

# Sinteza i karakterizacija čvrstih otopina iz sustava ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

**Babić, Viktoria**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:888598>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Viktoria Babić

Predala je izraden diplomski rad dana: 21. rujna 2017.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Dr. sc. Goran Štefanić, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer  
Bošković, Zagreb

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić  
SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ČVRSTIH  
OTOPINA IZ SUSTAVA  $ZrO_2-Y_2O_3$   
DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Voditelj rada:

Dr. sc. Goran Štefanić, znan. savj.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Dr. sc. Goran Štefanić, znan. savj.

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom znanstvenog savjetnika dr. sc. Gorana Štefanića. Zahvaljujem se Goranu na predloženoj temi i velikoj pomoći i strpljenju prilikom izvedbe i izrade ovog diplomskog rada. Hvala i Jasminu Foriću, tehničaru zavoda, na asistenciji pri pripremi uzoraka.*

*Želim se i zahvaliti svom mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na prijedlogu da diplomski rad izradim na IRB-u.*

*Hvala svim kolegama i prijateljima na pomoći i podršci tijekom studiranja.*

*Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji koja me je uvijek podržavala. Najveće hvala mojim roditeljima na strpljenju i razumijevanju tijekom svih ovih godina studiranja. Bez vas ovo ne bi bilo moguće.*

# SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ČVRSTIH OTOPINA IZ SUSTAVA $ZrO_2$ - $Y_2O_3$

---

## Sažetak

Amorfni prekursori sustava  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  s različitim molarnim udjelima cirkonija i itrija (od 0 do 100%) dobiveni su sutaloženjem iz vodenih otopina nitratnih soli dodatkom amonijaka do  $pH = 10,4$ . Kristalizacija polaznih amorfnih uzoraka provedena je primjenom dviju različitih sintetskih metoda: hidrotermalnim tretmanom pri temperaturi od  $150\text{ }^\circ\text{C}$  kroz 24 sata, te žarenjem na zraku, tijekom 2 sata na temperaturama od  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Strukturna analiza produkata kristalizacije provedena je rendgenskom difrakcijom na prahu (XRPD) i Ramanovom spektroskopijom, a morfologija i veličina kristalnih zrnaca su praćeni pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Temperatura kristalizacije amorfnih prekursora s udjelom itrija do 20 mol% određena je pomoću razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Kvantitativna analiza kristalnih produkata je provedena primjenom Rietveldovog utočnjavanja difraktograma praha. Precizno određivanje parametara jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$ - i  $Y_2O_3$ -tipa provedeno je Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma produkata kristalizacije s dodanim standardom (silicij).

Dobiveni rezultati su pokazali da ugradnja manje od 20 mol% itrijevih iona stabilizira tetragonski polimorf  $ZrO_2$ , dok ugradnja 20 ili više mol% itrija dovodi do stabilizacije kubičnog polimorfa  $ZrO_2$ . Volumen jedinične ćelije čvrste otopine  $ZrO_2$  tipa linearno raste s porastom udjela itrija, a ta linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine  $Y_2O_3$  tipa. Rezultati SEM analize i analize proširenja difrakcijskih linija su pokazali da porast temperature žarenja uzoraka dovodi do povećanja kristalnih zrnaca, a porast udjela dopiranog kationa do smanjenja kristalnosti.

## Ključne riječi

*$ZrO_2$ , cirkonijev dioksid stabiliziran itrijem, sutaloženje, hidrotermalni tretman*

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ SYSTEM

---

## Summary

Amorphous  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  precursors with different molar fractions of zirconium and yttrium (from 0 to 100%) were obtained by coprecipitation from aqueous solution of nitrate salts by addition of ammonia to pH = 10.4. Crystallization of the starting amorphous samples was carried out using two different synthetic methods: hydrothermal treatment at 150 °C for 24 hours and annealing in air for 2 hours at temperatures of 400 °C, 600 °C, 800 °C and 1000 °C.

Structural analysis of crystallization products was performed by X-ray powder diffraction (XRPD) and Raman spectroscopy, and morphology and the size of crystalline grains were monitored by a scanning electron microscope (SEM). The crystallization temperature of the amorphous precursors with an yttrium content of up to 20 mol% was determined using the differential scanning calorimetry (DSC). Quantitative analysis of crystalline products was carried out using Rietveld's refinement of the powder diffraction images. Precise determination of the parameters of unit cell of solid solutions  $ZrO_2$ - and  $Y_2O_3$ -type was carried out by Rietveld's refinement of the diffraction images of the products of crystallization with an added standard (silicon).

The obtained results have shown that the incorporation of less than 20 mol% of yttrium ions stabilizes the tetragonal polymorph  $ZrO_2$ , while the incorporation of 20 or more mol% of the yttrium leads to stabilization of the  $ZrO_2$  cubic polymorph. The volume of solid cell  $ZrO_2$  type cell line grows linearly with the increase of yttrium, and this linear dependence is continued in the transition to a solid  $Y_2O_3$  type solution. The results of SEM analysis and the analysis of broadening the diffraction lines have shown that the increasing heating temperature leads to the increase of crystalline grains, and the increasing the amount of the doped cation leads to the reduction of crystallinity.

## Key words

*$ZrO_2$ , yttria stabilized zirconia, coprecipitation, hydrothermal treatment*

## Sadržaj

1	UVOD.....	1
2	OPĆI DIO.....	2
2.1	Kristalna struktura cirkonijevog dioksida.....	2
2.1.1	Monoklinski $ZrO_2$ .....	4
2.1.2	Tetragonski $ZrO_2$ .....	5
2.1.3	Kubični $ZrO_2$ .....	6
2.2	Kristalna struktura itrijevog (III) oksida.....	7
2.3	Stabilizacija strukture $ZrO_2$ .....	8
2.4	Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid.....	9
2.4.1	Transformacijsko povećanje žilavosti.....	10
2.5	Metode sinteze $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .....	11
2.6	Metode karakterizacije.....	13
2.6.1	Rendgenska difrakcijska analiza.....	13
2.6.2	Ramanova spektroskopija.....	14
2.6.3	Pretražni elektronski mikroskop.....	15
2.6.4	Razlikovna pretražna kalorimetrija.....	15
3	EKPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1	Materijali i priprava uzoraka.....	17
3.1.1	Sinteza $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ amorfnih prekursora.....	17
3.1.2	Hidrotermalni tretman.....	19
3.1.3	Kristalizacija žarenjem na zraku.....	19
3.2	Karakterizacija $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ uzoraka.....	20
3.2.1	Rendgenska difrakcijska analiza.....	20
3.2.2	Ramanova spektroskopija.....	21
3.2.3	Pretražni elektronski mikroskop.....	23



3.2.4	Razlikova pretražna kalorimetrija .....	23
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1	Rezultati rendgenske difrakcije .....	24
4.1.1	Fazna analiza .....	24
4.1.2	Parametri jedinične ćelije .....	44
4.2	Rezultati Ramanove spektroskopije.....	48
4.3	Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa .....	54
4.3.1	Raspodjela veličine čestica .....	65
4.4	Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije.....	69
5	ZAKLJUČAK.....	70
6	LITERATURA .....	71
7	Prilozi .....	74
7.1	<i>Popis tablica</i> .....	74
7.2	<i>Popis slika</i> .....	75
8	Životopis.....	79

---

# 1 UVOD

Nanostrukture cirkonijevog dioksida ( $ZrO_2$ ), ističu se svojim izvanrednim svojstvima: stabilnost pri visokim temperaturama, otpornost na oksidaciju i redukciju, poroznost, mehanička čvrstoća, tvrdoća, žilavost (otpornost na udar i habanje), niska toplinska vodljivost, otpornost na koroziju, toplinska stabilnost, pH stabilnost, netoksičnost i dobra biokompatibilnost.

Zbog navedenih svojstava  $ZrO_2$  materijala javio se interes za njihovu uporabu u raznim primjenama poput: senzora kisika, nanoelektronskim uređajima, elektrolitima u gorivim ćelijama, pretvaračima solarne energije, piezoelektričnim uređajima, keramičkim kondenzatorima, optičkim pojačalima, te dentalnim keramikama.

Kao materijal za izradu dentalnih keramika danas se najčešće koristi tetragonski polimorf  $ZrO_2$  stabiliziran dodatkom itrijevog oksid ( $Y_2O_3$ ). Itrijev oksid se vrlo često dodaje, kako bi se stabilizirali visokotemperaturni polimorfi cirkonijevog dioksida (tetragonski i kubični polimorf), pri sobnoj temperaturi, te kako bi se poboljšala fizikalna svojstva dobivenog materijala.

---

## 2 OPĆI DIO

### 2.1 Kristalna struktura cirkonijevog dioksida

Prostorni raspored atoma u cirkonijevom dioksidu karakteriziran je s više različitih kristalnih struktura (polimorfizam). Ovisno o temperaturi cirkonijev dioksid se javlja u obliku triju različitih kristalnih struktura: monoklinski  $ZrO_2$ , tetragonski  $ZrO_2$  i kubični  $ZrO_2$  (tablice 1 i 2) [1-6].

**Tablica 1. Kristalne faze cirkonijevog dioksida**

KRISTALNA FAZA	$\rho / \text{gcm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	KOORDINACIJA		
			Zr	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
monoklinska	5,6	<1170	7	3	4
tetragonska	6,1	1170-2370	8	4	4
kubična	6,27	2370-2715	8	4	4

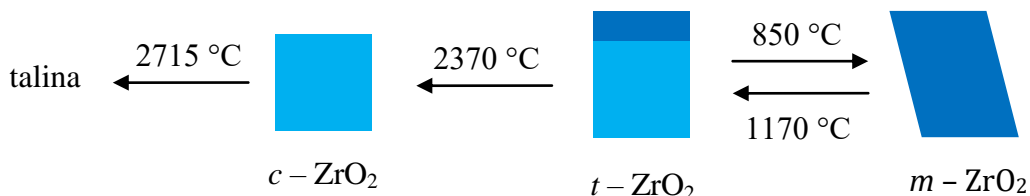
**Tablica 2. Kristalografske značajke polimorfnih struktura  $ZrO_2$**

	monoklinski $ZrO_2$	tetragonski $ZrO_2$	kubični $ZrO_2$
$a / \text{nm}$	0,5145	0,35781	0,51291
$b / \text{nm}$	0,52075	0,35781	0,51291
$c / \text{nm}$	0,53107	0,51623	0,51291
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	99,23	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{nm}^3$	0,14045	0,06609	0,1349
prostorna skupina	$P12_1/c1$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$

Monoklinski polimorf cirkonijevog dioksida termodinamički je stabilan pri sobnoj temperaturi. Ta je kristalna faza stabilna do 1170 °C, a iznad te temperature prelazi u tetragonski polimorf koji je stabilan do temperature 2370 °C. Iznad temperature od 2370 °C, pa sve do temperature taljenja, na 2715 °C, termodinamički je stabilan kubični

---

polimorf  $ZrO_2$  [7]. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijskog dioksida prikazan je na slici 1.



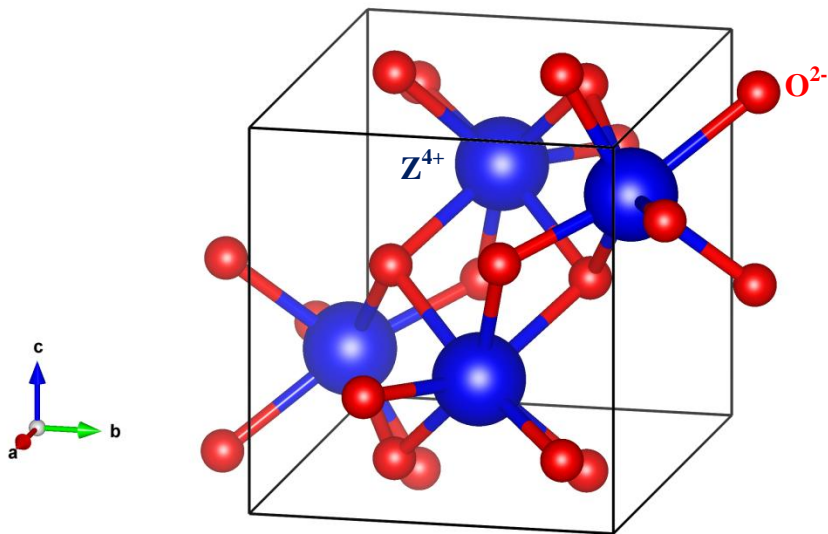
**Slika 1. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijskog dioksida**

Zbog pojave polimorfizma, čisti cirkonijski dioksid se ne može koristiti pri visokim temperaturama, jer hlađenjem  $ZrO_2$  dolazi do prijelaza iz tetragonske u monoklinsku fazu praćenog povećanjem volumena od 3 do 4 %. Ta reverzibilna promjena počinje pri hlađenju s  $\sim 850$  °C (slika 1) i uzrokuje naprezanje te nastanak pukotina i defekata u keramičkom materijalu. [7].

Pri visokim tlakovima moguća je i pojava četvrtog polimorfa  $ZrO_2$  rompske strukture [3]. Pored navedenih kristalnih faza, priprema  $ZrO_2$  prahova taložnim metodama može dovesti do nastanka amorfno  $ZrO_2$  koji najčešće kristalizira na temperaturi iznad 400 °C [8].

---

### 2.1.1 Monoklinski $ZrO_2$

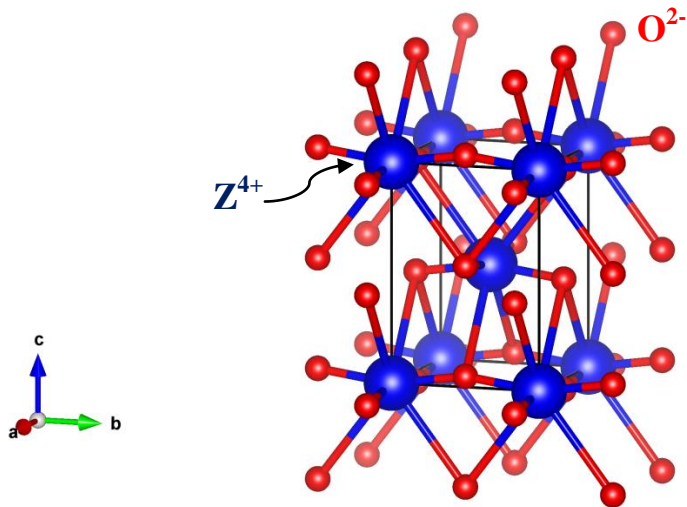


**Slika 2. Jedinična ćelija monoklinskog  $ZrO_2$**

U monoklinskom polimorfu cirkonijevog dioksida (slika 2) [4,9]  $Zr^{4+}$  ioni imaju koordinacijski broj sedam za kisikove ione koji zauzimaju tetraedarske međuprostore. Prosječni razmak između cirkonijevog iona i tri od sedam kisikovih iona iznosi 0,207 nm, dok je prosječni razmak između cirkonijevog iona i preostalih četiri kisikovih iona 0,221 nm. Zbog navedene razlike u Zr – O udaljenostima jedan od kuteva ( $134,3^\circ$ ) značajno se razlikuje od tetraedarskog kuta ( $109,5^\circ$ ) [10].

---

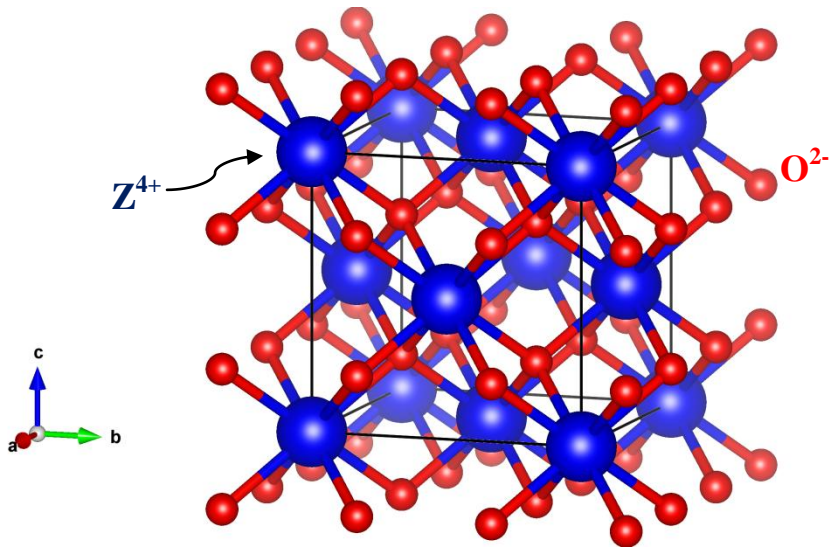
### 2.1.2 Tetragonski $ZrO_2$



**Slika 3. Jedinična ćelija tetragonskog  $ZrO_2$**

Tetragonski polimorf cirkonijevog dioksida (slika 3) [5,9] ima oblik pravilne prizme s pravokutnim stranama. Ioni  $Zr^{4+}$  imaju koordinacijski broj osam, a oblik je također iskrivljen, jer su četiri kisikova iona na udaljenosti od 0,2065 nm u obliku tetraedra, dok su preostala četiri kisikova iona na razmaku od 0,2455 nm u tetraedru koji je produžen i zarotiran za  $90^\circ$  [10].

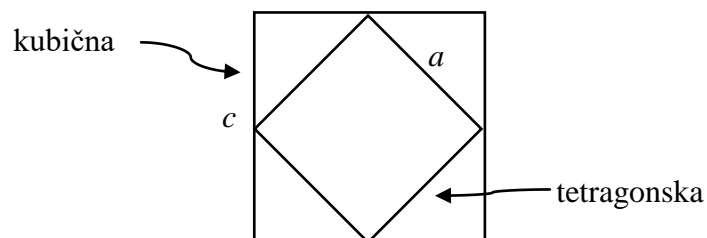
### 2.1.3 Kubični ZrO<sub>2</sub>



Slika 4. Kubična faza ZrO<sub>2</sub>

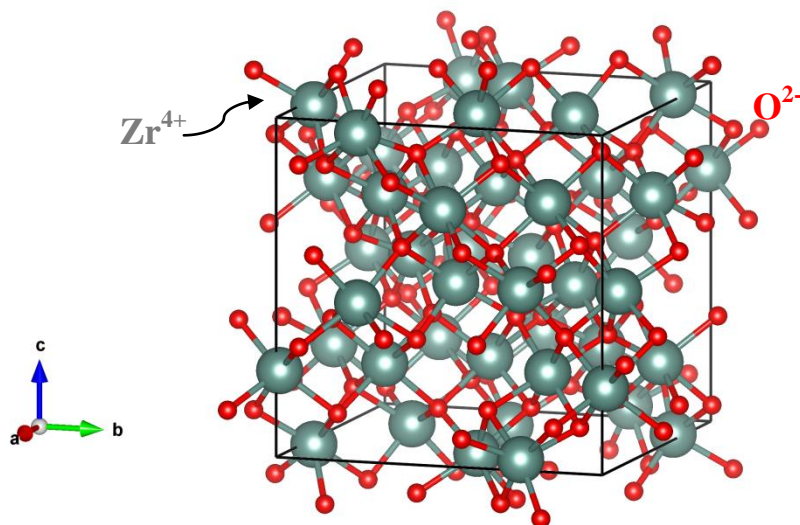
Struktura kubičnog cirkonijevog dioksida (slika 4) [6,9] može se prikazati pomoću jednostavne kubične rešetke kao kod minerala fluorita, pri čemu osam kisikovih iona zauzimaju tetraedarske međuprostore kubične rešetke kationa [10].

Kubična struktura cirkonijevog dioksida može se promatrati kao poseban slučaj tetragonske strukture, kada je omjer parametara ćelije  $c/a = 1$  (dok je kod tetragonske strukture taj omjer  $c/a = \sqrt{2}$ ) a kisikovi anioni duž jedne od kubičnih osi do njihove središnje pozicije u jediničnoj ćeliji [8,11]. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture prikazana je na slici 5.



Slika 5. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture

## 2.2 Kristalna struktura itrijevog (III) oksida



Slika 6. Jedinična ćelija  $Y_2O_3$

Itrijev (III) oksid (slika 6) [9,12] je pri sobnoj temperaturi kubične kristalne strukture. Njegove kristalografske značajke prikazane su u tablici 3 [12]. Kubična kristalna struktura pri temperaturi  $\sim 2377$  °C prelazi u heksagonski oblik [13].

Tablica 3. Kristalografske značajke strukture  $Y_2O_3$

	$Y_2O_3$
$a/ \text{nm}$	0,10604
$b/ \text{nm}$	0,10604
$c/ \text{nm}$	0,10604
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/ \text{nm}^3$	1,19236
prostorna skupina	$Ia\bar{3}$

Jedinična ćelija  $Y_2O_3$  sadrži ukupno 80 atoma, 48 kisikovih i 32 itrijeva. Iako se njegova struktura možda čini kompleksna, jedinična ćelije može se pojednostavljeno promatrati kao 8 jediničnih ćelija kubičnog  $ZrO_2$ , ali budući da trovalentni itrijev atom ( $Y^{3+}$ ) zamjenjuje cirkonijev ( $Zr^{4+}$ ) samo su tri četvrtine kisikovih pozicija okupirane. [14]



---

Sličnost kristalnih struktura kubičnog  $ZrO_2$  i strukture  $Y_2O_3$  odražava se i u maksimumima dobivenim rendgenskom difrakcijom, jer oba metala imaju iste položaje u prostoru, neki položaji su na difraktogramu isti.

### 2.3 Stabilizacija strukture $ZrO_2$

Transformaciju čistog  $ZrO_2$  iz  $m$ -faze u  $t$ -fazu prati povećanje volumena od 3 do 4 %, što nadmašuje maksimalnu elastičnost materijala te uzrokuje pucanje i strukturne defekte. Zbog ove pojave čisti  $ZrO_2$  nije pogodan za uporabu [15].

Pojam stabilizacija označava snižavanje temperature transformacije iz visokotemperaturne tetragonske ili kubične faze  $ZrO_2$  u monoklinsku fazu, što omogućava zadržavanje visokotemperaturnih struktura  $ZrO_2$ , pri sobnoj temperaturi, a time se zadržava kontrola nad naprežanjem uzrokovanim  $t \rightarrow m$  faznim prijelazom [16]. Stabilizacija se postiže miješajući  $ZrO_2$  s metalnim oksidima (najčešće metalnim oksidima većeg ionskog radijusa i/ili manjeg oksidacijskog broja od  $Zr^{4+}$  iona), kao što su  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  ili  $CeO_2$ . Dodatkom različitih količina stabilizatora može se postići djelomična ili potpuna stabilizacija visokotemperaturnih polimorfa  $ZrO_2$ , pri čemu manji udjeli dovode do stabilizacije tetragonskog, a veći udjeli do stabilizacije kubičnog polimorfa  $ZrO_2$ . Stabilizacijom visoko-temperaturnih polimorfa  $ZrO_2$  mogu se dobiti keramički materijali s izvrsnim svojstvima, kao što su: visoka otpornost na savijanje i lom, visoka tvrdoća, odlična kemijska otpornost i dobra ionska vodljivost.

Stabilizacija  $ZrO_2$  može rezultirati sljedećim oblicima [17]:

- a.) djelomice stabilizirani cirkonijev dioksid (eng. partially stabilized zirconia, skr. PSZ)
- b.) tetragonski polikristali cirkonijevog dioksida (eng. tetragonal zirconia polycrystals, skr. TZP)
- c.) potpuno stabilizirani cirkonijev dioksid (eng. fully stabilized zirconia, skr. FSZ)

---

## 2.4 Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid

Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid (YSZ) koristi se kao čvrsti elektrolit u gorivim člancima, kao premaz za toplinske barijere u motoru plinske turbine, za izradu kisikovih senzora te za izradu dentalnih i medicinskih biokeramika.

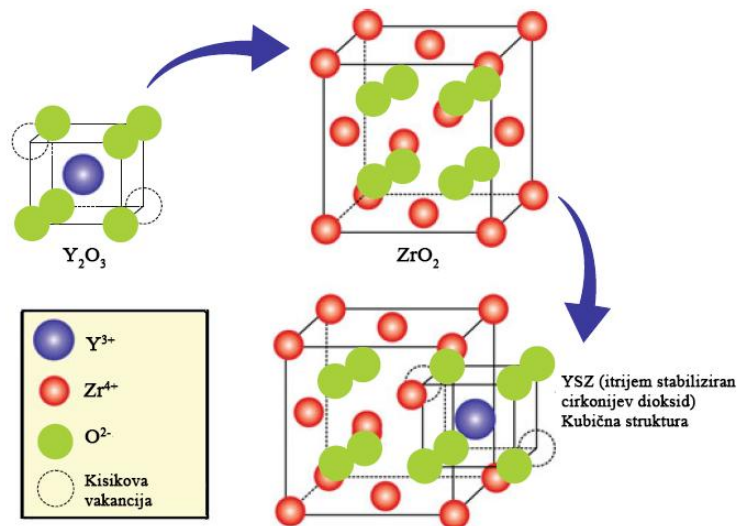
Ioni  $Y^{3+}$  su topljiv u cirkonijevom dioksidu, u velikom području koncentracija i mogu se koristiti za stabilizaciju tetragonske i kubične faze [15].

Keramike temeljene na  $ZrO_2$  razlikuju se u mehaničkim svojstvima koja su navedena u tablici 4 [15]. U  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  sustavu, idealna mikrostruktura za visoku čvrstoću i tvrdoću je tetragonska faza s monodisperznim zrcima (0,2-1  $\mu m$ ) koja sadrži otprilike 3 mol%  $Y_2O_3$ . [15].

