

DODACI ZA CEMENTNE KOMPOZITE

PODJELA ADITIVA:

- sredstva za poboljšanje betona prilikom priprave (lakše rukovanje i obradivost)
- sredstva za mijenjanje karakteristika betona tijekom očvršćivanja (usporivači i ubrzivači)
- sredstva za poboljšanje kvalitete (fizička, kemijska, toplinska) očvrsllog betona (plastifikatori, aeranti, filtarska SiO_2 prašina, leteći pepeli, sredstva protiv smrzavanja itd.)

Djelotvornost aditiva:

- smanjenje negativnih pojava prilikom vezanja i očvršćivanja
- poboljšanje kvalitete

SUPERPLASTIFIKATORI

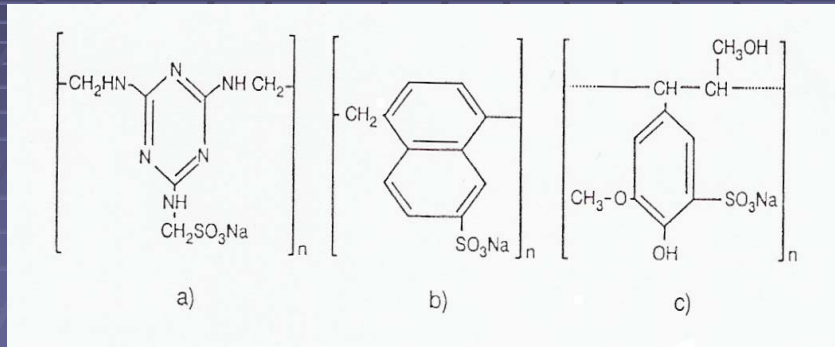
- veliko smanjenje vode
- nema promjene obradivosti (i obrnuto)

Podjela superplastifikatora prema kemijskom sastavu:

- sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF)
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF)
- modificirane ligno-sulfonate (MLS)
- ostale tipove superplastifikatora (estri sulfonskih kiselina)

Slika1. Reprezentativni segmenti polimera iz kemijskog sastava superplastifikatora:

- a) sulfonirani melamin- formaldehidni kondenzati (SMF)
- b) sulfonirani naftalen-formaldehidni kondenzati (SNF)
- c) modificirani lignosulfonati (MLS)



TRIAZINSKI PRSTEN

Triamino derivat-melamin
sulfoniran i kondenziran
s formaldehidom
Mr=30 000

NAFTALENSKI PRSTEN

Sulfoniran u β položaj
kondenziran s formaldehidom
preveden u Na sol
10 osnovnih jedinica

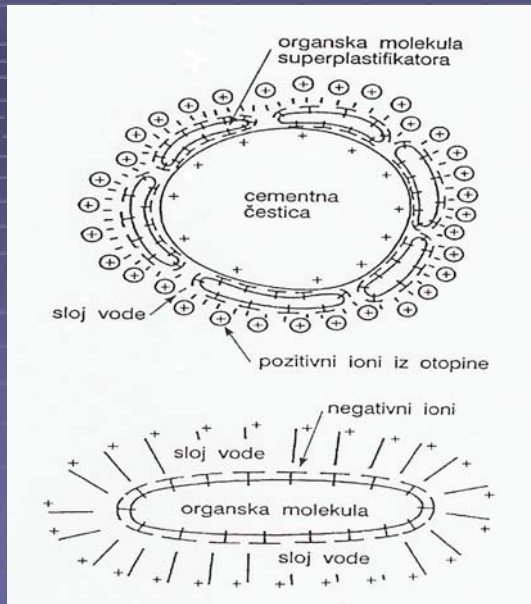
SULFONIRANI FENIL-PROPAN

s hidroksilnim, metoksi, karbonilnim
i sulfonskim skupinama
Mr=300-100 000

Mehanizam djelovanja superplastifikatora:

- fluidnost
- pravilno balansiranje među silama u kompozitu
- odnos flokulacijskih i koloidnih sila
- deflokuliranje
- adsorbiranje

Slika 2. Shematski prikaz interakcije molekule superplastifikatora u sustavu cement-voda-superplastifikator



Rezultati dodatka superplastifikatora

- Disperzija aglomerata
- Manje trenje-manja energija
- Rast hidratacijskih produkata

Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa

- Omjer v/c
- Količina superplastifikatora
- Mr, temperatura
- Usporavaju hidrataciju C₃A

PLASTIFIKATORI

- Smanjenje površinske napetosti
- Brzo kvašenje
- Potpuna hidratacija

Ovisno o utjecaju na stupanj hidratacije α razlikuju se:

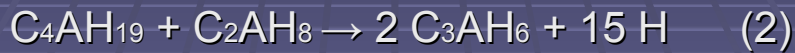
- Normalni plastifikatori (NP)
- Plastifikatori ubrzivači (PA)
- Plastifikatori usporivači (PR)

Tvari koje se rabe kao plastifikatori:

- lignosulfonske kiseline (Ca, Na i NH_3 -soli)
- hidroksikarbonske kiseline (Ca, Na i NH_3 -soli)
- ugljikohidrati
- ostale vrste

Utjecaj plastifikatora na hidrataciju

C₃A



ili



- usporena hidratacija C₃A
- stabilizacija heksagonskih hidrata
- potisnuta hidratacija C₃A

Djelovanje lignosulfonata:

- a) malo usporenje ili malo ubrzanje početka vezanja
- b) usporenje kraja vezanja i smanjenje ranih čvrstoća portland cementa
- c) povećanje čvrstoća u kasnijoj hidrataciji

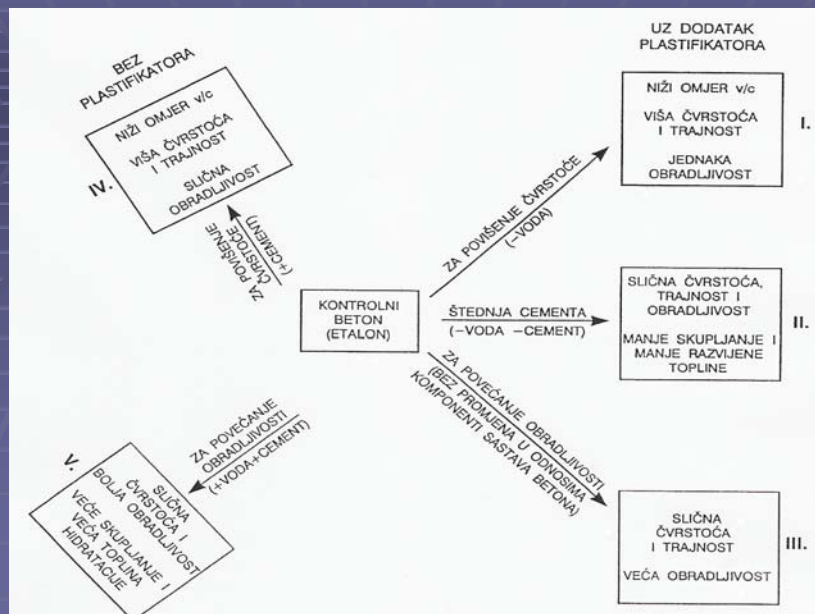
Organski spojevi

- usporavaju ranu hidrataciju i razvoj topline hidratacije

Saharoza- ubrzava početak vezanja

- produžava kraj vezanja
- djeluje na hidrataciju C₃S-a

Slika 3. Shematski prikaz načina i svrhe uporabe plastifikatora



DODACI PROTIV SMRZAVANJA

- zaustavljena hidratacija
- unutarnja naprezanja-razorena formirana struktura

Podjela antifriznih dodataka

- a) **antifrizni dodaci koji snizuju ledište tekuće faze**
(slabi ubrzivači i usporivači)
 - jaki i slabi elektroliti
- b) **antifrizni dodaci koji imaju svojstvo ubrzanja vezanja i očvršćivanja** - dobro antifrizno svojstvo
 - smjese NaCl, CaCl₂, NaNO₂, smjese Ca i Na-nitrita, smjese Ca i Na-nitrata

- visoko doziranje
- mijenjaju ionsku jakost otopine
- utječu na pH vodene otopine
- snižene konačne čvrstoće

LETEĆI PEPELI

- ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena
- mineralni dodaci za beton
- nusprodukt u modernim termoelektranama
- veličina čestica
- sadržaj pucolanski aktivnog SiO_2 i CaO
- usporena hidratacija cementa
- pospješena inicijalna hidratacija
(dispergiranje čestica cementa u vodi-nukleacijske jezgre)

Uporabom letećih pepela:

- smanjenje sadržaja cementa
- smanjenje troškova
- smanjenje topline hidratacije
- poboljšana obradivost

AERANTI

- Površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost između vode, čestica cementa i čestica agregata
- Miješanje betona – 2 procesa
 - 1) uvlačenje zraka vrtlogom
 - 2) uključuje agregat koji djeluje kao “trodimenzionalno sito”

“ zarobljeni zrak “

Dodatak aeranta

- više zraka dispergirano u sitne mjehuriće
- stabilizacija sitnih mjehurića
- zadržavanje u cementnom kompozitu

Aeranti su svrstani u ove skupine:

- soli aktivnih smola
- sintetski detergentsi
- soli sulfoniranog lignina
- soli karbonskih kiselina koji se dobivaju od nafte
- soli dobivene od proteinskog materijala
- masne kiseline i njihove soli

FILTARSKA SiO₂ PRAŠINA

- ASTM C-1240-

“ Silica fume je fini pucolanski materijal koji se sastoji uglavnom od amornog SiO₂ koji je nastao pri proizvodnji silicija ili ferosilicijevih slitina, a koji je znan i kao condensed silica fume i microsilica.” (CSF)

Aktivnost CSF-a:

a) **pucolanska reakcija**



b) **učinak sitnih čestica**

- nukleacijske jezgre

CSF- ubrzava hidrataciju C₃A (28 dana)

USPORIVAČI

- usporavaju brzinu vezanja cementa
- “odgađaju” se reakcije hidratacije
- prividno odgađanje oslobodjenja topline hidratacije – usporavaju hidrataciju cementa

Tvari koje se rabe kao usporivači:

- nerafinirani ili modificirani lignosulfati koji sadrže šećere
- hidroksikarbonske kiseline i izvedene modifikacije
- ugljikohidrati
- heptoni
- anorganske soli

ANORGANSKI SPOJEVI:

- Borati
- Fosfati
- Soli Pb, Zn, As i Sn

Zn>Pb>Cu>Sn>Cd

- Zaštitni sloj želatinoznog oksida
- usporena konverzija C_2AH_8 i C_4AH_{13} u C_3AH_6

UBRZIVAČI VEZANJA

- kemijskim putem utječu na vezanje i očvršćivanje
- aktivne tvari
 - a) kloridne
 - b) beskloridne

Kloridni ubrzivači: CaCl_2 , NaCl i AlCl_3

Beskloridni ubrzivači- anorganski i organski spojevi (alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, nitrati, formijati i kalcij-propionat)

KLORIDNI UBRZIVAČI

Kalcijev klorid CaCl_2 - jeftina supstancija

- velik učinak ubrzanja vezanja

- Ubrzava hidrataciju C_3S -a

Objašnjenja brze hidratacije:

1. Anorganske soli smanjuju konc. hidroksilnih iona u otopini, taloži se kalcijev hidroksid i time uvjetuje ubrzavanje hidratacije
2. Kalcij-klorid potiče oslobađanje kalcija iz kalcijevih silikata i pospješuje precipitaciju kalcij hidroksida

- korozijsko djelovanje na čelik
- armiranje 2%

Termička prednost- reguliranje trajanja obradivosti

- visoke rane čvrstoće
- reakcijska toplina (ispod 0°C)
- zaštitna sredstva protiv djelovanja mraza

Nekloridni ubrzivači

- nitriti, nitrati, trietanolamin, formijati, acetati
- natrijev karbonat, litijev karbonat, kalijev karbonat, kalcijev nitrat
- Skraćuju trajanje obradivosti
- Povećavaju završne čvrstoće

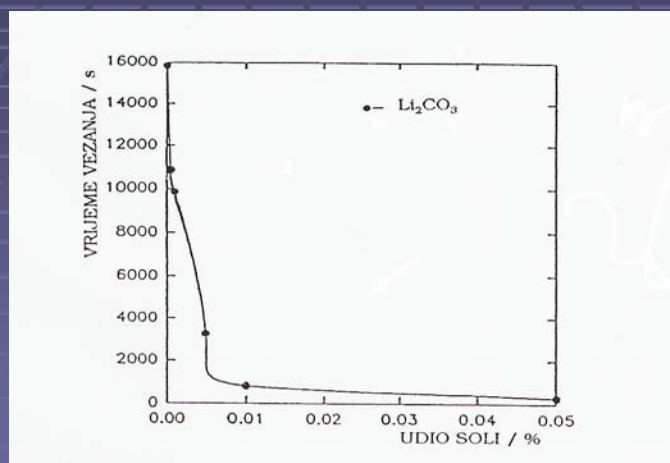
Tablica 1. Litij- karbonat: Vremena vezanja AC pri različitim masenim udjelima Li_2CO_3

B-brzo vezanje do kojeg je došlo tijekom miješanja AC s otopinom soli

T-trenutno vezanje do kojeg je došlo odmah po dodatku otopine soli AC

w(Li_2CO_3)/%	vrijeme vezanja/s
0	15 840
0.0005	10 870
0.001	9 855
0.005	3 250
0.01	370
0.05	290
0.1	B
0.5	T

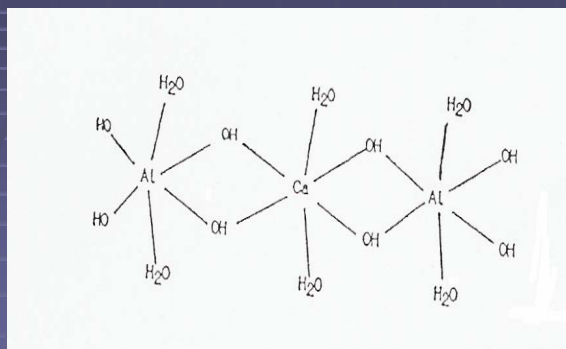
Slika 4. Litij-karbonat: Vremena vezanja AC pri različitim masenim udjelima soli

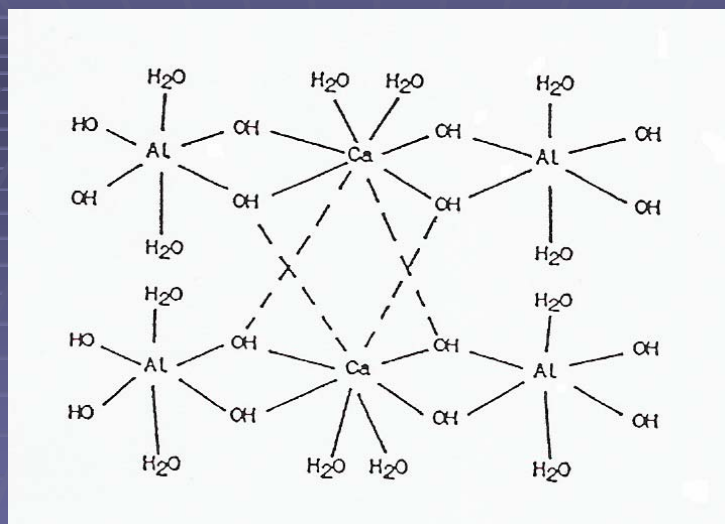


Tablica 2: Alkalijske soli: vremena vezanja
AC (maseni udio 0,01%)

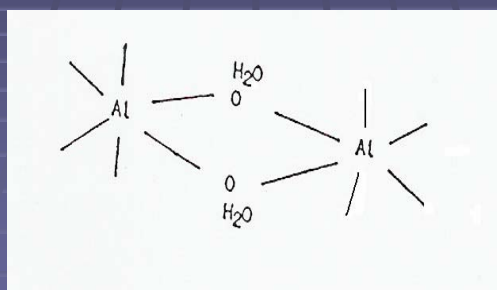
Anion	OH ⁻	S ⁻	CO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
Kation	vrijeme vezanja / s						
Li	300	325	370	305	360	440	560
Na	5140	5620	6300	8940	9720	6480	7800
K	7200	7400	7980	10120	10200	7920	8100
Rb	9140	-	9260	10930	10680	9360	9300
Cs	11110	-	11990	11200	11400	11480	11630

Otapanje i disocijacija CA - središte kristalizacije





KOVINSKI KATIONI
KOORDINACIJSKE VEZE –OH
Li - tetraedarska struktura



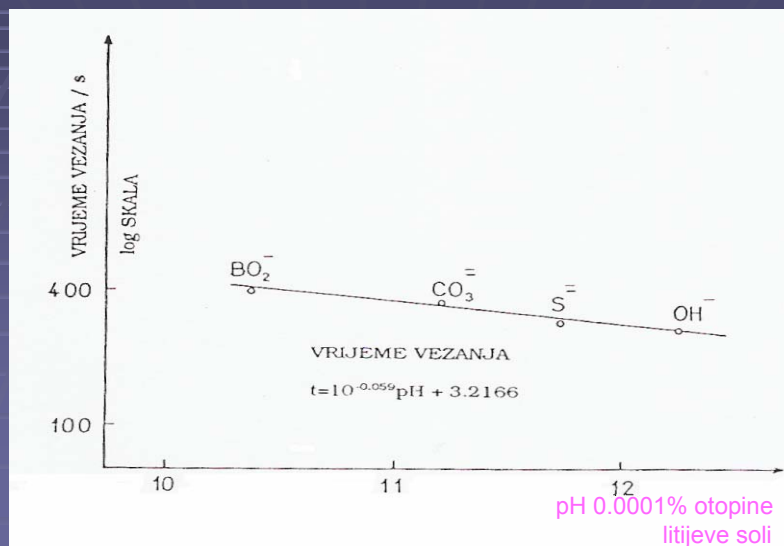
Tablica 3. Litijeve soli: Vremena vezanja AC
(maseni udio 0,01%)

Litijeva sol	pH otopine	Vrijeme vezanja/s
LiOH	12.3	300
Li ₂ S	11.8	325
Li ₂ CO ₃	11.2	370
LiBO ₂	10.4	390
Li ₂ SO ₄	6.4	560
LiNO ₃	5.9	440
LiCl	5.6	360
LiBr	5.4	305

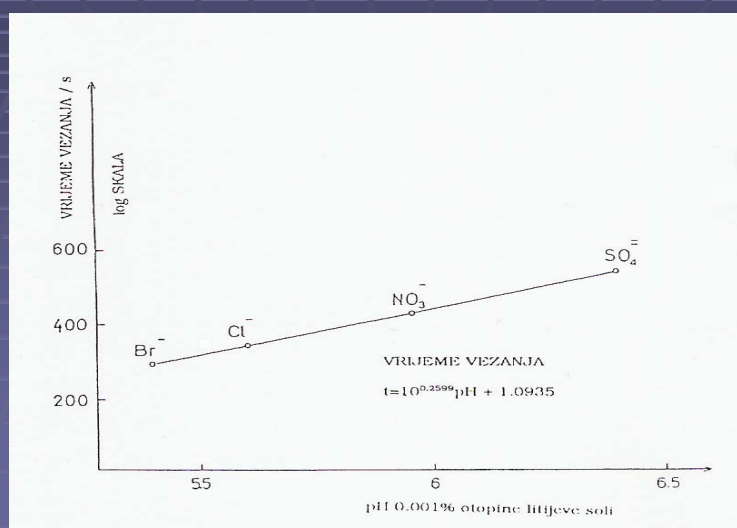
Tablica 5. Karbonati alkalijskih kovina:
Čvrstoća na tlak (maseni udjeli soli 0,05%)

Vrijeme/ dani	Čvrstoća na tlak / MPa					
	AC + Li ₂ CO ₃	AC + Na ₂ CO ₃	AC + K ₂ CO ₃	AC + Rb ₂ CO ₃	AC + Cs ₂ CO ₃	AC
1	48.0	49.2	50.4	51.1	51.6	52.0
3	53.7	55.4	57.0	57.6	58.0	58.9
7	55.1	61.2	61.8	62.0	62.5	63.0
28	57.3	69.9	70.1	70.4	70.8	71.2

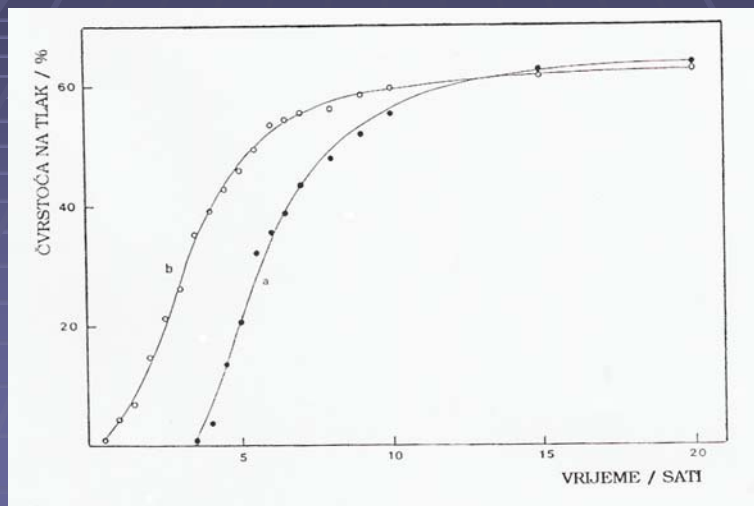
Slika 5. Bazične litijeve soli: vremena vezanja AC u ovisnosti o pH



Slika 6. Kisele litijeve soli: vrijeme vezanja AC u ovisnosti o pH

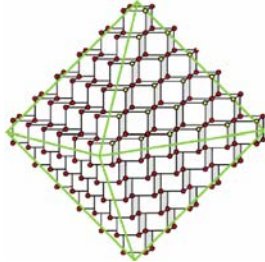


Slika 7. Čvrstoće na tlak: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu hidratacije
a) hidratacija AC
b) hidratacija AC uz 0.05% Li_2CO_3



Kristalografija

- Proučava vanjske forme kristala i bavi se odnosima između kristalnih formi
- Forma je skup simetrijski identičnih ploha
- Vanjska forma kristala odražava njegovu unutrašnju građu – slijedi da kristalografija proučava i unutrašnju građu kristala
- Svaki mineral ima karakteristične forme
- Morfologija kristala ovisi o unutrašnjoj strukturi i fizikalnim uvjetima (T, P, matriks, priroda otopine, strujanja u otopini, itd.)

