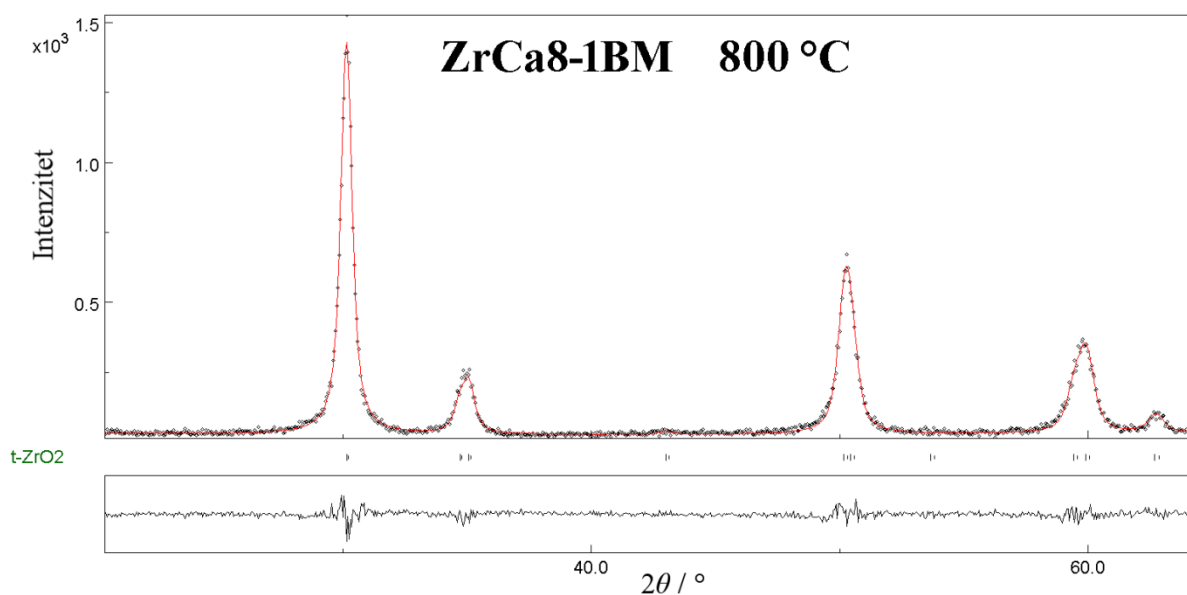
Slika D54. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa15-1BM žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D55. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa15-1BM žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

