

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Небојша Лабус

**СИНТЕРОВАЊЕ И СВОЈСТВА
СИНТЕРОВАНОГ $ZnTiO_3$**

Докторска дисертација

Београд, 2011. године.

Предговор

Ова докторска дисертација је резултат наших фундаменталних истраживања проблема синтеровања и својстава цинк-метатитаната.

Коментори ове дисертације били су др Драгица Минић, редовни професор, и академик Момчило М. Ристић којима за указивање на суштинске циљеве истраживања и успешно решавање проблема дугујем изузетну захвалност.

Специфичан ентузијазам у приступу научно истраживачком раду стекао сам од академика Пантелије М. Николића, којем за то, такође, дугујем захвалност.

Захваљујем се др Марија-Весни Николић на помоћи при верификацији резултата научно истраживачког рада оствареног у оквиру тезе.

Такође се захваљујем др Нини Обрадовић и мр Сузани Стевановић на стручној и колегијалној помоћи.

Дуготрајне и корисне консултације и резултате у експерименталним техникама карактеризације испресака омогућио ми је колега и пријатељ мр Југослав Крстић и колектив ИХТМ катализе, којима за то исто тако захваљујем.

Изразито пажљиво урађену рендгенску дифракцију експериментално је извео Срђан Ракић са Природно математичког факултета, одсек за физику, Новосадског универзитета.

Захвалност за експериментални део синтезе узорка дугујем колегама из Института за Мултидисциплинарне Студије.

Циљ докторске дисертације

Циљ ове дисертације је одређивање потребних услова за синтеровање нанопраха цинк-метатитаната. Провера оптимизације синтеровања се спроводи сходно уважавању својстава синтерованих узорака одређеним физичкохемијским методама анализе: одређивања густине, одређивања специфичне површине испресака адсорпцијом азота, одређивања порозности испресака живином порозиметријом, микроскопијом међуатомске интеракције, дилатометријом процеса синтеровања и рендгеноструктурном анализом.

ИЗВОД

Ультрафини прах цинк-метатитаната величине честица 40 до 80 nm подвргнут је приликом синтетског дела третмана утицајима притиска и температуре коришћењем процеса пресовања и реакционог синтеровања. С обзиром на нестабилност праха посматран је одговор система на ова два третмана.

Услед наведених утицаја дошло је до специфичних промена својстава испресака и синтерованих узорака. Што се пресовања тиче урађен је сет испресака компактираних на различитим притисцима униаксијалним двостраним начином пресовања. Методе карактеризације испресака које су коришћене су: мерење густине испресака, мерење специфичне површине методом адсорпције азота на ниским температурама, одређивање порозности методом живине порозиметрије. За описивање феномена пресовања упоређене су експерименталне вредности густине испресака у зависности од притиска пресовања са једначинама компресибилности. Притисак од 98 МПа одређен је као најпогоднији при компактирању испресака за наредни процес синтеровања. Урађена је рендгеноструктурна анализа као и атомска микроскопија испреска цинк-метатитаната $ZnTiO_3$. Процес синтеровања праћен је техником дилатометрије, односно линеарног скупљања узорака при загревању. Рађено је у два режима рада до 880°C и до 1200°C. За режим рада при загревању до 880°C за синтеровање одређена је енергија активације синтеровања. Урађена је рендгеноструктурна анализа синтерованих узорака, и на основу различитог фазног састава доказано постојање фазног прелаза у стабилнију форму спинелске структуре, цинк-ортотитанат, Zn_2TiO_4 . Дилатометрија као основна техника за праћење процеса синтеровања је показала да при грејању на вишој температури долази до фазног прелаза. Структура синтерованих узорака окарактерисана је такође методом атомске микроскопије и уочена разлика у величини зрна за различите режиме грејања.

Кључне речи: Цинк титанати, кинетика, синтеровање.

ABSTRACT

Zinc meta-titanate $ZnTiO_3$ nano powder commercially available with particle size in a range from 40 nm to 80 nm was treated by conventional synthesis methods, namely, the compaction and the sintering. According to unstability of the powder, response of the system to these two fundamental treatments was studied.

Regarding used methods, changes in properties of the compacts and sintered specimens occurred. Uniaxial double sided compaction method produced set of green bodies obtained using different pressures. Employed characterization methods used were: density measurements, specific surface area measurements by nitrogen adsorption on low temperatures, porosity measurements with mercury porosimetry. For the compressibility phenomenon different compaction equations were used in order to mathematically describe compaction. Compacts obtained with 98 MPa pressure were determined as suitable for consequent sintering process. X-ray diffraction was conducted on green body of the commercial $ZnTiO_3$ powder. Also, compact was characterized with atomic force microscopy. Sintering process was characterized with fundamental technique for following a linear change in dimensions, namely high temperature dilatometry. Experiments were conducted in two different isothermal temperatures: lower at 880°C and higher at 1200°C. For the lower temperature region of 880°C activation energy calculation was performed. Dilatometry as main technique for following of the sintering phenomenon registered at higher temperature region of 1200°C, phase transition to stable zinc-orthotitanate spinel Zn_2TiO_4 . Phase transition was justified with X-ray diffraction of specimens heated on 880°C showed characteristic perovskite $ZnTiO_3$ structure diffractogram, while specimen heated at 1200°C gave spinel Zn_2TiO_4 characteristic diffraction patterns. Sintered specimens in two regimes were characterized with atomic force microscopy also, and significant difference between grain sizes was detected.

Key words: Zinc-titanate, kinetics, sintering.

САДРЖАЈ

НАСЛОВ.....	I
Предговор.....	III
Циљ докторске дисертације.....	V
Извод и Abstract.....	VII
САДРЖАЈ.....	IX-XI
1. ОПШТИ ДЕО.....	1
1.1 СИНТЕРОВАЊЕ.....	3
1.1.1. Синтеровање као феномен.....	3
1.1.2. Методе за одређи вање енергије активације синтеровања.....	10
1.1.2.1. Концепт Мастер синтеринг криве.....	10
1.1.3. Дефинисање фазних трансформација из дилатационе криве.....	11
1.1.3.1 Термодинамика фазних трансформација.....	11
1.1.3.2. Кинетика фазне трансформације и дилатациона крива.....	12
1.2. ПРЕСОВАЊЕ.....	15
1.2.1. Пресовање као феномен.....	16
1.2.1.1. Фактори који утичу на процес пресовања.....	15
1.2.2. Једначине пресовања.....	17
1.3. НАНОМЕТАРСКЕ ДИМЕНЗИЈЕ ЧЕСТИЦА И ПРОЦЕСИ ПРЕСОВАЊА И СИНТЕРОВАЊА.....	19
1.4. СИСТЕМ ZnO-TiO ₂	20
1.4.1 ZnO-TiO ₂	20
1.4.2. Преглед савремених истраживања система ZnO-TiO ₂	23
1.5. ПРИНЦИПИ ПРОГНОЗЕ СВОЈСТАВА МАТЕРИЈАЛА.....	28
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСТРАЖИВАЊА.....	29
2.1. МАТЕРИЈАЛ.....	31
2.2. МЕТОДЕ.....	31
2.2.1. ПОСТУПЦИ У СИНТЕЗИ.....	31
2.2.1.1. Пресовање.....	31
2.2.1.2. Синтеровање.....	31
2.3. МЕТОДЕ КАРАКТЕРИЗАЦИЈЕ.....	33
2.3.1. Одређивање густине.....	33
2.3.2. Специфична површина.....	33
2.3.3. Живина порозиметрија.....	34
2.3.4. Дилатометријска истраживања.....	34

2.3.5. Атомска микроскопија	35
2.3.6. Рендгеноструктурна анализа	35
3. РЕЗУЛТАТИ	37
3.1 ПРЕСОВАЊЕ ПРАХА $ZnTiO_3$	39
3.1.1. Густине испресака и примењене једначине пресовања система нано-праха $ZnTiO_3$	39
3.1.2. Рендгеноструктурна анализа испреска компактираног на 98 МПа ($1t/cm^2$).....	43
3.1.2.1. Величина кристалита израчуната Шереровом формулом	46
3.1.3. Изглед АФМ снимака пресованог узорка на притиску 98 МПа ($1 t/cm^2$).....	48
3.1.4. Одређивање специфичне површине испресака адсорпцијом азота.....	51
3.1.5. Одређивање порозности методом живине порозиметрије	54
3.2. СИНТЕРОВАЊЕ $ZnTiO_3$ НА $880^\circ C$	60
3.2.1. Дилтограми процеса синтеровања система нанопраха $ZnTiO_3$	60
3.2.1.1. Енергија активације одређена моделовањем Мастер синтеринг криве.....	62
3.2.2. Анализа XRD за $ZnTiO_3$ синтерован на $880^\circ C$	64
3.2.3. Испитивање површине узорка синтерованог на $880^\circ C$	67
3.3. СИНТЕРОВАЊЕ $ZnTiO_3$ НА $1200^\circ C$	70
3.3.1. Дилатограми процеса синтеровања система нанопраха $ZnTiO_3$ са фазним прелазом у Zn_2TiO_4	70
3.3.1.1. Фазни прелаз узорака синтерованих на $1200^\circ C$	71
3.3.1.2. Прорачун односа фаза у фазном прелазу са дилатограма помоћу правила полуге.....	72
3.3.2. Анализа XRD за $ZnTiO_3$ синтерован на $1200^\circ C$	74
3.3.3. Испитивање површине узорка синтерованог на $1200^\circ C$	76

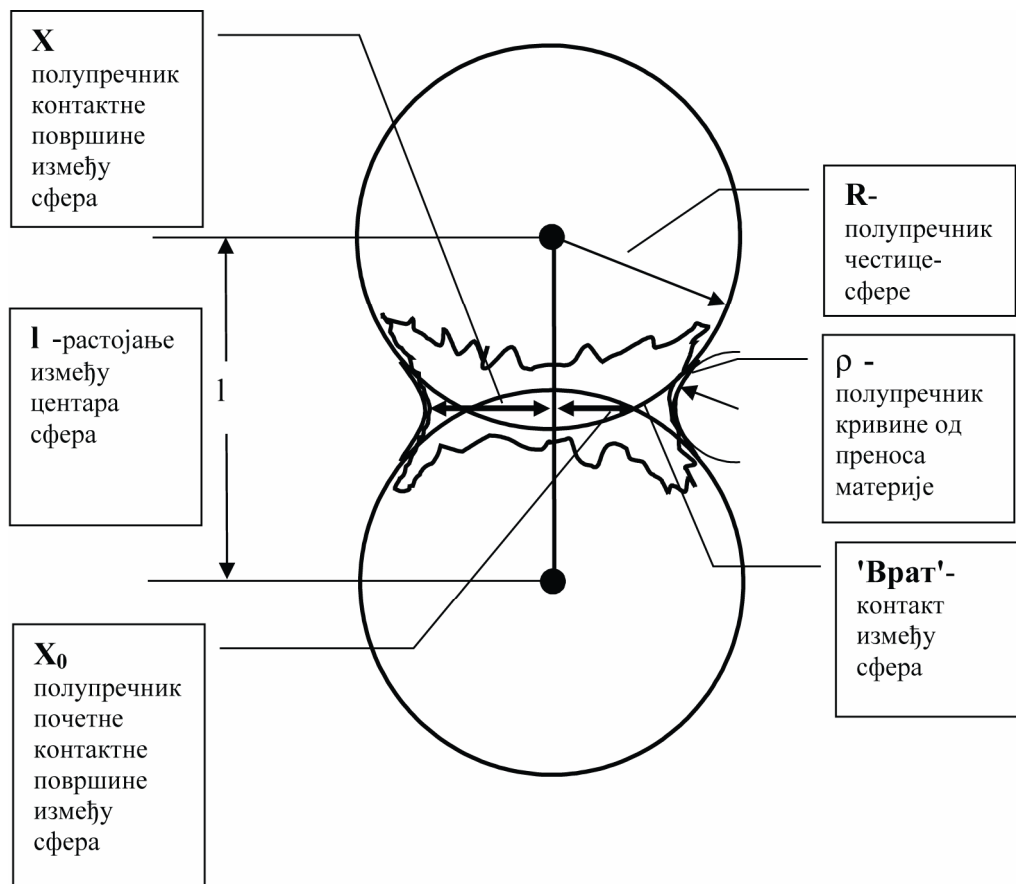
4. ДИСКУСИЈА	79
4.1. ПРЕСОВАЊЕ	81
4.2. СИНТЕРОВАЊЕ	92
5. ЗАКЉУЧАК	105
6. Литература	108
7. ДОДАТАК.....	116
7.1. Објављени научни радови и саопштења кандидата, 2000-2011.....	118
7.2. Картице интернационалног центра за дифракцију, JCPDS	122
7.3. Табеларно приказане вредности мерења	126
Таб.Д1. Вредности густина испресака.....	126
Таб.Д2. Вредности добијене на испресцима адсорпцијом азота.....	127
Таб.Д3. Вредности добијене на испресцима методом живине порозиметрије.....	128
Таб.Д4. Вредности добијене методом живине порозиметрије из дијаграма расподеле величине пора.....	129
Таб.Д5. Вредности добијене методом живине порозиметрије из дијаграма расподеле величине честица.....	130
Таб.Д6. Величине честица праха на АФМ снимку испреска 98 МПа (1 t/cm ²).....	131
Таб. Д 7. Средње вредности дијаметра зрна на АФМ снимку за узорке синтероване на 880°С.....	132
Таб. Д 8. Средње вредности дијаметра зрна на АФМ снимку за узорак синтерован на 1200°С.....	132

1. ОПШТИ ДЕО

1.1. СИНТЕРОВАЊЕ

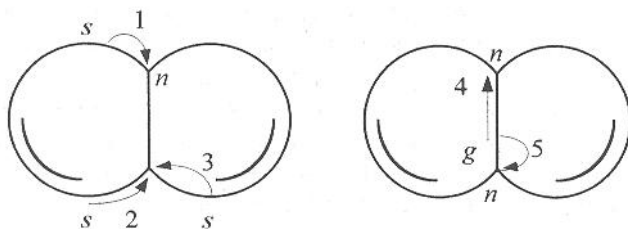
1.1.1. Синтеровање као феномен

Као и током очвршћавања растопа материјала, тако и при загревању смеша супстанција у облику праха, синтеровањем, добијају се поликристални материјали.¹ Синтеровање прашкастог, порозног, најчешће кристалног, материјала прате макроскопске карактеристичне промене: смањење димензија узорка, одговарајуће смањење порозности, као и повећање релативне густине². Микроструктурна унутрашњост узорка се мења на тај начин што се укупна специфична површина смањује услед повећања контаката међу честицама, док се површина на местима додира између честица повећава. Синтеровање се тако може дефинисати као процес грејања и очвршћавања праха материјала на температури испод тачке топљења, при чему долази до међусобног срастања честица праха, што даје комадни производ задатог облика.³ Испресак представља обликован, али незагреван узорак, и означава стање постигнуто пресовањем. Већина испресака су оформљени применом притиска на прах да би се повећала густина и прах оформио у жељени облик. Процесом синтеровања испреска добија се синтерован узорак, често називан синтер.



Сл. 1. Модел синтеровања «две сфере».

Сложеност процеса који се одигравају током синтеровања реалних дисперзних материјала и немогућност непосредног посматрања комплексног деловања свих механизма одговорних за овај процес, условили су проучавање деловања појединих механизма на моделима. Такав је модел «две сфере», шематски приказан на Сл.1. Модел синтеровања сфере и равне површине први је проучио Я.И.Френкел^{4,5}. Исправност законитости које је он увео за синтеровање механизмом вискозног тока потврђена је у многим научним радовима. Он је сматрао да синтеровање има две етапе. Прва представља стапање честица, које доводи до нестајања отворених пора (шупљина) и образовању раздвојених затворених пора одређеног облика, (у простој апроксимацији сферног облика). Друга етапа представља смањење запремине затворених пора под дејством сила површинског напона. Прве експерименталне радове који се односе на синтеровање металних честица извршио је Г.Ц.Кучински⁶. Он је за интерпретацију добијених резултата користио неке теоријске поставке о дифузионом вакансионом течењу које је раније предложио Б. Я.Пинес⁷. Када се две додирујуће сфере, које представљају честице праха, загреју на довољно високу температуру, због веће покретљивости атома и довољно високог напона пара у неким случајевима, може доћи до одигравања низа елементарних процеса преноса масе који ће допринети прирастању сфера. При том долази до формирања и даљег раста врата између ових сфера, Сл.1. Током раста врата растојање између центара сфера може остати неизмењено, или се смањивати. Промене два основна параметра, полупречника контакта између сфера X и растојања између сфера l , се уз одређене пертпоставке може довести у везу са укупним релативним смањењем узорка $\Delta l/l_0$ и формулисати једначина скупљања при синтеровању чији су коефицијенти одређени механизмима који омогућују процес преноса масе током синтеровања⁸. Да ли ће ово растојање остати константно или ће се смањивати зависи од механизма који се одиграва током процеса синтеровања.



Сл.2. Механизми преноса масе при синтеровању

У области виших температура, када су дифузиона покретљивост и површински напон материјала довољно велики, раст површине контакта може да буде последица пет механизма, Сл.2.: 1) испаравање – кондензација, 2) површинска дифузија, 3) запреминска дифузија са површине, 4) дифузија са границе зрна, 5) запреминска дифузија. При вишим температурама и најчешће код аморфних материјала јавља се синтеровање механизмом вискозног тока где се као величина која описује кретање материје користи вискозност уместо дифузије.

Процес синтеровања као сложен процес често се у литератури проучава раздвојен у три стадијума. Оштре границе између ова три стадијума не постоје. Тако се у првом стадијуму остварује контакт између појединих честица, при коме честице задржавају своју структурну индивидуалност. У другом стадијуму почиње образовање затворених пора, при чему честице губе своју индивидуалност. Трећи стадијум карактерише постојање затворених пора и раст зрна. Зрна представљају градивни елементе поликристалних материјала. Граница зрна, а такође и субзрна, је површина додире две кристалне решетке

које се разликују просторном оријентацијом. Реално, то је, комплексна структура састављена из разних дефеката и накупљених атома нечистоћа, размака између уређених структура величине неколико атомских радијуса. Поре су такође микроструктурни конституенти поликристалних материјала, који представљају структуру међу-честичних празнина².

Основна теоријска релација која се користи да опише кинетику изотермалног скупљања узорка, која се описује дифузионим механизмом током прва два ступња синтеровања, може бити формулисана општом једначином синтеровања, једначина (1)

$$y^n = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^n = K(T)t, \quad (1)$$

где је, t – време, Δl – апсолутно скупљање $\Delta l = (l - l_0)$, l – тренутна вредност дужине узорка у датом моменту загревања, l_0 – почетна дужина узорка изражена у јединицама дужине, $y = \Delta l / l_0$ – релативно скупљање испреска, без димензија или у процентима, а $K(T)$ параметар температуре изражен као:

$$K(T) = \left(\frac{AD\Omega\gamma}{G^{\alpha}a^pkT} \right), \quad (2)$$

где је, γ - Гибсова слободна површинска енергија, Ω - запремина дифундујуће врсте, G – величина кристалита, a – пречник честице праха, k – Болцманова константа, D – дифузиони коефицијент, n параметар представља експонент који својом вредношћу одговара специфичном начину транспорта масе током синтеровања, A - геометријски фактор облика честице праха, p – експонент (однос запремине и дијаметра честица) и α експонент који одређује брзину раста зрна⁹.

Разматрајући процес синтеровања с општих позиција термодинамике, његовом покретачком силом треба сматрати смањење слободне енергије система. Прашкasti систем са термодинамичке тачке гледишта поседује одређени вишак слободне енергије, која представља покретачку силу синтеровања. За једнокомпонентни систем ово је последица велике развијености слободне површине честице праха као и присуства равнотежних (тачкастих) и неравнотежних дефеката (дислокација)¹⁰. Како је резултујућа сила усмерена ка унутрашњости чврстог тела, или зрна, пропорционална Гибсовој слободној енергији, она делује тако, да увек превладава тенденција ка смањењу површине. Смањење укупне површине у процесу синтеровања смањује површинску енергију, а самим тим, и укупну енергију система.

Општа покретачка сила синтеровања је смањење површинске енергије, што се локално манифестује као разлика закривљења кривих површина, једначина (3):

$$\Delta\mu = \mu_{kr} - \mu_{ra} = \gamma_{c-g} \Omega_{MX} \kappa \quad (3)$$

где је $\Delta\mu$ разлика хемијских потенцијала μ_{ra} и μ_{kr} дифундујуће хемијске врсте MX , између атома на равној површини μ_{ra} и μ_{kr} испод површине кривине κ , где је кривина дефинисана на Сл.1. као $\kappa = 1/X + 1/\rho$. Запремина појединачног молекула дифундујуће врсте MX Ω_{MX} , док је γ_{cg} – површинска енергија (површински напон) границе

између чврстог тела (**c** - crystal) и гаса (**g**-gas) изнад површине (**cg** – чврсто – гас). Из једначине (3) следе два важна закључка: парцијални притисак изнад површине се мења са закривљењем и да ефекат закривљења површине утиче на концентрацију ваканција^{11,12}. Може се доказати:

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{R} \frac{V_m}{N_{Av}} = 2\gamma\Omega/R, \quad (4)$$

где је μ хемијски потенцијал, γ површинска енергија, запремина атома $\Omega=V_m/N_{Av}$, R - пречник посматране сфере.

Испресак са две или више компонената поседује вишак слободне енергије услед слободне површине честица, али и услед хемијских потенцијала компонената и њихове могућности да формирају бинарни оксид или легуру¹³.

При изотермском синтеровању почетне брзине грејања су високе, што умањује ефекте процеса површинске дифузије при згушњавању. Такође брза загревања, доводе до структурних напрезања, евентуално и до лома материјала. Величина термостабилности, или другачије, стабилности на дејство термичких напрезања. Порозни материјали имају већу термичку отпорност напрезања¹. При неизотермском синтеровању експериментално је примећено да је брзина скупљања већа током линеарног загревања у односу на изотермско загревање. Ово побољшање је принципијелно приписано неравнотежном повећању концентрације дефеката¹⁴.

Дифузија је временски зависно смањење концентрације. Другачије речено, дифузија представља процес којим се молекули супстанци међусобно мешају услед постојања градијента концентрације¹⁵. С обзиром на уређену структуру чврстог тела осцилације атома око чворова решетке представљају основно кретање које се повећава са повећањем температуре решетке. У ретким случајевима релативне осцилације групе атома биће такве да један од атома излети са свог места и заустави се у суседном чвору решетке. Део укупних осцилација које воде до оваквих прелаза изразито је мали чак и на температурама блиским тачци топљења. Ипак, овакво кретање је суштинско за процесе дифузије у чврстом стању¹⁶. Дифузиони коефицијент D , са јединицама m^2/s или чешће cm^2/s , који се јавља у једначини (2), дефинисан је Фиковим првим законом као

$$J_A^B = -D_A^B \left(\frac{\partial c_A}{\partial c_X} \right), \quad (5)$$

J флукс врсте A у матрици B и концентрациони градијент $\partial c_A/\partial c_X$. Разликујемо самодифузију и хетеродифузију у зависности од тога дали при премештању учествују само елементи који сачињавају кристалну решетку или кретање подразумева кретање других хемијских врста.

У случају самодифузије, дифузиони коефицијент атома или јона представља лакоћу и фреквенцију са којом одређени атом или јон прескаче по кристалној решетки у одсуству спољних сила. При експерименталном одређивању коефицијента дифузије D , његова температурска зависност обично се изражава једначином (6) облика:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{Q}{kT}\right)} \quad (6)$$

где је D_0 - предекспоненцијални фактор, k – Болцманова константа, T - апсолутна температура, Q – привидна енергија активације* процеса који контролише згушњавање¹¹.

Ленгмир и Дешман¹⁷ предложили су полуемпиријску формулу која повезује D_0 и Q за дифузију у кристалним телима

$$D_0 = \frac{d^2 Q}{N_a h} \quad (7)$$

где је d – константа кристалне решетке, h – Планкова константа, N_a – Авогадров број.

Анализа експерименталних података о дифузији код полупроводничких материјала показује да линеарни однос између D_0 и Q , који одговара формули Ленгмира и Дешмана, за широк интервал вредности тих параметара у многим случајевима не важи. Из многобројних експерименталних података испитивања дифузије у другим полупроводничким материјалима показује се да је однос између D_0 и Q јасно нелинеаран и да се чак не подвргава ни једном степеном закону^{18,19}.

Дифузија у чврстом стању претпоставља два механизма дифузије, ваканциони и интерстицијски. Следеће једначине које описују дифузиони коефицијент D , дефинисане су параметрима: Једначине (8) и (9) које одређују дифузиони коефицијент D , условљене су следећим параметрима: γ - геометријски фактор који зависи од типа решетке**, a_0 - међураванско растојање, ν - фреквенција којом атоми прелазе потенцијалну баријеру, а обично се узима Дебајева фреквенција, ентропија S и енталпија H , где индекс v се односи формирање ваканција, а индекс m на миграцију.

$$D = \left[\gamma a_0 \nu \exp\left(\frac{S_v + S_m}{R}\right) \right] \exp\left(\frac{-H_v - H_m}{RT}\right) \text{ за интерстиције,} \quad (8)$$

$$D = \left[a_0 \nu \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \right] \exp\left(\frac{-H_m}{RT}\right) \text{ за ваканције.} \quad (9)$$

Поређењем са једначином (6), члан једначине у угластим заградама је D_0 , док је Q сума H_m и H_v . Ентропијски чланови у обе једначине S_m и S_v могу бити израчунати из познатих осталих вредности у једначинама (8) и (9)²⁰.

Вредност енергије активације дифузије, Q , одређује се из нагиба праве, која је дата у координатама $\ln D = f(1/T)$. Према логаритмованој једначини (6) ова зависност је линеарна. У реалности у многим случајевима енергија активације дифузије при промени температуре није константна, и указује да је зависност коефицијента дифузије од температуре сложенија, него што то предвиђа једначина (6). Тачније, дифузионе системе услед различитог утицаја температуре на коефицијент дифузије могуће је разделити на три групе:

- 1) који одговарају простом експоненцијалном закону, израженом једначином (6);

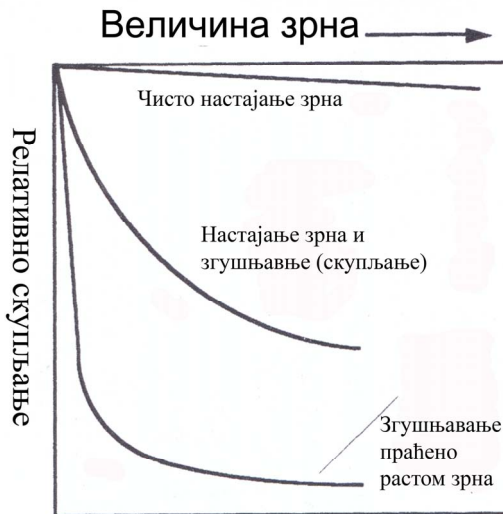
* Привидна енергија активације; у даљем тексту енергија активације. У случају одређеног процеса енергија активације тог процеса се одређује под претпоставком одвијања у једном ступњу. Како то најчешће није случај, мерене енергије активације су привидне-добијене експериментално.

** Овде наведено γ не треба мешати са величином површинске енергије γ у јед.(2).

- 2) који описују везу између D и T , укључујући два експоненцијална члана који зависе од температуре;
- 3) који се не подчињавају неком јасном закону који повезује дифузију и температуру (карактеришу се веома сложеном зависношћу D од T)².

Одређивање вредности коефицијента дифузије експериментално се може одредити различитим експерименталним техникама, од којих је најпознатија радиоактивним обележивачима.

Током синтеровања смањење вишка енергије повезано са закривљеним површинама може бити остварено на два начина: први је елиминацијом површина пора и стварањем површина додира честица, што доводи до згушњавања, док је други смањење укупне специфичне површине повећањем просечне величине кристалита, што је последица настајања нових зрна, рекристализације, озрњавања. Ако су дифузиони атомски процеси ти који чине доминантне процесе згушњавања, узорак се скупља, а поре постају мање и нестају са протоком времена. Ако атомски процеси рекристализације имају исту брзину као и дифузиони, тада је процес згушњавања потиснут и приликом раста зрна са временом долази до појаве затварања пора, Сл.3,²¹. Наиме, слободна енергија кристализације се ослобађа, формирају се велика зрна, а истовремено и велике поре, долази до појаве затворене порозности. Када се једном формирају, ове поре кинетички је врло тешко одстранити, па се оне могу сматрати термодинамички стабилним, у ком случају се чак сматра да је немогуће одстранити их, Сл.3.



Сл.3., Изглед кривих релативног скупљања у функцији величине зрна за различите случајеве згушњавања и настајања зрна.

Повећање броја дефеката линијског типа (дислокација), јавља се у пластично деформисаним узорцима кристалног уређења. Пластична деформација представља промену унутрашње структуре кристалног уређења услед утицаја сила напрезања. Нарушавање структуре кристала представља процес померања равни кристала. Промена уређења кристала, које обухвата релативно мали број атома, и које се услед деловања спољних утицаја креће унутар уређене кристалне структуре, назива се дислокација²². Процес озрњавања или рекристализације представља процес настајања зрна повољнијег односа унутрашњих углова, уместо постојећих зрна и условљен је постојањем дефеката у

уређеној структури кристала. Граница између хомогених кристалита назива се границом са «малим угловима» уколико се састоји од јасно раздвојивих дислокација, између којих постоји континуални део кристалне решетке. Граница коју називамо границом «великих углова», је одређена тиме што релативна ротација између два одвојена зрна је таква да структура границе не може бити описана помоћу појединачних дислокација²⁰.

Код поликристалних материјала услед дифузионих процеса при загревању долази до деформације зрна и локалних напрезања кристалне структуре која ће довести до генерисања дислокација ради релаксације система увођењем геометријски неопходних дислокација. Оваква врста деформације код поликристалних материјала може довести до појаве рекристализације²³.

Рекристализација у механички обрађиваном материјалу остварује се у већини случајева путем образовања нуклеуса и накнадног раста зрна. Процеси рекристализације имају сличности са фазним прелазима², при чему нову фазу, представљају кристали слободни од напрезања¹⁶. На тај начин, као резултат деформационе рекристализације добијају се нови кристали, тачније кристалити, слободни од напрезања. Места и брзина настанка нуклеуса нове фазе, представљају нехомогености, или интензивно променљиве деформације кристалне решетке. То могу бити дискретне тачкасте неправилности, линијски дефекти, или површине. Ако за случај рекристализације означимо фазу без напрезања као настајућу фазу са α , а матрицу са напрезањима у којој настаје нуклеус нове фазе са β , рекристализацију можемо одредити са два услова:

Нова фаза (нова зрна) α настаје настанком стабилних нуклеуса у одређеним деловима решетке, тј. оних који се неће, вратити у фазу β . Матрица β је онда трансформисана напредовањем ове $\alpha - \beta$ међу равни даље по матрици β све док се региони α настале фазе на сударе и β више не постоји; једнозначност, што значи да је сваки одређени регион или трансформисан или није. Као последица овог услова јавља се чињеница да је процес рекристализације окарактерисан одређеном брзином и дисконтинуалношћу услед проласка равни $\alpha - \beta$.

Када се новоформирана зрна сусретну у свом увећавању количине недеформисане фазе, са временом попуњавају простор у свом окружењу и стварају полигонални облик монокристала који се назива зрно. Испитивањем микроструктуре синтерованог материјала уочава се да је материјал састављен од великог броја зрна (монокристала) различите величине и различитог облика¹. Границе зрна су дефинисане као области које се сматрају дефектима са високом покретљивошћу атома. Ипак, стварне границе зрна су комплексне структуре састављене из различитих простора које чине дефекти и нагомиланих атома нечистоћа²⁴. У поликристалним чврстим материјалима границе зрна су посебно важне јер представљају поноре ваканција. Праћење раста зрна изводи се микроскопским методама. За разлику од рекристализације, код раста зрна енергија и савршеност решетке неког дела кристалне структуре није промењена проласком границе зрна кроз тај регион. С обзиром да се раст зрна дешава спонтано, он мора одговарати смањењу слободне енергије система. Такво смањење слободне енергије код процеса раста зрна потиче од смањења укупне површине коју чини мрежа границе зрна. Вредност слободне енергије је око два реда величине мања од оне која покреће процес рекристализације, тако да је потребна већа температура или дужа времена здржавања на повишеној температури да би дошло до раста зрна, него што је то случај код рекристализације¹⁶.

У основи брзина промене средње величина зрна, је увек позитивна. Жарењем на повишеној температури, брзина промене средње величине расте, али после одређеног времена долази до појаве равномерног смањивања брзине са временом. Са повећањем

температуре брзина раста зрна, такође расте. Два процеса разликујемо при процесу раста зрна. Први је да већа зрна расту и мања зрна се инкорпорирају у њих, све док оригинална ситнозрна структура не буде замењена структуром са већим зрнима. Овај процес води ка смањењу величине унутрашњих углова које формира граница зрна и назива се коалесценција или стапање зрна²⁵. Други процес се назива дисконтинуални раст зрна и представља појаву зрна која изразито одступају од просечне величине зрна. Овде је случај где је нормалан раст зрна био успорен или заустављен, неком препреком као што је постојање талоба друге фазе или набора на местима где граница зрна наилази²⁶.

1.1.2. Методе за одређивање енергије активације синтеровања

Да би проучили кинетику синтеровања и израчунали енергију активације тог процеса користе се различите методе. Дилатометријски подаци, скупљање у зависности од температуре и времена се тако обрађују на различите начине^{27,28,29,30,31,32}.

Методе наведене до сада односе се на одређене делове процеса синтеровања, тако да у својој основи носе одређена ограничења. Покушаји узимања у обзир више процеса у разматрање, при дефинисању процеса синтеровања или одређеног већег дела процеса³³, најчешће представљају једначине за симултану запреминску дифузију и дифузију по граници зрна. У принципу, почетна микроструктура и развој микроструктуре испреска датог праха током синтеровања је врло различита од оне коју описију постојећи модели или рачунарске симулације²⁹.

1.1.2.1. Концепт Мастер синтеринг криве

У новије време дошло је до покушаја да се цео процес синтеровања представи једним моделом. Фокусирање на сличности у три основна стадијума синтеровања довело је до појаве модела синтеровања комбинације ступњева у коме је микроструктура окарактерисана са два одвојена параметра који представљају геометрију и вредност промене величина микроструктурних ентитета³⁴. Разматрањем истовременог озрњавања и згушњавања, изражен је општи модел са члановима који описују напрезање при синтеровању: фактор који појачава напрезање и вредност средњег растојања између пора изражено нормираном вредношћу растојања. С обзиром да нису дефинисане тачно одређене геометријске претпоставке у поменутиим моделима, параметри који представљају функције геометрије микроструктуре увршћени су у једначину синтеровања и остављени да буду одређени из експерименталних података.

Мастер синтеринг крива (Master Sintering Curve - MSC)³⁵ дефинисана је на тај начин да су параметри једначине брзине синтеровања одвојени на различите стране једначине: на оне који се односе на микроструктуру и на температурске чланове. Затим су те две стране једначине повезане међусобно експериментално. Оваква генерализација је могућа услед чињенице да су најчешће за дати прах и процес консолидације, геометријски параметри за микроструктуру независни од термалног пута процеса синтеровања.

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 3 \frac{\gamma \Omega D_0}{k_b} \frac{\Gamma(\rho)}{G^n} e^{-Q/RT} = AF(\rho)\theta(T) \quad (10)$$

где је ρ -релативна густина, t -време, Ω -атомска запремина, γ -површинска енергија, D_0 -дифузиони коефицијент, G -средња величина зрна, Q -привидна активациона енергија, R -гасна константа, T -апсолутна температура и $\Gamma(\rho)$ нормирајући фактор који одређује микроструктуру преко геометријских карактеристика. Када се раздвоје параметри микроструктуре и параметри преноса материје и параметри грејања онда A укључује све константе, $F(\rho) = \Gamma(\rho)/G^n$ је функција искључиво густине и $\theta(T)$ искључиво температуре

$$\theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (11)$$

Уобичајена Мастер синтеринг крива повезује рад синтеровања Q еквивалентан енергији активације синтеровања, функцију $\theta(t, T(t))$ и густину у тренутку t током термалног циклуса, почевши од $t=0$. Крива је јединствена за дати прах и начин пресовања и не зависи од промена током процеса синтеровања. Недавно, Мастер синтеринг крива редефинисана је у сигмоидални S облик криве³⁶. Енергија активације синтеровања одређује се минимизирањем грешке између експерименталних података и моделоване мастер синтеринг криве.

1.1.3. Дефинисање фазних трансформација из дилатационе криве

Неки посматрани скуп атома или молекула може бити хомоген или нехомоген. Хомогени део таквог скупа назива се фаза. Фазе се карактеришу термодинамичким својствима као што су запремина, притисак температура и енергија. Једна фаза је стабилна само када је њена слободна енергија у минимуму за одређене термодинамичке услове. Ако се фаза налази у локалном минимуму слободне енергије уместо у јединственом минимуму, и ако је одвојен од још нижег минимума (за исте термодинамичке услове) енергетским баријерама, за систем се каже да је у метастабилном стању. Ако ове енергетске баријере не постоје, стање система постаје нестабилно и систем се покреће у стабилно или равнотежно стање, окарактерисано најнижом могућом слободном енергијом. Са променом температуре као независно променљиве величине која делује на систем (или притиска, или било које друге величине, нпр. електричног или магнетног поља), слободна енергија система мења се постепено и без прекида. Када су такве промене слободне енергије повезане са структурним обележјима фазе (атомским или електронским конфигурацијама), јавља се појава која се зове фазна трансформација или фазни прелаз³⁷.

1.1.3.1. Термодинамика фазних трансформација

Током фазне трансформације, с обзиром на то да се слободна енергија система не мења, термодинамичке величине као што су ентропија, запремина, топлотни капацитет, термална експанзија и друге показују дисконтинуалне промене. На основу релација између термодинамичких величина које имају дисконтинуитет на температури прелазе и функције Гибсове слободне енергије, Еренфест³⁸ је класификовао фазне прелазе. У овој једноставној шеми, за прелаз се каже да је истог реда као и извод Гибсове слободне енергије који показује дисконтинуалну промену. Функција има $n-1$ непрекидних извода, n -ти извод показује скок (дисконтинуалну промену), а $n+1$ извод дивергира. Гибсова слободна енергија је дата као:

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (12)$$

па је тако:

$$\begin{aligned} dG &= dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (13)$$

где је

$$dE = TdS - PdV \quad (14)$$

Први и други изводи слободне енергије за константне вредности T и P су:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Овде, C_p , α и β су топлотни капацитет, запремински коефицијент термалног ширења и коефицијент компресибилности. Јасно се види да трансформације у којима долази до дисконтинуалне промене у запремини и ентропији (односно у којима постоји латентна топлота трансформације) припадају првом реду једначине (15), док у онима при којима се дешавају дисконтинуалне промене у топлотном капацитету, термалној експанзивности, и компресибилности припадају другом реду једначине (16).

1.1.3.2. Кинетика фазне трансформације и дилатациона крива

Промена димензија чврстог узорка - дилатација, може се приказати као функција времена загревања и на тај начин примењена за праћење кинетике фазне трансформације³⁹. Наиме, промена димензија узорка при загревању подразумева више истовремених феномена на различитим структурним нивоима¹. Истраживања у овом правцу су већ била урађена. Већина мерења када се посматра фазни прелаз изведена је на синтерованој керамици, при чему се од вредности дилатације одузима само вредност коефицијента линеарног ширења α , који је пропорционалан топлотном капацитету тела.

Фазни прелазни првог реда обухватају нуклеацију и раст фазе, при чему се нуклеуси нове фазе формирају одређеном брзином, коју прати раст нове фазе. Сам почетак формирања нове фазе проузрокован је флукуацијама насталим услед термалних помераја који доводе атоме у нове положаје који одговарају настајућој фази. Велики број оваквих флукуација је нестабилан, и недовољан јер се налазе испод нивоа потребне енергије за стварање критичне величине (запремине) нове фазе, који називамо нуклеусом. Међутим, флукуације на тај начин доводе до повећања слободне енергије и када је величина промене слободне енергије повезана са трансформацијом довољно велика, нуклеација се дешава врло брзо. Тада су у тим областима сва потенцијална места нуклеације покривена

нуклеусима. Ово су услови засићености места за нуклеацију и дозвољавају претпоставку да брзина трансформације има константну вредност и то у случају раста нуклеуса пре него што ови растом фазе заузму већи део запремине.

Претпоставка да се нуклеуси, хомогено распоређени кроз узорак, формирају константном брзином $G = r/t$, запремина V сферичног нуклеуса нове фазе пречника r по јединици времена t , а како расте константном брзином даје вредност $r = Gt$ и доводи до израза, једначина (17):

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(Gt)^3. \quad (17)$$

Ако нуклеус није стабилан до одређеног времена, сматра се да нема нуклеуса све до времена $t = \tau$, и тада важи да је запремина стабилног нуклеуса V_τ :

$$V_\tau = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3. \quad (18)$$

Ако је брзина нуклеације константна, за N нуклеуса и запремину нетрансформисаног материјала $(1-X)$, (честице се још не додирују међусобно, $X \ll 1$), запремина рекристалисаног материјала X износи:

$$X = \Sigma V_\tau = \frac{4}{3}\pi N G^3 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau, \quad (19)$$

па је за почетна времена до сусретања зрна услед њиховог раста,

$$X = \frac{\pi N G^3 t^4}{3}, \quad \text{за } (X \ll 1). \quad (20)$$

Сусретање граница нове фазе захтева корекцију општих једначина⁴⁰. Запремина за равномерно распоређена зрна која се додирују је:

$$X(t) = 1 - e^{-\left(\frac{\pi N G^3 t^4}{3}\right)}. \quad (21)$$

Треба приметити прво да време за настанак дела нове фазе првенствено зависи од брзине раста нуклеуса G , а тек затим од броја нуклеуса N . Затим, експоненцијални облик овог израза при развоју у ред указује да је $1 - \exp(-y) \approx y$, за $y \ll 1$. Такође је видљиво да експоненцијални облик одговара дужим временским периодима $t \rightarrow \infty$, јер тада $X(t) \rightarrow 1$.

У општем облику изражена једначина (22):

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (22)$$

коришћена за праћење изотермске кинетике⁴¹, често се назива Џонсон, Мел⁴², Аврамијева⁴³ једначина, а може адекватно описати кинетику са $3 \leq n \leq 4$ када се r смањује са t , и $n > 4$ за r растуће са t .

Дилатометријска техника може бити примењена за праћење кинетике фазне трансформације ако подаци о саставу фаза у дилатационој криви могу бити ефективно изоловани. Узорци загревани изотермално, нагло су хлађени да би се задржао састав фаза у посматраном тренутку. Однос масених удела фаза добијен је односом интензитета линија изабраних рефлексија на X-гау дифрактограму, да би се избегло ширење линија услед напрезања решетке насталих због наглих термалних промена. Тако добијен однос фаза изражен у процентима може бити представљен као ТТТ дијаграм (ТТТ – time, temperature, transformation). Тачан састав фаза при фазном прелазу у функцији времена омогућује, праћење кинетике фазне трансформације^{44,45,46}.

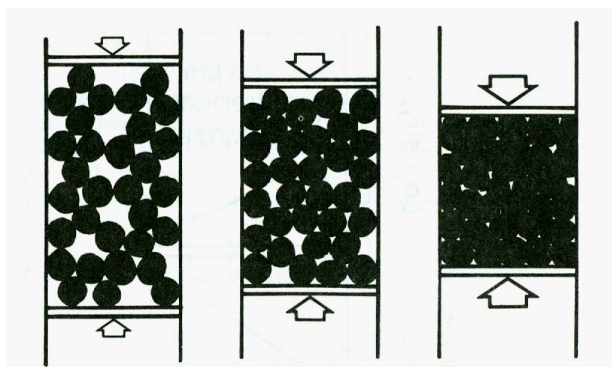
Модел развијен за рачунање кинетике фазних трансформација из дилатационе криве⁴⁷, разрађен је на примеру ефекта садржаја угљеника на параметар решетке аустенита и ферита. Претпоставља се углавном да је релација између количине фазе продукта у посматраном ступњу трансформације и одговарајуће промене запремине, линеарна зависност. Линеарна релација, ипак, одговара случају када је у питању само једнокомпонентни систем, мада, чак ни у том случају не добија се количина сваке фазе појединачно, већ однос фаза. Употребом концепта Мастер синтеринг криве у случају фазног прелазу поставља се нова теорија која укупну криву дели у низ сегмената и на тај начин издваја фазни прелаз⁴⁸.

