

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Nataša M. Gajić, mast. inž. tehnol.

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PRAHOVA SULFIDA KALAJA I
VOLFRAMA ZA PRIMENU U TRIBOLOŠKIM MATERIJALIMA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

Nataša M. Gajić, M.Sc. in Technology

**SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF TIN AND TUNGSTEN SULFIDE
POWDERS FOR APPLICATION IN TRIBOLOGICAL MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019.

Podaci o mentoru i članovima Komisije

Mentor:

dr Željko Kamberović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi Komisije:

dr Marija Korać, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Jarmila Trpčevská, docent
Univerzitet u Košicama, Fakultet za materijale, metalurgiju i reciklažu

Doktorand:

mast.inž. Nataša Gajić, istraživač saradnik
Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane:

Zahvalnost

Veliku zahvalnost izražavam mentoru prof. dr Željku Kamberoviću na pomoći, podršci i korisnim savetima u toku izrade disertacije i našeg istraživanja. Želim da izrazim zahvalnost i članovima Komisije, dr Mariji Korać i dr Jarmili Trpčevskoj na pomoći u planiranju i izradi eksperimenata i analizi rezultata.

Zahvalnost na pomoći tokom izrade doktorske disertacije takođe dugujem i dr Zoranu Anđiću. Zahvaljujem se i svim članovima projektne grupe na podršci i sadradnji. Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na bezgraničnoj podršci i razumevanju tokom izrade doktorske disertacije.

Doktorska disertacija je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta tehnološkog razvoja "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji", evidencioni broj TR34033.

Sinteza i karakterizacija prahova sulfida kalaja i volframa za primenu u tribološkim materijalima

Rezime

U doktorskoj disertaciji su prikazani postupci sinteze prahova sulfida kalaja i volframa za primenu u tribološkim materijalima određivanjem optimalnih parametara procesa sinteze na osnovu rezultata termodinamičkog modelovanja primenom softverskog paketa HSC Chemistry[®] verzija 9.9.2.3. Upotreba termodinamičkog predviđanja u optimizaciji procesa sinteze je primenjena u cilju dobijanja unapređenog načina sinteze sulfida kalaja i volframa sa tehnološki optimalnim brojem operacija, što doprinosi pojednostavljenju postupka i uštedi energije. Proces sinteze je dodatno optimizovan variranjem količine i sastava polaznih materijala, kao i osnovnih procesnih parametara (temperatura i trajanje procesa sinteze). Takođe je izvršen odabir adekvatnog aditiva radi povećanja efikasnosti procesa sinteze, čiji je pozitivan uticaj potvrđen eksperimentalnim rezultatima.

Pored toga, proces sinteze sulfida kalaja je okarakterisan metodom termičke analize, simultanom diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom (DSC – TGA). U okviru doktorske disertacije za potrebe sinteze sulfida volframa izvršena je i sinteza oksidnog prekursora metodom ultrazvučnog sprej raspršivanja. Nakon procesa sinteze izvršena je karakterizacija sintetisanih prahova različitim instrumentalnim metodama. Karakterizacija sintetisanih prahova je obuhvatila analizu hemijskog sastava optičkom emisionom spektroskopijom sa indukovano spregnutom plazmom (ICP - OES), određivanje faznog sastava i stepena kristalizacije rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) sa Rietveldovom metodom pomoću Powder Cell i RIFRANE[®] programa, ispitivanje morfologije kao i elementalnog sastava skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energodisperzionom analizom (SEM - EDS).

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, evidencioni broj 34033 "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji" (2011-u toku).

Ključne reči: tribološki materijali, termodinamičko modelovanje, sulfidi, kalaj, volfram, ultrazvučna sprej piroliza, ekološki prihvatljiv

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Synthesis and characterisation of tin and tungsten sulfide powders for application in tribological materials

Summary

This PhD thesis presents the process of synthesis of tin and tungsten sulfides powders for application in tribological materials by determining the optimal parameters of the synthesis process based on the results of the thermodynamic modeling. The thermodynamic modeling of the synthesis process was determined using HSC Chemistry[®] software modelling package, version 9.9.2.3. The thermodynamic modeling was applied in order to obtain an improved method of tin and tungsten sulfides synthesis with a technologically optimal number of operations, which contributes to the simplification of the process and energy savings. Further optimization of the synthesis process was done by varying quantity and composition of the starting materials for synthesis, as well as the basic process parameters (temperature, duration of the process of synthesis). The selection of adequate additives for process efficiency increase was also investigated. In addition, the synthesis process of tin sulfides was also characterized by the thermal analysis method, simultaneous differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC-TGA). As a part of this doctoral dissertation, the synthesis of oxide precursor for tungsten sulfide synthesis was carried out by using the ultrasonic spray pyrolysis method. After the synthesis process, the characterization of powders with different instrumental methods was performed. The characterization of the synthesized powders included analysis of chemical composition by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP - OES), phase composition identification and degree of crystallinity were analysed by X-ray diffraction (XRD) by employing the Rietveld method with the help of PowderCell Software and the RIFRANE[®] program and examination of morphology, as well as elemental composition by scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM - EDS).

This PhD thesis is part of the technological development project funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, No. 34033 "Innovative synergy of by-products, waste minimization and clean technologies in metallurgy" (2011-in progress).

Keywords: tribological materials, thermodynamic modeling, sulfides, tin, tungsten, ultrasonic spray pyrolysis, environmentally friendly

Scientific area: Metallurgical Engineering

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DEO | 6 |
| 2.2. SULFIDI KALAJA ZA PRIMENU U TRIBOLOŠKIM MATERIJALIMA | 8 |
| 2.3. SULFIDI VOLFRAMA ZA PRIMENU U TRIBOLOŠKIM MATERIJALIMA | 12 |
| 3. PREGLED LITERATURNIH REZULTATA..... | 16 |
| 3.1. POSTUPCI SINTEZE SULFIDA KALAJA I VOLFRAMA | 16 |
| 3.1.1. <i>Prikaz dosadašnjih postupaka sinteze sulfida kalaja.....</i> | <i>16</i> |
| 3.1.2. <i>Prikaz dosadašnjih postupaka sinteze sulfida volframa</i> | <i>20</i> |
| 4. EKSPERIMENTALNI DEO..... | 27 |
| 4.1. CILJ EKSPERIMENTALNOG RADA..... | 27 |
| 4.2. MATERIJALI I HEMIKALIJE | 27 |
| 4.3. KARAKTERIZACIJA POLAZNIH PRAHOVA ZA SINTEZU SULFIDA KALAJA | 28 |
| 4.4. OPIS APARATURE I NAČIN SINTEZE..... | 30 |
| 4.4.1. <i>Sinteza sulfida kalaja.....</i> | <i>30</i> |
| 4.4.2. <i>Optimizacija procesnih parametara sinteze sulfida kalaja</i> | <i>35</i> |
| 4.4.3. <i>Sinteza oksida volframa</i> | <i>38</i> |
| 4.4.4. <i>Optimizacija procesnih parametara sinteze oksida volframa</i> | <i>39</i> |
| 4.4.5. <i>Sinteza sulfida volframa</i> | <i>40</i> |
| 4.4.6. <i>Optimizacija procesnih parametara sinteze sulfida volframa.....</i> | <i>41</i> |
| 4.4.7. <i>Uvećani laboratorijski test.....</i> | <i>42</i> |
| 4.4.8. <i>Funkcionalizacija prahova sa optimizacijom mehaničkog tretmana.....</i> | <i>43</i> |
| 4.5. METODE KARAKTERIZACIJE | 47 |
| 4.5.1. <i>Rendgensko-difrakometrijska analiza.....</i> | <i>48</i> |
| 4.5.2. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i> | <i>48</i> |
| 4.5.3. <i>Energetski disperziona spektroskopija.....</i> | <i>49</i> |
| 4.4.4. <i>Kvantifikacija vizuelnih informacija.....</i> | <i>49</i> |
| 4.5.5. <i>Granulometrijski sastav.....</i> | <i>49</i> |
| 4.5.6. <i>Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija i termogravimetrijska analiza</i> | <i>49</i> |
| 4.5.7. <i>Elementalna analiza</i> | <i>50</i> |
| 4.5.8. <i>Indukovano spregnuta plazma - optičko emisiona spektrometrija</i> | <i>50</i> |
| 4.5.9. <i>Modelovanje i simulacija procesa sinteze praha sulfida kalaja i volframa.</i> | <i>51</i> |
| 4.5.10. <i>Ispitivanje triboloških svojstava sulfida volframa.....</i> | <i>51</i> |
| 5. REZULTATI..... | 52 |
| 5.1. TERMODINAMIČKA ANALIZA..... | 52 |
| 5.1.1. <i>Termodinamička analiza procesa sinteze sulfida kalaja.....</i> | <i>52</i> |

| | |
|---|------------|
| 5.1.2. <i>Termodinamička analiza procesa sinteze sulfida volframa</i> | 61 |
| 5.1. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH PRAHOVA SULFIDA KALAJA | 67 |
| 5.2. KARAKTERIZACIJA PRAHA WO_3 IZ RASTVORA SOLI ULTRAZVUČNIM RASPRŠIVANJEM..... | 75 |
| 5.3. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH PRAHOVA SULFIDA VOLFRAMA | 79 |
| 5.4. TEHNO – EKONOMSKA ANALIZA PROIZVODNJE WS_2 PRAHA | 92 |
| 5.5. PREDLOG NOVOG TRIBOLOŠKOG MATERIJALA ZA SUVO PODMAZIVANJE..... | 95 |
| 6. ANALIZA REZULTATA | 97 |
| 7. ZAKLJUČAK | 103 |
| 8. LITERATURA..... | 106 |

1. Uvod

Tribologija predstavlja naučnu disciplinu koja obuhvata istraživanja procesa trenja¹ i habanja², kao i postupaka za smanjenje i optimizaciju ovih karakteristika kod različitih tribomehaničkih sistema³. Internacionalni naziv tribologije je izveden od grčkih reči tribos (trenje) i logos (nauka).

Kao termin, tribologija se prvi put pojavljuje 1966. godine, u izveštaju britanskog Odseka za edukaciju i nauku, koji je sačinio Peter Jost. Pored same reči tribologija navedeni izveštaj je sadržao opis celog ovog polja nauke koje obuhvata proučavanje i primenu principa trenja, habanja i podmazivanja [1].

Opšta definicija tribologije je nauka i tehnologija o prenosu i rasipanju masa i energije u tribomehaničkim sistemima sa posebnim osvrtom na međusobno dejstvo površina pri njihovom relativnom kretanju [2].

Procesi trenja i habanja se razvijaju u tribomehaničkom sistemu koji čine: dva čvrsta elementa u relativnom kretanju, mazivo i okruženje [3].

Jedan od glavnih problema moderne industrije predstavlja habanje elemenata tribomehaničkih sistema pri njihovom relativnom kretanju čime se narušava radni vek mašina i uređaja [4].

Kako bi se habanje elemenata tribomehaničkog sistema svelo na najmanju moguću meru, ulažu se višedecenijski naponi [5].

Značajno smanjenje habanja čvrstih elemenata tribomehaničkog sistema postiže se uvođenjem maziva kao tribološkog materijala, između površina koje su u dodiru.

Tribološka svojstva elemenata tribomehaničkog sistema i maziva određena su:

- veličinom sile trenja, odnosno koeficijentom trenja u zoni kontakta elemenata sistema i
- veličinom, odnosno intezitetom habanja kritičnog elemenata sistema.

¹ Pod pojmom trenja se podrazumeva otpor parova površina dva tela pri njihovom relativnom kretanju.

² Habanje je skidanje materijala sa površine čvrstog tela izazvano kroz kontakt pri relativnom kretanju materijala.

³ Pod pojmom tribomehanički sistem podrazumeva se sistem čije funkcionisanje zavisi u velikoj meri od veličine trenja i inteziteta habanja u zonama kontakta njegovih elemenata.

Pored izbora odgovarajućeg materijala kontaktnih površina čvrstih elemenata tribomehaničkog sistema, korišćenjem maziva sa izuzetnim tribološkim svojstvima moguće je smanjiti silu trenja i usporiti proces habanja na elementima sistema.

Rešavanjem problema u zonama kontakta tribomehaničkih sistema koji se odnose na smanjenje trenja i habanja smanjuju se u velikoj meri i troškovi u proizvodnji i transportu.

Opšta podela maziva prema agregatnom stanju, sastavu i njihovoj primeni je na [6]:

➤ Gasovita

Gasovita maziva se primenjuju uglavnom za podmazivanje visoko tehnološke opreme kao što su precizni optički instrumenti, elektronski računari, zubarske bušilice, brusilice, žiroskopi, kontrolni i merni instrumenti. Najveću primenu ima vazduh, a od gasova se najčešće koriste azot i helijum. Osnovne prednosti gasovitih maziva su mali koeficijent trenja, malo zagrevanje pri radu, dobro ponašanje na niskim temperaturama i pri velikim brzinama kretanja delova. Osnovne mane su mala nosivost, složenost i velika cena konstrukcije, kao i osetljivost na nečistoće.

➤ Tečna

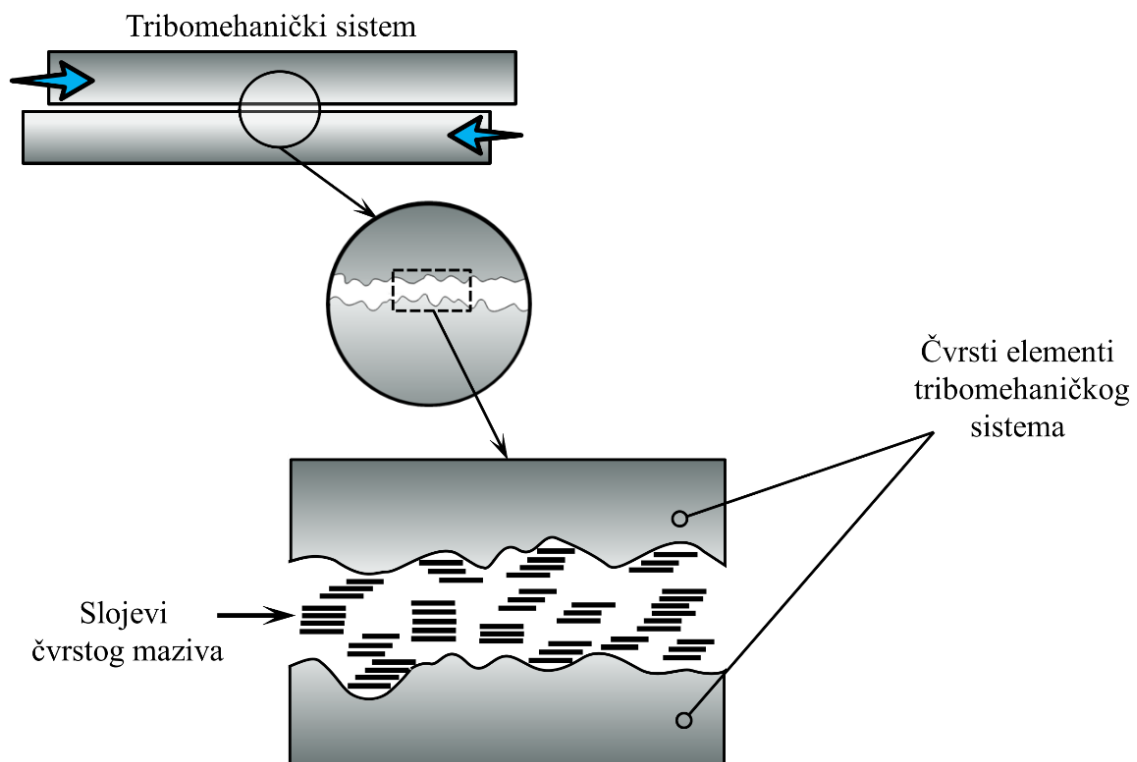
Tečna maziva su najčešće korišćena vrsta maziva, a po pravilu je reč o uljima za podmazivanje komponenata motora i vozila, generatora, pumpi, turbina, zupčanika, hidrauličnih i drugih sistema, kao i za podmazivanje metala pri obradi rezanjem i deformacijom. Glavne mane tečnih maziva su očvršćavanje na niskim temperaturama, kao i izdvajanje tečnosti na visokim temperaturama čime gube svoja tribološka svojstva.

