

Докторска дисертација
мр Небојша Лабус

СИНТЕРОВАЊЕ И СВОЈСТВА
СИНТЕРОВАНОГ ZnTiO_3

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Циљ и методе

- Циљ ове дисертације је одређивање потребних услова за синтеровање нанопраха цинк-метатитаната.
- Коришћене су физичкохемијске методе анализе:
 - одређивања густине,
 - одређивања специфичне површине испресака адсорпцијом азота,
 - одређивања порозности испресака живином порозиметријом,
 - микроскопијом површине међуатомском интеракцијом,
 - дилатометријом процеса синтеровања и
 - рендгеноструктурном анализом.

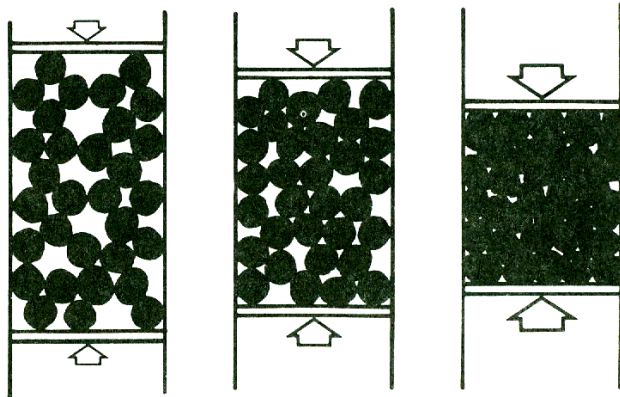
Експериментални део

Нано прах цинк-метатитаната ZnTiO_3 подвргнут је приликом синтетског дела третмана утицајима притиска и температуре коришћењем процеса:

- пресовања и
- синтеровања.

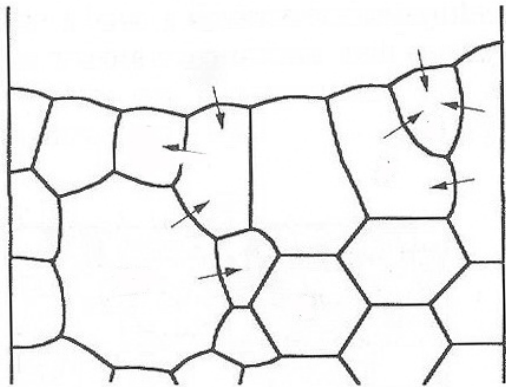
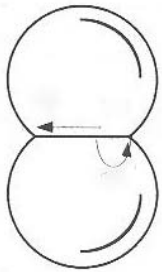
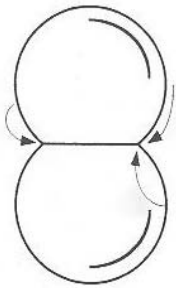
С обзиром на нестабилност праха посматран је одговор система на ова два третмана.

Пресовање



- једноосно двострано пресовање
- цилиндар и два покретна клипа пречника 8 mm
- количина праха 0,5g
- утицај притиска 1 min
- без везива и подмазивача
- притисци 0.5 , 1 , 2 , 4 , 6, 8, 9 - t/cm²
49, 98, 196, 392, 588, 784, 882 -MPa

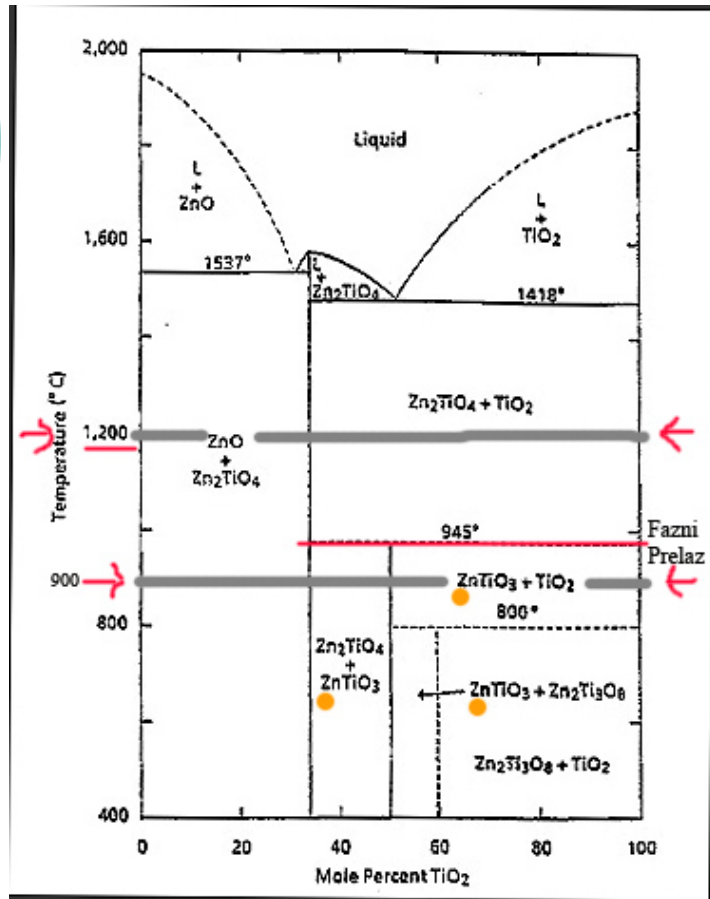
Синтеровање



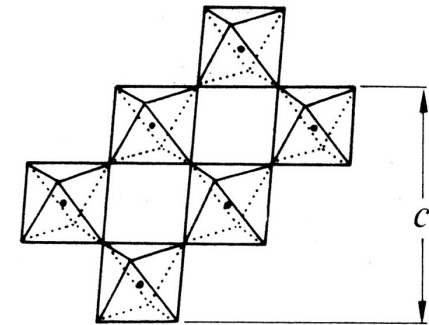
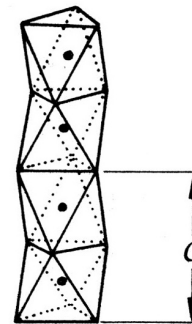
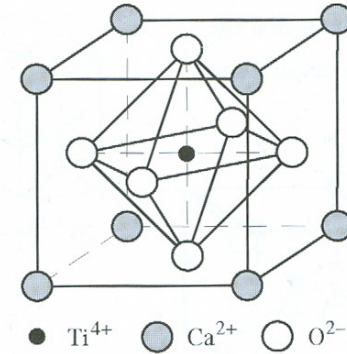
Испресака пресованих
на
98 МПа
до температуре
1200°C
брзинама
загревања
3, 5, и 10°C/min
уз изотермско
задржавање
1h
и хлађење
-10°C/min

Испресака пресованих
на
98 МПа
до температуре
880°C
брзинама
загревања
5, 10 и 15°C/min
уз изотермско
задржавање
1h
и хлађење
-10°C/min