1.2. ПРЕСОВАЊЕ

1.2.1. Процес пресовања

Прахови не попуњавају простор ефикасно. Испресак представља прах обликован пресовањем. Густина испреска представља однос масе и укупне запремине. Без обзира на начин третирања и облик честица, постојаће празнине између честица праха. Ове празнине чине порозност. Порозност (тачније, највећи део структуре пора) је део укупне запремине која је празна.

Баљшин⁴⁹ узима као прво уопштавање да је основа механизма згушњавања у свим стадијумима уравнотежење притиска пресовања у критичном пресеку који је формиран на контакту честица. Друга општа констатација је да – притисак пресовања – врши иреверзибилни рад унутрашњег трења (а некад и спољњег трења између честица) и донекле реверзибилни рад еластичне деформације. Међутим, исто тако, констатује да се процес пресовања дели на три стадијума. Општи принципи разликују се за сваки механизам појединачно у сва три стадијума. Први стадијум у коме је у процесу згушњавања испресака при оптерећењу испреска праха присутно значајано еластично растерећење. При таквом еластичном померању, оптерећење једног дела контаката између честица доводи до растерећења другог дела контаката. Средњи, или други, стадијум пресовања карактерише, како локални контактни карактер пластичне деформације, тако и релативно малу улогу локалног еластичног растерећења која у процесу згушњавања не утиче изразито на смањење притиска и рада. Граница између другог и трећег стадијума се препознаје по нестанку локалног карактера деформације честица и пластичној деформацији која се распростире (иако неравномерно) на целу запремну честице. Такође карактеристика почетка трећег стадијума је престанак померања контаката између честица и њихово фиксирање. Крај трећег стадијума теоријски подразумева нулту порозност, Сл.4.



Сл.4. Стадијуми у процесу пресовања; притисак се повећава са смањењем запремине испреска.

1.2.1.1. Фактори који утичу на процес пресовања

Навешћемо неке факторе који утичу на процес пресовања* :

Координација честице праха подразумева да свака честица мора имати контакт са бар најмање три окружујуће честице. Претпоставка је да на површини унутар масе праха поједина честица мора имати најмање четири контакта да би била стабилна. Ова четири контакта не могу бити на истој линији обима честице или на једној полулопти честице. Овај фактор је подложен разним утицајима тако да координациони број за честице у праху има различите вредности^{50,51}.

За велике честице, изнад 100 μm , величина честица нема утицаја на густину. Са смањењем величине честица испод 100 μm међучестично трење се повећава, и долази од појаве стварања мостова. Мање честице дају мању густину паковања. То се дешава услед повећања у специфичној површини, мањој маси појединачне честице, и увећаном значају, слабих сила кратког домета као што су електорстатичке силе, влажност и површинска адсорпција. Пошто се са смањењем величине повећава међучестична кохезија, долази до агломерације и онемогућавања паковања честица⁵².

Међучестично трење потиче од неуједначености површине честице, храпавости површине. Честице се теже пакују ако је површина храпавија. Вода или различита уља могу смањити трење између честица. Релативна сферичност честица дефинисана је као специфична површина сфере исте запремине као и честица, подељена специфичном површином једне честице. Што је већа релативна сферичност, облик честице је ближи облику лопте⁵³.

Честице се групишу у кластере високог координационог броја, агломерате, одвојене простором високе порозности. Агломерација се углавном дешава са честицама малих димензија због велике специфичне површине и акције једне од слабијих интерагујућих сила између честица. Уобичајене слабе силе су Ван дер Валсово привлачење, силе електростатичког наелектрисања, стварање хемијске везе, силе капиларног квашења или магнетне силе⁵⁴.

Мале количине површински активних супстанци, често се додају праху да би се измениле карактеристике паковања и мешања честица. Ови адитиви смањују међучестично трење подмазујући површине кроз одбојне силе кратког домета. Побољшање паковања честица зависи од величине молекула адитива, поларности молекула адитива, броја слојева који покривају површину честице, стања површине честице, величине честице и температуре. Омотач од поларних молекула са интеракцијама кратког домета спречава честице да се агломеришу⁵⁵.

Затворене поре представљају празнине које нису повезане са површином узорка и у којима се налази затворен гас. Постојање затворене порозности смањује вредност измерне масе узорка и самим тим и густине. Поре повезане са површином узорка називају се отворене поре²⁴. Ако саме честице садрже отворене поре, онда ће порозност испреска као вредност запремине празнина између честица бити увећана. Самим тим, густина одређена мерењем димензија познатог геометријског облика смањена. Осим смањења густине, постојање честица са отвореном порозношћу, повећаће вредност специфичне површине праха⁵⁶.

Суд који држи прах индуковаће локални распоред паковања честица у близини зида суда другачији од оног у унутрашњости испреска. Осим тога, зид суда утиче на мерење на

* Наведени фактори који утичу на процес пресовања детаљно су описани у референци 50.,стр.53.-88.

тај начин што делови ближе површини зида суда имају мање густине. Градијент густина зависи од геометрије суда и начина пресовања⁵⁷.

При пресовању смеше прахова, радње које претходе пресовању могу довести до појаве сегрегације. Сегрегација представља раздвајање појединих прахова у смеши прахова. Последице сегрегације су неједнаке густина паковања честица и кривљење испресака. Три основна узрока сегрегације су величина честица, густина честица различитих прахова и разлика у облику честица праха. Најдоминантнија је сегрегација услед величине честица⁵⁸.

Формирање великих пора услед настајања лукова од честица распоређених на одговарајући начин, представља стварање мостова⁵⁹. Несферни облик честица, нарочито са оштрим угловима, повећаће тенденцију праха да ствара мостове. Такође, како се смањује величине честица, мања је маса честица и има више површинског трења. Оба фактора доприносе смањењу густине испреска. Вибрације без додатног спољног притиска на прах смањују ове ефекте^{60,50}.

1.2.2. Једначине пресовања

Од када су добијени први прецизни подаци о пресовању, (Вокер⁶¹), 1923. године, постојање једначина пресовања почело је да има врло важну улогу. Једначине пресовања представљају однос између примењеног притиска на материјал у форми праха и густине тако добијеног испреска. Једначине пресовања осим густине и притиска пресовања, повезују величине везане за консолидацију праха: порозност, запремина, специфична запремина, однос празнина и честица у испреску и друге. Сврха фитовања експерименталних података у једначину била је да се првенствено линеаризује график, тако да се на тај начин олакша поређење између различитих сетова података. Други разлог је практичне природе: предвиђање потребног притиска који треба применити да би се добио испресак жељене густине.

Бројни модели, који су представљени у литератури, за зависност густине од притиска пресовања садрже делове једначине који се односе на процесе реаранжирања честица, пластичне деформације, кртог лома, тврдоће, отпорности на деформацију и других величина које утичу на процес пресовања. Сви ови утицаји свде се на постојање различитих коефицијената који се јављају интегралњем у једначини пресовања (23). Одступање експерименталних вредности густине од вредности предвиђених датом једначином пресовања (24-29), за цео посматрани домен притисака, може бити описано вредностима коефицијента линеарне регресије R једначина (39), (Таб.1.), стр.41.

Различите теорије згушњавања током пресовања уочиле су да промена у релативној густини ρ са променом притиска P може бити изражена као

$$d\rho / dP = K(1 - \rho), \quad (23)$$

где је K константа.

За опис пресовања Kawakita К. и Lüdde К.⁶² развили су једначину, коју смо и ми користили, облика

$$\frac{\rho}{\rho - \rho_0} = \frac{A_5}{P} + B_5 \quad (24)$$

где је ρ_0 вредност насипне густине, а A и B константе.

У литератури се може наћи велики број једначина пресовања. Неке од ових су:

$$\rho = B_1 V + A_1 P^{1/3};^{63}, \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) = A_2 \sqrt{P} + B_2;^{64}, \quad (26)$$

$$\frac{1}{\rho} = A_3 \ln P + B_3;^{65}, \quad (27)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) = A_4 P + B_4;^{66}. \quad (28)$$

1.3. НАНОМЕТАРСКЕ ДИМЕНЗИЈЕ ЧЕСТИЦА И ПРОЦЕСИ ПРЕСОВАЊА И СИНТЕРОВАЊА

Нанометарским димензијама честица праха сматрају се честице чија величина не прелази вредност од 100 nm - 0,1 μm ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$, $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$)⁶⁷. Често се међутим налази подела у којој се проучавају честице чије димензије су пречника испод 10nm. Многе специфичности нанодисперзних система повезани су не толико са другачијим карактеристикама појединих честица, већ више са њиховим колективним понашањем у ансамблу. При томе због самог смисла димензионих ефеката, параметри који карактеришу својства честица и међудејстава између њих, за честице различитих димензија су различити. Функција промене расподеле величине честица по размерама може условити квантитативна, исто као и квалитативна својства нано димензионих система. Говорити о посматрању ефеката димензија има смисла само ако се расподеле величина честица, које се дефинишу по средњим димензијама честица, разликују довољно јасно⁶⁸.

Прахови нанометарских димензија имају изразит допринос површинске енергије укупној енергији дисперзног система. Повећање специфичне површине нанопраха је 2-4 пута у односу на микропрах. С обзиром на резултате испитивања величине кристалита и величине честица нанопраха, свака честица нанопраха може да има и два до три изражена зрна. Број нано честица по јединици масе условљава да површина која представља укупну границу зрна не заостаје за вредношћу укупне површине границе зрна микрометарских поликристалних материјала. Међутим, граница зрна сада више не представља својом разгранатом структуром допринос дифузији механизмом дифузије по граници зрна као код микропрахова, већ представља основу за механизам почетка процеса клизања по граници зрна⁶⁹ и последичном премештању честице као целине.

За процес синтеровања прахове је потребно претходно довести у форму испреска⁷⁰, погодну за накнадни процес загревања при синтеровању. Појава агломерације самих прахова захтева равномерно дисперговање честица⁷¹. Процес синтеровања је изразито условљен стањем испреска, при чему мале густине испреска могу повећати температуру потребну за синтеровање. Агломерација нано прахова формира велике поре, у близини којих може доћи до појава агрегата и до нехомогености и дисторзије синтеровног узорка⁷².

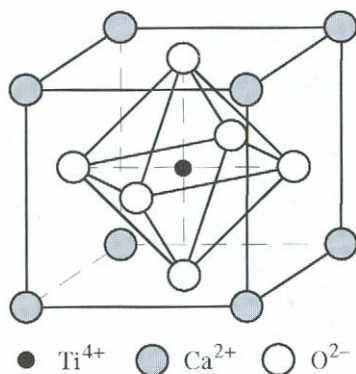
Нано честице са друге стране имају предност умањене енергије активације синтеровања као нискотемпературског процеса, и повећање брзине синтеровања^{73,74}. Велики интерес у вези синтеровања нано прахова кристалног уређења, представља процес раста зрна и параметри који га условљају⁷⁵. Дифузија и активационе енергије различитих механизма преноса масе током синтеровања нанопрахова се континуално мењају. Почетни стадијум синтеровања показује клизање целих честица и њихов реаранжман, након чега следи дифузија по граници зрна на умереним температурама као и запреминска дифузија и коалесценција пора⁶⁸. Процес раста зрна је условљен низом специфичних механизма који се могу јавити код нано прахова. Механизми преноса масе⁷⁶ као што су ротација границе зрна, суперпластичност, и клизање по граници зрна, одговорни су за процес раста зрна⁷⁷.

1.4. СИСТЕМ ZnO-TiO₂

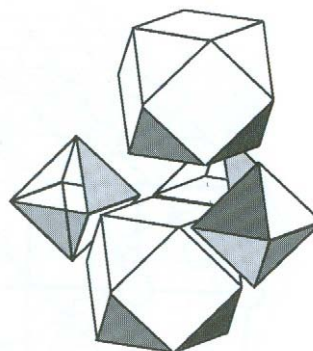
1.4.1. ZnO-TiO₂

Фазни дијаграм за ZnO-TiO₂ систем врло је добро познат за температуре изнад 1000°C. На нижим температурама, постоје одређене нејасноће у погледу стабилности три цинк титанатна једињења, Zn₂TiO₄, ZnTiO₃ и Zn₂Ti₃O₈.

Цинк метатитанат ZnTiO₃ представља бинарни оксид система ZnO-TiO₂. ZnTiO₃ има перовскитску структуру. Перовскит је природни минерал са саставом CaTiO₃. Добио је име по руском минералогу, грофу Перовском. Одатле је настала општа формула перовскита ABX₃ и има идеализовану кубну структуру приказану на Сл.5. и Сл.6., где већи А катјони, Ca у овом случају, бивају окружени са 12 кисеоника, и где је мањи В (Ti⁴⁺) катјон окружен са 6 кисеоника, Сл.5. У центру сваког кубоктаедрона налази се Ca²⁺ јон. Сваки такав кубоктаедрон окружен је са осам титанијумских октаедара Сл.6.



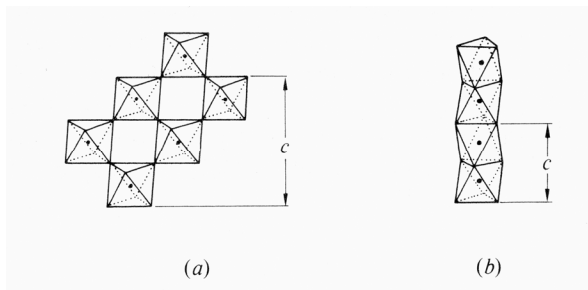
Сл.5. Перовскитска структура описана са Ti⁴⁺ у центру.



Сл.6. Перовскитска структура CaTiO₃.

Перовскити, могу да се нађу у великом броју комбинација катјона све док је испуњен услов да је укупни кристал неутралан. На пример, NaWO₃, CaSnO₃ и YAlO₃. Сви кристалишу у тој структури или модификованој верзији. Те модификоване верзије обично се јављају када је велики катјон А мањи од оних у стабилним модификацијама. То доводи до тенденције нагињања оса октаедра В, Сл.6., у односу на његове суседе. Настају набирања мреже повезаних В октаедара, који су основа за једно од необичних електричних својстава перовскита, као што су пиезоелектрична својства. Услед разлике дијаметара Zn и Ti деформација структуре цинк метатитаната је изразита и зато он носи префикс мета¹¹.

Перовскитска хексагоналана структура опште формула ABO₃⁷⁸ различитим слагањем густо пакованих, уређених AO₃ равни, при чему В катјони заузимају све остале међураванске кисеоничне октаедри, приказано на Сл.7. Паковање AO₃ равни може бити кубно или хексагонално у односу на два њему суседна раванска нивоа, у зависности да ли је у средини ABC или АВА редоследа. Ако је паковање потпуно кубно, В попуњени октаедри деле само углове у три димензије да би формирали кубну перовскитску структуру, Сл.7.a). Ако је сво паковање хексагонално, октаедри попуњени са В катјоном формирају одвојену с осу везану у ланац састављен од октаедара који имају заједничку страницу, Сл.7.b).

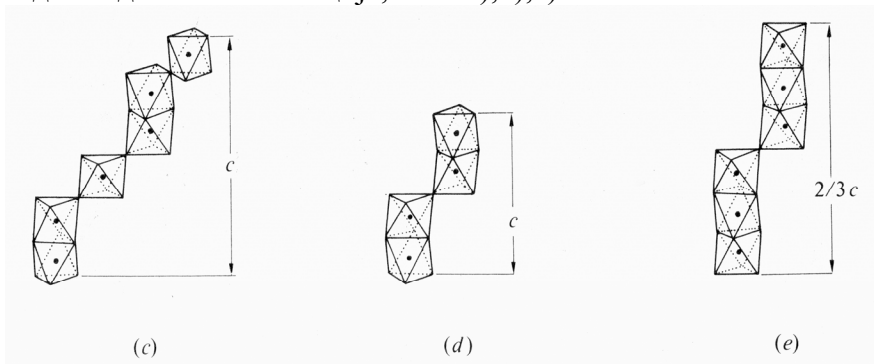


Сл.7., Презентација ABO_3 перовскита и заузетих октаедралних чворова (BO_6) у политипским облицима, а) кубна структура, б) хексагонална структура.

Кубна структура може да прими А катјоне само оне величине која је одређена фактором толеранције, t . Високотемпературска структура многих перовскита је кубна. Перовскити ABX_3 структуре поседују идеалну кубну структуру ако је фактор толеранције

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2(r_B + r_X)} \quad (29)$$

једнак јединици, где r представља радијус изграђивачких атома структуре. У зависности од релативних јонских величина r_A , r_B , r_X , перовскити имају тетрагоналну, ромбоедарску, орторомбску, структуру и друге типове дисторзије. Јони А и В одређују природу дисторзије. Уопштено гледајући што је мањи А катјон већа је тенденција орторомбској симетрији. Таква структура са $t = 1$, стабилна је на атмосферском притиску унутар опсега $0,75 < t < t_c$, где је $t_c - t$ критично, одређено ефективним наелектрисањем В катјона. За $t > t_c$ хексагонално паковање AO_3 нивоа је стабилизовано. Формирање хексагоналног паковања појављује се на рачун Маделунгове енергије^{22,37}. Губитак Маделунгове енергије може бити редукован ограничењем дужине било које ланчане структуре настале спајањем страница октаедара на две или три јединице повезане у ланцу. У оваквом политипизму, разноврсности структура насталих премештањем октаедарских изграђивачких јединица, димензије јединичне ћелије остају исте у две димензије али трећа димензија варира од наведених комбинација, Сл.8.с),d),e).^{79,80}.



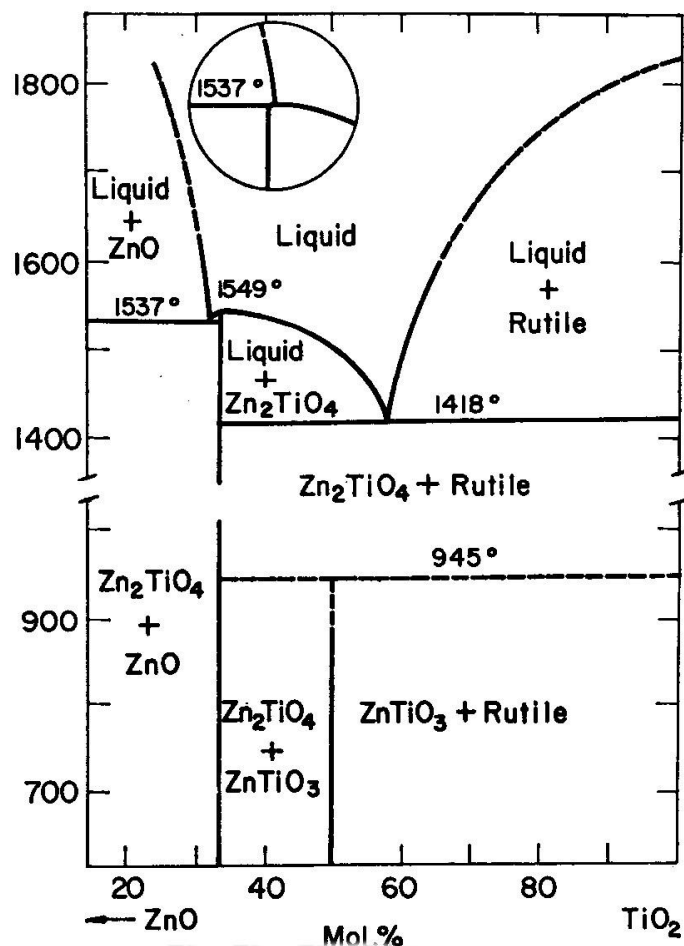
Сл.8., Презентација заузетих октаедралних чворова (BO_6) у политипским облицима ABO_3 перовскита, кубна структура с, хексагонална структура h, с) распоред - cch cch., d) распоред - ch ch e) raspored - chh chh.

Могућност постојања густо паковане хексагоналне структуре унутар спинелске матрице типа Zn_2TiO_4 објашњава појаву талог насталог при реакцији формирања титанатних структура. Реакцијом у чврстом стању при загревању оксида ZnO и TiO_2 у односу 3:2, на температури $1350^\circ C$ формира се при наглом хлађењу копреципитат⁸¹. Хемијска формула талог је одређена као $ZnTiO_3$. Дифрактограми талог индексирани су према кубној јединичној ћелији са истим константама решетке као Zn_2TiO_4 . Резултати⁸¹ указују да је узорак састављен из Zn_2TiO_4 и $ZnTiO_3$ што је у супротности са предвиђањима базираним на фазним дијаграмима. Спинелску структуру има Zn_2TiO_4 , док је $ZnTiO_3$ структурно окарактерисан као фаза илменитног типа, хексагоналне симетрије⁸⁴, али је такође регистрована $Zn_2Ti_3O_8$ кубна структура истог стехиометријског састава⁸⁵.

Исправност посматрања структуре титаната као политипске, састављене од TiO_6 октаедара је у неслагању чињеница да ако би се сматрало да талог има хексагоналну кристалну симетрију (Сл.7.b), онда би распоред паковања кисеоничних слојева био АВ АВ, док би онај у матрици био АВС АВС. Ово би довело до дифракционе рефлексије у правцу (111). С обзиром да се на приказаном дифракционом снимку⁸¹, не појављује ова рефлексија на упоредним дифрактограмима матрице и талог, сматра се да талог има кубну симетрију, и константу јединичне ћелије исту као и спинел Zn_2TiO_4 .

1.4.2. Преглед савремених истраживања система ZnO-TiO₂

Фазни дијаграм система ZnO-TiO₂, испитивали су Дулин и Рејс 1960. године⁸². Одређен је фазни састав техникама дифракције X – зрака и микроскопски, у функцији температуре одређене термопаром Pt-Pt10Rh, за различите саставе, Сл.9. Проблем који се јавио приликом термалне обраде у њиховим експериментима био је волатилизација ZnO. Због самих експерименталних услова загревања хидротермалном техником узорци су били одмерени, хомогенизовани и затворени у платинске посуде посебним уређајем. Објашњени су услови постојања два титанатна једињења и то: Zn₂TiO₄ који се конгруентно топи на 1549°C и ZnTiO₃ који се, за саставе веће од 33% ZnO, хидротермално разлаже на 945°C, дајући Zn₂TiO₄ и TiO₂ рутил. Нађене су тачке топљења чистих компонената бинарног система, и то за ZnO 1975°C и за TiO₂ 1830°C, Сл.9.

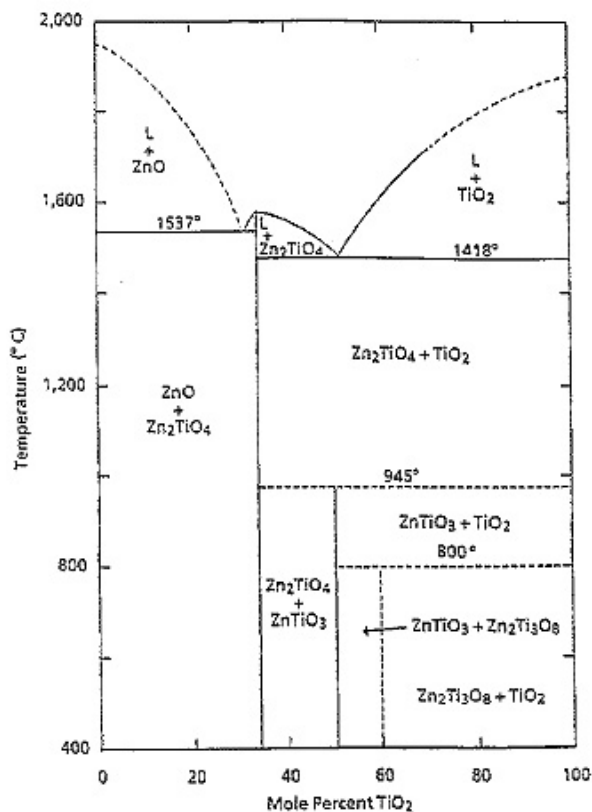


Сл.9. Фазни дијаграм ZnO и TiO₂, (F.H. Dulin, D.E. Rase)⁸².

Током каснијих испитивања које је 1987. године извео О. Јамагучи са сарадницима⁸³, показано је да на фазном дијаграму система ZnO-TiO₂ постоји једињење стехиометрије Zn₂Ti₃O₈, које има кубну елементарну ћелију. Испитивања диференцијалном термијском анализом показала су да се у систему ZnO-TiO₂ формира нискотемпературна кубна фаза Zn₂Ti₃O₈, а да ZnTiO₃ као хексагонални метатитанат из ове

форме настаје постепено од 820°C , да би се, у складу са фазним дијаграмом Дулина и Рејса⁸², на 945°C нагло разложио, такође на кубни Zn_2TiO_4 ортотитанат и TiO_2 рутил. Овај често цитирани рад објашњава зашто Дулин и Рејс нису могли да утврде тачну температуру настајања цинк-метатитаната ZnTiO_3 . Након овог рада фаза $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ декларисана је као нискотемпературна кубна форма ZnTiO_3 . Структура обе форме, кубне и хексагоналне, састоји се од TiO_6 октаедарских јединица.

Стабилност кубне $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ форме био је изазов за истраживаче^{84,85}. Посебна контраверза јавља се око питања да ли је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ стабилно или метастабилно једињење. Извођењем експеримената цикличних хемијских трансформација десулфуризације закључено је да је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ стабилно једињење на температурама до 800°C ⁸⁵. Одавде се јасно може закључити да 850°C , може бити узета као температура формирања ZnTiO_3 и да се овај хексагонални облик цинк метатитаната примећује у опсегу између 800°C и 950°C . Наиме, на 750°C $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, доминира, а да на 950°C већ долази до разлагања у Zn_2TiO_4 и TiO_2 рутил. Чиста хексагонална форма ZnTiO_3 може бити припремљена грејањем у току 5 сати на 900°C ^{86,87}. При томе, предложен је први фазни дијаграм који се интензивно бавио ниско температурним формама титаната⁸⁵, Сл.10.



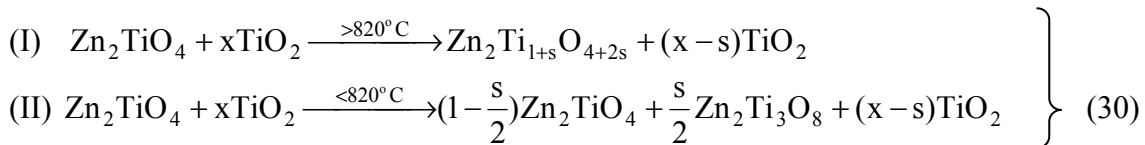
Сл.10. Предложени фазни дијаграм ZnO-TiO_2 Јанга и Свајшера⁸⁵.

Фазни дијаграм, Сл.10., показује да је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ термодинамички стабилан као једињење до 800°C , док се изнад те температуре трансформише редом, прво у ZnTiO_3 , па у Zn_2TiO_4 на 945°C ⁸⁵.

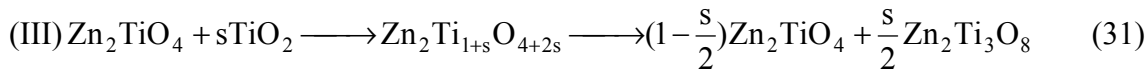
У раду групе аутора Х. Ким, Ј. Ким, М. Валант и Д. Суворов⁸⁸, испитивана је инкорпорација TiO_2 у Zn_2TiO_4 спинелну керамику ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ за $x = 0 - 0,33$). Током реакције у чврстом стању, анализом кристалне структуре помоћу рендгенске дифракције праха и сканирајуће електронске микроскопије, као и мерењем диелектричних својстава

испитивана је растворљивост TiO_2 у Zn_2TiO_4 на температури вишој од 945°C , као и растворљивост TiO_2 у Zn_2TiO_4 за температуре ниже од 945°C .

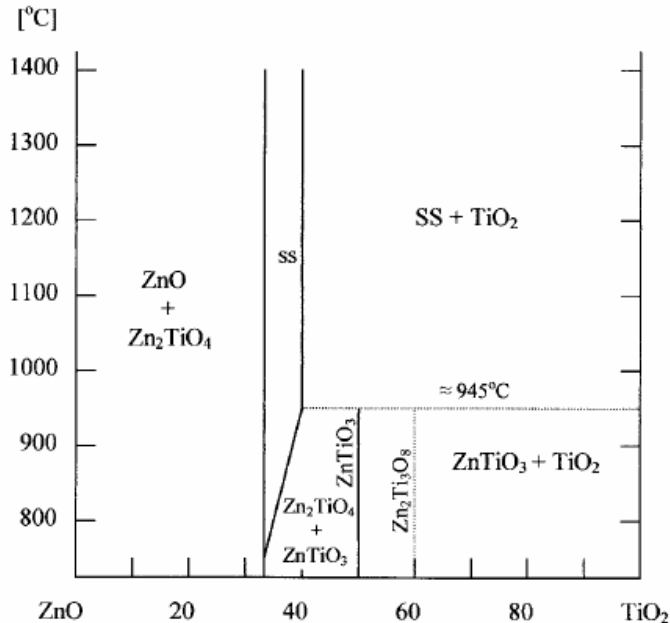
Резултати су показали да $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ фаза нестаје на $T > 800^\circ\text{C}$ када се прати смер грејања, и да настаје на $T < 800^\circ\text{C}$, када се прати хлађење. Како су експерименти у овом раду изведени у режиму динамичког загревања са брзином грејања од $10^\circ\text{C}/\text{min}$, оба резултата, изгледа, показују слагање. Зато формирање и трансформација у реакцијама $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ у $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ могу бити представљени шемом нестехиометријских једначина (30,31) на следећи начин:



или једноставније



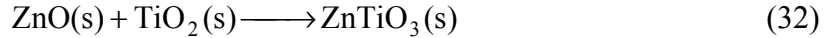
где је s растворљивост титанијум-диоксида у чврстом раствору Zn_2TiO_4 . На основу резултата фазне стабилности у облику $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ приказан је модификовани фазни дијаграм $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, Сл. 11., где ss означава концентрације x за $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ ($0 > x > 0,33$), док SS $x \geq 0,33$.



Сл.11. Предложени фазни дијаграм $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ аутора Х. Кима, Ј. Кима, М. Валанта и Д. Суворова⁸⁸.

Допирани и недопирани цинк-титанатни прашови припремани су техником реакције у чврстом стању загревањем комерцијалних прашова оксида метала што је радила група аутора Ј.С. Чанг и Ј.В. Чанг^{86,87}. Нађено је да својства цинк-титаната у испитиваним

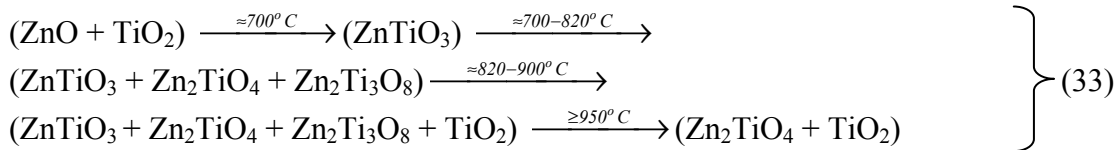
узорцима зависе од услова грејања и количине допаната. Резултати ове групе истраживача, показали су да синтеза реакцијом у чврстом стању⁸⁶ прахова из којих је добијена скоро чиста фаза ZnTiO₃, може бити остварена калцинацијом на температури од 800°C у току 24 часа и да је заснована на реакцији у чврстом стању:



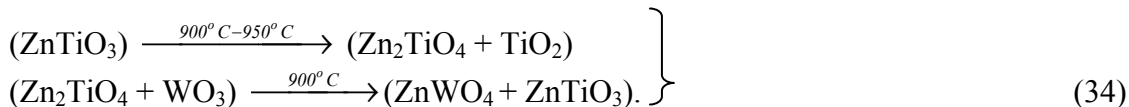
Када температура синтеровања пређе 900°C, ZnTiO₃ фаза је и даље присутна, али се интензитет ZnTiO₃ пикова рендгенограма осетно смањује.

Иста група истраживача испитивала је добијање ZnTiO₃ сол-гел методом⁸⁷. У овом раду коришћена је сол-гел техника, укључујући и Пекинијев метод за припремање цинк-титанатних ZnTiO₃ прахова. Добијени прахови били су грејани на температурама од 500 до 1000°C у различитим временским интервалима. ZnTiO₃ фаза формирана је на почетку на температурама од 500°C. Енергија активације кристализације ZnTiO₃ је 172,74 kJ/mol и израчуната је из Кисинцерове једначине⁸⁹. Енергија активације раста зрна је 20,83 kJ/mol и одређена је из Аренијусове једначине коришћењем Коублове теорије⁹⁰. Они наводе разлоге због којих је сол-гел метод ретко коришћен за синтезу, а то су сложена процедура и агенси који су често врло скупи. Наиме, хемијске методе синтезе из раствора могу дати ситне и хомогене честице са великом специфичном површином. Ово је карактеристика сол-гел процеса и објашњава се као последица скраћеног дифузионог пута.

Помоћу додатака могуће је контролисати реакцију настајања ZnTiO₃. У раду⁹¹, своје резултате и дискусију аутори су приказали списком концентрација изражених у мас% WO₃ додатака које су синтеровали на 900°C 4 сата. У експерименталном делу они су имали и млевење и калцинисање пре додавања различитих концентрација WO₃ у смешу, и поново млевење. Позивајући се на раније радове који су третирали фазни дијаграм^{82,84,85,88}, Сл.9. до Сл.11., и литературу која је касније написана⁹², утврдили су следећу шему температурских интервала и смена фаза:



Комплексност ових реакција видљива је са претходних фазних дијаграма, а оно што је интересантно је то да они одређују температуру 700°C као почетак настајања ZnTiO₃, а 900°C као почетак разградње ZnTiO₃. Ово је у супротности са осталим ауторима^{83,85} који добијају кубни Zn₂Ti₃O₈ до 800°C. Али, рад у целини има за тему да покаже да се са додатком истог адитива може утицати на ток хемијске реакције. Тако, мали додаток WO₃ мањи од 1 мас% иде ка формирању Zn₂TiO₄, док од 1 мас% до 3 мас% води ка стварању ZnTiO₃. Додатак већи од 3 мас% води ка дисторзији решетке и најинтензивнији пикови са рефлексјама карактеристичним за поменуте фазе се померају на више вредности 2θ. Одабрани метални катјон W⁶⁺ има дијаметар 0,620Å и може да мења у АВ₂O₄ и А и/или В (Zn²⁺ 0,74 Å, Ti⁴⁺ 0,68 Å) тако да додаток у вишку може да доведе и до реакције у чврстој фази:



Ово је занимљиво зато што иначе било какав слабији утицај на систем доводи до стварања Zn_2TiO_4 , док овде $ZnTiO_3$ постаје стабилнија фаза.

Синтетски поступци и структура цинк-метатитаната у свим набројаним радовима испитивани су углавном посматрањем фазних дијаграма и сета реакција из којих су ове настале. Бинарни оксид цинкметатитанат $ZnTiO_3$ углавном је одређен својим префиксом мета, што значи да је нестабилно једињење, уског температурског интервала настајања и услед тога изразите реактивности што је условило велики број радова за различите облике третмана, како синтетског, тако и утицаја низа фактора који се јављају при реакцијама у којима учествује $ZnTiO_3$.

1.5. ПРИНЦИПИ ПРОГНОЗЕ СВОЈСТАВА МАТЕРИЈАЛА

Проблеми прогнозе својстава материјала условљени су чињеницом да је чврсто тело колектив атома и молекула који се налазе у сталној интеракцији, при чему атоми губе своју индивидуалност. Сматра се да веома добру основу за могућност примене физике чврстог стања у прогнозирању својстава материјала пружа представа о квазичестицама⁹³, која дозвољава да се систем честица које се налазе у интеракцији сведе на идеални гас⁹⁴.

Експериментална истраживања подељена су у три сегмента и то су експериментални рад на синтези, затим испитивање структуре и на крају одређивање својстава добијеног материјала. Синтеза материјала може се остварити утврђивањем фундаменталне зависности:

- Својстава од структуре F , и
- Структуре од технологије f

Структура игра улогу параметра, преко којег се изражава веза својство – технологија (Φ).

Одређивање функције F предмет је физике чврстог стања, док је одређивање функције f предмет физичке хемије и кристалохемије. Функција Φ одређује се мултиваријационом анализом и има ограничен феноменолошки значај¹.

Структура заузима централно место у комплексу науке о материјалима и њену специфичност представља «структурна хијерархија». Тако разликујемо макро-, микро-, кристалну, атомску, и електронску структуру⁹⁵. Сваки од нивоа структурне хијерархије може се посматрати одвојено у оквирима адекватног и логички неконтрадикторног апарата. Различити типови струкутре одређују различита својства материјала. Наравно, наведене типове струкутре као и различите категорије својстава треба узети условно, пошто међу њима не постоје оштре границе. Све структурне промене директно утичу на промену својстава материјала, што представља основу за развој технологије добијања материјала са унапред задатим својствима материјала¹.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСТРАЖИВАЊА

2.1. МАТЕРИЈАЛ

Коришћен је комерцијални нанопрах ZnTiO_3 (Zinc titanat Aldrich [12036-43-0]¹¹⁸) молекулске масе 161,26 g/mol, декларисане густине 5,74 g/ml на 25°C, 5,16 g/cm³ рендгенотруктурном анализом, (XRPD JCPDS 26-1500 види додатак картице JCPDS) чистоће 99,5%, просечне величине честица испод 40 nm одређене дифракцијом рендгенских зрака, декларисане специфичне површине (BET) 40 до 45 m²/g.

2.2. МЕТОДЕ

2.2.1. ПОСТУПЦИ У СИНТЕЗИ

2.2.1.1. Пресовање

Пресовање праха рађено је на преси Hydraulic press RING, P-14, VEB THURINGER. Коришћен је алат који су сачињавали цилиндар и два покретна клипа пречника 8 mm. Врста пресовања која се изводи на тај начин назива се једноосно двострано пресовање. Једноосно, у литератури често означава се као униаксијално⁹⁶, јер се сила примењује дуж једне осе испреска и то оне која представља висину тако добијеног ваљка, а двострано због тога што због покретљивости оба клипа истовремено са обе стране, сила примењена на узорак бива равномерно расподељена. Тако добијен испресак сматра се хомогеним⁹⁷. Количине праха од 0,5g ZnTiO_3 измерене на аналитичкој ваги тако су пресоване на различитим притисцима. Сви испресци задржавани су исто време под утицијем притиска (1 минут). У нашем експерименталном раду није коришћено никакво додатно средство које би утицало на контакт између честица приликом пресовања. Коришћени притисци при пресовању су: 49,03 МПа (0,5 t/cm²), 98,06 МПа (1 t/cm²), 196,13 МПа (2 t/cm²), 392,26 МПа (4 t/cm²), 588,40 МПа (6 t/cm²), 784,53 МПа (8 t/cm²), 882,60 МПа (9 t/cm²).

2.2.1.2. Синтеровање:

Синтеровање је вршено у пећи дилатометарског уређаја Vähr Gerätebau GmbH модел 802 на коме се истовремено прати температура и промена димензија узорка. Процес синтеровања и промена димензија се одвијао при различитим брзинама и условима грејања. Услови који дефинишу синтеровања су брзина грејања при неизотермском загревању, температура и време изотермског задржавања и време хлађења и брзина хлађења као и притисак којим је формиран испресак. Углавном је вршено неизотермско синтеровање са изотермским задржавањем.

Појединачни услови синтеровања за сваки узорак и интерна ознака узорка наведени су ниже:

→ узорци нанопраха ZnTiO_3 (ознака **ZT31t5m2**, **LZTiO31**, **ZT31t151**)
синтеровани до 880°C
различитим брзинама грејања

- **ZT31t5m2** - ZnTiO_3 неизотермски $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до 880°C , изотермски 68 min на 880°C , хлађење 45 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).
- **LZTiO31** - ZnTiO_3 неизотермски $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 880°C , изотермски 68 min на 880°C , хлађење 45 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).
- **ZT31t151** - ZnTiO_3 неизотермски $15^\circ\text{C}/\text{min}$ до 880°C , изотермски 68 min на 880°C , хлађење 45 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).

→ Узорци нанопраха ZnTiO_3 (ознака **ZT34t**, **ZT32t5m**, **ZT31t3m**)
синтеровани до 1100°C ,
пресованина различитим притисцима,
и синтеровани различитим преоменљивим брзинама грејања

- **ZT34t** - ZnTiO_3 неизотермски $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1100°C , изотермски 60 min на 1100°C (испресак добијен на притиску од 392 MPa - $4\text{t}/\text{cm}^2$).
- **ZT32t5m** - ZnTiO_3 неизотермски $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 880°C , затим неизотермски $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1100°C , изотермски 25 min на 1100°C , хлађење 69 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 196 MPa - $2\text{t}/\text{cm}^2$).
- **ZT31t3m** - ZnTiO_3 неизотермски $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 880°C , затим неизотермски $3^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1100°C , изотермски 16 min на 1100°C , хлађење 69 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).

→ Узорци нанопраха ZnTiO_3 (ознака **10ZT31t**, **5ZT31t**, **3ZT31t**)
синтеровани до 1200°C
при различитим брзинама грејања

- **10ZT31t** - ZnTiO_3 неизотермски $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1200°C , изотермски 60 min на 1200°C , хлађење – 78 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).
- **5ZT31t** - ZnTiO_3 неизотермски $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1200°C , изотермски 60 min на 1200°C , хлађење 78 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).
- **3ZT31t** - ZnTiO_3 неизотермски $3^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1200°C , изотермски 60 min на 1200°C , хлађење 78 min - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (испресак добијен на притиску од 98 MPa - $1\text{t}/\text{cm}^2$).

2.3. МЕТОДЕ КАРАКТЕРИЗАЦИЈЕ

Након пресовања и синтеровања узорка у различитим условима, карактеризација испресака и синтерованих узорка вршена је различитим методама карактеризације⁹⁸:

2.3.1. Одређивање густине

Густина испресака мерена је помоћу две методе: мерењем димензија и масе испресака и методом живине пикнометрије. Густина одређена мерењем димензија потребних за израчунавање запремине испреска, представља густину испреска која је утврђена мерењем масе испреска, и димензија цилиндричног испреска, величина дијаметра и висине⁹⁹. Густина испреска одређена је у оквиру методе живине порозиметрије где је одређена као пикнометријска густина. Испресак је сушен на 110°C 12 h и вакуумиран 60 мин. Испресак бива након тога обавијен живом без примене притиска. Разлика запремине живе коју истисне испресак и масе испреска даје густину одређену живином пикнометријом¹⁰⁰. Релативна густина ρ_r , дефинисана је као $\rho_r = \rho / \rho_t$, где је ρ - измерена густина (cm³/g), ρ_t – теоријска густина (добивена из дифрактограма X зрака, 5,165 g/cm³, JCPDS 26-1500, или декларисана од произвођача, Aldrich 2006, 5,74 g/cm³ на 25°C, CAS 12036-43-0).

2.3.2. Специфична површина

Специфична површина у нашем раду одређена је коришћењем адсорпционе методе и уређајем сорптоматом Sorptomatic 1990 Thermo Scientific (Software Package - Advanced Data Processing v. 5.1) адсорпцијом азота на температури -196°C (77 K), и рачунске методе S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller (BET)¹⁰¹ - Б.Е.Т. Узорци су мерени два пута, при чему стандардна процедура за свако мерење подразумева: уношење узорка у бирету; вакуумирање до 10⁻² torr (1 torr = 133,322 Pa); загревање у бирети брзином од 5°C/min до 110°C, задржавање 18 сати; постављање на место за анализирање 30 минутно вакуумирање <10⁻⁴ torr на собној температури, адсорпционо десорпционо мерење на температури 77 K (-196 °C), вађење узорка и снимање празне бирете. Друго мерење подразумева поновљен циклус.

Адсорпција азота представља формирање слоја гаса на површини чврстог тела. Основа за мерење специфичне површине испресака, одакле потичу сви даљи прорачуни, су криве адсорпције и десорпције. То су функције запремине адсорбованог азота v у функцији релативног притиска који представља однос равнотежног и притиска засићења P/P_0 .

