

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena M. Luković

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
VATROSTALNIH MATERIJALA
NA BAZI VOLFRAMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALURGY

Jelena M. Luković

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF TUNGSTEN BASED
REFRACTORY MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor:

Dr Tatjana Volkov-Husović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Komentor:

Dr Branko Matović, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije:

Dr Mirjana Kijevčanin, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Ivona Radović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Zagorac, naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Sinteza i karakterizacija vatrostalnih materijala na bazi volframa“ rađena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“ ev. br. III 45012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod rukovodstvom dr Branka Matovića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

Dr. Matoviću se ovim putem iskreno zahvaljujem na velikoj pomoći, savetima i idejama kojima mi je pomogao tokom celog procesa izrade ove doktorske disertacije, od prve zamisli, preko realizacije, do samog kraja. Veoma sam zahvalna na pomoći u eksperimentalnom radu, tumačenju rezultata, diskusiji i uopšte na korisnim sugestijama. Bez njega ova disertacija ne bi bila moguća.

Dr. Tatjani Volkov-Husović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, se zahvaljujem na nesebičnoj pomoći i podršci koje mi je pružala tokom stvaranje ove disertacije. Optimizam koji prof. dr Volkov-Husović prenosi bio je od izuzetnog značaja u najkritičnijim momentima oblikovanja ove disertacije. Svi dobijeni saveti bili su veoma koncizni i konkretni, i pokazalo se veoma korisni, na čemu sam izuzetno zahvalna.

Dr Mirjani Kijevčanin, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na velikoj pomoći koju mi je pružila od samog početka izrade ove disertacije i veoma lepom odnosu koji traje već gotovo deceniju. Dr Ivoni Radović, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na ispoljenom interesovanju za ovu doktorsku disertaciju i učestvovanju u njenoj finalizaciji.

Dr Jeleni Zagorac, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, se zahvaljujem na mnogobrojnim savetima, nesebičnoj pomoći i prenesenom znanju prilikom mog ulaska u svet teorijskih istraživanja materijala kao i prilikom izrade ove doktorske disertacije. Istovremeno i neodvojivo se zahvaljujem Dr Dejanu Zagorac, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, na motivaciji, pomoći i razumevanju koji su mi veoma značili prilikom prihvatanje novih izazova i rešavanju različitih problema na koje sam nailazila.

Želim da se zahvalim svim bivšim i sadašnjim kolegama iz Laboratorije za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu. Dr Biljani Babić, koja me je uvela u svet naučnih metoda i pravila, kao i Dr Dušanu Bučevcu na pomoći prilikom rada na eksperimentalnom delu doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem

svojim kolegicama koje su mi bile i postale pravi prijatelji, Dr Nadeždi Stanković, Dr Mariji Prekajski Đorđević, Dr Jeleni Maletaškić, Dr Anji Došen, Svetlani Butulija i Tamarri Minović-Arsić, sa kojima sam zajedno prolazila kroz sve lepote i teškoće našeg zajedničkog života u Laboratoriji. Izuzetnu zahvalnost dugujem i svojim divnim prijateljima Jovani Kuveljić, Dr Dragani Paripović i Luki Živkoviću.

Na samom kraju, beskrajnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, koja me je bodri-la i podržavala prilikom mojih mnogobrojnih uspeha i padova tokom svih ovih godina. I naravno, zahvaljujem se mom posebnom saputniku na svim zajedno provedenim momen-tima koji su na jedinstven način doprineli da se ovo poglavlje mog života dovede do samog kraja.

Sinteza i karakterizacija vatrostralnih materijala na bazi volframa

Rezime

Ideja ove doktorske disertacije je pronalaženje optimalnih uslova sinteze vatrostralnih materijala na bazi volframa: volfram karbida (WC) i volframovih silicida (volfram disilicida - WSi_2 , i pentavolfram trisilicida W_5Si_3) od elementarnih prahova. U ovom istraživanju, aktivirana ugljenična tkanina veoma velike specifične površine, korišćena je kao izvor ugljenika, dok su komercijalni prahovi volframa i silicijuma korišćeni kao izvori volframa, odnosno silicijuma, prilikom sinteze ovih jedinjenja volframa. Za sintezu svih prahova korišćenja je jednostavna reakcija u čvrstom stanju.

Posmatran je uticaj promene temperature i vremena termičkog tretmana, kao i promena molarnih odnosa početnih prahova, na karakteristike dobijenih prahova. Ovaj uticaj je praćen metodom rendgenske difraktometrije na polikristalnom materijalu (XRD).

Rezultati proučavanja XRD metodom pokazali su da je temperatura od 1000 °C dovoljna za sintezu praha WC posle 8 h termičkog tretiranja prahova kod kojih je početni molarni odnos ugljenika prema volframu 4:1. Temperatura od 1350 °C i vreme trajanja termičkog tretmana prahova od 4 h optimalni su uslovi za sintezu prahova silicida volframa, ukoliko su početni elementarni prahovi uzeti u stehiometrijskom odnosu. Urađena je i strukturna optimizacija u sistemima WC i WSi_2 , i prikazani su strukturni kandidati sa najmanjom energijom.

Drugi deo disertacije se odnosi na sinterovanje komercijalnog praha WC uz dodatak sintetisanih prahova volframovih silicida. Prahovi silicida dobijeni su na optimalnim uslovima sinteze predstavljenim u ovoj disertaciji. Smeše prahova su spark plazma sinterovane. Dobijeni su porozni ispesci, koji su pokazali odličnu otpornost na kavitacionu eroziju. Ispitivanja kavitacione erozije su praćena profilometrijskom analizom. Dodatno, metodom nanoindentacije izračunate su vrednosti Jungovog modula elastič-

nosti i tvrdoće sinterovanih materijala. Urađena je i skenirajuća elektronska mikroskopija sinterovanih uzoraka.

Na osnovu pregleda literaturnih podataka, predstavljeni rezultati istraživanja doprinose povećanju znanja o vatrostalnim materijalima na bazi volframa na dva načina:

1. ugljenična tkanina velike specifične površine je po prvi put korišćena za sintezu praha WC, što je uticalo na smanjenje temperature sinteze ovog praha u odnosu na slične metode sinteze WC.

2. WSi_2 i W_5Si_3 su, po prvi put, korišćeni kao dodaci pri sinterovanju praha WC. Dobijeni sinterovani uzorci su pokazali odličnu otpornosti na kavitacionu eroziju.

Ključne reči: WC, WSi_2 , W_5Si_3 , rendgenska difraktometrija praha, spark plazma sinterovanje, nanoindentacija, kavitaciona erozija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Synthesis and characterization of tungsten-based refractory materials

Abstract

The focus of this doctoral dissertation is finding the optimal parameters for the synthesis of tungsten-based refractory materials: tungsten carbide (WC) and tungsten silicides (tungsten disilicide – WSi_2 and pentatungsten trisilicide – W_5Si_3) starting from the elementary powders. In this research, activated carbon cloth, with a great specific surface area, is used as carbon source, while commercial powders of tungsten and silicon were used as tungsten and silicon sources, for the synthesis of these refractory materials. A simple solid-state reaction is used for the synthesis of all powder materials.

The effects of changes in temperature and time of thermal treatment, as well as the change in molar relations of initial powders, on the properties of the obtained powders were studied. Those effects were investigated by the X-ray diffraction method on the polycrystalline samples (XRD).

The results obtained by XRD analysis showed that a temperature of 1000 °C is high enough to obtain pure WC after 8 h of a heating time of powders with starting molar ratios 3 and 4. The temperature of 1350 °C and 4 h of heating time were found to be optimal synthesis parameters to obtain tungsten silicide powder, when starting powders are used in a stoichiometric ratio. Structural optimizations in W-C and W-Si systems have also been made, and structural candidates with the lowest energy are presented.

The second part of the dissertation refers to sintering of commercial WC powder by adding the synthesized tungsten silicide powders. The silicide powders were made at optimal synthesis conditions given in this dissertation. The mixtures of powders were spark plasma sintering. Obtained pellets are porous, but with an excellent cavitation erosion resistance. The cavitation erosion tests were followed by the profilometry analy-

sis. Additionally, by nanoindentation method, values for the Young's modulus of elasticity and hardness are calculated. Scanning electron microscopy is also performed on sintered samples.

Based on a review of the literature data, the given results contribute to increasing knowledge of tungsten-based materials in two ways:

1. The carbon cloth with a very high specific area is for the first time used for the synthesis of WC powder, which affected the lowering the temperature of the synthesis of this powder compared to similar methods of synthesis WC.

2. WSi_2 and W_5Si_3 are, for the first time, used as the additives for the sintering of WC powder. Obtained sintered samples showed excellent cavitation erosion resistance.

Keywords: WC, WSi_2 , W_5Si_3 , X-ray powder diffractometry, spark plasma sintering, nanoindentation, cavitation erosion

Area of science: Technological Engineering

Sub-area of science: Chemical Engineering

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Vatrostalni materijali	3
2.1.1. Istorija vatrostalnih materijala.....	3
2.1.2. Fizičke i hemijske osobine vatrostalnih materijala	3
2.2. Elementarni volfram	5
2.2.1. Istorija volframa	5
2.2.2. Fizičke i hemijske osobine volframa.....	5
2.3. Karbidi volframa.....	6
2.3.1. Istorija volfram karbida.....	6
2.3.2. Fizičke i hemijske osobine karbida volframa.....	7
2.3.3. Fazni dijagram sistema W-C.....	10
2.4. Silicidi volframa	13
2.4.1. Istorija silicida volframa.....	13
2.4.2. Fizičke i hemijske osobine silicida volframa.....	14
2.4.3. Fazni dijagram sistema W-Si.....	16
2.5. Metoda sinteze reakcijom u čvrstom stanju.....	18
2.6. Spark plazma sinterovanje.....	21
2.7. Eksperimentalne metode	25
2.7.1. Rendgenska difraktometrija praha.....	25

2.7.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	27
2.7.3.	Određivanje specifične površine putem Brauner-Emmet-Teller (BET) metode gasne adsorpcije.....	28
2.7.4.	Određivanje mehaničkih osobina materijala metodom nanoindentacije.....	33
2.7.5.	Profilometrijska analiza.....	34
2.7.6.	Kavitacija.....	36
2.8.	Osnovi teorijskih metoda	40
3.	Eksperimentalne metode	48
3.1.	Sinteza.....	48
3.1.1.	Sinteza praha volfram karbida.....	48
3.1.2.	Sinteza prahova volfram silicida.....	49
3.1.3.	Sinterovanje prahova WC uz dodatak prahova W-silicida.....	49
3.2.	Određivanje faznog sastava dobijenih prahova metodom rendgenske difraktometrije praha	50
3.3.	Određivanje specifične površine, veličine i raspodele veličina pora.....	50
3.4.	Određivanje morfologije prahova metodom skenirajuće elektronske mikroskopije.....	51
3.5.	Određivanje mehaničkih osobina materijala metodom nanoindentacije.....	51
3.6.	Određivanje otpornosti materijala na dejstvo kavitacije.....	52
3.7.	Profilometrijska analiza	54
4.	Teorijske metode za proučavanje materijala	55
4.1.	Strukturna optimizacija WC.....	55

4.2.	Strukturna optimizacija WSi_2	55
5.	Rezultati i diskusija.....	57
5.1.	Rezultati ispitivanja praha WC.....	57
5.1.1.	Metoda rendgenske difraktometrije praha	57
5.1.2.	Određivanje specifične površine, poroznosti i raspodele veličine pora prahova	71
5.1.3.	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	73
5.1.4.	Rezultati strukturne optimizacije WC.....	76
5.2.	Rezultati ispitivanja prahova WSi_2 i W_5Si_3	80
5.2.1.	Metoda rendgenske difraktometrije praha	81
5.2.2.	Rezultati strukturne optimizacije WSi_2	83
5.3.	Rezultati ispitivanja sinterovanih ispresaka WC uz dodatak aditiva WSi_2 i W_5Si_3	92
5.3.1.	Metoda rendgenske difraktometrije na polikristalnom uzorku.....	92
5.3.2.	Mehanička ispitivanja metodom nanoindentacije.....	93
5.3.3.	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	95
5.3.4.	Ispitivanje otpornosti materijala dejstvom kavitacije.....	97
5.3.5.	Profiometrijska analiza.....	98
6.	Zaključak.....	100
	Literatura	102
	Biografija autora	125

1. Uvod

Dvadesetih godina XX veka grupa istraživača iz Nemačke dolazi na ideju da pronađe prikladan materijal koji bi mogao da zameni dijamant koji se do tada koristio kao kalup za izvlačenje vlakana za sijalice. Pretpostavili su da bi WC mogao da bude odgovarajući materijal zbog svoje velike tvrdoće. [1]. Iako volfram karbid nije uspešno primenjen u ove svrhe, od tada pa do danas postoji veliko interesovanje za ovaj materijal. Sa druge strane, još od kako su Levi (Levy) i Boudar (Boudart) otkrili da volfram karbid pokazuje slična svojstva kao i platina u smislu elektronske strukture i hemisorpcije vodonika, mogućnost njegove primene u katalizi je privukla veliku pažnju istraživača širom sveta [2]. Usled velike potrebe za ovakvim materijalom, objavljen je veliki broj publikacija u vezi sa veoma različitim metodama njegove sinteze, kao i veliki broj radova koji prikazuju rezultate ispitivanja mnogih karakteristika ovog materijala među kojima se ističu visoka temperatura topljenja, velika otpornost na habanje, visoka otpornost na oksidaciju, dobra termička i električna provodljivost.

Volfram disilicid, koji karakterišu niska električna otpornost, izuzetna otpornost na oksidaciju i dobra termička stabilnost, je mnogo manje istraživani materijal. Najveći broj publikacija objavljen je u poslednjih 20 godina, kada dolazi do razvoja mikroelektronike u kojoj je ovaj materijal primenjen za povećanje provodljivosti i povećanje brzine signala primenjenih materijala.

Zbog stalne potrebe za materijalom poput volfram karbida koji i danas ima veoma rasprostranjenu primenu (u metalurškoj industriji, pri izradi materijala za rezanje, rudarstvu, u nuklearnim reaktorima i sl., ali i u industriji sporta, medicini čak i izradi nakita), kao i potrebe savremenog razvoja mikroelektronike za nedovoljno okarakterisanim materijalom volfram silicidom, istraživanja vezana za sintezu i karakterizaciju ovih materijala imaju visok praktični značaj.

Parametri sinteze materijala utiču na karakteristike dobijenih materijala, što je posebno specifično za nanomaterijale. Pomoću hemijske reakcije na povišenim temperaturama i u odgovarajućim gasnim sredinama iz elementarnih prahova moguće je sintetisati ova jedinjenja. Deo ove doktorske disertacije se odnosi na razmatranje uslova procesa sagorevanja koje je potrebno primeniti prilikom sinteze ovih materijala. U zavisnosti od temperature i vremena zadržavanja u peći, kao i odnosa prekursora, moguće je odabrati optimalne uslove za dobijanje ovih materijala. Zbog toga, deo istraživanja usmeren je ka određivanju optimalnih uslova sinteze, uzimajući u obzir optimalno vreme, temperaturu, kao i karakteristike dobijenih prahova.

U literaturi, denzifikacija volfram karbida je sistematično obrađena, gde se najbolji rezultati dobijaju dodavanjem veziva. Ova veziva niske temperature topljenja najčešće lako oksiduju i korodiraju. Da bi se prevazišli ovi problemi, za primenu materijala u ekstremnim uslovima, ispitivanje dodavanja volfram silicida kao veziva u volfram karbid se nameće kao bitan dodatak dosadašnjim istraživanjima.

Cilj istraživanja je određivanje optimalnih uslova sinteze prahova volfram karbida i volfram silicida. Takođe, ovim istraživanjem će biti ispitana mogućnost sinterovanja volfram karbida uz dodatak novog veziva, volfram silicida, radi poboljšanja svojstava dobijenih materijala za primenu u različitim uslovima.

2. Teorijski deo

2.1. Vatrostalni materijali

2.1.1. Istorija vatrostalnih materijala

Istorija vatrostalnih materijala počinje istovremeno sa velikim civilizacijskim dostignućem - otkrivanjem vatre. Ovi materijali se spominju u jednom od najstarijih dokumenata u istoriji metalurgije, rudarstva i geologije: „De re metallica“ - „O metalima“ [3, 4]. Tokom bronzanog doba, primitivne jamske peći, u kojima se pekla grnčarija, zakopavane su u zemljište „otporno na vatru“. Ovako zemljište je trebalo da zadrži toplotu (kao toplotni izolator) i da se ne deformiše pod uticajem toplote (da poseduje osobinu „otpornosti na vatru“, kasnije nazvanu „vatrostalnost“). Kasnije, tokom gvozdеноg doba, prilikom proizvodnje gvožđa javila se potreba za oblaganjem unutrašnjosti peći materijalima koji osim što su otporni na visoke temperature, otporni su i na mehanička i hemijska oštećenja. Sa industrijskom revolucijom dolazi do pronalaska i primene novih i različitih industrijskih peći koje koriste prednosti vatrostalnih materijala. U novijoj istoriji, industrija proizvodnje čelika postaje najveći pokretač za proizvodnju novih vatrostalnih materijala potrebnih za različite primene.

2.1.2. Fizičke i hemijske osobine vatrostalnih materijala

Postoji nekoliko definicija kojima se daju kriterijumi vatrostalnosti. Prema Američkom društvu za testiranje i materijale (ASTM International) vatrostalni materijali su nemetalni materijali koji poseduju fizičke i hemijske osobine takve da čine ove materijale pogodnim za korišćenje u sistemima izloženim radnim temperaturama višim od 1580 °C [5]. Prema drugim definicijama, vatrostalnost se ograničava temperaturom topljenja. Tako prema kriterijumu Bauća (Bauccio), vatrostalnim materijalima se smatraju oni čija je temperatura topljenja viša od 2200 °C [6]. Nešto šira definicija kaže da su

vatrostalni oni materijali čija je temperatura topljenja iznad 1850 °C [7]. U zavisnosti od temperature topljenja vatrostalni materijali se dele u četiri grupe [8, 9]:

1. vatrostalni - temperatura topljenja 1580-1770 °C
2. povišene vatrostalnosti - temperatura topljenja 1770-2000 °C
3. visokovatrostalni - temperatura topljenja 2000 °C i više
4. ultra visokotemperaturni – temperatura topljenja preko 3000 °C i više.

U literaturi se može naći još nekoliko podela vatrostalnih materijala: prema hemijskim osobinama [10, 11] (kiseli, bazni i neutralni vatrostalni materijali), prema fizičkom obliku [11, 12] (oblikovani i neoblikovani), prema sadržaju kiseonika [11] (vatrostalni pojedinačni oksidi, vatrostalna mešavina oksida, neoksidni vatrostalni oksidi – karbidi, boridi, silikati, silicidi).

Vatrostalni materijali su otporni na toplotu, na različite stepene mehaničkih i termičkih pritiska i naprezanja, otporni su na koroziju/eroziju pod uticajem čvrstih tela, tečnosti, materijala i mehaničku abraziju na različitim temperaturama [13]. U zavisnosti od primene određenog vatrostalnog materijala razlikuju se i svojstva primenjenih materijala. Od materijala do materijala razlikuju se fizičke (gustina, poroznost, čvrstoća, abrazivnost), toplotne (otpornost na termički šok, toplotna provodljivost, termička difuzivnost) i hemijske (otpornost na koroziju/eroziju) osobine. Ovi materijali se najviše koriste u teškoj industriji pri proizvodnji i eksploataciji industrijskih sredstava za rad. Tako npr., pri proizvodnji gvožđa primenjeni vatrostalni materijali treba da budu otporni na uticaj i prskanje istopljenog gvožđa i šljake. Pri proizvodnji čelika koriste se materijali koji mogu da izdrže visoke temperature kao i snažno mešanje. Kod elektro-lučnih peći primenjeni materijali treba da budu otporni na mehaničke udare otpadaka od gvožđa i varničenja struje. Sa druge strane, u petrohemijskoj industriji vatrostalni materijali treba da budu otporni na abraziju. U industriji stakla, potrebni su neporozni vatrostalni materijali. Sve ove osobine čine veliku potrebu za raznovrsnim vatrostalnim materijalima.

U poglavljima 2.3 i 2.4 su detaljnije opisane karakteristike volfram karbida i volfram silicida.

2.2. Elementarni volfram

2.2.1. Istorija volframa

Istorija elementarnog volframa počinje 1781. godine, kada je švedski naučnik Karl Vilhelm Šeli (Carl Wilhelm Scheele) otkrio da se nova volframova kiselina može dobiti iz minerala šelita (CaWO_4) [13]. Kasnije je zajedno sa Tobernom Bergmanom (Torbern Bergman) predložio način za dobijanje elementarnog metala iz ove kiseline [14]. Elementarni volfram posle ugljenika, ima najvišu temperaturu topljenja od svih elemenata, čak $3422\text{ }^\circ\text{C}$ [15-18]. Takođe, ima najveću zateznu čvrstoću kao i najniži koeficijent termičkog širenja od svih elemenata [19]. Ove osobine ga svrstavaju u grupu veoma zastupljenih vatrostalnih metala.

2.2.2. Fizičke i hemijske osobine volframa

Volfram (W) je prelazni hemijski element atomskog broja 74. Pripada VI. grupi 6. periode periodnog sistema elemenata (PSE). Temperatura topljenja volframa je $3422\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura ključanja $5930\text{ }^\circ\text{C}$. Postoji u dva glavne kristalna oblika: α -W (kubična struktura, prostorna grupa: Im-3m) i β -W (kubična struktura, prostorna grupa: Pm-3n). Zapreminski centrirana kubična struktura α W je značajno stabilnija u odnosu na A15 strukturu β W, koji prelazi u α -W u temperaturnom intervalu $520\text{-}625\text{ }^\circ\text{C}$ [20-22].

U prirodi se javlja pet izotopa W sa izuzetno dugim vremenom poluraspada da bi se smatrali stabilnim. U literaturi je proučavano još 30 sintetisanih radioizotopa kod kojih velika većina ima vreme poluraspada manje od 8 minuta [23, 24].

Elektronska konfiguracija volframa je $[\text{Xe}]4f^{14}5d^4 6s^2$ što znači da je kod njega d-orbitala delimično popunjena. Ovi d-elektroni učestvuju u formiranju metalne veze i doprinose visokoj temperaturi topljenja, velikoj tvrdoći i dobroj toplotnoj i električnoj provodljivosti.

Što se reaktivnosti volframa tiče, otporan je na mnoge elemente i jedinjenja, kao i na topljene metale. Ne nagriza ga mineralne kiseline (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , H_3BO_3 , HF , HBr , HClO_4 , ...), osim neznatno na povišenim temperaturama. Reaguje sa mnogim agensima, poput fluora. Takođe, rastvara se u vodonik peroksidu. Na $250\text{ }^\circ\text{C}$ reaguje sa hlorom, kalijum-hidroksidom, natrijum nitratom ili nitritom. Na $500\text{ }^\circ\text{C}$ reaguje burno sa hlorovodonikom [25]. Oksidacija volframa počinje već na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ova reakcija predstavlja najveću slabost volframa. Nastali oksidni sloj nije gust i ne štiti od dalje oksidacije [26].

Oksidaciona stanja volframa mogu biti između -2 i +6, od koga je +6 najčešće. Maksimalni koordinacioni broj je 8, ali može dostići i 13 u koordinatnim jedinjenjima sa cikličnim organskim ligandima [24, 27, 28].

2.3. Karbidi volframa

2.3.1. Istorija volfram karbida

Francuski naučnik Henri Moisan (Henri Moissan) pokušao je 1893. godine da veštački sintetiše dijamant. Umesto toga sintetisao je volfram karbid [29-31]. Mnogobrojna fizička i hemijska ispitivanja volfram karbida dešavaju se početkom XX veka. Najveća revolucionarna promena u istoriji industrije alata se desila 40-ih godina XX veka, kada je u ovu industriju uveden WC koji su u metalurgiji nazvali tvrdi metal, odnosno sinterovani volfram karbid uz dodatak vezivne faze [1].

2.3.2. Fizičke i hemijske osobine karbida volframa

Izraz „karbid“ se koristi samo za ona jedinjenja koja ugljenik formira sa elementima niže ili jednake elektronegativnosti [32]. Jedna od podela karbida je na 4 kategorije: intersticijalni, kovalentni, intermedijarni i karbidi „poput soli“ [33]. Karbidi volframa pripadaju intersticijalnoj grupi. Intersticijalne karbide grade prelazni metali IV, V i VI grupe periodnog sistema elemenata. Ovi karbidi su dobili ime na osnovu činjenice da atomi ugljenika zauzimaju intersticijske položaje u gusto pakovanoj rešetki atoma metala, iako uređenje atoma metala u karbidu nije isto kao i kod samog metala. Broj mesta u koje bi ugljenik mogao da se smesti je ograničen veličinom atoma metala. Da bi stvaranje prostora dovoljno velikog za smeštanje atoma C bilo moguće, kritični poluprečnik atoma metala mora biti ~135 pm [34]. Broj mesta u koje se ugljenik smešta određuje stehiometriju karbida.

Strukturna svojstva intersticijalnih karbida se generalno razlikuju od onih koja bi se mogla očekivati kada bi se ova jedinjenja posmatrala kao jednostavni rastvori ugljenikovih atoma u intersticijama prelaznih metala. Neka od ovakvih karakterističnih svojstava su sledeća: karbidi su čvrsti i kruti, dok su metali koji ih grade savitljivi i mnogo mekši, karbidi imaju jače veze — mnogo jače u odnosu na veze kod metala koji ih grade [35], temperature topljenja karbida su mnogo više od temperatura topljenja osnovnih metala [36]. Ove nove osobine ukazuju na promenu atomskih vezivanja u jedinjenjima karbida u odnosu na metale koji ih grade [37].

Kao što je prethodno rečeno, za formiranje intersticijalnih karbida neophodno je ispuniti uslove elektronegativnosti i veličine atoma. To znači da je elektronegativnost metala koji formira karbid (1,7 za W [19]) ista ili niža od elektronegativnosti ugljenika (2,55 [19]), kao i da je poluprečnik metala određene kritične veličine. Pored ova dva faktora koja utiču na strukturu karbida, prirode veza između atoma ugljenika i metala doprinose karakterističnim svojstvima karbida. Elektronegativnost, veličina atoma i veze koje se između njih javljaju su međusobno povezane osobine.

Veze kod vatrostalnih karbida mogu biti jonska, metalna, kovalentna, kao i kombinacije ovih veza. Kod intersticijalnih karbida, veze koje postoje su delom kovalentna i jonska, a pretežno je prisutna metalna veza. Rastojanja između pojedinačnih atoma ugljenika su prevelika da bi došlo do značajne atomske interakcije između ovih atoma. Ovo se može videti iz eksperimentalno izmerenih i izračunatih poluprečnika ovih atoma datih u tabeli 2.3.2.-1.

Tabela 2.3.2.-1. Vrednosti poluprečnika atoma C i W

	Poluprečnik atoma (pm)	
	C	W
<i>Eksperimentalno utvrđeno [38]</i>	70	135
<i>Izračunato [39]</i>	67	193

Zbog ovoga, uopštena šema veza je ograničena vezama metal-metal i metal-ugljenik. Ukoliko se prihvati pretpostavka da je temperatura topljenja metala (3422 °C za W [18]) merilo jačine veze metal-metal, a temperatura topljenja karbida (2785 °C za WC [19]) kao merilo jačine veze metal-ugljenik može se zaključiti da kod WC postoji jaka veza volfram-volfram i slabija veza volfram-ugljenik [40].

Elementarni volfram ima zapreminski centriranu kubičnu strukturu (ZCK), ali formira karbid heksagonalne kristalne strukture (HEX). Promena kristalne strukture metala pri formiranju karbida ukazuje na jake interakcije između atoma metala i ugljenika, dok su interakcije između pojedinačnih atoma ugljenika zanemarljivo male [41].

Gustina volfram karbida (15,6 g/cm³ [19]) je, manja od gustine elementarnog volframa (19,3 g/cm³ [19]).

Neke od karakterističnih osobina volfram karbida date su tabelarno u tabeli 2.3.2.-2.

Tabela 2.3.2.-2. Mehaničke [36, 42-44], toplotne [43, 45] i električne osobine WC koje su prikazane kao srednje vrednosti literaturnih podataka

	Vrednosti za WC
Vikersova tvrdoća (GPa)	22(0001)
Jungov moduo elastičnosti (GPa)	620-720
Modul smicanja (Gpa)	262
Poprečna prekidna tvrdoća (MPa)	550
Specifična toplota na 25 °C ($\frac{J}{mol \cdot K}$)	39,8
Toplotna provodljivost na 20 °C ($\frac{W}{m \cdot K}$)	63
Električna otpornost na 20 °C ($\mu\Omega \cdot cm$)	22
Holova konstanta na 20 °C ($10^{-4} cm^3/A \cdot s$)	-21,8
Magnetna susceptibilnost ($10^{-6} emu \cdot mol$)	+10,0
Koeficijent termalne ekspanzije $10^{-6}/^{\circ}C$	5,2

Specifična toplota raste linearno sa porastom temperature [46]. Kao i drugi intersticijalni karbidi, karbidi koje grade elementi VI grupe periodnog sistema elemenata su dobri provodnici toplote, što prikazuje njihove metalne karakteristike. Ovo se posebno odnosi na WC koji ima najveću toplotnu provodljivost od svih karbida prelaznih metala i može se smatrati odličnim toplotnim provodnikom [43, 45]. Takođe, ima najnižu električnu otpornost od svih intersticijalnih karbida, što znači da je dobar provodnik električne energije, što je još jedna od osobina karakterističnih za metale. Negativna vrednost Holove konstante ukazuje da su nosioci naelektrisanja elektroni, a ne šupljine [47].

WC je otporan na kiseline, osim na mešavinu HF i HNO₃ na povišenim temperaturama. Rastvara se u hloru na temperaturi iznad 400 °C, a reaguje sa fluorom na sobnoj temperaturi [33].

Karbidi prelaznih d-metala IV-VI grupa periodnog sistema elemenata imaju jedne od najviših tački topljenja kao i najveće tvrdoće među svim poznatim jedinjenjima [41, 48]. Zbog toga se ovi karbidi koriste u proizvodnji konstruktivnih i alatnih metala

pogodnih za rad u uslovima povišenih temperatura, u agresivnim sredinama i pod teškim opterećenjima. Takođe se koriste za nanošenje zaštitnih i tvrdih premaza.

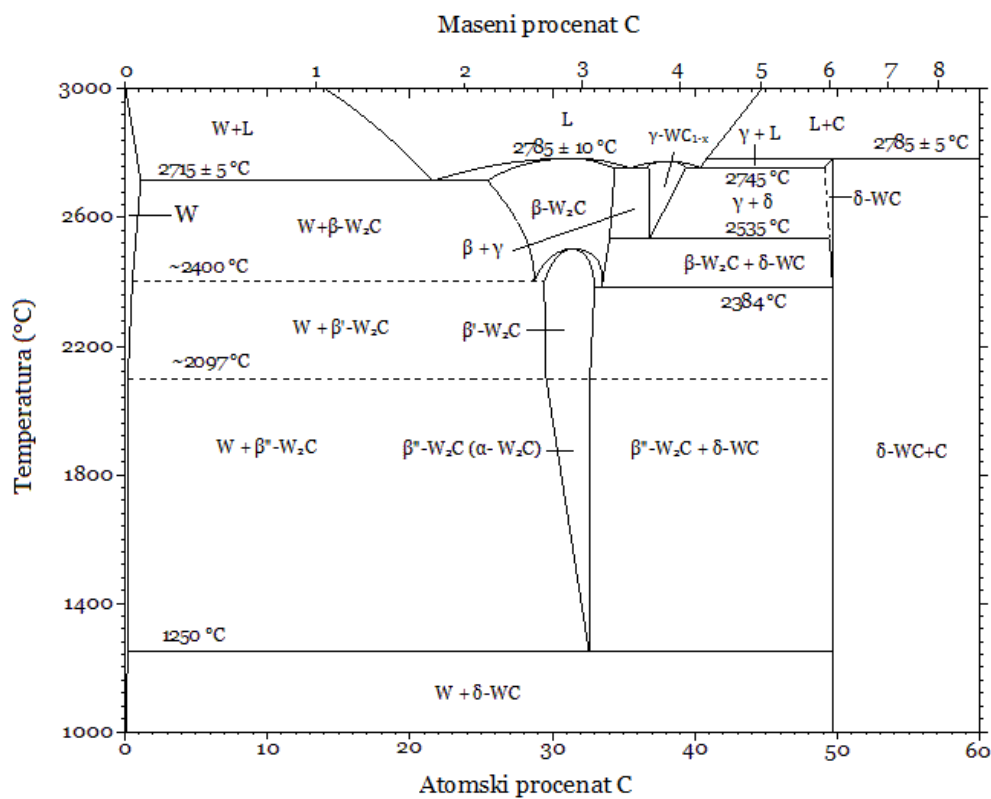
Volfram karbid nije najtvrdi, niti najvatrostalniji materijal i njegova temperatura topljenja je niska u poređenju sa nestehiometrijskim karbidima TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y , TaC_y , kao što je i njegova tvrdoća niža u odnosu na pomenute karbide [41, 48]. Međutim, tvrdoća WC je dovoljno stabilna, i opada relativno malo sa povećanjem temperature od 25 °C do 950-1050 °C [49]. Dalje, u poređenju sa karbidima drugih prelaznih metala, WC ima viši Jungov moduo elastičnosti, skoro duplo veći u poređenju sa ostalim karbidima. Koeficijent termalne ekspanzije WC je upola manji nego kod karbida drugih prelaznih elemenata [31].

2.3.3. Fazni dijagram sistema W-C

Karbidne faze volframa, koje se formiraju u sistemu W-C pripadaju grupi nestehiometrijskih intersticijalnih jedinjenja. Kod ovih jedinjenja javlja se kombinacija kovalentne, metalne i jonske veze [10, 31, 41, 50, 51]. Ovo je u skladu sa jedinstvenim osobinama nestehiometrijskih jedinjenja koje karakteriše kombinacija osobina metala (jednostavna struktura, velika termalna i električna provodljivost koja opada sa porastom temperature) i keramike (visoka čvrstoća).

Uz postojanje volframa i ugljenika, W-C sistem obuhvata dve faze: volfram karbid (WC) i divolfram karbid (W_2C), gde svaka ima nekoliko strukturnih modifikacija koje su stabilne na određenim temperaturama i u određenim koncentracionim opsezima.

Uopšteni fazni dijagram sistema W-C (slika 2.3.3.-1.) dat je iz dva uzastopna izdanja priručnika faznih dijagrama binarnih legura [52, 53], a koji je nacrtan na osnovu prethodnih poznatih izvora [54-58].



Slika 2.3.3.-1. Uopštteni fazni dijagram sistema W-C

Opisane su četiri modifikacije nižeg karbida volframa — divolfram karbida. Tri su: niskotemperaturna β'' -W₂C, srednjetemperaturna β' -W₂C kao i visokotemperaturna β -W₂C modifikacija, koje su na prikazane na slici 2.3.3.-1. koje su u nekim radovima označene i kao α , β i γ -W₂C, respektivno. Treba naglasiti da su ove strukturne modifikacije predložene na osnovu ograničenih eksperimentalnih podataka. Još jedna strukturna modifikacija, ϵ -W₂C [59], je otkrivena pomoću neutronske difrakcije [59-63], ali korekcija dijagrama uz prisustvo ove faze nije prikazana, jer iako se ovaj može pronaći u literaturi [64], postojanje ϵ -W₂C faze nije eksperimentalno dokazano. U svim ovim W₂C modifikacijama, atom volframa formira heksagonalno gusto pakovanu (HGP) podrešetku u kojoj polovinu oktaedarskih intersticija zauzimaju atomi ugljenika. U zavisnosti od rasporeda C atoma u rešetki metala, W₂C može biti neuređen na visokim ili uređen na niskim temperaturama. Odnosno, atomi ugljenika se na visokim temperaturama smeš-

taju u intersticijalne prostore nasumično, dok su na niskim temperaturama ovi atomi sistematično raspoređeni [31]. Upravo zbog različitog distribuiranja ugljenikovog atoma moguće je formiranje ovih različitih strukturnih modifikacija W_2C . Rezultatima neutronske difrakcije utvrđeno je da ϵW_2C faza ima uređenu strukturu.