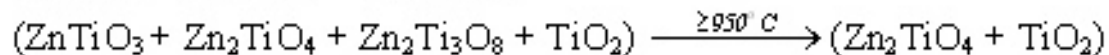
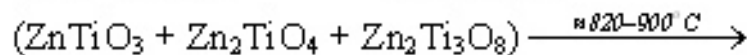
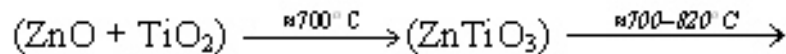
ZnO-TiO₂ (ZnTiO₃)



- **Zn₂TiO₄**
Кубна, спинел, T > 950°C
- **ZnTiO₃**
Хексагонална, перовскит, T < 950°C
- **Zn₂Ti₃O₈**
Кубна, T < 800°C,
mol%_{TiO₂} > 50%



хексагонална и кубна



Синтеривање нанодимензионог праха $ZnTiO_3$

Честице нано димензија ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$; $1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m} = 1000 \text{ nm}$)

- ($3 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$)
- допринос површинске енергије
- агломерација честица
- умањене енергије активације синтеровања
- повећање брзине синтеровања

Различити механизми преноса масе

- клизање целих честица
- реаранжман целих честица
- дифузија по граници зрна
- запреминска дифузија
- коалесценција пора

Процес раста зрна

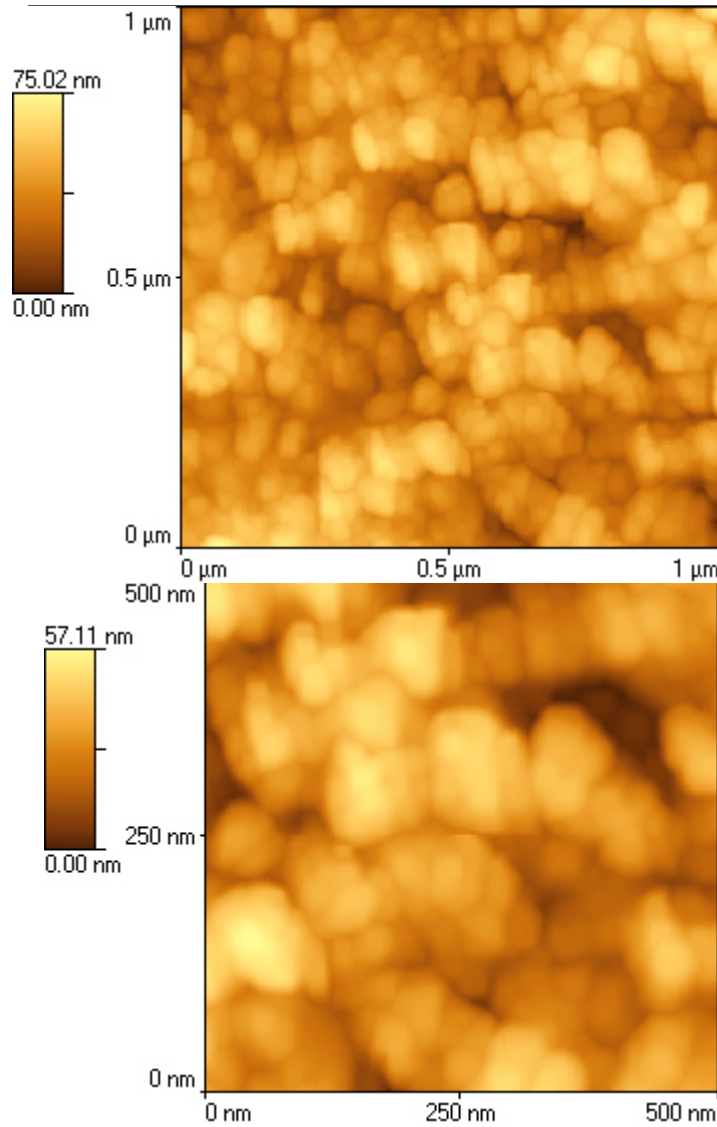
- клизање по граници зрна
- ротација по граници зрна,
- суперпластичност

Zinc titanate			
[12036-43-0]	$ZnTiO_3$	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

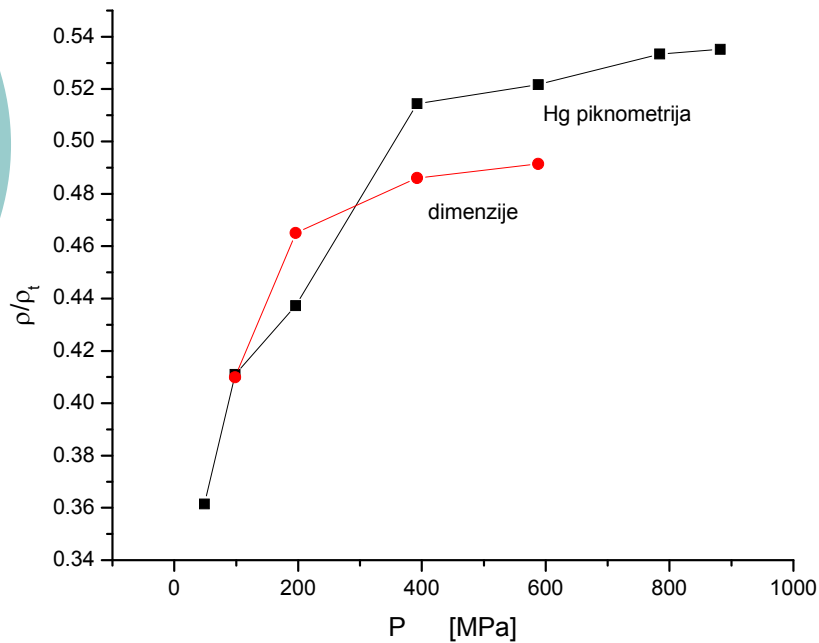
99.5%, nanopowder			
The resistivity of this nanopowder exhibits a transition to metal-like behavior at the temperature is increased. ¹			
avg. part. size	. . . <80 nm (BET)	BET surf. area	. . . 40-45 m ² /g
avg. part. size	. . . <40 nm (xrd)		
Lit. cited: 1. Chang, Y-S. et al., <i>J. Alloy Compounds</i> 354 , 303 (2003)			
634409-25G	glass btl	25 g	88.90
634409-100G	glass btl	100 g	284.90