➤ Polutečna maziva

Polutečna maziva se koriste usled stalne potrebe za mazivom, posebno prilikom pokretanja i zaustavljanja mašina, potrebe za zasprečavanjem ulaska nečistoća i nemogućnosti primene tečnih maziva. Takođe se koriste za podmazivanje lanaca, kotrljajnih i kliznih ležajeva, zglobova, užadi, osovina i td. Osnovne mane polutečnih maziva su veliki viskozitet i mala sposobnost hlađenja.

➤ Čvrsta maziva

Čvrsto mazivo je prah koji se koristi za zaštitu površina materijala i smanjenje trenja i habanja u procesu njihovog relativnog kretanja [7]. U literaturi se koristi i termin “suva maziva” [8], što podrazumeva podmazivanje bez prisustva tečnog fluida, ali treba imati u vidu da se čvrsta maziva mogu dodavati u tečna i polutečna maziva. U širem smislu, pod čvrstim mazivima se mogu podrazumevati i tanke prevlake, tj. čvrsta maziva deponovana u tankom sloju na površinama koje štite [9]. Zahvaljujući lamelarnoj (slojevitoj) strukturi određenih čvrstih maziva postiže se dobro podmazivanje površina, međusobnim smicanjem slojeva datog maziva (Slika 1).



Slika 1. Šematski prikaz mehanizma podmazivanja čvrstim mazivom u tribomehaničkom sistemu

Čvrsta maziva se koriste za rad u uslovima visokih ili niskih temperatura, u uslovima velikih promena opterećenja i pritisaka, kod teško dostupnih ili nedostupnih elemenata tribomehaničkog sistema, kod elemenata koji zahtevaju povremeno podmazivanje, kao i kod delova koji se kreću velikim brzinama ili imaju nagle promene brzine. Takođe, čvrsta maziva su pogodna za primenu u korozivnim i radijacionim sredinama, kao i u vakuumu, jer ne emituju pri upotrebi ispraljive komponente, za

razliku od drugih vrsta maziva. Veoma je pogodna njihova primena u sredinama u kojima se javlju nečistoće, jer se pri upotrebi drugih vrsta maziva stvaraju abrazivne materije koje oštećuju površinu koja se podmazuje, što se primenom čvrstog maziva može izbeći [9].

Sa razvojem tribomehaničkih sistema, razvoj triboloških materijala mora da prati tehnološki i tehnički trend razvoja. Globalno tržište maziva je iznosilo 36,1 miliona tona u 2017. godini i očekuje se da će rasti po stopi od 2,8 % u periodu do 2025. godine [10].

Takođe, i u Srbiji je već dugo uočljiv trend rasta potražnje za tribološkim materijalima, ali ne postoji proizvodnja koja u odgovarajućoj meri može da odgovori na potražnju [11]. Takav trend se nastavlja sa razvojem sve modernije opreme koja pred tribološke materijale postavlja sve veće zahteve [3, 12].

Cilj poboljšanja postojećih i razvoj novih triboloških materijala je smanjenje potrošnje energije, troškova održavanja mašina, kao i povećanje pouzdanosti tribomehaničkih sistema. Ujedno, opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi treba da bude što manja [13], pa stoga tržište novih triboloških materijala ima posebne zahteve za oslobađanje štetnih materija, kao što su olovo, kadmijum, šestovalentni hrom, antimon i sprečavanje njihove migracije u životnu sredinu pri njihovoj upotrebi [14,15]. Generalno se smatra da se navedeni elementi i njihova jedinjenja, koja se mogu uneti u organizam putem hrane ili vode, veoma teško eliminišu iz organizma, i prema nekim saznanjima, mogu imati i kancerogene efekte [16]. Iz navedenih razloga, već dugi niz godina postoji interes da se pronađe zamena za kancerogene komponente triboloških materijala sa manje opasnim i štetnim komponentama [17].

Energija je ključno pitanje današnjice i čine se veliki naponi da se poveća energetska efikasnost u konačnoj potrošnji energije u svetu [5,17-20]. Oko 23 % (119 EJ) od ukupne potrošnje energije u svetu potiče od triboloških kontakata, i to 20 % se koristi za savladavanje trenja, a 3 % za održavanje i popravku delova oštećenih usled habanja [15]. Upotrebom poboljšanih maziva i inovativnih tehnologija za smanjenje trenja i zaštitu od habanja u vozilima, mašinama i drugoj opremi, gubici energije mogu se dugoročno (15 godina) smanjiti za 40 %, odnosno kratkoročno (8 godina) za 18 %. Na globalnom nivou, od ukupne potrošnje energije, godišnje uštede bi iznosile 1,4 % BDP-a, odnosno dugoročno posmatrano 8,7 %. Projektovane uštede energije i troškova koje bi se postigle upotrebom poboljšanih triboloških materijala, kratkoročno gledano

iznose 21,5 EJ i 455.000 miliona evra, dok se dugoročno gledano može uštedeti 46 EJ energije i 973.000 miliona evra [17].

Prema istraživanjima [21] obavljenim u industrijski razvijenim zemljama primenom savremenih triboloških znanja na rešavanju problema trenja i habanja u tribomehaničkim sistemima moguće je smanjiti

- troškove energije zbog smanjenja trenja za 74 %,
- troškove zamene pohabanih delova novim za 10 %,
- troškove održavanja delova za 12 %,
- troškove proizvodnje koji nastaju zbog zastoja proizvodnih procesa izazvanih habanjem elemenata proizvodne i druge opreme, kao i troškove investicija u novu opremu zbog povećanja veka trajanja postojeće za 4 %.

Tribološki materijali moraju da poseduju izvanredna svojstva, ali u isto vreme da budu prihvatljivi kako sa ekološke tako i sa ekonomske tačke gledišta [22].

Posebna pažnja u istraživanjima posvećena je vrsti i količini čvrstog maziva u tribološkim materijalima jer značajno utiču na tribološka svojstva tribomehaničkog sistema [23-25].

Tipično područje primene čvrstih maziva je područje malih brzina, visokih pritisaka i temperatura, radijacije, vakuuma i ostalih ekstremnih sredina [8].

Iako postoji veliki broj čvrstih maziva, u slučajevima gde tradicionalna čvrsta maziva koja su do sada korišćena ne ispunjavaju tražene zahteve kao što su ekološka prihvatljivost i rad pri ekstremnim uslovima, sulfidi kalaja i volframa su alternativa [10]. Sulfidi kalaja, a naročito sulfidi volframa privlače veliku pažnju u današnjim naučnim istraživanjima zbog izuzetnih triboloških svojstava koje poseduju i širokog polja njihove primene u skoro svim granama industrije. Prednosti sulfida volframa u poređenju sa tradicionalnim čvrstim mazivima posebno su očigledne kada se radi o njihovoj nameni za upotrebu u teškoj industriji, rudarstvu, avijaciji, automobilske industriji i vojsci [26].

Istraživanja idu u smeru izučavanja optimizacije procesa sinteze sulfida kalaja i volframa u cilju dobijanja prahova odgovarajuće morfologije, hemijskog i faznog sastava namenjenih za primenu u tribološkim materijalima.

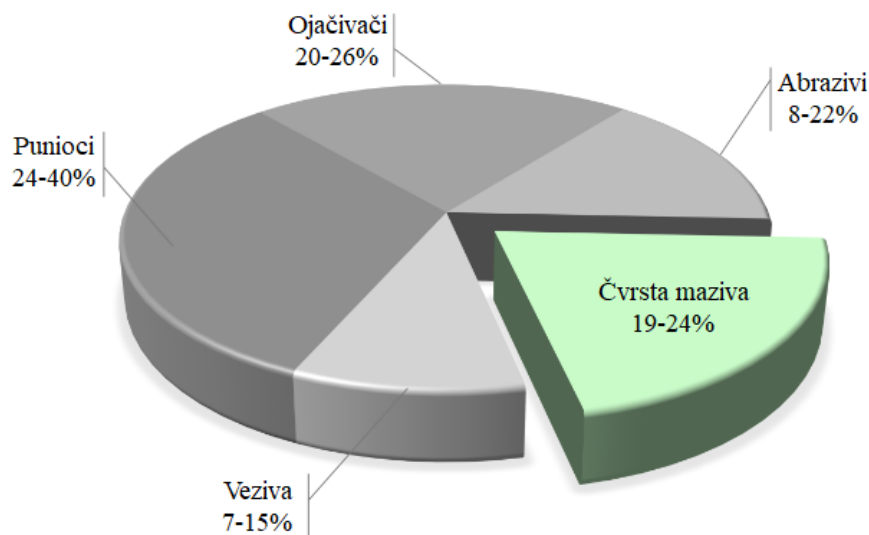
2. Teorijski deo

Frikcioni materijali

Frikcioni materijali se koriste za izradu elemenata frikcionih mehanizama kao što su spojnice, kočnice, frikcioni prenosnici, i dr. Odabir adekvatnih komponenti koje čine frikcioni materijal, veoma je važan kako za njegove performanse, tako i za njegovo bezbedno korišćenje na način kojim se ne ugrožavaju zdravlje ljudi i životna sredina [27].

Upotreba frikcionih materijala je neizostavna u izradi kočionih pločica kao dela kočionog sistema. Mikrostruktura, a naročito sastav frikcionog materijala kočione pločice utiče značajno na njena tribološka svojstva [28]. Strukturu frikcionog materijala kočionih pločica određuju četiri osnovne komponente: ojačivač, punilac, vezivo i frikcioni aditivi (abrazivi i čvrsta maziva) [29].

Na sledećoj slici je dat načelni procentualni udeo komponenata u frikcionom materijalu kočionih pločica.



Slika 2. Procentualni udeo komponenata u frikcionom materijalu kočionih pločica [28]

Uloga ojačavajućih vlakana je da omoguće mehaničku čvrstoću frikcionih materijala. Vezivo ima zadatak da održi mehaničko i termalno opterećenje i da ostale

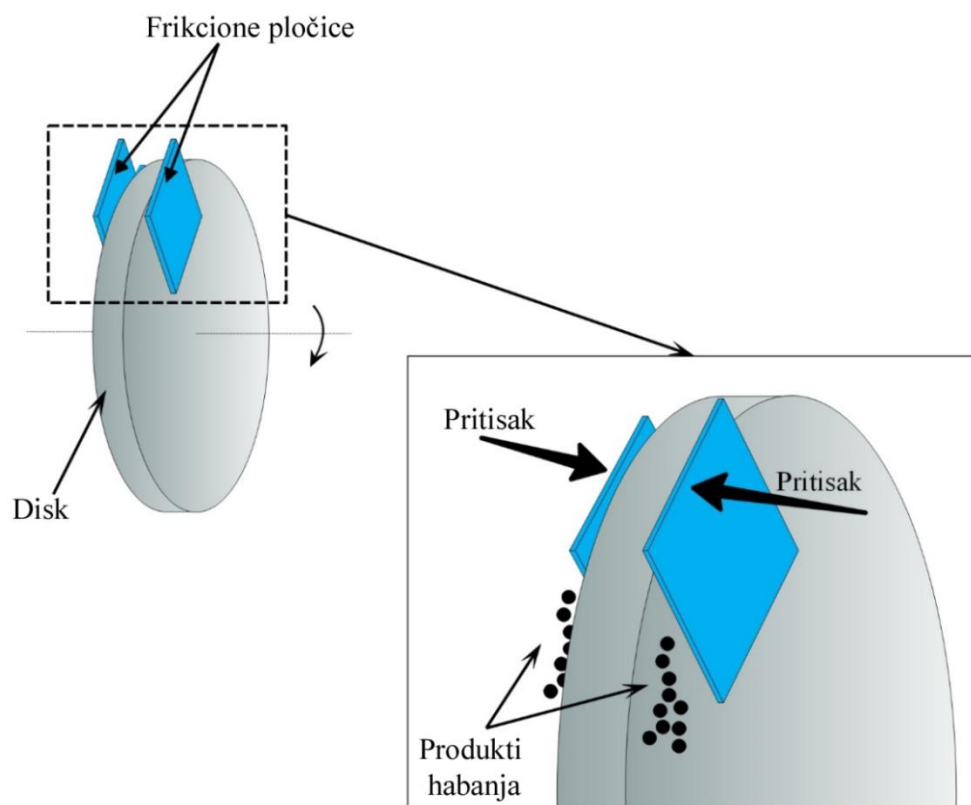
komponente poveže i spreči njihovo odvajanje. Punioči služe da smanje troškove proizvodnje, kao i da ubrzaju proizvodnju.

Aditivi su ključne komponente frikcionih materijala i dele se na dve kategorije:

- abrazive, koji povećavaju koeficijent trenja frikcionih materijala pri upotrebi i
- čvrsta maziva, koja stabilizuju već postojeći koeficijent trenja i smanjuju habanje, buku i vibracije koje se naročito javljaju naročito pri visokim temperaturama [30,31].

Kako sastav frikcionog materijala kočionih pločica postaje tokom godina sve složeniji njihovom upotrebom nastaju produkti habanja za koje je dokazano da utiču nepovoljno na tribološka svojstva kočionih pločica [28].

Da bi se izbegla kontaminacija atmosfere štetnim komponentama koje ulaze u sastav frikcionih materijala a nastaju usled njegovog habanja kao posledica trenja i da bi se zadržala zadovoljavajuća tribološka svojstva, neophodno je naći alternativu komponentama koje se koriste u frikcionim materijalima (Slika 3).



Slika 3. Proces rada kočionih pločica u disk kočnicama

Posebna pažnja posvećuje se vrsti i količini čvrstih maziva u frikcionim materijalima jer značajno utiču na njihove tribološke performanse [32].

Konvencionalna čvrsta maziva koja ulaze u sastav frikcionih materijala su različite vrste sulfida kao što su antimon(III)-sulfid (Sb_2S_3), olovo(II)-sulfid (PbS), cink(II)-sulfid (ZnS) i drugi [33, 34].

Međutim, imajući u vidu zahteve Evropske unije (EU) u pogledu zamene opasnih kancerogenih komponenti frikcionih materijala kao što su teški metali (cink, olovo, antimon i drugi), ulažu se veliki napor u pronalaženje novih, manje štetnih komponenti koje se koriste kao čvrsta maziva u frikcionim materijalima [24].