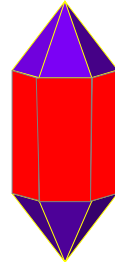


Plohe, bridovi, kutovi, forma

- Kristal sačinjavaju plohe, bridovi i kutovi
- Ovi elementi stoje u slijedećem matematičkom odnosu:
- $P+K=B+2$

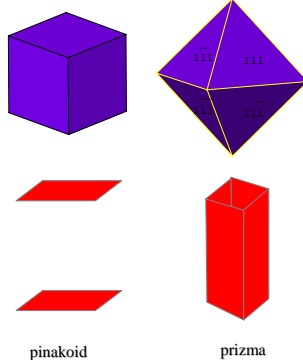


- Npr oktaedar: $8+6=12+2$
- Promatranjem idealnog kristala uočava se da se na njemu pojavljuju istovjetne plohe
- Forma je skup simetrijski ekvivalentnih ploha



Plohe, bridovi, kutovi, forme

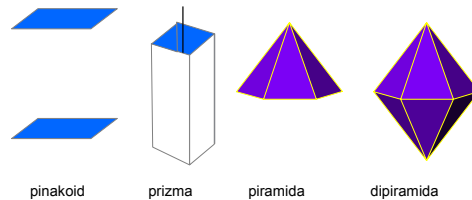
- Kad se na kristalu razviju samo istovjetne plohe, npr. Plohe oktaedra, kristal nazivamo jednostavnim
- Ako na jednostavnom kristalu istovrsne plohe sa svih strana zatvaraju prostor kristala onda jednostavnu formu nazivamo zatvorenom, npr oktaedar
- U suprotnom slučaju - istovrsne plohe sa svih strana ne zatvaraju prostor kristala (npr. tetragonske prizme) – otvorene forme



pinakoid

prizma

- Otvorena forma ne može se razviti samostalno pa se jednostavnoj formi pridružuje neka druga jednostavna forma, razvija se kristal sastavljen od raznovrsnih ploha (nisu međusobno istovjetne) – kristalne kombinacije – rasprostranjenije su od jednostavnijih formi i mnogo bogatije plohama



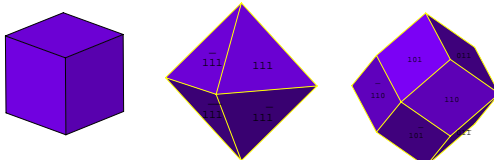
pinakoid

prizma

piramida

dipiramida

- Najveći broj ploha koje može imati jednostavna kristalna forma je 48
- Najmanji broj ploha koje može imati kristalna forma je 1 (ova forma naravno ne dolazi zasebno već u kombinaciji)
- Heksaedar + oktaedar = dodekaedron



- Habitus opisuje odnose u veličinama pojedinih ploha
- Kristali mogu imati ekvidimenzionalan, pločast, prizmatički ili igličasti habitus
- Habitus odražava i unutrašnju strukturu ali je i posljedica vanjskih utjecaja na rast kristala

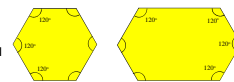


Zakon o stalnosti kutova

- Plohe se sijeku u bridovima i kutovima
- Kutovi između ploha nazivaju se plošnim kutovima
- Kutovi između bridova tvore bridne kutove
- Plohe su promjenljive (razvučeni kristali) ali kutovi su stalni – smjer rasta ploha je nepromjenljiv, plohe uvijek rastu paralelno svom prvobitnom položaju

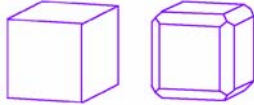


- Zakon o stalnosti kutova (Nicolaus Steno)
- Kutovi između odgovarajućih ploha na svim kristalima neke mineralne vrste su jednaki, bez obzira na nalazište, pod uvjetom da se mjere pri istom tlaku i temperaturi
- Zakon o stalnosti kutova – temeljni zakon kristalografije



Zakon simetrije

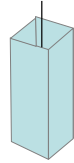
- Kad se tijekom razvitka kristala dođe do modifikacije jednog brida razvojem jedne nove plohe, na isti način modificirat će se i svi ostali bridovi
- Npr. kristal u formi heksaedra (kocke)
- Na mjestu bridova počinje razvoj novih ploha
- Kako su svi bridovi istovrsni na mjestu 12 bridova razvit će se 12 ploha
- One su s ploham oktaedra povezane paralelnim bridovima



- Tijekom kristalizacije na kristalima dolazi do istovjetnih modifikacija na svim identičnim ploham, bridovima i kutovima – zakon simetrije - Hauy

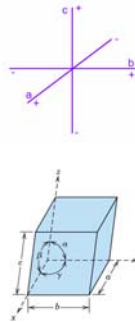
Zona, zonska ravnina, zakon zona

- Kad se tijekom razvitka kristala počnu razvijati nove plohe one su s ranije razvijenima vezane paralelnim bridovima
- Skup ploha koje imaju paralelne bridove čine zonu
- Zona je skup ploha na kristalu koje leže paralelno nekom bridu
- Po definiciji Weissa – skup ploha paralelnih jednom pravcu
- Taj pravac (ili brid) naziva se os zone
- Ravnina koja je okomita na os zone i sve plohe zone je zonska ravnina
- Položaj neke ravnine na kristalu točno je određen ako ona leži u dvije poznate zone (ravninu određuju 2 pravca)
- Na ovom odnosu ploha i zona temelji se zakon zona – svaka ploha na kristalu mora ležati u presjecištu najmanje dvije zone (pripadati najmanje dvjema zonama), na nekom su kristalu moguće samo one plohe koje su međusobno povezane zonama



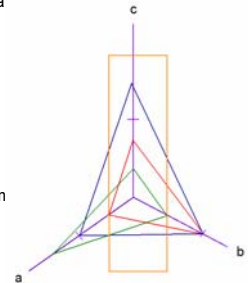
Kristalografske osi, kristalni elementi

- Položaj ploha određuju kristalografske osi – zamišljeni pravci koji prolaze središtem kristala i sijeku se u tom središtu
- Kristalografske osi tvore koordinatni sustav (osni križ) – gornji dio pozitivan, donji negativan, desni dio pozitivan, lijevi negativan, prednji dio pozitivan, stražnji negativan
- Kristalne osi leže u ravnini koju nazivamo osnom ravninom
- Među sobom zatvaraju osne kuteve (c i b kut α , c i a kut β te a i b kut γ)
- Osni kutovi α , β i γ te osi a i c (os b uvijek se uzima da je jednaka 1) je 5 kristalnih elemenata
- (Kristalne osi predložio je Hauy te podržao Weiss)



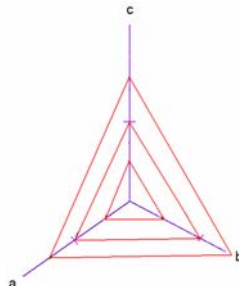
Weissovi koeficijenti

- Ploha je određena parametrima, udaljenostima od ishodišta na kojima ploha siječe određenu os (odsječcima)
- Svaka ploha označava se simbolom
- Ploha se označava na temelju njenog položaja u odnosu na kristalografske osi
- Stariji način označavanja – Weissovi koeficijenti (ma:nb:pc)
- Prvo se odabire ploha jedne forme – jedinična ploha – siječe sve tri osi u jediničnim odsječcima – njeni parametri služe kao jedinice mjere
- Sve se ostale dijele se s osnovnom plohom
- Npr osnovna ploha: 0,5 : 1 : 0,75
- Podjelom osnovne plohe s samom sobom $0,5/0,5=1$; $1/1=1$; $0,75/0,75=1 \rightarrow a:b:c$
- Podjela neke druge plohe s osnovnom $1/0,5=2$; $1/1=1$; $1,5/0,75=2 \rightarrow 2a:b:2c$
- Ili $1,5/0,5=3$; $0,5/1=1/2$; $0,375/0,75=1/2 \rightarrow 3a:1/2b:1/2c$
- Ili $0,5/0,5=1$; $0,5/1=1/2$; $\infty/0,75=0 \rightarrow 1a:1/2b:0c$



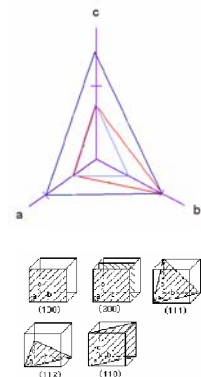
Zakon o racionalnom odnosu parametara

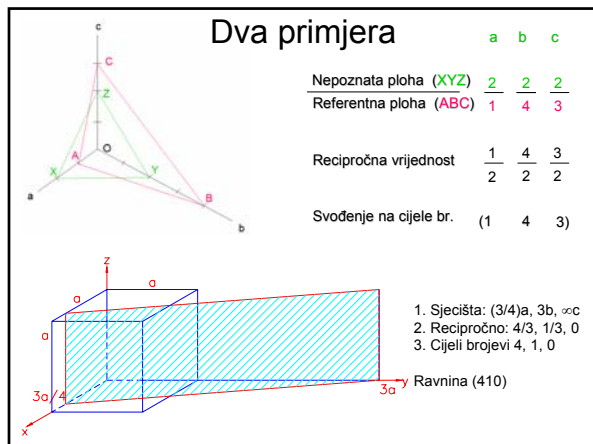
- m, n i p su uvijek mali cijeli brojevi ili razlomci
- Koeficijenti parametara uvijek su racionalni brojevi
- Zakon o racionalnom odnosu parametara (Hauy) – Na kristalu se mogu razviti samo takve plohe kojih parametri stoje u racionalnom odnosu čiji osni odnosi u usporedbi s osnim odnosom jedinične plohe daju male cijele brojeve)
- Množenjem ili dijeljenjem parametara iste plohe dobiva se uvijek ista ploha



Millerovi indeksi

- Suvremeni način obilježavanja ploha – Millerovi indeksi (hkl)
- Recipročni odnosi Weissovih koeficijenata
- Npr ploha a : b : c = 1 : 1 : 1,5
- Podjelom s osnovnom formom $1/0,5=2$; $1/1=1$; $1,5/0,75=2 \rightarrow 2a:b:2c$
- Recipročna vrijednost $1/2$, 1, $1/2$
- Množenjem s 2 (da se dobiju cijeli brojevi) 1, 2, 1
- Procedura pri određivanju Millerovih indeksa mrežnih ravnina
- 1. odredi se sjecište ravnine sa svakom od osi (ako ravnina ne siječe os $\rightarrow \infty$)
- 2. odrede se recipročne vrijednosti sjecišta (ako ravnina ne siječe os $\rightarrow 1/\infty = 0$)
- 3. recipročne vrijednosti svedu se na cijele brojeve





Kristalografska os (os zone)

- 3 indeksa, $[uvw]$ – projekcija na osi x, y, z
- Postupak
- Vektor (ili translirani vektor) kroz ishodište
- Duljina vektora – projekcija na svaku od osi
- Jedinice – dimenzije elementarne ćelije (a, b, c)
- Negativni indeks u suprotnom smjeru
- Svođenje na najmanje cjelobrojne vrijednosti
- Indeks se piše u uglatim zagradama

Što se i kako označava Millerovim indeksima

- Za plohu na kristalu ili pojedinu ravninu – okrugle zagrade (hkl)
- Za kristalografsku os ili os zone – uglate zagrade $[hkl]$
- Za kristalografski ekvivalentne osi – šiljate zagrade $\langle hkl \rangle$
- Za kristalografski ekvivalentne ravnine, odnosno za kristalne forme – vitičaste zagrade $\{hkl\}$ – isti raspored atoma – zato su ekvivalentne

Položaj i broj ploha na kristalu

- Plohe u odnosu na kristalne osi mogu biti položene na samo 7 načina
- $ma:nb:pc$
- $ma:nb:\infty c$
- $na:\infty b:pc$
- $\infty a:nb:pc$
- $ma:\infty b:\infty c$
- $\infty a:nb:\infty c$
- $\infty a:\infty b:pc$
- Broj kristalnih ploha koje se mogu razviti na kristalu ograničen je na 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24 i 48 ploha
- Forme s 1, 2 i 3 plohe ne mogu se pojaviti samostalno već u kombinaciji s drugim jednostavnim plohami (npr. trostrana prizma + pinakoid tj. baza)

Elementi simetrije, centar simetrije

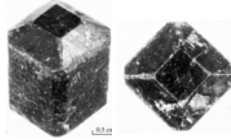
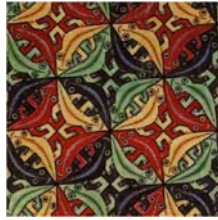
- Sve plohe koje se javljaju na kristalu posljedica su pravilne unutrašnje građe – kristal je simetrijsko tijelo
- Postoje 3 vrste elemenata simetrije koje je moguće zapaziti i u unutrašnjoj strukturi i na idealnim kristalima
- To su centar simetrije, ravnine simetrije i osi simetrije
- Ako su plohe u takvom položaju da svaka ima na suprotnoj strani istovjetne plohe, bridove ili kutove kristal ima centar simetrije, C
- Centar simetrije je točka u geometrijskom centru kristala, kroz koju prolaze pravci koji na oba kraja imaju istovrsne usporedne kristalografske elemente, i to plohe, bridove ili uglove.
- Centar simetrije uvijek je geometrijski centar kristala ali geometrijski centar nije uvijek i centar simetrije (npr. tetraedar)

Ravnina simetrije

- Ako su plohe tako položene da se kristal može raspoloviti nekom ravninom u dvije jednake polovice ova ravnina naziva se ravninom simetrije
- Ravnina simetrije dijeli kristal na dvije zrcalno jednake polovice
- Za kristale koje je moguće tako simetrijski raspoloviti kaže se da imaju ravninu simetrije
- Znak za ravninu simetrije je P
- Koliko ravnina simetrije ima na kristalu ovisi o položaju ploha koje opet ovise o parametrima
- Po zakonu parametara na kristalu se mogu pojaviti samo ravnine simetrije koje se sijeku pod kutom od 120° , 90° , 60° , 45° i 30°
- Slijedi da kristali mogu imati 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ili 9 ravnina simetrije (1P, 2P....9P)

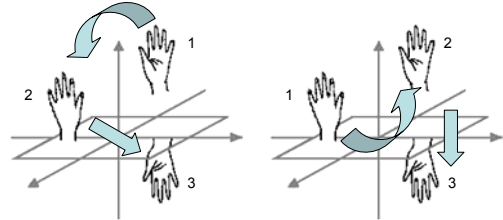
Osi simetrije

- Druga vrsta simetrije definirana je zakretanjem oko pojedine osi – zakretanjem za određeni kut dolazi do ponavljanja istovjetnih ploha, bridova i kutova
- Pravac oko kojeg se kristal rotira za određeni kut da bi došlo do ponavljanja istovjetne forme naziva se os simetrije ili gira
- Znak za os simetrije je L
- I osi simetrije podvrgavaju se zakonu parametara
- Postoje osi simetrije oko kojih je kristal potrebno zarotirati za 180° , 120° , 90° i 60°
- Os oko koje treba zarotirati kristal za 180° naziva se digira i označava s L^2
- 120° trigira L^3
- 90° tetragira L^4
- 60° heksagira L^6
- Prema zakonu parametara na kristalu može biti 1, 3, 4, 5, 7 i 13 osi simetrije koje se označavaju s ($1L$, $3L$...)



Rotoinverzna i rotorefleksna os

- Na nekim kristalima ponavljanje forme može se postići kombinacijom elemenata simetrije – rotoinverzna i rotorefleksna os simetrije
- Rotoinverzna (rotacija oko osi simetrije i inverzija u centru simetrije)
- Rotorefleksna (rotacija oko osi simetrije i preslikavanje preko ravnine okomite na os simetrije)



Rotoinverzija

Rotorefleksija

Elementi simetrije

Simetrijska operacija	Element simetrije	Oznake	
		Klasične	Internacionalne
Inverzija (preslikavanje u točki)	Centar simetrije	C	
Refleksija (preslikavanje u ravnini)	Ravnina simetrije	P	M
Rotacija oko pravca	Os simetrije	L^2 , L^3 , L^4 , L^6	2, 3, 4, 6

$$\bar{1} \equiv 2, \bar{2} \equiv 1, \bar{3} \equiv 6, \bar{4} \equiv 4, \bar{6} \equiv 3$$

Razredi ili klase kristalnih formi

- Postoje 32 moguće kombinacije elemenata simetrije
- Zato se kristalne forme dijele na 32 razreda ili klase (točkaste grupe)
- Kristalne forme istog razreda imaju jednake vrste i jednaki broj simetrija
- S obzirom na kristalne osi razvrstavaju se u 7 kristalnih sustava ili singonija
- Razlikuju se prema odnosu kristalografskih osi i kutova između osi

• Kubični	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
• Tetragonski	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$
• Rompski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$
• Monoklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
• Triklnski	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
• Heksagonski	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
• Romboedarski	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

} isti osni križ ali različite rešetke

- Kristalni sustavi ili singonije obuhvaćaju različite forme kristala koje imaju jednake kristalne osi

Kristalni sustavi vs. kristalne klase

- Jedan kristalni sustav obuhvaća više kristalnih razreda (isti položaj kristalografskih osi – različiti elementi simetrije)
- Kubični – 5 kristalnih formi
- Tetragonski – 7 kristalnih formi
- Rompski – 3 kristalne forme
- Monoklinski – 3 kristalne forme
- Triklnski – 2 kristalne forme
- Heksagonski – 5
- Romboedarski 7

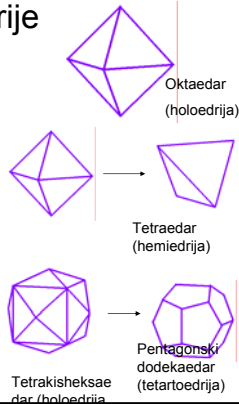
Elementi simetrije osnog križa

- Svaki kristalni sustav ima različit osni križ
- Svaki osni križ ima svoje elemente simetrije

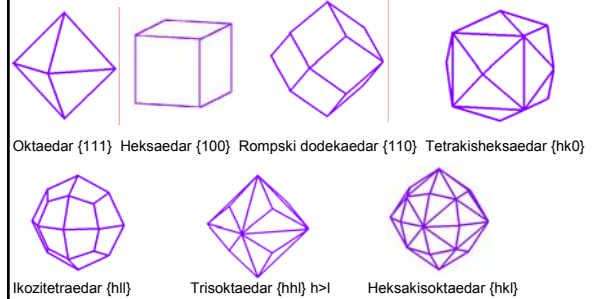
• Kubični	9P, $3L^4$, $4L^3$, $6L^2$, C
• Tetragonski	5P, $1L^4$, $4L^2$, C
• Rompski	3P, $3L^2$, C
• Monoklinski	1P, $1L^2$, C
• Triklnski	C
• Heksagonski	7P, $1L^6$, $6L^2$, C
• Romboedarski	3P, $3L^2$, C ($1L_6^3$)

Holoedrije, hemiedrije, tetartoedrije i ogdoedrije

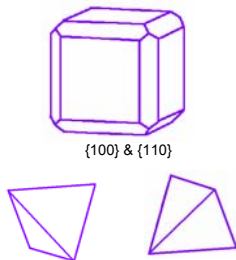
- Klase se unutar pojedinog kristalnog sustava razvrstava na temelju stupnja simetrije
- Ako klasa ima sve elemente simetrije kao i osni križ (maksimalni stupanj simetrije) naziva se holoedrijom (npr oktaedar je holoedar jer ima isti stupanj simetrije kao osni križ kubičnog sustava)
- Ako forma nekog sustava ima manji stupanj simetrije od osnog križa naziva se hemiedrijom (polovica stupnjeva simetrije), tetartoedrijom (četvrtina) i ogdoedrijom (osmina)
- Kako se izgubiti mogu različiti elementi simetrije može postojati više hemiedrija
- Hemimorfija – razlika između dvije polovice kristala (gubitak ravnine simetrije)



Holoedrija kubičnog sustava (1. kristalni razred)



- Najčešće se pri kristalizaciji razvijaju kombinacije kristalnih formi
- Gubitkom elemenata simetrije (nastankom hemiedrije) pojedine kristalne forme ne mogu dati nove likove te kristalni razredi nastali gubitkom elemenata simetrije ne moraju imati 7 vrsta kristalnih formi
- Gubitkom elemenata simetrije mogu nastati dvije jednake forme koje zajedno daju formu iz koje su nastale – komplementarne forme
- Ako se ove forme razlikuju samo odnosom ploha prema kristalografskim osima i zakretanjem se mogu dovesti do potpunog preklapanja – pozitivne i negativne
- Ako se zakretanjem ne mogu dovesti do preklapanja – enantiomorfne forme



Označavanje formi

- Postoji nekoliko standardnih notacija
- Schönfliesova**
- Slovo + indeks
- Npr:
 - O – oktaedar (grupa ima simetriju simetriju oktaedra)
 - Oh – O sa rotoinverzijom
 - T – tetraedar (grupa ima simetriju tetraedra)
 - Td – T sa rotoinverzijom
 - Cn – ciklički (grupa ima n-dimenziju os simetrije)
 - Cnh – Cn sa ravninom simetrije okomitom na os simetrije
 - Cnv – Cn sa ravninom simetrije paralelnom osi simetrije
 - ltd.
- Hermann-Mauguinova**
- Triklinski 1, 1
- Monoklinski 2, m, 2/m
- Romboedarski 222, mm2, mmm
- Tetragonski 4, 2, 4/m, 422, 4mm, 4/mmm
- Heksagonski 3, 2, 32, 3m, 6/mmm
- Romboedarski 6, 6, 6/m, 622, 6mm, 6/mmm
- Kubični 23, m3, 432, 43m, m3m

Označavanje klasa

- Klase se označavaju prema općoj formi
- Plohe opće forme sijeku sve tri kristalografske osi na različitim udaljenostima
- Okomito na ove plohe nema elemenata simetrije pa se mogu ponoviti najveći broj puta
- Budući da na vanjštinu kristala utječu prilike pri nastanku pojedini mineral može se razviti u različitim kristalnim formama
- Primjerice kamena sol pojavljuje se u prirodi u formi heksaedara, kristalizacijom uz prisustvo određenih onečišćenja kristalizira se u obliku oktaedara
- Unutarnja struktura, kristalna rešetka ostaje jednaka

Hermann-Mauguinova notacija	Schönfliesova notacija	Opis
1	1	Triklinski
2	2	Monoklinski
3	3	Trigonalni
4	4	Tetragonski
6	6	Heksagonski
23	23	Kubični



Helikoidalna os simetrije i ravnina simetrije s klizanjem

- Prostorne grupe
- Dobivaju se kombinacijom 32 točkaste grupe s Bravaisovim rešetkama
- Na ovaj način jednostavnim simetrijskim operacijama (centar simetrije, ravnina simetrije, osi simetrije i rotoinverzija) pridodaju se i složene simetrijske operacije: helicoidalna os simetrije i ravnina simetrije s klizanjem
- Helikoidalna os simetrije: rotacija točke oko osi + translacija paralelno osi
- Označava se stupnjem rotacije (broj operacija potrebnih za potpunu rotaciju), stupanj translacije dodaje se kao indeks koji označava za koji dio ćelije se vrši translacija
- Npr. 3₁ – rotacija za 120° i translacija za 1/3 rešetke duž osi rotacije
- 3₂ – rotacija za 120° i translacija za 2/3 rešetke
- Desna i lijeva helicoidalna os – desna – suprotno od kazaljke na satu, lijeva – u smjeru kazaljke na satu
- Ravnina simetrije s klizanjem: preslikavanje kroz ravninu simetrije i translacija paralelno ravnini
- Označava se s a, b, c ovisno o tome duž koje osi dolazi do klizanja, n – klizanje duž pola dijagonale plohe kocke, d – klizanje duž četvrtine dijagonale kocke



Mineralogija

Proučava strukturu, fizička i kemijska svojstva i genezu minerala

Područja mineralogije

- Kristalografija – odnos kristalne simetrije i forme s atomnom strukturom
- Kristalokemija – odnos kemijskog sastava i atomne strukture?
- Deskriptivna mineralogija – opis fizičkih, posebno optičkih svojstava
- Geneza minerala – interpretacija geoloških uvjeta u kojima su minerali formirani iz njihovih fizičkih, kemijskih i strukturnih atributa i s njima asociiranih minerala



Srodne discipline

- Petrologija – proučavanje podrijetla stijena umnogome se temelji na proučavanju strukture, teksture i kemije minerala koje sadrže
- Geokemija – proučava kemiju materijala koji izgrađuju Zemlju određenu kemijom minerala koje sadrže
- Strukturna geologija i tektonika – deformacija stijena kontrolirana je orijentacijom i kristalnom strukturom minerala konstituenata stijene
- Geologija okoliša i hidrogeologija – proučava interakcije biosfere, hidrosfere i atmosfere sa stijenama i mineralima (s litosferom)
- Ekonomska geologija – proučava podrijetlo i iskorištavanje mineralnih depozita

Definicije

- Minera (lat.) – ruda, logos (grč.) - znanost
- Mineralogija – znanost o mineralima
- Zumberge i Ruthford: Mineral je prirodna, kristalna, anorganska, homogena krutina s kemijskim sastavom koji je ili fiksna ili varira unutar određenih granica i ima karakterističnu strukturu koja se manifestira u njegovoj formi i fizikalnim svojstvima
- Uvažava čvrste otopine, dvojba oko biogenih minerala
- Plummer i McGeary: Mineral je kristalna čvrsta tvar nastala prirodnim putem, anorganske prirode, određenog kemijskog sastava i karakterističnih fizičkih svojstava
- Uvažava biogene minerale, ne i čvrste otopine, ne spominje strukturu
- Povjerenstvo za nove minerale i nazivlje minerala: Mineral je kemijski element ili spoj kristalne strukture, nastao geološkim procesima



- Amorfni minerali
- minerali koji nemaju pravilnu unutrašnju strukturu

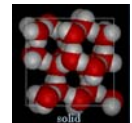
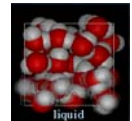
- Metamiktini minerali
- Zbog prisutnosti radioaktivnih elemenata u strukturi došlo je do raspada kristalne rešetke (amorfizacije)

- Sintetske kristalne faze ne smatraju se novim mineralom.

- Voda se ne smatra mineralom, ali led da
- Živa je mineral

- Uzorke svemirskih tijela (meteorite, uzorke donešene s mjesece) smatra se mineralima

- Produkti rasta živih organizama (npr. kosti, školjke, ljuske i sl.) ne smatraju se mineralima
- Ako na takve tvari djeluje neka geološka sila i promjeni ih tada se smatraju mineralima
- Ponekad se mineralima nazivaju svi vrijedni materijali koji se dobivaju rudarstvom, poput ugljena, nafte, pijeska pa čak i vode – što nije ispravno



Začetci mineralogije

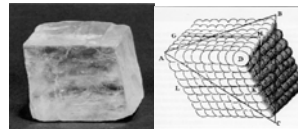
- Predmet zanimanja od početaka civilizacije
- Teofrast (371.-286. pne) – De Mineralibus - rasprava o mineralima
- Georgius Agricola (Georg Bauer), De re metallica (1556.) – prvi mineraloški priručnik - otac mineralogije
- Nicolaus Steno (Niels Stensen) – De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus (1669.) - zapaža pravilnost kristala kvarca – definira zakon o stalnosti kutova
- Dokazan mjerenjima koja je proveo Jean Baptiste Rome de l'Isle, Essai de Cristallographie (1772)
- Mjerenja - kontaktni goniometar (grč. gonia-kut, metron-mjera) - konstruktor Carangeot (1783)



Agricola

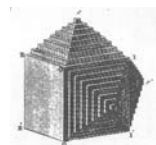


Steno



Huygens

- 1690. Huygens objašnjava oblik kristala kalcita preko pakiranja sfera
- 1755. Bošković opisuje kristale kao točke između kojih djeluju privlačne i odbojne sile
- René Just Haüy - Traité de Minéralogie (1801.) - molekule sastavljaju – zaključuje da kristalografska, kemijska i fizička minerala svojstva odražavaju unutrašnju građu, pravilni poredak čestica koji izgrađuju kristale – zakon o racionalnom odnosu parametara



"molekule sastavljaju"

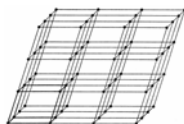
- 1804. Weiss predlaže zakon zona
- 1822. Mohs predlaže 7 kristalnih sustava
- 1839. Miller predlaže obilježavanje ploha *hkl indeksima*
- 1850. Bravais – shvaća kristale kao prostorne rešetke u čijim se čvorovima nalaze atomi, ioni ili molekule
- E. S. Fjodorov, A. Schonflies, W. Barlow – druga polovica 19. st – teorije o unutrašnjoj simetriji i uređenosti kristalnih struktura – kristalna struktura izgrađena od atoma pravilno poredanih u prostornu rešetku



Miller



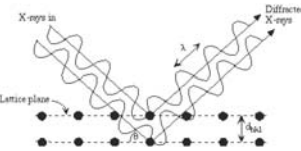
Bravais



- 1895. Röntgen otkriva X – zrake (kasnije nazvane Rendgenskim)
- 1912. Laue predviđa difrakciju rendgenskih zraka na kristalu
- 1912. W. Friedrich i P. Knipping – uspješan eksperiment - difrakcija rendgenskog zračenja na kristalu - dokaz da kristali imaju pravilnu građu
- 1914. W. H. Bragg i W. L. Bragg – prve kristalne strukture



Laue



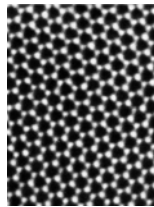
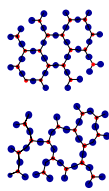
W.H. Bragg



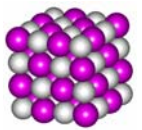
W.L. Bragg

Kristalno stanje

- Kristal - uređena trodimenzionalna mreža atoma ili molekula
- Kristalno stanje - periodično ponavljanjem atoma, iona ili molekula u tri dimenzije
- Amorfno stanje - ne postoji periodičnost (samo lokalna uređenost)

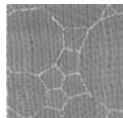


Monokristal/polikristalinični materijal

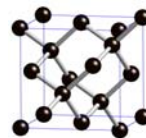


- Monokristal – kontinuirana periodičnost kroz cijeli materijal

- Polikristalinični materijal – mnogo malih kristala ili zrna sa različitom (nasumičnom) orijentacijom



