

ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ ЧАЧАК

**УТИЦАЈ МЕХАНИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ
НА СИНТЕЗУ ЦИНК-МЕТАТИТАНАТА**

Магистарска теза

Небојша Лабус, дипл.физ.хем.

Чачак, 2005. године

Ментор	I
<i>Предговор</i>	II
САДРЖАЈ	III - V
1.УВОД	1
1.1. Појам структуре материјала у тријади «синтеза-структура–својства»	2
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	5
2.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА	5
2.1.1. Физички процеси који се одигравају током механичке активације	5
2.1.2. Кинетика процеса механичке активације	6
2.1.3. Параметри процеса млевења	8
2.2. ПРЕСОВАЊЕ	9
2.3. СИНТЕРОВАЊЕ	11
2.3.1. Синтеровање реалних прахова	14
2.3.2. Синтеровање вишекомпонентних система - реакционо синтеровање.....	18
2.3.3. Изотермско и неизотермско синтеровање	21
2.4. РЕЗУЛТАТИ САВРЕМЕНИХ ИСТРАЖИВАЊА СИСТЕМА ZnO-TiO ₂	25
2.4.1. Систем ZnO-TiO ₂	25
2.4.2. Синтеза ZnTiO ₃ и Zn ₂ TiO ₄ током механичке активације	32
3.ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД	36
3.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА ПОЛАЗНИХ ПРАХОВА	36
3.1.1. Специфична површина активираних прахова	36
3.1.2. Микроструктурна анализа активираних прахова	36
3.1.3. Рендгенско-дифракциона анализа активираних прахова	37
3.2.ПРЕСОВАЊЕ АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА	37
3.2.1. Пресовање механички активираних прахова на различитим притисцима.....	38
3.2.2. Пресовање механички активираних прахова на једном притиску	38

3.2.3. Одређивање густине испресака	38
3.3. СИНТЕРОВАЊЕ ИСПРЕСАКА АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА	40
3.3.1. Изотермско синтеровање	40
3.3.1.1. Рендгенско-дифракциона анализа изотермално синтерованих узорака	40
3.3.1.2. Густине испресака и изотермски синтерованих узорака	41
3.3.2. Неизотермско синтеровање	41
3.3.2.1. Дилатометријска анализа	41
3.3.2.2. Густине испресака и неизотермски синтерованих узорака	42
3.3.2.3. Микроструктурна анализа синтерованих узорака	42
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	43
4.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА	43
4.1.1. Специфична површина активираних прахова	43
4.1.2. Морфологија активираних прахова	45
4.1.3. Рендгенска дифракција активираних прахова	51
4.1.3.1. Анализа кинетике реакције настајања титанатних једињења током механичке активације	55
4.2. ПРЕСОВАЊЕ	57
4.3. СИНТЕРОВАЊЕ ИСПРЕСАКА МЕХАНИЧКИ АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА	65
4.3.1. Изотермско синтеровање испресака механички активираних прахова система ZnO-TiO ₂	65
4.3.1.1. Промена густине при изотермском синтеровању	65
4.3.1.2. Рендгенска дифракција изотермски синтерованих механички активираних прахова система ZnO-TiO ₂ (1:1)	69
4.3.1.3. Анализа утицаја механичке активације на настајање титанатних једињења током изотермског синтеровања	72
4.3.2. Неизотермско синтеровање испресака механички активираних прахова система ZnO-TiO ₂	75
4.3.2.1. Промена густине при неизотермском синтеровању	75
4.3.2.2. Дилатометријска анализа при неизотермском синтеровању	77

4.3.2.3. Микроструктурна карактеристика неизотермски синтерованог система ZnO-TiO ₂	89
5. ЗАКЉУЧАК	93
6. Литература	96
7. Објављени научни радови и саопштења	104

Ментор:

Проф.др Радојко Симеуновић
Технички факултет, Чачак

Чланови комисије:

Академик Момчило М. Ристић
Српска академија наука и уметности

Проф.др Алекса Маричић
Технички факултет, Чачак

Предговор

У оквиру ове магистарске тезе решаван је проблем синтезе цинк-метатитаната ($ZnTiO_3$) методом механичке активације смеша полазних компонената и њен утицај на синтеровање система.

Изузетну захвалност дугујем ментору проф.др Радојку Симеуновићу на подршци током израде ове тезе.

На праћењу и усмеравању мог научног рада и развоја, као и на безбројним консултацијама током израде ове магистарске тезе захваљујем академику Момчилу М. Ристићу.

Изражавам посебну захвалност проф.др Алекси Маричићу за помоћ коју ми је пружио током магистарских студија.

Велику захвалност дугујем др. Марији Весни Николић, др. Горану Бранковићу, мр. Нини Обрадовић и свим колегама из Института техничких наука САНУ који су ми помогли у изради ове тезе.

Такође захваљујем др. Татјани Срећковић и мр. Зорици Маринковић из Центра за мултидисциплинарне студије на подршци и драгоценим саветима.

Ова магистарска теза урађена је у оквиру пројекта 1832 «Синтеза функционалних материјала са гледишта тетраде синтеза-структура-својства-примена» и пројекта «Проучавање консолидације материјала» САНУ.

1. УВОД

Проучавање система ZnO-TiO_2 после првих открића везаних за својства титанатних једињења и њихове употребе као пигмената за боје, било је усмерено на коришћење титанатних једињења као термистора. Такође, употреба титаната као високотемпературних сорбената у процесу уклањања сумпора из гасова насталих при сагоревању угља, је све чешћа. Данас, условљен брзим напретком технологије, развој микроталасних диелектрика изискује употребу цинк-титаната као диелектричних резонатора и филтера у микроталасним уређајима.

Испитивање ZnO-TiO_2 бинарне оксидне смеше током механичког третмана у доступној литератури било је углавном фокусирано на добијање Zn_2TiO_4 са спинелном структуром. Условљено специфичним начином преноса енергије током механичког третмана у високо-енергетском планетарном млину, систем пролази кроз формирање нискотемпературне фазе цинк-метатитаната (ZnTiO_3).

Механички је активирана еквимоларна смеша ZnO и TiO_2 . Фаза анатаса претходно је подвргнута температурном третману за добијање почетне смеше са вишим садржајем рутила. Услови млевења били су усмерени на проучавање настајања ZnTiO_3 фазе са перовскитском структуром. Микроструктура праха карактерисана је сканирајућом електронском микроскопијом. Сорпциони анализатор у атмосфери азота БЕТ методом коришћен је за одређивање специфичне површине и порозности. Фазни састав одређиван је рендгенском дифрактометријом праха.

Снимци микроструктуре добијени сканирајућом електронском микроскопијом и указују да систем пролази кроз примарну и секундарну агломерацију. Мерења специфичне површине за различита времена активације подржавају овај закључак. Испитивањем компресибилности утврђена је разлика између неактивираних прахова и прахова активираних у току различитих времена. Дифракција X зрака открила је да се перовскитска структура формира симултано са спинелском фазом током процеса механичке активације.

Прахови су затим пресовани у испреске и компресибилност је била праћена преко функције промене густине. На основу криве компресибилности одређени су оптимални притисци за пресовање прахова који ће даље бити подвргнути синтеровању.

Синтеровање је рађено у изотермском и неизотермском режиму. За синтероване узорке у изотермском режиму одређен је фазни састав рендгенском дифрактометријом. За неизотермски режим дилатометријски је одређена промена димензија узорка при загревању, што је омогућило утврђивање кинетичких параметара синтеровања изучаваног система.

1.1. Појам структуре материјала у тријади «синтеза-структура- својства»

Проблем добијања материјала унапред задатих својстава условљен је усмереном синтезом материјала, што је основни проблем савремене науке о материјалима. Појам «усмерена синтеза» претпоставља могућност да се по задатом комплексу својстава материјала одреди његов хемијски и фазни састав, методе добијања, режими обраде, тј. да се добије целокупна информација неопходна за производњу датог материјала.

Задатак усмерене синтезе може се сматрати завршеним ако су успостављене фундаменталне везе два типа: веза «својства» са «структуром» F и везе «структуре» са «технологијом» f , при чему структура игра улогу параметра преко којег се изражава захтевана веза $\Phi = F \cdot f$ («својство» и «технологија»). Свака од функција F и f може се добити чисто индуктивним путем. Одређивање функције F задатак је физичке хемије чврстог стања, док је функција f предмет проучавања квантне хемије чврстог тела и кристалохемије. Функција Φ одређује се мултиваријационом анализом и има ограничен феноменолошки значај. [1].

Структура заузима централно место у комплексу науке о материјалима [1]. Главна специфичност структуре је «структурна хијерархија», која допушта да се говори о «структури структуре»: макро-, микро-, кристалној, атомској и електронској структури. [2]. Најгрубљи вид структуре је макроструктура, која се запажа код већине материјала и која представља спољни облик материјала и која је нарочито изражена код композитних материјала. Методе карактеризације макроструктуре су мерење углова кристала контактним или оптичким гониометром и методе које испитују механичко понашање материјала, еластичну деформацију, кртост, тврдоћу. У оквирима макроструктуре експериментално се откривају елементи микроструктуре границе зрна, домени.... Сваки елемент микроструктуре одликује одговарајућа атомска структура - тачкасти

дефекти, дислокације. Потом следи кристална – динамика кристалне решетке и електронска структура – енергетска стања електрона. Сваки од нивоа структурне хијерархије може се разматрати аутономно у оквирима адекватног и логичког неконтрадикторног апарата. У сагласности са аутономијом подструктура, свака од њих независно утиче на структурна својства материјала. Тако се може говорити о доприносу електричном отпору електронске структуре (електрон-електронски допринос), кристалне (електрон-фононски допринос), атомске (примесни), микроструктуре (допринос границе зрна) и допринос макроструктуре (допринос на рачун порозности узорка). Карактеристичан случај је зависност електричне и термичке проводљивости од фазне структуре [3].

Сваки од нивоа структуре, од најгрубље до најфиније, може на специфичан начин и независно да утиче на структурна својства материјала. Са тог аспекта, поједини структурни нивои се могу проучавати издвојено, њима својственим методама. Међутим, без обзира што је тај приступ донекле једноставнији, за целовито сагледавање већине феномена потребно је, а за неке и неопходно, разматрати утицаје и интеракције одређеног вида, које постоје између различитих нивоа структуре датог материјала. Неспорно је такође да се свака нефеноменолошка анализа, било које «подструктуре», мора градити и на познавању структуре дубљег нивоа. Рецимо, схватање грађе зрна могуће је њиховим разматрањем на атомском нивоу. Исто тако, потпуно проучавање дислокационе структуре кристала не може се извршити, ако се при том игнорише конкретна симетрија његове кристалне решетке. Карактеристичне величине параметра решетке могу се сукцесивно решити само на електронском нивоу, одређивањем конфигурације атома, којој одговара минимална енергија електронског колектива [4].

Електронска структура је у том смислу и данас, иако је «електрон исто тако неисцрпан као и атом», последња карика у хијерархијској сукцесивности подструктуре. Преко ње могу се изразити сви други типови структуре. Отуда се и задатак прогнозе својстава материјала своди на описивање особености њихове електронске структуре.

Термин «технологија» обухвата скуп свих релевантних информација које одређују технолошке операције за производњу неког материјала, почевши од избора полазних компонената, тј. од хемијског састава, начина добијања – методама међудејстава у чврстој, течной или гасовитој фази, па до обраде, мехничке, термичке или интензивним флуксевима енергије.

На основу бројних експерименталних података може се рећи да технолошке операције креирају структуру материјала на тај начин што омогућују успостављање функционалне везе између структуре и технологије (f). У односу на функцију F (својства-структура), функција f (структура-технологија) је знатано мање проучена, па је због тога неопходно свестраније бављење њоме, јер је она неопходна у добијању нових материјала, теорији која покушава да на основу датих физичких, хемијских и физичкохемијских и техничких својстава материјала, понуди све информације потребне за његову производњу, тј, да нађе начин на који својства материјала зависе од технологије његовог добијања, што постаје могуће уколико је познато како својства зависе од структуре (F) и како структура зависи од технологије (f).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА

Под механохемијским третманом подразумева се млевење једног или смеше прахова у различитим типовима млинова. Током механичке активације долази до промене реактивности прашкастог материјала, а реакције изазване уношењем механичке енергије зову се механохемијске реакције [5].

2.1.1. Физички процеси који се одигравају током механичке активације

Процес дисперговања је веома сложен физичкохемијски процес, током којег се реализује читав низ физичких и хемијских појава, које могу да буду разлог појаве специфичних механохемијских ефеката при активацији тврдих тела.

Генерисање топлоте. При кретању чврстих тела, која се налазе у међусобном контакту, велики део рада извршеног на савладавању силе трења, ослобађа се у виду топлоте. За материјале са високом тачком топљења на површинском слоју може бити достигнут тренутни пораст температуре и до 1300°K. Остала маса за то време остаје хладна. Време одигравања таквих температурних скокова је реда величине 10^{-4} s и одиграва се на површини од 10^{-9} до 10^{-7} m².

Појава високих притисака. Притисци настали при млевењу индиректно су одређени у раду Dahille F. и Roy R. [6]. На основу података о фазним трансформацијама за фазе које настају при високим притисцима изведен је закључак да притисци који се јављају на контактним деловима површине могу имати вредности од 5 до $18 \cdot 10^8$ Pa.

Резултат појаве високих притисака током механичке активације може бити и повећање области прекривања електронских орбитала као и промена типа симетрије електронских орбитала, што доводи до делокализације електрона и повећања зона дозвољених енергија и последично смањење забрањених зона [7].

Процес преноса масе. Убрзање процеса преноса масе при млевењу чврстих тела последица је пластичне деформације, при чему то убрзање може бити остварено на два начина:

-Премештањем честица у запремини или на површини чврстог тела механизмима који су карактеристични за настанак деформација,
-Дифузионим транспортом масе.

Електричне појаве. При лому чврстих тела формирају се такозване «свеже» површине које имају вишак разнородних наелектрисања. При посматрању макро- и микро-рељефа може се уочити постојање дефеката различитог порекла, што објашњава настанак разноимених површинских наелектрисања. Методама сондирања и обележавања [8] одређена је густина и просторна расподела наелектрисања, што је касније омогућило појашњење улоге активних центара у механизмима одигравања реакција на површини чврстог тела.

Емисија електрона. Код чврстих тела примећује се појава егзо-емисије и механо-емисије електрона за време и после механичке активације. Електронска егзоемисија, врло споро нестаје, гаси се, након меанохемијске обраде, при чему енергије електрона нису веће од 1 eV, док електрони настали за време механичке активације, механо-електрони, настали при разарању диелектрика, имају енергију реда величине 10^2 keV [9].

Триболуминесценција. При трењу, деформацији и разарању чврстих тела може да настане врло интензивна луминесценција [10]. При разарању у гасној атмосфери под високим притисцима, дуго после лома материјала, одиграва се адсорболуминесценција, изазвана интеракцијом гасова са стабилизovanом површином. При мањим притисцима одиграва се тињајуће електрично прањење [11].

2.1.2. Кинетика процеса механичке активације

Током механичке активације неорганских материјала долази до настајања финодисперзних честица које имају повишен садржај енергије. Кинетику процеса дисперговања – активације, са најопштије тачке гледишта, дефинише једначина:

$$\Delta E = \frac{1}{\eta} \frac{eC}{a} \ln \frac{A}{A_0} + \left[\frac{eC}{a} + (\beta L + \sigma) A_m \right] \ln \frac{A_m - A_0}{A_m - A} \quad (1)$$

где је ΔE – енергија утрошена на дисперговање, η - коефицијент корисног дејства, A – специфична површина праха, A_0 и A_m –

почетна и максимално достигнута површина праха у датим условима, C - коефицијент облика честице, e - густина граничних еластичних деформација, β - средња густина енергије пластичних деформација (рачунато по дебљини), L - дебљина деформисаног слоја, σ - специфични површински напон [12]. Како је у једначини (1) вредност првог члана много мања од вредности другог члана, то се он може занемарити, па је тада:

$$\ln \frac{A_m - A_0}{A_m - A} = k_1 \Delta E, \quad (2)$$

где је

$$k_1 = \frac{\eta}{\frac{eC}{a} + (\beta L + \sigma)A_m}. \quad (3)$$

У условима константности режима дисперговања важи зависност

$$\Delta E = \frac{N}{v} t = k_2 t, \quad (4)$$

где је N – снага уређаја, v – запремина материјала који се меље, t – време млевења. Ако се у једначини (2) замени вредност ΔE из једначине (4), добија се:

$$\ln \frac{A_m - A_0}{A_m - A} = kt \quad (5)$$

где је $k = k_1 k_2$ – константа брзине активације. Једначина се може записати и у следећем облику:

$$A = A_m - (A_m - A_0)e^{-kt}. \quad (6)$$

Промену величине честица у зависности од времена млевења најопштије описује једначина:

$$\frac{dr}{dt} = -k_0(r - r_g) \exp\left(-\frac{U_B}{U_M}\right) + k_f \exp\left(-\frac{U_A}{f \frac{\sigma}{r} + \frac{E}{2} \left(\frac{A}{B + r^n}\right) + U_m}\right), \quad (7)$$

где је r - полупречник честице, r_g - минимални полупречник честица, k_o - константа брзине образовања дефеката решетке, k_f - константа брзине рекристализације, U_B - средња специфична енергија разарања, U_M - специфично механичко оптерећење, U_A - енергија рекристализације, E - модул еластичности, A , B , f и n - константе. Први члан десног дела једначине (7) описује процес разарања материјала, а други члан процес рекристализације [13,14].

2.1.3. Параметри процеса млевења

Механохемијска синтеза је комплексан процес и зато укључује оптимизацију одређеног броја параметара да би се добио жељени продукт хемијске реакције, одређена фаза или микроструктура. Неки важни параметри који утичу на финална својства праха су:

- Брзина млевења
- Време млевења
- Тип, величина и расподела величина медијума којим се меље
- Однос маса кугле-прах
- Попуњеност посуде за млевење
- Атмосфера у којој се меље
- Агенс који контролише процес (лубрикант или сурфактант) и
- Температура млевења

Сви ови параметри процеса међусобно су зависни [15].

2.2. ПРЕСОВАЊЕ

Применом спољашњег притиска на прашкасти узорак долази до прегруписавања и деформације честица праха и на тај начин узорак прелази из форме праха у форму компактног облика веће густине коју зовемо испресак. Пресовањем се, дакле, добија одређени облик за дату количину праха.

Згушњавање као резултат пресовања зависи од фактора који условљавају сам ток процеса: расподеле величине честица, међучестичног трења, хемије површине честица и агломерације. Сваки од ових фактора има, дакле, одређени утицај на својства испреска. Познавањем ових феномена могуће је подесити својства праха тако да се добије испресак високе густине, односно остваре друга жељена својства испреска [16].

Основни фактори, који су од посебне важности за процес пресовања, су:

- чврстоћа честица,
- специфична површина честица,
- координација честица при паковању,
- повезаност честица и
- густина паковања честица.

Најчешће изучавана карактеристика при процесу пресовања је густина. *Густина паковања* честица може се посматрати преко функције порозности. Од густине паковања зависе вредности параметара који карактеришу скупљање при синтеровању, капацитет за смештање флуида, гасну пропустљивост, деформацију при пресовању и чврстоћу испреска. *Чврстоћа* или стабилност смеше прахова условљена је међучестичном фрикцијом која зависи од величине честица, њиховог облика, хемијских процеса на површини честице и текстуре површине честица. У исто време, међучестично трење утиче на хомогенизацију, сегрегацију по величинама и агломерацију. *Специфична површина* праха је функција расподеле величине честица и облика честица. Геометријска уједначеност, густина паковања, нерегуларна засићеност контактима и скупљање при синтеровању зависни су од броја контаката по једној честици, која се одређује вредношћу *координационог броја*. Карактеристика праха, као што је *пермеабилност*, одређена је порозношћу и специфичном површином.

Пермеабилност је мера могућности протока кроз празнине између честица. Пермеабилност контролише понашање при филтрирању непомичног дела састављеног од честица и лакоћу којом се флуид одстрањује сушењем. Величина пора одређује задржавање флуида у порама, као и непроходност флуида у и из пора. На крају, *структурна повезаност* при паковању честица је врло важна, посебно у случају смеше фаза. Она се разликује од координационог броја по томе што увек учествују две или више фаза. Пример је постојање мреже коју формира метална фаза да би се постигла електрична проводљивост у смеси метала и изолатора.

Проучавање пресовања прахова углавном се односи на испитивање зависности густине од примењеног притиска [16]. Одговор узорка на притисак као функцију стања, назива се компресибилношћу и обично се дефинише као густина испреска добијена при датом притиску.

Постоје бројни математички модели који описују зависност густине- ρ од примењеног притиска- P [17,18].

У оваквим моделима често се појављује одступање функције густине у зависности од примењеног притиска у односу на емпиријске резултате. Иако овакви модели тачно предвиђају смањење порозности са повишењем притиска, углавном су незадовољавајући због недостатка физичке основе у објашњењу таквог понашања функције. Обично модел представља грубо поједностављење процеса пресовања и свих сложености које га прате, као што су реаранжирање, локална деформација, хомогена деформација и сабијање узорка, који у одређеним интервалима имају знатан утицај.

У најопштијем смислу, пресовање карактерише зависност:

$$\frac{d\rho}{dP} \equiv K(1-\rho) \quad , \quad (8)$$

где је ρ релативна густина, P -примењени притисак, K -константа пропорционалности. Или после интеграљења

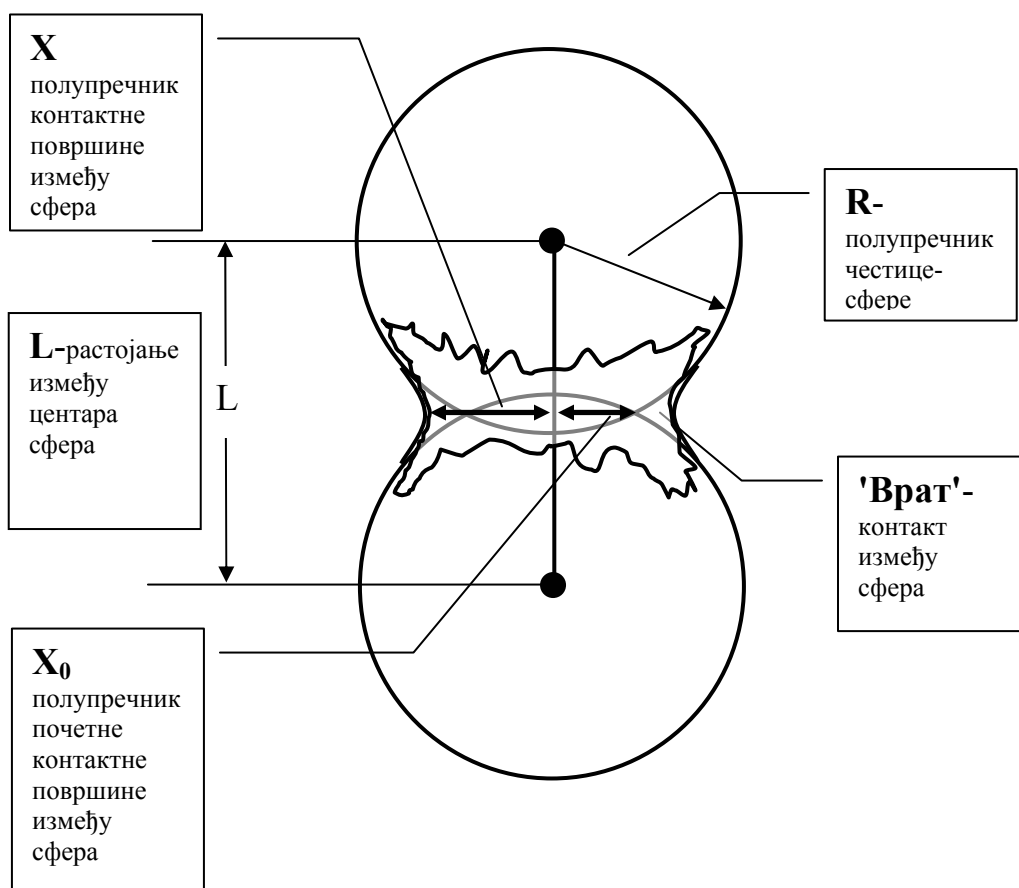
$$\ln \left[\frac{1-\rho}{1-\rho_0} \right] \equiv -KP \quad , \quad (9)$$

где је ρ_0 -релативна густина без примењеног притиска.