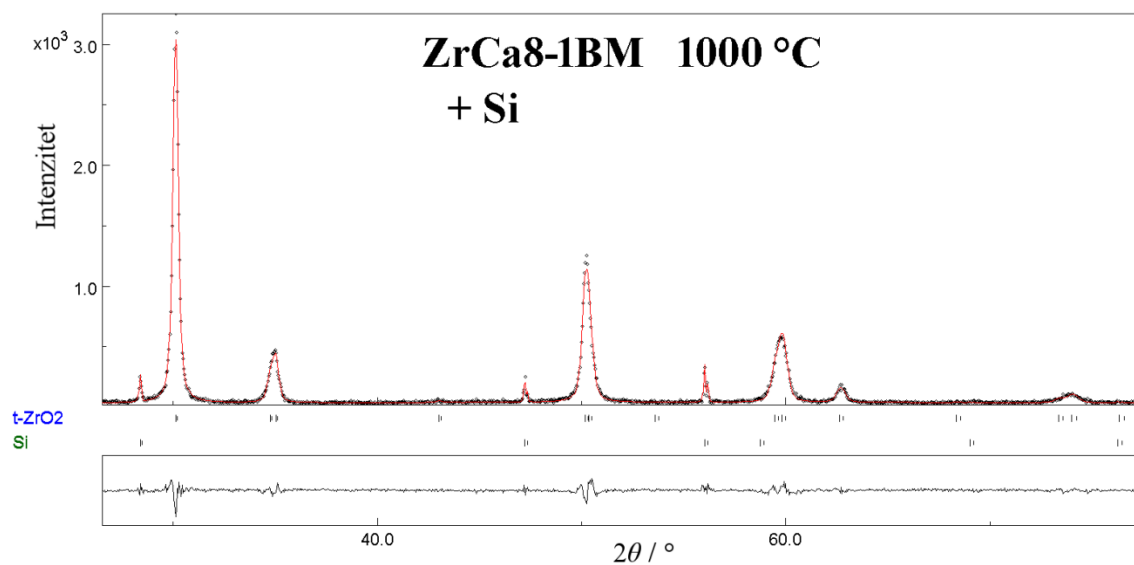


Slika D56. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa8-1BM žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

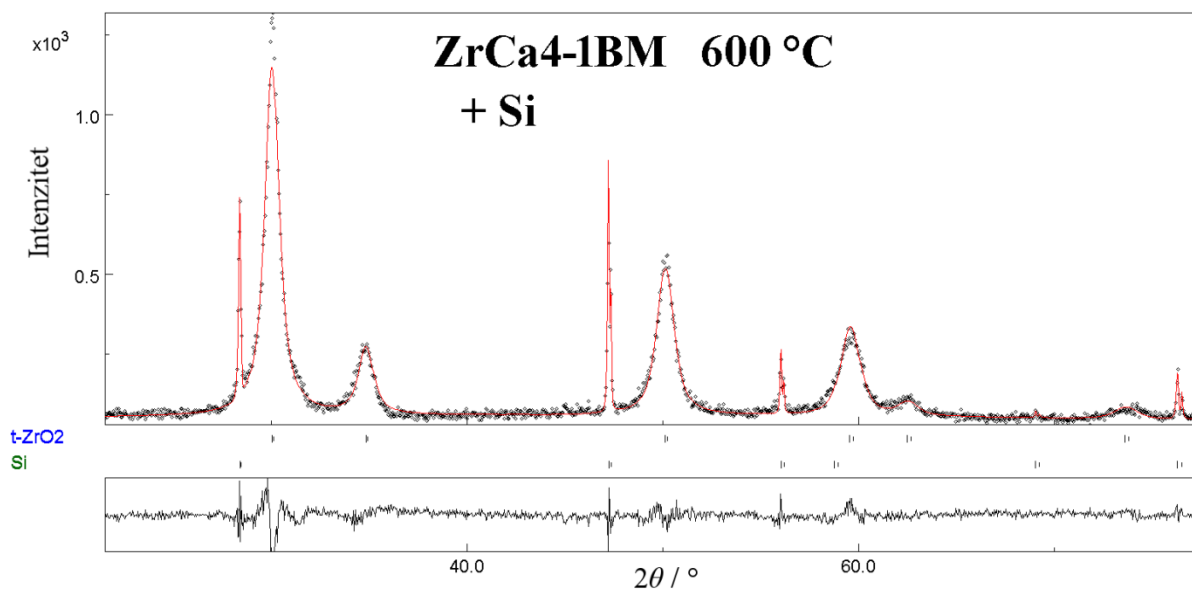


Slika D57. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa8-1BM žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