Kristal



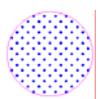
- Kruto tijelo omeđeno prirodnim plohama nastalim pri rastu kristala
- Vanjske plohe odražavaju pravilnu unutrašnju građu kristala (simetrična unutarnja građa uvjetuje i pravilnu vanjsku građu)
- Kristalne plohe rastu paralelno s mrežnim ravninama (čiji je položaj određen parametrima elementarne ćelije)
- Za kristalno stanje karakterističan je pravilan geometrijski oblik, vektorska fizikalna svojstva, određena temperatura prijelaza iz rastaljenog u čvrsto stanje i obratno
- Veličina zrna može biti tako velika da se vide okom, a mogu biti tako mala da se vide tek pod mikroskopom
- Prema tome svaka kruta tvar koja se odlikuje pravilnom unutrašnjom građom bez obzira na vanjski izgled je kristal
- Ovisno o privlačnim silama koji djeluju između atoma ili molekula kristale se može podijeliti na:
 - Ionske (npr. kuhinjska sol)
 - Kovalentne (npr. dijamant)
 - Metalne (npr. željezo)
 - Molekulske (npr. led)

Morfologija minerala

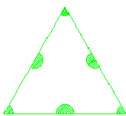
- Karakteristične plohe koje rastu definirane su termodinamičkim čimbenicima – najveće smanjenje energije



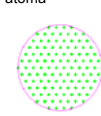
Ravnina (100)



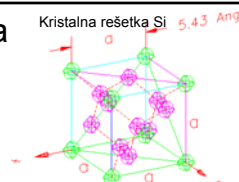
(100) – gustoća atoma



Ravnina (111)



(111) – gustoća atoma



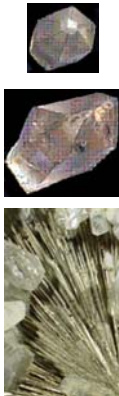
Planarna gustoća
 $PD_{(100)} = 6.781 \times 10^{18} \text{ at/m}^2$
 $PD_{(111)} = 7.830 \times 10^{18} \text{ at/m}^2$
 $PD_{(111)} \sim 15.5\% > PD_{(100)}$

- Plohe veće planarne gustoće rastu brže
- Razvijaju se plohe manje planarne gustoće
- (Kada bi rast bio jednak u svim pravcima razvila bi se kugla)

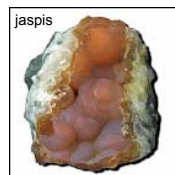
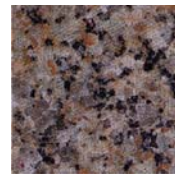
- Kristal koji posjeduje vanjsku simetriju nastaje samo pri povoljnim uvjetima
- Slobodan spori rast (bez zapreka) iz prezasićene otopine (uz jednaku koncentraciju otopine sa svih strana) ili taline (npr. magma)
- Razvijaju se slobodni kristali – poliedri (sa svih strana omeđeni kristalnim ploham)
- Kristali mogu narasti i vrlo veliki – uz povoljne uvjete – rijetke otopine, male viskoznosti, spor proces
- U suprotnom slučaju, viskozna otopina, brzo isparavanje otapala ili brzo hlađenje taline – mali kristalčići
- Ako se kristal razvija u okolini gdje ne može rasti na sve strane, s neke podloge plohe će se razviti samo gdje mogu slobodno rasti – prirasli kristali – u pukotinama i šupljinama stijena (kremen ili kalcit)
- Više kristala na zajedničkoj podlozi – kukanac ili kristalna družica



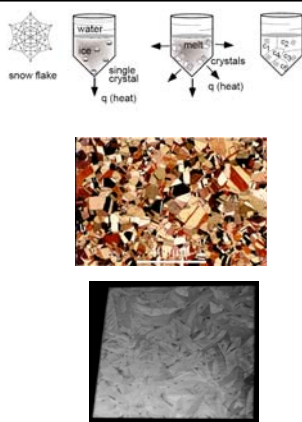
- Ako su prilike u kojima se kristal razvija nepromijenjene (jednolika koncentracija u okruženju svih ploha) – jednolik rast u pravilan geometrijski lik – idealan kristal
- Nejednolika koncentracija - nejednoliko pritjecanje građivnih elemenata – nejednolika brzina rasta – razvija se kristal s nejednakim ploham – razvučen kristal – ploha koja je rasla brže je manja!
- Tijekom rasta mogu se na kristalu razviti nove plohe kojih u početku nije bilo
- Također se može dogoditi da plohe koje su se razvile u početku kasnije nestanu
- Lokalne razlike u koncentraciji izazvane rastom kristala, strujanjem, razlikama u gustoći i temperaturi – brži rast dijelova kristala koji su bliže prezasićenim dijelovima otopine
- Brzi rast – kristalni skeleti
- Brži rast, osobito ako su otopine viskozne, strujanje otežano, razvija se dendritičan kristal – što je otopina na pojedinom mjestu prezasićenija kristal na tim mjestima brže raste – raste u šiljcima umjesto ploham



- Ako tijekom rasta dolazi do sruza fronti rasta – kristali se utiskuju jedan u drugog, isprepliću i ostaju bez pravilne vanjske forme kao nepravilna zrna, listiće ili ljuskice, vlakna ili prutiće – polikristalne forme – agregat mnoštva sitnih kristalnih individua – svaka individua ima kristalnu rešetku istovjetnu idealnom kristalu svoje vrste
- Njihov oblik ovisi o samom mineralu, brzini i uvjetima kristalizacije ili o obliku okoline
- Tako mogu izgledati kuglasto (ooliti, grč. Oon jaje, lithos-kamen i pizoliti pisum lat. grašak), bubrežasto, grozdasto, sigasto, pločasto...
- Minerali koji kristaliziraju u prizmatском habitusu stvarat će vlasaste ili igličaste strukture, npr. žadeit
- Koji kristaliziraju u pločastom habitusu stvarat će lističave i ljuskaste agregate, hematit i liskuni
- Gdje su kristali izometrični – zmati agregati – kalcit

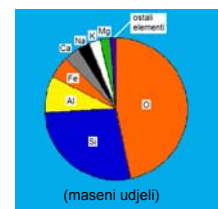
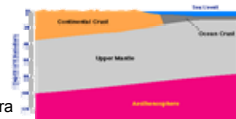


- Ako agregat nema prostora za svoj razvoj poprimit će oblik prostora u kom se razvijao
- Ako su individue koje sačinjavaju kristalaste agregate takvih dimenzija da ih se može razabrati okom govori se o - fenerokristaliničnim agregatima (grč phaneros-jasan)
- Kad su individue tako sitne da se razabiru instrumentalno (npr. optičkim mikroskopom) – takve agregate naziva se kriptokristalinični (grč. Kryptos –skriven, jaspis i kalcedon)
- Amorfni (grč. a-bez, morphe – oblik) – izotropnih svojstava nastaju iz koloidnih otopina - opal



Nazivi minerala

- Imena – nema pravila – imena su davana prema izgledu, kemijskim ili fizikalnim svojstvima, lokaciji pronalaska, pronalazaču, drugim osobama...
- Nove minerale nakon detaljnog opisa atomske strukture i kemijskog sastava mora prihvatiti CNMNMNIMA (Commission of New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association)
- Više od 4000 vrsta (svega 150-200 češćih, ostali rijetki)
- Danas je poznato oko 4000 minerala, od kojih se za njih dvjestotinjak može reći da su česti u prirodi
- O, Si, Fe, Al, Ca, Na, Mg i K su kemijski elementi koji u 99% udjelu izgrađuju minerale litosfere



Klasifikacija (razredi) minerala

- Minerali se klasificiraju prema glavnoj anionskoj komponenti
- Postoji ukupno trinaest razreda minerala:
- Borati
- Fosfati (+ oksisoli As i V)
- Halogenidi
- Jodati
- Karbonati
- Nitrati
- Oksidi (uključujući oksihidrokside i hidrokside)
- Organski minerali
- Samorodni elementi
- Silikati
- Sulfati (uključujući oksisole Se, Te, Cr)
- Sulfidi (uključujući selenide i teluride)
- Volframati i molibdati
- Najznačajniji silikati, oksidi i hidroksidi i karbonati



Halogenidi, fosfati



- Fluorit
- CaF₂

Halit
NaCl

Karbonati



- Kalcit
- CaCO_3



Dolomit
(Ca,Mg) CO_3

Oksidi

- Hematit
- Fe_2O_3



Magnetit
 Fe_3O_4



- Kasiterit
- SnO_2



Rutil
 TiO_2



Samorodni elementi

- Au

- Cu



Silikati



- Cirkon
- ZrSiO_4



Talk
 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



- Amfibol
- $\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$



Kvarc
 SiO_2

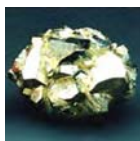
Sulfidi



- Galenit
- PbS



Cinabarit
 HgS



Pirit
 FeS



- Sfalerit
- ZnS



Halkopirit
 CuS



Malahit
 CuS

Fizička svojstva minerala

- Karakteristična za pojedine minerale
- Identifikacija, klasifikacija
- Kristalni habit (formiran procesom kristalizacije)
- Kalavost
- Lom
- Tvrdća
- Gustoća

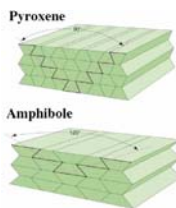


Toplinska svojstva
Električna svojstva
Magnetska svojstva (samo magnetit i pirit)
Fiziološka svojstva (okus – halit)

Reakcija s HCl – pjenjenje (kalcit)
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$

Kalavost i lom

- Kalavost – lom duž određenih kristalnih ravnina
- Tinjci – savršena kalavost (001) – slabe veze između slojeva
- Pirokseni i amfiboli
- Uži lanci piroksena – klanje pod kutom od 90°
- Širi lanci amfibola – klanje pod kutovima 60 i 120°
- Kvarc – jednako jake veze u svim pravcima – ne kala se
- Ukoliko ne dolazi do klanja mineral puca nepravilno



kalcit



muskovit,
 $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$



opsidijan (nije mineral već stijena)

Tvrdoća – Mohsova skala



1. talk 2. gips 3. kalcit 4. fluorit 5. apatit



6. feldspat 7. kvarc 8. topaz 9. korund 10. dijamant

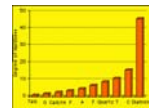
1,2 – mogu se ogrebat noktom

3-5 – mogu se ogrebat nožem

6-10 – mogu ogrebat staklo

Rast tvrdoće nije linearan (dijamant 40x tvrdi od talka)

Tvrdoća donekle varira od uzorka do uzorka



Boja i crt

- Boja – svojstvo koje je najlakše odrediti ali nije dobar način identifikacije
- Boja nije uvijek karakteristična - tipičan primjer je kvarc (bezbojan do crn, ametist – Mn) – alokromatski
- Korund (safir/rubin)
- Suprotno – idiokromatski, npr. Malahit, $Cu_2CO_3(OH)_2$
- Crt – način da se odredi prava boja
- Boja na površini može potjecati od oksida ili neke druge prevlake i biti različita od boje minerala
- Mineralom se "piše" po porculanskoj pločici – boja crta je prava boja minerala



2 feldspata s neznatnom razlikom u kemijskom sastavu



safir

rubin



hematit

Propusnost svjetla i sjaj

- S obzirom na propusnost svjetla mineral može biti transparentan (proziran), translucentan (providan) i opak (neprovidan)



- Transparentan – kroz mineral se jasno vide objekti (ne mora biti bezbojan)
- Translucentan – kroz mineral se vidi svjetlo ali ne i objekti
- Opak – mineral jednako izgleda gledajući ga prema svjetlu i od svjetla



citrin

lapis lazuli

- Sjaj – svojstvo koje opisuje kako mineral reflektira svjetlo
- Dva osnovna opisa metalni (upravo poput metala) i nemetalni sjaj (biserni – uz prelijevanje boja, voštani – kao da je mineral mastan, svilenkasti – blagi sjaj, staklasti – poput smrvljenog stakla)
- Preostala mogućnost – bez sjaja

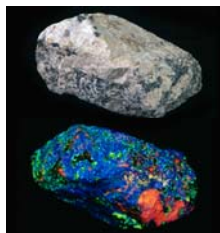
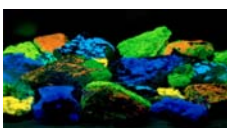


Indeks loma svjetlosti i luminiscencija

- Lom svjetla – pri ulasku zrake iz jedne u drugo sredstvo
- Dvolom – zraka svjetlosti prolazom kroz kristal lomi se na dvije zrake (na slici kalcit)



- Fluorescencija (eksitacija elektrona UV zračenjem)
- Pod UV svjetlom svijetle u mraku



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Struktura i svojstva anorganskih
nemetallnih materijala
VJEŽBE

Interna skripta za studente
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije

Priredila dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, listopada 2006.

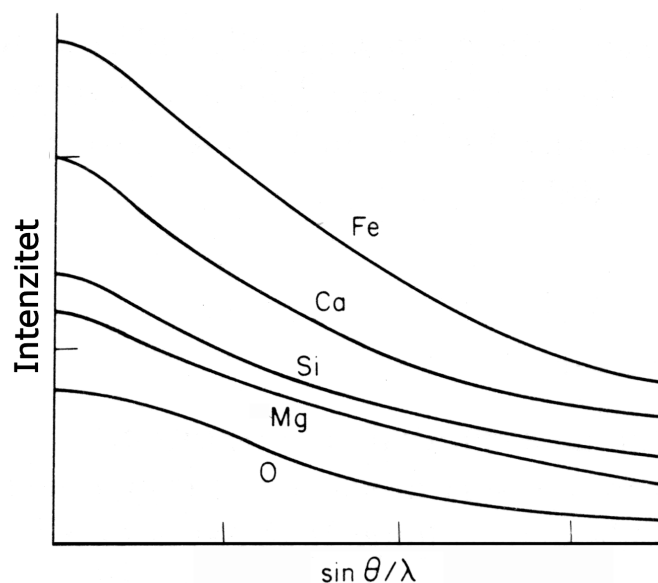
1. Rendgenska difrakcijska analiza

1.1. Rendgensko zračenje

Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija (samo γ -zračenje ima više frekvencije). Valna duljina rendgenskog zračenja vrlo je mala, reda veličine razmaka među atomima kristala. Stoga se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Naime, ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili *difrakcije* svjetlosti. Pri tome se amplituda upadnog vala *interferencijom* pojačava ili smanjuje, ovisno o tome dolazi li do preklapanja vrha vala s vrhom ili dolom drugog vala. Razmak između vrhova valova naziva se *faznim pomakom*. Kad je fazni pomak jednak polovici valne duljine, dolazi do potpunog poništenja preklapanjem dva vala. Max von Laue prvi je zamijetio da bi međuatomski razmaci kristalne rešetke odgovarali optičkoj rešetci za difrakciju rendgenskog zračenja. Eksperimentalno zabilježena pojava difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima tako je istovremeno poslužila kao dokaz valne prirode rendgenskog zračenja i kao metoda određivanja njegove valne duljine.

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (*koherentno* zračenje) u svim smjerovima. Pri tom dolazi do interferencije kao kod vidljive svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa, a amplituda mu je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču, tj. atomskom broju (slika 1).

Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi. U njoj se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Kako se najveći dio energije elektrona (99 %) prilikom udara u anodu gubi u toplinu, anodu je potrebno stalno hladiti tekućom vodom.

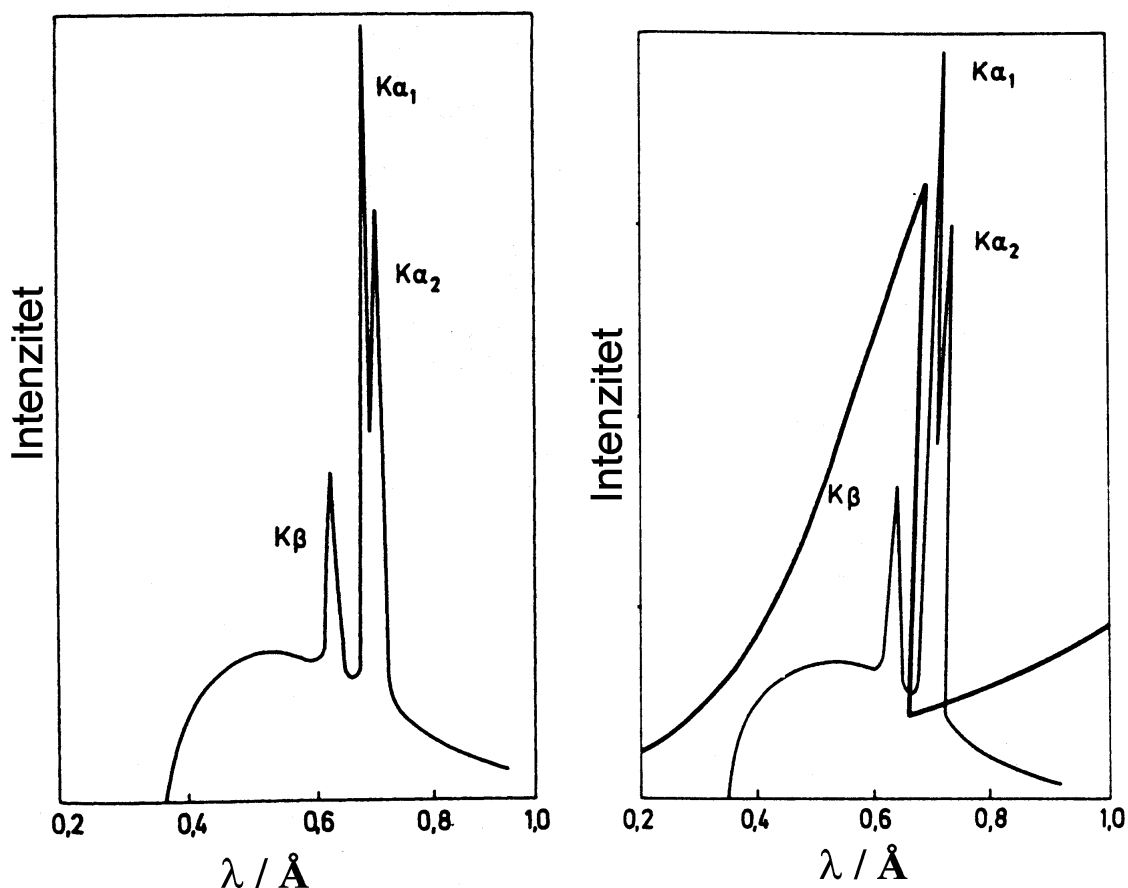


Slika 1 – Ovisnost intenziteta rendgenskog zračenja o atomskom broju i kutu otklona od primarnog snopa, θ , normaliziranog valnom duljinom zračenja, λ

Brzi elektroni prilikom sudara izbijaju elektrone iz atoma anode, koji povratkom u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije u obliku rendgenskog zračenja. Tako nastaje *diskontinuirani* (linijski) spektar rendgenskog zračenja, a valna duljina linija spektra ovisi o energiji oslobođenoj skokom elektrona u ravnotežno stanje. Linije rendgenskog spektra označuju se prema ljuskama u koje se elektroni vraćaju. Tako elektroni koji u K ljusku skaču iz L ljuske oslobađaju K_{α} zračenje, oni iz M ljuske K_{β} zračenje, itd. Kako L ljuska ima nekoliko različitih energetske podrazina, dolazi do cijepanja K_{α} linije u $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ liniju, male razlike valnih duljina. Linijski spektar karakterističan je za materijal od kojeg je izrađena anoda, tj. spektri različitih materijala međusobno se razlikuju. Kočenjem brzih elektrona u elektronskom omotaču atoma anode nastaje pak *kontinuirani* ("bijeli") rendgenski spektar. Intenzitet kontinuiranog spektra ovisi o materijalu anode, dok raspodjela valnih duljina ovisi o razlici potencijala, tj. brzini elektrona. Što je atomski broj materijala anode veći, to je jači intenzitet kontinuiranog spektra. Stoga se za izradu anode rabe srednje teški metali, jer laki metali daju K_{α} zračenje prevelike valne duljine, dok se kod teških metala K_{α} linija gubi u intenzitetu kontinuiranog spektra.

Za kvalitetnu analizu većinom je potrebno *monokromatsko* rendgensko zračenje točno određene valne duljine, i obično se radi s K_{α} zračenjem. Da bi se

uklonile ostale valne duljine rabe se metalni filtri koji apsorbiraju nepoželjni dio spektra, kao i kristalični monokromatori (optičke rešetke), obično grafitni. Metalni filtar apsorbira sve zračenje čija je valna duljina ispod apsorpcijskog praga tog metala (slika 2). Izbor materijala za filtar ovisi stoga o metalu od kojeg je načinjena anoda u rendgenskoj cijevi, i bira se tako da mu apsorpcijski prag bude nešto ispod valne duljine K_{α} linije.



Slika 2 – Linijski i kontinuirani spektar rendgenskog zračenja i uklanjanje nepoželjnog dijela spektra odgovarajućim filtrom

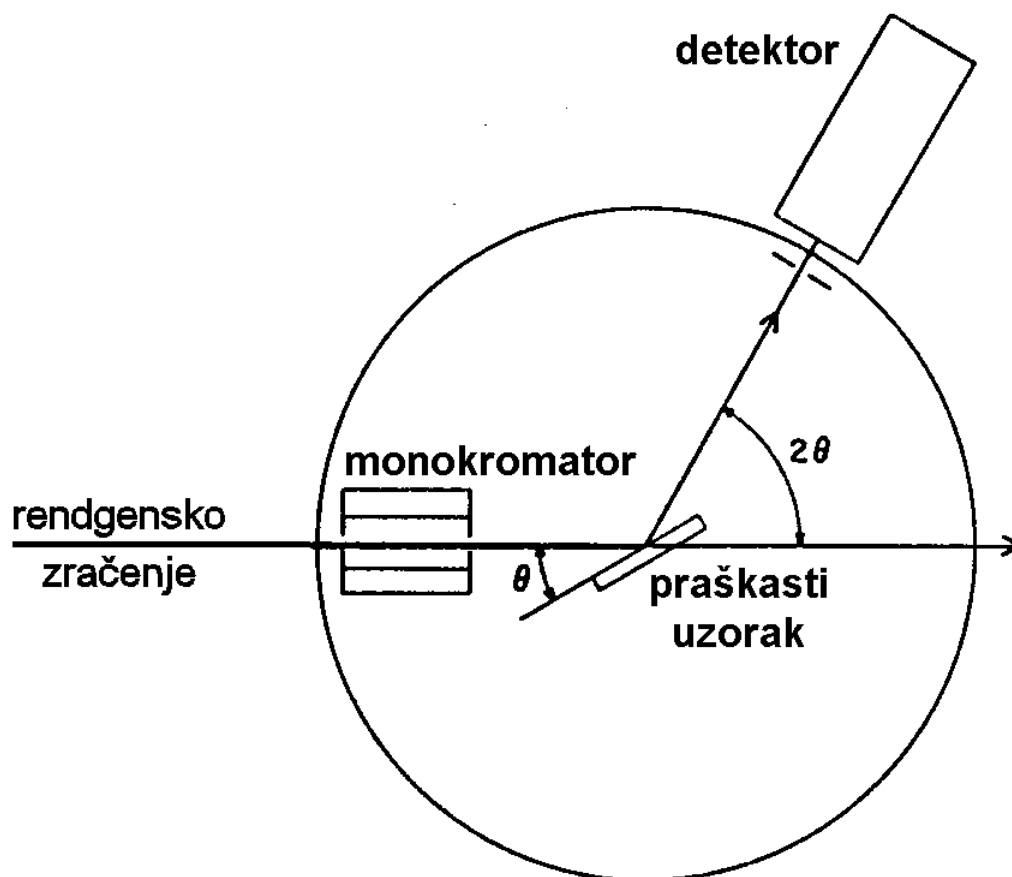
Uz pojave difrakcije i apsorpcije, kod obasjavanja uzorka rendgenskim zračenjem može doći i do *fluorescencije*. Kod fluorescencije atomi uzorka apsorbiranjem upadnog rendgenskog zračenja i sami prelaze u pobuđeno stanje i oslobađaju rendgensko zračenje svojstvenih valnih duljina. Time se povećava šum (smetnje) kod analiza, koji je to izraženiji što je jača apsorpcija rendgenskog zračenja. Stoga treba izbjegavati da valna duljina K_{α} zračenja anode bude bliska apsorpcijskom pragu fluorescirajućeg elementa u uzorku (što je npr. slučaj kod snimanja uzoraka koji sadrže željezo CuK_{α} zračenjem).

Također se javlja i *Comptonov efekt* – povećanje valne duljine difraktiranog elektromagnetskog zračenja uslijed elastičnog sudaranja sa slabo vezanim elektronima uzorka. Taj efekt je posljedica čestične prirode elektromagnetskog zračenja.

1.2. Instrumenti za rendgensku difrakcijsku analizu

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu *kristaličnih* uzoraka. Njome se može identificirati analizirani kristalični materijal (razlikovanje polimorfa koji kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima), doznati njegova struktura, otkriti postojanje defekata u građi te definirati onečišćenja, i sl., a moguća je i kvantitativna analiza. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu većinom su praškasti *polikristalični* uzorci, koji se sastoje od mnoštva sitnih kristalića bez posebne međusobne orijentacije. *Monokristali*, komadni uzorci koji su cijeli jedan kristal, ispituju se većinom u mineraloškim istraživanjima, radi preciznog određivanja položaja atoma u kristalu i detaljnije strukturne analize. Analiza monokristala radi određivanja strukture primjenjuje se također u organskoj kemiji te biologiji (virusi).

Polikristalični praškasti uzorci u današnje se vrijeme većinom analiziraju instrumentom *difraktometrom*. Uzorak se rotira *goniometrom* (slika 3) čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut, θ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na pisač ili danas na računalo, čime nastaje *difraktogram*, grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (slika 4). Instrument bilježi kut zakretanja brojača, koji je jednak 2θ . Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, pa ako su dva difraktograma identična znači da su i oba uzorka identična. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.