Viši karbid, volfram karbid, je jednostavne heksagonalne strukture i označen je kao δWC (ili u nekim radovima kao αWC [58] ili samo kao WC [57, 65]).

Sastavi između nižih i viših karbida volframa uključuju kubičnu fazu γWC_{1-x} (označenu kao βWC [58] ili αWC_{1-x} [57, 65]). Neki autori [66-68] su otkrili kubičnu modifikaciju W_2C , ali do danas, kubični karbid γWC_{1-x} se smatra strukturnom modifikacijom višeg volfram karbida.

Kao što je rečeno pre, metal volframa ima ZCK strukturu (prostorna grupa $Im\bar{3}m$ sopstvenog strukturnog tipa (W-tipa). Ova struktura je karakteristična za alkalne metale, kao i vanadijum, niobijum, tantal, hrom i αFe . U osnovi kristalne rešetke nalaze se 2 atoma u pozicijama $2(a)$ sa koordinatama $(0\ 0\ 0)$ i $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

Na osnovu istraživanja Rudija (Rudy) i autora [54-57], visokotemperaturna faza βW_2C ima heksagonalnu strukturu (prostorna grupa $P63/mmc$), strukturnog tipa $L'3$, što je i dokazano pomoću neutronske difrakcije [59]. Ova struktura se javlja kod gotovo svih nestehiometrijskih nižih karbida i nitrída, osim V_2N . Heksagonalna βW_2C faza stabilna je na temperaturama između 2400 i 2447 °C, do temperature topljenja 2725-2785 °C.

Zbog činjenice da je moć rasejavanja atoma volframa nekoliko puta veća od moći rasejavanja atoma ugljenika, prilikom rendgenske difrakcione analize, modifikacije $\beta^{-}W_2C$, $\beta^{+}W_2C$, $\beta''W_2C$ i ϵW_2C se praktično ne mogu razlikovati međusobno, jer imaju istu heksagonalnu metalnu podrešetku. Refleksije, karakteristične za promenu raspodele atoma ugljenika, za svaku od ovih struktura pojedinačno, se na osnovu izračunavanja, nalaze u oblasti malih uglova. Ove refleksije, u praktičnoj primeni metode rendgenske difraktometrije, nalaze se daleko ispod eksperimentalne greške intenziteta merenja.

$\beta''\text{W}_2\text{C}$ faza ima rombičnu simetriju, iako metalna podrešetka zadržava heksagonalno gusto pakovanu strukturu. $\beta''\text{W}_2\text{C}$ je uređene strukture. Na osnovu podataka iz literature ne može se isključiti mogućnost da su $\beta'\text{W}_2\text{C}$ i $\beta''\text{W}_2\text{C}$ u stvari ista faza, sa različitim strukturama i stepenom uređenosti ugljenikovih atoma i šupljina.

Temperature faznih transformacija [64] date su u tabeli 2.3.3.-1. i one su određene korišćenjem specijalno dizajnirane aparature [69].

Tabela 2.3.3.-1. Temperature faznih transformacija u sistemu W-C

Fazna transformacija	Temperatura (°C)
$L \rightleftharpoons W$	3482 ± 5
$L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C}$	2785 ± 10
$L \rightleftharpoons W + \beta\text{-W}_2\text{C}$	2715 ± 5
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \beta'\text{-W}_2\text{C}$	~ 2480
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \beta'\text{-W}_2\text{C}$	2402 ± 10
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \beta'\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$	2384
$\beta'\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \beta''\text{-W}_2\text{C}$	~ 2097
$\beta''\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \delta\text{-WC}$	1250 ± 5
$L + C \rightleftharpoons \delta\text{-WC}$	

2.4. Silicidi volframa

2.4.1. Istorija silicida volframa

Silicidi metala imali su nezamenjivu ulogu u ubrzanom razvoju mikroelektronike još od kako je PtSi korišćena za poboljšanje karakteristika dioda ranih 60-ih godina XX veka [70]. Silicidi vatrostalnih materijala su prvo proučavani kao visokotemperaturni materijali za prevlačenje, otporni na oksidaciju [71]. Oko 1978-1979. godine disilicidi molibdena i volframa su prvi put korišćeni kod MOS (*metal-oxide-semiconductor, metal-oksid-poluprovodnik*) uređaja [72, 73], kada je već bilo poznato da silicidi pokazuju osobine metala sa dobrom električnom provodnošću na sobnoj temperaturi [74].

2.4.2. Fizičke i hemijske osobine silicida volframa

Silicidi su jedinjenja silicijuma koja on gradi sa elementima nižih vrednosti elektronegativnosti [75]. Silicidi mogu biti intermedijarna, intersticijalna i intermetalna jedinjenja [48]. Silicidi mnogih prelaznih metala IVb, Vb, i VIb grupe periodnog sistema elemenata predstavljaju privlačne materijale za strukturnu primenu, zbog karakteristika koje poseduju: visoke temperature topljenja, male gustine, odlične otpornosti na oksidaciju i koroziju, kao i dobru mehaničku čvrstoću na povišenim temperaturama [76-78]. Ovi silicidi se koriste preko polikristalnog silikonskog filma za smanjivanje otpornosti kod uređaja sa velikom gustinom memorije, poput mikroprocesora. Silicidi su izabrani umesto odgovarajućih vatrostalnih metala zbog svoje visokotemperaturne stabilnosti, oksidabilnosti i prilagodljivosti [79, 80].

Formiranje veza unutar silicida može se posmatrati jednostavnim orbitalnim principom, uzevši u razmatranje preklapanje d-orbitala metala i s i p orbitala Si. Jačina veze između metala uslovljena je formiranjem veze između d-orbitala. Fridel (Friedel) je pokazao da je najveći doprinos kohezivnoj energiji prelaznih metala usled nastajanja dve veze od atomskih d-orbitala prelaznog metala [81]. Kada atomi Si uđu u strukturu metala povećava se rastojanje između ovih d-orbitala što dovodi do slabljenja veze metal-metal. Da bi se nadoknadio ovaj gubitak, s i p orbitale silicijuma i d-orbitale metala bi trebalo da se upare da bi došlo do nastanka veze. Jačina hemijske veze između atoma metala i atoma Si zavisi od spoja spd orbitala [79]. Ove veze su metalne između atoma metala i atoma silicijuma, i kovalentne između atoma silicijuma. [27]. Smatra se da su atomi metala međusobno toliko udaljeni da nije moguće nagraditi metalnu vezu između njih [82].

Volfram disilicid je poznat kao visokotemperaturni strukturalni materijal, visoke temperatura topljenja (2160 °C [19]). Ovaj vatrostalni silicid se koristi preko polikristalnih silikonskih filmova za smanjenje otpornosti kod memorija velike gustine kao npr.

kod sinhrono dinamičke memorije sa proizvoljnim pristupom dvostruke brzine prenosa podataka.

Sistem volframsilicijum je jedan od važnijih sistema vatrostralni metal-silicijum [83]. Volfram disilicid (WSi_2) je pogodan materijal za premazivanje W i jedinjenja na bazi W koji se koriste u oksidativnoj atmosferi na visokim temperaturama. Razlog za ovo je stvaranje prijanjajućega i neprekidnog filma oksida silicijuma na površini ovih materijala [84]. Neusaglašeni literaturni podaci o toku oksidacije WSi_2 govore da je reč o složenom procesu. U zavisnosti od temperature moguće je razlikovati 3 različite faze oksidacije WSi_2 . Prvi temperaturni interval se odnosi na temperature niže od $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Na $800\text{ }^\circ\text{C}$ promena mase raste monotono sa vremenom oksidacije. Ovaj porast mase je ubrzan na početku, i usporava na temperaturama između 900 i $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Na temperaturi od $900\text{ }^\circ\text{C}$ na površini silicida nastaje lamelarni sloj koji čine WO_3 tetragonalne strukture i amorfni SiO_2 uz prisustvo mnogobrojnih horizontalnih pukotina i pora u sloju oksida. Ove pukotine upravo doprinose brznoj oksidaciji silicida. Kroz njih sa površine kiseonik dospeva u unutrašnjost materijala što dovodi do velike ekspanzije zapremine usled reakcije oksidacije SiO_2 i isparenja nastale WO_3 faze. Druga faza oksidacije se dešava na temperaturama između 1100 i $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gde WSi_2 pokazuje najbržu izotermalnu oksidaciju. Na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nastaju WO_3 i kristobalit (SiO_2) pri čemu je WO_3 dispergovan u SiO_2 . U sloju WSi_2 , kao i u sloju SiO_2 nastaje faza W_5Si_3 . Na ovim temperaturama u oksidnom sloju nema pukotina, dok su pore prisutne na međupovršini oksida i silicida. Ove pore nastaju usled raspadanja WSi_2 i nastanka faze W_5Si_3 . Na temperaturama iznad $1300\text{ }^\circ\text{C}$ brzina oksidacije je najmanja. Na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ prisutne su WSi_2 , W_5Si_3 i kubična SiO_2 faza, pri čemu je nastao neprekidni sloj W_5Si_3 ispod spororastućeg sloja SiO_2 bez pukotina, ali sa prisutnim porama u sloju [85-87].

Na sobnoj temperaturi, vatrostralni disilicidi su otporni na rastvorenje soli, rastvorenje baza i kiseline osim na HF ili mešavinu HF i HNO_3 [88].

Gustine WSi_2 ($9,3\text{ g/cm}^3$ [19]) i W_5Si_3 ($14,4\text{ g/cm}^3$ [19]) manje su od gustine elementarnog volframa ($19,3\text{ g/cm}^3$ [19]).

Neke od karakteristike volfram silicida date su u tabeli 2.4.2.-1.

Tabela 2.4.2.-1. Mehaničke, toplotne i električne osobine silicida volframa [6]

	WSi₂	W₅Si₃
kristalna struktura	heksagonalna/tetragonalna	tetragonalna
gustina (g/cm³)	9,25; 9,88	14,52
temperature topljenja	2164	2324
tvrdoća (GPa)	13	7-10
žilavost loma (MPa·m^{1/2})	3,7	/
Jungov moduo elastičnosti (GPa)	468; 530.72	312
koeficijent termičkog širenja (·10⁶ 1/°C)	8,5	$\alpha_a=5,0$ $\alpha_c=16,3$
električna otpornost (μΩ cm)	20-80	50-60
otpornost na oksidaciju (°C)	1000	2000
zatezna čvrstoća (MPa)	126.9 na 20 °C; 59.5 na 1000 °C	
specifična toplota (J/(mol·°C))		
na 20 °C	64.27	181.38
na 227 °C	70.91	195.73
na 427 °C	74.31	205.31
na 727 °C	78.26	217.99
na 927 °C	80,65	226.10

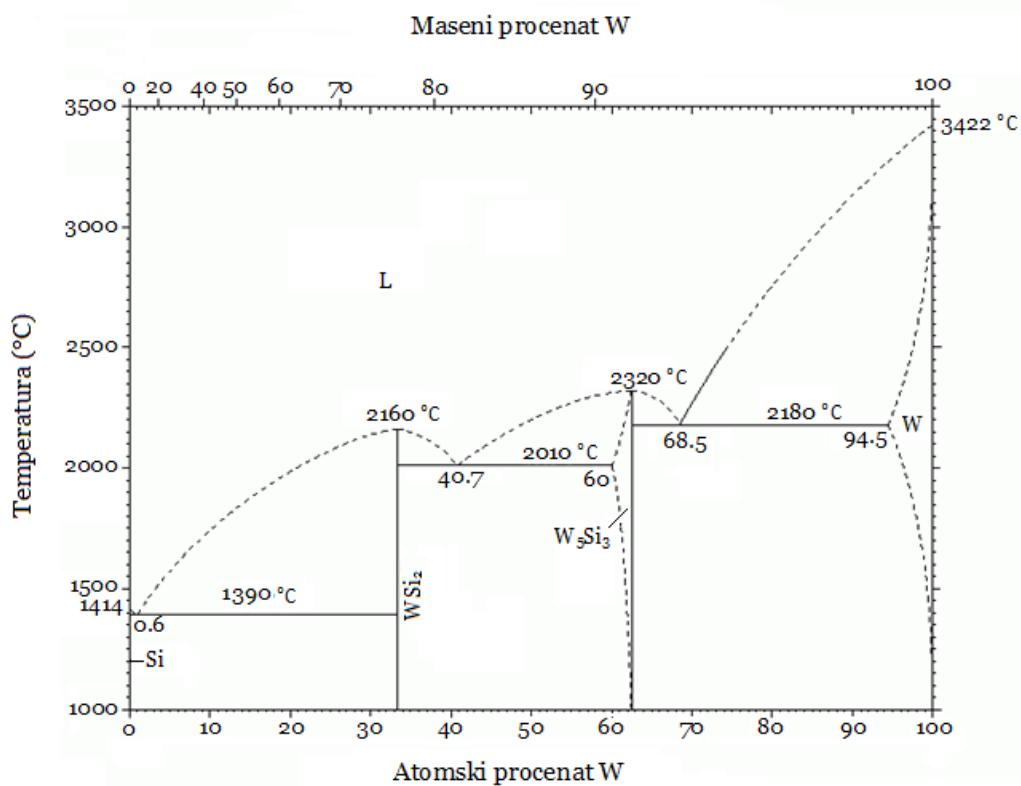
2.4.3. Fazni dijagram sistema W-Si

Sistem W-Si proučavan je od strane mnogih autora korišćenjem uobičajenih metoda: termička metoda, mikroskopska i metoda x-zracima.

Dobijeni fazni dijagrami odgovaraju faznom dijagramu eutektičkog tipa sa nekoliko intermedijarnih jedinjenja različitog sastava. Istraživanja ovog binarnog sistema su pokazala da su prisutne tečna faza u rastvoru i faza bogata volframom kubične strukture.

Uopšteni fazni dijagram sistema W-Si prikazan na slici 2.4.3.-1. nacrtan je na osnovu eksperimentalnih rezultata [89-91] i teorijskih proračuna [92, 93].

U ovom sistemu otkriveno je postojanje dve faze: volfram disilicida (WSi_2) i pentavolfram trisilicida (W_5Si_3) koje se kongruetno tope na 2160 i 2320 °C, respektivno. WSi_2 je stehiometrijsko jedinjenje, dok se W_5Si_3 posmatra kao nestehiometrijsko sa opsegom homogenosti između 52 i 62.5 at% W na 2010 °C. WSi_2 kristališe tetragonalno (prostorna grupa $I4/mmm$) [93] dok je kod W_5Si_3 osnovna ćelija tetragonalna unutrašnje centrirana kristalna rešetka prostorne grupe $I4/mcm$. U literaturi se mogu pronaći podaci o postojanju heksagonalnog WSi_2 u slučaju tankih filmova [94-96].



Slika 2.4.3.-1. Uopšteni fazni dijagram sistema W-Si

Temperature faznih transformacija dobijene na osnovu eksperimentalnih [90] i izračunatih [92] vrednosti date su u tabeli 2.4.3.-1.

Tabela 2.4.3.-1 Temperature faznih transformacija u sistemu W-Si

Fazna transformacija	Temperatura (°C)
$L \rightleftharpoons W + W_5Si_3$	2183 ± 4
$L \rightleftharpoons W_5Si_3$	2320 ± 1
$L \rightleftharpoons W_5Si_3 + WSi_2$	2010 ± 1
$L \rightleftharpoons WSi_2$	~ 2160
$L \rightleftharpoons Si + WSi_2$	1390 ± 2

2.5. Metoda sinteze reakcijom u čvrstom stanju

Danas, kako u industrijskim, tako i u laboratorijskim uslovima postoji veliki broj metoda kojima se mogu sintetisati neorganski čvrst materijali. Neki od ovih materijala mogu se sintetisati nizom različitih načina, dok je druge teže pripremiti i oni zahtevaju specijalne metode. S druge strane, ova jedinjenja se mogu sintetisati u različitim oblicima: vlakna, filmovi, pene, keramika, prahovi, nanočestice ili pojedinačni kristali. U ovim slučajevima, sinteza često ne predstavlja problem, već optimizacija procesa ima bitniju ulogu [97].

Materije u čvrstom stanju se generalno smatraju inertnim na sobnoj temperaturi, odnosno čini se da nisu reaktivne dok se ne zagrevaju. Međutim, atomi i joni koji čine čvrstu materiju su u stalnom pokretu u vidu vibracija rešetke koje se prenose sa jedne lokacije na drugu. Ukoliko su u rešetki prisutne praznine, one se neprekidno „pune“ i „prazne“, čak i na sobnoj temperaturi. Ovo znači da čvrste materije nisu u potpunosti stabilne i kontinualno se menjaju tokom vremena [98].

Najstarija, najjednostavnija i najčešće korišćena metoda za pripremanje neorganskih čvrstih jedinjenja je mešanje praškastih reaktanata, ponekad njihovo presovanje u različite oblike, i zagrevanje u peći duže vremena. Za ovu metodu se može reći da nije „sophisticirana“ ali je veoma uspešna za sintezu mnogih jedinjenja [99]. Ovo je tzv. „keramička metoda“ [98].

Reakcije u čvrstom stanju su suštinski spore, jer reaktanti iako mogu biti dobro izmešani na nivou pojedinačnih čestica (reda veličine 1 μm ili 10^{-3} mm), na atomskom nivou su izrazito nehomogeni. Da bi se postiglo mešanje reaktanata na atomskom nivou potrebno je da postoji međusobna difuzija jona između čvrstih faza, ili da postoji prenos tečnošću ili gasom za međusobno približavanja atoma različitih elemenata, u određenom međusobnom odnosu, da bi nastao željeni produkt.

Na primeru tipične reakcije u čvrstom stanju:



prikazani su različiti procesi uključeni u reakciju.

Na svakoj površini kontakta zrna A i B, svi neophodni reaktanti za nastanak AB su prisutni. Prva faza reakcije je tzv. nukleacija malih kristala koji imaju strukturu i stehiometriju jedinjenja AB. Da bi nastali nukleusi bili stabilni, i da ne bi došlo do njihovog spontanog raspada, obično moraju biti reda veličine nekoliko angstrema, odnosno moraju biti značajno veći od jedinične ćelije i moraju sadržati nekoliko desetina atoma. Kritična veličina nukleusa predstavlja odnos negativne energije formacije jedinjenja AB i pozitivne površinske energije nukleusa. Ukoliko su nukleusi premali, odnos površine prema zapremini je preveliki i nukleusi su nestabilni. Teškoće prilikom nukleacije nastaju zbog neophodnosti da se spoji veliki broj jona, u ispravnom uređenju da bi se formirao stabilan nukleus [99]. Orijentisana nukleacija se dešava kada su odgovarajući atomi koji formiraju nukleus produkta blizu jedan drugom i ako postoji dobro poklapanje rešetki između supstrata i nukleusa. Tada je moguće formiranje koherentne kontaktne površine. Ukoliko poklapanje rešetki nije dobro, brzo nastaju velika „istegnuća“, povezane kontaktne površine se gube i nukleusi se odvajaju od supstrata. Iako nekoliko prvih atomskih slojeva jezgara proizvoda AB mogu nastati brzo, dalji rast ili zadebljanje proizvoda postaje teže, jer reaktanti A i B više nisu u kontaktu već su rastavljeni neprodornim slojem proizvoda AB, i da bi se nastavila reakcija neophodan je komplikovan proces difuzije jona A^+ i B^- ka granicama slojeva B/AB i A/AB.

Reakcije u kojima su glavne strukturne osobine jednog od reaktanata zadržane u proizvodu, nazivaju se topohemijske reakcije [100]. Epitaksijske reakcije su one kod kojih dolazi do uređenog rasta kristalnog sloja na kristalnoj podlozi, tako da orijentacije kristala zadržavaju određeni međusobni odnos [101]. Epitaksijalne i topotaksijalne karakteristike su ineteresantne jer dve strukture sa svake strane kontakta mogu imati veoma različite karakteristike i mogu se neprimetno transformisati iz jedne u drugu. U prelaznoj regiji, mogu se prepoznati osobine obe strukture, ali nije u potpunosti prisutna ni jedna.

Najčešće, reaktanti se ne zagrevaju na temperature topljenja, pa se reakcija odvija u čvrstoj fazi. Reakcije u čvrstoj fazi se mogu odvijati samo na mestima međusobnog kontakta reaktanata. Kada se reakcija odvila na površinskom sloju, nastavlja se usled difuzije reaktanata dalje iz mase materijala ka kontaktnoj površini. Povećanje temperature omogućava brže odvijanje reakcije na kontaktu reaktanata, kao i difuzije kroz materijal, u odnosu na brzinu reakcije na sobnoj temperaturi. Kod ovih reakcija, često brzina difuzije limitira brzinu reakcije. Zbog toga je od suštinske važnosti da početni materijali budu samleveni sitno i da budu dobro izmešani da bi se maksimizovala kontaktna površina a minimalizovalo rastojanje između reaktanata. Idealni početni materijali bi bili precizno poznate stehiometrije, čisti i reaktivni.

Priprema nekih jedinjenja zahteva specijalnu atmosferu za odvijanje reakcije;, najčešće se reakcije odvijaju u inertnim gasovima poput azota i argona. Oni se koriste da bi sprečili oksidaciju koja bi se desila u atmosferi kiseonika ili vazduha. Eksperimenti ovog tipa se najčešće vrše tako što se reaktanti u čvrstom stanju stavljaju u tzv. „lađice“ koje se postavljaju u horizontalne cevaste peći. Inertni gas teče iznad reaktanata dovoljno dugo da izbacii sav vazduh iz aparature, i nastavlja da teče iznad reaktanata tokom ciklusa grejanja i hlađenja, i izlazi u ispiralicu, čime se održava pozitivan pritisak i sprečava vraćanje i ponovni ulazak vazduha u peć.

Prilikom planiranja procesa zagrevanja neophodno je obratiti pažnju na zahteve da ne dođe do topljenja i/ili isparavanja jednog ili više reaktanata kao i da se primene

temperature pri kojima reaktanti međusobno reaguju u razumnom vremenskom okviru. U literaturi je moguće naći mnoštvo detaljno opisanih uslova sinteze, ali za sintezu novih materijala neophodan je sistem probe i greške.

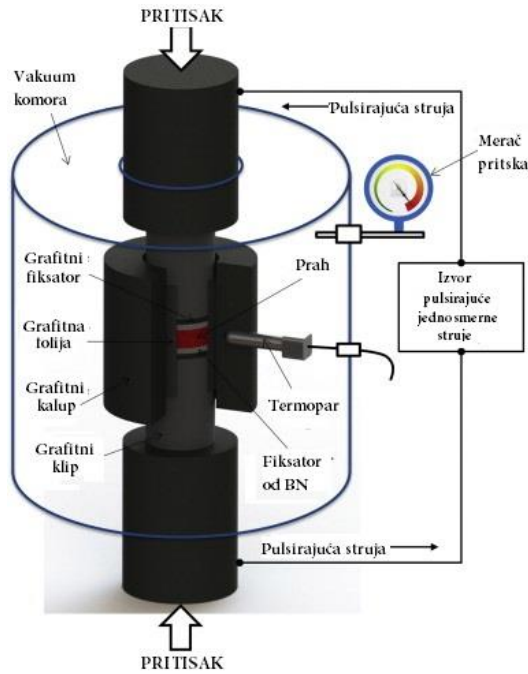
2.6. Spark plazma sinterovanje

Sinterovanje predstavlja tehniku konsolidovanja prahova i ispresaka različitih materijala korišćenjem toplotne energije. Dodavanjem toplote dolazi do zgušnjavanja i porasta prosečne veličine zrna čime se čestice povezuju u koherentnu, čvrstu strukturu, eliminacijom pora koje se nalaze između čestica materijala [102]. Osnovni fenomeni koji se javljaju tokom ovog procesa su zgušnjavanje i rast zrna. Sinterovanje ujedno predstavlja i metodu sinteze i procesiranja materijala [103]. Ovom metodom su uspešno proizvedeni materijali koje je veoma teško, ili čak nemoguće, proizvesti drugim metodama [104].

Potreba za stabilnim procesom sinterovanja, kojim bi se objedinile visoke performanse materijala, velika energetska efikasnost i kratko vreme rada, podstakla je na otkrivanje novih nekonvencionalnih tehnika sinterovanja. Tehnike uz pomoć pritiska kao što su toplo presovanje ili toplo izostatsko presovanje dovele su do snižavanja temperature sinterovanja u opsegu 200-300 °C u odnosu na konvencionalno sinterovanje, kao i do smanjenja vremena sinterovanja za nekoliko sati [102, 105, 106]. Značajno poboljšanje brzine sinterovanja primećeno je i kada proces potpomaže struja ili elektromagnetsko polje [107].

Spark plazma sinterovanje (SPS) predstavlja jednu od najnaprednijih tehnika za sinterovanje materijala. Ona koristi pogodnosti visoko impulsne struje (1000-8000 A), visokog pritiska (do 100 MPa), visoke temperature (do 2400 °C) i velike brzine zagrevanja (do 1000 °C/min) pri malom naponu (~10 V) [106, 108, 109]. Zbog mogućnosti koje pruža ova metoda moguće je sinterovati veoma različite materijale, od polimera do visokotemperaturne keramike [110-112].

Tipičan sistem za SPS prikazan je na slici 2.6.-1. SPS se izvodi u grafitnom kalupu. Opterećenje se prenosi gornjim klipom. Napajanje pulsirajućom jednosmernom strujom je spojeno na gornji i donji klip.



Slika 2.6.-1. Šematski prikaz sistema za spark plazma sinterovanje [106]

SPS obuhvata tri koraka [113]:

1. Stvaranje plazme. Kada je pulsna jednosmerna električna struja primenjena na elektrode nastaju mikroskopska električna pražnjenja u prostorima između čestica praha. Gasovi prisutni u uzorku mogu se jonizovati i transformisati u plazmu koja uzrokuje sinterovanje. Ovim pražnjenjima se postiže eliminisanje adsorbovanog gasa i oksidnih slojeva na površini čestica, čime se istovremeno poboljšava mogućnost za termičku difuziju sinterovanog materijala [114].

2. Džulovo (Joule) zagrevanje, odnosno zagrevanje provodnika prolaskom električne struje kroz njih [115]. Ovaj efekat se manifestuje na provodnim površinama čestica što često dovodi do lokalizovanih isparavanja usled dostizanja tačke ključanja, i kao rezultat ima uklanjanje površinskih nečistoća praha.

3. Prolazak pulsne jednosmerne struje. Uključivanjem i isključivanjem pulsne jednosmerne struje po određenom obrascu dovodi do stvaranja varničenja, pritiska pod uticajem varnica, visoke brzine migracije jona, efikasnog stvaranja pulsno napona i struje, difuzije usled električnog polja, i prenosa toplote sa dela uzorka više temperature na deo niže temperature. Do prenosa toplote dolazi u „isključenom – OFF“ delu ciklusa.

SPS čini i mehanički sistem opterećenja, koji se u isto vreme ponaša i kao električno kolo visoke snage, postavljen u kontrolisanoj atmosferi [116]. U zavisnosti od uređaja, moguće je definisati pulsiranje struje i trajanje pauza ili različite pulsne režime. Zahvaljujući geometriji kalupa u koji se smešta materijal, moguće je postići velike brzine zagrevanja što značajno smanjuje ukupno vreme sinterovanja i troškove energije. Uz istovremenu primenu uniaksijalnog mehaničkog pritiska poboljšava se denzifikacija. Proces sinterovanja može biti u vakuumu ili u atmosferi gasa na atmosferskom pritisku. Svi delovi koji se greju se nalaze u komori koja se hladi vodom. Kontrola procesnog ciklusa se najčešće postiže merenjem temperature, ali moguće je i kontrolom snage i struje.

SPS je slično toplom presovanju, ali način na koji se stvara i prenosi toplota do materijala koji se sinteruje je različita. Ukoliko materijal koji se sinteruje provodi struju, energija se rasipa direktno kroz uzorak i provodne delove prese. U ovom slučaju najbolji rezultati se postižu korišćenjem izolatorskog kalupa, jer je struja primorana da prođe kroz materijal, čime se stvara najveća moguća gustina struje. Ukoliko uzorak nije elektroprovodljiv koristi se elektroprovodljiv alat. Toplota nastaje Džulovim zagrevanjem i prenosi se kondukcijom na uzorak [106].

Primenjeni pritisak prilikom spark plazma sinterovanja dovodi do boljeg kontakta između čestica, do promene količine i morfologije ovih kontakata, poboljšava postojeće mehanizme denzifikacije ili aktivira nove mehanizme zgušnjavanja [117]. Čak i kada je rast zrna odložen i redukovan usled mehaničkog pritiska nije u potpunosti potisnut. Kada se primenjuju umereni pritisci konačna veličina zrna može biti nekoliko puta veća od početne. Povećavanjem pritiska na nekoliko stotina MPa, može doći do

pucanja aglomerata, što dovodi do gušćeg pakovanja i smanjenje veličine pora što ograničava rast zrna.

Na višim temperaturama mogu se aktivirati novi mehanizmi denzifikacije, uključujući plastičnu deformaciju ili puzanje. Kao posledica, za potpunu denzifikaciju su neophodne niže temperature. Da bi došlo do rasta zrna, neophodno je određeno zadržavanje na visokim temperaturama čime se povećava pokretljivost granice zrna. Brzo dostizanje visokih temperatura sinterovanja može doprineti sprečavanju rasta zrna što ujedno dovodi i do bržeg zgušnjavanja [102]. Velika brzina zagrevanja ne znači da se menja mehanizam denzifikacije [118].

Kada se sinteruje elektroprovodni prah, struja velike jačine prolazi kroz uzorak pre nego kroz okolne delove aparature i kalupa. U ovom slučaju, moguće interakcije između električne struje i mikrostrukture materijala postaju relevantne. Pošto ispresak nije u potpunosti homogen i gust, električna struja ne prolazi uniformno kroz materijal. Ovako nastaje komplikovana mreža strujnih prolaza. Džulovo zagrevanje, koje je osnovno za SPS proces se javlja duž ovih strujnih staza. Nastaju i fluktuirajuće vruće tačke koje karakteriše velika jačina struje i mogućnost nastanka pregrevanja u njima. Ova temperatura u vrućim tačkama može značajno biti viša u odnosu na prosečnu temperaturu procesa. Još jedan efekat koji se javlja u zavisnosti od električne struje je Peltierov (Peltier) efekat i on zavisi od pravca struje. Npr., anoda će se dodatno grejati ukoliko su elektroni glavni nosioci naelektrisanja, a hladiće se ukoliko su defekti glavni nosioci [119].

Opseg i mogućnost kontrolisanja procesnih parametara koji čine ovaj proces veoma prilagodljivim je još jedna od njegovih prednosti. Korisnik određuje procesne parametre kao što su brzina zagrevanja, maksimalna temperatura, brzina hlađenja, brzina primene opterećenja, maksimalno zadržavanje opterećenja i brzina otpuštanja opterećenja. Prilikom režima strujne kontrole, zadaje se maksimalna jačina struje i sistem se opušta do postizanja stabilne temperature.

Prednosti spark plazma sinterovanja su:

1. u pitanju je jednostepeni proces,
2. potrošnja snage je manja u odnosu na druge metode,
3. tokom električnog pražnjenja dolazi do čišćenja površine čestica od metalnih i oksidnih nečistoća,
4. može se uspostaviti precizna i selektivna kontrola sinterovanja, gustine i poroznosti,
5. moguće je da se zadrži početna veličina zrna.

Najveći nedostaci ove metode su:

1. teško je proizvesti velike uzorke,
2. neophodno je da materijal koji se sinteruje poseduje odgovarajuću električnu provodljivost da bi se dobila uniformna temperaturna raspodela.

2.7. Eksperimentalne metode

2.7.1. Rendgenska difraktometrija praha

Rendgenska difraktometrija praha je eksperimentalna tehnika koji se koristi za analiziranje i karakterizaciju polikristalnih materijala. Ovom metodom mogu se dobiti podaci o faznom sastavu ispitivanog uzorka, zastupljenosti prisutnih faza, strukturni podaci (položaj atoma i zauzeća), kao i mikrostrukturni podaci (veličina i oblik kristalita i mikronaprezanja). Ovi podaci se utvrđuju na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu, poređenjem difraktograma nepoznatog materijala sa difraktogramima poznatih monofaznih uzoraka.

Osim uzoraka u obliku praha metodom rendgenske difraktometrije praha mogu se analizirati i masivni uzorci kao i tanki filmovi.

Rendgen (Röntgen) je 1895. godine otkrio x- zrake, tzv. rendgenske zrake. Ovi zraci su elektromagnetni talasi čija je talasna dužina veoma mala, reda veličine rastojanja između susednih atoma u kristalu. Zbog toga su ovi zraci pogodni za određivanje struk-

turnog uređenja atoma i molekula u kristalnim materijalima. Tehnike i uslove za rasejanje x - zraka postavili su Henri Brag (Henry Bragg) i Lavrens Brag (Lawrence Bragg) [120].

X - zraci koji padaju na uređenu strukturu kristala difraktuju se sa različitim nivoa paralelnih atomskih ravni, pri čemu je rastojanje između ravni jednog niza d_i različito od rastojanja za drugi niz ravni d_j . Skup ovih rastojanja je karakterističan za posmatrani materijal na koji padaju x -zraci i koristi se za identifikaciju materijala.

Bragov zakon definiše uslove za nastanak difrakcionih maksimuma x - zraka talasne dužine λ na rendgenskom dijagramu praha, odnosno uslov da se rasejani zraci na kristalnim ravnima nalaze u fazi [121-124].

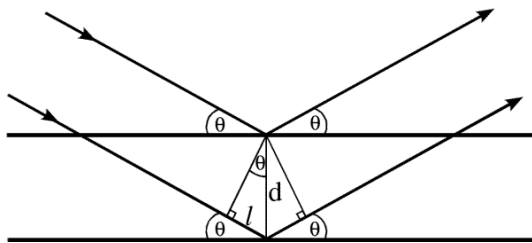
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1,2,.. \quad (2.7.1. -1.)$$

d - međuravansko rastojanje neke od familija kristalografskih ravni,

θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni,

n - ceo broj,

λ - talasna dužina x-zraka.



Slika 2.7.1.-1. Bragova difrakcija

Metoda difrakcije na prahu bazira se na pretpostavci da je pri jednom upadnom pravcu x -zraka Bragov uslov ispunjen za sve međuravanske razmake svih kristalografskih ravni istovremeno (slika 2.7.1.-1.). Kada se utvrdi pod kojim upadnim uglovima se dobijaju difrakcioni maksimumi x -zraka, može se odrediti skup rastojanja između atomskih ravni u kristalima, koji su specifični za svaki kristalni materijal.

Izgled rendgenskog difraktograma praha određuju dve karakteristike: položaj difrakcionih maksimuma i njihov intenzitet. Položaj maksimuma zavisi od uslova datog Bragovim zakonom, dok njihov intenzitet zavisi od većeg broja različitih faktora vezanih za atomski sadržaj kristalografskih ravni (sadržaj jedinične ćelije, hemizam) i karakteristike samog uzorka [125].

2.7.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop je tip mikroskopa koji koristi interakciju elektrona sa materijalom za dobijanje slike ispitivanog objekta. Ima mnogo veće uvećanje i moć razlaganja od normalnog optičkog mikroskopa, što omogućava uočavanje manjih objekata i detalja. Postoji više vrsta elektronskih mikroskopa: transmisioni (TEM), reflektivni (REM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i skenirajući tunel mikroskop (STM).

Skenirajući elektronski mikroskop se koristi za precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala pomoću snopa elektrona visoke energije koji u interakciji sa površinom uzorka daju signal na osnovu kog se dolazi do informacije o topografiji, sastavu i drugim svojstvima ispitivanog uzorka. Vrste signala koji daje SEM podrazumeva sekundarne elektrone, pozadinski rasejane elektrone, karakteristično x-zračenje, katodoluminiscentno zračenje i transmitovane elektrone.