**Tablica 4. Mehanička svojstva raznih tipova cirkonijske keramike**

tip $ZrO_2$ keramike	PSZ	FSZ	TZP
gustoća, g/cm <sup>3</sup>	5,5	5,65	6,04
Vickerova tvrdoća, Hv	1100	1300	1300
savojna čvrstoća, MPa	400-620	700	1200
Youngov modul, GPa	200	222	206
žilavost, MPa m <sup>1/2</sup>	6	4	6-7

Potpuno stabilizirani cirkonijev dioksid (FSZ) ima kubičnu strukturu kao rezultat uvođenja od 6 do 10 mol%  $Y_2O_3$ . Ovaj oblik pokazuje visoku ionsku vodljivost pri povišenim temperaturama, ali je njegova upotreba ograničena zbog slabe otpornosti na toplinske udare i niske mehaničke čvrstoće. Materijali koji sadrže od 4 do 5 mol%  $Y_2O_3$  (PSZ) sastoje se od mješavine kubičnog i tetragonskog polimorfa  $ZrO_2$ , te pokazuju dobru mehaničku čvrstoću i otpornost, ali nižu ionsku vodljivost od potpuno stabiliziranog  $ZrO_2$  sustava. Tetragonski polikristali cirkonijevog dioksida (TZP) s od 1 do 3 mol%  $Y_2O_3$  imaju najsitnija zrnca, te pokazuje najveću žilavost na sobnoj temperaturi [18].



**Slika 7. Struktura itrijem stabiliziranog cirkonijeva dioksida**

Stabilizirajući  $Y^{3+}$  ioni zamjenjuju  $Zr^{4+}$  ione u kristalnoj rešetci te zbog manje valencije uzrokuju velik broj kisikovih vakancija u kristalnoj rešetci (slika 7). Da bi se održala bilanca naboja, jedna kisikova vakancija stvara se za svaki par itrijevih atoma, što rezultira porastom ionske vodljivosti. Kisikove vakancije, ovisno o njihovoj količini, stabiliziraju tetragonsku ili kubičnu kristalnu strukturu i sprječavaju prijelaz u monoklinsku strukturu [19,20].

#### 2.4.1 Transformacijsko povećanje žilavosti

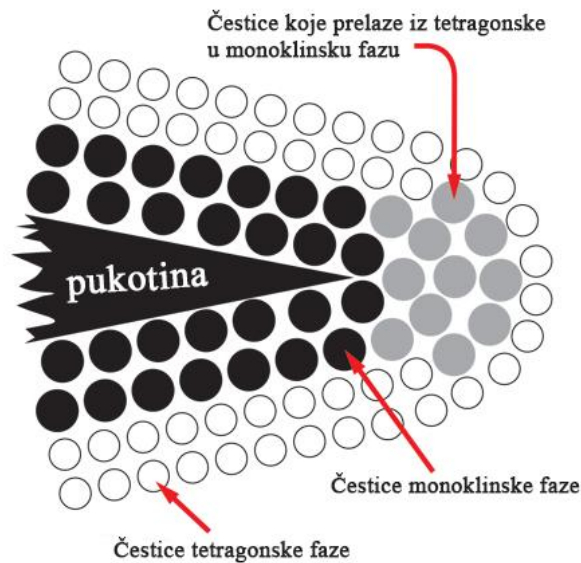
PSZ keramike, dobivene djelomičnom stabilizacijom, omogućavaju pripremu kompozitnog keramičkog materijala znatno povećane žilavosti kroz proces tzv. transformacijskog povećanja žilavosti (transformation toughening).

Takav kompozitni materijal nastaje kad se u matricu keramike koja može biti stabilizirani kubični  $ZrO_2$  ili korund ( $\alpha-Al_2O_3$ ) ugrade sitna metastabilna zrnca tetragonskog  $ZrO_2$  koji se pod utjecajem stresa tijekom pucanja materijala transformira u monoklinski  $ZrO_2$  (slika 8) [21].

Volumna ekspanzija koja se javlja prilikom te transformacije sprječava daljnje pucanje materijala čime se znatno povećava žilavost pa se tako dobiveni kompozitni materijali

---

nazivaju i „keramički čelik“. Mogućnost zaustavljanja pukotine jedinstvena je karakteristika cirkonijskog dioksida [8].



**Slika 8. Mehanizam transformacijskog povećanja žilavosti**

Dodavanje veće količine stabilizatora rezultira stabilizacijom kubične faze koja nema svojstvo transformacijskog povećanja žilavosti.

## 2.5 Metode sinteze $ZrO_2-Y_2O_3$

Odabirom sintetskog puta može se znatno utjecati na mikrostrukturu, mehanička, kemijska i električna svojstva keramičkog materijala, temeljenog na cirkonijskom dioksidu.

Različite metode koriste se za sintezu YSZ, kao što su: sol-gel metoda, sutaloženje (koprecipitacija), hidrotermalna sinteza, solvotermalna sinteza, sušenje raspršivanjem, sušenje zaleđivanjem i druge [22,23].

Izbor načina sinteze i toplinske obrade utječe na svojstva YSZ praškova. Kemijska sinteza iz otopine najčešći je pristup za pripremu čvrstih otopina  $ZrO_2$ , jer omogućava bolje miješanje iona i postizanje većih granica topljivosti [24].

---

Sutaloženje ili koprecipitacija je tehnika simultanog prevođenja više otopljenih tvari iz homogene otopine u krutu fazu (talog), do koje dolazi kao posljedica kemijskih ili fizikalnih promjena. Tijekom tog procesa mogu nastati kristaliti nanometarskih ili mikrometarskih dimenzija ili pak amorfni gelovi.

Sinteza  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  prahova sutaloženjem uključuje otapanje cirkonijevih i itrijevih soli, te taloženje njihovih hidroksida kontroliranim povišenjem pH vrijednosti otopine. Itrijski i cirkonijski hidroksidi se zatim odvajaju od otopine, ispiru i žare na visokim temperaturama, kako bi došlo do kristalizacije [25].

Pri pripravi  $ZrO_2$  prahova precipitacijskim metodama nastaje amorfni gel koji sušenjem i žarenjem kristalizira na temperaturi iznad 400 °C. Kao produkt kristalizacije često pored termodinamički stabilnog monoklinskog  $ZrO_2$  polimorfa nastaje i metastabilni tetragonski polimorf  $ZrO_2$  [8].

Odgovarajući disperzant može se dodati, kako bi se spriječila koagulacija tijekom koprecipitacije [26]. Kontrola pH je ključna za odvajanje čestica, tijekom koprecipitacije moguće je stvaranje aglomerata i agregata, stoga se može kombinirati koprecipitacija i hidrotermalna priprema [27].

Hidrotermalna sinteza provodi se u autoklavu, hermetički zatvorenoj posudi koja može podnijeti visoke tlakove i temperature. Sintezu se temelji na sposobnosti vode da, pri povišenom tlaku i temperaturi, uzrokuje raspad prisutnih anorganskih tvari u otopini, nakon čega dolazi do kristalizacije [28].

Hidrotermalna metoda je atraktivnija, jer omogućuje izravnu sintezu submikrometarskih i nanometarskih kristalnih prahova, uz smanjenje kontaminacije i niske temperature sinteze [25]. Hidrotermalna sinteza  $ZrO_2$  prahova uključuje sutaloženje cirkonijskih i itrijskih hidroksida iz vodene otopine, zatim slijedi hidrotermalni tretman da se dobije bezvodni kristalni prah. Sintetizirani prahovi se zatim odvajaju, ispiru i suše. Svojstva prahova, kao što su kristalnost, raspodjela veličine čestica i agregacija čestica ovise o uvjetima sinteze, pH otopine, koncentraciji iona, temperaturi i vremenu reakcije.

---

## 2.6 Metode karakterizacije

### 2.6.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je tehnika koja daje informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi materijala. Difrakcija rendgenskog zračenja je posljedica interakcije rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma: rendgenska zraka predaje svoju energiju atomu, a atom potom zrači rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima.

Tehnika se koristi za ispitivanje kristalnih tvari raspršenjem rendgenskog zračenja na atomima kristalne rešetke, raspršene zrake pritom interferiraju te dolazi do pojačanja njihovog intenziteta.

Braggov kut ( $\theta$ ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina materijala, pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije raspršenih zraka, što se manifestira kao maksimalni intenzitet raspršenja. Prema Braggovoj teoriji, pojačanje rendgenske zrake nastupa kada je:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdje su:

$n$  – cijeli broj,

$\lambda$  – valna duljina rendgenskog zračenja,

$d$  – razmak između ravnina atoma,

$\theta$  – Braggov kut.

Jednadžba predstavlja Braggovu jednadžbu, a kut, pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggov kut.

Uzorci se analiziraju na difraktometru, uzorak se rotira čime se mijenja upadni kut zračenja, odnosno difrakcijski (Braggov) kut,  $\theta$ . Nastaje difraktogram, prikaz ovisnosti intenziteta difrakcijskog zračenja o kutu. Svaki materijal ima svojstven difraktogram.

---

Položaji maksimuma intenziteta ovise o geometriji kristalne ćelije, odnosno u položajima atoma unutar ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.

### **2.6.1.1 Rietveldovo utočnjavanje**

Rietveldovom metodom model kristalne strukture se utočnjava prilagodbom difraktograma izračunatog na osnovi modela, sa stvarnim difraktogramom, uz korištenje metode najmanjih kvadrata, pri čemu se mogu odrediti strukturna svojstva polikristala. U principu, to je usklađivanje eksperimentalno dobivenog difraktograma s teorijskim.

Kao konačni rezultat utočnjavanja dobiju se integrirani intenziteti svih difrakcijskih linija i utočnjeni parametri jedinične ćelije. Rietveldova metoda se koristi za višefazne smjese te je moguće kvalitativno odrediti prisutne faze materijala. Parametri koji se utočnjavaju mogu se podijeliti u tri kategorije: strukturni parametri, koji utječu na intenzitet; profilni parametri, koji ovise o instrumentu i uzorku; te parametri bazne linije.

### **2.6.2 Ramanova spektroskopija**

Ramanova spektroskopija je tehnika ispitivanja vibracijskih, rotacijskih i drugih niskoenergetskih sistemskih pobuđenja [29]. Primjenjuje Ramanov efekt, neelastično raspršenje monokromatske svjetlosti, obično iz lasera za prikupljanje spektroskopskih podataka.

Pri prolazu fotona kroz materijal, vibracije ili rotacije atoma oduzimaju ili predaju energiju laserskoj svjetlosti, kao posljedica se javlja promjena frekvencije raspršene svjetlosti što se u konačnici određuje Ramanovim spektrometrom.

Spektar se dobiva skeniranjem u području valnih duljina izvora zračenja. Ramanov spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta i skupine linija pri manjim valnim duljinama koje odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Ramanov spektar pokazuje vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule, zato u Ramanovom i infracrvenom spektru iste vrpce imaju različite intenzitete. Osim ispitivanja

---

molekularnih vibracija i rotacija, moguće je i ispitivanje usmjerenosti veza u kristalima [30].

### **2.6.3 Pretražni elektronski mikroskop**

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka, pri čemu može postići vrlo velika povećanja, uz vrlo dobro rezoluciju. Slika se stvara pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, snop elektrona postupno prelazi po površini uzorka, te dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka.

Dio elektrona, koji se reflektira od uzorka, naziva se povratno raspršenim (backscattered) elektronima, pomoću kojih se može dobiti slika. No, glavni izvor slike u pretražnom elektronskom mikroskopu su sekundarni elektroni niske energije koje uzorak emitira nakon interakcije s upadnim elektronskim snopom. Samo oni, nastali uz površinu, mogu napustiti uzorak, čime se postiže izvrstan prikaz topografije površine uzorka.

### **2.6.4 Razlikovna pretražna kalorimetrija**

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je termička metoda analize koja prati protok topline između uzorka i okoliša tijekom zagrijavanja ili hlađenja, fizikalne i kemijske promjene uzorka, s promjenom temperature ili vremena.

DSC metoda se zasniva na programiranom zagrijavanju ili hlađenju posudice s uzorkom i referentne posudice, pri čemu se mjeri razlika u toplini potrebna za izjednačavanje temperature posudice s uzorkom i referentne posudice.

Količina topline koju je potrebno dovesti ili odvesti uzorku, da bi se održala podjednaka temperatura ispitivanog i referentnog uzorka, registrira se kao pik na DSC krivulji i predstavlja vrijednost ekvivalentnu brzini apsorpcije ili emisije energije u uzorku.

DSC metodom mogu se odrediti temperature faznih prijelaza, toplina (energija) vezana uz fazni prijelaza i podaci o kemijskim reakcijama. Promjene u uzorku, egzotermne ili



---

endotermne mogu se registrirati u odnosu na inertni referent, stoga DSC krivulja pruža informacije o prijelazima, koji se događaju tijekom zagrijavanja ili hlađenja.

---

## 3 EKPERIMENTALNI DIO

### 3.1 Materijali i priprava uzoraka

#### 3.1.1 Sinteza $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ amorfnih prekursora

Amorfni prekursori sintetizirani su miješanjem vodenih otopina soli  $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  i  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  u različitim molarnim udjelima. Otopine su sutaložene koncentriranom otopinom amonijaka, uz miješanje do  $pH \approx 10,4$ . Kristalizacija amorfnih prekursora provedena je primjenom dvije različite sintetske metode: hidrotermalnim tretmanom vodene suspenzije amorfnih prekursora, pri temperaturi od  $150\text{ }^\circ\text{C}$  kroz 24 sata, te žarenjem kserogelova (xerogel), dobivenih nakon ispiranja i sušenja polazne suspenzije amorfnih prekursora na zraku, tijekom 2 sata, na temperaturama od  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . U tablici 5. su navedene oznake pripremljenih uzoraka i odgovarajući molarni udjeli  $ZrO_2$  i  $YO_{1.5}$ .

**Tablica 5. Pripremljeni uzorci i njihov sastav**

Uzorak	molarni udio, $x$ % $ZrO_2$	molarni udio, $x$ % $YO_{1,5}$
ZY0 ZY0a	100	0
ZY1 ZY1a	99	1
ZY3 ZY3a	97	3
ZY5 ZY5a	95	5
ZY10 ZY10a	90	10
ZY20 ZY20a	80	20
ZY30 ZY30a	70	30
ZY40 ZY40a	60	40
ZY50 ZY50a	50	50
ZY60 ZY60a	40	60
ZY70 ZY70a	30	70
ZY80 ZY80a	20	80
ZY90 ZY90a	10	90
ZY95 ZY95a	5	95
ZY97 ZY97a	3	97
ZY99 ZY99a	1	99
ZY100 ZY100a	0	100

---

### 3.1.2 Hidrotermalni tretman

Uzorci u tablici 5. označeni slovom a, pripremljeni su hidrotermalnim tretmanom. Polazne vodene suspenzije grijane su u autoklavima, pri 150 °C tijekom 24 h. Nakon 24 h talog je ispran tri puta s redestiliranom vodom, uz odvajanje otopine od taloga dekantiranjem, nakon centrifugiranja (10.000 o/min, 5 min). Uzorci su zatim sušeni na 80 °C tijekom 24 sata. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku s tučkom i pospremljeni.

Autoklav koji je korišten za grijanje uzoraka prikazan je na slici 9 i sastoji se od vanjskog čeličnog kućišta te teflonskog uloška.



**Slika 9. Autoklav korišten za hidrotermalni tretman**

### 3.1.3 Kristalizacija žarenjem na zraku

Nakon sutaloženja, talog je ispran tri puta s redestiliranom vodom, uz odvajanje od matičnice dekantiranjem nakon centrifugiranja (10.000 o/min, 5 min), uzorci su zatim sušeni pri 80 °C tijekom 24 sata. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku s tučkom. Dobiveni kserogelovi su žareni na temperaturama od 400, 600, 800 i 1000 °C tijekom 2 sata.

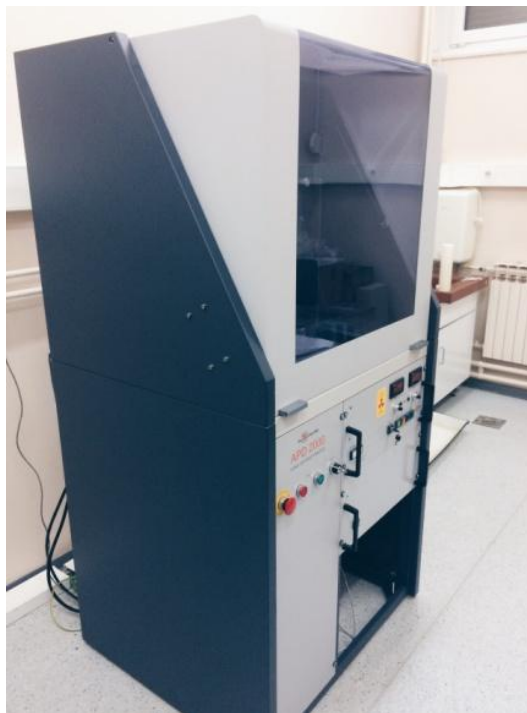
---

## 3.2 Karakterizacija $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ uzoraka

### 3.2.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Difraktogrami praškastih uzoraka, dobiveni su pri sobnoj temperaturi na rendgenskom difraktometru praha *APD 2000* s  $Cu K\alpha$  zračenjem, grafitnim monokromatorom i NaI-Tl detektorom, proizvođača ItalStructures (slika 10)

Kvantitativna analiza utočnjavanjem difraktograma, primjenom Rietveldove metode, provedena je pomoću programa *MAUD* (Materials Analysis Using Diffraction). Rezultati Rietveldovog utočnjavanja su korišteni za kvantitativno određivanje faza i analizu veličina kristalnih zrnaca i mikronaprezanja unutar kristalne rešetke. Za određivanje parametara jedinične ćelije čvrstih otopina kao unutarnji standard korišten je silicij (prostorna grupa  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0,54308$  nm).



**Slika 10. Rendgenski difraktometar praha *APD 2000* proizvođača ItalStructures**

---

### 3.2.2 Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri snimani su na sobnoj temperaturi pomoću Ramanovog spektrometra *Jobin-Yvon T64000* s INNOVA 400 argon laserom (slika 11) u području valnih duljina  $100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ .

Ramanovi spektri snimani su kako bi se utvrdile prisutne faze polimorfa  $\text{ZrO}_2$ , jer kod malih kristala, zbog znatnog proširenja difrakcijskih linija nije moguće sa sigurnošću razlučiti tetragonsku od kubične faze  $\text{ZrO}_2$ . U tablici 6 dan je pregled valnih brojeva koji odgovaraju vibracijama kristalnih rešetaka  $\text{ZrO}_2$  faza, prema podacima u tablici analizirani su dobiveni Ramanovi spektri [31].



Slika 11. Ramanov spektrometar *Jobin-Yvon T64000*

**Tablica 6. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetka polimorfa ZrO<sub>2</sub>**

Valni broj Raman aktivnih vibracija/ cm <sup>-1</sup>		
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>
105 m		
	148 s	
179 s		
191 s		
223 w		
	264 s	
307 w		
	317 m	
333 m		
348 m		
383 m		
	465 s	
476 s		
501 w		
536 w		
558 w		
	601 sh	
		607 m,b
615 w		
637 m		
	643 s	
750 w, b		

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

---

### 3.2.3 Pretražni elektronski mikroskop

Uzorci su snimljeni visokorezulucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom *Jeol JSM-7000F* (slika 12) u visokom vakuumu. Za snimanje su praškasti uzorci lijepljeni na posebnu dvostranu ljepljivu traku na aluminijskom nosaču. Pretražnim elektronskim mikroskopom promatrana je nano i mikrostruktura žarenih uzoraka i uzoraka tretiranih hidrotermalno. Pomoću programa *ImageJ* mjeren je promjer čestica iz mikrografija snimljenih pretražnim elektronskim mikroskopom.



Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop *Jeol Jeol JSM-7000F*

### 3.2.4 Razlikova pretražna kalorimetrija

DSC analiza amorfnih prahova  $ZrO_2-Y_2O_3$  sustava obavljena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom *Perkin-Elementer DSC*, model 7 (slika 13). Uzorci su zagrijavani do konačne temperature  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , uz korak zagrijavanja od  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Početna masa uzoraka je prilagođena na  $10 \pm 0.5\text{ mg}$ .



Slika 13. Diferencijalni pretražni kalorimetar *Perkin-Elementer DSC*, model 7



---

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Rezultati rendgenske difrakcije

#### 4.1.1 Fazna analiza

Tablica 7. daje pregled uzoraka i rezultata XRD analize  $ZrO_2$ - $YO_{1,5}$  uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfni prekursora, sutaloženih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom. Vrijednosti volumno uprosječene veličine kristalne domene ( $D_v$ ) i gornje granice mikronaprezanja ( $e$ ) dani su za dominantu fazu u uzorku.

Iz tablice 7. vidi se da među uzorcima s udjelom  $YO_{1,5}$  do 60% dolazi do nestajanja amorfne faze koja kristalizacijom pri žarenju između 400 – 600 °C, dok su kod uzoraka s 70 i 80 % itrija amorfne faze prisutne i nakon žarenja na 800 °C.

Među uzorcima s 5 do 60 mol % itrija prevladava  $Z_t$  faza nakon žarenja pri 400 °C i ne dolazi do izlučivanja itrija kao zasebne faze, izlučivanje itrija pokazuju uzorci ZY80 i ZY90 nakon žarenja pri 1000 °C.

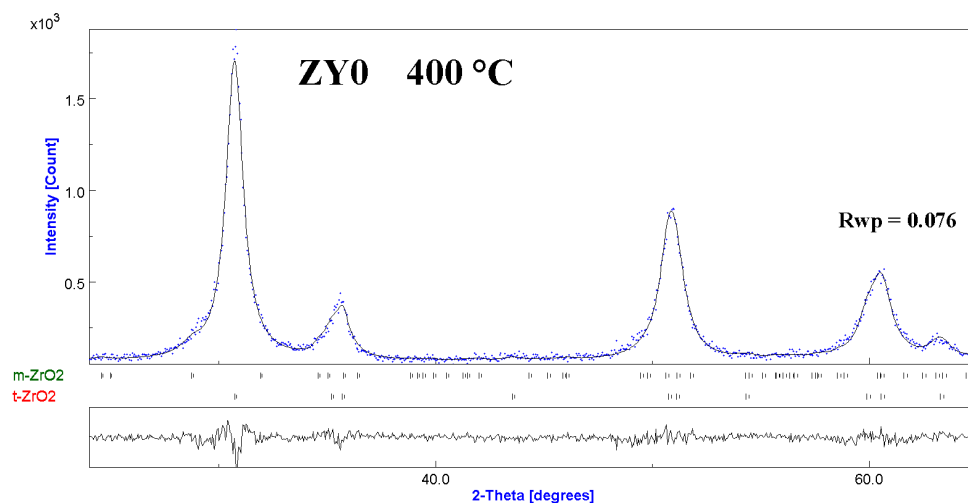
Uzorci ZY0 i ZY1 pokazuju da žarenjem dolazi do povećanja udjela monoklinske faze među prisutnom  $Z_t$  fazom, a kod uzorka ZY3 monoklinska faza se pojavljuje tek nakon žarenja na 1000 °C.

**Tablica 7. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfnih prekursora koprecipitiranih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom**

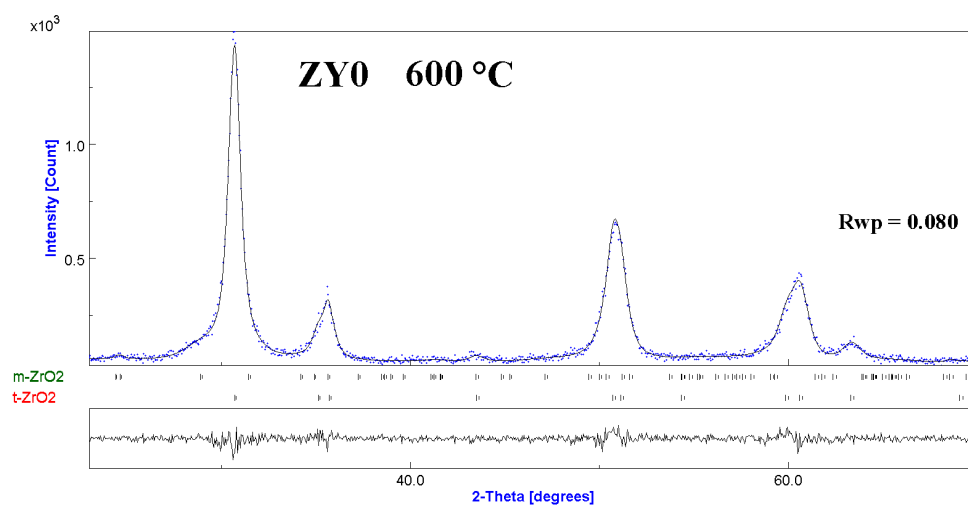
Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	t/ °C	Rietveldovo utočnjavanje		
			Sastav faza (volumni udio)	$D_v/\text{nm}$	$e \times 10^3$
ZY0		-	amorfno		
		400	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.92) + <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.08)	7.5	1
		600	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.86) + <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.14)	11	3
		800	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.81) + <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.19)	15	4
		1000	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.89) + <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (0.11)	29	3
ZY1	0.01	-	amorfno	-	-
		400	amorfno + Z <sub>t</sub>	-	-
		600	Z <sub>t</sub> (0.96) + Z <sub>m</sub> (0.04)	11	3
		800	Z <sub>t</sub> (0.58) + Z <sub>m</sub> (0.42)	18	2
		1000	Z <sub>m</sub> (0.88) + Z <sub>t</sub> (0.12)	27	4
ZY3	0.03	400	amorfno + Z <sub>t</sub>	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	12	2
		800	Z <sub>t</sub>	26	2
		1000	Z <sub>t</sub> (0.88) + Z <sub>m</sub> (0.12)	>50	1
ZY5	0.06	400	amorfno	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	11	3
		800	Z <sub>t</sub>	22	3
		1000	Z <sub>t</sub>	>50	2
ZY10	0.10	400	amorfno	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	8	2
		800	Z <sub>t</sub>	16	3
		1000	Z <sub>t</sub>	>50	2
ZY20	0.20	400	amorfno	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	6	5
		800	Z <sub>t</sub>	12	3
		1000	Z <sub>t</sub>	>50	1
ZY30	0.30	400	amorfno	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	4.8	5
		800	Z <sub>t</sub>	10	4
		1000	Z <sub>t</sub>	37	1
ZY40	0.40	400	amorfno	-	-
		600	Z <sub>t</sub>	-	-
		800	Z <sub>t</sub>	6.8	5
		1000	Z <sub>t</sub>	19	2
ZY50	0.50	400	amorfno		
		600	Z <sub>t</sub>	3.3	6.9
		800	Z <sub>t</sub>	5.9	5
		1000	Z <sub>t</sub>	18	2
ZY60	0.60	400	amorfno		
		600	Z <sub>t</sub>	3.0	6.9
		800	Z <sub>t</sub>	5.4	5
		1000	Z <sub>t</sub>	19	3
ZY70	0.70	800	amorfno	-	-
		1000	Z <sub>t</sub> + amorfno	-	-
ZY80	0.80	800	amorfno	-	-
		1000	Y + amorfno	-	-
ZY90	0.90	1000	Y	26	1
ZY100	1	1000	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Opis: Z<sub>m</sub> = faza strukturno usko povezana s monoklinskim ZrO<sub>2</sub>; Z<sub>t</sub> = strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim ZrO<sub>2</sub>; Y = faza strukturno usko povezana s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

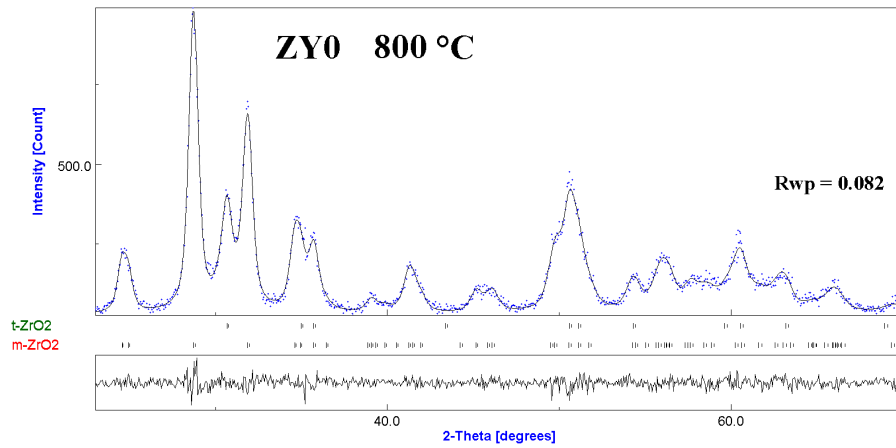
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih žarenjem dani su niže (slika 14 – 49). Na svakoj slici nalaze se po dva grafa. Gornji graf prikazuje eksperimentalne rezultate (♦) i računati difraktogram u programu *MAUD* (crna linija), a graf ispod tog prikazuje odstupanje tih podataka, što je izraženo vrijednošću *Rwp* faktora.