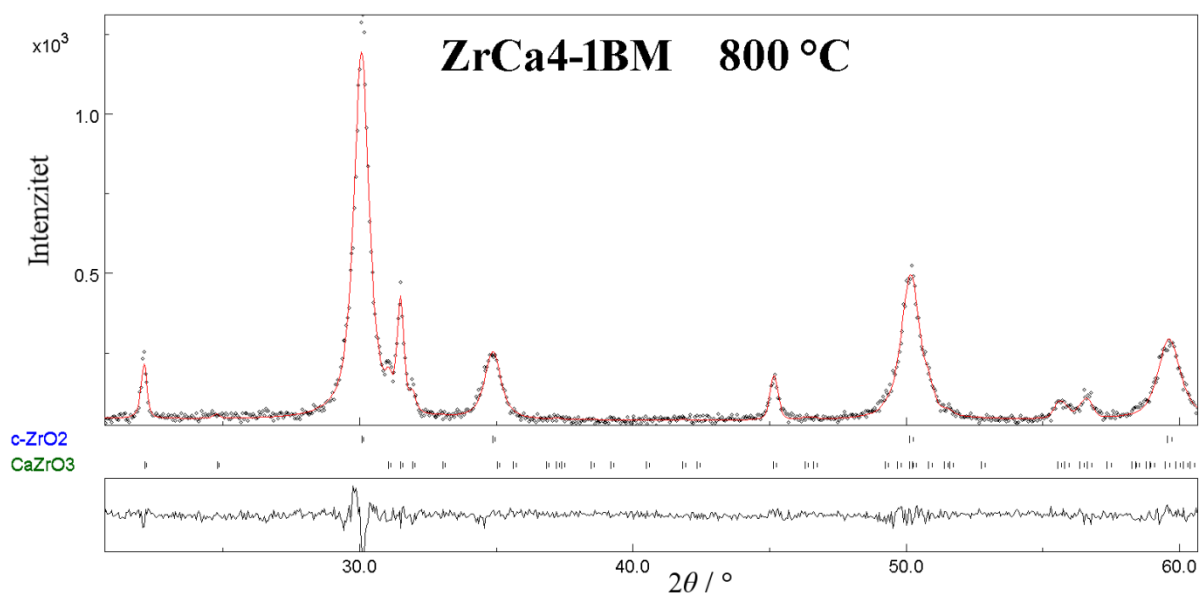




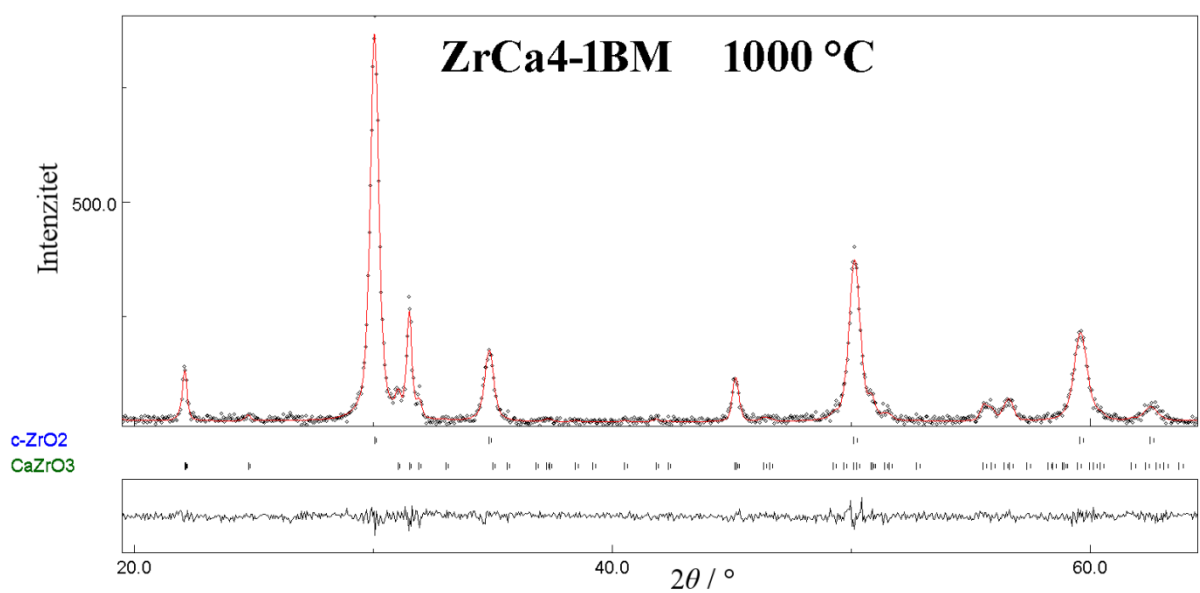
Slika D58. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa8–1BM žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



