

# Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена; Synthesis and characterization of sphene based ceramics

Jelena R. Pantić



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена; Synthesis and characterization of sphene based ceramics | Jelena R. Pantić | Универзитет у Београду | 2015-07-10 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0003983>

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Јелена Р. Пантић

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА  
КЕРАМИКЕ НА БАЗИ СФЕНА**

докторска дисертација

Београд, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Jelena R. Pantić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF SPHENE BASED CERAMICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

**Ментор:**

**Др Александар Кременовић**, редовни професор, научна област - кристалографија, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

**Чланови комисије:**

**Др Весна Похарц-Логар**, редовни професор у пензији, научна област - фундаментална и примењена минералогичка, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

**Др Бранко Матовић**, научни саветник, научна област - хемија, Лабораторија за материјале, Институт за нуклеарне науке „Винча“

**Датум одбране:** \_\_\_\_\_

## *Захвалница*

*Докторска дисертација „Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена“ рађена је у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ у оквиру пројекта „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“ ев. бр. ИИИИ 45012, који је финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Израдом овог рада руководили су др Александар Кременовић, редовни професор на Рударско-геолошком факултету у Београду и др Бранко Матовић, научни саветник ИИИИ „Винча“, којима се овим путем искрено захваљујем.*

*Захваљујем се и др Весни Похарџ-Логар, редовном професору на Рударско-геолошком факултету у Београду, на пруженој помоћи око израде експерименталог дела дисертације, као и колегама др Предрагу Вулићу, др Миховилу Логару и Николи Вуковићу.*

*Желим да се захвалим својим колегама из Лабораторије за материјале за пружену помоћ и подршку, а посебно др Марији Прекајски, др Ањи Дошен и др Весни Максимовић које су учествовале у изради овог доктората.*

*Такође, захвалницу дугујем и др Мирославу Драмићанину, директору Лабораторије за радијациону хемију и физику и др Владимиру Урбановичу (Scientific-Practical and Materials Research Center, NAS of Belarus) без чије помоћи велики део експерименталног рада не би могао бити израђен.*

*Велику захвалност дугујем својој породици и веренику, без чије подршке и љубави не бих била овде где сада јесам.*

*Јелена Пантић*

## СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КЕРАМИКЕ НА БАЗИ СФЕНА

### Резиме

Механохемијска активација стехиометријске смеше реактаната  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  показала се као веома успешна и једноставна метода за добијање сфена ( $\text{CaTiSiO}_5$ ). На основу мерења релативних густина свих синтерованих узорака установљено је да максималну густину од 93,9 % имају узорци који су активирани 30 минута и синтеровани на 1200 °С. Микроструктурном анализом, тј. анализом слика синтерованих узорака активираних 30 минута, које су добијене скенирајућом електронском микроскопијом, опажа се бимодална расподела величине зрна, са просечном величином од 3  $\mu\text{m}$ , односно 5  $\mu\text{m}$ . Ритвелдовом анализом је потврђено присуство сфена, који кристалише у просторној групи  $P2_1/a$ , као примарне кристалне фазе. Перовскит и коесит, јављају се као секундарне кристалне фазе на свим температурама. Квантитативном рендгенским анализом израчунат је удео присутних фаза и он износи: 93,3 % за сфен, 2,9 % за перовскит и 3,8 % за коесит.

Механохемијском активацијом сфена и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  у стехиометријском односу прерачунатом у односу на формулу  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ , добијени су чврсти раствори. Најбољи однос количине допанта и реемисије, као и јачине обојења има узорак  $\text{CaTi}_{0,999}\text{Cr}_{0,001}\text{TiO}_5$ . Микроструктурном анализом механички активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  допираних хромом опажа се унимодална расподела величине честица, са просечном величином зрна од око 1  $\mu\text{m}$ , која је пожељна за примену пигмената. Дифузно-рефлексионни спектри узорака  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  су показали широку траку са апсорпционим максимумом на 500 nm која се односи на присуство  $\text{Cr}^{4+}$  јона у октаедарској координацији. Трака на 570 nm се приписује  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  и  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  електронском  $d-d$  прелазу  $\text{Cr}^{3+}$  у октаедарском окружењу. Спектралне карактеристике узорака допираних јонима хрома показују могућност њихове примене као браон пигмената.

Да би дошло до фазне трансформације, претходно механохемијски активиран сфен је подвргнут симултаном дејству високог притиска и високе температуре. Узорци су синтеровани при притиску од  $4,0\pm 0,2$  GPa, односно  $3,5\pm 0,2$  GPa и температури  $1200\pm 50$  °C, односно  $1100\pm 50$  °C. Показало се да највећу релативну густину има узорак синтерован на температури од  $1200$  °C и притиску од  $4,0\pm 0,2$  GPa (99,99 % од теоријске вредности). Ритвелдовом методом је потврђено присуство сфена који кристалише у просторној групи  $A2/a$  као примарна кристална фаза. Анализа дужина веза Ti-O унутар  $TiO_6$  октаедра упућује на закључак да је дошло до његове дисторзије и померања Ti из центра октаедра, што је уједно и најбитнија структурна промена повезана са фазним прелазом. Раманска и инфрацрвена спектроскопска анализа потврђују да је дошло до структурне фазне трансформације из  $P2_1/a$  у  $A2/a$  просторну групу. Просечна величина зрна, процењена путем скенирајуће електронске микроскопије, је већа од величине кристалита добијене Ритвелдовом методом, што показује да су зрна у ствари агломерати, састављени од неколико кристалита. Такође, процес синтеровања под притиском доводи по смањења величине кристалита.

**Кључне речи:** сфен, механохемија, Ритвелдова метода, оптичка спектроскопија, микроструктурна анализа, фазна трансформација, чврсти раствори

**Научна област:** Геонауке

**Ужа научна област:** Кристалографија

**УДК број:**

549.655(043.3)

541.1:548(043.3)

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SPHENE BASED CERAMICS

## Abstract

Sphene ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) was successfully obtained from a mixture of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  using mechanochemical activation. This simple method proved to be suitable to get sphene ceramics. Theoretical density was calculated for each sample after sintering. It was shown that the highest density of 93.9 % have samples with grinding time of 30 min on 1200 °C. The microstructure analysis from scanning electron microscope images shows bimodal grain distribution. The average particle size estimated from SEM images is 3  $\mu\text{m}$  and 5  $\mu\text{m}$ . Rietveld refinement confirms that sphene crystallizes in space group  $P2_1/a$  as a principle crystalline phase. The other two phases (perovskite and coesite) are present at all temperatures indicating its minor amounts. Quantitative analysis was calculated from the Rietveld refinement. Percentage of each phase is 93.3 % for sphene, 2.9 % for perovskite and 3.8 % for coesite.

Ceramic pigments with the stoichiometry of sphene and different  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  content ( $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , with  $y = 0.0003, 0.0005, 0.0010, 0.0015, 0.0035$  and  $0.0050$ ) were successfully obtained using mechanochemical activation. The optimum pigment (best hue with lowest Cr content) is obtained with 0.1 % Cr, and the highest brown component is reached in the pigment corresponding to the formula  $\text{CaTi}_{0.999}\text{Cr}_{0.001}\text{TiO}_5$ . The microstructure analysis from scanning electron microscope images shows unimodal grain distribution with the average particle size around 1  $\mu\text{m}$  which is very desirable for the ceramic pigment application. The diffusion-reflectance spectra of sphene show a broad band centered around 500 nm and can be explained by the presence of  $\text{Cr}^{4+}$ . The  $d-d$  electron transitions of  $\text{Cr}^{4+}$  are hosted in distorted octahedral coordination. The band at 570 nm is attributed to the  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  and  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  transitions of  $\text{Cr}^{3+}$  in octahedral sites. Spectral characteristics of sphene doped with different concentration of Cr imply that it can be used as brown pigment.



To obtain low and high pressure phases, mechanochemically activated sphene was treated by high pressure - high temperature synthesis process. Samples were sintered at pressure of  $3.5\pm 0.2$  and  $4.0\pm 0.2$  GPa and at temperature of 1100 and  $1200\pm 50$  °C. The highest achieved density have samples sintered with pressure of  $4.0\pm 0.2$  GPa at temperature  $1200\pm 50$  °C (99.9 % of the theoretical value). Rietveld refinement confirms that sphene crystallizes in space group *A2/a* as a principle crystalline phase. The most important structural change due to phase transition, the disappearance of the characteristic out-of-center distortion of the Ti atom and moving to the center of octahedra, was also confirmed via Rietveld refinement. Phase transition from *P2<sub>1</sub>/a* to *A2/a* space group was also verified in the IR and Raman spectra. The average particle size computed from X-ray diffraction pattern data for sphene is smaller than the average particle size obtained by scanning electron microscope, suggesting that the particles are composed of packed crystallites. Also, reduction of particle size occurred during high pressure compaction.

**Keywords:** sphene, mechanochemistry, Rietveld refinement, optical spectroscopy, microstructural analysis, phase transition, solid solution

**Scientific Field:** Geosciences

**Field of Academic Expertise:** Crystallography

**UDC Number:**

549.655(043.3)

541.1:548(043.3)

# Садржај

<b>1. Увод</b> .....	1
<b>2. Теоријски део</b> .....	4
2.1. Кристалохемијска својства сфена .....	4
2.2. Фазна трансформација сфена .....	6
2.3. Изоморфне замене сфена .....	16
2.4. Основе механохемијске активације неорганичких материјала .....	23
2.4.1. Процес механохемијске активације чврстих материјала.....	25
2.4.2. Параметри који утичу на процес механохемијске синтезе.....	27
2.5. Синтеровање .....	29
2.5.1. Веза синтеровање-механохемијска активација .....	32
<b>3. Експериментални део</b> .....	34
3.1. Синтеза .....	34
3.1.1. Механохемијска активација сфена .....	34
3.1.2. Пресовање механохемијски активираних прахова .....	36
3.1.3. Синтеровање испресака механохемијски активираних прахова .....	37
3.2. Експерименталне методе .....	38
3.2.1. Одређивање средње величине и расподеле величине честица .....	38
3.2.2. Термичка анализа .....	39
3.2.2.1. Термогравиметрија.....	40
3.2.2.2. Диференцијална термичка анализа.....	40
3.2.3. Израчунавање релативне густине испресака .....	41
3.2.4. Рендгенска дифрактометрија праха.....	42
3.2.5. Примена Ритвелдове методе .....	43
3.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија .....	46
3.2.7. Оптичке спектроскопије .....	48
3.2.7.1. Инфрацрвена спектроскопија.....	50
3.2.7.2. Раманска спектроскопија.....	51
3.2.7.3. Дифузно-рефлексиона спектроскопија .....	52
3.2.7.4. Фотолуминесцентна спектроскопија.....	54
3.2.7.5. Боја и видљиви спектар .....	55

<b>4. Резултати и дискусија</b> .....	58
4.1. Механохемијска активација сфена .....	58
4.1.1. Расподела и величина честица у полазним праховима .....	58
4.1.2. Термичка анализа .....	60
4.1.2. Пресовање и синтеровање активираних прахова.....	65
4.1.4. Рендгенска дифракциона анализа.....	72
4.1.5. Ритвелдова структурна анализа .....	78
4.1.4. Микроструктура синтерованих узорака.....	85
4.2. Синтеза пигмената на бази сфена .....	87
4.2.1. Рендгенска дифракциона анализа.....	87
4.2.2. Микроструктурна анализа .....	88
4.2.3. Спектроскопска анализа .....	90
4.2.4. Анализа боје пигмената на бази сфена.....	93
4.3. Фазна трансформација сфена .....	95
4.3.1. Синтеровање при високим р-Т условима.....	95
4.3.2. Рендгенска дифракциона анализа.....	97
4.3.3. Ритвелдова структурна анализа .....	99
4.3.4. Микроструктура синтерованих узорака.....	106
4.3.5. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	107
4.3.6. Раманска спектроскопска анализа .....	109
<b>5. Закључак</b> .....	111
<b>6. Литература</b> .....	115

## 1. Увод

Сфен или титанит је минерал из групе незосиликата са емпиријском формулом  $\text{CaTiSiO}_5$  (Dana, 1959). Кристалише моноклинично у призматској класи  $2/m$  у просторним групама  $P2_1/a$  и  $A2/a$ . Сфен је први пут описан од стране Пикета (Pictet) 1787. године, док га је Клапрот (Klaproth) 1795. назвао титанитом, због његовог хемијског састава. Добио је име по грчкој речи *sphenos*, што значи клин (Нају, 1801), а у вези је са његовим карактеристичним начином појављивања. Комерцијални значај ове минералне врсте је мали, иако је широко распрострањена (Zussman *et al.*, 1962). Прозрачни до провидни варијетети овог минерала се користе као драго или полудраго камење; из истих разлога он се добија и синтетички. У повишеним концентрацијама сфен представља потенцијални извор титана.

Такође, због својства да у структуру може да прими одређене радионуклеиде (нпр. уранијум, торијум, радијум), керамика и стакло-керамика на бази сфена може да служи као матрица за складиштење нуклеарног отпада (Hayward *et Sечetto*, 1982; Gascoyne, 1986). Сфен са малим садржајем јона  $\text{Cr}^{3+}$  користи се као пигмент, за бојење високо-температурне керамике у црвену и браон боју (Ishida *et al.*, 1990).

Предмет ове докторске дисертације представља синтезу прахова сфена механохемијском активацијом прекурсора. Механохемија као алтернативни начин синтезе сфена није се до сада користила. Литература из те области углавном је везана за испитивања механохемијског утицаја на природни минерал сфен (Kalinkin *et al.*, 2003; Gerasimova *et al.*, 2010). Како би се добио идеалан прах који би се састојао од зрна униформне величине и расподеле до сада је сфен синтетисан методама: сол-гел (Muthuraman *et al.*, 1998), копреципитација (Muthuraman *et al.*, 1998), пиролиза (Lyubenova *et al.*, 2009), сагоревање (Muthuraman *et al.*, 1994), лиофилизација (Lyubenova *et al.*, 2009) и хидротермално (Zussman *et al.*, 1962). Циљ овог рада је испитивање утицаја механохемијске активације прекурсора на синтезу и синтеровање материјала. Механохемија представља атрактивну методу због своје флексибилности и могућности припреме

материјала на собној температури (Grigorieva *et al.*, 2003; Здујић, 2001), тако да су истраживања у тој области веома актуелне.

У даљем истраживању испитан је потенцијал механохемијске методе за добијање пигмента на бази сфена допираног хромом ( $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ ), где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ . Сфен је до сада слабо коришћен као керамички пигмент. Пигменти се користе у индустрији због термичке и хемијске стабилности и добрих оптичких особина (Costa *et al.*, 2003). Механохемијска активација прекурсора има за последицу смањење величине кристалита (Avvakumov *et al.*, 2001) и као таква је веома пожељна за примену у производњи керамичких пигмената (Erpler, 1987) нпр. на бази сфена. Истраживање даје нови увид у могућности примене сфена са малим садржајем  $\text{Cr}^{3+}$  као пигмента у индустрији керамике.

Због фазне трансформације из једне у другу полиморфну модификацију сфен је био тема многих истраживања. Да би дошло до фазне трансформације претходно механохемијски активираних узорака коришћена је симултана примена високе температуре и високог притисака. Ова метода је веома ефикасна за добијање 100% густог материјала без додавања адитива, а такође скраћује време процеса синтеровања, денсификације и фазне трансформације. Испитане су структурне особине добијених полиморфних модификација сфена.

Циљеви овог рада су:

а) добијање керамике на бази сфена и развој нове методе синтезе као примарни циљ ове тезе,

б) проучавање феномена који се одвијају приликом синтезе и синтеровања сфена у чврстом стању, као што су утицај механохемијске активације полазних прекурсора, фазна равнотежа и фазна трансформација под дејством екстремних притисака и температура,

в) карактеризација синтетисаног материјала у у циљу добијања података о структурним и микроструктурним особинама применом различитих кристалографских, оптичких и спектроскопских метода,

г) проучавање могућности делимичне супституције јона титана са јонима хрома; очекује се да резултати рада дају нова сазнања која би побољшала технолошку примену пигмената на бази сфена,

д) одређивање оптималних параметара синтезе у циљу добијања материјала пожељних карактеристика за примену, као и оптимизација боје узорка допираног  $\text{Cr}^{3+}$  у функцији концентрације истог и услова махенохемијске активације.

## 2. Теоријски део

### 2.1. Кристалохемијска својства сфена

Сфен кристалише моноклинично у призматској класи  $2/m$  у просторним групама  $P2_1/a$  или  $A2/a$ . У табели 2.1.1. су приказани неки од литературних кристалографских података за сфен. Уобичајени (типични) параметри јединичне ћелије су:  $a = 6,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,44 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,716^\circ$ ,  $Z = 4$ . Питање просторних група у којима може кристалисати сфен довело је до бројних истраживања. Спир и Гибс (Speer *et* Gibs, 1976) наводе у свом раду о синтетичком сфену да су првобитни параметри јединичне ћелије и просторна група синтетисаног сфена  $C2/c$ , које је дефинисао Захаријасен (Zachariasen, 1930), трансформисани у нове вредности карактеристичне за просторну групу  $A2/a$  (Mongiorgi *et* Riva di Sanseverino, 1968). То је урађено да би подаци били усклађени са прописима постављеним од стране Комисије за кристалографске податке Интернационалне уније за кристалографију. Касније је за структуру сфена предложена просторна група  $P2_1/a$  (Donnay *et* Ondik, 1973).

Монђорђи и Рива ди Сансеверино [Mongiorgi *et* Riva di Sanseverino, 1968] су испитивали природне кристале сфена и утачњавали их у просторној групи  $A2/a$ , што је уобичајено за већину кристала сфена са примесама. Робинс (Robbins, 1968) је био први који је синтетисао сфен кристализацијом из растопа чистих оксида у платинском лончићу. Испитивање узорка методом рендгенске дифракције показало је да синтетички сфен кристалише у просторној групи  $P2_1/a$  уместо претпостављене  $A2/a$  групе за природни сфен, што је касније потврђено и у радовима Спира и Гибса (Speer *et* Gibs, 1976).

Табела 2.1.1. Литературни кристалографски подаци за сфен.

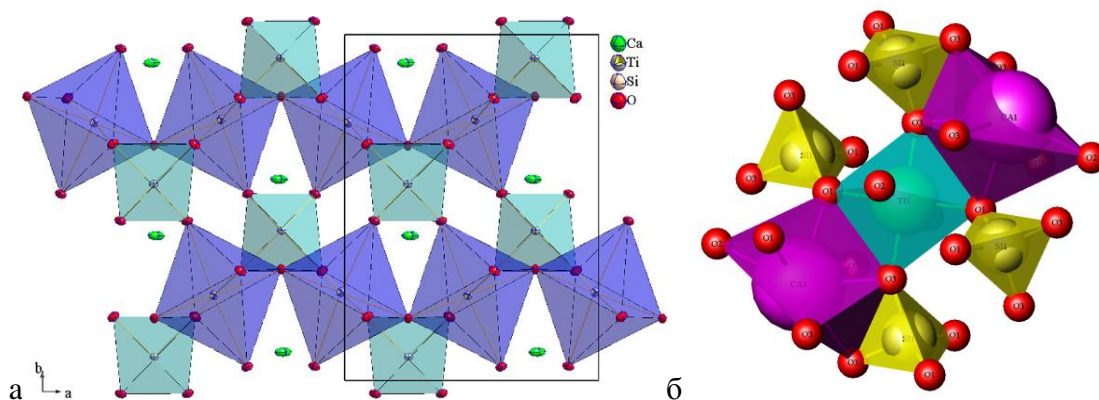
	Zachariasen (1930)	Mongiorgi <i>et</i> Riva di Sanseverino (1968)	Robbins (1968)	Speer <i>et</i> Gibbs (1976)	Hollabauh <i>et</i> Foit (1984)
$a$ (Å) *	7,06	7,062(1)	7,065(5)	7,069(2)	7,050(3)
$b$ (Å) *	8,70	8,705(1)	8,723(5)	8,722(5)	8,681(4)
$c$ (Å) *	6,55	6,553(1)	6,567(5)	6,566(8)	6,539(2)
$\beta$ (°) *	113,95	113,82(1)	113,86(3)	113,86(2)	113,90(3)
Запремина јединичне ћелије (Å <sup>3</sup> ) *	370	368,49(6)	370,12(5)	370,22(6)	365,88(5)
Просторна група	$A2/a$ ( $C2/c$ )	$A2/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
Израчуната густина (g/cm <sup>3</sup> )		3,53	3,52	3,52	3,56
локалитет	Lindviksollen, Norway	Zillertal, Italy	синтетички	синтетички	Grisons, Switzerland

\*Дате су процењене стандардне девијације и односе се на последње децимално место. Zachariasen (1930) није представио вредности стандардних девијација, нити је израчунао густину.

Структуру сфена је први решио Захаријасен (Zachariasen, 1930), који је доказао да се овај минерал састоји од изолованих тетраедара [SiO<sub>4</sub>], група [CaO<sub>7</sub>] и [TiO<sub>6</sub>] октаедара (слика 2.1.1.). Полиедри, које образују три различита катјона, имају заједничке ивице и рогљеве, али не и пљосни. Тетраедри [SiO<sub>4</sub>] деле по



једну заједничку ивицу са полиедрима  $[\text{CaO}_7]$ , а  $[\text{TiO}_6]$ -октаедри имају по четири заједничке ивице са  $[\text{CaO}_7]$ -полиедрима. Захаријасен је приказао прве информације о дужини Si-O везе (1,54 - 1,74Å) у сфену. Потврђено је касније да су дужине веза Si-O у тетраедрима сфена у сагласности са Si-O дужинама веза у осталим незосиликатима (Zussman *et al.*, 1962).



Слика 2.1.1. Полиедарски прикази структуре сфена.

Основу структуре сфена формирају паралелни извијени ланци  $[\text{TiO}_6]$ -октаедара који се простиру дуж  $a$ -осе и деле један заједнички кисеоник ( $\text{O}_2$ ). Када се посматра дуж те осе, види се да су октаедри изувијани на такав начин да се атоми ( $\text{O}_2$ ) не преклапају. Ланци  $[\text{TiO}_6]$  су унакрсно повезани са  $[\text{SiO}_4]$ -тетраедрима са којима деле преостала четири кисеоника ( $\text{O}_1$  у координацији 3 и  $\text{O}_3$  у координацији 4). Тетраедри  $[\text{SiO}_4]$  деле атоме кисеоника са четири различита  $[\text{TiO}_6]$ -октаедра у три различита ланца (Gutmann *et al.*, 2013; Speer *et Gibbs*, 1976).

## 2.2. Фазна трансформација сфена

Структурне фазне трансформације или фазни прелази представљају промену кристалне структуре проузроковану термичким третманом, притиском или уградњом примеса. На основу Ландауове теорије фазних прелаза (Landau, 1989) промене у кристалној решетки могуће је сврстати у следеће три категорије.

- Континуалне промене у структури кристала које не представљају фазне прелазе, током којих не долази до промене просторне групе. Као пример се може навести изоморфна замена катјона у структури сфена.
- Фазни прелаз другог реда који представља континуалну промену у оквиру једне фазе. Промене у структури дешавају се континуално све до тачке фазног прелаза када је трансформација завршена и добија се кристал друге симетрије, односно долази до промене просторне групе.
- Фазни прелаз првог реда који карактерише нагла промена у кристалној структури. У тачки фазног прелаза постоје две фазе које се налазе у равнотежи.

Постоји и класификација структурних фазних прелаза на конвергентне код којих долази до промене просторне групе и неконвергентне код којих не долази до промене просторне групе.

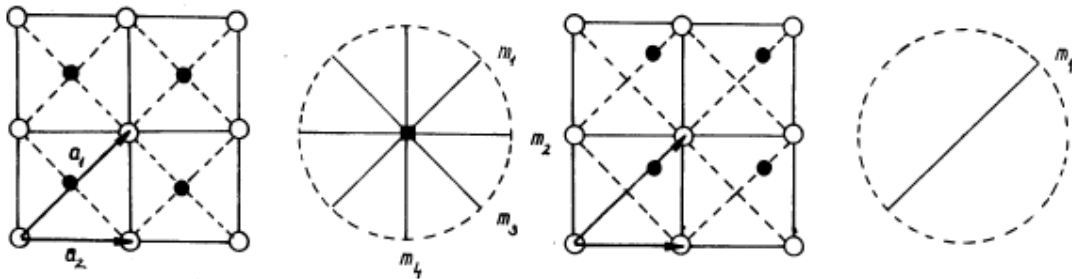
Трансформација сфена спада у конвергентне фазне прелазе другог реда о којима ће бити мало више речи.

У неким кристалима фазни прелаз другог реда настаје услед мале, непрекидне деформације кристалне решетке. Резултат такве деформације је промена симетрије кристалне решетке током хлађења, тј. кристал у тачки фазног прелаза губи неке елементе симетрије који су карактеристични за високотемпературну фазу. Ови фазни прелазии другог реда често су праћени аномалијама различитих физичких особина у тачки фазног прелаза, нпр. аномалијом: топлотног капацитета, модула еластичности, диелектричне константе, коефицијента топлотног ширења.

Фазне прелазе можемо поделити на више начина, у зависности од тога који су критеријуми постављени. Према физичком и хемијском процесу у току кога се фазни прелаз одиграва деле се на: трансформације са променом степена уређености и трансформације са излучивањем. Даље, промене могу бити: дисконтинуалне и континуалне, реверзибилне (повратне) и иреверзибилне (неповратне), померајне и реконструктивне (деле се према степену разградње или

очувања хемијске везе). Када фазне прелазе посматрамо са термодинамичког аспекта, можемо рећи да се деле на трансформације првог и другог реда и ламбда прелазе (нпр. прелаз феромагнетизма у парамагнетизам, прелаз са променом уређености у неким легурама). Приликом трансформација првог реда дешава се нагла промена структуре и промена симетрије без правила, док је код прелаза другог реда та промена континуална и симетрија просторне групе једне фазе подгрупа је симетрије друге фазе.

Ако у току фазног прелаз (индукованог нпр. температуром) долази до померања атома из равнотежних положаја која као резултат има промену симетрије кристалне структуре, дешавају се померајни фазни прелаз. За такве прелазе је карактеристично очување хемијских веза. Тада су примарна и секундарна структура кристала сличне. Пример таквог прелаз приказан је на следећој слици.



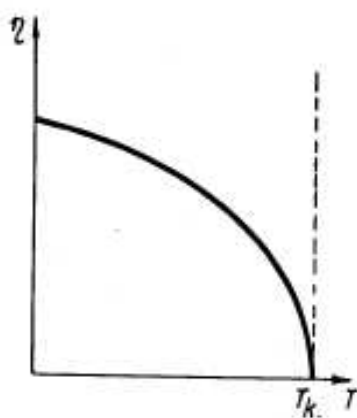
**Слика 2.2.1.** Елементи симетрије две полиморфне кристалне фазе стабилне изнад или испод критичне температуре (Uzunov, 2010).

Са слике 2.2.1. се види да високотемпературна фаза, која се састоји од две подрешетке означене белим и црним кружићима, поседује следеће елементе симетрије:  $E$ ,  $4$ ,  $2$ ,  $2^{-1}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ . Ако претпоставимо да се при некој температури једна подрешетка (нпр. подрешетка означена црним кружићима) помера на произвољно мало растојање у правцу  $a_1$  у односу на другу подрешетку, тада кристал има следеће елементе симетрије:  $E$  и  $m$  - дијагонална равна симетрије. Основну недеформисану фазу називамо симетричном, а деформисану асиметричном фазом. Координате чворова решетке у кристалографском систему координата измениће се као резултат померања на следећи начин:

за атоме  $\circ \rightarrow n_1 a_1, n_2 a_2,$

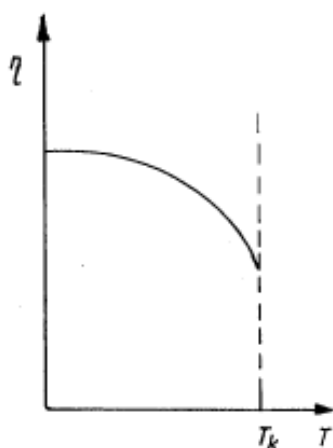
за атоме  $\bullet \rightarrow (n_1 + \frac{1}{2} + \eta) a_1, n_2 a_2,$

где је  $\eta$  део translације  $a_1$  и назива се параметром уређености и карактерише фазни прелаз. Вредност  $\eta = 0$  одговара симетричној фази, док вредност  $\eta \neq 0$  одговара асиметричној фази. Параметар уређености  $\eta$  се континуално мења са температуром. Ова зависност приказана је на слици 2.2.2.



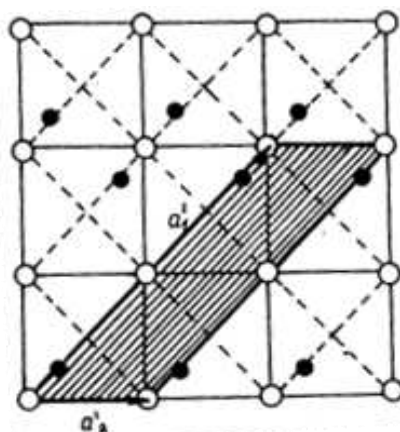
Слика 2.2.2. Температурна зависност параметра уређености за фазне прелазе другог реда (Uzunov, 2010).  $T_k$  означава критичну температуру фазног прелаза.

Постоје и фазни прелазни првог реда који су блиски фазним прелазима другог реда. У овом случају температурна зависност параметра уређености има облика као на слици 2.2.3. Ови прелазни првог реда могу постати прелазни другог реда нпр. при повишењу притиска. Иако постоји таква могућност, она се не јавља код сваког структурног фазног прелазни првог реда.



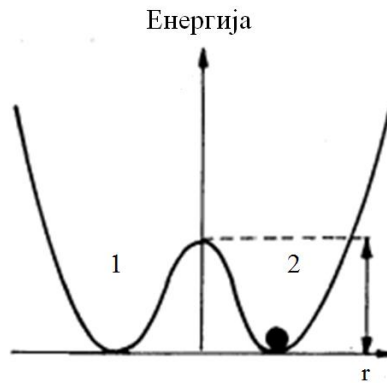
Слика 2.2.3. Температурна зависност параметара уређености за фазне прелазе првог реда који су блиски фазним прелазима другог реда (Uzunov, 2010).

Фазни прелаз другог реда може бити праћен променом запремине елементарне ћелије. Ако се у суседним редовима елементарних ћелија (са претходног модела, слика 2.2.1.) централни атоми померају у супротним смеровима, долази до промене транслационе симетрије. Очигледно је да су нови елементарни вектори транслације  $a_1' = 2a_1$  и  $a_2 = 2a_2'$ , тј. запремина елементарне ћелије се удвостручује (слика 2.2.4.).



Слика 2.2.4. Повећање запремине елементарне ћелије током фазне трансформације (Uzunov, 2010).

Промена симетрије кристала може настати и услед прерасподеле вероватноће налажења атома у различитим положајима у елементарној ћелији. Нпр. замислимо да се унутрашњи атоми у нашем моделу крећу у потенцијалној јама која је представљена на слици 2.2.5.



Слика 2.2.5. Потенцијална јама (Uzunov, 2010).

При довољно високим температурама вероватноћа налажења атома у обе јаме једнака је  $\frac{1}{2}$ . При снижавању температуре број атома у положајима 1 и 2 се све више разликује. У тачки фазног прелаза величина  $\eta$ , која се може дефинисати као параметар уређености, постаје различита од нуле:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}, \quad (2.1)$$

где су  $N_1$  и  $N_2$  бројеви атома који се налазе у положајима 1 и 2.

Структурни фазни прелази код којих је промена симетрије резултат прерасподеле честица по раније једнако вероватним положајима, називају се прелазима са променом степена уређености. Треба нагласити да се не може повући оштра граница међу различитим типовима фазних прелаза.

Феноменолошка теорија фазних прелаза другог реда полази од претпоставке да несиметричну фазу можемо представљати као деформисану симетричну фазу. Доказано је да структуру несиметричне фазе можемо добити из симетричне фазе малим деформацијама, померањем или прерасподелом атома,

које се описују параметром уређености ( $\eta$ ). Постојање фазног прелаза можемо описати као функцију  $\phi(\eta)$  која ће у симетричној фази имати минимум за  $\eta = 0$ , а у несиметричној фази за  $\eta \neq 0$ , при чему треба истаћи да у другом случају  $\phi(\eta)$  може имати два или више минимума, а структурни фазни прелаз описује се функцијом:

$$\phi = \phi(p, t, \eta), \quad (2.2)$$

где су  $p$  - притисак,  $t$  – температура и  $\eta$  - параметар уређености, при чему она задовољава следећи услов: потенцијал  $\phi$  као скаларна величина мора бити инваријантна у односу на било које промене симетричне фазе, тј.

$$\phi(\eta) = \phi(\eta^*), \quad (2.3)$$

где је  $\eta^*$  - параметар уређености измењен симетријском операцијом.

Ако се у околини фазног прелаза другог реда ограничимо на анализу малих деформација решетке, тада термодинамички потенцијал можемо развити у степени ред по  $\eta$ :

$$\phi(\eta) = \phi(0) + \phi' \eta + \frac{1}{2} \phi'' \eta^2, \quad (2.4)$$

при чему  $\phi(\eta)$  зависи и од притиска и од температуре.

При овим фазним прелазима трансформација параметара уређености помоћу симетријских операција у извесној мери предодређује измену физичких особина кристала.

Структурна фазна трансформација је последица промене унутар кристалне структуре. Фазне трансформације су подељене и према типу симетријске операције (Nord, 1992). Фазне трансформације у оквиру исте кристалне класе су дефинисане као једнодимензионални структурни фазни прелази са губљењем једног елемента симетрије (у овом случају транслације) и повезани су променом у оквиру једне тачкасте групе симетрије (Лауеове класе) без дисторзије целе јединичне ћелије. Према Ландауовој теорији, фазна трансформација при снижењу

температуре иде ка смањењу симетрије кристалне фазе, као и Гибсове слободне енергије.

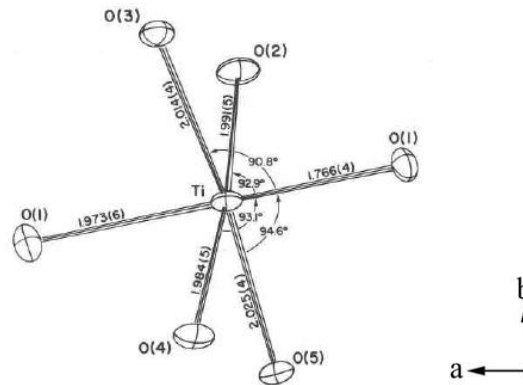
Пошто је приликом фазне трансформације сфена прелаз окарактерисан променом просторне групе из  $A2/a$  у  $P2_1/a$  које су у оквиру исте кристалне класе, трансформација је праћена само променом дужине везе између атома без утицаја стреса као главног покретача (Ghose *et al.*, 1991). Трансформисање елементарне ћелије код сфена спада, такође, у тип трансформација код којих нема промене исходишта, а примењује се при поређењу различитих ћелија у моноклиничном систему где се може бирати положај осе другог реда.