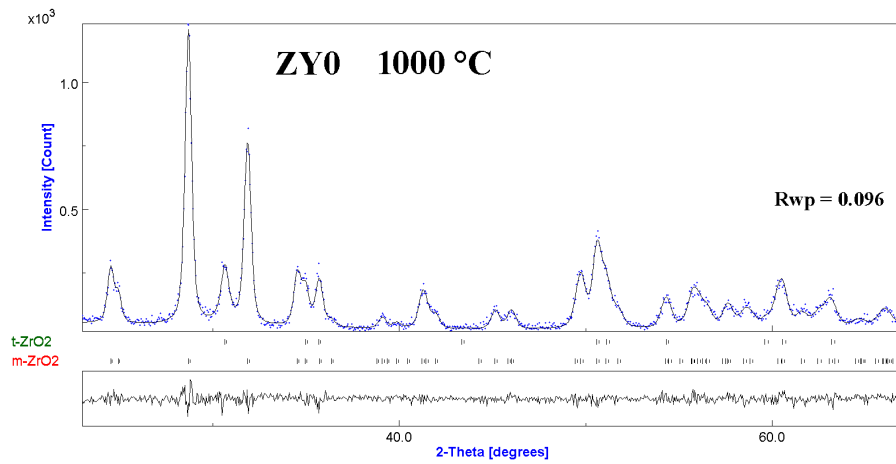
**Slika 14. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 400 °C**



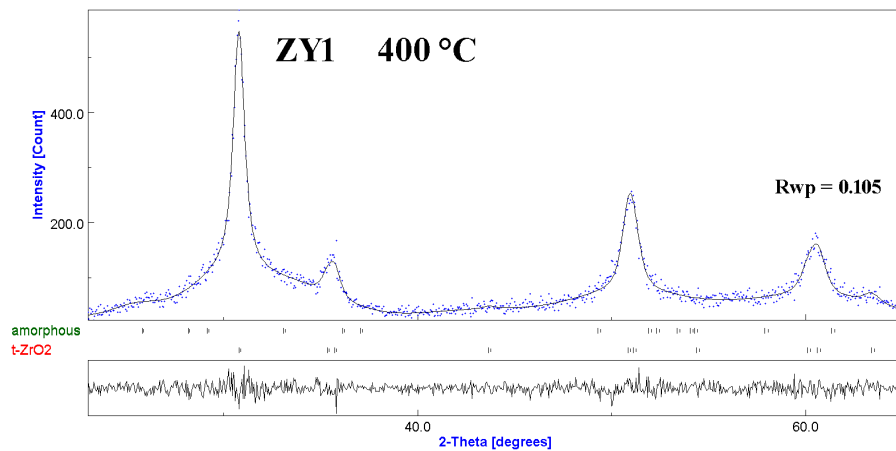
**Slika 15. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 600 °C**



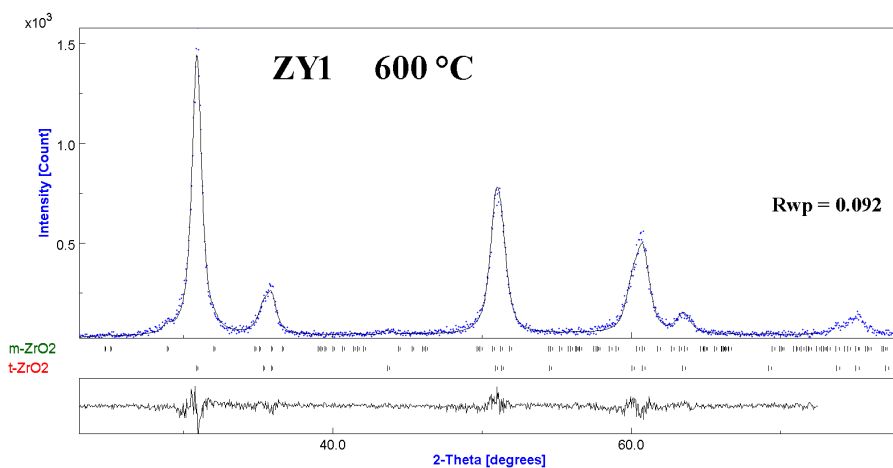
Slika 16. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C



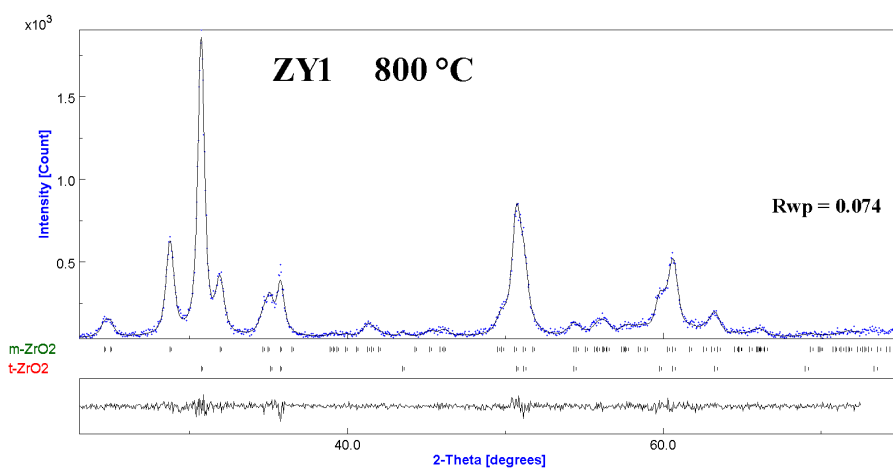
Slika 17. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 1000 °C



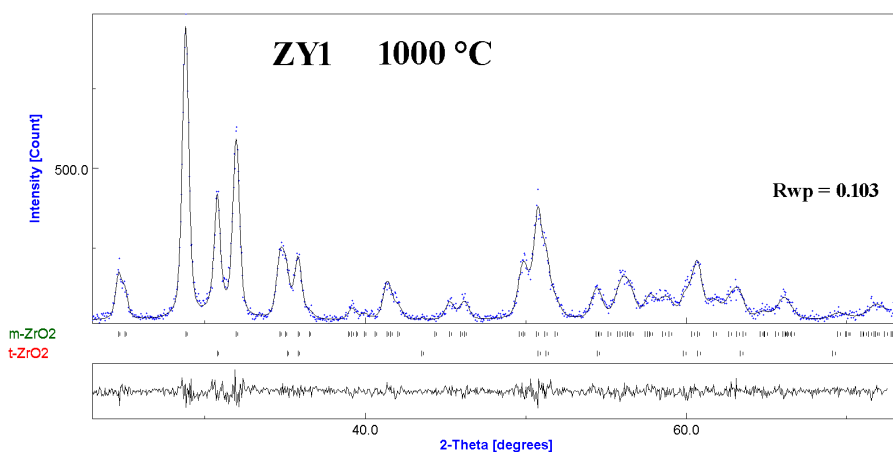
Slika 18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 400 °C



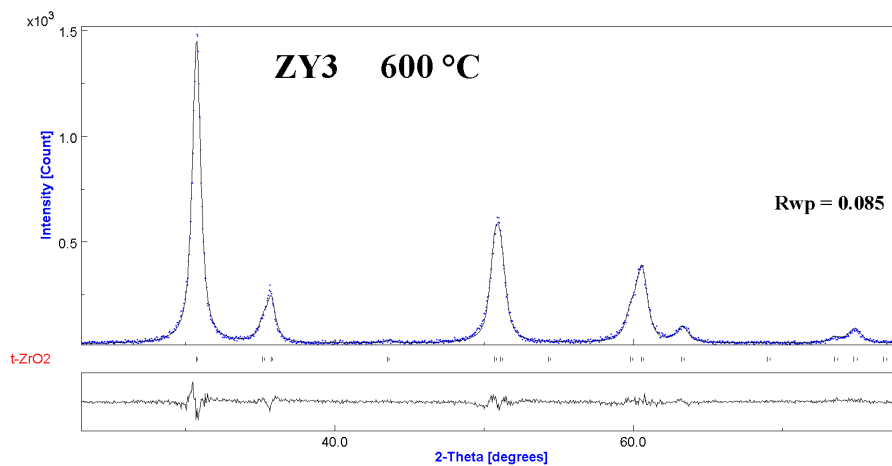
Slika 19. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 600 °C



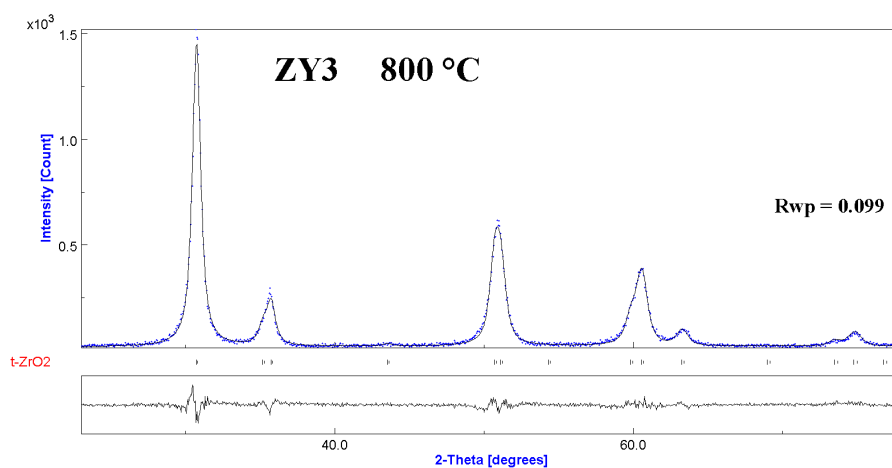
Slika 20. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 800 °C



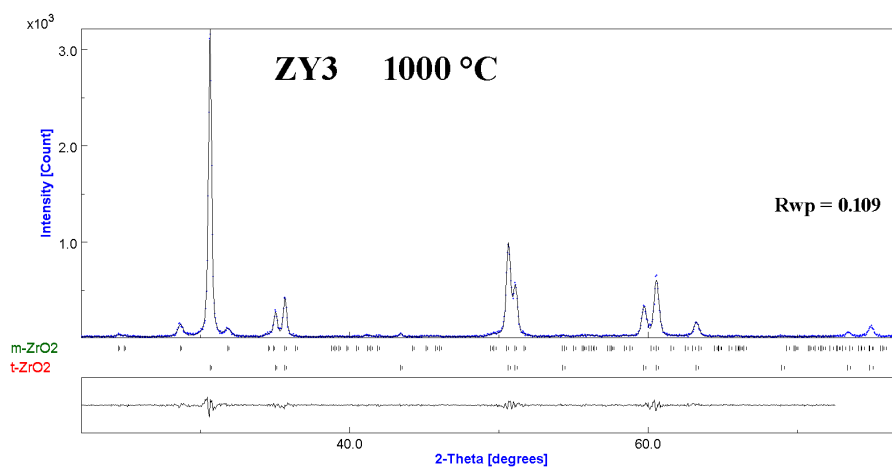
Slika 21. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 1000 °C



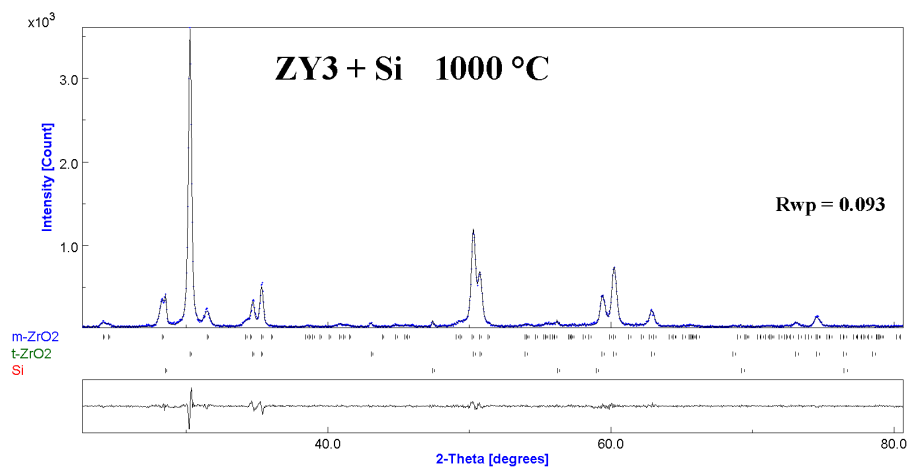
Slika 22. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 600 °C



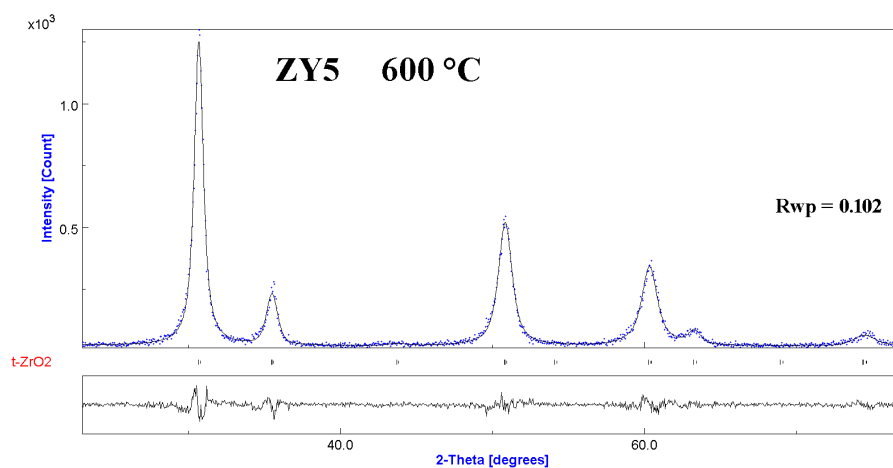
Slika 23. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 800 °C



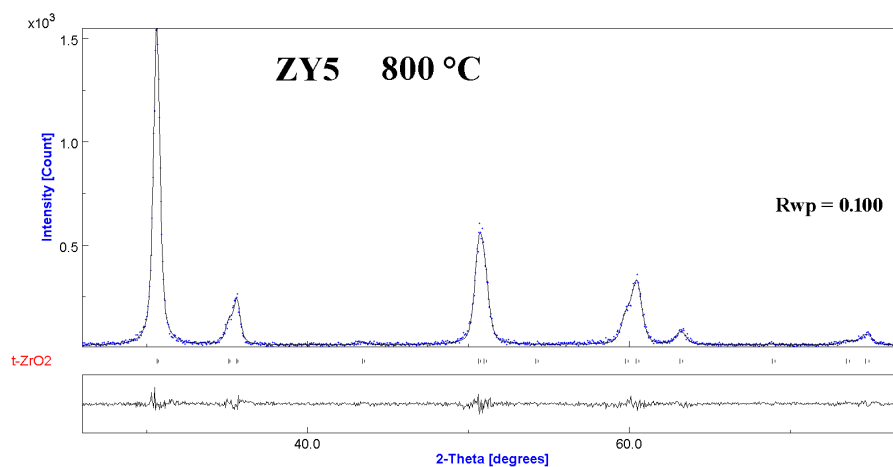
Slika 24. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C



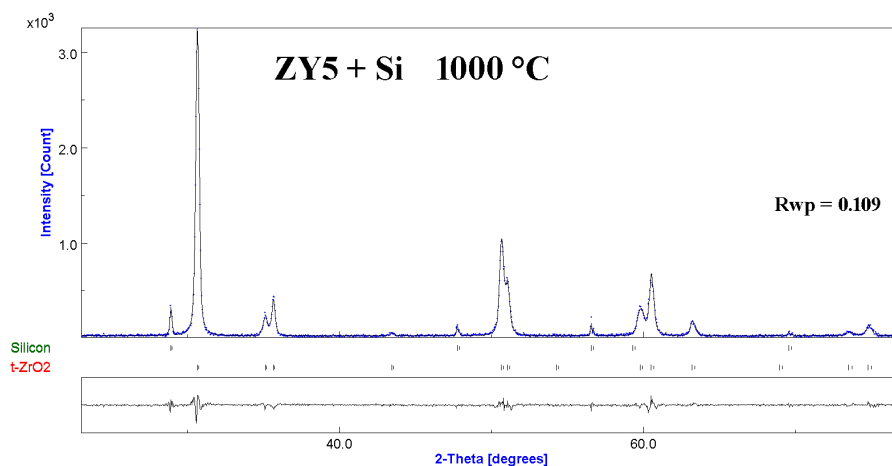
Slika 25. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



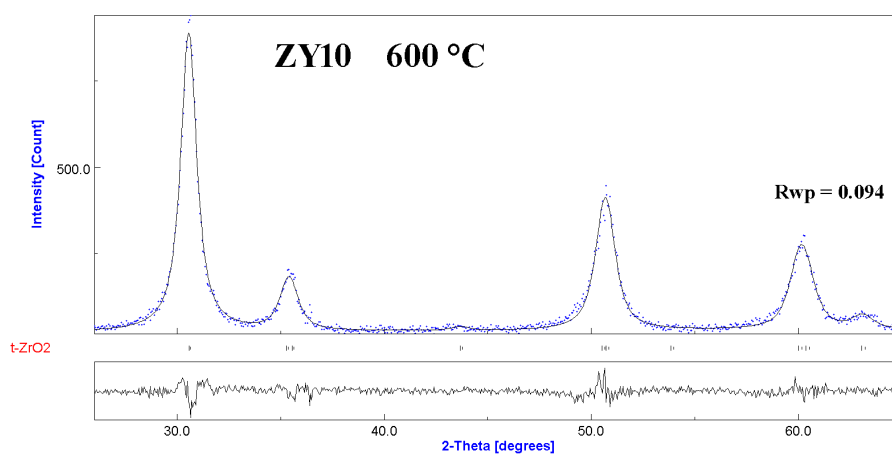
Slika 26. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 600 °C



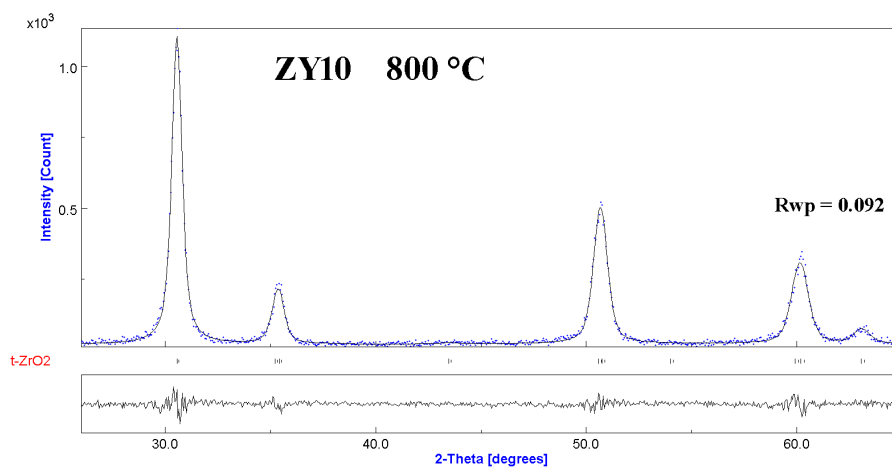
Slika 27. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 800 °C



**Slika 28. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 1000°C s dodanim Si standardom**

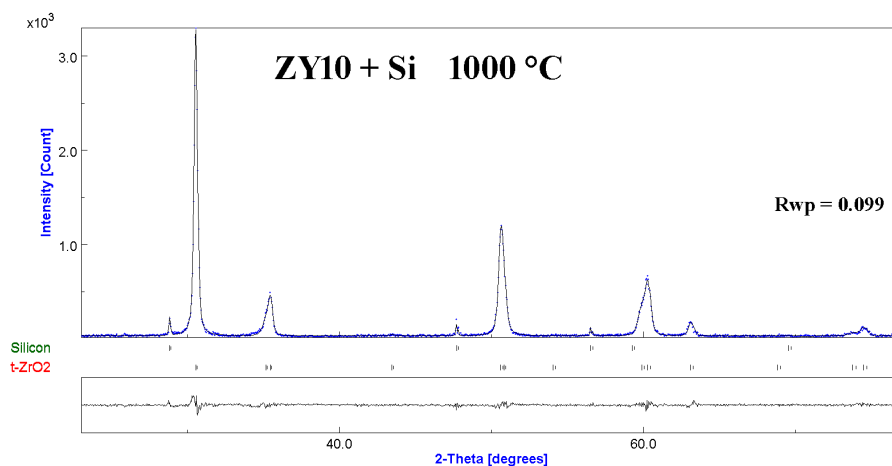


**Slika 29. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 600 °C**

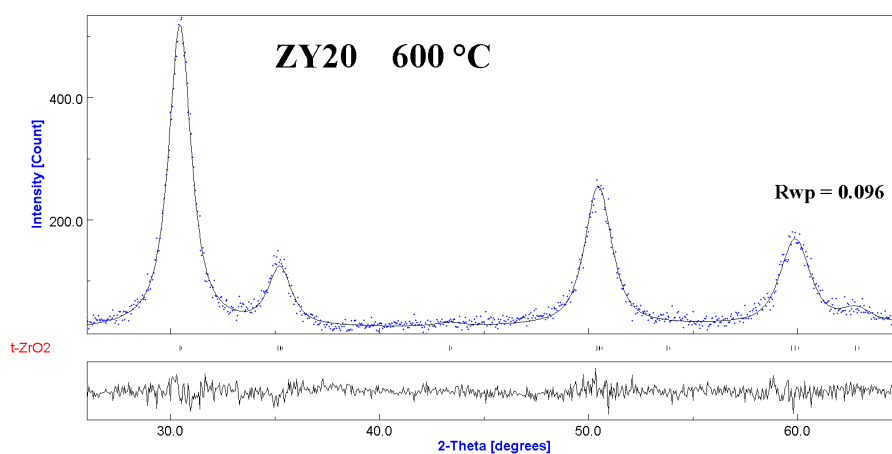


**Slika 30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 800 °C**

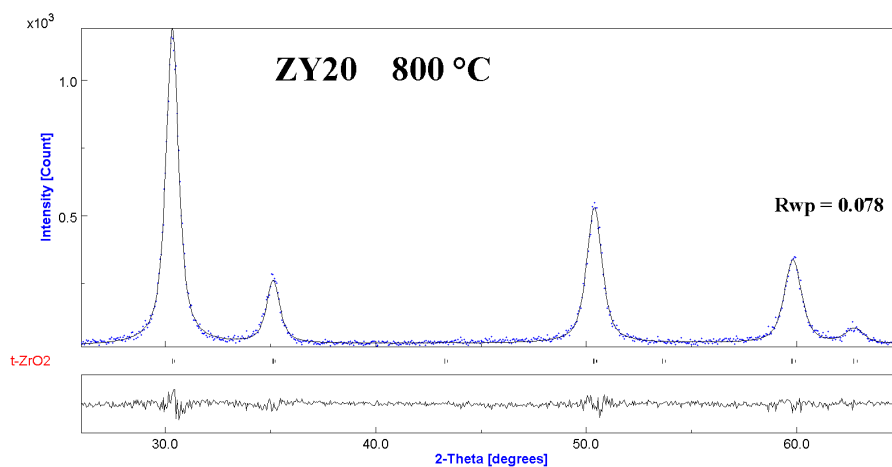




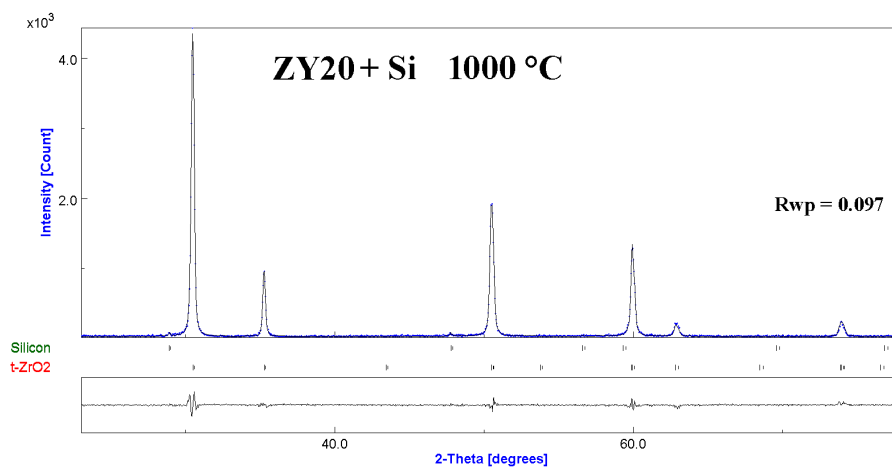
Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