Пресовање - карактеризација



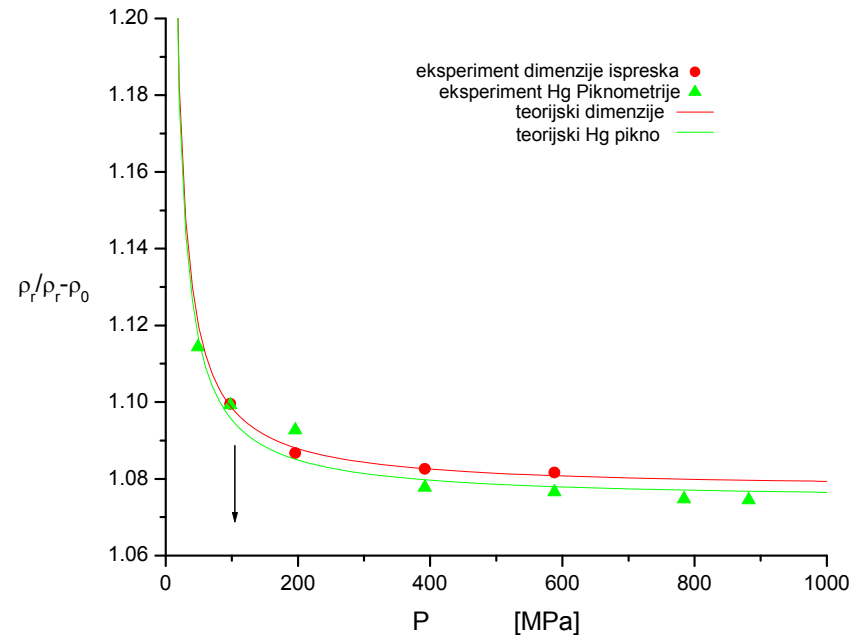
- Промена густине испресака ρ
- Специфична површина и величина пора испресака адсорпцијом азота
- Порозност испресака живином порозиметријом
- Расподела величине пора живином порозиметријом
- Испресци 98 МПа (рендгеноструктурна анализа, микроскопија површине AFM, текстура)

Промена густине испресака ρ



Промена густине ρ/ρ_t испресака у функцији притиска P (MPa)

- Живином пиконометријом
- Мерењем димнзија



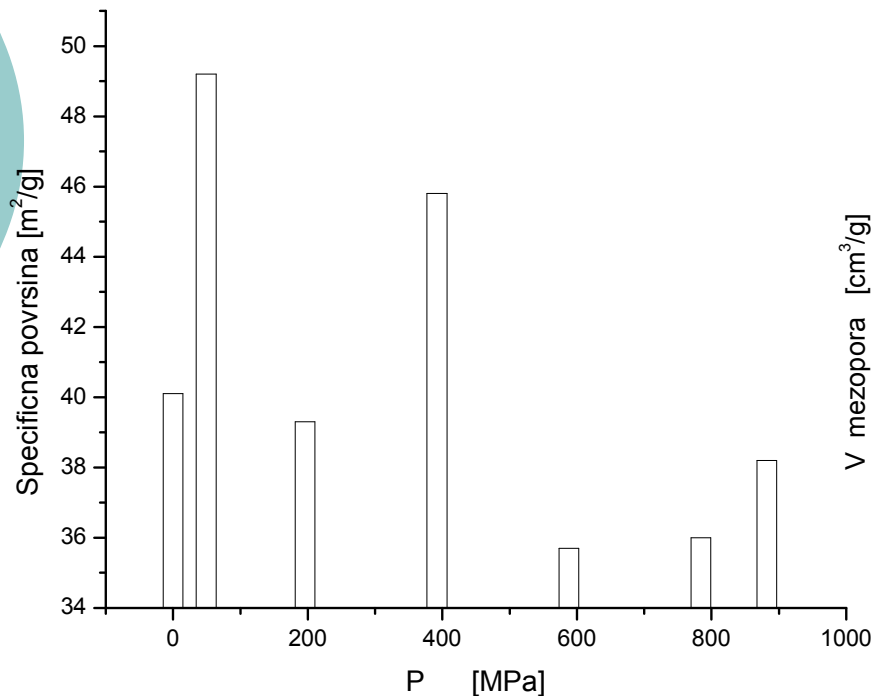
За опис пресовања користили једначину Kawakita K. и Lüdde K.

$$\rho_r/(\rho_r - \rho_0) = A/P + B$$

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

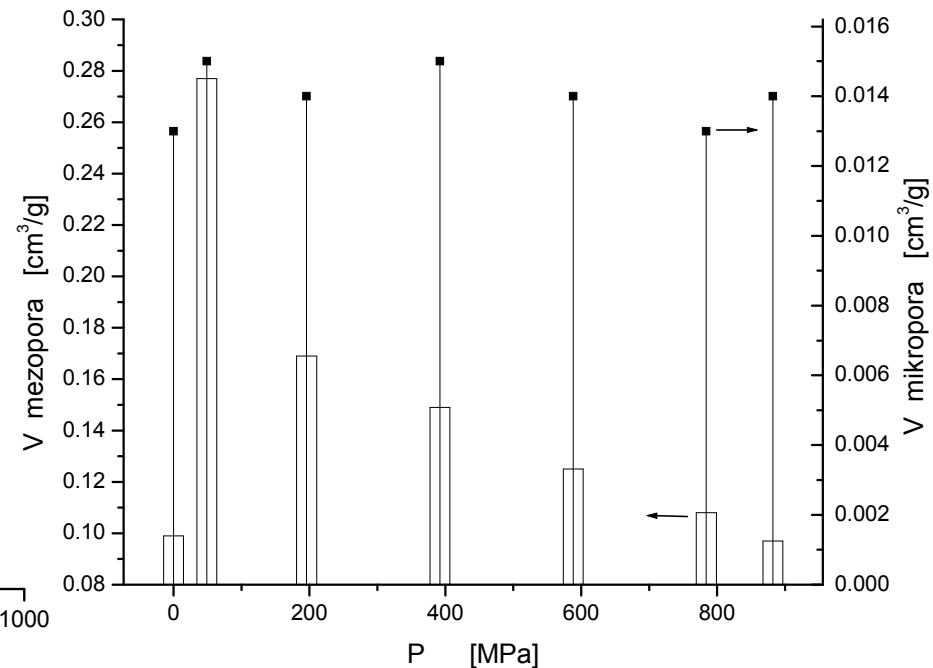
Утврђена оптимална густина испресака на притиску од 98 МПа