Примењена BET једначина (35) је изражена као:

$$\frac{1}{v \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (35)$$

где су P равнотежни притисак на температури адсорпције и P_0 сатурациони притисак на температури адсорпције, v – запремина адсорбованог гаса, v_m – запремина адсорбованог монослоја, c – је БЕТ константа, изражена као,

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (36)$$

где су E_1 топлота адсорпције првог слоја, а E_L – топлота адсорпције за други и више слојеве и једнака је топлоти кондензације. Одавде се линеаризацијом лако добије v_m што даје специфичну површину узорка¹⁰².

Величина пора дели се на три сегмента, микропоре чији је дијаметар мањи од 2 nm, мезопоре чији је дијаметар између 2 и 50 nm, и макропоре од 50 nm чак до 1 mm. Вредности запремина које заузимају ови сегменти порозности израчунавају се различитим методама из података са изотерми. Микропорозност се најчешће израчунава једначином Дубињин-Радушкевич¹⁰³, док се за мезопоре могу користити различите једначине у зависности од интервала радијуса пора и претпостављеног облика пора, као што су Б.Ј.Х. (ВЈН - Barret, Joyner, Halenda)¹⁰⁴, Долимор -Хил¹⁰⁵ или Кранстон - Инкли¹⁰⁶.

2.3.3. Живина порозиметрија

Живина порозиметрија рађена је на инструменту Porosimeter 2000, FISIONS instruments. Коришћен је систем за увођење живе у узорак Macropores unit 120, Carlo Erba. Узорак је претходно сушен на 110°C током 12 h и вакуумиран 80 минута. Почетни притисак утискивања живе је био 0,1 МПа, док је крајњи притисак износио 200 МПа. Живина порозиметрија састоји се у основи од постепеног утискивања живе у вакуумиран порозни материјал на повећавајућим вишим притисцима, након чега следи истискивање живе са снижавањем притиска¹⁰⁷. Ако су поре кружног пресека, и у границама одређеног пречника за методу, мениск ће бити апроксимативно полукружан. Тада је пречник кривине мениска једнак пречнику поре. Под овим условима важи једначина Вошбурна (37)¹⁰⁸

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (37)$$

где је γ - површински напон живе (48mN/m) и θ угао квашења живе 141,3°. Живина порозиметрија, у којој је количина живе утиснута у поре чврстог тела функција притиска, базира се на овој једначини. Ако је узорак у стању у коме нема притиска, вакуум, $\Delta p = p$, и апсолутни притисак потребан да утисне живу као некваесећу течност у поре директно је пропорционалан дијаметру пора радијуса r .

2.3.4. Дилатометријска истраживања

Дилатометријска истраживања вршена су помоћу дилатометра Bähr Gerätebau GmbH Тур 802, у различитим изотермским и неизотермским режимима и на различитим температурама и брзинама грејања. Уређај истовремено бележи промену димензије узорка, температуру и време. Тачност одређивања димензија је ± 10 nm. Температура је одређивана термопаром PtRh30-PtRh6(EL18B), али како како пећ има сопствену регулацију

темпертуре, задата температура може и да одступа од софтверски задатих вредности. Резолуција у односу на температуру $\pm 10 \text{ nm} / 0,05^\circ\text{C}$. Време је одређивано са тачношћу од $\pm 10^{-6}$ минута. Узорак представља испресак цилиндричног облика тачно одређених димензија и масе, постављен у положај при коме је правац радијуса узорка исти као и радијус цевне пећи. У том положају са једне стране узорак се ослања на граничник дражача узорка израђен од алумине, а са друге стране га притиска цевчица од алумине. Држач узорка оставарује притисак од 0,02 N. Промене димензија преносе се преко цевчице од алумине која је на другој страни повезана на линеарни варијабилни диференцијални трансформатор, електрични сигнал помераја претвара у струју, а затим се тај сигнал конвертује у низ вредности промене димензије узорка.

2.3.5. Атомска микроскопија

Снимци АФМ атомске микроскопије⁹⁸ (Atomic Force Microscopy - AFM) представљају микроскопско мерење атомске интеракције¹⁰⁹. Микрографије су добијене на уређају Thermo microscopes autoprobe CP Research и то у контактном и безконтактном поступку. Израз атомска микроскопија силе настао је из могућности мерења силе реда величине које владају између атома. У овој методи савитљива конзола са сондом осетљива на силу интеракције скенира висински различит образац по површини узорка. Сила која делује између конзоле и површине узорка ствара савијања конзоле која се детектују оптичким путем. Обрађен сигнал омогућује топографску слику узорка¹¹⁰. За синтероване узорке мерења су изведена у контактном поступку, силицијумском конзолу која има мању константу крутости. Подаци за конзолу контактне моде поступка су $L=520 \text{ }\mu\text{m}$, $W=40 \text{ }\mu\text{m}$, $f=20 \text{ kHz}$, $k=0,9 \text{ N/m}$, где је L је дужина конзоле, W ширина конзоле, f је фреквенција осциловања конзоле, k је константа крутости конзоле. За испресак пресован на 98 МПа коришћен је безконтактни поступак и конзола веће крутости. За безконтактни поступак подаци који карактеришу конзолу су $L=120 \text{ }\mu\text{m}$, $W=30\text{-}40 \text{ }\mu\text{m}$, $f=325 \text{ kHz}$, $k=20\text{-}80 \text{ N/m}$.

2.3.6. Рендгеноструктурна анализа узорка

Дифрактометрија праха X – зрацима¹¹¹, на аутоматском дифрактометру за прах Seifert MZIV са генератором високог напона Seifert ID3000. Сноп рендгенског зрачења дифрактован од узорка прати детектор зрачења који се креће по кружној путањи и бележи повећања зрачења када наиђе на дифрактовани сноп. Иако се најчешће користи за прашкасте узорке, поликристални узорци испуњавају услов равномерне изложености кохерентних домена расејања упадном рендгенском зрачењу¹¹². Корак/време је био 0,2°/10s. Интервал снимања је био од 10° до 70° угла 2 θ . Коришћена је таласна дужина рендгенског зрачења $\text{Cu}_{K\alpha}=1,542\text{ \AA}$. Зрачење је филтрирано Ni филтером, без монохроматора, тако да постоје обе таласне дужине и $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2}$ у односу интензитета 0,5 приближно, док се по таласној дужини разликују за 0,06 \AA . Тако, ако се смањи интензитет K_{α} на пола вредности, K_{β} у упадном зраку је 1/8 интензитета док ће за излазни зрак то бити 1/500 $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, при чему је дебљина Ni филтера 0,02 mm, тј. 18 mg/cm². Утачњавање структуре је урађено са Ритвелдовом методом коришћењем GSAS пакета¹¹³ са EXPGUI графичким корисничким интерфејсом¹¹⁴. Дужина валентних стања у ZnTiO₃ рачуната је из одређивања дужине веза коришћењем софтверског пакета Va List¹¹⁵. Одређен је фазни састав праха, узорка синтерованог на 880°C, и узорка синтерованог на 1200°C, параметри

јединичне ћелије кристалне решетке и величина домена кохерентног расејања узорака упоредивих дифрактограма.

Када су поједини кристалити врло мали, мањи од 0,2 μm , дифракционе линије се шире. Средња величина кристалита D , може да се израчуна познајући угао дифракције θ и таласну дужину λ , односно:

$$D_{\text{hkl}} = \left(\frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \right) \frac{180}{\pi} \quad (38)$$

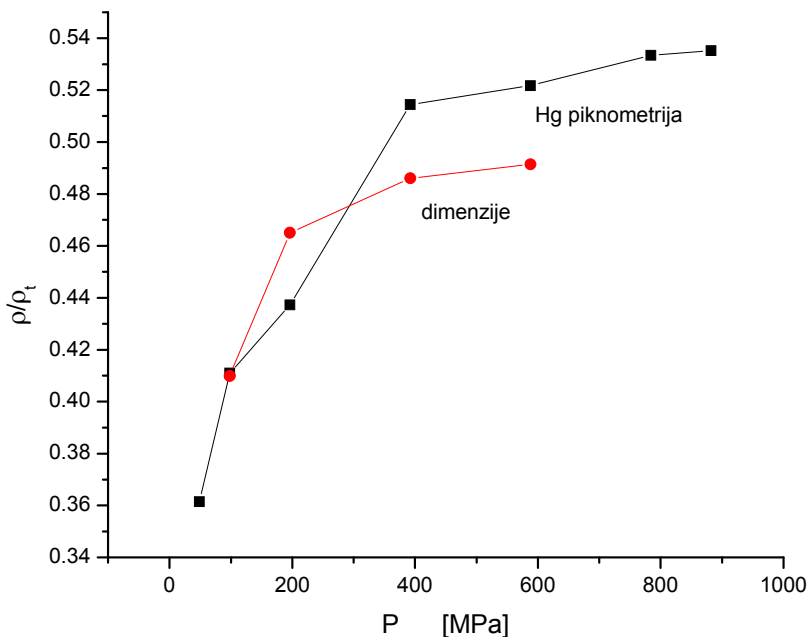
где је β ширина најинтензивније рефлексије Zn_2TiO_4 на полувисини изведена из измерене ширине и коригована за инструментално ширење. K је такозвани фактор облика, а вредност му је око 0,9¹¹⁶.

3. РЕЗУЛТАТИ

3.1. ПРЕСОВАЊЕ ПРАХА $ZnTiO_3$

3.1.1. Густине испресака и примењене једначине пресовања система **нано-праха $ZnTiO_3$**

Релативне густине испресака добијене су одређивањем густине на два различита начина: мерењем димензија на температури 20°C , и живине пикнометрије на 23°C . Метода мерења димензија садржи само четири вредности густина, јер услед ламинације узорак није могуће увек остварити правилан геометријски облик цилиндра. Ове се препреке за методу живине пикнометрије не јављају с обзиром да жива обавија узорак без обзира на неправилност облика узорка, те су добијене вредности густина за све посматране притиске. Обе методе дају вредности густина које у вредност запремине узорка урачунавају и запремину пора, тзв. привидну густину. Разлике између резултата добијених помоћу ове две методе потичу од основа самих метода мерења, односно од њихових специфичности^{117,97,107}. За праћење утицаја пресовања на густину узорка најчешће се користи метода мерења димензија, али услед специфичности понашања нано праха две наведене методе представљају могућност упоређења. На Сл.12. приказана је промена релативне густине, испресака у функцији пресовања, Таб.Д1*. Релативна густина представља вредност привидне густине подељене теоријском густином, Таб.Д1.



Сл. 12. Релативне густине испресака у функцији притисака пресовања за различите методе мерења густине.

* Вредности приказане сликама, а које нису дифрактограми, дилатограми, дате су у додатку, табеларно, поглавље 7.3. Ознака Таб.Д1. односи се на табеле, Д означава додаток, а број одговарајућу табелу у додатку.

Без обзира на величину честица праха, при пресовању није коришћено везиво тако да се може очекивати појава агломерације праха*. Да би се избегло често раслојавање узорака, примењен притисак одржан је константним у трајању од 1 минута. За то време, долази до ослобађања ваздуха заробљеног унутар пора насталих приликом пресовања. Приказане вредности показују исти облик зависности и добро слагање између вредности добијених применом Нг пикнометрије и мерењем димензија узорка.

Приликом пресовања могло је да дође је до лепљења дела праха за контактну површину клипа. Мерење густине коришћењем димензија испреска на тај начин могло је да изгуби мало на тачности. Подаци су добијени на основу три мерења узорка узастопно. Апсолутна грешка одређена начином мерења густине помоћу мерења димензија и масе износи $\pm 0,045 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

У циљу налажења једначине која добро описује експериментално одређену промену релативне густине са променом притиска пресовања тестиране су зависности дефинисане једначинама (24-28). У даљем тексту представљене су вредности коефицијената линеаризације, А и В, Таб.1. За једначине (24-28) коефицијенти A_n и B_n су одређени из линеаризованог облика, $Y=A+BX$, ових једначина где су Y и X одговарајуће вредности густине и притиска. Слагање експерименталних тачака и линеаризоване једначине пресовања описано је припадајућим линеарним корелационим коефицијентима R једначина (39), Таб.1.**

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (39)$$

где су вредности i до n гранични услови броја експерименталних вредности обележени индексима од 1 до n , x_i , y_i експериментално одређене вредности функције и независно променљиве, \bar{x} , \bar{y} , средње вредности одступања од праве одређене методом најмањих квадрата за x и y .

Четири изабране једначине претпостављају различите врсте, својства и гранулације прашкастих материјала, па с обзиром на специфичности овде испитиваног праха слагање показује доминацију једне од наведених различитости.

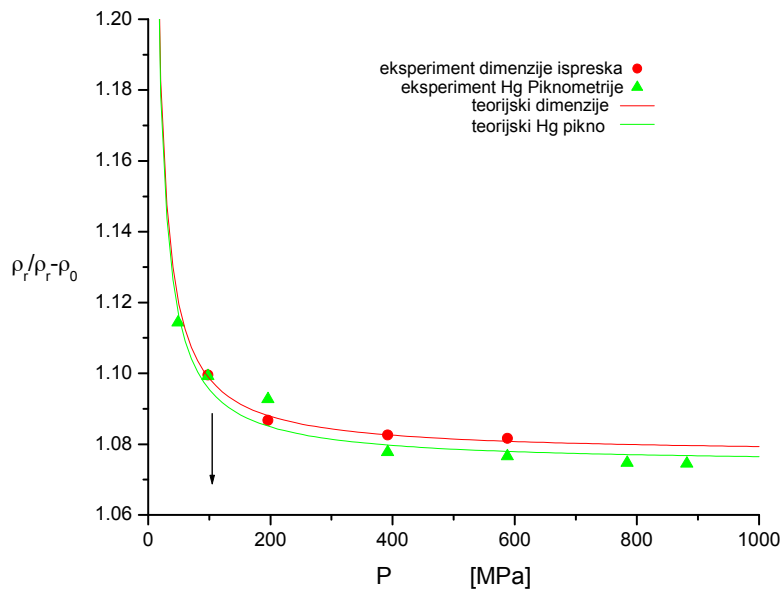
* У приказаним резултатима подмазивање зидова алата за пресовање, као и додавање везива, променило би структуру испреска. С обзиром на ту чињеницу везиво и лубрикант нису коришћени.

** Вредности приказане као: Порозиметрија - Пикнометријски Нг, се односе на вредност густине добијене без примене притиска при мерењу живине порозиметрије.

Таб.1. Коэффициенти A_n и B_n
 добијени из линеаризованих једначина(24-28)
 облика $Y=A_n + B_n X \rightarrow \rho = \text{const}_1 + \text{const}_2 P$.

Бр.реф.	Бр. једначине	A_n B_n	Метода мерења густине			
			Димензије и маса		Порозиметрија Пикнометријски Hg*	
			A B	R	A B	R
63	(24)	A_5 B_5	1,0772 2,13307	R0,993	1,07438 2,1039	R0,966
64	(25)	A_1 B_1	0,32748 0,02077	R0,924	0,2692 0,02944	R0,973
65	(26)	A_2 B_2	-0,46357 -0,00943	R-0,879	-0,38329 -0,01401	R-0,967
66	(27)	A_3 B_3	3,40258 -0,22187	R-0,939	3,9118 -0,31071	R-0,982
67	(28)	A_4 B_4	0,53778 2,69733 ⁻⁴	R0,865	0,49642 3,56855 ⁻⁴	R0,922

На Сл.13. приказане су експериментално добијене вредности представљене тачкама за наведене две методе мерења густине, заједно са зависностима теоријски очекиваним вредностима, према једначини (24)⁶³, приказане линијама. Приказани резултати показују сасвим добро слагање експерименталних и теоријских кривих за методе мерења димензија пресованих узорака и порозиметријску методу, са коршћењем живе као референтне течности.



Сл.13. Релативна густина у функцији притиска, тачке представљају експерименталне податке, а линије графике функције $\rho = (B_5 / P) + A_5$ вредности релативне густине у функцији притиска по једначини (24)⁶³, коефицијенти A_5 и B_5 .

То значи да једначина пресовања има облик

$$\frac{\rho}{\rho - \rho_0} = \frac{2,113}{P} + 0,1078 \text{ (метода мерења димензије и масе),}$$

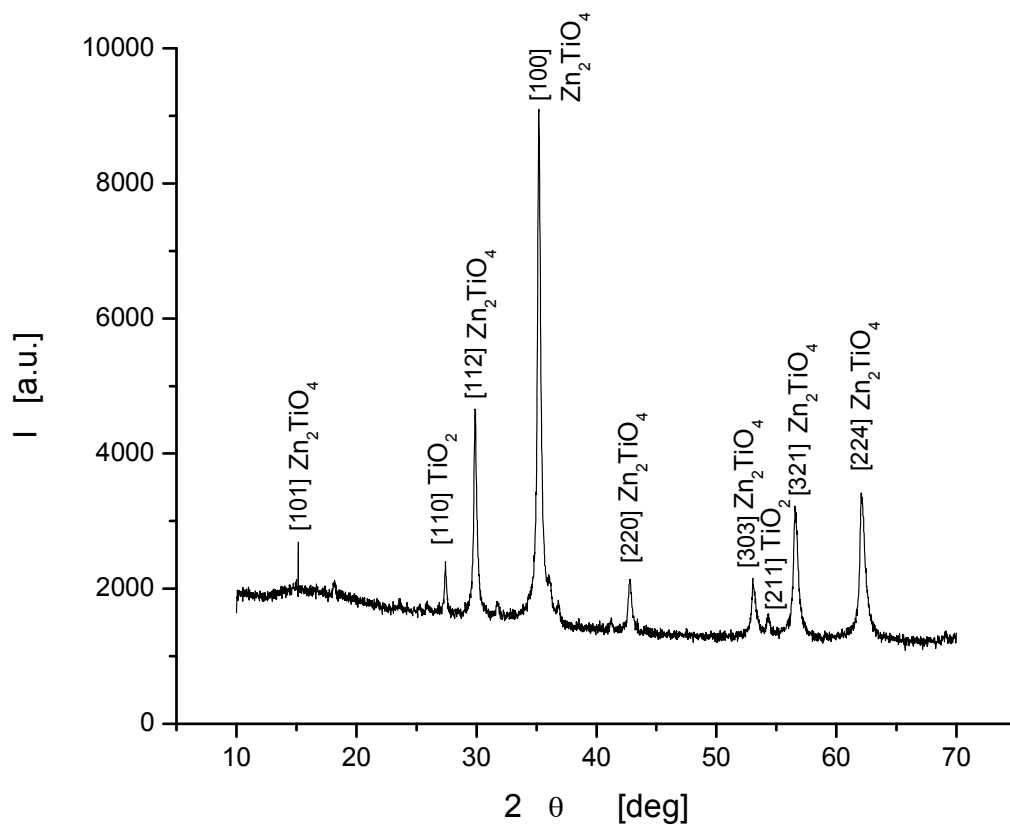
односно

$$\frac{\rho}{\rho - \rho_0} = \frac{2,104}{P} + 1,074 \text{ (порозиметријска метода-пикнометријски Нг).}$$

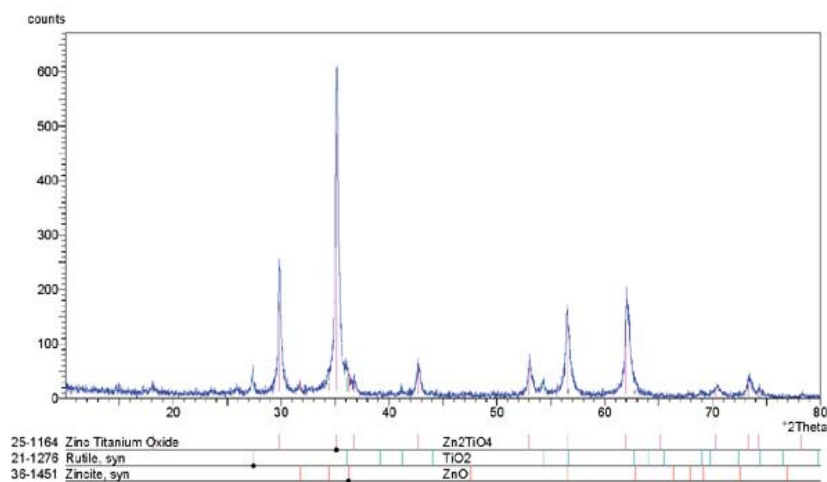
На основу измерених вредности, Сл.12., за даља испитивања процеса синтеровања одабрали смо притисак пресовања од 98 МПа ($1t/cm^2$), Сл.13. на ком испитивани узорци достижу задовољавајућу релативну густину која омогућава праћење скупљања испитиваног праха при синтеровању.

Узимајући у обзир висок корелациони фактор ($R=0,993$) и вредности коефицијената А и В за разне методе као и једначину која најбоље описује дати процес пресовања добили смо једначину (24).

3.1.2. Рендгеноструктурна анализа испреска компактираног на 98 МПа



Сл.14. Дифрактограм испреска на 98 МПа (1 t/cm^2).



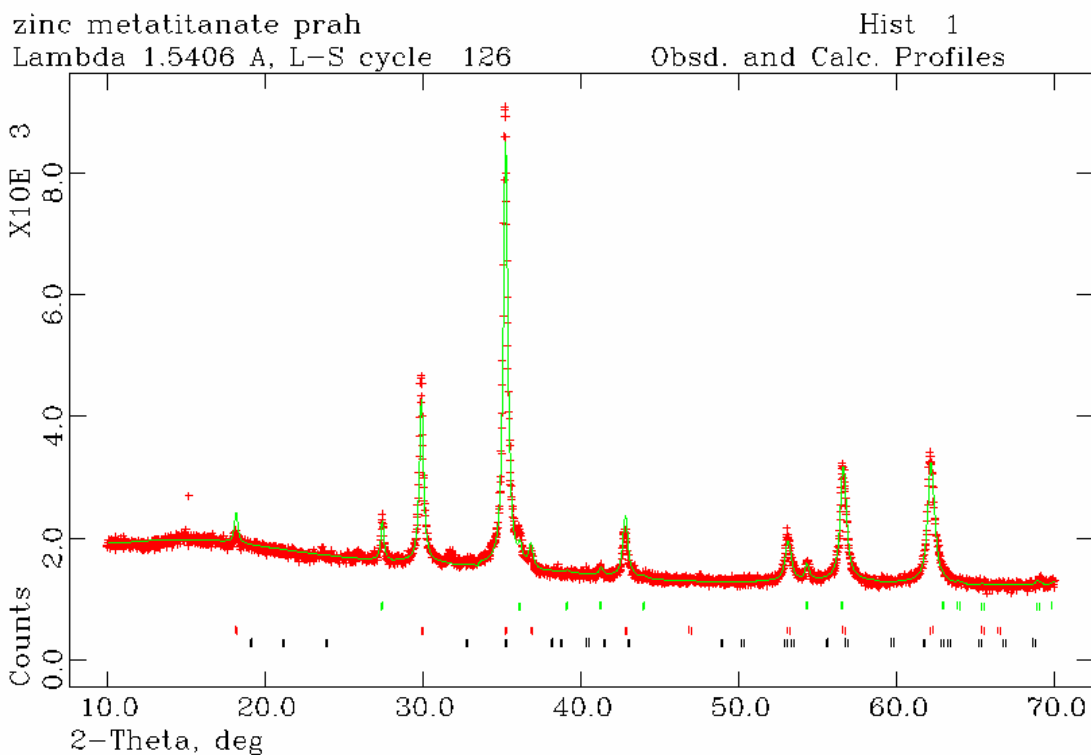
Сл.15. Дифрактограм нанопрахa ZnTiO_3 дат од произвођача¹¹⁸

Испресак компактиран на 98 МПа је спрашен и урађена је дифракција рендгенских зрака праха, Сл.14., Таб.2. Мерење је извршено за вредности дифракционих углова 10° - 70° . Према JCPDS картицама најзначајнији пикови за α - Zn_2TiO_4 су на $2\theta = 29,826$ [220] и $2\theta = 35,134$ [311] (JCPDS 19-1483) док је за рутил γ - TiO_2 $2\theta = 27,437$ [110] (JCPDS 89-4920), као што је назначено на Сл.14. Дифрактограм праха дат од произвођача¹¹⁵ приказан је на Сл.15.

Таб.2. Рефлексије дифрактограма испреска компактираног на 98 МПа (1 t/cm^2) њихови интензитети, полуширине на полувисини, милерови индекси.

Дифр.Сл.14. Фаза	Позиција пика ($^\circ 2\theta$)	Површина пика (а.у.)	Висина пика (а.у.)	Полуширина пика ($^\circ 2\theta$)	Индекси равни [hkl]
TiO_2 rutil	27.42	126.01	689.62	0.56	[110]
α - Zn_2TiO_4	29.88	1111.05	3007.12	1.60	[112]
α - Zn_2TiO_4	35.20	3670.75	7553.48	0.48	[100]
α - Zn_2TiO_4	42.78	291.41	752.16	0.90	[220]
α - Zn_2TiO_4	53.08	630.09	874.22	2.80	[303]
TiO_2 rutil	54.34	108.5	302.00	0.305	[211]
α - Zn_2TiO_4	56.54	1240.15	1959.70	2.86	[321]
α - Zn_2TiO_4	62.08	1535.14	2173.06	2.68	[224]

Дифрактограм полазног праха треба да одговара хексагоналном перовскиту $ZnTiO_3$, Сл.14. али су дифракционе линије α - Zn_2TiO_4 стабилније кубне спинелне форме и TiO_2 рутила, иако је полазни прах номинално од произвођача декларисан као $ZnTiO_3$. Фазни састав испреска добијен Ритвелдовим утачњавањем, Сл.16, дат је у Таб.3., $wRp=0,0393$; $Rp=0,0296$. где није регистрован $ZnTiO_3$ као ни $Zn_2Ti_3O_8$. Позиције пикова $Zn_2Ti_3O_8$ нису приказане на Сл.14.^{83,84}. Фазни састав испреска дат је у Таб.3. Параметри решетке израчунати са дифрактограма на Сл. 16. су дати у Таб.4.



Сл.16. Утацњавање Ритвелдовом методом дифрактограма испреска пресованог на 98МПа. Позиције пикова, $ZnTiO_3$ – доњи ред, Zn_2TiO_4 – средњи ред, $r-TiO_2$ – горњи ред.

Таб.3 Састав фаза у масеним процентима за испресак.

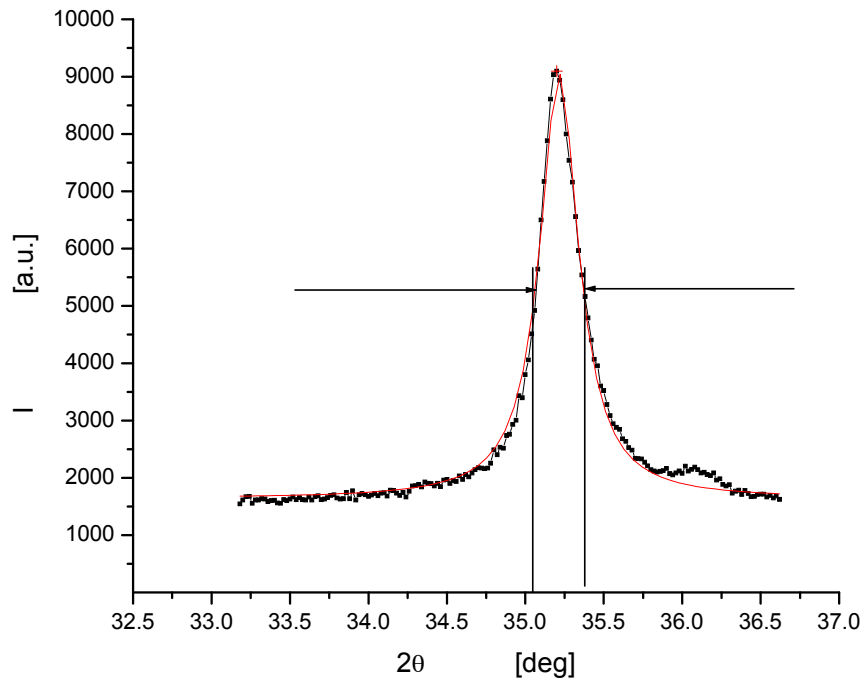
Фаза	mas. %	густина [g/cm^3]
Zn_2TiO_4	89.37	5,345
$r-TiO_2$	10.63	4,269

Таб.4. Параметри ћелије испреска.

Фаза	Параметар решетке- a [Å]	Параметар решетке- c [Å]
Zn_2TiO_4 ¹⁰¹	$a = 8.4438$	
$r-TiO_2$ ¹⁰²	$a = 4.5973$	$c = 2.9596$

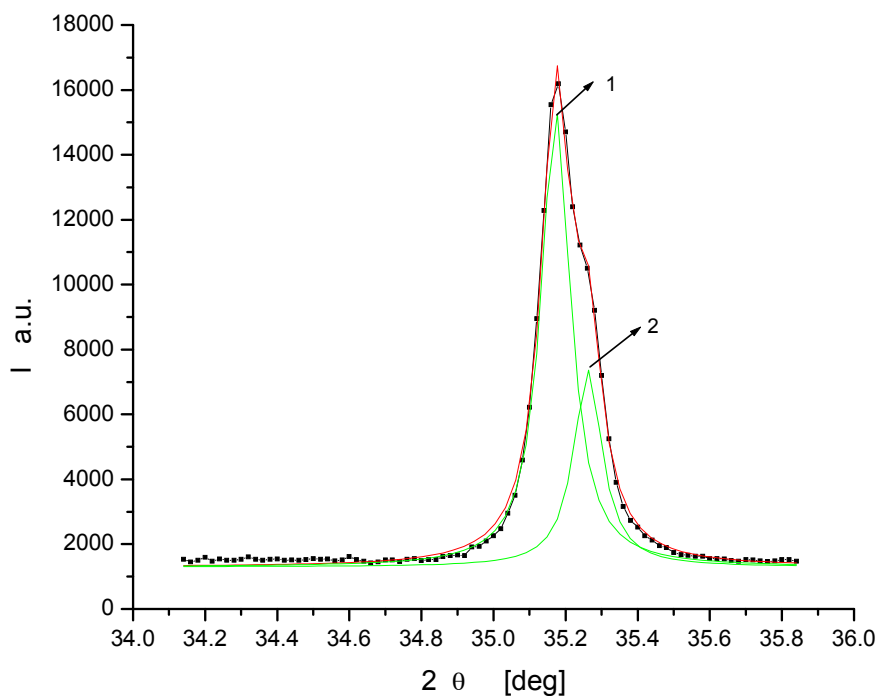
3.1.2.1. Величина кристалита за компактиран и синтерован узорак

За величину кристалита израчунату Шереровом формулом (38), добијене су вредности 48,7nm за узорак пресован на 98 МПа (1 t/cm^2) из ширине на половини висине која је износила $0,3^\circ$, Сл.17.



Сл. 17. Издвојен пик на позицији 35.20° степени и ширина на полувисини, за узорак пресован на 1 t/cm^2 (98 МПа).

За узорак синтерован на 1200°C , након раздвајања пикова*, ширина пика са мањим углом рефлексије означеног као (1), дала је величину кристалита $98,1\text{ nm}$, а ширину на половини висине $0,1^{\circ}$, Сл.18.

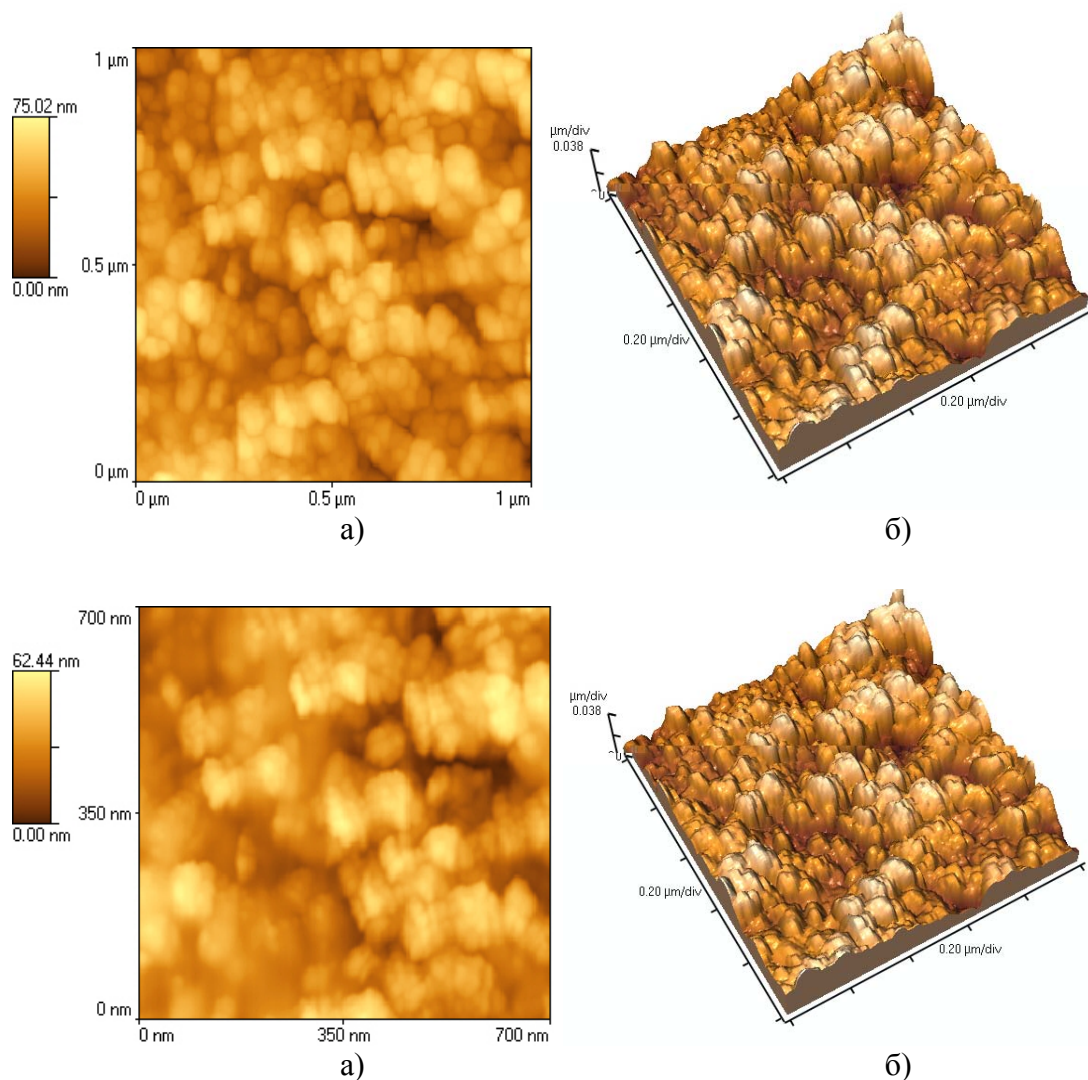


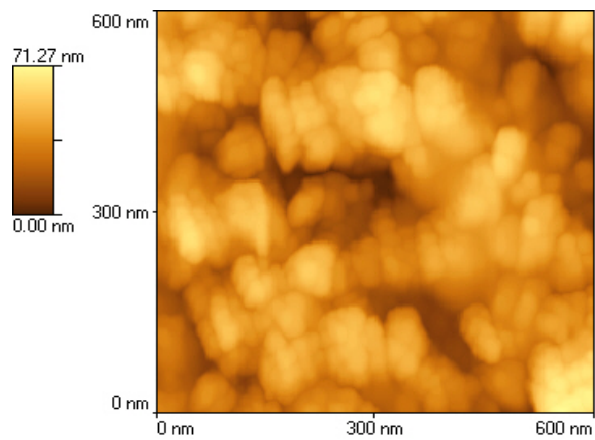
Сл.18. Пик на позицији 35.18° за узорак синтерован на 1200°C .

* Разлагање пикова јер извршено применом опције деконоволуције у програму Origin.

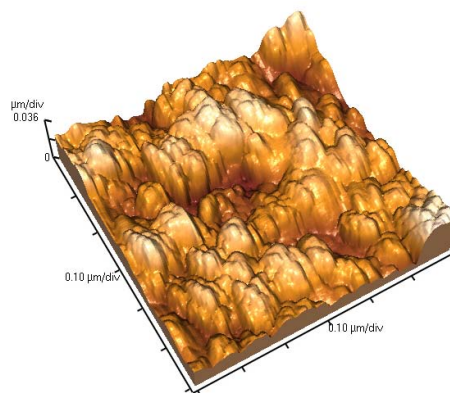
3.1.3. Испитивање површине uzorka пресованог на притиску од 98 МПа (1 t/cm²)

На Сл.19. приказани су АФМ (Atomic Force Microscopy) снимци површине испреска компактираног под притиском од 98 МПа, различитих увећања, у две (микрографије а) и три димензије (микрографије б). Промена тоналитета, слика у левом горњем углу, показује дубину пора на приказаној површини.

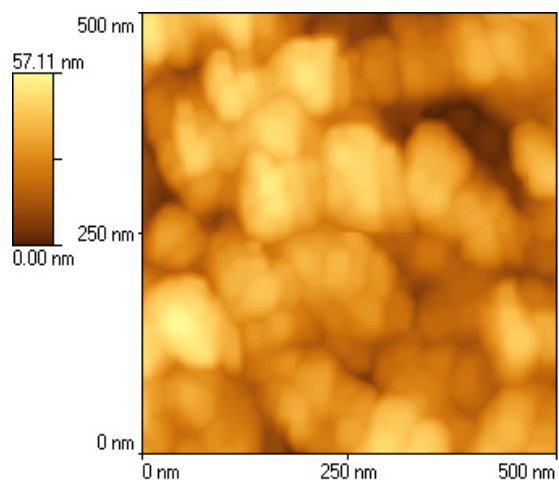




a)



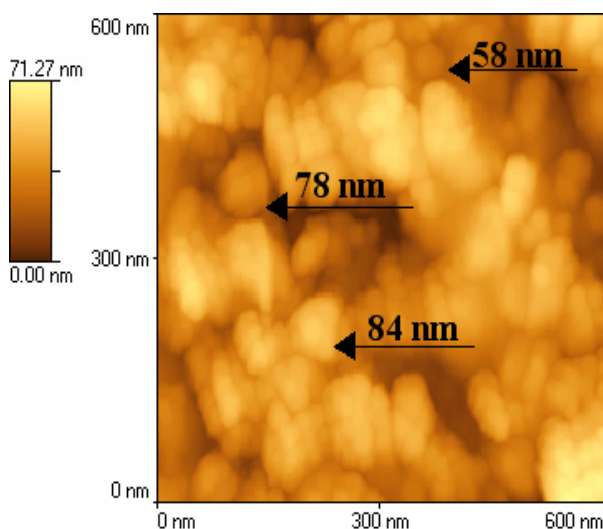
б)



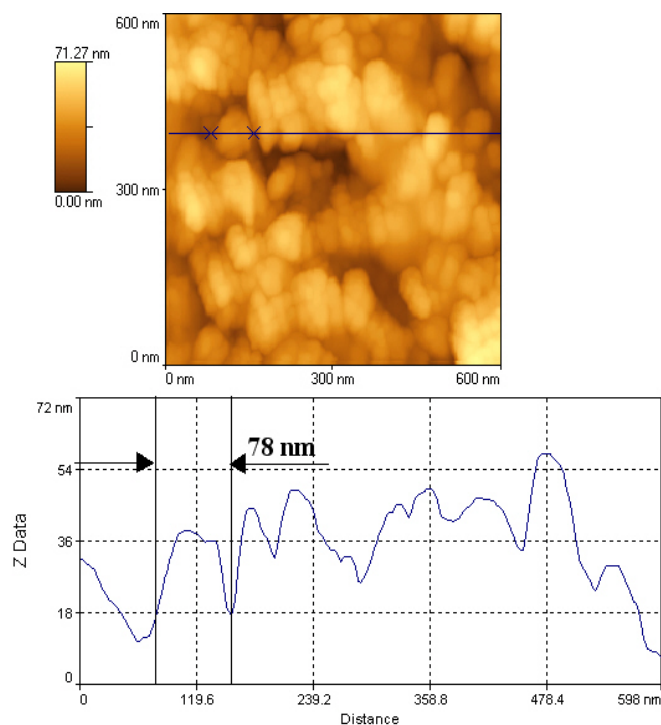
a)

Сл.19. Дводимензионални а) и тродимензионални б) АФМ снимци површине испреска компактираног под притиском од (98 МПа) при разним увећањима.

Из снимака се јасно види неправилно заобљени облик честица праха. Честице нису деформисане утицајем притиска, с обзиром на непопуњен простор у њиховој околини што указује на присуство порозности. На Сл.20. стрелицама су означена три карактеристична зрна и назначене су им димензије (пречници). Текстура узорка праћена је на микрографији (600 x 600 nm) дуж назначене линије Сл.21. Са дијаграма се види да су висинске разлике на површини узорка мање од 50 nm, и износе око 32 nm.



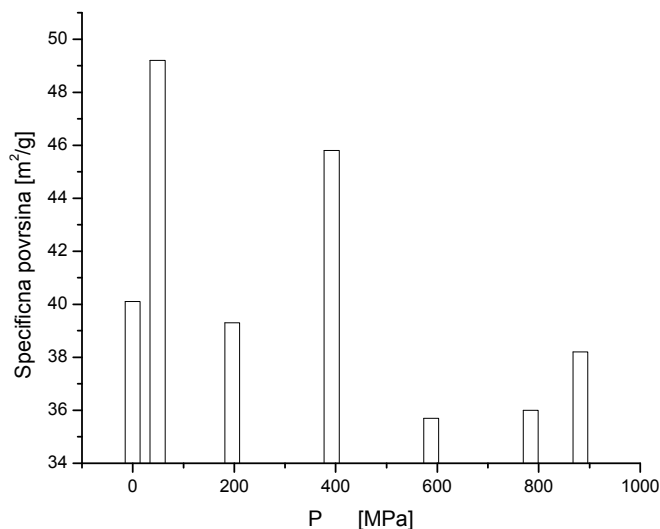
Сл.20. АФМ снимак истог испреска са одабраним зрнима којима су одређене димензије.



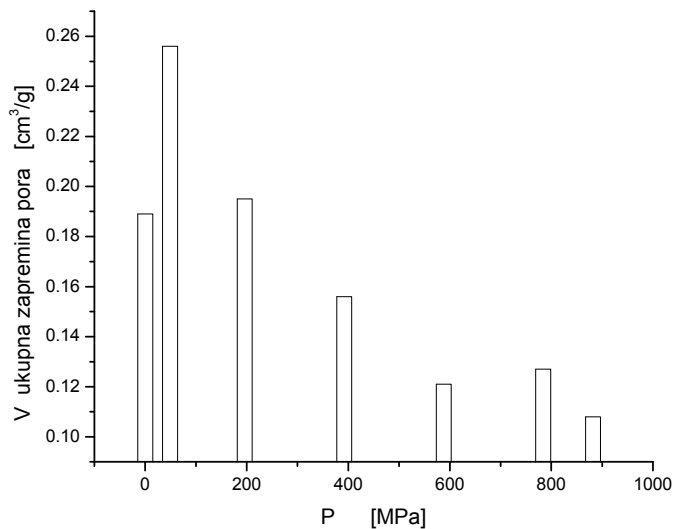
Сл.21. Текстура истог узорка испреска праћена на снимку АФМ (600x600nm) дуж назначене линије

3.1.4. Одређивање специфичне површине испресака адсорпцијом азота

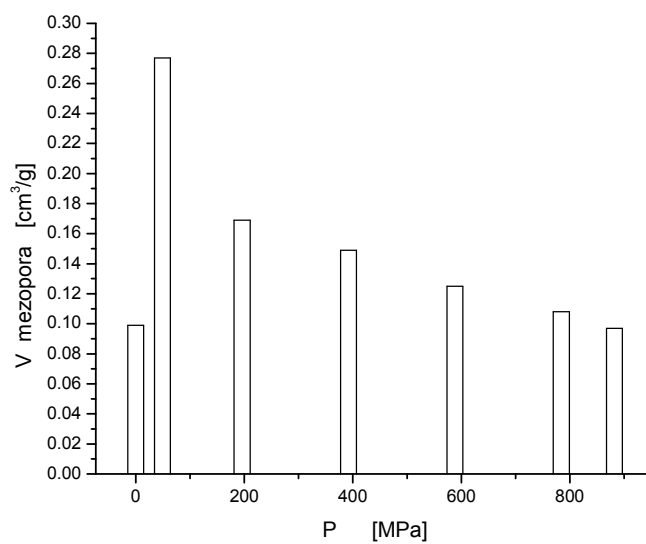
Адсорпцијом и десорпцијом азота на узорцима пресованим под различитим притисцима добијене су вредности: специфична површина S_{bet} , једначине (35,36), укупна запремина пора V_{tot} , запремина микропора V_{mik} , запремина мезопора V_{mezo} , Таб.Д.2. и Сл.22.-26.