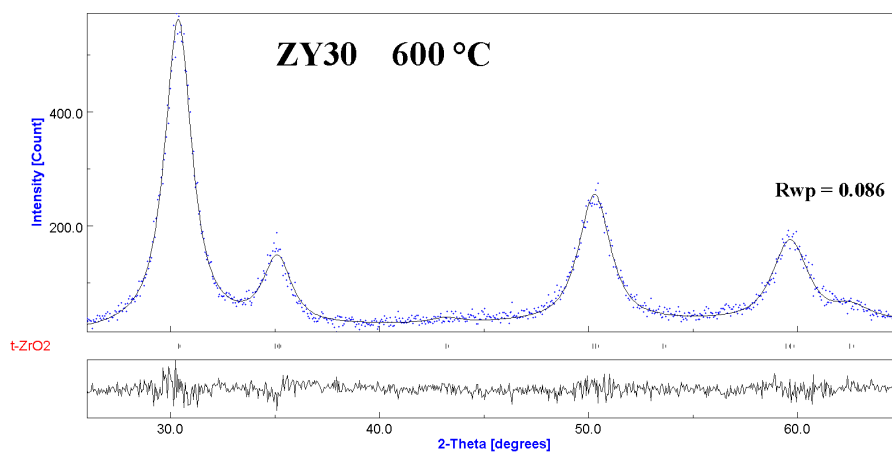
Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 600 °C



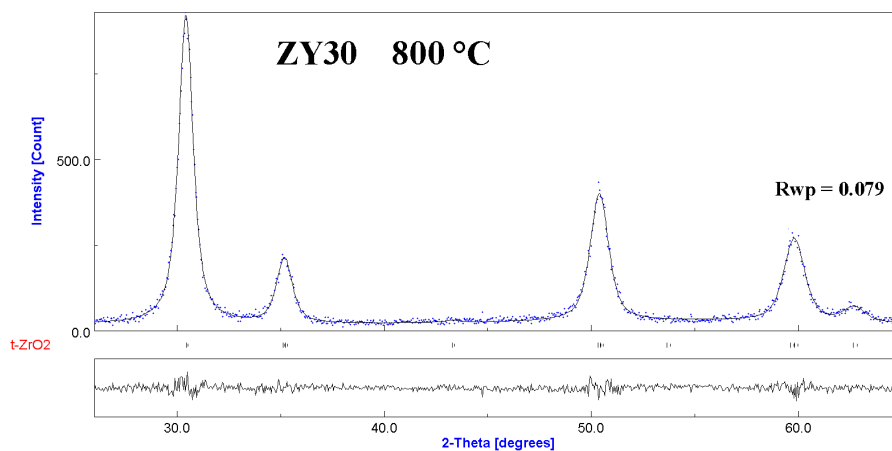
Slika 33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 800 °C



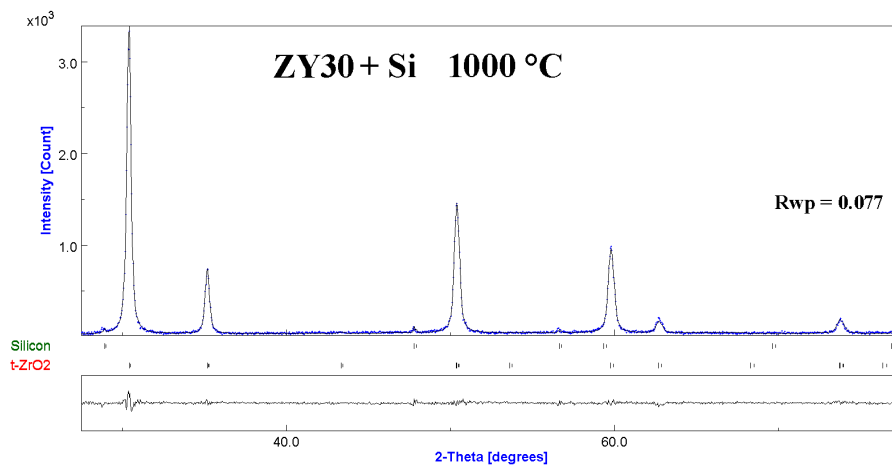
Slika 34. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



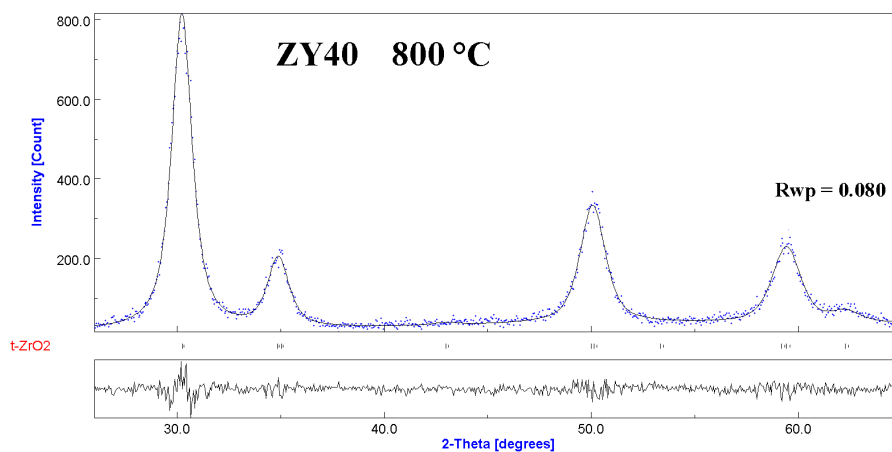
Slika 35. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 600 °C



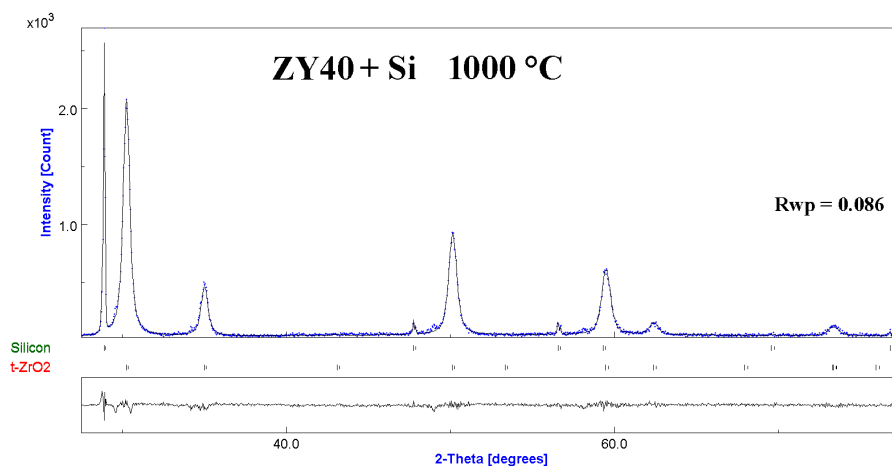
Slika 36. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 800 °C



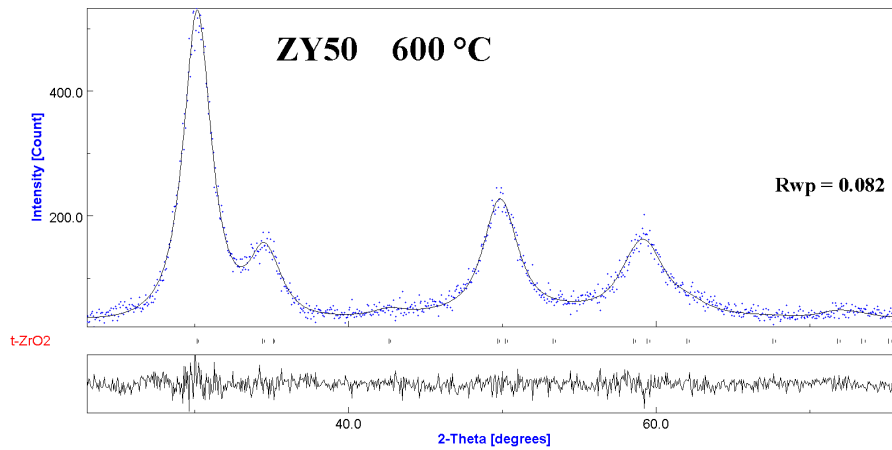
**Slika 37. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY30 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom**



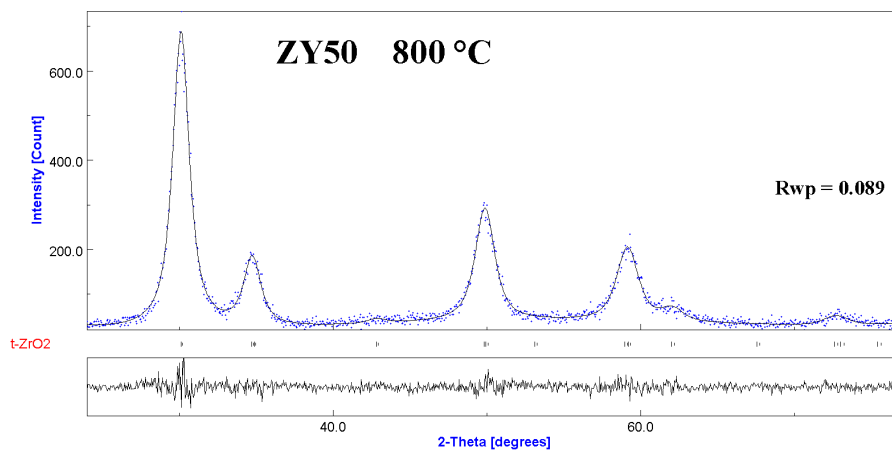
**Slika 38. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 800 °C**



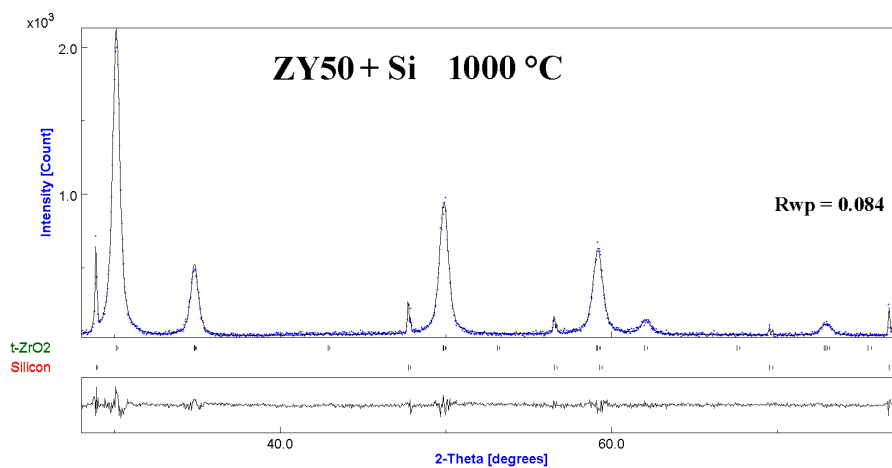
**Slika 39. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom**



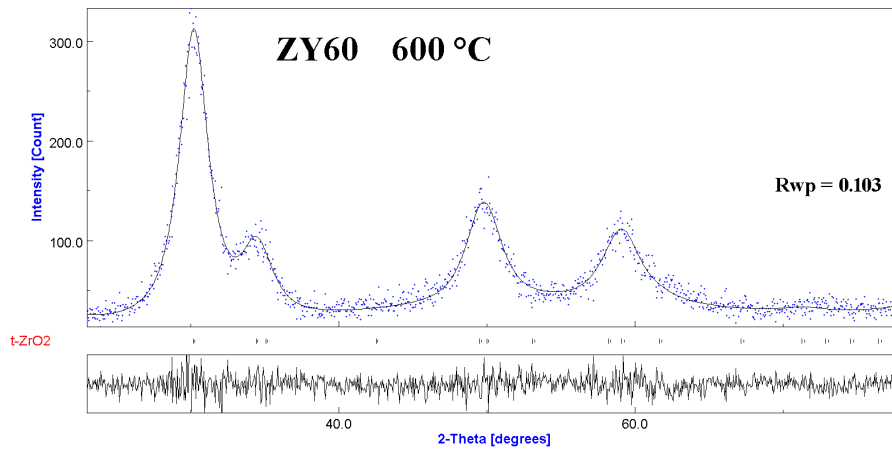
**Slika 40. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 600 °C**



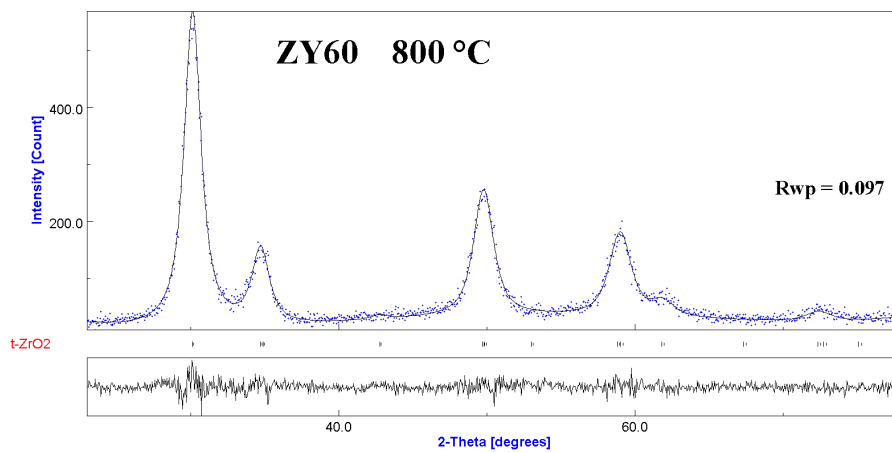
**Slika 41. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 800 °C**



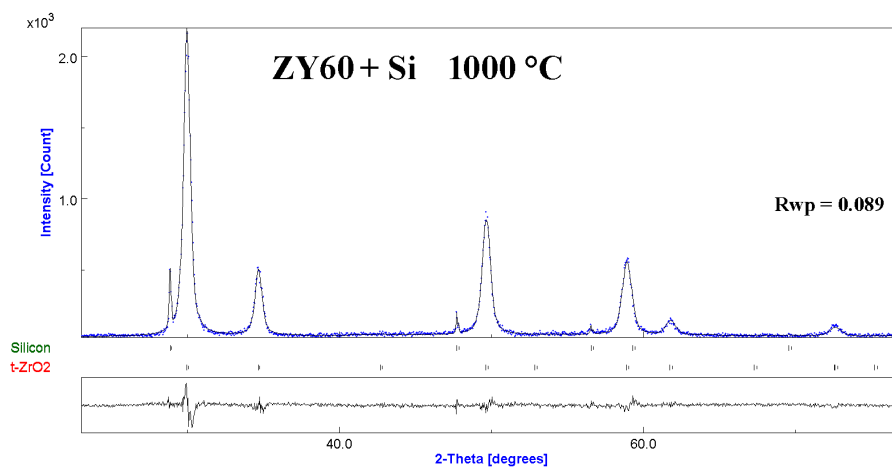
**Slika 42. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom**



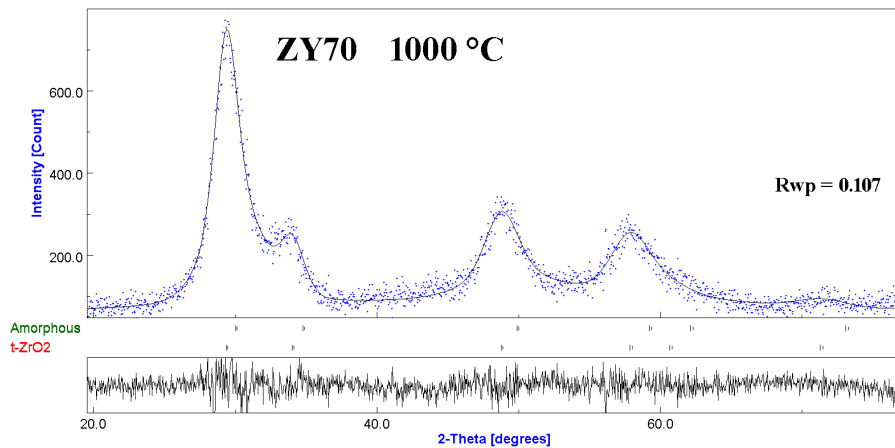
Slika 43. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY60 žarenog pri 600 °C



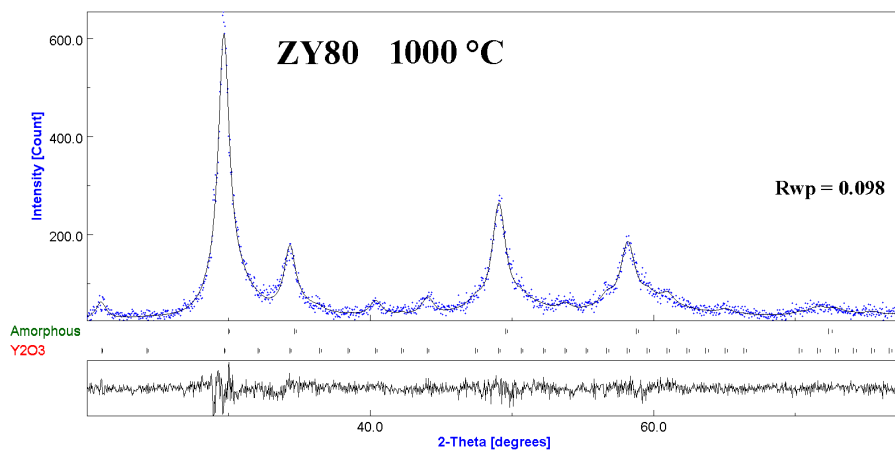
Slika 44. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 800 °C



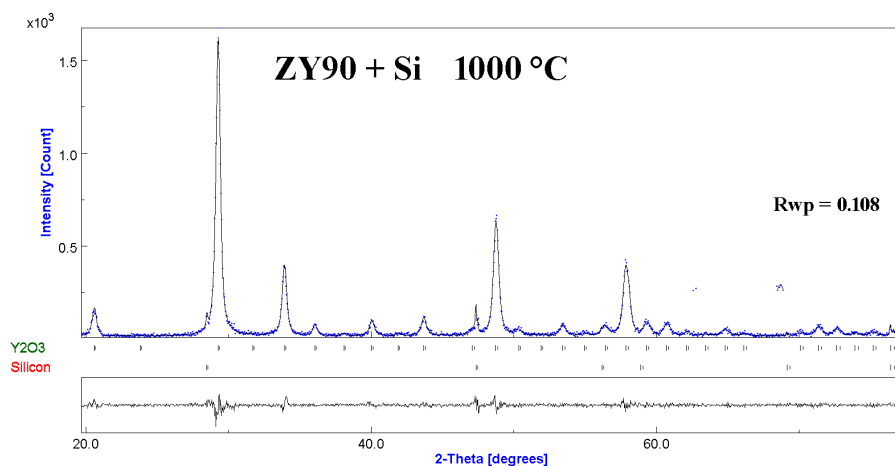
Slika 45. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



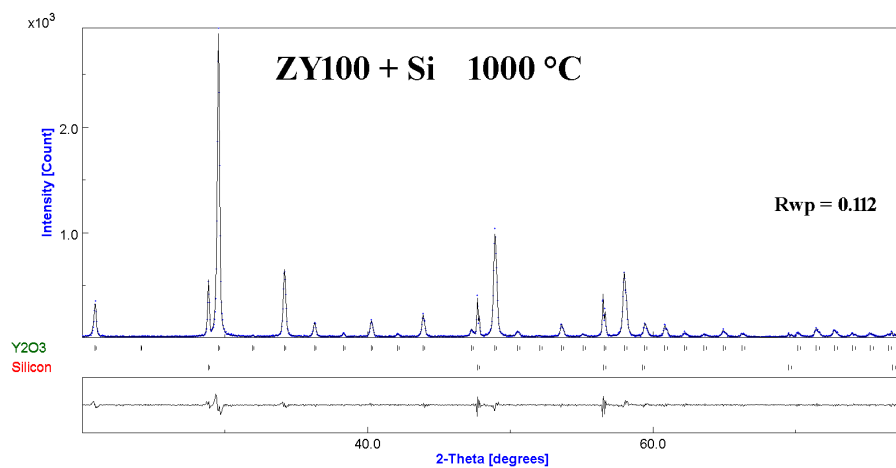
**Slika 46. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY70 žarenog pri 1000 °C**



**Slika 47. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY80 žarenog pri 1000 °C**



**Slika 48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY90 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom**



**Slika 49. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY100 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom**

Tablica 8. daje pregled rezultata XRD analize uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima itrija i cirkonija. Vrijednosti volumno uprosječene veličine kristalne domene ( $D_v$ ) i gornje granice mikronaprezanja ( $e$ ) dani su za dominantu fazu u uzorku.

Rezultati XRPD analize pokazuju da je  $Z_t$  faza, strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim  $ZrO_2$ , dominantna u svim dobivenim produktima hidrotermalne kristalizacije.  $Z_m$  faza, strukturno usko povezana s monoklinskim  $ZrO_2$ , se javlja u produktima kristalizacije s manjim udjelima itrija. Udio  $Z_t$  faze raste s povećanjem molarnog udjela itrija, a kod uzoraka s 10 mol% itrija i više prisutna je samo  $Z_t$  faza.

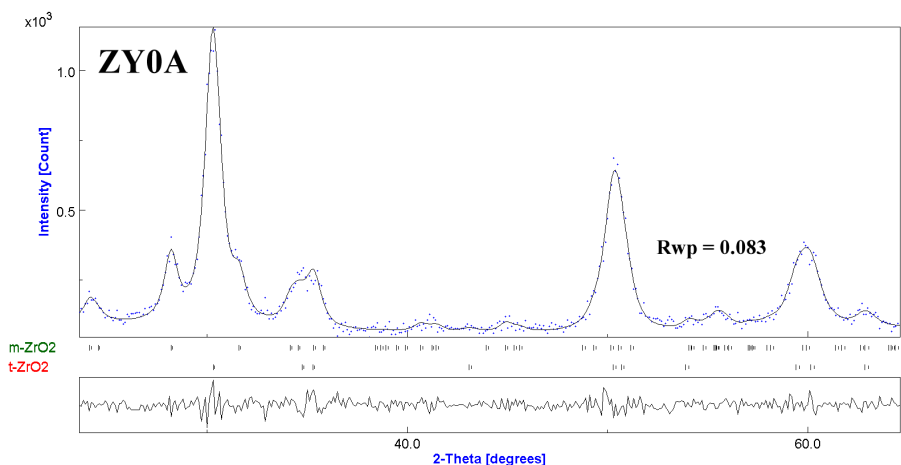
**Tablica 8. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima Y/Zr**

Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	Rietveldovo utočnjavanje		
		Sastav faza (volumni udio)	$D_v/$ nm	$e \times 10^3$
ZY0A	-	$Z_t$ (0.67) + $Z_m$ (0.33)	9.2	4
ZY1A	0.01	$Z_t$ (0.80) + $Z_m$ (0.20)	8.8	4
ZY3A	0.03	$Z_t$ (0.79) + $Z_m$ (0.21)	8.6	5
ZY5A	0.05	$Z_t$ (0.94) + $Z_m$ (0.06)	6.7	4
ZY10A	0.10	$Z_t$	6.4	5
ZY20A	0.20	$Z_t$	5.1	6
ZY30A	0.30	$Z_t$	4.2	9
ZY40A	0.40	$Z_t$	3.5	9
ZY50A	0.50	$Z_t$	3.1	9
ZY60A	0.60	$Z_t$	2.6	10

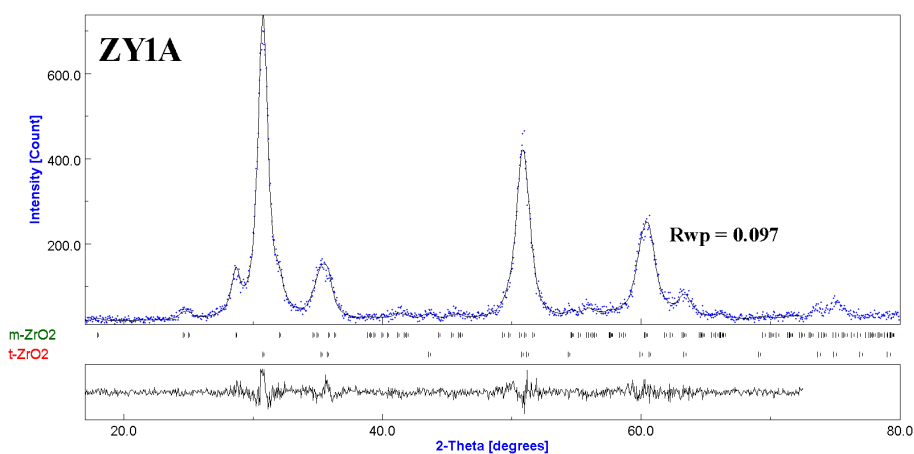
Opis:  $Z_m$  = faza strukturno usko povezana s monoklinskim  $ZrO_2$ ;  $Z_t$  = faza strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim  $ZrO_2$



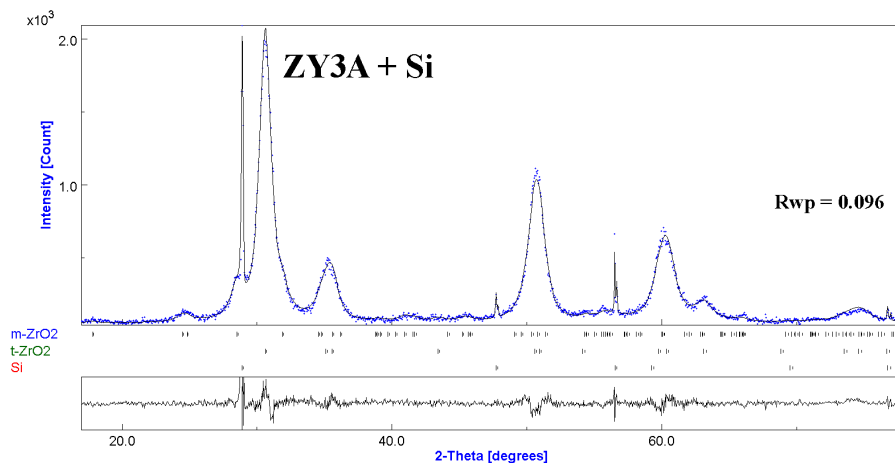
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranih uzoraka su dani niže (slika 50 – 58). Na svakoj slici nalaze se po dva grafa, gornji graf prikazuje eksperimentalne rezultate (♦) i računati difraktogram u programu MAUD (crna linija), a graf ispod tog prikazuje odstupanje tih podataka, što je izraženo vrijednošću  $R_{wp}$  faktora.