Снижење симетрије из више просторне групе ( $A2/a$ ) у нижу просторну групу ( $P2_1/a$ ) је резултат губитка центра translације  $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  што је директно повезано са позицијом атома Ti у октаедру (Ghose *et al.*, 1991). Величина јединичне ћелије при фазној трансформацији остаје непромењена. У просторној групи  $A2/a$  позиција Ti је фиксирана у центру октаедра, док је у  $P2_1/a$  групи Ti померен из центра ближе једном од граничних кисеоника (O1). У просторној групи  $P2_1/a$ , атоми Ca се такође померају из центра полиедра као и атоми Ti. Померања Ca су у линеарној зависности од померања Ti и знатно су мања (Ghose *et al.*, 1991). Највећа промена у структури је померање атома Ti у октаедру.

Спир и Гибс (Speer *et al.*, 1976) су испитивањем рефлексија типа h, k, l: k+l (непарни) показали да је основна разлика између две просторне групе у положају Ti атома у октаедарском окружењу. Тејлор и Браун (Taylor *et al.*, 1976) су испитивали фазне трансформације синтетичког сфена (из просторне групе  $P2_1/a$  у  $A2/a$ ) у функцији температуре помоћу високотемпературне коморе за рендгенску дифракцију. Трансформација је праћена мерењем интензитета рефлексија типа h, k, l: k+l (непарни). На температури од око 487 K сфен пролази кроз прву фазну трансформацију (Ghose *et al.*, 1991; Bismayer *et al.*, 1992). Изнад температуре фазног прелаза сфен кристалише у просторној групи  $A2/a$  ( $C2/c$ ), док се испод те температуре јавља у  $P2_1/a$  ( $P2_1/c$ ) просторној групи (Taylor *et al.*, 1976; Ghose *et al.*, 1991). Заједничка особина сфенова који кристалишу у просторној групи  $P2_1/a$  се огледа у померању једног атома Ti из центра октаедра (слика 2.2.6.). Тај померај износи око 0,1 Å. Дисторзија октаедра је праћена

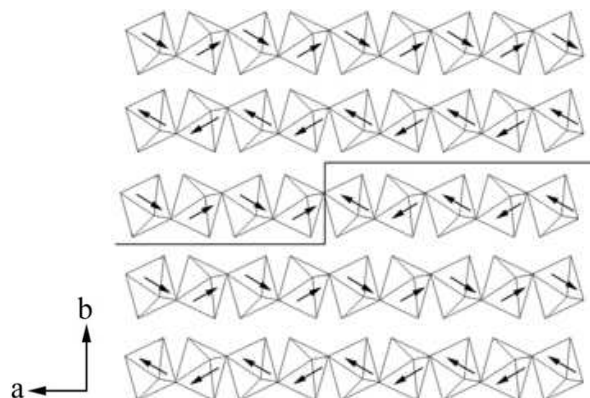


нестанком рефлексија дифракционих максимума  $h, k, l: k + l = 2n + 1$  и изазвана је Јан-Телеровим (Jahn *et Teller*, 1937) електронским ефектом другог реда што се дешава код већине прелазних метала у координацији 6 (Kunz *et Brown*, 1994).



**Слика 2.2.6.** Октаедарско окружење кисеоника око титана у синтетичком сфену (Speer *et Gibbs*, 1976).

У нискотемпературној фази атоми  $\text{Ti}$  су померени из свог геометријског центра у октаедру, што се огледа у наизменично дужим и краћим  $\text{Ti-O1}$  везама (Ribbe, 1982). Запажено је да су сви атоми титана у октаедарском ланцу померени у истом правцу дуж осе  $a$  (слика 2.2.7.). У високотемпературној фази  $\text{Ti}$  се налази у центру  $[\text{TiO}_6]$  октаедра. Верује се да при фазној трансформацији на 487 K, структура и даље остаје уређена, упркос померању атома  $\text{Ti}$  дуж засебних октаедарских ланаца (Malcherek *et al.*, 1999).



**Слика 2.2.7.** Структурни модел титанита који приказује ланце  $[\text{TiO}_6]$  – октаедра паралелне осе  $a$ . Стрелице показују правце померања  $\text{Ti}$  (Taylor *et Brown*, 1976).

Фазна трансформација на 487 К је поред зависности од температуре, посматрана и у зависности од притиска. Кунц и коаутори (Kunz *et al.*, 1996) су описали  $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$  фазни прелаз и открили да трансформација наступа на притисцима између 2,10 GPa и 6,95 GPa. Механизам промене је другачији него код фазне трансформације на повишеним температурама. Фазна трансформација при високим притисцима је условљена повећањем јачине веза атома Ti и O, што узрокује померање појединачних атома титана ка центру октаедра, док је фазна трансформација која се дешава при високим температурама повезана са губитком периодичне уређености између индивидуалних дипола у октаедрима. Стога, трансформација фаза из просторне групе  $P2_1/a$  у  $A2/a$  се разликује у зависности од притиска и температуре. При порасту температуре на 487 К долази до губитка периодичне уређености, док фазна трансформација индукована високим притиском има утицаја само на локалну уређеност.

Друга фазна трансформација се дешава на температури од 825 К (Angel *et al.*, 1999b). Даља испитивања одбацују идеју да је фазна трансформација другог реда на  $T = 487$  К уследила само због обичног помераја Ti атома ка центру октаедра и предлажу да се права фазна трансформација дешава управо на температурама изнад 825 К (Kunz *et al.*, 2000). Поред мањих промена углова и веза између атома Ti и O као и Ca и O, долази и до малих геометријских промена код SiO<sub>4</sub> тетраедара (Zhang *et al.*, 1997; Malcherek *et al.*, 1999). Саље (Salje *et al.*, 1997) у свом раду претпоставља да померај Ca при фазној трансформацији на температури 825 К игра битну улогу и да његова деполаризација утиче на мале промене у тетраедрима. Октаедри [TiO<sub>6</sub>] деле два кисеонична атома (O3-O1) са [CaO<sub>7</sub>] полиедрима. Померај титана унутар октаедра је праћен скраћењем Ca-O3 веза. Везама у [CaO<sub>7</sub>] полиедрима је најлакше да се прилагоде променама у хелији при различитим  $p$ - $T$  условима, док је [TiO<sub>6</sub>]-[SiO<sub>4</sub>] мрежа условљена крутом ротацијом TiO<sub>6</sub> која је повезана са O3-Si-O3 угловима, при чему може доћи до издужења Si-O веза у тетраедру.

Да би боље разумели структурне односе између фазне трансформације при високим притисцима и фазних промена насталих на температурама између 487 и 825 К, Кунц је заједно са осталим ауторима (Kunz *et al.*, 2000) у свом раду

прикупио дифракционе податке при истовременом повећању притиска и температуре. Структурне промене у просторној групи  $A2/a$  које се дешавају при  $p > 3,5$  GPa и собној температури одговарају оним променама које се дешавају у високотемпературној фази  $A2/a$  при собном притиску и  $T = 825$  K, за разлику од промена које се дешавају на температурама између 487 и 825 K. Овај резултат потврђује интерпретацију према којој структурни фазни прелаз сфена при високим притисцима одговара промени уређења која је у вези са повећањем јачине веза између атома Ti и O. Такође, утачњавање структуре потврђује да атоми Ca имају велику улогу у уређењу структуре и при високим притисцима. Наиме, у полиедрима  $CaO_7$  се скраћују Ca-O везе, а  $SiO_4$  тетраедри услед те дисторзије показују малу промену дужина везе.

### 2.3. Изоморфне замене сфена

Идеална хемијска формула сфена може се написати као  $CaTi(SiO_4)O$ , али унутар структуре може доћи до значајне замене оба катјонска и анјонска места. Хемијски састав типичног сфена приказан је у табели 2.3.1. (Zussman *et al.*, 1962). Испитивани узорци сфена су из различитих делова света.

Према истим ауторима (Zussman *et al.*, 1962) калцијум, у координацији 7, може бити замењен стронцијумом и баријумом или ретким земљама и торијумом, при чему се висока валентност последње наведених компензује уласком тровалентног гвожђа и алуминијума на место титана. Титан у структури може бити замењен са  $Al^{3+}$  (Hollabaugh *et Foit*, 1984),  $Fe^{3+}$  (Muir *et al.*, 1984), Ta (Groat *et al.*, 1985) и Nb (Paul *et al.*, 1981) што се компензује уласком у структуру Na на место Ca.

**Табела 2.3.1.** Хемијски састав осам независних узорака сфена: 1. Сфен из нефелин сијенита (полуострво Кола), 2. Сфен (Италија), 3. Сфен из амфиболита (Каслов), 4. Сфен из пегматита (Абисинија), 5. Сфен из родингита (Пакистан), 6. Сфен из гнајса (Гренланд), 7. Сфен из песка (Нови Зеланд), 8. Сфен из метаморфне стене (Финска) (Zussman *et al*, 1962).

	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	30,44	30,03	31,27	29,32	28,45	30,59	30,35	30,32
<b>TiO<sub>2</sub></b>	39,66	40,16	40,43	35,26	36,30	35,16	35,44	33,70
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,11	0,02	–	–	–	–	–	0,06
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,34	–	–	–	–	–	–	0,69
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	–	–	–	–	–	–	0,03
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,10	–	–	–	–	–	–	0,09
<b>Елементи ретких земаља</b>	0,37	–	–	4,51	–	–	1,06	0,30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	1,65	–	1,02	3,14	3,53	2,15	4,44
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	–	0,35	1,34	2,70	1,23	2,50	0,00
<b>FeO</b>	0,14	–	0,84	1,05	0,70	0,36	–	0,20
<b>MnO</b>	0,05	–	0,05	0,03	0,03	0,04	0,25	0,01
<b>MgO</b>	0,00	–	0,08	0,36	0,75	0,11	0,10	0,16
<b>CaO</b>	27,20	28,46	26,72	25,72	27,20	28,10	26,46	28,40
<b>BaO</b>	0,00	–	–	0,04	–	–	0,00	0,00

	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,37	–	–	0,14	0,02	–	–	0,16
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,00	–	–	0,07	0,07	–	0,02	0,00
<b>F</b>	0,61	–	–	–	0,00	0,00	0,67	1,40
<b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b>	0,56	–	–	0,64	0,83	}0,22	0,93	0,54
<b>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup></b>	0,08	–	–	0,18	0,03		0,17	0,18
<b>O≡F</b>	100,26	100,32	100,25	99,74	100,22	99,34	100,38	100,71
	0,26		–	–	–	–	0,28	0,59
<b>сума</b>	100,00	100,32	100,25	99,74	100,22	99,34	100,10	100,02
<b>густина ( g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,54	3,46	3,50	3,55	3,49	–	3,54	3,52

Од великог значаја за природне титаните су заправо замене парова (Al, Fe)<sup>3+</sup> са Ti<sup>4+</sup> и истовремено (OH, F)<sup>-</sup> са O<sup>2-</sup>, где укупан садржај Al + Fe није већи од 30 моларних процената и алуминијум увек доминира (Higgins *et* Ribbe, 1976). Електронском микроанализом аутори су утврдили да наведени катјони заузимају искључиво октаедарске позиције у структури. Замена Al + Fe за Ti у природним титанитима утиче на симетрију. Титанити са садржајем од 3-4 mol% (Al + Fe) кристалишу у просторној групи *P2<sub>1</sub>/a*. Изнад 20 mol% субституције Al + Fe за Ti титанити кристалишу у просторној групи *A2/a* (Higgins *et* Ribbe, 1976, Oberti *et al.*, 1991). Спир и Гибс (Speer *et* Gibbs, 1976) наводе да је двојна замена Fe и Al са Ti и OH, Cl, F са O, могућа у природном сфену.

Проучаване су сруктурне промене титанита  $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Al})(\text{O},\text{F})\text{SiO}_4$  дуж везе  $\text{TiO-AlF}$  путем утачњавања седам синтетичких титанита интермедијарног састава (Troitzsch *et al.*, 1999). Закључено је да се дужине веза катјон-кисеоник у октаедарским позицијама мењају са повећањем садржаја  $\text{AlF}$ .

Да би се проценили стуктурни ефекти настали услед двојне замене  $(\text{Al},\text{Fe})^{3+} + (\text{OH},\text{F})^- = \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$  (Hollabaugh *et Foit*, 1984), структура сфена богатог  $\text{Al}$  утачњавана је у неколико просторних група. Испитиван је сфен из Грисома у Швајцарској (Higgins *et Ribbe*, 1976). Анизотропним утачњавањем параметара термалних вибрација у просторној групи  $A2/a$  добијени су резултати слични резултатима које су објавили Монђорђи и Сансеверино (Mongiori *et Sanseverino*, 1968). Том приликом уочено је да се  $\text{Ti-O}$  дужина везе смањује због замене  $\text{Al}$  са  $\text{Ti}$  у октаедарској позицији.

Хигинс и Риб (Higgins *et Ribbe*, 1976) су решили структуру  $\text{Sn}$ -аналога титанита познатог као мајалит,  $\text{CaSnOSiO}_4$ , у просторној групи  $A2/a$ . Гроат и коаутори (Groat *et al.*, 1996) открили су структурну аномалију мајалита на температури фазног прелаза од 500 К.  $[\text{SiO}_4]$ -полиедри су деформисани испод температуре фазног прелаза, док се  $\text{SnO}_6$  ланци померају паралелно  $(\bar{1}01)$  проузокујући снижење симетрије изнад температуре фазног прелаза. Дисторзија  $[\text{SnO}_6]$ - $[\text{SiO}_4]$  полиедара такође утиче на координацију  $\text{Ca}$  атома. Кунц и коаутори (Kunz *et al.*, 1997) су испитали изоморфне серије  $\text{CaTiSiO}_5$ - $\text{CaSnOSiO}_4$ . Утачњавање на собној температури података прикупљених на серији узорака чврстих раствора  $\text{CaTiSiO}_5$ - $\text{CaSnOSiO}_4$  је показало велику осетљивост кристалне структуре титанита на садржај калаја у октаедарским позицијама. Холабах и Розенбург (Hollabaugh *et Rosenburg*, 1983) су показали да у синтетичком титаниту мала количина  $\text{Ti}$  може заменити  $\text{Si}$  у тетраедарском положају. Помоћу високотемпературне коморе за рендгенску дифракцију откривена је нова структурна фаза титанита  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  (Angel *et al.*, 1996) која садржи 4-, 5- и 6-координисан  $\text{Si}$  и кристалише триклинично. Комплетна замена титана силицијумом у октаедарским позицијама у структури резултира повећањем густине за око 13% (Angel *et al.*, 1999b) идући од титанита до  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . У светлу открића титанита  $\text{CaSi}^{\text{VI}}\text{OSi}^{\text{IV}}\text{O}_4$  у широком пољу  $p$ ,  $T$  стабилности, Ноче и

коаутори (Knoche *et al.*, 1998) су испитали и доказали могућност постојања изоморфне серије  $\text{CaTiSiO}_5\text{--CaSi}_2\text{O}_5$  на притисцима од 8,5 GPa и температури од 1350 °C.

Велики број једињења општег састава  $\text{AMOXO}_4$  кристалише као титанит, где је:  $A=\text{Ca, REE, Na, K, Li, Mn, Sr, Ba, Pb}$ ;  $M=\text{Ti, Al, Fe, Nb, Ta, Mg, Zr, V, Cr}$ ;  $X=\text{Si, Ge, Al}$ . Примери су  $\text{MnSi}_2\text{O}_5$  (Arlt *et al.*, 1998) и  $\text{CaAlFSiO}_4$  (Troitzsch *et Ellis*, 1999). Сфен и мајалит припадају типу општег састава  $\text{A}^{2+}\text{M}^{4+}\text{OX}^{4+}\text{O}_4$ . Мил и коаутори (Mill *et al.* 1990) први су описали једињење  $\text{LiTaOGeO}_4$  типа  $\text{A}^+\text{M}^{5+}\text{OX}^{4+}\text{O}_4$ . Малчерек (Malcherek, 2002) је одредио структуру нискотемпературне фазе  $\text{LiTaOGeO}_4$  и утврдио да је критична температура прелаза из  $P2_1/c$  у  $C2/c$  просторну групу на 231 К. Нискотемпературна фаза је изоструктурна са  $\text{LiTaOSiO}_4$  (Genkina *et Mill*, 1992). Нискотемпературну фазу карактерише померање Та из геометријског центра у октаедру. На температурама већим од 231 К, Li се помера између два еквивалентна тетраедарска положаја.

Пример једињења типа  $\text{A}^{2+}\text{M}^{5+}\text{OX}^{3+}\text{O}_4$  је  $\text{CaTaOAlO}_4$ . Кристалише моноклинично у просторној групи  $C2/c$  (Sales *et al.*, 1999). Малчерек и коаутори (Malcherek *et al.*, 2004) доказали су да метални катјони у  $\text{CaTaOAlO}_4$  не одступају од свог геометријског положаја у центру октаедра.

У табели 2.3.2. су приказани неки интересанти синтетички аналоги сфена.

**Табела 2.3.2.** Синтетички аналоги сфена.

једињење	назив	просторна група	литература
$\text{GeOHPO}_4$		$C2/c$	Mayer <i>et Völlenk</i> le (1972)
$\text{FeOHSO}_4$		$Pn2_1a$	Johanson (1962)
$\text{InOHSO}_4$		$Pn2_1a$	Johanson (1962)
$\text{MgH}_2\text{OSO}_4$	кизерит	$C2/c$	Leonhardt <i>et Weiss</i> (1957)
$\text{FeH}_2\text{OSO}_4$	зомолнокит	$C2/c$	Oswald (1965)

једињење	назив	просторна група	литература
$\text{MnH}_2\text{OSO}_4$	змикит	$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{CuH}_2\text{OSO}_4$	појтевинит	$P1$	Oswald (1965)
$\text{ZnH}_2\text{OSO}_4$	гунингит	$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{CoH}_2\text{OSO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{NiH}_2\text{OSO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{NiH}_2\text{OSeO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{CoH}_2\text{OSeO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{ZnH}_2\text{OSeO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{MnH}_2\text{OSeO}_4$		$C2/c$	Oswald (1965)
$\text{VOSO}_4$	$\beta\text{VOSO}_4$	$Pn2_1a$	Kierkegaard <i>et</i> Longo (1965)
$\text{VOPO}_4$	$\beta\text{VOPO}_4$	$Pn2_1a$	Gopal <i>et</i> Calvo (1972)
$\text{TaOPO}_4$			Levin <i>et</i> Roth (1970)
$\text{NbOPO}_4$			Levin <i>et</i> Roth (1970)
$\text{VOSO}_4$	$\alpha\text{VOSO}_4$	$P4/n$	Longo <i>et</i> Arnott (1970)
$\text{VOPO}_4$	$\alpha\text{VOPO}_4$	$P4/n$	Longo <i>et</i> Arnott (1970)
$\text{TaOPO}_4$		$P4/n$	Longo, Pierce <i>et</i> Kafalas (1971)
$\text{NbOPO}_4$		$P4/n$	Longo <i>et</i> Kierkegaard (1966)
$\text{MoOPO}_4$		$P4/n$	Kierkegaard <i>et</i> Longo (1970)
$\text{VOMoO}_4$		$P4/n$	Eick <i>et</i> Kihlberg (1966)



једињење	назив	просторна група	литература
$\text{CuClB}(\text{OH})_4$	бандилит	$P4/n$	Collin (1951)
$\text{LiAlOHPO}_4$	амблигонит	$P\bar{1}$	Baur (1959)
$\text{LiAlFPO}_4$	монтебрасит	$P\bar{1}$	Baur (1959)
$\text{NaAlFPO}_4$	натромонт брасит	$P\bar{1}$	Povarennykh (1972)
$\text{LiFeFPO}_4$	таворит	$P\bar{1}$	Lindberg <i>et Pecora</i> (1955)
$\text{NaAlFAsO}_4$	дурангит	$C2/c$	Kokkoros (1938)
$\text{CaTiOSiO}_4$	титанит	$P2_1/a$	Robbins (1968)
$\text{CaTiOGeO}_4$		$P2_1/a$	Robbins (1968)
$\text{CaSnOSiO}_4$	мајалит	$A2/a$	Ramdohr <i>et Strunz</i> (1967)
$\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$		$P4/nmm$	Kim <i>et Hummel</i> (1959)
$\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$		$P4/nmm$	Nikitin <i>et al.</i> (1964)
$(\text{Na,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{OSiO}_4$	ферсманит	$C2/c$	Povarennykh (1972)
$\text{CaMgFAsO}_4$	тиласит	$C2/c$	Strunz (1937); Bladh <i>et al.</i> (1972)
$\text{CaMgFPO}_4$	изокит	$C2/c$	Povarennykh (1972)

Поред типичне  $P2_1/a$  симетрије, нискотемпературни аналози титанита могу кристалисати и триклинично. Рат и коаутори (Rath *et al.*, 2003) су показали да моноклинични мајалит ( $\text{CaSnOSiO}_4$ ) на притисцима од 4,95 GPa прелази у

триклиничну фазу  $A\bar{1}$  уз значајне девијације  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углова. У триклиничној фази  $[CaO_7]$  - полиедри се збијају и координирају још један атом кисеоника из суседног полиедра градећи  $[CaO_7]$  ланце паралелно  $(\bar{1}11)$ .

Монтебрасит-амблигонит серија  $Li[Al(PO_4)OH]-Li[Al(PO_4)F]$ , као једини познати минерали у природи са титанитском структуром који кристалишу триклинично у просторној групи  $C\bar{1}$  (Groat *et al.*, 1990), тополошки су идентични високотемпературној фази мајалита (Rath *et al.*, 2003).

Структура  $CaGe_2O_5$  (Aust *et al.*, 1976; Malcherek *et Bosenick*, 2004) је испитивана као и њен прелаз из триклиничне  $C\bar{1}$  у моноклиничну  $C2/c$  симетрију на температури  $714 \pm 3$  К. Трансформација је праћена померањем Са катјона из геометријског центра у полиедру.

## 2.4. Основе механохемијске активације неорганских материјала

Механохемија је релативно млада грана хемије која се бави хемијским и физичко-хемијским променама материјала, насталим под утицајем механичких сила (Avvakumov *et al.*, 2001). Процес који доводи до тих промена назива се механохемијска активација. Механохемијска активација материјала има за циљ промену структуре, напетости и реактивности материјала уз обавезно смањење величине честица/кристалита. Ова метода се користи у технологијама добијања различитих: керамичких материјала, легура, цемента, композита, нанокристалних и аморфних супстанци, интерметалних једињења и савремених материјала нове генерације.

Механохемијска синтеза одиграва се у механохемијским реакторима на релативно ниским температурама. Механохемијски реактори су реакциони апарати у којима се физички и хемијски процеси одигравају захваљујући механичкој енергији доведеној реакционом систему. Материјал који се испитује меље се до

врло ситних честица. Према величини добијених честица након млевења разликује се:

- грубо (0,1 - 1,0 mm),
- средње (0,01 - 0,1 mm) и
- фино (испод 0,01 mm) млевење.

Млевење материјала остварује се постепеним дробљењем честица материјала у механохемијским реакторима. Процес дисперговања, добијања финих-ултрадисперзних прахова, остварује се у високоенергетским млиновима, као што су нпр. куглични млинови, планетарни млинови, вибро-млинови, шејкери итд. Синтеза нових материјала на овај начин остварује се у ултрадисперзном и аморфном облику. Током механохемијских процеса због механичког деловања на чврсто тело долази до трансформације механичке енергије у енергију деформације.

У почетном стадијуму услед механичке обраде долази до смањења величине кристалита, њиховог мешања и раста контакта између њих. При том у површинској зони може доћи до реакције између полазних компонената и издвајања топлоте. Док су честице велике, њихове структурне промене су мале, а пораст температуре незнатан. Након повећања површине контакта до неколико квадратних метара по граму, брзина реакције се толико повећава да реакција прелази у режим самоубрзања (Бутягин, 1984).

Приликом механичког дејства на чврсто тело у процесу млевења, телу се предаје извесна количина механичке енергије на рачун које долази до читавог низа промена (Heinicke *et* Hennig, 1984; Болдырев *et* Аввакумов, 1971; Аввакумов, 1986; Ристић, 1991; Boldyrev, 1987; Молчанов *et al.*, 1988; Senna, 1990; Schrader *et* Hoffmann, 1969; Болдырев, 1983):

- морфолошких промена, у смислу настајања фино диспергованих честица са повишеном енергијом, повећаном слободном површином и површинском реактивности,

- пластичне деформације и нарушавања уређености кристалне структуре (дисторзије решетке); формирање различитих дефеката решетке (тачкастих, линијских, електронских) праћено је повећањем напрезања решетке и смањивањем величине кристалита, а понекад и прелазом кристалног стања у аморфно,
- фазних трансформација,
- стимулације осциловања решетке и локалног загревања на контактним местима,
- хемијских реакција, декомпозиције, измене јона, оксидо-редукције, формирања комплекса захваљујући физичким променама које се одигравају у току процеса итд.

Од посебног значаја су секундарни ефекти који подразумевају интеракцију механички активираниог материјала и средине у којој се процес одиграва.

Материјал након активације може да буде посматран као да је у метастабилном стању. Деловање спољашњих механичких сила у зони контакта огледа се у деформацији чврстог тела, тако да активирани чврста тела имају термодинамички и структурни нестабилан распоред атома решетке, који имају повећану енталпију у односу на идеалан кристал.

#### **2.4.1. Процес механохемијске активације чврстих материјала**

У активираниом материјалу, долази до структурне промене и промене својства кристалног материјала због енергија акумулиране услед деформације. Активирани материјал је термодинамички нестабилан због нарушавања стабилног распореда структурних елемената (јона, атома, молекула). Са становишта промене слободне енергије ( $\Delta G$ ), енталпије ( $\Delta H$ ) и ентропије ( $\Delta S$ ) система, процес механохемијске активације може се представити у неколико фаза, чије границе нису строго подељене.

У првој фази, која претходи разарању материјала, услед померања атома из равнотежних положаја под дејством спољашњих сила долази до формирања зона заосталог напона. То за последицу има нарушавање правилности кристалне решетке услед промене међуатомских растојања и углова. Промена слободне енергије настале услед промене величине честица, једнака је раду спољашњих сила и може се израчунати применом Томсонове (Thomson) формуле (Болдырев *et* Аввакумов, 1971):

$$\Delta G = 2\delta \cdot V \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (2.5)$$

где је  $\Delta G$  – промена слободне енергије,  $r_1$  и  $r_2$  – радијуси ситне и крупне честице,

$V$  – запремина,  $\delta$  – површинска енергија.

Друга фаза представља образовање нових површина услед ситњења, стварања пукотина и разарања материјала. Праћена је трансформацијом механичке енергије уређаја за активацију у површинску енергију материјала. Повећање укупне енергије система у изотермском процесу пораста површине на  $1 \text{ cm}^2$  изражава се у облику:

$$\Delta H_s = \sigma - \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \sigma + q, \quad (2.6)$$

где је  $\Delta H_s$  - промена енталпије система ( $\text{J/cm}^2$ ),  $\sigma$  - површинска енергија ( $\text{J/cm}^2$ ),  $q$  - скривена топлота образовања  $1 \text{ cm}^2$  нове површине и  $T$  - температура (K).

Трећа фаза води ка значајном повећању новообразованих површина и концентрације енергије у површинском слоју и повезана је са финим млевењем. У овој фази може доћи до фазних трансформација као и хемијских реакција, што проузрокује смањење слободне енергије система. Рад дисперговања и промену слободне енергије могуће је одредити по формули Томсона:

$$\Delta G = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (2.7)$$

где је  $V$  - моларна запремина ( $\text{cm}^3$ ),  $r$  - полупречник честице ( $\text{cm}$ ), а  $\sigma$  - површинска енергија ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ).

Активација дисперговањем узрокује промену енергије активације реакције која се изражава једначином:

$$\Delta E = RT \ln \frac{K_{\alpha}}{K_i}, \quad (2.8)$$

где су:

$\Delta E$  - промена енергије активације ( $\text{J}/\text{mol}$ ),  $K_{\alpha}$  - константа брзине реакције за активирање,  $K_i$  - константа брзине реакције за неактивне материјале.

Четврту фазу активације, због супер-финог млевења, карактерише формирање материјала битно измењене структуре и својства у односу на полазни материјал. Нови материјал састављен је од ултрадисперзних честица, а у екстремним случајевима може доћи чак и до потпуне аморфизације материјала. Такође, може доћи до: промене кристалне структуре са или без промене хемијског састава, јонске замене, дисоцијације једињења или разарања кристалне структуре.

#### 2.4.2. Параметри који утичу на процес механохемијске синтезе

Механохемијска синтеза представља комплексан процес који захтева оптимизацију одређеног броја променљивих да би се добила одговарајућа фаза продукта и/или микроструктуре. У најважније параметре који утичу на структуру крајњег производа механохемијске синтезе убрајају се: врста млина и реакционих посуда, брзина и време млевења, тип, величина и расподела величине куглица које се користе у процесу механичког третирања, степен испуњености посуде за млевење, атмосфера у којој се врши млевење и температура млевења.

Постоји неколико типова млинова који се користе у процесима механохемијских синтеза. Они се међусобно разликују у капацитету, брзини рада и могућности контроле неколико битних параметара: услова млевења, промене температуре млевења и смањења контаминације узорка.

Одговарајући тип млина се бира у зависности од врсте узорка, његове количине и захтеване структуре финалног производа. Вибрациони млин се највише користи у истраживачке сврхе, док се планетарни млин и атритор користе за добијање веће количине производа. Такође, постоје и млинови конструисани према специфичним захтевима за извођење дате синтезе. Веома је важно од ког материјала су направљене посуде за млевење зато што утицај медијума који се користи у процесу млевења на унутрашњост зида посуде може бити од великог значаја. Може доћи до физичке и хемијске интеракције реакционе смеше или куглица са унутрашњим зидом посуде што доводи до контаминације узорка или промене његове стехиометрије. За израду посуда користе се различите врсте челичних посуда, које се међусобно разликују по додацима других метала, који му омогућују тврдоћу и жилавост. Најчешће су у употреби: бакар, титанијум, синтеровани корунд (природни корунд), WC-Co, YSZ (итријум стабилисана цирконија), сафир, ахат, порцелан шкољка,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и Cu-Be.

Облик посуде, а посебно облик унутрашњости посуде, у којој се одиграва реакција веома је битан. Некада су у употреби биле и правоугаоне и заобљене посуде. У посудама са правоугаоним ивицама до саме интеракције међу честицама је долазило при много већим брзинама него у заобљеним посудама (Mi *et al.*, 1997).

Уколико је већа брзина млевења већа је и енергија која се уноси у систем реактаната. У зависности од дизајна млина, постоје одговарајућа ограничења по питању максималне брзине млевења. Време механичког третирања представља најважнији параметар у процесу механохемијске синтезе. Време третирања узорка у млину одређује се тако што се води рачуна да се у систему постигне равнотежа између процеса у ком се врши разлагање компоненти реакционе смеше и процеса настајања реакционих производа али и процеса слепљивања управо тих новонасталих честица. Реакциона времена варирају у зависности од врсте млина који се користи, интензитета млевења, односа маса куглица и узорка и температуре млевења. Време механичког третирања се одређује за сваку комбинацију горе наведених параметара и за сваки појединачни реакциони систем. Оно што је битно нагласити је да степен онечишћења узорка расте и

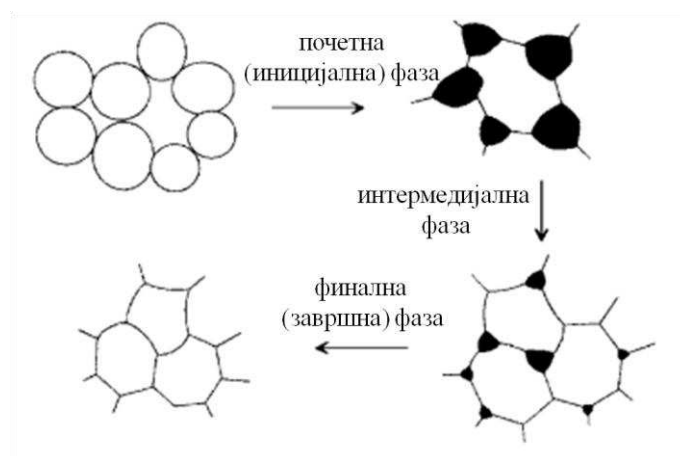
долази до настајања нежељених фаза у систему уколико се прах третира дужи временски период него што је потребно. Управо зато, битно је наћи одговарајуће параметре синтезе за сваки појединачни процес.

## 2.5. Синтеровање

Синтеровање представља кључан корак ка добијању густих керамичких материјала. Може се описати као скуп сложених и међусобно повезаних транспортних процеса масе који се одигравају између честица и у честицама дисперзног система током његове консолидације (Болдырев, 1983). Процес синтеровања је могућ када материјалу доведемо енергију: топлотну (загревање материјала), механичку (синтеровање под високим притисцима), или неки други вид енергије (синтеровање у микроталасним пећима). Синтеровање које се одиграва на константној температури назива се изотермско, а неизотермско синтеровање подразумева термички третман материјала у одређеном температурском опсегу при равномерном и константном повишењу температуре.

На основу промене геометрије и микроструктурних параметера унутар система, процес синтеровања се може поделити на три карактеристичне фазе (Ристић, 1993; Ристић и Николић, 1987; Ивенсен, 1985; German, 1996; Маричић и коаутори, 1998). Најједноставнији модел је модел две сфере у две димензије, при чему се прати њихово срастање, тј. повећање контактне површине и релативно смањење линеарних димензија модела. Синтеровање керамичких тела показује дензификацију у три фазе које су приказане на слици 2.2.8. (Heinicke *et* Hennig, 1984; Boldyrev, 1987).





Слика 2.2.8. Фазе синтеровања, промена облика и величине пора током синтеровања.

Иницијална/почетна фаза синтеровања која се одвија у неком температурном интервалу, за дату брзину загревања и/или време изотермског синтеровања, зависи од микроструктурних карактеристика полазног испреска. Ова фаза обухвата међусобно проклизавање и прераспоређивање честица, које је омогућено настајањем слоја квазирастопа на површини полазних честица изнад одређене температуре. За ову фазу је карактеристичан почетак раста међучестичног контактнoг „врата”. Честице у овом стадијуму задржавају своју структурну индивидуалност, поре су углавном отворене и неправилног облика. Такође, преовлађује лом између зрна. Почетна фаза синтеровања се завршава када се достигне око 75 % теоријске густине.

У току средње фазе синтеровања укупна порозност се смањује, а поре добијају правилнији облик и почиње њихово затварање (сл. 2.2.8). При интензивном расту врата између две честице, оне губе свој почетни облик, поћиње раст зрна, а међучестични простор се деформише због чега настају међуповезани канали пора тзв. отворена порозност (сл. 2.2.8) (Катанић-Поповић и коаутори, 1973). Обе врсте лома (између зрна и кроз зрно) се могу уочити. Микроструктура остаје нехомогена. Скупљање отворених пора у овој фази је интензивно што је и разлог највећег повећања густине (око 75-95 % теоријске густине).