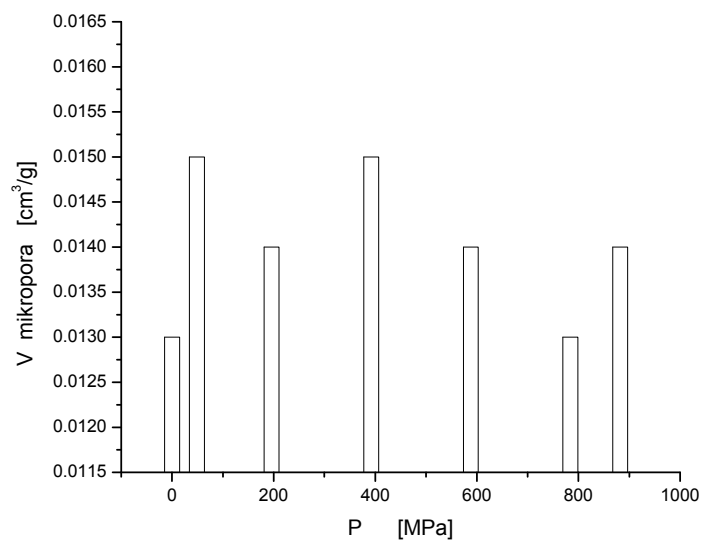
Сл.22. Вредности специфичне површине испресака у функцији притиска пресовања.



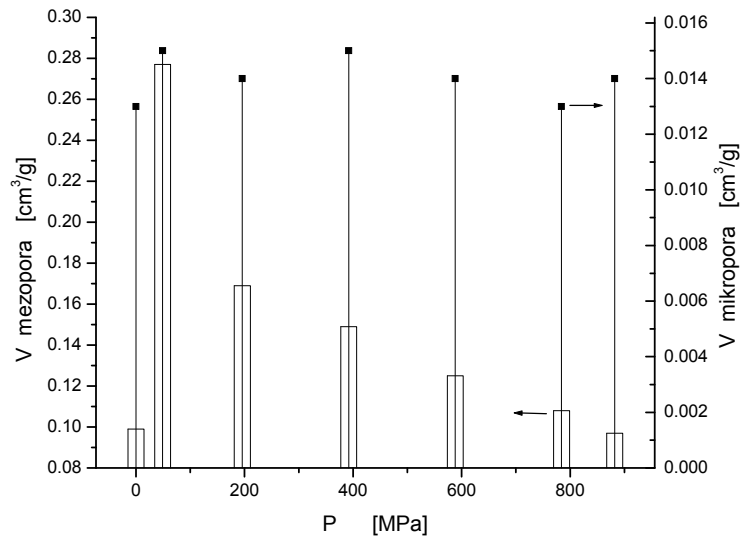
Сл.23. Вредности укупне запремине пора испресака у функцији притиска пресовања.



Сл.24. Вредности запремине мезопора испресака у функцији притиска пресовања.



Сл.25. Вредности запремине микропора испресака у функцији притиска пресовања.



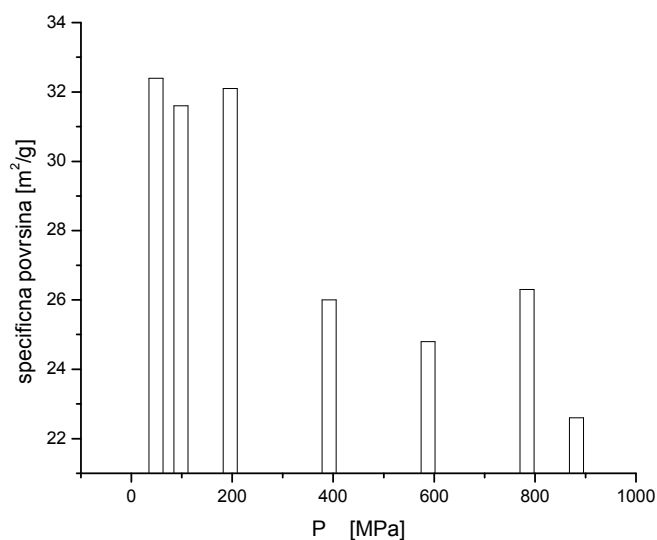
Сл.26. Вредности запредине мезопора и микропора испресака у функцији притиска пресовања.

Из приказаних резултата уочава се промена, тачније пад, свих измерених параметара у функцији примењеног притиска мерења. Уочени пораст вредности запредине пора на 49 МПа представља први утицај притиска пресовања, с обзиром да се прва вредност односи на непресован прах. Тако специфична површина опада од вредности 50 до вредности 35 m²/g у првом мерењу. Укупна запремина пора опада од вредности 0,26 до 0,11 cm³/g како се приближно мења и укупна запремина мезопора* (од 0,28 до 0,10 cm³/g), док запремина микропора показује знатно мању промену (од 0,015 до 0,013 cm³/g). Разматрањем дијаграма на Сл.23.-26. уочава се да укупна порозност потиче углавном од мезопорозности¹¹⁹. Микропоре у нашем случају се изражено у вредностима реда величине 10⁻³ cm³/g, док мезопоре реда величине 10⁻² cm³/g, Сл.25-26.

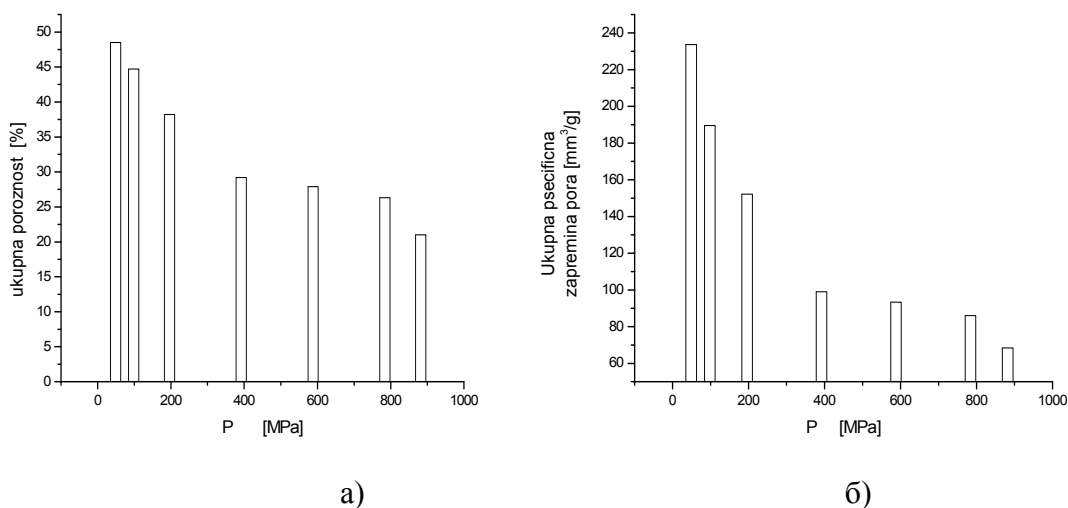
* Уобичајена расподела на области мезопорозности и микропорозности је таква да су микропоре све поре мање од 2nm, док су мезопоре поре са вредношћу пречника пора од 2nm до 50nm. (micro<2nm<mezo<50nm)

3.1.4. Одређивање порозности испресака живином порозиметријом

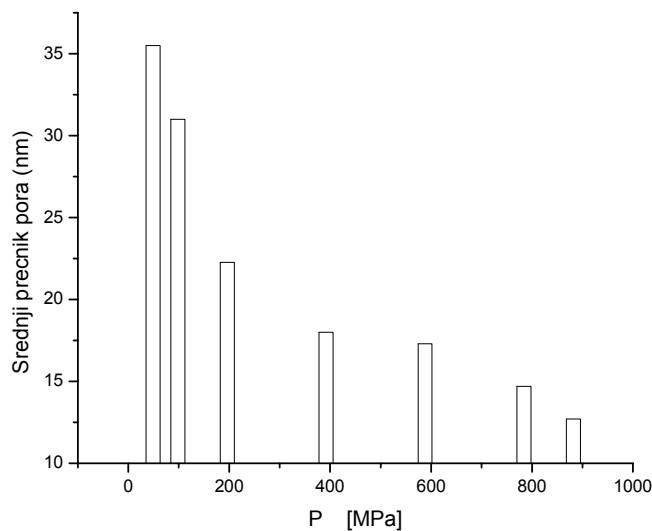
Из основних података и мерења утискивања и истискивања живе (интрузионо-екструзионе криве) даљим прерачунавањем добија се сет података, Таб.ДЗ., за узорке пресоване на различитим притисцима. Када се ови подаци представе графички као функција притиска пресовања добијамо графике на Сл.27. до Сл.30.



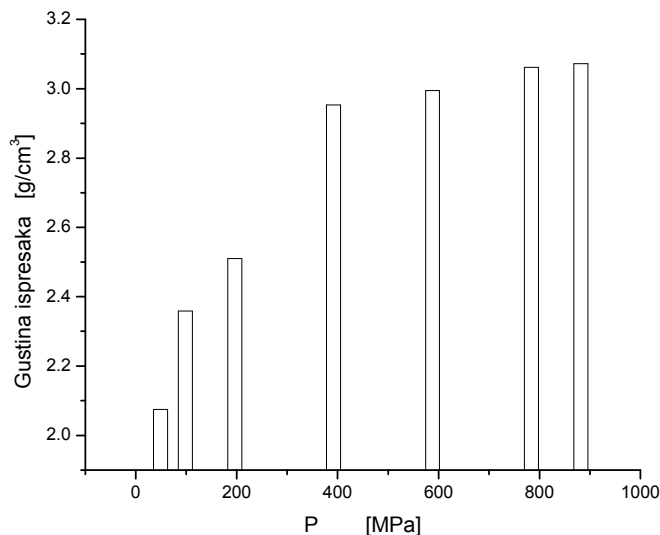
Сл.27. Укупна специфична површина у функцији притиска пресовања, одређена живином порозиметријом.



Сл.28. а) Укупна релативна порозност и б) Укупна специфична запремина пора, у функцији притиска.



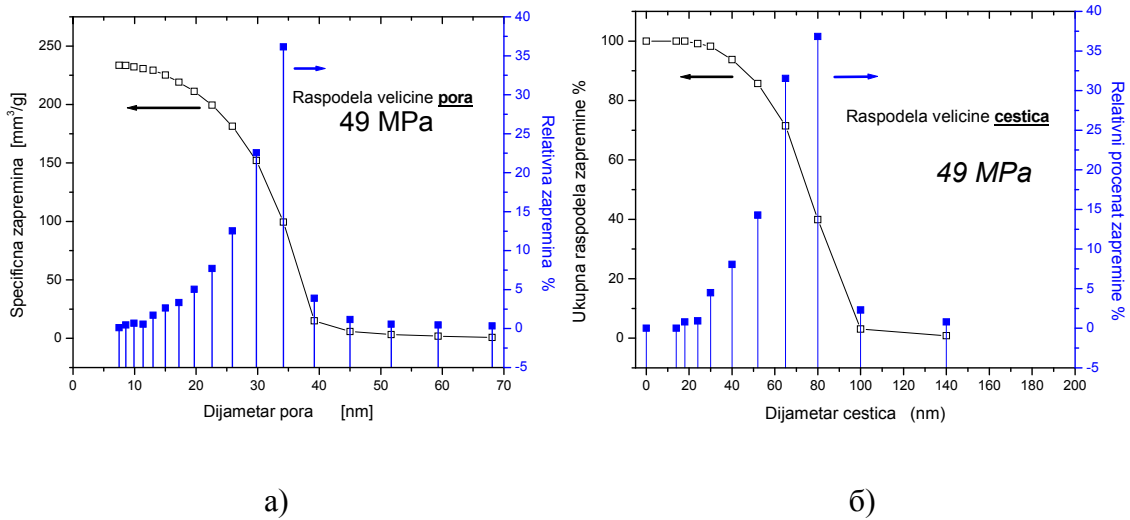
Сл.29. Средњи пречник пора у функцији притиска пресовања, одређен живином порозиметријом.



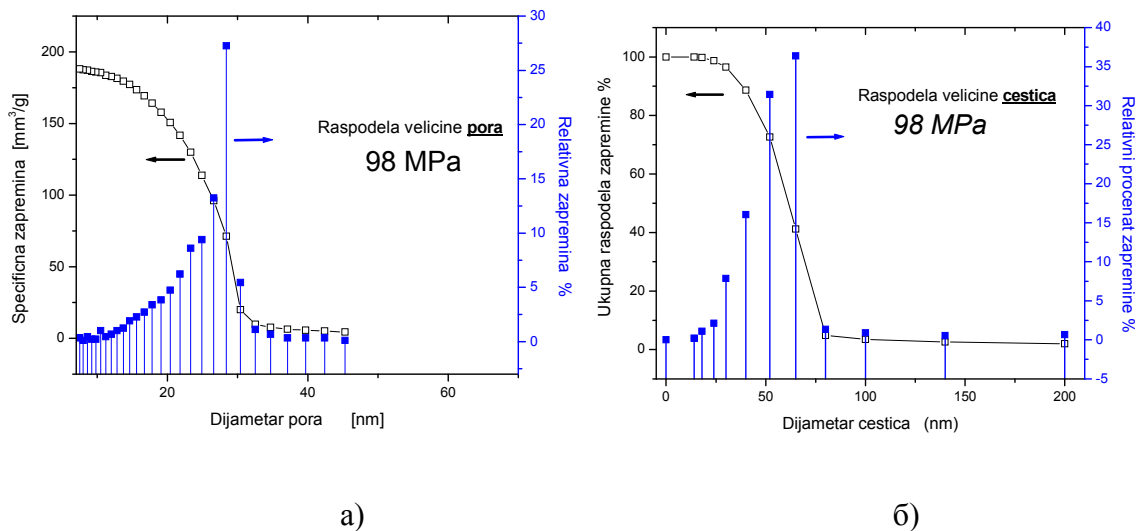
Сл.30. Густина испресака у функцији притиска пресовања, одређени живином пикнометријом (без примене притиска Hg).

Из приказаних резултата уочава се промена, тачније пад, свих измерених параметара порозности и пораст густине у функцији примењеног притиска мерења. Тако специфична површина опада од вредности 32 до вредности 23 m²/g. Укупна запремина пора опада од вредности 240 до 80 mm³/g. Укупна порозност опада од 48 до 22 % , а средњи пречник пора опада од вредности 35 до 15 nm. Густина испресака се односи на густину узорка добијену без примене притиска и показује пораст од вредности 2,05 до 3,05 g/cm³.

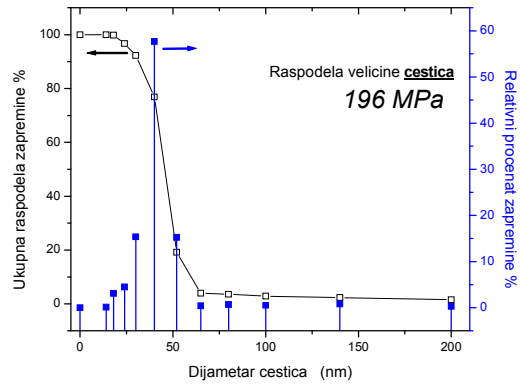
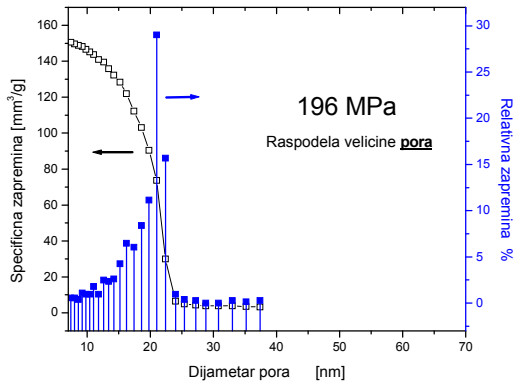
Осим наведеног сета података, за сваку вредност притиска добијена је расподела специфичне запремине пора Сл.31. - 37. и Таб.Д4., приказана са леве стране под а) као и расподела укупне запремине честица, десно, под б), Таб.Д5., одакле добијамо представу о заступљености одређене величине пора или честица.



Сл.31. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живине порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 49 МПа (0,5 t/cm³).



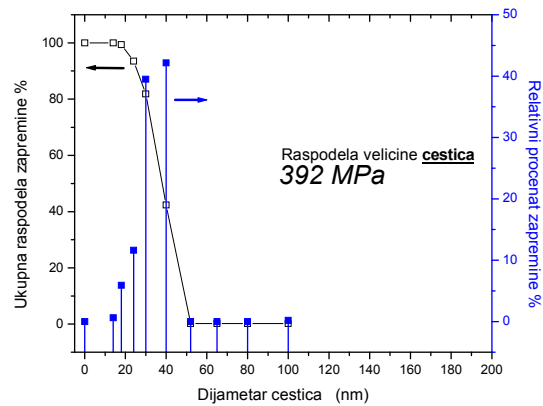
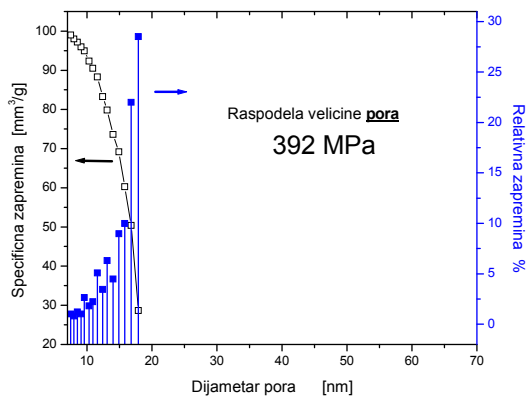
Сл.32. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живине порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 98 МПа (1 t/cm³).



a)

б)

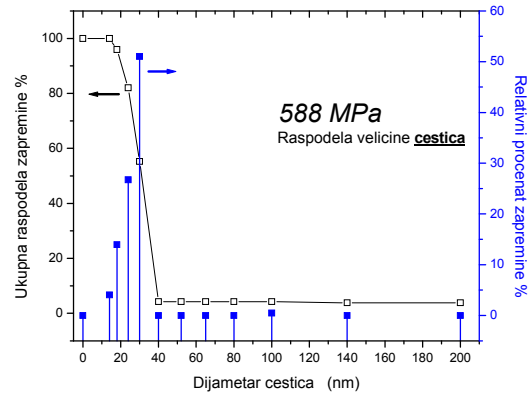
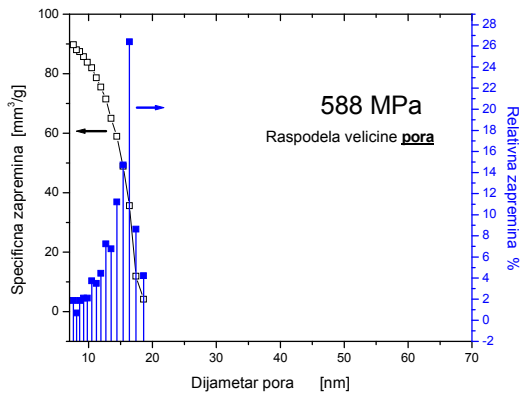
Сл.33. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живе порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 196 MPa (2 t/cm^3).



a)

б)

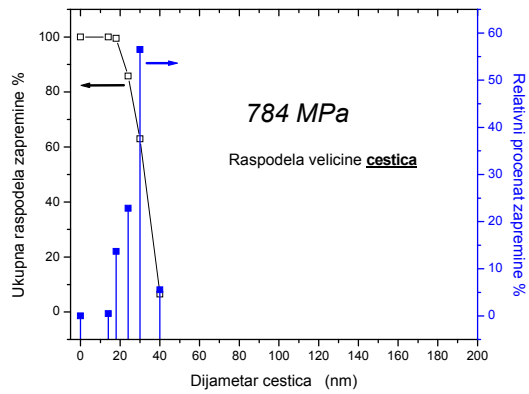
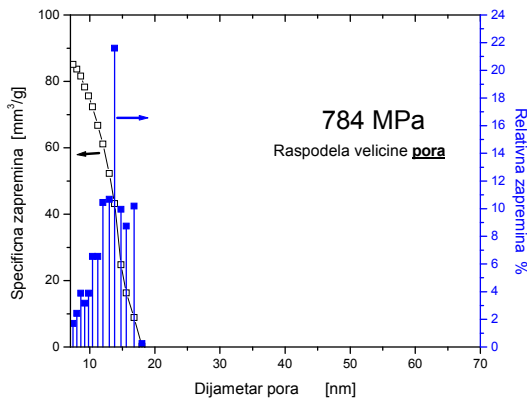
Сл.34. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живе порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 392 MPa (4 t/cm^3).



a)

б)

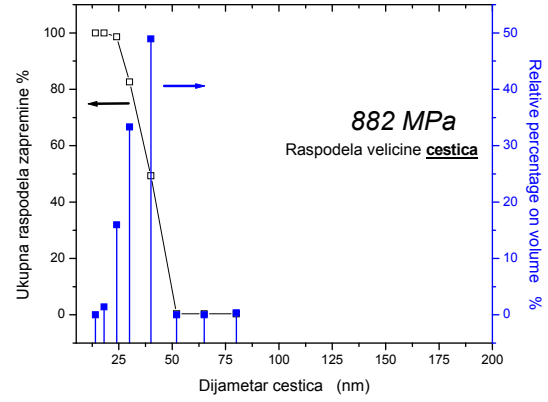
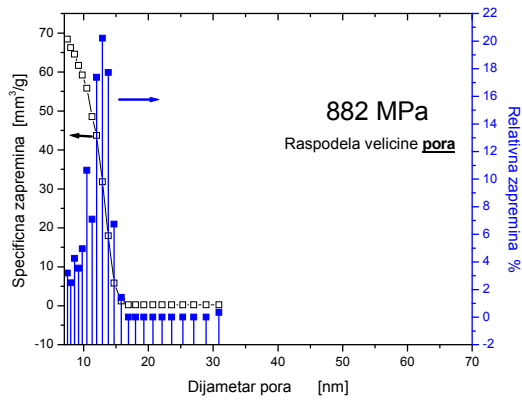
Сл.35. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живине порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 588 MPa (6 t/cm^3).



a)

б)

Сл.36. Запремина и расподела запремине у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живине порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 784 MPa (8 t/cm^3).



a)

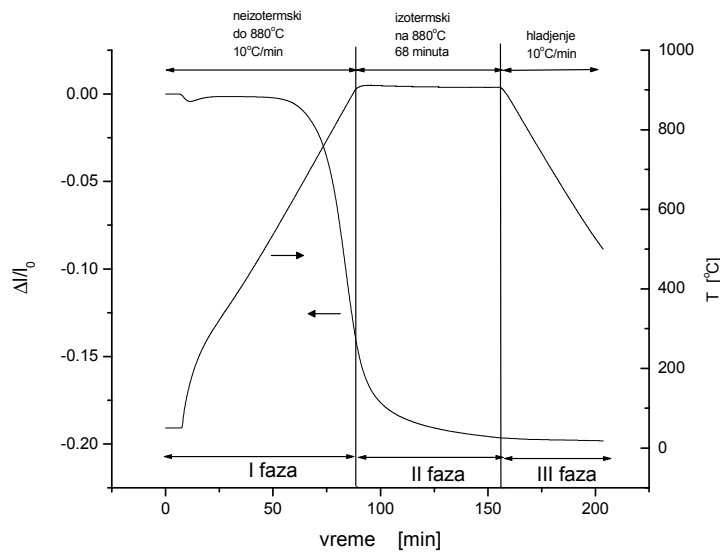
б)

Сл.37. Запремина и расподела запремене у функцији дијаметра, а) пора и б) честица, коришћењем методе живине порозиметрије, за испреске добијене на притиску од 882 МПа (9 t/cm³).

3.2. СИНТЕРОВАЊЕ $ZnTiO_3$ НА $880^\circ C$

3.2.1. Дилатограми процеса синтеровања система нано-праха $ZnTiO_3$

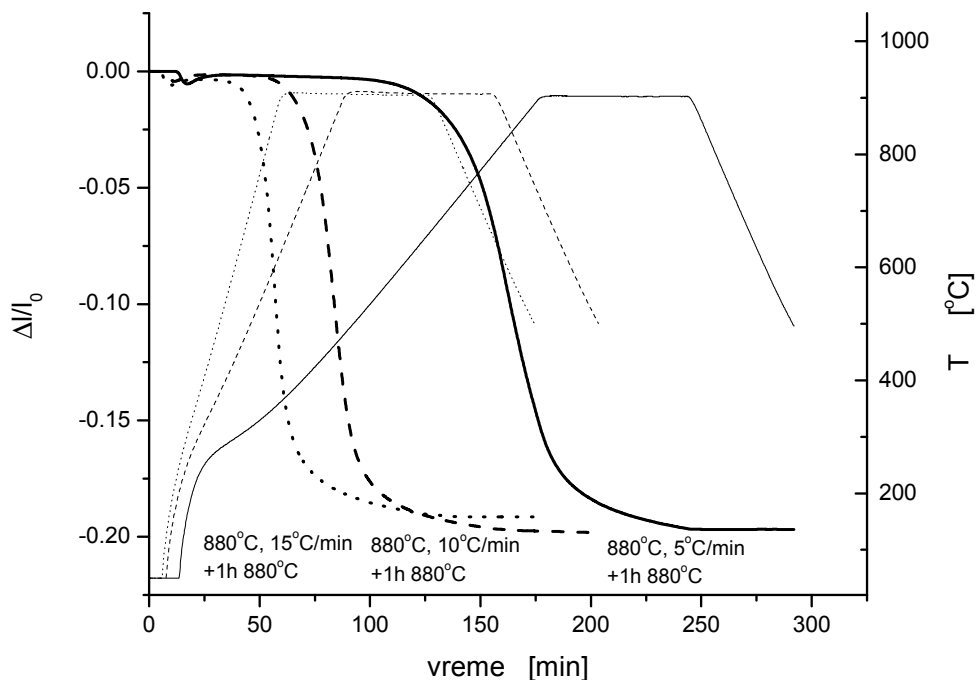
Дилатограм на Сл.38., представља процес синтеровања нано праха цинк-метатитаната као једнокомпонентног система¹²⁰. Релативна промена димензија услед загревања испреска пресованог на притиску од 98 МПа, праћена је при процесу синтеровања за све узорке у оквиру три фазе промена температуре као функције времена. Приказано на Сл.38 температурски програм састоји се из: I фаза - неизотермско загревање, при брзини од $10^\circ C/min$ до $880^\circ C^*$, II фаза - изотермско грејање на $880^\circ C$ током 68 min, III фаза - хлађење током 45 минута брзином од $-10^\circ C/min$. При овоме узорак изгуби око 20% своје почетне висине.



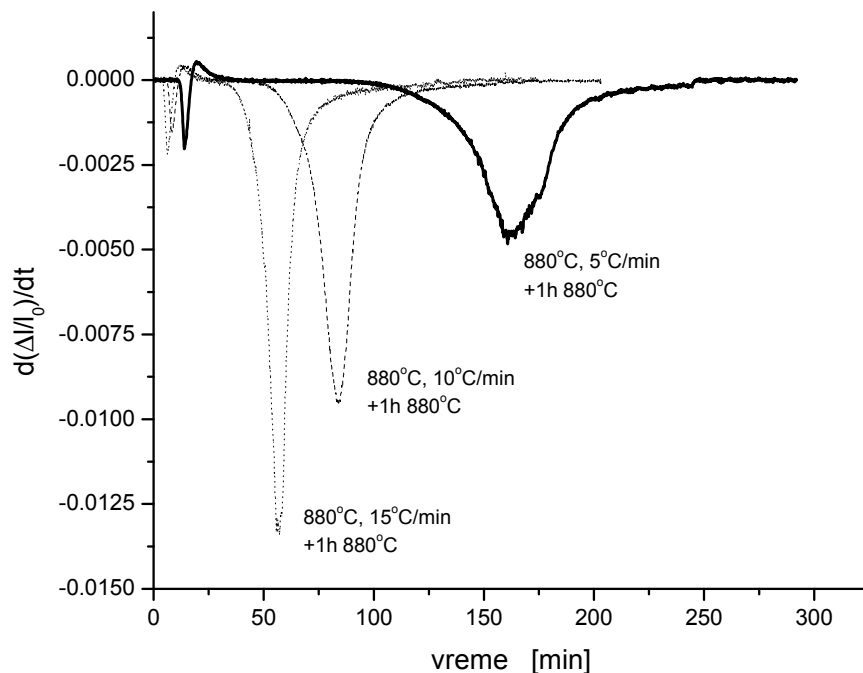
Сл.38. Релативна дилатација испреска нанопраха $ZnTiO_3$ (98 МПа), и промена температуре до $880^\circ C$ у функцији времена.

* Иако су услови синтеровања били одређени температурским програмом до температуре од $880^\circ C$, температура коју показује термопар платина-родијум у околини узорка достиже вредности и до $900^\circ C$, Сл.38.

Осим при брзини грејања од $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ снимљени су дилатограми и при брзинама грејања од $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ и $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. На Сл.39. приказани су заједно графици дилатације за разне брзине грејања у функцији времена и на Сл.40. брзине скупљања у функцији времена.



Сл.39. Релативна дилатација у функцији времена за брзине грејања $5, 10, 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ и промена температуре са временом за узорке загреване до 880°C ($P=98\text{ MPa}$).



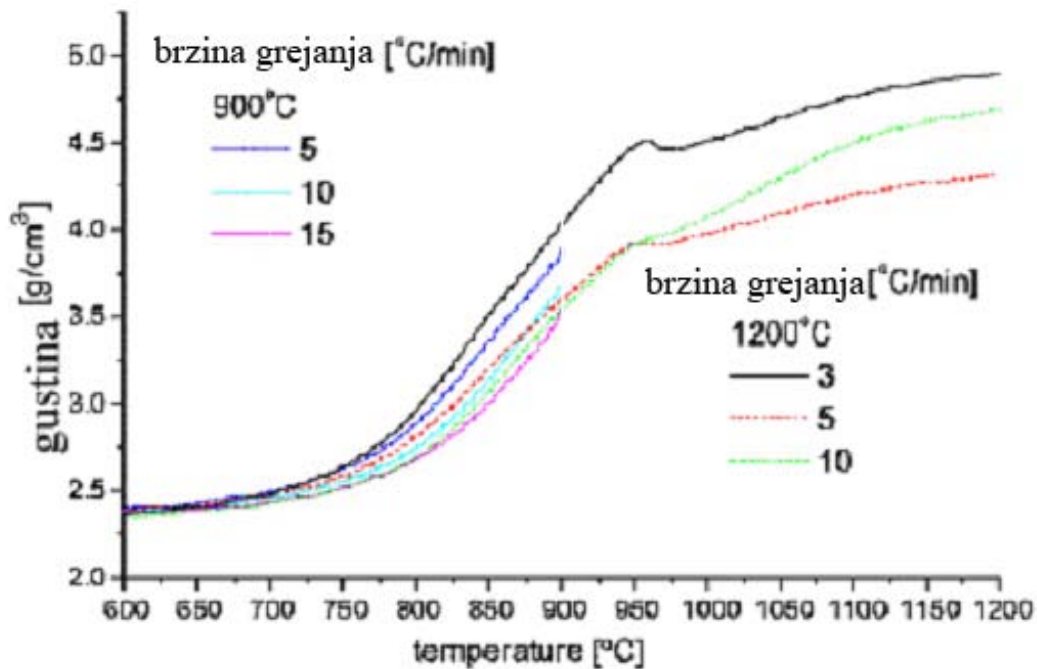
Сл.40. Први извод релативне дилатације по времену при брзинама загревања $5, 10, 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ за узорке загреване до 880°C ($P=98\text{ MPa}$).

3.2.1.1. Енергија активације одређена моделовањем Мастер синтеринг криве

Коришћењем података добијених из дилатометријских експеримената густина узорка одређена је као^{25,29}:

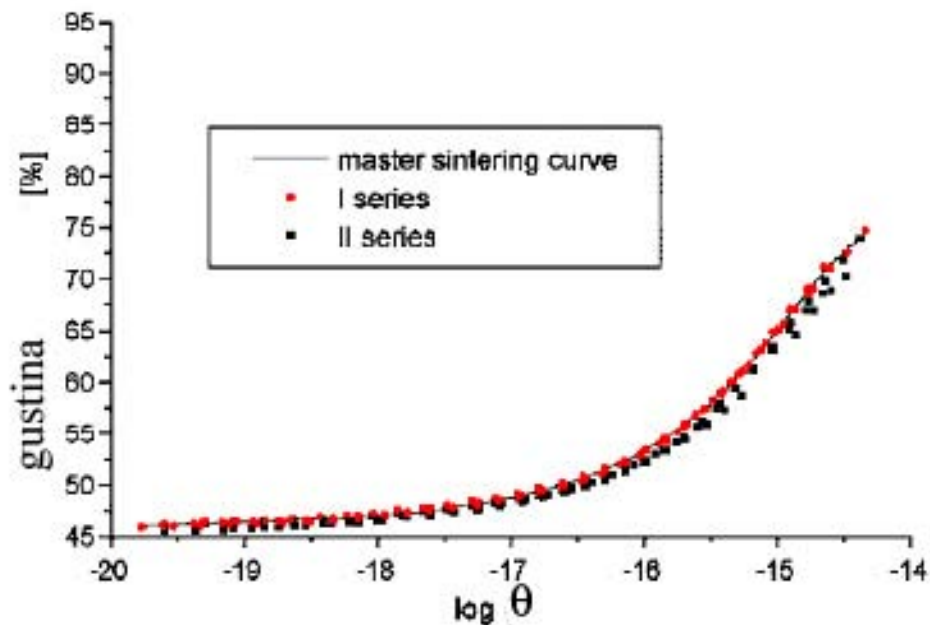
$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 - \left(\frac{\Delta l(t)}{l_0}\right)\right)^3} \quad (40)$$

где је ρ_0 почетна густина испреска, l_0 је почетна дужина испреска и $\Delta l(t)$ је промена у дужини узорка, а t време.



Сл.41. Густина у функцији температуре за узорке синтероване до 900°C и 1200°C при различитим брзинама загревања.

На Сл.41. је приказна зависност густине од температуре за узорке синтероване до 900°C коришћењем различитих брзина грејања. Употребом програма за формирање MSC криве³⁶ и података за густину одређена је Мастер синтеринг крива (MSC)³⁵ у температурском опсегу од 600°C до 900°C. Начин израчунавања енергије активације и коришћене апроксимације дате су у погл. 1.1.2.



Сл.42 . Мастер синтеринг крива у температурском опсегу од 600 до 900°С .

У основи, врши се процена вредности активационе енергије Q , а MSC криве за све облике грејања се рачунају коришћењем једначина (10,11) и добија релативна густина ρ у функцији логаритма функције θ . Крива може бити фитована за све вредности експерименталних тачака. Обично полиномска функција може бити замењена сигмоидалном функцијом “S” облика³⁶

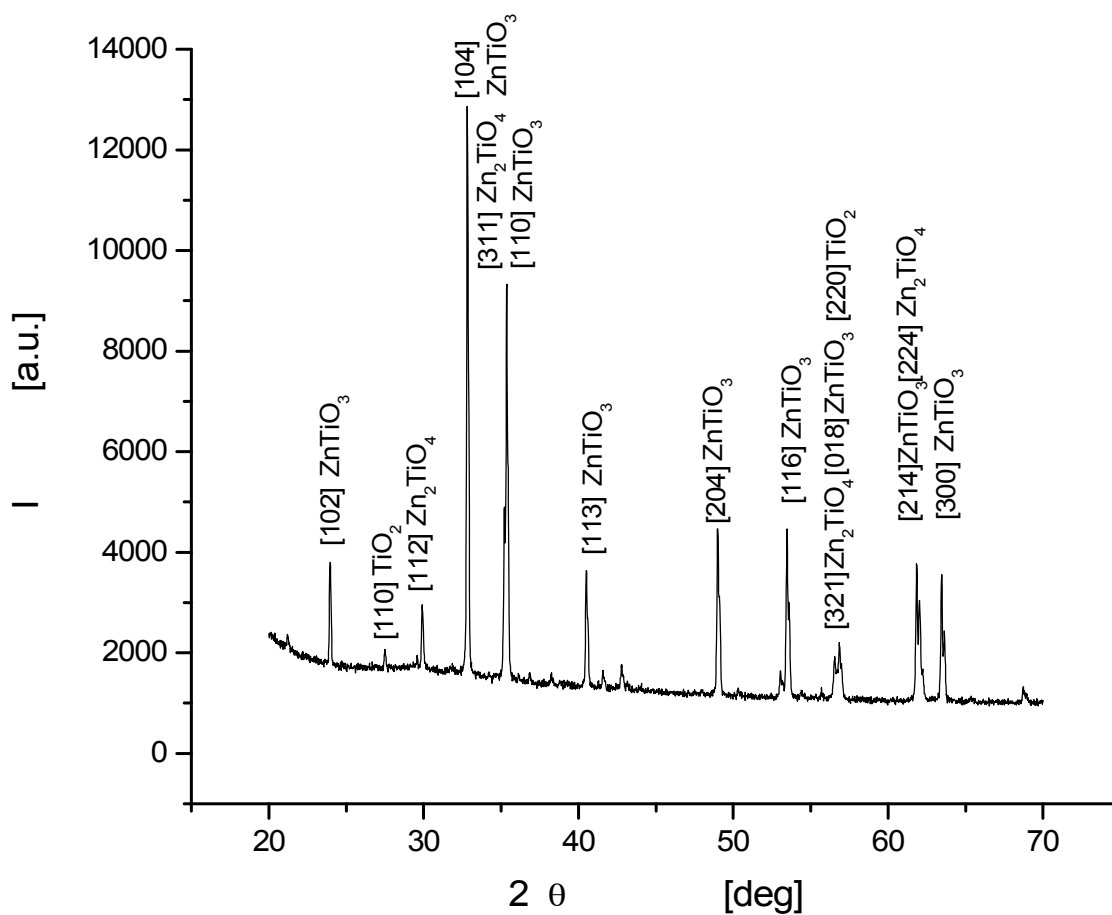
$$\rho = \rho_0 + \frac{a}{\left[1 + \exp\left(\frac{\log(\theta) - \log(\theta_0)}{b}\right)\right]^c} \quad (41)$$

Где су a, b, c константе, ρ_0 густина испреска, $\log(\theta_0)$ апсциса координате тачке симетрије функције криве. Ови параметри одређују тачан облик “S” криве. Једини непознати параметар је Q - (једначина 11) који у себи садржи бројне непознате факторе. За тачну вредност Q , сви подаци фитоване криве конвергирају у приближно једну криву. Тада је најмања вредност разлике експерименталних тачака у односу на фитовану криву. Затим се поступак понавља за другу вредност Q , и процес се понавља, серија 2, Сл 42. Из података о синтеровању тачну вредност Q ћемо одредити тако што ће бити одређена једна привидна вредност активационе енергије која даје вредност минимума функције вредности методе најмањих квадрата у функцији активационе енергије. Вредност на апсциси ове функције где функција има минимум, даје најтачнију вредност за Q ¹²¹.

На Сл.42. приказано је одређивање енергије активације минимизирањем грешке између експерименталних података и модела Мастер синтеринг криве. Добијена је енергија активације синтеровања $Q = 313 \text{ kJ/mol}$ ¹²².

3.2.2. Анализа XRD за ZnTiO_3 синтерован на 880°C

Дифрактограм на Сл.43. узорка ZnTiO_3 загреваног неизотермски до 880°C и изотермски задржаног 60 минута, приказује постојање више присутних фаза као што је назначено на дифрактограму и у Таб.5.



Сл.43. Рендгенограм узорка ZnTiO_3 загреваног на 880°C , са асигнираним рефлексијама (JCPDS 26-1500).

Таб.5. Позиције пикова на дифрактограму 2θ степени и припадајући милерови индекси за те равни.

2θ [deg]	фаза	[hkl]
23,934	ZnTiO ₃	[102]
27,437	TiO ₂ r	[110]
29,826	α -Zn ₂ TiO ₄	[112]
32,807	ZnTiO ₃	[104]
35,134	α -Zn ₂ TiO ₄	[311]
35,358	ZnTiO ₃	[110]
40,499	ZnTiO ₃	[113]
49,001	ZnTiO ₃	[204]
53,065	α -Zn ₂ TiO ₄	[204]
53,487	ZnTiO ₃	[116]
56,877	ZnTiO ₃	[018]
56,540	α -Zn ₂ TiO ₄	[321]
56,740	TiO ₂ r	[220]
61,862	ZnTiO ₃	[214]
62,020	α -Zn ₂ TiO ₄	[224]
63,470	ZnTiO ₃	[300]

Структура перовскитног система опште формуле ATiO₃, где је А-Fe, Mg, Zn, припада просторној групи $R\bar{3}$ ¹²³. Катјони су смештени у два нееквивалентна октаедрална простора, Сл.6, Слојеви А и Ti октаедара се смењују дуж хексагоналног *c* правца. Сваки октаедар дели ивицу са истим типом октаедра и три ивице са другим октаедрима, док пар А и Ti октаедара деле (001) раван, дајући центросиметричну $R\bar{3}$ ромбоедарску ћелију, Сл.7, Сл.8. Хексагонално паковање је најгушће и формирано је од кисеоничних нивоа са катјонима који попуњавају две трећине кисеоничних места која су слободна¹²⁴. Чворови решетке заузети металним катјонима су попуњени тако да је укупан број металних атома фиксиран и сваки чвор је попуњен. Важност ових поређења је у чињеници да се израчунавања приликом утачњавања Ритвелдовом методом ослањају на ове податке. Метастабилност цинковог титанатног перовскита (ZnTiO₃) потиче од димензија металног катјона А, у овом случају цинка, чије су димензије најмање.

Синтетички ZnTiO₃ (JCPDS 26-1500) је дефинисан као хексагоналана, просторна група $R\bar{3}$, (No.s.g.(148)), $a=5,0783(3)$, $c=13,927(1)$ Å, $Z=6$, $D(\text{calc.})=5,165$ g/cm³). Бертрам и Слипетис¹²⁵ (JCPDS 85-0547) утврдили параметре решетке $a = 5.49$, $c = 13,924$ Å, $Z=2$, $D(\text{calc.})=5,167$ g/cm³.

Почетне вредности за параметре ћелије ZnTiO₃ узете су из утачњавања FeTiO₃ који су извели Векслер и Прјуит¹²⁶ док су финално добијени параметри дати у Таб.7. и Таб.8. Почетне вредности за кубни Zn₂TiO₄ (просторна група $Fd\bar{3}m$) су узете од Миларда¹²⁷ и варирано су само ћелијски параметри. Дистрибуција катјона у овом случају се претпоставља да је комплетно инверзна. Полазне вредности за *r* – TiO₂ (rutile $P4_2/mnm$) узете су из Мигера¹²⁸. Утачњавање структуре је урађено са Ритвелдовом методом^{112,116,129,130} Сл.44., $R_{wp}=0,0525$. Фазни састав са одређенима густинама је дат у Таб.6. Параметри јединичне ћелије кристала дати су Таб.7 док је дужина веза^{113,115} дата у Таб.8.

Таб.6. Фазни састав у масеним процентима за узорак синтерован на 880°C.