2.1. Sulfidi kalaja za primenu u tribološkim materijalima

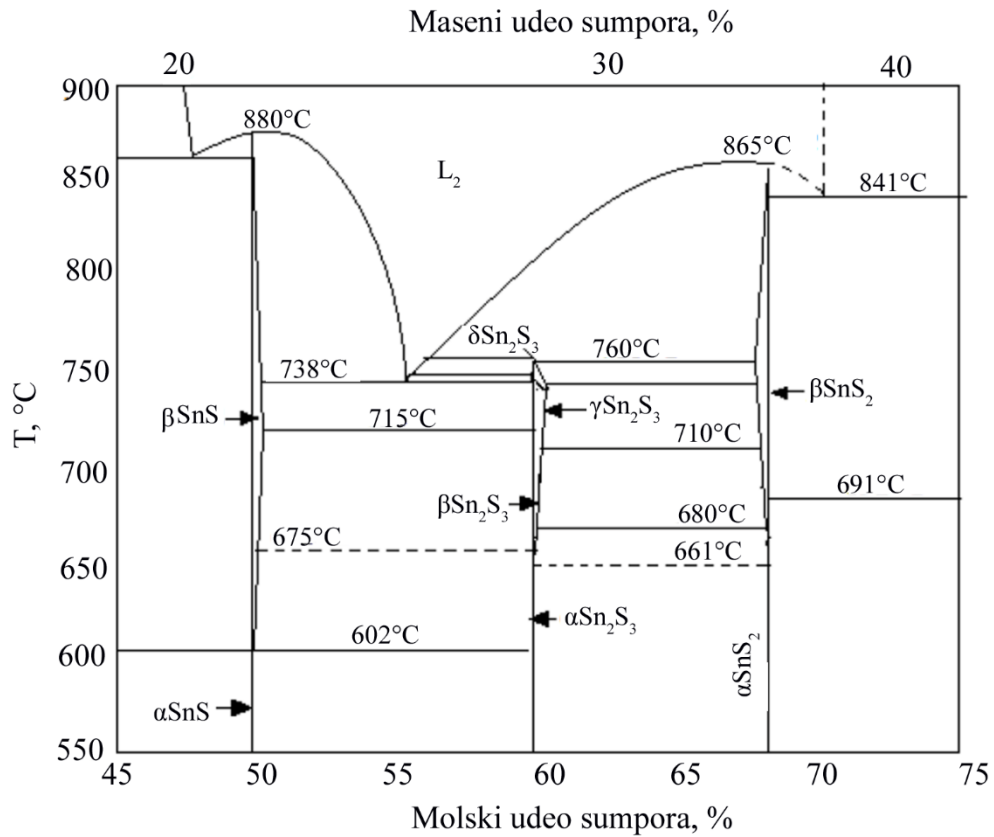
Sulfidi kalaja se koriste kao dodaci mazivnim mastima, ali je njihova najveća primena kao poseban aditiv frikcionim materijalima [35,36]. Kao aditivi se koriste pre svega za frikzione materijale za kočione pločice, pri čemu su pokazali bolja tribološka svojstva od konvencionalnih aditiva [37].

Optimizacija sastava frikcionih materijala, uticala je na porast interesovanja za prahom sulfida kalaja koji predstavlja adekvatnu alternativu čvrstim mazivima koji ulaze u sastav frikcionih materijala, a imaju štetan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu [27].

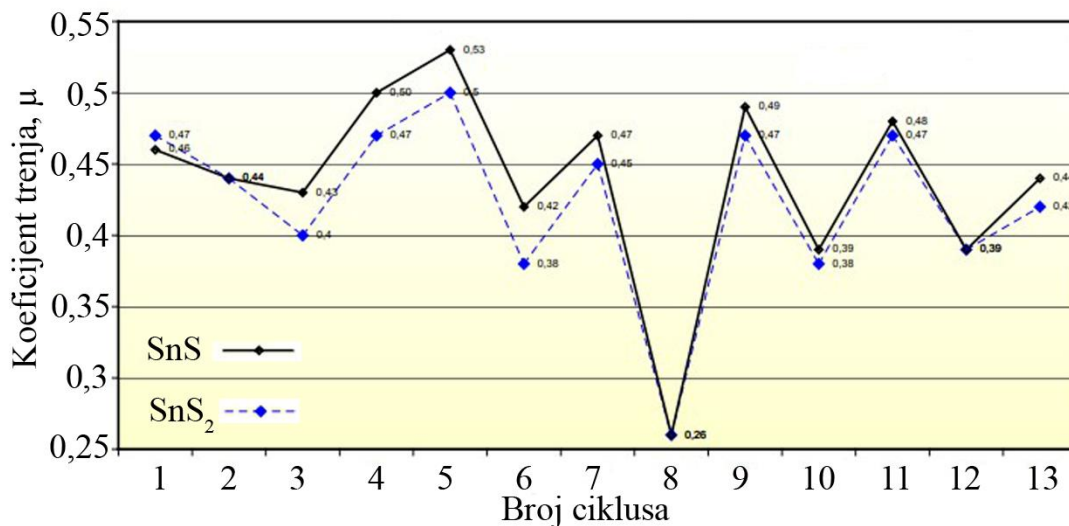
Za izučavanje sistema Sn – S koristi se dijagram stanja prikazan na Slici 4. Dijagram stanja Sn – S pokazuje mnoštvo faza u sistemu Sn – S: kalaj(II)-sulfid (SnS), kalaj(IV)-sulfid (SnS_2), kalaj(IV)-sulfid (Sn_3S_4), kalaj(III)-sulfid (Sn_2S_3) i temperaturnih opsega njihove stabilnosti [41]. Sa dijagrama prikazanog na Slici 4 uočava se stabilnost SnS_2 faze pri masenom udelu sumpora od ~35 % do temperature od 865 °C.

Od svih sulfida kalaja čija je opšta formula Sn_xS_y ($x=0,5-5$ i $y=1-10$), SnS_2 pokazuje najbolja tribološka svojstva (Slika 5) i predstavlja adekvatnu fazu za potrebe podmazivanja [39,40]. SnS_2 spada u laminarna čvrsta maziva i koristi se kao aditiv u frikcionim materijalima za kontrolu koeficijenta trenja.

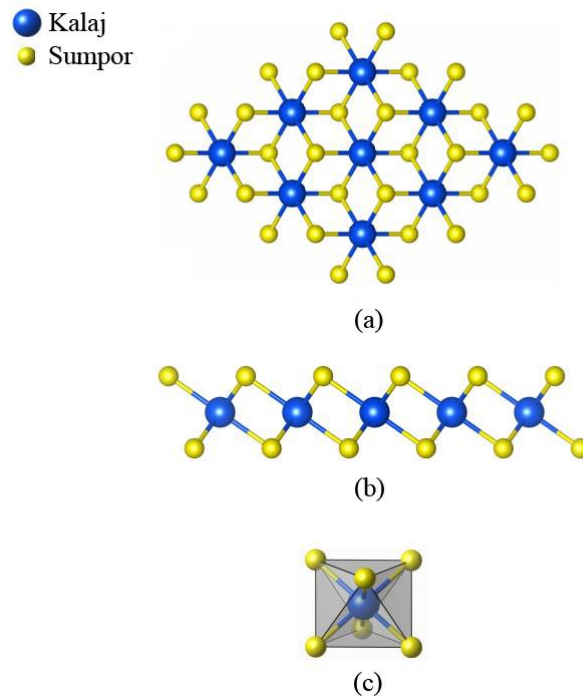
Takođe, pokazuje bolja frikciona svojstva u poređenju sa konvencionalnim čvrstim mazivima (bizmut(III)-sulfid (Bi_2S_3), antimon(III)-sulfid (Sb_2S_3) i drugi), a ujedno predstavlja njihovu ekološki bezbednu alternativu [42].



Slika 4. Dijagram stanja Sn – S [38]

Slika 5. Vrednosti koeficijenta trenja za SnS₂ i SnS [41]

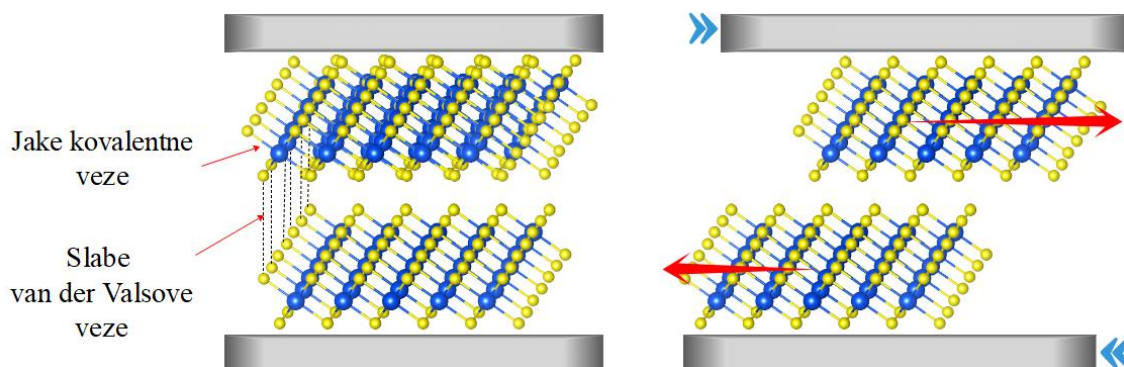
U čvrstom stanju SnS₂ prah ima heksagonalnu strukturu i pripada P₆₃/mmc prostornoj grupi simetrije, sa parametrima rešetke: a=b=3,648 Å, c=5,899Å. Atomi Sn su u oktaedarskim pozicijama koordinisani sa 6 atoma S kao što je prikazano na Slici 6.



Slika 6. Kristalna struktura SnS₂ a) pogled odozgo b) pogled sa strane
 c) koordinacioni oktaedar

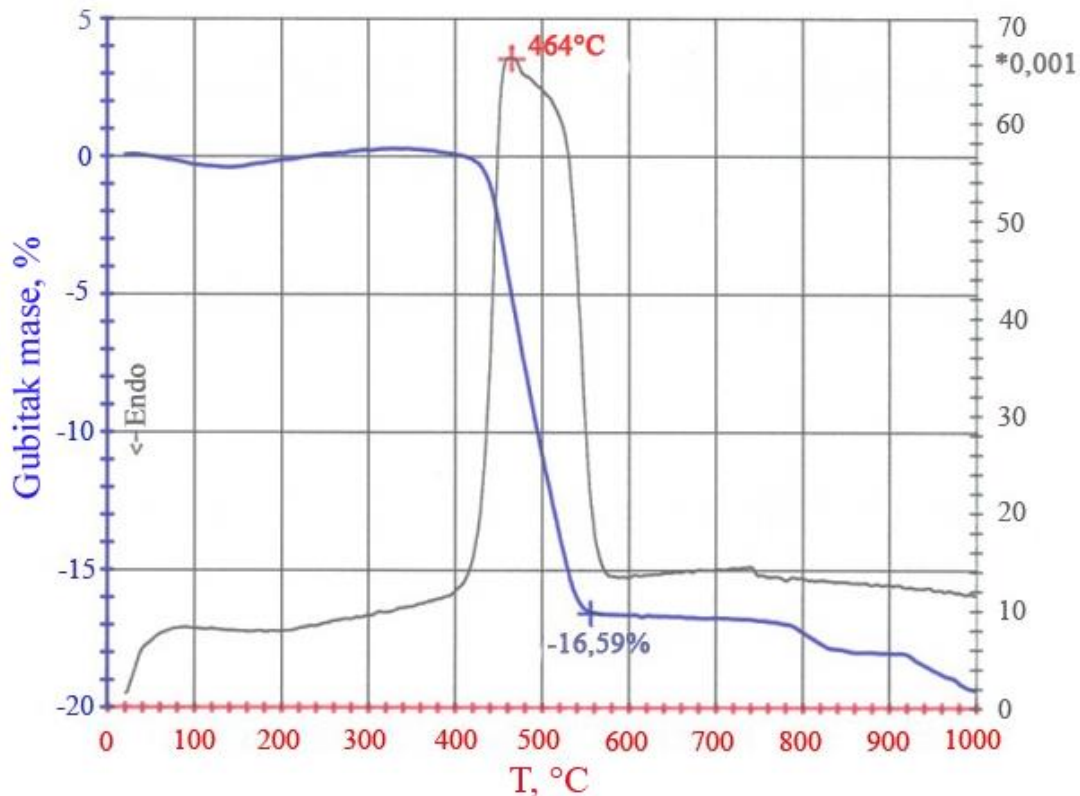
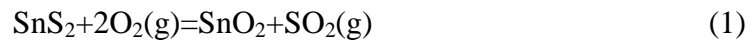
Važnije karakteristike SnS₂ su molarna masa 182,81 g/mol, agregatno stanje - zlatnožuti prah bez mirisa, gustine 4,5 g/cm³ u čvrstom stanju, nerastvoran u vodi, rastvoran u carskoj vodi, rastvorima alkalnih metala i amonijum-sulfatu. Po EU-klasifikaciji nije identifikovan kao opasna materija [43].

SnS₂ poseduje slojevitou kristalnu strukturu gde su slojevi atoma kalaja i sumpora međusobno povezani jakim kovalentnim vezama, a slojevi atoma sumpora povezani su slabim van der Valsovim silama usled čega slojevi S – Sn – S lako mogu da klize jedan preko drugog i na taj način ostvaruju ulogu čvrstog maziva (Slika 7).



Slika 7. Mehanizam SnS₂ laminarnog podmazivanja površina

Zagrevanjem na vazduhu proces oksidacije SnS₂ počinje na 400 °C i završava se na 547 °C što se može videti na Slici 8. Reakcija oksidacije se odigrava prema sledećoj jednačini:



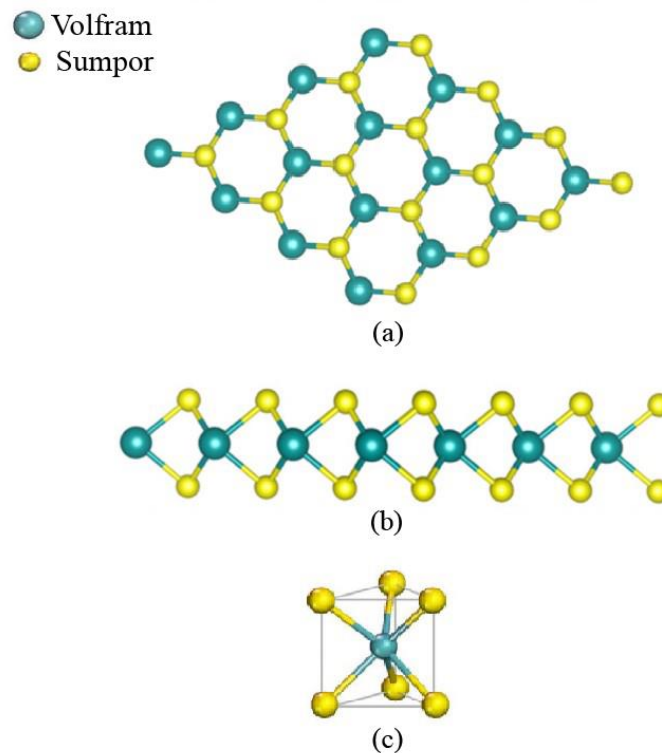
Slika 8. SnS₂ u vazduhu – DCS / TGA [44]

Ukupan gubitak mase od 16,6 % odgovara teorijskom gubitku od 17,5 %. Oksid kalaja ima veći koeficijent trenja u odnosu na njegov sulfid pa se procesom oksidacije do koje dolazi pri njegovoj primeni pogoršavaju svojstva frikcionog materijala [41]. Materijali sa manjim sadržajem kiseonika poseduju bolja tribološka svojstva [45].

Veličine čestica praha SnS₂ ne utiču značajno na proces oksidacije, ali se uočava da čestice manjih dimenzije (2-4 μm) pokazuju veću osetljivost prema oksidaciji od čestica većih dimenzija (20-125 μm) [44].