2.3. СИНТЕРОВАЊЕ

Синтеровање је дефинисано као процес међусобног срастања честица прашкастог материјала током загревања на температури нижој од тачке топљења [19]. Суштина процеса синтеровања огледа се у прирастању честица праха при загревању када су ове у додиру. У реалним технолошким условима синтеровање испресака је веома сложен физичкохемијски процес.

За проучавање елементарних механизма, који су одговорни за одигравање процеса синтеровања, највише је коришћен модел две сфере. Таква идеализација геометрије тела која се синтерују омогућава да се детаљно проуче физички процеси који се одигравају у контактної области [20].



Слика 1. Синтеровање две сферне честице.

Када се две сфере, које се додирују, загреју на довољно високу температуру (али увек испод њихове тачке топљења), онда, због веће

покретљивости атома и довољно високог напона пара у неким случајевима, може доћи до одигравања низа елементарних процеса који ће допринети прирастању сфера. При том долази до формирања и даљег раста врата између ових сфера. Током раста врата растојање између центара сфера може остати неизмењено, или се смањивати. Да ли ће ово растојање остати константно или ће се смањивати зависи од механизма који се одиграва током процеса синтеровања.

Сву сложеност елементарних процеса који се одигравају за време синтеровања могуће је условно поделити на три стадијума. У почетном стадијуму се остварује контакт између појединих честица, док истовремено честице задржавају структурну индивидуалност. У овом стадијуму долази до реаранжирања честица. У средњем стадијуму почиње образовање затворених пора, при чему честице губе своју индивидуалност. Завршни стадијум синтеровања карактерише постојање затворене порозности и раст зрна [1].

Неопходно је такође разликовати синтеровање пресованих прахова, који су окарактерисани одговарајућом великом површином контакта и малом порозношћу, и непресованих, слободно насутих прахова, код којих средње растојање између зрна има величину реда величине самог зрна и код којих порозност достиже понекад и 90%, па и више. Пресовани прахови првенствено се примењују у металургији праха и у технологији керамике, док непресовани углавном у хемијској индустрији, технологији везива и пирометалургији [21].

У области температура, када је дифузиона покретљивост атома материјала који се синтерује довољно велика, прирастање сфера, које је праћено растом контактне површине, може се одиграти захваљујући следећим елементарним атомским механизмима:

- вискозном току,
- запреминској дифузији,
- површинској дифузији,
- дифузији по границама зрна и
- транспорту масе кроз гасну фазу.

Механизам вискозног тока одиграва се захваљујући усмереном транспорту атома из запремине сфера у њихову контактну површину, што доводи до увећања ове површине и приближавања центара сфера.

Механизам запреминске дифузије може се одиграти а да при том не дође до смањивања растојања између центара сфера, мада овај механизам може довести и до смањивања овог растојања. У првом

случају извор ваканција се налази у близини удубљења врата, док се понор налази на испупченој површини сфера. У другом случају, понор вишка ваканција представља граница између сфера.

Механизам дифузије по границама зрна доприноси транспорту масе у врат, захваљујући дифузији која се одиграва дуж границе између сфера. Током процеса долази до приближавања центара сфера.

Механизам површинске дифузије омогућава транспорт масе по површини модела од испупчених ка удубљеним деловима, при чему не долази до смањења растојања између центара сфера.

Механизам транспорта масе кроз гасну фазу одиграва се тако што са површине сфера долази до испаравања материјала, а потом до кондензације у удубљеним деловима врата. Ако се транспорт масе одиграва овим механизмом, онда не долази до приближавања центара сфера.

Покретачку силу синтеровања представља слободна енергија система, који се са термодинамичке тачке гледишта налази у неравнотежном стању. Ово је последица велике развијености слободне површине честица праха, присуства равнотежних (тачкастих) и неравнотежних дефеката дислокација. Тако је с термодинамичког аспекта, синтеровање иреверзибилан процес у коме смањење слободне енергије потиче од смањења специфичне површине. Постојећа дефиниција у литератури за процес синтеровања једнофазног праха испреска може бити формулисана на следећи начин: *покретачка сила за синтеровање једнофазног једнокомпонентног испреска праха при коме се одиграва згушњавање, представља смањење слободне површинске енергије система услед смањења укупне специфичне површине пора између честица* [22].

Ток процеса прирастања зависи првенствено од механизма транспорта масе у тачки (или површини) додира. Кинетика процеса је функција параметара који карактеришу овај транспорт и карактеристика је свих наведених процеса, а дефинише је општа једначина:

$$x^n - x_0^n = A(T, P)(t - t_0) \quad (10)$$

где је, сагласно сл.1, x - полупречник контактне површине између сфера, x_0 - полупречник почетне контактне површине између сфера, n - експонент чија вредност зависи од механизма транспорта масе, $A(T, P)$ - функција чији облици зависе од температуре, геометрије и параметара који одређују основни механизам процеса, t и t_0 - време и почетно време [20]. У једначини (10) експонент n има вредности које су: 2 - за

вискозни ток; 5 - за запреминску дифузију; 7 -за површинску дифузију и 5 - за механизам транспорта масе кроз гасну фазу.

2.3.1. Синтеровање реалних прахова

Дефинисање макрокинетике процеса синтеровања, при чему би се водило рачуна о свим микропроцесима који се том приликом одигравају, практично је немогуће. Зато се за описивање макрокинетике синтеровања најчешће користе феноменолошке једначине, од којих нарочито широку примену има једначина В.А. Ивенесена [23]:

$$v = v_0(1 + qmt)^{1/m}, \quad (11)$$

где је v_0 - почетна запремина пора у узорку, v - запремина пора после времена t , q - почетна релативна брзина смањивања запремина пора у тренутку почетка изотермског синтеровања, m - интензивност кочења скупљања у току процеса синтеровања.

Критичком анализом феноменолошке теорије В.А. Ивенесена утврђено је да енергија активације течења дефеката кристалне решетке не може бити константна у широком температурном интервалу. Промена вредности ове енергије у вези је са променом структурног стања и активности материјала и има максималну вредност у оном температурном интервалу у којем долази до највећих структурних промена.

Развијајући своју реолошку теорију, В.В.Скороход [24] је претпоставио да је скупљање порозног тела током синтеровања последица дислокационо-вискозног течења. С друге стране, у радовима Г.Пецова [25] и сарадника, као и Ја.Е.Гегузина [26,27] експериментално су показане могућности макроскопског течења у поликристалном телу, захваљујући проклизавању кристалита по границама њиховог сучељавања. Ово проклизавање може да буде остварено, захваљујући постојању квазирастопа [28], што је прихваћено у савременој науци о синтеровању [23].

Процес синтеровања може се посматрати преко промене праметра који се зове ефективна активирана запремина (v). Овај праметар може се са физичке тачке гледишта дефинисати као:

$$v = \frac{N}{N_r} v^+, \quad (12)$$

где је N - концентрација свих дефеката у посматраном тренутку времена; N_r - равнотежна концентрација дефеката у систему.

На почетку синтеровања систем карактерише почетна ефективна активирана запремина v^0 , ефективна активирана запремина у сваком тренутку времена је v , при чему њена вредност тежи вредности равнотежне активиране запремине v^+ , када време тежи бесконачности. Разлика

$$\Delta v = v - v^+ \quad (13)$$

условљена је концентрацијом свих дефеката кристалне решетке у датом тренутку времена. Смањење релативне ефективне запремине, сагласно физичким принципима дифузионог транспорта масе [29], може се дефинисати једначином:

$$\frac{v}{v^+} = 1 + \left(\frac{v_0}{v^+} - 1 \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (14)$$

где је τ - време.

Водећи рачуна о општим принципима синтеровања модела, а имајући у виду раније радове [30,31] о променљивости карактеристичног експонента n са временом (1), М.М.Ристић и С. Јовановић [32] извели су општу једначину синтеровања реалних дисперзних материјала:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = k(1 - B e^{-st})(st) \exp\left[-\frac{1}{2}(p^2 t^2 - 1)\right], \quad (15)$$

где је $\Delta V/V_0$ - релативно скупљање запремине током синтеровања, k - константа, B - релативна разлика ефективних површина на почетку и на крају процеса, s - параметар нормирања времена, t - време и $p = 1/\tau$ параметар који карактерише почетак сређеног синтеровања.

Теоријским истраживањима кинетике процеса синтеровања В.М.Гропянов [33] је показао да доминира згушњавање механизмом течења материјала и да синтеровање добро описује једначина:

$$v = v_0 \left[\frac{R_0 \eta_0}{R_0 \eta_0 + (R_0 \eta_0 \delta - \alpha)t} \right]^{(R_0 \eta_0 \delta - \alpha)^{-1}}, \quad (16)$$

где је v_0 - почетна запремина пора у узорку, v - запремина пора после времена t , R_0 – средња вредност полупречника пора на почетку процеса, η_0 - коефицијент вискозитета на почетку процеса, α - површински напон, δ - константа.

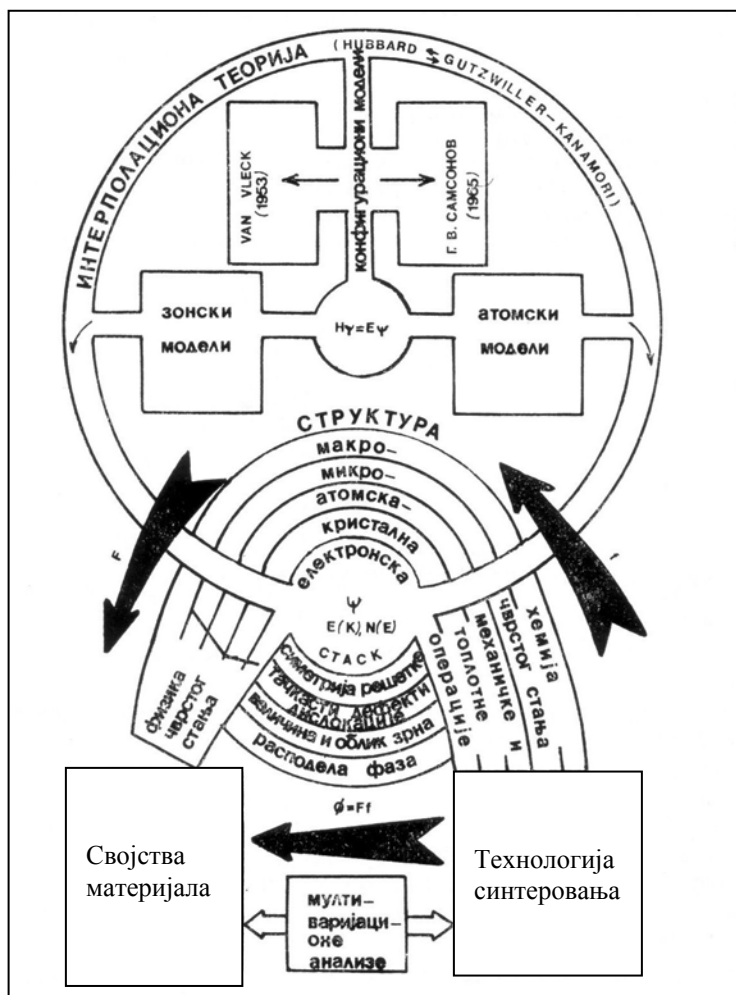
Ако се претпостави да је деформација порозног тела при синтеровању резултат квазивискозног течења поликристалног материјала, условљеног општим ефектом капиларних и неких спољшњих сила [24], онда је основни механизам синтеровања ових тела на високим температурама – дислокационо-вискозни ток. Ако се при том претпостави да и коефицијент вискозитета не зависи од времена, тада кинетику згушњавања у току процеса синтеровања карактерише једначина:

$$\theta = \theta_0 (1 - \beta t)^{\frac{-9r_0 \beta \eta}{4\sigma}}, \quad (17)$$

где је θ - порозност, β - константа, σ - површински напон, r_0 - средњи пречник честица, η - коефицијент вискозитета.

Ако се прати синтеровање материјала, који је у суштини поликристални систем, онда се са гледишта електронске теорије чврстог тела промене релативног положаја Фермијевог нивоа и граница Брилуенових зона, исто као и различити степени енергетске близине два флукутирајућа стања (модел конфигурационе локализације) могу битно да утичу на енергију граница зрна и да тиме допринесу одговарајућим процесима који се последично огледају у промени микроструктуре.

Овакво опште разматрање процеса синтеровања на субатомском нивоу очевидно пружа могућност да се са јединствене тачке гледишта разматрају сви процеси који, иначе, кад се проучавање врши на атомском и макронивоу, не омогућавају сагледавање суштинских принципа науке о синтеровању [34]. С друге стране, овакав приступ дозвољава да се постави и општа схема приказана на(сл. 2).



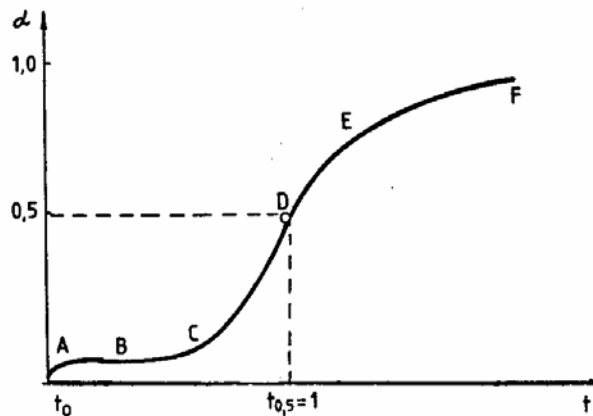
Сл. 2. Међузависност технологија-структура-својства материјала који се добијају синтеровањем.

Она показује место процеса синтеровања у добијању материјала унапред задатих својстава [35]. Из схеме је очигледано да се овај проблем не може решавати без дубоког познавања електронске структуре материјала. С обзиром на то, добијање материјала унапред задатих својстава не може се ниуком случају оставарити усвајањем и формалном применом технологија које се користе у области керамике и металургије праха. То се доказује, уосталом, развојем савремених материјала високе технологије.

2.3.2. Синтеровање вишекомпонентних система - реакционо синтеровање

Велики број материјала добија се процесима који се одигравају међусобним деловањем различитих фаза, од којих је најмање једна чврста. Реакције које се одигравају у таквим системима зову се реакције у чврстој фази [36]. Сходно овоме, могу се и током синтеровања одиграти хемијске реакције; такав процес се зове реакционо синтеровање [37].

За проучавање реакција у чврстом стању најчешће се користи метод мерења количине насталог реакционог продукта у функцији времена на константној температури, мада се кинетички параметри процеса могу одредити и неизотермским путем, ако током процеса долази до појаве термичких ефеката (ДТА-диференцијална термијска анализа).



Сл. 3. Зависност степена реакције у чврстом стању од времена. (A - почетак процеса, B - индукциони период, C - период убрзања реакције, D - тачка у којој је брзина реакције максимална, E - период успоравања реакције, F - крај реакције)

Карактеристична крива која описује реакцију у чврстом стању, у најопштијем смислу, приказана је на сл. 3 [38]. Условне вредности времена овде су приказане у размери $t_{0,5} = 1,0$ за $\alpha = 0,5$. Област A на кривој односи се на почетак процеса. Област B зове се индукциони период и обично се завршава образовањем стабилних нуклеуса. Област C је период убрзања у току којег долази до раста већ насталих нуклеуса. Максималну брзину реакција постиже у тачки D, после чега

долази до њеног успоравања (област Е). Реакција се завршава у области F.

Уопштена схема, која приказује кинетичке карактеристике реакција у чврстој фази приказана је у таб. 1.

Таб. 1. Реакције у чврстом стању (схема тока реакција које указују на њихову везу са кинетичким карактеристикама).

Реакција	Механизам	Кинетичке карактеристике
Разлагање чврсте фазе	Настајање нуклеуса → раст нуклеуса	Појаве на међуповршинским границама; контролни параметри - геометријски
	Реакција на непокретној међуповршини	Међуповршински контролни процеси; дифузија
Реакција између чврстих фаза	Реакција на непокретној међуповршини	Непокретљивост реагента кочи реакцију; карактеристично је настајање слоја који кочи реакцију
	Настајање нуклеуса → раст нуклеуса	
	Настајање успоравајућег слоја	

При том брзину настајања реакционог продукта карактеришу следећи процеси:

1. Хемијска реакција на међуповршинској граници (одиграва се после стадијума настајања нуклеуса).
2. Хемијска реакција на непокретној међуповршинској граници (одиграва се после дифузије реактанта на ту границу).
3. Дифузија реактанта (у хомогеној фази или кроз успоравајући слој продукта реакције) у реакционој међуповршинској граници у којој се хемијска реакција одиграва довољно брзо. Улога дифузије обично расте са

повећањем брзине реакције у следећем низу: гас, течна фаза и чврста фаза, а такође и при повећању степена трансформације, смањењем величине честица (ако се ради о реакцијама у дисперзним системима).

Испресак праха који је вишекомпонентни поседује вишак слободне енергије који потиче од промене специфичне површине као и од склоности компонената да реагују међусобно. Тада имамо транспорт масе чије се порекло види у формирању продуката реакције и ефекту капиларних сила. Једна од последица постојања две покретачке силе за испресак који садржи вишекомпонентну смешу је да промена запремине при синтеровању може бити и позитивна и негативна [22].

Да би се одредило који од два процеса - формирање продуката реакције или утицај капиларних сила - доминира током синтеровања, важно је упоредити њихове покретачке силе, односно упоредити њихове појединачне доприносе смањењу слободне енергије система за процес синтеровања. Енергија реакције је два до три пута вишег реда величине од енергије ослобођене при потпуном нестанку пора између честица [22].

Фазни дијаграми садрже основне информације о хемијским интеракцијама и дају основу за разумевање многих емпиријски утврђених појава. Иако се смеша прахова на почетку не налази у фазној равнотежи, са повишењем температуре систем тежи да достигне минимум енергије и креће се ка равнотежи. Системи са смешом прахова услед различитих фазних прелаза и растворљивости једне фазе у другој приликом синтеровања могу показати различито хибридно понашање или чак специфичне комбинације у односу на оне које показују области видљиве на фазном дијаграму.

Рационализација различитих феномена, који се јављају при синтеровању смеше фаза, ослања се на физичке и хемијске факторе. Физички фактори укључују структуру испреска праха: величину честица, облик честица, састав, хомогеност и густину испреска. У хемијске факторе, осим хемијских потенцијала појединих компонената који одређују хемијску интеракцију, убраја се и међусобна растворљивост фаза. Ако постоји растворљивост у смеси прахова, градијенти концентрације одређују процес синтеровања. У зависности од растворљивости и степена дифузије, долази до квашења током загревања при синтеровању или се продукти реакције формирају хомогенизацијом кроз процес дифузије [21].

2.3.3. Изотермско и неизотермско синтеровање

Брзина синтеровања испреска праха повећава се током периода константног повишења температуре. Експериментални резултати показују да:

1) на било којој температури током згревања брзина скупљања се повећава са повећањем брзине грејања [39],

2) током константног повишења температуре између два изотермска периода, брзина скупљања достиже максималну вредност [40] и

3) уочено је брзо смањење брзине скупљања у моменту када наступи изотермски период након периода загревања [41].

При изотермским условима брзина синтеровања је мања у односу на неизотермски период. Сагласно истраживањима Хаглунда и Агрена [41] током прелаза између два режима синтеровања неизотермског и изотермског, дефекти настали током загревања нестаће када не буде константног линеарног повишења температуре. Нестајање вишка дефеката насталих при загревању објашњава кашњење пика брзине синтеровања у односу на пик брзине загревања [40]. Ако се ова хипотеза покаже као тачна, она са собом повлачи директну зависност између механизма транспорта масе и брзине грејања. У том случају кључни параметар за описивање процеса био би дужина живота вишка дефеката насталих при загревању. Такву зависност предложио је Агрен [42,43]

На брзину синтеровања утиче не само крајња температура загревања (максимална температура изотермског синтеровања), већ и брзина загревања при достизању задате температуре синтеровања. Гегузин је [44], уопштавајући радове о синтеравању прахова метала, приметио да се у праховима метала који обилују различитим дефектима, како кристалног, тако и технолошког порекла, у процесу полагањем повишења температуре смањује број тих дефеката, те је допринос нестајања дефекта на убрзање процеса синтеровања незнатан. При повећању брзине загревања значајан део дефеката остаје присутан до високих температура, што интензивира процес синтеровања, тако да се брзо загревање прахова показује при синтеравању као више «активно» [43]. Врло велики утицај на брзину синтеровања показују рекристализација и раст зрна, процеси који теку једновремено са синтеравањем. Експериментално је показано да брзина синтеровања значајно опада при интензивном расту зрна. То се објашњава чињеницом да дифузија не иде од пора ка површини узорка, већ ка

границама појединих зрна поликристалног материјала. На тај начин растојање, на коме се одиграва дифузија при смањењу пора, одређује се величином кристалита и оштро се смањује при интензивној укупној рекристализацији. Ово питање детаљно је разматрано у радовима Буркеа [45], Кингерија [46].

Основна теоријска релација која описује изотермско згушњавање, које је само по себи контролисано дифузионом механизмом током прва два стадијума синтеровања, може бити формулисана једначином:

$$y^n = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^n = k(T)t, \quad (18)$$

где је

$$k(T) = \frac{AD_0\Omega\gamma \exp(-Q/RT)}{G^{\alpha k} T} \quad (19)$$

и $y = \Delta l / l_0$ - релативно скупљање, γ - површинска енергија, Ω - атомска запремина, G - величина кристалита, а k - Болцманова константа. D_0 - је предекспоненцијални фактор дифузионог коефицијента, Q - је активациона енергија процеса који контролише згушњавање. Параметри n , A и α зависе од геометријског облика честица, стадијума синтеровања и доминантних процеса, као и од механизма који се одигравају током скупљања.

Методе које су прихваћене за одређивање енергије активације синтеровања су Дорнов метод и метод при константној брзини загревања. Дорнов метод [47] даје директно одређивање енергије активације. Брзина изотермског скупљања $v = \frac{dy}{dt}$ је први интервал снимљен на температури T_1 за време синтеровања t . Затим, следи што бржи температурни скок, и исто снимање се ради на температури T_2 , неколико десетина степени вишој од температуре T_1 . Општа једначина синтеровања (1) у диференцијалном облику тада је:

$$v = \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = k(T) \frac{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{1-n}}{n}. \quad (20)$$

Под претпоставком да стање микроструктуре остаје непромењено током температурних скокова, добија се следећа једначина:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{kraj } T_1} = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{pocetak } T_2}, \quad (21)$$

изражавајући тако следеће брзине скупљања:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right), \quad (22)$$

одакле се изводи енергија активације

$$Q = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{T_2v_2}{T_1v_1}\right). \quad (23)$$

Као што су нагласили Бекмен [48] и сарадници, Дорнов метод превладава следеће утицаје:

1. Потребу за теоријским моделом услед тога што није више потребно упоређивати различите теоријске једначине у зависности од тога који се ступањ згушњавања посматра.
2. Промене у величини зрна на крају другог ступња и током трећег ступња услед стања микроструктуре које остаје исто током температурног скока, а одакле се, потом, рачуна енергија активације. Ово не мора да важи када је у питању изотермски експеримент на високим ступњевима згушњавања.