Kod tipičnog SEM-a, elektronski snop se termojonski emituje sa katodnog elementa napravljenog od volframa. Elektronski zrak obično ima energiju od 0,5 do 40 keV. Prilikom interakcije primarnog elektronskog snopa sa uzorkom, elektroni gube svoju energiju u toku skeniranja, to jest, ponavljano nasumičnog rasejanja elektrona i njihove apsorpcije u takozvanoj interakcionoj zapremini uzorka koja ima oblik kapi i koja seže u dubinu uzorka od 100 nm do 5 μ m. Veličina interakcione zapremine zavisi od energije elektrona, atomskog broja hemijskog elementa u uzorku, kao i gustine uzorka. Razmena energije između elektronskog snopa i uzorka ima za posledicu refleksiju elektrona visoke energije putem elastičnog rasejanja, emisiju sekundarnih elektrona pu-

tem neelastičnog rasejanja, kao i emisiju elektromagnetnog zračenja. Svaka od ove tri vrste zračenja može biti detektovana uz pomoću odgovarajućeg tipa detektora. Slika površine uzorka se kod modernih SEM instrumenata vidi na monitoru i može se sačuvati na hard disku računara [126].

Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, mora bar po površini biti električno provodan i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje na površini. Uzorci koji ne provode struju se prevlače ultratankim slojem elektroprovodnog materijala, najčešće zlata. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija, a naročito kod elemenata koji imaju niske atomske brojeve [127].

2.7.3. Određivanje specifične površine putem Brauner-Emmet-Teller (BET) metode gasne adsorpcije

Takozvanu BET teoriju su prvobitno razvili Brauner, Emmet i Teller (Brunauer, Emmett, Teller) [128, 129]. Ovo je najpoznatiji i najčešće korišćen model za interpretaciju višeslojne adsorpcije gasa za određivanje površine adsorbenasa, katalizatora i uopšteno mnogih poroznih materijala.

Određivanje specifične površine putem BET teorije se bazira na pojavi fizičke adsorpcije gasa na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini poroznih materijala. Ovakav materijal, koji je okružen i u ravnoteži sa određenim gasom, na određenoj temperaturi T , i relativnim pritiskom p/p^0 , fizički adsorbuje određenu količinu gasa. Količina adsorbovanog gasa zavisi od relativnog napona pare i proporcionalna je ukupnoj unutrašnjoj i spoljašnjoj površini materijala. Veza između relativnog pritiska pare i količine adsorbovanog gasa na konstantnoj temperaturi je adsorpciona izoterma. BET jednačina (2.7.3. – 1.) je u svojoj linearnoj formi data kao:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1) p}{n_m^a C p^0} \quad (2.7.3. - 1.)$$

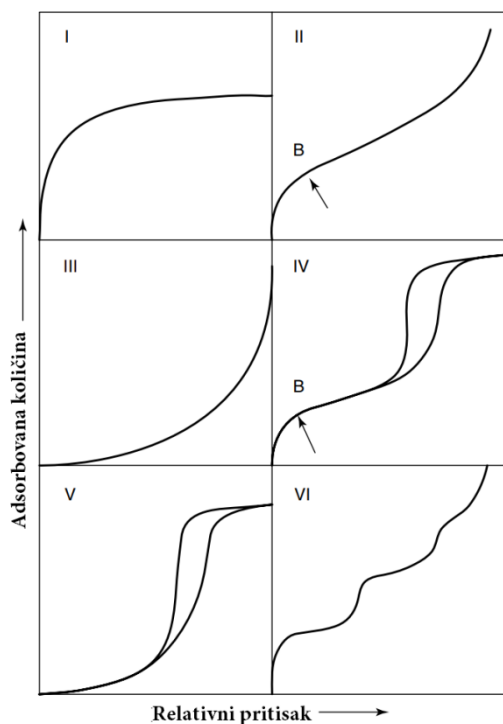
gde su:

- p – ravnotežni pritisak gasa na temperature adsorpcije,
- p^0 – saturacioni pritisak gasa na temperature adsorpcije,
- n^a – ukupna količina adsorbiranog gasa,
- n_m^a – kapacitet monosloja,
- C – BET konstanta.

Prema BET teoriji veličina C je ekponencijalno povezana sa entalpijom adsorpcije prvog adsorbovanog sloja. Iako vrednost C može biti korišćena da okarakteriše oblik izoterme ona ne daje kvantitativnu meru entalpije adsorpcije ali daje naznaku veličine adsorbens-adsorbat energije interakcije [130].

BET jednačina zahteva linearan odnos između $p/n^a(p^0-p)$ i p/p^0 (tj BET dijagram). Nagib ove prave je $k=(C-1)/n_m^a C$ a odsečak $n=1/n_m^a C$. Iz nagiba i odsečka se određuje količina adsorbovanog gasa u monosloju. Zapremina monosloja V_m je data kao $1/(k+n)$.

Na osnovu BET jednačine mogu se dobiti 6 tipova adsorpcionih izotermi prikazanih na slici 2.7.3.-1. U većini slučajeva kod veoma male pokrivenosti površine izoterma prelazi u linearni oblik, koji se često predstavlja kao oblast Henrijevog zakona.



Slika 2.7.3.-1. Tipovi izoterme fizičkih sorpcija [130].

Na prikazanim graficima se može uočiti tzv. B-tačka koja označava stanje kada je pokrivenost jednim slojem gotova i počinje višeslojna adsorpcija.

Nepovratna izoterma (tipa I) je konkavna prema p/p^0 osi i n^a dostiže graničnu vrednost kada $p/p^0 \rightarrow 1$. Izoterme tipa I daju mikroporozne čvrste faze koje imaju relativno malu spoljašnju površinu. Povratna izoterma tipa II je normalan oblik izoterme dobijene kod neporoznih ili makro poroznih adsorbenasa. Izoterma tipa II predstavlja neograničenu jednoslojnu-višeslojnu adsorpciju. Tačka B, početak skoro linearnog srednjeg dela izoterme se često uzima da pokaže stanje kada je pokrivenost jednim slojem gotova i počinje višeslojna adsorpcija. Povratna izoterma tipa III je konveksna ka p/p^0 osi u čitavom opsegu i ovde ne postoji tačka B. Izoterme ovog tipa nisu uobičajene ali postoje sistemi (npr azot ili polietilen) koji daju izoterme postepenog zakrivljenja i nejasnu tačku B. U ovim slučajevima adsorbens-adsorbat interakcije vrše bitnu ulogu. Karakteristična osobina izoterme tipa IV je pojava histerezisne petlje, koja je u vezi sa kapilarnom kondenzacijom u mezoporama. Početni deo izoterme tipa IV je povezan sa

jednoslojnom-višeslojnom adsorpcijom jer prati istu putanju kao odgovarajući deo izoterme tipa II dobijen datim adsorptivom na istoj površini adsorbensa u neporoznom obliku. Izoterme tipa IV daju mnogi mezoporozni industrijski adsorbensi. Izoterma tipa V se retko javlja, povezana je sa izotermom tipa II u kojoj su adsorbens - adsorbat interakcije slabe, ali se dobija kod određenih poroznih adsorbenasa. Izoterme tipa VI, kod kojih oštrina stepenika zavisi od sistema i temperature, predstavljaju stepenastu višeslojnu adsorciju na uniformnoj neporoznoj površini. Visina stepenika predstavlja jednoslojni kapacitet za svaki adsorpcioni sloj, i u najjednostavnijem slučaju, ostaje skoro konstantan za dva ili tri adsorpciona sloja. Među najboljim primerima izoterme tipa VI su one dobijene argonom, kriptonom na temperaturi tečnog azota.

Ukupna specifična površina adsorbensa mase m , A_s , se BET metodom može izračunati pomoću kapaciteta monosloja, n_m^a pod uslovom da je poznata prosečna površina, a_m , koju zauzimaju adsorbovani molekuli u čitavom monosloju, korišćenjem jednačine (2.7.3.-2.):

$$A_s(BET) = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.7.3. -2.)$$

gde je N_A Avogadrova konstanta.

Specifična površina adsorbensa, $a_s(BET)$, se izračunava :

$$a_s(BET) = A_s(BET)/m \quad (2.7.3. -3.)$$

Ukupna specifična zapremina pora, V_p , se kod poroznih adsorbenasa određuje kao zapremina tečnosti adsorbovane na prethodno definisanom odnosu p/p^o .

Raspodela veličine pora određuje se primenom BaretDzójnerHalenda (BJT - Baret-Joyner-Halenda) metode [131]. Ova metoda kao osnovu koristi modifikovanu Kelvinovu (Kelvin) jednačinu koja povezuje prečnik pore i pritisak pri kome dolazi do kondenzacije u porama. Kod realnih materijala, sa porama različitih dimenzija, kondenzacija će se odvijati prvo u porama manjih dimenzija, a pri većim pritiscima u porama većih dimenzija. Modifikovana Kelvinova jednačina za cilindrične pore data je izrazom:

$$\ln(p/p_0) = \frac{2\gamma\cos\theta}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (2.7.3. -4.)$$

gde je:

γ - površinski napon tečnosti,

θ - kontaktni ugao,

R - gasna konstanta,

T - temperatura,

$\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$,

r_p - poluprečnik pora,

t_c - kritična, statistička, debljina pre kondenzacije.

Ova jednačina uzima u obzir činjenicu da se pri potpunom kvašenju zidova pora one pokrivene višeslojnim adsorbovanim filmom na početku kondenzacije.

Pri izračunavanju raspodele veličina mezopora pomoću izoterme fizičke sorpcije pretpostavlja se: (a) da su pore krute i pravilnog oblika (npr. cilindrični kapilari ili paralelni prorezi), (b) da su mikropore odsutne i (c) da raspodela veličina pora se ne proširuje kontinualno od mezopora u mikroporozni opseg.

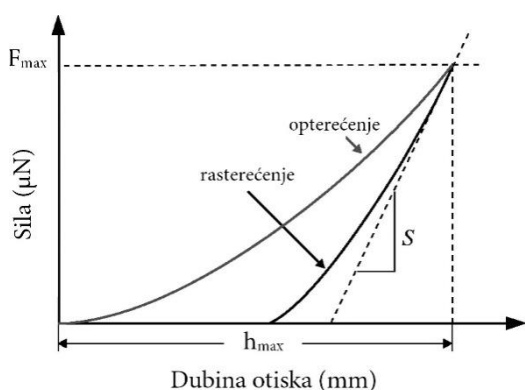
Raspodela veličine pora se obično predstavlja grafički kao funkcija zapremine pora u zavisnosti od srednje dimenzije pora (V_p prema r_p) ili kao dV_p/Dr_p prema r_p uz dodatak efekta višeslojne adsorpcije. Položaj i oblik krive raspodele, naravno, zavisi od toga koja grana histerezisne petlje se koristi za izračunavanje veličine pora.

Mezoporozna i mikroporozna površina, zajedno sa spoljašnjom površinom određuju se α_s metodom [132-135]. Za izračunavanja putem ove metode nije potrebno poznavanje statističke debljine adsorbata, niti poznavanje monoslojnog kapaciteta, a omogućava poređenje testirane i referentne izoterme. Referentna izoterma u ovom slučaju je kriva adsorbovanog udela gasa normalizovanog adsorbovanim udalom gasa na fiksnom relativnom pritisku, u zavisnosti od relativnog pritiska. Referentni relativni

pritisak je obično $p/p^0=0,4$ normalizovani član je $V_{ads}/V_{ads}^{0,4}$. Ovakva izoterma za neporozne, referentne adsorbente naziva se standardna α_s kriva. Izračunavanje mikroporozne zapremine iz α_s krive, uključuje ekstrapolaciju krive do y-ose. Pošto ova metoda ne pretpostavlja debljinu adsorbovanog sloja, izračunavanje specifične površine vrši se uspostavljanjem veze između nagiba α_s krive testiranog uzorka sa nagibom odgovarajuće krive za standardni uzorak poznate specifične površine.

2.7.4. Određivanje mehaničkih osobina materijala metodom nanoindentacije

Nanoindentacija predstavlja eksperimentalnu metodu visoke rezolucije za određivanje mehaničkih karakteristika materijala. Princip ove metode, kao i sličnih metoda indentacije, zasniva se na utiskivanju tvrdog utiskivača poznate površine u površinu mekšeg materijala koji se ispituje, pri čemu se prati zavisnost sile utiskivanja i dubine otiska. Na osnovu ovih rezultata izračunavaju se Jungov (Young) moduo elastičnosti materijala, kao i njegova tvrdoća [136]. Za izračunavanje ovih veličina koristi se Oliver-Far metoda (Oliver-Pharr) [137], koja koristi krive zavisnosti opterećenje-deformacija (dubina utiskivanja).



Slika 2.7.4.-1. Tipična kriva zavisnosti sila-dubina otiska [138].

Na slici 2.7.4.-1. je prikazan šematski prikaz tipične krive zavisnosti opterećenje - deformacija. Veličine prikazane na slici su h_{max} -deformacija pri najvećem optereće-

nju F_{max} , a S je nagib gornjeg dela krive rasterećenja (relaksacije) pri najvećem opterećenju:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2.7.4. -1.)$$

i ona predstavlja kontaktnu krutost. Ova vrednost se koristi za izračunavanje redukovanog Junogovog modula elastičnosti (E_r) korišćenjem jednačine [139]:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (2.7.4. -2.)$$

gde je $A_p(h_c)$ projektovana površina indentacije na dubini kontakta (h_c), a β je geometrijska konstanta. Konačno, stvarni Jungov moduo (E) se računa iz :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (2.7.4. -3.)$$

gde su E_i i ν_i^2 moduo elastičnosti i Poasonov odnos indentera, respektivno, a E i ν predstavljaju moduo elastičnosti i Poasonov odnos ispitivanog materijala.

Prosečna tvrdoća, gde se tvrdoća predstavlja kao funkcija kontaktne površine (A), izračunava se iz jednačine:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.7.4. -4.)$$

Treba uzeti u obzir da tvrdoća izračunata na ovaj način može odstupiti od tvrdoće izračunate na tradicionalni način ukoliko postoji značajni elastični oporavak tokom rasterećenja materijala.

2.7.5. Profilometrijska analiza

Topografske karakteristike kao i specifična geometrija različitih oblasti površina čvrstih uzoraka analizira se profilometrijskom analizom. Površinske nepravilnosti kao

što su izbočine, udubljenja, mikropukotine itd. koje nastaju tokom obrade ili drugih uticaja, opšte uzevši, označavaju hrapavost površine. Kao osnovno merilo površinskih odstupanja definišu se osnovni parametri hrapavosti. Oni se veoma često mere u odnosu na srednju liniju profila. Jedan od najčešće korišćenih parametara je srednja hrapavost, R_a , koja se definiše kao aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja od srednje linije profila:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (2.7.5. -1.)$$

gde je L dužina područja na kom se vrši merenje parametra hrapavosti.

Osim parametra srednje hrapavosti, među mnogobrojnim parametrima hrapavosti izdvaja se parametar srednje linije profila kao što je R_q (*rms*), tj. kvadratni koren aritmetičke sume kvadrata odstupanja na profilu od srednje linije profila:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx} \quad (2.7.5. -2.)$$

Još jedan od često spominjanih parametara hrapavosti je $p_{v\text{odnos}}$, tj. apsolutna vrednost razlike između najvišeg i najnižeg odstupanja kod linije profila ili posmatrane površine.

Za merenje parametara hrapavosti koristi se merni uređaj profilometar. Razlikuju se kontakti i bezkontakti profilometri.

Kod kontaktnih uređaja dijamantska igla fizički prelazi preko površinskih neravnina, pritiskajući piezoelektrik koji proizvodi strujni impuls. Ovaj strujni impuls je proporcionalan veličini neravnine na koju je igla naišla. [140, 141] Vršanjem niza uporednih merenja može se dobiti topografija površine, dok se kombinovanjem više merenja u paralelnim pravcima dobija 3D topografija površine. Kao rezultat ovih merenja dobija se funkcija profila površine predstavljena kao $y(x)$. Dalja analiza dobijenih profila se vrši u pratećim softverskim programima.

Bezkontaktni, tzv. optički profilometri daju iste informacije kao i kontaktni uređaji, s tim da njihovim korišćenjem površinske karakteristike se ne menjaju, i uzorak može da se dalje ispituje drugim metodama karakterizacije. Umesto igle, koristi se svetlost. Svetlost se deli na dva snopa unutar interferometrijskog objektiva. Jedan snop se reflektuje sa ispitivane površine, a drugi sa unutrašnje, referentne površine u objektivu. Oba snopa se potom usmeravaju na digitalnu kameru. Pošto je poznato koliko je ravna referentna površina (što je moguće više blizu savršene ravnoće) različiti optički put snopa reflektovanog sa ispitivane površine je usled varijacije visina ove površine. Interferencija između ova dva snopa svetlosti daje sliku koja se sastoji od svetlih (konstruktivne interferencije) i tamnih oblasti (destruktivne interferencije) koja predstavlja strukturu ispitivane površine. Na dobijenoj slici, svaki prelaz sa svetle na tamnu oblast predstavlja polovinu talasne dužine razlike između puta referentnog i ispitivanog snopa svetlosti. Ukoliko je poznata talasna dužina moguće je izračunati visinske razlike na površini. Na osnovu ovoga dobija se 3D mapa površine.

2.7.6. Kavitacija

Prema gruboj definiciji koju je dao Brennen (Brennen) [142] kavitacija predstavlja proces nukleacije u tečnosti kada pritisak tečnosti postane manji od pritiska pare, odnosno, kada se u tečnosti jave šupljine ili mehurovi [143]. Nastali mehurovi pare se transportuju strujanjem tečnosti, i kada dođu u zonu pritiska koji je viši od napona pare (ili u regiju niže temperature pri konstantnom pritisku [144]) dolazi do njihovog pucanja, odnosno implozije [145]. Tečnosti, homogene strukture, imaju defekte koji se nazivaju „kavitacijska jezgra“ i predstavljaju nukleuse od kojih počinje kavitacija. Klasifikovana su tri različita tipa ovih nukleusa [146]:

1. mikroskopske praznine veličine molekula tečnosti koje privremeno nastaju usled termičke fluktuacije [147],
2. nerastvoreni gasovi u pukotinama hidrofobnih, čvrstih materijala [148], i

3. slobodni mehurovi gasa sa organskim omotačem na njihovim graničnim površinama [149].

Kavitacija se javlja u tri pojavna oblika [150]:

1. Hidrodinamička kavitacija, koja se javlja kod proticanja tečnosti (protoci kroz Venturi mlaznice, u uskim prolazima, oko krila ili oko lopatica propelera),

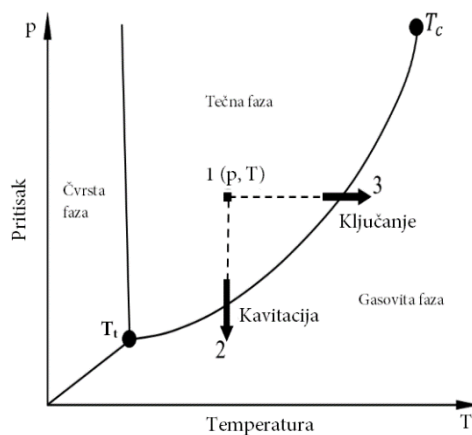
2. Akustična kavitacija, koja se javlja u statičkoj ili skoro statičkoj tečnosti (npr. kada se polje oscilatornog pritiska primenjuje preko slobodne površine tečnosti, koja se nalazi u rezervoaru, pri čemu kavitacioni mehuri mogu da se pojave u masi tečnosti, ako je oscilacija amplitude dovoljno velika),

3. "Impulsna" kavitacija, koja nastaje pri svakom snažnom impulsnom udaru u čvrstu podlogu (udarom snažnog laserskog zraka nastaje optička kavitacija, na svećicama vozila na benzinski pogon javlja se električna kavitacija) [151-156].

Termalna kretanja unutar tečnosti formiraju privremene, mikroskopske šupljine od kojih mogu nastati nukleusi neophodni za nastanak diskontinuiteta u tečnosti i rasta šupljina do makroskopskih veličina. U ovom slučaju radi se o tzv. homogenoj nukleaciji. U realnim sistemima uočeno je da se glavni diskontinuiteti javljaju na granici između tečnosti i čvrstog tela, ili između tečnosti i malih čestica suspendovanih u tečnosti. Tada je reč o „heterogenoj nukleaciji“ [142].

Kao što je rečeno, mehanizam odgovaran za započinjanje kavitacije je pad pritiska koji utiče na prelazak vode iz tečnosti u paru, što se razlikuje od fazne transformacije prilikom ključanja vode. Kada je reč o ključanju na normalnim uslovima (atmosferski pritisak, temperatura od 100 °C) prilikom prelaska vode iz tečne u parnu fazu njena zapremina raste preko 1000 puta. Parni mehur se diže do površine i puca. Pritisak pare u mehurovima je nizak. Ukoliko voda iz tečnosti prelazi u paru usled pada pritiska na sobnoj temperaturi, njena zapremina raste preko 50000 puta u odnosu na početnu zapreminu. Gotovo suprotno ponašanje se dešava prilikom implozije mehurova nastalih usled kavitacije u odnosu na pucanje mehurova na površini ključale vode. Kavitacioni mehur teži da ne implodira uniformno u svim pravcima, što rezultuje nastajanjem snaž-

nog mikromlaza tečnosti koji teži da ispuni prazninu koju je nekad zauzimaio mehur. Veoma je verovatno da je pravac mlaza usmeren ka čvrstoj površini nekog elementa uređaja, poput lopatica pumpi [144]. Granični pritisak, ispod kog nije obezbeđena koherencija tečnosti bi se, idealno, mogao odrediti na osnovu razmatranja fizičkih osobina na mikroskopskoj skali.



Slika 2.7.6.-1. Šematski prikaz faznog dijagrama vode [157]

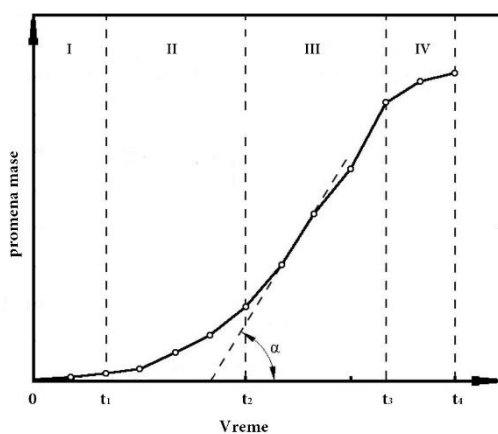
Pritisak pare je najbolje razmatrati iz ugla klasične termodinamike. Ukoliko se posmatra fazni dijagram vode (slika 2.7.6.-1.), kriva od trojne tačke T_t do kritične tačke T_c razdvaja tečnu i gasovitu fazu. Duž te krive moguća je reverzibilna transformacija pod ravnotežnim uslovima (isparavanje ili kondenzacija na pritisku pare). U skladu sa ovim, kavitacija u tečnosti može nastati ili snižavanjem pritiska na konstantnoj temperaturi ili snižavanjem temperature na konstantnom pritisku.

Kavitaciona erozija nastaje brзом implozijom mehurova. Kada mehur uđe u regiju višeg pritiska ili niže temperature imploduje burno i stvara mikro mlazeve tečnosti koji nakon kontakta sa čvrstom površinom stvaraju udarne talase. Ovi talasi poseduju dovoljnu silu da dovedu do erozije metala, jer iako je implozija uopšteno niskoenergetska manifestacija visoko je lokalizovana [144]. Ona dovodi do mehaničke degradacije inženjerskih materijala. Lokalizovani uticaj pritisaka nastalih usled implozije šupljina su dovoljno veliki da prekinu zaštitne premaze metala i izlože čist metal korozivnom okru-

ženju, odnosno da izazovu ubrzanu koroziju materijala [158]. Do oštećenja materijala dolazi čak i u prisustvu pozitivnog pritiska jednakog, ili približno jednakog pritisku zasićene pare fluida na datoj temperaturi [159]. Rezultat uticaja kavitacije na materijal je habanje usled zamora.

Otpornost materijala na dejstvo kavitacije predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi njenom delovanju. Ispitivanja su pokazala da otpornost konvencionalnih materijala na dejstvo kavitacije zavisi od mehaničkih svojstava (tvrdoća, modul elastičnosti, zatezna čvrstoća i dinamička čvrstoća), mikrostrukture (veličina zrna, faza i broj grešaka u materijalu), a takođe i od hrapavosti površine.

Pri laboratorijskim ispitivanjima otpornosti materijala na dejstvo kavitacione erozije meri se gubitak mase tokom vremena trajanja izloženosti materijala ovom dejstvu. Karakteristična kriva dobijena eksperimentalnim putem, koja predstavlja funkciju-kumulativnog gubitka mase od vremena uticaja kavitacije, prikazana je na slici 2.7.6.-1. Na osnovu nagiba dobijene krive, koji je u vezi sa brzinom kavitacije, ceo proces kavitacije može se podeliti na četiri vremenska perioda [160-162] šematski prikazanih na slici 2.7.6.-2.:



Slika 2.7.6.-2. Karakteristična kriva kavitacionog razaranja [160]

I Period inkubacije, definisan kao vreme tokom kojeg jer brzina erozije nula, ili zanemarujuće mala u odnosu na ostale periode kavitacije [161]. Tokom ovog perioda raste broj i veličina erozionih jama, ali ne dolazi do promene mase uzorka.

II Period ubrzanja, tokom kojeg dolazi do rasta brzine gubitka mase usled širenja pukotina u materijalu.

III Period maksimalne brzine, pri čemu dolazi do izraženog gubitka mase usled ubrzanog razaranja do kog dolazi usled spajanja sitnijih oštećenja u veće. U ovom vremenskom periodu brzina kavitacije dostiže najveću vrednost.

IV Period usporenog razaranja, tokom kog kumulativni gubitak mase dostiže svoju maksimalnu vrednost, dok brzina gubitka mase opada. Efekti kavitacionog oštećenja dovode preloma i skidanja slojeva materijala.

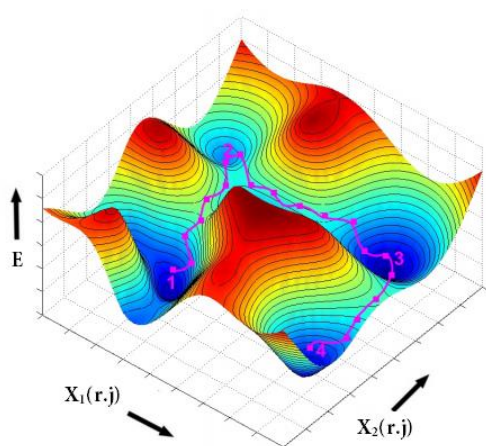
Često se prilikom otpornosti materijala na kavitacionu eroziju definiše vremenom inkubacije i najvećom brzinom erozije.

2.8. Osnovi teorijskih metoda

Da bi se pronašle nove stabilne ili meta-stabilne komponente nekog hemijskog sistema koje do sada nisu sintetisane veliki doprinos imaju teorijska istraživanja materijala, naročito u kombinaciji sa eksperimentalnim istraživanjima. Razlikuju se dva tipa ovih teorijskih istraživanja: modelovanje struktura i predviđanje struktura [163]. Modelovanje struktura se oslanja na minimizaciju energije rešetke (pomoću odgovarajućih međuatomskih potencijala) ili na tehnike bazirane na elektronskoj strukturi. Najjednostavniji pristup je uzimanje parametara iz eksperimentalnih baza (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database [164], PCD - Pearson's Crystal Data [165], CSD - The Cambridge Structural Database [166]) na koje se primenjuje standardna metoda minimizacije. Dobijeni rezultati su veoma malih odstupanja od eksperimentalnih struktura. Na ovaj način se postiže validacija i međusobno poređenje eksperimentalno posmatranih struktura. S druge strane, predviđanje struktura se definiše kao proces koji ne koristi empirijske podatke o poziciji atoma unutar kristalne rešetke. Cilj predviđanja kristalne strukture je određivanje što većeg broja lokalnih minimuma energije na površini potencijalnih energija. Da bi se predvidelo koja kristalna modifikacija nekog jedinjenja je mo-

guća u hemijskom sistemu, ili koje nepoznato jedinjenje može biti sintetisano potrebna su globalna istraživanja površine potencijalnih energija [163, 167].

Kada je reč o definisanju energetske površine, njihov opis primarno zavisi od njihove primene – u hemiji, fizici ili specifičnim sistemima, ali one se koriste i izvan okvira prirodnih nauka. Prema definiciji koju daje IUPAC pojam energetske hiperpovršine (za koje je sinonim površine potencijalnih energija) se definiše radi isticanja multi-dimenzionalnosti površine potencijalne energije. U molekularnim sistemima u kojima se sadrži N atomskih jezgara, broj nezavisnih koordinata koji u potpunosti određuje površinu potencijalne energije je $3N-6$ ili $3N-5$ ukoliko je reč o linearnom sistemu [168]. Površina potencijalnih energija molekula ili sistema molekula se definiše mapiranjem svih mogućih uređenja molekularnih entiteta ili prostornih pozicija molekula u sistemu, u odnosu na njihove odgovarajuće energije. Dobijeni prikazi su obično 2D ili 3D površine u Dekartovom koordinatnom sistemu (slika 2.8.-1.). Ove površine se dobijaju kada se nacrtaju promena potencijalne energije u zavisnosti od svih promenljivih geometrijskih parametara. Ravnotežna stanja ispitivanih molekula se nalaze u stacionarnim tačkama, u kojima je vrednost potencijalne energije minimalna [169].



Slika. 2.8.-1. 3D projekcija površina potencijalnih energija [170].

Na slici je dat šematski prikaz isečka konfiguracionog prostora jednokomponentnog sistema, sa fiktivnim koordinatama X_1 i X_2 . Lokalni minimumi, obeleženi tačkama

1-4 su odvojeni visokim energetske barijerama. Ukoliko se pretpostavi da je minimum broj 1 globalni minimum (stabilna struktura sa najnižom energijom) hemijskog sistema, minimum u tački broj 3 je još jedna velika energetska dolina, i predstavlja potencijalno dobrog strukturnog kandidata. Sa slike se vidi da do direktnog prelaska iz tačke 1 u tačku 3 najverovatnije neće doći povećanjem temperature i/ili pritiska. Verovatniji je prelazak iz tačke globalnog minimuma u metastabilnu strukturu (minimum u tački 2). Lokalni minimum u tački 2. je više energije u odnosu na strukturu u tački 3, što govori da tačka 2 nije dovoljno stabilne strukture i prelazi u tačku 3. Na slici se može uočiti još jedan strukturni kandidat koji je od globalnog minimuma odvojen visokom energetske barijerom. Ovo daje naznaku da je najpovoljniji put dolaska do ove strukture prolaskom kroz faze 2 i 3.

Identifikovanjem energetske favorizovanih kandidata za dati set termodinamičkih parametara i pronalazak kandidata koji predstavljaju metastabilne modifikacije zahteva korišćenje metode globalne optimizacije. Ovaj metod omogućava promene pozicija atoma, parametara rešetke, jonskih naelektrisanja i sastava [170]. U početnoj fazi predviđanja struktura moguće je razlikovati nekoliko klasa metoda koje se često kombinuju zajedno [171, 172].

Koje atomsko uređenje će predstavljati stabilnu ili metastabilnu modifikaciju u velikoj meri zavisi od rasporeda elektrona. Kod plemenitih gasova atomi su u slaboj međusobnoj interakciji, pa su oni termodinamički stabilni na sobnoj temperaturi. Kod drugih elemenata međusobne veze su dovoljno jake za formiranje čvrste faze. Na visokim temperaturama se javljaju pojedinačni atomi i formira se gasovita faza. Da bi postojala stabilna struktura na sobnoj temperaturi, pojedinačni atomi moraju biti povezani. Elektroni pojedinačnih atoma, ali i u grupi atoma, postoje samo u određenim stanjima. Energije ovih stanja se matematički izražavaju kao sopstvene vrednosti Hamiltonijana hemijskog sistema i odgovarajuće talasne funkcije koja predstavlja teorijsko rešenje Šre-
dingerove (Schrödinger) jednačine 2.8.-1. [173]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.8. -1.)$$

Gde je H Hamiltonijan hemijskog sistema, ψ je talasna funkcija, a E energija sistema.

Veoma je teško, a često i nemoguće pronaći tačno matematičko rešenje ove jednačine za višeatomske sisteme. Primenom Born-Openhajmerove (Born-Oppenheimer) aproksimacije [174, 175] na talasnu funkciju moguće je razdvojiti proučavanje kretanja elektrona od kretanja jezgra:

$$\Psi_{ukupno} = \Psi_{elektron} + \Psi_{jezgro} \quad (2.8. -2.)$$

Osnovna ideja ove aproksimacije je da usled činjenice da su joni mnogo veće mase u odnosu na elektrone, kinetička energija jezgra je mnogo manja od kinetičke energije elektrona i može se zanemariti. Prvo se rešava jednačina za elektrone kada su jezgra nepokretna, a zatim se izračunava kretanje jezgara oko nepromenljivih prosečnih položaja, da bi se na kraju uzela u obzir i interakcija elektrona i fonona primenom metoda perturbacije. Uglavnom kada je reč o prvoj glavnoj aproksimaciji, na elektrone se primenjuje aproksimacija jednog elektrona, koja vodi do Hartri (Hartree) i Hartri-Fok (Hartree-Fock) aproksimacija. Rezultat aproksimacije je N jednačina jednog elektrona, gde svaki elektron vidi različiti prosečni potencijal koji daje preostalih N-1 elektrona, tako da je potrebno naizmenično rešiti niz jednačina za jednu česticu.

Teoriju funkcionala gustine (Density Functional Theory – DFT) su 1964. godine uveli Hohenberg i Kon [176]. Na osnovu nje se mogu izračunati različite fizičke i hemijske osobine višestičnih sistema. Ona ističe gustinu naelektrisanja kao bitnu fizičku karakteristiku sistema i daje vezu gustine naelektrisanja i ukupne energije sistema. Primarno nastojanje DFT metode je da se umesto složenih elektronskih talasnih funkcija koristi elektronska gustina, odnosno:

$$\rho(r) \rightarrow \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \rightarrow V(r) \quad (2.8. -3.)$$

gde je za poznavanje $\rho(r)$ potrebno poznavanje talasne funkcije i potencijala [177-179]. DFT se bazira na dve teoreme:

1. U sistemu gde postoji međudelovanje čestica može se kao jedinstveno rešenje pronaći vanjski potencijal ($V(r)$) pomoću gustine osnovnog stanja $n_0(r)$,

2. Univerzalna funkcija za energiju $E_{[n]}$ može se definisati preko gustine $n(r)$ za bilo koju vrednost vanjskog potencijala $V(r)$. Tada je tačna vrednost energije osnovnog stanja sistema za potencijal $V(r)$, zapravo, globalni minimum ove funkcije, a gustina $n(r)$ koja minimizuje funkciju je upravo gustina osnovnog stanja $n_0(r)$.

Gustina osnovnog stanja i energija početnog sistema izračunavaju se rešavanjem Kon-Šamovih jednačina [180]. U praksi ove jednačine mogu biti primenjena na nekoliko različitih načina u zavisnosti od toga šta je predmet istraživanja.

DFT ima veliku primenu u hemiji i nauci o materijalima za interpretaciju i predviđanje kompleksnih ponašanja na atomskom nivou. Pri proračunima molekula neophodni su softiciraniji funkcionali pa su za praktičnu primenu uvedene aproksimacije poput lokalne aproksimacije gustine (Local Density Approximation – LDA), kod koje funkcionali zavise od elektronske gustine [181] ili aproksimacije generalizovanog gradijenta (Generalized Gradient Approximation – GGA) gde funkcionali zavise od elektronske gustine i njenog izvoda [182].