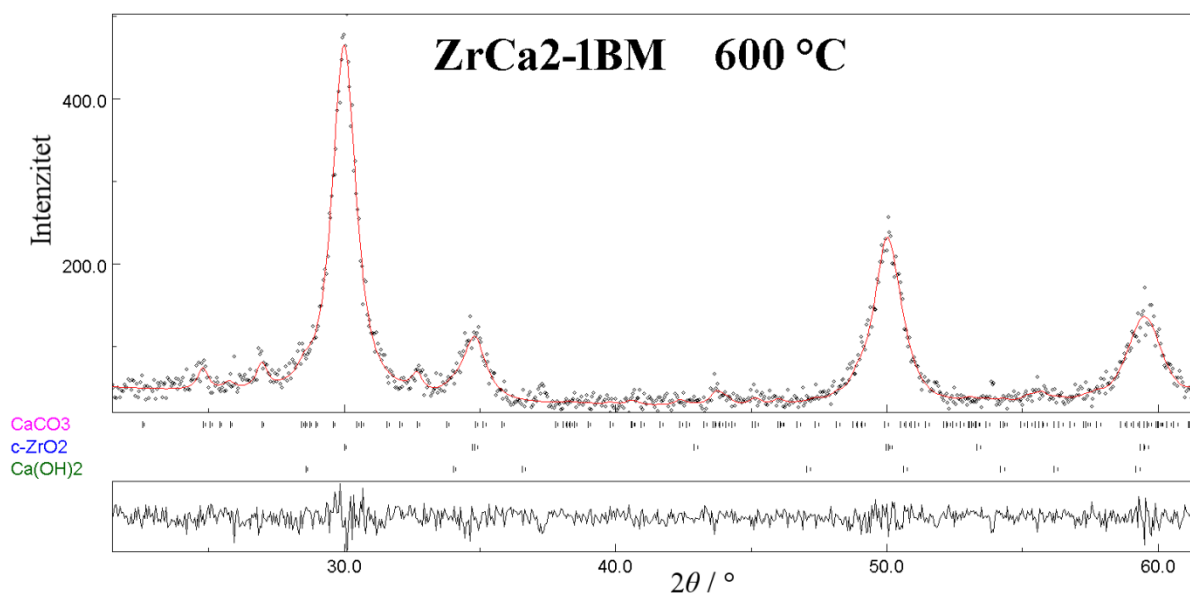
Slika D59. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa4–1BM žarenog na 600 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



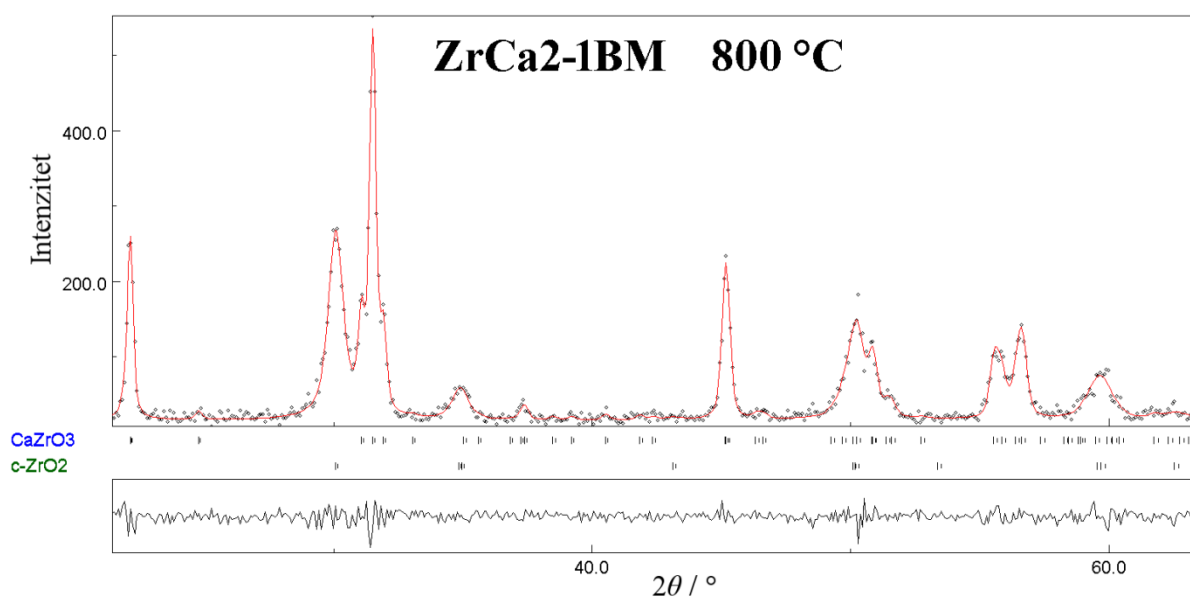
Slika D60. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa4-1BM žarenog na 800 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