Специфична површина и величина пора испресака адсорпцијом азота



Специфична површина са порастом притиска пресовања

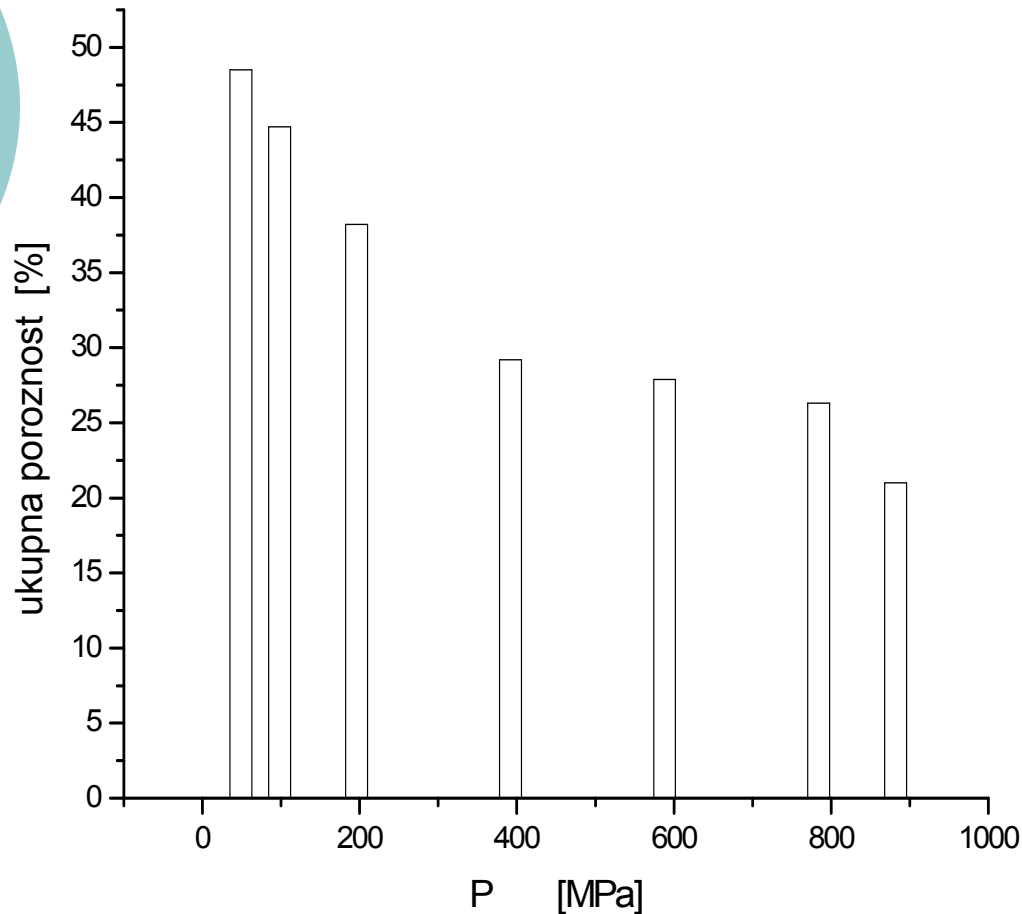
- указују на стварање нових површина на 390 МПа



Порозност са порастом притиска пресовања

- указује на доминантан утицај мезопорозности
- опадајући тренд мезопорозности

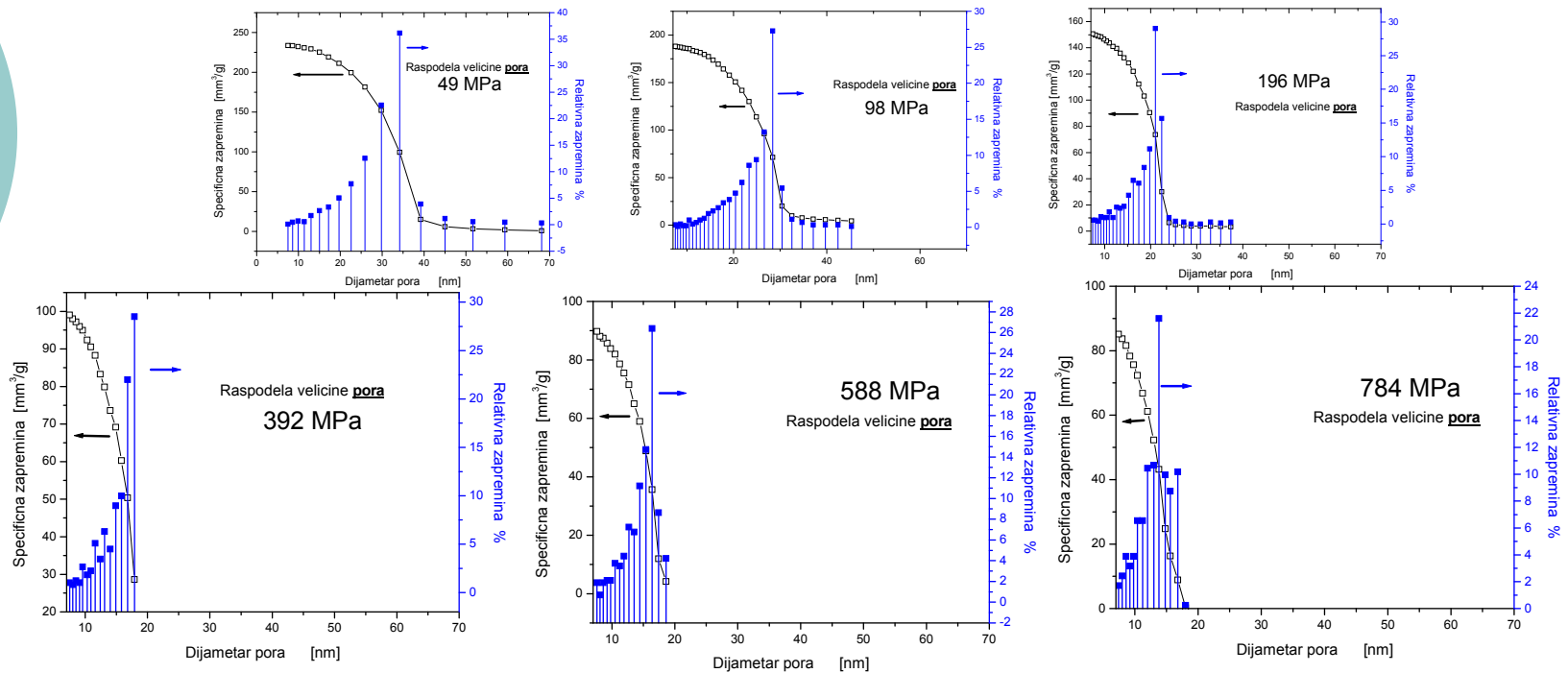
Порозност испресака живином порозиметријом



Укупна порозност
испресака у функцији
притиска пресовања:

- Пад вредности порозности
- Плато у интервалу од 400 до 800 МПа

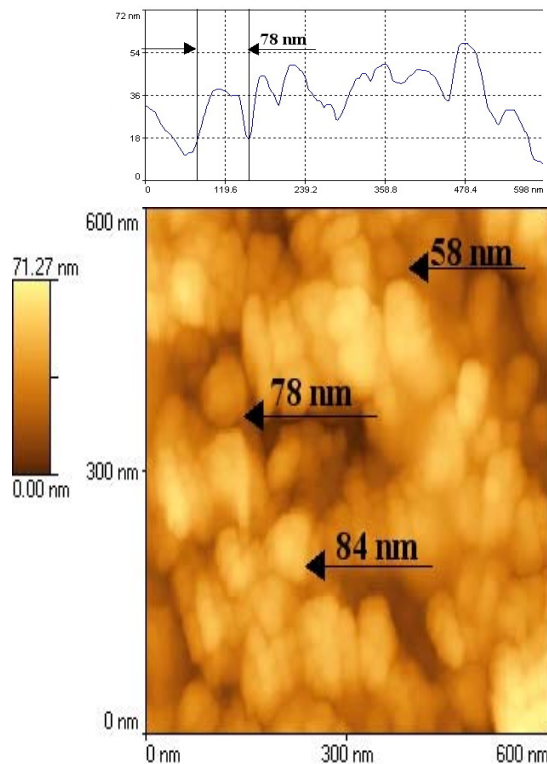
Расподела величине пора живином порозиметријом