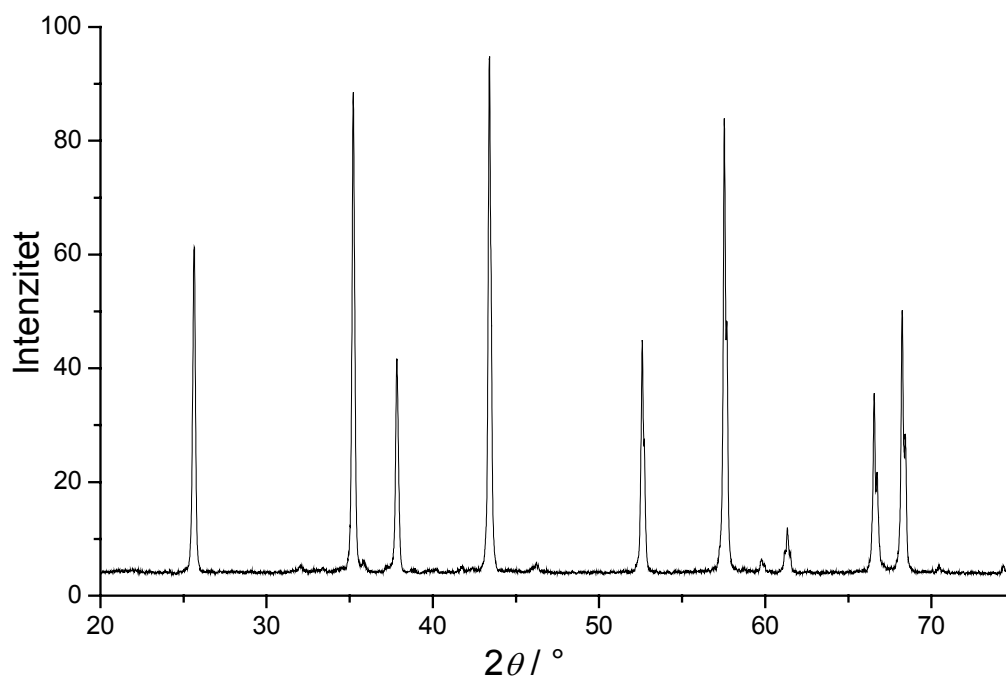


Slika 3 – Shema goniometra s označenim difrakcijskim kutom (θ) i kutom zakretanja goniometra (2θ)

Kako se može vidjeti na slici 4, pri višim kutovima ($> 65^\circ$) dolazi do udvajanja maksimuma, pri čemu je drugi maksimum upola niži od prvog. To je posljedica već spomenutog cijepanja K_α linije u $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ linije. Zbog njihovih različitih valnih duljina nastaju maksimumi na različitim položajima, ali pri nižim kutovima razlika njihovih položaja je zanemariva pa se maksimumi u potpunosti preklapaju.

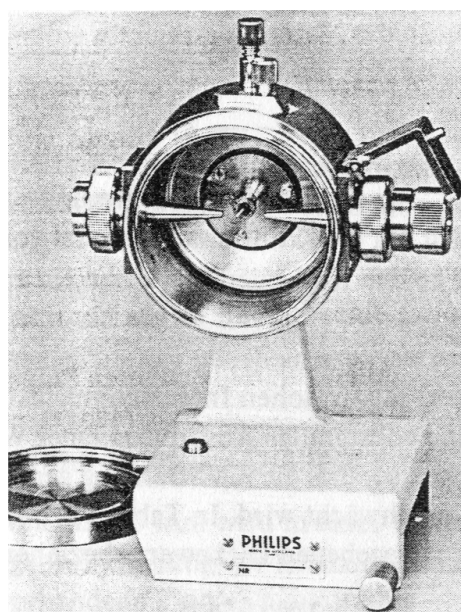
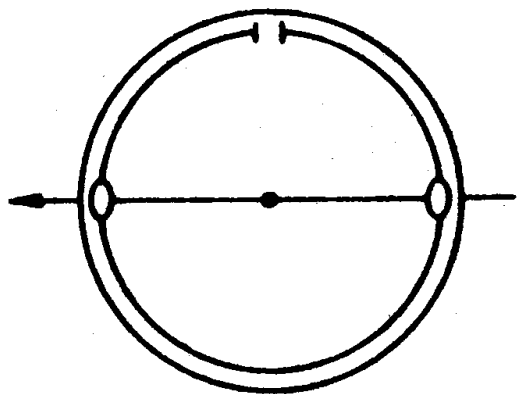
Manje praktične za primjenu su *okrugle* i *ravne* kamere (slika 5), koje danas sve više gube važnost. Zasnivaju se na osvjetljenju fotografskog filma difraktiranim rendgenskim zračenjem. Dobivena slika naziva se *Debyeogram*, pri čemu udaljenost *difrakcijskih prstenova* od središnjeg snopa odgovara difrakcijskom kutu kod difraktometra. Mane ovih kamera su manja točnost očitavanja intenziteta, sporije dolaženje do rezultata (zbog razvijanja filma) i potreba za tamnom komorom, dok je prednost jedino u cijeni. Njima se istovremeno bilježe položaji svih maksimuma, za razliku od difraktometra koji ih

bilježi sekvencijalno. Duljim vremenom snimanja (*ekspozicijom*) dobije se Debyeogram s jasnije izraženim intenzitetima maksimuma.

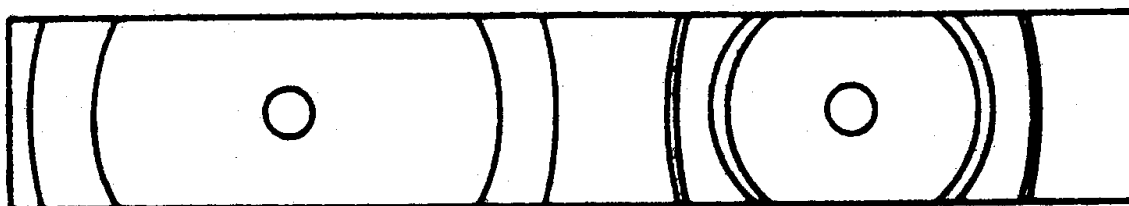


Slika 4 – Difraktogram korunda (Al_2O_3)

(a)



(b)



Slika 5 – Shema i fotografija okrugle kamere (a) i Debyeogram (b)

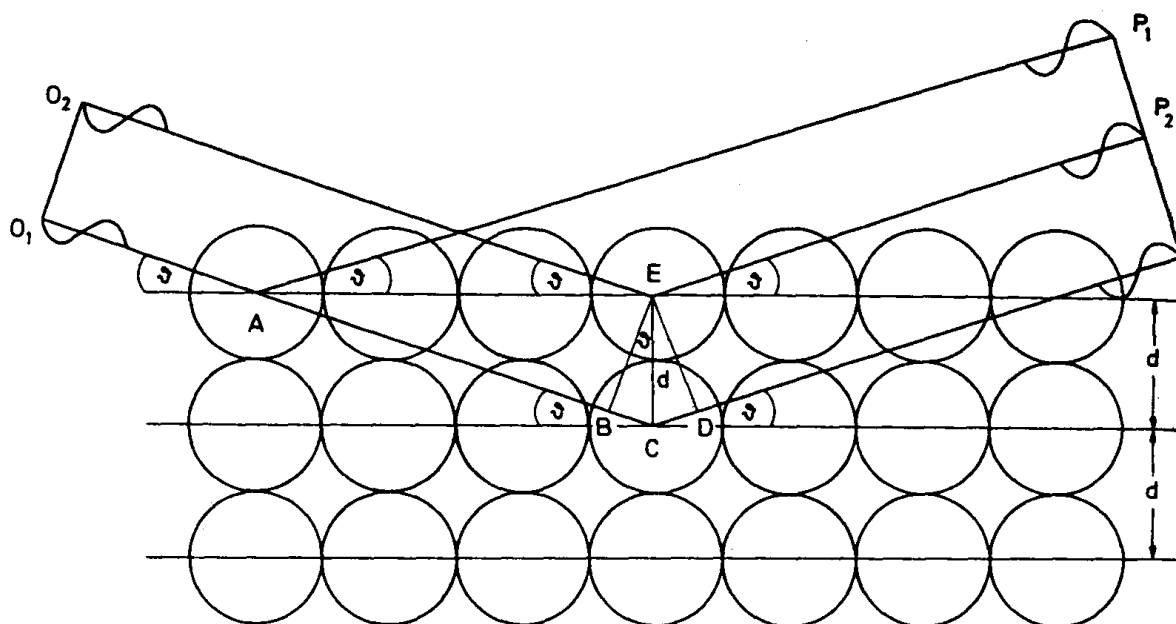
1.3. Rendgenska kvalitativna analiza

Kvalitativna rendgenska analiza zasniva se na *Braggovoj* interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. William Henry Bragg i sin mu William Lawrence Bragg tumačili su da se rendgensko zračenje reflektira od tzv. *ekvidistantnih ploha* u kristalu, ploha iste energetske razine koje su sve međusobno jednako udaljene. Interferencija tako reflektiranih zraka shematski je prikazana na slici 6. Da bi došlo do pozitivne interferencije među zrakama, pomak u fazi ($2x = BC + CD$, $BC = CD = x$) mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine λ :

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

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

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



Slika 6 – Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka

Dobiveni izraz (2) jest *Braggova jednadžba*. Iz nje se mjerenjem difrakcijskog kuta, θ , kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rendgenskog zračenja, λ , može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha, d .

Kako se kroz jednu kristalnu rešetku može provući više ovakvih ploha, nastaje više difrakcijskih maksimuma. Za određenu valnu duljinu rendgenskog

zračenja, λ , najmanji određivi međuplošni razmak, $d_{\min} = \lambda/2$, jer tada vrijedi $\sin\theta_{\max} = 1$. Najveći međuplošni razmak, d_{\max} , funkcija je veličine ćelije. Refleksi višeg reda, $n > 1$, zanemaruju se u računu, i ugrađuju u vrijednost međuplošnog razmaka. Tako se n -ti refleks ploha međuplošnog razmaka d može opisati kao prvi refleks ploha međuplošnog razmaka d/n , koje u kristalu ne moraju ni postojati.

Da bi se kristalične tvari mogle lakše identificirati preko svojih karakterističnih međuplošnih razmaka, primjenjuje se *Hanawaltov* sustav identificiranja. U Hanawaltovom indeksu tvari su složene prema intenzitetu svojih difrakcijskih maksimuma. Stoga se kod kvalitativne analize nakon određivanja međuplošnih razmaka za sve maksimume izračunaju i njihovi relativni intenziteti (100 za najintenzivniji). Hanawaltov indeks podijeljen je u odjeljke od kojih svaki obuhvaća određeni raspon vrijednosti d najintenzivnijeg maksimuma, a odjeljci su složeni od najviših do najnižih d . Unutar pojedinog odjeljka, tvari su složene po vrijednosti d drugog pa trećeg po veličini difrakcijskog maksimuma, ponovno od viših prema nižim vrijednostima. Da bi se olakšalo identificiranje ispitivanih tvari, svaka tvar je u Hanawaltovom indeksu navedena tri puta: prvi put sa stvarnim redoslijedom maksimuma, $d_1 d_2 d_3$, a zatim još i pod redoslijedima $d_2 d_3 d_1$ i $d_3 d_1 d_2$.

Difraktogram *smjese* kristaličnih tvari pokazuje difrakcijske maksimume svih prisutnih tvari, ali je intenzitet maksimuma ovisan o udjelu u smjesi. Odnosi intenziteta difrakcijskih maksimuma za pojedinu komponentu pri tom ostaju nepromijenjeni. Kod analize sastava smjese rendgenskom difrakcijskom analizom glavni je problem odrediti koji maksimumi na difraktogramu odgovaraju pojedinoj komponenti smjese. Jednom kad se identificira prva komponenta, preostali maksimumi mogu se pripisati drugoj komponenti, što olakšava njezinu identifikaciju. Naravno, postoji mogućnost da se maksimumi dvaju komponenata nađu na istom položaju (jednaki d) pri čemu dolazi do njihovog preklapanja u jedan maksimum većeg intenziteta, što dodatno otežava identifikaciju komponenata. Što ima više komponenti u smjesi analiza je složenija, no prethodno poznavanje djelomičnog sastava (npr. kemijskom analizom) uvelike olakšava postupak. Komponente čiji je maseni udio ispod 3 % teško se mogu

odrediti rendgenskom difrakcijskom analizom (osim ako su izuzetno kristalične) jer im se maksimumi gube među sitnijim maksimumima glavne komponente i u šumu instrumenta.

Kada se pomoću Hanawaltovog indeksa nađe tvar čiji najintenzivniji maksimumi odgovaraju onima nepoznate tvari, točnost identifikacije provjerava se uz pomoć kartica Datoteke za difrakcijsku analizu prašaka (engl. Powder Diffracton File, American Society for Testing & Materials, Joint Commission of Powder Diffraction, slika 7). Kako su na kartici navedeni svi maksimumi identificirane tvari, može se provjeriti postoji li potpuno poklapanje difraktograma s podacima na kartici i time konačno potvrditi identifikaciju.

18-154

d	3.99	2.91	4.73	9.47	Ba(N ₃) ₂			★		
I/I ₁	100	80	70	20	Barium Azide					
Rad.	λ	Filter	Dia.		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ Visual				9.47	20	001	2.295	40	211̄
Ref. Tokar, Krischner and Radl, Montash.Chem.96, 3, 932-40 (1965)					5.33	20	100	2.282	40	210
					5.03	60	101̄	2.196	70	020, 113
					4.73	70	002	2.182	20	202
					4.35	30	101	2.152	10	211
					3.99	100	011	2.083	30	014
					3.39	60	110	2.046	10	114̄
					3.27	20	102	2.030	10	120
					3.15	30	003	2.013	40	121̄
					3.08	70	111	1.992	60	213, 022
					2.943	20	103̄	1.961	30	121
					2.909	80	112̄	1.952	30	212
					2.693	40	201̄	1.942	10	204̄
					2.673	30	200	1.893	20	005, 203
					2.627	10	112	1.823	20	122
					2.562	70	013	1.803	30	023
					2.537	10	103			
					2.514	10	202̄			
					2.468	20	201			
					2.366	10	004			
εα	nωβ		εγ	Sign						
2V	D	3.22	mp	Color						
Ref. Ibid.										

FORM T-2

Slika 7 – Kartica Datoteke za difrakcijsku analizu prašaka

Glavni podaci u tablici su kemijska formula i naziv spoja, te popis međuplošnih razmaka, d , difrakcijskih maksimuma, njihovih relativnih intenziteta i odgovarajućih *Millerovih indeksa* (hkl). Uz te podatke svaka kartica sadrži i oznaku pouzdanosti, literaturu i eksperimentalne uvjete određivanja podataka, kristalografske podatke i druga svojstva te tvari, te eventualno bilješke. Ako je kemijska formula spoja u uglatim zagradama, uzorak je sintetski priređen.

Oznake pouzdanosti:

- ★ – najpouzdaniji podaci,
- i – podaci srednje pouzdanosti,
- O – najnepouzdaniji podaci,
- c – računski dobiveni podaci (prema engl. *calculated*).

Kristalografski simboli:

- S.G. – trodimenzijska prostorna grupa (engl. *space group*),
- a, b, c, α , β , γ – parametri kristalne rešetke,
- A = a/b, C = c/b – omjeri parametara rešetke,
- Z – broj jedinica kemijske formule po ćeliji,
- Dx – gustoća izračunata iz volumena kristalne rešetke, broja jedinica kemijske formule po ćeliji, Z, i molarne mase kemijske formule.

Oznake uz vrijednosti Millerovih indeksa u tablici:

- b – difuzni maksimum,
- d – dublet (stari standard, povučena oznaka),
- n – maksimum nije dozvoljen za navedenu prostornu grupu (po starom standardu – nije naveden u svim izvorima),
- nc – maksimum nije izračunat za tu ćeliju (stari standard, povučena oznaka),
- ni – nedozvoljeni indeks za tu ćeliju (stari standard, povučena oznaka),
- np – maksimum nije dozvoljen za tu prostornu grupu (stari standard, povučena oznaka),
- x – intenzitet maksimuma nesiguran zbog preklapanja s β linijom (oznaka po starom standardu: β),
- tr – trag (stari standard, povučena oznaka),
- +
- mogući dodatni Millerovi indeksi,
- c – izračunati Millerovi indeksi.

Vježba 1: Rendgenska kvalitativna analiza

Cilj vježbe jest identificirati nepoznati uzorak iz snimljenog difraktograma, pomoću Hanawaltovog indeksa. Međuplošni razmaci, d , računaju se prema Braggovoj jednadžbi:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{2\theta}{2}} \quad (3)$$

Za izračunavanje d kod jednostrukih maksimuma rabi se srednja vrijednost valnih duljina K_α zraka bakra, $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$.

Kod dvostrukih maksimuma koji se javljaju na višim kutovima očitava se viši maksimum i za račun se rabi $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$.

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	I / I_{\max}

Iz dobivenih vrijednosti d i I / I_{\max} može se identificirati uzorak preko Hanawaltovog indeksa.

Identifikacija uzorka snimljenog okruglom kamerom

Kod okruglih kamera vrijedi udaljenost difrakcijskih prstenova od upadne zrake, l , može se povezati s difrakcijskim kutom, θ , prema sljedećoj jednadžbi:

$$\frac{l}{2R\pi} = \frac{4\theta}{360} \quad (4)$$

$$4\theta = \frac{180l}{R\pi} \quad (5)$$

Male okrugle kamere izrađuju se tako da im promjer bude $2R = 180/\pi = 57,3 \text{ mm}$. Tada vrijedi:

$$\theta = \frac{l / \text{mm}}{2} \quad (6)$$

l / mm	$d / \text{\AA}$	I_{rel}

Vježba 2: Rendgenska kvalitativna analiza smjese

U ovoj vježbi cilj je kvalitativno odrediti sastav dvokomponentne smjese. Komponente se identificiraju pomoću Hanawaltovog sustava, na isti način kao u prvoj vježbi. Kod analize smjese pretpostavi se da tri najintenzivnija maksimuma pripadaju istoj komponenti i pokuša se naći odgovarajuća tvar u Hanawaltovom indeksu. Ako se pronađe, nužno je provjeriti odgovaraju li i maksimumi nižeg intenziteta toj tvari i eliminirati sve maksimume koji odgovaraju prvoj komponenti. Tada je prva komponenta određena, a drugu je lako pronaći iz preostalih maksimuma.

U slučaju da se ne uspije pronaći odgovarajuća tvar za prva tri maksimuma, jedan od njih se odbacuje i uzima idući po intenzitetu, i tako se kombinira nekoliko najintenzivnijih maksimuma dok se ne uspije identificirati prvu komponentu.

1.4. Rendgenska kvantitativna analiza

Intenziteti, I , difrakcijskih maksimuma pojedinih komponenti u višefaznom sustavu proporcionalni su udjelu tih komponenti u smjesi. No ta zavisnost nije linearna, pa nije moguće izravno odrediti sastav smjese iz intenziteta maksimuma. Na intenzitet maksimuma osim udjela komponente utječe i *apsorpcijski koeficijent* smjese, μ_s , definiran Lambert-Beerovim zakonom apsorpcije elektromagnetskog zračenja:

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\mu_s l} \quad (7)$$

gdje je l debljina sloja u kojem se zračenje apsorbira, a I_o intenzitet upadnog zračenja.

Da bi se riješio problem nelinearnosti, najčešće se rabe tri metode: metoda vanjskog standarda, metoda unutarnjeg standarda i metoda poznatog dodatka. One se zasnivaju na Alexander-Klugovoj jednadžbi koja daje ovisnost intenziteta maksimuma o udjelu tvari u smjesi:

$$I_{ij} = K_i \frac{\varphi_j}{\mu_s} \quad (8)$$

I_{ij} – intenzitet i-tog maksimuma j-te komponente,

φ_j – volumni udio j-te komponente u smjesi,

μ_s – linearni apsorpcijski koeficijent smjese (iz Lambert-Beerovog zakona),

K_i – "konstanta" koja ovisi o maksimumu, kemijskom sastavu komponente, instrumentu i valnoj duljini zračenja; ukratko, konstanta je samo kod snimanja iste smjese u istim uvjetima.

Kako je za krutine uobičajeno izražavanje sastava u masenim a ne volumnim udjelima, jednadžba (8) obično se transformira u sljedeći oblik:

$$I_{ij} = K_i \frac{x_j}{\rho_j \mu_s^*} \quad (9)$$

x_j – maseni udio j-te komponente u smjesi,

ρ_j – gustoća j-te komponente,

μ_s^* – maseni apsorpcijski koeficijent smjese, suma μ^* pojedinih komponenti prema njihovim masenim udjelima; neovisan je o fizikalnom stanju tvari, ali ovisi o λ zračenja.

Rendgenskom kvantitativnom analizom preciznije se mogu odrediti tvari koje daju intenzivne i oštre maksimume. To su tvari koje sadrže teške atome (jači intenzitet difrakcije), vrlo kristalične tvari (intenzitet maksimuma raste s kristaličnošću), kao i one s vrlo simetričnom rešetkom (malobrojniji maksimumi većeg intenziteta koji nastaju preklapanjem refleksa s više simetričnih ploha). Prilikom odabiranja maksimuma za kvantitativnu analizu nastoji se da budu što intenzivniji radi veće točnosti, da se ne preklapaju s drugim maksimumima, te, u

slučaju metoda unutarnjeg standarda i poznatog dodatka, da maksimumi određivane komponente i standarda budu u međusobnoj blizini.

Metoda vanjskog standarda

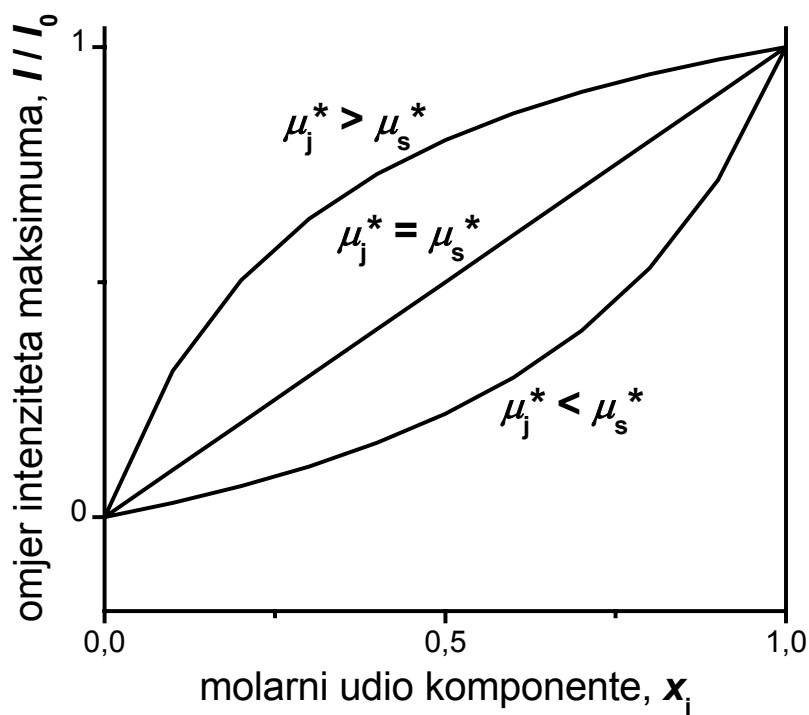
Kao vanjski standard u ovoj metodi rabi se čista komponenta čiji udio treba odrediti. To se postiže usporedbom intenziteta, I_{ij} , s intenzitetom istog maksimuma za čistu komponentu:

$$I_{ij,0} = K_i \frac{1}{\rho_j \mu_j^*} \quad (10)$$

iz čega slijedi:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ij,0}} = x_j \frac{\mu_j^*}{\mu_s^*} \quad (11)$$

U ovom slučaju omjer intenziteta linearno ovisi o sastavu samo kada $\mu_j^* = \mu_s^*$, to jest kada sve komponente smjese imaju isti kemijski sastav (slika 8). Dakle, ova metoda se može izravno upotrebljavati samo za analizu smjesa polimorfnih modifikacija. U ostalim slučajevima krivulja može aproksimirati pravcu za male raspone x_j , te se crta baždarni pravac.



Slika 8 – Metoda vanjskog standarda

Egzaktna ravnotežna krivulja za dvokomponentni sustav jest:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\mu_1^* x_1}{x_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*} \quad (12)$$

Metoda unutarnjeg standarda

Ova metoda razvijena je da bi se izbjegli nedostaci metode vanjskog standarda. U ispitivani uzorak dodaje se uvijek jednaka količina standarda (npr. 10 % na ukupnu masu). Za standard tada vrijedi:

$$I_{nd} = K_n \frac{x_d}{\rho_d \mu_s^*} \quad (13)$$

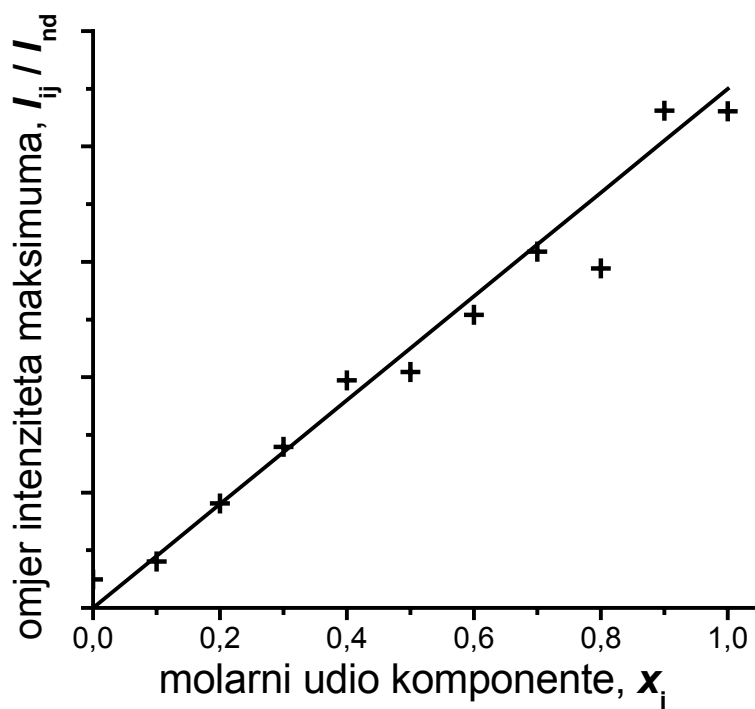
(n – redni broj maksimuma standarda; d – oznaka za standard). Tako je omjer intenziteta maksimuma određivane tvari i standarda:

$$\frac{I_{ij}}{I_{nd}} = \frac{K_i x_j \rho_d \mu_s^*}{K_n x_d \rho_j \mu_s^*} = \alpha \frac{x_j}{x_d} \quad (14)$$

Kako je standard sastavni dio ispitivanog uzorka, apsorpcijski koeficijent je jednak, pa je α konstantna za smjesu koje ima iste komponente, i za jednake uvjete snimanja. Ako se uvijek dodaje ista količina standarda, i x_d je konstantan, pa se dobiva linearna ovisnost omjera intenziteta o masenom udjelu komponente. Zbog linearne ovisnosti ova metoda predstavlja napredak u odnosu na metodu vanjskog standarda.