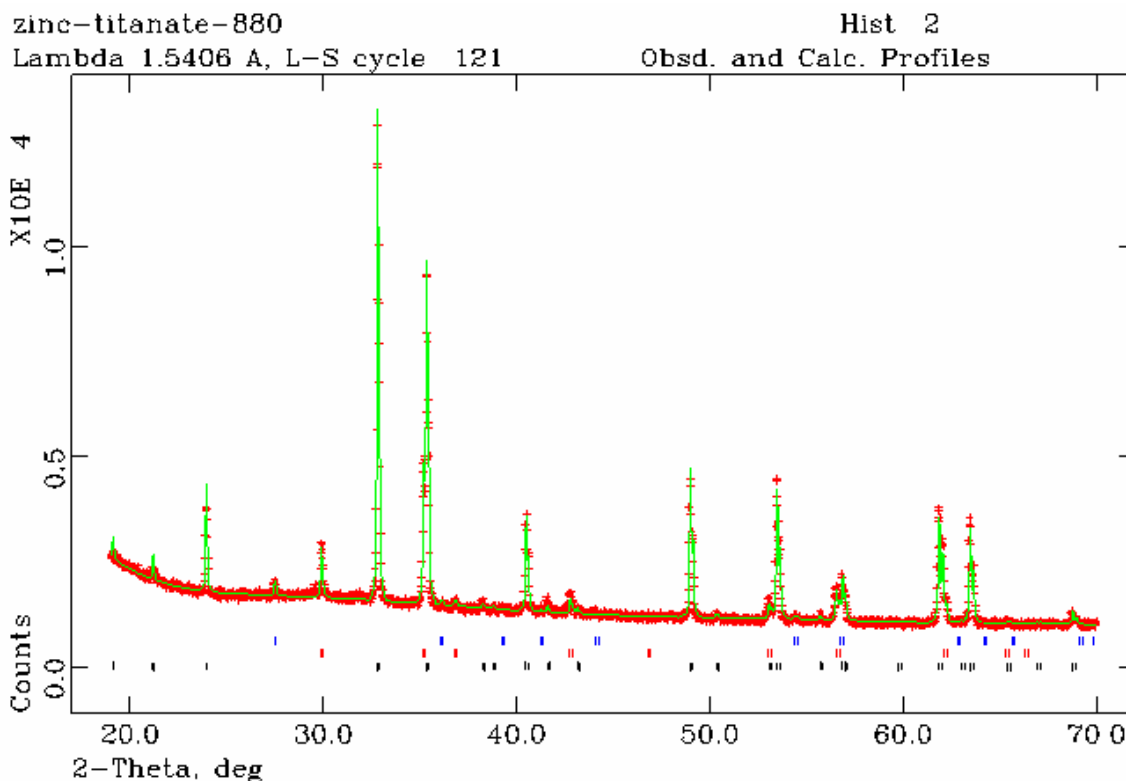
Фаза	mass.%	густина [g/cm ³]
ZnTiO ₃	81,1	5,180
Zn ₂ TiO ₄	14,3	5,344
r-TiO ₂	2,8	4,269
Zn ₂ Ti ₃ O ₈	1,8	4,500

Таб.7. Параметри ћелије за узорак синтерован на 880°C.

ZnTiO ₃	$a = 5,0731(5)$	$c = 13,9176(8)$
Zn ₂ TiO ₄	$a = 8,4493(1)$	
r-TiO ₂	$a = 4,5853(3)$	$c = 2,9565(2)$
Zn ₂ Ti ₃ O ₈	$a = 8,4064(8)$	

Таб.8. Дужине веза у узорку ZnTiO₃ синтерованом на 880°C.

Атом	x	Y	z	d (Å)	U _{iso} (Å ²)
Zn	0	0	0,3606	1,896	0,0072(0)
Ti	0	0	0,1454	4,254	0,0080(9)
O	0,3264	0,0259	0,2445	2,05	0,0081(3)
Дужине веза метал-кисеоник (Å)					
Zn-O	2,269(9)		Ti-O	2,108(5)	
Zn-O	2,029(5)		Ti-O	1,827(7)	

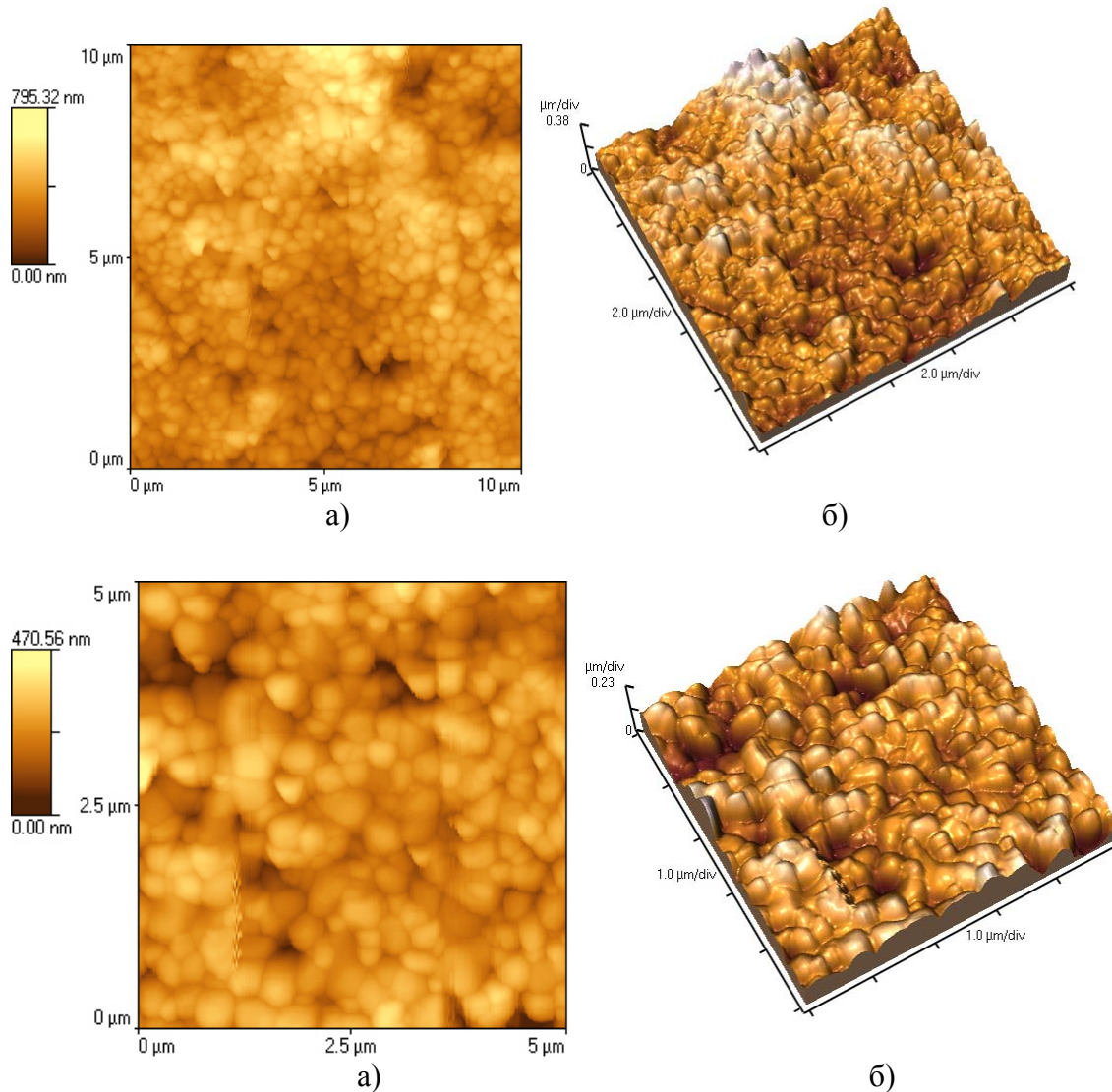


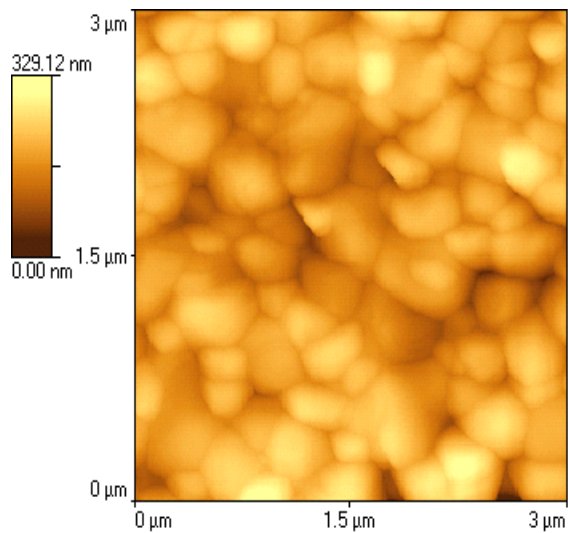
Сл.44. Утачњавање Ритвелдовом методом дифрактограма испреска синтерованог на 880°C. Позиције пикова, ZnTiO₃ – доњи ред, Zn₂TiO₄ – средњи ред, r-TiO₂ – горњи ред.

На Сл.44. поред пикова означених за $ZnTiO_3$ (JCPDS 26-1500) рефлексије $2\theta=32,807^\circ$ [104] и $2\theta=35,358^\circ$ [110], присутни су и пикови за $\alpha-Zn_2TiO_4$, $2\theta=29,826$ [220] и $2\theta=35,134$ [311] (JCPDS 19-1483) као и за рутил $\gamma-TiO_2$, $2\theta=27,437$ [110] (JCPDS 89-4920), Таб.5. (Додатак 7.2, Картице интернационалног центра за дифракцију, JCPDS)

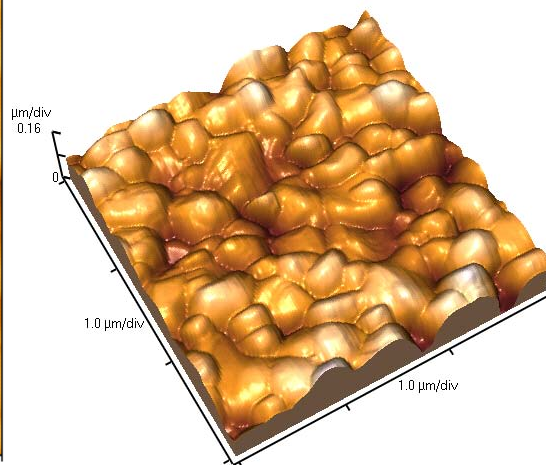
3.2.3. Испитивање површине узорка синтерованог на $880^\circ C$

Приказане су АФМ (Atomic Force Microscopy, види погл. 2.3.6., стр.35.) микрографије, Сл.45., различитих увећања, у две (микрографије а)) и три димензије (микрографије б)). Промена тоналитета дата у левом горњем углу, показује дубину пора на приказаној површини. Уместо честица праха код синтерованог узорка посматрамо зрна формирана синтеровањем на $880^\circ C$.

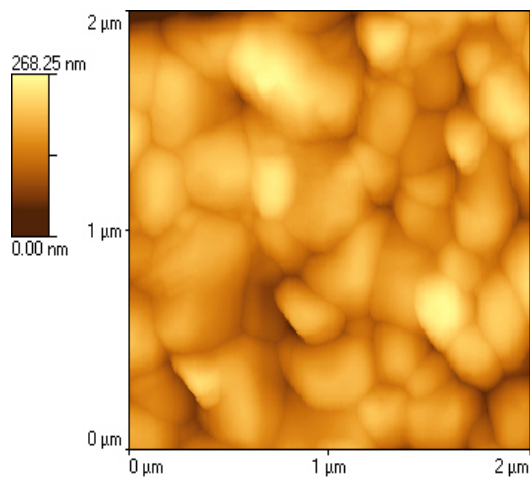




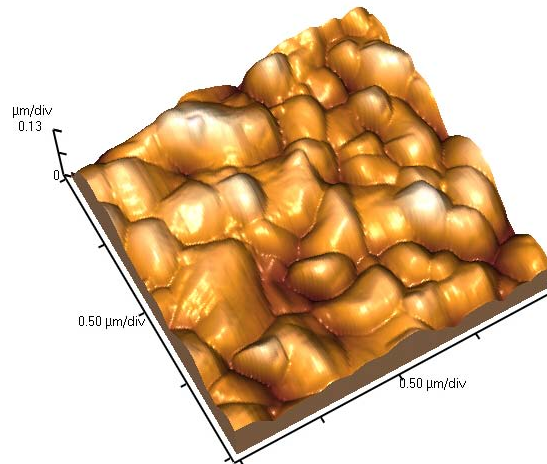
а)



б)



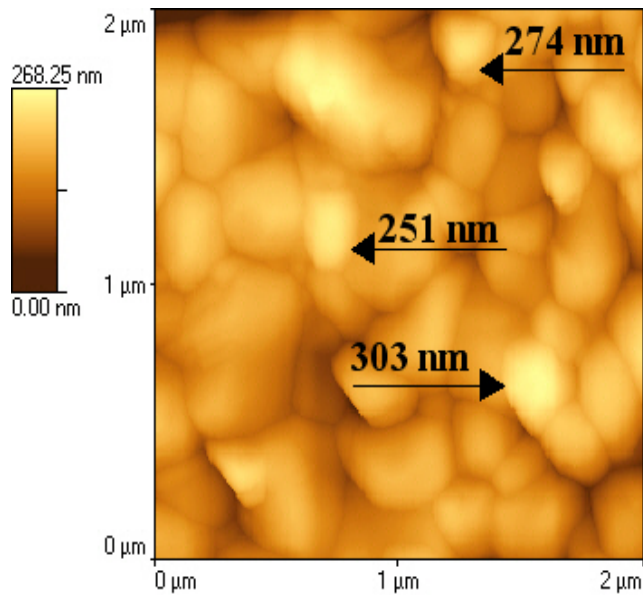
а)



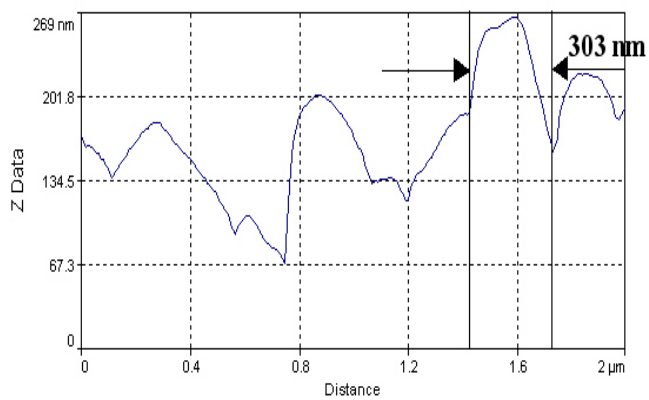
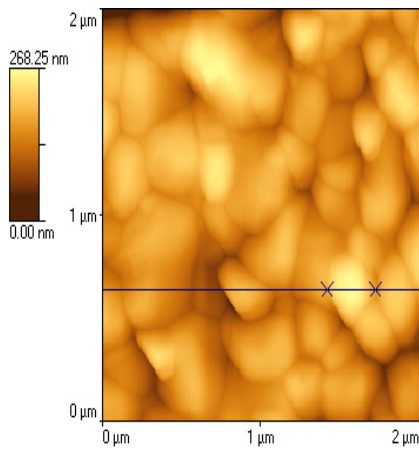
б)

Сл.45. Дводимензионални а) АФМ снимак узорка, синтерованог на 880°C , и б) тродимензионални АФМ снимак синтерованог узорка приказаног у три димензије при разним увећањима.

На микрографијама узорка синтерованог на 880°C јасно се види срастање зрна, где се димензије зрна разликују за ред величине од величине честица праха. Зрна су заобљеног облика што је видљиво са Сл.45., релативно широке расподеле величина. На Сл.46. стрелицама су означена три карактеристична зрна и назначене су им димензије (пречници). Текстура узорка праћена је на микрографији ($2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$) дуж назначене линије. Текстура површине са Сл.47. показује највеће одступање по оси висине од око 200nm , за посматрани интервал.



Сл.46. АФМ снимак узорка синтерованог на 880°C са одабраним зрнима којима су одређене димензије.



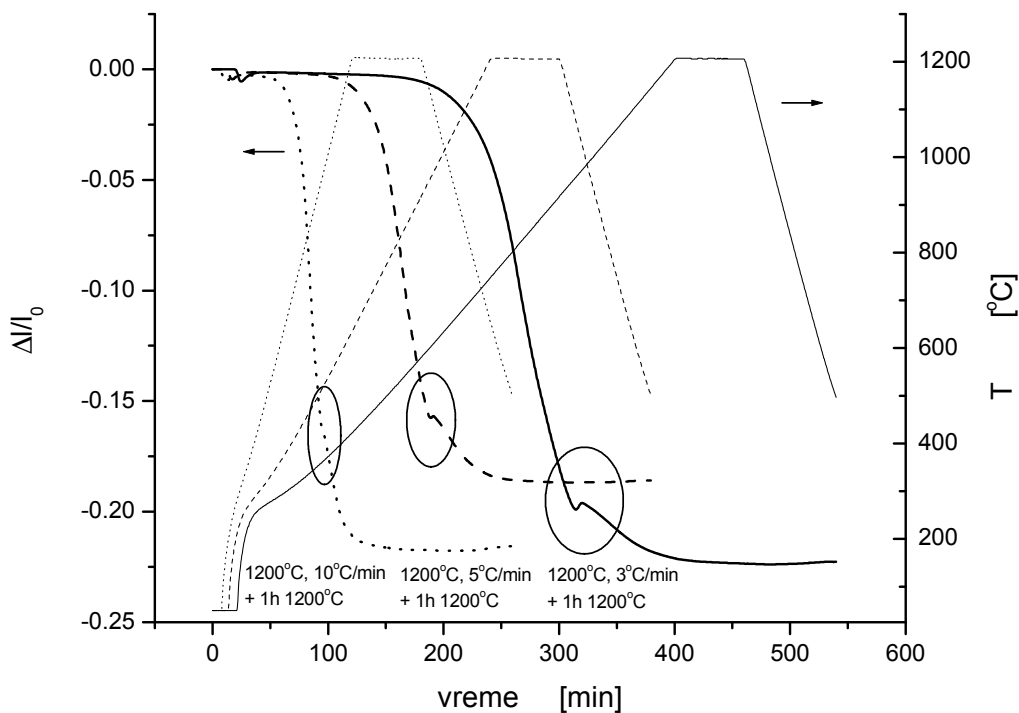
Сл.47. Текстура истог узорка праћена на снимку АФМ ($2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$) дуж назначене линије

3.3. СИНТЕРОВАЊЕ $ZnTiO_3$ НА $1200^\circ C$

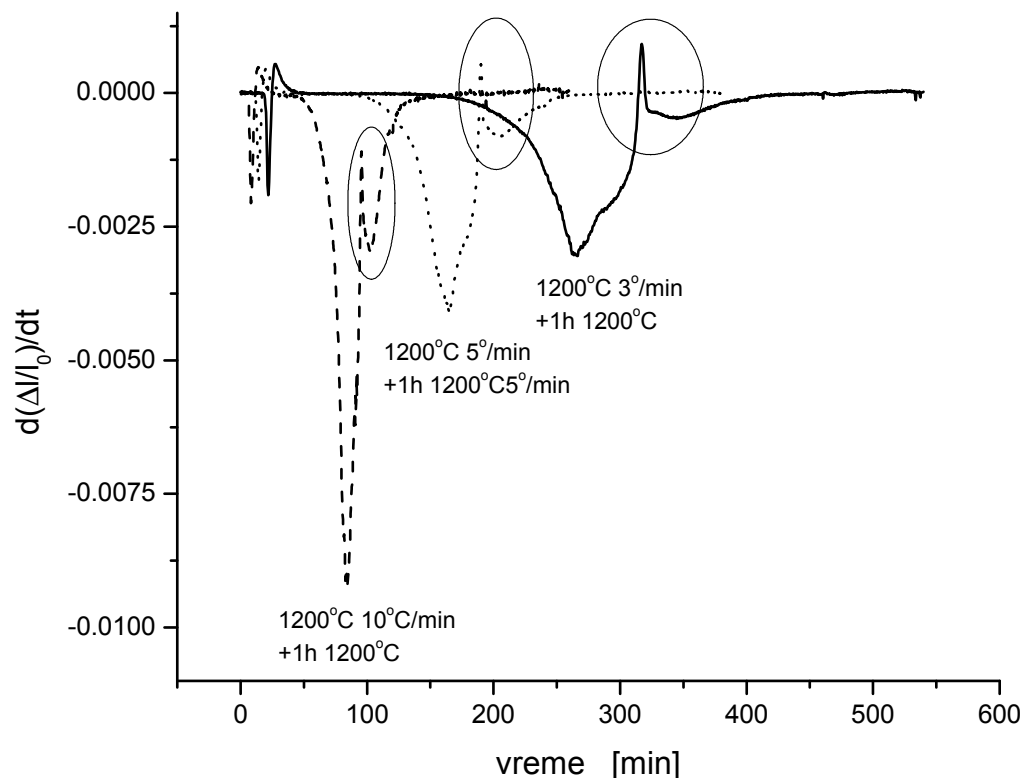
3.3.1. Дилатограми нанопраха $ZnTiO_3$ са фазним прелазом у Zn_2TiO_4

Снимљене су дилатационе криве синтеровања испресака компактираних на 98 MPa (1 t/cm^2) при различитим брзинама загревања које достижу вишу температуру у односу на досад приказане. Дилатограми су одређени следећим условима температурских промена, Сл.48:

- неизотермски $3^\circ C/\text{min}$ 380 min до $1200^\circ C$, изотермски 60 min на $1200^\circ C$, хлађење - $10^\circ C/\text{min}$ до $400^\circ C$;
- неизотермски $5^\circ C/\text{min}$ 230 min до $1200^\circ C$, изотермски 60 min на $1200^\circ C$, хлађење - $10^\circ C/\text{min}$ до $400^\circ C$;
- неизотермски $10^\circ C/\text{min}$ 120 min до $1200^\circ C$, изотермски 60 min на $1200^\circ C$, хлађење - $10^\circ C/\text{min}$ до $400^\circ C$.



Сл.48. Релативна дилатација у функцији времена за брзине грејања 3, 5 и $10^\circ C/\text{min}$ и промена температуре до $1200^\circ C$ са временом.



Сл.49. Први извод релативне дилатације по времену при брзинама загревања 3, 5 и 10°C/min.

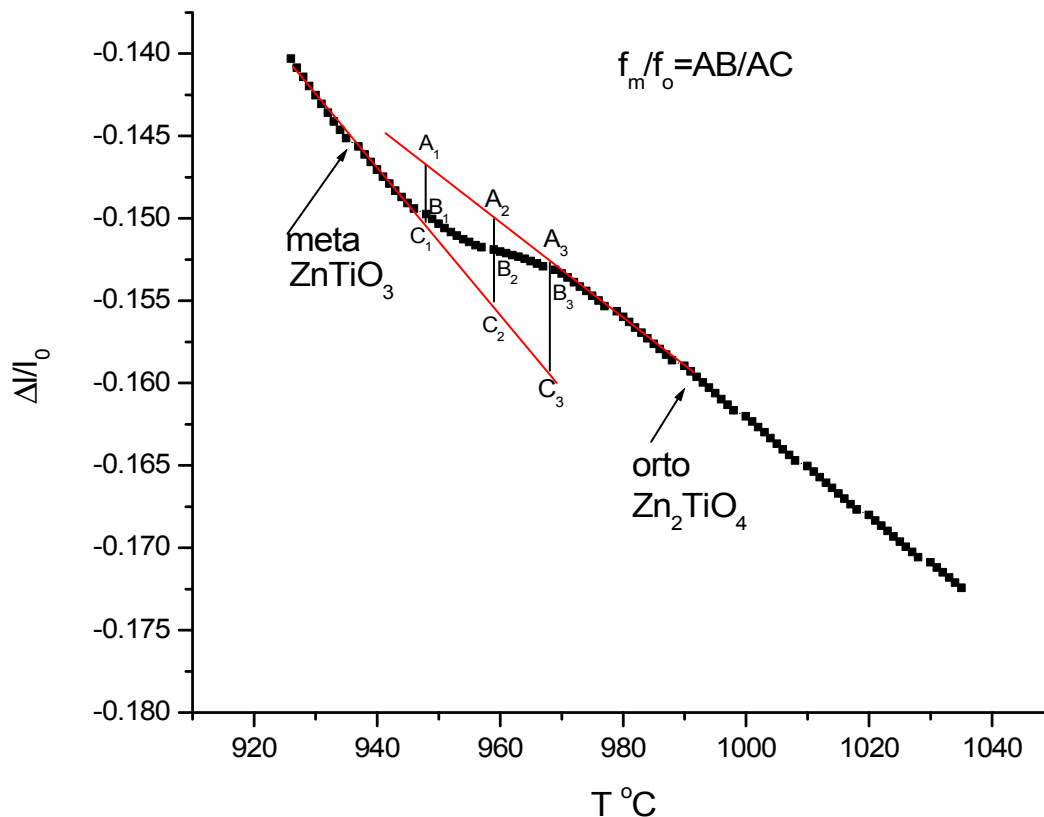
Када се крива дилатације, Сл.48., прикаже као брзина скупљања Сл.49., уочава се постојање фазног прелаза цинк-метатитаната у цинк-ортотитанат обележеног елипсама. Фазни прелаз из цинк-метатитаната $ZnTiO_3$ (JCPDS 26-1500, Sys: Rhomboedral, S.G.R $\bar{3}$ (148)¹³¹) у цинк-ортотитанат $\alpha-Zn_2TiO_4$ (JCPDS 25-1164, Sys: Cubic, S.G.Fd3m(227)¹³²), Сл.48 и Сл.49.

3.3.1.1. Фазни прелаз узорака синтерованих на 1200°C

Скупљање при синтеровању у режиму константне брзине грејања праћено на дилатометру региструје разлику у брзини скупљања при промени кристалографске структуре²⁴. Покретачка сила потребна за згушњавање система који се синтерује – јесте смањење површинске енергије чија вредност је покретачка сила згушњавања. Хемијска реакција у чврстом стању, са друге стране је покретана смањењем слободне енергије система која је типично два реда величине већа, па се може очекивати да ток хемијске реакције има велики ефекат на згушњавање^{2,8,10}. Праћење промене густине, или промене димензија, узорка са температуром могло би да омогући израчунавање енергије активације фазног прелаза^{30,31,32,48}.

3.3.1.2. Прорачун односа фаза у фазном прелазу са дилатограма помоћу правила полуге

Промена димензија узорка при загревању подразумева више истовремених феномена на различитим структурним нивоима¹. Без обзира на сложеност процеса, одређивања реда фазног прелаза и односа фаза су већ устаљени поступци^{44,45,46,47}. Претпоставља се углавном да релација између количине фазе продукта у посматраном ступњу трансформације и одговарајуће промене запремине има линеарану зависност. Линеарна релација, ипак, одговара случају када је у питању само једнокомпонентни фазни прелаз. Чак ни у том случају не добија се директан однос састава фаза које се смењују. Модел развијен за рачунање кинетике фазних трансформација из дилатационе криве дат је у литератури^{47,111}.



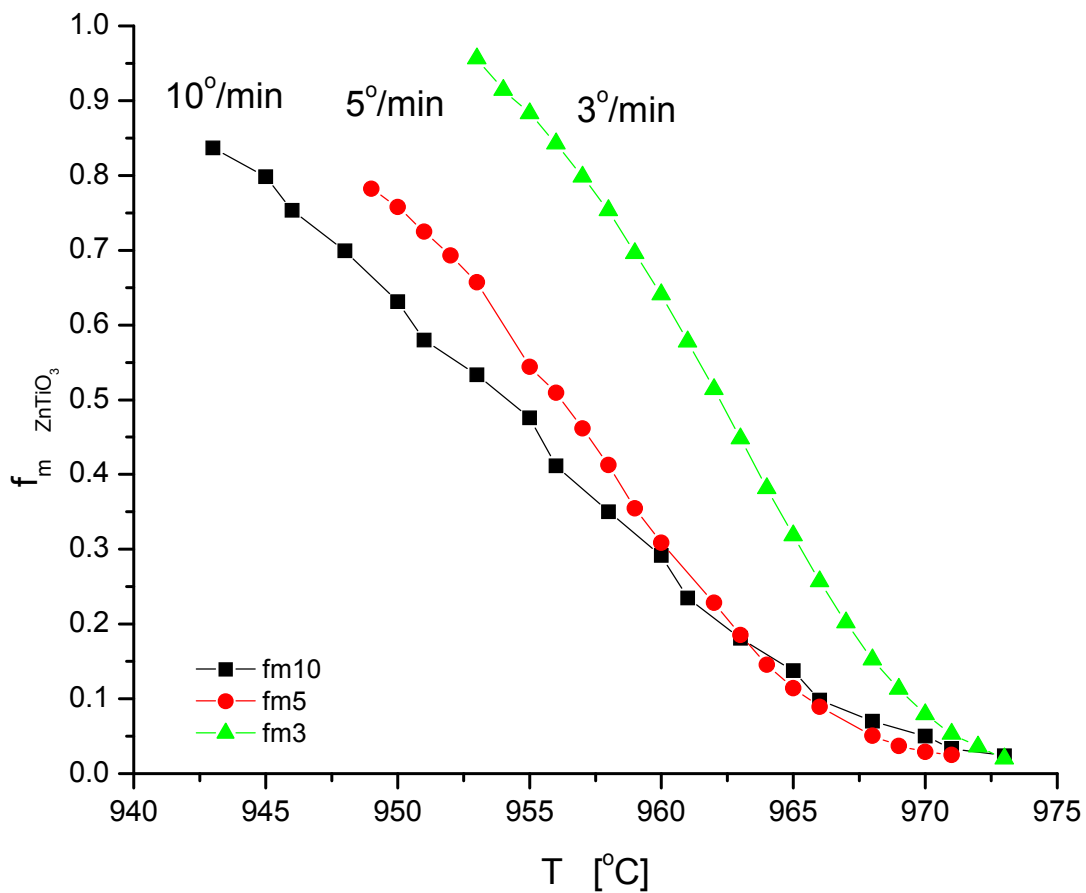
Сл.50. Промене димензија узорка у функцији температуре и прорачун односа фаза помоћу правила «полуге» (Lever's rule) за фазни прелаз мета-орто.

Узорци различите кристалографске структуре имају различите брзине скупљања и ширења што за последицу има промену нагиба дилатометријске криве, Сл.50. Под претпоставком да је у посматраном, релативно кратком сегменту, ширење линеарно за сваку фазу, дилатограм се линеарно фитије. Продужетак праве фитовања за сваку фазу има различит правац. То су на Сл.50., праве које пролазе кроз тачке A_1, A_2, A_3 и C_1, C_2, C_3 . Део

криве на коме се јавља промена димензија услед фазног прелаза, представља смешу фаза. Под претпоставком да је промена при фазном прелазу потпуна, може се добити однос фаза у систему. Повлачењем вертикалних дужи од праве А до праве С, које дилатациона крива негде дели тачком В, Сл.50., добија се однос

$$\frac{f_m}{f_0} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = \frac{A_1 - B_1}{A_1 - C_1} \Rightarrow (Y_1, T_1) \dots \dots \quad (42)$$

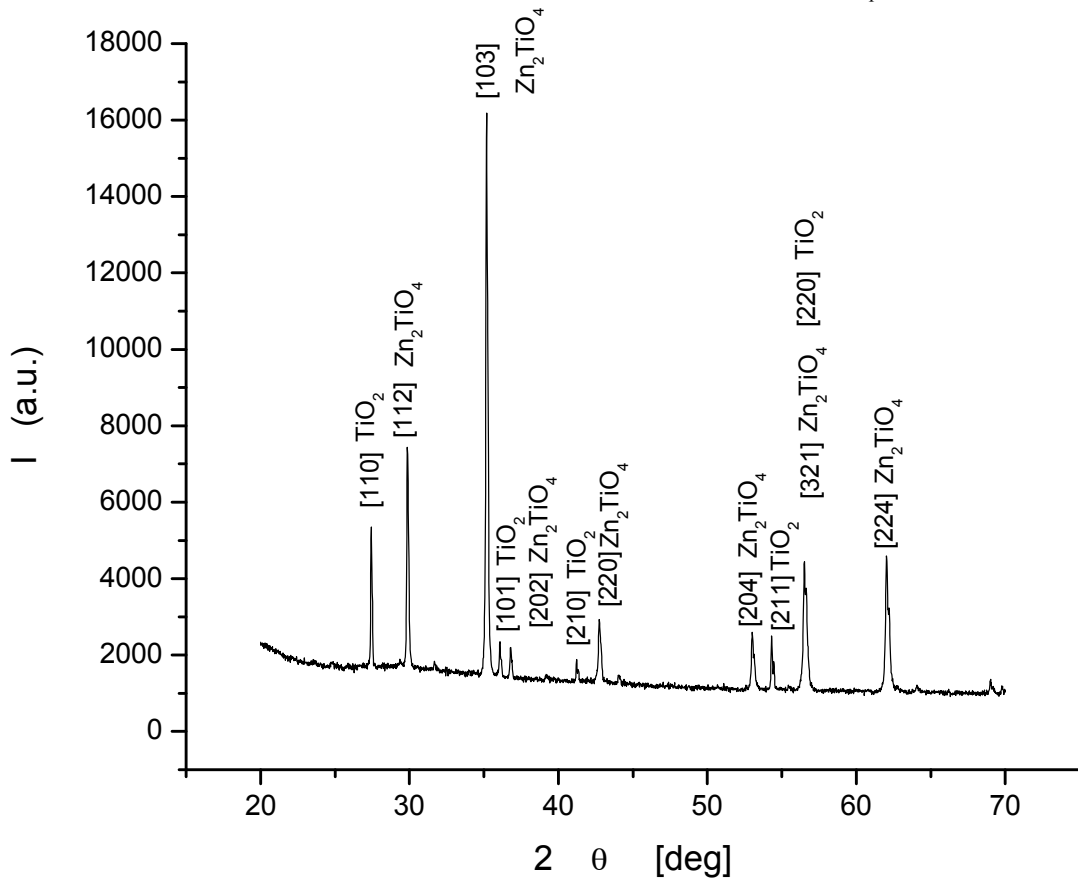
који представља правило полуге (Lever's rule) и даје низ вредности пропорционалних уделу метатитанатне фазе f_m $ZnTiO_3$ тј. фазном саставу^{47,111}. Одатле у функцији температуре, Сл.51., за три брзине грејања добијамо промену односа фаза у двофазном систему из дилатометријских кривих.



Сл.51. Фазни удео мета-титанатне фазе $ZnTiO_3$ у функцији температуре, за брзине грејања 10, 5 и 3°/min.

3.3.2. Анализа XRD за $ZnTiO_3$ синтерован на $1200^\circ C$

Сама промена брзине скупљања не може бити доказ постојања фазног прелаза. Потребно је доказати да је дошло до промене структуре. Уобичајена метода која се користи за праћење фазног прелаза је дифракција рендгенских зрака^{111,112,116}. У нашем случају снимљен је дифрактограм синтерованог узорка, Сл.52. Синтерован узорак, без дробљења дат је на рендгеноструктурну анализу. Узорак $ZnTiO_3$ пресован на 98 МПа (1 t/cm^2) је загреван брзином $3^\circ/\text{min}$ до $1200^\circ C$ и задржан изотермски 60 min и охлађен до $400^\circ C$ брзином од $-10^\circ C$, Сл.48. Добијени су резултати који су фитовани процесом утачњавања Ритвелдовом анализом, где је степен слагања износио $R_{wp} = 0,0423$, Сл.53.



Сл.52. Рендгенограм узорка $ZnTiO_3$ загреваног на $1200^\circ C$, брзина загревања $5^\circ C/\text{min}$, са асигнираним рефлексцијама.

Рутил $\gamma\text{-TiO}_2$ који се јавља предвиђа сваки фазни дијаграм^{82,85}. Ритвелдовом анализом, Сл.53., у узорку који смо ми испитивали однос масених процената је такав, да од две постојеће фазе рутила $\gamma\text{-TiO}_2$ има чак 24,07mas.%, Таб.9,⁸⁸ параметри решетке Таб.10;

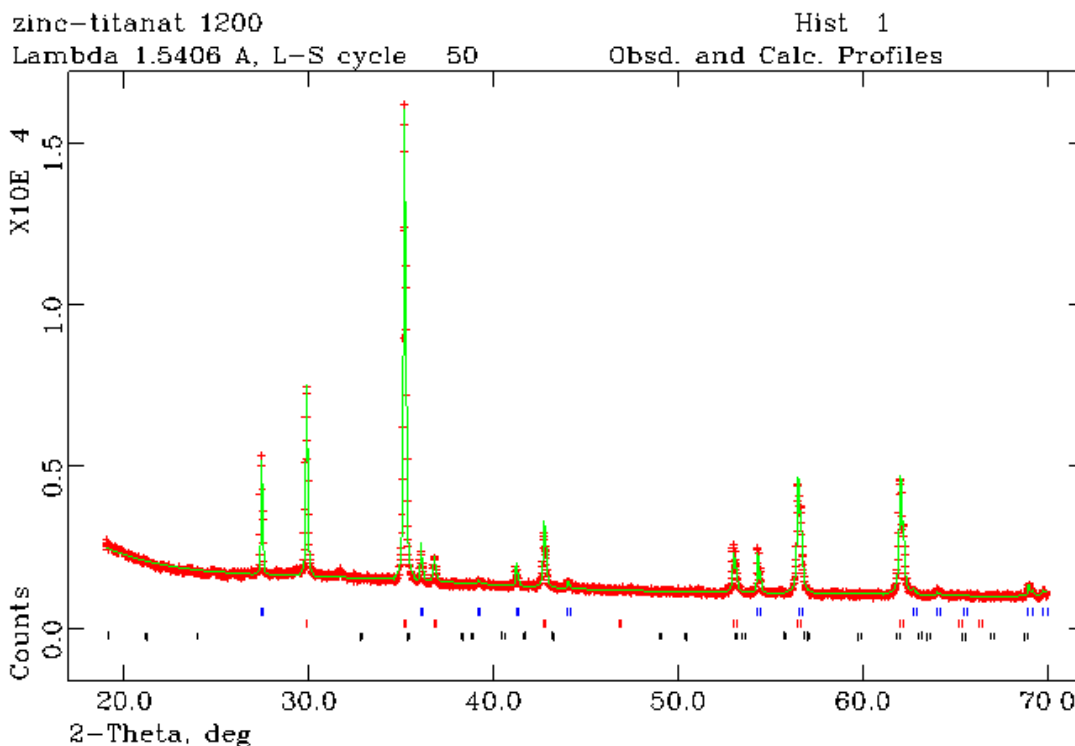
Таб.9. Фазни састав у масеним процентима за узорак синтерован на 1200°C.

Фаза	Масени проценти mas.%	Густина [g/cm ³]
Zn ₂ TiO ₄	75,9	5,331
r-TiO ₂	24,1	4,248

Таб.10. Параметри решетке за цинк-ортотитанат Zn₂TiO₄ и рутила r-TiO₂.

Zn ₂ TiO ₄	$a = 8,4559(3)$	
r-TiO ₂	$a = 4,5942(4)$	$c = 2,9592(9)$

Температурски параметри при израчунавању параметра решетке, Таб.10., узети су из Миларда¹²⁷, где је степен инверзности $x=1$.



Сл.53. Утачњавање Ритвелдовом методом дифрактограма за исти узорак, Сл.52., синтерованог на 1200°C. Позиције пикова, ZnTiO₃ – доњи ред, Zn₂TiO₄ – средњи ред, r-TiO₂ – горњи ред.

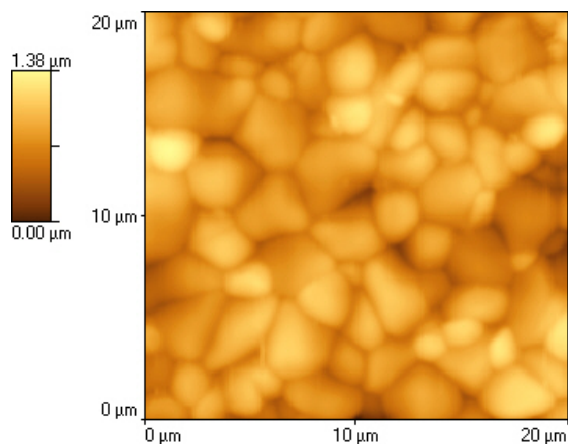
При утачњавању Ритвелдовом методом, Сл.53., неке рефлексије ZnTiO₃ су регистроване, међутим, најинтензивнији пик на 32,807 степени угла тета (°2θ) рефлексије [104] на утачњеној линији није уочљив (JCPDS 26-1500), па се може сматрати да је фазни прелаз потпун. Најинтензивније рефлексије α-Zn₂TiO₄ (JCPDS 19-1483) и TiO₂ рутил (JCPDS 89-4920) су означене у Таб.11.

Таб. 11. Најзначајније рефлексije добијене са дифрактограма $\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$.

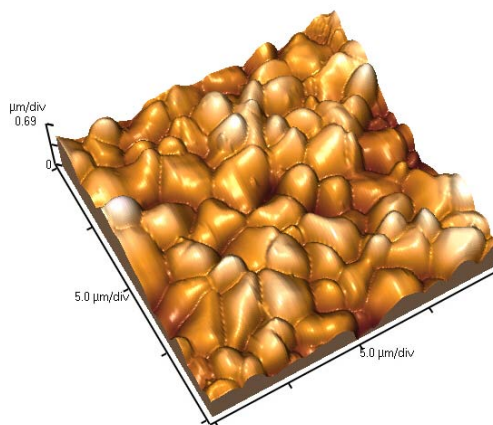
2θ [deg]	Фаза	[hkl]
27,437	r-TiO ₂ rutil	[110]
29,826	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[112]
35,134	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[103]
36,154	r-TiO ₂ rutil	[101]
36,800	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[202]
41,220	r-TiO ₂ rutil	[210]
42,715	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[220]
52,975	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[204]
54,422	r-TiO ₂ rutil	[211]
56,513	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[321]
56,620	r-TiO ₂ rutil	[220]
61,987	$\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$	[224]

3.3.3. Испитивање површине узорка синтерованог на 1200°C

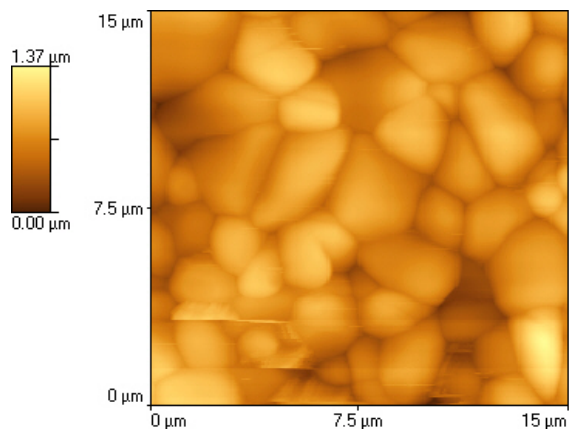
Приказане су микрографије, Сл.54., узорка испреска синтерованог на 1200°C, различитих увећања. Дводимензионалне микрографије означене су као а), док су под б) приказане тродимензионалне микрографије. Промена тоналитета, на Сл.54.а) лево горе, показује дубину пора на приказаној површини. На приказаним микрографијама јасно се уочавају зрна синтерованог узорка.