Za predstavljanje elektronskih talasnih funkcija u teoriji funkcionala gustine ili u Hartri-Fok metodi koristi se tzv. bazični set. Bazični set u teorijskoj hemiji predstavlja skup funkcija (bazičnih funkcija), koje pretvaraju parcijalne diferencijalne jednačine modela u algebarske jednačine koje su pogodne za računarske implementacije [95]. Razlikuju se tri osnovna tipa bazičnih setova [183] koji definišu metode za računanje elektronskih struktura u kristalima: metoda atomskih sfera (atomic-sphere, AS), metode na bazi talasa (plane-wave, PW) i metode linearne kombinacije atomskih orbitala (linear combination of atomic orbitals, LCAO). Kod poslednje navedene metoda (LCAO) bazični set je sastavljen od konačnog broja atomskih orbitala. Jedna od početnih pretpo-

stavki je da je broj molekularnih orbitala jednak broju atomskih orbitala koje su uključene u linearnu kombinaciju atomskih orbitala, tj N atomskih orbitala se udružuje u N molekularnih orbitala.

U elektronskim bazama podataka poput Kembridžove [166] ili ICSD baze [164] sadržane su informacije u vezi sa različitim kristalnim strukturama koje uključuju elemente, minerale, metale i intermetalna, neorganska i organska jedinjenja sa odgovarajućim vrednostima atomskih koordinata. U ovim bazama moguće je pronaći pregled mogućih modifikacija hemijskih jedinjenja koje su otkrivene eksperimentalnim putem ili predviđene teorijskim proračunima. Za oblast nauke o materijalima veoma je značajno uočiti postojanje uzajamne veze između kristalne strukture hemijske komponente i posmatranih fizičkih osobina [184]. Za predviđanje novih struktura veoma bitne osobine su kinetička i termodinamička stabilnost posmatrane strukture u okviru hemijskog sistema. Tokom godina veliki broj ovih relacija između kristalnih struktura i posmatranih osobina je proučavan, što je rezultovalo u veoma velikom broju objavljenih radova na tu temu [185-190].

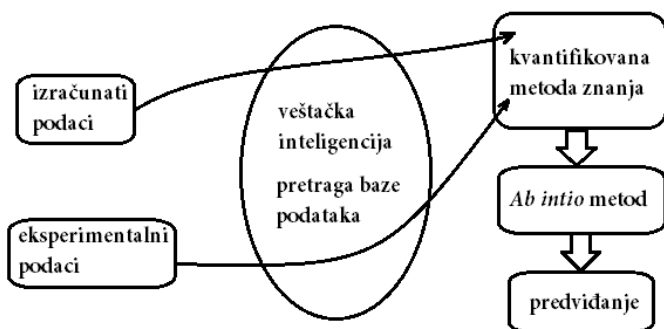
Kvalitativni a često i kvantitativni uspeh primene specifičnih relacija „struktura-osobina“ pomoću interpolacija je dovela do optimistične pretpostavke da je moguće uspostaviti savršenu vezu između strukture i željene karakteristike jedinjenja. Ovo bi dovelo do jednostavnog načina za predviđanje novih materijala koji poseduju tražene karakteristike. Ujedno se i postavlja pitanje da li je uopšte moguće „dizajnirati“ materijal specifičnih karakteristika ili je jedino moguće izabrati između ograničenog broja fizički mogućih jedinjenja iz prirode koja su u skladu sa zakonima fizike. Prvi korak u rešavanju ovog pitanja predstavlja određivanje koja strukturalna modifikacija može postojati u datom hemijskom sistemu. Za posmatrani hemijski sistem moguće je razlikovati dve grupe ovih modifikacija:

1. strukture koje su slične sistemu koji se posmatra, hemijski ili po sastavu,
2. strukture koje nisu uočene ni u jednom hemijskom sistemu ili su toliko različite od posmatranog sistema da „hemijskom intuicijom“ ne bi došli do ovih struktura

Predviđanje stabilnih struktura materijala zahteva pronalaženje takvih atomskih uređenja koja poseduju najmanju energiju. Teškoća u predviđanju struktura leži u načinu na koji se odvija pretraga gotovo neograničenih mogućih struktura. Globalni minimumi energije se često ne mogu odrediti pristupima koji se čine intuitivnim, poput dinamičke minimizacije energije u odnosu na pozicije atoma. Umesto toga, strukture se obično predviđaju na osnovu pristupa „predlog i test“. Strukturni kandidati, koje istraživač izabere, se na osnovu DFT-a međusobno porede u smislu njihove relativne stabilnosti. Proces izbora dobrih kandidata predstavlja najveći problem pretrage baza podataka, i ograničen je ljudskim faktorom prilikom uključivanja pravih struktura u pretpostavke. Formalizacija šifrovanje i kvantifikacija već postojećih saznanja na osnovu eksperimenata ili proračuna može dovesti do sistematičnih pretpostavki o kristalnim strukturama koje su verovatnije od drugih za nastajanje u neistraženim sistemima. Zbog toga se problem predviđanja struktura može rešavati kombinovanjem savremenih kvantno-mehaničkih metoda sa tehnikama mašinskog učenja (machine learning techniques). Metoda mašinskog učenja, koja koristi prethodno dobijene rezultate, obuhvata osnovna pravila fizike koja utiču na stabilnost strukture, i pomoću kvantne mehanike daju konačnu preciznost. Ovo predstavlja odstupanje od napora koji su učinjeni u prošlosti prilikom predviđanja struktura pomoću DFT funkcionala ili pomoću definisanja jednostavnih pravila poput veličine jona za predviđanja struktura. Pretraga baze podataka integriše ova dva pristupa.

Slika 2.8.-2. prikazuje ideju kojom se podaci o strukturi povezuju u pravila i informacije kojima se mogu pametno primeniti u *ab initio* metodama za pronalaženje stabilnih struktura u novom sistemu. Saznanja o strukturi se mogu izvaditi iz velike količine rezultata na osnovu eksperimenata ili teorijskih proračuna. Raznovrsni standardni pristupi pretrage baze podataka poput analize glavnih komponenti, neuronskih mreža, grupisanih šema i sl. se mogu koristiti. Na osnovu ovih saznanja se mogu pretpostaviti strukturni kandidati koji se evaluiraju pomoću DFT-a. Odnosno, saznanja o pravilima

koja govore o stabilnosti kristalnih struktura se mogu izdvojiti pomoću pretrage baze podataka. Uopšteno rečeno, ova saznanja dalje primenjena u kvantno mehaničkim metodama vode do pronalaženja najverovatnijih stabilnih strukturnih kandidata.



Slika 2.8.-2. Šematski prikaz principa predviđanja kristalnih struktura od eksperimentalno dobijenih i teorijski izračunatih podataka [191].

3. Eksperimentalne metode

3.1. Sinteza

3.1.1. Sinteza praha volfram karbida

U ovom istraživanju, viskozna rejonska tkanina (Fabrika viskoze, Loznica, Srbija) je korišćena kao izvor ugljenika. Tkanina je impregnirana mešavinom NH_4Cl i vodnog rastvora ZnCl_2 . Sekulić i autori su pokazali da dodavanje NH_4Cl i ZnCl_2 dovodi do povećanja prinosa reakcije karbonizacije [192] viskozne tkanine. Nakon karbonizacije proces je nastavljen aktivacijom u toku CO_2 na $850\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju 1 h. Aktivirana ugljenična tkanina je mlevena 15 min u vibracionom mlinu. Za sintezu praha volfram karbida je korišćena ova aktivirana tkanina.

Komercijalni prah volframa (Koš Lajt Laboratorije, LTD, Ujedinjeno Kraljevstvo, čistoća 99,9 %, prosečna veličina zrna $1\text{ }\mu\text{m}$) je korišćen kao izvor volframa u sintezi praha volfram karbida.

Prah volframa i mlevena aktivirana ugljenična tkanina su 15 min mešani u vibracionom mlinu. Molarni odnos ugljenik/volfram (C/W) je menjan u intervalu od 1 do 4, sa korakom 1. Pripremljene mešavine različitih molarnih odnosa su termički tretirane na temperaturama od 700 do $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sa korakom od $100\text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrevanja je bila $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Mešavine prahova su stavljene u sredinu peći radi ostvarivanja uniformnog zagrevanja. Zagrevanje, u peći kroz koju je proticao Ar, je trajalo 2, 4 i 8 h za svaku od spremljenih mešavina različitih molarnih odnosa. Nakon zagrevanja, peć je hlađena vodom do sobne temperature [193].

3.1.2. Sinteza prahova volfram silicida

Prilikom sinteze prahova volfram silicida, kao prekursori su korišćeni komercijalni prah volframa (Koš Lajt Laboratorije, LTD, Ujedinjeno Kraljevstvo, čistoća 99,9 %, prosečna veličina zrna 1 μm) kao izvor volframa i komercijalni prah silicijuma, kao izvor silicijuma. Ovi prahovi su mešani 24 h u kugličnom mlinu. Veliko vreme mešanja je izabrano radi postizanja što bolje homogenizacije prahova veoma različite molarne mase. Početni prahovi su uzeti u stehiometrijskom odnosu uzevši u obzir fazni dijagram sistema W-Si (slika 2.4.3.-1.). Pripremljena mešavina je termički tretirana na različitim temperaturama u temperaturnom opsegu 1250-1400 °C, sa korakom od 50 °C. Brzina zagrevanja je bila 10 °C/min. Zagrevanje, u peći kroz koju je proticao Ar, je trajalo 2 i 4 h. Nakon zagrevanja, peć je hladena vodom do sobne temperature [194].

Karbonizacija i aktivacija viskozne ugljenične tkanine, kao i zagrevanje mešavine prahova je rađeno u horizontalnoj cevastoj peći Protherm Furnaces, model PTF 16/38/250 Turska, pod kontrolisanim protokom gasa. Primenjeni gasovi su sadržali manje od 5 ppm O₂ i H₂O. U svim eksperimentima, protok gasa je bio 0.5 l/min. Tok gasa je održavan i tokom hlađenja do sobne temperature.

3.1.3. Sinterovanje prahova WC uz dodatak prahova W-silicida

Komercijalni prah WC i laboratorijski sintetisana smeša prahova silicida volframa dobijena termičkim tretiranjem u trajanju od 4 h na temperaturi od 1350 °C i u protoku Ar, su pomešani u acetonu i homogenizovani u kugličnom mlinu u trajanju od 24 h. Posle homogenizacije, prahovi su osušeni na vazduhu, na temperaturi od 80 °C. Količina dodatih silicida u prah WC je bila 5 i 10 mas%. Homogenizovane mešavine su spark plazma sinterovane u uređaju Dr. Sinter SPS-625 (Fuji Electronic Co. Ltd., Japan). Uslovi sinterovanja su bili: temperatura od 1600 °C, brzina zagrevanja od 100 °/min i opterećenje od 50 MPa, 5 minuta u vakuumu.

3.2. Određivanje faznog sastava dobijenih prahova metodom rendgenske difraktometrije praha

Prilikom sinteze praha WC svi prahovi dobijeni termičkim tretiranjem okarakterisani su na uređaju za rendgensku difraktometriju praha Siemens D500. Korišćeno je $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda=1,54187 \text{ \AA}$) zračenje. Zračenje je monohromatizovano Ni-filterom. Za potrebe indentifikacije faza intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u opsegu difrakcionih uglova 2θ 5 – 120 °, sa uglovnom rezolucijom 0,02 ° i vremenskom zadržavanju u trajanju od 0,5 s po koraku.

Prilikom sinteze prahova WSi_2 i W_5Si_3 dobijeni uzorci snimani su na rendgenskom difraktometru Ultima IV Rigaku, sa $\text{CuK}\alpha_1$ zračenjem ($\lambda=1,540567 \text{ \AA}$), bez monohromatora. Korišćen je napon vrednosti 40 kV i jačina struje 40 mA. Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u opsegu difrakcionih uglova 2θ 5 – 80°, sa uglovnom rezolucijom 0,02 ° i vremenskom zadržavanju u trajanju od 2 °/min. Sintetovani uzorci su snimani na istom uređaju u opsegu difrakcionih uglova 2θ 5 – 80 °, sa uglovnom rezolucijom 0,02 ° i vremenskom zadržavanju u trajanju od 2 °/min.

Identifikacija faza u svim dobijenim uzorcima obavljena je pomoću programa Rigaku PDXL2.

3.3. Određivanje specifične površine, veličine i raspodele veličina pora

Specifična površina prahova određivana je na osnovu količine adsorbovanog gasa (adsorbata - azota) po jedinici mase adsorbensa - praha zavisno od relativnog pritiska adsorbata. Za merenje je korišćena Mekbeinova (McBain) vaga. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra. Pre početka merenja uzorak je degaziran na 120 °C i vakuumiran u toku 24 h.

Postignuti vakuum meren je pomoću Pirani merača (opseg merenja od $5,6 \times 10^{-3}$ do 1×10^3 mbar, sa greškom merenja 2 % za pritisak $\leq 10^{-2}$ mbar). Pritisak je meren živinim manometrom u opsegu veličina reda 1 mbar. Merenje adsorpcije azota rađeno je na temperaturi tečnog azota $T = -196$ °C [195, 196].

Specifična površina izračunata je prema BET metodi [128]. Na osnovu dobijenih izoterma ispitivanih uzorka izračunate su specifična površina uzoraka, S_{BET} , raspodela veličina pora, mezoporoznost uključujući spoljašnju površinu, S_{mezo} i zapremina mikro-pora, V_{mikro} . Raspodela veličina pora određena je primenom BJH metode [131]. Mezoporozna površina određena je α_s metodom [132-135].

3.4. Određivanje morfologije prahova metodom skenirajuće elektronske mikroskopije

Morfologija dobijenih prahova WC kao i sinterovanih uzoraka posmatrana je pomoću mikroskopa VEGA TS 5130 MM, Tescan, Češka republika. Uzorak WC je proizvodan, pa nije bilo neophodno dodatno naparavanje. Energetski disperzivna rendgenska spektrometrija (EDS analiza) sinterovanih uzoraka obavljena je uređajem tipa EDS INCA PentaFET-x3 (Oxford Instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo Velike Britanije i Severne Irske), povezanim sa skenirajućim elektronskim mikroskopom. Poroznost sinterovanih uzoraka izračunata je korišćenjem Q-win računarskog analizatora slika na osnovu SEM mikrografa.

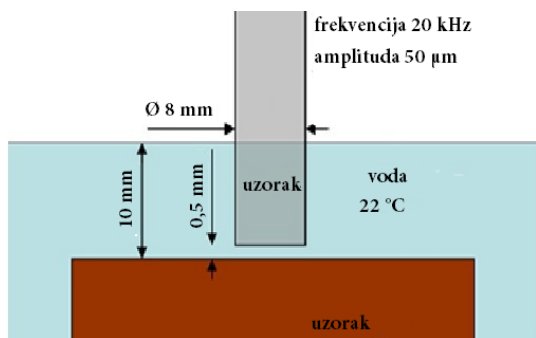
3.5. Određivanje mehaničkih osobina materijala metodom nanoindentacije

Sinterovani uzorci proučavani su na uređaju koji koristi Berkovičev (Berkovich) indenter sa utiskivačem u obliku trostrane piramide. Maksimalno primenjeno opterećenje bilo je 6000 μN . Opterećenje je trajalo 10 s, rasterećenje takođe 10 s, bez vremena

zadržavanja. Na svakom uzorku urađeno je 15 utiskivanja, sa međusobnim razmakom od 10 μm . Jungov moduo elastičnosti i tvrdoća izračunati su na osnovu Oliver-Far metode (jednačine 2.7.4.-1 do 2.7.4-4, [137, 139]) iz prosečnih vrednosti svih 15 utiskivanja.

3.6. Određivanje otpornosti materijala na dejstvo kavitacije

Otpornost sinterovanih uzoraka na dejstvo kavitacije ispitivana je laboratorijskom ultrazvučnom vibracionom metodom sa stacionarnim uzorkom, prema standardu ASTM G 32 [197]. Ovaj standard definiše uslove i sam proces ispitivanja, pripremanja uzorka i interpretacije rezultata. Ultrazvučna vibraciona metoda podrazumeva merenje gubitka mase uzorka u određenim vremenskim intervalima, a preko inkubacionog perioda i kavitacione brzine definiše se kavitaciona otpornost. Prema standardu postoje dve mogućnosti ako se u obzir uzme položaj uzorka prilikom ispitivanja: ultrazvučna metoda sa vibracionim uzorkom (direktna kavitaciona metoda) i ultrazvučna metoda sa stacionarnim uzorkom (indirektna kavitaciona metoda). U prvoj opciji uzorak je na vrhu koncentratora mehaničkih vibracija postavljen pomoću navoja, dok je kod metode sa stacionarnim uzorkom uzorak postavljen u vodenom kupatilu ispod koncentratora mehaničkih vibracija na određenoj udaljenosti. Uzorci od krtih materijala kod kojih se ne može narezivati navoj ispituju se pomoću metode sa stacionarnim uzorkom. Tu je njena prednost, kao i u činjenici da uzorak u toku ispitivanja nije izložen mehaničkim naprezanjima. U ovom istraživanju primenjena je metoda sa stacionarnim uzorkom. Šematski prikaz uređaja na kome je vršeno ispitivanje otpornosti materijala na kavitaciju dat je na slici 3.7.-1.



Slika 3.7.-1. Ultrazvučna vibraciona metoda sa stacionarnim uzorkom [151, 152]

Struja frekvencije 20-50 kHz stvara se preko generatora visokofrekventne struje izlazne snage 360 W i ona se održava konstantnom tokom ispitivanja. Strujom visoke frekvencije napaja se elektrostrikcioni pretvarač (konvektor) u kome se preko piezoelektričnog elementa (cirkonijum-titanat) struja visoke frekvencije pretvara u mehaničke vibracije.

Amplituda ovih vibracija se povećava u odnosu 1:8 pomoću koncentratora kruto vezanog za pretvarač. Koncentrator mehaničkih vibracija, prečnika $\phi 16$ mm, svojim donjim krajem uronjen je u vodeno kupatilo.

Stepen razaranja materijala zavisi od veličine amplitude, zazora između uzorka i čeone površine koncentratora, protoka vode kroz otvor na uzorku i temperature vode u vodenom kupatilu. Za utvrđivanje standardnih vrednosti gore navedenih parametara, urađena su ispitivanja njihovih uticaja na kavitacionu brzinu. Na osnovu rezultata ispitivanja usvojene su sledeće standardne vrednosti:

Frekvencija mehaničkih vibracija $20 \pm 0,2$ kHz

Amplituda mehaničkih vibracija na vrhu koncentratora $50 \mu\text{m}$

Zazor između probnog uzorka i koncentratora $0,5$ mm

Temperatura vode u kupatilu 25 ± 1 °C

Kavitaciona brzina predstavlja meru procene otpornosti materijala na dejstvo kavitacije uzimajući činjenicu da se kod laboratorijskih ispitivanja otpornosti materijala na dejstvo kavitacije meri gubitak mase u toku ispitivanja. Ona se definiše kao:

$$V \left[\frac{mg}{h} \right] = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (3.7. -1.)$$

gde je Δm - ukupan gubitak mase, [mg], Δt - ukupan vremenski interval ispitivanja, [h] ili [min].

Crta se dijagram vreme ispitivanja – gubitak mase u cilju definisanja kavitacione brzine. Na apscisi su prikazani vremenski intervali, a na ordinati gubitak mase. Metodom najmanjih kvadrata tačke dijagrama aproksimiraju se pravom linijom, gde nagib prave linije predstavlja kavitacionu brzinu materijala.

U ovom radu vremenski interval je bio u trajanju po 30 min, sa ukupnim kumulativnim vremenom od 300 min.

3.7. Profilometrijska analiza

Efekti uticaja kavitacione erozije na površinu ispitivanih sinterovanih materijala, kao i karakterističnih parametara određeni su optičkom profilometrijom belom svetlošću, pre i posle svakog koraka kavitacije. Profilometrijskom analizom skenirana je topografija površine, dobijene su slike i 3D profili proučavanih površina. Topografija površine analizirana je bezkontaktnim 3D optičkim površinskom profilometrom Zygo New Wiew 7100, SAD. Princip rada ovog uređaja zasniva se na interferenciji snopa snopa svetlosti koji se odbija od referentne površine i snopa koji se odbija od ispitivane površine. Glavna prednost ove metode za karakterizaciju površine je što nije destruktivna, površinske karakteristike ostaju očuvane i uzorak se može podvrgnuti drugim metodama ispitivanja [141]. Merenja su trodimenzionalna. Parametri površine određeni su MetroPro softverom, licenciranim od strane Zygo korporacije.

4. Teorijske metode za proučavanje materijala

4.1. Strukturna optimizacija WC

Na osnovu podataka iz literature [198] izabrali smo kandidate za strukturnu optimizaciju volfram karbida primenom PBE funkcionala. Pored eksperimentalno poznatih struktura sa prostornim grupama $P-6m2$ (WC tip) i $Fm-3m$ (NaCl tip), WC smo optimizovali u još tri strukturna tipa: NiAs, CsCl i ZnS. Krive zavisnosti energije i zapremine (E_V) dobijene su PBE funkcionalom [199].

4.2. Strukturna optimizacija WSi₂

Potpuna geometrijska optimizacija svake predložene modifikacije je izvršena korišćenjem koda CRYSTAL14 [200, 201] koje se zasniva na linearnoj kombinaciji atomskih orbitala (Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO). Za ab initio proračune bazični set (All-electron basis set – AEBS) označen kao Si_86-311G**_pascal_2005 [202] je korišćen za silicijum. Za volfram je korišćen [4s4p2d] [203] pseudopotencijal, označen kao ECP60MWB [204]. Za lokalne optimizacije je korišćen analitički gradijent koji zavisi od pozicija atoma [205], parametara rešetke [206] i primenjene rutine lokalne optimizacije [207]. Lokalna optimizacija je izvedena korišćenjem teorije funkcionala gustine (Density Functional Theory – DFT). Da bi se dobio bolji uvid u kvantitativnu validnost rezultate korišćena su dva različita ab initio metoda [208]. Dodatno je korišćena aproksimacija lokalne gustine (Local Density Approximation – LDA) sa Perdju-Zanger (Perdew-Zunger – PZ) korelacijom funkcionala [209] i aproksimacija generalizovanog gradijenta (Generalized Gradient Approximation – GGA) sa Perdju-Burke-Ernzerhof (Perdew-Burke-Ernzerhof – PBE) funkcionalom. Krive zavisnosti energije i zapremine (E_V) su izračunate korišćenjem optimizacije konstantne zapremine na principu tačka po tačka, relaksiranjem kristalne strukture u sekvenci

fiksni vrednosti zapremine, pri čemu je dovoljena promena oblika jedinične ćelije. Referentna geometrija za klasifikaciju integrala je korišćena uz ključnu reč „FIXINDEX“ da bi se dobila glatka kriva na kojoj je konačno primenjeno polinomske fitovanje krive [200].

Tokom lokalne optimizacije postoji mogućnost da javi dodatne simetrije. Simetrija optimizovanih struktura je analizirana algoritmom SFND (Symmetry FiNder – pronalazač simetrije) [210, 211] implementiranim u program KPLOT [212]. CMPZ algoritam [210], koji je takođe deo KPLOT programa je korišćen za poređenje različitih kristalnih struktura. Posmatrane strukture su nacrtane pomoću programa KPLOT i VESTA [213, 214].

5. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju dati su odvojeno rezultati ispitivanja volfram karbida, silicida volframa, kao i sinterovanih uzoraka. Za svaki od navedenih materijala prikazani su rezultati koji su se činili relevantni za svaki ispitivani materijal, i međusobno se razlikuju primenjene eksperimentalne metode.

5.1. Rezultati ispitivanja praha WC

U odeljku 4.1 ovog rada su predstavljeni i prodiskutovani rezultati ispitivanja prahova WC. Prvo su metodom rendgenske difraktometrije praha proučavani uslovi sinteze praha WC od početnih prahova W i C (odeljak 5.1.1), a potom su proučavani rezultati ispitivanja dobijenih prahova WC: određivanje specifične površine i raspodele veličine pora (odeljak 4.1.2) i proučavanje morfologije dobijenih prahova skenirajućom elektronskom mikroskopijom (odeljak 4.1.3).

5.1.1. Metoda rendgenske difraktometrije praha

Rendgenska difraktometrija praha je primenjena za analiziranje efekta temperature, vremena termičkog tretiranja prahova i molarnog odnosa C/W na faznu transformaciju prilikom sinteze volfram karbida od elementarnih prahova volframa i ugljenika. Ispitivana je međusobna kombinacija ovih parametara. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima, koji navode da nastanak WC prolazi kroz sledeće uzastopne reakcije [215, 216]:



ili





Radi lakšeg pregleda međusobnog uticaja parametara na sintezu WC rezultati su prikazani na 2 načina:

1. Vreme termičkog tretiranja (t) i molarni odnosi početnih prahova ($n(C)/n(W)$) su izabrani kao konstantni, a promenjivi parametar je temperatura (T) na kojoj je vršeno termičko tretiranje. Ovim se postiže pregled uticaja temperature na sintezu praha WC,

2. Molarni odnosi početnih prahova na različitim temperaturama termičkog tretiranja su izabrani kao konstante, a praćen je uticaj vremena tretiranja na sintezu praha WC.

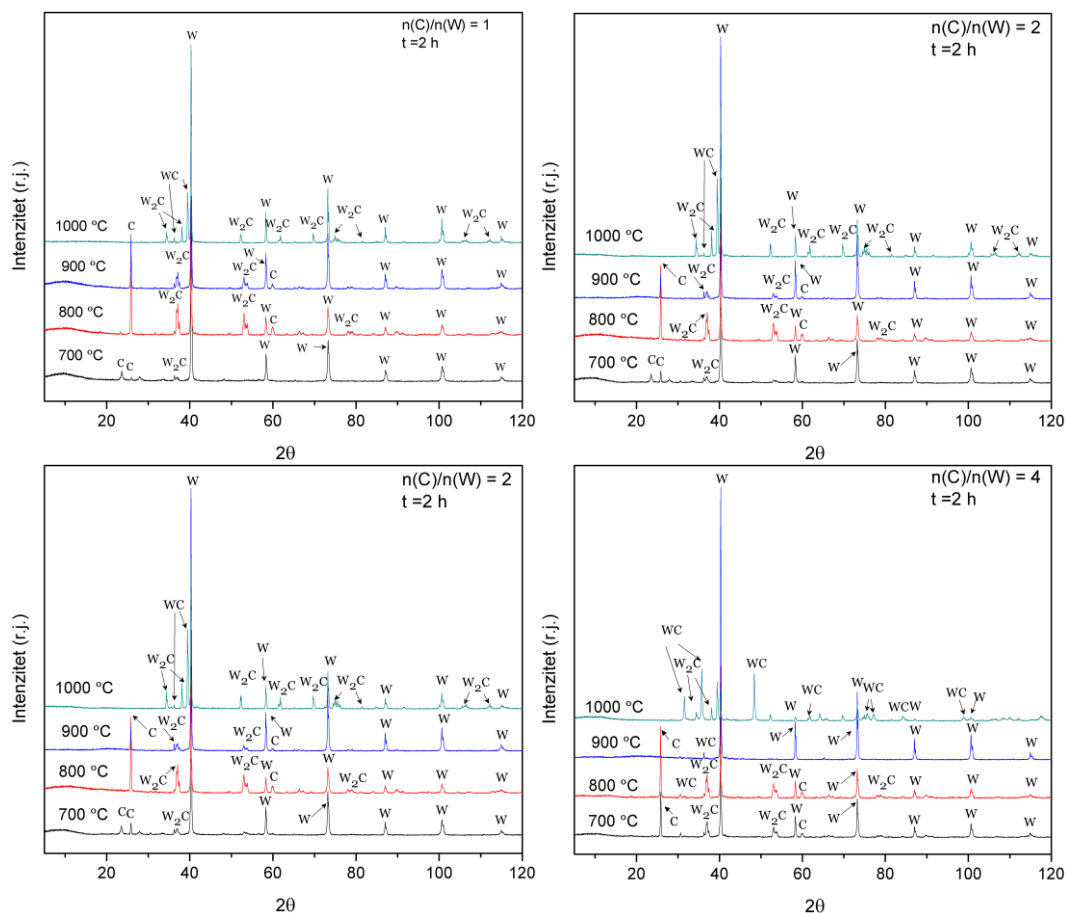
Dati su difraktogrami sintetisanih mešavina, kao i tabelarni prikaz faza prisutnih u dobijenim prahovima.

5.1.1.1. Uticaj temperature na sintezu praha WC

Da bi se uočio uticaj promene temperature na sintezu praha WC polazeći od prahova W i C, prikazani su difraktogrami praha tako da su vreme termičkog tretiranja i početni molarni odnos praha prikazani kao konstantni. Jedan iznad drugog su prikazani dijagrami dobijeni nakon analize prahova dobijenih na različitim temperaturama.

- **$t = 2 \text{ h}, n(C)/n(W) = \text{const}, T = 700 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$**

Na slici 5.1.1.1.-1 prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih posle 2 h termičkog tretiranja prahova za sve molarne odnose i sve temperature termičkog tretiranja. U tabeli 5.1.1.1.-1. prikazano je prisustvo različitih faza u dobijenim smešama prahova za ovo vreme zadržavanja prahova u peći.



Slika 5.1.1.1.-1. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 2 h za različite molarne odnose

Temperatura od 700 °C je dovoljna za odvijanje reakcije između početnih prahova C i W u kojoj nastaje faza W_2C . Međutim, u dobijenim smešama prahova koncentracija ove faze je mala, dok veći deo čine neizreagovali C i W. Ovo se vidi na osnovu broja refleksija karakterističnih za ovu fazu na difraktogramima praha.

Na 800 °C na difraktogramima praha raste broj refleksija karakterističnih za fazu W_2C u odnosu na njihov broj kada je reč o temperaturi od 700 °C. Ovo govori o porastu udela ove faze u smeši dobijenih prahova u odnosu na nižu temperaturu. Jedino u slučaju kada je početni molarni odnos $n(C)/n(W) = 4$ na ovoj temperaturi nastala je faza WC.

Na 900 °C na difraktogramima praha uočava se smanjenje intenziteta refleksija karakterističnih za C u odnosu na niže temperature. Kada se posmatra difraktogram za

molarni odnos početnih prahova $n(C)/n(W) = 4$, uočava se da je nastala faza WC, dok je sav C izreagovao i nema refleksija koje ga karakterišu.

Na 1000 °C za sve molarne odnose, na difraktogramima praha prisutne su refleksije karakteristične za W, W₂C i WC. Odnosno, sav ugljenik je reagovao sa volframom pri sintezi volframovih faza.

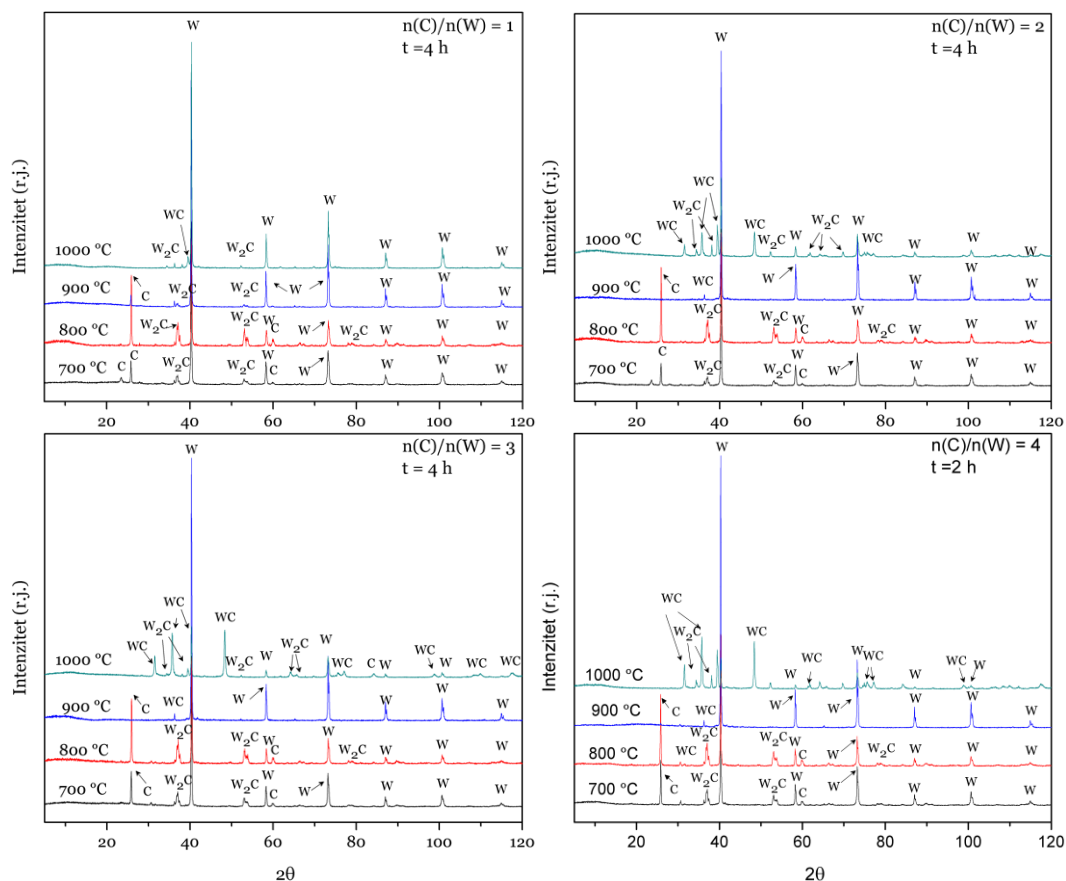
Tabela 5.1.1.1.-1. Prisustvo faza u prahovima dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 2 h i za različite molarne odnose

$\frac{n(C)}{n(W)}$	$T(^{\circ}C)$	W	C	W ₂ C	WC	$\frac{n(C)}{n(W)}$	$T(^{\circ}C)$	W	C	W ₂ C	WC
1	700	✓	✓	✓		3	700	✓	✓	✓	
1	800	✓	✓	✓		3	800	✓	✓	✓	
1	900	✓	✓	✓		3	900	✓	✓	✓	
1	1000	✓		✓	✓	3	1000	✓		✓	✓
2	700	✓	✓	✓		4	700	✓	✓	✓	
2	800	✓	✓	✓		4	800	✓	✓	✓	
2	900	✓	✓	✓		4	900	✓	✓		✓
2	1000	✓		✓	✓	4	1000	✓		✓	✓

- **t = 4 h, n (C)/n(W) = const, T = 700 – 1000 °C**

Na slici 5.1.1.1.-2. prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih posle 4 h termičkog tretiranja prahova za sve molarne odnose i sve temperature termičkog tretiranja. U tabali 5.1.1.1.-2. prikazano je prisustvo različitih faza u dobijenim smešama prahova za ovo vreme zadržavanja prahova u peći.

Kada je vreme termičkog tretiranja prahova povećano na 4 h uočavaju se neke sličnosti sa rezultatima ispitivanja kada je vreme termičkog tretiranja bilo 2 h.



Slika 5.1.1.1.-2. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 4 h za različite molarne odnose

Na 700°C , za sve početne molarne odnose, na difraktogramima praha prisutne su refleksije karakteristične za fazu W_2C , uz refleksije C i W. Dodatno, u slučaju kada je $n(C)/n(W) = 4$, u dobijenoj smeši prahova pored nabrojanih faza prisutna je i faza WC.

Na 800°C porastao je broj karakterističnih refleksija faze W_2C , osim u slučaju kada je $n(C)/n(W) = 4$ gde je prisutna i faza WC. Ovo je očekivan rezultat jer je ova faza nastala i na temperaturi od 700°C za ovaj molarni odnos početnih prahova.

Na 900°C jedino je u dobijenoj smeši kod koje je molarni odnos početnih prahova 1 prisutna refleksija karakteristična za C. Pored C u ovoj smeši prisutne su faze W i W_2C . Kod dobijenih uzoraka kod kojih je početni molarni odnos prahova bio 2 i 3, prisutne su samo faze W i WC. Kod preostalog uzorka, gde je početni molarni odnos bio 4, prisutne su faze W, W_2C i WC.