У завршној фази синтеровања процес згушњавања се завршава. Отворене поре услед скупљања постају сувише уске да би биле стабилне и оне се трансформишу у затворене поре. Прелаз из отворене у затворену порозност дешава се на густинама око 90-93 % теоријске густине, зависно од дихедралног угла  $\theta$ , дефинисаног изразом:

$$\gamma b = 2\gamma s g \cos \theta, \quad (2.9)$$

где су  $\gamma b$  и  $\gamma s g$  површинска енергија и енергија границе зрна.

Финалну фазу синтеровања карактерише елиминација затворених пора и приближавање теоријској густини. У завршном стадијуму синтеровања је, такође, интензивирањем раст зрна, чиме је условљена и појава интергрануларних пора. Доминира лом кроз зрно. Микроструктура је приближно хомогена, осим у случају аномалног раста зрна.

У почетној фази синтеровања успоставља се бољи контакт (врата) између честица и раст врата као последица истовременог деловања свих механизма (вискозног тока, транспорта масе кроз гасну фазу, површинске дифузије, запреминске дифузије, дифузије по граници зрна и дифузно-дислокационог течења), док у другој и трећој фази синтеровања запреминска дифузија и дифузија по граници зрна су доминантне у толикој мери, да се дејство осталих механизма може занемарити.

Промене које се јављају за време процеса синтеровања су повезане са променама у облику и величини зрна и променама облика и величина пора. Пре синтеровања, материјал се састоји од индивидуалних зрна. Може садржати до 60 запреминских % порозности, а количина порозности може зависити од величине и расподеле честица праха, као и од методе обликовања. Механизми који доводе до смањења порозности за време синтеровања могу бити површинска дифузија, испаравање и кондензација, запреминска дифузија, дифузија кроз границу зрна и пластична деформација.

Површинска дифузија је механизам који се јавља у току синтеровања кристалних материјала. Изазива формирање вратова између честица, са

одговарајућим смањењем површине, али не утиче на повећање густине тродимензионалног компакта. Овај механизам је доминантан на нижим температурама и карактеристичан је за мање величине честица.

Дифузија кроз гасну фазу је процес уобичајен за синтеровање на високим температурама, а условљен је разликом равнотежних притисака изнад конкавних и конвексних делова површине честица. Као и механизам површинске дифузије и овај механизам доводи до смањења површине, али не и до повећања густине.

Запреминска дифузија представља транспорт масе дифузионим током атома са честица ка површини врата или са границе зрна које се формирају између честица ка површини врата. На брзину дифузије утиче механизам настанка ваканција и као резултат тога, у случају допираних материјала ваканције ће бити зависне од концентрације допанта. Дифузија по границама зрна се дешава са граничне области између честица ка удубљеном делу површине врата, дифузијом дуж саме границе. Овај механизам има велики удео приликом синтеровања субмикронских керамичких честица (Heinicke *et* Hennig, 1984; Молчанов *et al.*, 1988; Senna, 1990).

На синтеровање могу утицати различити параметри као што су: величина честица, расподела величине честица, облик честица и степен агломерације, својства испреска, концентрација допанта као и атмосфера, температура, време и брзина синтеровања (Heinicke *et* Hennig, 1984; Ристић, 1991; Boldyrev, 1987; Молчанов *et al.*, 1988; Senna, 1990; Schrader *et* Hoffmann, 1969).

Да би се добила фина ситнозрна микроструктура потребно је да почетни материјал има малу величину честица са уском расподелом величина, да буде неагломерисан и високе чистоће. Уколико се материјал допира, неопходан је добар одабир допанта који ће утицати на повећање концентрације дефеката у облику јонских врста ради повећања густине или да би се омогућило формирање секундарне фазе која би утицала на инхибицију раста зрна. Због могућих реакција између атмосфере, допаната и честица праха јако је битан и одабир атмосфере у циљу смањења заостале порозности. Контролисана брзина синтеровања утиче на

згушњавање, концентрацију дефеката и кинетику раста зрна (Молчанов *et al.*, 1988).

### **2.5.1. Веза синтеровање-механохемијска активација**

У индустријском процесу производње керамичких материјала, најбитнији део процеса је синтеровање. Такође, обичајено је да се захтева да процес синтеровања буде економичан као и да материјал има унапред одређена својства (Радмановић, 2001; Ристић, 1993).

На одигравање процеса синтеровања битан утицај имају: величина и облик честица полазних прахова, чистоћа полазних прахова, густина испресака, притисак пресовања, температура синтеровања, дужина процеса синтеровања, хемијска природа гасне средине у којој се изводи синтеровање, увођење примеса итд.

Када је реч о величини честица полазних прахова, односно реактаната, утврђено је да што су честице мање, већа је специфична површина. Зато је при компактирању честица потребно применити већи притисак пресовања (Самсонов, 1971; Савицкий *et al.*, 1990). Током синтеровања долази до појаве пукотина и раслојавања услед нехомогеног паковања и задржавања гаса, ако су у вишку честице које су исувише ситне. Када су крупне честице у вишку, дешава се прекомерни раст зрна при синтеровању. Полазни прах се припрема са одређеним гранулометријским саставом, у зависности од жељених својстава синтерованих керамичких материјала.

Активација процеса синтеровања подразумева довођење материјала у активно стање, које се карактерише вишком слободне енергије и може бити последица услова добијања прахова или активирајућих механизма.

### 3. Експериментални део

#### 3.1. Синтеза

##### 3.1.1. Механохемијска активација сфена

Примена механохемијске активације као и својства употребљених материјала, упућују на избор уређаја са којима је могуће ефикасно извршити пренос механичке енергије на радни материјал, односно потенцијално реагујући систем. Основни захтев који треба да испуни један уређај у механоактивационој технологији је могућност да механички склоп радних елемената преноси што већи део механичке енергије на третирани материјал. Процес мљења карактерише дејство радних елемената на материјал које резултира у фрагментацији и коалесценцији (спајању) праха. Током мљења, на материјал делују четири врсте сила: удар, трење, смицање и сабијање. Напрезања која обезбеђују жељене ефекте на материјалу су последица удара и трења и овакви услови одговарају карактеру тока процеса какав остварује вибрациони млин. У складу са тиме, изучавање тока промена на материјалу у условима механичког деловања, вршено је у вибрационом млину.

Тело млина је снабдевано специјално конструисаним лежиштем и затварачем хоризонтално постаљене посуде млина. Радна посуда млина је цилиндричног облика. Снабдевена је са једним цилиндричним и једним прстенастим радним елементом различитог пречника (слика 3.1.1.1.). База радне посуде (вибро-посуда) млина је постављена хоризонтално на тело млина. Вибро-млин је конструисан на тај начин да вибро-посуда постављена паралелно са осовином, осцилује у сва три ортогонална правца. Вибро-посуда, која не ротира дуж своје осе и чија оријентација у вертикалној равни остаје непромењена, чврсто је фиксирана на носачима и креће се дуж путање круга. Као резултат ових покрета, третирани материјал и вибро-ваљци унутар вибро-посуде су подвргнути свеукупном интензивном деловању центрифугалне, гравитационе и вибрационе силе, што резултира механохемијској активацији материјала (Denisov *et al.*, 1993). Кретање елемената унутар вибро-посуде и третираног материјала зависи од много параметара као што су: фреквенција, амплитуда, закривљеност и величина посуде, путања кретања посуде итд. Потребно време мљења је обично кратко, често за

ред величине краће у поређењу са хоризонталним кугличним млином. Маса третираног праха се креће од неколико милиграма до 4,5 kg. Брзина удара и фреквенција удара најважнији су параметри који одређују пренос механичке енергије третираном материјалу.



Слика 3.1.1.1. Вибро посуда марке Fritsch Pulverisette Analysette Laborette

Урађена је механохемијска активација система  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , без претходне активације полазних једињења, тј. прекурсора. Реактанти коришћени у синтези су следећи комерцијални прахови:  $\text{TiO}_2$ -анатас (Lab. Art. 808 E. Merck),  $\text{SiO}_2$  (ASP-K-amorphous, Прахово) и  $\text{CaCO}_3$  (pro analysis, 11490, Кемика, Загреб). Сви прекурсори су сушени на  $105\text{ }^\circ\text{C}$  у току 24 часа и држани у ексикатору, да би се избегло контаминирање влагом из ваздуха пре мерења. Експерименти механохемијске активације вршени су на узорцима масе 5 g у стехиометријском односу прерачунатом у односу на формулу сфена ( $2,5529\text{ g TiO}_2$ ,  $2,0344\text{ g SiO}_2$  и  $1,5324\text{ g CaCO}_3$ ). Прахови су активирани у атмосфери ваздуха у вибромлину (Fritsch Pulverisette Analysette Laborette, type 09 003, no. 155, 380 volt), при константној учесталости вибрирања млина ( $750\text{ min}^{-1}$ ) и константној маси мељућих прстенова. Вибромлин коришћен за синтезу се састоји од прстена ( $\varnothing = 5,3\text{ cm}$ ,  $h = 4,3\text{ cm}$ ) и диска ( $\varnothing = 10,3\text{ cm}$ ,  $h = 4,3\text{ cm}$ ) смештених у вибро-посуду ( $\varnothing = 13\text{ cm}$ ,  $h = 6,3\text{ cm}$ ). Запремина вибропосуде је 1000 ml. Сви наведени делови вибромлина су

обложени волфрамкарбидом. Одабрани механохемијски третман је био у временским интервалима од: 15, 30, 60 и 120 минута.

Такође је урађена и механохемијска активација система  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  допираног са  $\text{Cr}(\text{NO}_3)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  у различитим односима при истим условима рада вибротрина, с тим да је време активације било 30 минута. Реактанти коришћени у синтези су следећи комерцијални прахови:  $\text{TiO}_2$ -анатас (Lab. Art. 808 E. Merck),  $\text{SiO}_2$  (ASP-K-amorphous, Прахово),  $\text{CaCO}_3$  (pro analysis, 11490, Кемика, Загреб) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9% purity). Експерименти механохемијске активације вршени су на узорцима масе 5 g у стехиометријском односу прерачунатом у односу на формулу  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  допираног хромом, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ .

### 3.1.2. Пресовање механохемијски активираних прахова

Пресовање прахова незаобилазна је технолошка операција приликом синтеровања и зато је предмет многобројних студија (Reed, 1989, Messing et al., 1982; Shapiro, 1984; Beddow, 1980).

Значај овог поступка је јако битан, јер услови пресовања битно утичу на формирање међучестичних контаката који су од суштинске важности за ток синтеровања. Приликом посматрања феномена синтеровања, почетна густина узорака је један од основних параметара њихове карактеризације који умногоме одређује како еволуцију тако и финалну микроструктуру синтерованог узорка. Паковање честица праха у испреску поред примењене силе зависи од врсте материјала, облика примарних кристалита и честица, јачине међучестичних веза, а у највећој мери од расподеле величине честица, мада нису занемарљиви ни други утицаји као што су количина и врста везива, влажност атмосфере и температура (Messing et al., 1982; German, 1989).

Током пресовања, услед разлике у облику величине честица праха, као и услед постојања трења између честица праха и зидова калупа, долази до неједнаког паковања честица, што може резултирати неједнаком расподелом густина унутар испресака. Овај нежељени ефекат се може умањити употребом мазива које смањује трење о зидове алата за обликовање, повећањем притиска

пресовања, смањењем количине пресованог праха, као и избором погодне методе којом се врши обликовање праха (двострано пресовање, изостатско пресовање и вибрационо компактирање).

Да би се умањила могућност раслојавања испресака и деформисања током синтеровања, узорци су пресовани тако да им није додавано везиво. Пресовање праха вршено је на притиску од 100 МПа ( $1 \text{ t/cm}^2$ ). Одмерена је количина од 0,5 g која је компактирана једноосно у алату пречника 8 mm и висине 5 mm (Hydraulic press RING 14, VEB THURINGER).

### 3.1.3. Синтеровање испресака механохемијски активираниог сфена

Током механичке активације микроструктура полазних прахова се мења, постаје дисперзнија и дефектнија са продужетком времена активације. У случају механички активираниог сфена могу се очекивати разни феномени везани за активирано синтеровање.

Испресци су директно подвргавани једнократном синтеровању. Температура синтеровања је изабрана на основу резултата термичке анализе, извршене на механички активираним праховима.

Узорци активираних прахова пресовани су на притиску од 100 МПа и синетровани у атмосфери ваздуха у коморној лабораторијској пећи (Електрон, Бања Ковиљача) чија је максимална температура 1600 °C. Испресци су стављени у тиглове од алумине (синтеровани  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Затим су узорци уношени у пећ и синтеровани на температурама 900, 1000, 1100 и 1200 °C. Брзина загревања је била 10 °C/min, и кад је пећ достигла жељене температуре испресци су синтеровани изотермално 120 минута у атмосфери ваздуха. Густине узорака пре и после синтеровања одређиване су на основу мерења масе и димензија узорака. Теоријска густина (ТГ) сфена је  $3,545 \text{ g/cm}^3$ . Вредност за теоријску густину је узета из American Mineralogist Crystal Data Structure Base (AMCDSB) базе података (Gražulis *et al.*, 2009).



Да би дошло до фазне трансформације претходно механохемијски активираних узорака коришћена је симултана примена високе температуре и високог притисака (high-pressure sintering processing - HPS). Ова метода је веома ефикасна за добијање 100 % густог материјала без додавања адитива, а такође скраћује време процеса синтеровања, денсификације и фазне трансформације (Urbanovich, 1996).

Претходно активиран материјал је узет као прекурсор. 10 палета пречника 7,5 mm и висине 4 mm су синтеровани користећи модификовани Бригманов (Bridgmann) уређај при притисцима од  $3,5\pm 0,2$  и  $4,0\pm 0,2$  GPa и температурама од  $1100\pm 50$  и  $1200\pm 50$  °C са временом задржавања од 60 до 180 s (Mazurenko *et al.*, 1994; Urbanovich & Shkatulo, 2003). Узорци су били смештени у челични калуп (анвил тип) који може да издржи екстремно високе притиске (Mazurenko *et al.*, 1994), а сам калуп налазио се у графитном грејачу. На тај начин је обезбеђена униформна синтерујућа зона и веома брзо загревање и хлађење узорка. Овакав тип уређаја има широку примену како у индустрији тако и у научно истраживачком раду. Сам процес синтеровања је контролисан и праћен аутоматизованим контролним системом (Urbanovich & Shkatulo, 2003).

## **3.2. Експерименталне методе**

### **3.2.1. Одређивање средње величине и расподеле величине честица**

Основна својства прахова су: средња величина примарних честица, расподела величина честица (дистрибуција), као и степен агломерације и њихова природа (чврсто или меко везани). Расподела величина честица се одређује по броју честица или по њиховој запремини. Што су мање честице, то је већа њихова тенденција ка међусобном слепљивању и формирању различитих врста агломерата, који имају значајан утицај на синтерабилност прахова и својства синтерованог материјала. У случају нанокристалних прахова постоји изражена тенденција формирања агломерата због велике површинске енергије коју поседују такви прахови (Ferkel, 1999; Groza, 1999). Основно својство меких агломерата је да се могу разбити (уситнити) деловањем ултразвука мале снаге у кратком

временском периоду. Међутим, ако се за уситњавање агломерата мора применити велика снага ултразвука у дугом временском периоду, ради се о чврстим агломератима (Meyer, 1968; Chavan & Tyagi, 2005; Chavan *et al.*, 2006; Vasylykiv *et al.*, 2007).

Средња величина честица и њихова расподела (изражена по броју честица и по запремини) као и природа агломерата у механички активираним праховима одређене су помоћу ласерског анализатора величина честица Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. Овај инструмент испитује честице од 20 nm до 2 mm. За PSA (од енглеских речи Particle size analysis) мерења, прахови су мешани са дестилованом водом, у ултразвучном купатилу (ултразвук слабијег интензитета, на фреквенцији од 40 kHz и снаге 50 W) у трајању од 5 минута.

### 3.2.2. Термичка анализа

Под термичком анализом се подразумева група техника код којих се у зависности од времена и температуре прате својства узорка: температура, маса, запремина, топлотни флуks, при чему се температура узорка програмирано мења. Уопштено, термичка анализа се изводи тако што се испитивана супстанца поставља у статичну или проточну атмосферу контролисаног састава и подвргава загревању или хлађењу по унапред задатом програму. Промене које се јављају у материјалу као последица загревања, односно хлађења, претварају се у електрични сигнал сразмеран промени. Овај сигнал се појачава и обрађује, најчешће помоћу рачунара, а затим се представља у функцији температуре или времена (Scott, 2000; Hemminger *et Sarge*, 1998). Најчешће коришћене експерименталне технике термичке анализе јесу: термогравиметрија (TG), диференцијална термичка анализа (ДТА), као и употреба термичког микроскопа. При добијању релевантних резултата потребно је узети у обзир факторе као што су: а) брзина загревања, б) атмосфера у пећи, в) облик и састав лончића у коме се налази узорак, г) положај сензора, д) осетљивост детектора, њ) природа, количина, уситњеност и паковање узорка.

### 3.2.2.1. Термогравиметрија

Термогравиметрија (ТГ) је техника која прати промену масе узорка у функцији температуре или времена, у контролисаној атмосфери. Најчешће примењивани програм је:

- када се температура линеарно мења са временом

$$\beta = \left( \frac{dT}{dt} \right) = \text{const}, \quad (3.1)$$

где је  $\beta$  - брзина загревања или

- рад при изотермалним условима ( $T = \text{const.}$ ) (Scott, 2000; Vyayovkin, 1997).

ТГ прати термичку стабилност и промену састава узорка, на основу чега се могу одредити кинетички параметри хемијских реакција у узорку. Подаци добијени са ТГ криве могу се користити за одређивање термичке стабилности узорка, механизма разлагања неорганских и органских једињења, оксидационе и редукционе стабилности, изучавање кинетике итд.

Ради прецизнијег одређивања губитка током неког процеса користи се диференцијална термогравиметрија (ДТГ). ДТГ криве представљају први извод промене масе у зависности од температуре, односно времена, а показују серију пикова који одговарају појединим фазама разградње узорка (Scott, 2000).

### 3.2.2.2. Диференцијална термичка анализа

Диференцијална термичка анализа је техника помоћу које се анализира разлика у температури између узорка и референтног материјала (најчешће корунд,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), док су подвргнути температурним променама (загревању или хлађењу константном брзином). Излазни сигнал одговара разлици у температури узорка  $T_{uzorka}$  и референтног материјала  $T_{ref.}$ :

$$\Delta T = T_{uzorka} - T_{ref.}, \quad (3.2)$$

У случају ендотермних процеса (нпр. дехидратација, дисоцијација, редукција итд.), ДТА сигнал даје негативне  $\Delta T$  вредности. Приликом егзотермних процеса (кристализација, оксидација итд.) сигнал даје позитивне  $\Delta T$  вредности (Scott, 2000; Hemminger *et Sarge*, 1998).

ДТА методом се прате фазни прелази, топлотни капацитет, температура и енталпија прелаза. Предности ДТА методе су што може да се користи на врло високим температурама, и што су инструменти врло осетљиви.

ДТА и ТГА урађене су коришћењем уређаја Setaram Setsys Evolution 2400 опремљеним и масеним спектроскопом (OmniStar QMS200, Pfeifer Vacuum Quadrupol – limit 200 amu). Брзина загревања сваког узорка у платинском тиглићу од собне температуре до 1460 °C износила је 5 °C/min, у атмосфери хелијума, док је маса испитиваног узорка износила 10 mg.

Референтни узорак је алумина,  $Al_2O_3$ .

### 3.2.3. Израчунавање релативне густине испресака

Релативна густина испресака је рачуната на основу формуле:

$$\rho_{rel.} = \rho_0 / \rho_{teor.} \quad (3.3)$$

где је  $\rho_{rel.}$  – релативна густина,  $\rho_0$  – густина почетног праха и  $\rho_{teor.}$  – теоријска густина материјала. Резултати мерења масе ( $m$ ), висине ( $h$ ) и полупречника узорка ( $r$ ) у зависности од времена механичке активације и температуре синтеровања дати су у табелама 4.1.3.1. - 4.1.3.10. На основу ових мерења одређене су и густине узорка према формули 3.4:

$$(\rho = m/V = m/h\pi r^2). \quad (3.4)$$

### 3.2.4. Рендгенска дифрактометрија праха

Рендгенска дифрактометрија праха на поликристалном материјалу је метода која има широку примену за анализу и карактеризацију кристалних материјала. Ова метода се користи за идентификацију фаза, квантитативну анализу, анализу структурних података, одређивање кристалне структуре и анализу микроструктурних параметара. Различите врсте микро и наноструктурних материјала као што су неоргански и органски материјали, лекови, минерали, метали, керамика и композити могу се анализирати методом рендгенске дифрактометрије праха. Осим прашкастих узорака, овом методом могу се анализирати и масивни узорци и танки филмови. Количина података који се могу добити из неког материјала зависи од припреме и карактеристика узорака (млевање, пресовање, кристаличност, структурне несавршености, величина кристалита), комплексности саме структуре (број атома у асиметричној јединици, запремина јединичне ћелије, симетрија), као и квалитета експерименталних података (карактеристике уређаја и услови прикупљања података).

За добијање података о кристалној структури користе се зрачења чије таласне дужине одговарају међуатомским растојањима у кристалима. Рендгенско зрачење је електромагнетно зрачење чија енергија фотона припада опсегу од 100 eV до 100 KeV. Таласна дужина рендгенског зрачења је упоредива са растојањем између суседних атома у кристалу, тако да су рендгенски зраци погодни за одређивање структурног уређења атома и молекула различитих материјала.

Рендгенски зраци могу бити произведени у рендгенској цеви, када усмерени сноп електрона, убрзан проласком кроз поље високог напона, удари у стационарну или ротирајућу аноду. Приликом интеракције електрона и атома аноде, емитује се континуирани спектар рендгенског зрачења, који се назива бело зрачење. Кад напон на рендгенској цеви достигне одређену критичну вредност карактеристичну за метал од кога је направљена анода (екситациони потенцијал), електрони који падају на аноду поседују довољно енергије да избаце електрон из омотача атома који граде аноду. Упражњено место попуниће електрон са вишег енергетског нивоа. Енергија која се ослобађа на овај начин, представља карактеристично рендгенско зрачење. Анода рендгенских цеви најчешће је

изграђена од Cu и Mo, који емитују енергију рендгенског зрачења од 8 KeV (за Cu) и 14 KeV (за Mo) са одговарајућим таласним дужинама од 1,54178 Å (Cu) и 0,71069 Å (Mo).

За испитивање различитих материјала најчешће се користе дифрактометри за прах са тзв. парафокусном Брег-Брентано (Bragg-Brantano) геометријом. Помоћу дифрактометра мере се интензитети и углови  $2\theta$ , а вредности за међуплосна растојања се израчунавају помоћу познате Брагове (Bragg) једначине (Bragg *et* Bragg, 1913):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

где је:  $d$  - међуплосно растојање неког низа кристалографских равни,  $\theta$  - упадни угао зрака у односу на те равни,  $n$  - цео број,  $\lambda$  - таласна дужина рендгенских зрака.

Узорци су снимани на рендгенском дифрактометру за поликристалне узорке Ultima IV Rigaku са  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  зрачењем (1,54056Å), без монохроматора. При томе је коришћен напон вредности 40kV и јачина струје 40 mA. Интензитети дифракционих максимума прикуљани су у интервалу  $2\theta$  од 10° до 90°, са кораком 0,02° и временском константом 2 °/min. За потребе утачњавања Ритвелдовом методом временска константа је продужена на 0,5 °/min. Идентификација фаза у узорцима обављена је помоћу програма Rigaku PDXL2 (Grazulis *et al.*, 2009).

### 3.2.5. Примена Ритвелдове методе

Дифракција рендгенског зрачења на поликристалном материјалу доскора се користила првенствено као метода за идентификацију фаза. Развој Ритвелдове методе (Rietveld 1967; Rietveld 1969), рачунарске технике и одговарајућих програма који користе ову методу (један од њих је и FullProf) омогућио је решавање и утачњавање структура поликристалних материјала. Ритвелдову методу користе још и програми DBWS, HILL/BAUR и WYRIET, али се FullProf показао као најбољи (Карановић, 1996).

Ритвелдова анализа се заснива на усклађивању теоријске дифракционе слике, израчунате на основу модела кристалне структуре испитиваног прашкастог материјала, са његовом експерименталном дифракционом сликом (Young, 1993).

Ритвелдова метода омогућава, проучавање фазних трансформација (при хлађењу и грејању, при високим притисцима итд.), утачњавање структуре близанаца, утачњавање вишефазних узорака, квантитативну анализу смеша, веома прецизно одређивање параметара јединичне ћелије, анализу ширења пикова и одређивање микроструктурних параметара, утачњавање магнетних структура.

Као крајњи резултат утачњавања Ритвелдовом методом, односно усклађивања измереног и израчунатог дијаграма праха добијају се следећи структурни параметри:

- координате положаја  $j$ -тог атома  $(x_j, y_j, z_j)$ ,
- параметри померања, тј. температурни фактори (изотропни  $B_j$  или анизотропни  $B_{j11}, B_{j22}, B_{j33}, B_{j12}, B_{j13}, B_{j23}$  за  $j$ -ти атом у јединичној ћелији),
- фактори заузећа положаја ( $N_j$ ) за  $j$ -ти атом у јединичној ћелији.

Током утачњавања методом најмањих квадрата по Newton-Raphson-вом алгоритму минимализује се вредност параметра  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i w_i [y_{oi} - y_{ci}]^2, \quad (3.6)$$

где је:  $w_i$ -тежинска функција ( $w_i = 1/y_{io}$ ),  $y_{oi}$ -измерени интензитети на  $i$ -том кораку дифрактограма,  $y_{ci}$ - израчунати интензитети на  $i$ -том кораку дифрактограма. Сума на десној страни обухвата све прикупљене рефлексije, тј. све тачке у којима је забележен интензитет.

Интензитету  $y_{oi}$ , измереном у било којој тачки дијаграма праха, обично доприносе многе рефлексije. Проблем преклапања пикова Ритвелдова метода превазилази тако што посматра цео дијаграм (тачку по тачку), а не посебне пикове. Током утачњавања варирају се вредности структурних и профилних

параметара, док се не постигне најбоље слагање теоријски израчунатих и експериментално добијених дифракционих података. Ови се резултати истовремено могу добити за више фаза, када је могућа и квантитативна анализа.

На вредност израчунатог интензитета  $y_{ci}$ , који представља суму доприноса сваке од Брагових рефлексија на  $i$ -том кораку, осим структурног фактора ( $F_k$ ), утичу и профилна функција ( $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ ) као и интензитет базне линије ( $y_{bi}$ ):

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k + y_{bi} \quad (3.7)$$

где је:  $S$  - фактор скале, вредност којом се скалирају дифракциони подаци,  $k$  - Милерови (Miller) индекси  $h, k, l$  одређене Брагове рефлексије,  $L_k$  - Лоренц (Lorentz)-поларизациони фактор који садржи корекцију за монохроматор и мултиплицитет,  $F_k$  - структури фактор,  $A_k$  - корекција за асиметрију,  $T_k$  - корекција за транспаренцију,  $P_k$  - корекција за преферентну оријентацију,  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  - профилна функција која апроксимира ефекте зависне од инструменталних параметара, као и ефекте који зависе од самог узорка,  $y_{bi}$  - интензитет базне линије.

Одређивање профилне функције је један од основних проблема Ритвелдове методе. Облик дифракционог пика зависи од више фактора: извора зрачења, расподеле таласних дужина у примарном снопу (што зависи и од монохроматора), карактеристика зрачења на који утиче распоред прозора и колиматора, као и система за бележење импулса.

Добро одређена профилна функција је од значаја за усклађивање измереног и израчунатог дифрактограма. Најчешће коришћена је Томсон-Кокс-Хастинкс (Thompson-Cox-Hastings) псеудо-Фојтова (Voight) функција (TCHZ), која се може представити следећим изразом:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta) G, \quad (3.8)$$

где је:  $L$  - Лоренцова,  $G$  - Гаусова (Gauss) функција, а  $\eta$  - удео ових функција у криви расподеле.



$H_k$  (или FWHM) је ширина на полувисини пика  $k$ -те Брагове рефлексије. Каљотијева (Caglioti) једначина:

$$H_k = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W \quad (3.9)$$

се, у недостатку боље, користи за моделовање зависности ширине на полувисини  $H_k$  од угла  $\theta$  (Caglioti *et al.*, 1958). Утачњавају се параметри  $U$ ,  $V$ ,  $W$ .

Измерени интензитет на сваком кораку дифрактограма јесте збир интензитета једне или више Брагових рефлексија и базне линије на том кораку. Зато треба тачно одредити допринос базне линије укупном интензитету. Њен интензитет зависи од шума детектора, термалног, дифузног и флуоресцентног расипања са узорка, присуства неке неуређене или аморфне фазе, некохерентног расипања и расипања са честица ваздуха, подешености прореза, од носача узорка.

### 3.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија

Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) представља веома ефикасну експерименталну методу којом је могуће посматрати сваку појединачну честицу материјала и на тај начин веома прецизно утврдити морфологију и одредити димензије честица (Ментус *et* Миоч, 1993). Принцип методе заснива се на расејању високоенергетских електрона са површине узорка који захтева специфичну припрему. Иако се као последица интеракције упадних електрона и атома површине узорка јавља више ефеката (појава секундарних, рефлексивних и Ожеових електрона, континуалног и карактеристичног рендгенског зрачења и катодне луминисценције), за формирање слике је најбитнија детекција секундарне електронске емисије са површинског слоја нанометарске дебљине (0,5 - 3 nm испод површине). Принос секундарних електрона зависи од морфологије узорка, од угла између упадног електронског снопа и испитиване површине, као и од редног броја присутних атома.

Потребно је да припремљени узорак буде неиспарљив како би се у систему одржао високи вакуум. Узорак мора бити електропроводан бар на површини и уземљен како би се спречила акумулација наелектрисања на површини.

Непроводни узорци се наелектришу када се изложе снопу електрона што доводи до стварања грешака. Стога се они напаравају ултатанким проводним материјалима, најчешће златом, а поред злата користи се платина, иридијум, осмијум, хром итд. Превлака спречава акумулацију статичког наелектрисања на узорку током зрачења електрона. Чак и када узорак има довољну проводљивост, ипак се напарава да би се повећао интензитет сигнала и резолуција, посебно ако је у питању узорак који садржи елемент ниског атомског броја. Када је узорак електропроводан, честице интерагују са високоенергетским електронима и на тај начин обезбеђују повратне информације у облику микрографија.

У типичном СЕМ уређају електронски сноп се емитује из електронског пиштоља који се састоји или из волфрамовог влакна или из лантан хексаборида. Електронски сноп, који обично има енергију у распону од неколико стотина eV до 40 KeV, усмерен је од стране једног или два кондензаторска сочива на посматрано место димензија од око 0,4 nm до 5 nm у пречнику. Када примарни сноп електрона интерагује са узорком, електрони губе енергију. Јачина интеракције зависи од јачине почетне енергије електрона, атомског броја атома узорка и густине узорка. Електронски појачавачи разних врста се користе да појачају сигнале који се приказују као варијација у осветљености на катодној цеви. Увећање може бити од 10 до 500000 пута.

За карактеризацију узорка синтетисаних механохемијским поступком коришћен је уређај Vega TS 5130MM, Tescan у комбинацији са енергетски дисперзионим спектрометром (ЕДС) (INCA PentaFET-x3, Oxford Instruments). Да би се обезбедила неопходна проводност, узорци су најпре нанети на одговарајуће носаче а потом и напарени златом. С обзиром на малу проводљивост узорка, на испитиване површине је нанесен танак слој злата, у циљу избегавања нагомилавања негативног наелектрисања на датој површини узорка, које би скретањем упадног електронског снопа као и електрона емитованих са површинског слоја могло негативно утицати на формирање слике. СЕМ-ЕДС анализе су рађене са електронским снопом пречника испод 1  $\mu\text{m}$  који је добијен при напону од 20 keV. СЕМ анализа је рађена на синтерованим узорцима који су претходно термички нагрижени на температури од 1150 °C у трајању од 15 min.

### 3.2.7. Оптичка спектроскопија

Спектроскопија је област која се бави проучавањем зрачења након његове интеракције са материјалом, при чему зрачење које се користи може да поседује електромагнетне или механичке особине, или да се састоји од честица (Kuzmanu, 2009). У случају електромагнетног зрачења област фреквенција која се користи може бити у интервалу од фреквенција радио таласа до фреквенција  $\gamma$  зрачења, док се за зрачење које се састоји од честица могу користити електрони, неутрони, миони, и у неким случајевима цели атоми или јони. Информације о материјалу добијају се из спектра који настаје након интеракције зрачења са материјалом. Добијени спектар је промењен у односу на спектар побуђеног зрачења. На основу ових промена у спектру могу се добити информације о одређеним особинама материјала.

Методе које се користе у спектроскопији се разликују у зависности од тога који се материјал користи (атом, молекул или супстанца) и које особине материјала се испитују (Crouch, 2007). Према томе спектроскопија се као дисциплина може поделити у више група.

У зависности од интеракције зрачења са материјалом спектроскопија се дели на апсорпциону, емисиону и спектроскопију расејања (Crouch, 2007). У апсорпционој спектроскопији мери се интензитет зрачења који материјал апсорбује у функцији од фреквенције (таласне дужине) тог зрачења. Спектар који се тада добија представља апсорпциони спектар. У емисионој спектроскопији проучавају се фреквенције (таласне дужине) зрачења које материјал емитује приликом преласка из вишег енергетског у ниже енергетско стање. Сваки материјал емитује карактеристично зрачење одређених фреквенција. Овако добијени спектар представља емисиони спектар. У спектроскопији расејања мери се количина зрачења која се расеје у зависности од таласне дужине и упадног угла.

У зависности од особина које се испитују код материјала, користе се различите врсте зрачења, па се према делу спектра у коме се то зрачење налази може извршити додатна подела спектроскопије (Crouch, 2007). Према врсти зрачења спектроскопија се може поделити на радиоталасну, микроталасну,

инфрацрвену, видљиву, ултравиолетну, рендгенску и гама спектроскопију. Ако се посматрају промене спинова језгра и електрона у магнетном пољу онда се користи радиоталасна спектроскопија, јер енергије ових прелаза одговарају енергијама које имају радиоталаси. Радиоталасна спектроскопија може бити електронска парамагнетна резонанца која се користи за посматрање прелаза електронских спинова и нуклеарна магнетна резонанца која се користи за посматрање прелаза нуклеарних спинова. Микроталасна спектроскопија се користи за посматрање прелаза у ротационим стањима код молекула. Вибрациона спектроскопија обухвата инфрацрвену и Раманову спектроскопију, а користи се за посматрање и карактеризацију промена у вибрационим стањима молекула. У вибрационој спектроскопији се користи инфрацрвено зрачење, јер енергија овог зрачења одговара енергији прелаза вибрационих нивоа. Видљиво и ултраљубичасто зрачење се користи у апсорпционој, дифузно-рефлексионој, атомској, флуоресцентној и ултрабрзој спектроскопији. Овим спектроскопским методама се посматрају карактеристике промена стања спољашњих електрона у атомима. Рендгенска и електронска спектроскопија користе рендгентско зрачење, а помоћу њих се посматрају особине промена стања унутрашњих електрона. Гама зрачење се користи у гама спектроскопији за посматрање промена нуклеарних стања, односно за посматрање прелаза који се дешавају у језгрима.