Експерименти код којих је константна брзина грејања користе релативно скупљање и релативну густину као променљиве у процесу праћења синтеровања. Коришћење релативног скупљања је варијанта методе коју су развили Ванг и Рац [49]. Овде је $y = \Delta l / l_0$ релативно скупљање узорка изражено у јединицама дужине узорка, што је углавном једина експериментална вредност која се посматра у дилатометријским анализама. Брзину релативног скупљања тада карактерише једначина (20)

$$\frac{dy}{dt} = k(T) \frac{y^{1-n}}{n}. \quad (24)$$

Ако је $k(T) = k_0 \frac{\exp(-Q/RT)}{G^\alpha T}$ и ако претпоставимо да је $f(y) = y^{1-n}/n$, ова релација добија облик

$$\frac{dy}{dt} = k_0 \frac{\exp(-Q/RT)}{G^\alpha T} f(y). \quad (25)$$

У случају експеримената са константном брзином грејања $a = dT/dt$, релативна брзина скупљања може бити написана као

$$\frac{dy}{dt} = a \frac{dy}{T}. \quad (26)$$

Заменом израза $\frac{dy}{dt}$ из једначине (26) у једначини (25) и логаритмовање израза, добија се следећа једначина:

$$\ln\left(T \frac{dy}{dT} a\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0 + \ln G^\alpha + \ln f(y). \quad (27)$$

Приказивањем зависности $\ln\left(T \frac{dy}{dT} a\right)$ у функцији $1/T$ добија се вредност Q , претпостављајући да су изрази $\ln G$ и $\ln(y)$ константе. Ово је случај када вредности одговарају датом релативном скупљању y и разматрају се за различите брзине грејања a . Када је исти степен згушњавања, величина зрна обично је иста. Експериментално то значи да се густина испресака варира да би се испунио услов број 2, који је установио Бекмен [48]. На овај начин постиже се одговарајући распоред зрна, где су услови раста зрна током згушњавања уједначени.

Одређивање енергије активације методом константне брзине грејања, када се користи релативна густина, ради се са узорцима цилиндричног облика дијаметра D и дужине l . У лабораторијским условима је показано да при уобичајеном пресовању и димензијама узорака приближно истим за дијаметар D и дужину l од 1 cm, скупљање током синтеровања дуж осе и дуж дијаметра показује подударност. За такав случај могуће је повезати брзину згушњавања $\frac{d\rho}{dt}$ са релативном брзином скупљања $\frac{dy}{dt}$. Ванг и Рац [49] су, узимајући у обзир поменуте услове, добили једначину истог типа као што је претходна (27):

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dT} a\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0 + \ln G^\alpha + \ln f(\rho), \quad (28)$$

где $f(\rho)$ зависи једино од промене густине ρ . Ова функција је сложенија од $f(y)$ јер је неопходно изразити l , D , и y као функцију густине ρ за узорак цилиндричног облика. Енергија активације одређује се истим методом: прате се различите брзине загревања a , док се вредности $\ln\left(T \frac{d\rho}{dT} a\right)$ рачунају при константној релативној густини, и тако омогућавају да се одреди вредност енергије активације Q [47].

2.4. РЕЗУЛТАТИ САВРЕМЕНИХ ИСТРАЖИВАЊА СИСТЕМА ZnO-TiO₂

2.4.1. Систем ZnO-TiO₂

Систем ZnO-TiO₂ испитивали су Дулин и Рејс [50]. Нађена су два титанатна једињења и то: Zn₂TiO₄ који се конгруентно топи на 1549°C и ZnTiO₃ који се хидротермално разлаже на 945°C, дајући Zn₂TiO₄ и рутил. Рутил је био једина модификација која је била сматрана за TiO₂. Нађене су тачке топљења респективно за ZnO 1975°C и за TiO₂ 1830°C.

Ово је први објављен рад који разматра фазни дијаграм система ZnO-TiO₂. Кубична ортотитанатна фаза Zn₂TiO₄ формирана је у свим узорцима, док је формирање метатитаната ZnTiO₃ потиснуто. Наиме, на овом фазном дијаграму детектовано је постојање ZnTiO₃, али његово настајање није експлицитно везано за одређену температуру. Занимљиво је да су ранији радови говорили о постојању метатитаната. У раду који су објавили Меккорд и Сандерс [51] стабилност метатитаната ZnTiO₃ постављена је у температурни опсег од 670 до 800°C. Ледерле, Гинтер и Брил [52] су тврдили да је ова област од 900 до 1100°C и што није било у сагласности са претходним резултатима. Узрок формирања метастабилних чврстих раствора и једињења, како је описан ZnTiO₃, могао би, према овим ауторима, бити присуство интерстицијалних нечистоћа насталих при припремању оксида. Осетљивост оба оксида и TiO₂ и ZnO на формирање интерстицијалних нечистоћа при формирању решетке познато је, наглашавају аутори, и констатују да нерегуларности решетке могу довести до интересантних и неочекиваних реакција у чврстом стању и променити равнотежне релације између чистих оксида. Ово је важна тврдња јер се уношењем додатних дефеката претходном механичком активацијом фаворизује реакција настајања цинк-метатитаната ZnTiO₃, која у раду Дулина и Рејса [50] није експлицитно наведена. Ипак, наглашено је да је цинк-метатитанат стабилан на температурама изнад 560°C, а да се на температури изнад 945°C разлаже на рутил и ортотитанат. Изглед предложеног фазног дијаграма дат је на сл. 4.

ZnO-TiO₂

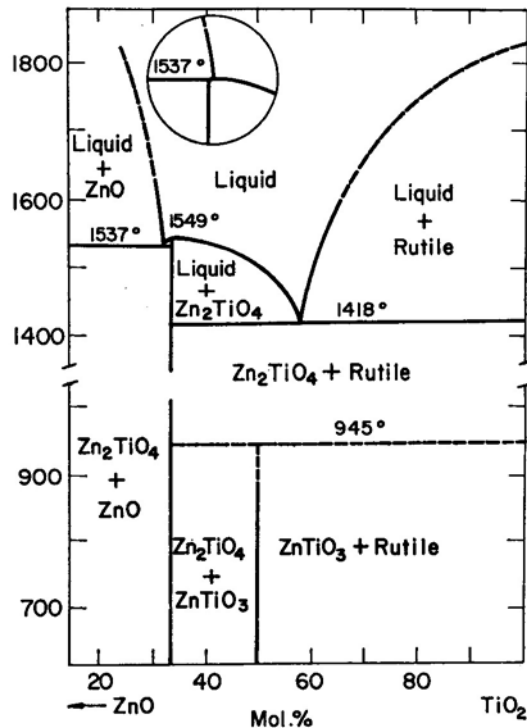


FIG. 303.—System ZnO-TiO₂. Inset shows alternative incongruent melting of Zn₂TiO₄.

F. H. Dulin and D. E. Rase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [3] 130 (1960).

Сл. 4. Фазни дијаграм $ZnO-TiO_2$, F.H. Dulin, D.E.Rase, исечак показује алтернативно инконгруентно топљење Zn_2TiO_4 .

Током каснијих испитивања које је 1987. године извео Осама Јамагучи са сарадницима [53], показао је да на фазном дијаграму система $ZnO-TiO_2$ постоји једињење стехиометрије $Zn_2Ti_3O_8$, које има кубичну елементарну ћелију. Овај често цитирани рад објашњава зашто Дулин и Рејс [50] нису могли да утврде тачну температуру настајања цинк-метатитаната $ZnTiO_3$. Испитивања диференцијалном термијском анализом показала су да се у систему $ZnO-TiO_2$ прво формира нискотемпературна кубична фаза $Zn_2Ti_3O_8$ и то у интервалу од 600 до 760 °C, а да $ZnTiO_3$ као хексагонални метатитанат из ове форме настаје постепено од 820 °C, да би се, у складу са фазним дијаграмом

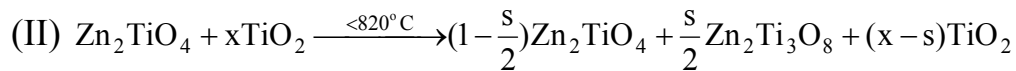
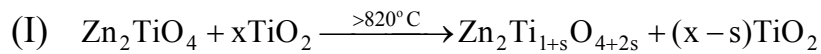
Дулина и Рејса [50] на 945°C нагло разложио такође на кубични Zn_2TiO_4 ортотитанат и TiO_2 рутил. Након овог рада фаза $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ декларисана је као нискотемпературна форма ZnTiO_3 . Структура обе форме, кубичне и хексагоналне, састоји се од TiO_6 октаедарских јединица. Чиста хексагонална форма ZnTiO_3 може бити припремљена грејањем у току 5 сати на 900°C .

Стабилност кубичне $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ форме, иначе хексагоналног ZnTiO_3 , био је изазов за истраживаче [54]. На нижим температурама постоје нејасноће око домена стабилности три цинк-титанатна једињења, Zn_2TiO_4 , ZnTiO_3 и $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$. Посебна контраверза јавља се око питања да ли је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ стабилно или метастабилно једињење. У раду Јанга и Свајшера [54] праћено је много параметара у исто време: величина честица, модификације полазних оксида, утицај одгревања, три различите титанатне фазе, састав фаза у току реакције десулфуризације, тако да конкретних закључака нема. Рад, ипак, открива много. Извођењем експеримената цикличних хемијских трансформација закључено је да је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ стабилно једињење на температурама до 800°C . Сазнаје се област постојања стабилне фазе $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, као и врло тачне области, када се посматра у светлу претходног рада [53], формирања ZnTiO_3 . Одавде се јасно може закључити да је *температура формирања ZnTiO_3 850°C и да она мора за синтезу бити управо толика, јер 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 рутил*. При томе, предложен је први фазни дијаграм који се интензивно бавио нижим температурним формама титаната. Фазни дијаграм показује да је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ термодинамички стабилан као једињење до 800°C (или мало ниже), док се изнад те температуре трансформише редом, прво у ZnTiO_3 на 850°C , па у Zn_2TiO_4 на 945°C . Такође, интересантно је да је ZnTiO_3 нуспродукт настао при процесу десулфуризације кад се истроши ортотитантани сорбент. Наиме, приликом испитивања утицаја цикличних хемијских реакција на састав фаза система, након десет циклуса регенерације сорбента, већи део Zn_2TiO_4 преведен је у ZnTiO_3 . Температура на почетку регенерационог корака била је 720°C , али се повећала 770°C услед егзотермног процеса регенерације. Такође из овог рада види се да је формирање $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ фаворизовано у случају коришћења анатаса уместо рутила као почетног материјала.

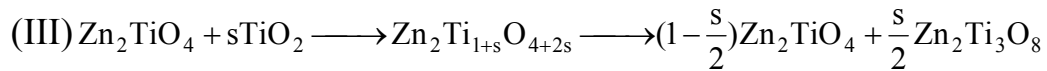
У раду групе аутора Х. Ким, Ј. Ким, М.Валант и Д.Суворов [55], испитивана је инкорпорација TiO_2 у Zn_2TiO_4 спинелну керамику ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ за $x=0-0,43$). Током реакције у чврстом стању, анализом кристалне структуре помоћу рендгенске дифракције праха и

сканирајуће електронске микроскопије, као и мерењем диелектричних својстава испитивана је растворљивост TiO_2 у Zn_2TiO_4 спинел на температури вишој од 945°C , као и растворљивост TiO_2 у Zn_2TiO_4 за температуре ниже од 945°C . За $x > 0,28$ формира се фаза $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ унутар зрна Zn_2TiO_4 фазе и то се дешава приликом хлађења после термичког третмана.

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. Према подацима које је објавио Осама Јамагучи [53], на које се аутори позивају, сматра се да је $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ нискотемпературна форма ZnTiO_3 , која се јавља на температурама нижим од 820°C . Како су експерименти у овом раду изведени у режиму динамичког загревања са брзином грејања од 10°C у минути, оба резултата, изгледа, показују слагање. Зато формирање и трансформација у реакцијама $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ у $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ може бити представљена на следећи начин:



или једноставније



где је s растворљивост титанијум-диоксида у чврстом раствору Zn_2TiO_4 . Истраживачи су имали намеру и да одреде фазе које настају и на нижим температурама испод 945°C за различите $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ саставе. Узорци су у тим експериментима загревани на 800 и на 850°C , 4 сата у атмосфери ваздуха; састав фаза је утврђен рендгенском дифракцијом праха. Потврђено је да настају само две фазе – кубична и хексагонална структура ($\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ и ZnTiO_3) - у датом опсегу масених односа који су посматрани. Ипак, закључују аутори, спинелна фаза у облику чврстог раствора $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ и даље постоји. На основу резултата, фазне стабилности $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ приказан је у облику модификовани фазни дијаграм ZnO-TiO_2 . Рад је углавном орјентисан на испитивања домена постојања чврстог раствора $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + x\text{TiO}_2$ као и количину раствореног TiO_2 x . Метатитанат ZnTiO_3 перовскитске структуре претпостављен је да постоји у облику форме $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$. Постојање $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ експлицитно је назначено у фазном дијаграму и то на саставима од 50 до 60 масених % TiO_2 у области нижих температура.

Фаза $ZnTiO_3$ на саставима 60 -100% TiO_2 фазног дијаграма [55] одговара фазном дијаграму Дулина и Рејса [50].

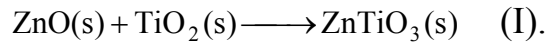
У раду који је објавио Чунфеи Ли 2000. године [56], једињења припремљена жарењем сирових материјала ZnO и TiO_2 у молском односу 3:2 на 1623К проучавана су високорезолутивном трансмисионом електронском микроскопијом са могућношћу аналитичког читавања ТЕМ. Нађен је неочекивани талог унутар матрице спинела Zn_2TiO_4 . Посматрањем дуж [001] правца у Zn_2TiO_4 , откривено је да тај талог има облик правоугаоника величине 40 nm. Хемијска формула преципитата-талог је прорачуната као $ZnTiO_3$. Дифракционе слике талог су индексоване као кубична јединична ћелија са истим параметрима решетке као и оне у матрици Zn_2TiO_4 . Оријентација талог у односу на матрицу је $[010](100)_{pre}/[010](100)_{mat}$ где су субскрипти pre и mat, преципитат и матрица, респективно.

Експеримент се одвијао у температурном опсегу од 1218К (945°C) до 1691К (1418 °С). При томе загревање је трајало укупно 22 дана за састав 3:2, а за састав 2:1 17 дана! Након таквог дуготрајног загревања узорцу су нагло охлађени на собну температуру и испитивани дифракцијом X зрака ради одређивања фаза и параметара решетке. Неочекивано, појавили су се сасвим мали пикови који нису одговарали фазама које се очекују, а то су Zn_2TiO_4 и TiO_2 . То је навело истраживаче да направе ТЕМ и ЕДС анализу која је показала структуру Zn_2TiO_4 фазе која је била састављена од матрице и талог. Да би се одредила структура талог урађена је енергетска дисперзивна спектроскопија X зрака (ЕДС) анализа. Упоређењем матрице и талог, и понављањем мерења због нелогичности резултата, испоставило се да је талог имао већи садржај Ti од очекиваног. Матрица има очекиван садржај Ti, исти као и Zn_2TiO_4 . За талог прорачуната формула је $ZnTiO_3$. Ови резултати су у супротности са фазним дијаграмом [50]. Оно што је још занимљивије, структура, тачније параметри решетке, за састав $ZnTiO_3$, одговарају структури спинела!

Ови контраверзни подаци могли су настати као последица наглог хлађења, али таква тврдња, не може бити потврђена без детаљних анализа. Ипак, сумња је приликом испитивања нових путева синтезе, оправдана па је тако при механичкој активацији овог система, ова референца цитирана у референци [57].

Допирани и недопирани цинк-титанатни прашови припремани су техником реакције у чврстом стању загревањем комерцијалних прахова оксида метала што је радила група аутора око Ј.С.Чанг и Х.В.Чанг [58]. Нађено је да својства цинк-титаната у

испитиваним узорцима зависе од услова грејања и количине допаната. Резултати ове групе истраживача [59], показали су да синтеза реакцијом у чврстом стању прахова из којих је добијена скоро чиста фаза ZnTiO_3 , може бити остварена калцинацијом на температури од 800°C у току 24 часа и да је заснована на реакцији у чврстом стању [59]:



Када температура синтеровања пређе 900°C , ZnTiO_3 фаза је и даље присутна али се интензитет пикова осетно смањује. Претпоставка је да се на вишим температурама одиграва редукција цинк-оксида у испарљиви елементарни цинк [60] слабије кристаличности, што се види на интензитету пикова рендгенограма.

У експерименталном делу описа овог рада полазни састав је био ZnO-TiO_2 1:1, вршено је и млевење, али само као процес хомогенизације. Млевено је са цирконијм-оксидним куглама 24 сата у етанолу, али у полиетиленској посуди. Посматрано као енергетски унос, овај поступак не представља никакву сметњу даљој термичкој синтези. Овде, наиме, млевење нема улогу високоенергетског млевења, већ искуључиво представља лабораторијски поступак третирања прахова ради хомогенизације. Потом су прахови калцинисани на 800°C 24 сата да би се добио што чистији ZnTiO_3 . Утврђено је да температура реакционог синтеровања за метатитанат мора бити између 800 и 900°C . У исто време аутори подсећају на недостатке реакције у чврстом стању као што је висока температура, величина зрна и ограничен степен хемијске хомогености.

Иста група истраживача испитивала је добијање ZnTiO_3 сол-гел методом [59]. У овом раду [59] коришћена је сол-гел техника, укључујући и Пекинијев метод за припремање цинк-титанатних ZnTiO_3 прахова. Добијени прахови били су грејани на температурама од 500 до 1000°C у различитим временским интервалима. ZnTiO_3 фаза формирана је на почетку на температурама од 500°C . Активациона енергија кристализације ZnTiO_3 је $172,74 \text{ kJ/mol}$ и израчуната је из Кисинцерове једначине. Активациона енергија раста зрна је $20,83 \text{ kJ/mol}$ и одређена је из Аренијусове једначине. 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. Синтеза комплексних оксидних керамика коришћењем

сол-гел технике детаљно је описао Бринкер у књизи «Sol-Gel Science» [61]. Пекинијев метод је конвенционална метода за добијање прахова оксида прелазних елемената. Ова метода представља растварање хидратисаних оксида или алкоксида метала у полихидроксилном алкохолу као што је етилен гликол, са хелатним агенсом, као што је цитратна киселина. Накнадне термалне реакције изводе се на релативно ниским температурама и тако се могу добити изразито хомогени керамички прахови. ТГА и ДТА анализа показују да не постоји губитак масе после грејања на температурама изнад 400°C. XRD профили за продукте реакције термички третиране од 500°C до 1000°C у периоду од 6 сати показују да се први пикови $ZnTiO_3$ појављују на 500°C, али је њихов интензитет релативно мали. На 600°C кристална фаза идентификована је као $ZnTiO_3$. Температура кристализације је нижа од оне одређене за реакцију у чврстом стању, које су објавили исти истраживачи [58]. Ово је карактеристика сол-гел процеса и објашњава се као последица скраћеног дифузионог пута. ДСК анализа при брзини грејања од 10°C/min показала је ендотермни пик близу 480°C који потиче од енталпије формирања кристалне $ZnTiO_3$ фазе и тај резултат је у сагласности са XRD анализом (фаза је формирана на температури калцинације од 500°C), а ендотермни пик са повећањем брзине грејања помера се на више температуре. Одатле је одређена активациона енергија за кристализацију $ZnTiO_3$ праха добијеног сол-гел поступком од 172,74 kJ/mol. Коришћена је Кисинџерова једначина [62]. Анализа сканирајућом електронском микроскопијом показује да је са продужетком времена калцинације порасла кристаличност и величина зрна. Коришћењем Коублове теорије [63] која објашњава понашање прахова при синтеровању, израчуната је енергија активације из Аренијусове једначине чија вредност износи 20,83 kJ/mol. Из анализе дифрактограма показало се да је температура од 800°C оптимална за синтезу $ZnTiO_3$ тако да су у другом делу експеримента посматрана су различита времена од 2, 6, и 10 сати изотермског загревања на овој температури. Дужа калцинациона времена омогућују завршетак формирања фаза и раст зрна, мада је присутно постојање мале количине Zn_2TiO_4 фазе иако је састав врло прецизно контролисан.

2.4.2. Синтеза $ZnTiO_3$ и Zn_2TiO_4 током механичке активације

У раду који су објавили S.K.Manik, P.Bose, S.K.Pradhan [57], нормални и инверзни спинел Zn_2TiO_4 синтетизовани су млевењем смеше ZnO и анатаса TiO_2 (2:1 mol%) у високоенрегетском планетарном млину. Микроструктурна карактеризација немлевених и млевених узорака урађена је коришћењем Ритвелдове методе утачавања структуре прахова из података добијених рендгенском дифракцијом праха [64-67]. Фазне трансформације у млевеним узорцима праћене су посматрањем нестајања и настајања фаза за различита времена млевења. Величина честица и напрезање решетке ZnO и спинелских фаза показале су анизотропију, док анатас, рутил и шриланкит по природи су изотропне фазе. Претпоставља се да је нормални спинел настао из ZnO - анатас TiO_2 чврстог раствора, а инверзни део из ZnO - шриланкит TiO_2 чврстог раствора. Висок степен анизотропије и напрезање решетке дуж најгушће паковане равни (002), хексагоналне решетке ZnO , указују да су атоми Zn у овој равни углавном супституисани атомима Ti .

У раду који је написао Бота [68], смеше $Zn-TiO_2$ у моларном односу 1:1 механохемијски су активирани у атмосфери ваздуха, и након тога подвргнуте загревању да би се проучиле трансформације изазване термичким третманом. Понашање система током млевења праћено је дифракцијом рендгенских зрака (РД), диференцијалном термијском анализом (ДТА) и термогравиметријском анализом (ТГА).

Са повећањем времена активације механохемијска активација показује прогресиван губитак кристаличности полазних прахова, заједно са симултаном оксидацијом металног цинка. Ипак, формирање $ZnTiO_3$ ни Zn_2TiO_4 није уочено. При термичком третману, на температури изнад $600^\circ C$, добијени су $ZnTiO_3$ и Zn_2TiO_4 , и то на нижим температурама и краћим изотермским временима у односу на неактивирани прахове. Неактивирани смеша показала је различито понашање, дајући $Zn_2Ti_3O_8$ и Zn_2TiO_4 , без појаве $ZnTiO_3$. Добијени резултати објашњени су на основу реакционог механизма који се одиграва у активираним и неактивираним узорцима.

У овом раду коришћен је метални цинк као полазни реактант. Добиање титаната за овакав систем одиграва се у току искључиво термичког третмана, док је механичка активација и после најдуже испитиваног времена млевења довела само до аморфизације почетних компонената и појаве оксидације елементарног цинка препознатог у

појављивању широких пикова цинк-оксида. ДТА-ТГА анализа показује егзотермни пик пораста масе који одговара оксидацији металног цинка, заосталог при млевењу. Са повећањем времена механичке активације овај пик се помера ка нижим температурама и смањује, доказујући тако да је овај процес фаворизован процесом млевења.