Na 1000 °C, za sve molarne odnose, u dobijenim uzorcima praha prisutne su faze W, W₂C i WC. U smeši sa najmanjim početnim molarnim odnosom prahova najmanji je i udeo faze WC i on raste sa porastom početnog molarnog odnosa prahova.

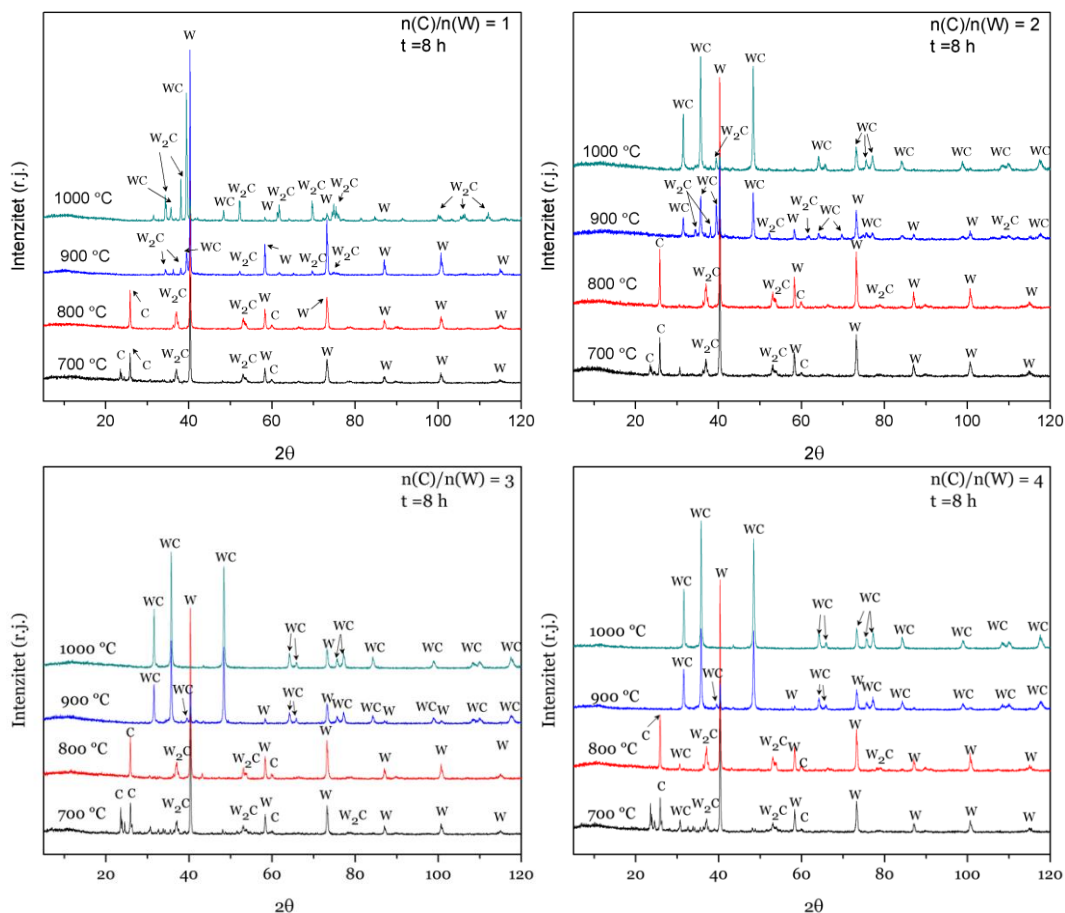
Tabela 5.1.1.1.-2. Prisustvo faza u prahovima dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 4 h i za različite molarne odnose

$\frac{n(C)}{n(W)}$	T (°C)	W	C	W ₂ C	WC	$\frac{n(C)}{n(W)}$	T (°C)	W	C	W ₂ C	WC
1	700	✓	✓	✓		3	700	✓	✓	✓	
1	800	✓	✓	✓		3	800	✓	✓	✓	
1	900	✓	✓	✓		3	900	✓			✓
1	1000	✓		✓	✓	3	1000	✓		✓	✓
2	700	✓	✓	✓		4	700	✓	✓	✓	
2	800	✓	✓	✓		4	800	✓	✓	✓	
2	900	✓			✓	4	900	✓		✓	
2	1000	✓	✓	✓	✓	4	1000	✓		✓	✓

- **t = 8 h, n (C)/n(W) = const, T = 700 – 1000 °C**

Na slici 5.1.1.1.-3. prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih posle 8 h termičkog tretiranja prahova za sve molarne odnose i sve temperature termičkog tretiranja. U tabali 5.1.1.1.-3. prikazano je prisustvo različitih faza u dobijenim smešama prahova za ovo vreme zadržavanja prahova u peći.

I u ovom slučaju, povećanjem vremena termičkog tretiranja prahova na 8 h može se uočiti sličan obrazac uticaja promene temperature na sintezu praha WC u odnosu na uslove sinteze kraćih vremena termičkog tretiranja.



Slika 5.1.1.1.-3. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 8 h za različite molarne odnose

Očekivano, 700 °C je dovoljna temperatura za odvijanje reakcije nastanka faze W_2C za sve molarne odnose, i dodatno, za najveći posmatrani molarni odnos početnih prahova za sintezu faze WC.

Takođe, na 800 °C ponavljaju se rezultati kao i kod vremena termičkog tretiranja u trajanju 4 h. Broj refleksija karakterističnih za fazu W_2C raste, osim u slučaju kada je $n(C)/n(W) = 4$ gde je prisutna i faza WC. Ovo je očekivan rezultat jer je ova faza nastala i na temperaturi od 700 °C za ovaj molarni odnos početnih prahova.

Na temperaturi od 900 °C, za sve molarne odnose, na difraktogramima praha nema refleksija C. Za niže vrednosti molarnih odnosa početnih prahova, odnosno 1 i 2, prisutne su faze W, W_2C i WC, dok za preostale molarne odnose 3 i 4 prisutne su jedino faze W i WC.

Na temperaturi od 1000 °C početni elementarni prahovi u potpunosti su izreagovali pri čemu je nastala faza WC.

Tabela 5.1.1.1.-3. Prisustvo faza u prahovima dobijenih na različitim temperaturama pri termičkom tretiranju u trajanju od 8 h i za različite molarne odnose

$\frac{n(C)}{n(W)}$	$T(^{\circ}C)$	W	C	W_2C	WC	$\frac{n(C)}{n(W)}$	$T(^{\circ}C)$	W	C	W_2C	WC
1	700	✓	✓	✓		3	700	✓	✓		✓
1	800	✓	✓	✓		3	800	✓	✓		✓
1	900	✓		✓	✓	3	900	✓			✓
1	1000	✓		✓	✓	3	1000				✓
2	700	✓	✓	✓		4	700	✓	✓		✓
2	800	✓	✓	✓		4	800	✓	✓	✓	✓
2	900	✓		✓	✓	4	900	✓			✓
2	1000			✓	✓	4	1000				✓

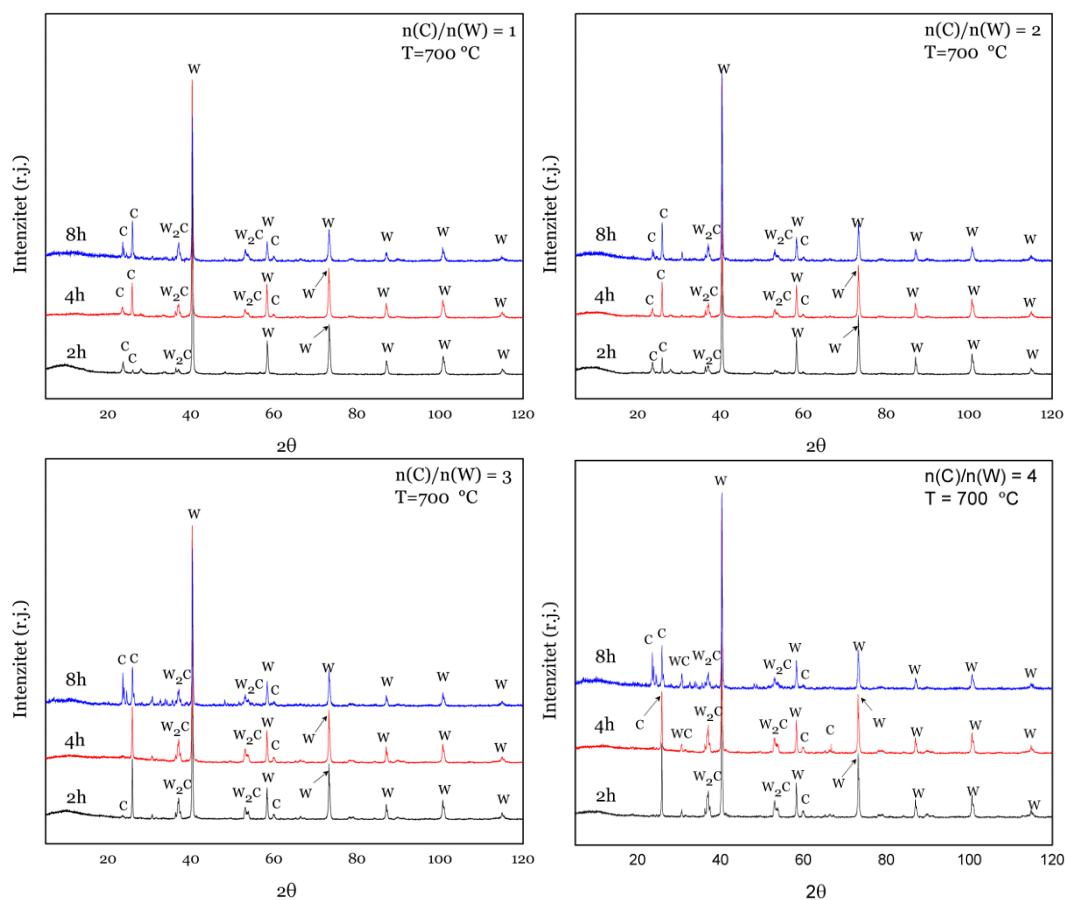
Na osnovu prikazanih rezultata, kojima je prikazan uticaj temperature termičkog tretiranja na sintezu praha WC, pri čemu su parametri vremena termičkog tretiranja i molarnog odnosa početnih prahova posmatrani kao konstantni, može se zaključiti da je temperatura od 700 °C dovoljna za odvijanja reakcije između početnih prahova W i C u kojoj nastaje faza W_2C . Sa porastom temperature raste koncentracija faze W_2C u dobijenim smešama prahova. Temperatura od 900 °C je dovoljna za odvijanje reakcije nastanka WC za molarni odnos početnih prahova 4, za sva vremena termičkog tretiranja, a u zavisnosti od ovog vremena moguće je sintetisati ovo jedinjenje i na nižim temperaturama sa nižim molarnim odnosima početnih prahova. Zbog toga su odvojeno analizirana i ova dva uticaja na sintezu praha WC.

5.1.1.2. Uticaj vremena zadržavanja prahova u peći na sintezu praha WC

Da bi se uočio uticaj vremena zadržavanja prahova u peći na sintezu praha WC polazeći od prahova W i C, prikazani su difraktogrami praha tako da su temperatura termičkog tretiranja i početni molarni odnos praha prikazani kao konstantni. Jedan iznad drugog su prikazani dijagrami prahova dobijenih za različita vremena termičkog tretiranja.

- $t = 2 - 8 \text{ h}$, $n(\text{C})/n(\text{W}) = 1 - 4$, $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Na slici 5.1.1.2.-1. prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ za sva vremena termičkog tretiranja i sve molarne odnose.



Slika 5.1.1.2.-1. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na temperaturi od $700 \text{ }^\circ\text{C}$ za različita vremena termičkog tretiranja i različite molarne odnose

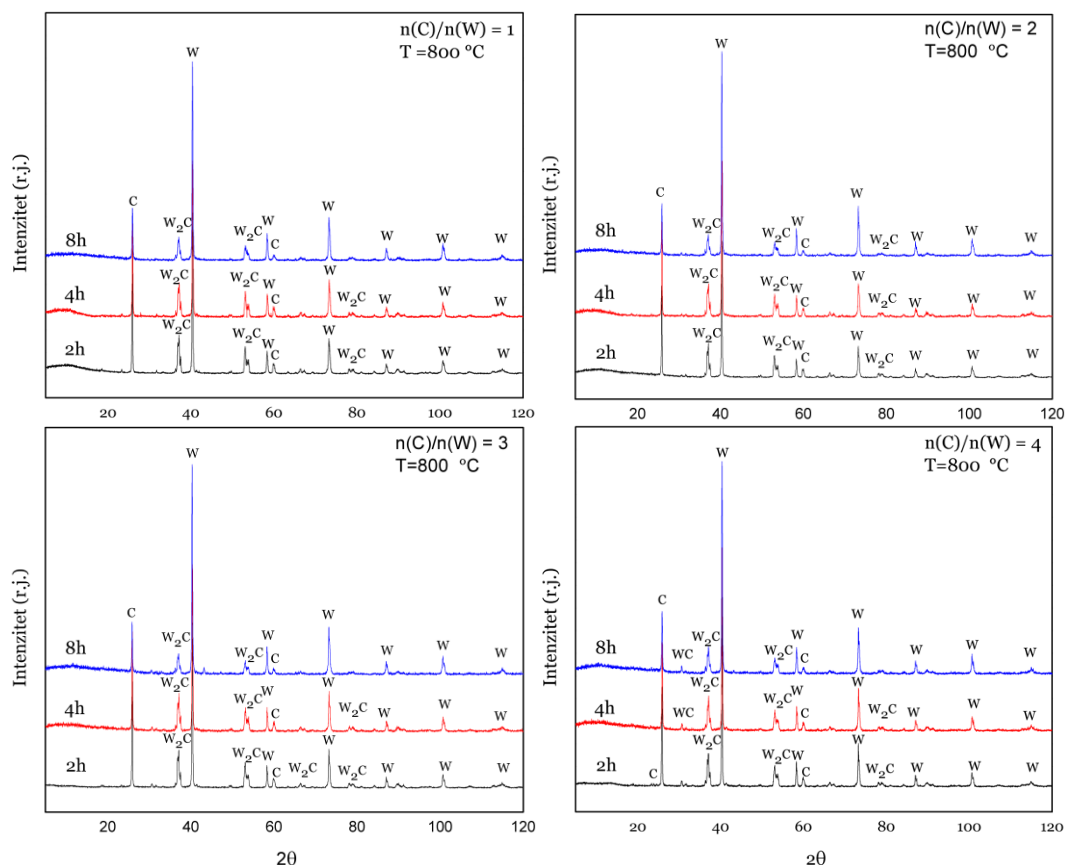
Kada je vreme termičkog tretiranja prahova u peći 2 h temperatura od 700 °C je dovoljna za odvijanje reakcije nastanka W_2C za sve početne molarne odnose prahova, s tim što je velika količina početnih elementarnih prahova nije reagovala.

Kada je vreme termičkog tretiranja prahova povećano na 4 h, na ovoj temperaturi, na difraktogramima praha uočava se porast broja refleksija karakterističnih za fazu W_2C , odnosno udeo ove faze u dobijenoj smeši praha je porastao, u odnosu na kraće vreme termičkog tretiranja. Kada je molarni odnos početnih prahova $n(C)/n(W)=4$, u dobijenoj smeši prahova prisutna je i faza WC.

Sa povećanjem vremena termičkog tretiranja prahova na 8 h, na temperaturi od 700 °C ne uočava se značajna razlika u odnosu na vreme tretiranja od 4 h.

- **$t = 2 - 8 \text{ h}, n(C)/n(W) = 1 - 4T = 800 \text{ °C}$**

Na slici 5.1.1.2.-2. prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih na 800 °C za sva vremena termičkog tretiranja i sve molarne odnose.



Slika 5.1.1.2.-2. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na temperaturi od 800 °C za različita vremena termičkog tretiranja i različite molarne odnose

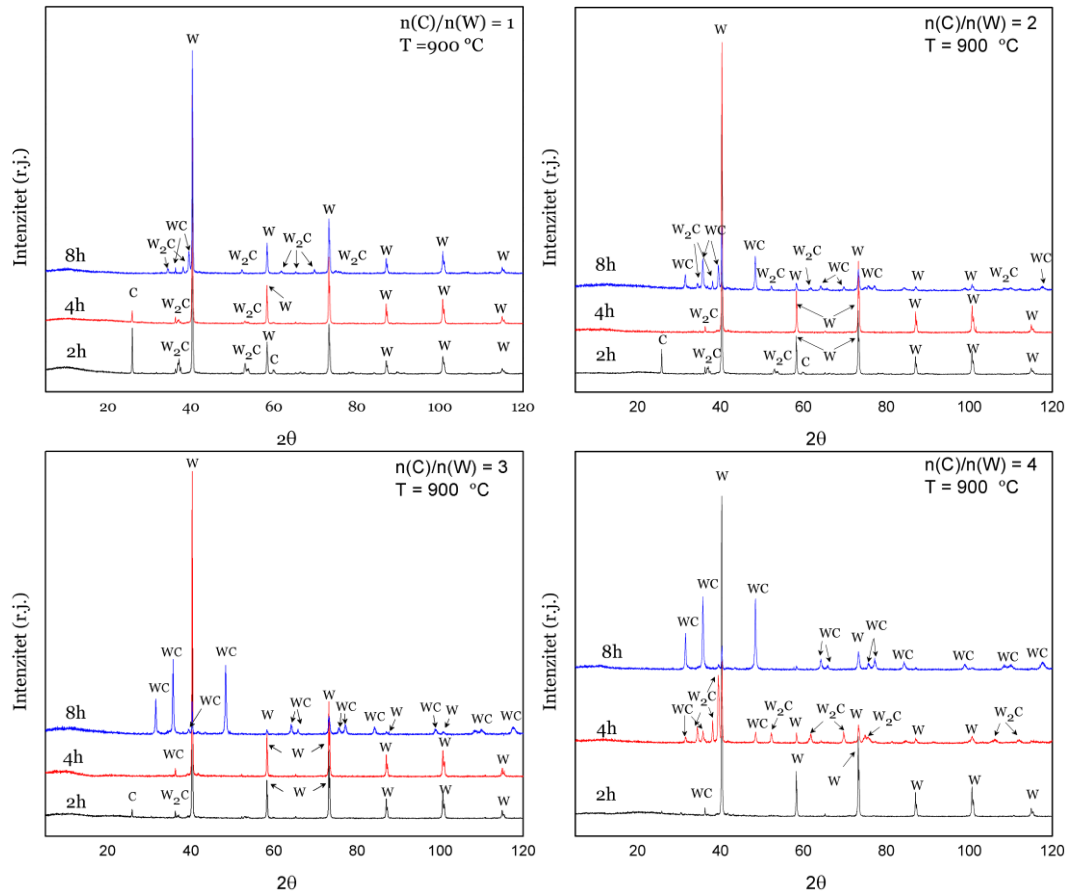
Kada je, na temperaturi 800 °C , vreme termičkog tretiranja prahova 2 h, na difraktogramima praha, pored refleksija W i C, uočavaju se refleksije faze W_2C . Njihov broj je veći u odnosu na broj refleksija na difraktogramima dobijenih posle tretiranja prahova 2 h na temperaturu od 700 °C .

Povećanjem vremena uticaja toplote na 4 h, na istoj temperaturi od 800 °C , nije došlo do promene u odnosu na vreme trajanja zagrevanja od 2 h, osim u slučaju kada je molarni odnos početnih prahova $n(C)/n(W) = 4$. Ovde je sada prisutna i faza WC pored, W, C i W_2C .

Produžavanjem vremena termičkog tretiranja na 8 h, nije došlo do značajne promene u odnosu na kraće vreme od 4 h.

- $t = 2 - 8 \text{ h}, n(\text{C})/n(\text{W}) = 1 - 4, T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Na slici 5.1.1.2.-3. prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ za sva vremena termičkog tretiranja i sve molarne odnose.



Slika 5.1.1.2.-3. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na temperaturi od $900 \text{ }^\circ\text{C}$ za različita vremena termičkog tretiranja i različite molarne odnose

Na temperaturi od $900 \text{ }^\circ\text{C}$, i vremenu izlaganja prahova ovoj temperaturi u trajanju od 2 h, u rezultujućoj smeši prahova, pored početnih C i W, očekivano, prisutna je i faza W_2C .

Povećavanjem trajanja termičkog tretmana na 4 h, za početne molarne odnose 1 i 2, jedina promena u sastavu dobijenih smeša je nedostatak refleksije C na odgovarajućim difraktogramima. U slučaju početnog molarnog odnosa 3, umesto faze W_2C prisut-

na je faza WC, takođe bez C. Kada je molarni odnos 4, u dobijenoj smeši prahova prisutni su W, W₂C i WC.

Posle 8 h zagrevanja prahova na difraktogramima praha uočava se najveća promena do sada. Kod prahova kod kojih je početni molarni odnos 3, gotovo sav dobijeni prah predstavlja WC, a sa molarnim odnosom 4, dobijene je monofazni uzorak WC.

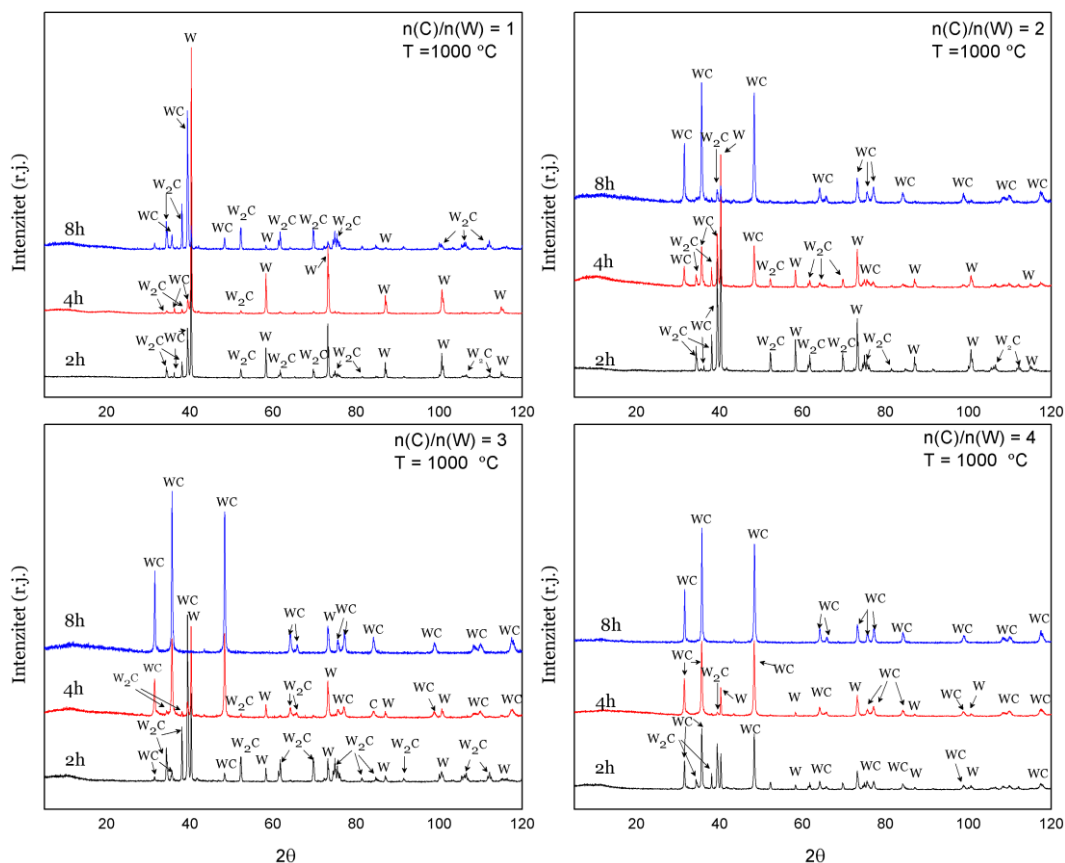
- **t = 2 – 8 h, n(C)/n(W) = 1 – 4T = 1000 °C**

Na slici 5.1.1.2.-4 prikazani su difraktogrami praha uzoraka dobijenih na 1000 °C za sva vremena termičkog tretiranja i sve molarne odnose.

Posle 2 h termičkog tretiranja prahova na temperaturi od 1000 °C, na difraktogramima praha dobijenih uzorka nema refleksija C. U dobijenim smešama prahova prisutne su faze W, W₂C i WC.

Kada je ovo vreme tretiranja povećano na 4 h u dobijenim smešama prahova nije došlo do značajnih promena sastava, odnosno prisutne su faze W, W₂C i WC.

Maksimalno proučavano vreme termičkog tretiranja prahova je dovelo do promene sastava dobijenih smeša prahova, u smislu da je za molarne odnose početnih prahova 3 i 4 dobijen jednofazni uzorak, i jedino prisutno jedinjenje je WC



Slika 5.1.1.2.-4. Rendgenski difraktogrami praha serije uzoraka dobijenih na temperaturi od 1000 °C za različita vremena termičkog tretiranja i različite molarne odnose

Na osnovu prikazanih rezultata, kojima je prikazan uticaj vremena termičkog tretiranja na sintezu praha WC, pri čemu su parametri temperature i molarnog odnosa početnih prahova posmatrani kao konstantni, može se zaključiti da je vreme termičkog tretiranja u trajanju od 2 h dovoljno za odvijanja reakcije između početnih prahova W i C u kojoj nastaje faza W_2C . Sa porastom vremena termičkog tretiranja na 4 h ne može se uočiti jasni doprinos ovog povećanja na prisustvo i koncentraciju prisutnih faza u dobijenim smešama prahova. Produžavanjem vremena termičkog tretiranja na 8 h uočava se značajnija promena u sastavu dobijenih smeša, odnosno u smeši dobijenoj kada je molarni odnos početnih prahova bio 4, za sve posmatrane temperature, prisutna je i faza WC. Za niže molarne odnose, neophodna je viša temperatura (900 i 1000 °C) da bi se

ova faza dobila u rezultujućoj smeši za vreme zadržavanja prahova u peći u trajanju od 8 h.

Rezultati uticaja temperature i vremena termičkog tretiranja prahova na sintezu praha WC pokazuju da su temperatura od 1000 °C i vreme od 8 h termičkog tretiranja prahova, za prahove kod kojih su molarni odnosi početnih prahova ugljenika prema volframu 3 i 4, dovoljni za sintezu praha WC. Zbog toga su detaljnije ispitane osobine na ovaj način sintetisanih prahova. Dati rezultati pokazuju i da aktivirana ugljenična tkanina ima potencijal za korišćenje priliko sinteze praha WC [193].

5.1.2. Određivanje specifične površine, poroznosti i raspodele veličine pora prahova

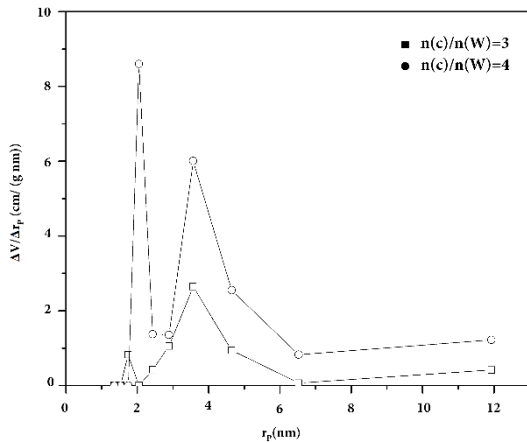
Određivanje specifične površine, poroznosti i raspodele veličine pora Braun-Emet-Teler metodom adsorpcione i deorpcione izoterme N₂ na prahovima WC dobijenim posle 8 h termičkog tretiranja prahova sa početnim molarnim odnosima ugljenika prema volframu 3 i 4, na 1000 °C prikazane su na slici 5.1.2.-1. Izoterme su dobijene na temperaturi tečnog azota (-196 °C), korišćenjem MekBejnovе gravimetrijske metode [217]. Ove izoterme su određene na osnovu količine adsorbovanog N₂ u funkciji relativnog pritiska P/P_0 , gde je P pritisak azota, a P₀ pritisak zasićene pare na temperaturi izoterme. Puni simboli su za adsorpciju, prazni za desopciju.

Ove sorpcione izoterme su histerezisnog tipa H4 prema nomenklaturi međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) [130] i ukazuju na prisustvo mezopora u dobijenim prahovima WC. Relativno mala količina adsorbovanog azota na niskom relativnom pritisku govori da u uzorcima nema mikropora.

Slika 5.1.2.-1. Azotne sorpcione izoterme prikazane kao funkcija adsorbovanog N₂ u zavisnosti od relativnog pritiska za prahove WC dobijenih posle 8 na 1000 °C.

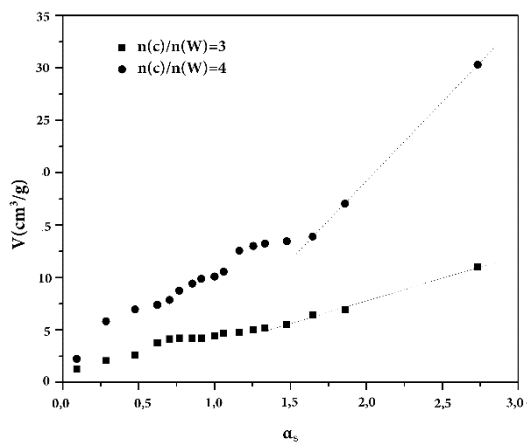
Distribucija veličina pora dobijenih uzoraka WC kod kojih su početni molarni odnosi C/W 3 i 4 posle 8 h termičkog tretiranja prahova na 1000 °C je prikazana na slici

5.1.1.2.-2. Ova raspodela dobijena je primenom BJH metode na desorpcione krive dobijenih izoterma [131]. Prikazane raspodele veličine pora pokazuju da su dobijeni prahovi WC u potpunosti mezoporozni, poluprečnika pora većeg od 2 nm.



Slika 5.1.2.-2. Raspodela veličina pora prahova WC dobijenih posle 8 h termičkog tretiranja prahova početnih molarnih odnosa $n(C)/n(W) = 3$ i 4 na $1000\text{ }^\circ\text{C}$

α_s dijagrami, dobijeni korišćenjem standardnih azotnih adsorpcionih izoterma [132-135] su prikazani na slici 4.1.2-3. Prave linije u oblasti visokih vrednosti α_s daju mezoporoznu specifičnu površinu, gde je uračunat doprinos spoljašnje površine mezopora (S_{mezo}) izračunate na osnovu nagiba prave, dok je zapremina mikropora izračunata na osnovu njenog odsečka.



Slika 5.1.2.-3. α_s -dijagrami azotne adsorpcione izoterme prahova WC dobijenih posle 8 na $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Vrednosti ukupne specifične površine dobijenih prahova WC date su u tabeli 5.1.2.-1. Na osnovu ove tabele može se reći da specifična površina zavisi od početnog molarnog odnosa ugljenika prema volframu, odnosno da uzorak sa većim molarnim odnosom ima veću specifičnu površinu usled visoke specifične površine prekursora C uzetog u višku. Izračunati parametri poroznosti (S_{mezo} , S_{mikro} , V_{mikro}) su takođe dati u tabeli 5.1.2.-1.

Tabela 5.1.2.-1 Vrednosti ukupne specifične površine dobijenih prahova WC

Uzorak	S_{BET}	S_{mezo}	S_{mikro}	V_{mikro}
$n(C)/n(W)$	(m^2g^{-1})	(m^2g^{-1})	(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})
3	14	14	-	-
4	30	30	-	-

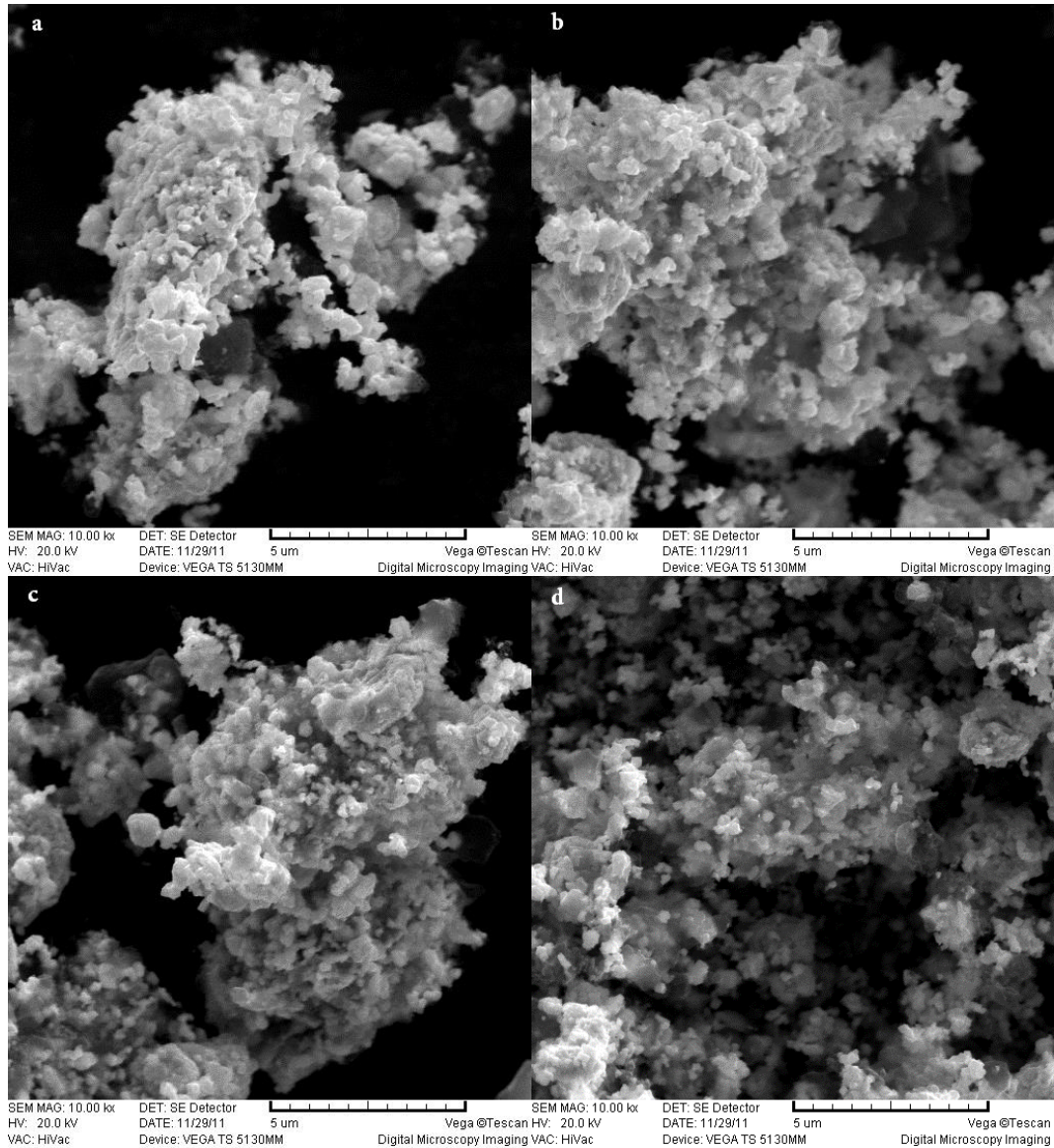
Rezultati određivanja specifične površine, poroznosti i raspodela pora pokazuju da su dobijeni prahovi mezoporozni, bez prisustva mikropora. Sve pore su prečnika većeg od 2 nm [193].