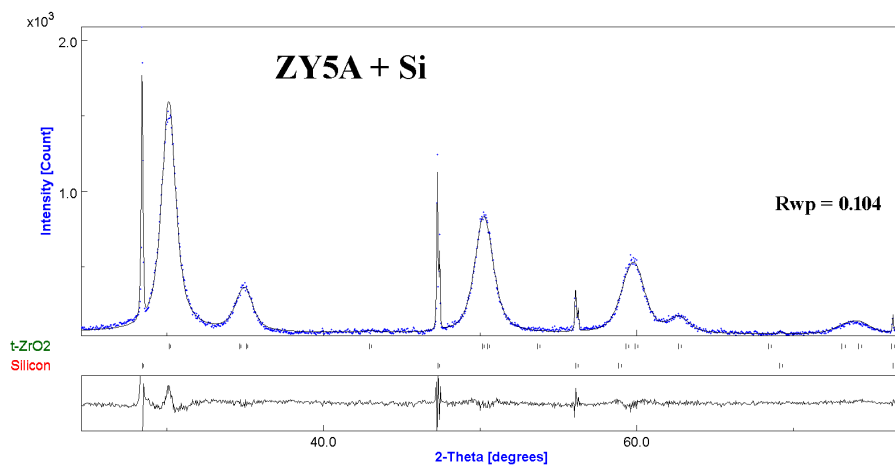
**Slika 50. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY0a**



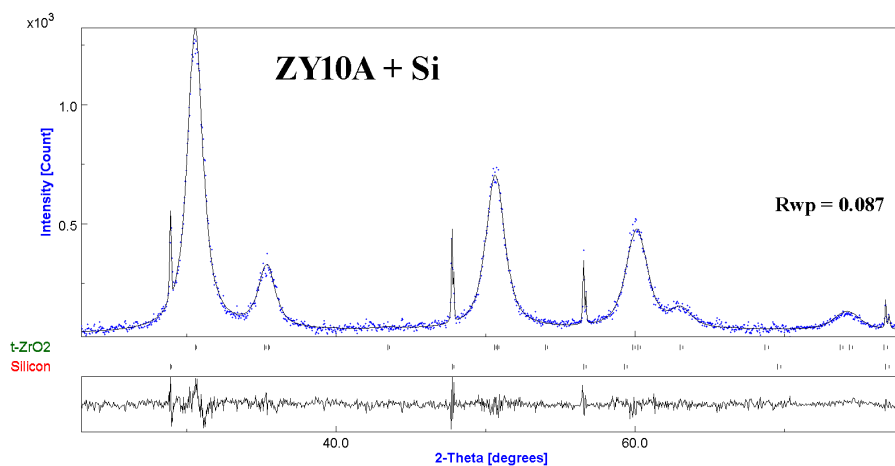
**Slika 51. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a**



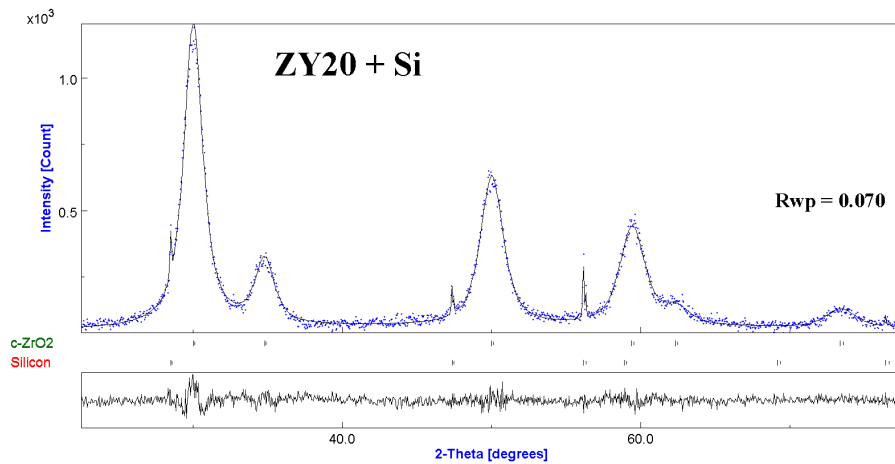
**Slika 52. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a s dodanim Si standardom**



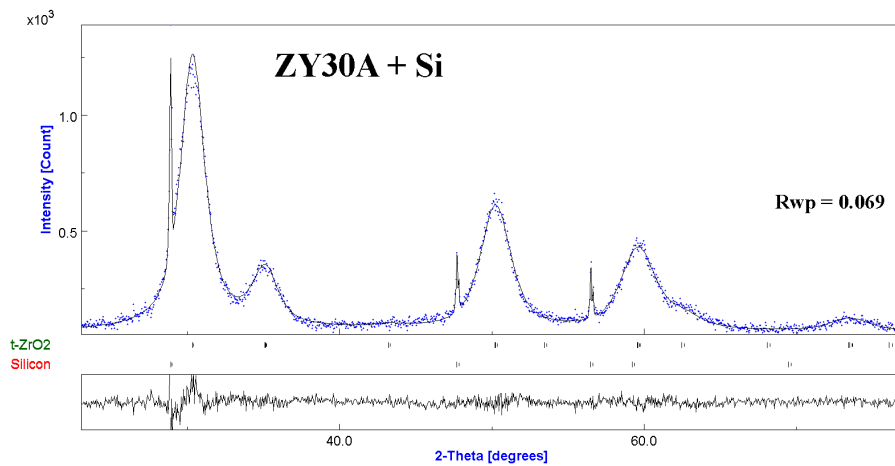
**Slika 53. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a s dodanim Si standardom**



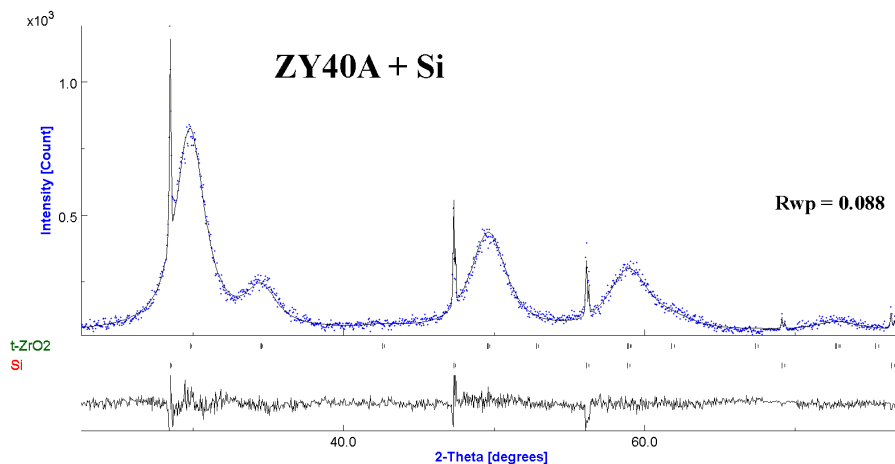
**Slika 54. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a s dodanim Si standardom**



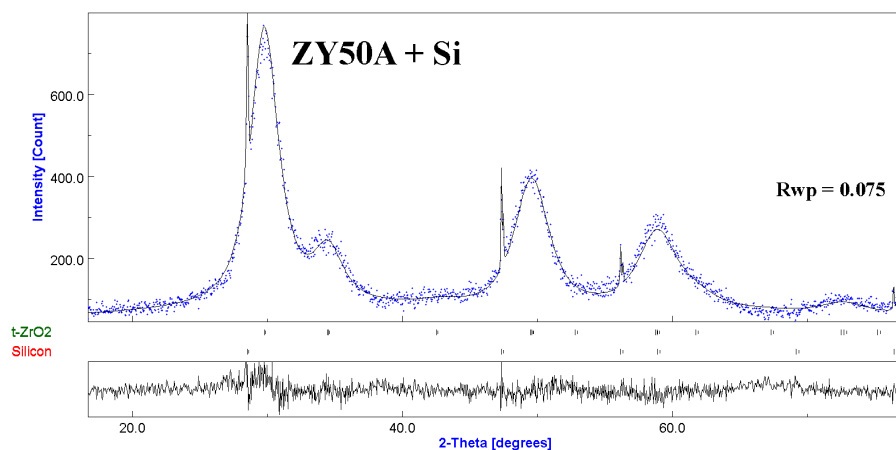
**Slika 55. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY20a s dodanim Si standardom**



**Slika 56. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY30a s dodanim Si standardom**



**Slika 57. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY40a s dodanim Si standardom**



**Slika 58. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY50a s dodanim Si standardom**

#### 4.1.2 Parametri jedinične ćelije

Tablica 9. prikazuje vrijednosti parametara jediničnih ćelija  $ZrO_2$  čvrstih otopina, dobivenih nakon žarenja amorfnih prekursora sustava  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  s različitim omjerom Y/Zr pri 1000 °C, utvrđeno iz rezultata Rietveldovog utočnjavanja pretpostavljajući  $t$ - $ZrO_2$  tip kristalne rešetke.

**Tablica 9. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija  $ZrO_2$  čvrstih otopina dobivenih nakon žarenja pri 1000 °C**

Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	$a / nm$	$c / nm$	$V / nm^3$
ZY3	0,03	0,3600	0,5179	0,06713
			0,5092*	0,1343*
ZY5	0,05	0,3605	0,5175	0,06725
			0,5098*	0,1345*
ZY10	0,10	0,3617	0,5158	0,06749
			0,5115*	0,1350*
ZY20	0,20	0,3643	0,5155	0,06841
			0,5152*	0,1369*
ZY30	0,30	0,3654	0,5167	0,06898
			0,5167*	0,1380*
ZY40	0,40	0,3668	0,5187	0,0698
			0,5188*	0,1400*
ZY50	0,50	0,3685	0,5211	0,07078
			0,5212*	0,1416*
ZY60	0,60	0,3700	0,5232	0,07163
			0,5233*	0,1433*

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

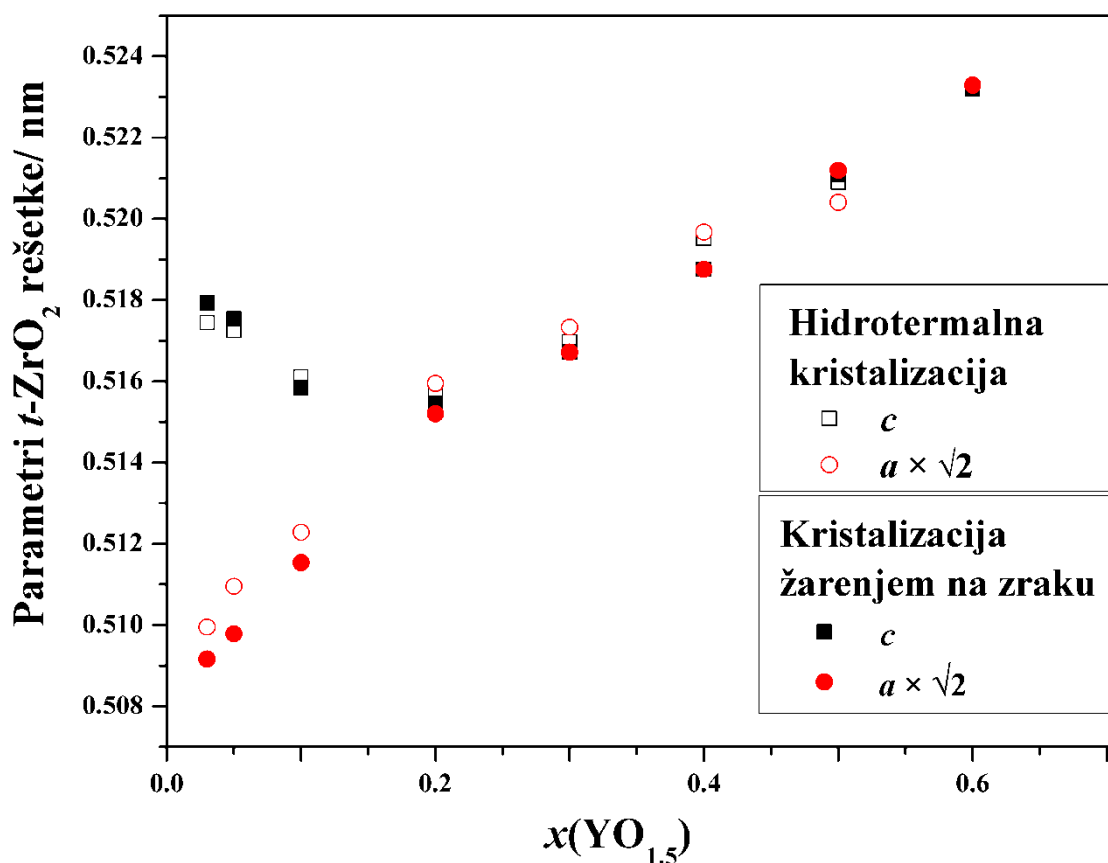
Tablica 10. prikazuje vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina  $ZrO_2$  dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija sustava  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  s različitim omjerom Y/Zr, utvrđeno iz rezultata Rietveldovog utočnjavanja pretpostavljajući  $t$ - $ZrO_2$  tip kristalne rešetke.

**Tablica 10. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina  $ZrO_2$  dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom**

Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	$a / nm$	$c / nm$	$V / nm^3$
ZY3A	0,03	0,3606	0,5175	0,0673
			0,5100*	0,1346*
ZY5A	0,05	0,3613	0,5173	0,0675
			0,5110*	0,1349*
ZY10A	0,10	0,3622	0,5161	0,0677
			0,5123*	0,1355*
ZY20A	0,20	0,3648	0,5158	0,0687
			0,5160*	0,1372*
ZY30A	0,30	0,36581	0,5170	0,0692
			0,5173*	0,1384*
ZY40A	0,40	0,36746	0,5195	0,0702
			0,5197*	0,1403*
ZY50A	0,50	0,36798	0,5209	0,0705
			0,5204*	0,1412*

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

Rezultati određivanja vrijednosti parametara jediničnih ćelija iz tablice 9 i 10 prikazani su grafički na slici 59. te rezultati određivanja volumena jedinične ćelije na slici 60.

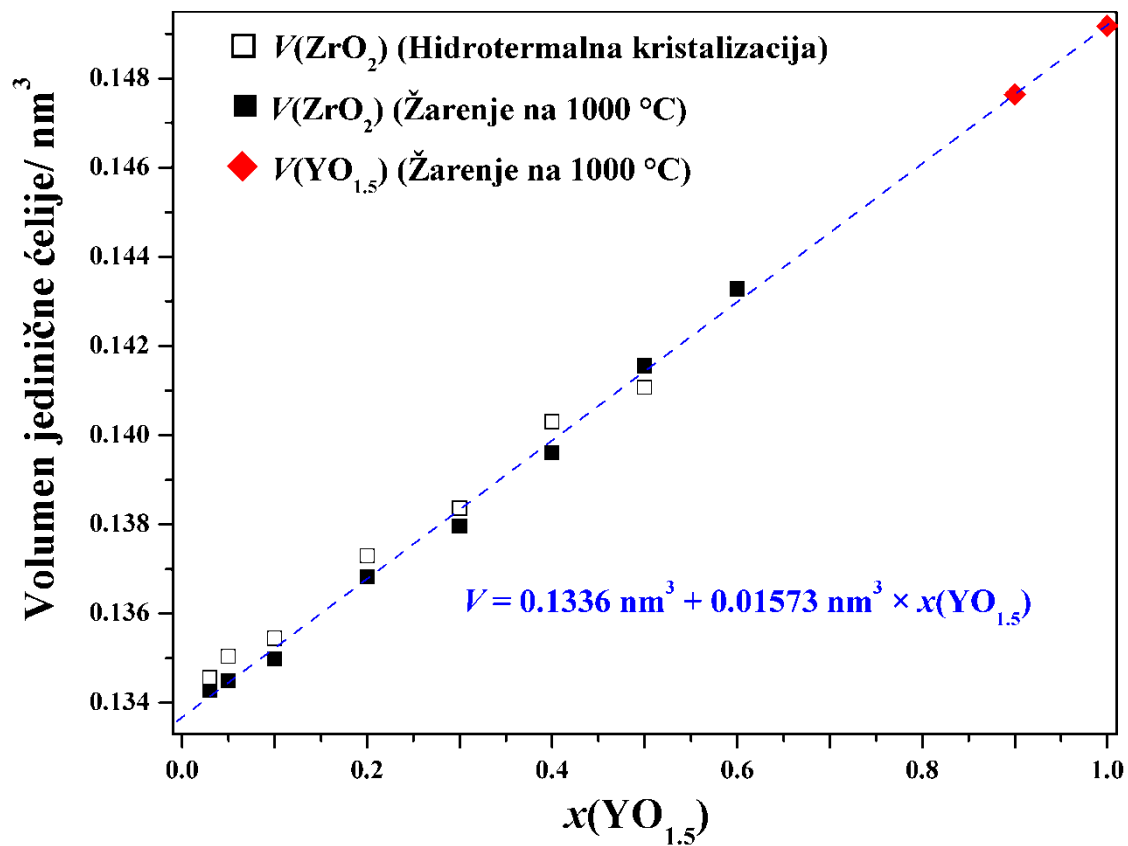


Slika 59. Grafički prikaz parametra  $t$ -ZrO<sub>2</sub> kristalne rešetke kao funkcije molarnog udjela YO<sub>1.5</sub>

Na slici 59. prikazana je ovisnost parametara ćelije  $t$ -ZrO<sub>2</sub> o molarnom udjelu YO<sub>1.5</sub>, parametri su izračunani iz eksperimentalnih podataka, dobivenih dvjema različitim metodama.

U području koncentracija od 0 do 10 mol% YO<sub>1.5</sub>, parametar  $c$  pokazuje linearni pad s porastom udjela YO<sub>1.5</sub>, od 20 mol% YO<sub>1.5</sub> linerano rastu vrijednosti parametra  $c$  i linearni porast parametra  $a$ , množenog s  $\sqrt{2}$  s porastom molarnog udjela YO<sub>1.5</sub>.

Paralelno linearno povećanje parametra  $c$  i parametra  $a\sqrt{2}$  s 20% i više mol% YO<sub>1.5</sub> ukazuje na učinkovitu stabilizaciju kubične faze cirkonijeva dioksida, dok u području koncentracija do 20 mol% YO<sub>1.5</sub> stabilizira tetragonska faza.



Slika 60. Grafički prikaz ovisnosti volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela  $\text{YO}_{1.5}$

Slika 60. prikazuje grafičku ovisnost volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela  $\text{YO}_{1.5}$ , iz jednadžbe pravce dobivena je sljedeća ovisnost:

$$V = 0,1336 \text{ nm}^3 + 0,01573 \text{ nm}^3 \cdot x(\text{YO}_{1.5})$$

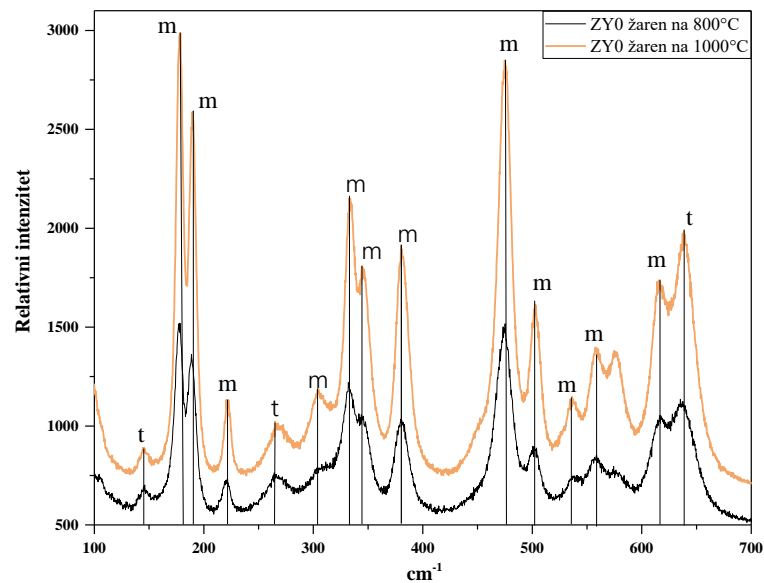
Iz grafičkog prikaza vidljivo je da volumen jedinične ćelije linearno raste s porastom udjela itrija. Ta se linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tipa.



---

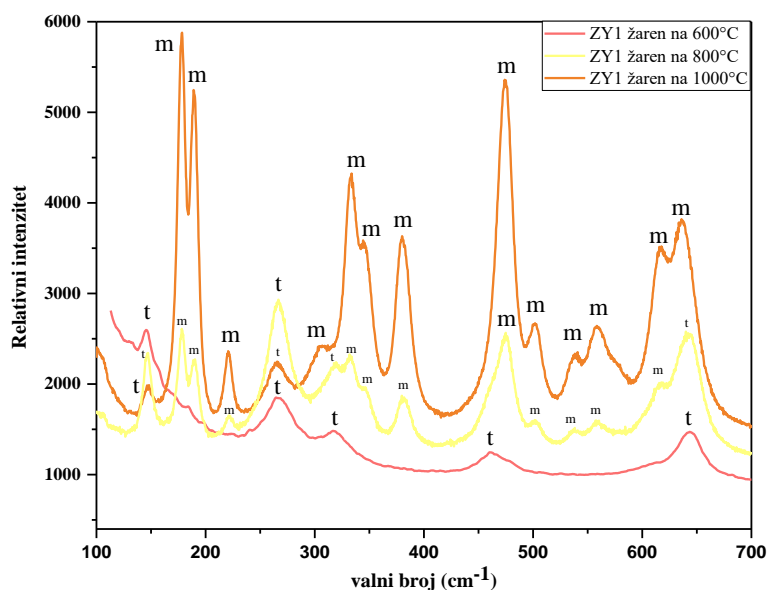
## 4.2 Rezultati Ramanove spektroskopije

Spektar žarenih uzoraka ZY0 (slika 61) pokazuje uglavnom veću prisutnost monoklinske faze i manje tetragonske faze, što se slaže s rezultatima sastava faza dobivenih Rietveldovom metodom iz tablice 7.



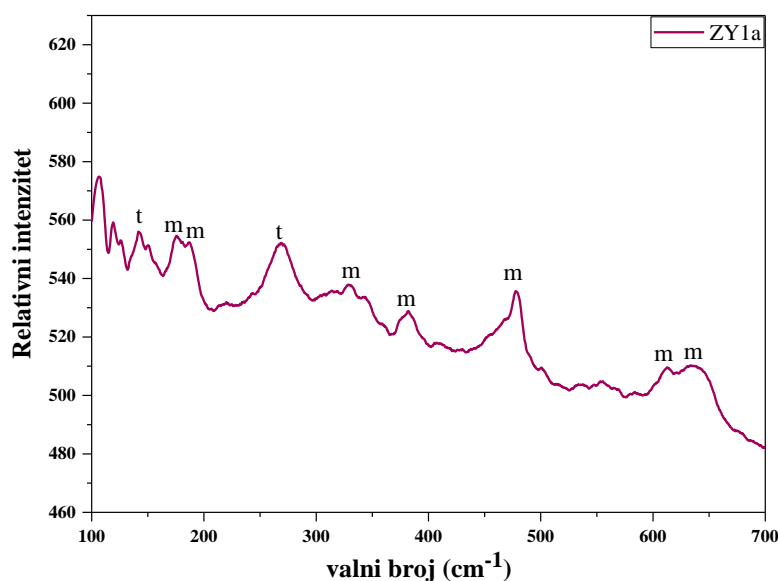
Slika 61. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C i 1000 °C

Uzorak ZY1 žaren na 600 °C pokazuje samo vrpce povezane s tetragonskom fazom, a daljnjim žarenjem povećava se udio monoklinske faze, kod uzoraka žarenih na 800 i 1000 °C (slika 62).



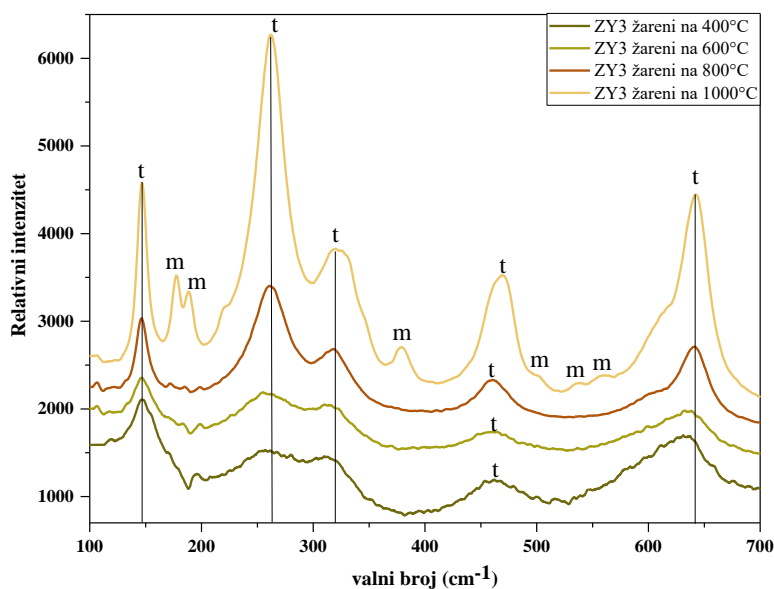
**Slika 62. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY1 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C**

Spektar uzorka ZY1a (slika 63) koji je tretiran hidrotermalno pokazuje puno manje izražene intenzitete vrpce, s obzirom na uzorak ZY1 žaren na 1000 °C. Spektar ovoga uzorka pokazuje prisutnost monoklinske i tetragonske faze, ali veći dio vrpce je vezan za monoklinsku fazu, što se ne podudara s rezultatima Rietveldovog utočnjavanja koji pokazuju da je tetragonska faza dominantna u ovom uzorku.