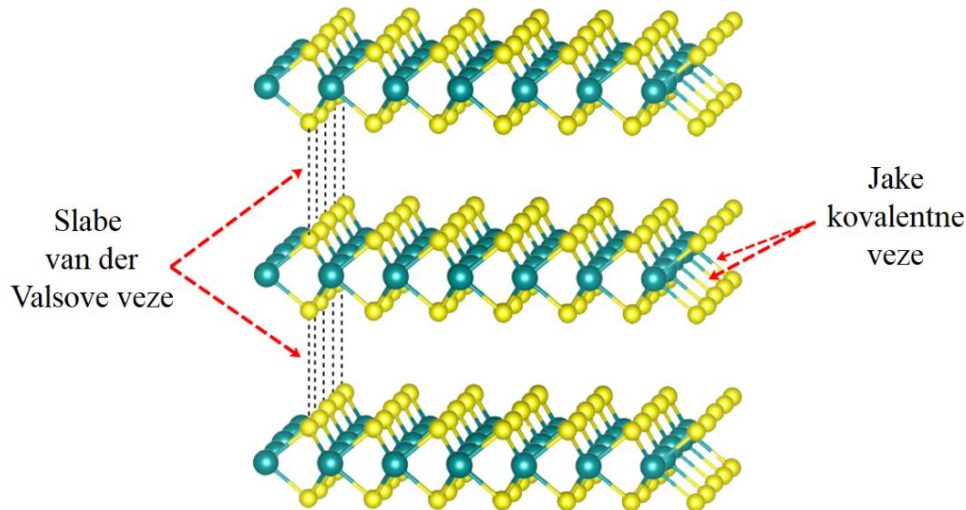
2.2. Sulfidi volframa za primenu u tribološkim materijalima

Volfram obrazuje dva sulfida, volfram(IV)-sulfid (WS_2) koji se u prirodi javlja kao retki mineral tungstenit i volfram(VI)-sulfid (WS_3). WS_2 se javlja u dve stabilne kristalne modifikacije: heksagonalnoj 2H- WS_2 i romboedarskoj 3R- WS_2 . Gusto pakovana heksagonalna višeslojna struktura WS_2 se sastoji od slojeva atoma volframa i sumpora sa atomom W koji se nalazi u trougaonoj prizmatičnoj koordinatnoj sferi (Slika 9). Parametri rešetke su: $a=b=3,18 \text{ \AA}$, $c=12,5 \text{ \AA}$ [46].



Slika 9. Kristalna struktura WS_2 a) pogled odozgo b) pogled sa strane
c) koordinacioni oktaedar

Svaki sloj atoma volframa je u sendviču između slojeva atoma sumpora. Veze između slojeva su strogo kovalentnog karaktera, dok je svaki trostruki sloj S – W – S spojen sa sledećim trostrukim slojem samo slabom van der Valsovom vezom, tako da se kristal može lagano razdvojiti između slojeva WS_2 kao što je prikazano Slici 10.

Slika 10. Slojevita struktura WS₂

Iz navedenog sledi da je WS₂ materijal s malim trenjem u smeru paralelno sa slojevima i poznato je da se u velikoj meri koristi kao čvrsto mazivo zbog svoje lamelarne rešetkaste strukture i male smicajne čvrstoće koja predstavlja njegovo intrinistično svojstvo (Slika 10).

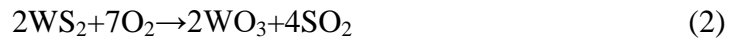
Osim što je veoma efikasan u smanjenju trenja i habanja on je inertan, netoksičan, nemagnetičan, i poseduje visoku otpornost prema oksidaciji i termičkoj degradaciji.

WS₂ prah se može koristiti u svim domenima za podmazivanje, nanošenjem na površine delova mašina koje štiti u vidu prevlake, dodavanjem mazivima ili se od njega mogu izrađivati delovi koji su izloženi trenju i habanju. Njegov učinak je naročito uočljiv pri graničnim uslovima kada dolazi do najvećih oštećenja u tribomehaničkim sistemima i predstavlja alternativu u slučajevima gde tradicionalni aditivi ne bi mogli da ispune tražene zahteve kao što su inertnost, nemagnetičnost, netoksičnost, izuzetna otpornost prema oksidaciji i termičkoj degradaciji [47].

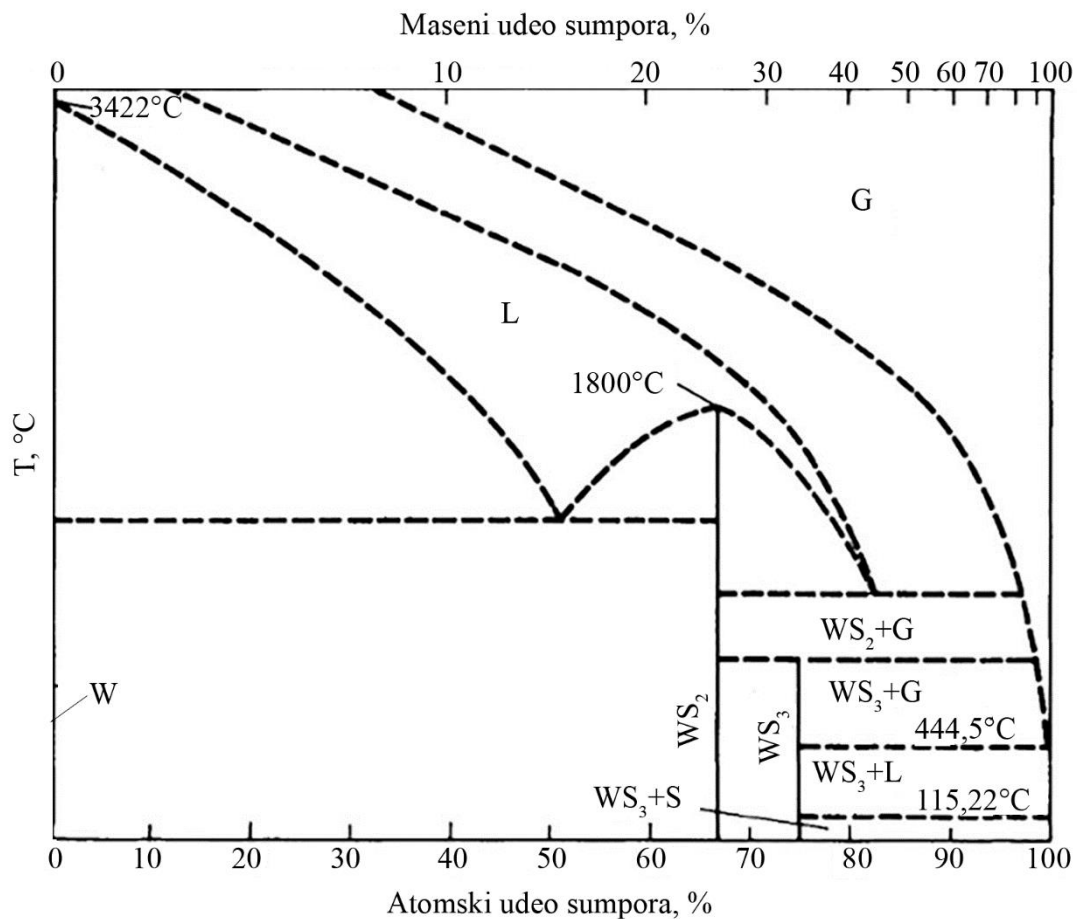
Važnije karakteristike WS₂ su: molarna masa 247,98 g/mol, agregatno stanje sivo crni prah bez mirisa, gustina 7,4 - 7,5 g/cm³ u čvrstom stanju, tačka topljenja 1250 °C. Po EU klasifikaciji nije identifikovan kao opasna materija [48].

Volfram(IV)-sulfid ima odličnu termičku stabilnost i otpornost na oksidaciju. U vakuumu je stabilan do 1100 °C i do njegovog razlaganja dolazi na temperaturi od 1400 °C. U vazduhu do 500 °C ima veoma nizak koeficijent trenja, dok na višim temperaturama koeficijent trenja ostaje nizak jedino u atmosferi argona. Na

temperaturama višim od 400 °C, WS₂ oksiduje prema reakciji br. 2 i formira se sloj WO₃ koji sprečava njegovu dalju oksidaciju.



Za proučavanje sistema W – S koristi se dijagram prikazan na sledećoj slici sa koga se uočava stabilnost WS₂ faze pri masenom udelu sumpora od ~26 % do temperature od 1800 °C.

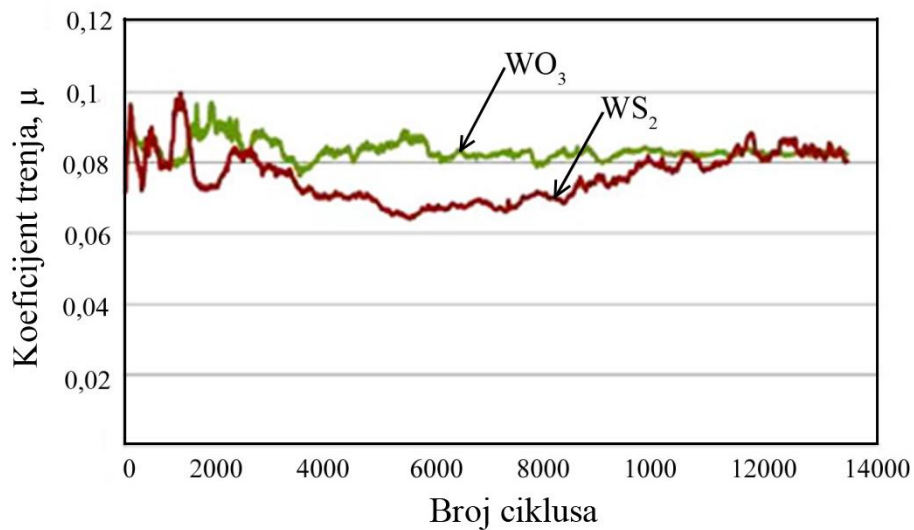


Slika 11. Dijagram stanja W – S [49]

Volfram obrazuje dva stabilna oksida, volfram(VI)-oksid (WO₃) i volfram(IV)-oksid (WO₂). Pored njih postoje brojni nestehiometrijski oksidi WO_x (x=2,66-2,9). Volfram i kiseonik obrazuju četiri oksidne faze: α-faza-WO₃, (homogena u oblasti WO₃ – WO_{2,95}); β-faza – W₂₀O₅₈ (WO_{2,90}), homogena u oblasti WO_{2,92} – WO_{2,88}; γ-faza – W₁₈O₄₉ (WO_{2,72}) homogena u oblasti WO_{2,75} – WO_{2,66} i δ-faza WO₂, koja nema

oblast homogenosti ili ima veoma usku u granicama $WO_2 - WO_{2,03}$. Boja oksida se menja od plavo-zelene, $WO_{2,98}$, do crveno-ljubičaste, $WO_{2,72}$. Oksid $WO_{2,90}$ je tamno plave boje a u prahu je modar [50-52].

WS_2 i WO_2 poseduju slična tribološka svojstva [53]. U doktorskoj disertaciji [54] dokazano je, ispitivanjem triboloških svojstava WS_2 i WO_3 , da stabilniji i niži koeficijent trenja ima WS_2 u odnosu na WO_3 što se može videti na Slici 12.



Slika 12. Koficijent trenja za WS_2 i WO_3 nanočestice u baznom ulju na temperaturi od 100 °C [54]

3. Pregled literaturnih rezultata

3.1. Postupci sinteze sulfida kalaja i volframa

Na fizičko-hemijske karakteristike sulfida kalaja i volframa, a samim tim i na njihova tribološka svojstva značajno utiču uslovi dobijanja. Zbog toga je prilikom dobijanja sulfida kalaja i volframa neophodno odabrati pogodnu metodu i optimizovati parametre sinteze. Razvoj novih metoda brzo napreduje ne samo zbog odličnih triboloških svojstava koje poseduju sulfidi kalaja i volframa, već i zbog njihovih jedinstvenih karakteristika i različitih ideja o potencijalnoj upotrebi u savremenim naučnim oblastima. Zato je velika pažnja usmerena na poboljšanje različitih metoda sinteze sulfida kalaja i volframa.

3.1.1. Prikaz dosadašnjih postupaka sinteze sulfida kalaja

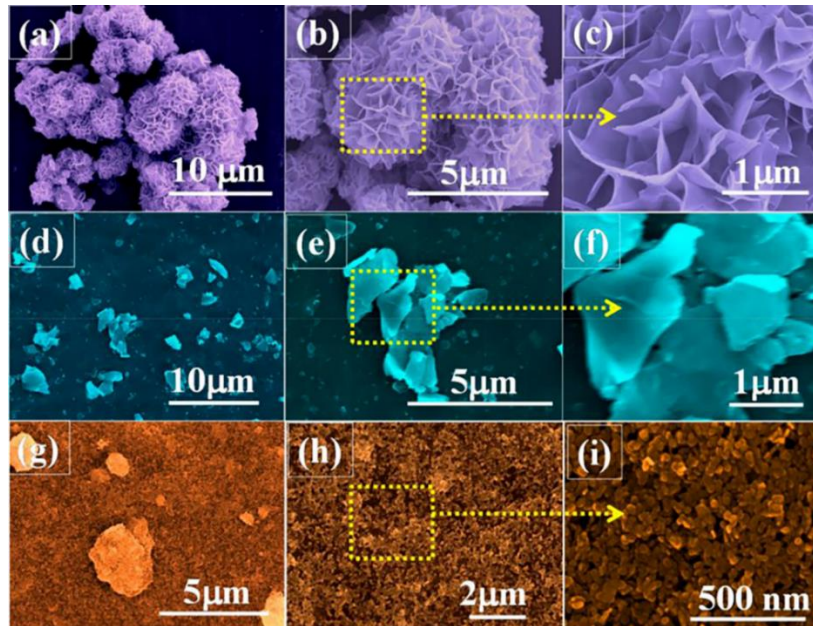
Među različitim metodama za sintezu sulfida kalaja: hidrotermalna / solvotermalna metoda, mehanohemijska sinteza, mikrotalasna sinteza, hemijska depozicija iz parne faze, sprej piroliza i druge, pirometalurški način dobijanja sulfida kalaja je najzastupljeniji. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i mane.

U poslednjim decenijama hidrotermalna / solvotermalna metoda privlači veliki interes istraživača u raznim granama nauke pa tako nalazi primenu i u sintezi sulfida kalaja. Ova metoda je jednostavna, ne zahteva visoko tehnološku opremu i primenu visokih temperatura. Variranjem parametara procesiranja (količine i vrste reaktanata i rastvarača, temperature, vremena trajanja sinteze) sintetisane su čestice sulfida kalaja različite strukture i morfologije.

U radovima [55-58] se sinteza SnS_2 vrši na temperaturama u intervalu između $25\text{ }^\circ\text{C}$ i $320\text{ }^\circ\text{C}$ upotrebom vode [55] ili različitih organskih rastvarača [55, 57, 58] sa tioureom [55], tioacetamidom [56, 58] i natrijum-dietilditiokarbamatom [57], kao izvorom sumpora i različitim izvorima kalaja: kalaj(II)-hlorid-2-hidrat ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) [57], kalaj(IV)-hlorid-5-hidrat ($\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) [55, 56, 58] i kalaj(IV)-hlorid (SnCl_4) [55]. Dobijene čestice su mikrometarskih do nanometarskih dimenzija.