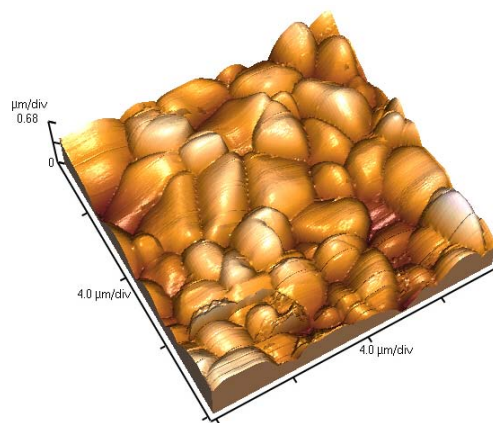
а)



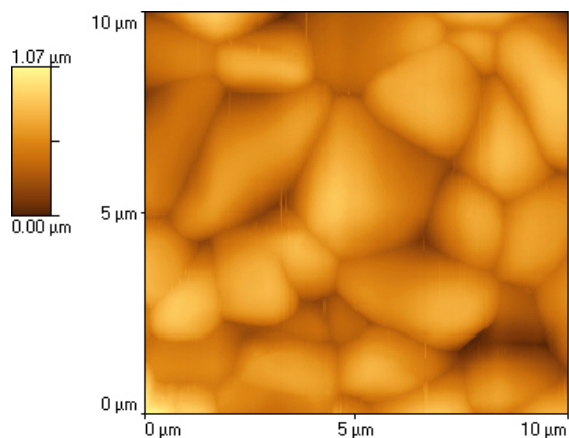
б)



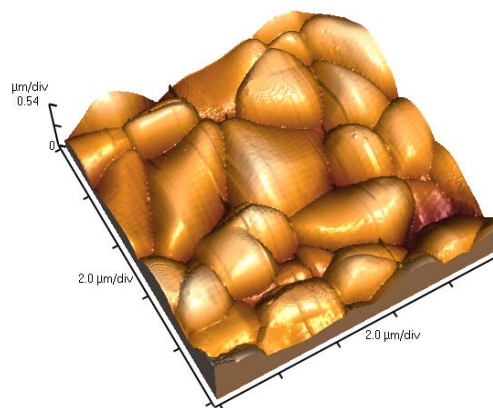
а)



б)

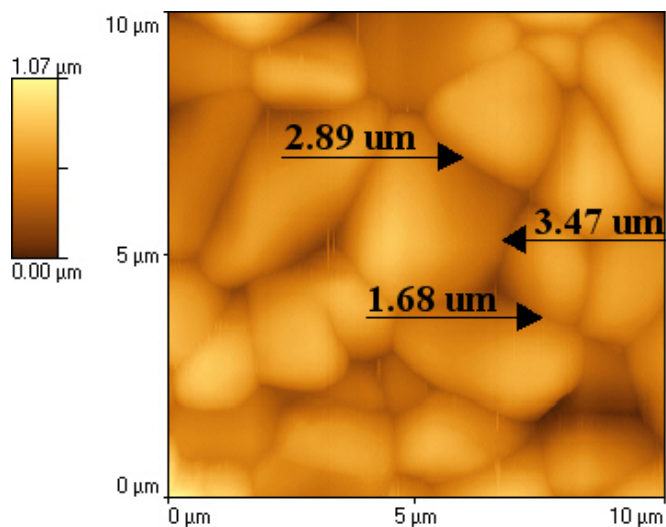


а)



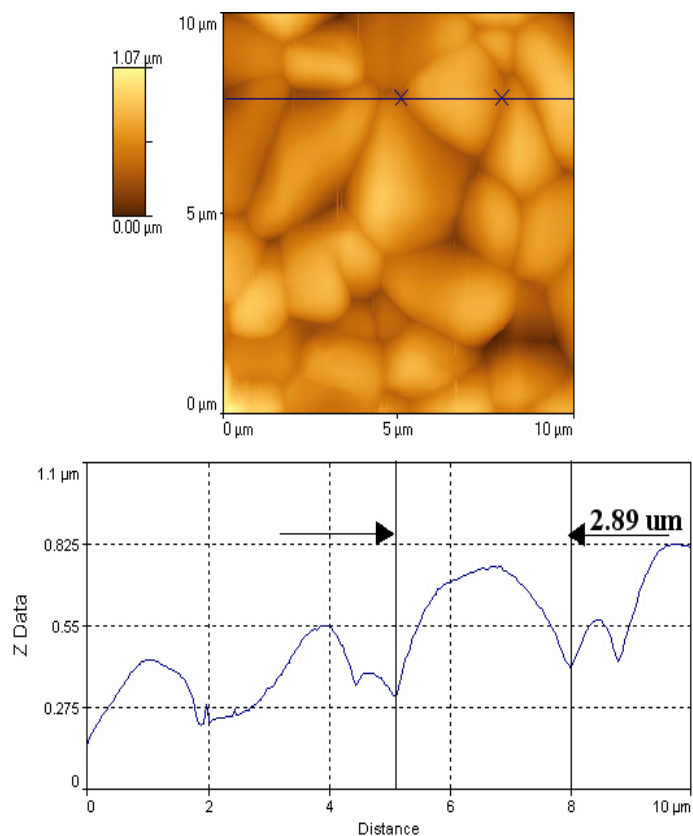
б)

Сл.54. а) Дводимензионални АФМ снимак узорка, синтерованог на 1200°C , и б) АФМ снимак синтерованог узорка приказаног у три димензије за разна увећања.



Сл.55. АФМ снимак узорка синтерованог на 1200°C са одабраним зрнима којима су одређене димензије.

Сл.56. Текстура истог узорка праћена на снимку АФМ ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) дуж назначене линије.



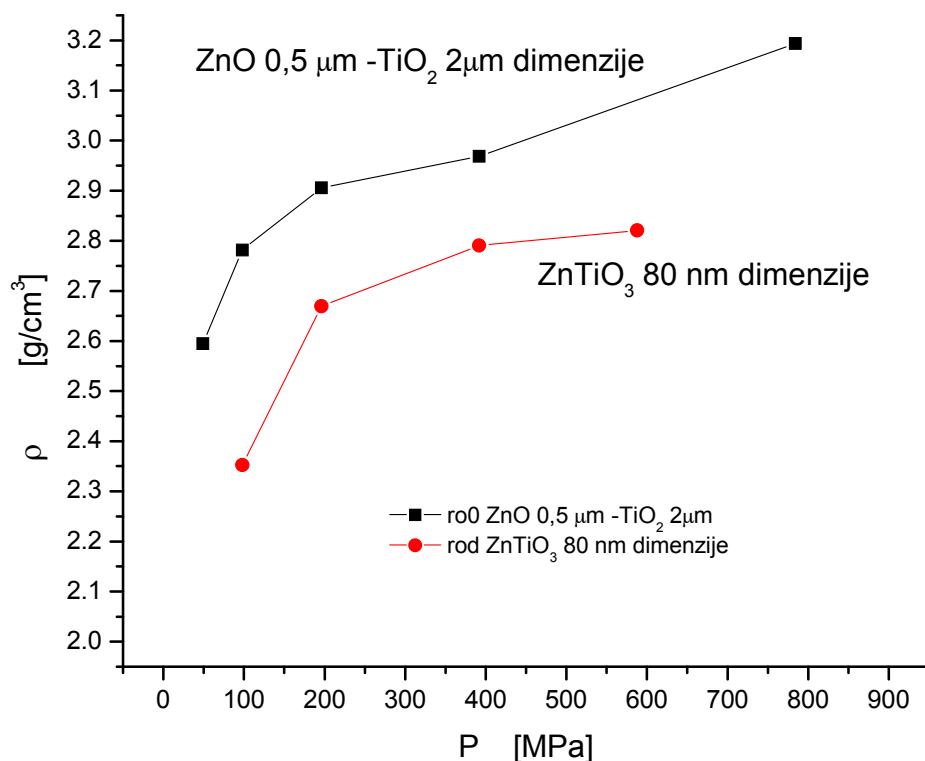
Снимци микрографија Сл.54., Сл.55., и Сл.56., начињени атомском микроскопијом за узорак синтерован на 1200°C изразито јасно приказују зрнасту структуру узорка. Величина зрна узорка синтерованих на 1200°C , је у односу на зрна настала приликом синтеровања на температури 880°C , за ред величине већа. Снимање је за синтероване узорке рађено у контактном поступку, па тако и у овој серији АФМ микрографија. Највећа одступања текстуре површине са Сл.56. износе $0,55\ \mu\text{m}$ и указују на значајан пораст храпавости површине.

4. ДИСКУСИЈА

4.1. ПРЕСОВАЊЕ

Приликом пресовања код микропрахова уобичајено је постојање три периода промене густине испреска са притиском: први период - период реаранжирања честица, затим, повећавања површине контакта између честица, до периода деформације честица⁵⁵. На ниским притисцима јавља се феномен реаранжирања или прегруписивања честица. Прегруписивање честица микрометарске величине представља клизање честица једних преко других при чему се густина испреска нагло мења док код нанопрахова најчешће представља лом агломерата и попуњавање интерагломератског простора.

С обзиром на искуство у раду, са микропраховима^{133,134} цинк-метатитаната, пресовање, је било извршено без додатог везива на начин како је описано у експерименталном делу у циљу смањења могућности раслојавања испреска као и деформације код каснијег синтеровања¹³⁵.



Сл.57. График функције густине испресака микро праха смеше ZnO-TiO₂ и нанопраха ZnTiO₃ у функцији притиска пресовања.

Ради упоређивања понашања прахова микро са праховима нано димензија приказани су графици зависности густине испресака од притиска за смеше ZnO-TiO₂ микро и нано прахова, Сл.57. При пресовању микропрахови остварују и 10% више густине. Разлика у густинама потиче од чињенице да код бимодалних микро прахова реаранжирањем распореда честица као и деформацијом честица простор између честица бива лакше попуњен. Код пресовања нанопраха ZnTiO₃ карактеристично за испреске код обе методе мерења густине је да се после периода налог раста густине као првог периода, јавља само период платоа где су вредности густине уједначене, Сл.12. За притиске 392 и

784 МПа, густине имају вредности врло блиске константи у поређењу са осталим тачкама (Сл.12.). Међутим веће честице микропраха ZnO-TiO₂ показују знатно спорије постизање засићења вредности густине. За случај изразито малих честица можемо резоновати другачије од случаја микропрахова, што значи да препакивање агломерата, које нанопрах може да садржи, се завршава до 400 МПа, после чега наступа период константних вредности густина при промени притиска ка вишим вредностима. Овде је услед величине честица процес повећавања контакта између честица слабо уочљив, док деформација честица не мења значајно густину.

На Сл.12. се види зависност релативне густине испреска у функцији притиска пресовања одређена са две коришћене методе. Приказане су само вредности за поједине испреске ради веће прегледности и праћења тренда промене густине. Тачке су спојене правим линијама, а функције једначина пресовања нису приказане.

Са дијаграма, Сл.12, се даље уочава добро слагање вредности добијених применом метода мерења димензија узорка и живине порозиметријске методе без примене притиска (живина пикнометрија). Густина, изражена као $\rho = m/V$, ако се претпостави да је маса константна, зависи од реципрочне вредности запремине V . Запремина овако изражена може бити збирна величина састављена од запремине узорка замишљеног као облик идеалног ваљка умањеног за вредност запремине пора.

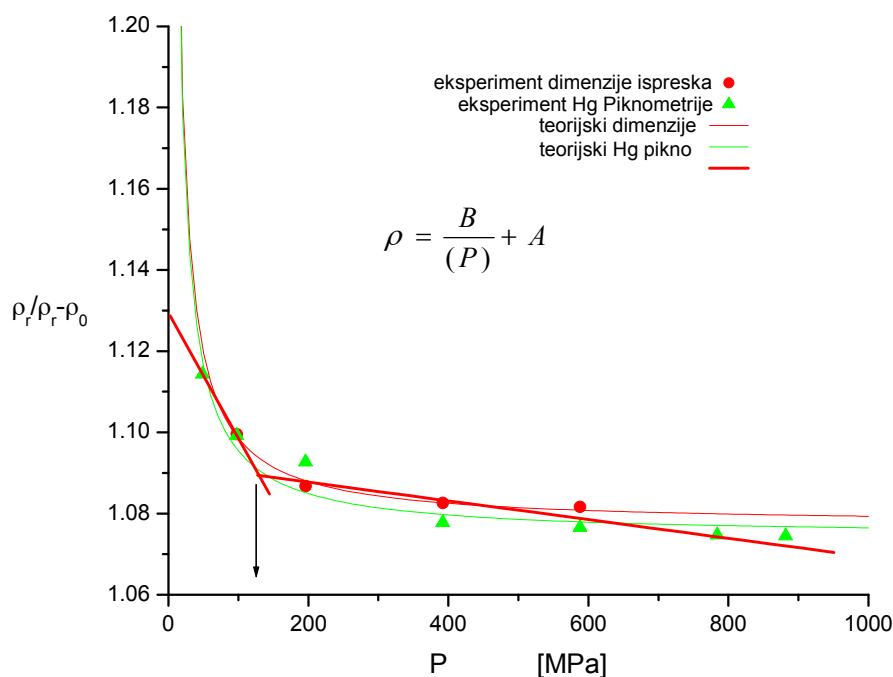
За методу мерења димензија може постојати извесна грешка, услед тога што се при одређивању запремине испреска претпоставља идеалан цилиндрични облик узорка. Приликом пресовања узорци се лепе за клип на нижим, и раслојавају на великим притисцима, што доводи до смањеног броја података на Сл.12. и непоузданости методе за мерење густине испресака. Одступање вредности на 196 МПа, може се приписати неравнинама на површини узорка цилиндричног облика Сл.12.

Метода живине порозиметрије у основи даје резултате за запремину пора и расподелу запремине пора. Постепеним утискивањем живе притиском од 0,02 МПа до максималних 2 МПа добијају се расподеле величине пора Сл.31. до Сл.37.

Применом високих притисака пресовања од 784 МПа и 882 МПа, за методу живине порозиметрије долази до пада вредности укупне запремине пора, Сл.28. а) и б). То је последица, условног пада порозности услед немогућности продирања живе у поре, што повећава утицај запремине узорка и густина незнатно пада. Међутим, запремина пора у овом периоду расте, али пречник пора се налази испод вредности која је гранична за методу интрузије живе. Адсорпција азота има веће могућности у одређивању величине пора у микропорозном региону, Сл.25. Збир области микропорозног региона и мезопорозног дела, Сл.24, недоступног порозиметријским методама указује на пораст порозности у овом сегменту притисака пресовања, Сл.26.

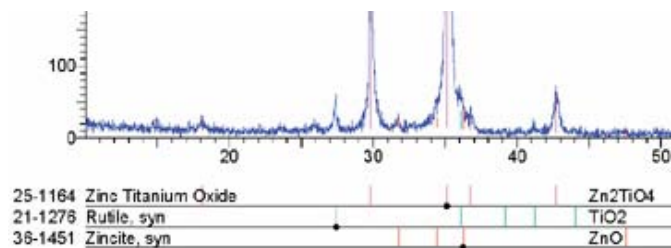
Применом различитих једначина пресовања^{62,63,64,65,66} може се рећи да је најбоље слагање дала једначина (24) коју су предложили **Кавакита и Лиде**, Таб.1.⁶², (Сл.13. и Сл.58.). Разлог за такво слагање је да ова једначина одговара паперјастим (fluffy) материјалима органског порекла и да за разлику од осталих, узима у обзир почетну запремину без примене притиска, такозвану, насипну густину. Услед мале величине честица изражена је њихова агломерисаност, чија је последица мала вредност насипне густине, тј. велика запремина коју заузима некомпресован прах. Тако је искоришћен израз паперјастих материјали и аналогија са органским прашкастим материјалима¹³⁶. Ова једначина (24) се показала добром за материјале који се пресују пластичном деформацијом. Керамике у принципу показују ефекат кртог лома честица на одређеном домену притисака. Међутим, с обзиром на величину честица у нашем случају могућа је

појава, назовимо то, «псеудо» пластичности. Примећује се као условно најбољи притисак од 98 МПа, који је изабран за даљи третман узорака, Сл.58. Вредност притиска од 98 МПа даје узорке који се не раслојавају при напрезању приликом вађења испреска из клипа, па су погодни за наредне експерименталне поступке. Такође, та вредност притиска је на граници између периода нестанка агломерата нанопраха услед клизања честица при реаранжирању и почетка периода константне вредности густина, Сл.13. и Сл.58.



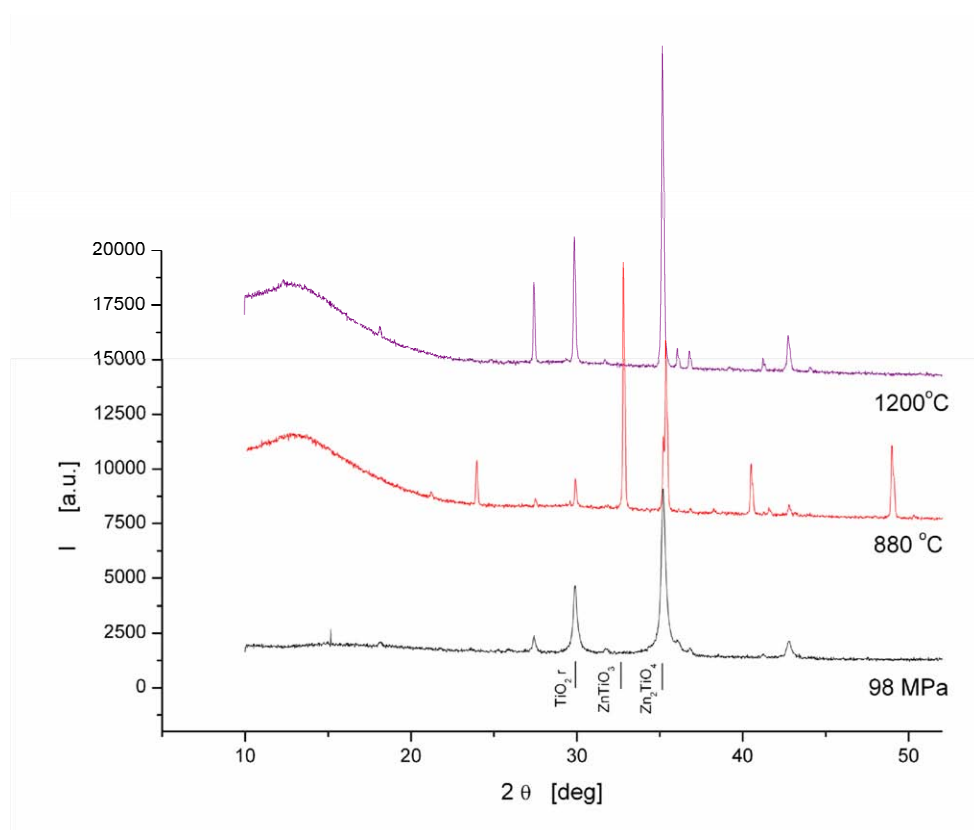
Сл.58. Релативна густина у функцији притиска по једначини (24)⁶², и линеаризовани периоди промена густина испресака.

Рендгеноструктурна анализа испреска (98МПа (1 t/cm²)) је урађена да би се утврдио фазни састав почетног праха. Добијени резултат је рендгенограм, (Сл.14.), стабилније форме цинк-ортотитаната Zn₂TiO₄. Перовскитска структура ZnTiO₃, има интензиван пик на 32° угла 2θ, док стабилнија орто-титанатна спинелска форма Zn₂TiO₄ има најинтензивнији пик на 35° угла 2θ. Састав одређен Ритвелдовим методом утачњавања дифрактограма одређен је Zn₂TiO₄ 89.37 мас.% TiO₂ рутил 10.63 мас.%, Сл.17. Дифрактограм дат од произвођача Сл.15., приказан је као исечак на Сл.59. при чему се виде позиције пикова и присутне фазе са бројевима картица за наведене фазе.



Сл.59., Део дифрактограма
полазног праха,
датог од произвађача¹¹⁸.

Притисак од 98 МПа не представља вредност која би довела до структурне трансформације услед напрезања структуре материјала^{137,138}. Приликом уједначеног уноса термалне енергије до 880°C током синтеровања испресци, дају дифрактограм цинк-метатитаната ZnTiO₃, Сл.43 и Сл.44, Сл.59.



Сл.59. Дифрактограми испреска и термички третираних узорака.

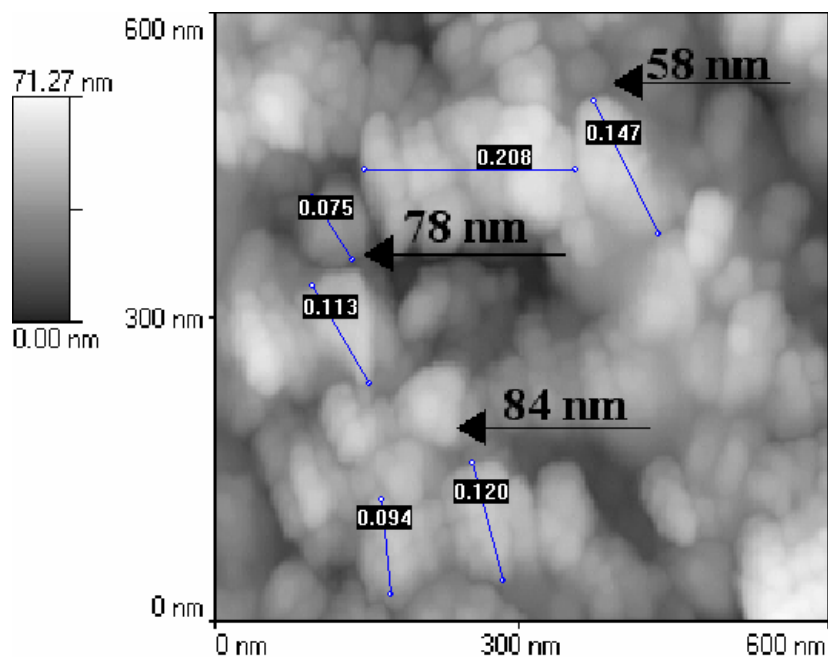
Рачун домена расејања рендгенског зрачења или другачије речено величине кристалита рађен је по Шереровој формули (38)^{111,112,116}. Добијене су вредности за испресак – 48,7 nm (Сл.17.), и за узорак синтерован на 1200°C – 98,1 nm (Сл.18.). Дозвољено нам је да упоређујемо јер је у питању иста кристална структура, и да поредимо испресак и синтерован узорак. Поређен је најинтензивнији пик на 35,2° угла 2θ за синтерован, односно 35,18° угла 2θ за пресован узорак. Ширина пикова је за синтерован 0,1° док је за пресован 0,3° вредности угла 2θ . Рефлексија за узорак синтерован на 1200°C

има превој на страни виших углова 2θ тако да је пик деконволуцијом раздвојен на два пика од чега је онај ближи вредности $35,18^\circ$ угла 2θ узет у рачун, Сл.18. Подаци дати од произвођача дати су у на Сл.60. Средња величина кристалита одговара величини одређеној са дифрактограма Сл. 16.

Zinc titanate			
[2036-43-0] ZnTiO ₃ FW 161.26			
density 5.74 g/mL 25 °C			
R: 22 S: 36 EC No.234-850-0			
99%, -200 mesh			
400521-25G	glass btl	25 g	33.50
400521-100G	glass btl	100 g	83.30
99.5%, nanopowder			
The resistivity of this nanopowder exhibits a transition to metal-like behavior at the temperature is increased. ¹			
avg. part. size. . . <80 nm (BET) BET surf. area. . . 40-45 m ² /g			
avg. part. size. . . <40 nm (xrd)			
Lit. cited: 1. Chang, Y-S. et al., <i>J. Alloy Compounds</i> 354 , 303 (2003)			
634409-25G	glass btl	25 g	88.90
634409-100G	glass btl	100 g	284.90

Сл.60. Спецификација
нанопраха произвођача
Aldrich¹¹⁸

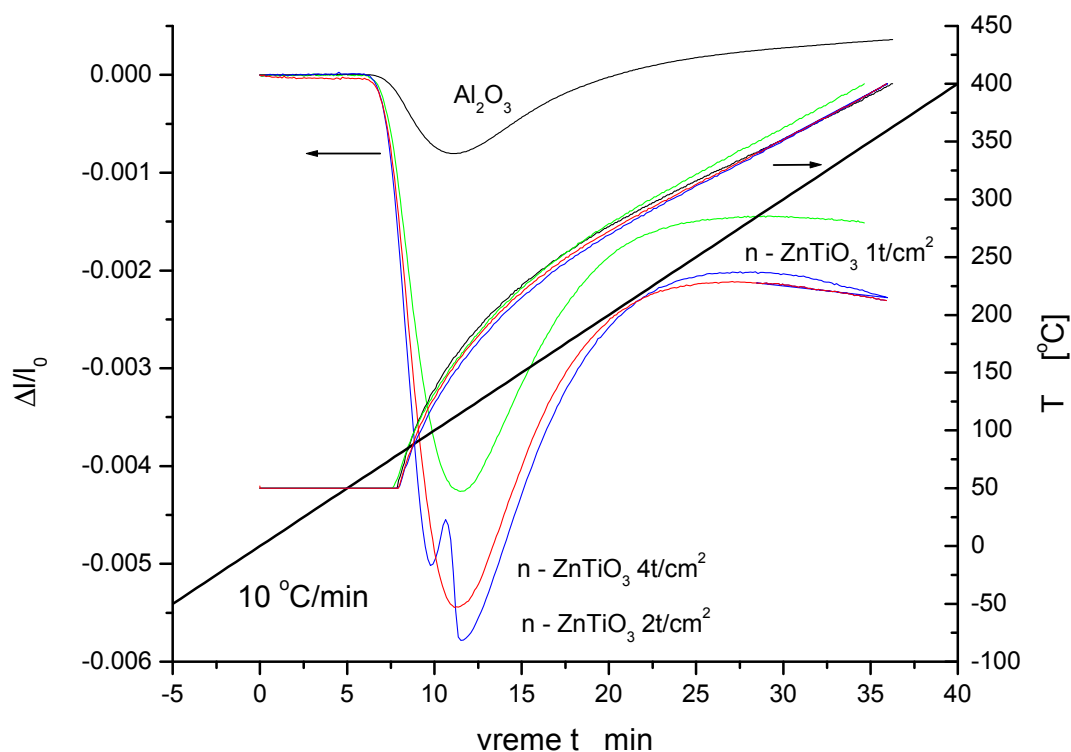
АФМ снимци испреска дају одговор на питање како изгледа површина испреска односно облик честица праха и агрегација настала у току пресовања (Сл.19.-Сл.21.). Снимана је површина испреска, а не прелома, што је у првом тренутку изазивало сумњу да ће дати погрешну слику честица које су на површини ограничене и измењене у додиру са клипом. Међутим при тако великим увећањима и тако малим притисцима снимци су задовољавајући. При минималном увећању $1 \times 1 \mu\text{m}$, (Сл.19.), микрографија добија на оштрини и виде се равномерно распоређени агрегати. Агрегати су, можемо рећи, састављени од највише десет честица, а између агрегата простор је јасно видљив. На овом снимку, јасно се уочавају честице и агрегати без обзира на малу резолуцију. При посматрању самих честица повећања $500 \times 500 \text{ nm}$, изглед површине самих честица није могуће уочити. Увећања $600 \times 600 \text{ nm}$ и $1 \times 1 \mu\text{m}$ су додатно обрађена и одређено је више величина честица и агрегата. Агрегати имају димензије од $0,1$ до $0,2 \mu\text{m}$ у пречнику, (Сл.61), а честице $58 - 84 \text{ nm}$.



Сл.61. АФМ снимак 600x600 nm, велике стрелице вредности зрна [nm], и дужи[μm], величине агломерата.

Додатним мерењима при увећању 1x1 μm , је одређено 127 вредности димензија за честице праха видљиве у склопу агломерата. Када се израчуна средња вредност свих 127 мерења, добија се средња вредност честица од 0,0624 μm , односно 62,4 nm, Таб.Д6. Ова вредност је блиска вредности декларисаној од произвођача која износи $d < 80$ nm.

Дилатациони дијаграми, Сл.62, посматрани у температурском интервалу 50 -300°C и заgravани брзином грејања 10°C/min, показују уобичајену појаву наглог наизменичног скупљања и ширења узорака што говори у прилог појави десорпције гасова везаних на површини узорка. Такође, иста појава уочена је приликом мерења линеарног коефицијента ширења на еталону алумине Al_2O_3 , Сл.62. Овде се претпоставља релаксација тачкастих дефеката углавном везаних за комплексну структуру границе зрна. Условљен је осим неуређеном комплексношћу границе зрна, величином узорка, нелинеарним повећањем температуре и притиском пресовања. Овај ефекат, приказан као дилатација у функцији времена на Сл.62, скупљања за узорак Al_2O_3 еталон, нанопрах ZnTiO_3 пресован на 98, 196 и 392 МРа. Између уређених структура додирујућих зрна унутар честице, величина границе зрна представља размак од неколико атомских радијуса. Разлика за притисак од 196 МРа, потиче од специфичности загревања и притиска пресовања на коме је уређење структуре испреска осетљиво на промене димензија^{1,49,70,71}.

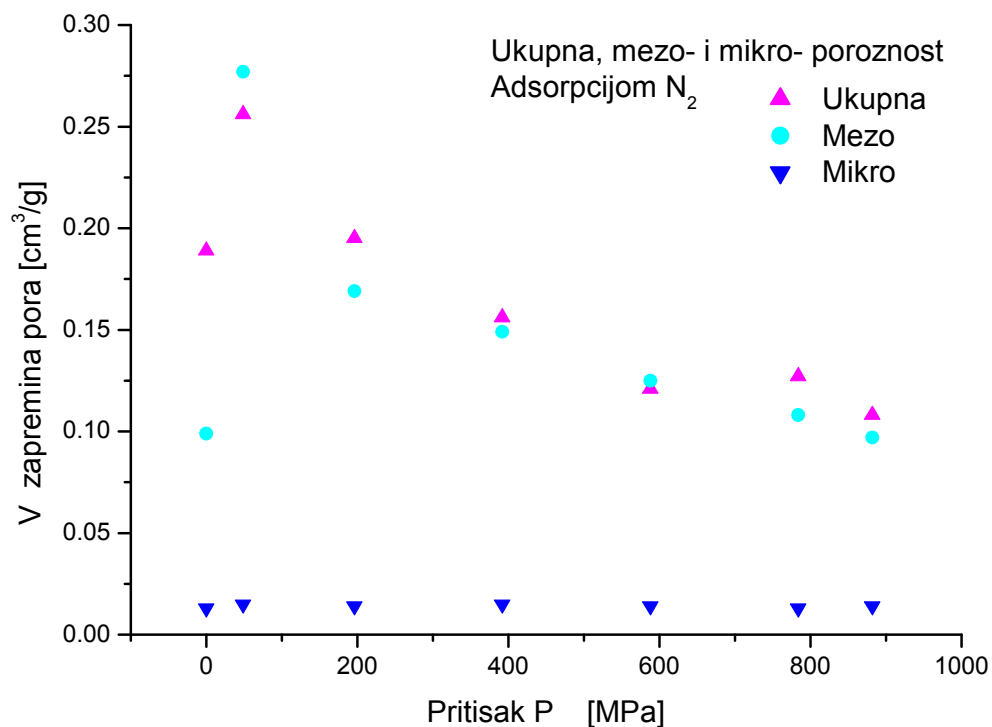


Сл.62. Дилатограми испресака у почетном периоду загревања до 400°C за узорке: Al₂O₃ еталон, нанопрах ZnTiO₃ (98МПа (1t/cm²), 198МПа (2t/cm²), 392МПа (4t/cm²)), криве грејања и идеализована брзина грејања од 10°C/min.

Вредност **специфичне површине адсорпцијом азота** нанопраха цинк-метатитаната је 40,081 m²/g. На Сл.22. приказана је специфична површина рачуната по Б.Е.Т. методи⁹⁵ са двопараметарском једначином (35-36). Специфична површина рачуната по Б.Е.Т. методи као тропараметарска једначина¹³⁹ даје вредности за специфичну површину у првом мерењу 39,136m²/g што је нешто мање од вредности добијене двопараметарском једначином.

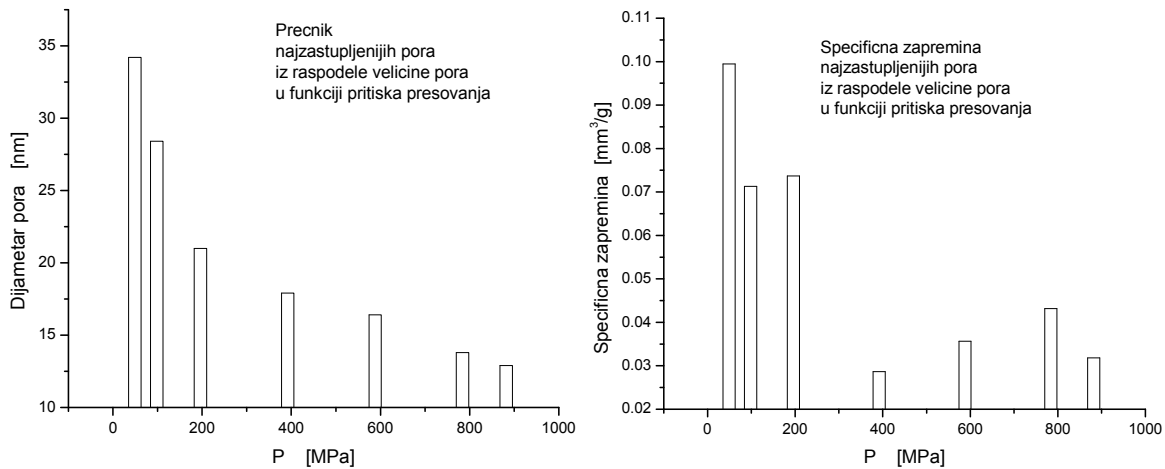
Промена специфичне површине испресака са притиском Сл.22. чије вредности осцилују између 37 и 50 m²/g у првом мерењу указује на стабилност структуре и оправдава избор притиска од 98 МПа, за притисак којим ће бити пресовани узорци за синтеровање.

Да би се стекао утисак о структури порозности приказане су заједно криве зависности запремине пора укупне порозности, мезопорозности и микропорозности од притиска, Сл.63. Ове зависности су показале доминантан удео мезо-порозности у укупној порозности.



Сл.63. Запремина пора у функцији притиска пресовања: укупна, мезо- и микро-порозност.

Живина порозиметрија омогућава добијање резултата испитивања узорака нанопраха пресованог на различитим притисцима Таб.ДЗ., и графика на Сл.27-30. Такође овом методом могу се добити расподела величине пора у испреску Сл.31.-Сл.37, означена индексом а), као и расподела величине честица у испреску Сл.31.-Сл.37, означена индексом б).



a)

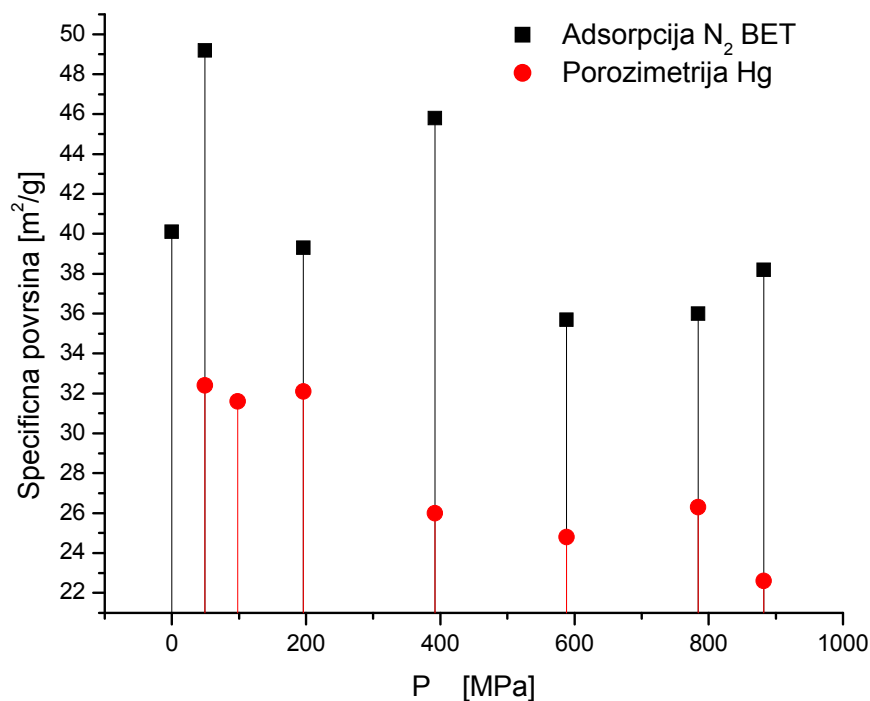
б)

Сл.64. Дијаметар пора а) и специфична запремина пора б) у функцији притиска пресовања, са Сл.31.- Сл.37.

График на Сл.64. добијен је из расподеле величине пора (Сл.31.-Сл.37.). Дијаметар пора када се представи у функцији притиска пресовања константно опада, Сл.64.а). Општи тренд опадања специфичне запремине пора показује две области притисака (100-200 МПа) са падом и (400-800 МПа) са благим порастом. Процес интрузије (утискивања) живе у поре узорка се одвија тако да се узорак налази у омотачу течне живе где изостатски притисци достижу максималне вредности и до 200 МПа. На тај начин свако могуће сабијање узорка при мерењу биће забележено као промена запремине пора, Сл.64.б)¹⁰⁷.

Сл.31.-Сл.37.означене под а) у истој су размери и приказују димензије пора у функцији заступљености по специфичној запремини. Приметно је померање расподеле пора ка нижим вредностима димензија пречника пора са повећањем притиска пресовања. Тачније дијаметар пора пада након 196 МПа и остаје непромењен за више притиске на вредности испод 20 nm. Радијус честица показује константну вредност након 98МПа од око 40 nm.

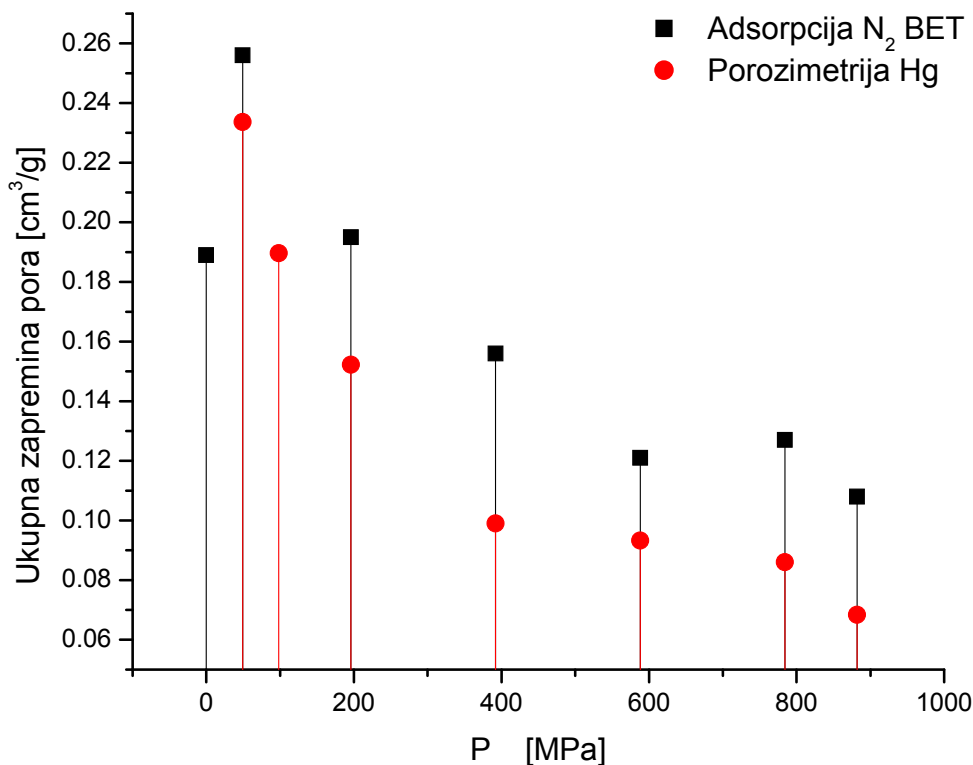
Једине две упоредиве вредности добијене адсорпционим и порозиметријским мерењима, а да нису добијене из расподела, су специфична површина, изражена у m^2/g и укупна запремина пора cm^3/g . Обе величине су представљене у функцији притиска пресовања на Сл.22. и Сл.27. специфична површина и на Сл.23. и 28.б) укупна запремина пора. На Сл.65., приказани су резултати обе методе за специфичну површину.



Сл.65. Специфична површина узорака у функцији притиска пресовања, добијена различитим методама: мерење адсорпцијом азота, и живином порозиметријом.

Све вредности на Сл.65., у принципу, за материјал који се мери, су релативно мале у поређењу са материјалима за које се сматра да имају велику специфичну површину. На таквом графику вредности мерене методом живине порозиметрије, су мање од вредности добијених адсорпцијом азота. С обзиром на мале притиске азота који се при једном мерењу мењају од 0,0266МПа до максималних 0,12МПа структура пора испреска се не нарушава.

Са повећањем притиска пресовања долази до разилажења између кривих, а интензивна разлика изразита је тек на вредностима притиска од 784МПа и 882МПа. Претпоставка је да специфична површина одрђена адсорпцијом азота д 784МПа и 882МПа показује раст који потиче од малих текстуалних делова агломерата у испреску, које метода живине порозиметрије занемарује и убраја као површину.



Сл.66. Укупна запремина пора у функцији притиска пресовања: адсорпцијом азота и живином порозиметријом.

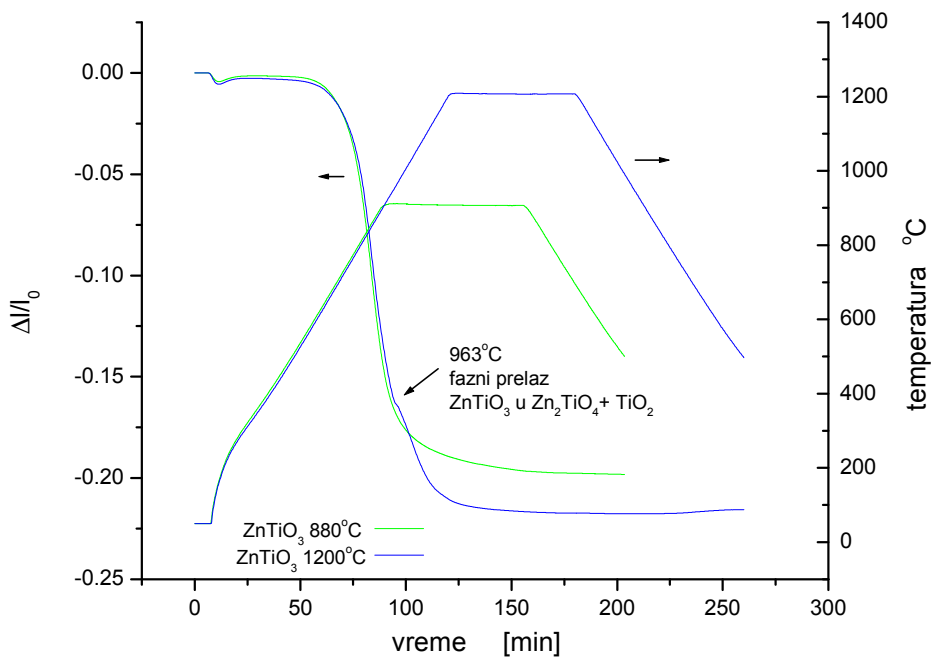
На Сл.66, величине живине порозиметрије за различите притиске пресовања имају мање вредности укупне запремене пора. Прва вредност за методу живине порозиметрије на 49 МПа се по вредности укупне запремене пора налази незнатно испод вредности мерења адсорпционом методом. Тако за ниже притиске од 49 до 600 МПа пресовања интрузија живе доводи до проширења пора, па се те вредности приближавају вредностима добијеним адсорпцијом азота. Истовремено немогућност регистровања микропорозности овом методом са тачношћу као код адсорпционе методе се изразито види као разилажење кривих на притисцима од 600-800 МПа, где је микропорозност најдоминантнија.

Без обзира на основне принципе обе методе и њихове тачности, (види 2.3.2 и 2.3.3. као и Таб.Д2. и Таб.Д3.), тренд промена за специфичну површину за ове две методе се разликује Сл.65, док величина пора, Сл.66, за поједине методе показује у основи исти тренд са променом притиска пресовања и то у интервалима око 200-400 МПа и 800-900 МПа. Разлике између промена специфичне површине и запремене пора за исте узорке, упућују нас на промену облика пора при промени притиска пресовања. Свако уочено разилажење у тренду вредности специфичне површине између ове две методе, Сл.65., говори о настанку нових пора веће површине и мање запремене, недоступних методи живине порозиметрије. Промена тренда запремене пора, Сл.66, уочљива је од око 600 до 800 МПа, што одговара порасту величине пора одређене адсорпцијом азота и самњењу величине пора живином порозиметријом. С обзиром да је реч о укупној запремини пора, могућност настајања микрорпора услед почетка раслојавања узорка, одредљива је адсорпционом методом, док је порозиметрија уочава као смањење укупне величине пора.