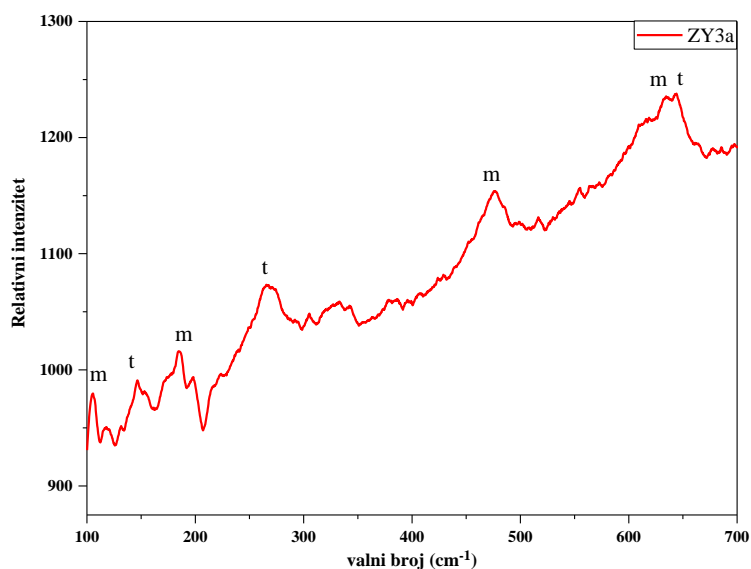
**Slika 63. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a**

Spektar uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C (slika 64) opet pokazuje da se žarenjem pri većim temperaturama pojavljuju vrpce monoklinske faze. Uzorci žareni na 400 °C, 600 °C, 800 °C pokazuju vrpce vezane samo za tetragonsku fazu ZrO<sub>2</sub>, a uzorak žaren na 1000 °C pokazuje prisutnost i monoklinske faze.



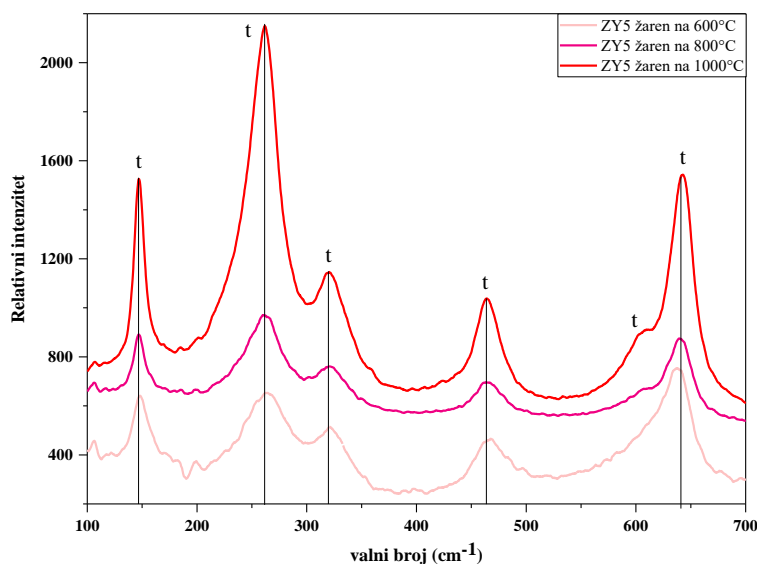
**Slika 64. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C**

Spektar uzorka ZY3a (slika 65) koji je tretiran hidrotermalno pokazuje manje izražene vrpce, te signale šuma, no vidljive su vrpce vezane za monoklinsku i tetragonsku fazu.

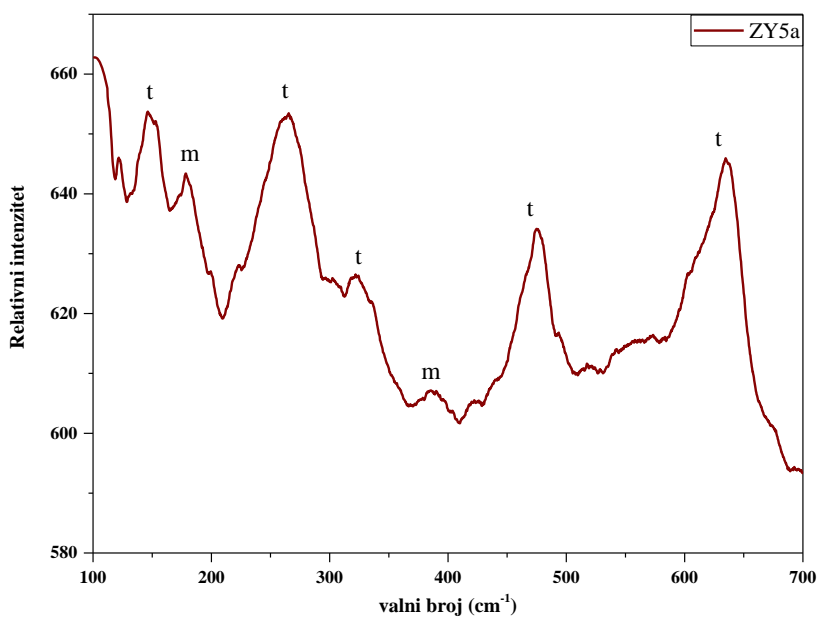


**Slika 65. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a**

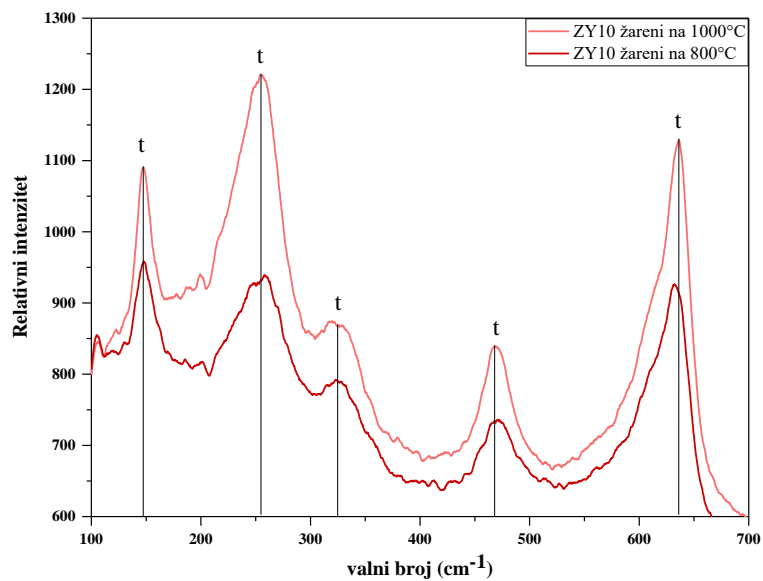
Spektar uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C (slika 66) i spektar uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C (slika 68), pokazuju samo vrpce vezane za tetragonsku fazu. Spektar uzorka ZY5a (slika 67) prikazuje prisutnost dominantno tetragonske faze, vrlo malo je vrpce vezano za monoklinsku fazu, na spektru hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a prisutna je samo tetragonska faza (slika 69).



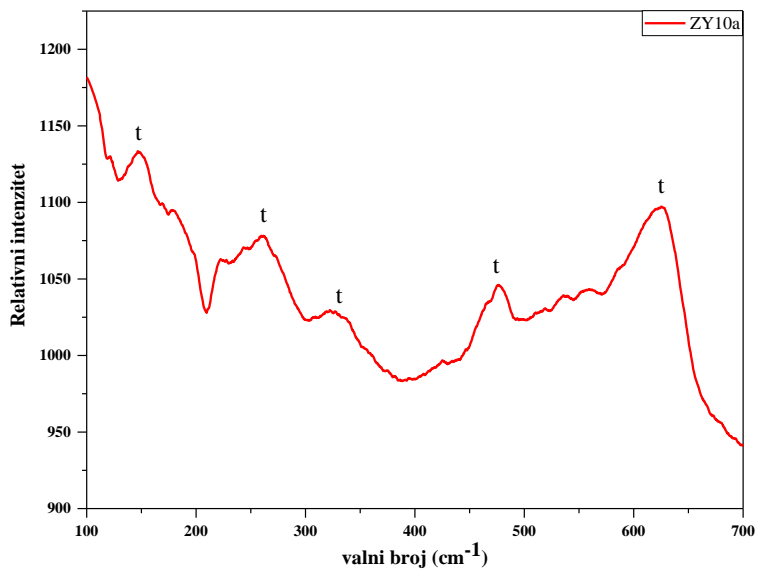
**Slika 66. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C**



**Slika 67. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a**



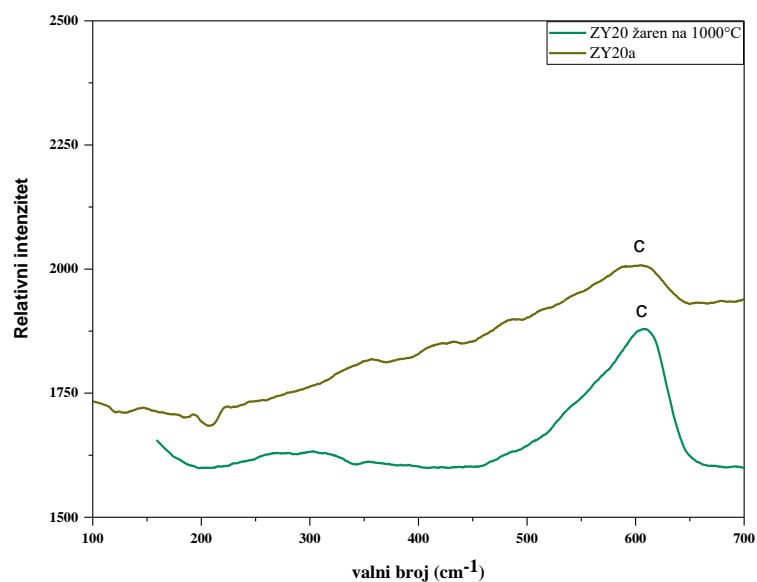
Slika 68. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C



Slika 69. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a

---

Spektri uzoraka ZY20, žarenog na 1000 °C i ZY20a (slika 70) ima jednu razlučivu vrpcu vezanu za kubičnu fazu cirkonijevog dioksida, što se slaže s rezultatima određivanja parametara ćelije (slika 59), koji pokazuju da pri ugradnji 20% mol  $YO_{1.5}$  dolazi do stabilizacije kubične faze.

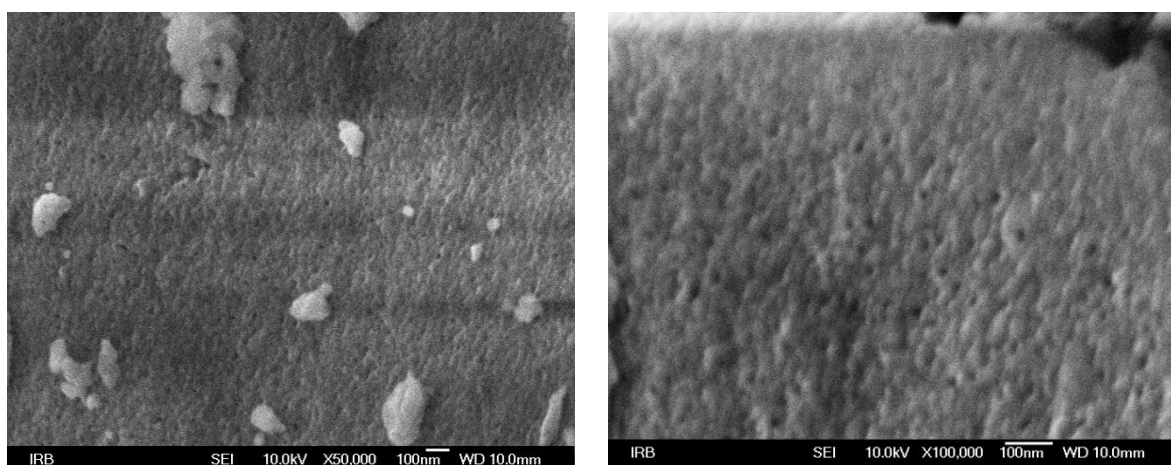


**Slika 70. Usporedba Ramanovih spektara ZY20 žarenih uzoraka te hidrotermalno pripremljenog ZY20a uzorka**

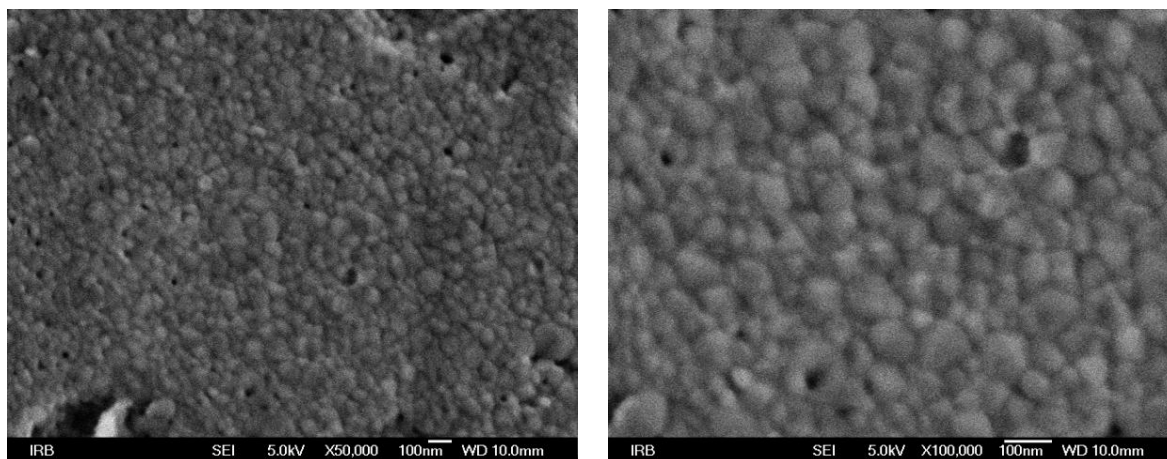
---

### 4.3 Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa

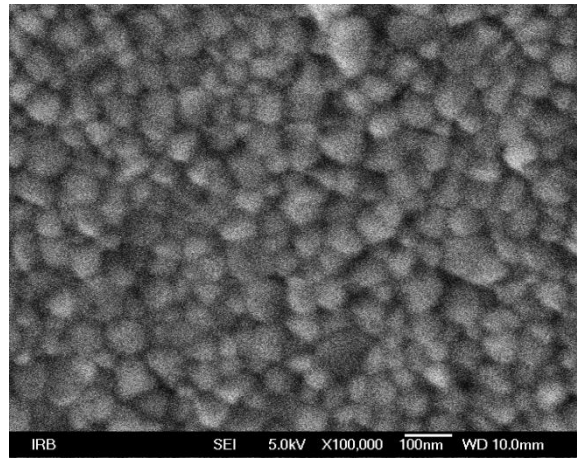
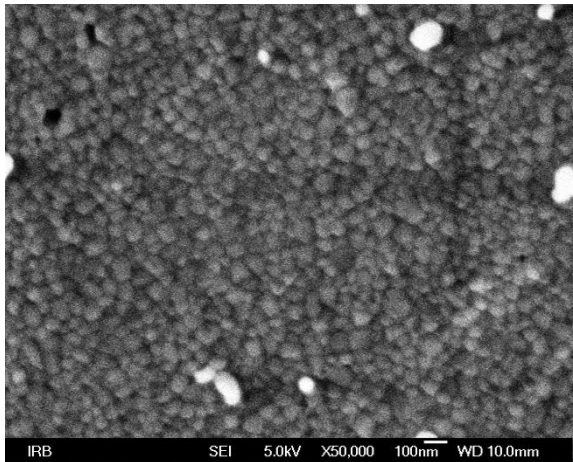
Žareni uzorci pokazuju jasnu kristalnu strukturu kod udjela  $YO_{1.5}$  od 1 do 20 mol %, promatrane čestice su sferične i nanometarskih veličina. Uzorci s udjelom  $YO_{1.5}$  30 – 90 mol % imaju čvrstu strukturu, ali nisu vidljive pojedine čestice. Pri 95 %  $YO_{1.5}$  opet su vidljive pojedine sferične čestice i na uzorcima s 97% i 99%  $YO_{1.5}$  su vrlo jasno izražene. Kako je ovo područje bogato itrijem, radi se o česticama itrijevog oksida.(slike 71 – 87)



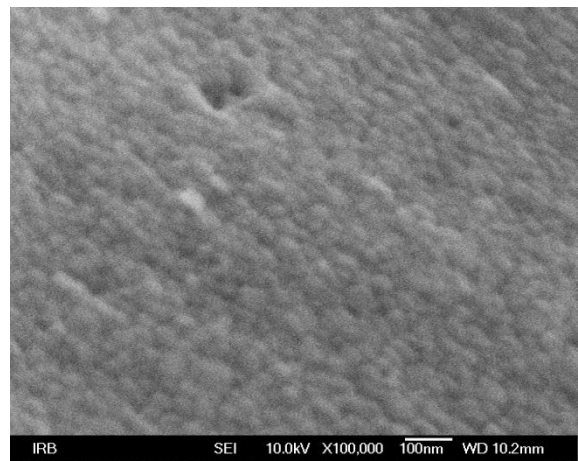
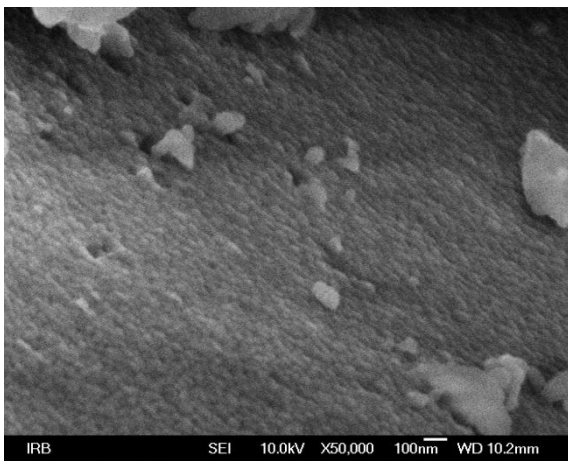
Slika 71. SEM mikrografije uzorka ZY0 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



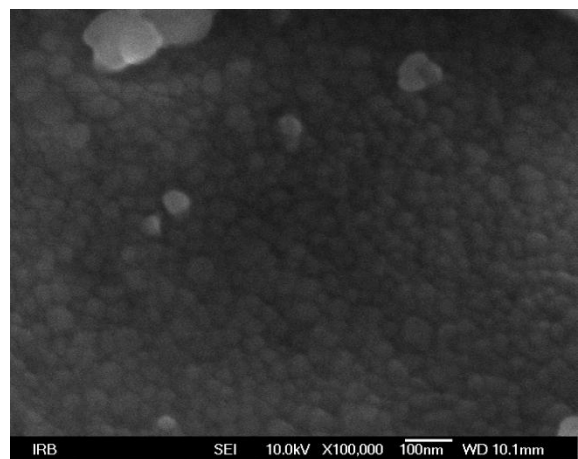
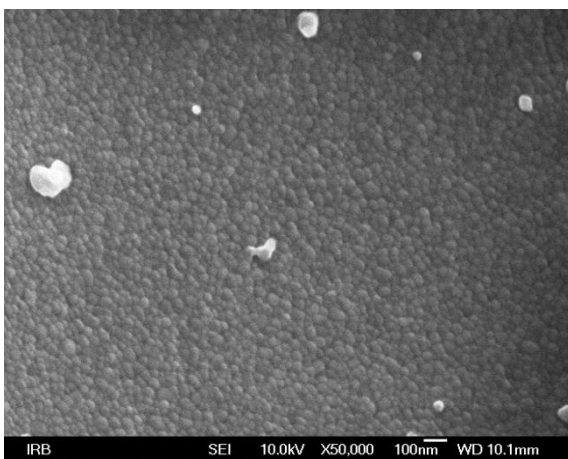
Slika 72. SEM mikrografije uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



**Slika 73. SEM mikrografije uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**

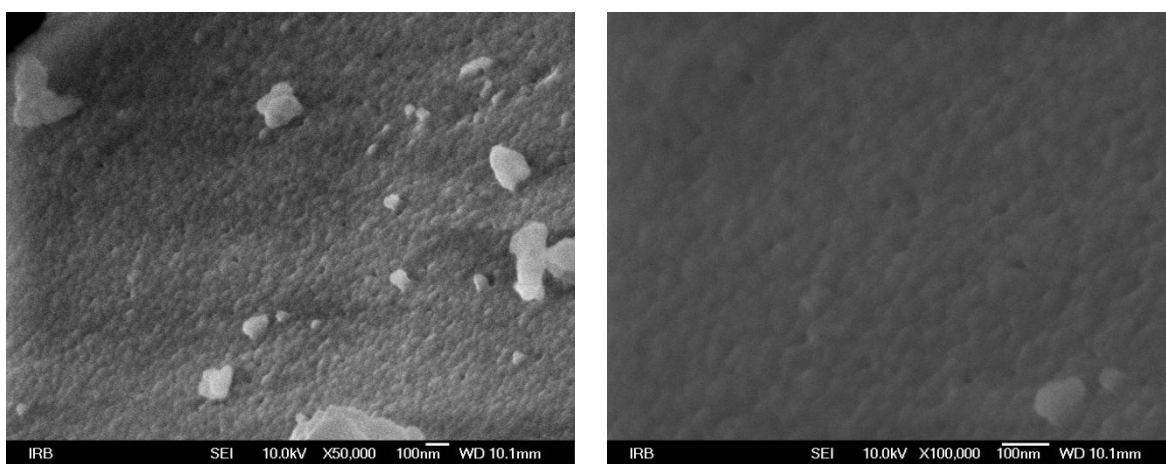


**Slika 74. SEM mikrografije uzorka ZY5 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**

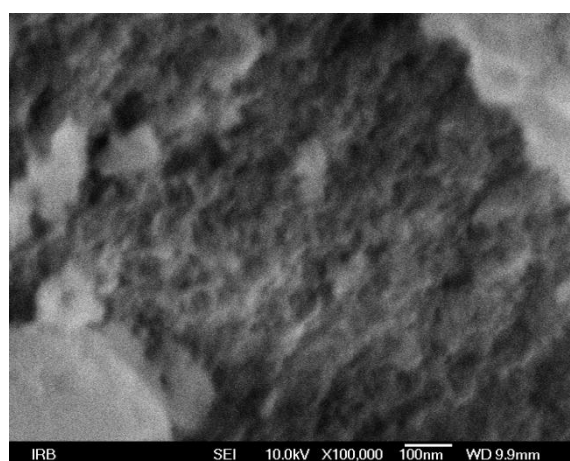


**Slika 75. SEM mikrografije uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**

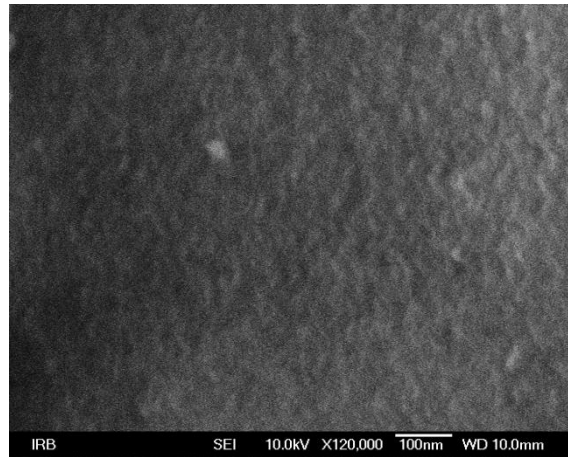




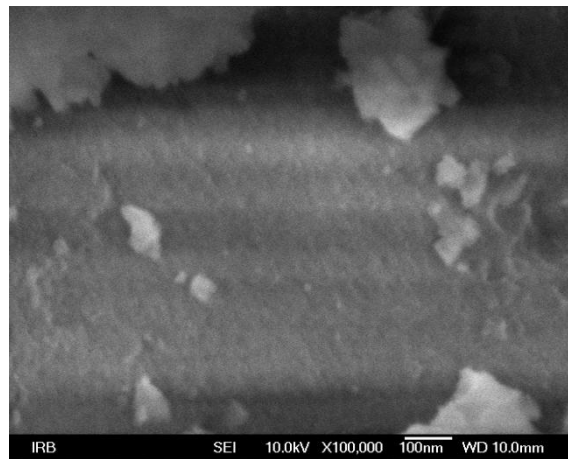
**Slika 76. SEM mikrografije uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**



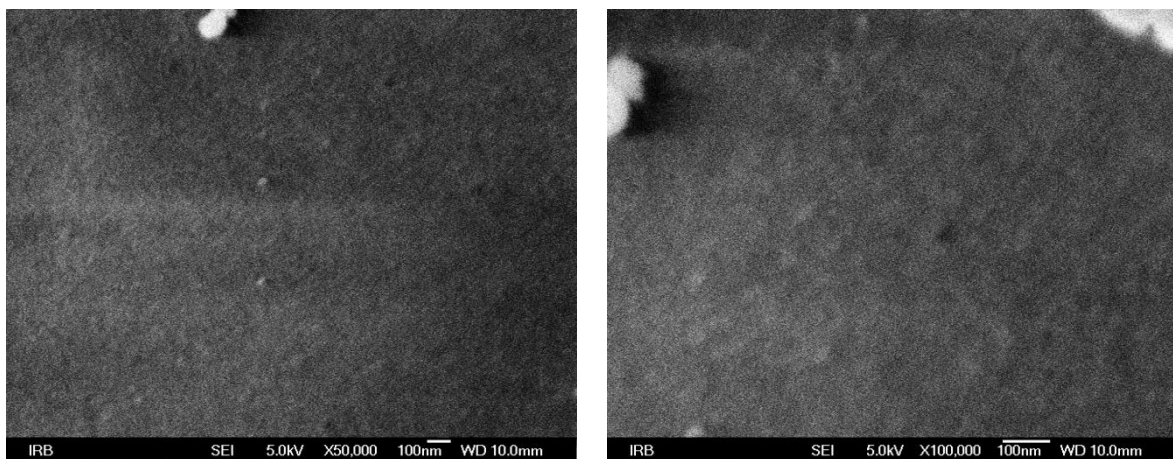
**Slika 77. SEM mikrografija uzorka ZY30 žarenog na 1000 °C**