Како молекули представљају системе атома који су међусобно повезани одређеним силама, као резултат ових еластичних веза, могуће је осциловање атома унутар молекула. Осциловања атома и промене које се дешавају услед оваквих кретања описана су вибрационим спектрима. Карактеристике ових спектра зависе од маса атома, њиховог геометријског уређења у молекулу, као и од интензитета силе које повезују ове атоме. Супстанце које садрже велики број молекула, као на пример кристали, понашају се као супер молекули, односно у њима долази до слагања појединачних осцилација молекула и до њихове међусобне интеракције.

### 3.2.7.1. Инфрацрвена спектроскопија

Инфрацрвена (ИЦ) спектроскопија је вибрациона спектроскопска метода која проучава спектре настале услед вибрација молекула. Како сваки молекул има карактеристичне вибрације, које зависе од природе веза и масе делова молекула који вибрирају, ова метода омогућава одређивање природе веза у молекулима и функционалних група од којих се молекул састоји. На тај начин се и квалитативно могу идентификовати испитиване супстанце.

ИЦ спектри садрже информације о вибрацијама атома у молекулу (Ментус *et* Миоч, 1992; Милосављевић, 1994). Сваки молекул поседује себи својствен спектар у инфрацрвеној области па се применом ИЦ спектрометрије може извршити идентификација једињења (део од 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$  назива се област отисака прстију за хемијска једињења) (Ментус *et* Миоч, 1992). Може се извршити и квантитативна анализа. Вибрациони спектри садрже податке о структури молекула (кристала), глобалној геометрији и детаље о начину везивања атома у молекулу. На основу вибрационих спектра могу се добити подаци о механизму одвијања процеса, фазним трансформацијама, динамици протона и протонских врста у различитим материјалима, термодинамичким величинама

Према својим енергијама, молекулске вибрације се при апсорпцији јављају у инфрацрвеном делу спектра. Најједноставнији двоатомски молекули вибрирају фреквенцијом која је дата релацијом:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3.10)$$

где је  $k$  константа силе која атоме држи на окупу, а  $\mu$  редукована маса молекула. Фреквенција  $\nu_0$  одређује енергетске нивое молекула:

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.11)$$

где  $v$  представља вибрациони квантни број и може имати вредности 0, 1, 2, 3,... Стање са енергијом  $E_0$  зове се основно стање, а прелаз који одговара енергији

прелаза са стања за које је  $\nu = 1$ , има одговарајућу фреквенцију апсорпционе енергије која се назива основном вибрацијом. Остали прелази, између основног стања и стања виших квантних бројева, имају вишеструке вредности фреквенција и зову се виши хармоници. Услов за апсорпцију инфрацрвеног зрачења од стране молекула јесте да оно изазива промену диполног момента молекула, тако да се потпуно симетричне вибрације не могу детектовати у инфрацрвеном спектру

ИЦ спектроскопија је недеструктивна метода и релативно лако се могу добити спектри узорака у сва три агрегатна стања: гасном, течном и чврстом.

За сваки од испитиваних узорака направљена је пастила употребом KBr технике (узорак : KBr = 1 : 100). Пастила је подвргнута анализи на ИЦ-спектрофотометру марке Perkin Elmer Model 597. Спектар је снимљен у опсегу таласних бројева од 4000 до 200  $\text{cm}^{-1}$  и са временом снимања од 4 минута.

### 3.2.7.2. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија је недеструктивна метода која се заснива на деловању монохроматског ласерског зрачења у видљивој области као извора екситације и мерењу дифузно расуте светлости са узорка, која има различиту тј. измењену фреквенцију од упадне светлости (Раманско расејање).

Када се на узорак усмери монохроматски сноп светлости, светлост ће бити пропуштена, рефлектована или ће скренути са своје путање распрострања као дифузна светлост. Уколико не долази до промене фреквенције дифузно расуте светлости овај део зрачења зове се Рајлијево по лорду Рајлију (Rayleigh) који је установио да интензитет дифузно расуте светлости зависи од таласне дужине светлости и да дифузно расута светлост има исту фреквенцију као и упадна светлост (Антић-Јовановић, 2002). Показало се да један мањи део дифузно расуте светлости има различиту фреквенцију од упадног зрака. Ова појава зове се Рамански ефекат или ефекат вибрационог расејања, а њему одговарају фреквенције:

$$r = a_i, \quad (3.12)$$

где  $r$  и  $a_i$  представљају одговарајућу фреквенцију једног од типова вибрација полиатомског узорка, заправо

$$i = \Delta\nu = |v_0 - v_i|, \quad (3.13)$$

где је  $v_0$  фреквенција упадне светлости, а  $v_i$  фреквенција рамански расуте светлости. Величина  $\Delta\nu$ , тј. разлика у фреквенцијама између упадне и расуте светлости је карактеристика молекула за дату упадну фреквенцију. Рамански спектар је директно у функцији структуре молекула и природе хемијске везе. У Раманском спектру, за разлику од ИЦ спектроскопије, видеће се и потпуно симетричне вибрације. Раманске фреквенције одговарају онима у инфрацрвеној области тако да су ове две методе компатибилне.

За мерење раманског спектра на собној температури коришћен је DXR Raman спектрометар (Thermo Scientific, USA), опремљен са Olympus оптичким микроскопом са објективом увећања 10x и CCD камером. Као извор светлости коришћен је  $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  јонски континуални ласер на таласној дужини од 532 nm у спектралном опсегу 50 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Снага ласера је била 1 mW.

### 3.2.7.3. Дифузно-рефлексиона спектроскопија

Дифузно-рефлексиона спектроскопија је алтернатива апсорпционој спектроскопији за добијање спектра једињења у чврстом стању, а посебно прахова, чиме се превазилази недостатак апсорпционе спектроскопије који се тиче испитивања једињења у раствору. Приликом интеракције електромагнетног зрачења са узорком, поред апсорбованог и трансмитованог дела зрачења, јавља се и рефлектовани део. Однос интензитета рефлектованог  $I_R$  и упадног  $I_0$  зрачења дефинише рефлектансу:

$$R = I_R/I_0. \quad (3.14)$$

Узорак је апсорбовао зрачење када је интензитет зрака који је прошао кроз узорак мањи од интензитета улазног зрака и када је  $I_0/I_R$  већи од 1. Када је  $I_0/I_R=1$ ,  $A=0$ , тј. нема апсорпције.

Док регуларна рефлексија настаје на глатким површинама и угао рефлексије је једнак упадном углу, дифузну рефлексију карактерише изотропна расподела рефлектованог зрачења, и она доминира када је величина делића средине реда величине таласне дужине зрачења.

За објашњење појаве дифузне рефлексије уобичајено је коришћење феноменолошке теорије Кубелке и Мунка (Kubelka & Munk, 1931), на бази чијих претпоставки се добија аналитички израз који повезује рефлектансу,  $R$ , са коефицијентом апсорпције,  $k$ , и коефицијентом расејања средине,  $s$ :

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty), \quad (3.15)$$

где  $R_\infty$  представља рефлектансу довољно дебелог узорка. У изразу (3.15) величина  $F(R_\infty)$  представља реемисиону или Кубелка–Мункову функцију, и она омогућује одређивање апсорпционог коефицијента на основу мерења дифузне рефлексије. Како је коефицијент расејања средине,  $s$ , функција таласне дужине блиска константи или монотона у доста широким интервалима, из израза (3.15) следи да максимуми коефицијента апсорпције одговарају максимумима Кубелка–Мункове функције. Рефлексионски спектри се одређују релативном методом, у односу на супстанце које се сматрају белим стандардима (рефлектанца им је приближно једнака јединици). Као бела тела највише се користе MgO, BaSO<sub>4</sub>, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рефлектанца се тада експериментално одређује из односа струје детектора за узорак  $I_U$  и струје детектора за бело тело  $I_S$ , односно:

$$r_\infty = I_U / I_S, \quad (3.16)$$

при чему се сматра да  $I_S$  одговара иницијалном зрачењу. Такође, да би се ова релација могла применити за одређивање рефлектансе узорка, морају бити испуњени услови на којима почива теорија Кубелке и Мунка. То подразумева следеће:

а) доминација дифузне рефлексије над регуларном, што се постиже уситњавањем узорка праха или мешањем са белим телом,



б) одсуство транспаренције, што се постиже при довољно великој дебљини узорка, што у експерименталним условима износи 1–2 mm,

в) равна површина узорка, али без сјаја, јер је тада највећи удео дифузне рефлексije.

Мерења у опсегу од 350–800 nm, су вршена на Thermo Evolution спектрометру, опремљеном интегрисаном сфером за дифузну рефлексiju. Као стандард за белу боју коришћен је BaSO<sub>4</sub>.

#### 3.2.7.4. Фотолуминесцентна спектроскопија

Фотолуминесцентна спектроскопија представља спектроскопску методу анализе појаве луминисценције, односно емисије светлости након апсорбовања фотона више енергије. Након побуђивања молекула или атома у ексцитовано електронско стање од стране неког извора енергије, молекул (атом) се враћа у основно стање, емитујући енергију у форми светлости (Blasse *et* Grabmaier, 1994). Фотолуминесцентни спектар налази се на већим таласним дужинама од апсорпционог спектра исте супстанце. Експериментална метода се састоји у снимању два типа спектра: ексцитационог, где се интензитет луминесценције посматра као функција ексцитујуће таласне дужине на фиксној емисионој таласној дужини, и емисиони, где се интензитет емисије посматра као функција таласне дужине емисије при фиксној ексцитујућој таласној дужини (Yen *et al.*, 2007). Као и код већине спектроскопских метода, основне компоненте инструмента су: извор зрачења, монохроматори, ћелија са узорком и детектори. Као извор зрачења се користи ксенонска лампа због релативно широког опсега таласних дужина који покрива и који се протеже у ултраљубичасти регион. Овај уређај је опремљен са две ксенонске лампе - континуалном, која се користи код снимања луминесцентних спектра у статичком режиму, и пулсном, која се користи код мерења временски разлучених луминесцентних спектра и времена живота радијационих прелаза. Затим се зрачење извора усмерава системом сочива на ексцитациони филтер, који издваја монохроматско или зрачење веома уског опсега таласних дужина за побуђивање узорка. Код коришћеног уређаја

ексцитациони спектрометар има два монохроматора везана у ред у циљу добијања што квалитетнијег побуђивачког зрачења. Зрачење се усмерава на хелију са узорком, који је у виду праха пресованог у таблету. Емисиони спектрометар прати емитовано зрачење, и налази се под углом од  $90^\circ$  у односу на осу ексцитационог спектрометра. Ова геометрија се користи да би се минимизовале сметње које потичу од пропуштеног и расејаног побуђивачког зрачења.

Ексцитациони и емисиони спектри су снимани на спектрофотометру Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba JobinYvon), опремљеном са 450-W Xenon лампом и ТВХ детектором. Код уређаја FL3-221 постоје два емисиона спектрометра. Један има двоструки монохроматор и служи за ултраљубичасту и видљиву област спектра ( 200 – 850 nm), док други покрива блиску инфрацрвену област (800 –1600 nm) и садржи један монохроматор како се сигнал не би сувише пригушивао. Последња компонента флуориметра је детектор. Најчешће се као детектор користи фотомултипликатор. Из њега се сигнал преноси на рачунар и на екрану исцртава фотолуминесцентни спектар.

### 3.2.7.5. Боја и видљиви спектар

Визуелна процена (оцена) пигмената је од фундаменталног интереса, пошто она утиче на прихватљивост производа од стране купаца и одређује праву (стварну) комерцијалну вредност производа. Вербално описивање боја може бити збуњујуће пошто две особе могу исту боју описати сасвим другачије. У свету се користи више система за дефинисање боје (Тодоровић *et al.*, 1997):

- Мунселов (Munsell),
- Освалдов (Ostwald),
- ЦИЕ,
- Хантеров (Hunter),
- на основу количине пигмената.

Изражавање боја помоћу нумеричких вредности, олакшава разумевање и стандардизацију боја. Визуелна боја може се квантификовати помоћу колориметара, тј. хроматометара. ЦИЕ комисија (International Commission on Illumination) одредила је тристимулусни систем који се често користи за мерење површинске боје (CIE, 1932). Вредности XYZ засноване су на теорији да око поседује рецепторе за три основне боје, црвену, зелену и плаву, а да се све остале боје запажају као њихова мешавина.

По ЦИЕ систему боја се дефинише преко (Годоровић *et al.*, 1997): доминантне таласне дужине  $\lambda$  (nm) и чистоће боје  $R$  (%), које заједно представљају показатељ хроматичности, сјајности  $y$  % (средња рефлектанса). Израчунати трихроматски коефицијенти (X,Y,Z) служе за одређивање доминантне таласне дужине и чистоће боје. На основу дијаграма хроматичности по ЦИЕ систему ознаке боје тј. поља која обухвата спектрална крива су: 1-љубичасторужичаста; 2-црвенољубичаста; 3-ружичаста; 4-љубичастоцрвена; 5-црвена; 6-наранцастоцрвена; 7-црвенкастонаранцаста; 8-наранцаста; 9-жућкастонаранцаста; 10-жута; 11-зеленкастожута; 12-жутозелена; 13-жућкастозелена; 14-зелена; 15-плавкастозелена; 16-плавозелена; 17-зеленкастоплава; 18-плава; 19-љубичастоплава; 20-љубичаста; 21-љубичастоцрвена; 22- црвенкастољубичаста.

Чистоћа боје је у квантитативном смислу дефинисана као раздаљина дотичне тачке од „беле боје”. Чистоћа је највећа ако се тачка налази на спектралној кривој, и тада се ради о чистој спектралној боји (чистоћа је 100%). Што је тачка ближа извору С, чистоћа се смањује (чистоћа „беле тачке” је 0%). ЦИЕ је развила  $Yxу$  бојени простор од тристимулусних вредности:  $Yxу$  бојени простор је доказан у  $L^*a^*b^*$  систему.  $L^*a^*b^*$  (ЦИЕЛАБ) бојени простор је заснован на тродимензионалном бојеном простору са три координате ( $L^*a^*b^*$ ). У ЦИЕЛАБ систему, боја се представља сферично.

Елементи опажене боје су светлоћа, zasiћеност и хроматичност и они се одређују из  $L^*a^*b^*$  координата.  $L^*$  координата је мерило светлоће боје и смештена је на централној (вертикалној) оси у ЦИЕЛАБ бојеном простору. Ова оса је ахроматична и има опсег од црне (0) на дну до беле (100) на врху.  $a^*$  и  $b^*$  су

координате хроматичности и показују правац и удаљеност од центра обојене сфере. Координата  $a^*$  означава црвену боју када је позитивна, а зелену када је негативна.  $b^*$  означава жуту када је позитивна и плаву када је негативна. Угао zasiћености ( $h^\circ$ ) се може одредити из координата  $a^*$  и  $b^*$  и он утврђује (лоцира) тип (врсту) боје (црвена, жута, плава, зелена итд.) и израчунава се као:

$$(h^\circ) = \arctg b^* / a^* . \quad (3.17)$$

Разлике боје  $\Delta E$  се могу изразити као координате обојеног простора у теменима корелативитета светлости хрома и тонова. За ЦИЕЛАБ формула је:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} . \quad (3.18)$$

## 4. Резултати и дискусија

### 4.1. Механохемијска активација сфена

Млевење заузима веома значајно место у свеукупном процесу синтезе керамичких материјала. Када долази до физичких и хемијских промена унутар структуре материјала млевење представља механохемијски третман (Gutmann, 1998). Тако је и за синтезу керамичких материјала на бази сфена веома успешно коришћена ова метода уз употребу планетарног млина (Gerasimova *et al.*, 2010). Механохемијска активација доводи до смањења величине кристалита: повећањем специфичне површине узорка, акумулирањем слободне енергије честица и повећањем хемијске енергије на површини зрна (Avvakumov *et al.*, 2001).

У овом делу испитивана су:

- својства механохемијски активираних прахова након 15, 30, 60 и 120 минута млевења,
- утицај времена млевења на материјал,
- својства синтерованог материјала у погледу величина честица и њихове расподеле,
- понашање током синтеровања, густина и микроструктура синтерованог материјала,
- кристална структура, параметри јединичне ћелије.

Механохемијска активација је успешно примењена за синтезу сфена у овом раду, што је поткрепљено резултатима приказаним у литератури (Pantić *et al.*, 2013) и у даљем тексту.

#### 4.1.1. Расподела и величина честица у полазним праховима

Имајући у виду да су основне карактеристике прахова средња величина примарних честица, расподела величина честица (униформност), као и средња

величина (могућих) агломерата и њихова природа (чврсти и меки), у овом раду одређена је расподела величина честица по њиховој запремини. Просечна величина честица у механохемијски активираним праховима при различитим временима активације и расподела величина одређене су помоћу ласерског анализатора величине честица. Вредности величине честица засноване на броју честица на 10, 50 и 90 % од кумулативне вредности ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$ ), као и ширина расподеле (*распон*) приказане су у табели 4.1.1.1. Може се уочити да је просечна величина честица  $d_{50}$  највећа код праха активiranог 60 минута и износи 0,370  $\mu\text{m}$ , док је најмања код праха активiranог 15 минута и износи 0,279  $\mu\text{m}$ .

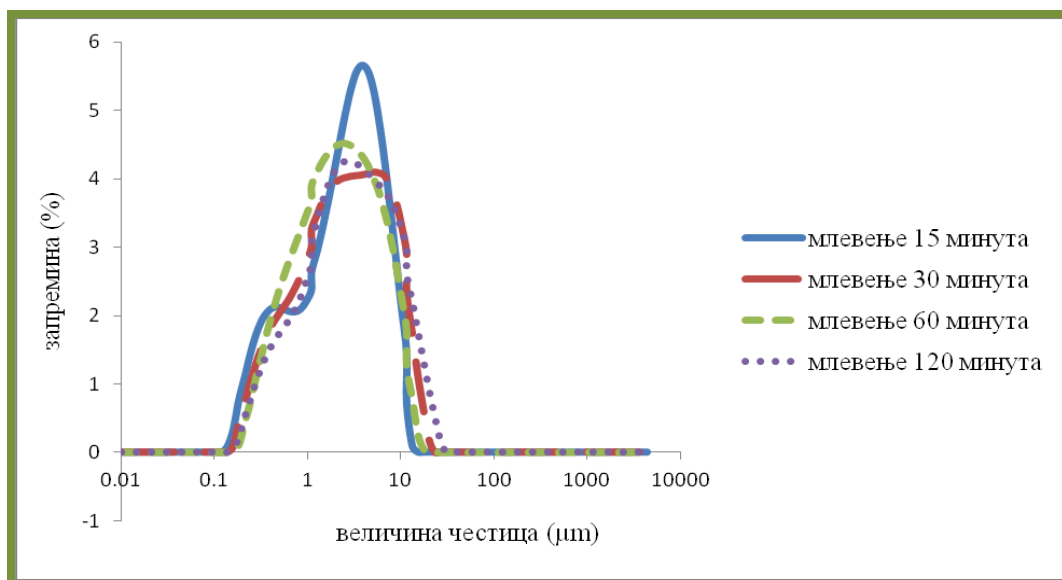
**Табела 4.1.1.1.** Вредности величине честица засноване на броју честица на 10, 50 и 90% од кумулативне вредности ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$ ), као и ширина расподеле (*распон*) (дистрибуција заснована на броју честица).

<i>Време млевења</i>	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	<i>распон</i>
<i>15 минута</i>	0,198	0,279	0,509	1,114
<i>30 минута</i>	0,222	0,313	0,609	1,235
<i>60 минута</i>	0,252	0,370	0,742	1,326
<i>120 минута</i>	0,230	0,332	0,654	1,278

На слици 4.1.1.1. приказана је расподела величине честица, при чему је дистрибуција заснована на запремини честица. На основу расподеле величина честица види се да код праха постоје две фракције (бимодална расподела), доминантна основна фракција до 1  $\mu\text{m}$ , и веома мали број честица са величинама између 1 и 20  $\mu\text{m}$  који се налази у другој фракцији. Честице из друге фракције највероватније потичу од формираних чврстих агломерата. Агломерација прахова је последица времена активације, при чему је дошло до знатног слепљивања

између честица и формирања агломерата. Ови агломерати нису могли да се уситне током припреме узорака за карактеризацију на ласерском анализатору (5 минута у пољу ултразвука), па се претпоставља да се ради о чврстим агломератима (агрегатима).

На основу ових мерења закључено је да честице имају тенденцију да се међусобно слепљују и да формирају различите врсте агломерата, који имају значајан утицај на синтерабилност прахова. Најбољу униформност показују прахови активирани 60 минута, док за њима следе активирани 30 минута и на самом крају су прахови активирани 15 и 120 минута.



**Слика 4.1.1.1.** Расподела величина честица у механохемијски активираним праховима на 15, 30, 60 и 120 минута (дистрибуција заснована на запремини честица).

#### 4.1.2. Термичка анализа

У циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању у испитиваном систему, механохемијски активирани прахови на 15, 30, 60 и 120 минута (у даљем тексту *сфен15*, *сфен30*, *сфен60* и *сфен120*) су испитивани термичком анализом при брзини загревања од 5 °C/min.

У табели 4.1.2.1. приказане су карактеристичне температуре и количине топлоте за све анализирани узорке. Услед уситњења праха померају се неки пикови. Померање је прво ка вишим температурама за мање активирани прахови, а затим ка нижим температурама за прахови који су активирани на 120 минута, где је већ дошло до формирања како нових фаза, тако и агломерата.

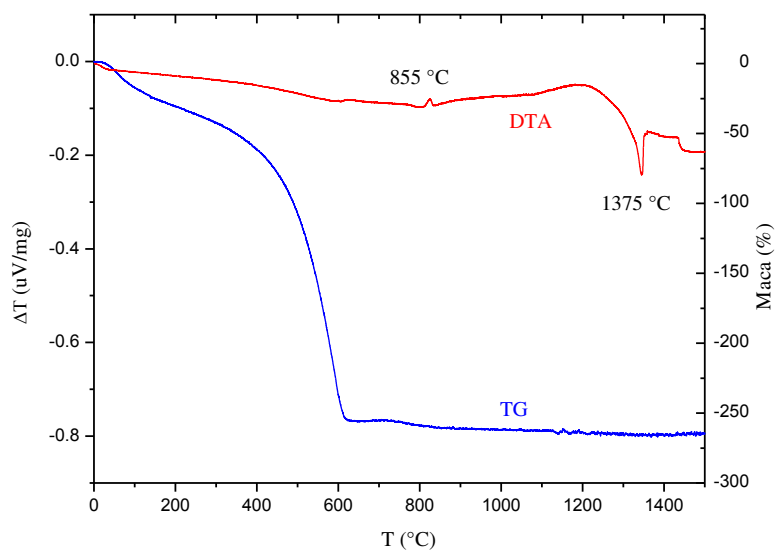
**Табела 4.1.2.1.** Карактеристичне температуре и количине топлоте добијене ДТА анализом са брзином грејања од 5 °C/min.

<i>узорак</i>	<i>Сфен15</i>	<i>Сфен30</i>	<i>Сфен60</i>	<i>Сфен120</i>
$T_1$ (°C)	855	860	870	850
$Q_1$ (J/g)	-166	-226	-125	-289
$T_2$ (°C)	1375	1390	1380	1380
$Q_2$ (J/g)	2135	1415	2985	1794

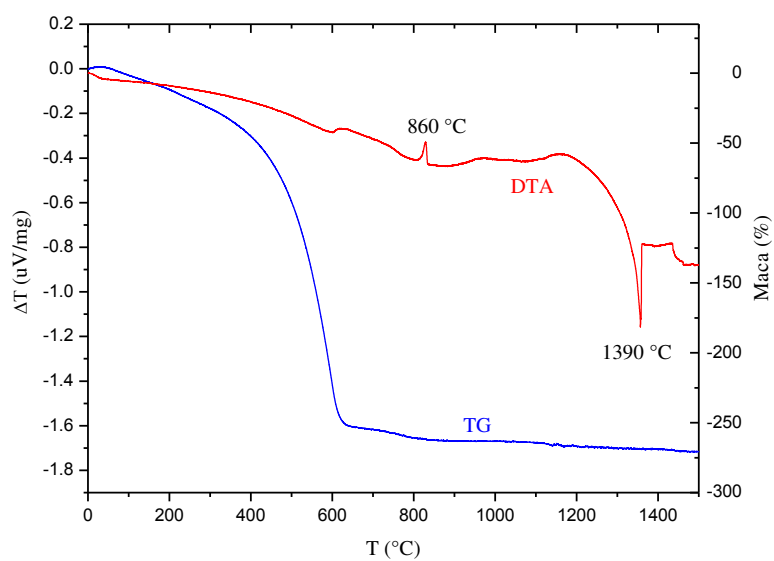
\* $T_1$ ,  $T_2$  - температуре максимума,  $Q_1$ ,  $Q_2$  - количине топлоте

Резултати ДТА-ТГ анализа за механохемијски активирани прахови на 15, 30, 60 и 120 минута су представљени на сликама 4.1.2.1. - 4.1.2.4.

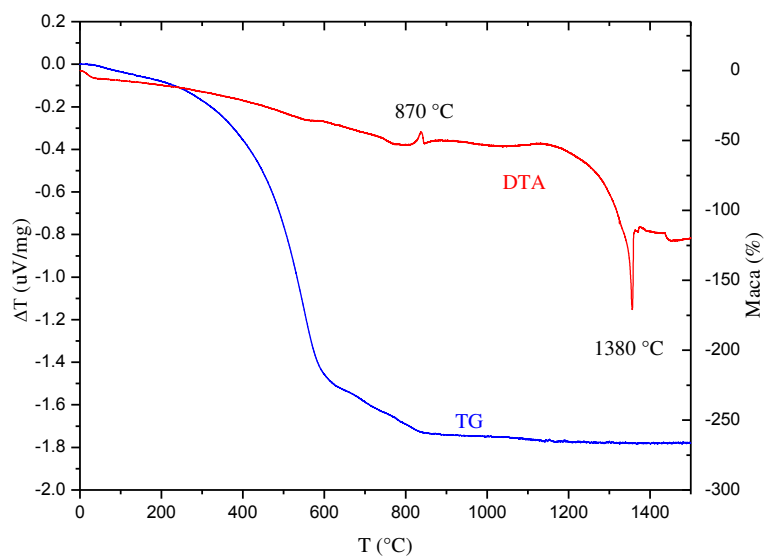




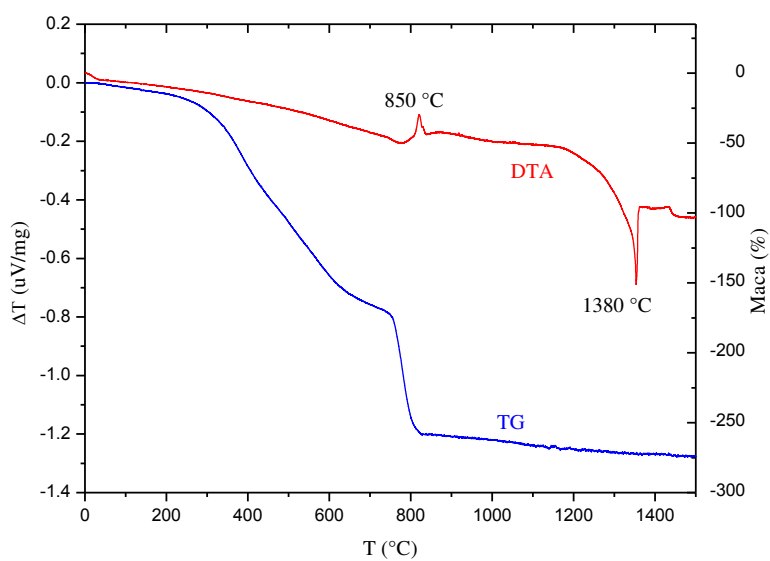
Слика 4.1.2.1. ДТА-ТГ дијаграм праха *сфен15* при брзини загревања од  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Слика 4.1.2.2. ДТА-ТГ дијаграм праха *сфен30* при брзини загревања од  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Слика 4.1.2.3. ДТА-ТГ дијаграм праха *сфен60* при брзини загревања од 5 °C/min.



Слика 4.1.2.4. ДТА-ТГ дијаграм праха *сфен120* при брзини загревања од 5 °C/min.

У табели 4.1.2.2. представљени су резултати ТГ анализе за механохемијски активирани прахове на 15, 30, 60 и 120 минута.

**Табела 4.1.2.2.** Карактеристичне температуре и промене масе за све анализиране узорке.

<i>Сфен15</i>		<i>Сфен30</i>		<i>Сфен60</i>		<i>Сфен120</i>	
<i>Т (°C)</i>	<i>Губитак масе (%)</i>	<i>Т (°C)</i>	<i>Губитак масе (%)</i>	<i>Т (°C)</i>	<i>Губитак масе (%)</i>	<i>Т (°C)</i>	<i>Губитак масе (%)</i>
20 - 135	-1,6	20 - 670	-18,1	20 - 630	-14,8	20 - 670	-8,6
135 - 650	-17,4	670 - 920	-0,7	630 - 870	-2,7	670 - 780	-0,9
650 - 925	-0,5	920 - 1210	-0,2	870 - 1170	-0,4	780 - 860	-4,9
925 - 1400	-0,4	1210 - 1400	-0,3	1170 - 1400	-0,1	860 - 1400	-0,8

ТГ крива указује на постојање континуалног губитка масе узорка. За механохемијски активирани *сфен15* загревањем од собне температуре до 650 °C, уочљив је губитак масе од 19 % који је последица издвајања воде и нечистоћа које је узорак апсорбовао из атмосфере током припреме, као и разлагања карбоната из CaCO<sub>3</sub>. Остали механохемијски активирани прахови показују исти ефект, с тим да се губитак масе смањује са порастом времена активације. Код узорка *сфен120* тај губитак је најмањи и износи 8,6 %. Следећи значајнији губитак

масе дешава се само у узорку *сфен120* у области од 780 до 860 °С. Већ у току процеса механохемијске активације долази до губитка масе, што је узроковано губитком влаге и делимичне дисоцијације калцита. Код *сфена120* након механохемијске активације тај губитак је највећи, што је у сагласности са резултатима ДТА-ТГ анализе.

Егзотермни пик детектован на око 855 °С је последица процеса кристализације једне или више фаза, док је ендотерман пик на око 1380 °С настао топљењем узорка. Ови подаци су коришћени за одређивање температурног режима приликом синтеровања механохемијски активираних прахова.

#### 4.1.3. Пресовање и синтеровање активираних прахова

На основу резултата термичке анализе, активирани прахови су синтеровани на температурама од 900 до 1250 °С брзином загревања 10 °С/min. Густине узорака пре и после синтеровања су дате у табелама 4.1.3.1. - 4.1.3.10. Током синтеровања цилиндричних испресака, дошло је до скупљања и у аксијалном ( $h$ ) и у радијаланом ( $r$ ) правцу.

Табела 4.1.3.1. Релативне густине узорака пре синтеровања на 900 °С.

Узорак	$m$ (g)	$h$ (cm)	$r$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
<i>Сфен15</i>	0,494	0,540	0,400	1,821	0,514	0,486
<i>Сфен30</i>	0,491	0,550	0,400	1,777	0,501	0,499
<i>Сфен60</i>	0,496	0,540	0,400	1,828	0,516	0,484
<i>Сфен120</i>	0,491	0,540	0,400	1,810	0,510	0,490

$m$  - маса испреска,  $h$  - висина испреска,  $r$  - полупречник испреска,  $\rho$  - густина испреска,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

Табела 4.1.3.2. Релативне густине узорка синтерованих на 900 °С у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,393	0,500	0,350	2,043	0,576	0,424
Сфен30	0,396	0,530	0,375	1,692	0,477	0,523
Сфен60	0,405	0,650	0,450	0,980	0,276	0,724
Сфен120	0,419	0,720	0,490	0,772	0,218	0,782

$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

Табела 4.1.3.3. Релативне густине узорка пре синтеровања на 1000 °С.

Узорак	$m$ (g)	$h$ (cm)	$r$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,494	0,55	0,40	1,788	0,504	0,496
Сфен30	0,491	0,55	0,40	1,777	0,501	0,499
Сфен60	0,496	0,55	0,40	1,795	0,506	0,494
Сфен120	0,491	0,54	0,40	1,810	0,510	0,490

$m$  - маса испреска,  $h$  - висина испреска,  $r$  - полупречник испреска,  $\rho$  - густина испреска,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.4.** Релативне густине узорка синтерованих на 1000 °С у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,392	0,440	0,350	1,997	0,563	0,437
Сфен30	0,401	0,450	0,370	2,073	0,585	0,415
Сфен60	0,406	0,500	0,445	1,306	0,368	0,632
Сфен120	0,415	0,530	0,500	0,997	0,281	0,719

$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.5.** Релативне густине узорка пре синтеровања на 1100 °С.

Узорак	$m$ (g)	$h$ (cm)	$r$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,488	0,550	0,400	1,766	0,498	0,502
Сфен30	0,496	0,550	0,400	1,795	0,506	0,494
Сфен60	0,486	0,520	0,400	1,860	0,525	0,475
Сфен120	0,490	0,530	0,400	1,840	0,519	0,481

$m$  - маса испреска,  $h$  - висина испреска,  $r$  - полупречник испреска,  $\rho$  - густина испреска,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.6.** Релативне густине узорка синтерованих на 1100 °С у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,389	0,77	0,260	1,607	0,454	0,546
Сфен30	0,398	0,48	0,240	2,156	0,609	0,391
Сфен60	0,399	0,58	0,290	1,185	0,333	0,667
Сфен120	0,416	0,62	0,310	1,129	0,319	0,681

$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.7.** Релативне густине узорка пре синтеровања на 1200 °С.