5.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

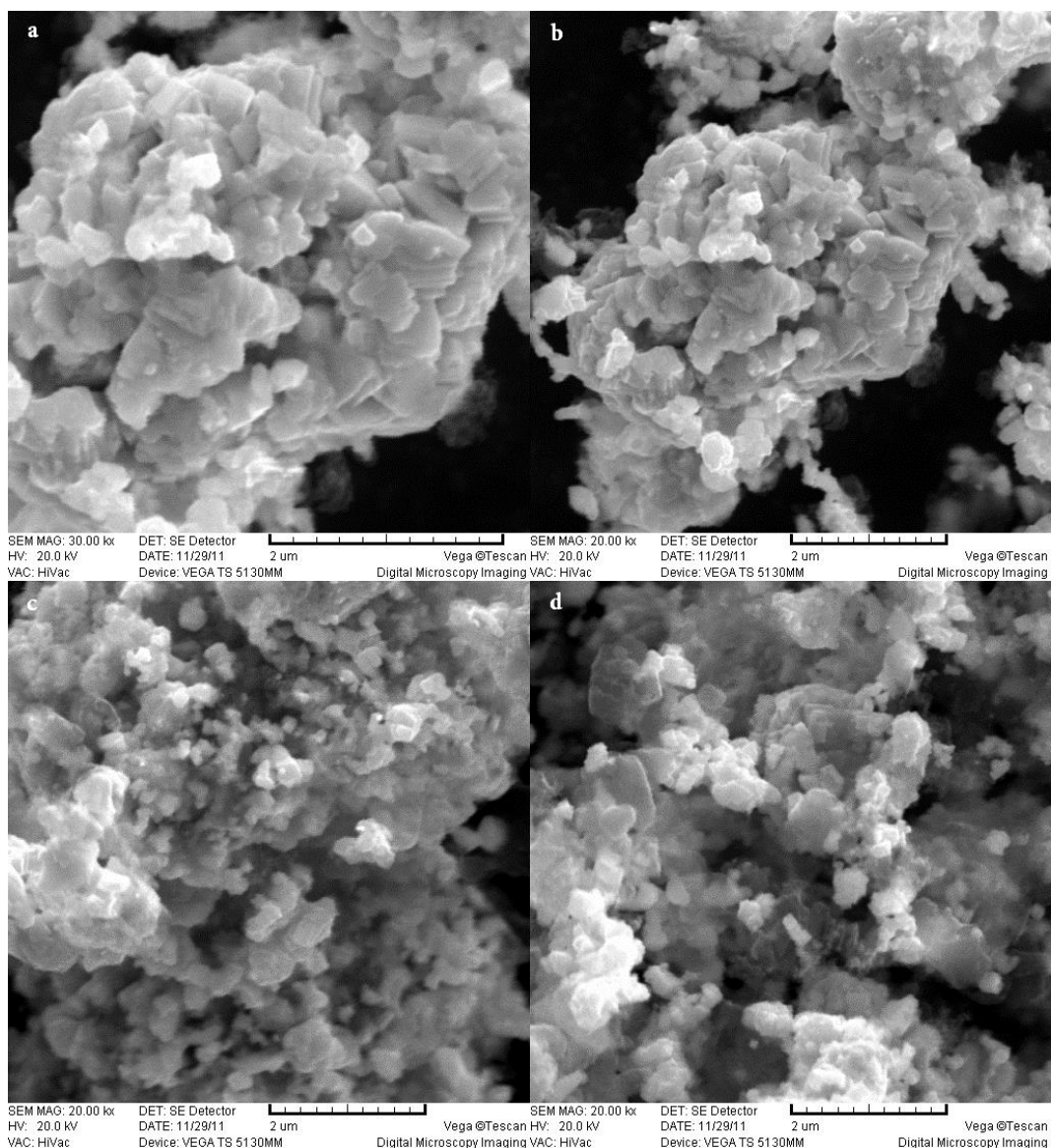
Na osnovu analize XRD dijagrama prahova dobijenih pri različitim uslovima sinteze uočeno je da na temperaturi od 1000 °C i vremenu termičkog tretiranja prahova u trajanju od 8 h za prahove kod kojih su početni molarni odnosi ugljenika prema volframu 3 i 4 jedina prisutna faza u dobijenoj smeši prahova je WC. Na ovim uzorcima urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija. Da bi se uporedila morfologija dobijenih uzoraka na slikama 5.1.3.-1. i 5.1.3.-2. dati su uporedo mikrografi ovih prahova na istim uvećanjima.

Jednostavnim pogledom na dobijene mikrografe može se uočiti da dobijeni prahovi imaju gotovo istu mikrostrukturu. Morfologija prahova pokazuje da je u pitanju granularna struktura kod koje su pojedinačne čestice povezane u aglomerisane komade. Pojedinačni kristali imaju ose približno istih dužina, uske raspodele veličina. Nepravilan

oblik kristala može se pripisati nedovoljnoj temperaturi žarenja koja bi omogućila brzu difuziju neophodnu za rast kristala. Grubom procenom može se reći da je veličina WC zrna u opsegu 0,3 – 0,5 μm .



Slika 5.1.3.-1. SEM mikrografi praha WC dobijenog posle 8 na 1000 °C sa uvećanjem 10000x

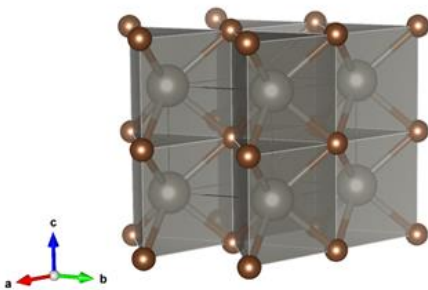


Slika 5.1.3.-2. SEM mikrografi praha WC dobijenog posle 8 na 1000 °C sa uvećanjem 20000x

Kod posmatranog praha WC dobijenog od prahova kod kojih je početni $n(C)/n(W)=3$ zrna su bolje povezane u odnosu na prahove sa početnim molarnim odnosom $n(C)/n(W)=4$. Zrna praha WC dobijenog od prahova kod kojih je početni molarni odnos 4 su manja, usled čega je veće rastojanje između njih što utiče na veću poroznost materijala u odnosu na prah WC dobijenog od prahova kod kojih je početni molarni odnos 3 [193]. Ovo je u skladu sa rezultatima BET metode prikazanih u prethodnom poglavlju.

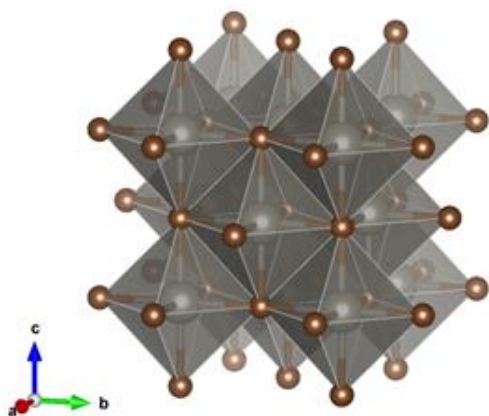
5.1.4. Rezultati strukturne optimizacije WC

Eksperimentalno poznata modifikacija volfram karbida (WC) kristališe heksagonalno, u prostornoj grupi $P-6m2$ (broj 187). Heksagonalni tip strukture WC označava se kao B_h prema „Strukturbericht” nomenklaturi ili prema Pirsonovom (Pearson) simbolu kao $hP2$ [218]. Atomi volframa su koordinisani sa šest atoma ugljenika pri čemu su koordinacioni poliedri trigonalne prizme povezane u trodimenzionalnu mrežu. (Slika 5.1.4.-1.).



Slika 5.1.4.-1. Vizuelni prikaz eksperimentalno potvrđene ravnotežne WC modifikacije heksagonalnog WC strukturnog tipa dobijen pomoću programa VESTA. Braon lopte predstavljaju atome C, sive lopte predstavljaju atome W.

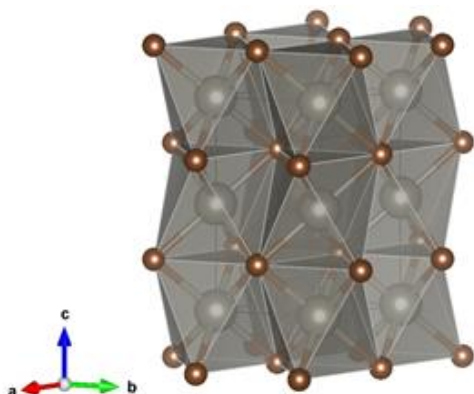
Još jedna eksperimentalno poznata modifikacija WC je kubična struktura koja kristališe u prostornoj grupi $Fm-3m$ (broj 225). Ova modifikacija je NaCl strukturnog tipa („Strukturbericht” oznaka B1, Pirsonov simbol cF8) [31, 219, 220]. Atom W je opet u koordinaciji šest atoma C, ali koordinacioni poliedri imaju oblik oktaedara (slika 5.1.4.-2.).



Slika 5.1.4.-2. Vizuelni prikaz eksperimentalno potvrđene kubične WC modifikacije NaCl strukturnog tipa dobijen pomoću programa VESTA. Braon lopte predstavljaju atome C, sive lopte predstavljaju atome W.

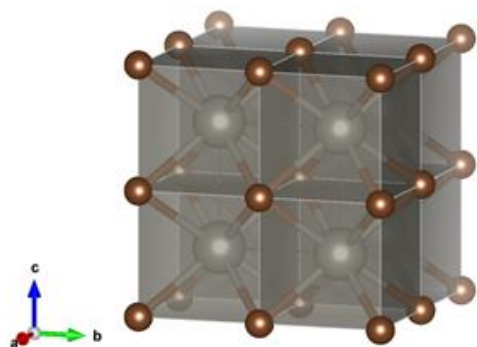
Na osnovu istraživanja Hea i autora [198] izabrani su kandidati za strukturnu optimizaciju WC primenom PBE funkcionala. Optimizovana su tri strukturna tipa.

Strukturni tip NiAs se pokazao kao potencijalno dobar strukturni kandidat. U ovom slučaju WC kristališe u prostornoj grupi $P6_3/mmc$ (broj 194), „Strukturbericht” oznaka B8_i, Pearsonov (Pearson) simbol $hP4$. Ova struktura je uobičajena za minerale prelaznih metala. Kod ovog strukturnog tipa atomi W zauzimaju oktaedarske pozicije u šupljinama heksagonalno raspoređenih atoma C. Svaki atom W okružuje šest atoma C, i obrnuto, svaki atom C okružuje šest atoma W (slika 5.1.4.-3.).



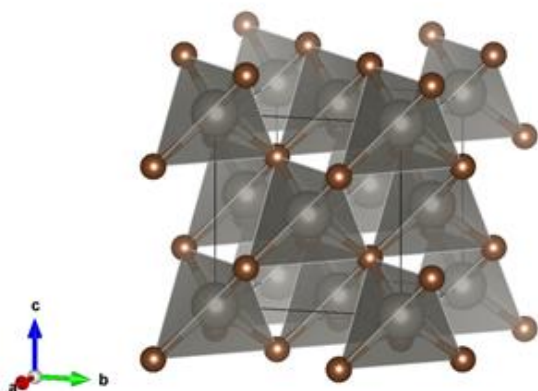
Slika 5.1.4.-3. Vizuelni prikaz eksperimentalno predložene modifikacije WC strukturnog tipa NiAs dobijen pomoću programa VESTA. Braon lopte predstavljaju atome C, sive lopte predstavljaju atome W.

Dalje je ispitivan strukturni tip CsCl („Strukturbericht“ oznaka B2, Pirsonov simbol $cP2$ [221]) u sistemu WC, koja je još jedan kubični strukturni kandidat. Ova modifikacija je prostorne grupe $Pm-3m$ (broj 221). Atomi volframa su u koordinaciji sa 8 atoma ugljenika i koordinacioni poliedri su oblika heksedra (slika 5.1.4.-4.).



Slika 5.1.4.-4. Vizuelni prikaz eksperimentalno predložene modifikacije WC strukturnog tipa CsCl dobiojen pomoću programa VESTA. Braon lopte predstavljaju atome C, sive lopte predstavljaju atome W.

Još jedna moguća modifikacija u sistemu WC je kubični strukturni tip ZnS, pollitip sfalerit, („Strukturbericht“ oznaka B4, Pirsonov simbol $hp4$) koja kristališe u prostornoj grupi $P6_3mc$ (broj 186) (slika 5.1.4.-5.). Kod ovog tipa strukture atomi volframa su u koordinaciji IV, a koordinacioni poliedri oblika tetraedra povezani su zajedničkim rogljevima.



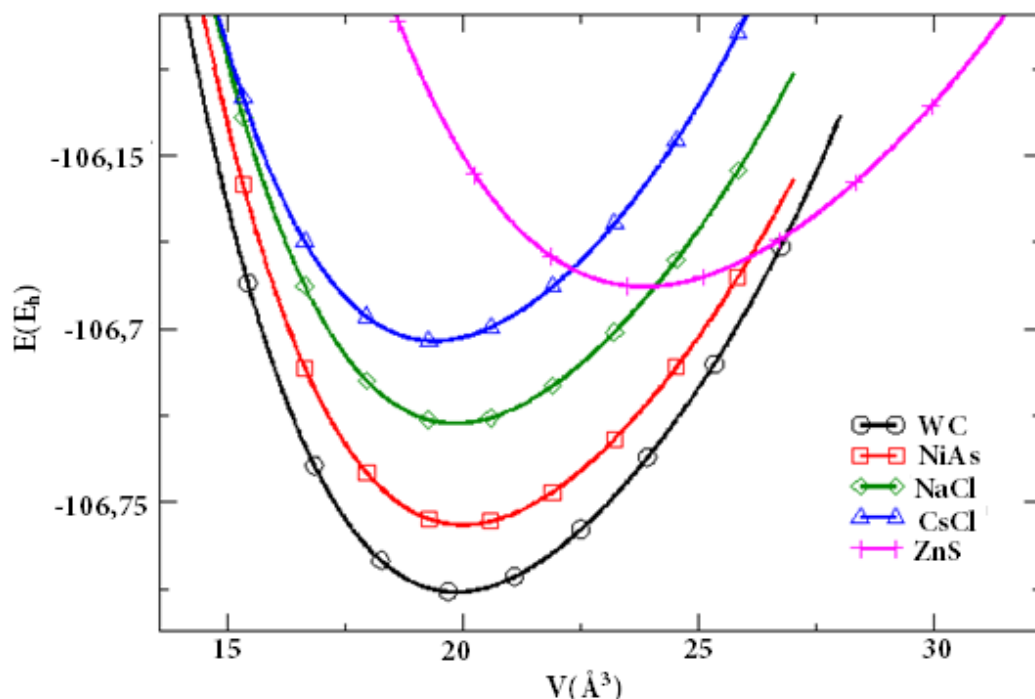
Slika 5.1.4.-5. Vizuelni prikaz eksperimentalno predložene modifikacije WC strukturnog tipa ZnS dobiojen pomoću programa VESTA. Braon lopte predstavljaju atome C, sive lopte predstavljaju atome W.

Rezultati strukturne optimizacije parametara ćelije u pet strukturnih tipova dobijeni primenom PBE funkcionala - WC, NaCl, ZnS, CsCl, NiAs – dati su u tabeli 5.1.4.-1.

Tabela 5.1.4.-1. Strukturni parametri za WC dobijeni primenom PBE funkcionala

Strukturni tip	Prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije (Å)	Frakcione koordinate
WC	<i>P-6m2</i> (br. 187)	$a = 2,90$ $c = 2,84$	$W(0\ 0\ 0)$ $C(2/3\ 1/3\ 0.50)$
NaCl	<i>Fm-3m</i> (br. 225)	$a = 4,29$	$W(0\ 0\ 0)$ $C(1/2\ 1/2\ 1/2)$
ZnS	<i>F-43m</i> (br. 216)	$a = 4,57$	$W(0\ 0\ 0)$ $C(1/4\ 1/4\ 1/4)$
CsCl	<i>Pm-3m</i> (br. 221)	$a = 2,69$	$W(0\ 0\ 0)$ $C(1/2\ 1/2\ 1/2)$
NiAs	<i>P63/mmc</i> (br. 194)	$a = 2,85$ $c = 5,67$	$W(0\ 0\ 0)$ $C(2/3\ 1/3\ 1/4)$

Krive zavisnosti energije i zapremine (E_V) dobijene PBE funkcionalom prikazane su na slici 5.1.4.-6.



Slika 5.1.4.-6. Krive energija u funkciji zapremine, za posmatrane strukturne tipove u WC sistemu, izračunate korišćenjem PBE funkcionala

Sa slike 5.1.4.-6. se vidi da je struktura sa minimum energije heksagonalna i eksperimentalno poznata struktura WC, a da su ostale strukture metastabilne. Postoji mogućnost da se ove strukture sintetišu na visokim temperaturama ili u tankim filmovima (ZnS).

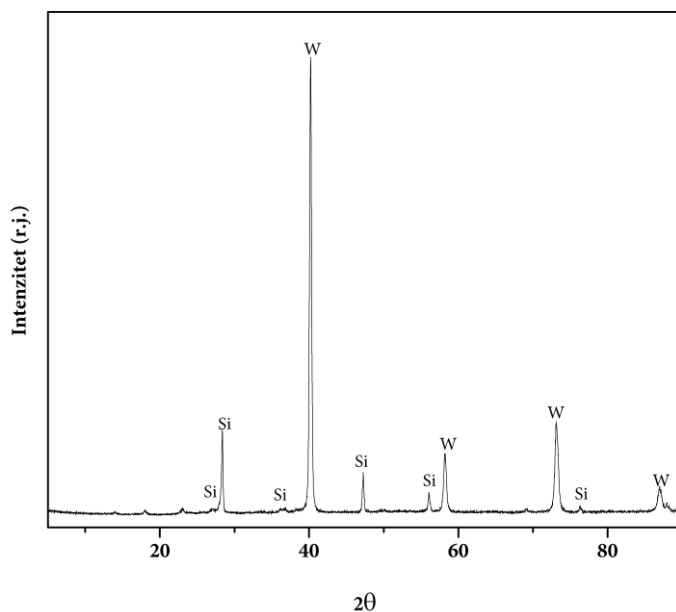
5.2. Rezultati ispitivanja prahova WSi_2 i W_5Si_3

U odeljku 5.2 ovog rada su predstavljeni i prodiskutovani rezultati ispitivanja sinteze smeše prahova WSi_2 i W_5Si_3 . Metodom rendgenske difraktometrije praha proučavani su uslovi sinteze ovih jedinjenja od početnih prahova W i Si (odeljak 4.2.1).

5.2.1. Metoda rendgenske difraktometrije praha

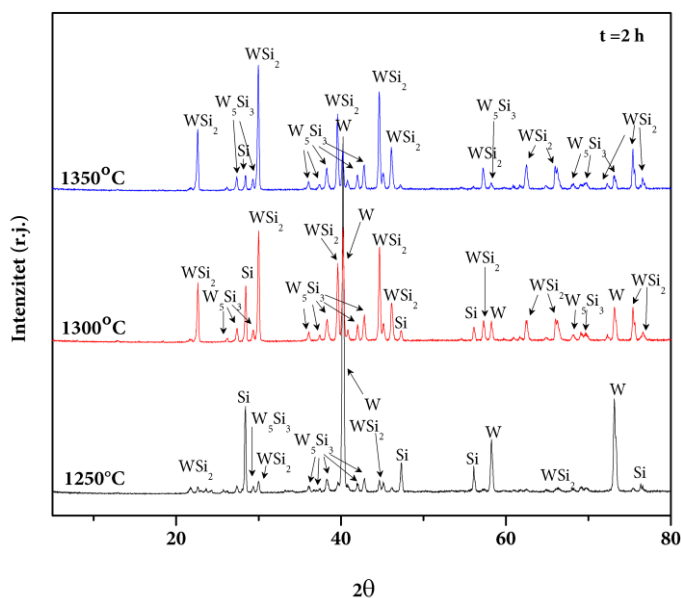
Rendgenska difraktometrija praha je primenjena radi praćenja svakog koraka sinteze materijala, uključujući efekat temperature i žarenja materijala na sintezu prahova volfram silicida.

Na slici 5.2.1.-1. prikazan je rendgenski difraktogram praha nakon homogenizacije prahova W i Si. Analizom difraktograma uočava se da homogenizacija nije dovela do reakcije između ova dva praha.



Slika 5.2.1.-1. Rendgenski difraktogram praha homogenizovane smeše prahova W i Si

Na slici 5.2.1.-2. prikazani su rendgenski difraktogrami prahova dobijenih na različitim temperaturama posle termičkog tretiranja smeše prahova W i Si u trajanju od 2h.



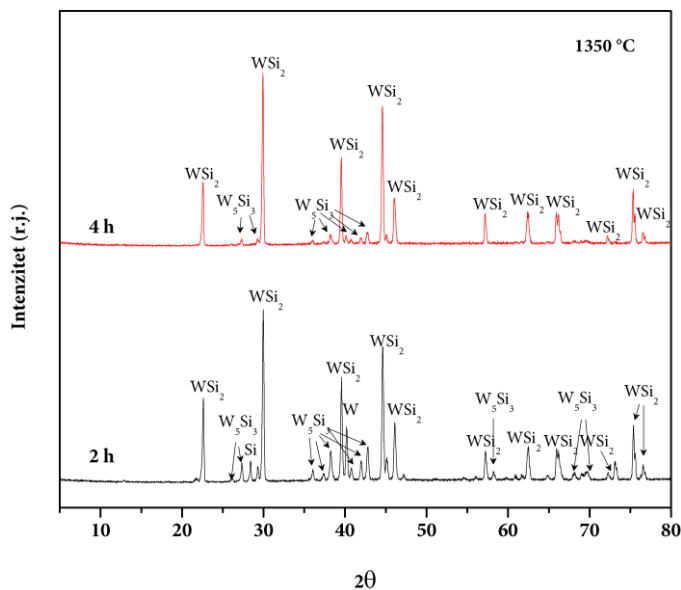
Slika 5.2.1.-2. Rendgenski difraktogrami prahova dobijenih na različitim temperaturama posle termičkog tretiranja smeše prahova W i Si u trajanju od 2h

Na osnovu difraktograma može se zaključiti da je temperatura od 1250 °C dovoljna za odvijanje reakcija između elementarnih prahova W i Si u kojima nastaju jedinjenja WSi_2 i W_5Si_3 . Međutim, u dobijenoj smeši prahova i dalje su prisutni neizreagovali elementarni prahovi W i Si.

Na temperaturi od 1300 °C broj i intenzitet refleksija početnih elementarnih prahova na difraktogramu praha je manji, a broj refleksija karakterističnih za faze silicida volframa veći u odnosu na refleksije uzorka dobijenog na nižoj temperaturi.

Povećanjem temperature na 1350 °C gotovo sav W i Si su međusobno izreagovali, što se vidi na osnovu samo dve prisutne karakteristične refleksije na difraktogramu praha. Ostatak smeše čine isključivo prahovi WSi_2 i W_5Si_3 .

Da bi se pronašli optimalni uslovi sinteze prahova volfram disilicida, proveren je i uticaj vremena zadržavanja prahova u peći za ovu sintezu pri konstantnoj temperaturi. Odnosno, eksperimentalno gledano, povećano je vreme termičkog tretiranja prahova sa 2 na 4 h, dok je temperatura bila 1350 °C. Dobijeni difraktogrami sintetisanih prahova su prikazani na slici 5.2.-3. jedan iznad drugog radi lakšeg poređenja.

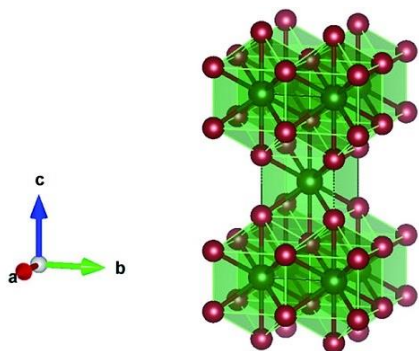


Slika 5.2.1.-3. Rendgenski difraktogrami prahova dobijenih na temperaturi od 1350 °C posle termičkog tretiranja smeše prahova W i Si u trajanju od 2 i 4 h

Posmatranjem difraktograma prahova dobijenih posle zagrevanja prahova na 1350 °C uočava se da sa povećanjem vremena zagrevanja sa 2 na 4 h, u dobijenoj smeši prahova jedino su prisutne faze volframovih silicida, bez prisustva početnih elementarnih prahova. Ovo su izabrani uslovi pod kojima su sintetisani prahovi volframovih silicida koji su dodati kao aditiv sinterovanju praha WC [194].

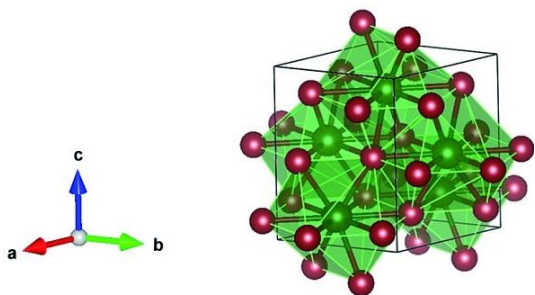
5.2.2. Rezultati strukturne optimizacije WSi₂

Eksperimentalno poznata modifikacija volfram disilicida kristališe tetragonalno, u prostornoj grupi *I4/mmm* (broj 139) Ravnotežna WSi₂ tetragonalna modifikacija je strukturnog tipa MoSi₂ „Strukturbericht” oznaka C11_b, Pirsonov (Pearson) simbol *tI6* [222-224]. Ovaj strukturni tip je karakterističan za sekvencijalno (redno) slaganje atomskih slojeva W i Si duž c ose sa koordinacijom 10 atoma W atomima Si (Slika 5.2.2.-1.).



Slika 5.2.2.-1. Vizuelni prikaz eksperimentalno potvrđene ravnotežne WSi_2 modifikacije tetragonalnog $MoSi_2$ strukturnog tipa dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W.

Još jedna eksperimentalno potvrđena struktura WSi_2 na niskim temperaturama i/ili tankim filmovima je heksagonalna, prostorne grupe $P6_222$ (broj 180) (Slika 5.2.2.-2.). U literaturi, heksagonalna modifikacija je definisana kao metastabilna, strukturnog tipa $CrSi_2$ („Strukturbericht” oznaka C40, Pirsonov simbol $hP9$) [95, 96, 225]. U heksagonalnoj modifikaciji WSi_2 atom W zadržava koordinacioni broj 10, ali se koordinacioni poliedar razlikuje u odnosu na poliedar kod tetragonalne strukture.

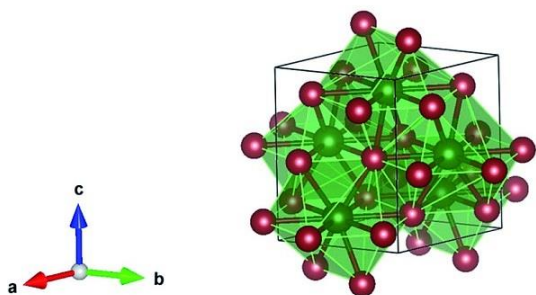


Slika 5.2.2.-2. Vizuelni prikaz eksperimentalno potvrđene metastabilne WSi_2 modifikacije heksagonalnog $CrSi_2$ strukturnog tipa dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W

Da bi se predvidelo koja kristalna modifikacija nekog jedinjenja je moguća u hemijskom sistemu, ili čak koje nepoznato jedinjenje može biti sintetisano, potrebna su globalna istraživanja površine potencijalnih energija [163, 167]. Ukoliko interakcije između atoma ne mogu lako da se opišu jednostavnim energetske potencijalima, kao

što je u sistemu W-Si, koristan prvi korak je pretraga baze podataka (data mining) [191, 226-228]. U ovom istraživanju izvršeno je pretraživanje ICSD baza podataka [164] sa fokusom na relevantne sisteme silicijuma, kao i relevantne binarne komponente. Osim eksperimentalno potvrđenih modifikacija WSi_2 (tetragonalne $MoSi_2$ i heksagonalne $CrSi_2$) istraživano je nekoliko dodatnih modifikacija volfram disilicida. Poznate kristalne strukture vatrostalnih silicida koje su od značaja prilikom istraživanja sistema W-Si su: $CrSi_2$ (C40) tip, $MoSi_2$ (C11b) tip, $TiSi_2$ (C54) tip i $ZrSi_2$ (C49) tip [229] strukture, koje su istraživane na ab initio nivou.

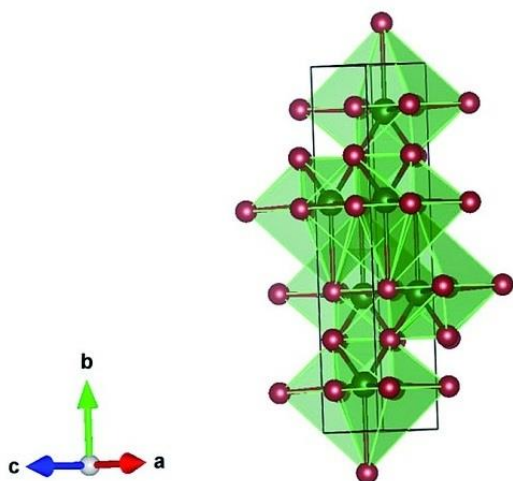
Strukturni $TiSi_2$ tip rombične simetrije sa prostornom grupom $FdddZ$ (broj 70) („Strukturbericht” oznaka C54, Pirsonov simbol oF24) može biti dobar strukturni kandidat [214]. Na osnovu DFT optimizacije (korišćenjem CMPZ algoritma u programu KPLOT) početna struktura $TiSi_2$ je očuvana, i ima desetostruku koordinaciju atoma volframa atomima silicijuma (Slika 5.2.2.-3.), što je slično sa eksperimentalno posmatranim strukturama. U literaturi se mogu pronaći rezultati koji su u skladu sa primenjenim DFT proračunima [230].



Slika 5.2.2.-3. Vizuelni prikaz predložene modifikacije WSi_2 strukturnog tipa $TiSi_2$ dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W

Dalje je ispitivan $ZrSi_2$ strukturni tip („Strukturbericht” oznaka C49, Pirsonov simbol oC12) u sistemu WSi_2 [214], koji je još jedan rombični strukturni kandidat. U ovom slučaju, početni $ZrSi_2$ strukturni tip nije očuvan nakon DFT optimizacije, već je uočen novi tip, tip „poput $ZrSi_2$ “ (Slika 5.2.2.-4.). Iako je ova nova modifikacija „poput $ZrSi_2$ “ iste prostorne grupe $Cmcm$ (broj 63) kao i početni $ZrSi_2$ tip, postoji razlika u kri-

stalnoj strukturi i koordinacionom broju. Originalni $ZrSi_2$ tip je desetostruke koordinacije atoma Zr atomima Si, dok je kod nove strukturne modifikacije reč o jedanestostrukoj koordinaciji atoma W atomima Si. Tačnije, koordinacioni poliedar sadrži dva atoma Si bližih atomu W (međusobno rastojanje između atoma Si i W je približno 1,7 Å) u odnosu na drugih četiri atoma Si (međusobno rastojanje između atoma Si i W je 2,5 Å što je prosečno rastojanje između ovih atoma u drugim modifikacijama WSi_2). Takođe, kod ove strukturne modifikacije postoji još 5 atoma Si koji su udaljeni 3,7-3,8 Å od centralnog atoma W.

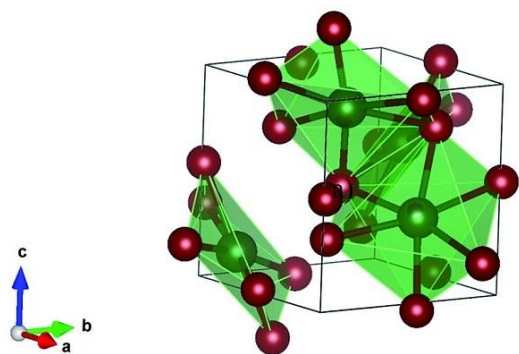


Slika 5.2.2.-4. Vizuelni prikaz predložene modifikacije WSi_2 strukturnog tipa „poput $TiSi_2$ “ dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W

Iako se čini da WSi_2 može postojati u nekoliko, naizgled komplikovanih, rombičnih (tip $TiSi_2$ i tip „poput $ZrSi_2$ “), heksagonalnih (tip $CrSi_2$) i tetragonalnih modifikacija (tip $MoSi_2$), one u suštini imaju zajednički gradivni blok stukture koji čine gotovo heksagonalni WSi_2 slojevi. Tačnije, rombična (tip $TiSi_2$), heksagonalna (tip $CrSi_2$) i tetragonalna (tip $MoSi_2$) modifikacije se mogu formirati uvođenjem jednostavnih promena u naslagane sekvence skoro heksagonalnih WSi_2 slojeva [231-233]. Čini se da je ova strukturna pojava u vezi sa popunjavanjem d-orbitale prelaznih metala koji čine strukturne prototipove. Disilicidi IV grupe periodnog sistema elemenata- $TiSi_2$ i $ZrSi_2$ -

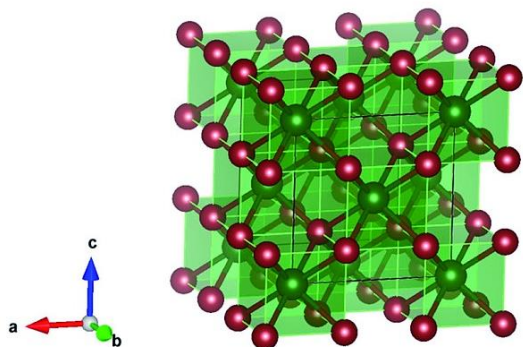
koji formiraju rombične strukture, sadrže četveroosnoje (ABCD) i dvoslojne (AB) sekvence, respektivno. Komponente V grupe PSE konzistentno usvajaju troslojnu (ABC) heksagonalnu strukturu tipa CrSi_2 , dok su stabilne modifikacije materijala iz VI grupe PSE i heksagonalnog (CrSi_2 tip) i dvoslojnog tetragonalnog strukturnog tipa (MoSi_2). Metastabilni tanki filmovi MoSi_2 i WSi_2 mogu biti formirani pomoću tehnike implementacije jonima i na niskim temperaturama žarenja [96, 225, 234].

Pretragom ICSD baze dodatno je proučavan i strukturni kandidat SrSi_2 [214]. Ovakva modifikacija WSi_2 do sada nije proučavana u sistemu WSi_2 . Strukturni tip SrSi_2 kristališe kubično u prostornoj grupi $P4_232$ (broj 312, Pirsonov simbol $cP12$). Lokalna DFT optimizacija volfram disilicida strukturnog tipa „poput SrSi_2 “ dala je rezultat kod kog se atomi Si ponašaju kao trovalentni anjoni povezani susednim atomima, dok su katjoni W okruženi sa šest atoma silicijuma, prosečne udaljenosti od 2,6 Å. U originalnom sistemu SrSi_2 atom Sr je okružen sa 6 atoma Si, gde su prisutne dve duže aksijalne veze i šest kraćih pseudo-ekvatorijalnih veza. Kod WSi_2 modifikacije, atomi Si duže aksijalne veze su smešteni dalje od prvog koordinacionog poliedra (koji čini šest najbližih atoma Si atomu W), na rastojanju od oko 3,5 Å. Ovo pomeranje efektivno smanjuje koordinaciju na 6 (slika 5.2.2.-5.). Mogući razlog ovoga je delimično kovalentni karakter veza [235].



Slika 5.2.2.-5. Vizuelni prikaz predložene modifikacije WSi_2 strukturnog tipa „poput SrSi_2 “ dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W

Još jedan strukturni tip u sistemu WSi_2 koji do sada nije teorijski ili eksperimentalno uočen je strukturni tip CaF_2 (slika 5.2.2.-6.) [214]. Ovaj CaF_2 strukturni kandidat je kubičan, prostorne grupe $Fm-3m$ (broj 225). U literaturi ova struktura je poznata kod minerala fluorita (Pirsonov simbol cF12) [236]. I ovde, kao i u prethodnom kubičnom slučaju, atom W je okružen sa osam atoma Si.



Slika 5.2.2.-6. Vizuelni prikaz predložene modifikacije WSi_2 strukturnog tipa „poput $SrSi_2$ “ dobijen pomoću programa VESTA. Crvene lopte predstavljaju atome Si, svetlozelene lopte predstavljaju atome W

Svi strukturni kandidati dobijenim DFT optimizacijom, sa odgovarajućim parametrima jedinične ćelije i pozicijama atoma su dati u tabeli 5.2.2.-1. DFT proračuni su saglasni sa eksperimentalnim rezultatima predstavljenim u ovom radu, kao i sa eksperimentalnim rezultatima datim u literaturi [95, 96, 223, 225, 237, 238]. Dobijeni rezultati proračuna se veoma dobro poklapaju sa rezultatima teorijskih istraživanja iz literature, gde su ona već dostupna [230, 233, 239]. Primećeno je nešto bolje poklapanje rezultata kada je korišćen LDA funkcional u odnosu na GGA-PBE rezultate.