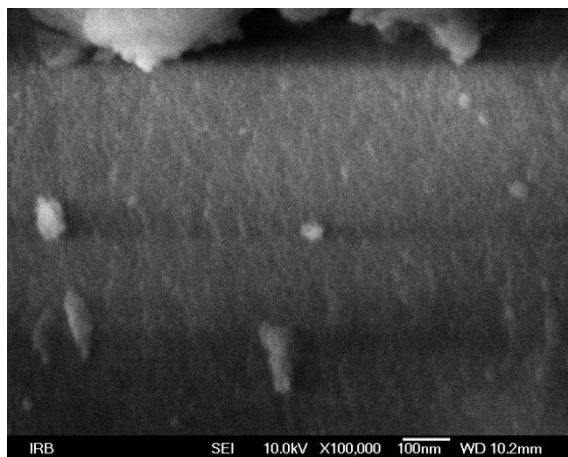
**Slika 78. SEM mikrografija uzorka ZY40 žarenog na 1000 °C**



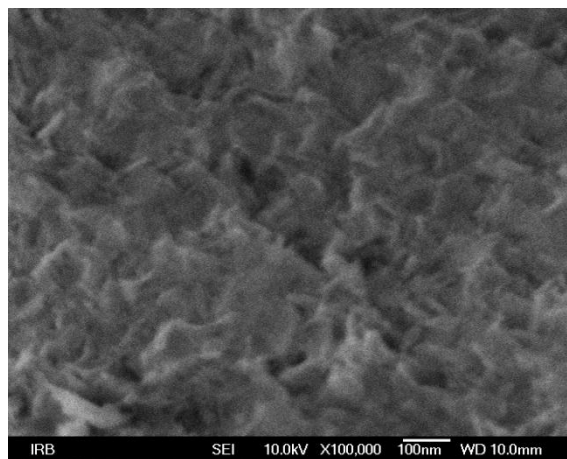
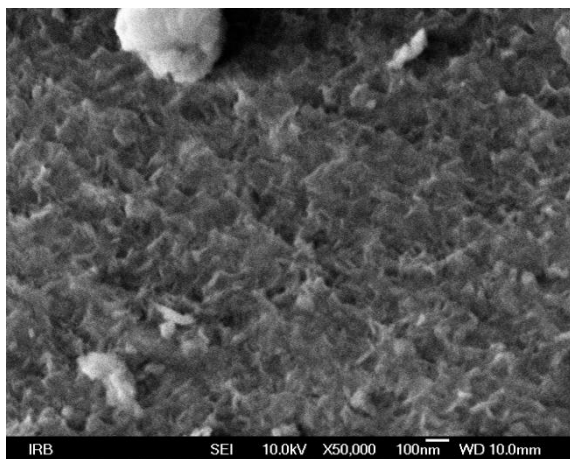
**Slika 79. SEM mikrografija uzorka ZY50 žarenog na 800 °C**



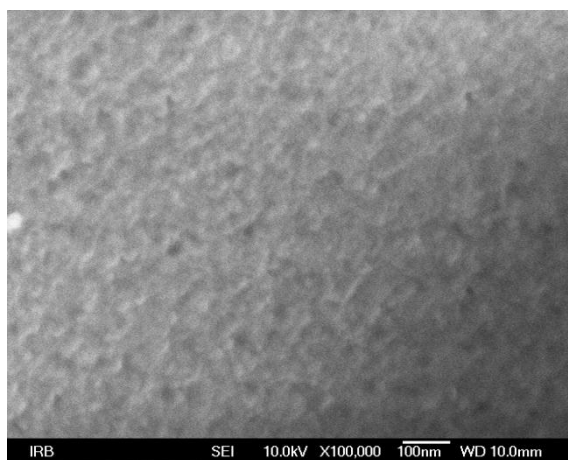
**Slika 80. SEM mikrografije uzorka ZY60 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**



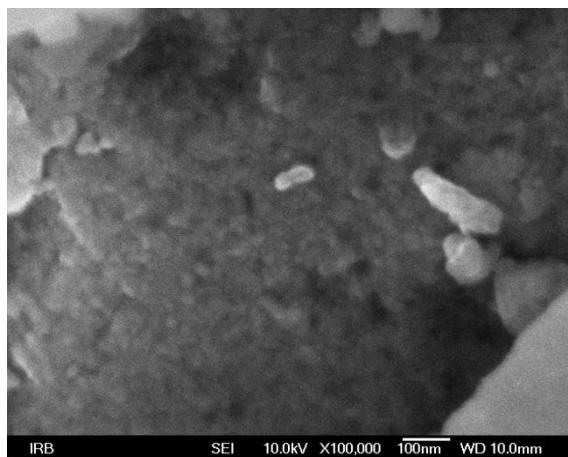
**Slika 81. SEM mikrografije uzorka ZY70 žarenog na 1000 °C**



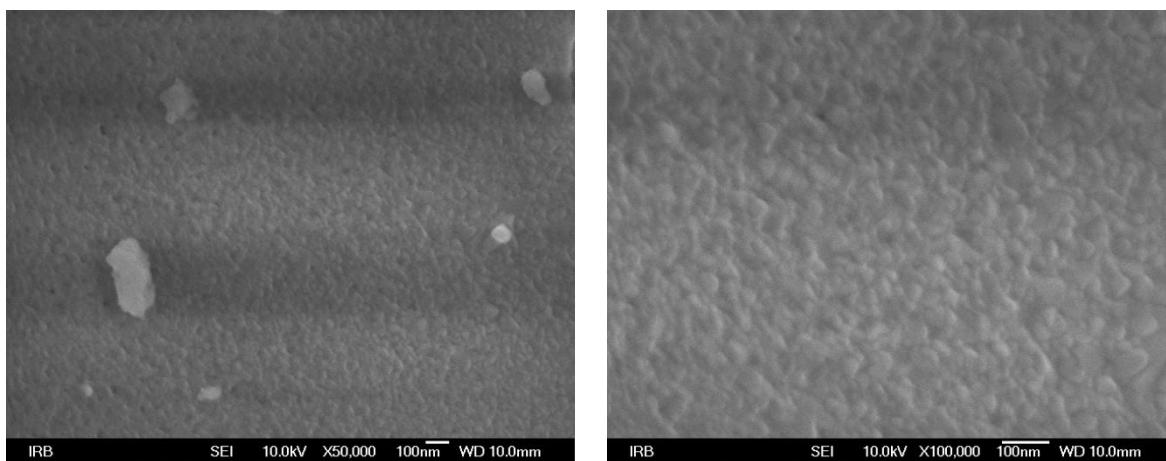
**Slika 82. SEM mikrografije uzorka ZY80 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**



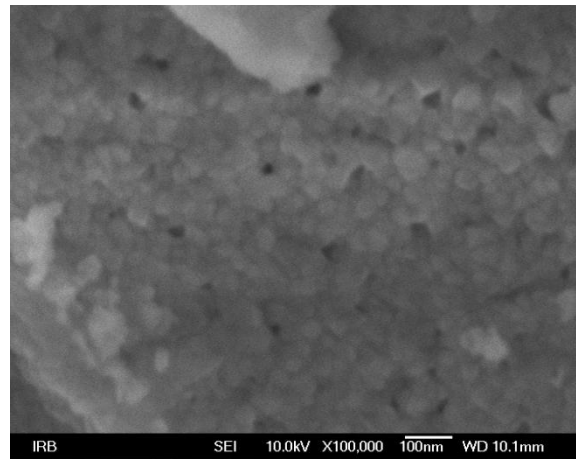
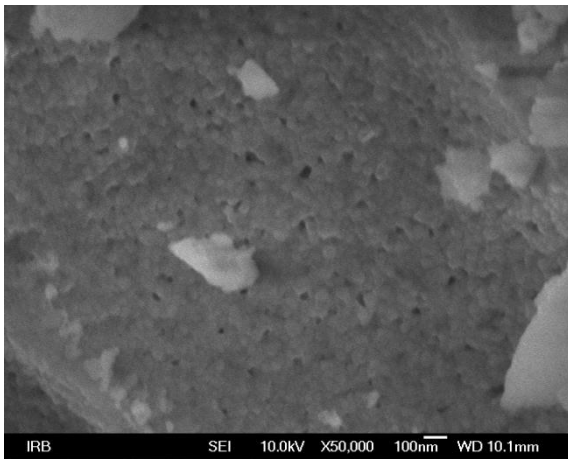
**Slika 83. SEM mikrografija uzorka ZY90 žarenog na 1000 °C**



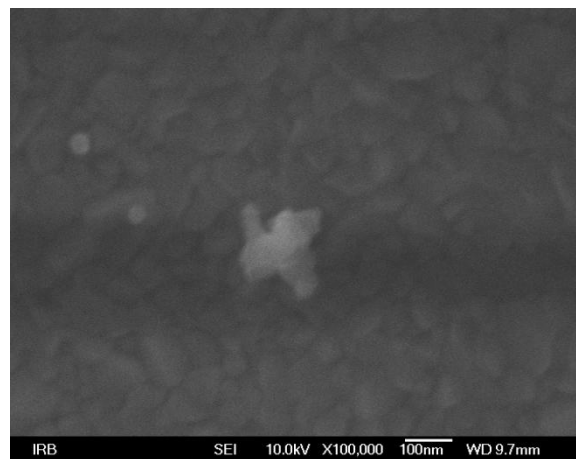
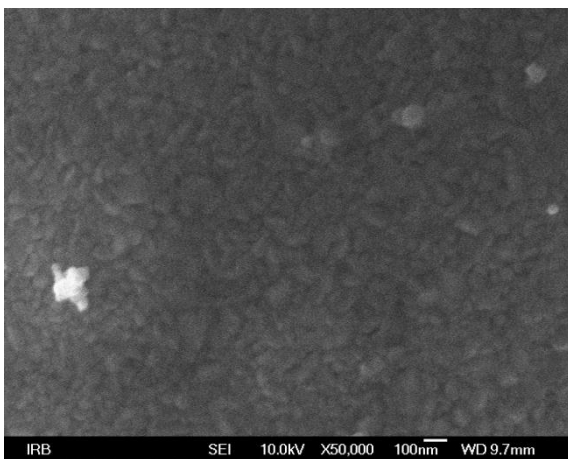
**Slika 84. SEM mikrografija uzorka ZY95 žarenog na 1000 °C**



**Slika 85. SEM mikrografije uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**



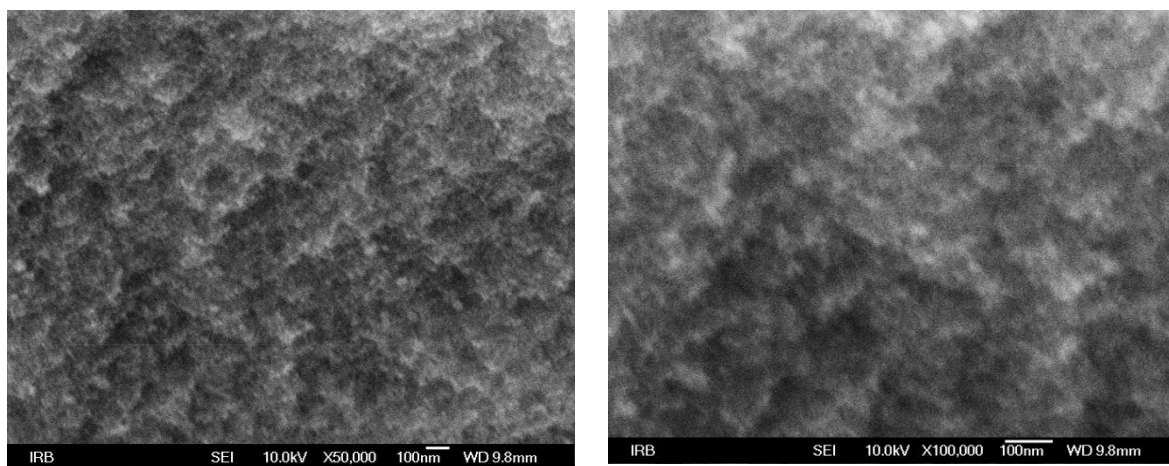
**Slika 86. SEM mikrografije uzorka ZY99 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**



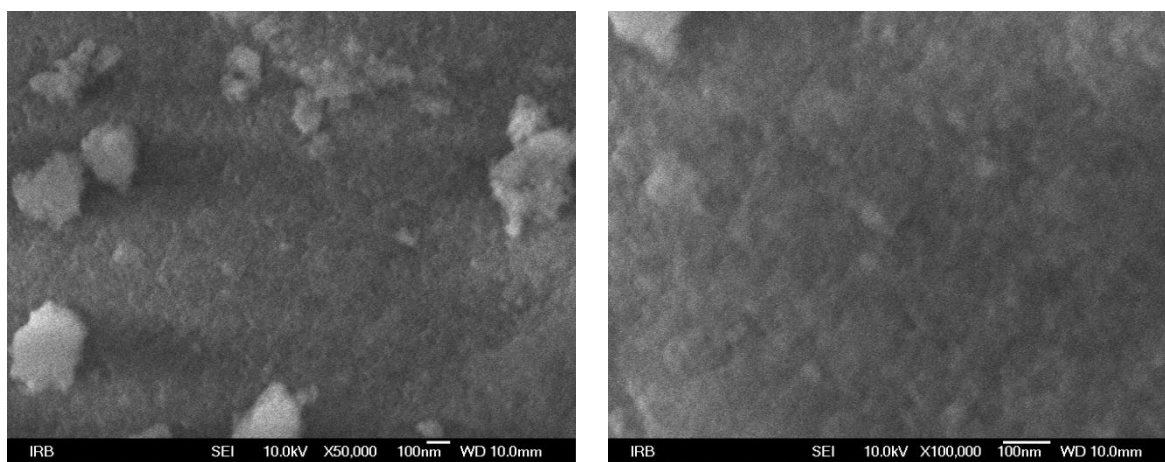
**Slika 87. SEM mikrografije uzorka ZY100 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju**

---

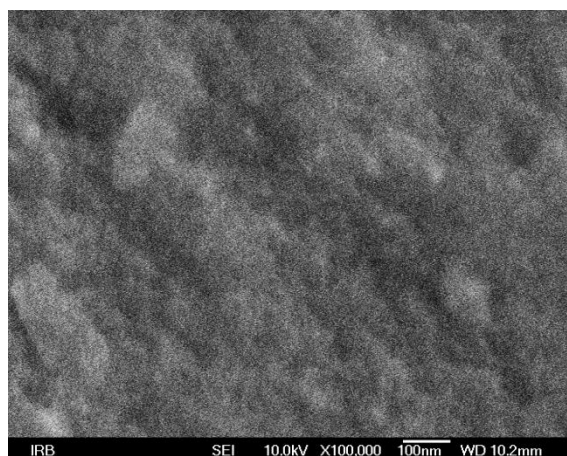
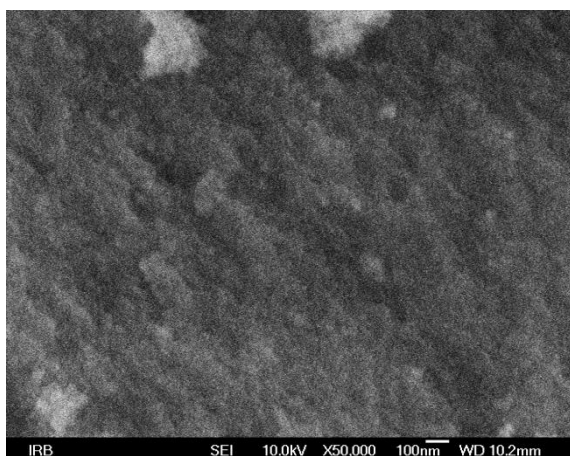
Uzorci pripremljeni hidrotermalno (slika 88 – 95) djeluju amorfno, ali rendgenska analiza je pokazala da su uzorci kristalni ali širina maksimuma pokazuje da se radi o malim česticama koje nisu vidljive pod ovim povećanjem. Promatranjem uzorka ZY60a i ZY70a pri manjem povećanju, vidljive su štapičaste strukture i postojanje nakupina čestica.



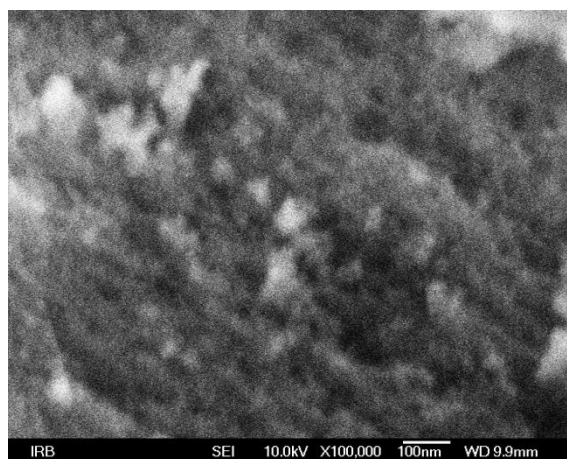
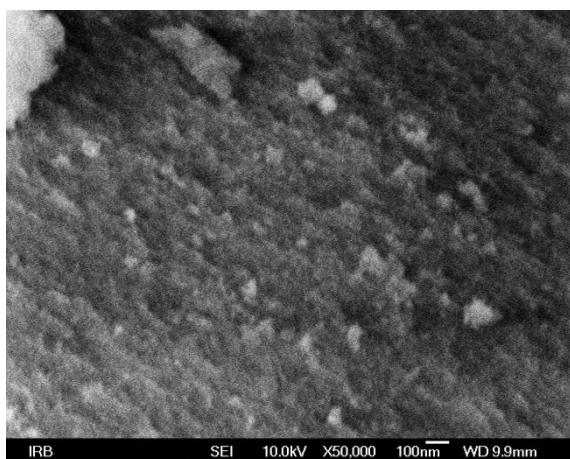
**Slika 88. SEM mikrografije uzorka ZY1a pri različitom povećanju**



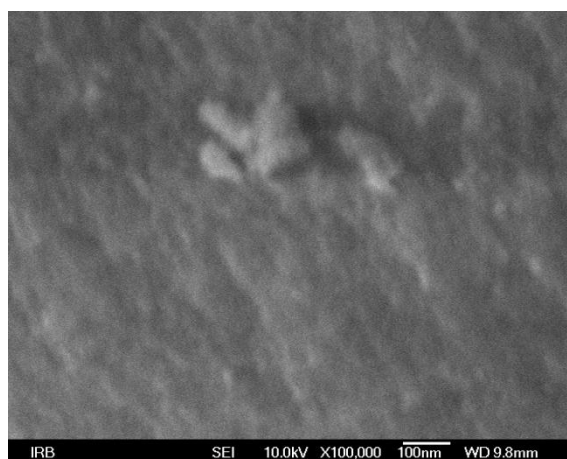
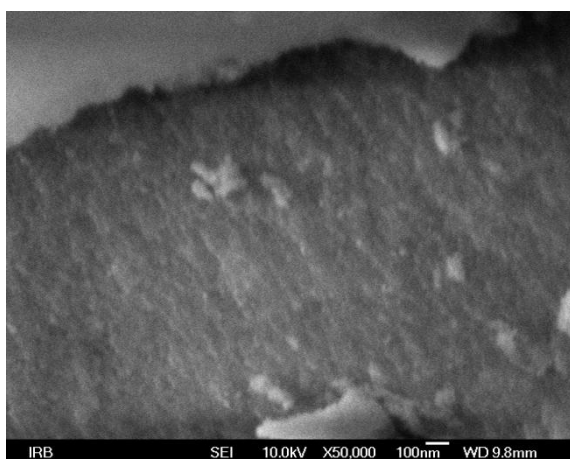
**Slika 89. SEM mikrografije uzorka ZY3a pri različitom povećanju**



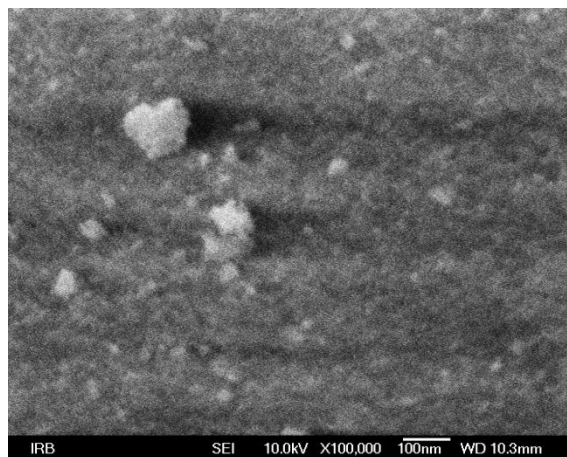
**Slika 90. SEM mikrografije uzorka ZY5a pri različitom povećanju**



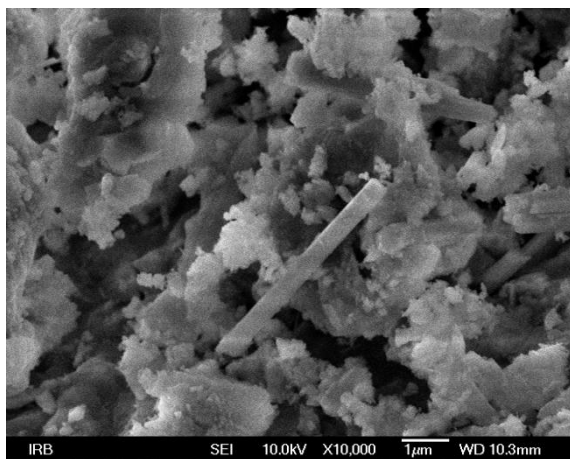
**Slika 91. SEM mikrografije uzorka ZY10a pri različitom povećanju**



**Slika 92. SEM mikrografije uzorka ZY20a pri različitom povećanju**

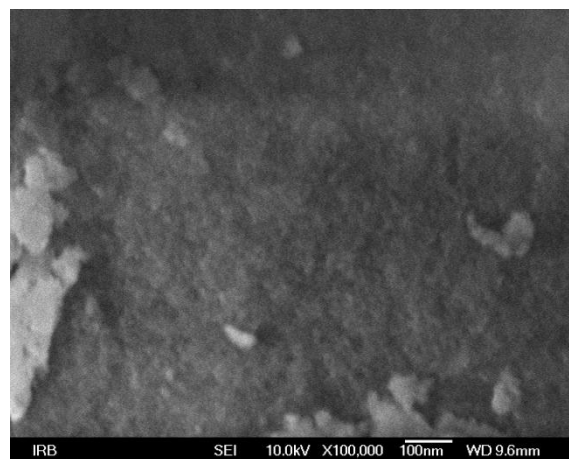
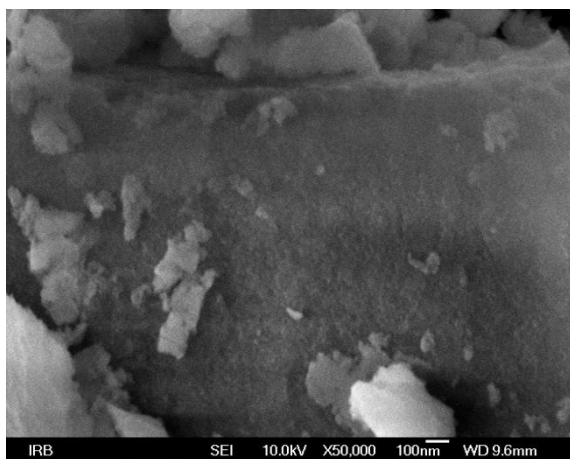
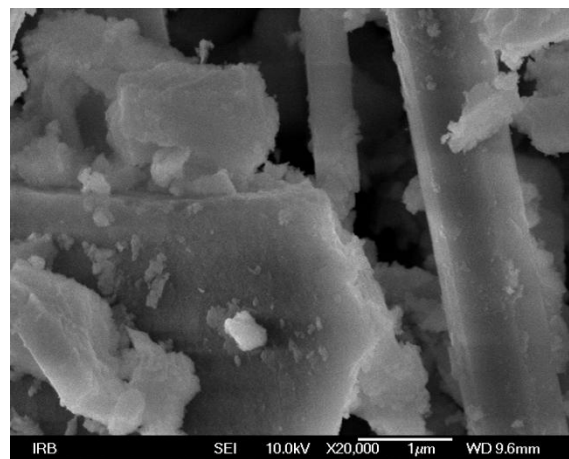
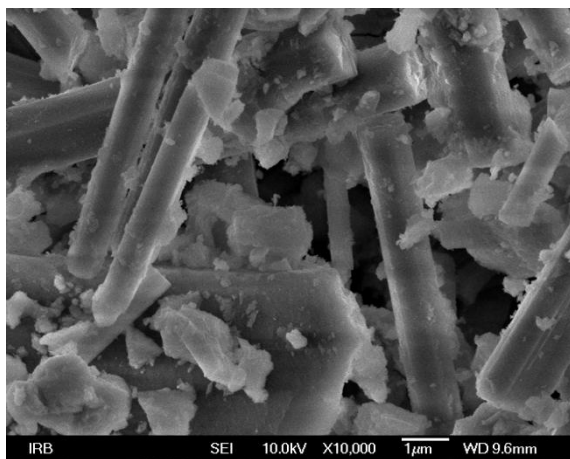


**Slika 93- SEM mikrografije uzorka ZY50a pri različitom povećanju**



**Slika 94. SEM mikrografije uzorka ZY60a pri različitom povećanju**

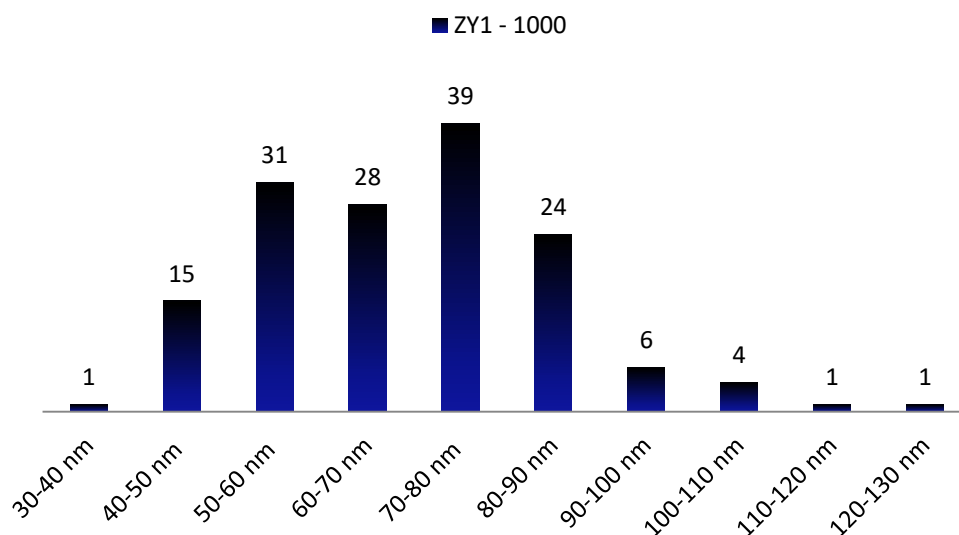




**Slika 95. SEM mikrografije uzorka ZY70a pri različitim povećanjima**

### 4.3.1 Raspodjela veličine čestica

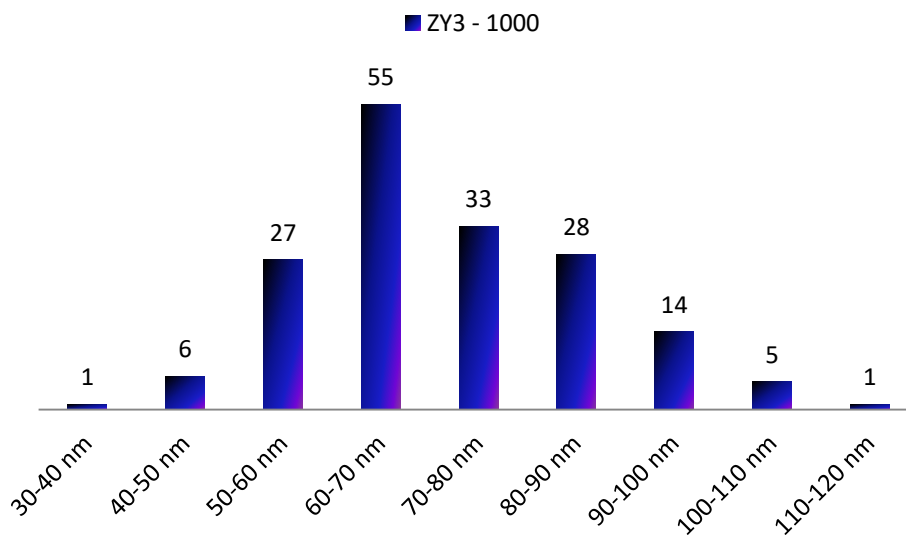
Analiza veličine čestica pokazuje da kod uzoraka žarenih na 1000 °C s povećanjem udjela itrija dolazi do smanjenja veličine čestica. Uz raspodjelu veličine čestica uzorka (slike 96 – 100) izračunata je prosječna veličina čestica i određen je medijan (tablice 11 – 15).