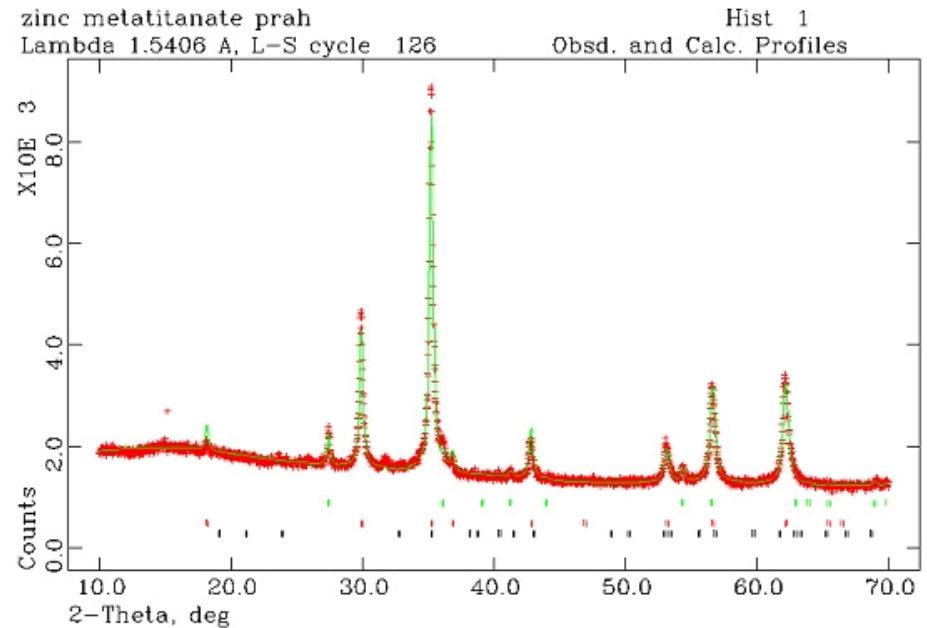
Расподела величине пора живином порозиметријом у функцији притиска пресовања:

49 MPa - 198 MPa смањење величине пора
392 MPa - 784 MPa промена облика пора
882 MPa деламинација

Испресци 98 МПа

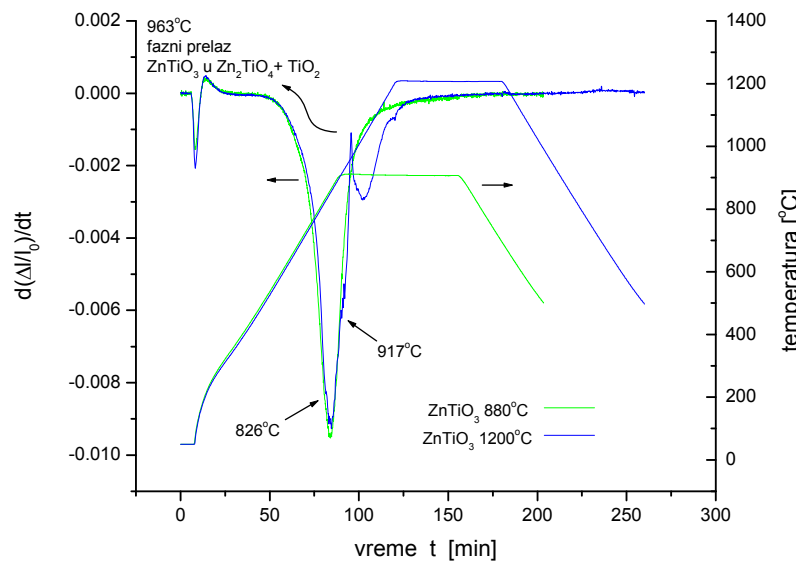
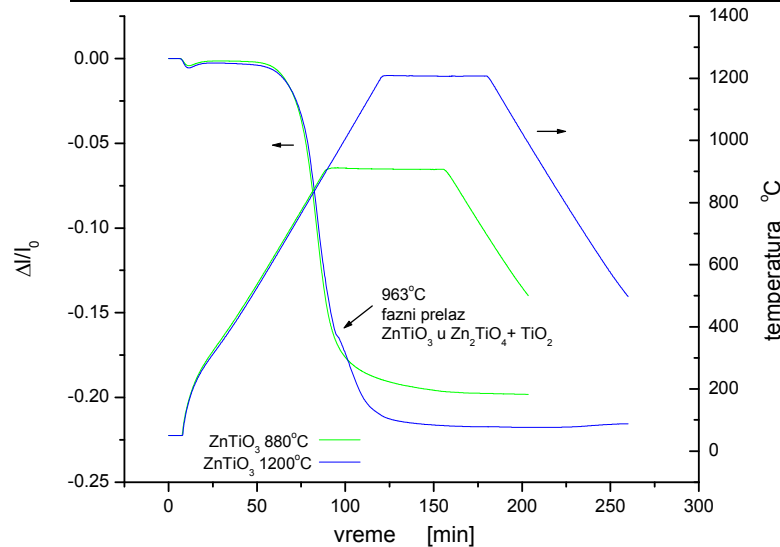


- Текстура узорка испреска праћена на снимку АФМ (600x600nm)
- АФМ (600x600nm)



- Дифрактограм испреска пресованог на 98МПа, утачњен Ритвелдовом методом
- Параметри решетке фаза
- Фазни састав
- Густине фаза
- Величина кристалита

Синтеровање - карактеризација



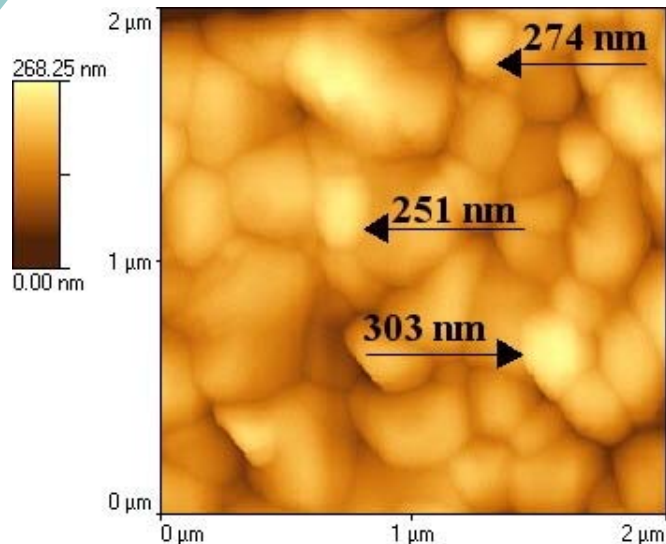
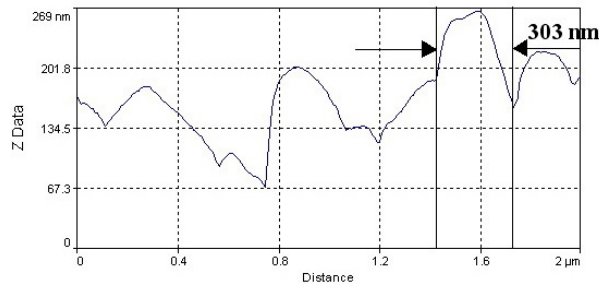
Узорци синтеровани 880°C