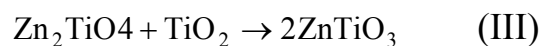
Ефекти механичке активације на реакциону кинетику система показују формирање Zn_2TiO_4 по следећој реакцији:



Иако реакција не одговара стехиометрији полазне смеше Zn_2TiO_4 се формира врло брзо у свим загреваним узорцима, достижући високе степене конверзије за узорке активирание дуже време. Наиме, узорци активирани дуже време брже реагују, али имају мањи степен конверзије, док узорци активирани краће време реагују спорије, али достижу веће степене конверзије, јер долази до разлагања Zn_2TiO_4 . Посебно за случај неактивирание смеше детектована је фаза $Zn_2Ti_3O_8$. Чак и после загревања од 4 сата на $800^\circ C$ значајна количина ове фазе заостаје, док $ZnTiO_3$ није уопште формиран. Ово се објашњава концентрационим градијентом који фаворизује настајање различитих фаза. За активирание узорке, криве конверзије показују да постепено нестајање Zn_2TiO_4 доводи до појаве $ZnTiO_3$. То значи да $ZnTiO_3$ настаје: директним формирањем у којој ZnO и TiO_2 реагују сагласно реакцији



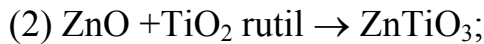
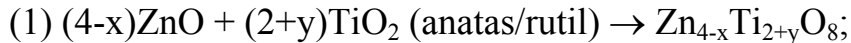
и кроз индиректну реакцију (III) Zn_2TiO_4 , насталог у првој реакцији, и TiO_2 дајући $ZnTiO_3$



Механичка активација, тако, убрзава директно добијање $ZnTiO_3$ (јед. (II)) повећањем јонске дифузије услед акумулације дефеката активираних реактаната и формирањем високореактивног ZnO и $ZnCO_3$. Са друге стране, ове структурне и хемијске промене повећања реакционе брзине формирања Zn_2TiO_4 у дуже активараним смешама, бивају заклоњене убрзањем разлагања Zn_2TiO_4 реакција (III), брзо формираног током почетка калцинације. Тако је укупни ефекат механичког третмана значајно повећање количине формираног $ZnTiO_3$, убрзањем ова два реакциона пута.

Иако има полазне реактанте сасвим различите од нашег система, овај рад објашњава специфичне утицаје односа механичке активације и оксидације полазних компонената. Кинетика и реакциони механизми настајња $ZnTiO_3$ метатитаната током накнадног термичког третмана су детаљно објашњени и воде ка бољем познавању цинк метатитаната.

Најновија истраживања система $ZnO-TiO_2$ објављена су у раду аутора Донг Ђијана [69]. Реакције између ZnO и TiO_2 (анатас и рутил) у различитим молским односима, индуковане су у високоенергетском млину и проучаване дифракцијом X зрака. Нађено је да три основне реакције могу учествовати у процесу високоенергетског мљења:



Кубични $Zn_{4-x}Ti_{2+y}O_8$ нанокристали са просечном величином кристалита од око 15 nm могу бити синтетисани високоенергетским мљењем, што може бити интересантан поступак за производњу овог материјала у индустријским размерама. Није уочено разлагање $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 и рутил током мљења. Анатас показује већу реакциону активност него рутил и тако фаворизује формирање $Zn_{4-x}Ti_{2+y}O_8$, док рутил лакше даје $ZnTiO_3$. Током мљења и трансформације анатаса у рутил, појављује се прелазна метастабилна фаза високих притисака TiO_2 (II).

Параметри решетке Zn_2TiO_4 и параметри решетке $Zn_2Ti_3O_8$ су врло слични и зато их је, каже аутор, тешко раздвојити у дифрактограмима, посебно код узорака добијених механичком активацијом услед ширења линија. За састав ZnO и TiO_2 2 : 1, после 40 сати активације (у условима које су аутори користили) због ZnO који је остао у вишку и нестанка линија TiO_2 , аутори кажу да је доминантна фаза $Zn_{4-x}Ti_{2+y}O_8$. Ово је у ствари чврсти раствор или смеша Zn_2TiO_4 и $Zn_2Ti_3O_8$ условљен тиме што обе фазе имају кубичне решетке. Многе студије [70, 71] су показале да су током реакција у чврстом стању Zn_2TiO_4 или $Zn_2Ti_3O_8$ формиран када се користи анатас као почетна фаза, а да $ZnTiO_3$ бива формиран у присуству рутила, што је објашњено сличношћу структура Zn_2TiO_4 и $Zn_2Ti_3O_8$ и анатаса с једне стране и $ZnTiO_3$ и рутила с друге стране.

У раду је на основу дифрактометријских података показано да формирању $ZnTiO_3$ претходи формирање $Zn_2Ti_3O_8$ током мљења у високо енергетском млину. Овде могу постојати равнотеже између $Zn_2Ti_3O_8$ и $ZnTiO_3$ и рутила током одређеног времена мљења, када TiO_2 постоји у вишку у односу на стехиометрију Zn_2TiO_4 . Нема јасног

доказа да постоји декомпозиција $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 и рутил током времена које је посматрано приликом високоенергетског млевења.

Овај рад указује на тачност претпоставке да за добијање метатитаната треба користити рутил као полазну модификацију TiO_2 . Дилема се јавила када се претпоставило да се са нестанком постојећих дефеката у почетном праху анатаса, током претходног термичког третмана, губе реактивна својства, што је са становишта саме методе механичке активације контрапродуктивно. Питање шта је старије за ову синтезу, сличност решетака које лакше дају продукт или деактивација праха у претходном превођењу у рутил, овде је разјашњена и оправдава поступак претходне калцинације. Управљање односом састава $ZnO-TiO_2$ такође је нашло своје оправдање јер однос 1:1 фаворизује стварање метатитаната $ZnTiO_3$. Груписање титаната у односу на врсту јединичне ћелије је до сада непознато у литератури и увођење збирног кубичног титаната $Zn_{4-x}Ti_{2+y}O_8$ нема неко добро објашњење, јер немогућност дешифровања дифрактограма не оправдава овакву уопштеност посебних врста титаната. Такође се помиње заостали ZnO који се и код нас јавља у систему 2:1. Утицај фазе високих пртисака TiO_2 (II) није довољно разјашњен, иако аутори сматрају да је то параметар на основу кога је могуће управљати целокупним процесом и констатују да тражи додатна истраживања. Такође овде се тврди да током мехничког третмана не долази до разлагања $ZnTiO_3$ у Zn_2TiO_4 , што би могло да укаже на то да је метод за добијање метатитаната мехничком активацијом могућ.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

3.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА ПОЛАЗНИХ ПРАХОВА

Полазни материјали за наша експериментална истраживања били су комерцијално доступни прахови оксида ZnO (99,9% Kemika-Zagreb) и TiO₂ (99,9% Alfa product-Ventron). Прах TiO₂ термички је третиран да би индуковао фазни прелаз из анатаса у рутил тако што је загреван 3 пута по 8 сати на 1000 °C. Одговарајуће количине ZnO и термички третираног TiO₂ одмерене су и хомогенизоване у односу 1:1. Смеше прахова су потом стављене у цирконијум-оксидне посуде, заједно са куглицама радијуса 10 mm од истог материјала, тако да је однос прах-кугле био 20:1. Прахови су потом подвргнути механичком третману у планетарном млину (Fritsch 'pulverisette' 5) са угаоном брзином сунчевог диска подешеном на 400 обртаја у минути, односно 10G. Укупно време млевења било је 160 минута, а промене су праћене у интервалима од 5, 10, 20, 40, 80, 160 минута. Након сваког времена млевења посуде су чишћене тако што су кугле у посудама са дестилованом водом радиле у млину умереном брзином. Прахови су после тога просејани кроз сито од 0,2 mm.

3.1.1. Специфична површина активираних прахова

Адсорпција представља формирање слоја гаса на површини чврстог тела. На основу количине адсорбованог гаса, адсорбата, одређује се специфична површина чврстог тела [19].

Специфична површина у нашем раду одређена је сорботоматом Micromeritics InC. ASAP 2000 V1.03 са азотом као адсорбатом на – 196K, коришћењем методе BET.

3.1.2. Микроструктурна анализа активираних прахова

Електронски микроскоп је врста микроскопа који, уместо зрака светла који користи обичан микроскоп, користи сноп електрона фокусиран помоћу магнетних и електричних поља тако да формира увећану слику узорка. Сканирајући електронски микроскоп се користи за посматрање површине узорака и даје слику узорка у перспективи. Овај тип уређаја сноп примарних електрона шаље на површину узорка одређеним унапред задатим редом, и потом скупља расејане електроне и електроне секундарне емисије. Разлагањем и обликовањем струје

скупљених електрона, по истом редоследу на који су падали на површину узорка, формира се слика узорка. Резолуција је ограничена на вредност од 10 до 20 nm [19].

Морфологија прахова за наша истраживања окарактерисана је коришћењем сканирајућег електронског микроскопа JSM 5300-JEOL на 30 kV. Снимљени су прахови неактивирание смеше 0, и смеша активираних 5, 10, 20, 40, 80 и 160 минута. Морфологија честица праха посматрана је без додатних припрема узорака. Коришћена су различита увећања од 7500 до 35000 пута, при чему је увећање од 15000 пута референтно за сваки од сниманих узорака.

3.1.3. Рендгенско-дифракциона анализа активираних прахова

Рендгенски зраци могу бити дифрактовани од кристалне решетке. Таласна дужина X зрака истог је реда величине као растојање међу атомима који сачињавају кристалну решетку. Понављање обрасца кристалне структуре делује као дифракциона решетка за X зраке. Кристал одређеног типа дифрактује X зраке и детекцијом дифрактованих електрона у зависности од угла под којим су дифрактовани и од интензитета дифрактованог снопа, добијамо карактеристике посматране кристалне структуре [19].

Дифрактограми смеша наших прахова после млевења снимљени су уређајем Norelco-Philips PW 1050 diffractometer са $\lambda\text{CuK}_{\alpha}$ зрачењем и са карактеристиком корак-време 0.033 °/s.

3.2.ПРЕСОВАЊЕ АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА

Прахови добијени млевењем, као и смеша неактивираних праха, компактирани су у циљу испитивања својстава праха при пресовању, и такође у циљу компактирања узорка за накнадни процес синтеровања. Пресовање је изведено без додатка везива, техником униаксијалног двостраног пресовања у алату цилиндричне геометрије, радијуса 8 mm. Коришћена је преса Hydraulic press RING, P-14, VEB THURINGER. Притисак пресовања вариран је од 49 МПа (4 t/cm²) до 882 МПа (9 t/cm²).

3.2.1. Пресовање механички активираних прахова на различитим притисцима

Прахови механички неактивираних смеше ZnO-TiO₂ (рутил) у односу 1:1 и прахови активирани 5 и 160 минута пресовани су најпре под притиском од 49, 98, 196, 392 и 784 МПа (0.5, 1, 2, 4 и 8 t/cm²) после чега је одређена густина испресака. За сваку смешу 0, 5 и 160 минута, и под сваким притиском испресована су по три узорка. Густина је приказана у функцији притиска пресовања за све три смеше.

3.2.2. Пресовање механички активираних прахова на једном притиску

На основу претходног испитивања утицаја притиска на на густину испресака, определили смо се за два притиска: 392 МПа (4 t/cm²) и 784 МПа (9 t/cm²). Испресовани су прахови за сва времена активације: 5, 10, 20, 40, 80 и 160 минута, као и за неактивирани смешу на поменута два изабрана притиска. За серију пресовану на 392 МПа (4 t/cm²) пресована су по три узорка за свако време активације, док је за серију пресовану на 784 МПа (9 t/cm²) за свако време активације пресовано по два узорка. Одређене су густине испресака и приказане као функција времена активације.

3.2.3. Одређивање густине испресака

Густина узорка може бити дефинисана као укупна маса тела подељена запремином узорка. Тада је запремина узорка укупни простор унутар спољних површина које обавијају тело [72]. Густина испресака за узорке које смо добили пресовањем активираних прахова

израчуната је прецизним мерењем дијаметра и висине испресака, и масе. У поступку мерења масе коришћена је аналитичка вага са тачношћу од $1 \cdot 10^{-4}$ g. Димензије узорка одређене су употребом компаратера са тачношћу од 10^{-2} mm. Када се густина одређује методом мерења масе и димензија узорка познате геометријске форме, запремина узорка укључује запремину честица материјала, запремину свих присутних адитива и течности, као и запремину празног простора који заузимају поре [73].

3.3. СИНТЕРОВАЊЕ ИСПРЕСАКА АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА

Проучавано је изотермско и неизотермско синтеровање прахова система ZnO-TiO₂ (рутил), 1:1, механички активираних различито време, као и неактивирана смеша 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 160 минута.

3.3.1. Изотермско синтеровање

Изотермско синтеровање извођено је на 850°C у трајању од 4 сата у цевној пећи Lenton Thermal Designs typ 1600. Синтеровани су узорци пресовани под различитим притисцима: 49, 98, 196, 392 и 784 МПа (0.5, 1, 2, 4 и 8 t/cm²). У овом делу експеримента за сваку вредност притиска синтерована су три узорка. За синтероване узорке одређена је густина мерењем димензија и масе.

У изотермским условима, 850°C у трајању од 4 сата у цевној пећи Lenton Thermal Designs typ 1600, синтеровани су, затим, узорци прахова активираних различито време, али сада, пресовани на истом притиску од 392 МПа (4 t/cm²). За сваки прах активиран одређено време испресована и синтерована су по три узорка.

Да би се постигли изотермски услови, прахови су држани 10 минута у зони испред радне зоне загрејане пећи, да би се избегло нагло загревање и евентуално пуцање узорака, а затим је време синтеровања мерено од тренутка уношења узорака у радну зону загрејане пећи. Узорци су након 4 сата хлађени заједно са пећи. Овај поступак је омогућио избегавање наглог хлађења и евентуално настајање аморфне фазе.

3.3.1.1. Рендгенско-дифракциона анализа изотермски синтерованих узорака

Узорци прахова активираних различито време, пресовани на истом притиску од 392 МПа (4 t/cm²), изотермски су синтеровани на температури 850°C, 4 сата у цевној пећи Lenton Thermal Designs typ 1600 и окарактерисани су методом рендгенске дифракције праха. Ради снимања узорци су ручно спрашени у ахатном авану.

Дифрактограми су снимљени уређајем Norelico-Philips PW 1050 diffractometer са $\lambda\text{CuK}_{\alpha}$ зрачењем и са корак-време карактеристиком 0,033 °/s.

3.3.1.2. Густине испресака изотермски синтерованих узорака

Одређене су густине узорака синтерованих у изотермском режиму, пресованих на различитим притисцима: 49, 98, 196, 392 и 784 МПа (0.5, 1, 2, 4 и 8 t/cm²) и приказане упоредо са густинама испресака пре синтеровања.

Одређене су густине узорака синтерованих испресака пресованих под истим притиском од 392 МПа (4 t/cm²) и приказане упоредо са густинама пре синтеровања.

3.3.2. Неизотермско синтеровање

У неизотермском режиму синтеровања у периоду од 1 сат и 55 минута пећ у склопу дилатометра загревана је брзином грејања од 10°C/min и када је достигла температуру од 1100°C узорак је остајао у току 1 сата на температури 1100°C и потом је хлађен заједно са пећи. При процесу синтеровања рађена је истовремено дилатометријска анализа.

3.3.2.1. Дилатометријска анализа

Дилатометар је уређај за мерење промена димензија чврстог тела при загревању. Дилатометром се одређује термални коефицијент ширења чврстог узорка. Сам уређај у основи представља високотемпертурну пећ унутар које шипка од алумине притиска узорак, и која је са друге стране повезана са диференцијалним претварачем линеарног помераја (linear variable differential transformer LVDT), који врло прецизно одређује померање шипке. Узорак се загрева константном брзином и истовремено се бележи померање шипке [74].

Реакционо синтеровање у неизотермским условима праћено је дилатометром Bähr Gerätebau GmbH Typ 802s. Анализирани су узорци цилиндричног облика радијуса 8 mm, пресовани су под истим притиском од 882 МПа (9 t/cm²). Промена димензија праћена је при загревању у неизотермском режиму од 50 до 1100°C брзином загревања од 10°C/min и при задржавању од 1 сат на температури 1100°C.

3.3.2.2. Густине испресака неизотермски синтерованих узорака

Одређене су густине узорака неизотермски синтерованих испресака пресованих на истом притиску од 882 МПа (9 t/cm^2) и приказане упоредо са густинама пре синтеровања.

3.3.2.3. Микроструктурна анализа синтерованих узорака

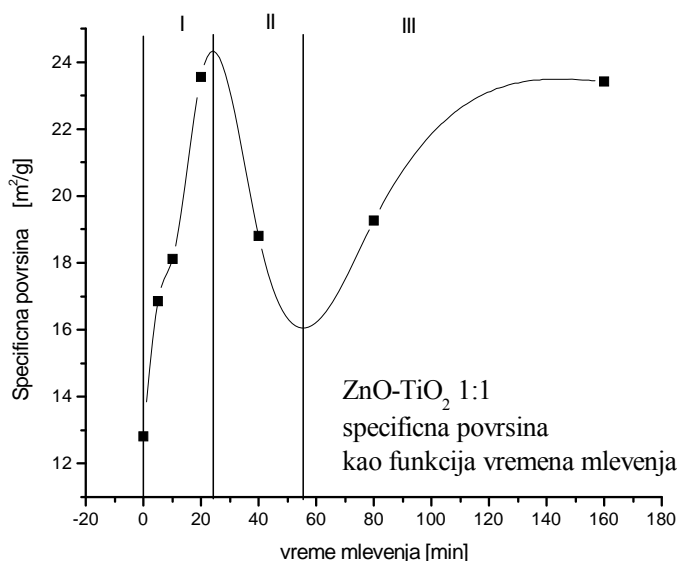
Морфологија синтерованих узорака је окарактерисана коришћењем сканирајућег електронског микроскопа JSM 5300-JEOL на 30 kV. Снимљени су синтеровани узорци неактивирание смеше 0, и смеша активараних 10, 20, 80 и 160 минута. Морфологија синтерованих узорака посматрана је на прелому без додатних припрема узорака. Коришћена су различита повећања од 2000 до 10000 пута, при чему је увећање од 5000 пута присутно као референтно за сваки од сниманих узорка.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА

4.1.1. Специфична површина активираних прахова

Промене специфичне површине у зависности од времена млевења приказане су на слици 1.



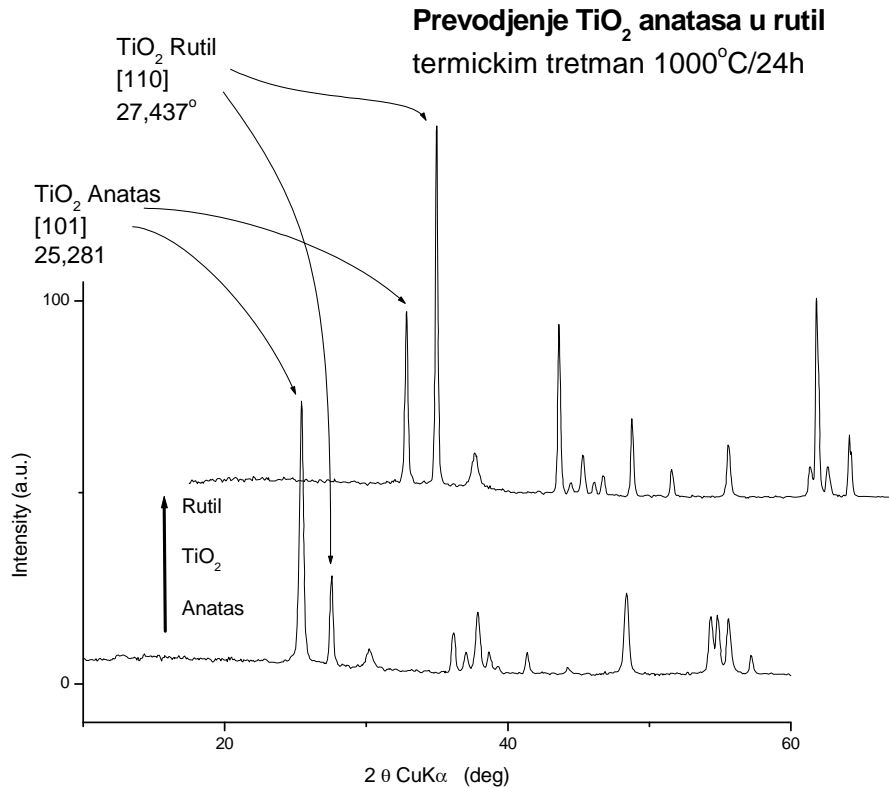
Сл. 5. Специфична површина активираних прахова као функција времена млевења.

Током првих 25 минута механичке активације вредност специфичне површине расте од 12 до 24 m²/g, када достиже своју максималну вредност. Тај период означен је као први период и носи ознаку I. Други интервал (II) на графику показује пад специфичне површине од 24 m²/g до 19 m²/g, одиграва се између двадесетог и педесетпетог минута од почетка процеса млевења. Ова два интервала промене специфичне површине, који се дешавају један за другим, карактеристика су процеса механичке активације. Пораст специфичне површине у првом делу приписан је ломљењу честица. Други процес зове се хладно слепљивање или секундарна агломерација и ту смањење специфичне површине потиче од спајања сад већ устињених честица. До слепљивања честица долази услед пластичне деформације и

нарушавања кристалне структуре унутар честица изазваних узастопним механичким ударима кугли једних о друге и о зидове суда. Трећи период, означен као III, који се одвија од 55. до 180. минута механичког третмана, где се специфична површина лагано повећава од 19 до 23 m²/g, приписан је механохемијској реакцији и формирању нових фаза. Пошто пратимо развој фаза које се појављују у нискотемпературској области, хемијска реакција пролази кроз формирање три различите фазе: Zn₂TiO₄-ортотитаната, ZnTiO₃-метатитаната и TiO₂ у облику рутила. Специфична површина повећава се на крају посматраног периода, јер реакција није довршена и тежи ка најстабилнијој форми ортотитаната Zn₂TiO₄ и настале фазе од овог стадијума поново се уситњавају процесом лома честица.

4.1.3. Рендгенска дифракција активираних прахова

Рендгенска дифракциона анализа урађена је на самом почетку да би се квантификовала количина анатаса преведеног у рутил после термичког третмана. Термички третман изведен је у трајању од 24 сата на температури од 1000°C , и то 3 пута по 8 сати.



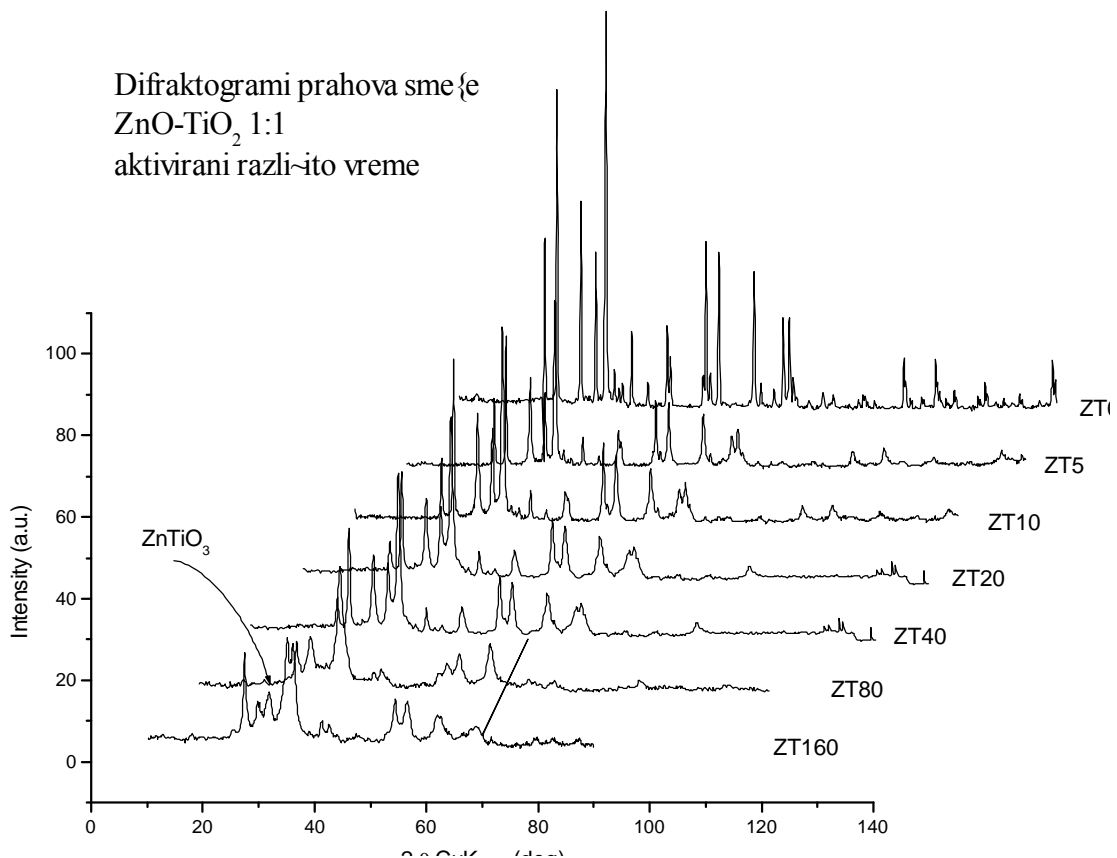
Сл. 14. XRD профили термички нетретираног TiO_2 и термички третираног TiO_2 . Означене су карактеристичне рефлексије [110] за TiO_2 рутил на $27,437^{\circ}$ и за анатас [101] $25,281^{\circ}$.