Узорак	$m$ (g)	$h$ (cm)	$r$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,471	0,510	0,400	2,287	0,645	0,355
Сфен30	0,491	0,540	0,400	1,810	0,510	0,490
Сфен60	0,486	0,530	0,400	1,825	0,515	0,485
Сфен120	0,495	0,550	0,400	1,791	0,505	0,495

$m$  - маса испреска,  $h$  - висина испреска,  $r$  - полупречник испреска,  $\rho$  - густина испреска,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.8.** Релативне густине узорка синтерованих на 1200 °С у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,372	0,420	0,310	2,935	0,828	0,172
Сфен30	0,395	0,420	0,300	3,327	0,939	0,061
Сфен60	0,395	0,460	0,320	2,670	0,753	0,247
Сфен120	0,419	0,500	0,340	2,309	0,651	0,349

$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

**Табела 4.1.3.9.** Релативне густине узорка пре синтеровања на 1250 °С.

Узорак	$m$ (g)	$h$ (cm)	$r$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,403	0,450	0,400	1,783	0,503	0,497
Сфен30	0,485	0,530	0,400	2,143	0,605	0,395
Сфен60	0,485	0,530	0,400	2,143	0,605	0,395
Сфен120	0,487	0,520	0,400	1,864	0,526	0,474

$m$  - маса испреска,  $h$  - висина испреска,  $r$  - полупречник испреска,  $\rho$  - густина испреска,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

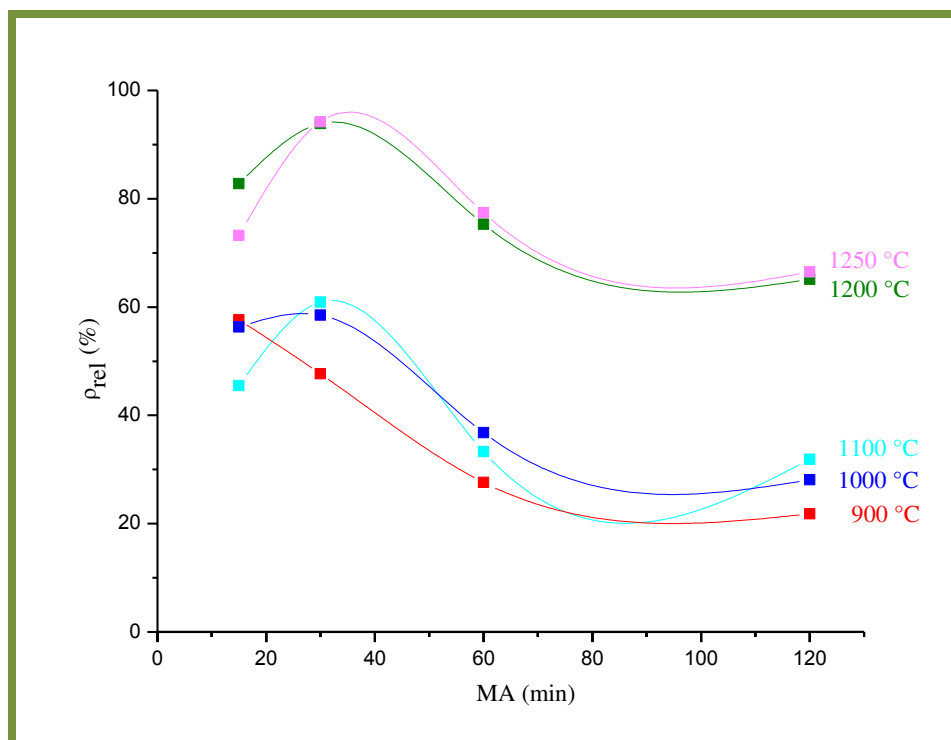


**Табела 4.1.3.10.** Релативне густине узорака синтерованих на 1250 °С у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен15	0,317	0,380	0,320	2,594	0,732	0,268
Сфен30	0,388	0,410	0,300	3,339	0,942	0,058
Сфен60	0,397	0,450	0,320	2,744	0,774	0,226
Сфен120	0,411	0,480	0,340	2,359	0,665	0,335

$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

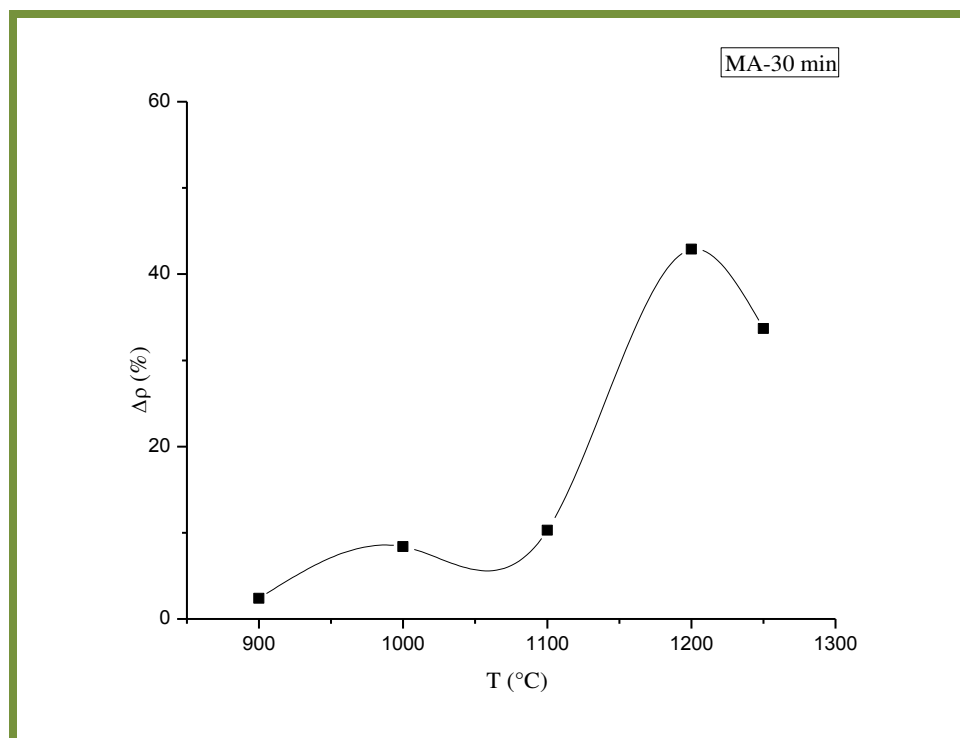
Јасно се уочава да највећу релативну густину имају узорци активирани 30 минута и синтеровани на температурама од 1200 °С и 1250 °С (табеле 4.1.3.8. и 4.1.3.10). На дијаграму са слике 4.1.3.1. представљене су експериментално добијене зависности релативне густине изотермски синтерованих узорака на температурама 900, 1100, 1200 и 1250 °С након два сата синтеровања. Највећи утицај активације на промену густине узорака синтерованих на 1200 и 1250 °С уочава се код узорака активираних 30 минута, док је ефекат продуженог млевења на 60 и 120 минута занемарљив на овим температурама синтеровања. Засићење криве јасно указује да је процес синтеровања ушао у завршну фазу за узорке синтероване на вишим температурама.



**Слика 4.1.3.1.** Зависност релативне густине  $\rho_{rel}$  (у %) узорака *сфен15*, *сфен30*, *сфен60* и *сфен120* синтерованих у току 2 сата од времена механичке активације (МА) на температурама 900, 1000, 1100, 1200 и 1250 °С.

Анализом резултата приказаних на слици 4.1.3.1. утврђено је да се највећи ефекат активације постиже код узорака направљених од праха активираниог 30 минута.

Повећање релативне густине прахова активираних 30 минута пре синтеровања у односу на густине узорака након синтеровања на одређеним температурама зависи од температуре самог синтеровања. Та промена релативне густине узорака пре и после синтеровања ( $\Delta\rho$ ) приказана је на слици 4.1.3.2.



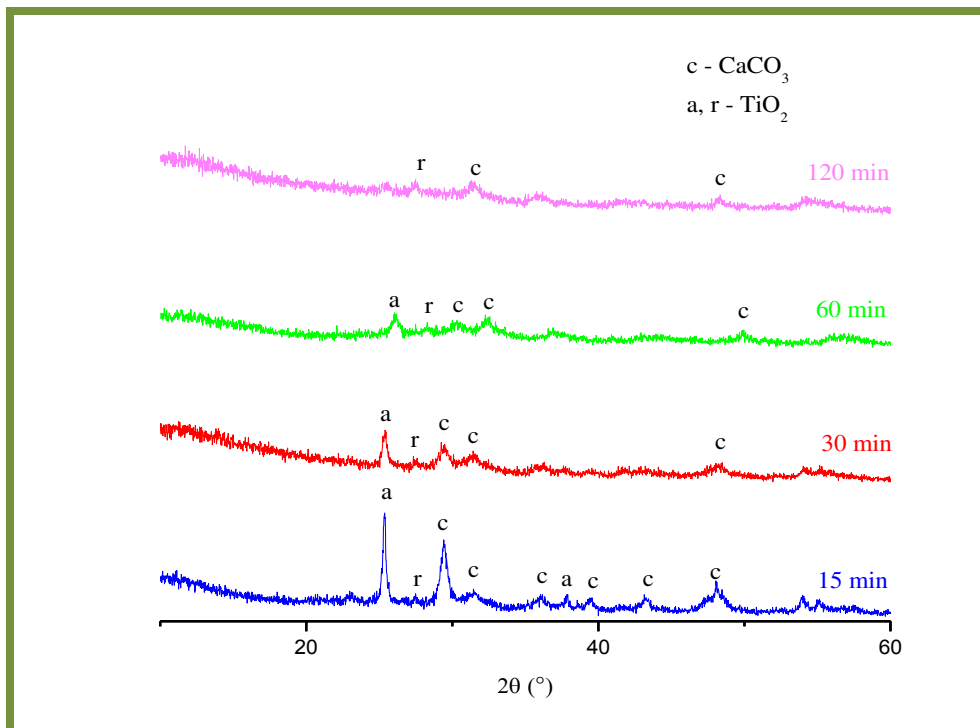
**Слика 4.1.3.2.** Зависност разлике релативних густина ( $\Delta\rho$ ) пре и после синтеровања узорака добијених од праха активираним 30 минута од температуре изотермског синтеровања у трајању од два сата.

Анализом дијаграма на слици 4.1.3.2. утврђено је да је утицај механохемијске активације на синтеровање и густину узорака минималан код узорака синтерованих на 900 °C, а максималан код узорака синтерованих на 1200 °C.

#### 4.1.4. Рендгенска дифракциона анализа

Свако млевење узрокује увећање слободне енергије млевеног материјала. Услед повећања површинске енергије и енергије деформације током механичке активације долази до промене у концентрацији дефеката кристалне решетке и величине њеног микронапрезања (Молчанов *et al.*, 1988). Рендгенском дифракцијом механички активираних прахова *сфен15*, *сфен30*, *сфен60* и *сфен120*

утврђено је да повећањем времена активације долази до смањења просечне величине кристалита и на крају аморфизације (слика 4.1.4.1.), као и до трансформације анатаса у рутил.



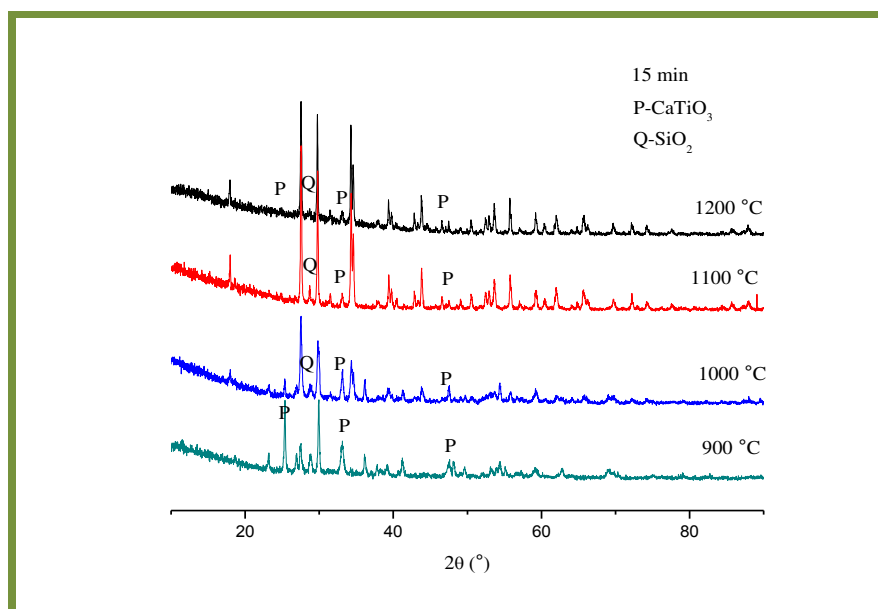
**Слика 4.1.4.1.** Дијаграми механички активираних прахова *сфен15*, *сфен30*, *сфен60* и *сфен120*. Символи: с -  $\text{CaCO}_3$ , док а и р представљају полиморфне модификације  $\text{TiO}_2$  (анатас и рутил).

Дијаграми механички активираних прахова (*сфен15*, *сфен30*, *сфен60* и *сфен120*), који су добијени након синтеровања на одређеним температурама, приказани су на сликама 4.1.4.2. - 4.1.4.5., а идентификација свих добијених фаза извршена је помоћу American Mineralogist Crystal Data Structure Base (AMCDSB) базе података (Gražulis *et al.*, 2009).

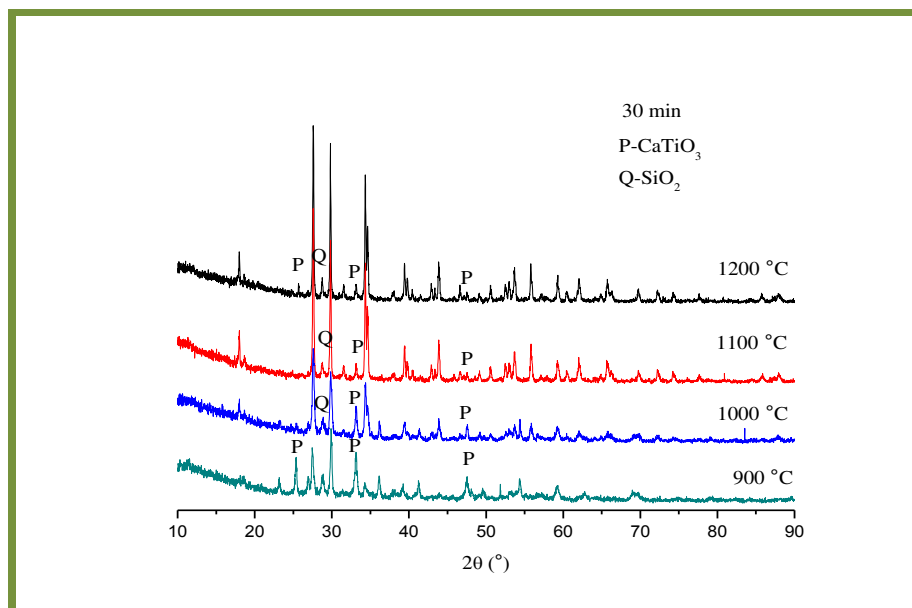
Сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) се јавља као примарна фаза већ на  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (слике 4.1.4.2. - 4.1.4.5.). Рефлексије типичне за синтетички добијени сфен (на око  $17$ ,  $27$ ,  $29$  и  $34\text{ }^\circ 2\theta$ ) опажају се на дифрактограмима праха. У досадашњим истраживањима (Muthuraman *et Patil*, 1994, Muthuraman *et Patil*, 1998, Lyubenova *et al.*, 2009), током

синтезе сфена увек је настајала нека од секундарних фаза (перовскит, воластонит, кварц). На приказаним дијаграмима поред сфена се уочавају, перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) и коесит ( $\text{SiO}_2$ ), што је прихватљиво и у складу са литературним подацима. Са порастом температуре синтеровања интензитет рефлексија које припадају сфену расте, док интензитет рефлексија перовскита и коесита опада (слике 4.1.4.2. - 4.1.4.5.). Повећање степена кристалинитета искристалисалих фаза на снимљеним дијаграмима (слике 4.1.4.2. - 4.1.4.5.) манифестује се сужавањем рефлексија. Перовскит који је нестабилан на високим температурама, својим разлагањем поспешује кристализацију сфена (Lyubenova *et al.*, 2009). Није примећено присуство аморфне фазе, што показује да одређени део перовскитске фазе реагује са коеситом формирајући сфен током синтеровања на вишим температурама. То потврђује и опадање интензитета рефлексија које припадају перовскиту и коеситу.

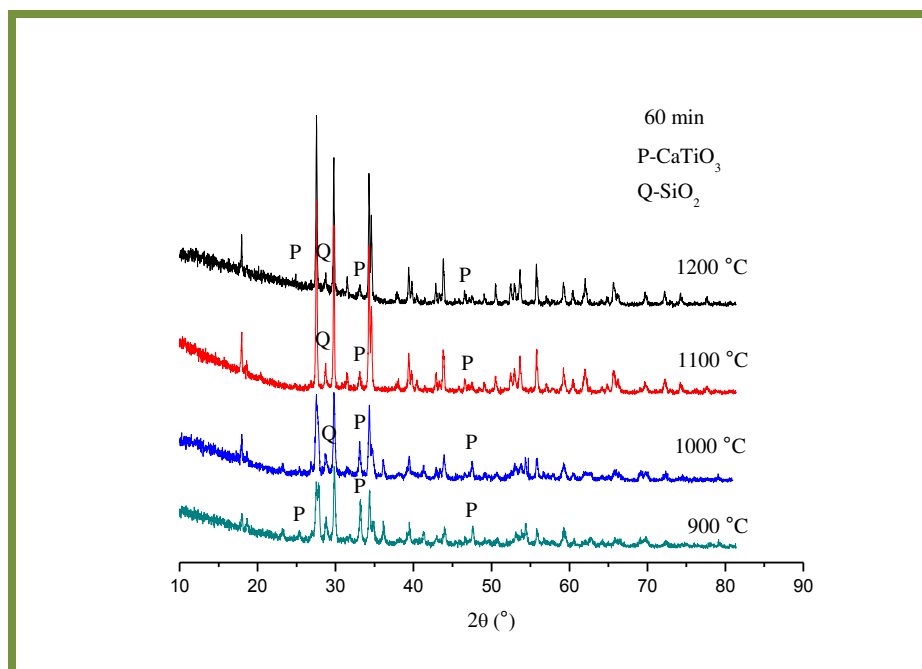
На слици 4.1.4.6. види се да секундарне фазе перовскит и коесит нису потпуно изреаговале на температури 1250 °C.



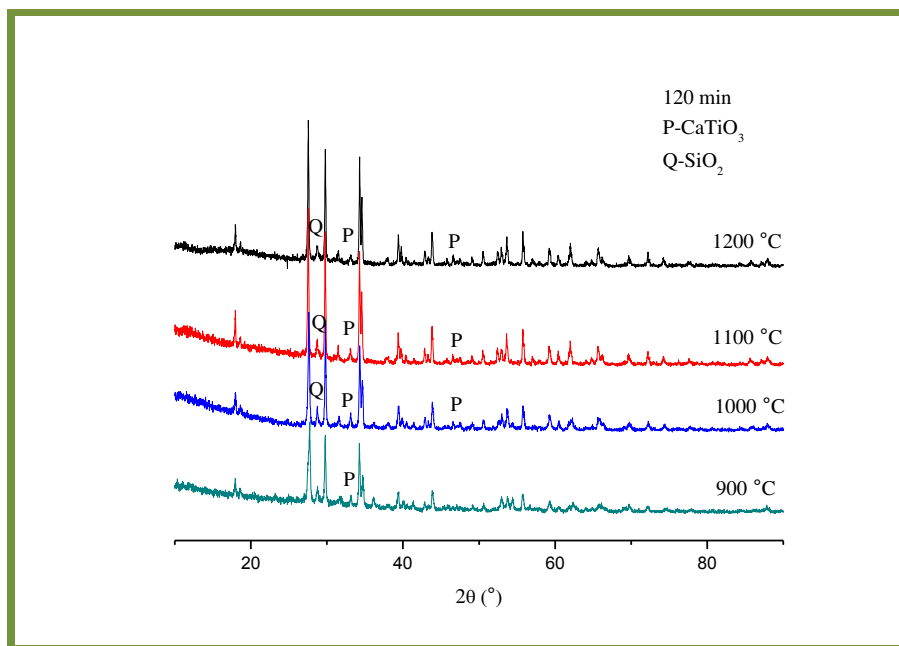
**Слика 4.1.4.2.** Дијаграм праха *сфена* 15 након синтеровања на температурама од 900 - 1200 °C. Символи: P -  $\text{CaTiO}_3$ , Q -  $\text{SiO}_2$ . Необележени пикови припадају сфену.



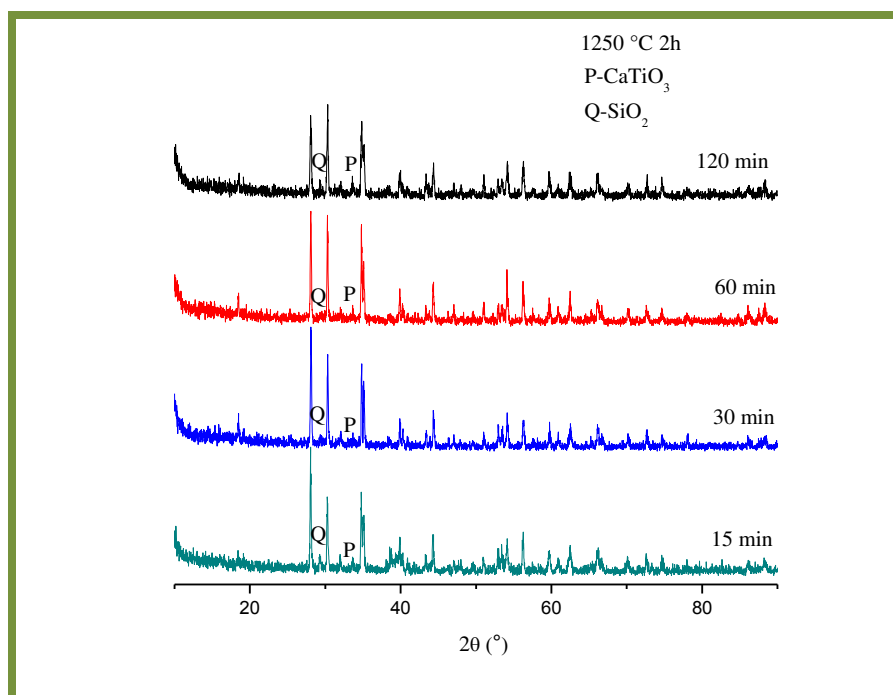
Слика 4.1.4.3. Дијаграм праха *сфена30* након синтеровања на температурама од 900 - 1200 °C. Символи: P - CaTiO<sub>3</sub>, Q - SiO<sub>2</sub>. Необележени пикови припадају сфену.



Слика 4.1.4.4. Дијаграм праха *сфена60* након синтеровања на температурама од 900 - 1200 °C. Символи: P - CaTiO<sub>3</sub>, Q - SiO<sub>2</sub>. Необележени пикови припадају сфену.



Слика 4.1.4.5. Дијаграм праха *сфена120* након синтеровања на температурама од 900 - 1200 °C. Симболи: P - CaTiO<sub>3</sub>, Q - SiO<sub>2</sub>. Необележени пикови припадају сфену.

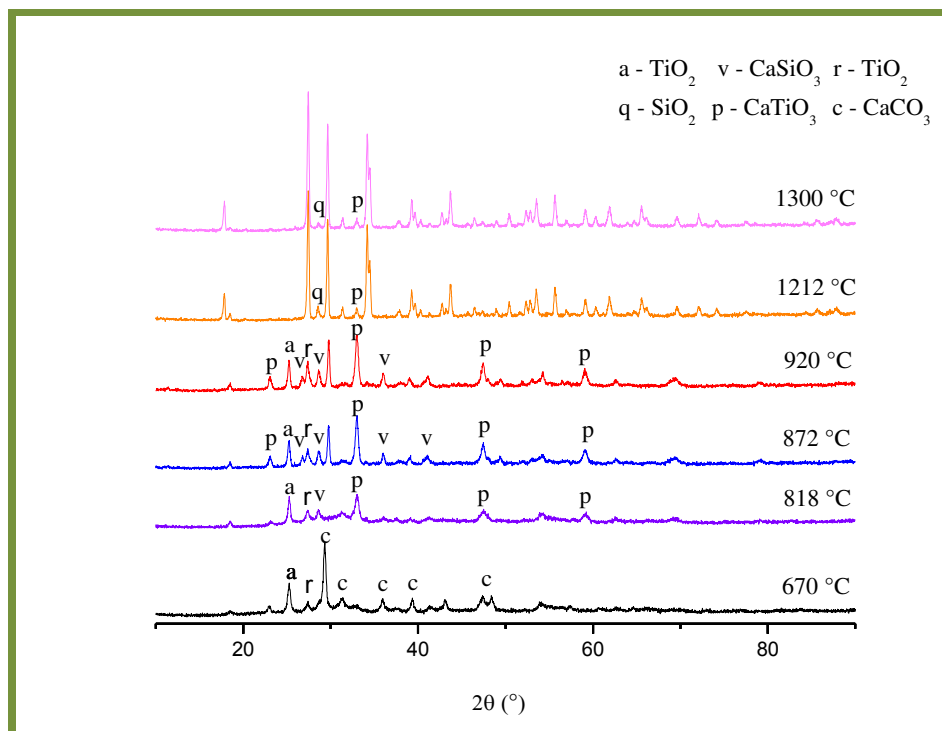


Слика 4.1.4.6. Дијаграм праха механохемијски активираних прахова *сфен15-сфен120* након синтеровања на температури од 1250 °C. Симболи: P - CaTiO<sub>3</sub>, Q - SiO<sub>2</sub>. Необележени пикови припадају сфену.

На основу анализе величине и дистрибуције честица, израчунате релативне густине и рендгенске дифракционе анализе, за даља испитивања је изабран механохемијски активираан узорак *сфен30*.

Активирани прахови су синтеровани на 670, 818, 872, 920, 1212 и 1300 °C током 5 минута, након чега су рендгенском дифракциом идентификоване кристалне фазе. На слици 4.1.4.7. приказана је одговарајућа промена узорка *сфен30*. Синтеровањем на температури од 670 °C уочавају се пикови  $\text{TiO}_2$  (анатас и рутил), који још увек није почео да реагује са осталим активираним праховима.  $\text{CaCO}_3$  се до те температуре још увек није потпуно разложио (вероватно због кратког времена задржавања на датој температури), док  $\text{SiO}_2$  још увек није почео да кристалише. На температури од 817 °C почиње кристализација перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ), док  $\text{TiO}_2$  још увек није потпуно изреаговао. Даљим синтеровањем, на температури од 872 °C, резултати рендгенске дифракције показују да је дошло до значајне промене узорка. Поред перовскита, у узорку кристалишу волстонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) и сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), што се наставља и на температури од 920 °C. Волстонит је на 1212 °C изреаговао са перовскитом и његови пикови се губе, али је преостао мали део  $\text{SiO}_2$  у виду коесита, који још увек није потпуно изреаговао са перовскитом. Те три фазе остају стабилне и на температури 1300 °C.





**Слика 4.1.4.7.** Дијаграм праха *сфен30* након синтеровања на температурама од 670 - 1300 °C у трајању од 5 минута. Символи: c - CaCO<sub>3</sub>, p - CaTiO<sub>3</sub>, v - CaSiO<sub>3</sub>, q - SiO<sub>2</sub>, док а и r представљају полиморфне модификације TiO<sub>2</sub> (анатас и рутил). Необележени пикови припадају сфену.

Овом серијом експеримената утврђено је да са порастом температуре синтеровања механохемијски активираних прахова долази до све интензивније кристализације сфена. Резултати рендгенске дифракције (слика 4.1.4.7.) у потпуној су сагласни са резултатима термичких метода анализе (ДТА и ТГ).

#### 4.1.5. Ритвелдова структурна анализа

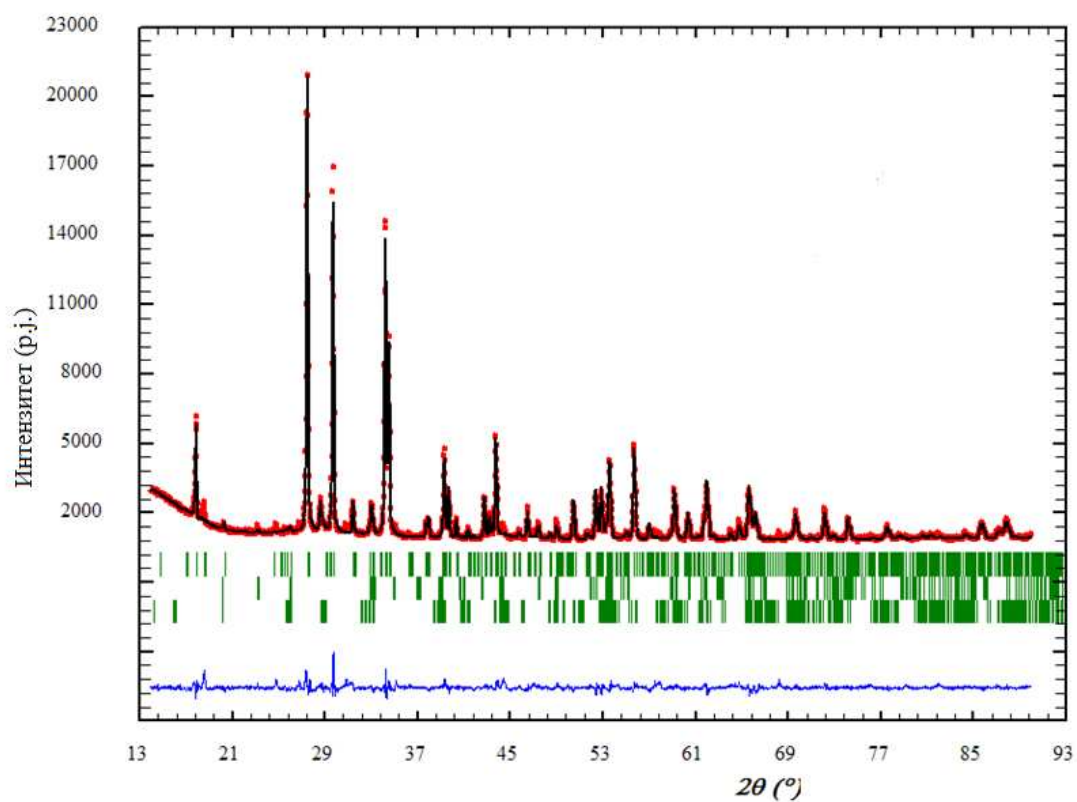
За утачњавање кристалне структуре Ритвелдовом методом у програму Фулпроф (FullProf), коришћени су подаци добијени рендгенском дифракцијом праха механохемијски активираниог *сфена30* синтерованог на температури од 1200 °C (Rodríguez-Carvajal, 1998; Rodríguez-Carvajal 2001). Почетни структурни модели коришћени за утачњавање су узети из American Mineralogist Crystal Data

Structure Base (AMCDSB) базе података (Gražulis *et al.*, 2009). Графички приказ резултата Ритвелдове анализе је дат на слици 4.1.5.1. Добро слагање експерименталних дифракционих података (црвене тачке на слици 4.1.5.1.) и израчунатих вредности (црна линија на слици 4.1.5.1.) указују на добро слагање израчунатог и измереног структурног модела испитиваног узорка. Дијаграм карактерише присуство изразито уских пикова, што је својство добро искристалисаних материјала, тј. материјала високог степена кристалинитета.

Ритвелдовом анализом је потврђено присуство сфена - примарне фазе који кристалише у просторној групи  $P2_1/a$ . Перовскит и коесит, који су утачњени у просторној групи  $Pbnm$ , односно  $C2/c$ , јављају се као секундарне кристалне фазе. Квантитативном рендгенском анализом израчунат је удео сваке фазе који износи 93,3 % за сфен, 2,9 % за перовскит и 3,8 % за коесит.

У табели 4.1.5.1. приказани су резултати Ритвелдове анализе, вредности параметара јединичних ћелија, запремина јединичних ћелија, као и вредности микроструктурних параметара за све утачњене фазе *сфена30*. Добијени резултати су у складу са литературним подацима (Hollabaugh *et Foit*, 1984; Speer *et Gibbs*, 1974). У табели 4.1.5.2. дати су показатељи поузданости ( $R_{Bragg}$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ) и статистички фактор  $\chi^2$  чије вредности указују на добро утачњен структурни модел.

Коришћењем инструменталне резолуционе функције, добијене утачњавањем стандардног узорка  $\text{CeO}_2$ , израчунати су величина кристалита и вредности микронапрезања (табела 4.1.5.1.), применом ТСН-псеудо-Фојктове профилне функције (Young, 1996, Rodríguez-Carvajal, 1993).



**Слика 4.1.5.1.** Завршни Ритвелдов дијаграм: експериментални дифракциони подаци (црвене тачке), израчунете вредности (црна линија) и њихова разлика (плава линија). Вертикалне црте зелене боје означавају положаје рефлексија присутних фаза: први ред за сфен, други за перовскит и трећи ред за коесит.

Табела 4.1.5.1. Резултати структурног и микроструктурног утачњавања *сфена30*.

<i>Сфен</i>	<i>Перовскит</i>	<i>Коесит</i>
<i>Просторна група</i>		
<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>Pbnm</i>	<i>C 2/c</i>
<i>параметри јединичне ћелије: a, b, c (Å)</i>		
7,05442(6)	5,3901(8)	7,1397(13)
8,71998(8)	5,4468(8)	12,450(3)
6,56133(6)	7,6715(8)	7,2325(8)
<i>α, γ (°)</i>		
90	90	90
<i>β (°)</i>		
113,756(2)	90	120,467(11)
<i>Vol (Å<sup>3</sup>)</i>		
368,662(2)	224,345(7)	549,894(2)
<i>ρ (g*cm<sup>-1</sup>)</i>		
3,532	4,026	2.903
<i>величина кристалита (nm)</i>		
514	86	86
<i>напрезање (10<sup>-4</sup>)</i>		
16	18	18

Табела 4.1.5.2. Фактори поузданости.

<i>Фактори поузданости</i>	
$R_p$	16,3
$wR_p$	15,2
$R_{exp}$	6,51
$\chi^2$	5,45

У табели 4.1.5.3. су представљени утачњени положаји атома у структури сфена, са стандардним девијацијама датим у загради, док су у табели 4.1.5.4. дате прерачунате дужине веза за Ti-O, Si-O и Ca-O, које показују добро слагање са литературним подацима (Hollabaugh *et* Foit, 1984; Speer *et* Gibbs, 1974) и додатно потврђују да је сфен утачњен у одговарајућој просторној групи. Због малог удела друге две фазе, положаји атома за перовскит и коесит нису утачњавани.

У посматраној структури сфена атоми Ca, Ti, Si и O заузимају положај  $4e$ . Резултати добијени Ритвелдовом анализом нам јасно указују да се катјони  $Ca^{2+}$  налазе у координацији са 7 атома кисеоника, Si се налази у тетраедру окружен са 4 атома кисеоника, док су атоми Ti окружени са шест атома кисеоника.

Анализа дужина међуатомских веза Ti-O упућује на закључак да је дошло до дисторзије  $TiO_6$  октаедра услед Јан-Телеровог електронског ефекта другог реда.  $TiO_6$  октаедри се не могу описати као правилни, јер шест Ti-O растојања нису ни приближно једнака. Октаедри су искривљени и ширење није подједнако у сва три правца, већ је померено у правцу  $a$ -осе. Вредности Ti-O веза варирају у опсегу од 1,79(3) до 2,133(15) Å, што је у сагласности са литературним подацима.  $TiO_6$  октаедри деле два O3-O1 атома са  $CaO_7$  полиедрима. Уочава се и дисторзија  $CaO_7$  полиедрара што је такође у складу са литературним подацима.