- рендгеноструктурна анализа,
- микроскопија површине AFM, текстура
- Дилатометрија 5,10,15 °C/min
- Енергија активације синтеровања на температури 880°C

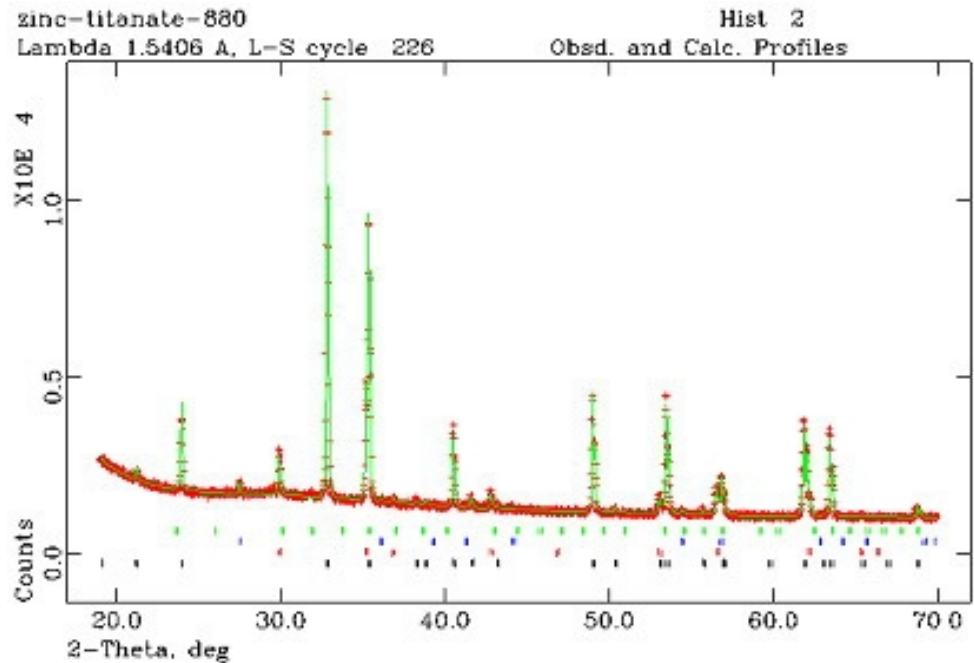
Узорци синтеровани 1200°C

- рендгеноструктурна анализа,
- микроскопија површине AFM, текстура
- Дилатометрија 3,5,10 °C/min
- Однос фаза дилатометријом

Синтеровање ZnTiO_3 на 880°C

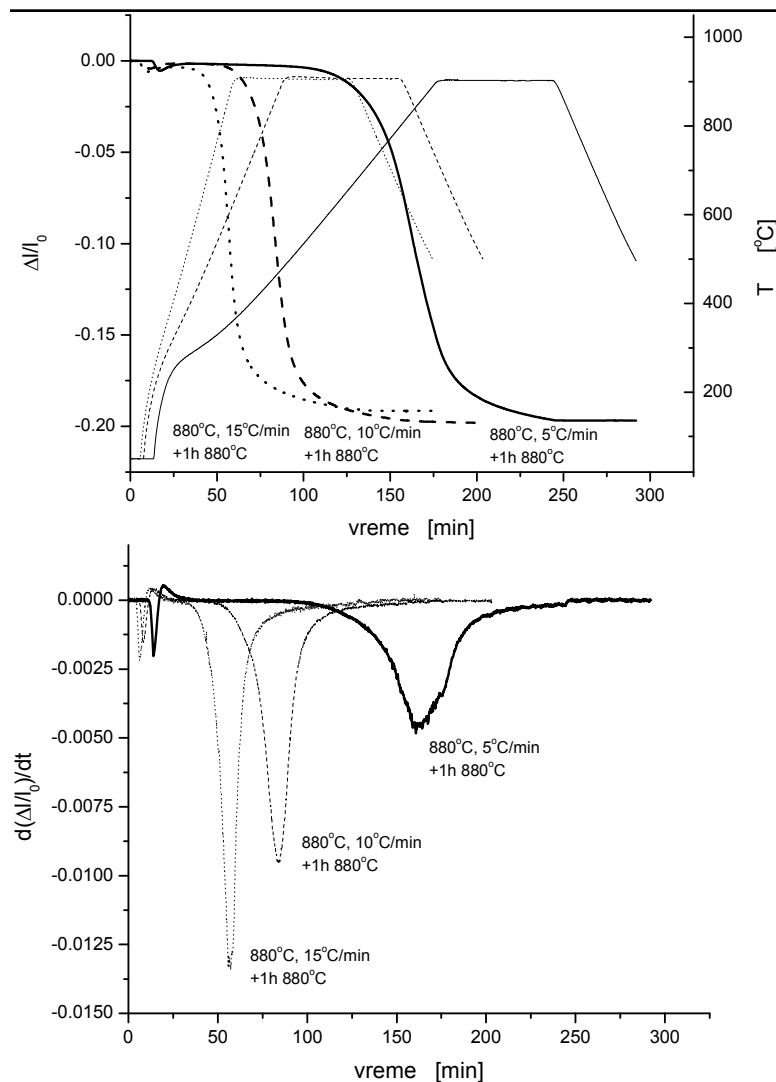


- Текстура синтерованог узорка праћена на снимку АФМ (2000x2000nm)
- АФМ (2000x2000nm)



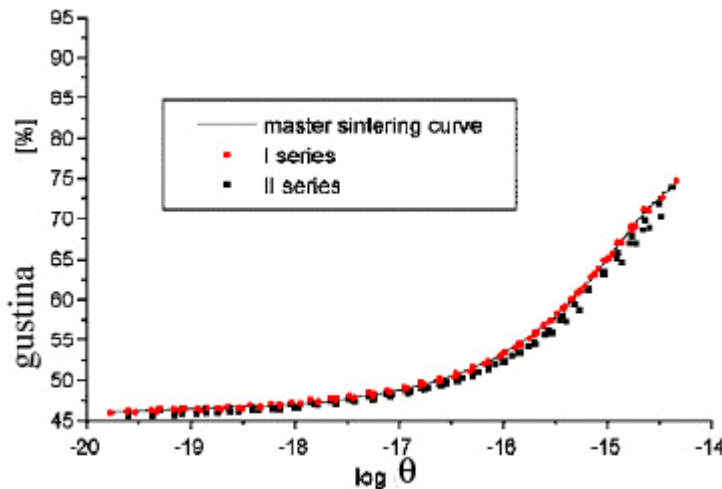
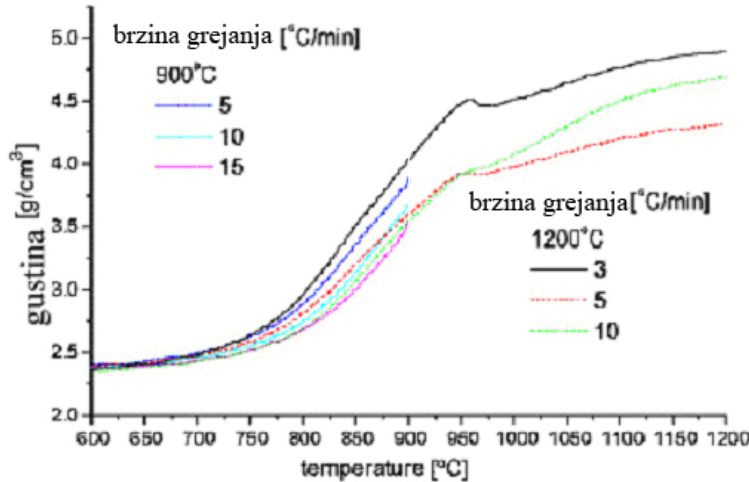
- Дифрактограм синтерованог узорка, утачњен Ритвелдовом методом
 - Параметри решетке фаза и дужина веза
 - Фазни састав
 - Густине фаза