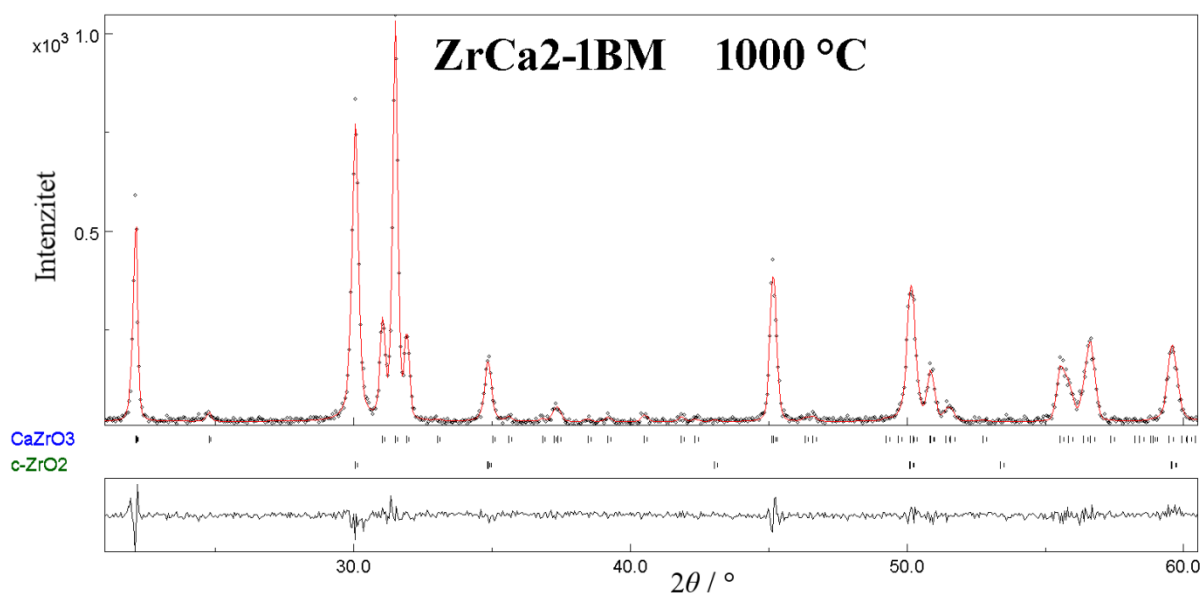
Slika D61. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa4-1BM žarenog na 1000°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