Табела 4.1.5.3. Утацњени положаји атома у структури сфена и одговарајући параметри термалних вибрација.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$
<b>Ti</b>	0,5147(11)	0,7450(9)	0,2448(10)	0,6000(4)
<b>Ca</b>	0,2599(10)	0,9158(3)	0,7550(15)	0,6000(4)
<b>Si</b>	0,7323(15)	0,9344(5)	0,7448(17)	0,6000(4)
<b>O(1)</b>	0,7530(4)	0,8203(8)	0,2530(4)	0,6000(4)
<b>O(2)</b>	0,9090(12)	0,8191(10)	0,9457(12)	0,6000(4)
<b>O(3)</b>	0,3890(2)	0,9502(16)	0,1450(2)	0,6000(4)
<b>O(4)</b>	0,9080(15)	0,3115(11)	0,4197(15)	0,6000(4)
<b>O(5)</b>	0,3774(20)	0,4808(14)	0,6470(3)	0,6000(4)

**Табела 4.1.5.4.** Дужине међуатомских веза у структури сфена: експериментално добијене вредности Ритвелдовим утацњавајем и литературни подаци (Hollabaugh *et Foit*, 1984).

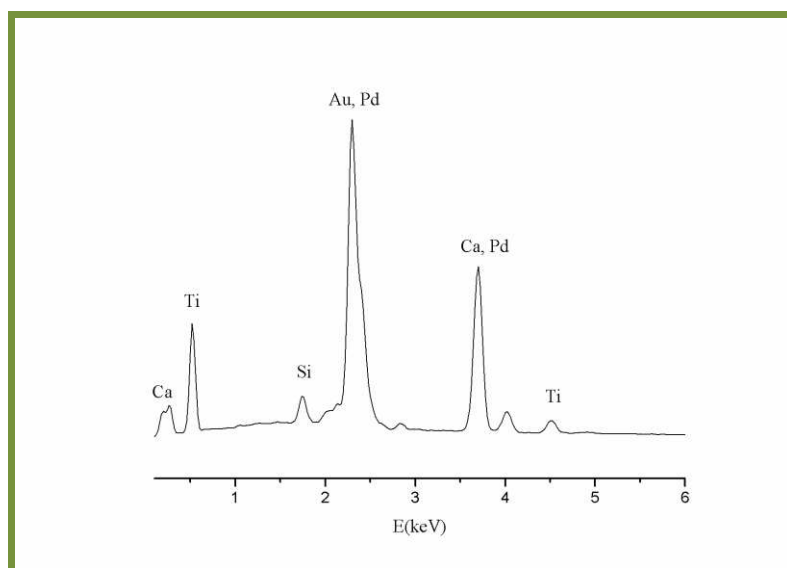
<i>Веза</i>	<i>Експериментални подаци (Å)</i>	<i>Литературни подаци (Å)</i>
<b>Ti-O1</b>	1,790(3)	1,768(2)
<b>Ti-O1</b>	1,950(3)	1,970(2)
<b>Ti-O2</b>	1,979(2)	1,979(2)
<b>Ti-O3</b>	2,133(15)	1,985(2)
<b>Ti-O4</b>	2,124(12)	2,012(2)
<b>Ti-O5</b>	2,127(14)	2,013(2)
<b>Ca-O1</b>	2,303(7)	2,275(4)
<b>Ca-O2</b>	2,410(4)	2,501(7)
<b>Ca-O3</b>	2,364(15)	2,354(9)
<b>Ca-O3</b>	2,573(15)	2,707(7)
<b>Ca-O4</b>	2,356(10)	2,322(6)
<b>Ca-O5</b>	2,480(2)	2,472(9)
<b>Ca-O5</b>	2,656(15)	2,549(10)
<b>Si-O2</b>	1,591(8)	1,594(7)
<b>Si-O3</b>	1,663(19)	1,648(9)
<b>Si-O4</b>	1,638(2)	1,671(9)
<b>Si-O5</b>	1,642(2)	1,625(12)

#### 4.1.6. Микроструктура синтерованих узорака

СЕМ анализа је рађена на механохемијски активираном *сфену30* синтерованом на температури од 1200 °С и временском задржавању од 120 минута. Микроструктура *сфена30* приказана је на слици 4.1.6.2. Микрографије показују релативно густу микроструктуру мале порозности, са заобљеним и издуженим зрнима неправилног облика. Јасно се опажа бимодална расподела величине зрна, са просечном величином од 3  $\mu\text{m}$ , односно 5  $\mu\text{m}$ , која је у доброј сагласности са резултатима ласерског анализатора величина честица. Просечна величина зрна је већа од величине добијене Ритвелдовом методом, што показује да су зрна у ствари агломерати, састављени од више кристалита.

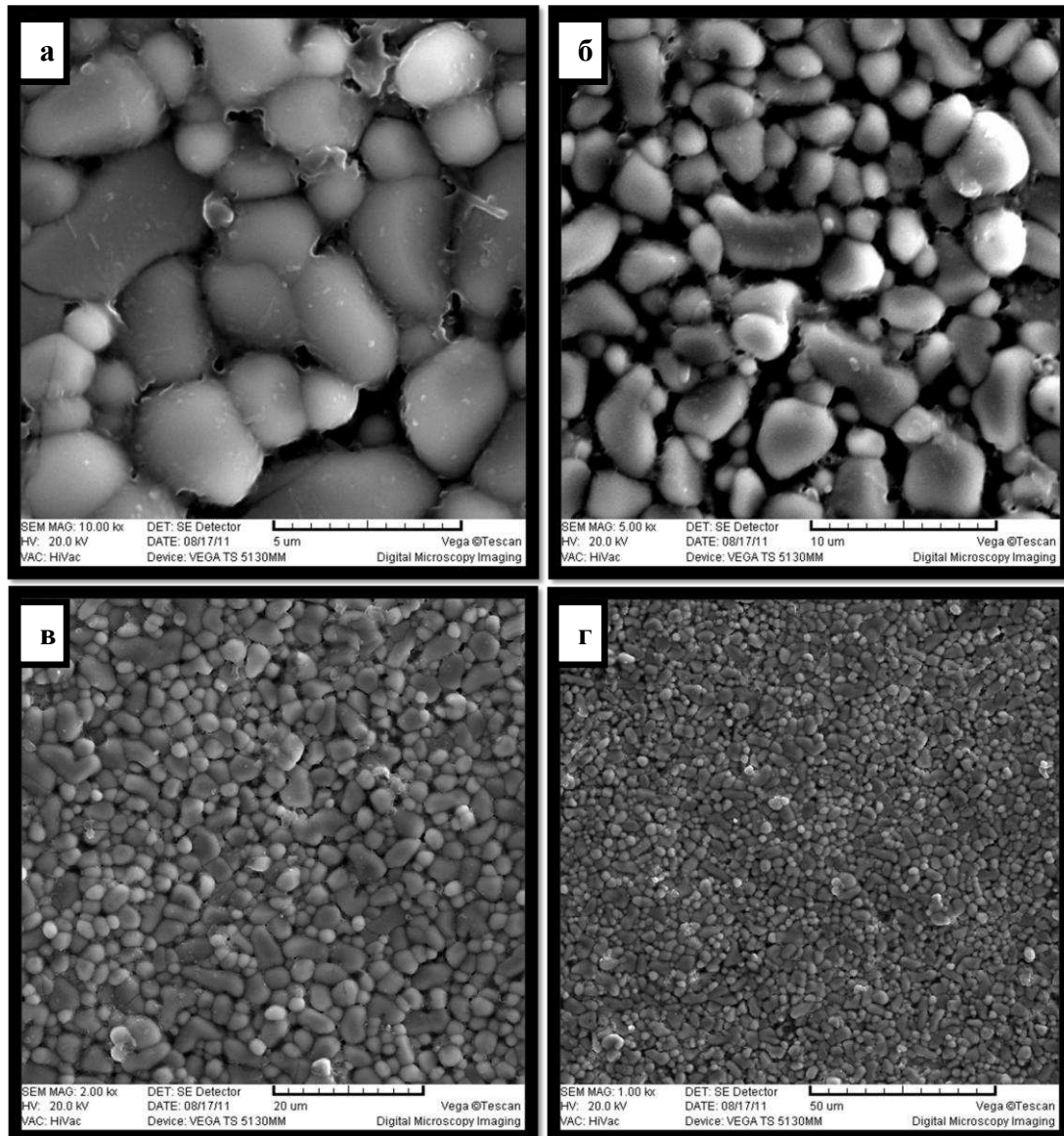
Механохемијска активација сфена се показала као добра метода за добијање честица мањих од 10  $\mu\text{m}$ , која су идеална за примену у индустрији (Grigorieva *et al.*, 2003)

Хемијски састав узорака потврђен је ЕДС анализом, који је дат уз СЕМ фотографије. Потврђено је да узорак садржи Ca, Ti, Si и O и да нема других нечистоћа (слика 4.1.6.1.). Остали пикови (Au и Pd) потичу од напаравања узорка приликом припреме.



Слика 4.1.6.1. ЕДС спектар *сфена30*.





Слика 4.1.6.2. СЕМ микрографије (са различитим увећањем) механохемијски активираниог *сфена30* након синтеровања на температури 1200 °C (а, б, в, г).

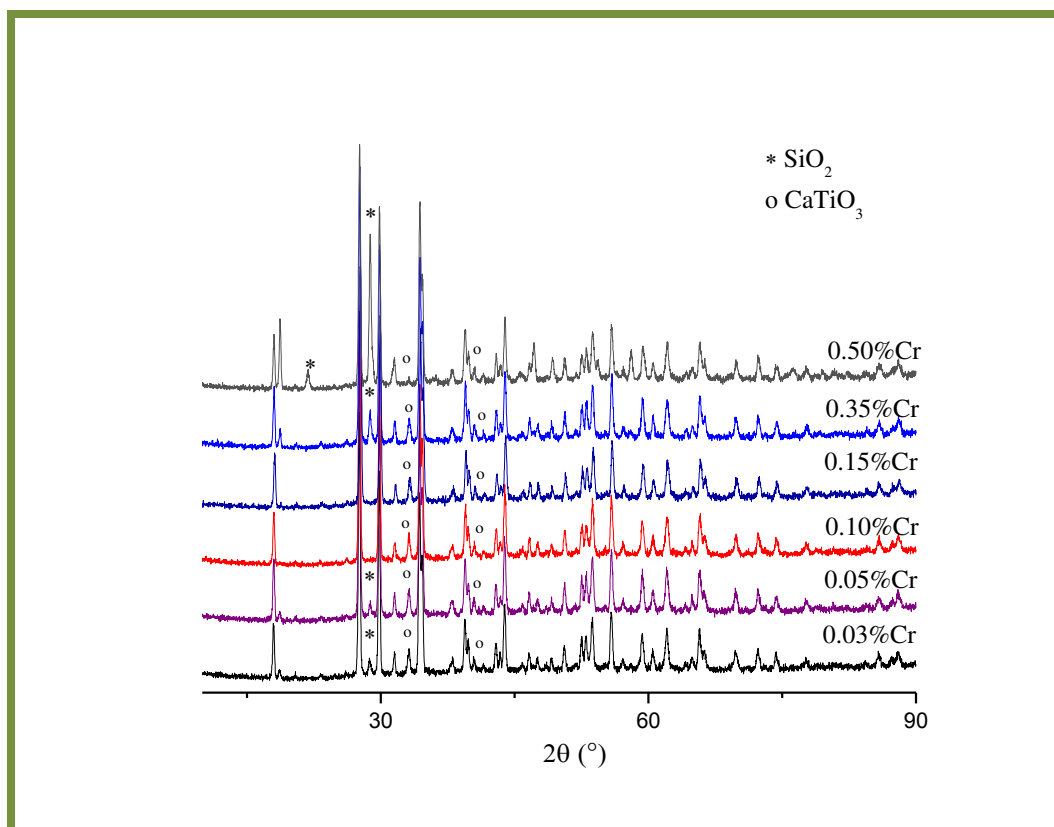
## 4.2. Синтеза пигмената на бази сфена

У овом делу тезе приказани су резултати испитивања пигмената на бази сфена механохемијски активираних на 30 минута, оптичка својства добијеног материјала, густина и микроструктура синтерованог материјала (Pantić *et al.*, 2013). Поред рефлектансе и луминисценције, такође је одређена и оптимална боја пигмента који би служили за бојење керамике и имали примену у индустрији. Услови синтезе пигмената опште формуле  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  допираних хромом где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$  су одређени на основу синтезе претходно детаљно испитаног *сфена*30. Након активације на 30 минута, узорци су пресовани и синтеровани на температури од  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  са временом задржавања од 120 минута.

### 4.2.1. Рендгенска дифракциона анализа

Дијаграми механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , који су добијени након синтеровања, приказани су на сл. 4.2.1.1. Идентификација присутних кристалних фаза извршена је помоћу American Mineralogist Crystal Data Structure Base (AMCDSB) базе података (Gražulis *et al.*, 2009).

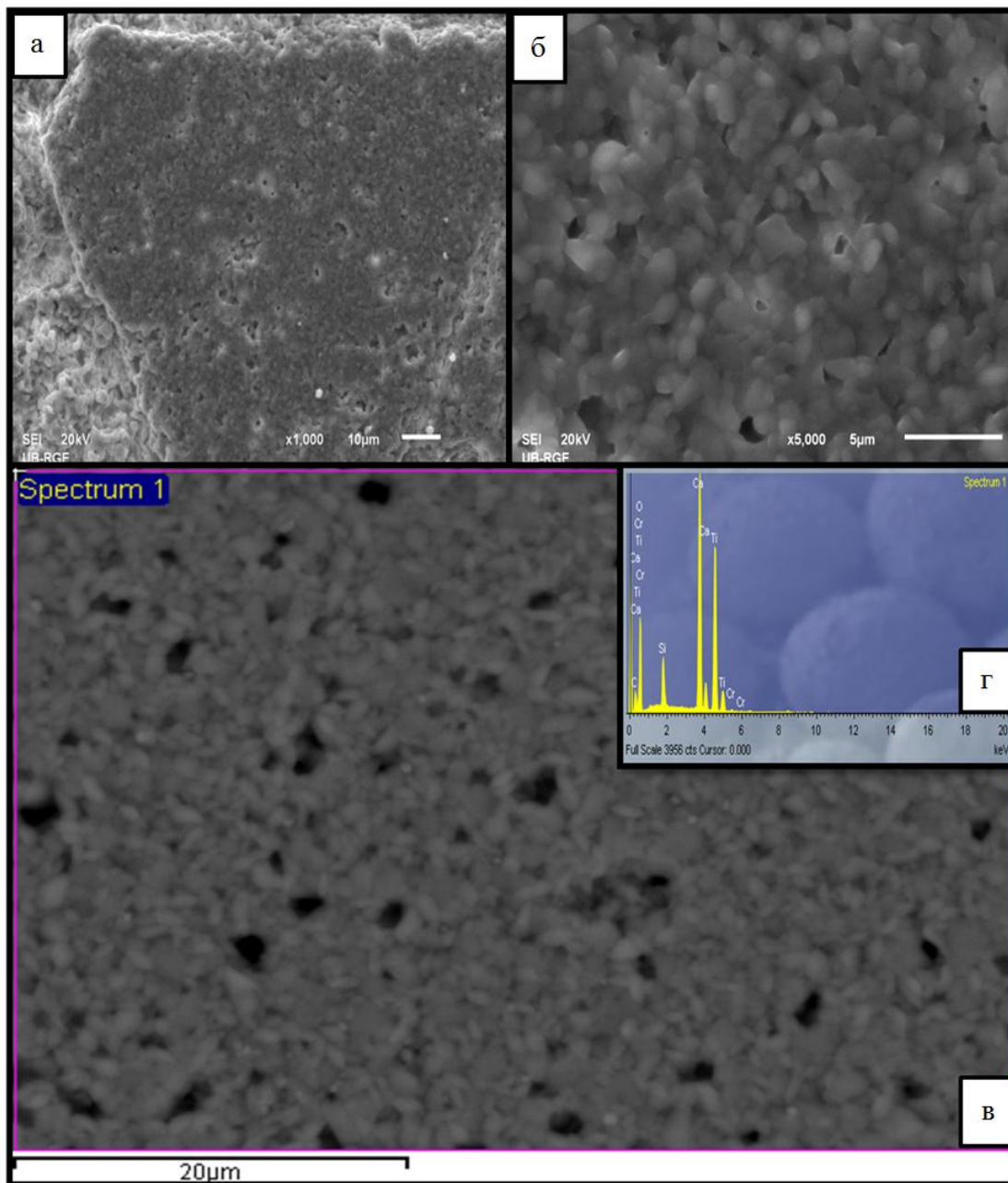
Сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) се јавља као примарна кристална фаза. Рефлексије типичне за синтетички сфен (на око  $17, 27, 29$  и  $34\text{ }^\circ 2\theta$ ) опажају се на снимљеним дијаграмима. Само у испитиваним узорцима где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0035$  и  $0,0050$  као секундарне фазе јављају се перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) и коесит ( $\text{SiO}_2$ ) што је у складу са литературним подацима. На дијаграмима узорака где је  $y = 0,0010$  и  $0,0015$  се опажају само рефлексије сфена, као примарне фазе, и перовскита, као секундарне фазе. Претпоставља се да је хром ушао у структуру сфена. Због немогућности рендгенске дифракције да види мале концентрације допаната у анализи механохемијски активираних пигмената коришћене су оптичке методе.



**Слика 4.2.1.1.** Рендгенски дијаграми механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ , након синтеровања на температури  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Символи: \* -  $\text{CaTiO}_3$  перовскит, o -  $\text{SiO}_2$  коесит. Необележени пикови припадају сфену.

#### 4.2.2. Микроструктурна анализа

Микрографије свих узорка показују релативно густу микроструктуру мале порозности (слика 4.2.2.1.). У свим узорцима механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  формирана су заобљена, издужена зрна неправилног облика. Опажена је унимодална расподела величине честица, са просечном величином зрна од око  $1\mu\text{m}$ , која је пожељна за примену пигмената (Erpfer, 1987). Хемијски елементарни састав Ca, Ti, Si и O као и присуство Cr потврђени су ЕДС анализом (слика 4.2.2.1.г).

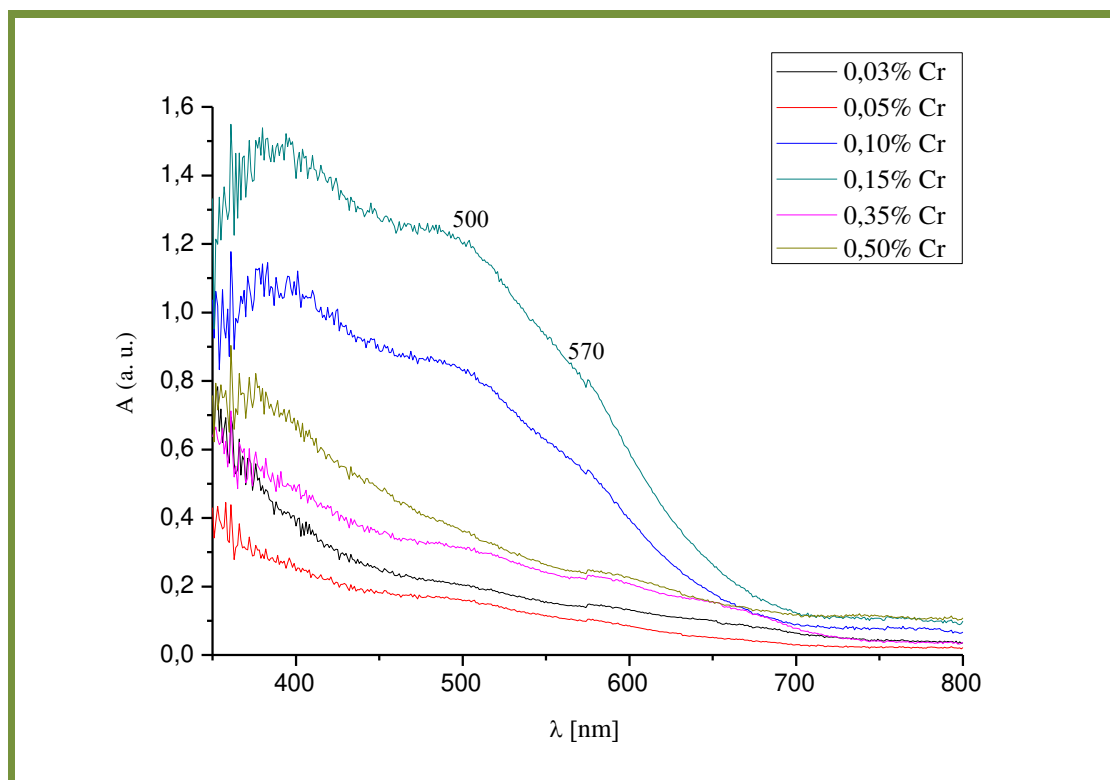


Слика 4.2.2.1. СЕМ микрографије (са различитим увећањем) механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0010$ , након синтеровања на температури  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  са ЕДС анализом.

### 4.2.3. Спектроскопска анализа

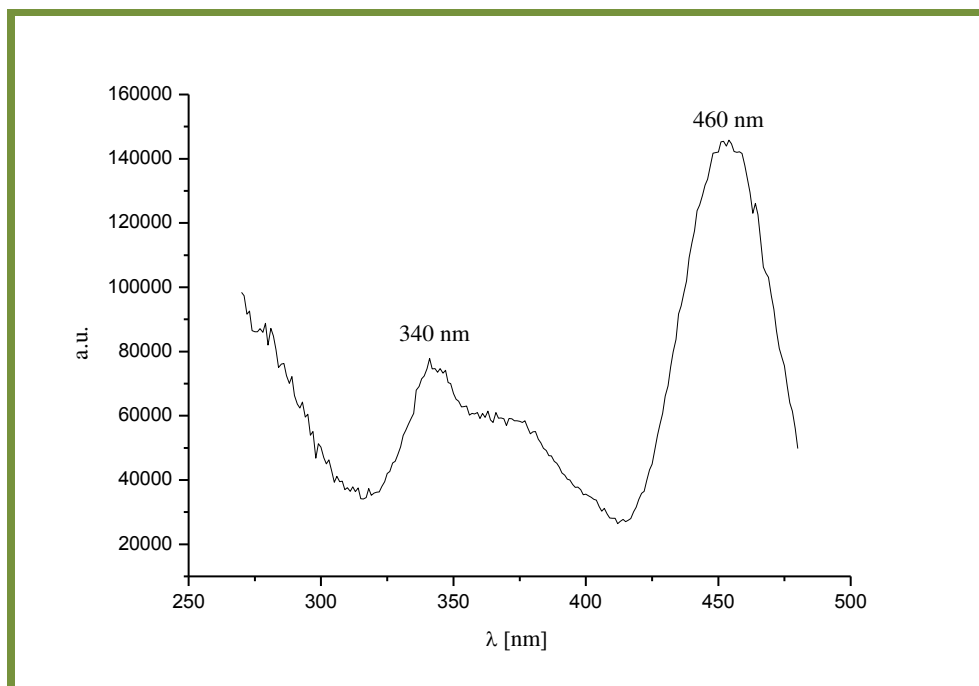
Сви узорци механички активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$  су анализирани дифузно-рефлексионом методом. Слика 4.2.3.1. приказује Кубелка-Мункову реемисиону функцију активираних, а потом синтерованих прахова  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ . На дијаграму је могуће уочити два слаба, али видљива максимума, на основу којих можемо закључити и потврдити да је хром ушао у структуру сфена. Спектри сфена допираног различитим концентрацијама хрома се разликују једино у интензитетима апсорпционих максимума, који расту са порастом концентрације допанта до извесне границе. У видљивом делу спектра доминира широка трака са апсорпционих максимумом на  $500 \text{ nm}$  која се односи на присуство  $\text{Cr}^{4+}$  јона у октаедарској координацији (Monros *et al.*, 2005). Трака на  $570 \text{ nm}$  указује на  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  и  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  електронски  $d-d$  прелаз  $\text{Cr}^{3+}$  у октаедарском окружењу (Pavlov *et al.*, 2002). У координацији 6,  $\text{Cr}^{3+}$  јон има јонски радијус  $0,615 \text{ \AA}$ , који је сличан радијусу јона  $\text{Ti}$  ( $0,605 \text{ \AA}$ ), што му омогућава да га лако замени у центру деформисаног октаедра (Shannon, 1976). Цепање  $d$ -орбитале услед спин-орбиталне интеракције  $\text{Cr}^{3+}$  јона и реемисија услед преласка са вишег на нижи енергетски ниво даје боју пигменту.

Са слике се види да су вредности реемисије најјаче за узорке допирание  $0,10$  и  $0,15 \%$   $\text{Cr}$ . Ти узорци јаче апсорбују и имају јачу обојеност. Најбољи однос количине допанта и реемисије, као и количине допанта и јачине обојења има узорак  $\text{CaTi}_{0,999}\text{Cr}_{0,001}\text{TiO}_5$ . Зато је он изабран за испитивање луминисценције.

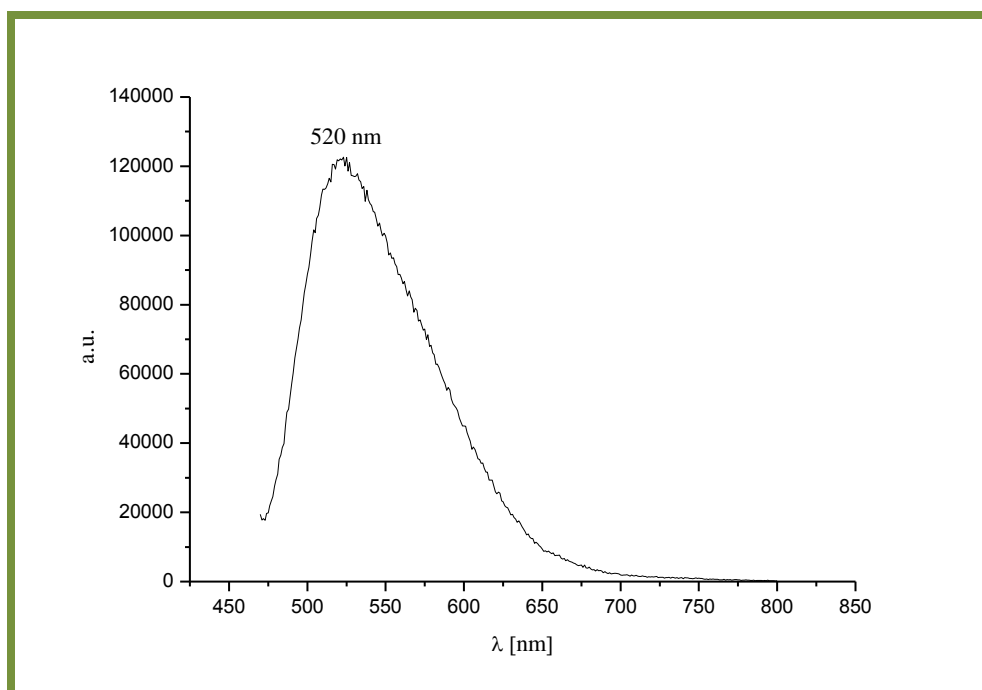


**Слика 4.2.3.1.** Кубелка-Мункова реемисиона функција механички активираних пигмената сфена.

Емисиони и ексцитациони спектри сфена допираног са 0,1 % Cr су приказани на сликама 4.2.3.2. - 4.2.3.3. Добијени подаци су у складу са литературним (Blasse *et al.*, 1988). Са ексцитационог спектра се види да честице апсорбују енергију у два различита региона: један између 300 и 400 nm са максимумом ексцитације близу 340 nm, док се други налази између 400 и 500 nm са максимумом на 460 nm. Када се посматрају емисиони спектри, узорци CaTi<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>SiO<sub>5</sub>, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ , показују широку траку у зелено-жутом региону од 470 до 670 nm и максимумом на 520 nm.



**Слика 4.2.3.2.** Фотолуминесцентни ексцитациони спектар сфена допираног са 0,1 % Sr механохемијски ативираниог 30 минута и синтерованог на 1200 °C.



**Слика 4.2.3.3.** Фотолуминесцентни емисиони спектар сфена допираног са 0,1 % Sr механохемијски ативираниог 30 минута и синтерованог на 1200 °C.

#### 4.2.4. Анализа боје пигмената на бази сфена

Промена боје је веома интензивна са повећањем концентрације Cr. Сфен допиран са 0,05 % Cr има највеће вредности за  $L^*$ , односно светлоћу, која опада са порастом концентрације хрома, све док не достигне 0,15 % Cr. Изнад те границе,  $L^*$  почиње да расте. Параметар  $a^*$  представља учешће зелене (ако је негативан) или црвене компоненте (ако је позитиван). Параметар  $b^*$  даје садржај плаве (негативан) и жуте (позитиван). Стога, боја пигмента се мења од светло браон до тамније црвено-браон (повећава се вредност  $a^*$ ) и боја постаје засићенија (опада  $L^*$ ). Само снижена вредност  $L^*$ , т.ј. даље затамњење пробе подржава тезу о укључењу хрома у решетку сфена. Судећи по slabим али видљивим апсорпционим максимумима, Cr улази у решетку сфена, повећавајући општи ниво апсорпције. Промена релативних интензита апсорпционих максимума производи промену тона боје. На вишим концентрацијама (0,35 и 0,5 % Cr) засићеност боје опада ( $L^*$  расте), а и тон боје (hue) веома се мења. Ово се може објаснити да на концентрацијама 0,35 и 0,5 % Cr:

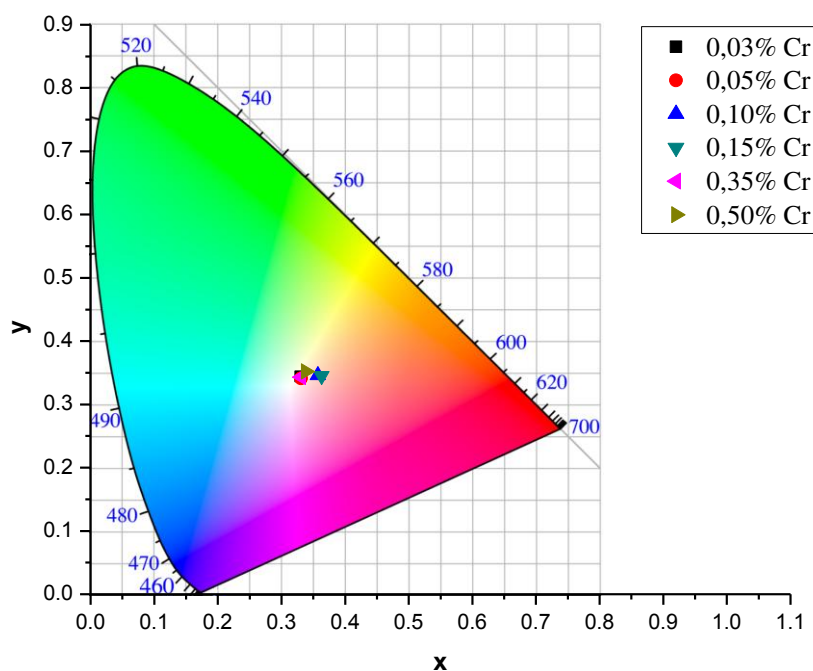
- 1) настаје друго једињење према коме Cr има више афинитета (концентрације хрома су биле превише мале да би се могло детектовати тако нешто на рендгенском дијараму), или
- 2) да Cr почиње да попуњава друге позиције у структури сфена (мање вероватно).

Резултати анализе боје пигмената сфена су представљени у табели 4.2.4.1. Дијаграм хроматичности сфена допираног различитим концентрацијама хрома је илустрован на слици 4.2.4.1. (СIE, 1931).



**Табела 4.2.4.1.** Анализа боје механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ .

узорак	$L^*$	$a^*$	$b^*$	боја
0,03 % Cr	80,569	1,608	6,893	светло браон
0,05 % Cr	83,316	3,568	6,473	светло браон
0,10 % Cr	66,776	10,294	10,487	црвено браон
0,15 % Cr	61,624	11,606	10,485	црвено браон
0,35 % Cr	76,430	2,550	6,512	светло браон
0,50 % Cr	75,441	1,586	10,443	светло браон



**Слика 4.2.4.1.** Дијаграм хроматичности механохемијски активираних пигмената сфена  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ , где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ , након синтеровања на температури  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Фазна трансформација сфена

Фазна трансформација сфена (из просторне групе  $P2_1/a$  у  $A2/a$ ) је до сада описана у више наврата. Основна разлика између две просторне групе у којима кристалише сфен је у положају  $Ti$  атома у октаедарском окружењу. Трансформација је праћена мерењем интензитета рефлексија типа  $h, k, l: k+l$  (непарни).

Претходно механохемијски активиран *сфен30* је подвргнут високом притиску и температури (Pantić *et al.*, 2014). Да би дошло до фазне трансформације коришћена је метода синтеровања на високим притисцима. Утацњавањем структуре је потврђена фазна трансформација настала синтеровањем на овај начин. Структурне и микроструктурне промене које су настале приликом фазне трансформације су детаљно испитане спектроскопским методама.

#### 4.3.1. Синтеровање при високим р-Т условима

Услови синтеровања дати су у табели 4.3.1.1. Релативна густина израчуната за сваки од узорака синтерованих при високим р-Т условима дата је у табели 4.3.1.2. Узорци *сфен1-3* и *сфен6-7* су синтеровани само при високом притиску и њихова релативна густина је испод 90 %. Узорци *сфен4-5* и *сфен8-9* су синтеровани при притиску од  $4,0\pm 0,2$  GPa и температури  $1200\pm 50$  °C, док је *сфен10* синтерован при истом притиску, али при температури од  $1100\pm 50$  °C. Показало се да највећу релативну густину има *сфен5* синтерован на температури од  $1200$  °C и притиску од  $4,0\pm 0,2$  GPa. Густина тог узорка је  $3,539$  g/cm<sup>3</sup> што одговара густини монокристала сфена (99,99 % од теоријске вредности). *Сфен5* је на основу тога изабран за додатна истраживања.

Табела 4.3.1.1. Услови синтеровања.

<i>Узорак</i>	<i>T (°C)</i>	<i>p (GPa)</i>	<i>Време (s)</i>
<i>Сфен1</i>	/	4	180
<i>Сфен2</i>	/	4	180
<i>Сфен3</i>	/	3.5	0
<i>Сфен4</i>	1200	4	60
<i>Сфен5</i>	1200	4	60
<i>Сфен6</i>	/	4	180
<i>Сфен7</i>	/	4	180
<i>Сфен8</i>	1200	4	60
<i>Сфен9</i>	1200	4	60
<i>Сфен10</i>	1100	4	60

Табела 4.3.1.2. Релативне густине синтерованих узорака на 1200 °C у трајању од 2h.