Da bi se mogao odrediti udio nepoznate tvari u uzorku, potrebno je napraviti baždarni pravac snimanjem difraktograma niza smjesa poznatog sastava (slika 9). Tvari iz kojih se rade uzorci za baždarni pravac moraju biti strukturno jednake komponentama nepoznate smjese, i svi sastojci se moraju precizno vagati i dobro homogenizirati. Izrada takvog baždarnog pravca je naporan posao, i isplativ je ako se planira raditi niz analiza istovrsnih smjesa. Kod metode unutarnjeg standarda baždarni pravac obavezno prolazi kroz nulu!

Standard mora biti vrlo kristaličan da bi mu maksimumi bili izraženi i pri manjim udjelima u smjesi. Također mora biti stabilan, tj. ne smije reagirati sa zrakom, vlagom, ili komponentama uzorka. Važno je da nema znatnijeg preklapanja između maksimuma standarda i komponenata uzorka.



Slika 9 – Baždarni pravac za metodu unutarnjeg standarda

Metoda poznatog dodatka

Pri određivanju malih udjela neke komponente dodatkom standarda još više se smanjuje njezin udio, a time i točnost određivanja. Tada je bolje koristiti metodu poznatog dodatka, koja je također prikladna kada je matica (tj. ostatak uzorka) toliko komplicirana da ju je teško umjetno reproducirati prilikom izrade baždarnih smjesa. Kod ove metode tako nije potrebno poznavati sve komponente smjese.

Kao standard uzima se bilo koji difrakcijski maksimum druge komponente u smjesi. Udio te komponente treba biti stalan, a dobro bi bilo da ispunjava zahtjeve za unutarnji standard. U uzorak se dodaju poznate količine komponente čiji udio treba odrediti. Kako su i u ovom slučaju uzorak i standard u istoj smjesi, u omjeru intenziteta μ_s^* se poništava, te vrijedi:

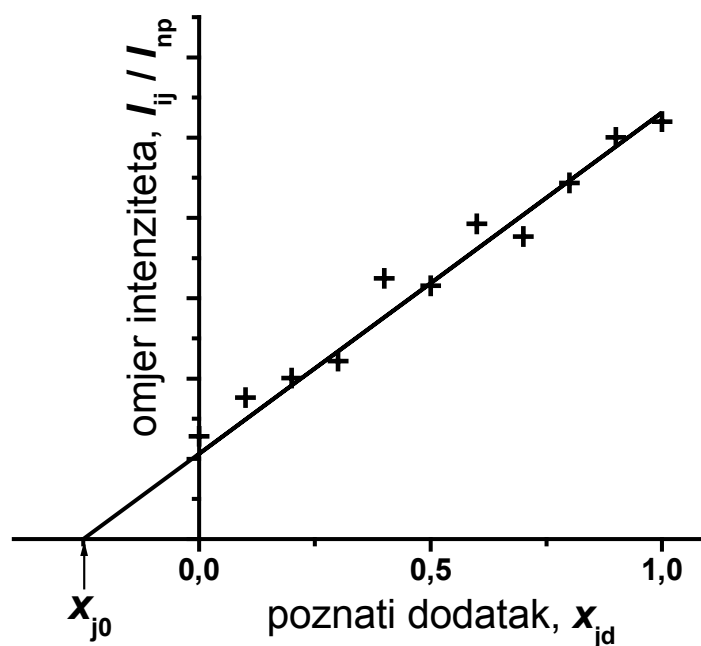
$$\frac{I_{ij}}{I_{np}} = \alpha(x_{jo} + x_{jd}) \quad (15)$$

x_{jo} – količina određivane komponente u uzorku,

x_{jd} – dodana poznata količina određivane komponente,

p – oznaka druge komponente koja je odabrana kao standard.

Iz baždarnog pravca može se odrediti x_{j0} , kako je prikazano na slici 10.



Slika 10 – Određivanje udjela određivane komponente, x_{j0} , metodom poznatog dodatka

Vježba 3: Rendgenska kvantitativna analiza

Cilj ove vježbe je odrediti maseni sastav smjese kalcita (CaCO_3) i kasiterita (SnO_2), s dodatkom 10 % anatasa (TiO_2) kao standarda. Intenzitet je proporcionalan površini ispod difrakcijskog maksimuma. Baždarni pravac izrađuje se snimanjem difraktograma prethodno pripremljenih smjesa poznatih udjela kalcita i kasiterita. Nepoznati uzorak se snima na isti način kao i baždarni pravac.

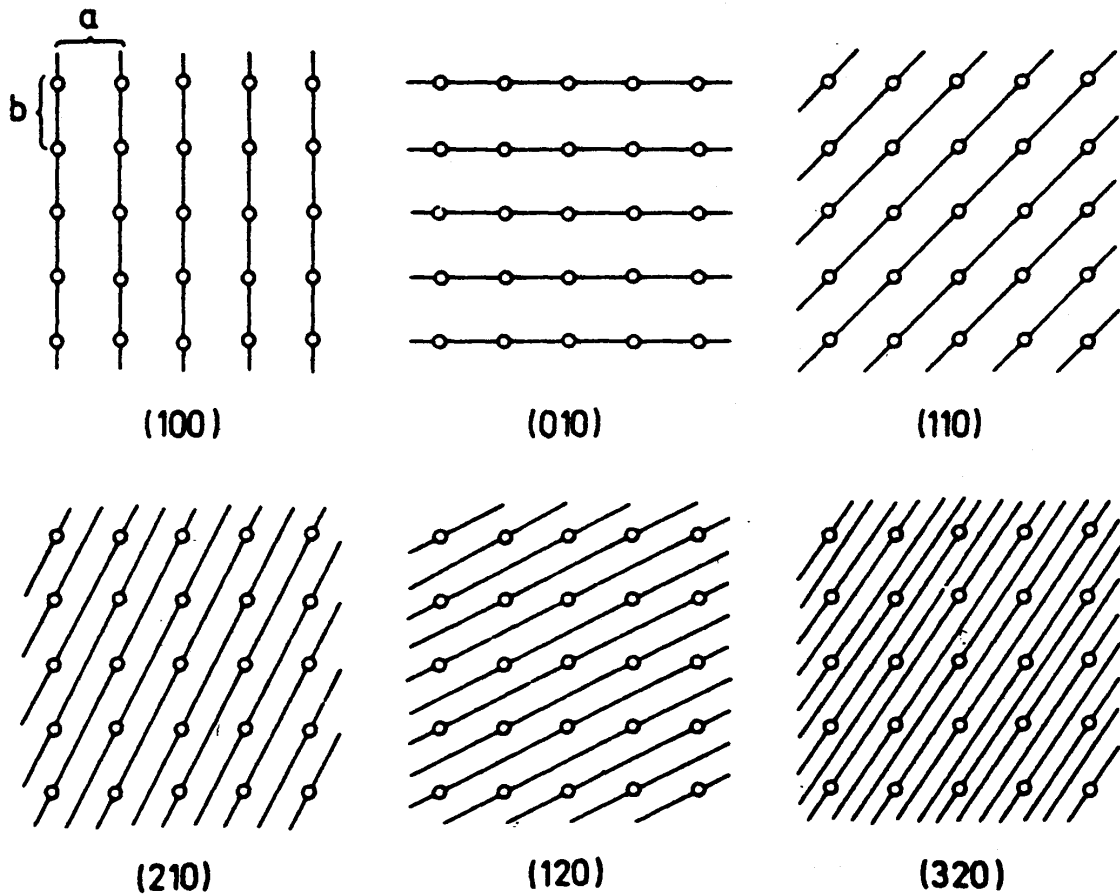
$w(\text{SnO}_2) / \%$	I_{kas}	I_{kal}	I_{ana}	$I_{\text{kas}} / I_{\text{ana}}$	$I_{\text{kal}} / I_{\text{ana}}$
10					
15					
.					
.					
.					
<i>nep. uzorak</i>					

Baždarne pravce za kalcit i kasiterit potrebno je nacrtati metodom najmanjih kvadrata. Točnost metode može se provjeriti zbrajanjem neovisno izračunatih vrijednosti udjela kasiterita i kalcita u smjesi nepoznatog sastava.

1.5. Određivanje parametara elementarne ćelije

Atomi ili molekule kristala pravilno su raspoređeni kroz njegov volumen, tako da se isti uzorci periodički ponavljaju u sve tri dimenzije. Položaj atoma ili molekula određuje se prema *kristalnim osima*, koje međusobno ne moraju biti pod pravim kutom, i koje se u kristalografiji označavaju slovima a , b i c . Dio volumena čijom se translacijom u smjeru sve tri kristalne osi može opisati cjelokupni raspored atoma u kristalu naziva se *jediničnom* ili *elementarnom ćelijom*. Elementarna ćelija kristalinih tvari bira se tako da bude najmanjeg mogućeg volumena a da još uvijek posjeduje punu simetriju kristala. Prema kutu između kristalnih osi i omjeru duljina stranica elementarne ćelije svi se oblici kristala mogu svrstati u 7 kristalnih sustava: kubični, tetragonski, rompski, trigonski, heksagonski, monoklinski i triklinski. Kutovi između kristalnih osi i duljine stranica u potpunosti određuju elementarnu ćeliju i stoga se nazivaju *parametrima kristalne rešetke*.

Da bi se parametri kristalne rešetke mogli odrediti iz difraktograma, potrebno je naći vezu između međuplošnih razmaka, d , i parametara rešetke. Svaka ekvidistantna ploha prolazi kroz elementarnu ćeliju pod nekim kutom, pri čemu siječe osi elementarne ćelije na određenim udaljenostima. Te udaljenosti mogu se prikazati kao a/h , b/k i c/l , gdje su h , k i l *Millerovi indeksi* za određenu plohu, a a , b i c duljine bridova ćelije. Millerovi indeksi uvijek se svode na najmanji cijeli broj, što znači da sve paralelne plohe imaju iste indekse. Ako je ploha paralelna s jednom od osi ona siječe tu os u beskonačnosti, pa je Millerov indeks za tu os $a/\infty = 0$. Millerovi indeksi u obliku zagradama simboliziraju plohu: (321). Negativni Millerovi indeksi označavaju se s crtom preko odgovarajuće znamenke: (110)



Slika 11 – Primjeri ekvidistantnih ploha s odgovarajućim Millerovim indeksima u dvodimenzionalnoj kvadratičnoj rešetki

Ovisnost d o parametrima rešetke funkcija je samih parametara, ali i vrste kristalne rešetke. Za ortogonalne rešetke d se može izračunati iz prostorne dijagonale kvadra prema sljedećoj jednažbi:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

Za kubičnu rešetku $a = b = c$, pa se gornja jednažba pojednostavljuje u:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (17)$$

Kako se iz difraktograma izravno mogu izračunati jedino d_{hkl} , za svaku vrijednost d_{hkl} potrebno je odrediti Millerove indekse. Kod kubične rešetke to je jednostavno postići postavljanjem sljedećeg omjera:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}^2} \right)_1 : \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} \right)_2 = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{a^2} : \frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{a^2} \quad (18)$$

Kraćenjem se dobiva:

$$\frac{(1/d_{hkl}^2)_1}{(1/d_{hkl}^2)_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad (19)$$

Kako su Millerovi indeksi cijeli brojevi, suma njihovih kvadrata nužno je također cijeli broj, pa omjeri $(1/d^2)$ moraju biti omjeri cijelih brojeva. Sve se vrijednosti $(1/d^2)$ podjele s prvom, a dobiveni omjeri se zatim po potrebi množe zajedničkim množiteljem da bi se dobili cijeli brojevi. Ti brojevi odgovaraju sumi $h^2 + k^2 + l^2$ za pojedini d_{hkl} , i iz njih je moguće pretpostaviti Millerove indekse h , k i l . Jednom kad su Millerovi indeksi poznati, parametar kubične rešetke računa se prema:

$$a = \sqrt{d^2(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (20)$$

Preciznije se a izračunava grafički, iz nagiba pravca provučenog metodom najmanjih kvadrata:

$$d = a \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (21)$$

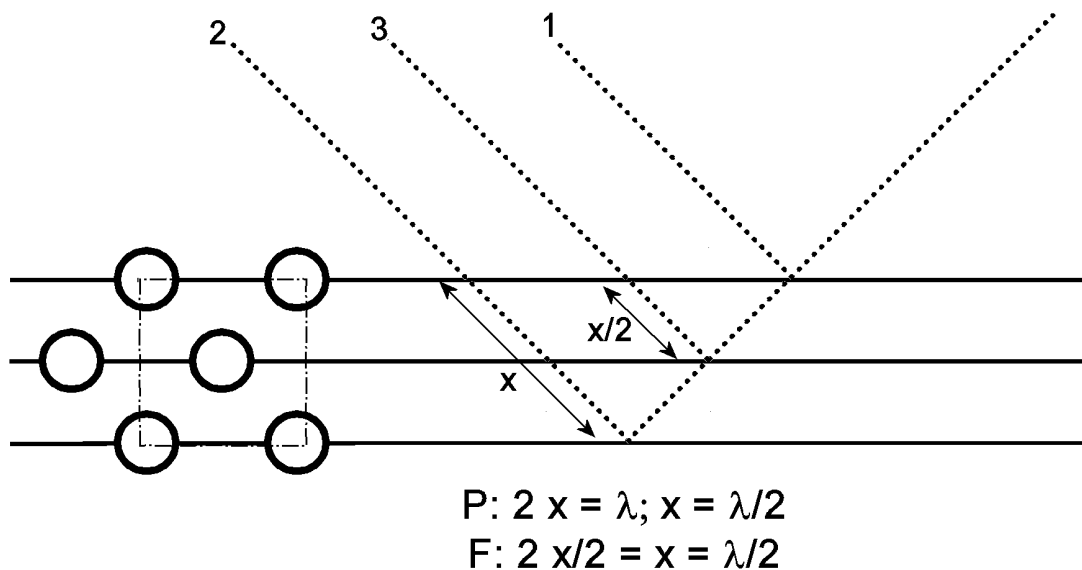
Iz dobivenih vrijednosti Millerovih indeksa također se može odrediti vrsta kubične rešetke: primitivna (P), plošno centrirana (F, prema njem. *Flächenzentrierte*) ili prostorno centrirana (I, njem. *Innenzentrierte*) kocka. Kod primitivne kubične rešetke moguće je postojanje refleksa za sve vrijednosti Millerovih indeksa. Kod prostorno centrirane kocke ne mogu se javiti ("zabranjeni su") refleksi za ekvidistantne plohe čiji je zbroj Millerovih indeksa, $h + k + l$, neparan. To je posljedica negativne interferencije refleksa s takvih ploha, kako je pojednostavljeno prikazano na slici 12.

Kod plošno centrirane kubične rešetke iz istih se razloga mogu javiti samo refleksi koji zadovoljavaju sva tri sljedeća uvjeta:

$$h + k = \text{paran broj},$$

$$k + l = \text{paran broj},$$

$$h + l = \text{paran broj}.$$



Slika 12 – Poništavanje refleksa s ekvidistantnih ploha za koje je suma $h + k$ neparna (na primjeru dvodimenzijske kvadratične rešetke)

Da bi se parametri rešetke odredili sa što manjom pogreškom, u računu se koriste maksimumi kod viših kutova. Kod njih pogreška u kutu manje utječe na točnost vrijednosti d , a i račun s vrijednošću λ za $\text{CuK}_{\alpha 1}$ je precizniji. Radi veće točnosti određivanja položaja maksimuma, po potrebi se može dodati i standard s poznatim vrijednostima d .

Vježba 4: Određivanje parametara elementarne ćelije

Cilj ove vježbe je odrediti parametar kubične rešetke za zadanu tvar, te odrediti u kojoj kubičnoj rešetki kristalizira.

2θ	$d/\text{\AA}$	$1/d^2 / \text{\AA}^{-2}$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a / \text{\AA}$

Grafički prikaz za izračunavanje a metodom najmanjih kvadrata.

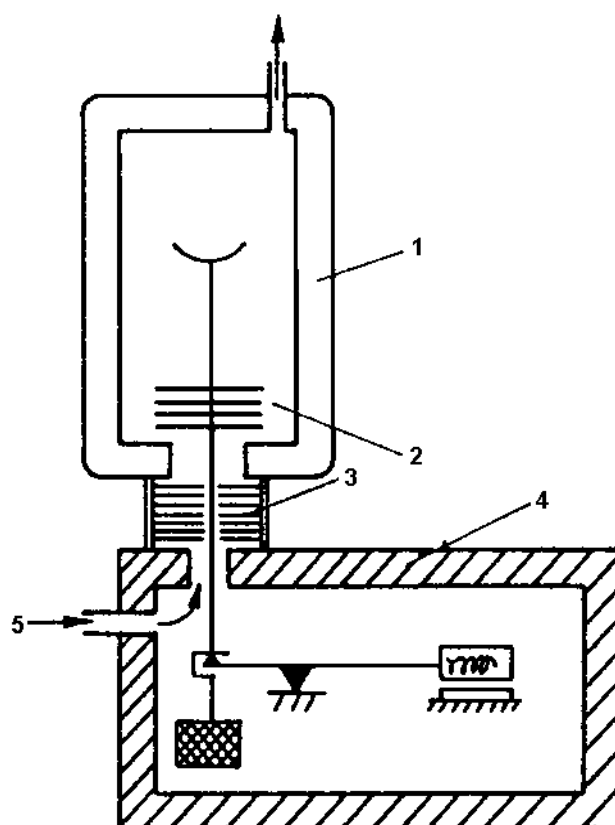
Dobivenu eksperimentalnu vrijednost a treba usporediti s literaturnom vrijednosti, i izračunati pogrešku.

2. Metode toplinske analize

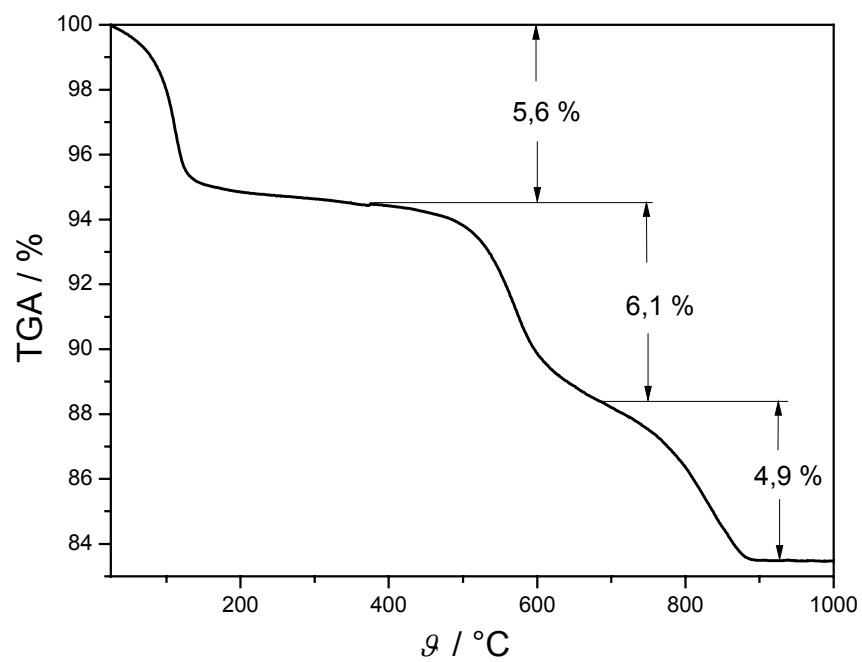
Metode kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se metodama toplinske analize. Pri tome mjerenja mogu biti *izotermna*, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili *neizotermna*, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom ($\beta / \text{K min}^{-1}$) do konačne temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, iz engl. *differential scanning calorimetry*), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (DMTA). Same po sebi ove metode nisu dovoljne za nedvosmislenu identifikaciju uzorka. Stoga služe uglavnom kao dopunske metode za detaljnije karakteriziranje već poznatih uzoraka. Vrlo su prikladne za određivanje tališta, staklastog prijelaza, toplinskog kapaciteta, toplinske postojanosti materijala, njegove reaktivnosti, faznih dijagrama itd.

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.). Instrument kojim se to mjeri naziva se *termovaga* i shematski je prikazan na slici 13. Princip rada termovage je jednostavan: zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne, i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatisanjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj (recimo oksidativnoj) atmosferi, ili čak u vakuumu.

Tipična krivulja gubitka mase dana je na slici 14. Mogu se primijetiti tri odvojena koraka gubitka mase, koji se mogu kvantificirati. Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se sve više koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama. Povezivanjem s odgovarajućim detektorom (spektrometrom u infracrvenom području ili masenim spektrometrom) također se mogu analizirati oslobođeni plinovi, i ta metoda naziva se EGA (engl. *evolved gas analysis*).

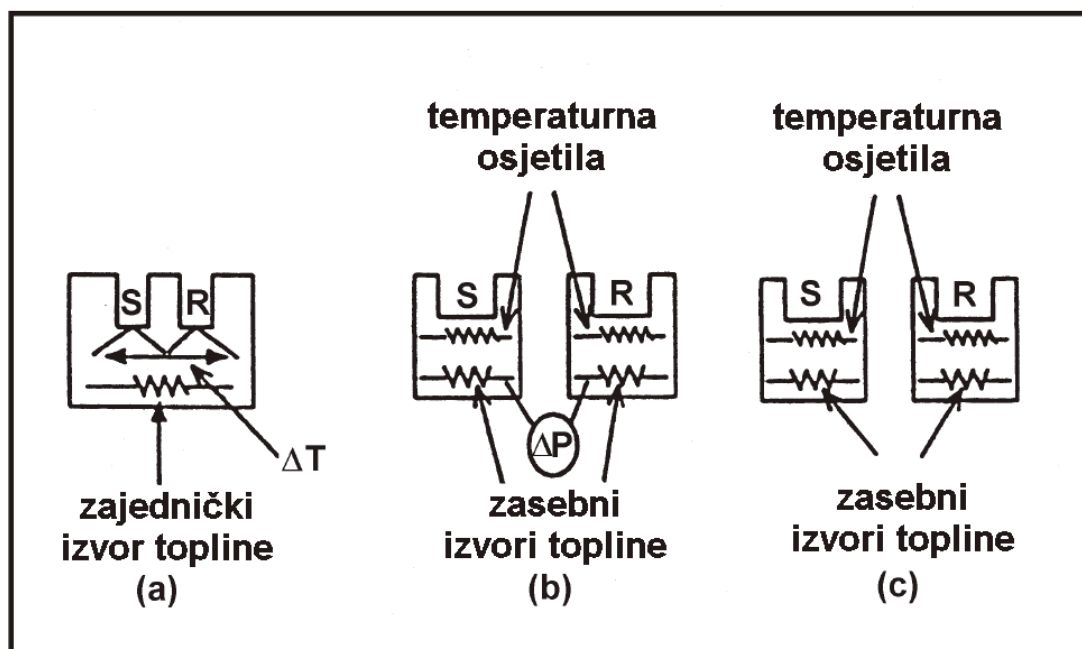


Slika 13 – Shema termovage. (1) peć, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina



Slika 14 – Primjer TGA krivulje s tri stupnja gubitka mase

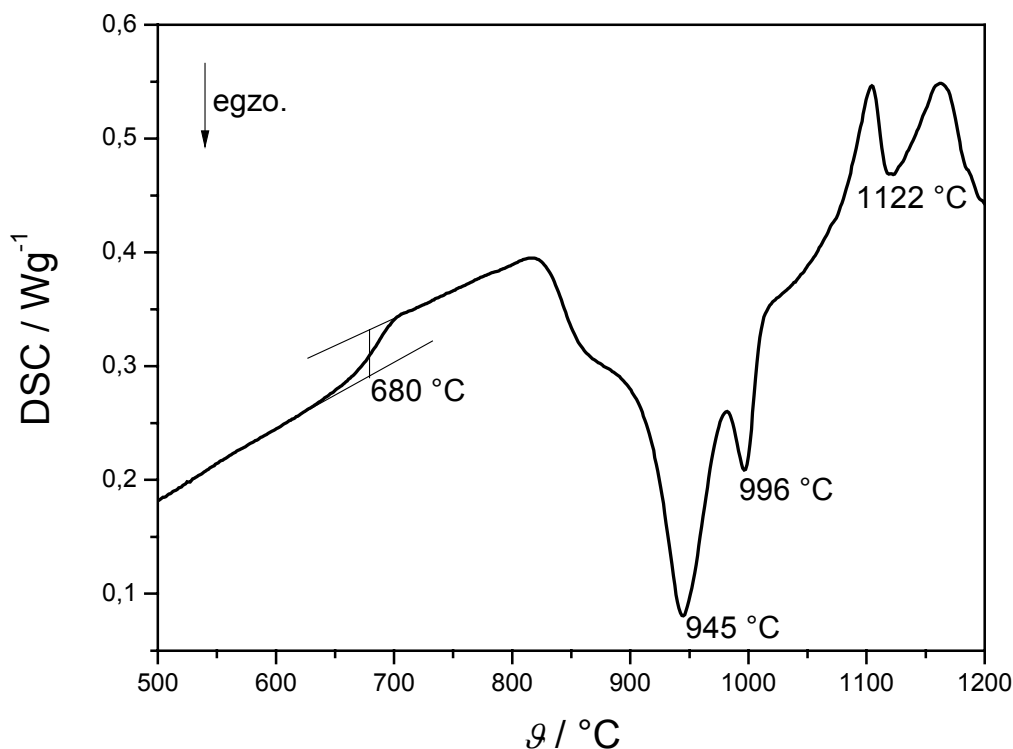
Diferencijalna toplinska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija slične su metode. Obje su *komparativne*, tj. uspoređuju ispitivani uzorak s inernim *referencijskim uzorkom*. Referencijski uzorak ne smije prolaziti kroz fazne promjene (staklište, talište, reakcija) u mjernom temperaturnom području. Stoga se najčešće odabire korund (Al_2O_3) koji je postojan do $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Kod DTA termoparom se mjeri razlika temperatura između ispitivanog i referencijskog uzorka. Pri tom u ispitivanom uzorku uslijed reakcije dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signal: dT/dt . DSC instrument pak mjeri snagu, dH/dt , koja je potrebna da se razlika temperature između ispitivanog i inernog uzorka svede na nulu. DSC instrumenti se po načinu rada dijele na dvije vrste: DSC na principu toplinskog toka (engl. *heat flux*) i DSC na principu kompenzacije snage (engl. *power compensation*). Kod prvih se mjeri toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga grijača koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama. Sheme DTA i DSC instrumenta dane su na slici 15.