Дилатација узорака синтерованих на 880°C



- Дилатација $\Delta l/l_0 = f(t)$
 - Брзина дилатације $d(\Delta l/l_0)/dt = f(t)$
- испресака пресованих на **98 МПа** до температуре **880°C** брзинама загревањања **5, 10 и 15°C/min** уз изотермско задржавање **1h** и хлађење **-10°C/min**

Енергија активације синтеровања на температури 880°C



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

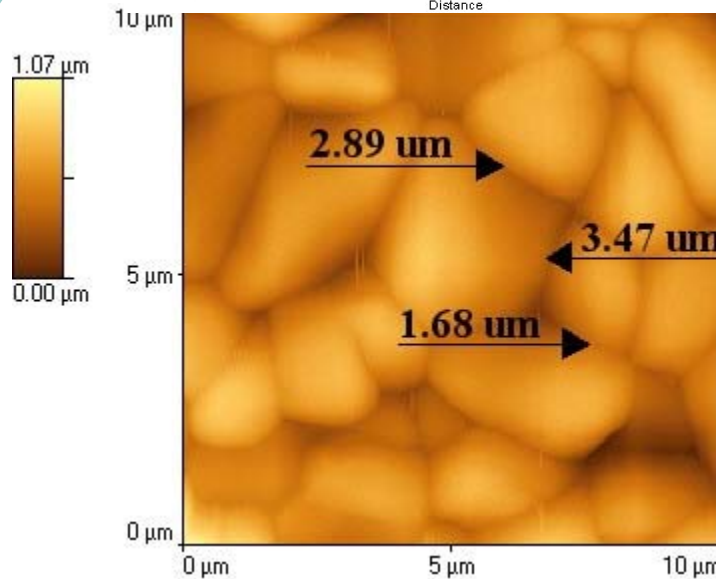
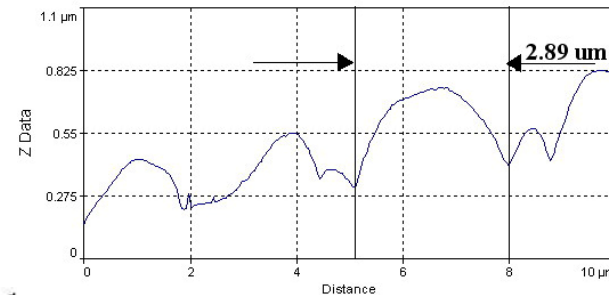
$$\theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

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

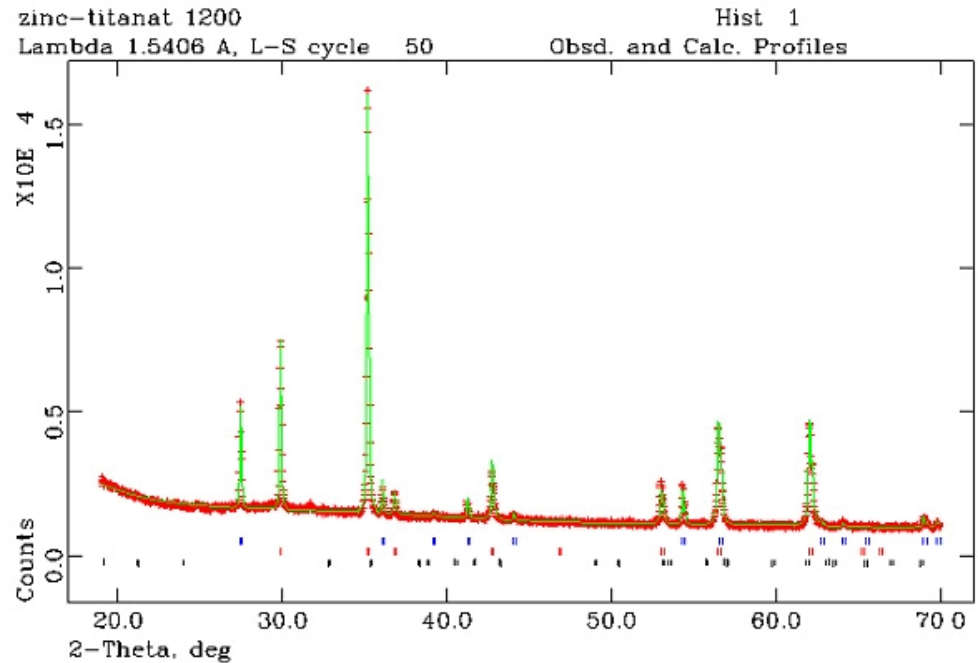
$$\rho = \rho_0 + \frac{a}{\left[1 + \exp\left(\frac{\log(\theta) - \log(\theta_0)}{b}\right)\right]^c}$$