Коришћењем једначине коју су извели Спар и Мајерс [76] тежинска фракција анатаса f одређена је из XRD дифрактограма:

$$f = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}}, \quad (29)$$

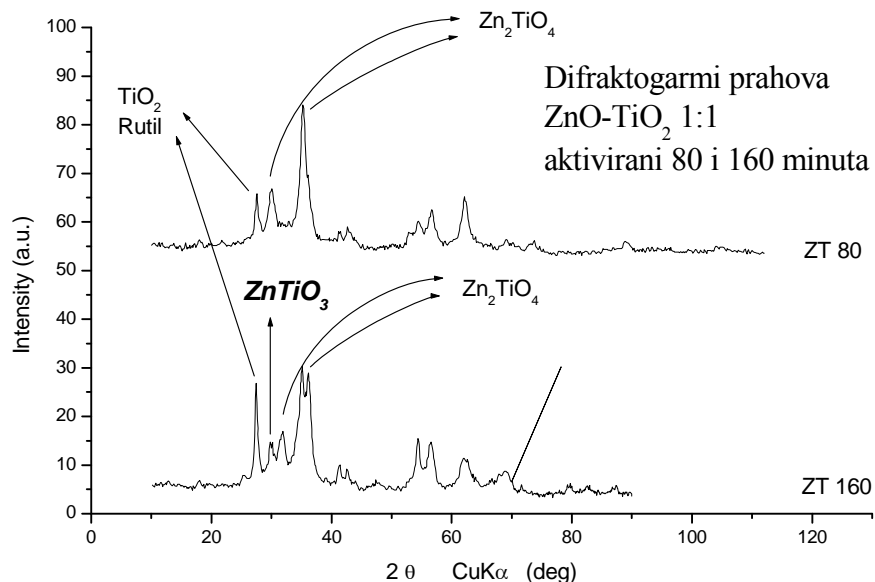
где је I_R интеграл интензитета пика рутила рефлексije [110] $2\theta=27,46^\circ$ и I_A је интеграл дифракционог пика анатаса рефлексije [101] $2\theta=25,36^\circ$. Грешка у методу заснованом на XRD дифрактограмима је процењена на 3-4%. Термички услови за превођење анатаса у рутил, где је анатас превођен у рутил загревањем на 1000°C 24 сата су преузети из референце [77].

Израчунате су површине еквивалентне интегралним интензитетима за карактеристичне рефлексije пикова за анатас и рутил. Израчунато је да је почетна смеша је садржала 74,5 % анатаса, а да је након термичког третмана проценат анатаса износио 29 %.



Слика 15. XRD профили ZnO-TiO₂ прахова 1:1 механички активираних различита времена 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 160 минута.

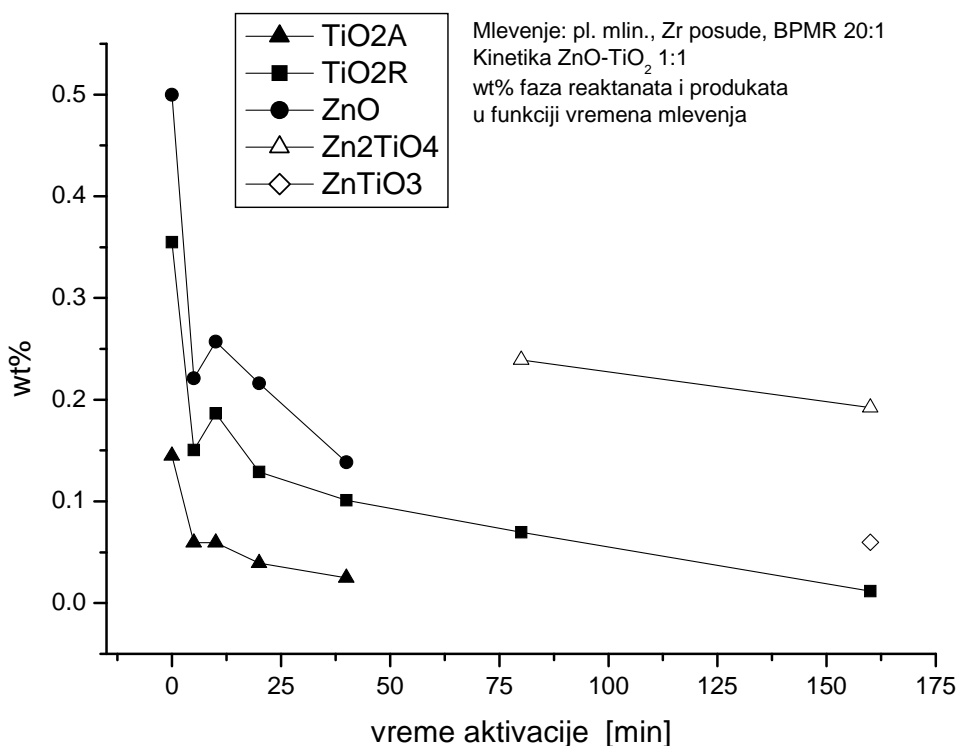
Дифрактограми механички активираних прахова поређани су по опадајућим временима механичке активације и означени временима млевења као ZT 0, (за мехнички неактивiranу смешу), ZT 5, ZT 10, ZT 20, ZT 40, ZT 80 и ZT 160 (сл.15). Дифрактограми прахова активираних 5, 10, 20 и 40 минута показују оштре рефлексije полазних оксида ZnO и TiO₂. Током активације интензитети ових пикова значајно се смањују. Први приметни пикови фаза продуката видљиви су тек за времена активације означена ZT 80 и ZT 160. Ови дифрактограми приказани су на увећаној сл. 16.



Сл. 16. Дифрактограми за систем ZnO-TiO₂ 1:1 механички активирани 80 и 160 минута.

Фазе присутне у дифрактограмима за 80 минута активације су цинк-ортотитанат (Zn₂TiO₄) и рутил. На дифрактограму за време активације од 160 минута, заједно са рефлексијама цинк-ортотитаната и рутила, појављује се рефлексија карактеристична за цинк-метатитанат (ZnTiO₃). На овом дифрактограму интензитет пика рефлексије која потиче од рутила значајно се повећао. Дифрактограме са већим бројем фаза врло је тешко растумачити услед преклапања рефлексија, посебно за корак-време услове који су овде коришћени. Ипак, присуство наведене три различите фазе јасно је видљиво. Врло је важно нагласити да трећи облик титаната, Zn₂Ti₃O₈, није узет у разматрање, јер се он може сматрати као нискотемпературна кубична форма хексагоналног ZnTiO₃. Наиме, хексагонални ZnTiO₃ састављен је од идентичних TiO₆ октаедарских јединица, и има исте позиције углова рефлексија као Zn₂Ti₃O₈, али су односи интензитета рефлексија карактеристични за кубичну елементарну ћелију [53].

4.1.3.1. Анализа кинетике реакције настајања титанатних једињења током механичке активације



Сл. 17. Промена фазног састава реактаната и продуката система ZnO-TiO₂ 1:1 при механичкој активацији у функцији времена активације.

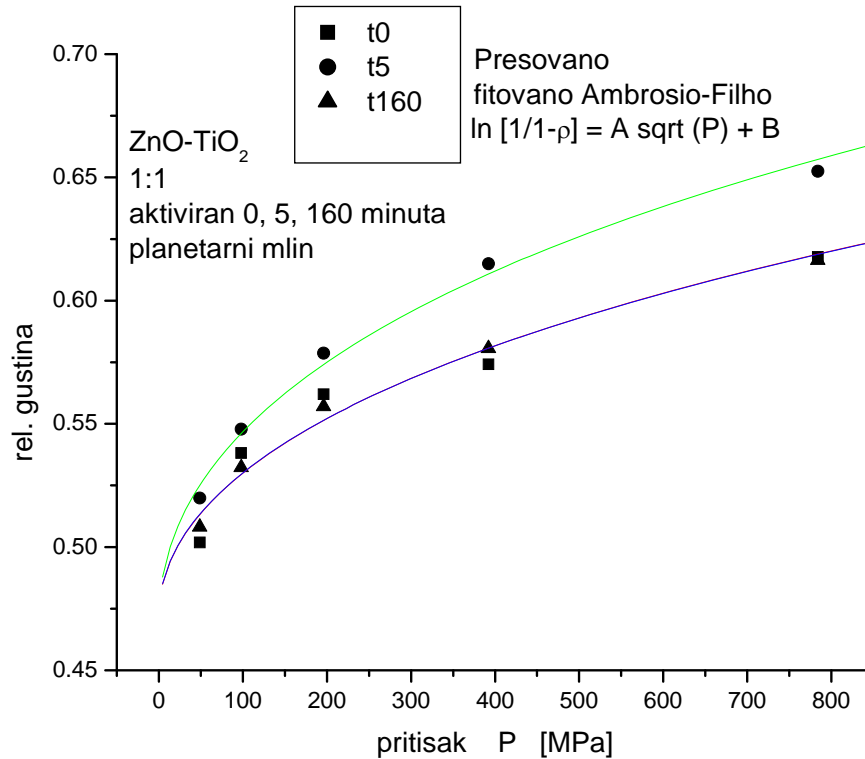
На сл. 17 може се пратити кинетика механохемијске реакције настајања цинк-ортотитаната (Zn₂TiO₄) и цинк-метатитаната (ZnTiO₃). Реактанти ZnO и TiO₂ у облику анатаса и рутила све време се троше, док у 10 минути интензитет пикова из ког је рачуната кинетика реакције расте. До 5 минута интензитет пикова у односу на неактивiranу смешу ZnO и TiO₂ се смањују што је последица млевења. Пораст интензитета рефлексија реактаната у 10 минути настаје услед тога што интензитет пикова расте због повољнијег распореда кристалита за методу рендгенске дифракције праха. Анатас и ZnO у 40. минути активације нестају, интензитет је мањи од границе грешке методе рендгенске дифракције која износи 5%. Рутил се задржава до краја реакције што је у складу са фазним дијаграмом. Период од 40. до

80. минута механичке активације представља период индукције настајања продукта, што значи да у том интервалу долази до формирања првих трагова продукта, али је тек на 80 минута први пут уочен дифракциони максимум цинк-ортотитаната Zn_2TiO_4 . Цинк-метатитанат $ZnTiO_3$ се појављује на последњем посматраном времену активације од 160 минута.

Поред стехиометријског односа 1:1, цинк мета-титанат био је циљан термичким третманом анатас TiO_2 фазе, индукујући прелаз у рутил. TiO_2 у рутил модификацији је према литератури [70] погоднији за добијање перовскитске структуре. Такође, однос кугли био је подешен тако да трансфер енергије буде одговарајући за добијање перовскитске структуре при механичком третману у високо-енергетском планетарном млину. [78] Поред свега тога, $ZnTiO_3$ фаза добијена је симултано са Zn_2TiO_4 и TiO_2 фазом. Сви досад представљени радови који објашњавају фазни дијаграм система $ZnO-TiO_2$, предвиђају коегзистенцију све три фазе у нискотемпературном региону испод $945^\circ C$ [50,54,55]. Поређење фазног дијаграма и механичке активације није могуће извести директно. Специфичан начин трансфера енергије при процесу млевења такво поређење још увек чини немогућим. Механички третман, наиме, сачињава низ удара кугли о зидове посуде. Елементарни физички чин тренутка судара кугле и зида у коме се одиграва реакција тешко је физички окарактерисати. Фазе које настају при механичком третману не морају бити исте као и при повишењу температуре и зато је експериментални поступак посматрања настанка фаза за сада незаменљив у испитивању механохемијских реакција.

4.2. ПРЕСОВАЊЕ

У циљу испитивања утицаја пресовања на консолидацију механички активираних прахова система ZnO-TiO₂ 1:1, коришћени су притисци од 49 МПа (0,5 t/cm²) до 784 МПа (8 t/cm²). Изабрани су појединачни притисци у поменутом интервалу 49, 98, 196, 392 и 784 МПа (0.5, 1, 2, 4 и 8 t/cm²). Резултати су приказани на сл. 18. и таб. II.



Сл. 18. Однос почетне и теоријске густине у зависности од притиска пресовања.

узорак	49 МПа (0.5 t/cm ²)	98 МПа (1 t/cm ²)	196 МПа (2 t/cm ²)	392 МПа (4 t/cm ²)	784 МПа (8 t/cm ²)
ZTO-000	2,67	2,86	2,99	3,05	3,28
ZTO-005	2,76	2,91	3,08	3,27	3,47
ZTO-160	2,70	2,83	2,96	3,09	3,28

Таб. II. Густине испресака током процеса пресовања за различита времена активације

У посматраном интервалу притисака, почетна густина и густина праха активираниог најдуже посматрано време, 160 минута, показују поклапање кривих фитовања. Ова чињеница се објашњава постојањем фаза реактаната у неактивираној смеши и новоформираних фаза продуката насталих механохемијском реакцијом у активираној смеши. При процесу пресовања, наиме, доминантну улогу имају морфологија, текстура и агломерисаност честица, док се фазни састав као доминантан фактор појављује тек при притисцима реда величине GPa [16].

Прах активираан 5 минута показује најбољу компресибилност, односно достиже веће вредности густине, што се објашњава последицом деагломерације и лома честица при механичкој активацији, што доводи бољег паковања честица при пресовању.

За описивање процеса пресовања коришћена је једначина предложена од Рената Панелија и Амбризија Филха [79], облика:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) = A\sqrt{P} + B \quad (30)$$

при чему је P – притисак пресовања, ρ – релативна густина, A – параметар који показује способност компресибилности и B – насипна густина (густина праха пре пресовања).

Аутори Панели и Филхо [79] користили су анализу линеарне регресије да би упоредили своју једначину са четири једначине које најближе описују процес пресовања различитих прахова које су предложили Бокштигел [80], Хекел [81], Кавакита [82] и Ге [83]. Једначина (30), својим параметрима A и B , у поређењу са другим једначинама, омогућава побољшање описивања процеса коришћењем параметара пресовања. Ипак, с обзиром на механизам реаранжирања честица праха на почетку пресовања, аутори указују на то да константа B , прорачуната рачунски из једначине, не мора бити тачна [79]. Добијене вредности параметара A и B у зависности од времена активације приказане су у таб. III.

Минимална вредност параметра A добијена је за прах активиран 160 минута и врло је блиска вредности за неактивиран прах. Из таб. III. види се да вредности параметра B имају исте вредности за све активирани прахови и то од 0,636 до 0,639. Вредност B представља вредност насипне густине где је најмања насипна густина израчуната за прах активиран 5 минута и износи 0,636. Овај прах има честице које су услед кратког времена активације деагломерисане и морфологија им је промењена, па је реаранжирање честица при сипању у калуп погодније јер не долази до стварања мостова [16] и реаранжирање се у почетном стадијуму одвија лакше, јер су честице услед лома мање и текстура њихове површине је уједначена.

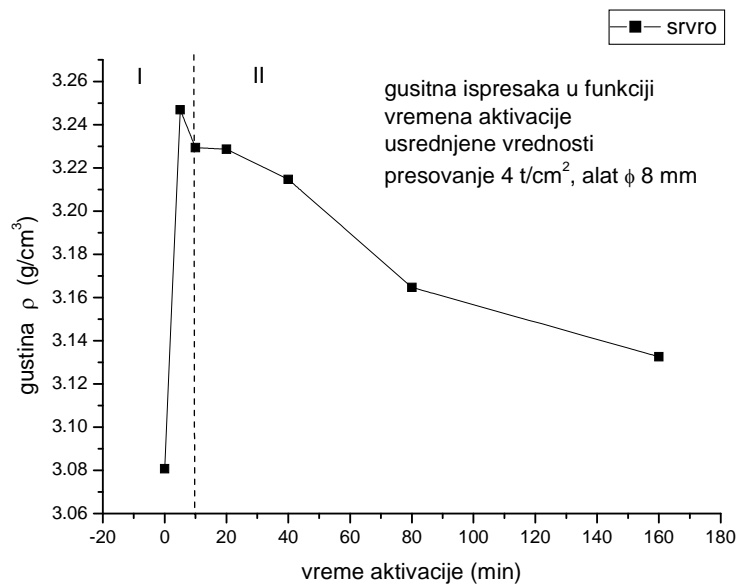
Време активације(min)	A	B
t0	0,01165	0,6385
t5	0,01554	0,636
t160	0,01162	0,639

Таб. III. Вредности параметара A и B у зависности од времена активације.

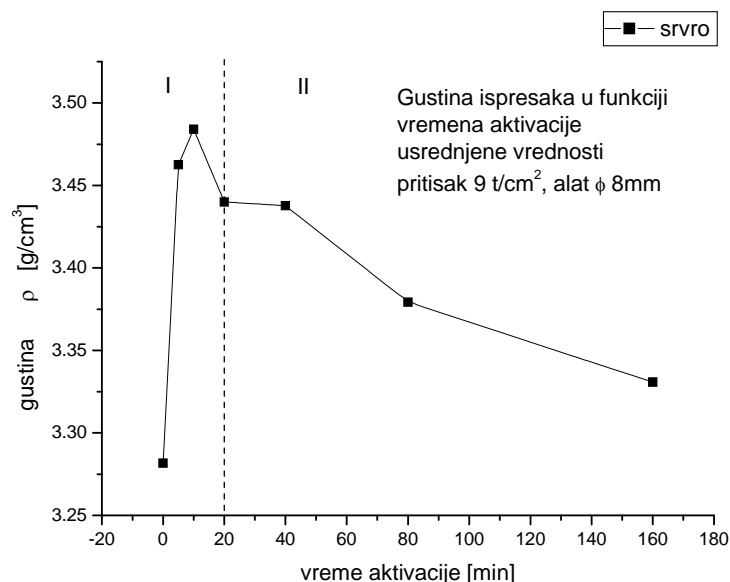
Треба истаћи да разлика између прахова који су компресибилнији, што је случај са прахом активираним 5 минута, са једне стране, и прахова, који услед формирања нових фаза и постојања фаза ZnO и TiO₂ почетног праха, са друге стране, износи за интервал притисака око 400 МПа само 0,05% вредности теоријске густине.

На основу претходних испитивања утицаја притиска пресовања на густину испресака за различита времена активације, изабрани су притисци за добијање испресака који ће потом бити синтеровани. Прахови неактивиралине смеше и смеше активиралине 160 минута, када се посматрају неvezано од функције која је одабрана да најбоље представља процес пресовања, имају плато у периоду од око 5 t/cm². Појава области притисака са константном густином објашњава се преласком доминантног процеса прегруписавања честица у процес где деформација честица које се пресују има пресудан утицај. Изабрани су притисци 4 t/cm² за изотермско синтеровање, и 9 t/cm² за неизотермско синтеровање. Притисак од 4 t/cm² изабран је зато што је то вредност где се завршава област реаранжирања честица услед примењеног притиска. За неизотермско синтеровање одабран је крај интервала деформације честица и вредност од 9 t/cm², услед тога што је у питању двокомпонентни систем који укључује реакционо синтеровање. За

систем у коме се одиграва реакција, потребно је између честица остварити контакт у коме нема пора. Тако ће систем показати промене димензија узорка услед промене паковања атома при хемијској реакцији и избећи промене димензија узорка услед ширења затворених пора унутар узорка. На сл. 19 и сл. 20 приказане су функције промене густине у зависности од времена активације на изабраним притисцима.



Сл.19.. Промена густине испресака у функцији времена активације за притисак од 4 t/cm².

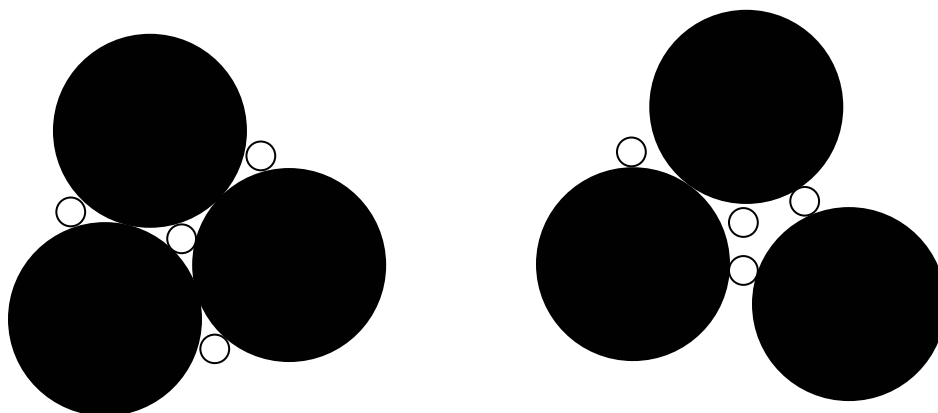


Сл. 20. Промена густине испресака у функцији времена активације за притисак од 9 t/cm².

Обе криве имају две области у којима долази до промене густине. Прву, која се за притисак од 4 t/cm² простире до области од 10 минута активације и другу, која од 10 минута иде до краја посматраног интервала. За притисак од 9 t/cm² граница између две области налази се на вредности активације од 20 минута. Максимална густина постиже се за притисак од 4 t/cm² за прах активираан 5 минута, док за притисак од 9 t/cm² износи 10 минута. Појаве које се односе на први део функције густине испреска у зависности од времена активације објашњавају се морфологијом честица. Облик честица се мења при лому честица различитих фаза при механичкој активацији, као и при реаранжирању и деформацији честица за време процеса пресовања.

Прва област потиче од утицаја механичке активације на величину честица, наиме, у периоду првих 20 минута честице праха трпе лом и

као мање лакше постижу максималне густине. С обзиром да се тврдоћа оба материјала разликује [75], први део функције са карактеристичним максимумом потиче од бимодалне расподеле честица [16]. Честице фазе ZnO имају мању тврдоћу и ломе се брже од честица TiO₂. Однос величина честица фаза реактаната, ZnO и TiO₂, за максималну вредност густине, представља најбољи однос паковања великих и малих честица. Идеализовани случај за модел сфера шематски је приказан на (сл. 21 а). При томе, максимална густина за притисак 4 t/cm² износи 3,25 g/cm³ чијој вредности одговара време активације од 5 минута, док за притисак 9 t/cm² ова вредност износи 3,47 g/cm³ и одговарајуће време активације је 10 минута. Први део функције за притисак од 9 t/cm² заузима ширу област од 0 до 20 минута активације у односу на исту област при притиску од 4 t/cm², која са завршава у 10. минуту од почетка млевења. Појава ширења интервала при већем притиску објашњава се тиме што се процес реаранжирања честица тада одвија теже, јер је процес деформације честица при вишим притисцима доминантан. При бимодалној расподели, мање честице не заузимају места празнина између већих честица (сл.21. б) и на тај начин при пресовању бивају деформисане. Максимална вредност густине, као и вредност на крају првог интервала, под притиском од 9 t/cm², због тога се спорије достиже.