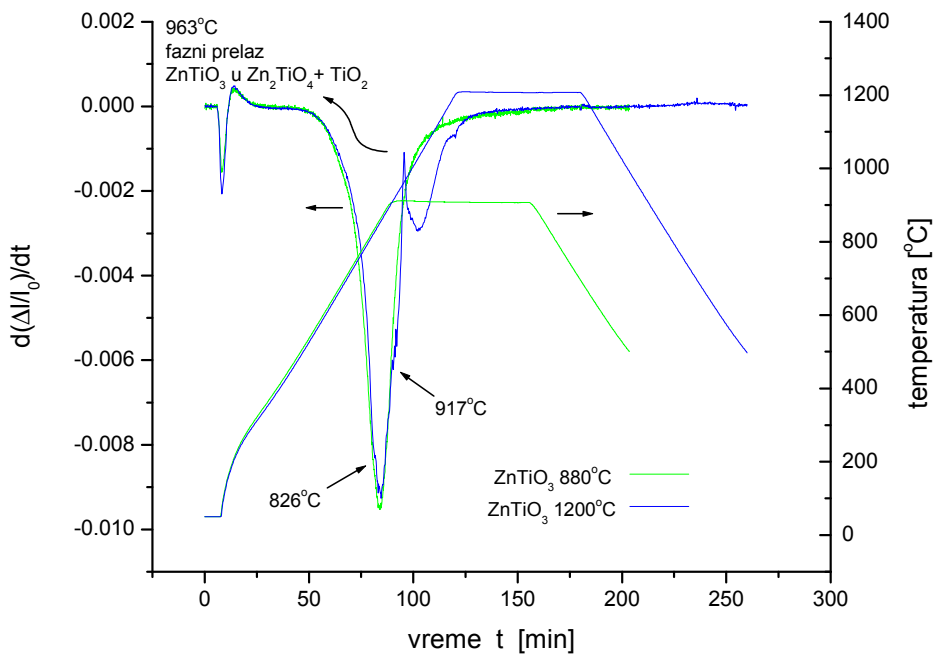
4.2. СИНТЕРОВАЊЕ

Код нано-прахова парадокс да при синтеровању веће густине постижу испресци са мањом почетном густином, потиче од механизма синтеровања нано-прахова који подразумева пренос масе клизањем честица^{76,68,70,120}. Када се говори о дилатометријском проучавању скупљања узорака треба имати у виду овај специфичан механизам преноса масе у системима са ултрадисперзним праховима нанометарских димензија честица. Брзина скупљања у почетном стадијуму расте са смањењем величине честица. У оквирима теоријског модела згушњавање потиче од клизања честица као целине низ међусобне границе контакта. Сматра се да такво клизање бива омогућено дифузионо насталом вискозношћу на границама. Ова вискозност мора бити мала, ако се узму у обзир довољно аморфизоване границе^{140,141}. За овај стадијум синтеровања постоји објашњење мале граничене вискозности с позиције реалне кристалне стурктуре површине. Тако се, и активност праха честица нано димензија објашњава неправилним кретањем честица у оквиру целине, насталог као резултат усагалшавања орјентационе уређености произвољно орјентисаних кристалних решетки честица¹⁴². Специфичност процеса рекристализације такође одликује системе са честицама нанометарских димензија. Она се састоји из три чињенице: прва - повећања концентрације вишка ваканција у запремини зрна која изазива кретања граница зрна са великим угловима¹⁴³; друга – вишак површинске и запреминске енергије система индукује непосредојање потребе за формирањем клица нуклеације у процесу рекристализације, наиме, утицај самог вишка површинске енергије смањује температуру почетка рекристализације и убрзава је, док вишак запреминске енергије¹⁴⁴ такође повећава своју вредност што олакшава процес нуклеације¹⁴⁵; трећа - процес стапања пора у системима са малим честицама везан је за постојање равномерно расподељених у запремини супермалих пора, до реда величине две честице, које имају велику покретљивост и «откидају» се од границе зрна. Такве супермале поре расејавају се по вакансионом механизму и на тај начин стварају ток неравнотежних вакансија у правцу већих пора и непокретних граница. Такав механизам вакансионог «пумпања» празнина из малих пора у крупније са последицом кондензације пора на непокретним границама одређује специфичност процеса дифузионог стапања празнина у системима са нано-честицама. То значи да коначну густину крајњег стадијума процеса одређују неочекивано - механизми стапања пора и дифузиони процеси¹⁴⁶.

Криве брзине скупљања за дилатограме са Сл.67, синтеровања праха $ZnTiO_3$, приказане су заједно са кривама грејања на Сл.68. Фазни прелаз видљив на дилатационом кривама је на $963^\circ C$ с обзиром да температурски програми премашују температуру разлагања цинк-метатитаната. Шема настанка различитих фаза односи се на $ZnO-TiO_2$ 1:1⁹¹, једначина(33), заснована је на фазном дијаграму⁸⁵ и на пратећој литератури⁹². Припремање самог $ZnTiO_3$ отежано је због појављивања пратећих реакција настајања Zn_2TiO_4 и $Zn_2Ti_3O_8$. Почетак настанка $ZnTiO_3$ јесте на $700^\circ C$, али на $820^\circ C$ појављује се нагло издвајање кубних фаза Zn_2TiO_4 и $Zn_2Ti_3O_8$. На $900^\circ C$, $ZnTiO_3$ почиње да се разлаже на $Zn_2TiO_4 + TiO_2$, што се на температурама већим од $950^\circ C$ довршава у потпуности^{82,83,84,85,91,92}.



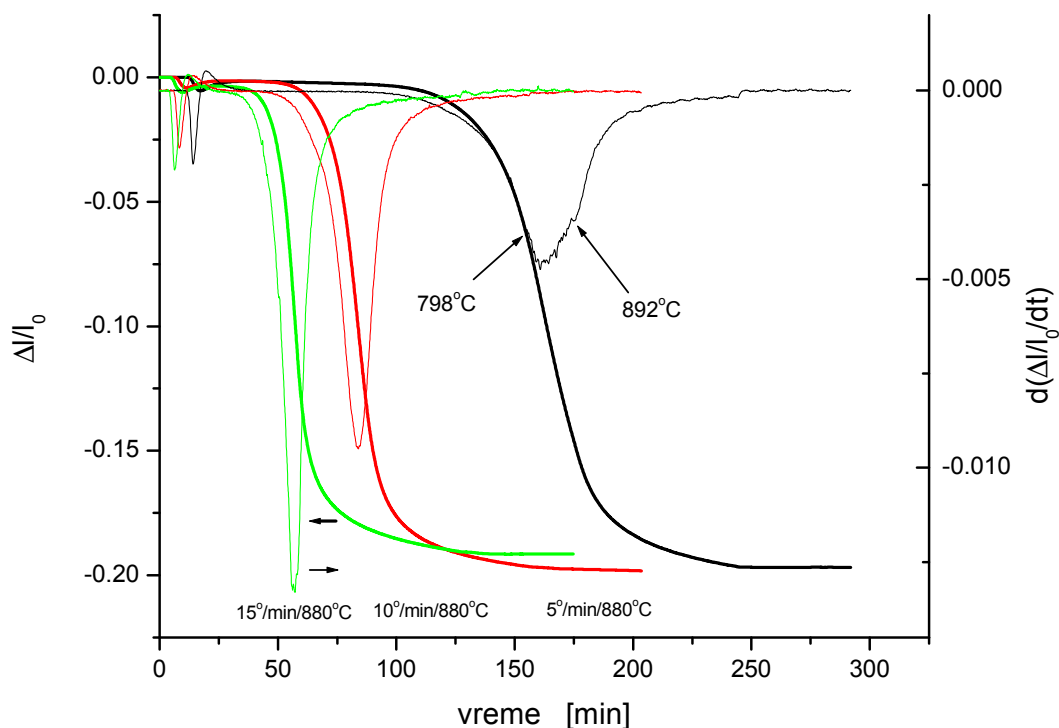
Сл.67. Синтеровање нанопраха цинк-метатитаната на 880°C и 1200°C.



Сл.68. Брзина скупљања при синтеровању nano-праха ZnTiO₃ на 1200°C и на 880°C.

Упоредивањем кривих скупљања за испреске пресоване на 98 МПа (1 t/cm^2) брзине грејања 10°C/min са онима за узорке синтероване на температурама 880°C и 1200°C , Сл.67., уочавамо изразито поклапање кривих изузимајући област фазног прелаза у најстабилнију структуру цинк-орто титаната и титан-диоксида, рутила, ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2$ - γ - шема фазних промена (33)) на температури 963°C у 95-ом минути од почетка процеса загревања. Дифракција икс зрака доказује овај састав као крајњи продукт на кривој загревања до 1200°C . График промене брзине димензија узорака у функцији времена Сл.68., има означен температурски интервал од 826°C до 917°C . Овај период загревања показује несиметричност пика синтеровања и поклапа се са постојањем фаза описаних у шеми (33) температурских промена фаза. На температури од 826°C претпостављамо почетак процеса рекристализације и почетка издвајања кубних фаза Zn_2TiO_4 и $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, а 917°C приписује се почетку издвајања фазе TiO_2 рутила.

Када температура синтеровања нанопраха не прелази вредност температуре фазног прелаза ZnTiO_3 у Zn_2TiO_4 , у нашем случају 880°C , карактеристичан пик фазног прелаза изостаје.

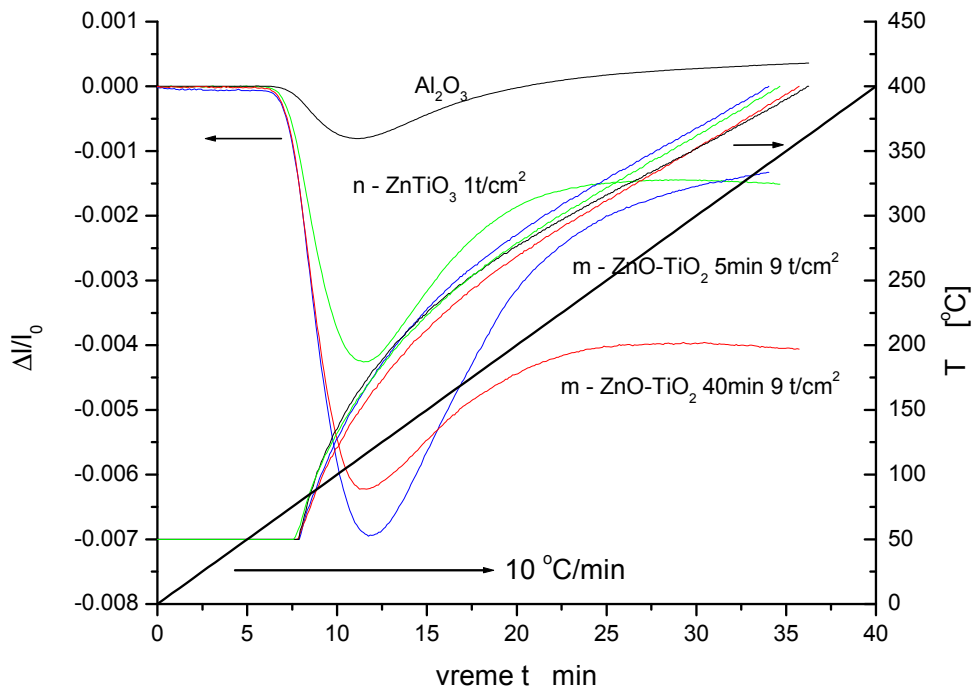


Сл.69. Дилатограми синтеровања до 880°C и брзине синтеровања при различитим брзинама грејања.

При брзини загревања од 5°C/min показује близу максимума брзине синтеровања од 798°C до 892°C , Сл.69., одређене непостојаности у кривој брзине скупљања. Температурски интервал назначен на слици одговара ступњу $\cong 820^\circ\text{C}-900^\circ\text{C}$ у шеми фазних промена (33), рекристализације и издвајања TiO_2 рутила, чему погодује мала брзина загревања, али се не би без више анализа могло приписати некој одређеној појави.

Дилатациони дијаграми, Сл.62, посматрани у температурском интервалу $50 - 300^\circ\text{C}$ и загревани брзином грејања 10°C/min , наизменично показују скупљања и ширења узорака. Температурска област говори у прилог појави десорпције гасова везаних на површини узорка, међутим, иста појава представља истовремено релаксацију дефеката

заосталих у узорку, и накнадног формирања нових дефеката и успостављања нове равнотеже на нешто нижој вредности релативне промене димензија узорка $\Delta l/l_0$, Сл.70. Ефекат је условљен температурским интервалом и неуређеном комплексношћу границе зрна као структуре састављене из различитих дефеката и накупљених атома нечистоћа. Различито третирани узорци показују различито ширење у овом сегменту температура. Два узорка механички активирани различито време и пресована под различитим притисцима¹³⁴, поред се са узорком-еталоном синтероване алумине и испитиваним нано праховима пресованим на 98МПа. Без обзира на интензитет скупљања у линеарном делу загревања од 250 - 400°C показују разлике везане за структуру величине и границе зрна.



Сл. 70. Дилатограми испресака у почетном периоду загревања до 400°C за узорак нанопраха $ZnTiO_3$ (98МПа ($1t/cm^2$)), и за узорке $ZnO-TiO_2$, механички активиране 5 и 40 min (882МПа ($9t/cm^2$)) и криве грејања са идеализованом брзином грејања од $10^\circ C/min$.

Такође је важно прокоментарисати **крајње густине**, односно максимална скупљања по оси управној на висину узорка облика ваљка, пропорционалне промени густине. Када посматрамо дилатограм на Сл.38, услови - неизотермски $10^\circ C/min$ до $880^\circ C$, изотермски 68 min на $880^\circ C$, хлађење 45 min - $10^\circ C/min$ (за узорак пресован на притиску од 98 МПа - $1 t/cm^2$), Таб.12, нано-прах цинк-метатитаната показује скупљање од ~20%. Густина се синтерованем испресака променила од $\rho_p=2,35 g/cm^3$ до $\rho_s=4,48 g/cm^3$, Таб.12. Разлика између скупљања по оси и радијусу показује меру изотропности скупљања приликом синтеровања. Мерењем димензија добијена је вредност разлике аксијалног и радијалног скупљања је око 2,1 %. Вредност промене висине узорка добијена дилатометарским мерењем од 19,81%, дакако, тачнија је у односу на мерење почетне и крајње висине узорка која износи 18,31%. Разлика између ова два начина мерења је ~1,5%, Таб.12. Ова два поређења нам омогућавају, да на основу изотропности скупљања искористимо могућност представљања дилатационе функције као функције густине^{35,97}. За различите параметре,

Таб.12, представљени су односи разлика крајњих вредности скупљања при синтеровању и пресовању.

Таб.12., Промене димензија, запремине и густине, за пресован, синтерован, и прашкasti узорак.

Начин одређивања параметара узорка облика цилиндра	Из промене димензија		Дилатометарским мерењем		Мерењем запремине насутог праха
	пресован	синтерован	пресован	синтерован	
Синтеза	пресован	синтерован	пресован	синтерован	насут
Услови синтезе	пресован на притиску од 98 МПа - 1 t/cm ²	неизотермски 10°C/min 880°C, изотермски 68 min 880°C, хлађење 45 min - 10°C/min	пресован на притиску од 98 МПа – 1 t/cm ²	неизотермски 10°C/min 880°C, изотермски 68 min 880°C, хлађење 45 min - 10°C/min	сипан у посуду познатих димензија
Димензије узорка	висина испреска 4,15 mm, дијаметар 8,01 mm	висина синтерованог узорка 3,39 mm, дијаметар 6,37 mm	висина испреска 4,155 mm, дијаметар 8,01 mm	синтерованог узорка 3,331 mm дијаметар /	висина 45,7 mm дијаметар 8 mm
Промена димензија узорка (%)	при синтеровању висина 18,31%, дијаметар 20,43%		при синтеровању висина 19,81%, дијаметар /		при пресовању висина 1101%, дијаметар 0%
Запремина узорка	Запремина испреска 0,209 cm ³	Запремина синтерованог узорка 0,1081 cm ³	Запремина испреска 0,2074 cm ³	Запремина синтерованог узорка 0,1073cm ³	Запремина насутог праха 2,297 cm ³
Релативна промена запремине при синтеровању	$\Delta V/V_0=(V_p-V_s)/V_p$ 0,133		$\Delta V/V_0=(V_p-V_s)/V_p$ 0,482		
Густине после пресовања и синтеровања	густина испреска $\rho_p=2,35\text{g/cm}^3$	густина синтерованог узорка $\rho_s=4,48\text{g/cm}^3$	густина испреска $\rho_p=2,316\text{g/cm}^3$	густина синтерованог узорка $\rho_s=4,749\text{g/cm}^3$	насыпна густина $\rho_0=0,213\text{g/cm}^3$

Скупљање које постиже узорак нано-праха при синтеровању уочљиво је веће од оног који виђамо код микропрахова^{134,147,148}, док су густине синтерованих узорка за млевене микропрахе и нано прах не показују велика одступања Таб.12. Нано прах достиже скупљања и преко 20%, док се микропрах скупља $\approx 12\%$ ¹³⁴. Без обзира на температуру синтеровања нанопрах ZnTiO₃ показује веће скупљање, краће трајање синтеровања и то на нижој температури у односу на прахе ZnO – TiO₂ синтероване реакцијом у чврстој фази.

Процес механичке активације, представља повећање енергије система. Иако долази до смањења величине честица, примарни процес је настајање различитих дефеката кристалне структуре, услед чега се олакшава дифузија и процес преноса масе при синтеровању. Код

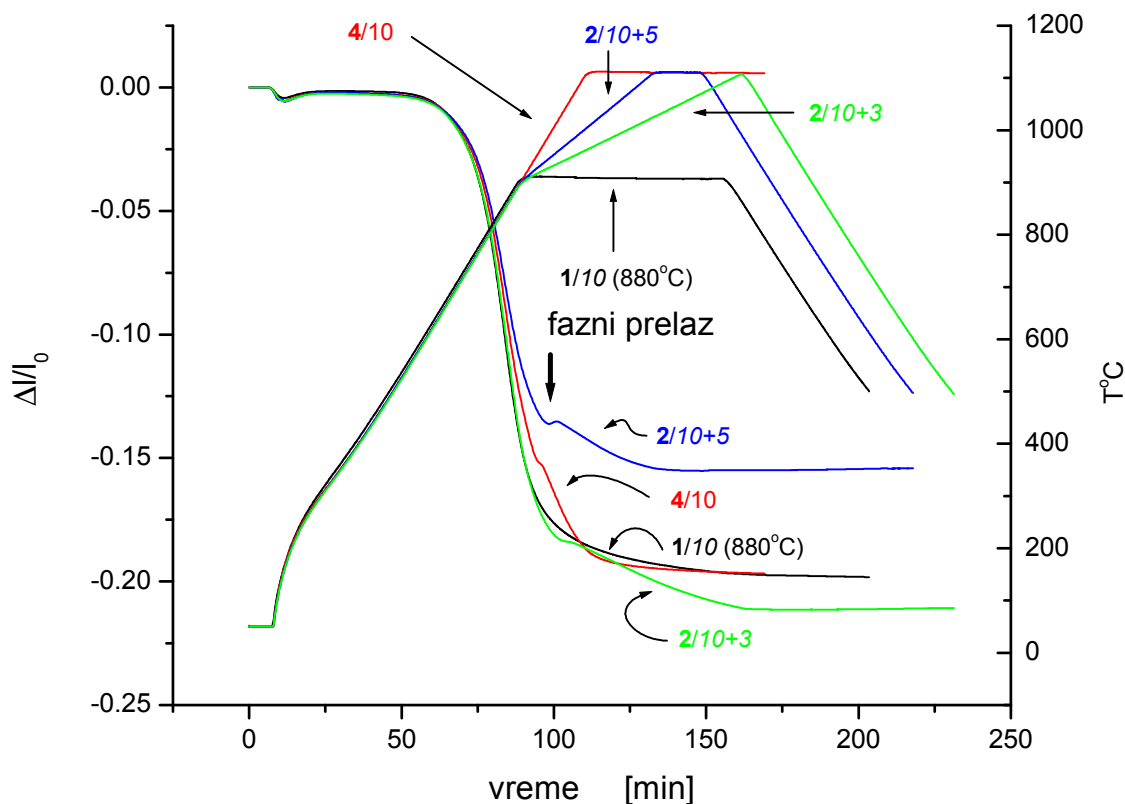
синтеровања нано-праха повећање енергије система дешава се услед повећања површинске енергије. Процес клизања честица и коалесценције пора доминира у најбржим стадијумима.

Код механички активираних прахова, процес рекристализације је олакшан великим бројем нехомогености на којима може доћи до нуклеације, и повезан је са почетком изотермског дела синтеровања^{134,147}. Код нано прахова, процес рекристализације при синтеровању није повезан са почетком изотермског периода синтеровања, али је потенцијална баријера процеса нуклеације смањена услед непосреднога потребе за формирањем клица нуклеације у процесу рекристализације. Тако настаје ситнозрна структура и величина зрна је потом функција температуре и времена трајања изотермског периода синтеровања.

Таб.13 . Функције густине испресака и синтерованих узорака, за микропрах смеше ZnO-TiO₂ и нанопраха ZnTiO₃

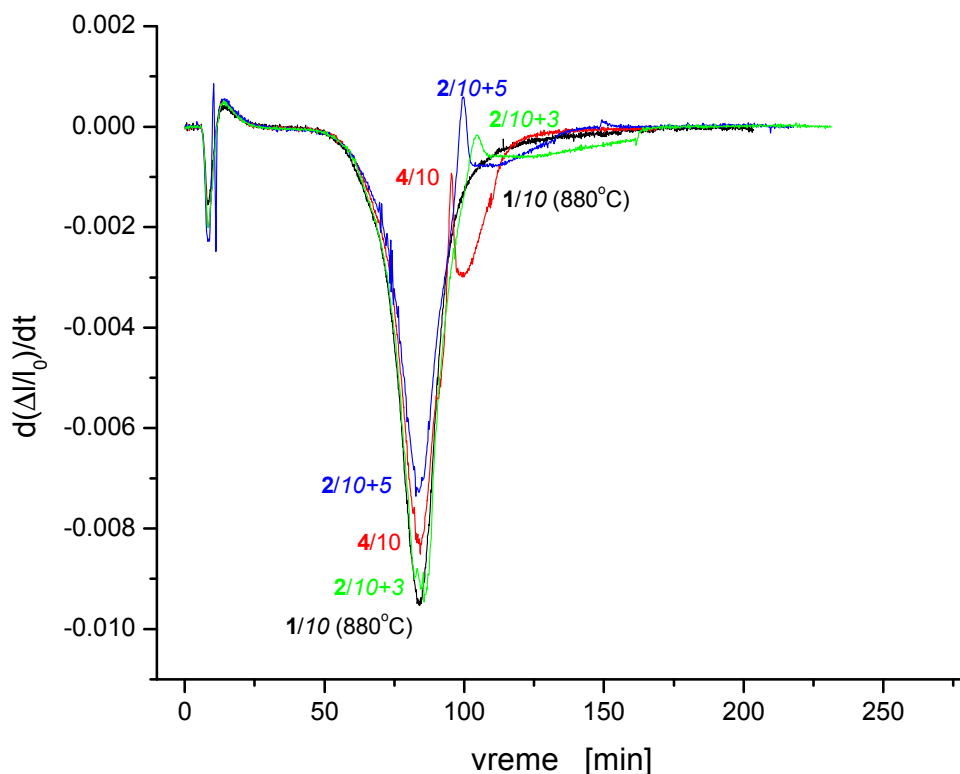
Општа подела по величини честица	Температура синтеровања	Густина синтерованог узорка	Притисак пресовања	Густина испреска	Димензије честица, састав праха
	T [°C]	ρ_s [g/cm ³]	P [MPa]	ρ_p [g/cm ³]	D [µm, nm], [min akt]
Микро димензије прахова	880	3,063	392	3,080	ZnO – TiO ₂ 0 min dZnO = 0,5µm dTiO ₂ =2µm
	880	3,361	392	3,246	ZnO – TiO ₂ 5 min dZnO <0,5µm dTiO ₂ >2µm
	1100	3,466	882	3,281	ZnO – TiO ₂ 0 min dZnO = 0,5µm dTiO ₂ =2µm
	1100	4,512	882	3,462	ZnO – TiO ₂ 5 min dZnO <0,5µm dTiO ₂ >2µm
Нано димензије прахова	880	4,485	98	2,236	ZnTiO ₃ 80 nm
	1100	4,626	392	2,713	ZnTiO ₃ 80 nm
	1200	5,356	98	2,353	ZnTiO ₃ 80 nm

Основно својство испресака је густина која је функција **притиска пресовања**. Криве дилатације синтеровања представљају промену линеарних димензија испресака током загревања, које су пропорционалне промени густине. Различити притисци на којима су добијени испресци дају различите густине испресака, што се при процесу синтеровања региструје на дилатограмима.



Сл.71. Дилатограми испресака различитих густина (притисака) и синтерованих различитим комбинацијама брзина грејања

Треба констатовати, (Сл.71.), да се код узорка синтерованих на температури која достиже 1100°C дешава фазни прелаз $ZnTiO_3 \Rightarrow Zn_2TiO_4$.

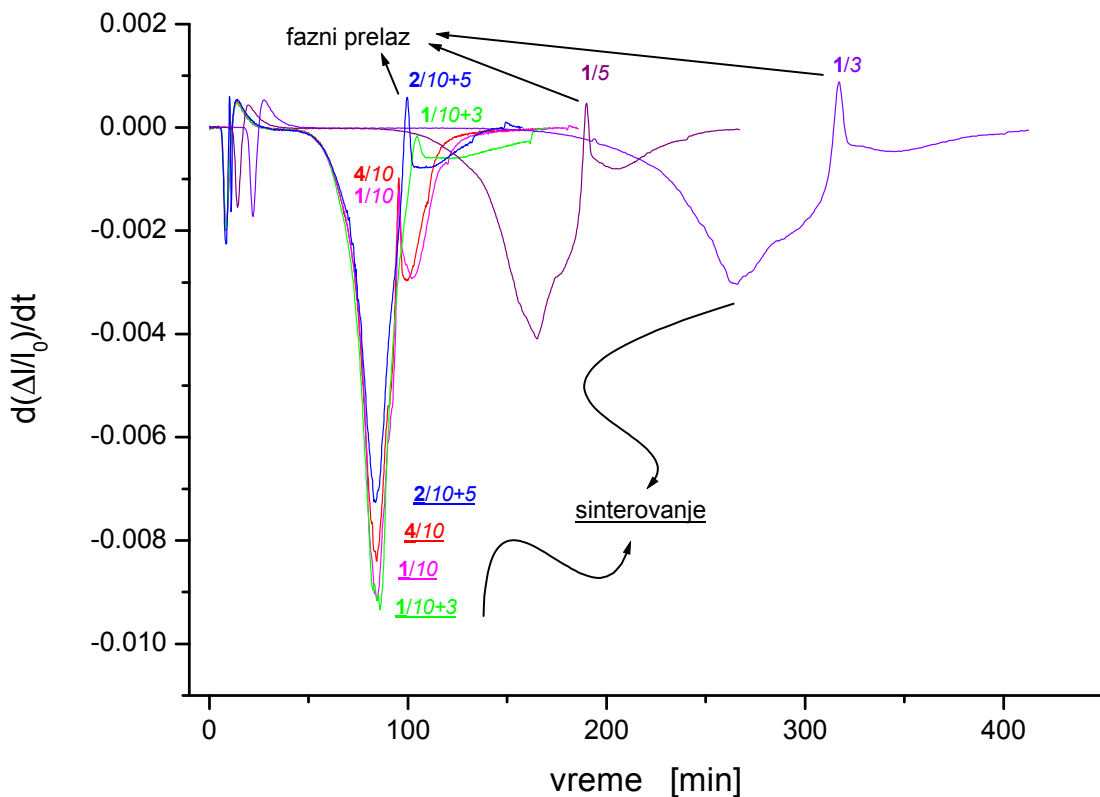


Сл.72. Брзине скупљања испресака различитих густина (притисака) и синтерованих на 880°C при различитим режимима брзина грејања.

На Сл.72. приказане су брзине скупљања узорака чији су дилатограми приказани на Сл.71. Максимална брзина скупљања по апсолутној вредности опада са применом притиска и то неправилно. Највећа максимална брзина скупљања постиже се за притисак пресовања 98 МПа (1 t/cm²) 0,0095 1/min, затим за 392 МПа (4 t/cm²) 0,0085 1/min, најмања од 196 МПа (2 t/cm²) 0,0072 1/min. У литератури⁷⁰, брзине скупљања при синтеровању у зависности од притиска пресовања наночестица показују да густина испресака има велики утицај на брзину скупљања, и то на тај начин да, што је густина испреска мања - процес скупљања је бржи. Неправилност између линеарног раста притиска пресовања и брзине синтеровања функција је начина паковања честица нано праха ZnTiO₃. Нелинеарност брзине синтеровања од функције притиска пресовања, иначе представља осетљив процес за синтеровање нанопраха и објашњава се начином паковања честица праха на различитим притисцима пресовања⁷¹. Процес реаранжирања честица клизањем захтева простор који постоји код испресака са већом порозношћу добијаних применом мањих притисака пресовања, Сл.58 и Сл.72.^{70,71}.

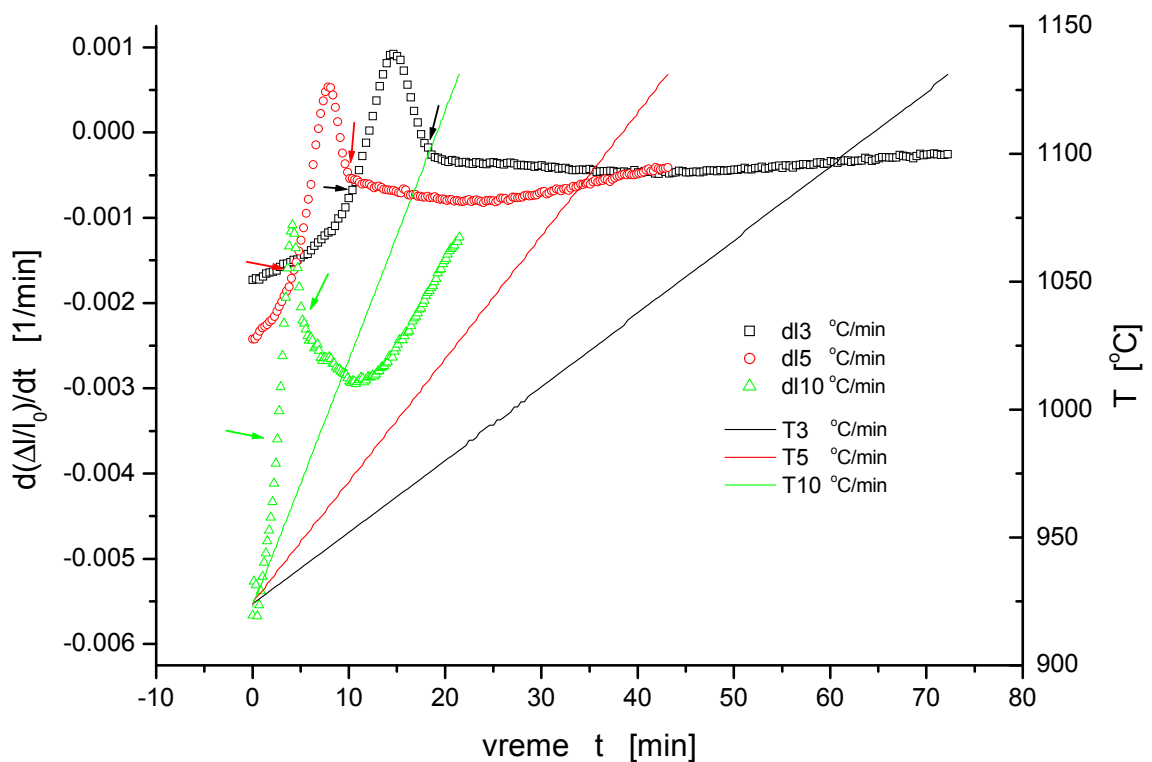
На Сл.72. приказане су брзине скупљања, $d(\Delta l/l_0)/dt$, за карактеристичне криве утицаја притиска пресовања и константних брзина грејања и различитих режима брзина грејања (Сл.72. и Сл.69.) и брзине синтеровања, са смањењем константне брзине грејања (1/3) и (1/5). Са смањењем брзине грејања смањује се максимална брзина скупљања.

Фазне трансформације најчешће се дешавају у два ступња: нуклеације и раста фазе. Прво се формирају нуклеуси нове фазе одређеном брзином, након чега долази до раста нове фазе већом брзином^{37,71}. Раздвајање ова два процеса релативно је тешко^{2,45,46,47,48}. Без обзира на осетљивост уређаја за праћење промене димензија узорка, процес нуклеације тешко је детектовати¹⁴⁹. На кривама дилатације, Сл.73, посматрамо истовремено промену димензија насталу услед синтеровања које се налази у периоду почетка раста зрна и промену насталу услед фазног прелазу $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 . Први део дилатационе криве који се односи на промену брзине скупљања при фазном прелазу, се препознаје као нагло повећање брзине скупљања, да би затим у крајњем стадијуму фазног прелазу дошло до поступног смањења брзине.



Сл.73. Брзине скупљања за карактеристичне криве за различите притиска пресовања и променљивих брзина грејања (4/10) (4/10+3) (2/10+5), заједно са брзинама грејања (1/3), (1/5) и (1/10) за синтеровање на $1200^{\circ}C$.

Брзина промене димензија узорака Сл.49, од 826°C до 917°C које смо описали као несиметричности пика синтеровања, поклапа се са постојањем фаза описаних у шеми температурских промена фаза и приписује се на 826°C рекристализацији и издвајању Zn_2TiO_4 и $Zn_2Ti_3O_8$ - кубних фаза и на 917°C фазе TiO_2 - рутила. Издвајање рутила би могло да буде узрок у овом сложеном механизму реакције фазних промена (33) у температурском интервалу 820 - 900°C. Фазни састав узорка синтерованог на 1200°C је 75,93mas% Zn_2TiO_4 , 24,07mas% TiO_2 (рутил). Примећујемо значајну количину издвојеног TiO_2 . Иста појава само са више израженом променом брзине скупљања узорка, дешава се и за мање брзине грејања од 5°C/min 806°C-896°C и 3°C/min 778°C-872°C. Овај интервал се помера ка нижим температурама, Сл.74., Сл.49. Ово се објашњава повећањем количине издвојеног рутила са смањењем брзине грејања, који се сада издваја као фаза услед ограничености температурског интервала растворљивости TiO_2 ^{82,88,91}.



Сл.74. График функције брзине скупљања у функцији времена синтеровања и температурски програми за брзине 10, 5 и 3°C/min за температурски интервал фазног прелаза од 924°C до 1131°C.

На Сл.74. увиђа се да је густина тачака, у периоду стрелицама означених интервала, ређа у односу на криве пре и након тог интервала. Просечни интервал времена мерења димензија узорка износи приближно 15 секунди и може се сматрати константним. Тако закључујемо да је процес фазног прелаза, у смислу апсолутних вредности брзина промене димензија најбржи део промене димензија целог дилатограма.

Механички активирани прахови показују развучене пикове фазних трансформација на почетку процеса синтеровања услед истовременог настајања кубних $Zn_2Ti_3O_8$ и Zn_2TiO_4 фаза и хексагоналне $ZnTiO_3$ фазе^{91,138,150}, док се код нанопраха прелаз из хексагоналне $ZnTiO_3$ фазе у Zn_2TiO_4 фазу дешава директно и показује оштар пик на дијаграму брзине

скупљања. Позиција фазног прелаза $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 у односу на криву синтеровања нанопраха позиционирана је у тренутку када долази до процеса озрњавања синтерованог праха, Сл.73. Настали нуклеуси нове фазе Zn_2TiO_4 заустављају раст зрна $ZnTiO_3$ и процес скупљања услед озрњавања^{16,151}. За мање брзине $3^\circ C/min$ и $5^\circ C/min$ грејања дилатометар региструје повећање димензија узорка. Ако је брзина грејања довољно велика, $10^\circ C/min$, условно повећање димензија узорка није видљиво, брзине немају позитивне вредности, Сл.73. и Сл.74. Повећање димензија узорка потиче од истовремених процеса фазног прелаза $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 и рекристализације $ZnTiO_3$. У оваквом случају долази до изразитих напрезања материјала и ако је доток енергије у јединици времена недовољан да изазове простирање нове фазе на већ рекристалисана зрна $ZnTiO_3$, узорак се повећава све док напрезање не достигне неку критичну вредност и наруши структуру уређених рекристалисаних зрна $ZnTiO_3$. Након овог достизања критичне вредности напрезања, процес рекристализације је тренутно потиснут и долази до ширења новонастале фазе Zn_2TiO_4 . Процес се понавља, али сад за мање домene уређене структуре, кристалите $ZnTiO_3$, што уређај не региструје. Цео процес представља феномен динамичке рекристализације¹⁵². Динамичка рекристализација јавља се у случају постојања и само једне кристалографске структуре и недовољне количине енергије за процес рекристализације. Напрезања се јављају између уређенијих новоформираних зрна и зрна фазе са више дефеката.

Енергија активације синтеровања одређена применом **Мастер синтеринг криве**^{35,36}, представља детаљно проучавање синтеровања нанопраха $ZnTiO_3$ до $900^\circ C$ праћењем промена згушњавања узорака при различитим брзинама загревања. На тај начин омогућује се одређивање Мастер синтеринг криве и енергије активације процеса синтеровања у посматраном температурском интервалу¹²², Таб.14.

Таб.14. Енергија активације израчуната помоћу Мастер синтеринг криве (MSC).

$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 3 \frac{\gamma \Omega D_0}{k_b} \frac{\Gamma(\rho)}{G^n} \frac{e^{-Q/RT}}{T} = AF(\rho)\theta(T)$	
T [°C]	[kJ/mol]
600-900	313

Енергија активације израчуната методом Мастер Синтеринг криве износи $313 kJ/mol$. Енергије активације фазног прелаза $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 за различите методе синтезе износе $327,14 kJ/mol$ и $172,74 kJ/mol$, за синтезу реакцијом у чврстом стању и синтезу сол-гел процесом^{86,87}. Овако израчунате енергије активације представљају збир енергија активација нуклеације и раста настале фазе, у периоду најинтензивнијих промена видљивих на промени димензија узорка.

Анализа синтерованог и полазног праха рађена је и методом **дифракције X зрака**, и показује да је највећим делом састав фаза такав да 82% чини $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 15% и TiO_2 у облику рутила са 2,8%, Таб.16. Утачњавање дифрактограма урађено је Ритвелдовом методом^{129,130}. Израчунати параметри решетке су дати у Таб.15.

Таб.15. Параметри ћелије израчунати за узорке синтероване на 880°C и на 1200°C, и испресак пресован на 98 МПа.

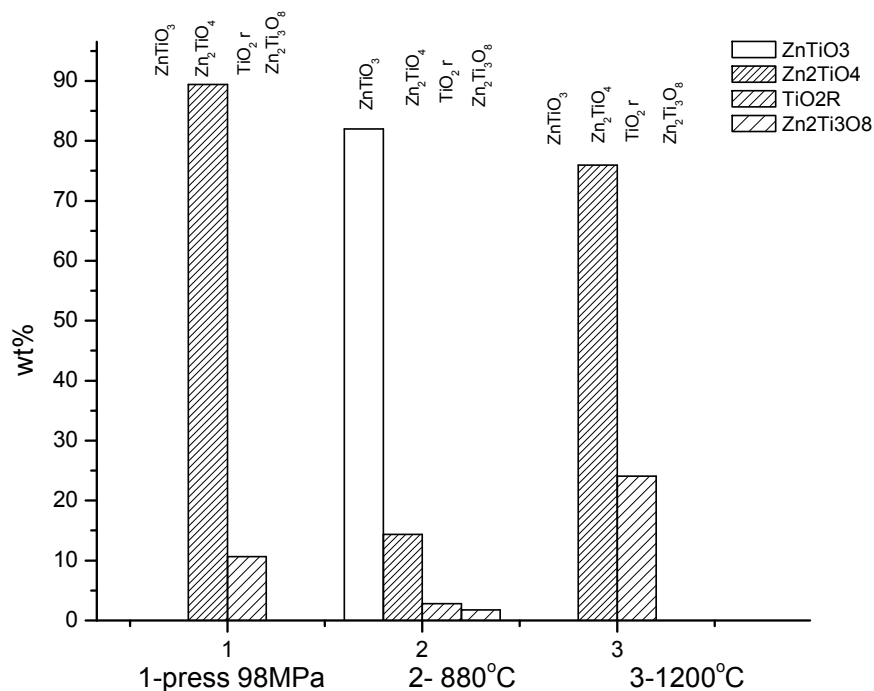
фаза	a -Параметри ћелије (Å)	c- Параметри ћелије (Å)	услови синтезе
$ZnTiO_3$ Zn_2TiO_4 r- TiO_2	$a = 5.0730$ $a = 8.4490$ $a = 4.5851$	$c = 13.9179$ $c = 2.9566$	синтеровани на 880°C
Zn_2TiO_4 r- TiO_2	$a = 8.4559$ $a = 4.5942$	$c = 2.9593$	синтеровани на 1200°C
Zn_2TiO_4 r- TiO_2	$a = 8.4438$ $a = 4.5973$	$c = 2.9596$	пресован на 98 МПа

Параметри за различите услове синтеровања не дају значајну промену димензије решетке Таб.15., иако се фазни састав мења, Таб.16.:

Таб.16., Састав фаза узорке синтероване на 880°C и на 1200°C, и испресак пресован на 98 МПа.

фаза и тежински проценат (mas%)				услови синтезе
$ZnTiO_3$	$Zn_2Ti_3O_8$	Zn_2TiO_4	TiO_2 r	
81.096%	1.756%	14.343%	2.805%	синтеровани на 880°C
/	/	75.93%	24.07%	синтеровани на 1200°C
/	/	89.37%	10.63%	пресован на 98 МПа

Промена састава фаза, Таб.16., може бити приказана као функција услова синтеровања и пресовања, Сл.75.



Сл.75. Састав фаза у масеним процентима *mas%* као функција услова припреме узорка.

Састав фаза је упоредив међусобно, мада треба још једном нагласити да су дифрактограми узорка синтерованог на 1200°C и пресованог праха на 98 МПа, сличних фазних састава. Дифрактограм добијен на 880°C одговара перовскитској структури чија фаза $ZnTiO_3$ доминира са 81,01 *mas%*, Сл.43, а кубне форме $Zn_2Ti_3O_8$ и Zn_2TiO_4 учествује са 16,19 *mas%*, Таб.16.

Атомска микроскопија - АФМ даје снимак површине синтерованих узорака. У оквиру резултата на Сл.45. до Сл.47. У резолуцији 2x2 μm дате су димензије зрна у синтерованом узорку на 880°C. Те вредности износе 274, 251 и 303 nm и средња вредност величине зрна је тада 276 nm. Посебна слика профила зрна у пројекцији z осе је дата за зрно од 303 nm, Сл.47. Изразито је тешко из снимка микроскопије атомске интеракције уочити разлику између појединих зрна на Сл.46. Разматрањем приказаних резултата који се односе на мерење димензија 65 зрна синтерованог узорка на 880°C уочава се да су вредности димензија у границама од 122 nm до 523 nm, са средњом вредношћу 325 nm Таб.Д7. Ова вредност се за 50 nm разликује од средње вредности одређене са три мерења.

За узорак синтерован на 1200°C, Сл.55., димензије три приказана зрна су 2,89 μm , 3,47 μm и 1,68 μm што даје средњу вредност од 2,68 μm . За 50 измерених зрна, димензије се налазе у интервалу од 1,29 μm до 3,5 μm са средњом вредношћу 2,2 μm , Таб.Д8. Разлика у тачности од 0,48 μm одговара вредностима реда величине мерених димензија зрна.

Поред промене структуре услед фазног прелаза, синтеровање на 1200°C доводи до значајног раста зрна у односу на синтеровање на 880°C.