Узорак	$m_s$ (g)	$h_s$ (mm)	$r_s$ (mm)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel}$	П
Сфен1	0,610	0,430	0,384	3,056	0,862	0,138
Сфен2	0,628	0,431	0,387	3,090	0,872	0,128
Сфен3	0,395	0,438	0,386	3,050	0,860	0,140
Сфен4	0,419	0,401	0,375	3,447	0,972	0,028
Сфен5	0,372	0,396	0,373	3,540	<b>0,999</b>	0,001
Сфен6	0,395	0,418	0,395	2,962	0,835	0,165
Сфен7	0,395	0,500	0,393	3,044	0,859	0,141
Сфен8	0,419	0,465	0,379	3,433	0,968	0,032
Сфен9	0,395	0,491	0,381	3,271	0,923	0,077
Сфен10	0,419	0,473	0,378	3,421	0,965	0,035

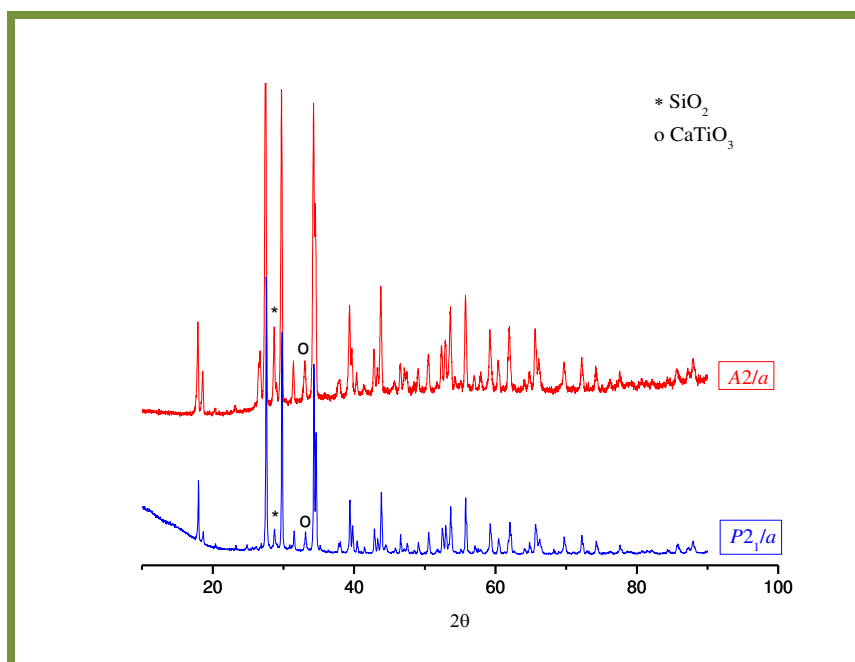
$m_s$  - маса синтероване таблете,  $h_s$  - висина таблете,  $r_s$  - полупречник таблете,  $\rho_s$  - густина синтероване таблете,  $\rho_{rel}$  - релативна густина и П - порозност узорка ( $1 - \rho_{rel}$ )

#### 4.3.2. Рендгенска дифракциона анализа

Сфен (CaTiSiO<sub>5</sub>) се јавља као примарна фаза. Рефлексије типичне за синтетички добијени сфен (на око 17, 27, 29 и 34 °2 $\theta$ ) опажају се на дифрактограмима праха. На дифрактограмима се, поред сфена, јављају као секундарне фазе CaTiO<sub>3</sub> (перовскит) и SiO<sub>2</sub> (коесит). Због утицаја високог притиска, све рефлексије су мањег интензитета (Kunz *et al.*, 2000) и померене ка већим 2 $\theta$  угловима (17,91, 27,48, 29,74, 34,25, 34,57 и 39,35 °2 $\theta$ ), што је приказано

и у табели 4.3.2.1. Само на основу рендгенског дијаграма праха није могуће тачно одредити којој просторној групи припада *сфен5*.

Предложена просторна група за *сфен5* је *A2/a*. Разлике које постоје између просторних група *A2/a* и *P2<sub>1</sub>/a* тешко су уочљиве на дијаграмима. Ипак, постоје одређене разлике између два снимљена дијаграма. На слици 4.3.2.1. су приказани дијаграми *сфена30* и *сфена5*, снимљени при истим условима. Први је механомијски активиран *сфен30* за који је ранијим истраживањем са сигурношћу потврђено да кристалише у просторној групи *P2<sub>1</sub>/a*. Изнад њега је дијаграм *сфена5* са предложеном *A2/a* просторном групом. Када се пореде дијаграми, може се уочити да ниво базне линије није једнак у два узорка, тј. да је виша базна линија код узорка *сфен5*, што указује на постојање дифузног расејања.



**Слика 4.3.2.1.** Дијаграм праха *сфена30* (*P2<sub>1</sub>/a*) и *сфена5* (*A2/a*) након синтеровања на температури од 1200 °C и притиску од 4 GPa. Символи: \* - CaTiO<sub>3</sub> перовскит, o - SiO<sub>2</sub> коесит. Необележени пикови припадају сфену.

**Табела 4.3.2.1.** Разлика у вредностима  $2\theta$  и интензитетима основних рефлексија сфена у просторним групама  $P2_1/a$  и  $A2/a$ .

<i>Просторна група</i>			
<i><math>P2_1/a</math></i>		<i><math>A2/a</math></i>	
<i><math>2\theta</math> (°)</i>	<i>Интензитет (импулси)</i>	<i><math>2\theta</math> (°)</i>	<i>Интензитет (импулси)</i>
17,837	513	17,919	364
27,426	2530	27,477	1817
29,654	1932	29,744	1376
34,179	1800	34,254	1121
34,452	1151	34,574	754
39,268	500	39,350	371

#### 4.3.3. Ритвелдова структурна анализа

Да бисмо добили што бољи увид у којој тачно просторној групи кристалише *сфен5*, утачавање је рађено за обе предложене просторне групе ( $A2/a$  и  $P2_1/a$ ). За утачавање кристалне структуре Ритвелдовом методом у програму Фулпроф (Rodriguez-Carvajal, 1998; Rodriguez-Carvajal, 2001), коришћени су подаци добијени рендгенском дифракцијом праха механохемијски активираниог *сфена5* синтерованог на температури од 1200 °C и притиску од  $4,0\pm 0,2$  GPa. Почетни структурни модели за сваку од фаза коришћени за утачавање су узети из American Mineralogist Crystal Data Structure Base (AMCDSB) базе података (Gražulis *et al.*, 2009).

За утачњавања је коришћена ЛеБаил (LeBail) профилна метода (LeBail, 1992), где су прво утачњаване базна линија, профилни параметри и параметри јединичне ћелије. Након конвергенције, базна линија и профилни параметри су фиксирани, да би се прешло на Ритвелдово утачњавање структурних параметара.

У табели 4.3.3.1. дати су показатељи поузданости ( $R_{Bragg}$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ) и статистички фактор  $\chi^2$  за обе просторне групе у којима је утачњен сфен и чије вредности указују на добро утачњен структурни модел. За испитивани *сфен5*, на основу поређења статистичких показатеља квалитета утачњавања Ритвелдовом анализом је потврђено присуство сфена као примарне фазе која кристалише у просторној групи  $A2/a$ . Перовскит и коесит, који су утачњени у просторној групи  $Pbnt$ , односно  $C2/c$ , јављају се као секундарне фазе.

Табела 4.3.3.1. Фактори поузданости за обе предложене просторне групе.

Просторна група	$A2/a$	$P2_1/a$
<i>фактори поузданости</i>		
$R_p$	20,5	30,1
$wR_p$	19,6	26,4
$R_{exp}$	6,28	6,98
$R_{Bragg}$	8,87	16,3
$\chi^2$	9,69	14,7

У табели 4.3.3.2. приказани су резултати Ритвелдове анализе, вредности параметара јединичних ћелија, запремина јединичних ћелија, као и вредности микроструктурних параметара за све утачњене фазе *сфена5*. Добијени резултати су у складу са литературним подацима (Speer *et* Gibbs, 1976; Bismayer *et al.*, 1992). У посматраној структури сфена атоми Са и Si заузимају положај  $4e$ , атоми Ti

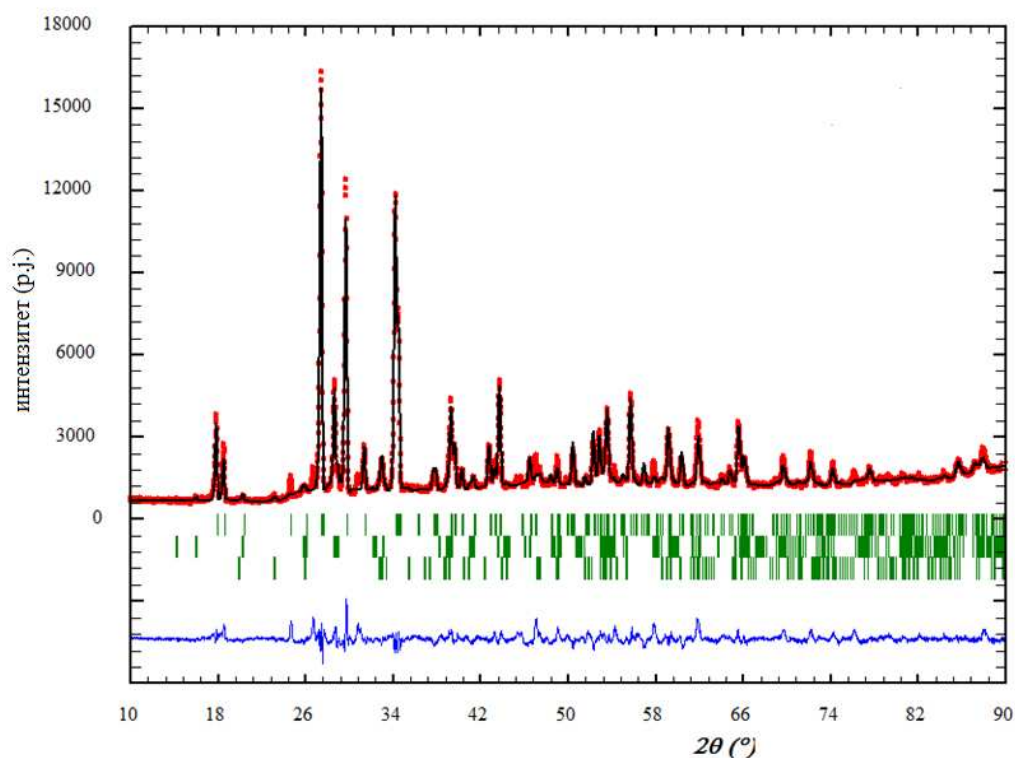
положај  $4b$ , и атоми кисеоника се налазе у положајима  $4e$  и  $8f$ . Резултати добијени Ритвелдовом анализом нам јасно указују да се катјони Са налазе у координацији са 7 атома кисеоника, Si се налази у тетраедру окружен са 4 атома кисеоника, док се атоми Ti и O налазе у координацији 6.

Графички приказ резултата Ритвелдове анализе је дат на слици 4.3.3.1. Добро преклапање експерименталних дифракционих података (црвене тачке на слици 4.3.3.1) и израчунатих вредности (црна линија на слици 4.3.3.1.) указују на добро слагање израчунатог и измереног структурног модела испитиваног узорка. Дифрактограм карактерише присуство јако уских пикова, што је својство добро искристалисаних материјала.



Табела 4.3.3.2. Резултати структурног и микроструктурног утацњавања сфена5.

<i>Кристална фаза</i>		
<i>Сфен</i>	<i>Перовскит</i>	<i>Коесит</i>
<i>Просторна група</i>		
<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>Pbnt</i>	<i>C 2/c</i>
<i>параметри јединичне ћелије: a, b, c (Å)</i>		
7,0629(11)	5,4759(15)	7,1937(15)
8,7197(19)	5,3747(16)	2,476(2)
6,5619(12)	7,7137(16)	7,1621(12)
<i>α, γ (°)</i>		
90	90	90
<i>β (°)</i>		
113,798(18)	90	120,523(15)
<i>Vol (Å<sup>3</sup>)</i>		
369,765(12)	227,023(2)	553,705(5)
<i>ρ (gcm<sup>-1</sup>)</i>		
3,532	4,026	2,903
<i>величина кристалита (nm)</i>		
128	382	379
<i>напрезање (10<sup>-4</sup>)</i>		
24	16	11



**Слика 4.3.3.1.** Завршни Ритведлов дијаграм *сфена5* у просторној групи  $A2/a$ : експериментални дифракциони подаци (црвене тачке), израчунете вредности (црна линија) и њихова разлика (плава линија). Вертикалне (зелене) црте означавају положаје рефлексија за сваку од присутних фаза: први ред за сфен, други за перовскит и трећи ред за коесит. Пикови на око  $24,7$ ,  $26,7$  и  $30,8$   $^{\circ}2\theta$ , за које је израчунат интензитет близак интензитету базне линије, потичу од  $\text{CuK}\beta$  зрачења.

Услед помераја атома  $\text{Ti}$  у центар октаедра утачњени параметри јединичне ћелије у просторној групи  $A2/a$  показују мало повећање параметра  $a$  у односу на вредност параметра  $a$  полиморфа који кристалише у просторној групи  $P2_1/a$  (табеле 4.1.5.1. и 4.3.3.2.) (Pantić *et al.*, 2013). У табели 4.3.3.3 су представљени утачњени положаји атома у структури сфена, као и вредности температурних фактора, са стандардним девијацијама датим у загради, док су у табели 4.3.3.4.

дате дужине веза за Ti-O, Si-O и Ca-O у просторној групи  $A2/a$ . Слагање са литературним подацима је добро (Speer *et* Gibbs, 1976; Bismayer *et al.*, 1992). Дужине веза су такође упоређене са дужинама веза катјон-анјон у просторној групи  $P2_1/a$  и додатно потврђују да је сфен утачњен у одговарајућој просторној групи.

Поређење дужине веза Ti-O у структурама два полиморфа сфена упућује на закључак да је дошло до померања атома Ti у центар октаедра.  $[\text{TiO}_6]$  октаедри деле два O3-O1 атома са  $\text{CaO}_7$  полиедрима. Померај титана унутар октаедра праћен је скраћењем Ca-O3 веза. Такође,  $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{SiO}_4]$ - $[\text{CaO}_7]$  полиедри деле O3 кисеонике што узрокује увијање O3-Si-O3 углова и повећава растојање између Si и O3 (Salje *et* Bismayer, 1997).

**Табела 4.3.3.3.** Утачњени положаји атома у структури сфена и одговарајући параметри термалних вибрација.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
<b>Ca</b>	0,25000	0,1700(4)	0,00000	0,6500(7)
<b>Ti</b>	0,50000	0,00000	0,50000	0,6500(7)
<b>Si</b>	0,75000	0,1836(7)	0,00000	0,6500(7)
<b>O(1)</b>	0,75000	0,8203(8)	0,253(4)	0,6500(7)
<b>O(2)</b>	0,9237(9)	0,0635(7)	0,1748(9)	0,6500(7)
<b>O(3)</b>	0,4120(10)	0,2189(8)	0,3679(10)	0,6500(7)

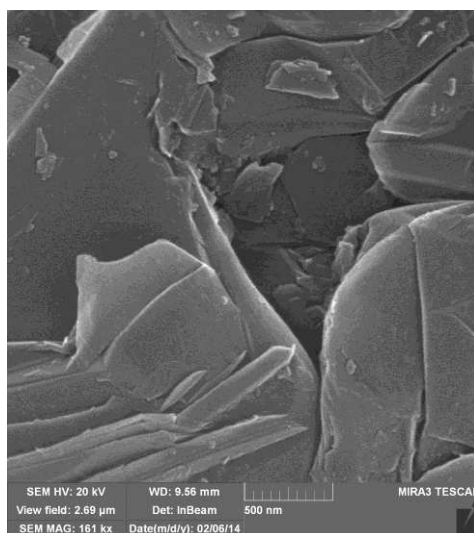
**Табела 4.3.3.4.** Дужине веза са процењеним стандардним девијацијама у загради у структури сфена за просторне групе  $A2/a$  и  $P2_1/a$ .

Веза	Просторна група	
	$A2/a$ (Å)	$P2_1/a$ (Å) (Pantić <i>et al.</i> , 2013)
Ti-O1	1,893(4)	1,790(3)
Ti-O1	1,893(4)	1,950(3)
Ti-O2	2,008(7)	1,979(2)
Ti-O2	2,008(7)	2,133(15)
Ti-O3	2,110(7)	2,124(12)
Ti-O3	2,110(7)	2,127(14)
Ca-O1	2,193(12)	2,303(7)
Ca-O2	2,409(9)	2,410(4)
Ca-O2	2,409(9)	2,364(15)
Ca-O3	2,378(7)	2,573(15)
Ca-O3	2,378(7)	2,356(10)
Ca-O3	2,528(8)	2,480(2)
Ca-O3	2,528(8)	2,656(15)
Si-O2	1,647(8)	1,591(8)
Si-O2	1,647(8)	1,663(19)
Si-O3	1,668(9)	1,638(2)
Si-O3	1,668(9)	1,642(2)

Коришћењем инструменталне резолуционе функције, добијене утачњавањем стандардног узорка  $\text{CeO}_2$  израчунати су средња величина кристалита и микронапрезање (табела 4.3.3.2.). Уочава се да се под дејством притиска кристалити значајно смањују а напрезање повећава (табеле 4.1.5.1. и 4.3.3.2.) (Kunz *et al.*, 2000).

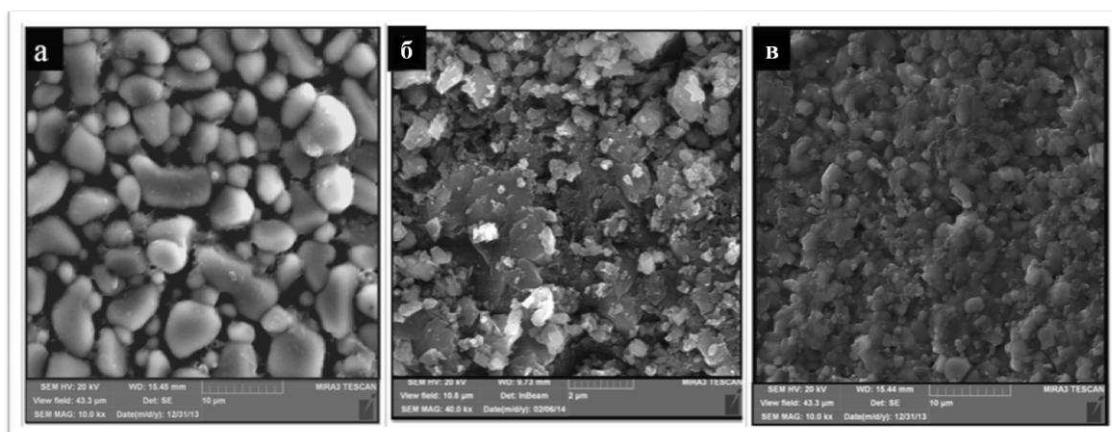
#### 4.3.4. Микроструктура синтерованих узорака

Добро је познато да синтеровање на високим притисцима побољшава својства материјала кроз боље уређење границе унутар зрна (Benjamin, 1992). Синтеровање пресовањем под високим притиском доводи до деформације честица што је повезано са ефектима трења и ломљења. Поре које постоје између зрна имају мали координациони број (број суседа који окружују зрно). Процес синтеровања под притиском такође доводи до 1) смањења величине кристалита (што је потврђено Ритвелдовом методом) и 2) промене облика зрна (слика 4.3.4.1.). Применом притиска долази до попуњавања великих пора, што доводи до гушћег паковања и смањења порозности. Када је сфен у питању, потпуна денсификација се може постићи само комбинованом употребом високих притиска и температура.



Слика 4.3.4.1. Раздвајање зрна приликом синтеровања на високим притисцима без повећања температуре.

Микроструктура *сфена30*, *сфена2* (синтерованог без примене температуре) и *сфена5* (синтерованог са повећањем температуре) приказана је на сликама 4.3.4.1 и 4.3.4.2. Микрографије показују релативно густу микроструктуру мале порозности (слика 4.3.4.1.). Формирана су заобљена, издужена зрна неправилног облика. Код *сфена5* опажена је бимодална расподела величине честица, са просечном величином зрна 1  $\mu\text{m}$ , односно 3  $\mu\text{m}$ . Просечна величина зрна је већа него она израчуната Ритвелдовом методом. То показује да су зрна у ствари агломерати, састављени од неколико кристалита. На микрографијама се такође може уочити да почетни *сфен30* коришћен при синтеровању на високим притисцима и температури има већу просечну величину зрна. Редукција зрна, као што је већ објашњено и потврђено СЕМ анализом, проузрокована је применом високог притиска приликом синтеровања.



**Слика 4.3.4.2.** СЕМ микрографије (а) *сфена30* синтерованог без притиска (б) *сфена2* синтерованог при притиску од 4 GPa и (в) *сфена5* након синтеровања на температури од 1200 °C и притиску од 4 GPa.

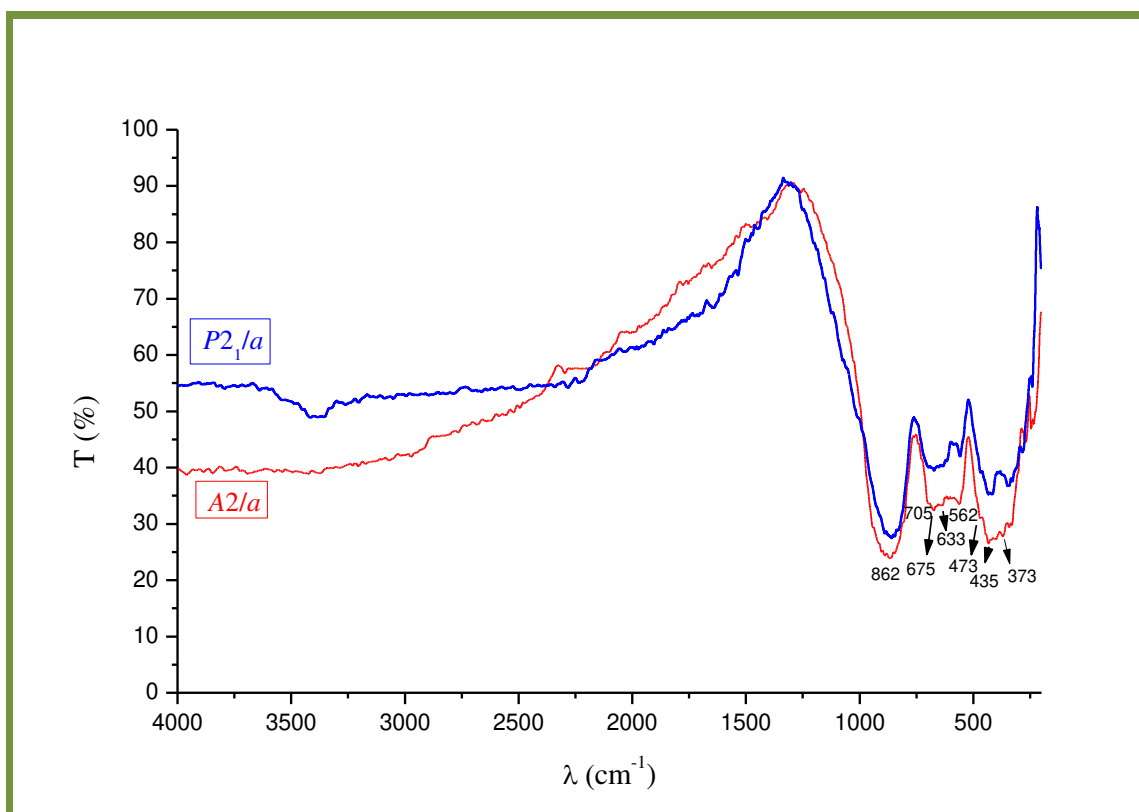
#### 4.3.5. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Анализом инфрацрвених спектра потврђено је присуство сфена као примарне фазе у узорцима *сфен30* и *сфен5*, чији су спектри дати на слици 4.3.5.1. Траке на око 862  $\text{cm}^{-1}$ , 705  $\text{cm}^{-1}$ , 675  $\text{cm}^{-1}$ , 562  $\text{cm}^{-1}$ , 435  $\text{cm}^{-1}$  и 373  $\text{cm}^{-1}$  у добром су слагању са литературним подацима (Moenke, 1962; Gadsden, 1975). Претходно

објављени резултати анализе монокристала сфена из реке Лешнице код Цера су коришћени као референтни материјал (Pantić *et al.*, 2011).

На спектру доминира трака близу  $860\text{ cm}^{-1}$  која припада вибрацијама истезања  $\text{SiO}_4$  веза. Широка и јака трака близу  $675\text{ cm}^{-1}$  одговара вибрацијама истезања  $\text{TiO}_6$  октаедара, која је у просторној групи  $P2_1/a$  шира због дисторзије самог октаедра.

Структурно фазна трансформација из  $P2_1/a$  у  $A2/a$  просторну групу се огледа у повећању ширине и смањењу интензитета траке које припада деформационим вибрацијама Si-O на таласној дужини од  $562\text{ cm}^{-1}$  и истежућим вибрацијама Si-O на  $862\text{ cm}^{-1}$  (Salje *et Bismayer*, 1997; Zhang *et al.*, 1997). За разлику од трака које одговарају  $\text{SiO}_4$  тетраедрима, који се истежу због додатног помераја атома Ca, траке које припадају  $\text{TiO}_6$  октаедрима при фазној трансформацији из  $P2_1/a$  у  $A2/a$  просторну групу постају уже.



Слика 4.3.5.1. Инфрацрвени спектри а) сфена30 ( $P2_1/a$ ) и б) сфена5 ( $A2/a$ ) након синтеровања на температури од  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  и притиску од  $4\text{ GPa}$ .

#### 4.3.6. Раманска спектроскопска анализа

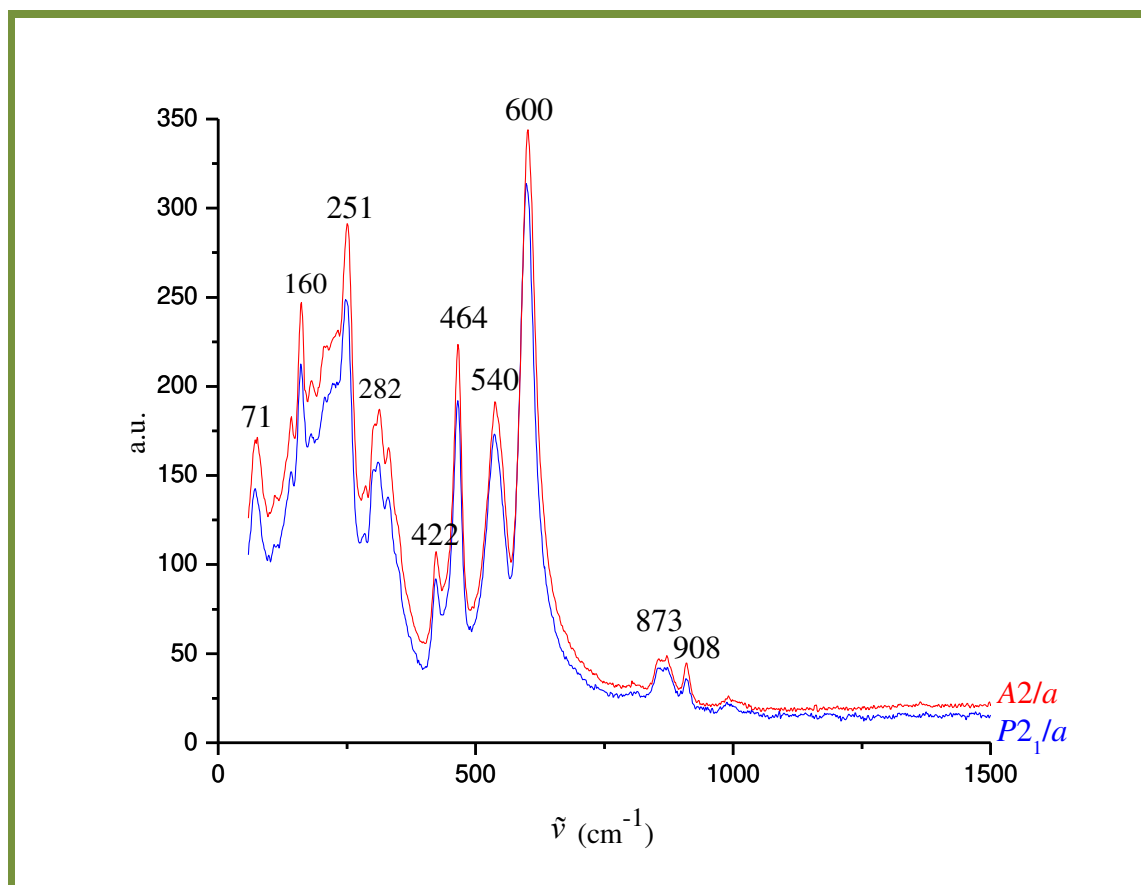
Анализа фактор група предвиђа следеће вибрационе модове два полиморфа у просторним групама  $P2_1/a$  и  $A2/a$  (табела 4.3.6.1.). Селекциона правила наговештавају да треба очекивати 21 активан рамански мод за  $A2/a$  просторну групу и 48 активних раманских модова за  $P2_1/a$  просторну групу (Salje *et Bismayer*, 1997).

**Табела 4.3.6.1.** Дозвољени вибрациони модови за полиморфе који кристалишу у просторним групама  $P2_1/a$  и  $A2/a$ .

$P2_1/a$	$A2/a$
$\Gamma_{\text{оптички}} = 24A_g + 24B_g + 23A_u + 22B_u$	$\Gamma_{\text{оптички}} = 9A_g + 12B_g + 11A_u + 13B_u$
$\Gamma_{\text{акустични}} = A_u + 2B_u$	$\Gamma_{\text{акустични}} = A_u + 2B_u$

Анализом раманских спектра потврђено је присуство сфена као примарне фазе у узорцима *сфен30* и *сфен5* (слика 4.3.6.1.). Модови на око 71, 251, 464, 540 и 600  $\text{cm}^{-1}$  у добром су слагању са литературним подацима (Zhang *et al.*, 1997; Neuns *et al.*, 2000; Dowty, 1987). Са повећањем притиска и температуре, расту интензитети вибрационих модова, а ширине на полувисини опадају. Карактеристично за све вибрационе модове је да се померају ка већим таласним дужинама при повећању  $p$ - $T$  услова синтезе.





**Слика 4.3.6.1.** Раман спектар 1) *сфена30* ( $P2_1/a$ ) и 2) *сфена5* ( $A2/a$ ) након синтеровања на температури од 1200 °C и притиску од 4 GPa.

Први мод се јавља већ близу 71  $\text{cm}^{-1}$  и позиција пика се помера од  $69 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$  до  $73 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$ . Мод близу 600  $\text{cm}^{-1}$  настаје услед симетричних вибрација истежућих Ti-O и деформационих Ti-O-Ti веза (Heuns *et al.*, 2000; Su *et al.*, 2000; Kostov-Kytin *et al.*, 2005). Модови истежућих вибрације Ti-O веза се померају од  $598 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$  до  $602 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$ , услед померања атома Ti унутар октаедра. Вибрације близу 422 и 464  $\text{cm}^{-1}$  повезане су са деформационим вибрацијама Si-O веза, док мод близу 873  $\text{cm}^{-1}$  припада истежућим вибрацијама Si-O веза у ортосиликатима (Dowty, 1987). Модови деформационих вибрација O-Si-O веза се померају од  $462 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$  до  $464 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$ , као и од  $420 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$  до  $424 \pm 0,5$   $\text{cm}^{-1}$ , док се модови истежућих Si-O веза померају од  $867 \pm 0,8$   $\text{cm}^{-1}$  до  $873 \pm 0,8$   $\text{cm}^{-1}$ .

## 5. Закључак

Главни циљ овог рада је био добијање керамике на бази сфена и проучавање утицаја механохемијске активације полазних прекурсора на синтезу и особине добијених фаза. Поред тога, требало је проучити и могућност делимичне замене јона титана са јонима хрома, као и утицај комбинованог дејства високог притиска и високе температуре на претходно синтетисани сфен.

На основу резултата истраживања на: синтези, процесирању, синтеровању и карактеризацији сфена може се закључити следеће:

- Механохемијска активација стехиометријске смеше реактаната  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  показала се као веома успешна метода за добијање сфена ( $\text{CaTiSiO}_5$ ).
- Промена густине испресованих узорака праћена је у изотермским условима на температурама  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  у временском периоду од 2 сата. Уочено је да густине свих узорака расту са температуром синтеровања. Максималну густину  $93,9\%$ , односно  $94,2\%$  од теоријске густине имају узорци добијени од праха активираниог 30 минута и синтерованог на температури од  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , односно  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . На основу мерења релативних густина свих синтерованих узорака установљено је да се највећа промена густине јавља у праховима који су активирани 30 минута и синтеровани на  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Рендгенском дифракцијом механички активираних прахова утврђено је да током механичког дејства и повећањем времена активације долази до смањења просечне величине кристалита и делимичне аморфизације. Такође је примећена трансформација анатаса у рутил. Са порастом температуре синтеровања, код механохемијски третираних прахова долази до кристализације сфена, као примарне фазе. На дифрактограмима се, поред сфена, појављују перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) и коесит ( $\text{SiO}_2$ ) као секундарне фазе.
- Ритвелдовом анализом је потврђено присуство сфена који кристалише у просторној групи  $P2_1/a$  као примарне кристалне фазе. Поређење дужина

веза Ti-O упућује на закључак да је дошло до дисторзије октаедра и померања Ti из центра октаедра. Вредности дужина Ti-O веза варирају у опсегу од 1,79(3) до 2,13(15) Å. Такође, уочено је да долази до дисторзије CaO<sub>7</sub> полиедра.

- Перовскит и коесит, који су утачњени у просторној групи *Pbnm*, односно *C2/c*, јављају се као секундарне кристалне фазе. Квантитативном рендгенском анализом израчунат је удео присутних фаза у узорку и он износи: 93,3 % за сфен, 2,9 % за перовскит и 3,8 % за коесит.
- Микроструктурном анализом синтерованих узорака активираних 30 минута опажа се бимодална расподела величине зрна, са просечном величином од 3 μm, односно 5 μm. Имајући у виду да је величина кристалита добијена Ритвелдовом методом знатно мања, може се закључити да су кристалити сфена јако агломерисани.
- Механохемијском активацијом од 30 минута смеше реактанта TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> и Cr(NO<sub>3</sub>)·9H<sub>2</sub>O у стехиометријском односу прерачунатом у односу на формулу CaTi<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>SiO<sub>5</sub>, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$ , добијени су чврсти раствори. Уочена је промена боје синтерованих узорака на 1200 °C са повећањем концентрације допаната од светло браон црвене до тамно црвено браон, тј. синтетисани су високотемпературни керамички пигменти.
- Рендгенском дифракцијом је утврђено присуство сфена који кристалише у просторној групи *P2<sub>1</sub>/a* као примарне кристалне фазе. На дифрактограмима се, поред сфена, јављају као секундарне фазе перовскит (CaTiO<sub>3</sub>) и коесит (SiO<sub>2</sub>) и то само у испитиваним узорцима CaTi<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>SiO<sub>5</sub>, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0035$  и  $0,0050$ . На дифрактограми узорака CaTi<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>SiO<sub>5</sub>, где је  $y = 0,0010$  и  $0,0015$ , се опажају само рефлексије сфена, као примарне фазе, и перовскита, као секундарне фазе.
- Микроструктурном анализом механички активираних пигмената сфена CaTi<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>SiO<sub>5</sub> допираних хромом, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015,$

0,0035 и 0,0050, опажа се унимодална расподела величине честица, са просечном величином зрна од око 1 $\mu$ m, која је пожељна за примену пигмената. Микрографије свих узорака показују релативно густу микроструктуру мале порозности. Формирана су заобљена и издужена зрна неправилног облика.