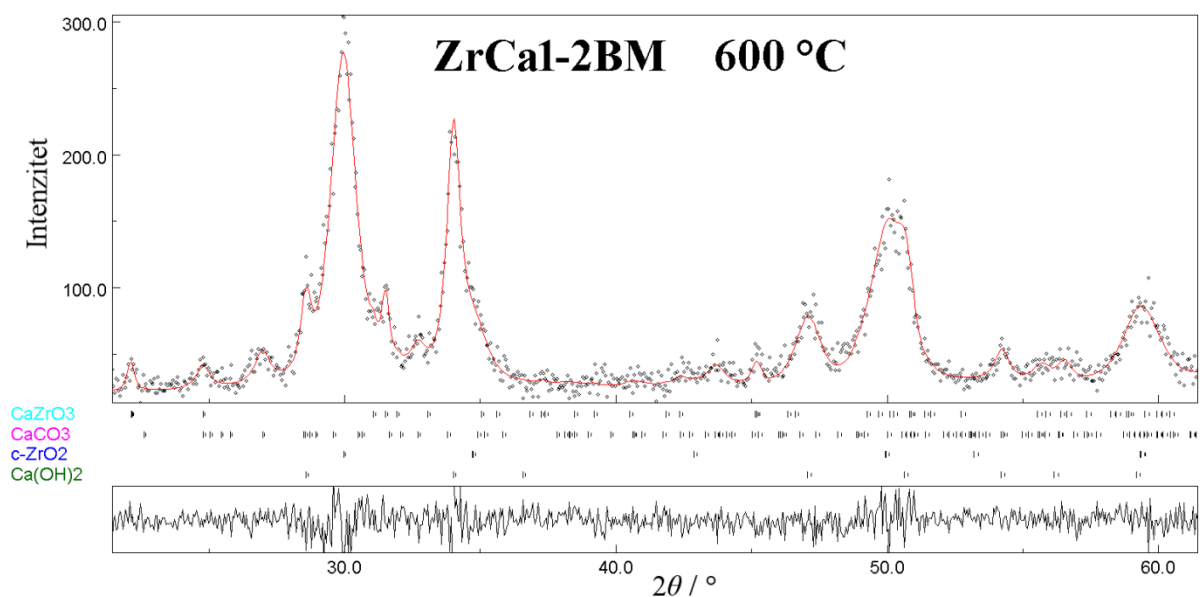
Slika D62. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>2</sub>-1BM žarenog na 600°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



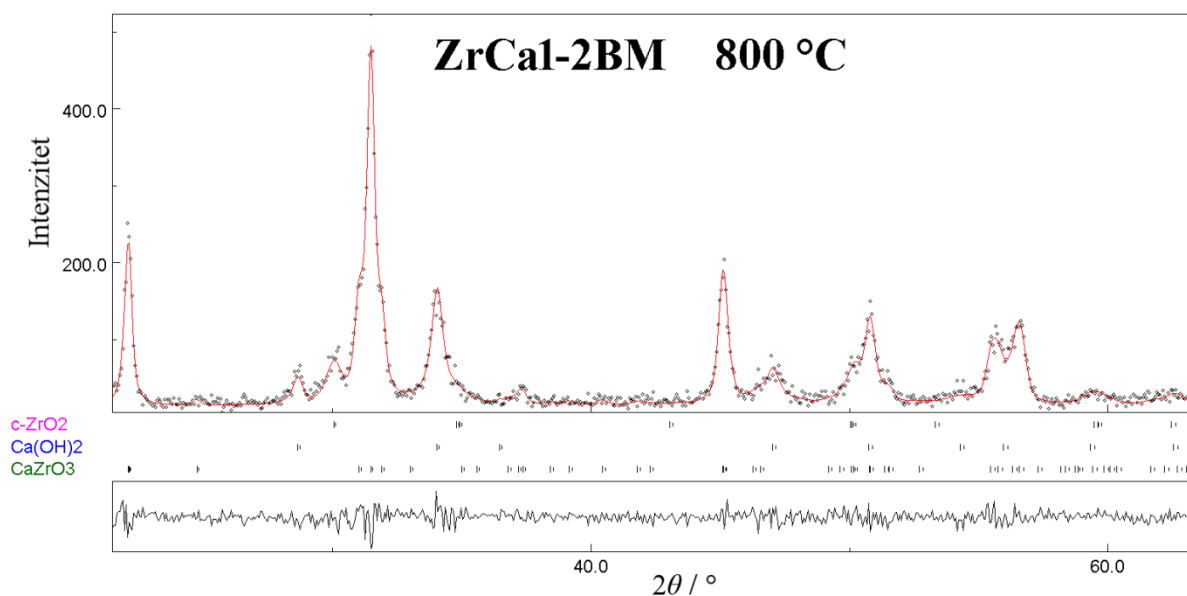
Slika D63. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>2</sub>-1BM žarenog na 800°C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