Tabela 5.2.2.-1. Parametri rešetke i pozicije atoma modifikacija WSi_2 dobijenih na 1350 °C i proračuna uz literature, upoređeni sa izračunatim/predviđenim modifikacijama WSi_2 nakon ab initio optimizacija korišćenjem LDA i GGA-PBE funkcionala. a) ovaj rad b) [225]

Modifikacija i prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije (Å) i frakcione koordinate		
	Ekperiment ^{a)} Teorija ^{b) c)}	GGA-PBE ^{a)}	LDA ^{a)}
MoSi₂ tip – ravnotežni	$a = 3,208, c = 7,821^{a)}$	$a = 3,249, c = 7,948$	$a = 3,214, c = 7,889$
I4/mmm (broj 139)	W (0 0 0) Si 0 0 0.322(1)	W (0 0 0) Si (0 0 0,3346)	W (0 0 0) Si (0 0 0,3347)
CrSi₂ tip – LT faza	$a = 4,614, c = 6,414^{b)}$	$a = 4,656, c = 6,672$	$a = 4,607, c = 6,672$
P6₂22 (broj. 180)	W (0,5 0 0,5) Si (0,164 0,328 0,5)	W (0,5 0 0) Si (0,1639 0,3278 0)	W (0,5 0 0) Si (0,1641 0,3282 0)
TiSi₂ tip – predviđen	$a = 7,838, b = 4,524,$ $c = 8,959^{c)}$	$a = 8,060, b = 4,630,$ $c = 8.976$	$a = 7,964, b = 4,590,$ $c = 8.906$
FdddZ		W(0,125 0,125 0,125) Si(-0,0377 -0,375 0,125)	W(0,125 0,125 0,125) Si(-0,0383 -0,375 0,125)
„poput ZrSi₂“ tip - predviđen Cmcm (broj 63)	$a = 3,180, b = 12,230,$ $c = 4,151^{c)}$	$a = 3,486, b = 15,524,$ $c = 3,391$	$a = 3,448, b = 15,283,$ $c = 3,361$
„poput SrSi₂“ tip - - predviđen P4₃2 (broj 212)		$a = 5,819$ W (0,125 0,125 0,215) Si (-0,2208 -0,2208 - 0,2208)	$a = 5,755$ W (0,125 0,125 0,215) Si (-0,2202 -0,2202 - 0,2202)
CaF₂ tip – predviđen	-	$a = 5,927$	$a = 5,877$
Fm3m (broj 225)		W (0 0 0) Si (0,25 -0,25 -0,25)	W (0 0 0) Si (0,25 -0,25 -0,25)

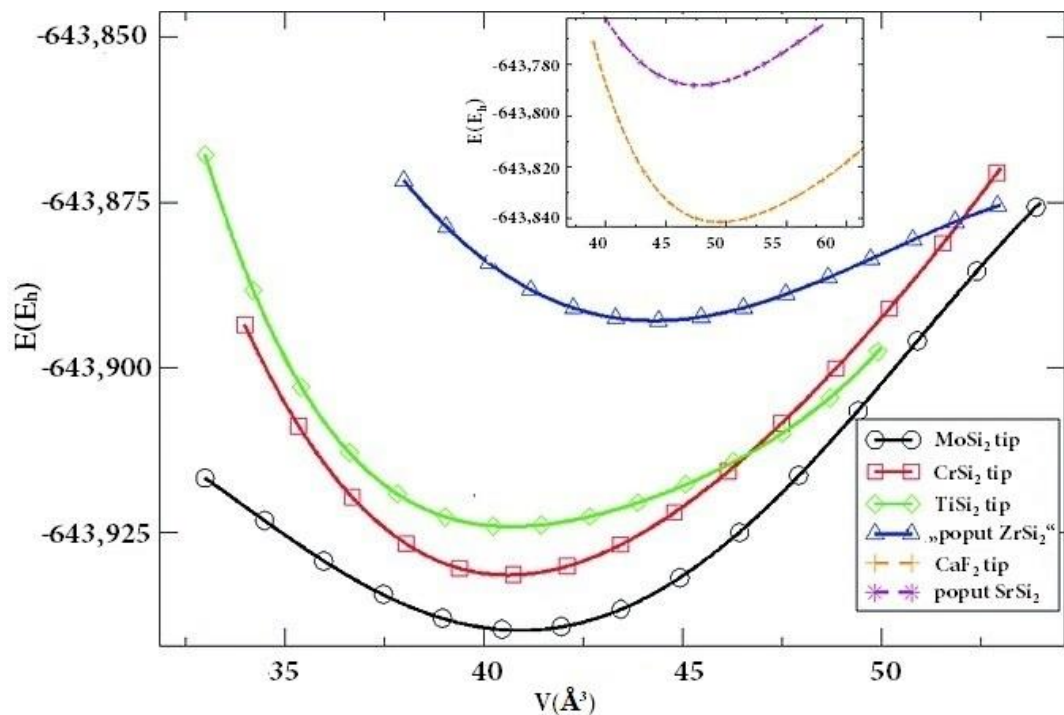
Kada je reč o kinetičkoj stabilnosti ovih predviđenih struktura, uz napomene da su lokalne minimizacije primenjene bez ograničenja simetrije i uključuju značajna pomeranja atoma u slučaju novopredviđenih struktura, dolazi se do zaključka da su konačne strukture lokalni minimumi.

Opadajuće razvrstane vrednosti ukupnih energija date su u tabeli 5.2.2.-2. Krive zavisnosti $E(V)$ su prikazane na slici 5.2.2.-7. Uočeno je da prilikom poređenja ukupne energije, rezultati proračuna na osnovu GGA funkcionala su konzistentni i uporedivi sa onim dobijenim korišćenjem LDA funkcionala. Ravnotežna modifikacija WSi_2 ima najniži energetska minimum nezavisno od korišćenog DFT metoda, što je u skladu sa prethodnim eksperimentalnim i teorijskim podacima stabilne faze WSi_2 pri normalnim uslovima. Iz izračunatih $E(V)$ krivih, metastabilan $CrSi_2$ strukturni tip je posmatran kao najbliži izračunati minimum energije do ravnotežne WSi_2 strukture.

Tabela 5.2.2.-2 Izračunate ukupne energije modifikacija WSi_2 nakon ab initio lokalne optimacije korišćenjem LDA i GGA-PBE funkcionala. Vrednost energije po jednoj formulskoj jedinici data je u hartrijima (E_h).

Modifikacija	Ukupna energija (E_h)	
	GGA-PBE	LDA
MoSi₂ tip – ravnotežni	-646,0386	-643,9394
CrSi₂ tip – LT faza	-646,0321	-643,9312
TiSi₂ tip – predviđen	-646,0246	-643,9240
poput ZrSi₂ tip - predviđen	-645,9949	-643,8929
CaF₂ tip – predviđen	-645,9433	-643,8379
„poput SrSi₂“ tip - predviđen	-645,8936	-647,7880

Na slici 5.2.2.-7., glavne $E(V)$ krive su za četiri najrelevantnija strukturna tipa ($MoSi_2$, $CrSi_2$, $TiSi_2$ i tip „poput $ZrSi_2$ “), dok su strukturne modifikacije tipova „poput $SrSi_2$ “ i CaF_2 stavljene u umetnutu sliku zbog velikih vrednosti energija u odnosu na četiri istaknuta strukturna tipa. Izračunata energija po jednoj formulskoj jedinici data je u hartrijima (E_h).



Slika 5.2.2.-7. Krive energija u funkciji zapremine, za posmatrane strukturne tipove u WSi_2 sistemu, izračunate korišćenjem LDA funkcionala

Strukturna modifikacija tipa $MoSi_2$, koja je energetski favorizovani strukturni kandidat, je slične energije kao eksperimentalno posmatrana modifikacija WSi_2 (tabela 5.2.2.-2.). Iako se strukturna modifikacija tipa $TiSi_2$ čini metastabilnom, njena $E(V)$ kriva je veoma bliska krivi niskotemperaturne strukturne modifikacije $CrSi_2$. Strukturni tip $TiSi_2$ je bolji strukturni kandidat za veće zapremine od strukturnog tipa $CrSi_2$ a možda čak i bolji od strukturnog tipa $MoSi_2$ (slika 5.2.2.-1.). Ovo može ukazati na mogući put sinteze WSi_2 strukturnog tipa $TiSi_2$.

Još jedan interesantan metastabilni strukturni kandidat u oblastima efektivnog negativnog pritiska je strukturna modifikacija tipa „poput $ZrSi_2$ “ (slika 5.2.2.-5.). Ova modifikacije je energetski znatno manje favorizovana u odnosu na strukturne tipove $CrSi_2$ i $TiSi_2$. Uprkos tome, na slici 5.2.2.-7. se uočava da na visokim efektivnim negativnim pritiscima ova strukturna modifikacija je verovatno termodinamički stabilna faza, i u skladu sa tim mogu biti predloženi putevi njene sinteze. S druge strane, visoke energije

strukture WSi_2 strukturnih tipova „poput $SrSi_2$ “ i CaF_2 ukazuju da bi ove modifikacije bilo veoma teško sintetisati u sistemu W-Si.

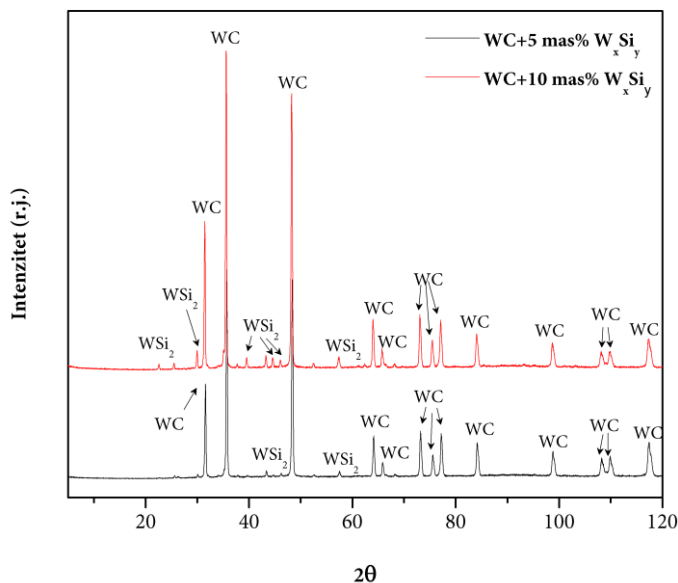
Ovde se može zaključiti da su rezultati pretrage baze podataka dali različite strukturne kandidate u sistemu WSi_2 , i da su neki od njih obećavajući kandidati novih modifikacija WSi_2 [214]. Dalja istraživanja njihovih strukturnih, fizičkih i hemijskih osobina otvaraju nova pitanja, koja nisu deo istraživanja ovog rada.

5.3. Rezultati ispitivanja sinterovanih ispresaka WC uz dodatak aditiva WSi_2 i W_5Si_3

U ovom poglavlju su prikazani i prodiskutovani rezultati ispitivanja sinterovanih uzoraka WC uz dodatak sintetisanog aditiva smeše prahova volframovih silicida WSi_2 i W_5Si_3 .

5.3.1. Metoda rendgenske difraktometrije na polikristalnom uzorku

Sintetisana smeša prahova silicida volframa dobijena termičkim tretiranjem u trajanju od 4 h na temperaturi od $1350\text{ }^\circ\text{C}$ i u protoku Ar, dodata je u komercijalni prah WC. Prahovi su homogenizovani u kugličnom mlinu u trajanju od 24 h. Količina dodatih silicida u prah WC je bila 5 i 10 mas%. Posle homogenizacije i sinterovanja, dobijeni ispresci su polirani i snimljeni. Na slici 5.3.1.-1. prikazani su difraktogrami dobijenih čvrstih uzorka.

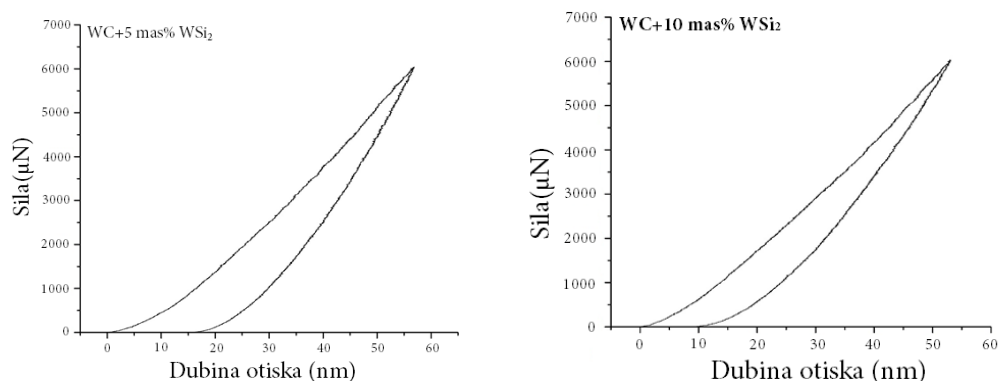


Slika 5.3.1.-1. Rendgenski difraktogrami sinterovanih čvrstih uzoraka WC uz dodatak volfram silicida

Nakon sinterovanja uzoraka, što se uočava na difraktogramima snimljenih čvrstih uzoraka, sav W_5Si_3 je prešao u WSi_2 . Ovo je u delimičnom skladu sa rezultatima koje su predstavili Gnesin (Gnesin) i autori, koji ukazuju na nastanak faza WC i WSi_2 ukoliko se W_5Si_3 sinteruje uz dodatak C [240]. Očekivano, u uzorku sa dodatih 10 mas% prahova $WSi_2 + W_5Si_3$ prisutna je veća koncentracija faze WSi_2 u odnosu na uzorak sa 5 mas% iste smeše.

5.3.2. Mehanička ispitivanja metodom nanoindentacije

Mehaničke osobine, Jungov moduo elastičnosti i tvrdoća sinterovanih materijala određene su Oliver-Far metodom, na osnovu krivih opterećenje/deformacija. Radi jednostavnosti prikazivanja rezultata na slici 5.3.2.-1. prikazane su tipične krive sinterovanih uzoraka sa 5 i 10 mas% WSi_2 . Tokom faze opterećenja nastala deformacija je delom plastična i delom elastična.



Slika 5.3.2.-1. Tipične krive opterećenje-deformacija sinterovanih uzoraka

Na osnovu jednačina datim u poglavlju 2.7.4.-1. do 2.7.4.-4.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2.7.4. -1.)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (2.7.4. -2.)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (2.7.4. -3.)$$

izračunate su prosečne vrednosti Jungovog modula elastičnosti sinterovanih uzoraka, s tim da je za vrednost Jungovog modula elastičnosti indentera (E_i) od dijamenta uzeta vrednost od 1141 GPa, za vrednost Poasonovog odnosa indentera (ν_i) uzeta vrednost 0.07, a Poasonovog odnosa ispitivanih uzoraka (ν) uzeta vrednost za WC – 0.24.

Na osnovu jednačine:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.7.4. -4.)$$

izračunate su vrednosti tvrdoće ispitivanih uzoraka.

Izračunate vrednosti mehaničkih osobina sinterovanih uzoraka date su u tabeli 5.3.2.-1.

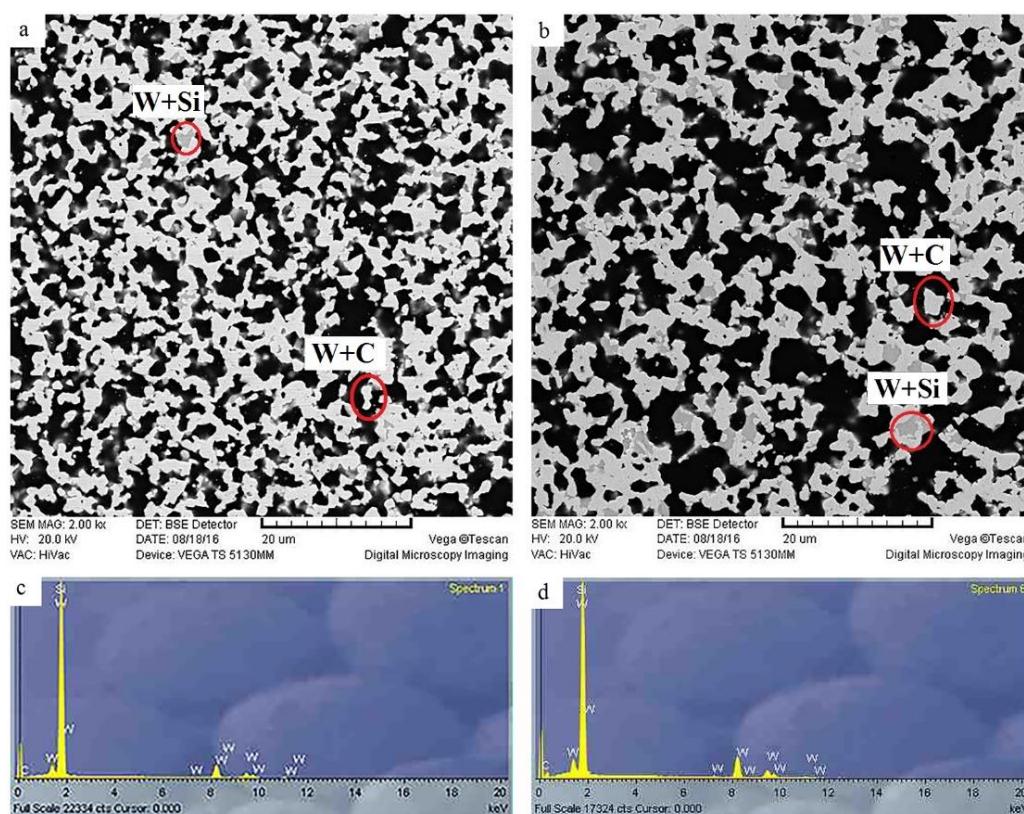
Tabela 5.3.2.-1 Vrednosti mehaničkih osobina sinterovanih uzoraka

Uzorak	Jungov moduo elastičnosti E (GPa)	Standardna devijacija računanja E (GPa)	Tvrdoća H (GPa)	Standardna devijacija računanja H (GPa)
WC+5 mas% WSi₂	393,27	5,31	16,71	1,42
WC+10 mas% WSi₂	340,79	6,67	16,48	1,67

U literaturi postoje istraživanja koja se bave proučavanjem odnosa orijentacije kristala WC i tvrdoće, prvenstveno radi razumevanja odnosa između mikrostrukture i tvrdoće materijala [241-243]. Ova istraživanja se, pre svega, odnose na ispitivanja tzv. „tvrdog metala“, odnosno WC uz dodatak Co kao veziva. Ova istraživanja su pokazala da je tvrdoća osnovne (bazalne) ravni veća od tvrdoće prizmatične ravni. U ovom radu, ispitivanja tvrdoće su bila površinska ispitivanja, kao prosek 15 merenja za svaki uzorak, što znači da su vrednosti tvrdoće prosečne vrednosti različitih ravni kristala, uključujući i tvrdoću veziva. Ovo donekle objašnjava smanjene vrednosti eksperimentalno dobijenih mehaničkih osobina ovih materijala u odnosu na literaturne vrednosti.

5.3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

SEM mikrografi sinterovanih uzoraka su prikazani na slici 5.3.3.-1., na uvećanju 2000x za oba uzorka. Sa mikorgrafa se uočava da su uzorci slične mikrostrukture, ali različite, velike, poroznosti. Pomoću EDS analize utvrđeno je da su u uzorcima prisutni elementi W, Si i C, što je u skladu sa rezultatima rendgenske difraktometrije sinterovanih uzoraka. Jarkija (svetlija, blistavija) siva boja na mikrografima predstavlja fazu bogatu W i C, dok tamnija siva boja ukazuje na fazu bogatu W i Si.



Slika 5.3.3.-1. SEM mikrografi sinterovanih uzoraka uz odgovarajuće EDS spektre a, c) WC+5 mas% WSi₂ b, d) WC+10 mas% WSi₂

Poroznost posmatrane površine ispitivanih uzoraka je izračunata kvantitativnim procesom analize slike korišćenjem standardne tehnike analize slike i kompjuterskog softvera QWin. Izračunati rezultati su dati u tabeli 5.3.3.-1 i predstavljaju procenjene vrednosti koje treba uzeti sa dozom rezerve.

Tabela 5.3.3.-1. Izračunaste vrednosti poroznosti pomnoću programa QWin

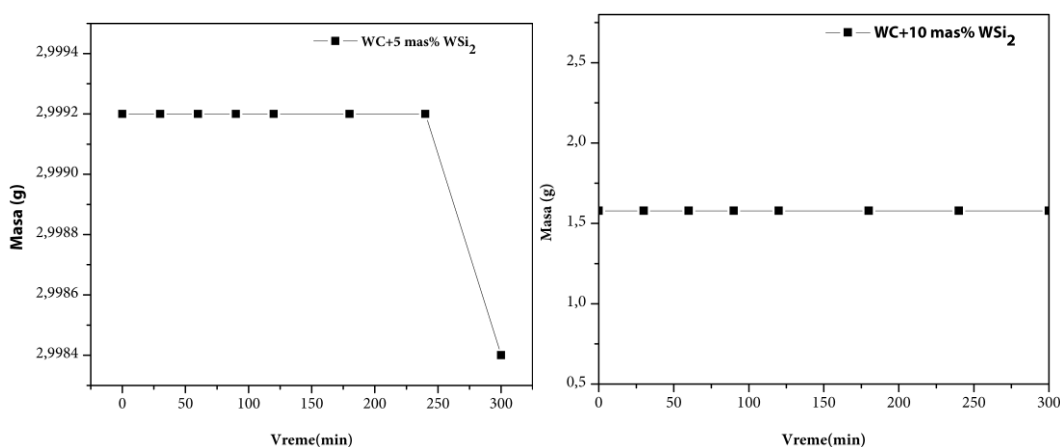
Uzorak	Poroznost (%)	Relativna greška merenja (%)
WC+5 mas% WSi ₂	43,5	12,9
WC+10 mas% WSi ₂	36,7	3,7

Na osnovu prikazanih mikrografa i procenjenih vrednosti poroznosti materijala, jasno je da su sinterovani uzorci veoma velike poroznosti. Iako, zbog kompleksnosti istraživanja, nije uspostavljena direktna veza između poroznosti i mehaničkih osobina, moguće je pretpostaviti da ova velika poroznost utiče na smanjenje vrednosti eksperimen-

mentalno određenih mehaničkih osobina dobijenih sinterovanih pastila u odnosu na vrednosti pronađene u literaturi.

5.3.4. Ispitivanje otpornosti materijala dejstvom kavitacije

Rezultati promene mase uzorka usled dejstva ultrazvučne kavitacije na materijal prikazani su na slici 5.3.4.-1. Ovi rezultati pokazuju da uzroci imaju veliku otpornost na kavitacionu eroziju. Gubitak mase je minimalan oko 0.0008 g (0.027 % gubitka početne mase) posle 300 min testiranja, za uzorak sa dodatih 5 mas% WSi_2 . Uzorak sa dodatih 10 mas% WSi_2 nije izgubio masu tokom istog eksperimentalnog ispitivanja. Ovi izuzetni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima koji govore o povećanoj otpornosti materijala presvučenim različitim slojevima WC [244, 245].

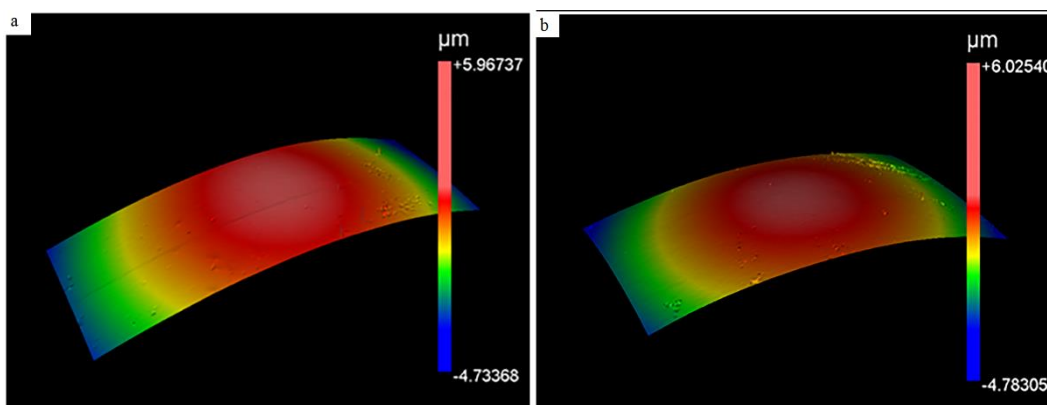


Slika 5.3.4.-1. Promena mase sinterovanih uzorka tokom testiranja otpornosti materijala na kavitacionu eroziju

Na osnovu kumulativnog merenja promene mase tokom kompletnog testiranja otpornosti materijal na kavitacionu eroziju, može se zaključiti da su dobijeni sinterovani materijali izuzetno otporni na ova oštećenja.

5.3.5. Profiometrijska analiza

Efekti kavitacione erozije na površinu sinterovanih uzoraka praćeni su profiometrijskom analizom, pre i posle svakog pojedinačnog kavitacionog merenja. Reprezentativna 3D projekcija površine uzorka sinterovanog WC sa dodatih 5 mas% silicidnih aditiva prikazana je na slici 5.3.5.-1.



Slika 5.3.5.-1. 3D projekcija sinterovanog uzorka WC+5 mas% WSi₂ posle 300 min izlaganja uticaju ultrazvučne kavitacione erozije

Posmatrana je veza između gubitka mase i parametara površine. Ukupna promena parametra hrapavosti rms za faktor 3,5, za sinterovani uzorak sa dodatih 5 mas% silicida (tabela 5.3.5.-1.), ukazuje na postojanje odgovarajućeg gubitaka mase. Promena ovog parametra za faktor 1,2 za uzorak sa dodatih 10 mas% silicida (tabela 5.3.5.-2.) odgovara činjenici da nema značajne promene mase ovog uzorka nakon primenjenih ispitivanja otpornosti materijala na kavitacionu eroziju.

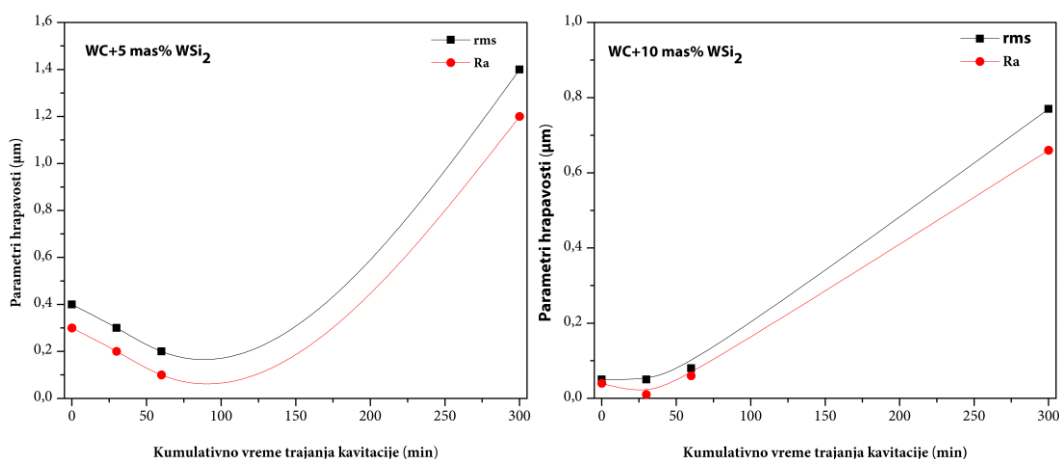
Tabela 5.3.5.-1. Parametri hrapavosti za sinterovani uzorak WC+5 mas% WSi₂

vreme trajanja kavitacije (min)	pV_{odnos} (μm)	rms (μm)	Ra (μm)
0	2,3	0,4	0,3
30	2,8	0,3	0,2
60	6	0,2	0,1
300	10,7	1,4	1,2

Tabela 5.3.5.-2. Parametri hrapavosti za sinterovani uzorak WC+10 mas% WSi₂

vreme trajanja kavitacije (min)	$p_{v\text{odnos}}$ (μm)	rms (μm)	Ra (μm)
0	19,1	0,05	0,04
30	18,8	0,05	0,01
60	21,8	0,08	0,06
300	12,1	0,77	0,66

Na slici 5.3.5.-2. dati su dijagrami promene parametara hrapavosti tokom testiranja otpornosti materijala na kavitacionu eroziju. Uočava se da je trend promene parametara hrapavosti sličan između dva uzorka, a da se za svaki pojedinačni uzorak parametri hrapavosti menjaju po istom trendu.



Slika 5.3.5.-2. Dijagrami promene parametara hrapavosti sinterovanih uzoraka

Na osnovu rezultata profilometrijske analize 3D projekcija, određenih parametara hrapavosti i trendova njihove promene tokom testiranja otpornosti uzoraka na kavitacionu eroziju, može se potvrditi velika otpornost materijala u skladu sa prethodno praćenom promenom mase uzoraka nakon kavitacionih merenja.

6. Zaključak

Jednostavnom metodom sinteze reakcijom u čvrstom stanju uspešno su sintetisani prahovi WC, WSi₂ i W₅Si₃. Dobijene smeše prahova volframovih silicida su dodate u komercijalni prah WC kao aditivi prilikom spark plazma sinterovanja u različitim masenim odnosima. Na osnovu primenjenih analiza karakterizacije svih dobijenih uzoraka može se zaključiti sledeće:

1. Po prvi put je korišćena aktivirana ugljenična tkanina velike specifične površine i pokazalo se da se uspešno može koristiti kao prekursor za sintezu praha WC.

2. Ispitivani su uslovi sinteze praha WC. Rendgenskom strukturnom analizom pokazano je da je posle 8 h zagrevanja smeše prahova W i C na temperaturi od 1000 °C u protoku Ar moguće sintetisati monofazni prah WC, pod uslovom da se ugljenik nalazi u višku. Utvrđeno je da je neophodno da početni molarni odnos prahova bude $n(C)/n(W)=3$ ili 4.

3. BET analiza pokazala je da su vrednosti specifičnih površina monofaznih prahova 14 i 30 m²/g za uzorke dobijenih od smeše prahova W i C početnih molarnih odnosa $(C)/n(W)=3$ i 4, tim redom. Sintetisani monofazni prahovi WC su u potpunosti mezoporozni. Veličina pora je iznad 2 nm.

4. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom dobijenih monofaznih prahova WC pokazano je da su prahovi granularne strukture, aglomerisanih čestica, nepravilnih oblika kristala, zbog nedovoljno visoke temperature zagrevanja na kojoj bi bila moguća brza difuzija neophodna za rast kristala. Grubom procenom može se reći da je veličina WC zrna u opsegu 0,3 – 0,5 μm.

5. Strukturna optimizacija u sistemu WC je urađena na pet različitih struktura od kojih su dve eksperimentalno poznate: WC i NaCl (eksperimentalno potvrđene), NiAs, CsCl i ZnS (izabrane na osnovu literature). Struktura sa minimum energije je modifikacija WC tipa, a ostale proučavane strukture su metastabilne.

6. Ispitivani su i uslovi sinteze prahova volfram silicida. Rendgenskom strukturnom analizom pokazano je da posle 4 h zagrevanja smeše prahova W i Si na temperaturi od 1350 °C u protoku Ar moguće sintetisati smešu prahova WSi₂ i W₅Si, ukoliko su početni prekursori uzeti u stehiometrijskom odnosu.

7. Strukturna optimizacija u sistemu WSi₂ urađena je na ukupno šest strukturnih tipova. Dva strukturna tipa su eksperimentalno potvrđena: MoSi₂ i CrSi₂. Četiri strukturna tipa su posmatrani kao potencijalni strukturni kandidati u ovom sistemu: TiSi₂, „poput ZrSi₂“, „poput SrSi₂“ i CaF₂. Struktura sa minimumom energije je modifikacija tipa MoSi₂.

8. Sintetisani silicidi volframa dodati su u prahu WC u različitim masenim odnosima 5 i 10 mas% smeše silicida. Mešavina ovih jedinjenja je spark plazma sinterovana na 1600 °C, brzinom zagrevanja od 100 °/min pod opterećenjem od 50 MPa, 5 minuta u vakuumu. Rendgenska difraktometrija polikristalnih sinterovanih uzoraka je pokazala da je W₅Si₃ prvobitno prisutan kao aditiv prešao u WSi₂.

9. Nanoindentacijska merenja su omogućila izračunavanje Jungovog modula elastičnosti, kao i tvrdoće sinterovanih materijala. Vrednosti Jungovog modula elastičnosti su za uzorak WC+5 mas%WSi₂ 393.27 ± 5.31 GPa, a za uzorak WC+10 mas%WSi₂ 340.79 ± 6.67 GPa, dok su prosečne tvrdoće 16.71 ± 1.42 i 16.48 ± 1.67 GPa, respektivno.

10. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom sinterovanih uzoraka pokazano je da su dobijene porozne strukture.

11. Urađeno je ispitivanje otpornosti sinterovanih materijala usled kavitacione erozije, i pokazano je da dobijeni uzorci izuzetno otporni na ova oštećenja, što je osim merenjem promene mase potvrđeno i profilometrijskom analizom praćenjem parametra hrapavosti, kao i analizom dobijene 3D slike površine uzoraka.

Literatura

1. Sarin V., Mari D., Miguel L., Nebel C., *Comprehensive Hard Materials*. 2014: Elsevier Science.
2. Levy R.B., Boudart M., *Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis*. Science, 1973. **181**(4099): p. 3.
3. Sugita K., *Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry*. 2008: Japan.
4. Agricola G., *De Re Metallica*. 1556.
5. *ASTM C71-12, Standard Terminology Relating to Refractories*, ASTM International. 2012, ASTM International: West Conshohocken, PA.
6. Bauccio M., Metals A.S., *ASM Metals Reference Book, 3rd Edition*. 1993: ASM International.
7. Metals B.O., Tietz T.E., Wilson J.W., *Behavior and Properties of Refractory Metals*. 1965: Stanford University Press.
8. Volkov-Husović T., *Vatrostalni materijali: svojstva i primena*. 2007, Beograd: Savez inženjera metalurgije Srbije.
9. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A., *Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(5): p. 1347-1364.
10. Guillermet F.A., Grimvall G., *Cohesive properties and vibrational entropy of 3d-transition metal carbides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992. **53**(1): p. 105-125.
11. R. Gopalan D.V.S.N., *Textbook of Engineering Chemistry, 4th Edition*.
12. Standardization I.O.f., *Terminology for refractories*. 2001.
13. Schacht C., *Refractories Handbook*. 2004: CRC Press.

14. Saunders N., *Tungsten and the Elements of Groups 3 to 7*. 2003: Heinemann Library.
15. James A.M., Lord M.P., *Macmillan's Chemical and Physical Data*. 1992: Macmillan.
16. Kaye G.W.C., Laby T.H., *Tables of Physical and Chemical Constants*. 1995: Longman.
17. Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition*. 2011: CRC Press.
18. Dean J.A., Lange N.A., *Lange's Handbook of Chemistry*. 1999: McGraw-Hill.
19. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (96nd ed.)*. ed. Haynes W.M. 2015-2016, Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis.
20. Murugan K., Chandrasekhar S.B., Joardar J., *Nanostructured α/β -tungsten by reduction of WO₃ under microwave plasma*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(1): p. 128-133.
21. Karabacak T., Wang P.-I., Wang G.-C., Lu T.-M., *Phase transformation of single crystal β -tungsten nanorods at elevated temperatures*. Thin Solid Films, 2005. **493**(1): p. 293-296.
22. Hua Y., Wang J., Ma J., Chen S., Lai C., den Engelsen D., *Effect of yttrium doping on the formation and stability of β -tungsten powder*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018. **72**: p. 71-77.
23. Sonzogni A. *Interactive Chart of Nuclides*. [Interactive Chart] 2008.
24. Lassner E., Schubert W.D., *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. 2012: Springer US.
25. Lassner E., Schubert W.-D., *Tungsten in hardmetals*, in *Tungsten*. 1999, Springer. p. 321-363.