- Дифузно-рефлексионни спектри узорака  $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$  допираних хромом, где је  $y = 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0015, 0,0035$  и  $0,0050$  су показали широку траку са апсорпционим максимумом на 500 nm која се односи на присуство  $\text{Cr}^{4+}$  јона у октаедарској координацији. Трака на 570 nm се приписује  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  и  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  електронском  $d-d$  прелазу  $\text{Cr}^{3+}$  у октаедарском окружењу. Спектралне карактеристике узорака допираних јонима хрома показују могућност њихове примене као браон пигмената.
- Вредности реемисија су најјаче за узорке допиране 0,10 и 0,15 % Cr. Најбољи однос количине допанта и реемисије, као и јачине обојења има узорак  $\text{CaTi}_{0,999}\text{Cr}_{0,001}\text{TiO}_5$ .
- Претходно механохемијски активиран *сфен30* је подвргнут симултаном дејству високог притиска и високе температуре. Да би дошло до фазне трансформације коришћена је метода синтеровања на високим притисцима. Узорци су синтеровани при притиску од  $4,0 \pm 0,2$  GPa, односно  $3,5 \pm 0,2$  GPa и температуре  $1200 \pm 50$  °C, односно  $1100 \pm 50$  °C. Показало се да највећу релативну густину има узорак синтерован на температури од 1200 °C и притиску од  $4,0 \pm 0,2$  GPa (99,99% од теоријске вредности).
- Рендгенском дифракцијом је утврђено присуство сфена који кристалише у просторној групи  $A2/a$  као примарне кристалне фазе. На дифрактограмима се, поред сфена, као секундарне кристалне фазе јављају перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) и коесит ( $\text{SiO}_2$ ).
- Само на основу рендгенског дијаграма праха није могуће тачно одредити којој просторној групи припада сфен синтетисан симултаним дејством високог притиска и високе температуре. Зато је примењена Ритвелдова метода, којом је потврђено присуство сфена који кристалише у просторној

групи  $A2/a$  као примарне кристалне фазе. Перовскит и коестит, који су утачњени у просторној групи  $Pbnm$ , односно  $C2/c$ , јављају се као секундарне кристалне фазе. Уочава се да се под дејством притиска кристалити значајно смањују а напрезање повећава. Поређење дужина веза Ti-O унутар  $TiO_6$  октаедра у структури сфена показује да је дошло до померања атома Ti у центар октаедра.

- Раманска и инфрацрвена спектроскопска анализа су у складу с резултатима рендгенске дифрактометрије праха и потврђују да је дошло до структурне фазне трансформације из  $P2_1/a$  у  $A2/a$  просторну групу.
- СЕМ анализом синтерованих узорака под виским  $p$ ,  $T$  условима опажа се бимодална расподела величине зрна, са просечном величином од 1  $\mu m$ , односно 3  $\mu m$ . Просечна величина зрна је већа од величине добијене Ритвелдовом методом, што показује да су зрна у ствари агломерати, састављени од неколико кристалита. Процес синтеровања под притиском такође доводи до смањења величине кристалита.

Поред свих ових анализа, остало је још питања на које треба одговорити у неком будућем раду. Једно од њих је свакако и испитивање својства сфена да у структуру може да прими одређене радионуклеиде (нпр. уранијум, торијум, радијум) и да ли керамика и стакло-керамика на бази сфена синтетисана овом методом може да служи као матрица за складиштење нуклеарног отпада.

## 6. Литература

Аввакумов, Е.Г. (1986) Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Издво Наука, Сибирское отделение.

Avvakumov E., Senna M. and Kosova N. (2001) Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. Kluwer Academic Publishers, 207.

Angel R.J. (1997) Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon in calcium silicate,  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . *Am Mineral* 82: 836-839.

Angel R.J., Kunz M., Miletich R., Woodland A.B., Koch M. and Knoche R.L. (1999a) Effect of isovalent Si, Ti substitution on the bulk moduli of  $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)\text{SiO}_5$  titanites. *Am Mineral* 84: 282-287.

Angel R.J., Kunz M., Miletich R., Woodland A.B., Koch M. and Xirouchakis D. (1999b) High pressure phase transition in  $\text{CaTiOSiO}_4$  titanite. *Phase Trans* 68: 533-543.

Angel R.J., Ross N.L., Seifert F. and Fliervoet T.F. (1996) Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature* 384: 411-444.

Антић-Јовановић, А. (2002) Молекулска спектроскопија-спектрохемијски аспекти, Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, Београд.

Arlt T., Armbruster T., Ulmer P. and Peters T. (1998)  $\text{MnSi}_2\text{O}_5$  with the titanite structure: A new high-pressure phase in the  $\text{MnO-SiO}_2$  binary. *Am Mineral* 83: 657-660.

Aust H., Völlenke H. and Wittmann N. (1976) Die Kristallstruktur der Hoch- und der Tieftemperaturform von  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ . *Z Kristallogr* 144: 82-90.

Baur W.H. (1959) Die Kristallstruktur des Edelmalygonits  $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$ . *Acta Crystallogr* 12: 988-994.

Beddow, J.K. (1980) Particulate science and technology. Chemical Pub. Co., New York.

Benjamin J.S. (1992) Fundamentals of Mechanical Alloying. Mater Sci Forum 1: 88-90.

Bismayer U., Schmahl W., Schmidt C. and Groat L.A. (1992) Linear Birefringence and X-Ray Diffraction Studies of the Structural Phase Transition in Titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ . Phys Chem Miner 19: 260-266.

Bladh K.W., Corbett R.K., McLean W.J., and Laughon R.B. (1972) The crystal structure of tilasite. Am Mineral 57: 1880-1884.

Blasse G., Dirsen G.J., Tanaka I. and Kojima H. (1988) The luminescence of titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ). Mat Res Bull 23: 1727-1730.

Болдырев В.В. (1983) Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Наука, Новосибирск.

Boldyrev V.V. (1987) Mechanochemistry of inorganic solids. Thermochim Acta 110: 303–317.

Болдырев В.В. и Аввакумов Е.Г. (1971) Механохимия твердых неорганических веществ. Успехи химии 10: 1835–1856.

Bragg, W.H. and Bragg, W.L. (1913) The Reflection of X-rays by Crystals. Proc Roy Soc Lond 88: 428-438.

Бутягин, П. Ю. (1984) Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах. Успехи химии 11: 1769-1789.

Vyazovkin S. and Wight C.A. (1997) Kinetics in solids. *Annu Rev Phys Chem* 48: 125-149.

Gadsden J.A. (1975) *Infrared Spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworth & Co Publishers Ltd, U.S.A.

Gascoyne, M. (1986) Evidence for the stability of the potential nuclear waste host sphene, over geological time, from uranium-lead ages and uranium-series measurements. *Appl Geochem* 1: 199-210.

Genkina E.A. and Mill D.M. (1992) Crystal structure of NaSbGeO<sub>5</sub>, NaTaGeO<sub>5</sub> and LiTaSiO<sub>5</sub> *Sov Phys Crystallogr* 37: 769-772.

Gerasimova L.G., Maslova M.V. and Shchukina E.S. (2010) Role of mechanoactivation in preparation of mineral filler pigment from titanite. *Russ J Appl Chem* 83: 2081-2087.

German, R.M. (1989) *Particle packing characteristics*. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation, 59.

German, R. M. (1996) *Sintering theory and practice*. Wiley, New York.

Gopal R. and Calvo C. (1972) Crystal structure of  $\beta$ VPO<sub>5</sub>. *J. Solid State Chem* 5: 432-435.

Gražulis S., Chateigner D., Downs R.T., Yokochi A.F.T., Quirós M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus, J., Moeck P. and Le Bail A. (2009) Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *J Appl Cryst* 42: 726-729.

Grigorieva T.F., Barinova A.P. and Lyakhov N.Z. (2003) Mechano-synthesis of nanocomposites. *J Nanopart Res* 5: 439-453.

Groat L.A., Kek S., Bismayer U., Schmidt C., Krane H.G., Meyer H., Nistor L. and Van Tendeloo G. (1996) A synchrotron radiation, HRTEM, X-ray powder diffraction, and Raman spectroscopy study of malayaite, CaSnSiO<sub>5</sub>. *Am Mineral* 81: 595-602.



Groat L.A., Raudsepp M., Hawthorne F.C., Ercit T.S., Sherriff B.L. and Hartman J.S. (1990) The amblygonite-montebasite series: Characterization by single-crystal structure refinement, infrared spectroscopy, and multinuclear MAS-NMR spectroscopy. *Am Mineral* 75: 992-1008.

Groat L.A., Hawthorne F.C., Carter R.T. and Ercit T.S. (1985) Tantalian niobian titanite from the Irgon Claim, Southeast Manitoba. *Can Mineral* 23: 569-571.

Groza J.R. (1999) Nanosintering, *Nanostruct Mater* 12: 987-92.

Gutmann E.M. (1998) *Mechanochemistry of Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 215.

Gutmann M., Refson K., Zimmermann M., Swainson I., Dabkowski A. and H Dabkowska H. (2013) Room temperature single-crystal diffuse scattering and ab initio lattice dynamics in CaTiSiO<sub>5</sub>. *J Phys Condens Matter* 25: 315402.

Ghose S., Ito Y. and Hatch D.M. (1991) Paraelectric-Antiferroelectric Phase Transition in Titanite, CaTiSiO<sub>5</sub>: I. A high temperature X-ray diffraction study of the order parameter and transition mechanism. *Phys Chem Miner* 17: 591-603.

Dana E.S. (1959) *Manual of mineralogy*. John Wiley and Sons, 17<sup>th</sup> edition, 412-413.

Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1962) *An Introduction to the Rock-forming minerals. Ortho and Ring Silicates*. London: Longmans, 1: 87-95.

Denisov M.G, Denisov G.A. and Novikov G.N. (1993) Vibro-centrifugal mill. Patent RU 2001680.

Donnay J.D.H. and Ondik H.M. (1973) *Crystal Data, Determinative Tables Vol 2*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards and Joint Committee on Powder Diffraction Standards, U.S.A.

Downs R.T, and Hall-Wallace M. (2003) *The American Mineralogist Crystal Structure Database*. *Am Mineral* 88: 247–250.

Dowty, E. (1987) Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals: I. Calculations on ideal silicate-aluminate-germanate structural units. *Phys Chem Miner* 14: 80-93.

Eick H.A., and Kihlberg L. (1966) The crystal structure of  $\text{VO}_2$ . *Acta Chem Scand* 20: 722-729.

Eppler R.A. (1987) Selecting Ceramic Pigments, *Am Cer Soc Bull* 66: 1600-604.

Zachariasen W.H. (1930) The crystal structure of titanite. *Z Kristallogr* 73: 7-16.

Здујић М. (2001) Механохемијски третман неорганских материјала. *Хем Инд* 55: 191-206.

Zhang, M., Salje, E.K.H. and Bismayer, U. (1997) Structural phase transition near 825K in titanite: Evidence from infrared spectroscopic observations. *Am Mineral* 82: 30-35.

Ивенсен, В.А. (1985) Феноменология спекания Скачать. *Металлурги, Москва*.

Ishida S., Hayashi M., Fujimura Y. and Fujiyoshi K. (1990) Spectroscopic study of chemical state and coloration of chromium in rutile. *J Am Ceram Soc* 73: 3351-3355.

Jahn H.A. and Teller E. (1937) Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States., I. Orbital Degeneracy. *Proc Roy Soc A* 161-220.

Johanson G. (1962) On the crystal structure of  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  and  $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ . *Acta Chem Scand* 16: 1234-1244.

Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. and Makarov V.N. (2003) Mechanical activation of natural titanite and its influence on the mineral decomposition. *Int J Miner Process.* 69: 143-155.

Катанић-Поповић Ј., Митков М., Николић Љ.Н., Петковић Ј., Ристић М.М., Самсонов Г.В., Степанчук А., Ускоковић Д.П., Живановић Б. и Живковић М. (1973) *Металургија праха: физички и физичко-хемијски основи*. Серија Наука о материјалима бр. 2. Ниш, Електронски Факултет Универзитета.

Kim K.H. and Hummel F.A. (1959) Studies in lithium oxide systems: VI, progress report on the system  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . *Am Ceram Soc* 42: 286-291.

Knoche R., Angel R.J., Seifert F. and Fliervoet T.F. (1998) Complete substitution of Si for Ti in titanite  $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_5$ . *Am Mineral* 83: 1168-1175.

Kokkoros P. (1938) Über die Struktur des Durangit  $\text{NaAlF[AsO}_4]$ . *Z Kristallogr* 99: 38-49.

Kostov-Kytin V., Mihailova B., Kalvachev Yu. and Tarassov, M. (2005) Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders. *Microporous and Mesoporous Mater* 86: 223-230.

Kubelka P., Munk F., (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeit Für Techn Physik* 12: 593-601.

Kuzmany H. (2009) *Solid-State Spectroscopy*, 2nd edn., Springer-Verlag, Berlin.

Kunz M., Arlt T. and Stolz J, (2000) In situ powder diffraction study of titanite ( $\text{CaTiOSiO}_4$ ) at high pressure and high temperature. *Am Mineral* 85: 1465-1473.

Kunz M. and Brown I.D. (1994) Out of center distortions around octahedrally coordinated  $d_0$ -transition metals. *J Solid State Chem* 115: 395-406.

Kunz M., Xirouchakis D., Lindsley D.H. and Hauserman D. (1996) High-pressure phase transition in titanite ( $\text{CaTiOSiO}_4$ ). *Am Mineral* 81: 1527-1530.

Kunz M., Xirouchakis D., Wang Y., Parise J.B. and Lindsley D.H. (1997) Structural investigations along the join  $\text{CaTiOSiO}_4 - \text{CaSnOSiO}_4$ . *Schweizerische Mineralogische Petrographische Mitteilung* 77: 1-11.

Landau L.D. and Lifshitz E.M. (1959) *Statistical Physics*, Chap. 14., Pergamon Press, Oxford.

Landau L.D. and Lifshitz E.M. (1981) *Statistikus fizika I*. Tankonyvkiado, Budapest.

Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. (1989) *Теоретическая физика Т 3: Квантовая Механика*, Наука, Москва.

LeBail, A. (1992) Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting. In: Prince E. and Stalick J.K. (ed) *Accuracy in powder diffraction II*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, Special Publication 846: 213.

Levin E.M. and Roth R.S. (1970) The system niobium pentoxide-phosphorus pentoxide. *J Solid State Chem* 2: 250-261.

Leonhardt J. and Weiss R. (1957) Das Kristallgitter des Kieserits  $MgSO_4 \cdot H_2O$ . *Naturwiss* 44: 338-339.

Lindberg M.L. and Pecora W.T. (1955) Tavorite and barbosalite, two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil *Am Mineral* 40: 952-966.

Longo J.M. and Arnott R.J. (1970) Structure and magnetic properties of  $VOSO_4$ . *J Solid State Chem* L: 394-398.

Longo J.M. and Kierkegaard P. (1966) The crystal structure of  $NbOPO_4$ . *Acta Chem Scand* 20: 72-78.

Longo J.M., Pierce J.W. and Kafalas J.A. (1971) The tetragonal high-pressure form of  $TaOPO_4$ . *Mat Res Bull* 6: 1157-1166.

Lyubenova T.S., Matteucci F., Costa A., Dondi M. and Carda J. (2009) Ceramic pigments with sphene structure obtained by both spray- and freeze drying techniques, *Powder Technol* 193: 1-5.

Lyubenova T.S., Matteucci F., Costa A.L., Dondi M., Ocaña M. and Carda J. (2009) Synthesis of Cr-doped CaTiSiO<sub>5</sub> ceramic pigments by spray drying. *Mater Res Bull* 44: 918-924.

Mazurenko A.M., Urbanovich V.S. and Kuchinski V.M. (1994) High pressure apparatus for sintering ceramics based on high-melting point compounds. *News of the Academy of Science, ser. Phys Tech, Sciences* 1: 42-46 (in Russian).

Malcherek T. (2002) Structure and phase transitions of LiTaOGeO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr B* 58: 607-612.

Malcherek T. and Bosenick A. (2004) Structure and phase transition of CaGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> revisited. *Phys Chem Miner* 31: 224-231.

Malcherek, T., Domeneghetti, C.M., Tazzoli, V., Salje, E.K.H. and Bismayer, U. (1999) A high temperature diffraction study of synthetic titanite CaTiOSiO<sub>4</sub>. *Phase Transitions* 69: 119-131.

Маричић, А.М., Радић С.М. и Ристић М.М. (1998) Физички и физикохемијски принципи технологије керамичких материјала. Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ Београд, Технички факултет, Чачак, Монографије науке о материјалима, 37.

Mayer H. and Völlenklee H. (1972) Die Kristallstruktur und Fehlordnung von Ge(OH)PO<sub>4</sub>. *Z Kristallogr* 136: 387-401.

Ментус С. и Миоч У. (1993) Одабране методе физикохемијске анализе. Факултет за физичку хемију, Београд.

Messing G.L., Markhoff C.J. and McCoy L.G. (1982) Characterization of ceramic powder compaction. *Am Ceram Soc Bull* 61: 857-860.

Meyer, K (1968) *Physikalisch-chemische Kristallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 302-320.

Mi G., Saito F. and Hanada, M. (1997) Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill. *Powder Technol* 93: 77-81.

Mill B., Belokoneva E. and Butashin A. (1990) Synthesis and crystal structure of compounds  $A^+M^{5+}GeO_5$  ( $A=Li, Na$ ;  $M= Nb, Ta, Sb$ ) and  $LiTaSiO_5$ . *Sov Phys Crystallogr* 35: 176-180.

Милосављевић С. (1994) Структурне инструменталне методе, Хемијски факултет, Београд, 39-107.

Moenke H. (1962) *Mineralspectren*. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Akademie Verlag, Berlin.

Молчанов В.И., Селезнева О.Г. и Жирнов Е.Н. (1988) Активација минералов при измелъчении. Недра, Москва.

Mongiorgi R. and di Sanseverino L.R. (1968) A reconsideration of the structure of titanite. *Mineral Petrogr Acta* 14: 123-141.

Monrós G., Pinto H., Badenes J., Llusar M. and Tena M.A. (2005) Chromium(IV) Stabilization in New Ceramic Matrices by Coprecipitation Method: Application as Ceramic Pigments. *Z Anorg Allg Chem* 631: 2131-2135.

Muir I.J., Metson J.B. and Bancroft G.M. (1984)  $^{57}Fe$  Mössbauer spectra of perovskite and titanite. *Can Mineral* 22: 689-694.

Muthuraman M., Dhas N.A. and Patil K.C. (1994) Combustion synthesis of oxide materials for nuclear waste immobilization. *Bull Mater Sci* 17: 977-987.

Muthuraman M. and Patil K.C. (1998) Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene,  $CaTiO_5$ : A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes. *Mater Res Bull* 33: 655-661.

Nikitin A.V., Ilyokhin V.V., Lituin B.N., Kel'nikov O.K. and Belov N.V. (1964) Crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate,  $Na_2TiOSiO_4$ . *Dokl Akad Nauk SSSR* 157: 1355.

Nord Jr. G.L. (1992) Imaging Transformation-induced Microstructures. In: Buseck P.R. (ed) Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy. Reviews in mineralogy 27, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 516.

Obeti R., Smith D.C., Rossi G. and Caucia F. (1991) The crystal-chemistry of high-aluminium titanites. *Eur J Mineral* 3: 777-792.

Oleg Vasylykiv O., Sakka Y. and Skorokhod V.V. (2007) Nano-explosion synthesis of multi-component ceramic nano-composites. IX Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, *J Eur Cer Soc* 27: 585-592.

Oswald H.R. (1965) Uber die Bindung der Wassermolekul in den Verbindungen  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : I Strukturuntersuchungen. *Helvetica Chem Acta* 48: 590-604.

Pavlov R.S., Marzá V.B. and Carda J.B. (2002) Electronic absorption spectroscopy and colour of chromium-doped solids. *J Mater Chem* 12: 2825-2832.

Pantić J., Kahlenberg V., Poharc-Logar V. and Kremenović A. (2011) Natural CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> based ceramics. *Process Appl Ceram* 5: 79-84.

Pantić J., Kremenović A., Došen A., Prekajski M., Stanković N., Baščarević Z., Matović B. (2013) Influence of mechanical activation on sphene based ceramic material synthesis. *Ceram Inter* 39: 1483-1488.

Pantić J., Prekajski M., Dramićanin M., Abazović N., Vuković N., Kremenović A., Matović B. (2013) Preparation and characterization of chrome doped sphene pigments prepared via precursor mechanochemical activation. *J Alloys Compound* 579: 290-294.

Pantic J., Urbanovich V., Poharc- Logar V., Jokić B., Stojmenović M., Kremenović A., Matović B. (2014) Synthesis and characterization of high-pressure and high-temperature sphene (CaTiSiO<sub>5</sub>). *Phys Chem Miner* 41: 775-782.

Paul B.J., Cerny P., Chapman R. and Hinthorne J.R. (1981) Niobian titanite from the Huron Claim pegmatite, southeastern Manitoba. *Can Mineral* 19: 549-552.

Povarennykh A.S. (1972) Crystal Chemical Classification of Minerals 2 volumes. Plenum Press, New York, 766.

Радмановић, З. (2001) Микроталасна техника: БСТ кондензатор: семинарски рад. Електротехнички факултет, Бања Лука.

Ramdohr P. and Strunz H. (1967) Klockman's Lehrbuch der Mineralogie. 15<sup>th</sup> Ed. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 820.

Rath S., Kunz M. and Miletich R. (2003) Pressure-induced phase transition in malayaite,  $\text{CaSnOSiO}_4$ . Am Mineral 88: 293-300.

Reed J.S. (1989) Introduction to the principles of ceramic processing. J. Wiley, Singapore, 158.

Ribbe P.H. (1982) Titanite. In: Ribbe, P.H. (ed) Orthosilicates, Rev Mineral 5: 450.

Rietveld H.M. (1967) Line profiles of neutron powder- diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallogr 22: 151-152.

Ристић М.М., (1991) Кинетика и механизам механохемијских процеса. Хемијски преглед 32: 75-82.

Ристић М.М. (1993) Принципи науке о материјалима. Српска академија наука и уметности, Београд. (Посебна издања/ Српска академија наука и уметности књ. 617. Одељење техничких наука; књ. 36)

Ристић М.М. и Николић З.С. (1987) Теорија дијаграма синтеровање са основама физике синтеровања. Српска академија наука и уметности, Београд. (Посебна издања/ Српска академија наука и уметности књ. 574. Одељење техничких наука; књ. 2)

Robbins C.R. (1968) Synthetic  $\text{CaTiOSiO}_4$  and its germanium analogue ( $\text{CaTiOGeO}_4$ ). Mat Res Bull 3: 693-698.

Rodríguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B 192: 55–69.



Rodríguez-Carvajal J. (1998) FullProf computer program <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.98/windows/winfp98.zip>.

Rodríguez-Carvajal J. (2001) Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr) 26:12–9 <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>.

Савицкий Е.М., Грибуля В.Б., Киселева Н.Н., Ристич М.М., Николич З., Стойилкович З., Живкович М., Арсентьева И.П. (1990) Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ. Наука, Москва.

Sales M., Eguia G., Quintana P., Torres-Martinez L. and West A. (1999) Crystal structures of  $\text{Ca}_2\text{AlTaO}_6$  and  $\text{CaAlTaO}_5$ . J Solid State Chem 143: 62-68.

Salje E.K.H. and Bismayer U. (1997) Hard Mode Spectroscopy: The Concept and Applications. Phase Transitions 63: 1-75.

Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. (1971) Конфигурационная модель вещества. Наукова думка, Киев.

Senna, M. (1990) Finest grinding and mechanical activation for advanced materials. In: 7<sup>th</sup> European Symposium on Comminution: 422<sup>nd</sup> Event of the European Federation of Chemical Engineering (Ljubljana, YU, June 12-14) Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo - VTOZD Montanistika, Ljubljana.

Speer J.A. and Gibbs G.V. (1976) The crystal structure of synthetic titanite,  $\text{CaTiOSiO}_4$ , and the domain textures of natural titanites. Am Mineral 61: 238-247.

Strunz H. (1937) Titanit und Tilasit. Z Kristallogr 96:7-14.

Su, Y., Balmer, M.L. and Bunker, B.C. (2000) Raman Spectroscopic Studies of Silicotitanates. J Phys Chem B 104: 8160-8169.

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr A 32: 751-767.

Shapiro I. (1994) Compaction of powders XI. Application of the general equation to both metal powders and ceramic powders. In: Lall C. and Neupaver A.J. (ed) Compaction, Sintering and Secondary Operations. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 3: 41–45.

Scott R.P.W. (2000) Physical chemistry resources (Book 5. Thermal Analysis). <http://physicalchemistryresources.com/>.

Schrader, R. und Hoffmann B. (1969) Über die Mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat. Z Anorg Allg Chem 369: 41-47.

Taylor M. and Brown G.E. (1976) High-temperature structural study of the  $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$  phase transition in synthetic titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ . Am Mineral 61: 435-447.

Тодоровић, М., Ђурђевић, П. И Антонијевић, В. (1997) Оптичке методе инструменталне анализе. Београд.

Tolédano P. and Dmitriev V. (1996) Reconstructive Phase Transitions: In Crystals and Quasicrystals, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Troitzsch U. and Ellis D.J. (1999) The synthesis and crystal structure of  $\text{CaAlFSiO}_4$ , the Al-F analog of titanite. Am Mineral 84: 1162-1169.

Troitzsch U., Ellis D. J., Thompson J. and Fitz-Gerald J. (1999) Crystal structural changes in titanite along the join TiO-AlF. Eur J Mineral 11: 955-965.

Uzunov D.I. (2010) Introduction to the Theory of Critical Phenomena: Mean Field, Fluctuations and Renormalization. 2<sup>nd</sup> edition, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Urbanovich V.S. (1996) Sintering at high pressures and properties of aluminum nitride ceramics. In: Trzeciakowski W.A. (ed.) High Pressure Science and Technology. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 112–114.

Urbanovich V.S. and Shkatulo G.G. (2003) Computerized system for the sintering of nanoceramics at high pressures. Powder Metall Met Ceram 42: 19-23.

Ferkel, H. (1999) Properties of copper reinforced by laser-generated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nanoparticles. *Nanostruct Mater* 11: 595-602.

Hayward P. and Cechetto E. (1982) Development of sphene-based glass ceramics tailored for Canadian waste disposal conditions. In: Topp, S. (ed) *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* 3: 91-98. Elsevier, Boston.

Haiüy R. J. (1801) *Traité de minéralogie*, Paris: Chez Louis.

Heinicke G., Hanser C. and Hennig H.P. (1984) *Tribochemistry*. Carl Hanser Verlag, München.

Hemminger W. and Sarge S.M. (1998) *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. In: Brown M.E. and Gallagher P.K. (ed) *Principles and practice*, Vol 1, Elsevier, 7-21.

Heyns, A. M., Harden, P.M. and Prinsloo, L.C. (2000) Resonance Raman study of the high-pressure phase transition in chromium-doped titanite,  $\text{CaTiOSiO}_4$ . *J Raman Spectrosc* 31: 837-841.

Higgins J.B. and Ribbe P.H. (1976) The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites. *Am Mineral* 61: 878-888.

Hollabaugh C.L. and Rosenberg P.E. (1983) Substitution of Ti for Si in titanite and new end-member cell dimensions for titanite. *Am Mineral* 68: 177-180.

Hollabaugh C.L. and Foit F.F., Jr. (1984) The crystal structure of an Al-rich titanite from Grisons, Switzerland. *Am Mineral* 69: 725-732

CIE, Commission internationale de l'Eclairage proceedings 1931. (1932) Cambridge University Press, Cambridge.

Collin R.L. (1951) The crystal structure of bandylite  $\text{CuCl}_2\text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr* 4: 204-209.

Costa A.L., Cruciani G., Dondi M. and Matteucci F. (2003) New outlooks on ceramic pigments. *Ind Ceram* 23: 1-11.

Crouch A. (2007) Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks/Cole, Australlia.

Chavan S.V., Sastry P.Y. and Tyagi A.K. (2006) Deagglomeration and fractal behavior of  $Y_2O_3$  nano-phase powders. Scripta Mater 6: 569-572.

Chavan S.V. and Tyagi A.K. (2005) Nanocrystalline ceria from carbon free materials. Ceram Int 5: 731-735

Yen W.M., Shionoya S. and Yamamoto H. (2007) Fundamentals of Phosphors. CRC Press.

Young, R. A. (1993) Rietveld refinement. Oxford University Press, U.K.

## БИОГРАФИЈА АУТОРА

**Јелена Пантић** рођена је у Пожаревцу 12.05.1983. године. Основну школу је завршила у Осипаоници, док је гимназију природно-математичког смера завршила у Смедереву. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду уписала је 2002. године. Дипломирала је 25.12.2008. године на Геолошком одсеку (Департман за минералогiju и кристалографију) са темом „Структура монокристала сфена из наноса реке Лешнице на Церу“, под менторством др Александра Кременовића, ванредног професора на Катедри за кристалографију.

Од 01.02.2011. год. запослена је у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ где је ангажована на пројекту Министарства Просвете Науке и Технолошког Развоја МПНТР-а бр. ИИИ 45012, под руководством др Бранка Матовића, научног саветника. Такође је била ангажована на међународном пројекту билатералне научне сарадње Србије и Словеније (период активности пројекта је био од јануара 2012. до децембра 2013.), као и на два пројекта билатералне научне сарадње Србије и Кине (период активности пројекта је од јула 2013. до јуна 2015.). Тренутно је ангажована на пројекту између Русије (ЖИНР Дубна) и Србије, где је била и на стручној пракси у септембру 2014.

Звање истраживач – сарадник је стекла 2011. године.

Члан је Српског керамичког друштва и Српског кристалографског друштва.

Ко-аутор је двадесет једног рада у часописима који се налазе на SCI листи. Резултати докторске дисертације Јелене Пантић објављени су у три међународна часописа који се налазе на SCI листи.

## ОБЈАВЉЕНИ НАУЧНИ РАДОВИ И САОПШТЕЊА ПРОИСТЕКЛА ИЗ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

### Радови објављени у врхунским међународним часописима (M21)

1. **Pantić, J.**; Kremenović A.; Došen, A.; Prekajski, M.; Stanković, N.; Baščarević, Z.; Matović, B.: „Influence of mechanical activation on sphene based ceramic material synthesis”, *Ceram Int* **39** [1] (2013) 483-488.
2. **Pantić, J.**; Prekajski, M.; Dramićanin, M.; Abazović, N.; Vuković, N.; Kremenović, A.; Branko Matović, B.: „Preparation and characterization of chrome doped sphene pigments prepared via precursor mechanochemical activation”, *J Alloys Compd* **579** (2013) 290-294.

### Радови објављени у врхунским међународним часописима (M22)

1. **Pantic, J.**; Urbanovich, V.; Poharc-Logar, V.; Jokić, B.; Stojmenović, M.; Kremenović, A., Matović, B.: „Synthesis and characterization of high-pressure and high-temperature sphene (CaTiSiO<sub>5</sub>)”, *Phys Chem Miner* **41** (2014) 775-782.

### Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

1. **Pantic, J.**; Prekajski, M.; Matovic, B.; Radosavljević Mihajlović, A.; Kremenović, A.; Mihovil Logar, M.: „Influence of mechanical activation of sphene ceramic synthesis”, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, August 31-September 3, 2011, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, 52
2. **Pantić, J.**; Prekajski, M.; Matović, B.; Baščarević, Z.; Kremenović, A.: „Sphene based ceramic”, Conference for Young Scientists, The 11<sup>th</sup> Student' Meeting, SM-2011, and 2<sup>nd</sup> ESR COST MP0904 Workshop, November 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2011, Novi Sad, Serbia, Book of abstracts, p.50

3. **Pantic, J.;** Prekajski, M.; Dramicanin, M.; Abazovic, N.; Vukovic, N.; Kremenovic, A.; Matovic, B.: „Chrome doped sphene pigments prepared via precursor mechanochemical activation”, Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 6 – 9. November, 2013, Book of Abstracts, 99.
4. **Pantic, J.;** Luković, J.; Čebela, M.; Minović, T.; Mirković, M.; Ilić, S.; Rosić, M.: „Synthesis and characterization of sphene based ceramics“, ROSOV PIN 2014, Centar for Industrial and Technological development Adrevlje, Fruška Gora, Serbia, October 23-24, 2014, Book of abstract, 136.
5. **Pantic, J.;** Urbanovich, V.; Poharc-Logar, V.; Jokić, B.; Stojmenović, M.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Synthesis and characterization of high-pressure and high-temperature sphene (CaTiSiO<sub>5</sub>)“, 5<sup>th</sup> International Congress on Ceramics - ICC5, Beijing, China, August 14-21, 2014, Book of Abstracts.

**Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja sa međunarodnim učestvovanjem  
štampana u izvodu (M32)**

1. **Pantic, J.;** Kremenovic, A.; Došen, A.; Prekajski, M.; Stanković, N.; Zvezdana Baščarević, Z.; Matovic, B.: „Influence of mechanical activation on sphene based ceramic material synthesis”, XIX Conference of the Serbian Crystallographic Society, May 31 - June 3, 2012, Bela Crkva, Serbia, Book of abstracts, 54.
2. **Pantic, J.;** Prekajski, M.; Dramicanin, M.; Abazovic, N.; Vukovic, N.; Kremenovic, A.; Matovic, B.: „Synthesis and characterization of chrome doped sphene pigments”, XX Conference of the Serbian Crystallographic Society, 13.-15. June, 2013. Avala, Serbia, Book of Abstracts, 60-61.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а                      Јелена Пантић  
број индекса                      814/2010

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

### Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 04.03.2015.

Јелена Пантић



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Јелена Пантић
Број индекса	814/2010
Студијски програм	Докторске академске студије
Наслов рада	<b>Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена</b>
Ментор	Проф. др. Александар Кременовић

Потписани/а Јелена Пантић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 04.03.2015.

Јелена Пантић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### Синтеза и карактеризација керамике на бази сфена

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 04.03.2015.

Јелена Банић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.