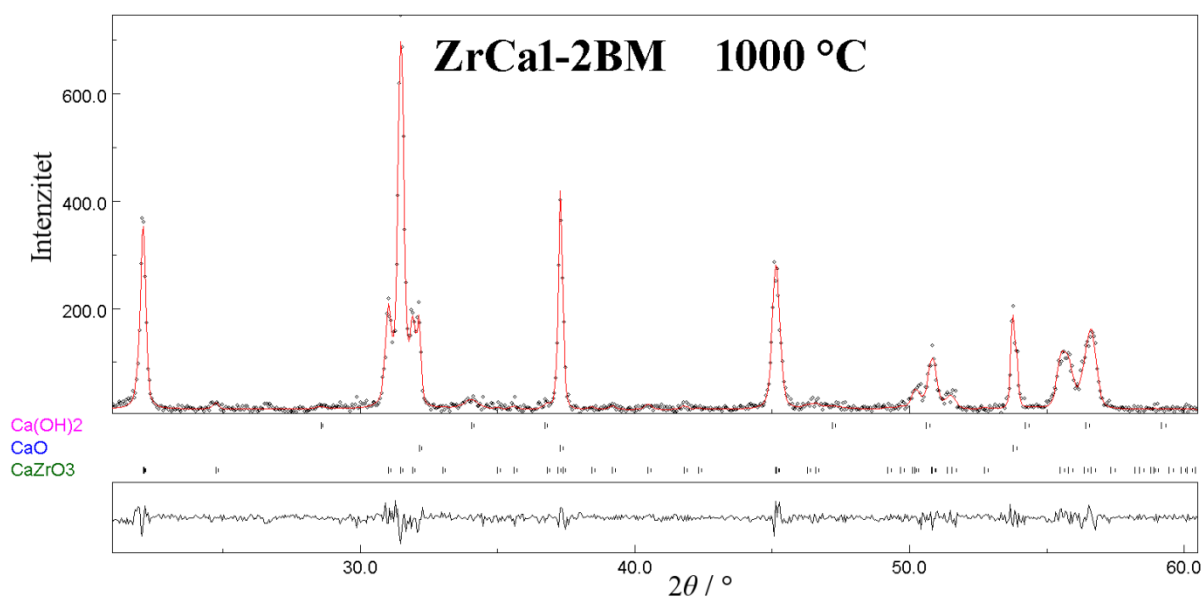
Slika D64. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>2</sub>-1BM žarenog na 1000 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D65. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa<sub>1</sub>-2BM žarenog na 600 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D66. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1–2BM žarenog na 800 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.



Slika D67. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzorka ZrCa1–2BM žarenog na 1000 °C. Razlika izračunatog i dobivenog difraktograma prikazana je u donjem pravokutniku.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Borko

Datum rođenja: 17. siječnja 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2000. – 2008. I. osnovna škola Vrbovec, Vrbovec

2008. – 2012. Srednja škola Vrbovec, Vrbovec

2012. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2015. – 2018. Diplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2013. Posebna Rektorova nagrada za akademsku godinu 2012./2013. za sudjelovanje u organizaciji 6. Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a

2016. Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveno–istraživački rad studenata u akademskoj godini 2015./2016.

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. 6. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2014. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2015. 8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2017. Otvoreni dan Instituta Ruđer Bošković

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. V. Borko, G. Štefanić, *Impact of synthetic route on the structural and microstructural changes in the  $ZrO_2 - CaO$  system*, 25th Slovenian Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017, Book of abstracts str. 83.

*Shoot for the moon. Even if you miss, you'll land among the stars.*

Norman Vincent Peale