*Сл. 21. а) идеалан распоред честица различитих величина
и б) распоред где је онемогућено презруписавање честица.*

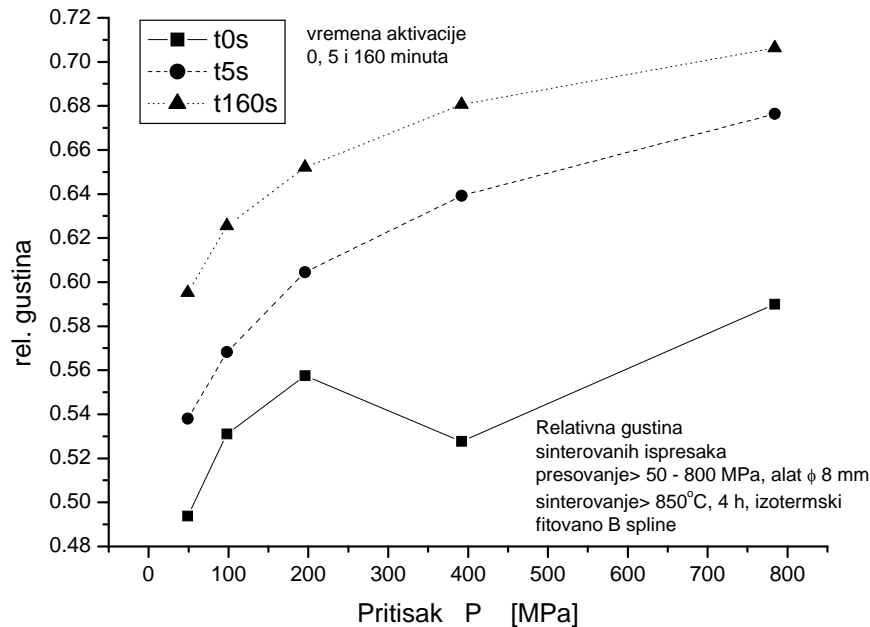
Када се продукт реакције образује у довољној количини да би се започео процес секундарне агломерације, који се препознаје по смањењу специфичне површине при млевењу, почиње други део процеса. Тада услед агломерације која потиче од настанка нових фаза, приликом пресовања долази до споријег опадања густине са порастом времена активације у односу на први део. Тренд опадања густине са временом активације траје све до краја посматраног интервала и вредности времена млевења од 160 минута и потиче од деформације честица при пресовању.

4.3. СИНТЕРОВАЊЕ ИСПРЕСАКА МЕХАНИЧКИ АКТИВИРАНИХ ПРАХОВА

4.3.1. Изотермско синтеровање испресака механички активираних прахова система ZnO-TiO₂

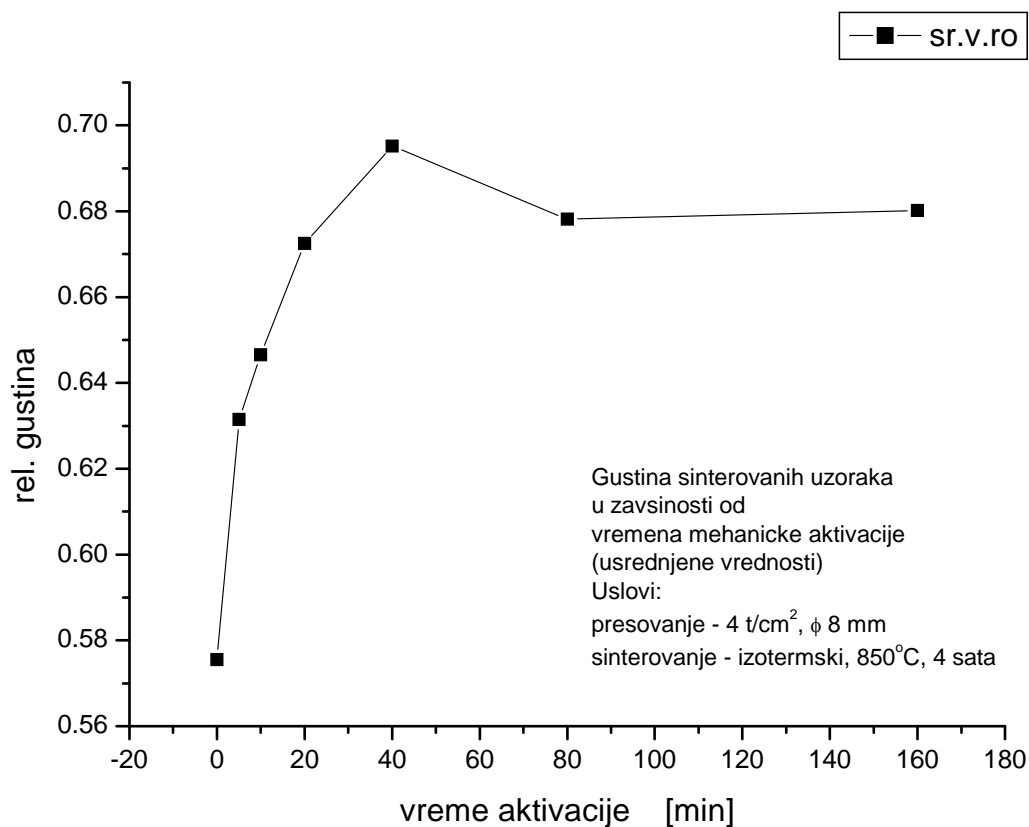
4.3.1.1. Промена густине при изотермском синтеровању

Резултати промене густине приликом изотермског синтеровања испресака механички активираних прахова ZnO-TiO₂ (1:1) приказани су на сл. 22. Синтеровани су испресци прахова активираних различито време, добијени пресовањем на различитим притисцима. Услови у којима је вршено синтеровање укључивали су: изотермско синтеровање, температура 850°C, трајање четири сата, атмосфера ваздуха.



Сл.22. Промена релативне густине синтерованих испресака у зависности од притиска пресовања.

Резултати изотермског синтеровања испресака механички активираних праха приказани су на сл. 22. Са порастом притиска пресовања за активираних прахова густина расте. У случају смеше прахова која није механички активирана, означена на слици као t0, густине синтерованих узорка имају најмање вредности густина. Криве за прах активиран 5 минута и прах активиран 160 минута показују сличан облик, при чему прах активиран 160 минута достиже највеће вредности густина. Неактивиран прах при повећању притиска пресовања, после синтеровања, у области 400 МПа има вредност густине која одступа од очекиваног облика криве. Одступање ка нижим вредностима густина, објашњава се чињеницом да долази до раслојавања узорка приликом синтеровања. Прах почетне смеше састављен је од термички третираног TiO_2 и комерцијалног ZnO . Приликом термичког третмана TiO_2 , поред фазног прелаза анатаса у рутил, долази и до повећавања величине честица TiO_2 , што је видљиво на микрографијама, (сл. 6. и 7.) почетних и прахова након термичког третмана. Тако настала разлика у величини честица између ZnO и TiO_2 фаворизује агломерацију праха неактивираних смеше. Приликом пресовања почетна смеша је показивала изразиту кртост испресака, а при процесу синтеровања, последично, раслојеност. При одређивању густине мерењем масе и димензија узорка правилног геометријског облика, раслојеност уноси грешку и смањује вредност густине. Процес је изражен управо у области око 400 МПа, јер је тада процес реаранжирања честица окончан и долази до почетка доминације процеса деформације честица, као и до стварања пукотина између слојева узорка.



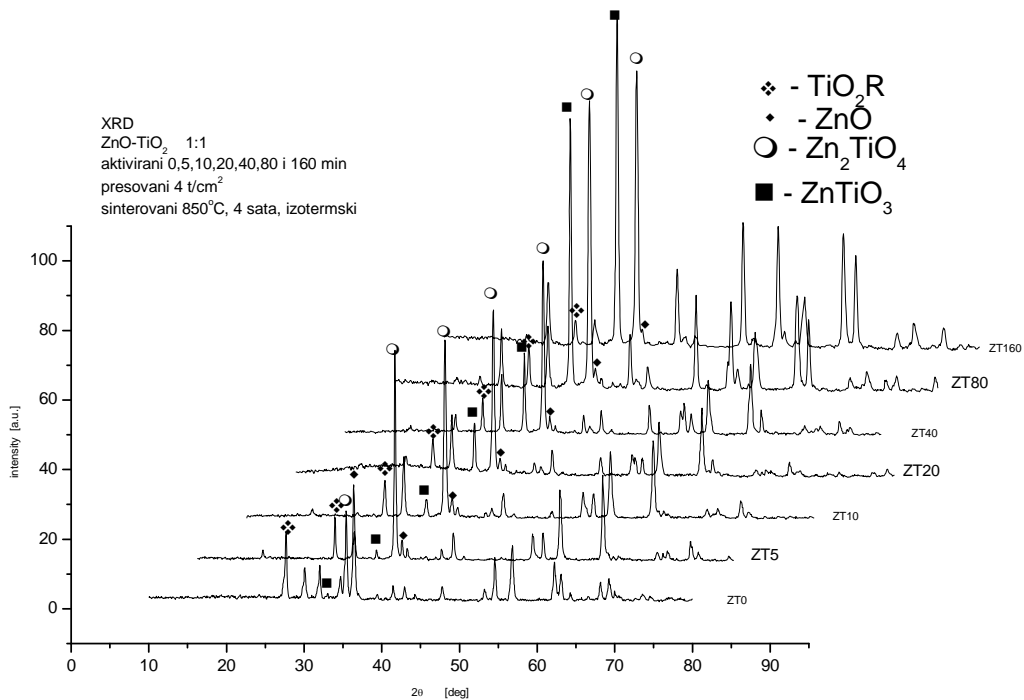
Сл. 23. Густина синтерованих испресака на 850°C у трајању од 4 сата, у зависности од времена механичке активације

На сл. 23. приказана је зависност промене густине испресака синтерованих изотермски на 850°C и пресованих под притиском од 4 t/cm² у функцији времена механичке активације. Највећу вредност густине показује прах активиран 40 минута. Дифрактограм механички активираног праха 40 минута (сл. 15) налази се на крају периода трошења фаза реактаната, при чему продукти још увек нису настали. Специфична површина праха активираног 40 минута показује нагли пад и објашњава се периодом секундарне агрегације. Ово говори у

прилог чињеници да је највећа густина синтерованог узорка активираног 40 минута последица индукционог периода настајања фаза продуката цинк-ортотитаната (Zn_2TiO_4) и цинк-метатитаната ($ZnTiO_3$). Ова чињеница биће разматрана касније при разматрању дифрактограма синтерованих узорака.

Даља промена вредности функције густине синтерованих узорака у функцији времена активације, за наредне две вредности прахова активираних 80 и 160 минута, показује две приближно константне вредности. Код прахова активираних 80 и 160 минута, рендгеноструктурна анализа показује издвајање фаза продуката реакције већ при механичком третману (слика 16.), што при синтеровању резултира интензивним издвајањем фаза продуката и малих промена густина синтерованих узорака.

4.3.1.2. Рендгенска дифракција изотермски синтерованих механички активираних прахова система ZnO-TiO₂ (1:1).



Сл. 24. Дифрактограми прахова система ZnO-TiO₂ 1:1, активирани 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 160 минута, пресовани на 4 t/cm², синтеровани на 850°C у трајању од 4 сата.

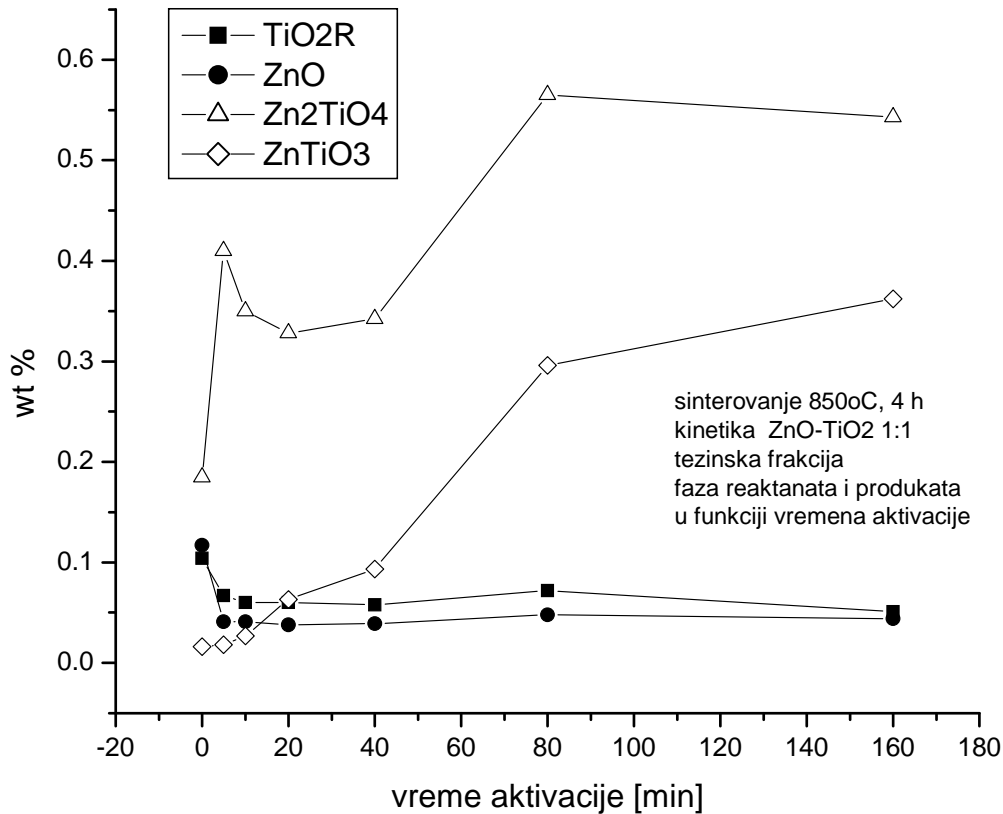
На сл. 24 приказани су дифрактограми узорака који су синтеровани изотермски на 850°C, у трајању од четири сата. Температура од 850°C, према литературним подацима [58], одговара температури на којој долази до формирања цинк-метатитаната

(ZnTiO_3). Литературни подаци односе се на реакцију у чврстом стању прахова који претходно нису третирани и не разматрају утицај механичке активације. Време од четири сата на одабраној температури релативно је кратко да би дошло до формирања фазе цинк-метатитаната реакцијом у чврстом стању из комерцијално доступних прахова, што се види на дифрактограму праха смеше која није механички тертирана и означена је на сл. 24 као ZT0. Реакционим синтеровањем, ипак, детектовани су продукти реакције титанатних једињења за ову смешу. Уочљив је, наиме, изразит пик цинк-ортотитаната (Zn_2TiO_4), чије настајање претходи формирању цинк-метатитаната, док рефлексција цинк-метатитаната изостаје на дифрактограму неактивираних смеше ZT0. Очекивано је да механичка активација повољно утиче на реакционо синтеровање у коме настаје цинк-метатитанат. Узорци пресовани од механички активираних прахова, сходно очекивањима, при синтеровању, показују пораст интензитета пика перовскитске фазе са повећањем времена активације. У свим узорцима присутна је фаза ортотитаната Zn_2TiO_4 . Ортотитанат представља најстабилнију титанатну форму и симултано настаје са цинк-метатитанатом. На температури настајања ZnTiO_3 од 850°C , са продужетком времена синтеровања, реакција би текла у смеру нестајања ортотитаната и настајању чистог метатитаната. На то указује смена интензитета пикова Zn_2TiO_4 и ZnTiO_3 у корист ZnTiO_3 на дифрактограмима ZT80 и ZT 160, (сл. 24). Наиме, на дифрактограмима прахова активираних 5, 10, 20, 40 и 80 минута, доминира Zn_2TiO_4 , док на дифрактограму праха који је активирао 160 минута, рефлексција карактеристична за перовскитску фазу ZnTiO_3 има максималан интензитет. Механичка активација, дакле, и овде има утицај, што се

види на дифрактограмима механички активираних прахова (сл. 16); тек после активације од 160 минута долази до механохемијске синтезе $ZnTiO_3$ и уочљиве појаве карактеристичног пика за перовските на 32 степена осе 2θ .

Интересантно је поменути да дифрактограм смеше активираних 20 минута, ZT20, има карактеристичну неравнину на малим угловима која указује на постојање аморфне фазе. Специфична површина механички активираних прахова за ово време активације има највећу вредност. Честице обе фазе реактанта ZnO и TiO_2 су у том моменту услед завршетка периода лома најмање, и сматра се да процес секундарне агрегације честица још увек није наступио. Отуда је међусобна дифузија фаза реактанта ZnO и TiO_2 једног ка другом изразито интензивна и у кратком времену синтеровања систем показује неуређеност.

4.3.1.3. Анализа утицаја механичке активације на настајање титанатних једињења током изотермског синтеровања



Сл. 25 . Промена фазног састава реактаната и продуката система ZnO-TiO₂ (1:1) при изотермском синтеровању на температури од 850°C у трајању од 4 сата у функцији времена активације.

Када се посматра промена фазног састава реактаната ZnO, TiO₂ и продуката Zn₂TiO₄, ZnTiO₃, при изотермском синтеровању на температури 850°C у трајању од четири сата, (сл. 25) у зависности од времена механичке активације, види се да када се пореди неактивирани прах и прах активирани 5 минута, услед механичке активације тежински проценат реактаната ZnO и TiO₂ интензивно се смањује у односу на неактивирани прах. После активације од 5 минута, количина реактаната

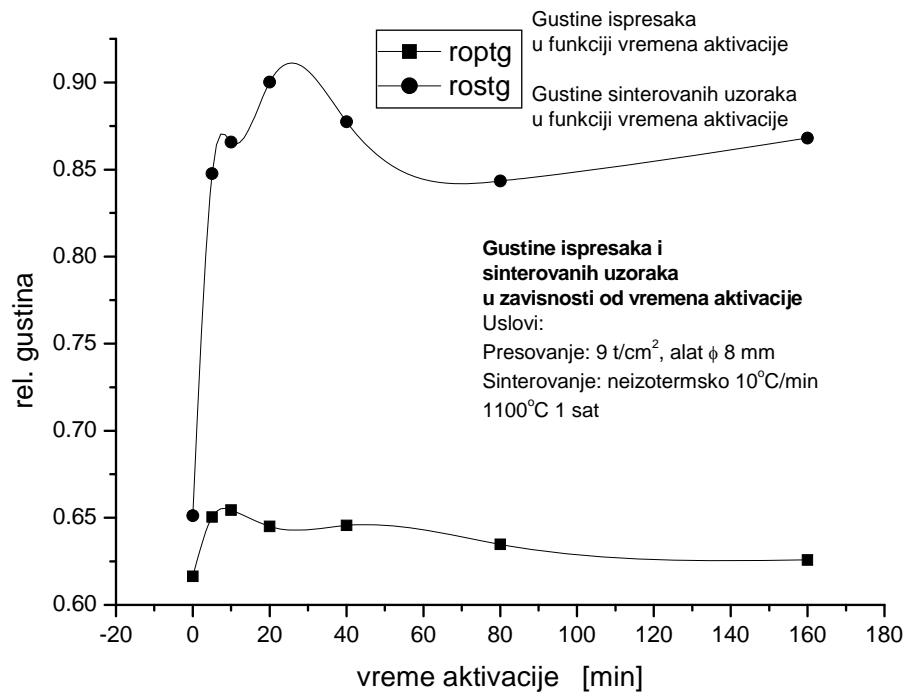
који заостају у систему није више функција времена активације и са продужетком времена у којем је прах био млевен остаје константна при накнадном изотермском синтеровању. За разлику од реактаната, продукти у периоду од 5 до 20 минута показују изразите промене. У тој области механичка активација подразумева процесе: промене морфологије честица праха, уношење дефеката у кристалну структуру као и смањење домена кохерентног расејања тј. смањење величине кристалита. За прах активиран 5 минута види се интензивно настајање најстабилније форме ортотитаната Zn_2TiO_4 , који затим после 10 минута нагло нестаје. Такође, од 10 до 20 минута, продукти показују различите тенденције, тако да фаза цинк-ортотитаната (Zn_2TiO_4) нестаје, док фаза цинк-метатитанта ($ZnTiO_3$) настаје. До 20 минута механичке активације честице се смањују али нема детектованих трагова продукта у активираним праховима, тако да се повећање количине насталог продукта не разликује много у наредном интервалу активације од 20 до 40 минута, при чему обе фазе показују пораст масеног удела у узорку. Нагли пораст обе фазе продукта јавља се тек у току трајања активације од 40 до 80 минута, при накнадном процесу синтеровања. Процес секундарне агломерације представља слепљивање честица што се дешава у периоду од 20 до 40 минута, када је контакт између фаза у систему најближи, тако да дифузиони пут при синтеровању бива смањен што доводи до интензивног настајања продукта за прах активиран 40 минута. На дифрактограму праха активираног 80 минута појављује се први пут фаза Zn_2TiO_4 , док на дифрактограму активираном 160 минута постоје обе фазе продукта. Постојање новонасталих фаза продукта током механичке активације условљава знатно виши принос продукта при синтеровању, услед оформљених

клица фаза продукта. Температура на којој се одвијало изотермско синтеровање изабрана је тако да погодује настајању фазе цинк-метатитаната, тако да код прахова активираних 80 до 160 минута при процесу синтеровања долази до раста количине фазе цинк-метатитаната, док тежинки проценат фазе цинк-ортотитаната опада.

4.3.2. Неизотермско синтеровање испресака механички активираних прахова система ZnO-TiO₂

4.3.2.1. Промена густине при неизотермском синтеровању

Резултати промене густине испресака и неизотермски синтерованих узорака у зависности од времена активације приказани су на сл. 26.



Сл. 26. Густина испресака и неизотермски синтерованих узорака у зависности од времена механичке активације.

Густине добијене после неизотермског синтеровања при грејању до 1100°C брзином од 10 °C/min и задржавања 1 сат на 1100°C приказане су у таб . IV .