$$Q = 313 \text{ kJ/mol}$$

Синтеровање ZnTiO_3 на 1200°C

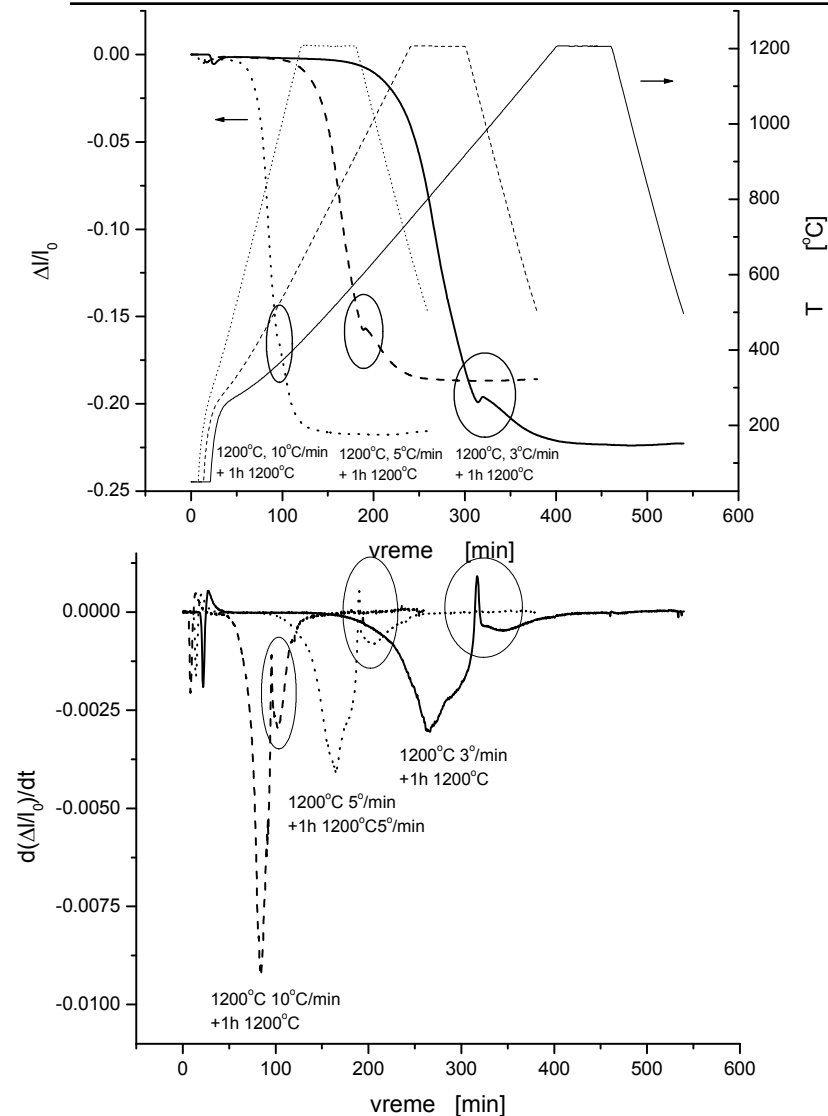


- Текстура синтерованог узорка праћена на снимку АФМ ($10 \times 10 \mu\text{m}$)
- АФМ ($10 \times 10 \mu\text{m}$)



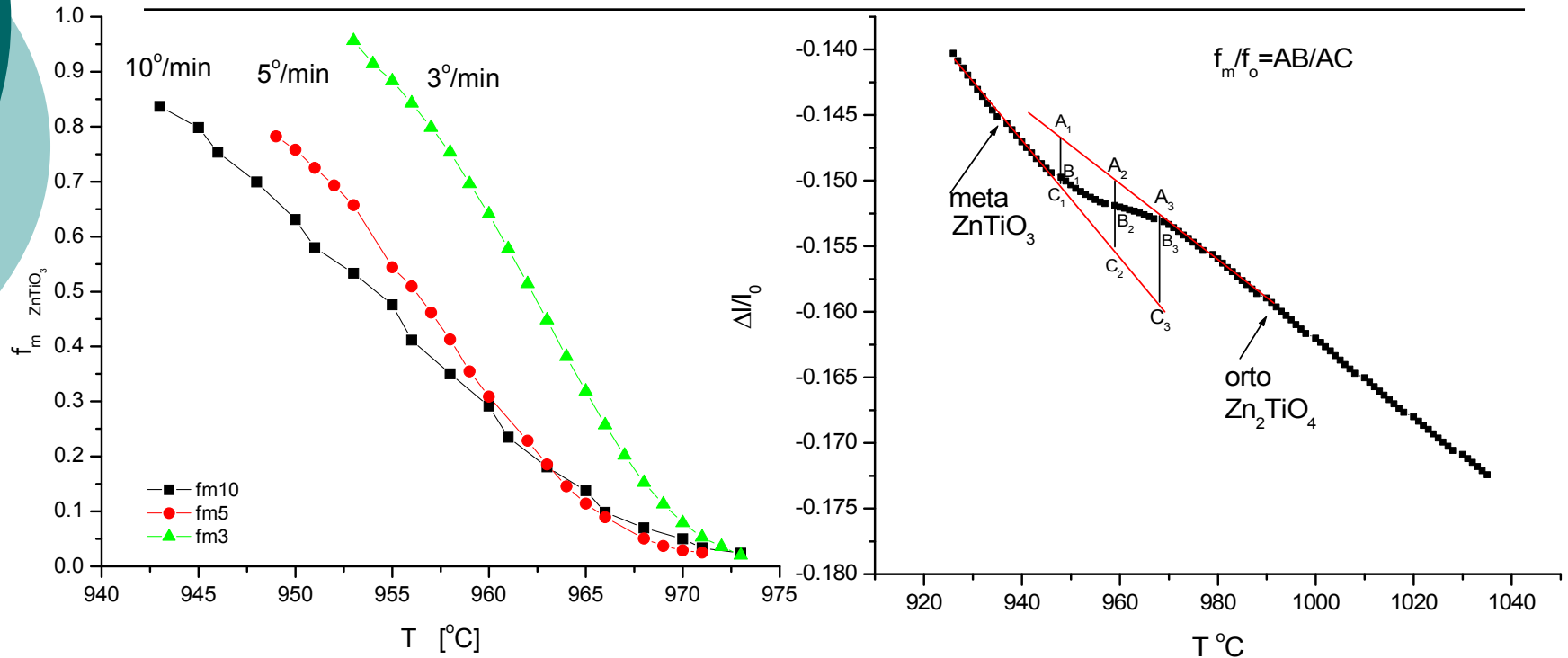
- Дифрактограм синтерованог узорка, утачњен Ритвелдовом методом
- Параметри решетке фаза и дужина веза
- Фазни састав
- Густине фаза

Дилатација узорака синтерованих на 1200°C



- Дилатација $\Delta l/l_0 = f(t)$
 - Брзина дилатације $d(\Delta l/l_0)/dt = f(t)$
- испресака пресованих на **98 МПа** до температуре **1200°C** брзинама загревања **3, 50 и 10°C/min** уз изотермско задржавање **1h** и хлађење **-10°C/min**
- Фазни прелаз $\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4$

Однос фаза при фазном прелазу $\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4$



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

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

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

Закључак

- Да је скупљање нанопраха при синтеровању достизало 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.
- На температури 1200°C финални продукт је стабилна фаза цинк-ортотитаната Zn_2TiO_4 , док је на температури од 880°C већинска фаза $ZnTiO_3$.
- Узорак синтерован на температури 1200°C има зрна микрометарских димензија средње величине 2,2 μ m, док је узорак синтерован на 880°C средње величине зрна 0,33 μ m.
- Фазни прелаз на 963°C $ZnTiO_3 \rightarrow Zn_2TiO_4$.
- Брзина синтеровања је већа, а температура синтеровања нижа у односу на микродимензије честица.
- Методом мастер синтеринг криве за температурски интервал 600°C до 900°C енергија активације је добијена као вредност 313 kJ/mol.