Slika 15 – Shema instrumenata: (a) DTA, (b) DSC na principu kompenzacije snage i (c) DSC na principu toplinskog toka; S = ispitni uzorak, R = referencijski uzorak

Prednosti su instrumenata na principu toplinskog toka mogućnost rada s većim uzorcima, visoka osjetljivost i mogućnost rada na temperaturama iznad

800 °C. No oni nisu upotrebljivi pri velikim brzinama zagrijavanja. Glavne su prednosti instrumenata na principu kompenzacije snage što ne zahtijevaju kalibraciju, jer se toplina može odrediti izravno iz električne energije dovedene mjernom ili referencijskom uzorku, te što mogu raditi s velikim brzinama zagrijavanja. Mane su im nužnost upotrebe vrlo osjetljive elektronike (koja sprečava primjenu pri temperaturama iznad 800 °C) i iznimna osjetljivost na promjene u okolišu.



Slika 16 – Primjer DSC krivulje uzorka sa staklastim prijelazom pri 680 °C i tri egzotermna maksimuma

DTA i DSC metodom mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. U kombinaciji s TGA metodom omogućavaju i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi negativan otklon signala pošto uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije i time njegova temperatura pada u usporedbi s referencijskim uzorkom. DSC, naprotiv, bilježi pozitivan otklon signala jer se uzorku dovodi toplina da bi mu se temperatura održala na jednakoj vrijednosti kao kod referencijskog uzorka. U slučaju egzotermnih promjena otkloni su suprotni. Dogovorno se na grafičkom prikazu egzotermne reakcije prikazuju negativnim vrijednostima, ali to može varirati

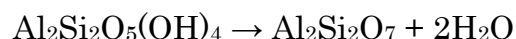
ovisno o instrumentu. Stoga se ta orijentacija redovito dodatno naznačuje. Na slici 16. dan je primjer DSC krivulje s označenim staklištem i nekoliko egzotermnih reakcija. Kod staklišta dolazi do karakterističnog skoka u baznoj liniji kao posljedica promjene toplinskog kapaciteta ispitivanog uzorka. Kao temperatura staklastog prijelaza obično se uzima točka infleksije krivulje.

Kalibracija DSC i DTA instrumenata ključna je ponajprije radi određivanja temperature, a zatim i topline reakcije, pogotovo stoga što intenzitet signala ovisi i o brzini zagrijavanja. Postoje različite metode kalibracije DSC instrumenata, a najpopularnije su one pomoću Jouleova efekta i topline taljenja. *Jouleov efekt* naziv je za pojavu zagrijavanja otpornika kroz koji teče struja, pri čemu je oslobođena topline razmjerne jakosti struje. Ta pojava omogućuje jednostavan način kalibracije, postavljanjem električnih grijača na mjesto uzoraka. Usprkos mogućem gubitku topline u žicama grijača, točnost je te kalibracije bolja od 0,2 %. Taljenje vrlo čistih tvari pak omogućuje usporednu kalibraciju temperature i topline reakcije, jer se rabe tvari koje se tale pri dobro definiranim temperaturama i imaju poznatu toplinu taljenja. Preporučljivo je kalibrirati s nekoliko tvari i uz nekoliko različitih brzina zagrijavanja, jer osjetljivost instrumenta osim o temperaturi ovisi i o brzini zagrijavanja. Kako toplinska vodljivost može utjecati na odziv instrumenta, poželjno je da masa tvari koja se rabi za kalibraciju bude što bliža masi uzorka. Glavni je nedostatak toga postupka potreba korištenja više standardnih tvari kod kalibracije širih temperaturnih područja.

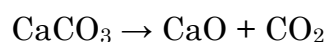
Vježba 5: Metode toplinske analize

Potrebno je kvantitativno odrediti sastav smjese kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), α -kvarca (SiO_2) i kalcita (CaCO_3) simultanom DSC/TGA analizom, uz korund (Al_2O_3) kao standard, i stalnu brzinu zagrijavanja $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. Zagrijavanjem smjese redom se odvijaju sljedeće reakcije:

1. oslobađanje adsorbirane vode (određivanje vlage u uzorku),
2. pri $515,8 \text{ }^\circ\text{C}$ kaolinit prelazi u metakaolinit uz gubitak vode:



3. pri $569,3 \text{ }^\circ\text{C}$ α -kvarc se pregrađuje u β -kvarc, bez gubitka mase,
4. pri $781,2 \text{ }^\circ\text{C}$ kalcit se raspada uz gubitak CO_2 :



5. pri $971,1 \text{ }^\circ\text{C}$ metakaolinit se pregrađuje u aluminijsko-silicijski spinel, bez gubitka mase.

Kvantitativni sastav uzorka može se odrediti iz gubitka mase pri pojedinim reakcijama.

$$w(\text{kaolinit}) =$$

$$w(\text{kalcit}) =$$

$$w(\alpha\text{-kvarc}) =$$

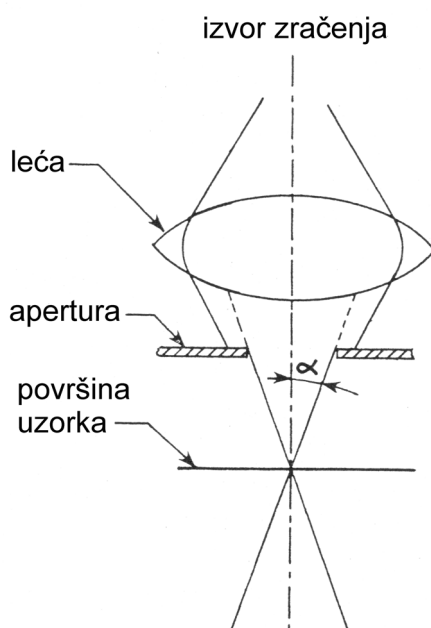
$$w(\text{vlaga}) =$$

3. Elektronska mikroskopija

U mikroskopiji osim povećanja bitna je i *razlučivost* ili rezolucija tako dobivene povećane slike. Razlučivost se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću slike će biti bezvrijedne. Razlučivost svjetlosnih mikroskopa ograničena je valnom duljinom svjetlosti, i definirana je Abbeovom jednadžbom:

$$d = \frac{0,612\lambda}{n \sin \alpha} \quad (22)$$

gdje je d razlučivost (to bolja što joj je vrijednost niža), 0,612 empirijski utvrđen faktor, λ valna duljina, n indeks loma medija (za vakuum i zrak 1), a α *aperturni kut*, kako je prikazano na slici 17. U praksi razlučivost ovisi jedino o valnoj duljini svjetlosti, i bolja je što je valna duljina manja. Da bi se postigla veća povećanja treba dakle upotrebljavati manje valne duljine. Stoga se otkrićem valne prirode tvari počelo raditi na primjeni elektrona kao izvora "svjetlosti" vrlo malih valnih duljina.



Slika 17 – Aperturni kut u mikroskopiji

Valna duljina elektrona definirana je de Broglieovom jednadžbom:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (23)$$

gdje je λ valna duljina elektrona, m njegova masa, v brzina, a h Planckova konstanta. Prema tome, valna duljina elektrona obratno je proporcionalna njegovoj brzini. Elektroni se ubrzavaju prolaženjem kroz električno polje napona U i tako postižu kinetičku energiju, E_k :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = Ue \quad (24)$$

gdje je e naboj elektrona, pa se valna duljina elektrona može povezati s tzv. *naponom ubrzanja*, U , sljedećim izrazom:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} \quad (25)$$

Primjerice, za napon od 80 kV valna duljina elektrona je 4,2 pm, a za 200 kV 2,5 pm. Tako se primjenom elektrona mjesto svjetlosti razlučivost mikroskopa poboljšala do razine desetine nanometra, drugim riječima do razine atoma. Teorijski bi razlučivost mogla biti i 100 puta bolja, no zbog većih optičkih pogrešaka elektromagnetskih leća mora se rabiti manja apertura čime se smanjuje razlučivost.

Prema tome stvaraju li sliku elektroni koji prolaze kroz uzorak ili pak oni koji se odbijaju od njegove površine, razlikuju se *transmisijski* i *skenirajući* elektronski mikroskopi (TEM i SEM).

3.1. Transmisijski elektronski mikroskop

TEM daje sliku unutarnje građe tvari, ali kako se radi na vrlo tankim uzorcima ne može se dobiti dubinska slika. Primjena elektronske mikroskopije u proučavanju materijala napokon je omogućila izravno promatranje pojava koje su dotad bile samo teorijski opisane ili neizravno dokazivane: defekata rešetke, uklopaka druge faze, granica zrna i sl.

Klasični TEM omogućuje povećanja od oko 200 000 puta. Razlučivost koja se može postići ovisi o kontrastu, a viša je kad se razlučuju dvije usporedne linije nego dvije točke. To omogućuje izravno promatranje ekvidistantnih ploha kristalnih rešetaka. Kontrast nije posljedica apsorpcije kao u svjetlosnoj mikroskopiji, već raspršenja elektrona na atomima uzorka. Kako atomi više atomske mase jače raspršuju elektrone, manje njih prolazi kroz otvor *zaslona* ili

blende, pa su ta područja slike tamnija. Tako se uporabom užih objektnih zaslona postiže bolji kontrast, ali istodobno cijela slika postaje tamnija, jer se propušta manje ukupne "svjetlosti". Isti utjecaj na kontrast i ukupno osvjetljenje slike ima i smanjivanje napona ubrzanja pri radu. Kontrast na slici posljedica je i različite debljine uzorka, jer se elektroni znatnije raspršuju ako moraju prolaziti kroz deblji sloj.

Elektroni se difraktiraju na kristaličnim uzorcima jednako kao i rendgensko zračenje, što omogućuje difrakcijsku analizu uzoraka na potpuno istim postavkama. U kristaličnim uzorcima kontrast između različitih zrna mijenja se zakretanjem uzorka, da bi se kut zakrenutosti pojedinog zrna poklopio s pozitivnom interferencijom difraktiranih elektrona. Kako su kutovi difrakcije zbog male valne duljine elektrona vrlo mali, dovoljno je zakrenuti uzorak za nekoliko stupnjeva. Ta pojava omogućuje i snimanje uzoraka u *tamnom polju*: na difrakcijskoj slici odabere se i centrira difrakcijski maksimum koji odgovara određenoj orijentaciji kristala. Tada se na slici kao svijetli vide samo kristali koji su te orijentacije, tj. na kojima nastaje pozitivna interferencija upadnog elektronskog snopa.

Kod TEM-a najzahtjevniji dio rada je priprava je uzoraka, koji ne smiju biti deblji od 200 nm da bi elektroni mogli proći kroz njih. To je vjerojatno najsloženiji i vremenski najzahtjevniji dio postupka u elektronskoj mikroskopiji. Tako mikroskopi mogu stajati neiskorišteni ili ne rade kako valja zbog neodgovarajuće opreme za pripravu uzoraka.

3.2. Skenirajući elektronski mikroskop

SEM rabi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka. Pritom međudjelovanjem s uzorkom nastaju *sekundarni elektroni* nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Prema tome, dobivena slika predmeta prividno je osvijetljena iz

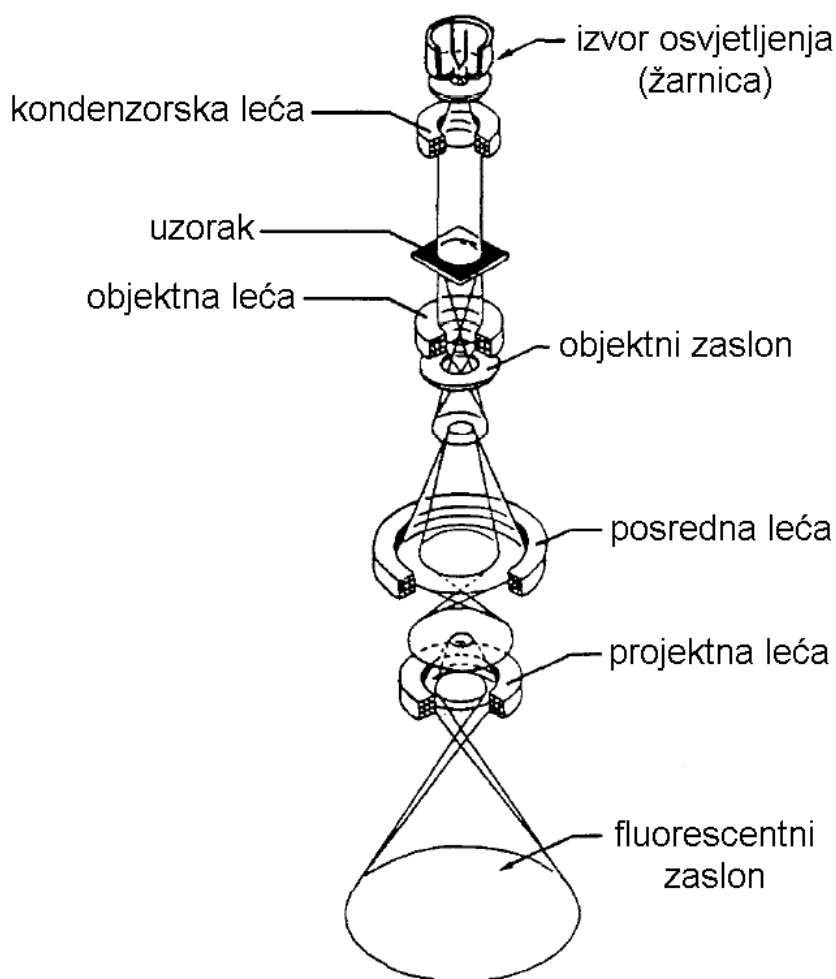
smjera detektora. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, uzorak lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine, ali isključivo nje. Obratno od TEM-a, kod SEM-a atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona. Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika *dubina polja* (tj. područja u kojem je predmet u fokusu) pri svim povećanjima. Zahvaljujući malom aperturnom kutu ona je nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji.

3.3. Izvedba elektronskog mikroskopa

U mikroskopu, izvor elektronskog snopa je *žarnica*, katoda od volframa, koja se nalazi na vrhu kolone mikroskopa. Kad se na katodu narine napon ubrzanja, oslobađaju se elektroni čija je brzina, pa time i valna duljina, određena tim naponom. Povećanjem struje koja teče kroz katodu povećat će se i količina emitiranih elektrona, no samo do određene granice, *struje zasićenja* pri kojoj se dobiva optimalan omjer količine elektrona prema struji. Dok je za TEM poželjan što veći napon (do 200 kV) da bi elektroni lakše prolazili kroz uzorak, za SEM preveliki napon šteti razlučivanju površine upravo zbog prejakog prodiranja u dubinu uzorka. Stoga se za SEM rabe manji naponi od 1 do 50 kV. Da bi se postiglo bolje i usredotočenije osvjetljenje te bolja monokromatičnost elektronskog snopa, rabe se katode od lantanskog heksaborida, LaB_6 . Te katode traže vrlo visoki vakuum koji se postiže tek ionskim pumpama, a ni izrada monokristala LaB_6 nije jednostavna. I volfram i LaB_6 *termionski* su izvori iz kojih se elektroni oslobađaju zagrijavanjem. Postoje još i "hladni" izvori *emisijom polja*, kod kojih se elektroni oslobađaju iz precizno orijentiranog kristala volframa pomoću električnog polja. Ti izvori emitiraju s još manjeg područja, pa se time postiže bolja razlučivost i dubina polja kod SEM-a.

Optički sustav u TEM-u (slika 18) odgovara onom klasičnih mikroskopa i sastoji se od tri glavne leće: kondenzorske kojom se regulira širina pa time i intenzitet snopa, objektne kojom se fokusira snop na uzorak i projektne kojom se dobiva konačno povećanje slike. Moderni TEM obično ima dvije kondenzorske

leće, od kojih jedna služi za ograničenje područja uzorka koje snop osvjetljuje da bi se smanjio utjecaj snopa na uzorak i moguća oštećenja. Objektna leća obuhvaća uzorak i najvažnija je od svih leća, jer njezina optička pogreška određuje granice razlučivosti instrumenta. Kako je riječ o elektromagnetskoj leći, magnetsko polje u blizini uzorka prilično je jako. To ograničava primjenjivost TEM-a u proučavanju magnetskih materijala, posebno ako je potrebna visoka razlučivost. Sklop projektnih leća koje se nalaze ispod uzorka služi isključivo postizanju različitih stupnjeva povećanja. U SEM-u nije potrebna projektna leća, jer sliku daju odbijeni elektroni.



Slika 18 – Optički sustav transmisijskog elektronskog mikroskopa

Zaslone se također dijele na kondenzorske, objektne i projektne. Oni služe za ograničavanje snopa elektrona, te povećanje kontrasta i dubine vidnog polja. Kod SEM-a objektni zasloni služe za smanjenje optičke pogreške leće. Manji

otvori zaslona daju bolji kontrast i dubinu polja, ali smanjuju osvjetljenje uzorka. Dubina polja u SEM-u može se poboljšati i udaljivanjem uzorka od objektna leće, ali time se smanjuje razlučivost.

Objekti vrste elektronskih mikroskopa moraju raditi u vakuumu, da ne bi izgorjela vrela žarnica i da elektroni mogu slobodno prolaziti kroz kolonu mikroskopa. U suprotnom došlo bi do njihovog raspršenja sudaranjem s molekulama zraka, pa bi im prosječni slobodni put bio kraći od duljine kolone. Vakuum također pomaže održavanju čistoće kolone, a time i dobre fokusiranosti snopa. Naime, vlaga iz zraka može izazvati koroziju, a eventualna prašina može blokirati snop ili se nabiti pa ga svojim utjecajem otklanjati. Vakuum se postiže spregom mehaničkih rotacijskih pumpi s difuzijskim pumpama. Rotacijske pumpe spuštaju tlak zraka do niskog vakuuma na kojemu mogu raditi difuzijske pumpe, koje onda stvaraju pravi vakuum. Ako je potreban još veći vakuum, rabe se ionske pumpe.

Literatura:

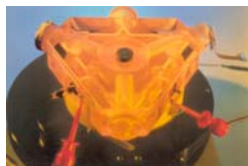
Ivan Filipović i Stjepan Lipanović, *Opća i anorganska kemija I dio – opća kemija*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Aleksandar Bezjak, *Cement* 7(2) (1963) 51; *Cement* 7(4) (1963) 147.

Harald Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. prerađeno izdanje, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1987.

Christopher Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.

J. B. Bindell: *SEM: scanning electron microscopy*, i K. E. Sickafus: *TEM: transmission electron microscopy*, u *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992



Staklokeramika

S. Kurajica, FKIT

Cilj predavanja

- Definirati staklokeramiku
- Ukazati na svojstva ovog materijala
- Opisati i objasniti proces kristalizacije stakla
- Definirati i opisati procese nukleacije i kristalizacije
- Utvrditi čimbenike koji definiraju svojstva staklokeramike
- Utvrditi kako uticati na ove čimbenike
- Ukazati na važnost izbora početnog sastava
- Opisati mehanizme djelovanja nukleatora
- Opisati proces termičke obrade stakla koji dovodi do kristalizacije
- Opisati proces proizvodnje staklokeramike
- Ukazati na pojedina svojstva staklokeramike
- Ukazati na važnije vrste staklokeramike
- Pretpostavlja se da su znanja o staklu, svojstvima stakla, strukturi stakla, sirovinama stakla, procesu proizvodnje stakla, procesu nukleacije i rasta kristala već usvojeni



Uvod



- Keramika i staklo – fizičkim svojstvima dominira amorfna faza
- Fizička svojstva mogu se značajno poboljšati kompletnom kristalizacijom, osobito ako je moguće postići malu veličinu kristala
- Nastojanja pri dobivanju ovakvog materijala dovela su do otkrića staklokeramike
- Staklokeramika je polikristalinična krutina dobivena kontroliranom kristalizacijom stakla
- Kristalizacija se postiže podvrgavanjem stakla prikladnog sastava termičkoj obradi što rezultira nukleacijom i rastom kristalnih faza u staklu
- Kristalizacija može biti potpuna, najčešće je djelomična (preostaje nešto staklene faze)
- Nastali kristali su slučajno orijentirani u staklu
- Materijal se razlikuje od klasične keramike jer kristalne faze nastaju samo procesom nukleacije i rasta dok su u klasičnoj keramici djelomično nepromijenjena sirovina a djelomično nastaju reakcijama u čvrstom stanju
- Razlikuje se i od stakla budući da sadrži kristalne faze dok je staklo u potpunosti amorfno

Povijest



- 18. stoljeće, Reaumur – oblaganjem stakla smjesom pijeska i gipsa te zagrijavanjem do crvenog usijanja tijekom nekoliko dana dobiva opaki materijal izgledom nalik porculanu ali inferiornih mehaničkih svojstava
- Ne uspijeva postići kontrolu procesa
- 20. stoljeće, Corning Glass Works – otkriće fotoosjetljivih stakala
- Mala količina Cu, Ag ili Au koji, tijekom termičke obrade, precipitiraju u staklu u obliku vrlo malih kristala, osobito ukoliko se prije termičke obrade ozrače UV svjetlom (selektivno ozračivanje – selektivna kristalizacija – formiranje slike)
- Ovaj materijal ne može se smatrati staklokeramikom jer je udio kristalne faze vrlo malen
- ~1950., S. D. Stookey (Corning Glass Works) slučajno je izložio fotoosjetljivo staklo višoj temperaturi od uobičajeno korištene u procesu
- Rezultat je bio opaki polikristalinični keramički materijal veće mehaničke čvrstoće od stakla te bolji izolator od stakla
- Procesom nije došlo do izobličenja objekta niti značajne promjene volumena
- Ovaj materijal smatra se prvom pravom staklokeramikom

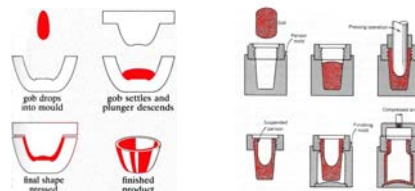
Prednosti staklokeramike

- Proces proizvodnje staklokeramike sastoji se od proizvodnje stakla koje se oblikuje u željenu formu
- Stakleni objekt se potom podvrgava ciklusu termičke obrade koji dovodi do kontrolirane kristalizacije kristalnih faza
- Ovakav način proizvodnje omogućava brojne prednosti:
- Jednostavnost proizvodnje
- Homogenost sastava, uniformna mikrostruktura i neporoznost
- Mogućnost izbora sastava ishodnog stakla, nukleatora te parametara procesa termičke obrade
- Poboljšana svojstva



Jednostavnost proizvodnje

- Primjena procesa oblikovanja stakla (puhanje, prešanje, lijevanje...) omogućava visoko automatiziranu (brzu) proizvodnju i postizanje relativno složenih oblika
- Proces je jednostavniji i ne zahtijeva sušenje ni pečenje pri kojima dolazi do značajnog skupljanja i postoji rizik od izobličenja
- Pri konverziji stakla u staklokeramiku dolazi do određenih promjena dimenzija, međutim ove su promjene male i lako se kontroliraju
- Moguće je aplicirati staklo direktno na metal i kontrolirano ga kristalizirati što je znatno jednostavnije od spajanja keramike i metalac

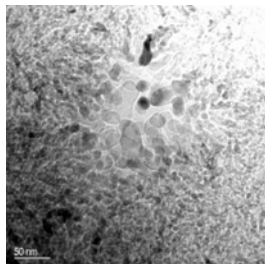


Homogenost, uniformna mikrostruktura i neporoznost

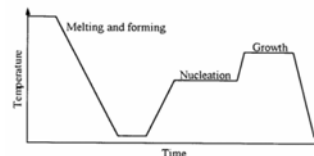
Budući da nastaje iz kemijski i fizikalno homogenog materijala, a proces kristalizacije je moguće kontrolirati, nastaje neporozan materijal fine, uniformne mikrostrukture

Kristaliti mogu biti i svega $0.1 \mu\text{m}$ Nema pora (koje inače djeluju kao koncentracije naprezanja)

Ovakva struktura povoljno djeluje na mehanička (čvrstoća) i električna (izolator) svojstva



Mogućnost izbora sastava ishodbog stakla, nukleatora te parametara procesa termičke obrade



- Na ovaj način moguće je utjecati na vrstu kristala koji procesom nastaju, njihove udjele u materijalu i na mikrostrukturu materijala
- Na ovaj način moguće je kontrolirati fizikalna svojstva staklokeramičkog materijala u skladu s ciljanom namjenom materijala
- Primjerice koeficijent toplinskog širenja staklokeramike može biti od negativnog, vrlo malenog (dobra dimenzijska stabilnost i otpornost na termošokove) do vrlo visokog (usklađenost s metalom)
- Kontrola sastava → kontrola svojstava

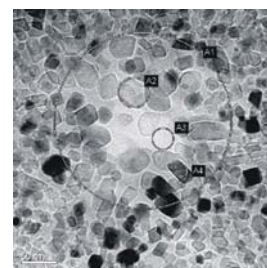
Poboljšana svojstva (osobito mehanička), primjerice:

- Čvrstoća od $6 \cdot 10^7 - 10^8 \text{ Nm}^{-1}$
- Koeficijent termičkog širenja os $-20 \cdot 10^{-7}$ do $200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
- Optička svojstva od transparentnosti do potpune neprozirnosti
- Kemijska postojanost od potpune inertnosti do topivosti
- Električna svojstva od poluvodiča do izolatora



Čimbenici koji definiraju svojstva staklokeramike

- Istodobno i čimbenici koje je potrebno kontrolirati su slijedeći:
- Svojstva kristalne faze
- Veličinu kristala
- Veze unutar kristala
- Orijentacija kristala
- Udio kristalne faze
- Raspodjela zaostale staklene faze

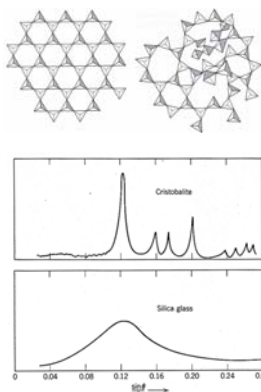


Kako uticati na ove čimbenike?