26. Habainy J., Iyengar S., Surreddi K.B., Lee Y., Dai Y., *Formation of oxide layers on tungsten at low oxygen partial pressures*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **506**: p. 26-34.
27. Rollinson C.L., *The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*. 1975: Pergamon Press.
28. Rieck G.D., *Tungsten and Its Compounds*. 2013: Elsevier Science.
29. Carter C.B., Norton M.G., *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2007: Springer New York.
30. El-Hofy H.A.G., *Fundamentals of Machining Processes: Conventional and Nonconventional Processes, Second Edition*. 2013: Taylor & Francis.
31. Kurlov A.S., Gusev A.I., *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals*. 2013: Springer.
32. Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 1978, New York: Interscience Publisher.
33. Pierson H.O., *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Apps*. 1996: Noyes Publications.
34. Earnshaw A., Norman G., *Chemistry of the Elements*. 1997: Elsevier.
35. Zhurakovskii E.A., Vasilenko N.N., *The State of the Carbon Atom in Transition Metal Carbides*. Refractory Carbides, 1974: p. 179-185.
36. Campbell I.E., Sherwood E.M., *High-Temperature Materials and Technology*. Science, 1968. **162**(3861): p. 1470-1471.
37. Evans R.C., *An Introduction to Crystal Chemistry*. 1979, Cambridge Cambridge University Press.
38. Slater J.C., *Atomic Radii in Crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1964. **41**: p. 3199-3204.

39. Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P., *Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons*. The Journal of Chemical Physics, 1967. **47**: p. 1300-1307.
40. Storms E.K., *The Refractory Carbides*. 1967, New York: Academic Press.
41. Gusev A.I., *Nonstoichiometry, disorder, short-range and long-range order in solids*. Nauka-Fizmatlit, 2007: p. 856.
42. Toth L.E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*. 1971, New York: Academic Press.
43. Frandsen M.V., Williams W.S., *Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Cemented Transition-Metal Carbides at Low Temperatures*, J. Am. Ceramic Soc., 1991. **74**(6): p. 1411-1416.
44. Kosolapova T.Y., *Carbides*. 1971, New York: Plenum Press.
45. Perecherla A., Williams W.S., *Room-Temperature Thermal Conductivity of Cemented Transition-Metal Carbides*. J. Amer. Ceram. Soc., 1988. **71**(12): p. 1130-1133.
46. *Engineering Property Data on Selected Ceramics, Vol. 2, Carbides*, 1979: Metals and Ceramics Information Center.
47. Hall E., *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*. American Journal of Mathematics, 1879. **2**(3): p. 287-297.
48. Goldschmidt H.J., *Interstitial alloys*. 1967, New York: Plenum Press.
49. Samsonov G.V., Vitryanuk V.K., Chaplygin F.I., *Tungsten carbides*. 1974, Kiev: Naukova Dumka.
50. Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Zhukov V.P., *Electronic structure of refractory carbides and*. 1994, Cambridge: Cambridge University Press.
51. Schwarz M.K., Neckel A. *Chemical bonding in refractory transition metal compounds*. in *Science of Hard Materials*. 1986. Bristol, UK.

52. Massalski T.B., Murray J.L., Bennet L.H., Baker H., Kasprzak L., *C-W (carbon-tungsten)*, in *Binary alloy phase diagrams. Vol 1.* 1987, ASM Internship Publications: Metals Park (Ohio). p. 599-600.
53. Massalski T.B., Subramanian P.R., Okamoto H., Kasprzak L., *C-W (carbon-tungsten)*, in *Binary alloy phase diagrams. 2nd ed., Vol 1.* 1990, ASM Internship Publications: Metals Park (Ohio). p. 895-896.
54. Rudy E., Windisch S., *Evidence to zeta Fe₂N-type sublattice order in W₂C at intermediate temperatures.* J Am Ceram Soc, 1967. **50**(5): p. 272-273.
55. Rudy E., Windisch S., Hoffman J.R., *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems (Part I. Related Binary Systems. Vol VI)*, in *USAF Technical Document.* 1996, Wright-Patterson Air Force Base: Ohio):. p. 1-50.
56. Rudy E., *Compendium of phase diagram data. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems.* 1969, Ohio: Air Force Materials Laboratory, Metals And Ceramics Division.
57. Rudy E., Hoffman J.R., *Phasengleichgewichte im Bereich der kubischen Karbidphase im System.* Planseeber. Pulvermet, 1967. **15**(3): p. 174-178.
58. Sara R.V., *Phase equilibrium in the system tungsten-carbon.* J Am Ceram Soc., 1965. **48**(5): p. 251-257.
59. Yvon K., Nowotny H., Benesovsky F., *Zur Kristallstruktur von W₂C.* Monatsh. Chemie., 1968. **2**(726-729): p. 99.
60. Harsta A., Rundqvist S., Thomas J.O., *A neutron powder diffraction study of W₂C.* Acta Chem, 1978. **32A**(9): p. 891-892.
61. Lönnberg B., Lundström T., Tellgren R., *A neutron powder diffraction study of Ta₂C and W₂C.* J Less-Common Met., 1986. **120**(2): p. 239-245.

62. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., *Identification de la phase β -W₂C, type ϵ -Fe₂N dans l'hémi-carbure de tungsten*. Compt Rend Acad Sci Paris Ser II, 1983. **297**(3): p. 215-218.
63. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P., *Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M₂C_{1-x}. II. In situ high temperature study of W₂C_{1-x} and Mo₂C_{1-x}*. Acta Metall., 1988. **36**(8): p. 1903-1921.
64. Kurlov A.S., Gusev A.I., *Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides*. Russian Chemical Reviews, 2006. **75**(7): p. 617-636.
65. H. H., *Binäre und Ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. 1984, Berlin-Stuttgart: Gebrüder Borntraeger.
66. Lander J.J., Germer L.H., *Plating molybdenum, tungsten, and chromium by thermal decomposition of their carbonyls*. Trans AIME, 1948. **175**: p. 661-92.
67. Lautz G., Schneider D., *Über die Supraleitung in den Wolframkarbiden W₂C und WC*. Zeitschr. Naturforsch. A., 1961. **16A**(12): p. 1368-1372.
68. Goldschmidt H.J., Brand J.A., *The tungsten-rich region of the system tungsten-carbon*. J Less-Common Met, 1963. **5**(2): p. 181-194.
69. Heetderks H.D., Rudy E., Eckert T., *Differential thermal analysis apparatus for high temperatures*. Planseeber. Pulvermet, 1965. **13**(2): p. 104-125.
70. Zhang S.-L., Östling M., *Metal Silicides in CMOS Technology: Past, Present, and Future Trends*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2003. **28**(1): p. 1-129.
71. Chow T.P., Steckl A.J., *Refractory metal silicides: Thin-film properties and processing technology*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1983. **30**(11): p. 1480-1497.
72. Tohru M., Kenji S., Tomoyasu I., Kazunori O., *A New MOS Process Using MoSi₂ as a Gate Material*. Japanese Journal of Applied Physics, 1978. **17**(S1): p. 37.

73. Cook P.W., Schuster S.E., Parrish J.T., DiLonardo V., Freedman D.R., *MOSFET VLSI technology: Part III; Logic circuit design methodology and applications*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1979. **26**(4): p. 333-346.
74. Nava F., Tu K.N., Thomas O., Senateur J.P., Madar R., Borghesi A., Guizzetti G., Gottlieb U., Laborde O., Bisi O., *Electrical and optical properties of silicide single crystals and thin films*. Materials Science Reports, 1993. **9**(4): p. 141-200.
75. Rennie R., Law J., *A Dictionary of Chemistry*. 2016: Oxford University Press.
76. Yeh C.L., Peng J.A., *Fabrication of WSi₂-Al₂O₃ and W₅Si₃-Al₂O₃ composites by combustion synthesis involving thermite reduction*. Ceramics International, 2016. **42**(12): p. 14006-14010.
77. Briquet L.G.V., Philipp P., *First principles investigation of the electronic, elastic and vibrational properties of tungsten disilicide*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **553**: p. 93-98.
78. Shugani M., Aynyas M., Sanyal S.P., *Structural and electronic properties of XSi₂ (X = Cr, Mo, and W)*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2015. **121**(1): p. 104-109.
79. Maex K., van Rossum M., INSPEC, Engineers I.o.E., *Properties of Metal Silicides*. 1995: INSPEC.
80. Murarka S.P., *3 - Silicides A2 - Strausser, Yale*, in *Characterization in Silicon Processing*. 1993, Newnes: Boston. p. 53-95.
81. Friedel J., *On the band structure of transition metals*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1973. **3**(4): p. 785.
82. Robins D.A., *The magnetic susceptibility and electrical resistivity of some transition metal silicides*. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1958. **3**(28): p. 313-327.

83. Bain M.F., Armstrong B.M., Gamble H.S., *The deposition and characterisation of CVD tungsten silicide for applications in microelectronics*. Vacuum, 2002. **64**(3): p. 227-232.
84. Gelain C., Cassuto A., Le Goff P., *Kinetics and mechanism of the low-pressure, high-temperature oxidation of tungsten silicides-III*. Oxidation of Metals, 1971. **3**(2): p. 153-169.
85. Kim H.-S., Yoon J.-K., Kim G.-H., Doh J.-M., Kwun S.-I., Hong K.-T., *Growth behavior and microstructure of oxide scales grown on WSi₂ coating*. Intermetallics, 2008. **16**(3): p. 360-372.
86. Yoon J.-K., Lee K.-W., Chung S.-J., Shon I.-J., Doh J.-M., Kim G.-H., *Growth kinetics and oxidation behavior of WSi₂ coating formed by chemical vapor deposition of Si on W substrate*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **420**(1): p. 199-206.
87. Zhai C., Niu Y., Huang L., Pan H., Li H., Zheng X., Sun J., *Microstructure characteristics and oxidation behavior of vacuum plasma sprayed tungsten disilicide coating*. Ceramics International, 2016. **42**(16): p. 18798-18805.
88. Mahajan S., Kimerling L.C., *Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials & Related Technologies*. 2013: Elsevier Science.
89. Kiessling R. *Die Nitride, Karbide, Boride und Silizide der Übergangsmetalle*. 1954. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
90. Maksimov V.A., Shamrai F.I., *The Tungsten-Silicon System*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1969. **5**: p. 1136-1137.
91. Nagender Naidu S.V., Sriramamurthy A.M., Rama Rao P., *Si-W (Silicon-Tungsten) system*. Journal of Alloy Phase Diagrams, 1989. **5**(3): p. 149-158.
92. Guo Z., Yuan W., Sun Y., Cai Z., Qiao Z., *Thermodynamic Assessment of the Si-Ta and Si-W Systems*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009. **30**(5): p. 564.

93. Kaufman L., *Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-VI*. Calphad, 1979. **3**(1): p. 45-76.
94. Itoh S., *Electronic structures of refractory metal disilicides in C11b structure*. Materials Science and Engineering: B, 1990. **6**(1): p. 37-41.
95. Liang J.H.,Chao D.S., *Formation of tungsten silicide films by ion beam synthesis*. Surface and Coatings Technology, 2001. **140**(2): p. 116-121.
96. Tsai M.Y., d'Heurle F.M., Petersson C.S.,Johnson R.W., *Properties of tungsten silicide film on polycrystalline silicon*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(8): p. 5350-5355.
97. West A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*. 2014: Wiley.
98. Ropp R.C., *Solid State Chemistry*. 2003: Elsevier Science.
99. Smart L.E.,Moore E.A., *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition*. 2012: Taylor & Francis.
100. Lotgering F., *Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959. **9**(2): p. 113-123.
101. Jović V., *Epitaksijalni rast iz tečne faze uskozonalnih poluprovodnika pogodnih za izradu detektora infracrvenog zračenja*, in *Tehnološko-metalurški fakultet*. 1995, Univerzitet u Beogradu: Tehnološko-metalurški fakultet.
102. Mitra R., *1 - Structural intermetallics and intermetallic-matrix composites: An introduction*, in *Intermetallic Matrix Composites*. 2018, Woodhead Publishing. p. 1-18.
103. Kang S.-J.L., *1 - SINTERING PROCESSES*, in *Sintering*. 2005, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 3-8.
104. Garay J.E., *Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials*. Annual Review of Materials Research, 2010. **40**(1): p. 445-468.
105. German R.M., *Sintering Theory and Practice*. 1996.

106. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M., *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. *Advanced Engineering Materials*, 2014. **16**(7): p. 830-849.
107. Kelly J.P., Graeve O.A., *Spark Plasma Sintering as an Approach to Manufacture Bulk Materials: Feasibility and Cost Savings*. *JOM*, 2015. **67**(1): p. 29-33.
108. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(3): p. 763-777.
109. Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G., *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009. **63**(4): p. 127-287.
110. Orrù R., Cao G., *Comparison of Reactive and Non-Reactive Spark Plasma Sintering Routes for the Fabrication of Monolithic and Composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) Materials*. *Materials*, 2013. **6**(5): p. 1566-1583.
111. Kelly J.P., Graeve O.A., *Mechanisms of pore formation in high-temperature carbides: Case study of TaC prepared by spark plasma sintering*. *Acta Materialia*, 2015. **84**: p. 472-483.
112. Guo S.-Q., *Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(6): p. 995-1011.
113. Chakraborty S., Das P.K., Ghosh D., *SPARK PLASMA SINTERING AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ZrB₂ BASED CERAMICS: A REVIEW*. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2016. **44**(2).
114. Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D., *The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge*. *Scripta Materialia*, 2014. **81**: p. 56-59.

115. Daintith J., *A Dictionary of Physics*. 2009: OUP Oxford.
116. Antal-Szalmás P., Poppelier M.J., Sümegi A., van der Bruggen T., Verhoef J., van Kessel K.P., van Strijp J.A., *Spare CD14 molecules on human monocytes enhance the sensitivity for low LPS concentrations*. *Immunology letters*, 2004. **93**(1): p. 11-15.
117. Rahaman M.N., *Ceramic processing and sintering*. 2003: CRC press.
118. Trinh H.Q., Jo J.O., Lee S.B., Mok Y.S., *Preparation of red nitride phosphor from powder mixture of metal nitrides using spark plasma sintering*. *Current Applied Physics*, 2014. **14**(8): p. 1051-1056.
119. Becker A., Angst S., Schmitz A., Engenhorst M., Stoetzel J., Gautam D., Wiggers H., Wolf D.E., Schierning G., Schmechel R., *The effect of Peltier heat during current activated densification*. *Applied Physics Letters*, 2012. **101**(1): p. 013113.
120. Bragg H., Bragg L., *The Reflection of X-rays by Crystals*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, 1913. **88**(605): p. 428-438.
121. Hammond C., *The Basics of Crystallography and Diffraction: Fourth Edition*. 2015.
122. Stout G.H., Jensen L.H., *X-ray structure determination, a practical guide, 2nd edition*. 1989: Wiley.
123. Klug H.P., *X rays diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 1974, New York: Wiley.
124. Drago R.S., *Physical Methods for Chemists, Second Edition*. 1992, Gainesville: Surfside Scientific Publishers.
125. Drago R.S., *Physical Methods for Chemists*. 1992, Philadelphia: Saunders College Pub.
126. *Adsorption by Carbons*, ed. Bottani E., Tascón J. 2008: Elsevier Science.

127. Egerton R.F., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005: Springer Science.
128. Brunauer S., *The adsorption of gases and vapors*. 1943: Princeton University Press.
129. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309–319.
130. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
131. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. **73**(1): p. 373-380.
132. Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K.P., *Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997. **192**(1): p. 250-256.
133. Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H., *Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons*. *Carbon*, 1992. **30**(7): p. 1075-1088.
134. Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K., *Simulation study on the relationship between a high resolution α s-plot and the pore size distribution for activated carbon*. *Carbon*, 1998. **36**(10): p. 1459-1467.
135. Kruk M., Jaroniec M., Choma J., *Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons*. *Carbon*, 1998. **36**(10): p. 1447-1458.

136. Raković D., Uskoković D., umetnosti I.S., materijala D., Balać I., Bugarski B., Ćosić I., Dramićanin M., Đorđević D., Filipović N., *Biomaterijali*. 2010: Institut tehničkih nauka SANU.
137. Oliver W.C., Pharr G.M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 2011. 7(6): p. 1564-1583.
138. Barbakadze N., Enders S., Gorb S., Arzt E., *Local mechanical properties of the head articulation cuticle in the beetle *Pachnoda marginata* (Coleoptera, Scarabaeidae)*. Journal of Experimental Biology, 2006. 209(4): p. 722-730.
139. Oliver W.C., Pharr G.M., *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Materials Research, 2011. 19(1): p. 3-20.
140. Petrović S., *Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram – titanskih tankih slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem*, in Fakultet za fizičku hemiju., 2008, Univerzitet u Beogradu.
141. Milovanović D., *Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti_6Al_4V* , in Fakultet za fizičku hemiju. 2013, Univerzitet u Beogradu.
142. Brennen C.E., *Cavitation and Bubble Dynamics*. 1995: Oxford University Press.
143. Washio S., *I - Review of cavitation nuclei*, in *Recent Developments in Cavitation Mechanisms*. 2014, Woodhead Publishing. p. 1-44.
144. Ganz S., Gutierrez E., *Cavitation: Causes, Effects, Mitigation and Application*. 2012, Rensselaer Polytechnic Institute: Hartford, CT, USA.
145. Sreedhar B.K., Albert S.K., Pandit A.B., *Cavitation damage: Theory and measurements – A review*. Wear, 2017. 372-373: p. 177-196.
146. Knapp R., Daily J., Hammit F., *Cavitation McGraw-Hill*. New York, 1970. 2.

147. Kazama T., Kumagai K., Osafune Y., Narita Y., Ryu S., *Erosion of Grooved Surfaces by Cavitating Jet with Hydraulic Oil*. Journal of Flow Control, Measurement & Visualization, 2015. **3**(2): p. 9.
148. Harvey E.N., Barnes D.K., McElroy W.D., Whiteley A.H., Pease D.C., Cooper K.W., *Bubble formation in animals. I. Physical factors*. Journal of Cellular and Comparative Physiology, 1944. **24**(1): p. 1-22.
149. Fox F.E., Herzfeld K.F., *Gas Bubbles with Organic Skin as Cavitation Nuclei*. The Journal of the Acoustical Society of America, 1954. **26**(6): p. 984-989.
150. Washio S., *Recent developments in cavitation mechanisms: a guide for scientists and engineers*. 2014: Woodhead Publishing.
151. Dojčinović M., *Razaranje materijala pod dejstvom kavitacije*. 2013, Tehnološko-metalurški fakultet: Beograd. p. 99.
152. Dojcinovic M., Volkov-Husovic T., *Cavitation damage of the medium carbon steel: Implementation of image analysis*. Materials Letters, 2008. **62**(6): p. 953-956.
153. Hattori S., Mori H., Okada T., *Quantitative Evaluation of Cavitation Erosion*. Journal of Fluids Engineering, 1998. **120**(1): p. 179-185.
154. Szkodo M., *Estimation of cavitation erosion resistance of materials*. Advances in Materials Science, 2006. **6**(1): p. 43-47.
155. Laguna-Camacho J.R., Lewis R., Vite-Torres M., Méndez-Méndez J.V., *A study of cavitation erosion on engineering materials*. Wear, 2013. **301**(1): p. 467-476.
156. Martinovic S., *Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na termostabilnost niskocementnih visokoaluminatnih vatrostalnih betona*, in *Tehnološko-metalurški fakultet*. 2011, Univerzitet u Beogradu: Beograd.
157. Roy S.C., *Modeling and analysis of material behavior during cavitation erosion*. 2015, Université Grenoble Alpes.

158. Vyas B.,Hansson I.L.H., *The cavitation erosion-corrosion of stainless steel.* Corrosion Science, 1990. **30**(8): p. 761-770.
159. Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T., Dojcinovic M.,Volkov-Husovic T., *Cavitation resistance of refractory concrete: Influence of sintering temperature.* Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(1): p. 7-14.
160. Dong F., Li X., Zhang L., Ma L.,Li R., *Cavitation erosion mechanism of titanium alloy radiation rods in aluminum melt.* Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **31**: p. 150-156.
161. Cruz J.R.d., Henke S.L.,d'Oliveira A.S.C.M., *Effect of Cold Work on Cavitation Resistance of an Austenitic Stainless Steel Coating.* Materials Research, 2016. **19**: p. 1033-1041.
162. Ma D., Mostafa A., Kevorkov D., Jedrzejowski P., Pugh M.,Medraj M., *Water impingement erosion of deep-rolled Ti64.* Metals, 2015. **5**(3): p. 1462-1486.
163. Woodley S.M.,Catlow R., *Crystal structure prediction from first principles.* Nature Materials, 2008. **7**: p. 937.
164. Bergerhoff G., Brown I.,Allen F., *Crystallographic databases.* International Union of Crystallography, Chester, 1987. **360**: p. 77-95.
165. P. Villars,K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds.* 2017/18, ASM International, Materials Park: Ohio, USA.
166. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P.,Ward S.C., *The Cambridge Structural Database.* Acta Crystallographica Section B, 2016. **72**(2): p. 171-179.
167. Christian S.J.,Martin J., *First Step Towards Planning of Syntheses in Solid-State Chemistry: Determination of Promising Structure Candidates by Global Optimization.* Angewandte Chemie International Edition in English, 1996. **35**(12): p. 1286-1304.
168. Minkin V.I., *Glossary of terms used in theoretical organic chemistry,* in *Pure and Applied Chemistry.* 1999. p. 1919.

169. Lewars E.G., *The Concept of the Potential Energy Surface*, in *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2011, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 9-43.
170. Zagorac D., *Energy Landscape Investigations of Chemical Matter and Structure Prediction of Binary Inorganic Solids*, in *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung*. 2012, Universität Stuttgart Stuttgart
171. Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vecchi M.P., *Optimization by Simulated Annealing*. Science, 1983. **220**(4598): p. 671-680.
172. Salamon P.A.S., P.%A Frost, R., *Facts, Conjectures, and Improvements for Simulated Annealing*. Facts, Conjectures, and Improvements for Simulated Annealing.
173. Schrödinger E., *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, 1926. **28**(6): p. 1049-1070.
174. M. B., R. O., *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
175. Eckart C., *The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules*. Physical Review, 1934. **46**(5): p. 383-387.
176. Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
177. Evarestov R.A., *Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals*. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
178. Parr R.G., Weitao Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1994: Oxford University Press.
179. Martin R.M., Martin R.M., Press C.U., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2004: Cambridge University Press.
180. Kohn W., Sham L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.

181. Savin A., *On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory*, in *Theoretical and Computational Chemistry*, Seminario J.M., Editor. 1996, Elsevier. p. 327-357.
182. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J.,Fiolhais C., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
183. Zagorac J., *Strukturna karakterizacija CaMnO₃ nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture.*, in *Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet*. 2014, Univerzitet u Nišu.
184. Newnham R.E., *Structure-property relations*. 1975: Springer-Verlag.
185. Katritzky A.R., Maran U., Lobanov V.S.,Karelson M., *Structurally Diverse Quantitative Structure–Property Relationship Correlations of Technologically Relevant Physical Properties*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 2000. **40**(1): p. 1-18.
186. Cheng Y.Q.,Ma E., *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(4): p. 379-473.
187. Ma H.-S., Roberts A.P., Prévost J.-H., Jullien R.,Scherer G.W., *Mechanical structure–property relationship of aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **277**(2): p. 127-141.
188. Tan J.C.,Cheetham A.K., *Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 1059-1080.
189. Hu W., *Polymer physics: a molecular approach*. 2012: Springer Science & Business Media.
190. van de Walle A., *A complete representation of structure–property relationships in crystals*. Nature Materials, 2008. **7**: p. 455.

191. Ceder G., Morgan D., Fischer C., Tibbetts K., Curtarolo S., *Data-Mining-Driven Quantum Mechanics for the Prediction of Structure*. MRS Bulletin, 2011. **31**(12): p. 981-985.
192. Danijela R S., Biljana M B., Ljiljana M K., Jelena M S.T.A., Branka V K., *The effect of gamma radiation on the properties of activated carbon cloth*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2009. **74**(10): p. 1125-1132.
193. Luković J., Babić B., Bučevac D., Prekajski M., Pantić J., Baščarević Z., Matović B., *Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders*. Ceramics International, 2015. **41**(1, Part B): p. 1271-1277.
194. Luković J., Milovanović D., Kumar R., Kijevčanin M., Radović I., Matović B., Volkov-Husović T., *Synthesis and characterization of porous tungsten carbide with added tungsten silicides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018. **72**: p. 9-14.
195. Kaluđerović B., *Prilog proučavanju procesa dobijanja ugljeničnih vlaknastih materijala programiranih svojstava*, in *Tehnološko-metalurški fakultet*. 2005, Univerzitet u Beogradu.
196. Prekajski M., *Sinteza i karakterizacija nanoprahova u CeO₂-Bi₂O₃ sistemu*, in *Rudarsko-geološki fakultet*. 2013, Univerzitet u Beogradu.
197. International A., *ASTM G32-16*, in *Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*. 2016: West Conshohocken, PA.
198. He Z.J., Fu Z.H., Legut D., Yu X.H., Zhang Q.F., Ivashchenko V.I., Veprek S., Zhang R.F., *Tuning lattice stability and mechanical strength of ultraincompressible tungsten carbides by varying the stacking sequence*. Physical Review B, 2016. **93**(18): p. 184104.
199. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.

200. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M., *CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. **220**(5/6): p. 571-573.
201. Petříček V., V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* 229, 345 (2014). *Z. Kristallogr.*, 2014. **229**: p. 345.
202. Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Orlando R., Roetti C., Ugliengo P., Dovesi R., *Vibration Frequencies of Mg₃Al₂Si₃O₁₂ Pyrope. An ab Initio Study with the CRYSTAL Code*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6146-6152.
203. Schön J.C., Pentin I.V., Jansen M., *Ab initio computation of low-temperature phase diagrams exhibiting miscibility gaps*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(15): p. 1778-1784.
204. Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H., *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements*. Theoretica chimica acta, 1990. **77**(2): p. 123-141.
205. K. D., R. S.V., M. H.N., *Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems*. International Journal of Quantum Chemistry, 2001. **82**(1): p. 1-13.
206. Doll K., *Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code*. Molecular Physics, 2010. **108**(3-4): p. 223-227.
207. Civalleri B., D'Arco P., Orlando R., Saunders V.R., Dovesi R., *Hartree-Fock geometry optimisation of periodic systems with the Crystal code*. Chemical Physics Letters, 2001. **348**(1): p. 131-138.
208. Schön J.C., Čančarević Ž., Jansen M., *Structure prediction of high-pressure phases for alkali metal sulfides*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(5): p. 2289-2304.

209. Perdew J.P.,Zunger A., *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
210. Hundt R., Schon J.C.,Jansen M., *CMPZ - an algorithm for the efficient comparison of periodic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2006. **39**(1): p. 6-16.
211. Hundt R., Schon J.C., Hannemann A.,Jansen M., *Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**(3): p. 413-416.
212. Hundt R., *KPLOT: A Program for Plotting and Investigation of Crystal Structures*. University of Bonn, Germany, 1979. **44**: p. 60-92.
213. Momma K.,Izumi F., *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis*. Journal of Applied Crystallography, 2008. **41**(3): p. 653-658.
214. Luković J., Zagorac D., Schön J.C., Zagorac J., Jordanov D., Volkov-Husović T.,Matović B., *Tungsten Disilicide (WSi₂): Synthesis, Characterization, and Prediction of New Crystal Structures*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2017. **643**(23): p. 2088-2094.
215. Borovinskaya I., Ignatieva T.,Vershinnikov V., *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ultrafine Tungsten Carbide Powders*, in *Tungsten Carbide - Processing and Applications*, Liu K., Editor. 2012, InTech: Rijeka, Croatia. p. 138.
216. Sakaki M., Bafghi M.S., Vahdati Khaki J., Zhang Q.,Saito F., *Conversion of W₂C to WC phase during mechano-chemical synthesis of nano-size WC–Al₂O₃ powder using WO₃–2Al–(1+x)C mixtures*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **36**(Supplement C): p. 116-121.

217. McBain J.W., *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. The Journal of Physical Chemistry, 1932. **37**(1): p. 149-150.
218. *Chapter 7 Families of intermetallic structure types: A selection*, in *Pergamon Materials Series*, Ferro R., Saccone A., Editors. 2008, Pergamon. p. 617-750.
219. Pearson W.B., *CHAPTER VI - CRYSTALLOGRAPHIC DATA ON "STRUKTURBERICHT" TYPES*, in *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pearson W.B., Editor. 1958, Pergamon. p. 79-121.
220. Ma X., Li C., Bai K., Wu P., Zhang W., *Thermodynamic assessment of the Zr-N system*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **373**(1): p. 194-201.
221. Mehl M.J., Hicks D., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G., Curtarolo S., *The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1*. Computational Materials Science, 2017. **136**: p. S1-S828.
222. Kudielka H., Nowotny H., *Disilizidsysteme*. Monatshefte für Chemie, 1956. **87**(3): p. 471-482.
223. Nørlund Christensen A., *Crystal growth and characterization of the transition metal silicides MoSi₂ and WSi₂*. Journal of Crystal Growth, 1993. **129**(1): p. 266-268.
224. Harada Y., Morinaga M., Saso D., Takata M., Sakata M., *Refinement in crystal structure of MoSi₂*. Intermetallics, 1998. **6**(6): p. 523-527.
225. d'Heurle F., Petersson C., Tsai M., *Observations on the hexagonal form of MoSi₂ and WSi₂ films produced by ion implantation and on related snowplow effects*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(11): p. 5976-5980.
226. Curtarolo S., Morgan D., Persson K., Rodgers J., Ceder G., *Predicting Crystal Structures with Data Mining of Quantum Calculations*. Physical Review Letters, 2003. **91**(13): p. 135503.

227. Zagorac J., Zagorac D., Zarubica A., Schon J.C., Djuris K., Matovic B., *Prediction of possible CaMnO₃ modifications using an ab initio minimization data-mining approach*. Acta Crystallographica Section B, 2014. **70**(5): p. 809-819.
228. Čebela M., Zagorac D., Batalović K., Radaković J., Stojadinović B., Spasojević V., Hercigonja R., *BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics*. Ceramics International, 2017. **43**(1, Part B): p. 1256-1264.
229. Villars P., Calvert L., Pearson W., *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Volumes 1, 2, 3*. American Society for Metals, 1985, 1985: p. 3258.
230. Shao G., *Prediction of structural stabilities of transition-metal disilicide alloys by the density functional theory*. Acta Materialia, 2005. **53**(13): p. 3729-3736.
231. W. J., *Refinement of the crystal structure of TiSi₂ and some comments on bonding in TiSi₂ and related compounds*. Acta Crystallographica Section B, 1977. **33**(7): p. 2347-2348.
232. Beck P.A., *Metallurgy. (Physical Sciences and Engineering: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements)*. Science, 1963. **140**: p. 653.
233. Mattheiss L.F., *CALCULATED STRUCTURAL-PROPERTIES OF CRSI₂, MOSI₂, AND WSI₂*. Physical Review B, 1992. **45**(7): p. 3252-3259.
234. Liang J.H., Chao D.S., *Formation of tungsten silicide films by ion beam synthesis*. Surface & Coatings Technology, 2001. **140**(2): p. 116-121.
235. E. P.G., *The structure of SrSi₂: a crystal of class O (432)*. Acta Crystallographica Section B, 1972. **28**(8): p. 2326-2328.
236. *Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6° and 322°K*. The Journal of Chemical Physics, 1964. **41**(8): p. 2324-2329.
237. Suh J.Y., Shin S.E., Bae D.H., *Fabrication of tungsten-based composites by solid binder mixing and sintering*. Powder Technology, 2015. **283**: p. 401-405.

238. Kudielka H., Nowotny H., *Disilizidsysteme*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1956. **87**(3): p. 471-482.
239. Bhamu K.C., Sahariya J., Ahuja B.L., *Electronic structure of ceramic CrSi₂ and WSi₂: Compton spectroscopy and ab-initio calculations*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(5): p. 765-771.
240. Gnesin B.A., Gnesin I.B., Nekrasov A.N., *The interaction of carbon with Mo₅Si₃ and W₅Si₃ silicides. Nowotny phase synthesis*. Intermetallics, 2013. **41**: p. 82-95.
241. Bonache V., Rayón E., Salvador M.D., Busquets D., *Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(12): p. 2935-2941.
242. Duszová A., Halgaša R., Blandaa M., Hvizdoša P., Lofaja F., Dusza J., *Nanoindentation of WC–Co hardmetals*. Journal of European Ceramic Society, 2013. **33**(12): p. 2227-2232.
243. Roa J.J., Jimenez-Pique E., Verge C., Tarragó J.M., Mateo A., Fair J., Llanes L., *Intrinsic hardness of constitutive phases in WC–Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(13): p. 3419-3425.
244. Lo K.H., Cheng F.T., Kwok C.T., Man H.C., *Improvement of cavitation erosion resistance of AISI 316 stainless steel by laser surface alloying using fine WC powder*. Surface and Coatings Technology, 2003. **165**(3): p. 258-267.
245. Zhang X.-b., Liu C.-s., Liu X.-d., Dong J., Yu B., *Cavitation erosion behavior of WC coatings on CrNiMo stainless steel by laser alloying*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009. **16**(2): p. 203-207.

Biografija autora

Jelena Luković rođena je 08.05.1984. u Beogradu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metaluršku fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2003/2004. godine gde je diplomirala 2010. Školske godine 2010/2011 upisuje doktorske studije na istom fakultetu po studijskom programu Hemijsko inženjerstvo.

Jelena Luković stalno je zaposlena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, od februara 2011 kao istraživač pripravnik, od decembra 2011 kao istraživač-saradnik, a od januara 2018. kao viši stručni saradnik. Angažovana je na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja: „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta 45012).

Naučno istraživački rad Jelene Luković odvija se u oblasti nanomaterijala, gde je uključena na istraživanja u vezi sa sintezom i karakterizacijom ovih materijala, sa posebnim zanimanjem za vatrostalne materijale na bazi volframa.

U svom dosadašnjem naučno-istraživačkom radu Jelena Luković je autor tri rada i koautor deset štampanih radova u naučnim časopisima međunarodnog značaja. uz učešće na velikom broju međunarodnih konferencija.

Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu – kategorija M21

1. **Luković J.**, Babić B., Bučevac D., Prekajski M., Pantić, J., Baščarević Z., Matović B., Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders, - *Ceramics International*, 41 [1] (2015) 1271–1277, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.057>, (ISSN 0272-8842) (IF: 2.758 Materials Science, Ceramics 3/27).

Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu – kategorija M22

1. **Luković J.**, Milovanović D., Kumar R., Kijevčanin M., Radović I., Matović B., Volkov-Husović T., Synthesis and characterization of porous tungsten carbide with added tungsten silicides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 72, 9–14 (2018), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.001>, (ISSN 0263-4368) (IF: 2.671 2.334, ISSN: 0263-4368. (IF 2.606 Materials Science, Multidisciplinary 101/285)

Radovi u međunarodnom časopisu – kategorija M23

1. **Luković J.**, Zagorac, D., Schön, J. C., Zagorac J., Jordanov D., Volkov-Husović T., Matović B., Tungsten Disilicide (WSi₂): Synthesis, Characterization, and Prediction of New Crystal Structures, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643 [23] (2017) 2088–2094, DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201700329> (ISSN 0044-2313) (IF 1.179 Chemistry, Inorganic & Nuclear 33/45)

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јелена Луковић

Број индекса 4078/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Синтеза и карактеризација ватросталних материјала на бази волфрама“

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена Луковић

Број индекса 4078//2010

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада „Синтеза и карактеризација ватросталних материјала на бази волфрама“

Ментор Проф. др Татјана Волков--Хусовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

„Синтеза и карактеризација ватросталних материјала на бази волфрама“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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 прерада.** 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 прерада.** 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.