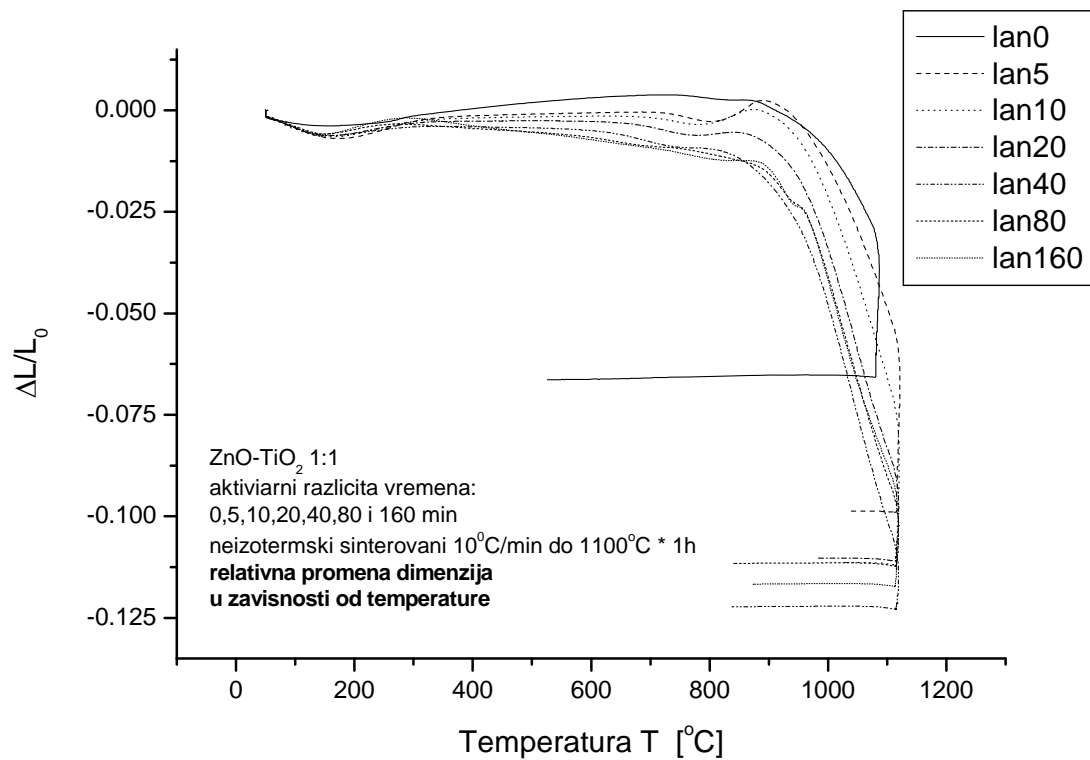
узорак	ρ_0 %TG	ρ_0 [g/cm ³]	ρ_s %TG	ρ_s [g/cm ³]
ZT-000	0,61638	3,281	0,65114	3,466
ZT-005	0,65039	3,462	0,84764	4,512
ZT-010	0,65452	3,484	0,86587	4,609
ZT-020	0,64512	3,434	0,90024	4,792
ZT-040	0,64569	3,437	0,87751	4,671
ZT-080	0,63479	3,379	0,84351	4,490
ZT-160	0,62577	3,331	0,86812	4,621

Таб. IV. Густине испресака пре и после синтеровања на 1100°C 1 h изражене у g/cm³ и као релативане густине у % теоријске густине.

За дилатометријску анализу одабрани су узорци који су пресовани под притиском од 883 МПа (9 t/cm²) ради избегавања праћења промена димензија узорка услед дилатације која потиче од ширења пора услед затворене порозности. Такође, на одабраном притиску контакт између честица је настао услед деформације честица, што омогућава праћење промена димензије узорка насталих услед промене типа елементарне ћелије. Из таб. IV. види се промена густине која је уследила као последица процеса синтеровања. Густине испресака варирају између 0,62 и 0,65 или 62% и 65% процената теоријске густине, док процес синтеровања доноси повећање густине која у синтерованим узорцима достиже 90% процената вредности теоријске густине. На сл. 26. види се да су густине неактивираниог праха у процесу пресовања и синтеровања блиске по вредностима. Утицај механичке активације доводи до

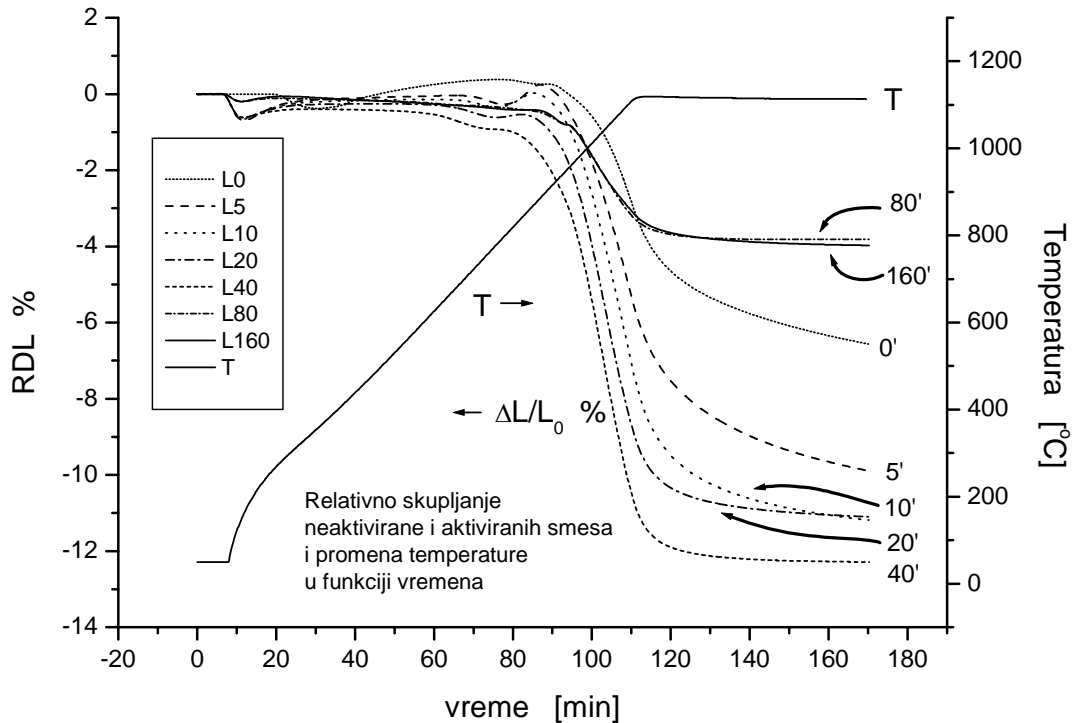
раздвајања ових вредности при чему нагло расту густине синтерованих узорака већ при механичкој активацији од само 5 минута. Нагло повећање густине синтерованих узорака који су механички активирани објашњава се уношењем дислокација и дефеката који убрзавају процес неизотермског синтеровања [43].

4.3.2.2. Дилатометријска анализа при неизотермском синтеровању



Сл. 27. Релативно скупљање неактивираних и активираних смеша у функцији температуре током грејања 1 сат на температури 1100⁰C при брзини загревања од 10⁰C/min

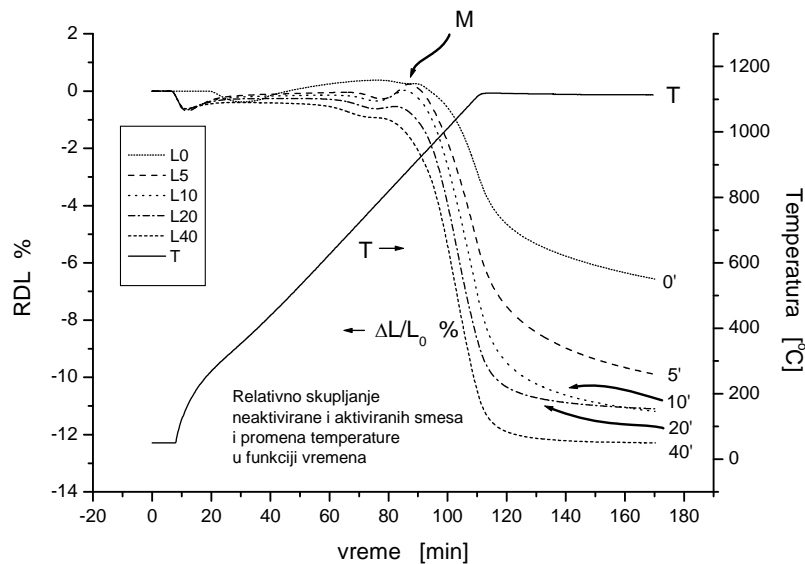
График приказан на сл. 27. представља релативно скупљање узорака као функцију температуре током грејања и задржавања на 1100°C, за узорке механички активирание различито време.



Сл.28. Релативно скупљање неактивирание и активираних смеша у функцији времена грејања и промена температуре током грејања.

На сл.28 представљено је релативно скупљање узорака смеша механички активираних у току различитих времена у функцији времена загревања. Такође је приказана промена температуре у функцији времена, која представља графички приказ температурног програма и грејања узорка у неизотермском режиму до 1100°C брзином од

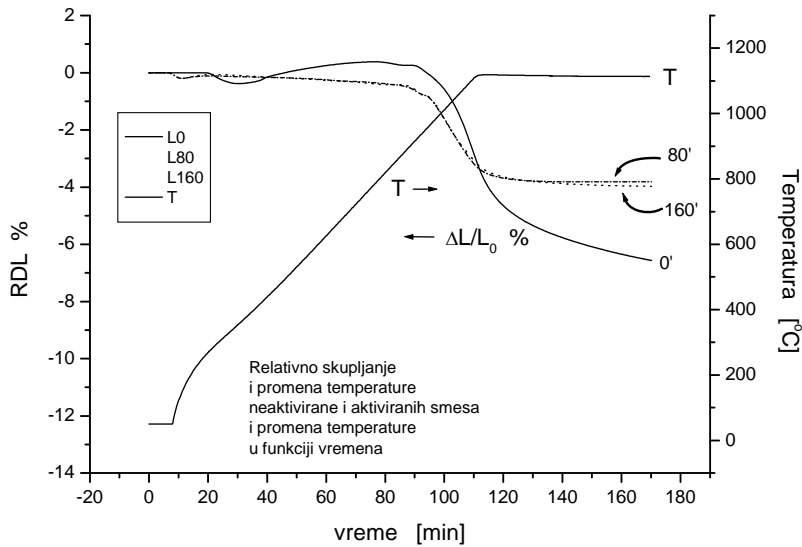
10°C/min, као и период изотермског задржавања у току 1 h на температури 1100°C на десној ипсилон оси. Интензивно смањење димензија потиче од процеса синтеровања. Са повећањем времена механичке активације, криве карактеристичног скупљања у процесу синтеровања померају се ка нижим температурама. Процес синтеровања услед уношења дефеката током механичке активације, изискује мању енергију активације и одиграва се на нижој температури у односу на неактивiranу смешу.



Сл.29. Релативно скупљање неактивираних и активираних смеша у функцији времена и промена температуре током грејања, за смеше активираних 5, 10, 20 и 40 минута.

Условно се узорци се могу поделити у две групе. Прва група представља прахове који су механички активирани и у којима није дошло до појаве нових фаза током механичке активације, што се види са дифрактограма прахова (сл. 15.) (5, 10, 20 и 40 минута) и другу групу којој припадају прахови активирани 80 и 160 минута (сл. 16) у којима је

дошло до стварања нових фаза титаната. Прах неактивираних смеше, у тој условној подели, сматра се референтним прахом.



Сл. 30. Релативно скупљање неактивираних и смеша прахова

активираних 80 и 160 минута у функцији времена и промена температуре током загревања.

Криве које припадају првој групи (сл.29) пре интензивног смањења димензија, које приписујемо синтеровању, показују максимум, на слици означен као M, који се са продужењем времена активације смањује и помера ка ранијим временима термичког третмана и нижим температурама.

Облик криве је карактеристичан за прахове који представљају смешу фаза. Механичка активација доводи до уношења дислокација при лому честица и настајња микропукотина и смањења величине кристалита. Приликом термичког третмана са повишењем температуре долази до реаранжирања честица, што се огледа у скупљању узорка, да би након тога дошло до изразитог ширења које настаје услед истовременог термалног ширења увећаног броја домена. Нагло смањење димензија узорка, скупљање, потиче од процеса синтеровања.

Криве прахова активираних 80 и 160 минута, и праха неактивираних смеше, приказани су на сл. 30. Криве активираних прахова се поклапају. Карактеристично за ова два праха је да постоји значајна количина новонасталих фаза Zn_2TiO_4 и $ZnTiO_3$. Процес синтеровања прати много мање скупљање у односу на прахове смеша из прве групе што је узроковано тиме да овде постоји фаза продуката, тако да се реакција само довршава и представља у основи процес синтеровања реакционог продукта. Процес довршетка реакције сада је померен ка вишим температурама, у односу на активираних прахове, и одиграва се једновремено са процесом синтеровања, јер слој реакционог продукта спречава дифузију остатка реактаната ZnO и TiO_2 једних ка другим.

Вулфри и Банистер [84] предложили су модел анализе за одређивање вредности које карактеришу неизотермско синтеровање у почетном стадијуму. Овај метод омогућава одређивање параметара синтеровања, као што су енергија активације и дифузиони коефицијенти.

Познате су две методе које се користе за неизотермско синтеровање. То су Дорнов метод и метода константне брзине загревања (КБЗ).

Дорнова метод базира се на одређивању тренутних утицаја на скупљање узорка током мале температурне промене. Ако је V_1 брзина скупљања на температури T_1 непосредно пре пертурбационе промене и V_2 брзина скупљања на T_2 непосредно после промене, енергија активације процеса синтеровања дата је једначином:

$$E_a \cong \left[\frac{RT_1T_2}{(T_1 - T_2)} \right] \ln(V_1 - V_2), \quad (31)$$

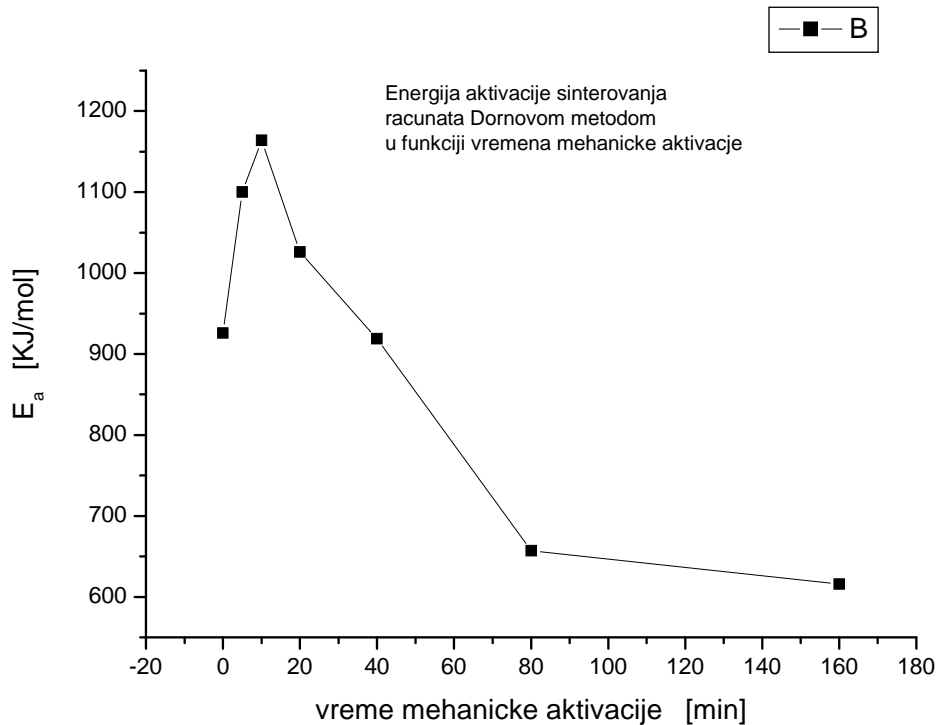
где је R универзална гасна константа $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Примењујући једначину (31) на наш систем, добијамо енергије активације процеса синтеровања, чије су вредности за све узорке дате у таб. V .

Узорак – време активације (мин)	E_a (KJmol ⁻¹)
ZT-0	92,6
ZT-5	110,0
ZT-10	116,4
ZT-20	102,6
ZT-40	91,9
ZT-80	65,7
ZT-160	61,6

Таб. V. Енергије активације синтеровања за различито активирани узорке.

Вредности енергија активације синтеровања система, добијене применом Дорновог метода, у сагласности су са експериментално добијеним резултатима. Дорнов метод подразумева различите апроксимације: да честице имају облик сфере, да стање микроструктуре остаје при промени температуре константно. Такође подразумева непостојање теоријског модела који описује одређени стадијум процеса синтеровања [47].

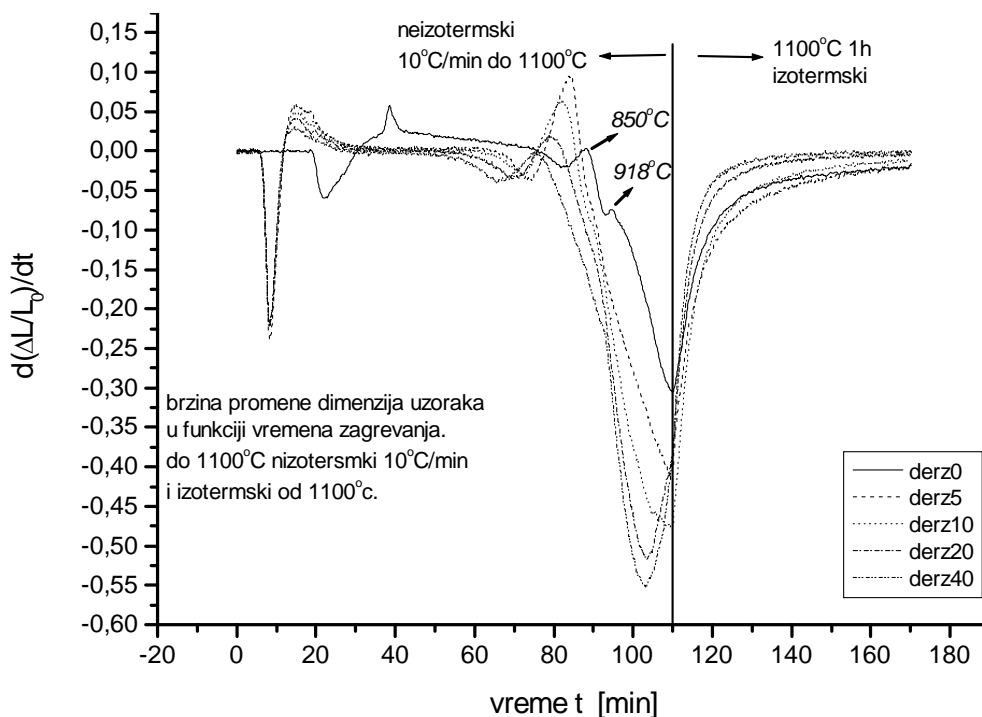


Сл.31. Енергија активације неизотермског синтеровања рачуната Дорновим поступком у функцији времена механичке активације праха.

Графички приказано, (сл.31.), енергија активације расте од неактивираниог праха до праха активираниог 10 минута. После овог интервала, енергија активације синтеровања опада до краја посматраног интервала од 160 минута. Феномен повећања енергије активације до активирања у току 10 минута објашњава се формирањем слоја уситњених честица цинк-оксида које окружују још увек велике честице TiO_2 [75], услед чега процес синтеровања изискује додатну енергију за савладавање процеса срастања честица. После периода од 10 минута активације, специфична површина достиже максималну

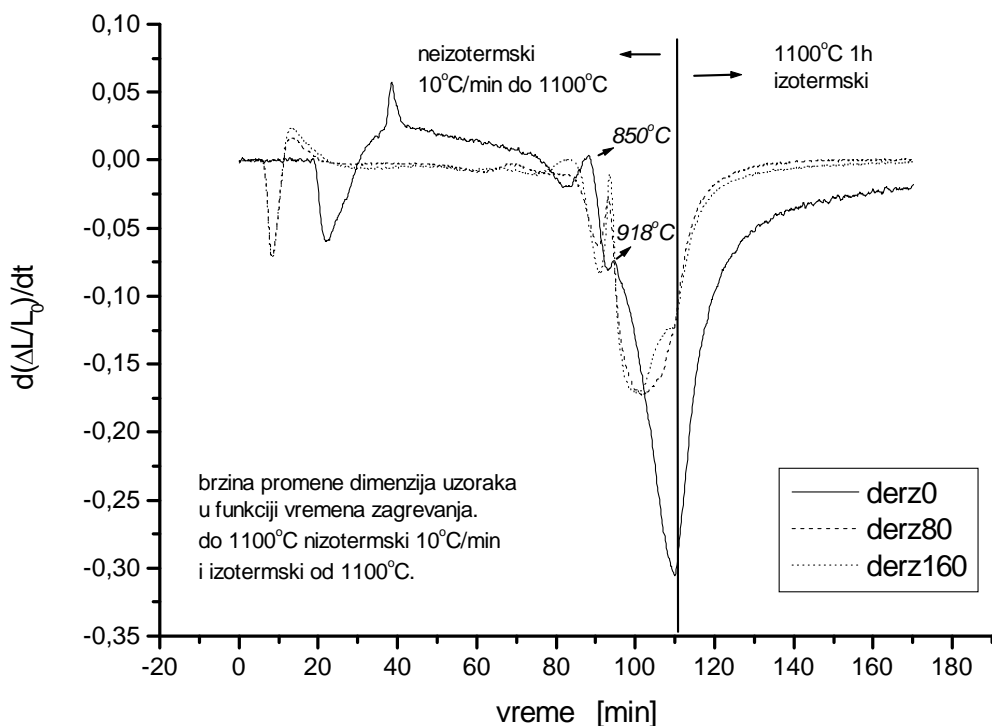
вредност (сл. 31.), честице обе фазе су уједначене величине и процес синтеровања захтева мању енергију активације. Узорци прахова активираних 80 и 160 минута, у поређењу са осталим узорцима показују мање скупљање (сл. 28.), па је сагласно формули (31) и енергија активације мања. Смањење скупљања и нагли пад енергије активације последица су већ формираних фаза продуката $ZnTiO_3$ и Zn_2TiO_4 током механичке активације (сл. 30), тако да процес синтеровања представља синтеровање реакционог продукта које изискује мању енергију активације.

Често се практикује да се резултати добијени дилатометријском анализом представе као први извод релативног скупљања по температури или времену, у функцији температуре или времена [85]. На сл. 32 приказана је промена брзине скупљања у функцији времена загревања при неизотермском повећању вредности температуре до 1100°C за узорке неактивираних смеше и смеша активираних 5, 10, 20 и 40 минута, при брзини грејања од $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Сл.32. Брзина промене димензија узорака у функцији времена загревања при неизотермском повишењу температуре брзином од $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ и изотермском задржавању на температури 1100°C 1 h за прахове неактивациране смеше, 0, и смеша активираних 5, 10, 20 и 40 минута.

На сл. 33 приказане су промене брзине скупљања за неактивирану смешу као референтну и за смеше прахова активираних 80 и 160 минута. Подела је направљена због различитог карактера кривих за прахове активираних 80 и 160 минута, као и због прегледности.



Сл. 33. Брзина промене димензија узорака у функцији времена загревања при неизотермском повећању температуре брзином од 10°C/min и изотермском задржавању на температури од 1100°C од 1 сат за прахове неактивациране смеше, 0, и активираних смеша 80 и 160 минута.

Уочљива је разлика између криве неактивацираног праха и кривих активираних прахова. Крива неактивацираног праха означена је са derz0 и налази се на оба графика (сл. 32 и 33) као референтна крива. Неактивацирана смеша приликом загревања улази у процес синтеровања за време кога, вероватно, долази до реакција настајања цинк-метатитаната и ортотитаната [50]. Карактеристичне температуре система еквимоларне смеше ZnO-TiO₂ су 850°C и 945°C [53]. Карактеристичне промена брзине (сл. 32 и 33) означене су стрелицама и одигравају се на температури 850°C и 918°C и, с обзиром на раније

наведено, вероватно то представља прелаз из хексагоналне структуре ZnTiO_3 у кубичну Zn_2TiO_4 . ZnO-TiO_2 систем, наиме, прво формира $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ нискотемпературну кубичну фазу и то у интервалу од 600 до 760 °C, а да ZnTiO_3 као хексагонални метатитанат из ове форме настаје постепено од 820 °C, да би се, у складу са фазним дијаграмом Дулина и Рејса [50] на 965°C нагло разложио на такође кубични Zn_2TiO_4 ортотитанат и TiO_2 рутил.

Са продужењем времена активације, за прахове активаране до 40 минута (сл. 32), температуре реакције и температуре синтеровања померају се ка нижим температурама. Најнижу температуру реакције и синтеровања има прах активираан 40 минута. Код овог праха унешено је довољно дефеката, честице су на најмањем растојању, домени кохерентног расејања су мали, тако да лакше долази до реакције почетних компонената.