Slika 96. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C

Tablica 11. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY1 – 1000

BROJ ČESTICA	150
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	69 nm
MEDIJAN	70 nm



**Slika 97. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C**

**Tablica 12. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY3 – 1000**

BROJ ČESTICA

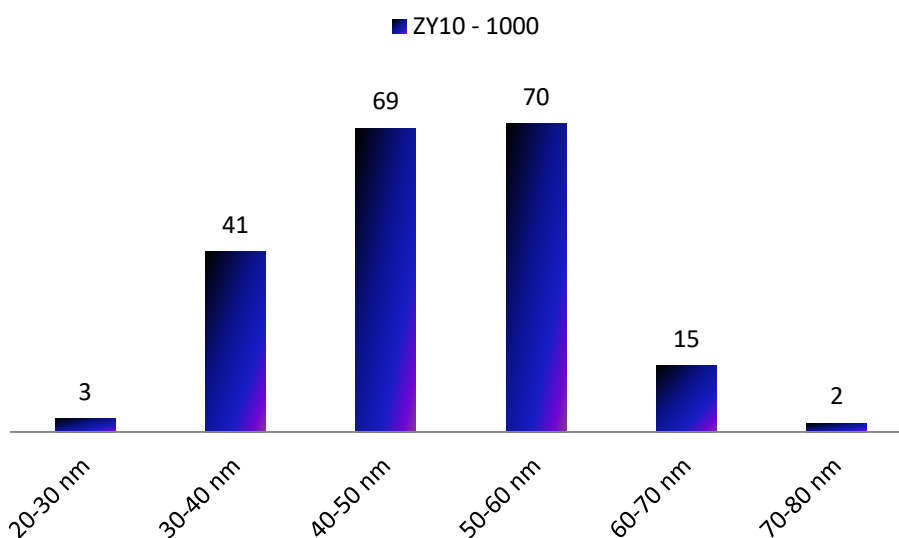
170

PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA

72 nm

MEDIJAN

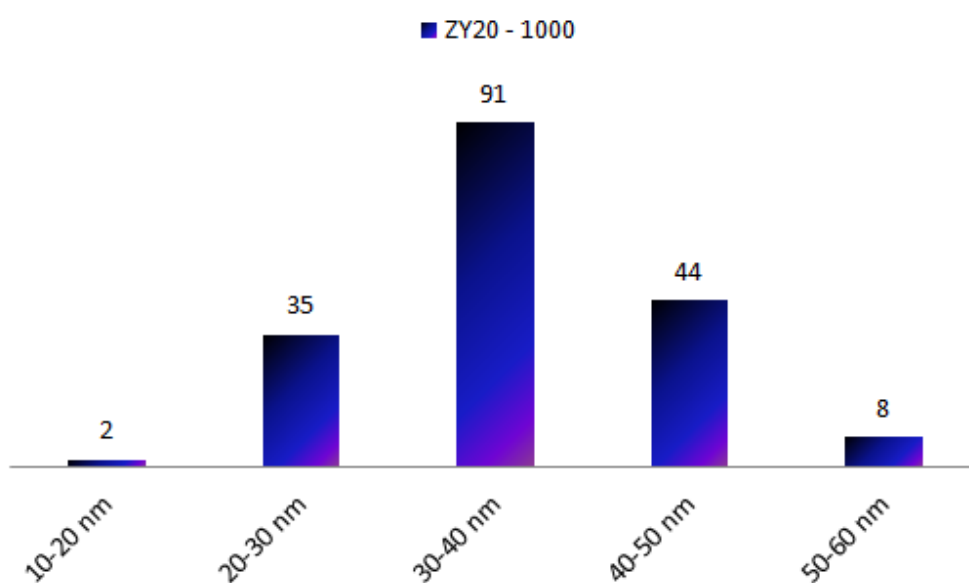
70 nm



**Slika 98. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C**

**Tablica 13. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY10 – 1000**

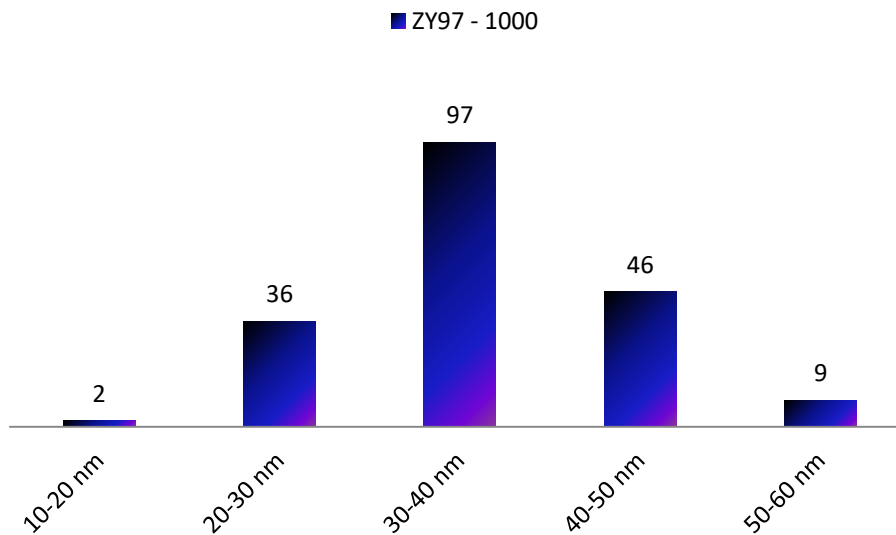
BROJ ČESTICA	200
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	48 nm
MEDIJAN	48 nm



**Slika 99. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C**

**Tablica 14. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY20 – 1000**

BROJ ČESTICA	180
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	36 nm
MEDIJAN	34 nm



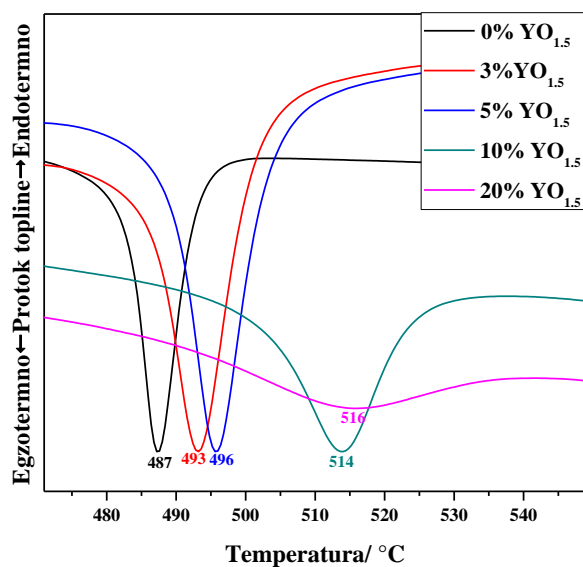
**Slika 100. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C**

**Tablica 15. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY97 – 1000**

BROJ ČESTICA	190
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	36 nm
MEDIJAN	35 nm

#### 4.4 Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije

Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije amorfnih uzoraka (slika 101), prije žarenja, pokazuju endotermne promjene koje se mogu pripisati dehidraciji, pri daljnjem zagrijavanju uzoraka dolazi do njihove kristalizacije. Uzorak čistog  $ZrO_2$  pokazuje kristalizaciju pri  $487\text{ }^\circ\text{C}$  te s dodatkom itrija i povećanjem udjela itrija dolazi do povećanja temperature kristalizacije.



Slika 101. Rezultati DSC analize amorfnih prekursora uzoraka s molarnim udjelom  $YO_{1.5}$  od 0 do 20 %

---

## 5 ZAKLJUČAK

Fazna analiza kristalnih produkata iz sustava  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  je ukazala na veliku sposobnost međusobnog miješanja  $Zr^{4+}$  i  $Y^{3+}$  iona unutar njihovih oksidnih struktura (stvaranja čvrstih otopina).

Rezultati preciznog određivanja parametara jediničnih ćelija kristalnih produkata, primjenom Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzoraka s dodanim standardom, su pokazali da bez obzira na sintetski put korišten za dobivanje kristalnih produkata iz sustava  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  (hidrotermalni tretman ili žarenje amorfnih kserogelova na zraku) ugradnja manjih udjela itrijevih iona (do 20 mol%) stabilizira tetragonski polimorf  $ZrO_2$ , dok ugradnja 20 ili više mol% itrija dovodi do stabilizacije kubičnog polimorfa  $ZrO_2$ . Utjecaj ugradnje itrija na fazni sastav čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa potvrđen je i rezultatima Ramanove spektrometrije.

Volumen jedinične ćelije čvrstih otopina  $ZrO_2$  tipa linearno raste s porastom udjela itrija, a ta linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine  $Y_2O_3$  tipa. Rezultati SEM analize i analize proširenja difrakcijskih linija su pokazali da porast temperature žarenja uzoraka dovodi do povećanja kristalnih zrnaca i smanjenja poroznosti, a porast udjela dopiranog kationa do smanjenja kristalnosti dobivenih čvrstih otopina.

---

## 6 LITERATURA

- [1] E. H. Kisi i C. J. Howard, »Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation,« *Key Engineering Materials*, svez. 153, pp. 1-36, 1998.
- [2] G. Štefanić, S. Musić, S. Popović i K. Furić, »Formation of ZrO<sub>2</sub> by the Thermal Decomposition of Zirconium Salts,« *Croatica Chemica Acta*, svez. 69, br. 1, pp. 223-239, 1996.
- [3] M. T. Dorn i K. G. Nickel, »Zirconia ceramics: Phase transitions and Raman microspectroscopy,« u *High Pressure Surface Science and Engineering*, London, IOP Publishing Ltd, 2004, pp. 467-521.
- [4] D. K. Smith i H. W. Newkirk, »The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>),« *Acta Crystallographica*, svez. 18, pp. 983-991, 1965.
- [5] P. Bouvier, A. Dianoux, E. Djurado i G. Lucazeau, »Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO<sub>2</sub>,« *International Journal of Inorganic Materials*, svez. 3, pp. 647-654, 2001.
- [6] U. Martin, H. Boysen i F. Frey, »Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized,« *Acta Crystallographica Section B*, svez. 49, br. 3, pp. 403-413, 1993.
- [7] Živko-Babić, J. Carek, A. Jakovac, M., »Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici,« *Acta Stomat Croat*, pp. 19-23, 2005..
- [8] O. A. Graeve, »Zirconia,« u *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, New York, Springer Science+Business Media, 2008, pp. 169-193.
- [9] K. Momma, »VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,« *J. Appl. Crystallogr*, svez. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [10] C. A. M. Volpato, L. G. A. Garbelotto, M. C. Fredel i F. Bondioli, »Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations,« u *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Rijeka, InTech, 2011, pp. 397-420.
- [11] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag i C. Coddet, »Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations,« *Materials Science in Semiconductor Processing*, svez. 9, pp. 1006-1013, 2006.



- 
- [12] F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S. W. Kycia, D. Bruno i R. Droppa Jr, »X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> double perovskite,« *Journal of Synchrotron Radiation*, svez. 13, br. 1, pp. 46-53, 2005.
- [13] C. N. R. Rao i G. V. S. Rao, Transition Metal Oxides, National Bureau of Standards, 1974.
- [14] D. P. F. H. Brown i F. Odell, »The Zirconia-Yttria System,« *Journal of The Electrochemical Society*, svez. 89, br. 9, pp. 356-362, 1951.
- [15] S. E. Hoosain, The Sintering and Optimization of Stabilised Zirconia, Johannesburg: University of Witwatersrand, 2010.
- [16] Denry, I. Kelly, J. R., »State of the art of zirconia for dental applications,« *Dental Materials*, svez. 24, pp. 299-307, 2008.
- [17] K. Obal, Z. Pedzich, T. Brylewski i M. Rekas, »Modification of Yttria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics,« *International Journal of Electrochemical Science*, svez. 7, pp. 6831-6845, 2012.
- [18] E. Drożdż, J. Wyrwa, K. Schneider i M. Rekas, »Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia,« *J Mater Sci*, svez. 52, pp. 674-685, 2017.
- [19] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold i K. G. Nickel, »Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy,« *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, svez. 13, br. 1, pp. 116-124, 2016.
- [20] G. Kaur, Solid Oxide Fuel Cell Components, Switzerland: Springer, 2016.
- [21] »BruxZir® Full-Strength vs. BruxZir® Anterior – Choosing Between Transformation Toughening and Light Transmission,« Glidewell Laboratories, [Mrežno]. Available: <http://glidewell.com/education/chairside-dental-magazine/volume-11-issue-3/bruxzir-full-strength-vs-anterior>. [Pokušaj pristupa rujan 2017].
- [22] S. Vatansever, F. ÖKSÜZÖMER, S. NACI KOÇ, M. Somer, H. DELİGÖZ i M. A. GÜRKAYNAK, »Fabrication of yttria stabilized zirconia nanoparticles by the reverse microemulsion method for SOFC applications,« *Materials Science*, svez. 28, br. 1, pp. 85-91, 2010.
- [23] A. Zarkov, A. Stanulis i J. Sakaliuniene, »On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study,« *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, svez. 76,
-

- 
- br. 2, p. 309–319, 2015.
- [24] G. Dell' Agli i G. Mascolo, »Hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions at low temperature,« *Journal of the European Ceramic Society*, svez. 20, pp. 139-145, 2000.
- [25] T. Tsukada, S. Venigalla, A. A. Morrone i J. H. Adair, »Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders,« *Journal of the American Ceramic Society*, svez. 82, br. 5, pp. 1169-1174, 1999.
- [26] »Preparation of a Nanoscale/SOFC-Grade Yttria-Stabilized Zirconia Material: A Quasi-Optimization of the Hydrothermal Coprecipitation Process«.
- [27] V. Tsukrenko, E. Dudnik i A. Shevchenko, »Nanocrystalline zirconia based powders synthesizes by hydrothermal method,« *Processing and Application of Ceramics*, svez. 6, br. 3, pp. 151-157, 2012.
- [28] K. Byrappa i M. Haber, *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew, 2002.
- [29] »Ramanovo raspršenje svjetlosti u svijetu nanočestica,« Institut Ruđer Bošković, [Mrežno]. Available: <http://www.irb.hr/Dogadanja/Na-Institutu/Otvoreni-dani-IRB-a/Ruta-A/Ramanovo-rasprsenje-svjetlosti-u-svijetu-nanocestica>. [Pokušaj pristupa 13 kolovoz 2017. ].
- [30] »Ramanova spektroskopija,« Hrvatska enciklopedija, [Mrežno]. Available: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=51728>. [Pokušaj pristupa 13 kolovoz 2017.].
- [31] G. Štefanić, *Kemijska i strukturna svojstva ZrO<sub>2</sub> i sustava ZrO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=Al, Fe i Cr*, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, 1997.

---

## 7 Prilozi

### 7.1 Popis tablica

Tablica 1. Kristalne faze cirkonijevog dioksida .....	2
Tablica 2. Kristalografske značajke polimorfnih struktura $ZrO_2$ .....	2
Tablica 3. Kristalografske značajke strukture $Y_2O_3$ .....	7
Tablica 4. Mehanička svojstva raznih tipova cirkonijske keramike.....	9
Tablica 5. Pripremljeni uzorci i njihov sastav .....	18
Tablica 6. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetka polimorfa $ZrO_2$ .....	22
Tablica 7. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfnih prekursora koprecipitiranih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom .....	25
Tablica 8. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima Y/Zr .....	39
Tablica 9. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija $ZrO_2$ čvrstih otopina dobivenih nakon žarenja pri 1000 °C.....	44
Tablica 10. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina $ZrO_2$ dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom.....	45
Tablica 11. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY1 – 1000.....	65
Tablica 12. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY3 – 1000.....	66
Tablica 13. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY10 – 1000.....	67
Tablica 14. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY20 – 1000.....	67
Tablica 15. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY97 – 1000.....	68

---

## 7.2 Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijevog dioksida .....	3
Slika 2. Jedinična ćelija monoklinskog $ZrO_2$ .....	4
Slika 3. Jedinična ćelija tetragonskog $ZrO_2$ .....	5
Slika 4. Kubična faza $ZrO_2$ .....	6
Slika 5. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture .....	6
Slika 6. Jedinična ćelija $Y_2O_3$ .....	7
Slika 7. Struktura itrijem stabiliziranog cirkonijeva dioksida .....	10
Slika 8. Mehanizam transformacijskog povećanja žilavosti .....	11
Slika 9. Autoklav korišten za hidrotermalni tretman.....	19
Slika 10. Rendgenski difraktometarpraha APD 2000 proizvođača ItalStructures .....	20
Slika 11. Ramanov spektrometar <i>Jobin-Yvon T64000</i> .....	21
Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop Jeol <i>Jeol JSM-7000F</i> .....	23
Slika 13. Diferencijalni pretražni kalorimetar <i>Perkin-Elmer DSC</i> , model 7 .....	23
Slika 14. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 400 °C .....	26
Slika 15. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 600 °C .....	26
Slika 16. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C .....	27
Slika 17. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 1000 °C .....	27
Slika 18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 400 °C .....	27
Slika 19. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 600 °C .....	28
Slika 20. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 800 °C .....	28
Slika 21. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 1000 °C .....	28
Slika 22. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 600 °C .....	29
Slika 23. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 800 °C .....	29
Slika 24. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000°C .....	29
Slika 25. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	30
Slika 26. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 600 °C .....	30
Slika 27. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 800 °C .....	30
Slika 28. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 1000°C s dodanim Si standardom .....	31
Slika 29. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 600 °C .....	31

---

Slika 30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 800 °C .....	31
Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	32
Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 600 °C .....	32
Slika 33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 800 °C .....	32
Slika 34. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	33
Slika 35. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 600 °C .....	33
Slika 36. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 800 °C .....	33
Slika 37. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY30 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	34
Slika 38. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 800 °C .....	34
Slika 39. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	34
Slika 40. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 600 °C .....	35
Slika 41. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 800 °C .....	35
Slika 42. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	35
Slika 43. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY60 žarenog pri 600 °C .....	36
Slika 44. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 800 °C .....	36
Slika 45. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	36
Slika 46. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY70 žarenog pri 1000 °C .....	37
Slika 47. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY80 žarenog pri 1000 °C .....	37
Slika 48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY90 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	37
Slika 49. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY100 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom .....	38
Slika 50. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY0a .....	40
Slika 51. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a .....	40
Slika 52. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a s dodanim Si standardom .....	41
Slika 53. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a s dodanim Si standardom .....	41

---

---

Slika 54. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a s dodanim Si standardom .....	41
Slika 55. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY20a s dodanim Si standardom .....	42
Slika 56. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY30a s dodanim Si standardom .....	42
Slika 57. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY40a s dodanim Si standardom .....	42
Slika 58. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY50a s dodanim Si standardom .....	43
Slika 59. Grafički prikaz parametra $t$ -ZrO <sub>2</sub> kristalne rešetke kao funkcije molarnog udjela YO <sub>1.5</sub> .....	46
Slika 60. Grafički prikaz ovisnosti volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela YO <sub>1.5</sub> .....	47
Slika 61. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C i 1000 °C .....	48
Slika 62. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY1 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C ....	49
Slika 63. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a .....	49
Slika 64. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C .....	50
Slika 65. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a .....	50
Slika 66. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C ....	51
Slika 67. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a .....	51
Slika 68. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C .....	52
Slika 69. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a .....	52
Slika 70. Usporedba Ramanovih spektara ZY20 žarenih uzoraka te hidrotermalno pripremljenog ZY20a uzorka .....	53
Slika 71. SEM mikrografije uzorka ZY0 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ....	54
Slika 72. SEM mikrografije uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ....	54
Slika 73. SEM mikrografije uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ....	55
Slika 74. SEM mikrografije uzorka ZY5 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ....	55
Slika 75. SEM mikrografije uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ..	55
Slika 76. SEM mikrografije uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ..	56
Slika 77. SEM mikrografija uzorka ZY30 žarenog na 1000 °C .....	56
Slika 78. SEM mikrografija uzorka ZY40 žarenog na 1000 °C .....	57

---

---

Slika 79. SEM mikrografija uzorka ZY50 žarenog na 800 °C .....	57
Slika 80. SEM mikrografije uzorka ZY60 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	57
Slika 81. SEM mikrografije uzorka ZY70 žarenog na 1000 °C .....	58
Slika 82. SEM mikrografije uzorka ZY80 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	58
Slika 83. SEM mikrografija uzorka ZY90 žarenog na 1000 °C .....	58
Slika 84. SEM mikrografija uzorka ZY95 žarenog na 1000 °C .....	59
Slika 85. SEM mikrografije uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	59
Slika 86. SEM mikrografije uzorka ZY99 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	60
Slika 87. SEM mikrografije uzorka ZY100 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	60
Slika 88. SEM mikrografije uzorka ZY1a pri različitom povećanju.....	61
Slika 89. SEM mikrografije uzorka ZY3a pri različitom povećanju.....	61
Slika 90. SEM mikrografije uzorka ZY5a pri različitom povećanju.....	62
Slika 91. SEM mikrografije uzorka ZY10a pri različitom povećanju.....	62
Slika 92. SEM mikrografije uzorka ZY20a pri različitom povećanju.....	62
Slika 93- SEM mikrografije uzorka ZY50a pri različitom povećanju .....	63
Slika 94. SEM mikrografije uzorka ZY60a pri različitom povećanju.....	63
Slika 95. SEM mikrografije uzorka ZY70a pri različitim povećanjima.....	64
Slika 96. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C.....	65
Slika 97. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C.....	66
Slika 98. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C.....	66
Slika 99. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C.....	67
Slika 100. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C.....	68
Slika 101. Rezultati DSC analize amorfnih prekursora uzoraka s molarnim udjelom YO <sub>1,5</sub> od 0 do 20 % .....	69

---

## 8 Životopis

████████████████████ Završila sam Osnovnu školu Augusta Šenoae u Zagrebu nakon čega sam upisala opći smjer u X. gimnaziji "Ivan Supek" u Zagrebu. Gimnaziju sam završila 2011. godine te sam upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. U kolovožu 2015. godine obavila sam stručnu praksu u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju HEP Proizvodnje d.o.o. pod vodstvom dr. sc. Marije Trkmić. U rujnu 2015. godine izradila sam završni rad na Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Igora Sutlovića. Naslov završnog rada je *Izvori i svojstva NO<sub>x</sub> spojeva*. 2015. godine upisala sam diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. U ljetnom semestru 2017. godine sudjelovala sam na Erasmus+ programu mobilnosti na Sveučilištu Castilla-La Mancha u Ciudad Realu (Španjolska).