5. ЗАКЉУЧАК

Детаљно су разматрани и анализирани публиковани резултати истраживања који се односе на тему докторске дисертације. Ми смо у нашим истраживањима прах цинк-метатитаната нано димензија пресовали и синтеровали на начин који је уобичајен за микропрахове. Установљено је да је скупљање нанопраха за синтеровање достигло вредности које су износиле до 20% почетних димензија узорка. Притисци који су потребни да би дошло до компактирања испреска су нижи у односу на притиске које користимо за микропрахове. Приликом синтеровања детектовано је присуство различитих крајњих фаза у зависности од режима грејања. На температури 1200°C финални продукт је стабилна фаза цинк-ортотитаната Zn_2TiO_4 , док је на температури од 880°C већинска фаза $ZnTiO_3$. Разлика између ова два узорка је и у микроструктури. Узорак синтерован на вишој температури има зрна микрометарских димензија средње величине 2,2 μm , док је узорак синтерован на нижој температури величине зрна нанометарских димензија, средње величине 0,33 μm . Брзина синтеровања је већа, а температура синтеровања нижа у односу на виђене у овом систему са микродимензијама честица, што је последица различитог механизма синтеровања прахова са изразито малим честицама.

Пресовање представља поступак формирања праха у узорак комадног облика, где је основни параметар процеса притисак. Постојеће једначине пресовања које су употребљене за фундаментално описивање промене густине приликом линеарне промене притиска настале су углавном на испитивању прахова микрометарских и већих димензија честица. У нашем случају материјал је керамика, по свом метал-оксидном саставу, али је карактеристична кртост изостала, јер је лом честица при пресовању због њихових димензија немогућ. Тако су најбоље слагање показале једначине коришћене за пресовање органских прахова које користе вредност насипне густине у изразу за густину. То нас доводи до закључка да нано величина честица доноси одступања за керамику као врсту материјала који се пресује, односно, да је услед доминације утицаја величине честица дошло до промене својстава материјала које су за ту стехиометријску формулу бинарног оксида уобичајене. Највеће вредности линеарног корелационог коефицијента R су за једначину коју су дали К. Kawakita и К. Lüdde. Добијене вредности за две методе мерења густине су 0,993 мерењем димензија и масе, и 0,966 методом живине пикнометрије.

Процес синтеровања испресака нанопраха цинк-метатитаната за температуре мање од 940°C, показује дилатограм синтеровања једнокомпонентног узорка. Примена метода за рачунање енергије активације синтеровања подразумева одређивања енергије активације Методом мастер синтеринг криве за темепературски интервал 600°C до 900°C енергија активације је добијена као вредност 313 kJ/mol.

Код синтеровања на вишој температури, метастабилност праха се, у класичном смислу задржавања одређене структуре изнад температурске тачке прелаза, мења. Фазни прелаз уочљив на дилатограмима за карактеристичну температуру представља директан прелаз мета облика $ZnTiO_3$ у орто облик Zn_2TiO_4 . Постајање оваквог, изразитог, фазног прелаза је у чињеници да при загревању формирање интермедијерне нискотемпературске кубне фазе $Zn_2Ti_3O_8$ у знатној количини изостаје. Прелаз из фазе $ZnTiO_3$ у орто облик Zn_2TiO_4 омогућује одређивање промене удела ове две фазе у функцији времена и температуре. Цинк-метатитанат $ZnTiO_3$ због метастабилности и малих димензија честица праха показује специфичности у процесу пресовања и синтеровања и у односу на приказане вредности параметара синтетских процеса захтева карактеристичан приступ.

6. Литература:

-
- ¹ М.М.Ристић, Принципи науке о материјалима, САНУ, Посебна издања 36, Београд, 1993.
 - ² П.П.Будников, А.М.Гинстлинг, «Реакции в смесях твердых веществ», Строиздат, Москва, 1971.
 - ³ Concise Science Dictionary, Oxford University Press, 1989.
 - ⁴ Я.И.Френкель, ЖЭТФ, 16, 29, 39 (1946).
 - ⁵ J.I.Frenkel, J.Phys., Moscow, USSR, 9, 5, 385-391 (1945).
 - ⁶ G.C.Kucyinski, Trans.AIME, 185 (1949), 169-178.
 - ⁷ Б.Я.Пинес, ЖТФ, 16 (1946), 737-743.
 - ⁸ В.Хермел, Б.Кийбак, Процессы массопереноса при спеканий, под ред. В.В.Скорохода – Киев: Наук.думка 1987.
 - ⁹ Ph.Dehaut, L.Bourgeois, H.Chevrel, Journal of Nuclear Materials, 299, (2001), 250-259.
 - ¹⁰ А.Р.Савитский, Sci. of Sintering, 37 (2005) 03-17.
 - ¹¹ M.W.Barsoum, Fundamentals of Ceramics, IoP publishing Ltd, 2003.
 - ¹² P.W.Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 7th ed.,Oxford, University Press, 2002., pp.151-2.
 - ¹³ W.J.Huppmann, Z. Metallkunde, 70 (1979) 792.
 - ¹⁴ P.Roura, J.Costa, J.Farjas, Materials Science and Engineering A, 337 (2002) 248-253.
 - ¹⁵ I. N. Levine, Physical Chemistry, 3rd ed., Mc.Graw-Hill, 1988.
 - ¹⁶ P.G.Shewmon, Transformations in Metals, Mc.Graw-Hill, 1969.
 - ¹⁷ S.Dushman, I.Langmuir, Phys.Rev. 1922, V 20. No. 113
 - ¹⁸ В.А.Кисилишин, Неорганические материалы, том 27, но.4, 1991.
 - ¹⁹ В.А. Кисилишин, Изв.АН СССР. Металлы., 1976. Но. 1, С. 230-235.
 - ²⁰ P.G.Shewmon, Diffusion in Solids, Mc.Graw-Hill, New York, 1963, Ch.2.

-
- ²¹ C.Nivot, F.Valdevieso, P.Goeuriot, *Journal of European Ceramic Society*, 26 (2006) 9-15.
- ²² Г.И.Епифанов, *Физика твердого тела*, Изд.2-е, М. «В.Ш», 1977.
- ²³ R.J.Stokes, *Proc.Br.Cer.Soc.*, 6, 189, 1966.
- ²⁴ R. M.German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley-Interscience, 1996.
- ²⁵ M.Y.Chu, M.N.Rahaman, *J.Am.Ceram.Soc*, 74 [6] (1991) 1217-25.
- ²⁶ S.-Y.Chung, S.-J.L. Kang, *J.Am.Ceram.Soc*, 83 [11] (2000) 2828-32.
- ²⁷ D.Lahiri, S.V.Ramana Rao, *Journal of Nuclear Materials* 357 (2006) 88-96.
- ²⁸ T.R.G.Kutty, K.B.Khan, *Journal of Nuclear Materials*, 297, (2001) 120-128.
- ²⁹ D.Lance, F.Valdevieso, P.Goeuriot, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2749-2761.
- ³⁰ J.Wang, R.Raj, *J.Am.Ceram.Soc.*,73 [5] 1172-75 (1990).
- ³¹ W.S. Young, I. B.Cutler, *J.Am.Ceram.Soc*, 53 (1970) No.12.
- ³² J.L.Woolfrey, M.J.Bannister, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.55., No.8., 1972.
- ³³ D.L.Johnson, *J.Appl.Phys.*, 40 (1969) 192.
- ³⁴ J.D. Hansen, R.P. Rusin, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 [5] 1129-35 (1992)
- ³⁵ H.Su, D.L.Johnson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 [12] 3211-17 (1996).
- ³⁶ M.H.Teng, Y.C.Lai, Y.T.Chen, *Westr.Pac.Earth Sci.* 2 (2002) 171-180.
- ³⁷ C.N.R.Rao, K.J.Rao, *Phase Transition in Solids*, McGraw-Hill Inc., pp.17-18.
- ³⁸ P.Ehrenfest, *Proc.Amsterdam Acad.*, 36, 945, 1933.
- ³⁹ H.Le Chatelier, *Compt. rend. Acad.Sci.*, 108, 1046 (1889).
- ⁴⁰ D.Turnbull, in "Solid State Physics", ed. F.Seitz and D.Turnbull, vol.3, Academic Press, NewYork, 1956.

-
- ⁴¹ J.Burke, "The Kinetics of Phase Transformations in Metals", Pergamon Press, Oxford, 1965.
- ⁴² W.A.Johnson, R.F.Mehl, Trans. AIME, 135, 416, 1939.
- ⁴³ M.Avrami, J.Chem.Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212,1940; 9, 177, 1941.
- ⁴⁴ T.Hashimoto, M.Yoshinaga, Y.Ueda, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.69 (2002) 909-917.
- ⁴⁵ A.V.Kuzmin, V.P.Gorelov, B.T.Melekh, Solid State Ionics, 162-163 (2003) 13-22.
- ⁴⁶ W.Z.Zhu, T.C.Lei, Y.Zhou, Ceramics International, 20, (1994) 105-109.
- ⁴⁷ J.Z.Zhao, C.Mesplont, C. de Cooman, Journal of Materials Processing Technology, 129 (2002) 345-348.
- ⁴⁸ S.Kiani, J.Pan, J.A.Yeomans, J.Am.Ceram.Soc., 89 [11] 3393-3396 (2006).
- ⁴⁹ М.Ю.Бальшин, Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, М.:металлургия, 1972, 335.стр.
- ⁵⁰ R.M. German, Particle Packing Charactersites, Metal Powder Industries Federation, 1989.
- ⁵¹ K.Gotoh, W.S.Jodrey, E.M.Tory, Powder Technology, 21, 1978, 285-287.
- ⁵² R.J.Wakeman, Powder Technology, 11, 1975, 297-299.
- ⁵³ J.R.Parish, Nature, 190, 1961, 800.
- ⁵⁴ R.F.Fedors, R.F.Landel, Powder Technology, 23, 1979, 219-223.
- ⁵⁵ H.Itoh, R.L.Pober, M.V.Parish, H.K.Bowen, Ceramics International, 12, 1986. 85-93.
- ⁵⁶ J.R.L.Allen, Geological Magazine, 106, 1969, 309-321.
- ⁵⁷ K.Gotoh, W.S.Jodrey, E.M.Tory, Powder Technology, 20, 1978, 257-260.
- ⁵⁸ J.C. Williams, Powder Technology, 1976, 15, 245-251.
- ⁵⁹ C.D.Ripple, R.V.James, J.Rubin, Powder Technology, 8, 1973, 165-175.
- ⁶⁰ J.C.Macrae, P.C.Finlayson, W.A.Gray, Nature, 179, 1957, 1365-1366.
- ⁶¹ E.E.Walker, Trans. Faraday Soc., 19 (1923), 83-86.

-
- ⁶² K.Kawakita, K. Lüdde, Powder Technol. 4 1971 61–68.
- ⁶³ Д.Дужевић, В.Петровић, М.М.Ристић, Science of Sintering, 1984, vol.16., pp. 21-28.
- ⁶⁴ R. Panelli, F. A. Filho, Powder Technology, 114 (2001) 255-261.
- ⁶⁵ М.Ю.Бальшин, Вестник металлопромышленности, 17, 87, (1936).
- ⁶⁶ R.W. Heckel, Trans. Metall. Soc., AIME 221 1961 671–675.
- ⁶⁷ E.R.Leite, J.A.Cerri, E.Longo, J.A.Varela, C.A.Paskocima, Journal of European Ceramic Society, 21 (2001) 669-675.
- ⁶⁸ И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Энергатамиздат, 1984.
- ⁶⁹ Y.T.Zhu, T.G.Langdon, Material Science Engineering A, 409 (2005), 234-242.
- ⁷⁰ Y. Kinemuchi, K. Watari, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 2019–2024.
- ⁷¹ M.Azar, P.Palmero, Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 1121-1128.
- ⁷² P.Bowen, C.Carry, Powder Technology, 128 (2002) 248-255.
- ⁷³ Pei-Lin Chen, I.Wei Chen, J.Am.Ceram.Soc. 79 [12] 3129-41 (1996).
- ⁷⁴ Pei-Lin Chen, I.Wei Chen, J.Am.Ceram.Soc. 80 [3] 637-45 (1997).
- ⁷⁵ R.Z.Valiev, R.S.Mishra, J.Groza, A.K.Mukherjee, Scripta Mater. 34 (1996) 1443-1448.
- ⁷⁶ И.П.Арсентьева, М.М.Ристић, Ультрадисперсные металлические порошки, ЦМС и ИТН САНУ, Београд 1987.
- ⁷⁷ B.B. Panigrahi, Materials Science and Engineering A, 460-461, (2007) 7-13.
- ⁷⁸ J.B.Goodenough, J.M.Longo, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 4a, Springer-Verlag, New York, 1970.
- ⁷⁹ J.G.Alpress, J.V.Sanders, J.Appl.Cryst., 6, 165, 1973.
- ⁸⁰ J.L. Hutchison, A.J.Jacobson, Acta Cryst., B31, 1442, 1975.
- ⁸¹ C. Li, Y. Bando, Materials Research Bulletin, 35 (2000) 351–358.

-
- ⁸² F.H. Dulin, D.E.Rase, *Journal of American Ceramic Society*, 43 [3] 130 (1960).
- ⁸³ O.Yamaguchi, M.Morimi, *Communications of the American Ceramic Society, J.Am.Ceram.Soc.*, 70 [5] C 97-C98 (1987).
- ⁸⁴ U.Steineke, B.Wallis, *Cryst.Res.Technol.*, 32 (1997), 1, 187-193.
- ⁸⁵ J.Yang, J.H.Swisher, *Materials Characterization*, 37:153-159 (1996).
- ⁸⁶ Y.S.Chang, Y. H.Chang., *Journal of Alloys and Compounds*, 354, (2003), 303-309.
- ⁸⁷ Y.S.Chang, Y. H.Chang., *Journal of Crystal Growth*, 243 (2002) 319-326.
- ⁸⁸ H.T.Kim, Y.Kim, M.Valant, D.Suvorov, *Journal of American Ceramic Society*, 84 [5] 1081-86 (2001).
- ⁸⁹ H. E.Kissinger, *Anal.Chem.*, 29 (1957) 1702.
- ⁹⁰ R.L.Coble, *J.Appl.Phys.*, 32 (1961) 787.
- ⁹¹ X.Liu, M.Zhao, F.Gao, L.Zhao, *Journal of Alloys and Compaunds*, 450 (2008) 440-445.
- ⁹² H.T.Kim, S.H.Kim, S.Nahm, *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 (1999) 3043.
- ⁹³ М.А. Кожушнер, *Экситони –квазичестици в твердых телах*, Знание, Москва, 1973 г.
- ⁹⁴ И.М.Лифшиц, М.З.Азбель, М.Т.Качанов, *Электронная теория металлов*, Наука, Москва, 1971.
- ⁹⁵ И.Н:Францевич, А. Н.Пилянкевич, *О Взаимосвязи геометрической и энергетической структуры твердых тел*, в «Влияние высоких давлений на вещество» Наукова думка, Киев, 1987.
- ⁹⁶ Sven Berg , Pär Jonsén, Hans-Åke Häggblad, *Powder Technology*, 203, (2010), 198–205.
- ⁹⁷ N.Ozkan, B.J.Briscoe, *Journal of European Ceramic Society*, 17 (1997) 697-711.
- ⁹⁸ D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Sounders College Publishing, 1998.
- ⁹⁹ B.J.Briscoe, N.Ozkan, *Powder Technology*, 90 (1997) 195-203.
- ¹⁰⁰ R.Pirard, C.Alie, J.P.Pirard, *Powder Technology*, 128, (2008), 242-247.

-
- ¹⁰¹ S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Journal of American Chemical Society, 1938, vol.60. pp. 309-319.
- ¹⁰² S.J.Gregg, K.S.W.Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967.
- ¹⁰³ M.M.Dubinen, L.V.Radushkevich, (1947) Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 55, 331,58.
- ¹⁰⁴ E.P.Barret, L.G.Joyner, P.Halenda, The Volume and Area Distributions in Porous Substances, 73, (1951) 373-380.
- ¹⁰⁵ D.Dollimore, G.R.Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964).
- ¹⁰⁶ R.W.Cranston, F.A.Inkley, Adv. Catal., 9, 143 (1957).
- ¹⁰⁷ T.Allen, Particle Size Measurement, vol.2., Surface area and pore size determination, 5th ed., 1997, Chapman and Holl, London.
- ¹⁰⁸ E.W.Washburn, Physical Review, 17 (1921) 3.
- ¹⁰⁹ G.Binning, C.F.Quate, C.Gerber, Phys.Rev.Lett., 1986, 56, 930.
- ¹¹⁰ D.R.Louder, B.A. Parkinson, Anal.Chem, 67, (1995) 297A.
- ¹¹¹ B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978
- ¹¹² С.Б.Ђурић, Методе и истраживања у кристалографији, ТФ Чачак, ИТН САНУ, 2002.
- ¹¹³ A. C.Larson, R.B.Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- ¹¹⁴ B. H.Toby, J. Appl. Cryst. 34 (2001) 210.
- ¹¹⁵ S. Wills, VaList, program available from: www.ccp14.ac.uk
- ¹¹⁶ Lj. Karanović, Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu, 1996.
- ¹¹⁷ R.Wildman, S.Blackburn, M.Gee, Br.Ceramic Proc. (1997) 149.
- ¹¹⁸ sigma-aldrich.com/techinfo, CAS [12036-43-0], SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Export Department, Eshenße 5, 82024 Taufkirchen, Germany.
- ¹¹⁹ B.C.Lippens, B.G.Linsen, J.H. de Boer, J.Catalysis, 3 (1964) 32.

-
- ¹²⁰ В.И.Новиков, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок, Порошковая металлургия, 1983, No.7., 39-46.
- ¹²¹ V.Pouchly, K.Maca, Science of Sintering, 42 (2010) 25-32.
- ¹²² M.V.Nikolic, N.Labus, M.M.Ristic, Ceramics International, 35 (2009) 3217-3220.
- ¹²³ T.F.W.Barth, E.Posnjak, Z. Kristall. 88 (1934) 265-270.
- ¹²⁴ R. P. Liferovich, R. H. Mitchell, Acta Cryst. B60 (2004) 496-501.
- ¹²⁵ S. F. Bartram, A. Slepetysh, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 493.
- ¹²⁶ B. A.Wechsler, C. T.Pruwitt, Am. Mineral., 69 (1984) 176-185.
- ¹²⁷ R. L.Millard, R. C. Peterson, B. K. Hunter, Am. Mineralogist 80 (1995) 885-896.
- ¹²⁸ E. F. Meagher, G.A.Lager, Can. Mineral. 17 (1979) 77.
- ¹²⁹ H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22 (1967) 151.
- ¹³⁰ H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65.
- ¹³¹ Natl.Bur.Stand.(U.S.) Monogr. 25, 13, 49 (1976).
- ¹³² Natl.Bur.Stand.(U.S.) Monogr. 25, 12, 37 (1975).
- ¹³³ N.Labus, N.Obradović, T.Srećković, V.Mitić, M.M.Ristić, Science of Sintering, 37 (2005) 115-122.
- ¹³⁴ Н.Лабус, Магистарска теза «Утицај механичке активације на синтезу цинк-метатитаната», Технички факултет Чачак, 2005.
- ¹³⁵ V.V.Dabhade, B.B.Panigrahi, Materials Research Bulletin, 41 (2006) 2111-2122.
- ¹³⁶ P.J.Denny, Powder Technology, 127, (2002) 162-172.
- ¹³⁷ Dahille F., Roy R., Nature, 186, (1960), 39-71.
- ¹³⁸ D. Qian, L.Gerward, J. Z.Jiang, Journal of Materials Science, 39 (2004) 5389 – 5392.
- ¹³⁹ Dubinin M.M., red.: Methodes der Strukturuntersucung an hochdispersen und porösen stoffen, Akademic Verlag, Berlin 1961.
- ¹⁴⁰ Я.Е.Гегузин, Физика тврдог тела, 17, (7), (1975), 1950-56.

-
- ¹⁴¹ В.В.Скорород, Порошковая металлургия, 5, (1978), 34-40.
- ¹⁴² Л.И.Трусов, Е.И.Кац, В.И.Новиков, М.А.Кузенкова, Кристаллография, 27 (3), (1982), 566-570.
- ¹⁴³ С.С.Горелик, М.С.Блантер, Изв.АН СССР. Металлы, 2, (1982), 90-93.
- ¹⁴⁴ Г.С.Юрьев, Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем, Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции, М: МИФИ. (2003), 278.
- ¹⁴⁵ С.С.Горелик, Т.Б.Сагалов., Ю.Т.Сафонов, Цветные металлы, 3, (1981), 84-90.
- ¹⁴⁶ М.А.Кузенкова, А.В.Курдюмов, Г.Н.Макаренко, Порошковая металлургия, 10, (1981), 35-40.
- ¹⁴⁷ N.Labus., S.Stevanović, M.M.Ristić, Порошковая металлургия, 1/2 (459) 2008.
- ¹⁴⁸ N. Obradovic, N. Labus, T. Sreckovic, S. Stevanovic, Science of Sintering, 39 (2007) 127-132.
- ¹⁴⁹ С.-М.Ли, F.Sommer, E.J.Mitte-meijer, Materials Science and Engineering, A 325 (2002) 307-319.
- ¹⁵⁰ J.Opfermann, J.Blumm, W.-D.Emmerich, Termochimica acta, 318 (1998) 213-220.
- ¹⁵¹ M. Hillert, Acta Met., 12, (1965) 227.
- ¹⁵² M.J Lutton, C.M.Sellars, Acta Metall., 17, (1969), 1033.

7. ДОДАТАК

7.1. Објављени научни радови и саопштења кандидата, 2000-2011

R52 (rad u časopisu međunarodnog značaja)

1. L. Mančić, O. Milošević, **N. Labus**, M. Ristić »*High Tc superconducting powders synthesis from aerosol*«, J. of the Eur. Ceram. Soc., 21 (2001), 2765-2769.
2. T. Srećković, N. Obradović, **N. Labus**, Lj. Živković »*Enhancing synthesis and sintering of zinc titanate using mechanical activation*«, Mat. Sci. Forum, 453-454 (2004) 435-440.
3. M. V. Nikolić, **N. Labus** »*A Phenomenological analysis of sintering kinetics of alumina*«, Mat. Sci. Forum, Vol. 453-454 (2004) 441-446.
4. M. V. Nikolić, **N. Labus**, M.M.Ristić, »*A phenomenological analysis of sintering kinetics from viewpoint of activated volume*«, Sci. of Sintering, 37 (2005) 19-25.
5. N. Obradović, **N. Labus**, T. V. Srećković, Lj. Živković, M. M. Ristić »*Dilatometer investigations of reactive sintering of zinc titanates ceramics*«, Mat. Sci. Forum, 494 (2005) 411-416.
6. M. V. Nikolić, V. P. Pavlović, V. B. Pavlović, **N. Labus**, B. Stojanović, »*Application of the master sintering curve theory to non-isothermal sintering of BaTiO₃ ceramics*«, Mat. Sci. Forum, 494 (2005) 417-422.
7. V. P. Pavlović, M. V. Nikolić, V. B. Pavlović, **N. Labus**, Lj. Živković, B. Stojanović »*Corelation between densification rate and microstructure evolution of mechanically activated BaTiO₃*«, Ferroelectrics, 319 (2005) 75-85.

8. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković, D. Minić, M. M. Ristić »*Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders obtained by mechanical activation*«, Sci. of Sintering, 37 (2005) 115-122.
9. **N. Labus**, N. Obradović, T. Srećković, V. Mitić, M. M. Ristić »*Influence of mechanical activation on zinc metatitanate synthesis*«, Sci. of Sintering, 37 (2005) 123-129.
10. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković, D. Minić »*The influence of milling conditions on mechanochemical synthesis and sintering of zinc titanate*«, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 4, 1, (2006) 461-469
11. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković, M. M. Ristić »*The influence of tribophysical activation on Zn_2TiO_4 synthesis*«, Mat. Sci. Forum, 518 (2006) 131-136.
12. V.V.Petrović, A.Maričić, **N.Labus**, M.M.Ristić, »*Influence of Mechanical activation on synthesis on the properties of the MgO-TiO₂ System*«, Sci. of Sintering, 39 (2007) 59-65.
13. N.Obradovic, **N.Labus**, T.Sreckovic, S.Stevanovic, »*Reaction sintering of the 2ZnO-TiO₂ System*«, Sci. of Sintering, 39 (2007) 127-132.
14. S.Stevanovic, V.Zeljkojic, N.Obradovic, **N.Labus**, »*Investigation of Sintering Kinetics of ZnO by Observing Reduction of the Specific Surface Area*«, Sci. of Sintering, 39 (2007) 259-265.
15. P. M. Nikolić, K. M. Paraskevopoulos, T. T. Zorba, E. Pavlidou, N. Kantiranis, S. S. Vujatović, O. A. Aleksić, M. V. Nikolić, T. Ivetić, S. Savić, **N. Labus**, V. Blagojević
»*Far Infrared Properties of Sintered PbTe Doped with Boron*« Sci. of Sintering, 39 (2007) 223-228.

16. **Labus N.**, Stevanović S., Ristić M.M., «*Sintering of mechanically activated ZnO – TiO₂*», Порошковая Металлургия, 47, 1-2 (459), 2008, 55 – 62.
17. P.M.Nikolić, K.M.Paraskevopoulos, S.R.Djukić, S.S.Vujatović, **N.J.Labus**, T.T.Zorba, M.Jović, M.V.Nikolić, A. Bojičić, V.Bлагоjević, W. König, »*Far infrared spectroscopy of Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te alloy doped with Ni*«, Int.J.Mat.Res. 99 (2008) 12.
18. P.M.Nikolić, S.S.Vujatović, D.L.Golić, **N.J.Labus**, K.M.Paraskevopoulos, K.T. Zorbas, M.V.Nikolić, A. Bojičić, V.Bлагоjević, B. Stamenović, W. König, »*Far infrared study of impurity local modes in palladium-doped PbTe and PbSnTe*«, J.Alloys Compd., 475 (2009) 930-934.
19. M.V.Nikolic, **N.Labus**, M.M.Ristic, »*Densification rate and phase structure changes during sintering of zinc titanate ceramics*«, Ceramics International, 35 (2009) 3217-3220.
20. P.M.Nikolic, K.M.Paraskevopoulos, M.V.Nikolic, S.S.Vujatović, E, Pavlidou, T.T.Zorba, T.Ivetic, B.Stamenovic, N.Labus, M.Jovic, M.M.Ristic, »*Far Infrared Properties of Sintered Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te Doped with Palladium*«, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 48, 2009, 5-6.

7.2. Додатак, Картице интернационалног центра за дифракцију, JCPDS.


26-1500		Wavelength= 1.54056								*
ZnTiO ₃	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Zinc Titanium Oxide	19.153	1	0	0	3	83.997	7	1	3	4
	21.182	3	1	0	1	87.501	5	2	2	6
	23.920	20	0	1	2	90.332	1	0	4	2
Ecandrewsite, syn	32.790	100	1	0	4	92.380	5	2	1	10
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:	35.307	75	1	1	0	93.701	2	1	1	12
Cut off: Int.: Diffract. I/ cor.: 2.50	38.184	1	0	1	5	94.555	3	4	0	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 49 (1976)	38.765	1	0	0	6	99.814	<1	1	2	11
	40.452	20	1	1	3	100.897	3	3	1	8
	41.523	3	0	2	1	103.389	<1	2	2	9
	43.101	1	2	0	2	105.110	4	0	1	14
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ (148)	48.929	35	0	2	4	105.265	7	3	2	4
a: 5.0787(3) b: c: 13.927(1) A: C: 2.7422	50.284	1	1	0	7	106.731	5	4	1	0
α: β: γ: Z: 6 mp:	53.445	35	1	1	6	111.913	2	0	4	8
Ref: Ibid.	55.622	1	2	1	1	114.184	3	1	3	10
	56.820	11	0	1	8	116.385	2	2	0	14
	61.797	25	2	1	4	120.594	5	4	1	6
	63.394	25	3	0	0					
	65.287	1	1	2	5					
Dx: 5.165 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 58(.0134, .39)	66.815	1	3	0	3					
	68.708	4	2	0	8					
Color: Colorless	70.930	8	1	0	10					
Pattern taken at 25 C. Prepared by heating an equimolar mixture of Zn (N O ₃) ₂ and Ti O ₂ (anatase) for two weeks at 900 C with remainings and reheatings. Because of the presence of small amounts of Ti O ₂ and Zn ₂ Ti O ₄ the intensities may have slight errors. Corundum SuperGroup, ilmenite Group. Silver used as an internal stand. PSC: hR10. To replace 25-671. See ICSD 22382 (PDF 85-547). Mwt: 161.28. Volume[CD]: 311.10.	71.289	4	1	1	9					
	74.266	1	2	1	7					
	74.704	6	2	2	0					
	76.836	2	3	0	6					
	78.565	1	0	1	11					
	79.708	6	1	2	8					
	81.789	3	0	2	10					

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

87-1781		Wavelength= 1.54060								H
Zn ₂ Ti ₃ O ₈	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Zinc Titanium Oxide	14.917	129	1	1	0	67.881	4	6	1	0
	18.296	34	1	1	1	68.920	5	6	1	1
	23.688	144	2	1	0	70.976	48	6	2	0
	25.987	55	2	1	1	73.006	3	5	4	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	30.095	528	2	2	0	74.013	62	5	3	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ cor.: 4.33	33.748	25	3	1	0	75.015	4	6	2	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	35.448	999*	3	1	1	76.012	7	6	3	0
Ref: Steinike, U., Wallis, B., Cryst. Res. Technol., 32, 187 (1997)	37.080	4	2	2	2	77.005	2	6	3	1
	38.653	31	3	2	0	78.979	7	4	4	4
	40.174	27	3	2	1	80.940	3	5	4	3
	43.081	86	4	0	0	81.917	2	7	1	1
Sys.: Cubic S.G.: P4 ₃ 32 (212)	45.838	13	4	1	1	83.863	5	6	4	1
a: 8.392 b: c: A: C:	47.169	8	3	3	1	84.833	3	7	2	1
α: β: γ: Z: 4 mp:	49.749	25	4	2	1	86.769	43	6	4	2
Ref: Ibid.	51.003	6	3	3	2	88.702	1	7	3	0
	53.446	153	4	2	2	89.667	88	7	3	1
	55.814	12	4	3	1					
	56.973	242	5	1	1					
	59.247	19	4	3	2					
Dx: 4.523 Dm: 4.610	60.365	6	5	2	1					
	62.563	338	4	4	0					
Peak height intensity. PSC: cP52. Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 402.46. Volume[CD]: 591.01.	64.718	5	5	3	0					
	65.781	5	5	3	1					
	66.835	1	4	4	2					


ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

19-1483		Wavelength= 1.5418				
α -Zn ₂ TiO ₄		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Titanium Oxide		14.864	2	1	0	0
		18.216	8	1	0	1
		23.535	2	1	1	1
		29.780	20	2	0	0
		29.882	35	1	1	2
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: d-sp:		35.193	100	1	0	3
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		35.481	50			
Ref: Vincent, Joubert, Durif, Bull. Soc. Chim. Fr., 246 (1966)		36.835	10	2	0	2
		38.470	2	1	1	3
		40.073	2	2	1	2
		42.647	18	2	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.:		43.073	10	0	0	4
a: 6.005 b: c: 8.416 A: C: 1.4015		50.209	<2	3	0	2
		50.566	2			
α : β : γ : Z: [4] mp:		52.957	14	3	1	2
Ref: Ibid.		53.256	8	2	0	4
		56.376	30	3	2	1
		56.565	14	3	0	3
Dx: 5.311 Dm: SS/FOM: F ₂₁ = 5(0.088 , 44)		56.870	14	1	0	5
		58.774	2	3	1	3
Transforms to cubic modification above 770 C. Mwt: 242.66.		59.820	2	3	2	2
Volume[CD]: 303.48.		61.852	25	4	0	0
		62.175	45	2	2	4

 . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

89-4920		Wavelength= 1.54060				
TiO ₂		2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		27.495	999*	1	1	0
		36.154	441	1	0	1
		39.277	61	2	0	0
Rutile, syn		41.326	169	1	1	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		44.141	53	2	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.49		54.442	447	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		56.757	135	2	2	0
Ref: Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 236, 944 (1953)		62.894	58	0	0	2
		64.199	61	3	1	0
		65.663	4	2	2	1
		69.168	135	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)		69.959	67	1	1	2
a: 4.584(2) b: c: 2.953(1) A: C: 0.6442		72.593	9	3	1	1
α : β : γ : Z: 2 mp:		74.585	2	3	2	0
Ref: Ibid.		76.718	14	2	0	2
		80.022	7	2	1	2
		82.546	27	3	2	1
		84.469	19	4	0	0
Dx: 4.276 Dm:		87.713	6	4	1	0
		89.780	41	2	2	2

Peak height intensity. PSC: tP6. See PDF 87-920. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.05.

 . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

89-1397 Wavelength= 1.54060 C

ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.737	569	1	0	0
	34.379	415	0	0	2
	36.215	999*	1	0	1
	47.484	212	1	0	2
	56.536	308	1	1	0
	62.777	265	1	0	3
	66.304	41	2	0	0
	67.868	220	1	1	2
	69.009	109	2	0	1
	72.465	16	0	0	4
	76.867	34	2	0	2
	81.270	16	1	0	4
	89.492	67	2	0	3

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 5.43
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783 (1979)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6₃mc (186)
a: 3.253(1) b: c: 5.213(1) A: C: 1.6025
 α : β : γ : Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 5.657 Dm:

Peak height intensity, R-factor: 0.024, S Zn type, PSC: hP4.
Mwt: 81.38, Volume[CD]: 47.77.

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

7.3. Додатак – Табеларно приказане вредности мерења

Таб.Д1. Вредности густина испресака добијене методом:

а) живине пикнометрије и

б) мерењем димензија

а)

P	ρ_r Hg por	ρ Hg por	$\Delta\rho$
[MPa]		[g/cm ³]	[g/cm ³]
49	0,3615	2,075	(±0,004)
98	0,4110	2,359	(±0,005)
196	0,4372	2,510	(±0,005)
392	0,5144	2,953	(±0,006)
588	0,5218	2,995	(±0,006)
784	0,5334	3,062	(±0,006)
882	0,5352	3,072	(±0,006)

б)

P	ρ_r dimen	ρ dimen	$\Delta\rho$
[MPa]		[g/cm ³]	[g/cm ³]
49	--	--	--
98	0,410	2,35	(±0,02)
196	0,465	2,66	(±0,02)
392	0,486	2,79	(±0,02)
588	0,491	2,82	(±0,02)
784	--	--	--
882	--	--	--

Таб.Д2. Вредности добијене на испресцима адсорпцијом азота за:

Укупну специфичну површину $S_{\text{ВЕТ}}$,

Укупну запремину пора V_{tot} ,

Запремину микропора V_{mik} и

Запремину мезопора V_{mezo} .

Притисак пресовања P (MPa)	Специфична површина $S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Укупна запремина пора V_{tot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Запремина микропора V_{mik} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Запремина мезопора V_{mezo} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	40,1 ($\pm 0,2$)	0,189 ($\pm 0,002$)	0,013 ($\pm 0,002$)	0,099 ($\pm 0,002$)
49	49,2 ($\pm 0,2$)	0,256 ($\pm 0,002$)	0,015 ($\pm 0,002$)	0,277 ($\pm 0,002$)
196	39,3 ($\pm 0,2$)	0,195 ($\pm 0,002$)	0,014 ($\pm 0,002$)	0,169 ($\pm 0,002$)
392	45,8 ($\pm 0,2$)	0,156 ($\pm 0,002$)	0,015 ($\pm 0,002$)	0,149 ($\pm 0,002$)
588	35,7 ($\pm 0,1$)	0,121 ($\pm 0,002$)	0,014 ($\pm 0,002$)	0,125 ($\pm 0,002$)
784	36,0 ($\pm 0,1$)	0,127 ($\pm 0,002$)	0,013 ($\pm 0,002$)	0,108 ($\pm 0,002$)
882	38,2 ($\pm 0,3$)	0,108 ($\pm 0,002$)	0,014 ($\pm 0,002$)	0,097 ($\pm 0,002$)

Таб.Д3. Вредности добијене на испресцима методом живине порозиметрије за

Специфичну запремину пора V_{tot} ,

Специфичну површину S_{Hg-por} ,

Средњи дијаметар пора D_{pora} ,

Укупну порозност $V_{p\%}$, и

Гуштину испреска ρ_i .

Притисак пресовања	Специфична запремина пора		Специфична површина		Средњи дијаметар пора		Укупна порозност		Густина испреска	
	P [MPa]	V_{tot} [mm ³ /g]	ΔV_{tot} [mm ³ /g]	S_{Hg-por} [m ² /g]	ΔS_{Hg-por} [m ² /g]	D_{pora} [nm]	ΔD_{pora} [nm]	$V_{p\%}$ [%]	$\Delta V_{p\%}$ [%]	ρ_i [g/cm ³]
49	233	(±3)	32,4	(±0,2)	35,5	(±0,1)	48,5	(±0,4)	2,075	(±0,004)
98	189	(±2)	31,6	(±0,2)	31,0	(±0,1)	44,7	(±0,4)	2,359	(±0,005)
196	152	(±2)	32,1	(±0,2)	22,3	(±0,1)	38,2	(±0,3)	2,510	(±0,005)
392	99	(±1)	26,0	(±0,2)	18,0	(±0,1)	29,2	(±0,2)	2,953	(±0,006)
588	93	(±1)	24,8	(±0,2)	17,3	(±0,1)	27,9	(±0,2)	2,995	(±0,006)
784	86	(±1)	26,3	(±0,2)	14,7	(±0,1)	26,3	(±0,2)	3,062	(±0,006)
882	68	(±1)	22,6	(±0,2)	12,7	(±0,1)	21,0	(±0,2)	3,072	(±0,006)

Таб.Д4. Вредности добијене методом живине порозиметрије најзаступљенијих пора из дијаграма расподеле величине пора за:

Величину пора

Укупну запремину пора

Специфичну запремину пора

Вредности најзаступљенијих пора из дијаграма расподеле величине пора						
Притисак	Величина пора		Укупна запремина пора		Специфична запремина пора	
P [МПа]	D _m [nm]	Δ D _m [nm]	V _{Tm} [%]	Δ V _{Tm} [%]	V _m [mm ³ /g]	Δ V _m [mm ³ /g]
49	34,2	(±0,10)	36,1	(±1)	99,4	(±0,3)
98	28,4	(±0,08)	27,2	(±0,8)	71,2	(±0,2)
196	21,0	(±0,06)	29,0	(±0,9)	73,7	(±0,2)
392	17,9	(±0,05)	28,5	(±0,3)	28,6	(±0,2)
588	16,4	(±0,05)	26,4	(±0,4)	35,6	(±0,2)
784	13,8	(±0,04)	21,6	(±0,5)	43,1	(±0,2)
882	12,9	(±0,04)	20,2	(±0,4)	31,8	(±0,2)

Таб.Д5. Вредности добијене методом живине порозиметрије најзаступљенијих честица из дијаграма расподеле величине честица за:

Величину честица

Укупну запремину честица

Специфичну запремину честица

Вредности најзаступљенијих честица из дијаграма расподеле величине честица						
Притисак	Величина честица		Релативна запремина честица		Специфична запремина честица	
	D_m [nm]	ΔD_m [nm]	V_{Tm} [%]	ΔV_{Tm} [%]	V_m [mm ³ /g]	ΔV_m [mm ³ /g]
49	80	(±5)	36,8	(±1)	36,8	(±0.3)
98	65	(±5)	36,3	(±0.8)	36,4	(±0.2)
196	40	(±5)	57,6	(±0.9)	57,7	(±0.2)
392	40	(±5)	42,1	(±0.3)	42,1	(±0.2)
588	30	(±5)	51,0	(±0.4)	51,0	(±0.2)
784	30	(±5)	56,5	(±0.5)	56,5	(±0.2)
882	40	(±5)	48,9	(±0.4)	48,9	(±0.2)

Таб.Дб. Величине честица праха на АФМ снимку испреска 98 МРа (1 t/cm²).

R.br.	d [µm]	R.br.	d [µm]	R.br.	d [µm]	R.br.	d [µm]	R.br.	d [µm]
1	0.047	31	0.63	61	0.043	90	0.074	120	0.054
2	0.046	32	0.034	62	0.068	91	0.057	121	0.052
3	0.041	33	0.038	63	0.06	92	0.044	122	0.06
4	0.045	34	0.045	64	0.032	93	0.035	123	0.037
5	0.046	35	0.038	65	0.037	94	0.039	124	0.022
6	0.052	36	0.035	66	0.041	95	0.056	125	0.035
7	0.052	37	0.046	67	0.04	96	0.044	126	0.042
8	0.05	38	0.035	68	0.72	97	0.052	127	0.052
9	0.046	39	0.035	69	0.041	98	0.074		
10	0.027	40	0.039	70	0.034	99	0.023		
11	0.058	41	0.065	71	0.037	100	0.041		
12	0.041	42	0.041	72	0.045	101	0.032		
13	0.048	43	0.045	73	0.097	102	0.035		
14	0.03	44	0.057	74	0.023	103	0.053		
15	0.045	45	0.055	75	0.07	104	0.037		
16	0.048	46	0.024	76	0.052	105	0.041		
17	0.066	47	0.037	77	0.047	106	0.049		
18	0.03	48	0.052	78	0.041	107	0.037		
19	0.049	49	0.048	79	0.056	108	0.041		
20	0.044	50	0.022	80	0.041	109	0.032		
21	0.037	51	0.035	81	0.055	110	0.04		
22	0.041	52	0.035	82	0.037	111	0.061		
23	0.03	53	0.033	83	0.038	112	0.51		
24	0.062	54	0.064	84	0.045	113	0.051		
25	0.05	55	0.045	85	0.081	114	0.041		
26	0.045	56	0.041	86	0.032	115	0.59		
27	0.04	57	0.041	87	0.03	116	0.056		
28	0.035	58	0.033	88	0.031	117	0.03		
29	0.057	59	0.03	89	0.056	118	0.041		
30	0.038	60	0.047	90	0.074	119	0.063		
								Σ од 1 до 127 = 7,934	
								Ср.вр. = 0,0624 µm	

Таб. Д 7. Средње вредности дијаметра зрна за узорке синтероване на 880°C

Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]
1	0,281	14	0,225	27	0,467	40	0,546	53	0,422
2	0,392	15	0,346	28	0,475	41	0,309	54	0,489
3	0,285	16	0,405	29	0,186	42	0,582	55	0,184
4	0,233	17	0,382	30	0,163	43	0,351	56	0,136
5	0,348	18	0,285	31	0,258	44	0,24	57	0,26
6	0,337	19	0,572	32	0,311	45	0,325	58	0,404
7	0,317	20	0,193	33	0,269	46	0,293	59	0,198
8	0,314	21	0,285	34	0,512	47	0,397	60	0,442
9	0,288	22	0,249	35	0,175	48	0,385	61	0,421
10	0,469	23	0,531	36	0,198	49	0,143	62	0,336
11	0,123	24	0,27	37	0,469	50	0,174	63	0,364
12	0,159	25	0,317	38	0,593	51	0,283	64	0,354
13	0,217	26	0,237	39	0,407	52	0,201	65	0,369
Σ од 1 до 65 = 21,151									
Ср. Вр. = 0,325 μm									

Таб. Д 8. Средње вредности дијаметра зрна за узорак синтерован на 1200°C.

Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]	Р.бр.	Вел.зрна [μm]
1	1.56	14	1.29	27	2.63	40	1.87
2	2.68	15	1.85	28	2.22	41	1.57
3	2.88	16	2.21	29	1.99	42	2.89
4	1.32	17	3.24	30	2.22	43	1.68
5	1.49	18	2.79	31	2.57	44	1.69
6	2.41	19	2.59	32	2.16	45	1.36
7	1.56	20	2.3	33	2.86	46	1.8
8	2.75	21	2.96	34	2.44	47	1.24
9	2.89	22	2.06	35	2.02	48	2.04
10	1.71	23	2.28	36	2.52	49	3.02
11	3.3	24	2.3	37	1.49	50	2.9
12	1.89	25	2.96	38	1.64		
13	2.67	26	2.06	39	1.63		
Σ од 0 до 50 = 110,45							
Ср.Вр. = 2,209 μm							