- Izbor početnog sastava
- Izbor nukleatora
- Termički tretman

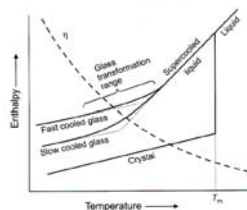
Stakleno stanje

- Staklo – pothlađena talina, amorfna struktura
- Dokazi amorfne prirode:
- Transparentnost – nema granica zrna koje bi prouzročile raspršenje svijetla
- Difraktogram – "amorfni halo", difraktogram sličan difraktogramu kapljevine
- Izotropnost – svojstva jednaka bez obzira na smjer
- ASTM: staklo je anorganski materijal nastao taljenjem i skrutnjavanjem bez kristalizacije
- Struktura taline, većina svojstava čvrstog tijela
- Najispravnije: Kapljovina vrlo velike viskoznosti



Nastanak stakla

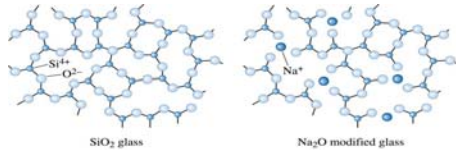
- Hlađenjem taline čiste tvari dolazi do skrutnjavanja
- Definirana temperatura skrutnjavanja – kristalizacija
- U nekim slučajevima moguće je pothladiti talinu ispod temperature skrutnjavanja bez da dođe do kristalizacije
- Podhlađena talina – metastabilno stanje
- Kristalizacija – diskontinuirana promjena svojstava (npr. volumena) i egzotermni efekt
- Podhlađena talina – ne dolazi do kristalizacije, nema diskontinuirane promjene svojstava niti egzotermnog efekta
- Što je temperatura niža tim je veće odstupanje Gibbsove energije pothlađene taline od ravnotežne Gibbsove energije kristalne faze pri određenoj temperaturi



- Sa smanjenjem temperature dolazi do postupnog porasta viskoznosti – onemogućava transport građevnih vrsta i uređenje strukture
- Naposlijetku je viskoznost toliko velika da se pothlađena talina ponaša kao krutina

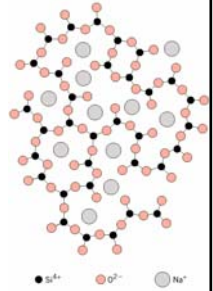
Struktura stakla – osnovne teorije

- Lebedev – nakupina mikrokristaličnih visokodisperznih kristalita različitih silikata i SiO_2
- Zachariassen – prostorna, trodimenzionalna, asimetrična mreža koja se od kristala razlikuje neuređenim, aperiodičnim poretom atoma
- Evolucija hipoteza – staklo ima mikroheterogenu strukturu – postoje područja veće uređenosti koja postepeno prelaze u područja potpune neuređenosti



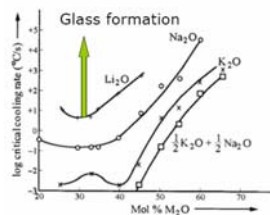
Kemijski sastav stakla

- **Zachariassen**
- **Mrežotvorci** – KB 3 ili 4 (Si, B, P, Ge, As, Be)
- **Modifikatori** – KB ≥ 6 (Na, K, Ca, Be)
- **Intermedijeri** – KB broj 4 – 6 (Al, Mg, Zn, Pb)
- **Mrežotvorci**
- Molekule koje se vežu međusobno tvoreći lance i mreže
- **Modifikatori**
- Reduciraju broj Si-O-Si veza, "otvaraju" mrežu
- Olakšavaju taljenje
- Čine staklo mekanim i obradivim – viskoznost stakla se smanjuje
- Na i K slabe kemijsku postojanost – lako se otapaju
- Ca se teže izlučuje – staklo kemijski postojano
- Visoke koncentracije destabiliziraju staklo – može doći do kristalizacije
- **Intermedijeri**
- Utjecaj na svojstva stakla
- U nekim slučajevima stabiliziraju mrežu i daju kemijsku stabilnost



Selekcija vrste stakla

- Ponašanje tijekom taljenja i oblikovanja
- Reproducibilnost sastava
- Radne karakteristike
- Nesklonost spontanoj devitrifikaciji
- Kemijska stabilnost
- Kristalizacijska svojstva



Ponašanje tijekom taljenja i oblikovanja

- Temperatura taljenja $< \text{ili} = 1600^{\circ}\text{C}$
- Više temperature – reakcija stakla s materijalom peći
- Potrošnja energije
- Poželjno $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$
- Određeni konstituenti snižavaju talište i homogenizaciju (alkalijski oksidi, osobito Li_2O)



Reproducibilnost sastava

- Gubitak hlapivih komponenti
- Korozija vatrostalne obloge peći (stakla s puno alk. i zemnolak. oksida, fluoridi)
- Redukcija konstituenata zbog atmosfere u peći



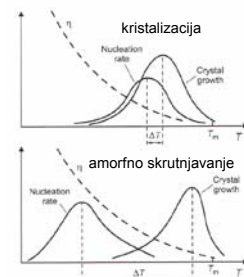
Radne karakteristike

- Određuju koji je proces oblikovanja moguće primijeniti
- Radni interval stakla – u kojem je moguće oblikovati – najčešće poželjno što širi
- Kod stakala za staklokeramiku je uži zbog sastava koji diktiraju cilijane kristalne faze
- Poboljšava ga prisutnost alkalijskih
- Stakla koja sadrže okside zemnoalkalijskih metala imaju kratak radni interval
- Al_2O_3 – visoka viskoznost stakla – potrebno ga je oblikovati na visokoj temperaturi – hlađenje brže – skraćen radni interval
- PbO i ZnO produžen radni interval



Nesklonost spontanoj devitrifikaciji

- Izbjeći devitrifikaciju tijekom obrade – nekontrolirana kristalizacija
- Posljedice nekontrolirane kristalizacije (makar i neznatne)
- Loša mehanička svojstva
- Skraćenje radnog intervala
- Naprezanja
- Veliki udio alkalijskih oksida – laka devitrifikacija
- Al_2O_3 – snižava temperaturu likvidusa te tako sprječava devitrifikaciju (pomak radnog intervala)
- ZnO – sličan ali slabiji efekt



- Velika viskoznost
- Odsutnost nukleatora
- Mala brzina nukleacije

Kemijska stabilnost stakla

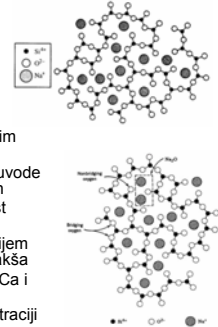
- Važna i tijekom postupka oblikovanja
- Te za kemijsku stabilnost staklokeramike (zaostala staklena faza)
- Nepoželjna prisutnost velikih udjela Na_2O i K_2O , u manjoj mjeri Li_2O
- Poželjan udio MgO i CaO
- I Al_2O_3 i ZnO povoljno djeluju na kemijsku stabilnost
- B_2O_3 povoljno utječe na stabilnost rezidualnog stakla – koncentracija u rezidualnoj staklenoj fazi



$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{UV} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$

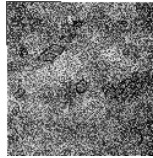
Kristalizacijska svojstva

- Poželjno je da nije potrebna preduga termička obrada
- Staklena i kristalna faza moraju međusobno dati poželjna fizikalna svojstva
- Neka stakla su izuzetno stabilna (npr. $\text{K}_2\text{O}^* \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)
- Potrebno je izbjegavati ovakve sastave
- Konflikt u zahtjevima za stabilnošću tijekom oblikovanja i lakom kristalizacijom
- Primjena nukleusa rješava ovaj konflikt
- Stakla koja lako kristaliziraju odlikuju se velikim udjelom modifikatora
- Modifikatori slabe strukturu stakla (mrežu) – uvode nevezujuće kisikove ione na mjesto vezujućih
- Što je slabija struktura stakla to je vjerojatnost kristalizacije veća
- Mali kationi teže se okružiti kisikom u uređenijem rasporedu – zbog toga je tranzicija u kristal lakša
- Korisniji Li on Na i K, također korisniji Mg od Ca i Ba
- Međutim, i oni djeluju korisno u većoj koncentraciji
- Zn također djeluje povoljno



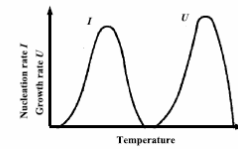
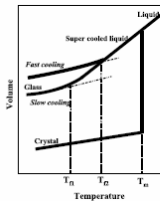
Važnost kontrole kristalizacije

- Iako je temelj procesa formiranja staklokeramike devitrifikacija do nje mora doći na kontroliran način kako bi materijal imao željenu mikrostrukturu i svojstva
- Preuranjenu kristalizaciju potrebno je izbjeći tijekom procesa oblikovanja:
- visoka naprezanja (razlike u koeficijentu termičkog širenja stakla i kristalne faze)
- nema kontrole mikrostrukture (vjerojatno nastanak grube mikrostrukture)
- kristalizacija započinje na površini (kemijski sastav na površini odstupa od sastava stakla, heterogenosti na površini, strukturne nesavršenosti) – rast s površine u pravcu centra čestice, orijentirane čestice, loša mehanička svojstva



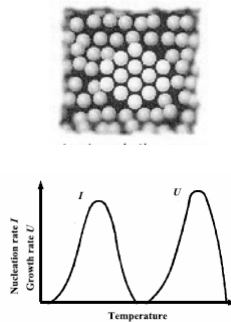
Kristalizacija pothlađenih kapljica

- Transformacija do koje ne dolazi istovremeno u cijeloj staklenoj fazi
- Transformacija započinje iz centara nukleacije i nastavlja se rastom kristala
- Dva važna procesa: nukleacija i rast
- Nukleacija: homogena i heterogena
- Homogena: lokalne energetske → strukturne fluktuacije
- Heterogena: strane čestice, sličnost strukture - kataliziraju proces nukleacije



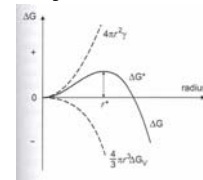
Nukleacija

- 1925., Tamman: klasična studija kristalizacije u pothlađenim talinama
- Ispod temperature taljenja: temperaturni interval nazvan metastabilna zona – ne dolazi do opazivog stvaranja nukleusa
- Na nižim temperaturama taline kojima viskoznost brzo raste pokazuju maksimume brzine procesa nukleacije i rasta
- Iz slike je jasno da je za nastanak malih kristala nukleaciju potrebno provesti pri temperaturi maksimuma brzine nukleacije



Odnos brzine nukleacije i viskoznosti

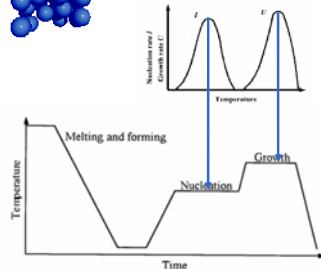
- Slobodna energija nukleacije:
- $\Delta G_N = 4/3\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$
- Kritična slobodna energija nukleacije
- $\Delta G^* = 16\pi \gamma^3 / 3\Delta G_V^2$
- Kritični radijus ($r^* = -2\gamma / \Delta G_V$)
- Brzina nukleacije
- $I = \omega C_0 \exp\{-\Delta G^* / kT\}$
- ω - vibracijska frekvencija, frekvencija pridodavanja ($\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$)
- C_0 - gustoća molekula po jedinici volumena ($\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$)
- ω u staklima vezana uz viskoznost, koja ovisi o temperaturi
- Stokes-Einsteinova relacija za atomsku difuzivnost u talinama:
- $D = kT / 3\pi a_0 \eta = \omega a_0^2$
- Slijedi da je ω inverzno proporcionalna viskoznosti:
- $\eta = \omega \text{ konst}$
- $\Delta G_V = \Delta H_m \Delta T \cdot T / T_m^2$
- Slijedi da je brzina nukleacije:



$$N = \frac{K}{\eta} \exp\left\{ \frac{16\pi}{3kT} \frac{V_m^2 \gamma^3}{\Delta H_m^2 \left(\frac{\Delta T \cdot T}{T_m^2} \right)^2} \right\}$$

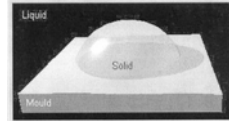
Heterogena nukleacija

- Da bi se postigla fina mikrostruktura važna za poželjna svojstva staklokeramike najčešće potrebna heterogena nukleacija
- Optimalno: dodatak nukleatora → veliki broj centara nukleacije, homogeno raspodijeljenih u staklu
- Prvo je potrebno otopiti nukleator u talini
- Termičkom obradom razviti nukleuse (precipitacija visoko dispergiranih čestica)
- Termičkom obradom omogućiti rast kristala



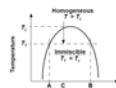
Svojstva nukleatora

- Da bi materijal bio djelotvoran kao nukleator mora imati određena svojstva:
- Mora biti topiv u rastaljenom staklu pri visokim temperaturama ali topljivost se mora smanjiti pri nižim temperaturama da bi došlo do precipitacije
- Nukleacija mora biti brza što ujedno znači da energija potrebna za stvaranje nukleusa mora biti niska
- Površinska energija na granici faza staklo/nukleus mora biti mala
- Energija potrebna za difuziju mora biti malena da bi embriji mogli narasti do veličine stabilnih nukleusa
- Površinska energija na granici faza nukleus / kristalna faza mora biti mala
- Potrebna je strukturna sličnost između nukleusa i ciljane kristalne faze (kristalna struktura, parametri elementarne ćelije, koherentna nukleacija, epitaktički, topotaktički rast)



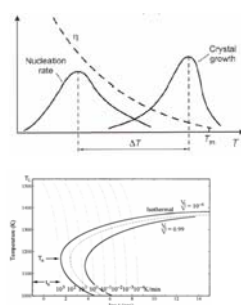
Razdvajanje faza

- Drugi mehanizam djelovanja
- Oksidi koji u rastaljenom stanju tvore homogenu talinu a pri hlađenju dolazi do separacije faza u dvije amorfne, po kemijskom sastavu različite faze
- Brzim hlađenjem to je moguće izbjeći te proces izazvati naknadno, zagrijavanjem
- Mikrostruktura razdvojenih faza može biti kontinuirana ili diskontinuirana (kapljičasta faza u kontinuiranom matriksu)
- Proces je lakši od precipitacije nukleusa budući da je energija na granici faza kapljevito/kapljevito gotovo zanemariva (za razliku od energije na granici faza kapljevito/čvrsto)
- Jedna od faza (ili čak obje) može biti manje neuređena te će biti potrebna manja energija aktivacije za kristalizaciju nego bi to bio slučaj za osnovno staklo
- Dolazi do homogene nukleacije unutar razdvojene faze
- Moguća je kristalizacija unutar kapljičaste faze dok matriks ostaje amorfan
- Kristali nastali unutar kapljičaste faze mogu poslužiti kao nukleusi faze matriksa
- Moguća je i kristalizacija unutar kontinuirane faze (iako bi to dovelo do nastanka grublje mikrostrukture)



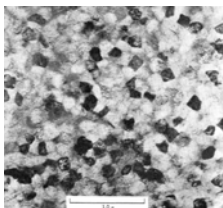
Rast kristala

- Nakon nukleacije slijedi rast koji se opisuje ovisno o mehanizmu koji kontrolira brzinu reakcije, sustavu, uvjetima eksperimenta, pretpostavkama i aproksimacijama primjenjenim tijekom izvoda jednadžbe itd..
- Rast je također određen termodinamičkim čimbenicima i viskoznošću (difuzija)
- U pravilu se opisuje modelom nukleacije i rasta prema JMA:
- $\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^n]$
- Sferični i dendritični rast – morfologija
- Dendritični češći na nižim temperaturama (niži D, međufaza siromaši komponentama kristala, koncentracija najveća na izbočinama)

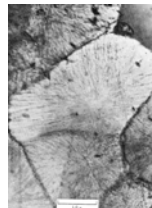


Razvoj mikrostrukture

- Nukleacija i rast međuovisni su procesi
- Ako se krivulje preklapaju a E_a za proces rasta niža od E_a nukleacije u ukupnom će procesu dominirati rast čestica – nastaju veće čestice
- U obrnutom slučaju (razdvojene krivulje ili $E_a(R) > E_a(N)$) stvorit će se veliki broj nukleusa koji će rastom dati manje čestice
- Zato je, u cilju kontrole mikrostrukture najčešće potrebno staklo prvo nukleirati pa tek potom kristalizirati (termička obrada u 2 stupnja)

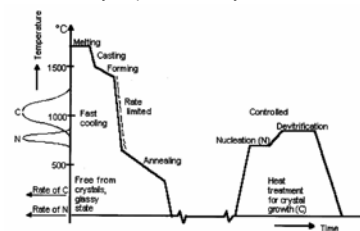


$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ staklo
Lijevo: $755^\circ\text{C}/2\text{h} + 975^\circ\text{C}/2\text{min}$
Desno: $875^\circ\text{C}/25\text{min}$
P.E. Doherty in Ceramic Microstructures, Eds: R.M. Fulrath and J. A. Pask, John Wiley & Sons, New York 1968, pp 161.



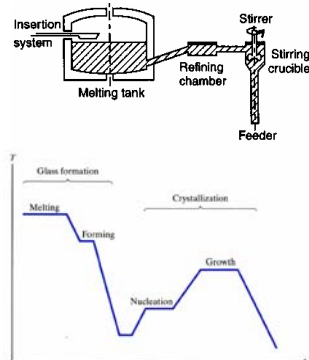
Termička obrada

- Nukleacija na nešto nižoj temperaturi
- Zadržavanje na temperaturi nukleacije - stvaranje što većeg broja nukleusa (→ fina mikrostruktura)
- Podizanje temperature – kontrola - prebrzo – deformacije i pucanje
- Kristalizacija – zadržavanje na temperaturi kristalizacije
- Brza kristalizacija bez opasnosti da dođe do deformacija (mekšanje preostale staklene faze zbog više temperature)
- Kompletna kristalizacija ili preostanak dijela staklene faze



Proces proizvodnje

- Sirovine
- Miješanje
- Taljenje
- Bistrenje
- Homogenizacija
- Oblikovanje
- Termička obrada
- Nukleacija
- Kristalizacija



Svojstva staklokeramike

- Mikrostruktura (fina) i poroznost (mala)
- Gustoća (ovisna o vrsti kristala i udjelu zaostale staklene faze)
- Kemijska stabilnost (staklena faza, hidroliza, korozivni agensi)
- Mehanička čvrstoća (krk materijal, veličina čestica, staklena vlakna, veličina objekta, termička obrada, udio kristalne faze, svojstva površine, temperatura)
- Elastičnost (prema tipu staklokeramike i kem. sastavu preostalog stakla)
- Tvrdća, otpornost na habanje (prema tipu staklokeramike)
- Električna vodljivost (vrlo dobar izolator, najčešće veći otpor od ishodnog stakla, ovisno o staklenoj fazi)
- Koeficijent termičkog širenja (od negativnog do vrlo visokog, ovisno o kristalnoj fazi)
- Vatrostalnost (ovisna o kristalnoj fazi ali značajna i zaostala staklena faza, poželjno što manje)
- Toplinska vodljivost (ovisna o kristalnoj fazi, može se postići velika u slučaju kada je to poželjno)
- Otpornost na termooškove (ovisna o koeficijentu termičkog širenja i toplinskoj vodljivosti)
- Strojna obradivost
- Fotoosjetljivost
- Biokompatibilnost

Primjena

- Ležajevi (čvrstoća i otpornost na abraziju, glatka površina)
- Pumpe (za abrazivne suspenzije)
- Vodilice (konac) i usnici (ekstruderi)
- Motori s unutarnjim izgaranjem (dijelovi izloženi termičkim naprezanjima)
- Katalitički konverteri
- Brtvilo i vezivo (staklo teče, dobro kvasi spoj, termička obrada – devitrifikacija, vatrostalnost, vakuumske cijevi)
- Cijevi, mjerna oprema (otpornost na koroziju)
- Izolatori (veliki otpor i čvrstoća, omogućavaju korištenje manjih dijelova)
- Kondenzatori (serija metala i tankih filmova staklokeramike – moguće izvlačiti tanke filmove)
- Modifikator nuklearne reakcije (šipke u reaktorima, apsorpcija neutrona, velika količina borova oksida, vatrostalnost)



Pyroceram^R i Visions^R

- Posuđe za jelo i kuhanje (dobra toplinska vodljivost, mali koeficijent toplinskog širenja, otpornost na termooškove, čvrstoća, otpornost na abraziju)
- Ploče štednjaka (sve gore navedeno)
- Izmjenjivači topline (kemijska stabilnost, mali koeficijent termičkog širenja)
- Dijelovi peći (otpornost na termooškove, oksidaciju i koroziju na visokim temperaturama)



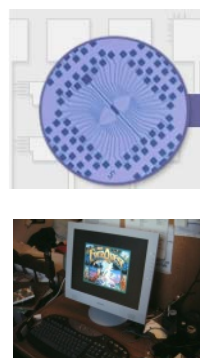
PyroceramTM – sustav $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Corning Ware 9608 - bazirana na β -spodumenu, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6-\text{SiO}_2$



VisionsTM – zbog dobre nukleacije s TiO_2 i ZrO_2 nastaju nanokristali – transparentna staklokeramika

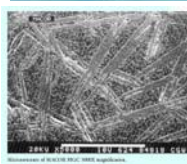
Foturan^R, Radomes^R

- Supstrati za mikročipove, LCD TFT ekrane (koeficijent termičkog širenja jednak Si, kemijska stabilnost)
- Supstrati za HDD, spinel-enstatitna staklokeramika (tvrdća, izolatorska svojstva, visoka točka mekšanja)
- Fotosenzitivna staklokeramika bazirana na litijevom disilikatu, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, - kristalna faza koju je moguće selektivno jetkati (UV zračenje) u cilju fine obrade (šupljine, kanali) - Foturan^R, Fotoceram^R.
- Radomes^R - Corning 9606, kordijeritna staklokeramika - Zaštitna kućišta radara - letjelice, projektili, (transparentnost na radarske zrake, visoka čvrstoća na visokim temperaturama, otpornost na termooškove, kemijska otpornost – hidroliza)



MACOR^R

- Strojno obradiva staklokeramika, bazirana na fluoridnom flogopitu, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, s dodatkom B_2O_3 i SiO_2 . Flogopit je tinjac – kalav
- Precizna obrada, niske tolerancije, odlična fizikalna svojstva



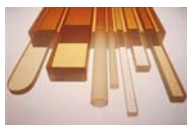
Properties	SiMac/10
Temperature Limit	1200° C
Dielectric Constant, 1KHz at 25° C	6.83
Dielectric Strength, AC or DC (at 50° thickness, 25° C)	4000V/mm
DC Volume Resistivity at 25° C	>10 ¹⁴ ohm-cm
Thermal Conductivity at 25° C	1.46 W/m ² C
Coefficient of Expansion 25-300° C	9.3 x 10 ⁻⁶ /° C
Density, g/cm ³	2.52
Modulus of Elasticity at 25° C	64 GPa
Porosity	0

Silicon -	SiO_2	46%
Magnesium -	MgO	17%
Aluminum -	Al_2O_3	16%
Potassium -	K_2O	10%
Boron -	B_2O_3	7%
Fluorine -	F^-	4%

Zerodur^R

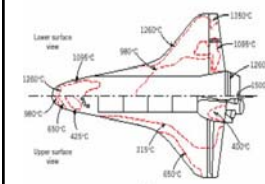
- Staklokeramika s niskim koeficijentom termičkog širenja, sadrži uglavnom β -kvarc.
- Primjena: teleskopska ogledala, prstenasti laseri

oxide	wt %	mol %	function
SiO ₂	55.4	63.8	form beta-quartz ss
Al ₂ O ₃	25.4	17.2	form beta-quartz ss
P ₂ O ₅	7.2	3.5	form beta-quartz ss
Li ₂ O	3.7	8.6	form beta-quartz ss
MgO	1.0	1.7	form beta-quartz ss
ZnO	1.6	1.4	form beta-quartz ss
Na ₂ O	0.2	0.2	improve glass melting
K ₂ O	0.6	0.4	improve glass melting
TiO ₂	2.3	2.0	nucleating agent
ZrO ₂	1.8	1.0	nucleating agent
As ₂ O ₃	0.6	0.2	fining agent



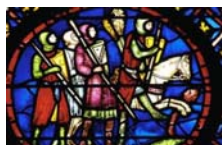
Ring Laser Gyroscope (RLG)

Termička izolacija raketoplana



Literatura

- Glass-Ceramics (1979), P.W. McMillan, Academic Press, New York.
- Glass-Ceramic Technology (2002), W. Höland & G. Beall, The American Ceramic Society, Westerville, OH.
- Physical Ceramics (1997), Y.-T. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Wiley, New York, pp430-450.
- Materials Principles & Practice, Butterworth Heinemann, Edited by C. Newey & G. Weaver.