Са даљим продужењем времена активације пратимо наредна два времена активације од 80 и 160 минута приказана упоредо са неактивараном смешом на (сл. 33.). Код ових прахова долази до формирања продукта још приликом мелевења, и то код праха активираниог 80 минута Zn_2TiO_4 ортотитанта, а код праха активираниог 160 минута, поред орто и метатитаната ZnTiO_3 , што је потврђено дифрактограмима прахова (сл.16). Када се посматра брзина промена димензија узорака у функцији времена загревања, види се да су пикови формирања ZnTiO_3 и Zn_2TiO_4 померени незнатно ка нижим температурама у односу на неактивирану смешу. Виша температура на којој се одиграва реакција, у односу на прахове код којих нема формираних фаза, објашњава се тиме да продукт настао приликом мелевења представља дифузиону баријеру, тако да је при термичком

третману потребна већа енергија да би дошло до процеса формирања продукта што се огледа у повишеној температури.

Процес синтеровања за ова два праха има најмање енергије активације (сл. 31 и таб. V.) Позиција максималних брзина скупљања при синтеровању за прахове 40, 80 и 160 минута, при неизотермском загревању поклапају се, што говори о томе да снижења температуре синтеровања механичком активацијом након 40 минута више нема. Треба напоменути да је при том енергија активације прахова активираних 80 и 160 минута мања од енергије активације праха активараног 40 минута. Мања енергија активације је последица смањења величине скупљања, а не снижења температуре при синтеровању.

5. ЗАКЉУЧАК

У овом раду анализиран је утицај механичке активације на синтезу цинк-мета титаната ($ZnTiO_3$). Полазећи од тога да механичка активација утиче на структуру праха, мењајући је за накнадну синтезу процесом синтеровања, ми смо дефинисали суштинску зависност између структуре и синтезе.

Вршена је активација смеше прахова ZnO и TiO_2 у еквимоларном односу у току 0 до 160 минута. Методом карактеризације специфичне површине, сканирајуће електронске микроскопије и рендгенске дифракције одређене су структурне промене које се одигравају током механичке активације. Проучен је и утицај механичке активације на компресибилност прахова. Утицај механичке активације на синтеровање праћен је у изотермском режиму рендгенском дифракцијом и неизотермском режиму, дилатометријом и сканирајућом електронском микроскопијом.

Проучене су карактеристике, механизми формирања и еволуција микроструктуре током процеса активације, као и фазни састав и кинетика механохемијске реакције. Процес синтеровања условљен је својствима прахова добијених механичком активацијом и са тог становишта својства су посматрана у функцији времена млевења. Посматран је развој фаза на карактеристичној температури настајања цинк-метатитаната ($ZnTiO_3$) у функцији времена активације. Дилатометријском анализом праћен је утицај механичке активације на енергију активације процеса синтеровања при неизотермском синтеровању.

Детаљно проучавање кинетике и механизма механичке активације смеше праха ZnO и TiO_2 показује да се процес активације одиграва у три стадијума. Први карактерише смањење величине честица, у другом је доминантан процес секундарне агломерације или слепљивање ситних честица, док се у трећем разбијају претходно настали скупови честица нових фаза.

Из вредности специфичне површине и резултата рендгеноструктурне анализе за карактеристична времена механичког третмана утврђено је да процес механичке активације у смислу уношења дефеката и смањења величине честица траје до 40 минута за посматране параметре процеса млевења. Такође, овим резултатима доказана је као могућа синтеза титанатних једињења механохемијском реакцијом. Показано је, наиме, да фазе цинк-ортотитаната и цинк-

метатитаната при механохемијској синтези настају одвојено. При том је установљено такође да фаза цинк-ортотитаната (Zn_2TiO_4) настаје прва и то у 80. минути механичког третмана, да би након тога у 160 минути дошло до појаве фазе цинк-метатитаната ($ZnTiO_3$) и смањења садржаја ортотитанатне фазе. Сканирајућа електронска микроскопија открила је да се у процесу млевења фазе цинк-оксида и титан-диоксида за мала времена активације понашају различито и да се приликом механичке активације величина честица и агломерација мењају.

Утицај ових величина огледа се у компресибилности прахова. Компресибилност је посматрана у односу на прах који није механички активиран и посматрана је промена на почетку и на крају интервала времена у коме је вршена механичка активација. Предложена су два механизма одговорна за повећање густине у посматраном интервалу притисака. Процес повећања густине испресака услед реаранжирања честица и процес повећања густине под већим притисцима услед деформације честица. На основу ове анализе одлучено је да се прахови за изотермско синтровање пресују на нижим притисцима, а да за неизотермско синтеровање пресовање буде на вишим притисцима у односу на посматрани интервал. Утицај механичке активације на промену густине довео нас је до закључка да промена облика и величине честица као и текстура имају доминантну улогу на процес компактирања. Промена густине говори о томе да се, за посматране услове млевења, ови процес одвијају у најранијем периоду млевења и то до 20 минута.

У изотермским условима грејања на карактеристичној температури настајања цинк-метатитаната посматран је утицај механичке активације на процес реакционог синтеровања. Утврђен је фазни састав у коме тежински проценат титанатних фаза интензивно расте и време механичке активације, за дате услове млевења, налази се између 20-ог и 40-ог минута млевења. Времена унутар овог интервала представљају оптимална времена активације млевењем. То су време и услови млевења за које се полазни прах ZnO и TiO_2 -рутил (1:1) максимално активира уношењем дефеката, а да при том не долази до формирања почетних клица титанатних фаза приликом млевења. Одређени су, дакле, параметри млевења и грејања и на тај начин оптимизован је однос механичке активације и реакционог синтеровања за синтезу фаза продуката титанатних једињења.

Процес неизотермског синтеровања је показао да је енергија активације синтеровања, израчуната Дорновим методом, највећа за прах активиран 10 минута. Анализа дилатометрисјких података у

неизотермском режиму показала је јасну одвојеност кривих периода механичке активације и механохемијске реакције при накнадном неизотермском синтеровању. Температура почетка синтеровања све до времена активације од 40 минута опада, да би, услед немогућности дифузије за прахове активаране 80 и 160 минута поново порасла. При томе за прахове активираних 80 и 160 минута криве брзине дилатације указују да је у питању реакционо синтеровање, док је код прахова активираних до 40 минута реакција претходила синтеровању, па је у питању било синтеровање реакционог продукта. Такође, установљено је да је при неизотермском синтеровању скупљање прахова активираних 80 и 160 минута најмање у односу на неактиварани прах и прахове активираних краће време.

У овом раду покушано је, на основу резултата анализе структуре и њених промена у два изразито сложена процеса синтезе као што су механичка активација и синтеровање, ближе упознавање са својствима система ZnO-TiO_2 . При томе, посебна пажња поклоњена је фази цинк-метатитаната (ZnTiO_3), која, по нашим сазнањима, није проучавана у оваквим синтетским условима.

Објављени научни радови и саопштења

2002-2005

R52

1. T. Srećković, N. Obradović, **N. Labus**, Lj. Živković "*Enhancing synthesis and sintering of zinc titanate using mechanical activation*", Progress in Advanced Materials and Processes, Materials Science Forum, Vol. 453-454 (2004), 435-440. (3)
2. M. V. Nikolić, **N. Labus**, *A Phenomenological Analysis of Sintering Kinetics of Alumina*, Progress in Advanced Materials and Processes, Materials Science Forum, Vol. 453-454 (2004), 441-446. (3)
3. M. V. Nikolić, **N. Labus**, M.M.Ristić, *A Phenomenological Analysis of Sintering Kinetics from Viewpoint of Activated Volume*, Sci of Sintering, (2005), 19-25. (3)
4. N.Obradovic, **N.Labus**, T.Sreckovic, M.M.Ristic, *Dilatometer Investigations of Reactive Sintering of Zinc Titanate Ceramics*, Materials Science Forum, Vol. 494 (September 2005) pp.411-416. (3)
5. 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*, Materials Science Forum, Vol. 494 (September 2005) pp.417-422. (3)
6. V. P. Pavlović, M. V. Nikolić, V. B. Pavlović, **N. Labus**, Lj. Živković, B. D. Stojanović, *Correlation between Densification Rate and Microstructure Evolution of Mechanically Activated BaTiO₃*, Ferroelectrics, 319:1-11, 2005. (in press) Received Sept. 6, 2004, In final form December 15, 2004. (3)
7. N.Obradović, **N.Labus**, T.Srećković, D. Minić, M.M.Ristić, *Synthesis and Characterization of Powders Obtained by Mechanical Activation*, Science of Sintering 37 (2005) 115-122.

8. **N.Labus**, N.Obradović, T.Srećković, V.Mitić, M.M.Ristić, *Influence of Mechanical Activation on Synthesis of Zinc Metatitanate*, Science of Sintering 37, (2005), 123-129. (3)

R54

9. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković, D. Minić, M. M. Ristić "*Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders obtained by mechanical activation*", Mechanochemical synthesis and sintering, Novosibirsk, Rusija, Proc., (2004), in press.

(1)

10. **N. Labus**, N. Obradović, T. Srećković, V. Mitić, M. M. Ristić "*Influence of mechanical activation on zinc metatitanate synthesis*", Mechanochemical synthesis and sintering, Novosibirsk, Rusija, Proc., (2004), in press. (1)

R72

11. T. Srećković, N. Obradović, **N. Labus**, Z. Marinković, M. M. Ristić "*Enhancing synthesis and sintering of zinc titanate using mechanical activation*", YUCOMAT 2003, Herceg Novi, Programme and the book of abstracts, (2003), pp:59. (0.5)

12. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković "*Influence of mechanical activation on synthesis and sintering of zinc titanate*", School of ceramics, Novi Sad, Book of extended abstracts, (2003), pp:56. (0.5)

13. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković, D. Minić, M. M. Ristić "*Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders obtained by mechanical activation*", Mechanochemical synthesis and sintering, Novosibirsk, Rusija, Program and Abstracts, (2004), pp:69. (0.5)

14. **N. Labus**, N. Obradović, T. Srećković, V. Mitić, M. M. Ristić "*Influence of mechanical activation on zinc metatitanate synthesis*", Mechanochemical synthesis and sintering, Novosibirsk, Rusija, Program and Abstracts, (2004), pp:41. (0.5)

15. N. Obradović, **N. Labus**, T. V. Srećković, Lj. Živković, M. M. Ristić "*Dilatometer investigations of reactive sintering of zinc titanates ceramics*", YUCOMAT 2004, Herceg Novi, Programme and the book of abstracts, (2004), pp:66. (0.5)

16. M. V. Nikolić, V. P. Pavlović, V. B. Pavlović, **N. Labus**, B. D. Stojanović, *Application of the Master Sintering Curve Theory to Non-Isothermal Sintering of BaTiO₃ Ceramics*, YUCOMAT 2004, Book of Abstracts, Herceg Novi, September 13-17, 2004, 67 (0.5)

17. V. P. Pavlović, M. V. Nikolić, V. B. Pavlović, **N. Labus**, Lj. Živković, B. D. Stojanović, *Correlation between Densification Rate and Microstructure Evolution of Mechanically Activated BaTiO₃*, Proceedings of ECAPD 7, Lieberec, September 2004 (0.5)

R73

18. N. Obradović, **N. Labus**, T. Srećković "*Mehanosinteza α -spinela Zn₂TiO₄ mlevenjem u planetarnom mlinu* ", Drugi seminar mladih istraživača, SANU, Beograd, Program i zbornik abstrakata, (2003), pp:1. (0.2)

19. **N. Labus**, N. Obradović, T. Srećković "*Uticaj mehaničke aktivacije na sintezu cink meta-titanata*", Drugi seminar mladih istraživača, SANU, Beograd, Program i zbornik abstrakata, (2003), pp:2. (0.2)

Литература:

- [1] М.М.Ристић, Принципи науке о материјалима, САНУ, Посебна издања 36, Београд, 1993.
- [2] Г.В.Самсонов, Конфигурационне представленија електроногoгo строения в физичесом материаловедении, Наукова думка, Киев, 1977.
- [3] Е.М.Савицкий, В.Б.Грибуля, Н.Н.Киселева, М.М.Ристић, З. Николић, З.Стоилковић, М.Живковић, И.П.Арсентьева, Прогнозирование в материаловедении с применением ЕВМ, Наука, Москва, 1990.
- [4] М.М.Ристић, Л.Ф.Прјадко, Ју. А. Куницики, З.С.Николић, М.В.Николић, С.М.Радић, Прогноза физичко-хемијских својстава материјала, ЦМС БУ, Београд, 1996.
- [5] M.V.Zdujić, Mehanoхемијски tretman neorganskih materijala, Hem.Ind. 55(5) 191-206 (2001)
- [6] Dahille F., Roy R., High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars, Nature, 1960, vol.186, pg. 39,71.
- [7] Твердые тела под высоким давлением, под.ред. В. Пола, Д.Воршауара. М. Мир, 1966. 523 с.
- [8] Thiessen P.A., Meyer K.,Heinecke G., Grundlagen der Tribochimie,- Berlin: Akad.-Verl., 1966, N.1.-194. s.
- [9] Кротова Н.А., Карасев В.В., Дерягин Б.В., Исследование электроноии эмиссии при отрыве пленки высокополимера от стекла в вакууме. Докл. АН СССР, 1953, г.83, с.777-780.
- [10] Линке Э., Тоффман К., Влияние механически возбужденных центров на эмиссию фотонов и электронов при фрезеровний,- В.кн.: Материалы V – Всесоюзного симпозиума по механоэмисий и механохимий твердых тел. 4.1. Таллин, 1977, с.167-171.

- [11] Беляев Л.М., Мартынов Ю.П., Набатов В.В., Исследование свечения при разрушении кристаллов. Времена высвечивания.-В.кн.: физика щелочно-галогидных кристаллов. Рига, 1965, с.179-183.
- [12] Ходаков Г.С., Физика измельчения, -Москва: Наука, 1972.
- [13] Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Механохимия твердых неорганических веществ.-Успехи химий, 1971. т.40, с.1835-1856.
- [14] М.М.Ристић, С.Ђ.Милошевић, Mechanical activation of inorganic materials, САНУ, посебна издања 38, 1998.
- [15] C.Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46 (2001) 1-184.
- [16] German R.M., Particle Packing Characteristics, Princeton, New Jersey, 1989.
- [17] Kenkre V.M., R.M. Endicott, S.J.Glass, A.J.Hurd, A Theoretical Model for Compaction of Granular Materials, J.Am.Ceram.Soc., 79 [12] 3045-54 (1996).
- [18] R.Pannelli, F.A.Filho, a study of a new phenomenological compacting equation, Powder Technology 114 (2001) 255-261.
- [19] Concise Science Dictionary, Oxford university press, 1984.
- [20] М.М.Ристић, З.С.Николић, Теорија дијаграма синтеровања са соновама синтеровања, САНУ, Посебна издања, књига 27, 1987.
- [21] German R.M., Sintering Theory and Practice, John Wiley and sons inc., New York, 1996.
- [22] A.P.Savitskii, Definition of the term sintering, Sci. of Sintering, Current problems and new trends, Bgd. (2003), pp.3.
- [23] В.А. Ивенесен, Феноменология спекания, Металлургия, Москва, 1985.

- [24] В.В. Скороход, Реологические основы теории спекания, Наукова думка, Киев, 1972.
- [25] G. Petzow, H.E.Exner, Ztsch. Metalkunde, 67, 611 (1976).
- [26] Гегузин Я. Э, ФТТ, 7, 1950 (1975).
- [27] Гегузин Я. Э, Ю.Г. Клиничук, Порошковая металлургия, 5, 34, (1978).
- [28] Д.Дужевић, М.М.Ристић, Materials Sci. Monographs, 4, 35 (1979).
- [29] М. М. Ристић, М.Ј. Драгојевић – Нешић, A New Approach for the Description of the Initial - Stage Kinetics During Amorphous Materials Sintering, Powd.Technol., 49 (1987), 189-190.
- [30] М.М.Ристић, Theoretical studies of the sintering process, IBK – Vinča, Beograd, 1974.
- [31] М.М.Ristić, B.Živanović, Interceram, No. 5, 580 (1976).
- [32] С. Йованович, М.М.Ристич, Порошковая металлургия, No. 9, 102, (1956).
- [33] В.М.Гропянов, В.Г.Аббакумов, Интегральные методы анализа неизотермической кинетики, Химия и химическая технология, 22 (1979), 178-183.
- [34] Г.В.Самсонов, Проблемы создания неорганических веществ и материалов с заданными свойствами, САНУ, Београд, 1978.
- [35], Принципи савремене прогнозе материјала, ЦМС БУ и ИТН САНУ, Београд, 1983.
- [36] И.И.Китапородский и др., Технология стекла, Стройиздат, Москва, 1967.
- [37] М.М.Ristić i G.V.Samsonov sa saradnicima, Metalurgija praha, Elektronski fakultet Niš, 1973.

- [38] Comprehensive Chemical Kinetics, (ed. By G.H.Bamford), Elsevier Sci.Publ.Comp., Amsterdam, 198
- [39] S.Haglund, J.Agren, B. Uhrenius, Z.Metallkd. 89 (1998) 316.
- [40] V.A. Ivensen, Sci. Sintering 10 (1980) 175.
- [41] S.Haglund, J.Agren, P.Lindskog, Z. Metallkd. 89 (1998) 323.
- [42] J.Agren, J.Brandt, S.Haglund, B.Uhrenius, in: R.M.German, G.L.Messing, R.C.Cornawall (Eds.), Sintering Technology, Marcel Decker, New York, 1996, p. 149.
- [43] P.Roura, J.Costa, J.Farjas, Is sintering enhanced under non-isothermal conditions?, Materials science and Engineering A 337 (2002) 248-253.
- [44] Гегузин Я. Э., Физика спекания, Наука, Москва, 1967.
- [45] Burke J.J., J.Am.Ceram.Soc., 40, No.3, 80 (1957).
- [46] W.D.Kingery, Introduction to Ceramics, New York, 1950, par. 122.
- [47] Ph. Dehaut, L.Bourgeois, H.Chavrel, Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering, Journal of Nuclear Materials 299 (2001) 250-259.
- [48] J.J. Bacmann, G.Cizeron, R. Delmas, Mem. Sci. Rev. Metallurg. LXVII (2) (1970).
- [49] J.Wang i R.Raj, J.Am.Ceram.Soc. 73 (1990) 1172.
- [50] F.H. Dulin, D.E.Rase, Phase Equilibria in the System ZnO-TiO₂, Journal of American Ceramic Society, 43 [3] 130 (1960)
- [51] A.T.McCord and H.F. Saunders, "Preparation of Pigmentary Materials", U.S. Pat. 2.379.019, June 26, 1945; Ceram abstr, 24[8] 155 (1945).
- [52] Ekbert Lederle, Max Gunther, Rudolf Brill, "White Pigment", U.S. pat., 2,140,235, Dec.13,1938,Ceram.Abstr, 18[3]88(1939).

- [53] Osamu Yamaguchi, Masamu Morimi, Hidenao Kawabata, Kiyoshi Shimizu, Foramtion and Transforamtion of $ZnTiO_3$, Comunciations of the American Ceramic Society, J.Am.Ceram.Soc., 70 [5] C 97-C98 (1987)
- [54] J.Yang, J.H.Swisher, The Phase stability of $Zn_2Ti_3O_8$, Materials Characterization, 37:153-159 (1996)
- [55] H.T.Kim, Y.Kim, M.Valant, D.Suvorov, Titanium Incorporation in Zn_2TiO_4 Spinel Ceramics, Journal of American Ceramic Society, 84 [5] 1081-86 (2001).
- [56] Chunfei Li, Yoshio Bando, Masaki Nakamura, Noboru Kimizuka, Hijili Kito, Precipitate within the Spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy, Materials Research Bulletin 35 (2000) 351-358
- [57] S.K.Manik, P.Bose, S.K.Pradhan, Microstucture characterization and phase transforamation kinetics of ball-milled prepared nanocrystalline Zn_2TiO_4 by Rietveld method
Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 837-847
- [58] Yee-Shin Chang, Yen-Hwei Chang., The Structure and Properties of Zinc-titanate Doped with Strontium, Journal of Alloys and Compounds 354 (2003) 303-309
- [59] Yee-Shin Chang, Yen-Hwei Chang, In-Gann Chen, Guo-Ju Chen, Yin-Lai Chai, Synthesis and Characterization of Zinc titante Nano-crystal Powders by Sol-Gel Technique,
Journal of Crystal Growth 243 (2002) 319-326.
- [60] S.Lew, A.F.Sarofim, M.F.Stephanopulos,
Ind.Eng.Chem.Res. 31 (1992) 1890.
- [61] C.J. Brinker, G.W.Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [62] Homer E.Kissinger, Anal.Chem. 29 (1957) 1702
- [63] R.L.Coble, J.Appl.Phys.. 32 (1961) 787

- [64] H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22 (1967) 151.
- [65] H.M. Rietveld, J.Appl.Crystallogr. 2 (1969) 65.
- [66] R.A. Young, D.B.Wiles, J.Appl.Cryst. 15 (1982) 430.
- [67] L.Lutterotti, Maud Version 1.85, 2002.,
<http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>.
- [68] P.M. Botta, E.F. Aglietti, J.M. Porto Lopez, Mechanochemical effects on the kinetics of zinc titanate formation
Journal of material science 39 (2004) 5195-5199.
- [69] Dong Qian, L.Gerward, J.Z. Jiang, Deformation induced reactions of ZnO and TiO₂, Journal of Materilas Scinece 39 (2004) 5389-5392.
- [70] U.Steineke, B.Wallis, Foramtion and Structure of Ti-Zn-Oxides, Cryst.Res.Technol., 32 (1997), 1, 187-193.
- [71] A.I.Sheinkman, F.P.Shenikman, I.P. Dobrovol'skii, G.R. Zvyagina, Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater.13 (1977) 1447.
- [72] P.Pei, D. Minor and G.Onoda, "Laboratory Techniques for Bulk Density Measurements" Chapter 17, p.p.293-306 of "Advances in Process Measurments for the Ceramic Industry", ed. By A. Jillavenkatesa and G. Onoda, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999.
- [73] L.M.Sheppard, Measurement Advances for Ceramic Processing Control, Ceramic Industry, p.p.60, October 1998.
- [74] M.W.Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, Brsitol and Philadelphia, 2003.
- [75] M.Kakazey, J.G.Gonzales-Rodriguez, R.S.Leder, B.Salazar-Hernandez, M.Vlasova, M.M.Ristic, T.Sreckovic, Thermal processes during mechanical treatment of ZnO and ZnO-TiO₂ powders and their role in the formation of defect structure, International Journal of Fracture, 113: L13-L18, 2002.
- [76] R.A. Spurr, H.Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer, Anal.Chem. 29(5)(1957) 760-762.

- [77] N.Savage, B.Chieroth, A.Ginwalla, B.R.Patton, S.A.Akbar, P.K.Dutta, Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors, *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 17-27.
- [78] B.D.Stojanovic, Mechanochemical Synthesis of Ceramic Powders with Perovskite Structure, *Journal of Materials Processing Technology*, 6816 (2003) 1-4.
- [79] R. Panelli, F. Ambrozio Filho, *Powder Technology*, 114 (2001), 255-261.
- [80] G. Bockstiegel, *Proc. Int. Powder Metall. Conf. 1* (1966) 155-187, Plenum, New York
- [81] R. W. Heckel, *Trans. Metall. Soc. AIME* 221 (1961) 671-675.
- [82] K. Kawakita, K. Ludde, *Powder Technol.* 4 (1971) 61-68.
- [83] R. Ge, *Int. J Powder Metall.* 27 (3) (1991) 216-221.
- [84] J.L.Woolfrey, M.J.Banister, *J.Am.Ceram.Soc.*, 55 (1972), 390-394.
- [85] P. Duran, J. Tartaj, C. Moure, *Ceramics Int.* 29 (2003), 419-425.