Pokazano je da vrsta rastvarača ima izuzetan uticaj na morfologiju i strukturu čestica dobijenog SnS_2 [58]. Pri upotrebi tioacetamida kao rastvarača dobijene čestice SnS_2 su grupisane u obliku cveta i veličine su od $\sim 2 - 4\text{ }\mu\text{m}$, upotrebom acetona čestice

su veličina ~100 - 200 nm i debljine 20 - 30 nm u obliku listova, a upotrebom vode se formiraju elipsoidne čestice čiji je prečnik od ~10 - 15 nm (Slika 13).



Slika 13. SEM mikrografije tri različite morfologije SnS₂: (a-c) nano cvetovi, (d-f) nano listovi i (g-i) nano elipse [58]

Takođe, struktura čestica veoma zavisi od reakcione temperature, tj. sa povećanjem temperature struktura SnS₂ prelazi iz amorfne u kristalnu [58]. Štetnost po ljudsko zdravlje određenih rastvora (benzen, tioacetamid i dr.) koji su upotrebljeni za sintezu predstavlja nedostatak ove metode, kao i kontaminacija čestica sa komponentama koje se javljaju tokom postupka sinteze (oksidi kalaja) i zaostao sumpor u produktu što otežava kontrolu stehiometrije dobijenih čestica [55]. Takođe porozna struktura sintetisanih čestica [57] i niska produktivnost su nedostaci ove metode.

U radovima S. Sun i saradnici [59, 60] su proizveli WS₂ nanočestice različite strukture uvođenjem H₂S gasa u horizontalnu cevastu peć zagrejanu na temperaturu od 750-950 °C u kojoj su se na kvarcnoj ploči nalazile dispergovane nanožice oksida volframa, W₁₈O₄₉.

U radu [61] je korišćen jednostavan, jeftin i brz način za dobijanje SnS₂ materijala sintezom u mikrotalasnom polju kao unapređenje hidrotermalnog postupka. Kao prekursorski rastvor su korišćeni kalaj(II)-hlorid (SnCl₂) i kalaj(IV)-hlorid (SnCl₄) kao izvori kalaja i tiourea kao izvor sumpora, u atmosferi argona. Kao krajnji proizvod je dobijen SnS₂ veličina čestica 38 - 42 nm, ali amorfne strukture pa je neophodan dodatni

termički tretman. U istom radu upotreba sumpora i natrijum-tiosulfata kao izvora sumpora nije dala rezultate, odnosno nije formiran sulfid kalaja kao krajnji proizvod.

Mehanohemijaska sinteza, odnosno procesi reaktivnog mlevenja se odvijaju u mehanoaktivatorima, gde se smeštaju polazne komponente, a u sistem se uvodi mehanička energija tokom mlevenja, pri čemu se razvija toplota i odvijaju procesi deaglomeracije, adhezije i fuzije čestica. Osnovni procesni parametri reaktivnog mlevenja su: vrsta agregata, brzina mlevenja, vreme mlevenja, atmosfera, veličina čestica i raspodela veličina čestica, težina kugli i šarže za punjenje, reagensi koji stabilizuju proces i ispunjenost mlina. Da bi se izbegla oksidacija i stvaranje većeg sadržaja oksida u proizvodu, dobijanje sulfida kalaja reakcionim mlevenjem praha i elementarnog sumpora vrši se u atmosferi argona [62]. Reakcija dobijanja sulfida kalaja je egzotermna, tako da se u mlinu tokom reakcije izdvaja toplota, koju je potrebno kontrolisati kako bi se izbegla reakcija topljenja kalaja i sumpora i lepljenje na mlinskim udarnim telima i zidovima mlina [63, 64].

P. Baláž i saradnici [62] su dobili SnS_2 tako što su smešu polaznih prahova Sn i S u masenom odnosu 1:2,47 - 3,70 podvrgli mehaničkom tretmanu u visokoenergetskom planetarnom mlinu u atmosferi argona. Karakterizacija dobijenog praha pokazala je da je dobijen krajnji proizvod smeša sulfida: SnS, Sn_2S_3 i SnS_2 veličina čestica 11 - 27 nm čiji su agregati veličina ~30 - 50 μm (Slika 14).



Slika 14. SEM mikrografija Sn_2S_3 [60]

Sinteza sulfida kalaja datom metodom je veoma složena i predstavlja robusnu metodu za proizvodnju čestica malih dimenzija. Takođe ostaje i dalje nejasan tačan

mehanizam reakcije [63] i određivanje uslova za dobijanje određenog faznog sastava sulfida kalaja, odnosno nije moguća kontrola stehiometrije produkta.

Metodom hemijske depozicije iz parne faze dobija se SnS₂ na Si/SiO₂ supstratu iz prekursora kalaj-oksalata (SnC₂O₄) i sumpora. Sintetisane čestice SnS₂ su većih dimenzija (do 125 μm) i sa malim brojem slojeva pa nisu pogodne za primenu u tribološkim materijalima kao čvrsta maziva [65].

Metodom sprej pirolize dobija se SnS₂ film iz prekursorskog rastvora, aerosola [Sn(SCH₂CH₂S)₂] u prisustvu H₂S gasa na temperaturi od 350 °C. Glavni nedostatak metode je sinteza SnS₂ uz prisustvo štetnog i toksičnog H₂S gasa [66]. Takođe, jedan od nedostataka metode je i niska produktivnost.

Sulfidi kalaja mogu da se sintetišu pirometalurškim procesima tretmanom smeše prahova kalaja i sumpora. Pri tome su očekivani problemi povezani sa pojavom oksidacije sumpora u prisustvu kiseonika i sublimacije sumpora, kao i razvojem toplote usled egzotermnih reakcija.

Pronalazak prikazan u patentu [67] odnosi se na proces proizvodnje kalaj(IV)-sulfida termičkom reakcijom kalajnog praha sa sumporom pod atmosferskim pritiskom. Prema navedenom pronalasku, a u cilju sinteze sulfida kalaja, kao komponente maziva za frikzione obloge, kalajni prah se meša sa sumporom i grafitom (5 tež. % od reakcione smeše), zatim se reakciona smeša zagreva u komornoj peći na 200 – 800 °C u vremenu od 6h u atmosferi inertnog gasa. Analiza ovako dobijenog proizvoda je pokazala da je u sastavu prisutna molarna frakcija kalaj(IV)-sulfida sa oko 70 %, a 30 % su ostali sulfidi, pretežno kalaj(II)-sulfid.

U patentnoj dokumentaciji [68] različita jedinjenja kalaja, kalaj(II)-sulfat (SnSO₄) i kalaj(II)-oksalat (SnC₂O₄) su pomešana sa sumporom i kalcinisana na temperaturama od 450 °C - 700 °C. Kao produkt je dobijen prah koji je sadržao SnS₂ fazu. Gubici mase su iznosili 22,50 - 39,21 %.

U patentnoj dokumentaciji [67, 69] dat je prikaz pronalazaka, koji se odnose na čvrsta maziva i kombinaciju čvrstih maziva na bazi sulfida kalaja i ugljenika, postupak njihove proizvodnje, kao i njihovo korišćenje u mešavini za proizvodnju frikcionih obloga. Ispitivan je efekat dodatka ugljenika, amonijum-hlorida i drugih poznatih katalizatora, kako bi se dobile odgovarajuće količine SnS₂ u sastavu čvrstih maziva. Za primenu u proizvodnji čvrstog maziva, metalni kalaj je fino dispergovan i pomešan sa

sumporom i ugljenikom. Sumpor se koristi u stehiometrijskom odnosu za formiranje sulfida kalaja, pri čemu se pokazalo da je poželjan blag višak sumpora od 5 %. Grafit se dodaje u cilju uklanjanja eventualno zaostalih nepoželjnih oksida u prahu kalaja, kao i za sprečavanje moguće oksidacije prahova tokom procesa sinteze. Šta više, grafit se takođe dodaje da bi poboljšala tribološka svojstva proizvoda [70]. Radi efikasnosti procesa i sprečavanja mogućeg procesa oksidacije koristi se minimalna količina grafita prema literaturi i patentu [71, 72]. Reakciona smeša se meša i u atmosferi inertnog gasa ili atmosferskog vazduha, sintetiše na temperaturi 200 - 1500 °C, u vremenu 0,1 - 6 h, nakon čega se hladi.

Prema USA patentu [69] jedinjenja hlora, kao što su amonijum hlorid i / ili kalaj hlorid, poželjno je koristiti u postupku proizvodnje sulfida kalaja. Takođe, poželjno je koristiti smešu polaznih prahova u kompaktiranoj formi. Kada su kalaj, sumpor i amonijum-hlorid korišćeni kao polazna smeša u kompaktiranoj formi koja je smeštena u grafitnu ladu i žarena u potisnoj peći na temperaturi od 500 °C u toku 2 h, finalni proizvod predstavljala je SnS₂ faza dok su SnS i Sn₂S₃ faze bile prisutne u tragovima. Sadržaj sumpora bio je 34,8 %, a gubitak mase 34,5 %. Kada je umesto amonijum hlorida korišćen SnCl₂·2H₂O u kompaktiranoj smeši koja je žarena na 500 °C u toku 30 minuta u atmosferi azota dobijeni proizvod sadržao je 34,7 % sumpora i 0,4 % kiseonika. Kao glavna faza identifikovan je SnS₂ uz prisustvo Sn₂S₃ u tragovima. Gubitak mase je iznosio 32,59 %.

Nedostaci datih postupaka su veliki gubici sumpora pri sintezi koji ne uspeva da difunduje u kalaj i formiranje mešavine sulfida kalaja bez mogućnosti kontrole faznog sastava krajnjeg proizvoda.

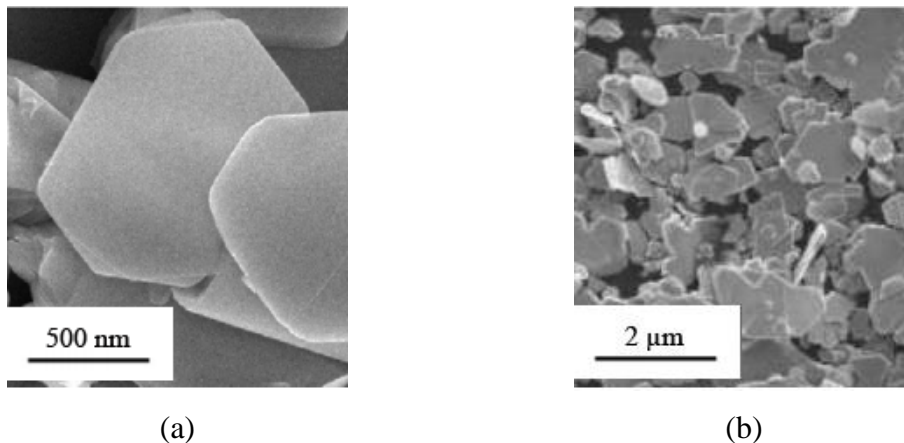
3.1.2. Prikaz dosadašnjih postupaka sinteze sulfida volframa

Analizom dostupne literature i patentne dokumentacije do sada su utvrđene mnogobrojne metode za sintezu WS₂ korišćenjem WO₃ kao prekursora, kao što su: hidrotermalna sinteza, sinteze u čvrstoj i gasnoj fazi, hemijska depozicija iz parne faze, visokoenergetsko mlevenje i dr.

Metodom sinteze iz gasne faze u radovima [73-76] autori su kao prekursor za sintezu nanočestica WS₂ koristili WO₃ prah koji su sulfidizovali u atmosferi meše gasova H₂S/H₂/Ar na temperaturama od 400 – 800 °C. Ključni korak u reakciji se

dešava u prvih nekoliko sekundi kada spoljašnji sloj WO_3 reaguje sa H_2S i formira sloj WS_2 koji izoluje česticu i sprečava njeno spajanje sa drugim česticama [77, 78]. U drugom koraku reakcije se uvodi smeša gasova ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$). Uloga H_2 je da redukuje oksidnu nanočesticu u WO_{3-x} (npr. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$). Ovaj proces traje nekoliko minuta. Nakon toga difuziono kontrolisanom reakcijom jezgro oksidne čestice prelazi u sulfid nakon 30 min. Uočeno je da se sa povećanjem veličine polaznih čestica oksida volframa i povećanjem temperature sinteze, povećava veličina dobijenih WS_2 nanočestica. Usled toga, veličina i morfologija sintetisanih čestica WS_2 određena je veličinom i morfologijom polaznih čestica WO_3 .

Na sledećoj slici su prikazane fotografije WS_2 čestica dobijene sintezom iz WO_3 praha veličine čestica od ~ 100 nm i WO_3 praha veličine čestica od ~ 2 μm .

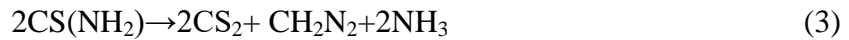


Slika 15. SEM mikrofografije WS_2 dobijenog sintezom iz a) nanometarskog WO_3 i b) mikrometarskog WO_3 praha [76]

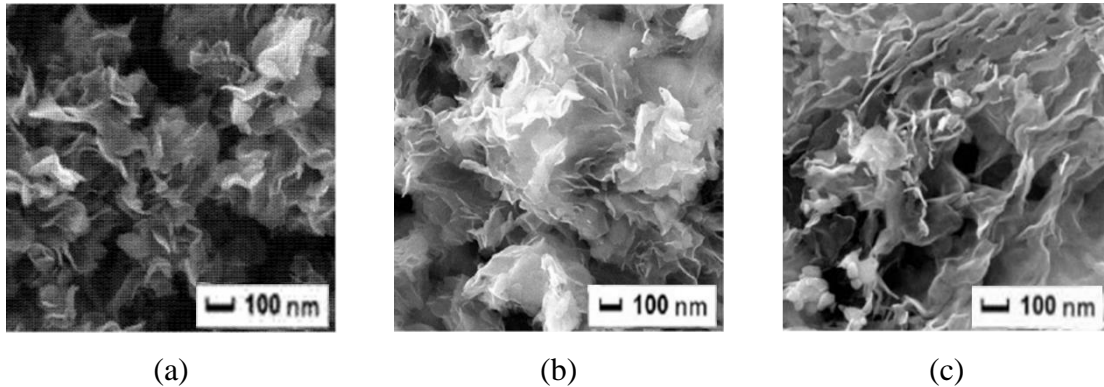
Glavna karakteristika ovog metoda je zavisnost morfologije i veličine čestica krajnjeg proizvoda od veličine polaznih čestica oksida volframa, koji su prekursori za sintezu WS_2 . Očigledne mane pirometalurškog postupka za sintezu WS_2 su upotreba i dobijanje toksičnih i za okruženje štetnih gasova sumpora, kao i odvijanje reakcija na visokim temperaturama.

Reakcijom čvrsto-čvrsto u većini slučajeva WO_3 reaguje sa jedinjenjem koje sadrži sumpor tokom određenog vremena na visokim temperaturama. Tako je sinteza WS_2 izvedena termičkom reakcijom tiouree i WO_3 pomešanih u molskom odnosu 20 - 41:1 [79], 60:1 [80] i 65:1 [81], respektivno. Eksperimenti su izvođeni u atmosferi azota na temperaturama od 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ tokom 1 h, u horizontalnoj cevastoj peći.