Sažetak

- Staklokeramika je polikristalinična krutina dobivena kontroliranom kristalizacijom stakla
- Prednosti: jednostavnost proizvodnje, homogenost sastava, uniformna mikrostruktura i neporoznost, mogućnost izbora sastava ishodnog stakla, nukleatora te parametara procesa termičke obrade, poboljšana svojstva
- Čimbenici koji definiraju svojstva staklokeramike: svojstva kristalne faze, veličina kristala, veze unutar kristala, orijentacija kristala, udio kristalne faze, raspodjela zaostale staklene faze
- Kako uticati na njih: izbor sastava, nukleatora, i termičkog tretmana
- Sastav stakla, nukleatori, mehanizam djelovanja nukleatora
- Proces termičke obrade stakla - proces proizvodnje staklokeramike
- Proces kristalizacije: nukleacija i rast, mikrostruktura
- Ukazati na pojedina svojstva staklokeramike: mikrostruktura, poroznost, gustoća, kemijska stabilnost, mehanička čvrstoća, elastičnost, tvrdoća, otpornost na habanje, električna vodljivost, koeficijent termičkog širenja, vatrostalnost, toplinska vodljivost, otpornost na termooškove, strojna obradivost, fotoosjetljivost, biokompatibilnost
- Primjeri staklokeramike

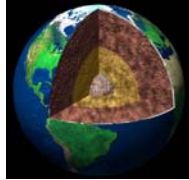
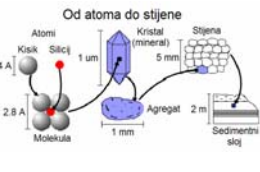
Minerali, stijene, zemljina kora

- Minerali izgrađuju stijene a stijene izgrađuju zemljinu koru

- Zemljina kugla: kora (od površine do Moho diskontinuiteta, ~40 km – od 6 km ispod oceana do 70 km ispod kontinenata), plašt (40-2900 km) i jezgra (2900-6371 km)
- Plašt je građen od ultrabazičnih stijena dok je jezgra slitina Fe i Ni

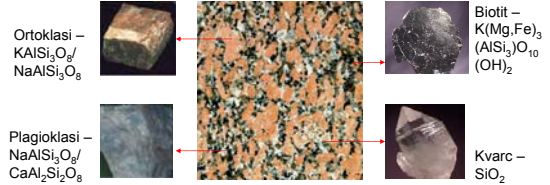
- Udio O (49.5 mas.%) i Si (25.7 mas.%) - silikati najzastupljeniji minerali u zemljinoj kori

- Mali broj minerala izgrađuje većinu zemljine kore - najviše: kvarc, feldspati (ortoklasi i plagioklasi), tinji (biotit i muskovit), amfiboli (hornblenda), pirokseni (augit) i olivin



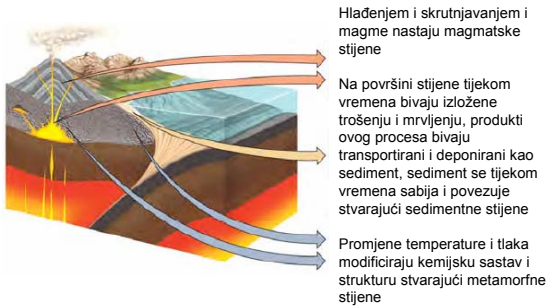
Stijene

- Stijene su prirodni mineralni agregati
- Stijene ulaze u sastav zemljine kore kao samostalne i jasno ograničene mase
- Stijena može biti monomineralna ili složena, vezana ili rastresita, polikristalne ili amorfne građe
- Većina stijena su polimineralni agregati (granit se npr. sastoji od kvarca, feldspata i liskuna + akcesorni minerali: cirkon, magnetit, apatit), (vapnenci - monomineralne stijene - sastoje se samo od kalcita)



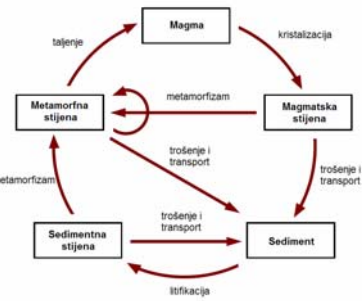
Nastanak stijena

- Stijene nastaju kristalizacijom iz magme (magmatske stijene), prekrizacijom u čvrstom stanju ranije kristaliziranih magmatskih minerala (metamorfne stijene), te taloženjem (sedimentne stijene)



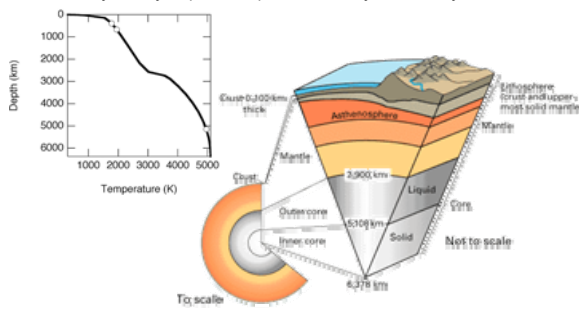
James Hutton – proces kontinuirane međusobne transformacije stijena

- Stijene se transformiraju jedne u druge
- Magmatske – nastaju kristalizacijom magme te taljenjem drugih stijena (pri čemu barem kratko, prije potpunog taljenja, bivaju metamorfne) i kristalizacijom
- Sedimentne – akumulacijom materijala nastalog fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima (trošenjem, transportom, depozicijom i litifikacijom)
- Metamorfne – izlaganjem povišenim p i T dolazi do preobrazbe teksture, strukture, mineralnog i kemijskog sastava



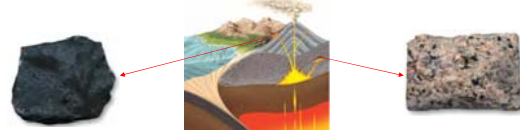
Temperaturni profil Zemlje

- Hlađenje Zemlje - prouzrok postanka Zemljine kore, stijena i minerala



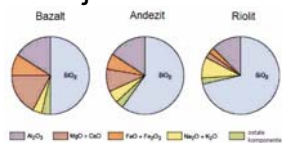
Magmatske (eruptivne) stijene

- Magma je prirodna silikatna talina, u sastav magme ulazi veliki broj kemijskih elemenata
- Kristalizacijom magme nastaju magmatske stijene
- Magmatske stijene su redovito silikatnog sastava
- Dijele se prema načinu pojavljivanja i kem. sastavu
- Po načinu (mjestu) pojavljivanja, odnosno po teksturi, magmatske stijene dijele se na:
- Dubinske (intruzivne, plutonske) koje nastaju kristalizacijom magme u dubini (sporo hlađenje → veliki, vidljivi kristali, npr. granit) i
- Površinske (efuzivne, vulkanske) koje nastaju ohlađivanjem na površini (brzo hlađenje → mali, nevidljivi kristali, npr. bazalt)

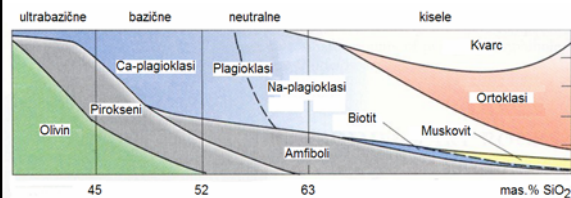


Klasifikacija prema kemijskom sastavu

- Po kemijskom sastavu (sadržaju SiO_2) razlikuju se:
- Kisele (>63%),
- Neutralne (52-63%),
- Bazične (45-52%)
- Ultrabazične (<45%)
- magmatske stijene



Gore: kemijski sastav
Dole: mineralni sastav



Usporedba

INTRUZIVNE



Granit



Diorit



Gabro



Peridotit

EFUZIVNE



Riolit



Andezit



Bazalt

- Kisele:
- Više Si, K i Na
- Niže T taljenja
- Manja gustoća (~2,65 gcm⁻³)
- Svjetlije

- Bazične:
- Više Ca, Fe i Mg
- Više T taljenja
- Veća gustoća (3,3 gcm⁻³)
- Tamnije

Mikrostruktura

- Dva osnovna tipa mikrostrukture: zrnata (granularna) i porfima
- Zrnata - potpuna kristaliziranost, grubo zrnati kristali, približno jednake veličine, međusobno se dodiruju, više akcesornih minerala – intruzivne

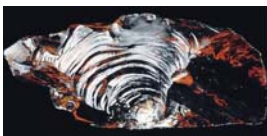


diorit



andezit

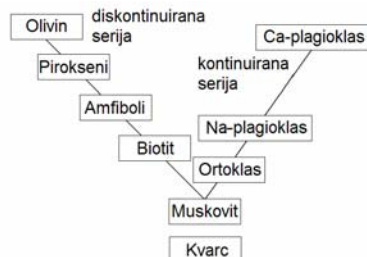
- Porfima – fino-zrnati ili amorfni matriks sa 0-50% kristala suspendiranih u matriksu (fenokristali ili utrusci) – efuzivne (rana polagana kristalizacija + erupcija)



opsidijan

- + posve staklasta

Slijed kristalizacije magme- Bowenova serija (niz)



- Sve magmatske stijene nastaju iz jedinstvene magme
- Proces diferencijacije
- Prvo kristaliziraju bazični sastojci (više talište)
- Teži kristali tonu
- Magma postaje siromašnija na bazičnim sastojcima
- Redoslijed kristalizacije pri postupnom hlađenju
- Diskontinuirani niz (olivin-piroksen-amfibol-biotit); kontinuirani niz (plagioklasi, ortoklasi)
- Kvarc se pojavljuje samo u kiselim stijenama (višak SiO_2 u odnosu na bazne sastojke) - preostaje ga slobodnog

Sedimentne stijene

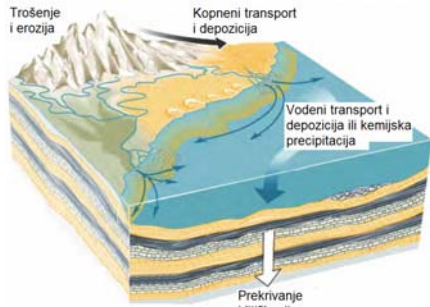
- Nastaju taloženjem u vodi ili na zraku materijala nastalog kemijskim, fizikalnim i biološkim procesima
- Javljaju se u obliku pločastih masa koje se prostiru na velikim površinama i relativno malim debljinama
- Za razliku od magmatskih stijena sedimentne stijene stvaraju se samo na površini zemlje
- Čine svega 5 % ukupnog volumena Zemljine kore ali značajne jer su na i blizu površine (u Hrvatskoj izgrađuju više od 90 % terena)
- Budući da nastaju procesom sedimentacije osnovna im je značajka slojevitost



Nastanak sedimentnih stijena

- Formiraju se na 5 osnovnih načina:
- Depozicijom ostataka nastalih trošenjem magmatskih i metamorfnih stijena (klastične sedimentne stijene) –
- Šljunak, konglomerati, breče, pijesci i pješčenjaci, muljevi i muljinjaci, siltovi, šejlovi i gline
- Depozicijom materijala nastalog biogenom aktivnošću (biogene sedimentne stijene)
 - zoogene: vapnenac, dolomit, dijatomejska zemlja, fosfati
 - fitogene: ugljeni, i
 - zoogene i fitogene: nafta, asfalt
- Precipitacijom iz otopina (kemijske sedimentne stijene) – evaporiti (halit, gips), željezoviti sedimenti, gline iz kemijskih otopina
- Vulkanoklastični – tufovi, vulkanski pepeo
- Rezidualni – boksiti
- Jednostavnija podjela – minerogene (mehanički i kemijski talozi) i organogene (zoogene i fitogene)
- Prema kemijskom sastavu dijele se na karbonatne, silikatne i evaporitne

Proces nastanka sedimentnih stijena



- Njihov postanak vezan je uz fizikalno-kemijsko raspadanje starijih stijena (na čestice i otopljene molekule), transport, taloženje ili sedimentaciju te litifikaciju (okamenjivanje) zbijanjem i cementacijom

Trošenje

- Razarajući procesi koji mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva stijena na površini Zemlje
- Mehaničko trošenje – razaranje bez promjena u kemijskom i mineraloškom sastavu
- Posljedica smrzavanja, širenja i skupljanja pri temperaturnim promjenama, abrazivnog djelovanja vode i vjetra i organske aktivnosti
- Kemijsko trošenje – agensi iz atmosfere i hidrosfere kemijski reagiraju sa stijenama i mijenjaju njihov kemijski i mineraloški sastav
- Posljedica otapanja, hidrolize i oksidacije



Mikrostruktura sedimentnih stijena

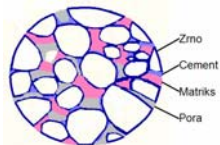
- Prema morfologiji dijele se na klastične i neklastične
- Klastične stijene sastavljene su od čestica nastalih razaranjem drugih stijena
 - Krupno-zrnati klastiti (>2 mm) – šljunak, konglomerati (zaobljeni fragmenti), breče (angularni fragmenti)
 - Srednje-zrnati klastiti (areniti) (63 μm – 2 mm) – pijesak, pješčenjaci
 - Sitno-zrnati klastiti (lutiti) (>63 μm) – silt, siltiti, glina, glinjaci, mulj, muljnjaci, šejlovi
- Neklastične mogu biti kemijske, nastale kristalizacijom iz otopine i biokemijske, nastale taloženjem organskih tvari ili anorganskih skeletnih dijelova organizama



konglomerat

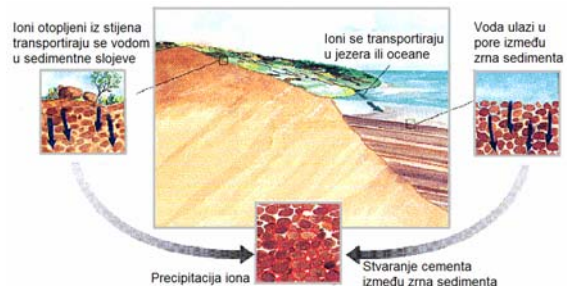


pješčenjak



Dijageneza

- Prirodno očvršćivanje sedimentnih stijena naziva se dijageneza, geološka starost sedimentnih stijena procjenjuje se prema napretku procesa dijageneze i metamorfoze



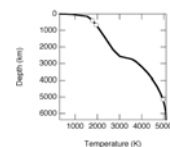
Metamorfne stijene



- Nastaju procesom metamorfoze (preobrazbe) magmatskih, sedimentnih i samih metamorfih
- Pod metamorfozom se podrazumijevaju svi procesi, fizički i kemijski, koji se zbivaju u dubini zemljine kore pri visokom tlaku i temperaturi ili djelovanjem mineralnih otopina, a koji mijenjaju strukturu, mineraloški i kemijski sastav polazne stijene
- Metamorfizam - proces prilagođavanja stijena novim ravnotežnim uvjetima
- Do metamorfoze dolazi u dubljim dijelovima kore i u gornjem plaštu – procesi u čvrstom stanju (bez taljenja)
- (Površinsko starenje stijene pod utjecajem atmosferilija nije metamorfoza)

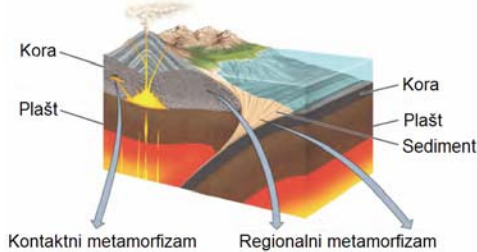
Postanak minerala metamorfnih stijena

- Glavni čimbenici:
 - Sastav ishodišne stijene (protolita)
- Temperatura
 - geotermalni gradijent (povećanje temperature s dubinom)
 - utiskivanje magme
 - trenje duž rasjednih linija
- Tlak
 - Litostatski tlak (sila jednaka u svim smjerovima)
 - Usmjereni tlak (naprezanje, stres, sila izražena u određenom smjeru)
 - kompresijski ili smični
- Kemijski aktivan fluid (H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2S)



Podjela metamorfnih stijena

- Metamorfne stijene dijele se prema obimu i mjestu metamorfoze pa razlikujemo regionalne i kontaktne metamorfne stijene, odnosno regionalni i kontaktni (termalni) metamorfizam
- Regionalne nastaju pri snažnim pokretima u dubini zemljine kore i obuhvaćaju veća područja
- Kontaktne metamorfne stijene nastaju pri ubrizgavanju magme u okolne stijene

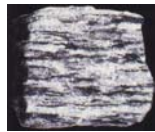
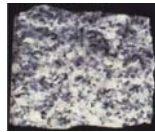


Tipovi metamorfizma

- Kod regionalnog zajednički djeluju temperatura, i tlak i dovode do preobražaja velikih masa
- Kontaktni (termalni) je prouzročen djelovanjem temperature intruzije koja se utiskuje u ranije nastalu stijenu i lokalnog je karaktera
- Termalni karakteriziraju temperature 100-850°C a regionalni temperature 300-400°C te tlak do 20000 At
- Vapnenac u kontaktu s magmom → mramor)
- Termalnom metamorfozom nastaju i granati i volastonit te kordijerit koji može nastati i regionalnom metamorfozom
- Andaluzit i disten nastaju metamorfozom glinenih stijena, andaluzit termalnom a disten regionalnom
- Tipovi metamorfizma prema glavnom čimbeniku u procesu metamorfoze:
 - Kataklastični (glavni čimbenik tlak)
 - Termalni (glavni čimbenik temperatura)
 - Dinamotermalni (i tlak i temperatura)

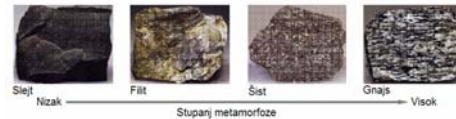
Morfologija metamorfnih stijena

- Granularna (zrnata) mikrostruktura - tlak pri nastanku nije usmjeren
- Listići ili pločice rastu nasumično orijentirani
- Tipično za kontaktne metamorfizam
- Folijacijska mikrostruktura – metamorfizam uz deformaciju (kompresijsko naprezanje)
- Listići ili pločice orijentiraju se okomito u odnosu na silu – stvara se stijena izražene folijacije
- Tipično za regionalni metamorfizam



Stupanj metamorfoze

- Izvorna stijena šejl
- Ovisno o stupnju metamorfoze različite stijene
- Osim od šejla gnajs može potjecati i od granita ili andezita



- Mramor – nizak stupanj metamorfoze (izvorna stijena vapnenac)
- Kvarcit – srednji do visok stupanj metamorfoze (izvorna stijena pješčenjak)



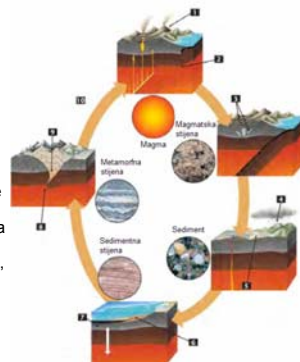
mramor



kvarcit

Zaključak – ciklus transformacije stijena – interakcija tektonskih procesa i klimatskog sustava

- 1 – podvlačenje oceanske ploče ispod kontinentalne izaziva izdizanje vulkanskog planinskog lanca
- 2 – oslobađanje vode snižava temperaturu taljenja u plaštu i dolazi do dizanja magme
- 3 – stvaranje magmatskih stijena
- 4 – atmosferilije (kiša)
- 5 – smrzavanje, erozija i ispiranje materijala
- 6 – transport i taloženje materijala u oceanu
- 7 – materijal tone i biva prekriven, dolazi do zbijanja
- 8 – organogeni nastanak
- 9 – metamorfizam
- 10 – taljenje



Geokemijski procesi nastajanja minerala

- Ovisno o temperaturi razlikuju se slijedeći geokemijski procesi nastajanja minerala
- 1. Magmatsko nastajanje (pirogeni minerali)
- 2. Pegmatitsko nastajanje (pegmatitski minerali)
- 3. Pneumatoliza (pneumatski minerali)
- 4. Hidrotermalno nastajanje (hidrotermalni minerali)
- 5. Kristalizacija iz hladnih otopina (hidratogeni minerali)
- Vrijednosti temperatura pojedinih procesa mijenjaju u slijedećem nizu:

$$T_M > T_{Pe} > T_{Pn} > T_H > T_K$$
- 6. Biogeno nastajanje (organogeni minerali: fitogeni i zoogeni)
- 7. Sedimentno nastajanje (sedimentni minerali)
- 8. Stvaranje trošenjem, oksidacijom, hidrolizom, formiranje karbonata i sulfida na zraku, tlu i morskom dnu
- 9. Metasomatski procesi
- 10. Rekristalizacija zbog metamorfnih procesa

- Magmatsko nastajanje
- Proces nastajanja kristala kristalizacijom iz magme
- Minerali magmatskog porijekla stvaraju se u dubljim dijelovima litosfere, gdje dolazi do kristalizacije intruzivnih stijena, ili u gornjim dijelovima litosfere, gdje izbacivanjem magme u vidu lave, dolazi do kristalizacije efuzivnih stijena
- Zbog visokih temperatura (700-1200°C) i tlakova pri kojima nastaju naziv pirogeni minerali (prema grč. pyr=vatra i genesis=postanak)
- Primarni minerali i polazni materijal za formiranje drugih minerala
- Broj pirogenih minerala relativno je mali pa je i mineralni sastav litosfere relativno jednostavan
- Samo nekoliko važnih grupa minerala ulazi u sastav stijena, to su minerali iz grupe kvarca, feldspata, feldspatoida, amfibola piroksena, liskuna i olivina
- Ostali minerali, kojih je znatno manje u magmatskim stijenama nazivaju se akcesorni minerali

- Pegmatitsko nastajanje (~600°C)
- Neohladena magma izvor je vrelih, kiselih plinova i para koje prate rastopljenu magmu, radi se najčešće o pregrijanoj vodenoj pari, plinovitim HF, H₃BO₄, HCl te CO₂, SO₂, H₂S i CH₄
- Snizeno talište i viskoznost magme – omogućen rast kristala i nastanak akcesornih minerala (koncentracija)
- U određenim fizičko-kemijskim uvjetima ove pare stvaraju pegmatite
- (Ostatak magme, obogaćen plinovima i parama djeluje na okolne stijene i vrši njihov metasomatski preobražaj)
- Rezultat ovih procesa su brojni minerali: ortoklas, albit, mikroklin, kvarc, turmalin, liskuni, beril, spodumen, rutil, magnetit, halkopirit i dr
-
- Pneumatoliza 400-600°C
- I dalje je visoka koncentracija agresivnih plinova visoke T i P
- Slijedeći bilo koji smjer slabosti stijene ovi agresivni plinovi prodiru u stjenju i mijenjaju je (kemijska reakcija) te tako dolazi do stvaranja novih, pneumatolitskih minerala, a proces se naziva pneumatoliza (od grč. pneuma=zrak i lizein=razlaganje)
- Ovako mogu nastati liskuni, beril, feldspati te korund

- Hidrotermalno nastajanje 50-400°C
- Kada se plinovi i pare koji prate magmu ohlade toliko da dođe do njihove kondenzacije nastaju hidrotermalni uvjeti
- Vrele vodene otopine agresivnih plinova prolaze kroz pukotine postojećih stijena, otapaju ih ili kemijski reagiraju s njima dajući nove minerale – hidrotermni minerali
- Kaolinit i drugi glineni minerali uglavnom su nastali hidrotermalnim raspadom feldspata (od nesilikatnih minerala karakteristični su galenit, sfalerit, halkopirit, cinabarit i sl.)
- Kristalizacija iz hladnih otopina
- Nastajanje minerala kristalizacijom iz zasićenih, hladnih, pravih ili koloidnih otopina naziva se hidratogeno nastajanje
- Preduvjet ovog procesa je prethodni raspad i otapanje ranije nastalih minerala
- Kristalizacijom iz otopina nastaje gips, kuhinjska sol i sl.

- Biogeno nastajanje
- Polazni materijal za biogeno nastajanje minerala je organska tvar, biljnog ili životinjskog porijekla
- Neki organogeni minerali su proizvod fizioloških funkcija životinjskog ili biljnog organizma, a drugi su produkti truljenja ili raspada ovih organizama
- Ovim procesom nastali minerali nazivaju se organogeni minerali (zoogeni ili fitogeni)
- Gotovo sav kalcit zoogenog je porijekla
- Postanak minerala u sedimentnim stijenama
- Djelovanjem procesa raspadanja, mehaničke i kemijske dezintegracije magmatskih metamorfnih i starih sedimentnih stijena, dolazi do raspadanja primarnih minerala i stvaranja novih mineralnih vrsta
- Pod utjecajem temperaturnih razlika, smrzavanja vode i kristalizacije soli dolazi do fizičkog raspada dok djelovanjem vode, kisika i ugljičnog dioksida dolazi do kemijskih promjena, hidrolize, stvaranja oksida i karbonata

- Minerali otporni na kemijsko trošenje, koji se talože nepromijenjeni nazivaju se rezistentnim mineralima (najčešće silikati poput kvarca)
- Drugu grupu sedimentnih minerala predstavljaju oni koji nastaju trošenjem primarnih silikata (minerali glina, kaolinit, montmorilonit), aluminijски hidroksidi (hidrargilit, bemit, dijaspor)
- Treću grupu čine željezni i manganski oksidi, djelovanjem H₂CO₃ na primarne silikatne minerale stvaraju se karbonati, slijedi oksidacija te hidroliza
- U sredinama gdje nije prisutan kisik (morsko dno) nastaju sulfidi
- Dolomit se može stvarati taloženjem iz otopina (primarni dolomit), dolomitizacijom karbonata u ranom stupnju diageneze (očvršćavanja) sedimenta i dolomitizacijom karbonata pod utjecajem magnezijem bogatih otopina
- To su metasomatski procesi, dolazi do zamjene kalcijeve komponente u karbonatu magnezijском - magnezijски ion iz otopine prelazi u dolomit, a kalcijски ion iz čvrstog kalcita prelazi u otopinu

- Postanak minerala metamorfnih stijena
- Metamorfizam je proces prilagođavanja stijena novim ravnotežnim uvjetima temperature i tlaka
- Promjenom ovih čimbenika stijene mogu pretrpjeti niz mineralnih, kemijskih i strukturnih promjena
- Metamorfni minerali nastaju u dubini zemljine kore gdje se kristalizacija minerala metamorfnih stijena vrši u čvrstom stanju (prekristalizacije)
- Razlikuju se termalni (kontaktni) i regionalni metamorfizam
- Termalni je prouzročen djelovanjem temperature intruzije koja se utiskuje u ranije nastalu stjenju i lokalnog je karaktera
- Kod regionalnog zajednički djeluju temperatura, naprezanje i tlak i dovode do preobražaja velikih masa
- Termalni karakteriziraju temperature 100-850°C a regionalni temperature 300-400°C te tlak do 20000 At
- Silimanit, andaluzit i disten nastaju metamorfozom glinenih stijena, andaluzit termalnom a disten regionalnom
- Termalnom metamorfozom nastaju i granati i volastonit te kordijerit koji može nastati i regionalnom metamorfozom