Pri procesu sinteze dolazi do dekompozicije tiouree pri čemu se stvaraju velike količine CS_2 gasa koji reaguje sa WO_3 i formira se WS_2 sloj na površini WO_3 čestica. Takođe produkti dekompozicije su NH_3 i CH_2N_2 gasovi koji utiču na razdvajanje slojeva WS_2 . Reakcija sinteze se odvija prema sledećim jednačinama:

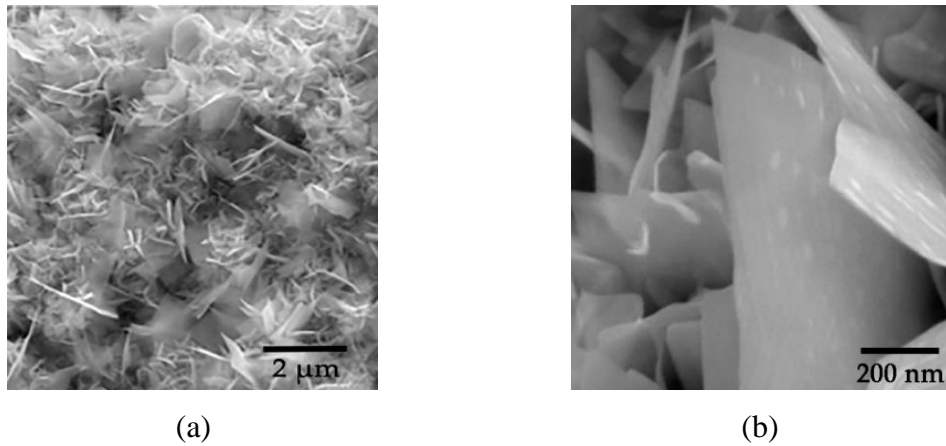


U slučaju kada je vreme reakcije kratko, proces razdvajanja slojeva nije potpun i dobijeni produkt WS_2 ima umereženu strukturu koja nije povoljna za tribološku primenu i to je jedna od mana ovog načina sinteze, pored formiranja štetnih gasova pri procesu sinteze. Na sledećoj slici su prikazane SEM mikrografije WS_2 iz datih radova.



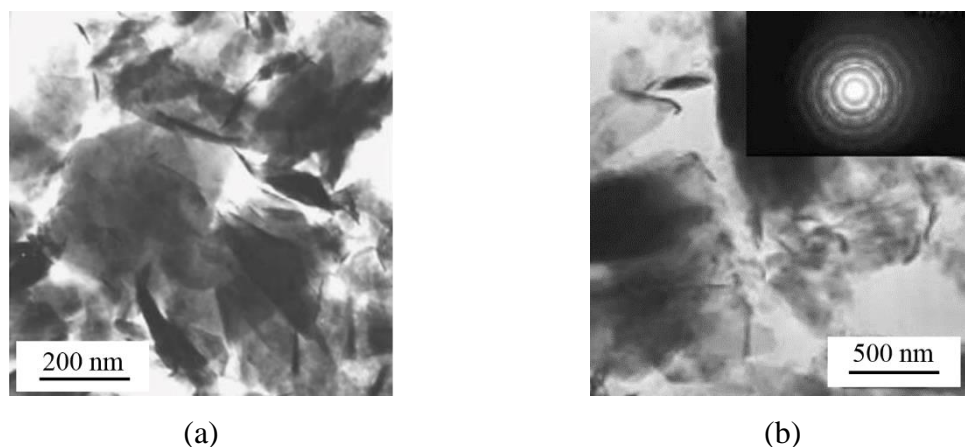
Slika 16. SEM mikrografije WS_2 dobijene u radu (a) [79], (b) [80], (c)[81]

Z. Wu i saradnici [82] su dobili WS_2 tako što je smeša polaznih prahova WO_3 i S podvrgnuta mehaničkom tretmanu u visokoenergetskom planetarnom mlinu u vremenskom intervalu od 24 h u atmosferi argona. Zatim je smeša prahova termički tretirana u cevastoj peći na temperaturi od $600\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 2 h u atmosferi argona i nakon toga je uzorak ostavljen da se ohladi. Karakterizacija dobijenog praha je pokazala je dobijen krajnji proizvod WS_2 heksagonalne strukture i da su formirani nanolistovi koji imaju debljinu od $\sim 10\text{ nm}$ (Slika 17). Temperatura na kojoj se reakcija sinteze odvija ima ključnu ulogu u formiranju krajnjeg proizvoda i zaključeno je da su odgovarajuće temperature za sintezu od $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$. Prednost pronalaska je u novom i jednostavnom načinu sinteze koji se može primeniti i za sintezu drugih nanomaterijala. Međutim, ostaje i dalje nejasan tačan mehanizam reakcije i aktivacije.

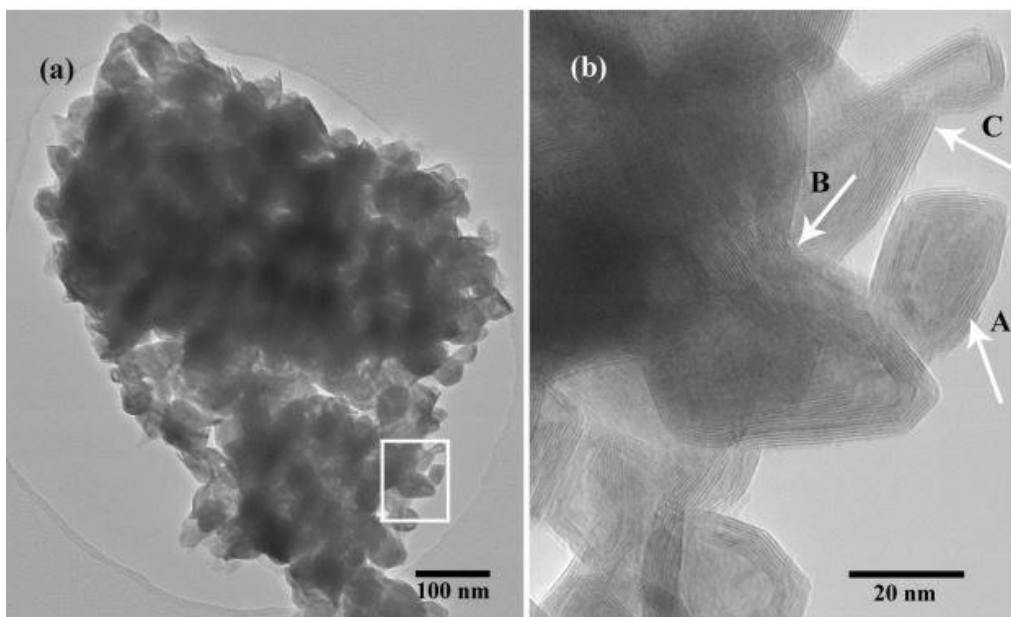
Slika 17. SEM mikrografije WS_2 [85]

Prema radu [83], u hidrotermalnom postupku proizvodnje volfram(IV)-sulfida kao polazne supstance koriste se WO_{3-x} , tiourea i destilovana voda. Sinteza se izvodi u čeličnom autoklavu zapremine 100 cm^3 tokom 24 h na $265\text{ }^\circ\text{C}$.

X. Chen i saradnici [84] su prekursorski rastvor kojeg čini WO_3 , $NH_3 \times H_2O$ i CS_2 je nasuli u čelični autoklav obložen teflonom zapremine 20 cm^3 . Hidrotermalna reakcija se izvodila tokom 10 h na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što se autoklav ohladio dobijeni talog se više puta ispirao sa etanolom i destilovanom vodom, a zatim sušio u sušnici na $50\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 6 h. Karakterizacijom dobijenih prahova je utvrđeno da je krajnji proizvod WS_2 slojevite heksagonalne strukture sa česticama niskog stepena kristalizacije u oba rada. Na Slici 18 su prikazane TEM mikrografije dobijenih WS_2 prahova. Uprkos prekursorima koji su jeftini, produktivnost procesa je niska i neophodan je dodatni termički tretman, jer je dobijeni WS_2 amorfne strukture.

Slika 18. TEM mikrografije WS_2 dobijenog u radu (a) [85], (b) [86]

Autori radova [85,86] su sintetisali WS_2 u rotacionoj peći kontinualnom reakcijom WO_3 sa $H_2S(g)$ u atmosferi argona na temperaturi od ~ 800 °C. U tradicionalnim pećima, WO_x čestice ostaju u reakcionoj cevi na visokoj temperaturi ($800 - 900$ °C) što dovodi do njihovog sinterovanja i formiranja $2H-WS_2$ kao dominantnog proizvoda, dok u rotacionoj peći kvarena cev rotira i kreće se tokom procesa, što izaziva turbulentno kretanje WO_3 nanočestica i formiraju se fullerenske nanočestice, $IF-WS_2$ sa minimalnom aglomeracijom [87-89]. TEM analizom je ispitivana morfologija sintetisanih nanočestica i utvrđeno je da su sfernog (strelica A), elipsoidnog (strelica B) ili izgled kikirikija (strelica C) veličine ~ 50 nm (Slika 19).

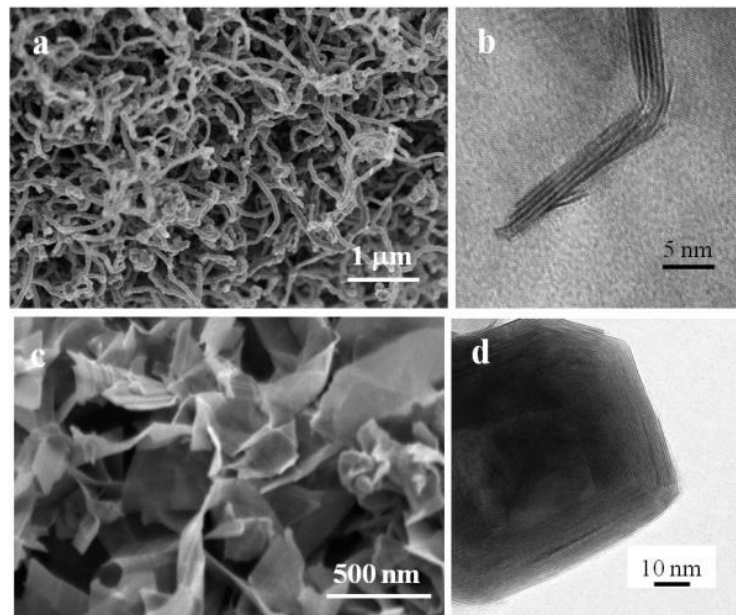


Slika 19. (a) TEM i (b) HRTEM mikrografija WS_2 praha [85]

U radovima [90-92] je opisana sulfidizacija WO_3 praha na SiO_2/Si supstratu na visokoj temperaturi metodom sinteze iz parne faze i dobijen je WS_2 film. Pri ovakom načinu sinteze ne oslobađa se otrovan H_2S gas i dobija se WS_2 visoke čistoće. Iako ovakav način sinteze ima mnoge prednosti veoma je zahtevno uskladiti mnogobrojne procesne parametre (vrstu prekursora, pritisak, temperaturu, vreme sinteze, količinu praha sumpora, protok gasa i vrstu supstrata).

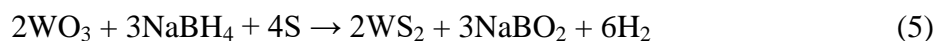
M. Tehrani i saradnici [93] sintetisali su WS_2 čestice sulfidizacijom WO_3 praha u cevastoj peći pomoću gasa CS_2 kao izvora sumpora u atmosferi mešavine gasova N_2/H_2 na temperaturi od $700 - 1000$ °C u toku $6 - 24$ h. Na osnovu SEM snimaka utvrđeno je da su kao krajnji proizvod formirane nanočestice oblika sfere, vlakana, listova i cevi u

zavisnosti od primenjene temperature i vremena sinteze (Slika 20). Na višim temperaturama (preko 800 °C) i pri dužim vremenima sinteze (~24 h) formirale su se WS₂ tube prečnika nanometarskih i dužine mikrometarskih dimenzija. Na nižim temperaturama i kraćem vremenu dobijali su se tanki WS₂ listovi (debljine od ~3 nm) kao produkti sinteze. Na svim primenjenim temperaturama i vremenu trajanja sinteze dobijane se nanosfere koje su imale tendenciju formiranja aglomerata zbog njihovih dimenzija koje su iznosile 50 - 70 nm.

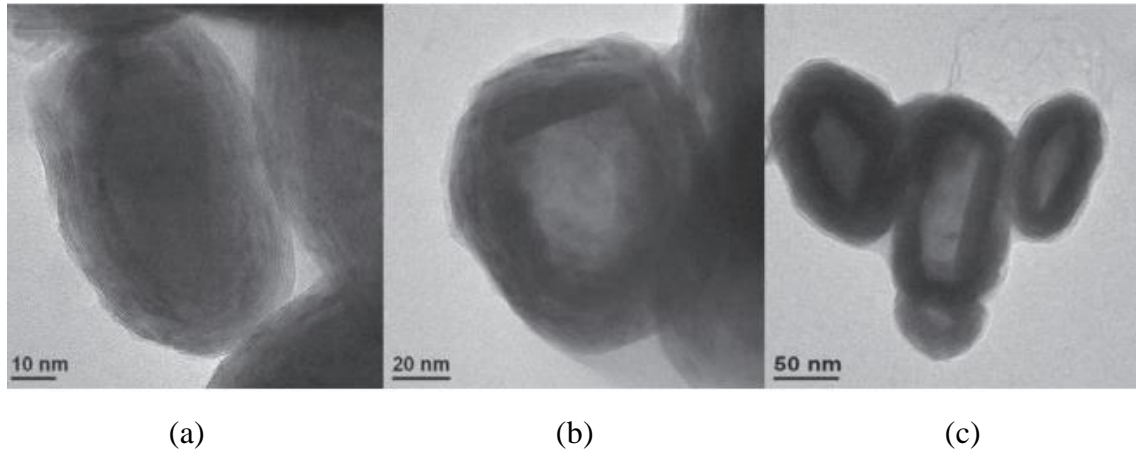


Slika 20. SEM mikrografija WS₂ čestica u obliku (a) tuba, (b) vlakana, (c) tankih listova, (d) sfera [93]

Sinteza fullerenskih WS₂ čestica iz čvrstih presursora je postignuta u radu [94] korišćenjem WO₃ i S prahova sa NaBH₄ ili LiAlH₄. Eksperiment je izvođen u peći na temperaturama od 600 – 900 °C. Hidridi se razgrađuju na relativno niskim temperaturama, LiAlH₄ na ~150 °C i NaBH₄ na ~300 °C kada se oslobađa vodonik koji na viši temperaturama (~400 °C) reaguje sa sumporom koji isparava formirajući H₂S gas. U ovoj fazi reakcije WO₃ čestice su već delimično redukovane vodonikom kojeg ima u višku i trenutno reaguju sa H₂S gasom. Ukupna reakcija se može predstaviti sledećom reakcijom:



Kao što se može videti na Slici 21 sintetisane fullerenske čestice pokazuju nehomogenost, kao i jezgro koje je šuplje, a veličinom i oblikom podsećaju na WO_3 prekursor. Takođe su sklone aglomeraciji, a nesavršenosti u kristalnoj strukturi su očigledne.



Slika 21. SEM mikrografija WS_2 čestica (a) nehomogene strukture, (b) sa šupljim jezgrom, (c) aglomerisane čestice [94]

Glavni nedostatak prikazanih postupaka su veliki gubici sumpora pri sintezi, usled lošeg difundovanja u WO_3 te neefikasnog formiranja WS_2 .

4. Eksperimentalni deo

4.1. Cilj eksperimentalnog rada

Istraživanje u okviru doktorske disertacije obuhvatilo je sintezu i karakterizaciju prahova sulfida kalaja i volframa pirometalurškim postupkom. Dosadašnja istraživanja, vezana za dobijanje sulfida kalaja i volframa pirometalurškim postupkom, ukazuju na postojanje zajedničkog nedostatka ovih procesa, a ogleda se u gubitku značajne količine sumpora, koji ne uspeva da difunduje u polazne prahove - prah kalaja i volfram(VI)-oksida, smanjujući prinos sinteze odgovarajućeg sulfida.

U okviru eksperimentalnog rada izvršeno je termodinamičko modelovanje, odabir adekvatnih aditiva, kao i variranje količina i sastava polaznih prahova i temperaturno - vremenskog režima za proces sinteze predmetnih sulfida. Optimizovani su eksperimentalni parametri (procesna temperatura i molarni udeo prekursora) pri ultrazvučnom raspršivanju rastvora amonijum (meta) volframat-hidrata i praćen je njihov uticaj na morfologiju finalnog praha volfram(VI)-oksida.

Termodinamičko modelovanje procesa sinteze je urađeno u softverskom paketu Chemistry HSC[®] verzija 9.9.2.3 [95].

Optimizovanjem procesa sinteze postignuta je difuzija sumpora u prah kalaja i volfram(VI)-oksid, a samim tim omogućeno je dobijanje sulfida kalaja kristalne strukture sa odgovarajućim sadržajem SnS₂ i Sn₂S₃ faza, odnosno dobijanje WS₂, sa minimalnim gubicima sumpora, čime je ujedno smanjen, odnosno elimisan njegov negativan uticaj na životnu sredinu.

Integrisanje svih tehnoloških operacija, zasnovanih na prethodno definisanim optimalnim procesnim parametrima sinteze WS₂ testirano je na nivou uvećanog laboratorijskog testa. Nakon uspešne sinteze na uvećanom nivou izvršen je eksperiment u kome su ispitana tribološka svojstva sintetisanog WS₂ praha.

4.2. Materijali i hemikalije

Za sintezu praha sulfida kalaja korišćeni su sledeći polazni prahovi:

- Prah kalaja dobijen postupkom atomizacije vazduhom,
- Sumpor prah (Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co. KG)
- Grafit prah (AMG Mining AG)

- Amonijum-hlorid (NH_4Cl , p.a. Fluka),
- Natrijum-karbonat (Na_2CO_3 , p.a. Fluka),
- Natrijum-bikarbonat (NaHCO_3 , p.a. Fluka),
- Kalcijum-fluorid (CaF_2 , p.a. Serva International GmbH),

Za sintezu praha WO_3 korišćena je sledeća hemikalija:

- Amonijum (meta) volframat-hidrat ($\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12} \times \text{H}_2\text{O}$, Fluka).

Za sintezu praha WS_2 korišćeni su sledeći polazni prahovi:

- Volfram(VI)-oksid (WO_3 , p.a. E. Merck Darmstadt),
- WO_3 dobijen metodom ultrazvučne sprej pirolize,
- Sumpor prah, p.a. Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co. KG,
- Tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, p.a. Fluka),
- Amonijum-hlorid (NH_4Cl , p.a. Fluka),
- Kalijum-karbonat, (K_2CO_3 , p.a. Zorka Šabac),
- Grafit prah (AMG Mining AG).

4.3. Karakterizacija polaznih prahova za sintezu sulfida kalaja

U sledećoj tabeli data su osnovna fizička i hemijska svojstva korišćenog polaznog praha kalaja, dobijenog postupkom atomizacije vazduhom.

Tabela 1. Fizička i hemijska svojstva praha kalaja

| Fizička svojstva | | | Hemijska svojstva | | |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|--|--|--------------------|
| Granulometrijski sastav (%) | | | Nasipna gustina (g/cm^3) | Specifična površina čestica (cm^2/g) | Sadržaj kalaja (%) |
| -104 μm | -74 μm | -44 μm | 3,0 - 3,3 | 7000 - 8000 | min. 99,5 |
| +74 μm | +44 μm | | | | |
| max. 1 | 1-3 | min. 95 | | | |

Tokom realizacije ispitivanja, kao polazni prah korišćen je komercijalni prah sumpora proizvođača Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co. KG, koji, na osnovu analize urađene prema standardu DIN EN 10204:2004, sadrži 99,95 % sumpora sa 25 % čestica veličine veće od 45 μm .

Osnovna svojstva korišćenog komercijalnog praha grafita oznake FP 90/92, proizvođača AMG Mining AG, Frankfurt, Nemačka, prikazana su u sledećoj tabeli.

Tabela 2. Granulometrijski i hemijski sastav praha grafita

| Granulometrijski sastav (%) | | Hemijski sastav (%) | | |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|--------|-------|
| -64 μm | -152 μm | Grafit | Pepeo | Vlaga |
| min. 90 | 100 | 90 - 92 | 8 - 10 | 0,2 |

Osnovna svojstva korišćenog komercijalnog praha NH_4Cl , čija je nabavka izvršena preko firme „Tehno-chem“ d.o.o. iz Beograda, a zemlja porekla Nemačka su:

- Boja i izgled: beli prah
- Miris: skoro bez mirisa
- pH: <5,6
- Sadržaj: $\geq 98,0\%$
- Tačka topljenja/smrzavanja: 338 $^{\circ}\text{C}$
- Napon pare: 1mmHg na 160 $^{\circ}\text{C}$
- Relativna gustina: 1,53 g/cm^3 , 25 $^{\circ}\text{C}$
- Rastvorljivost u vodi: 372 g/dm^3 na 20 $^{\circ}\text{C}$

Komercijalni prah NaHCO_3 , proizvođača „Fluka“ ima sledeća osnovna svojstva:

- Molarna masa: 84 g/mol ,
- Temperatura topljenja: 50 $^{\circ}\text{C}$,
- Gustina: 2,2 g/cm^3 .

Osnovna svojstva korišćenog komercijalnog praha Na_2CO_3 , proizvođača „Zorka Šabac“ su:

- Molarna masa: 105,99 g/mol ,
- Temperatura topljenja: 851 $^{\circ}\text{C}$,
- Gustina: 2,54 g/cm^3 .

Komercijalni prah CaF_2 , proizvođača "Serva International GmbH" ima sledeća osnovna svojstva:

- Molarna masa: 78,07 g/mol,
- Temperatura topljenja: 1418 °C,
- Gustina: 3,18 g/cm³.

4.4. Opis aparature i način sinteze

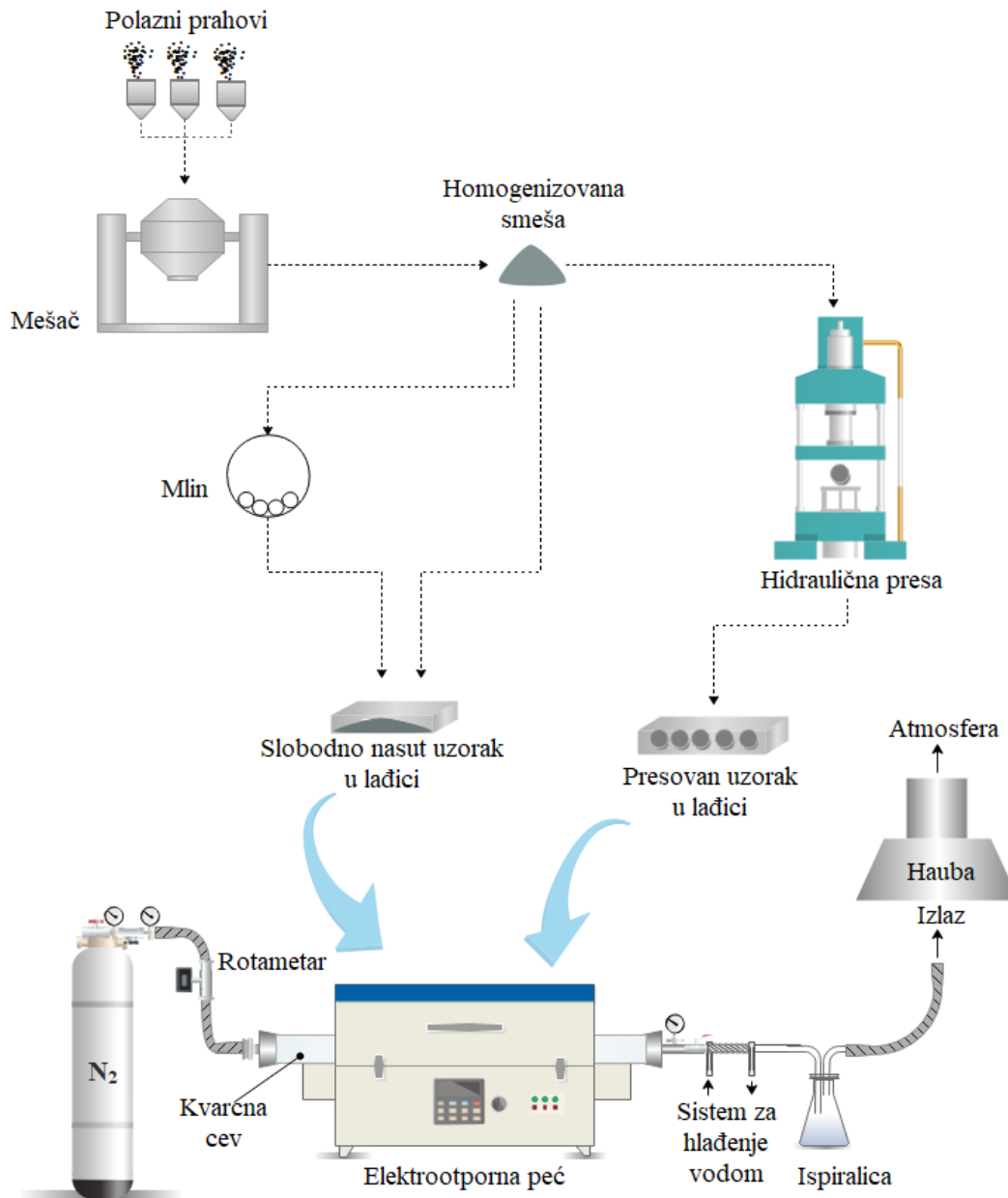
4.4.1. Sinteza sulfida kalaja

Proces sinteze sulfida kalaja je vršen u laboratorijskoj nagibnoj rotacionoj cevastoj peći snage 4,5 kW sa termoregulacijom ± 1 °C u koju je bila smeštena kvarcna cev, unutrašnjeg prečnika 53 mm i dužine 1200 mm. Radna dužina peći, odnosno deo cevi koji se nalazi u zoni grejača u peći iznosi 480 mm. Maksimalna temperatura koja se može postići u radnom prostoru je 1200 °C. Sinteza je izvedena u zaštitnoj atmosferi azota. Po uključivanju peći, na automatskom termoregulatoru koji je ugrađen u konstrukciju peći se programira željeni režim zagrevanja, temperatura i vreme zagrevanja. Pored toga, za merenje i regulaciju temperature korišćen je temo par Pt-PtRh10, postavljen direktno u kvarcnu cev, ispod "lađice". Konstrukcija peći omogućava jednostavno otvaranje po uzdužnoj osi. Prilikom procesa sinteze krajevi peći su zatvoreni flanšnama kroz koje se sa jedne strane uvodio azot, a sa druge strane su se odvodili izlazni gasovi. Azot se u sistem uvodi iz boce opremljene manometrom za regulisanje protoka gasa. Kontrola protoka azota dodatno se vrši preko rotametra. Izlazni gasovi se sprovode preko hladnjaka do sistema za ventilaciju.

Aparatura za sintezu sulfida kalaja je sastavljena iz sledećih komponenti:

- Boca sa azotom
- Rotametar
- Kvarcna cev
- Elektrootporna peć
- Hladnjak
- Ispiralice
- Hauba
- Mešać
- Laboratorijska hidraulična presa

Na Slici 22. dat je šematski prikaz aparature korišćene za sintezu praha sulfida kalaja.



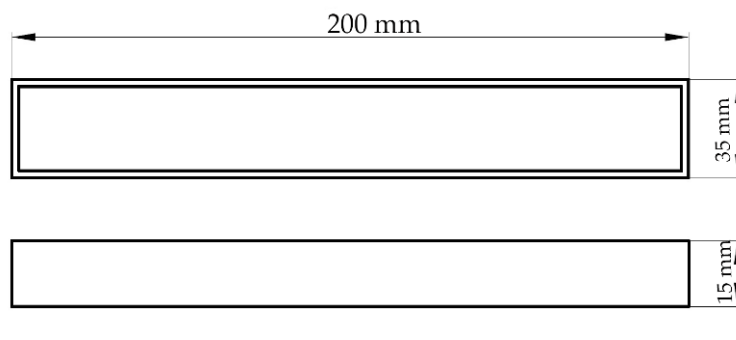
Slika 22. Šematski prikaz aparature korišćene za sintezu praha sulfida kalaja

Na Slici 23 je prikazana elektrotopna peć koja je korišćena za sintezu praha sulfida kalaja.



Slika 23. Elektrootporna peć

Na Slici 24 dat je prikaz dimenzija korišćene “lađice” sa poklopcem, a na slikama 25 - 26 “lađice” sa mešavinom u slobodno nasutom stanju i presovanim uzorcima, pripremljene za sintezu.



Slika 24. Dimenzije korišćene “lađice” sa poklopcem



Slika 25. “Lađica” sa mešavinom polaznih prahova u slobodno nasutom stanju



Slika 26. “Lađica” sa presovanim uzorcima

Za presovanje je korišćena laboratorijska hidraulična presa marke “ZIM”, ruske proizvodnje.

Osnovne karakteristike prese su:

- maksimalna sila presovanja – 500 kN,
- tečni medijum - hidraulično ulje.

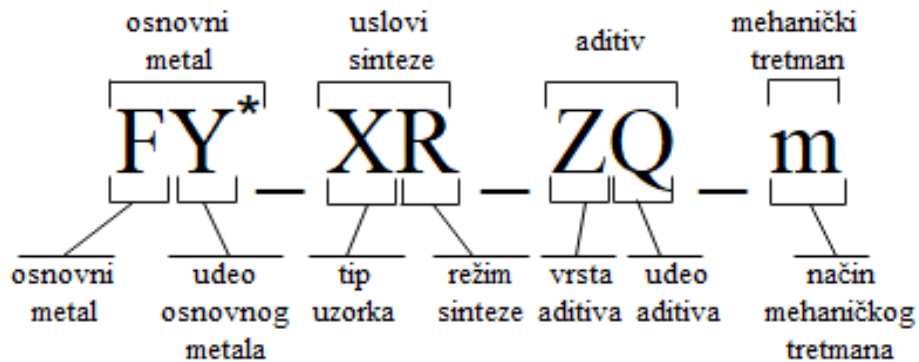
Na Slici 27 prikazana je korišćena laboratorijska hidraulična presa.



Slika 27. Laboratorijska hidraulična presa

U cilju sinteze praha sulfida kalaja u eksperimentalnom delu disertacije izvršena je priprema sledećih sistema namenjenih za sintezu u slobodno nasutom.

Označavanje uzorka je bilo prema sledećoj metodologiji:



gde su:

F: Sn – kalaj, W – volfram (W* sintetisani prah WO_3),

Y: 60 - 72 %

X: S – slobodno nasuto, P – presovano

R: R1 - režim 1, R2 – režim 2

Z: AH - NH_4Cl , NHK - $NaHCO_3$, NK - Na_2CO_3 , KF - CaF_2 , KK – K_2CO_3 ,

T - $(NH_2)_2CS$

Q: 1 - 10 %

m: k – kuglični mlin; p – planetarni mlin; kp – kuglični pa planetarni mlin

Sistemi koji su namenjeni za sintezu u slobodno nasutom stanju prikazani su u sledećoj tabeli:

Tabela 3. Sistemi namenjeni za sintezu sulfida kalaja u slobodno nasutom stanju

| Oznaka uzorka | Sastav smeše |
|----------------|-----------------------------------|
| Sn60_SR1 | 60% Sn + 40% S |
| Sn62_SR1 | 62% Sn + 38% S |
| Sn60_SR1_AH10 | (60% Sn + 40% S) + 10% NH_4Cl |
| Sn60_SR1_NHK10 | (60% Sn + 40% S) + 10% $NaHCO_3$ |
| Sn60_SR1_NK10 | (60% Sn + 40% S) + 10% Na_2CO_3 |
| Sn60_SR1_KF10 | 60% Sn + 40% S) + 10% CaF_2 |
| Sn60_SR1_AH1 | (60% Sn + 40% S) + 1% NH_4Cl |
| Sn60_SR1_NHK1 | (60% Sn + 40% S) + 1% $NaHCO_3$ |
| Sn60_SR1_KF1 | (60% Sn + 40% S) + 1% CaF_2 |
| Sn60_SR1_G5 | (60% Sn + 40% S) + 5% grafit |

Sve smeše su homogenizovane tokom 15 minuta, pri čemu je zapremina popunjenog materijala bila 25 - 30 % od zapremine mešača. Deo smeše je zatim postavljen u keramičke “lađice” sa poklopcem i tretiran u cevnoj elektrootpornoj peći, dok je drugi deo presovan na laboratorijskoj hidrauličnoj presi.

Pripremljeni uzorci u slobodno nasutom stanju, postavljeni su u metalnu “lađicu” sa poklopcem i proces sinteze sulfida izvršen je u cevnoj elektrootpornoj peći prema sledećem režimu 1:

- Zaštitna atmosfera azota;
- Protok azota 20 dm³/h;
- Zagrevanje uzorka sa peći do 170 °C i držanje na toj temperaturi 2 h;
- Dalje zagrevanje 5 °C/min do egzotermne reakcije;
- Uvođenje azota dok se cev ne prohladi;
- Hladjenje uzoraka sa peći;
- Mlevenje uzoraka u kugličnom mlinu, 6 h;
- Ispiranje uzoraka destilovanom vodom i etanolom;
- Sušenje uzoraka u sušnici na 75 °C, 5 h.

4.4.2. Optimizacija procesnih parametara sinteze sulfida kalaja

U okviru optimizacije procesa sinteze sulfida kalaja, a u cilju uspostavljanja što boljeg kontakta među polaznim prahovima izvršeno je presovanje polazne smeše prahova. Presovanjem polazne smeše prahova, pretpostavka je bila da će se ostvarenim boljim kontaktom polaznih prahova postići bolja difuzija sumpora u kalaj.

Sistemi koji su namenjeni za sintezu u kompaktnom stanju prema režimu 1 su prikazani u sledećoj tabeli:

Tabela 4. Sistemi namenjeni za sintezu sulfida kalaja u kompaktnom stanju

| Redni broj uzorka | Sastav smeše |
|-------------------|---|
| Sn60_PR1 | 60% Sn + 40% S |
| Sn62_PR1 | 62% Sn + 38% S |
| Sn60_PR1_G5 | (60% Sn + 40% S) + 5% grafit |
| Sn60_PR1_G5AH10 | (60% Sn + 40% S) + 5% grafit + 10% NH ₄ Cl |

Presovanje uzoraka namenjenih za sintezu sulfida kalaja pirometalurškim postupkom u kompaktnom stanju izvršeno je pritiskom presovanja $p = 60$ bar za

jednu grupu uzoraka, odnosno silom presovanja $F=400$ kN i $F=500$ kN, za drugu grupu uzoraka. Uzorci Sn60_PR1 i Sn62_PR1 su presovani pritiskom $p=60$ bar. Uzorak Sn60_PR1_G5 je presovan silom pritiska $F=400$

kN, dok je uzorak Sn60_PR1_G5AH10 presovan silom pritiska $F=500$ kN.

Kako temperatura predstavlja vrlo bitan parametar procesa na kojoj se vrši sinteza urađena je serija eksperimenata u kojima je primenjen novi režim sinteze. Dakle, u cilju određivanja optimalnih uslova sinteze sulfida kalaja u sledećoj fazi istraživanja u okviru disertacije izvršena je sinteza uzoraka čiji sastav odgovara sastavu uzoraka kod kojih nije došlo do intenzivne egzotermne reakcije:

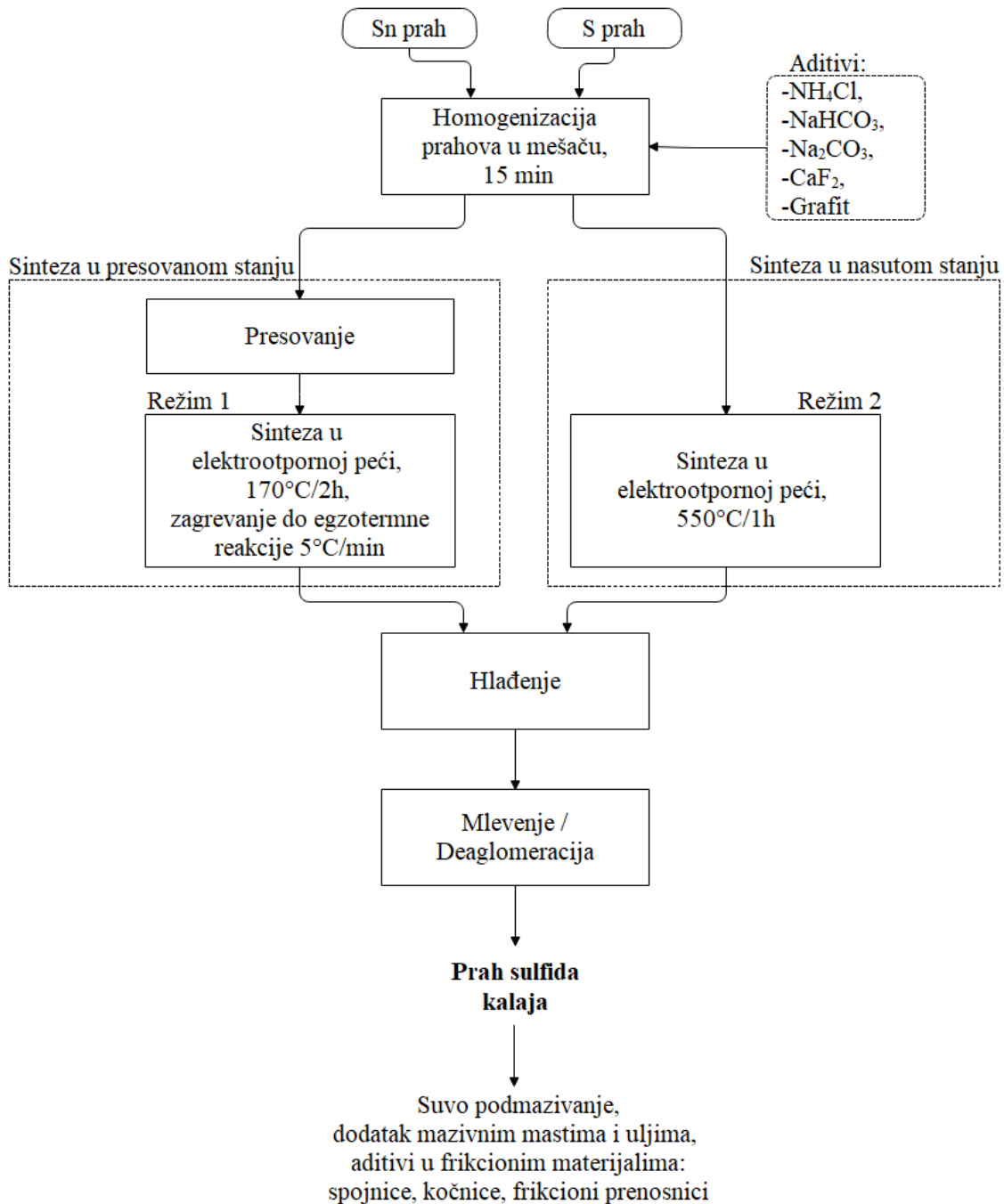
Tabela 5. Sistemi namenjeni za sintezu sulfida kalaja u slobodno nasutom stanju

| Oznaka uzorka | Sastav smeše |
|----------------|--|
| Sn60_SR2_NHK10 | (60% Sn + 40% S) + 10% NaHCO ₃ , |
| Sn60_SR2_NK10 | (60% Sn + 40% S) + 10% Na ₂ CO ₃ , |
| Sn60_SR2_KF10 | (60% Sn + 40% S) + 10% CaF ₂ , |
| Sn60_SR2_NHK1 | (60% Sn + 40% S) + 1% NH ₄ Cl, |
| Sn60_SR2_G5 | (60% Sn + 40% S) + 5% grafit |

Pripremljeni uzorci su postavljeni u metalnu “lađicu” sa poklopcem i proces sinteze sulfida izvršen je u cevnoj elektrootpornoj peći prema sledećem režimu 2:

- Zaštitna atmosfera azota;
- Protok azota 20 dm³/h;
- Zagrevanje uzorka sa peći do 550 °C i držanje na toj temperaturi 120 min;
- Uvođenje azota dok se cev ne prohladi;
- Hladjenje uzoraka sa peći;
- Mlevenje uzoraka u kugličnom mlinu, 6h;
- Ispiranje uzoraka destilovanom vodom i etanolom;
- Sušenje uzoraka u sušnici na 75 °C, 5 h.

Na sledećoj slici je dat šematski prikaz sinteze sulfida kalaja.



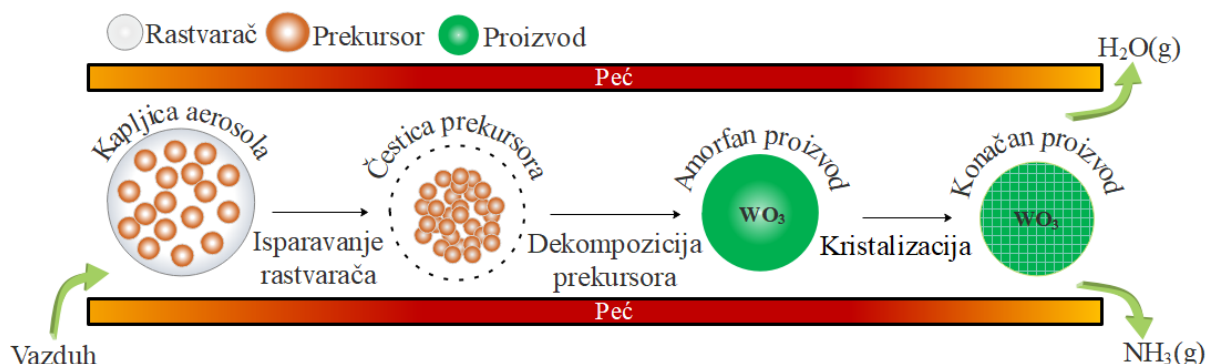
Slika 28. Šematski prikaz sinteze sulfida kalaja

4.4.3. Sinteza oksida volframa

Korišćenjem procesa raspršivanja preko ultrazvučne sprej pirolize (USP) sintetisane su WO_3 čestice na temperaturi od $550\text{ }^\circ\text{C}$, pri koncentraciji rastvora prekursora amonijum (meta) volframa-hidrata od 15 mmol/dm^3 i frekvenciji ultrazvuka od $1,7\text{ MHz}$.

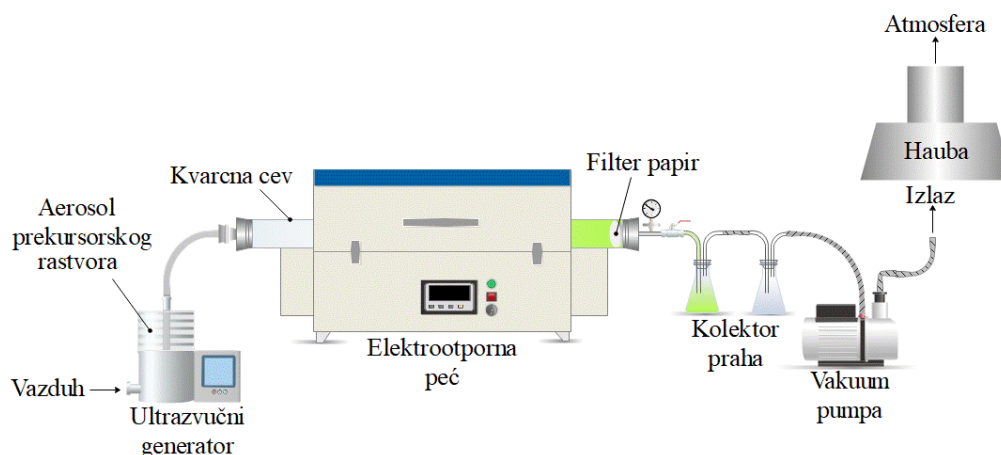
Za zagrevanje aerosola je korišćena ista peć kao i u procesu sinteze praha sulfida kalaja. Glavni deo postrojenja je ultrazvučni generator ("Profi Sonic", Prizma, Kragujevac), koji u polju visokog ultrazvuka (1.74 MHz) proizvodi fine kapi aerosola, veličine čestica između 2 i $3\text{ }\mu\text{m}$, koje se kasnije u struji vazduha unose u peć, gde se vrši njihovo isparavanje, termičko razlaganje i konačno proizvodnja prahova koji se zatim sakupljaju.

Na sledećoj slici dat je prikaz mehanizma formiranja WO_3 čestica.



Slika 29. Mehanizam formiranja WO_3 čestica

Šematski prikaz aparature za sintezu WO_3 dat je na Slici 30.



Slika 30. Šematski prikaz aparature korišćene za sintezu WO_3

Aparatura za sintezu WO_3 je sastavljena iz sledećih komponenti:

- Ultrazvučni raspršivač
- Kvarcna cev
- Elektrootporna peć
- Kolektor praha
- Vakuumpumpa
- Hauba

Reakciona peć je sklopljena tako što je u peć postavljena cev od kvarcnog stakla. Noseći gas je bio vazduh, sa protokom od $5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Efektivna dužina zagrevanja u reakcionoj cevi je iznosila 38 cm. Nakon prolaska kroz reakcionu zonu rezultujući prah je sakupljan na tri načina sa različitim režimima hlađenja:

- sa filter papira postavljenog na kraju cevi,
- sa zidova dela cevi koji se nalazio van peći, na kojima su čestice praha WO_3 sporo ohlađene do sobne temperature i
- u vodenoj ispiralici postavljenoj na kraju kvarcne cevi gde je došlo do naglog hlađenja praha.

Na Slici 31 je prikazan aerosol na ulazu u cev.



Slika 31. Aerosol na ulazu u cev

4.4.4. Optimizacija procesnih parametara sinteze oksida volframa

U nastavku eksperimentalnog rada ispitivan je uticaj reakcionih parametara (procesna temperature i molarni udeo prekursora) na morfološke karakteristike sintetisanih čestica WO_3 u cilju dobijanja praha sa što manjim dimenzijama čestica.

Primenjena je temperatura od 650 °C, a koncentracija rastvora je smanjena na 10 mmol/dm³. Vrednosti ostalih parametara procesa su zadržani.

4.4.5. Sinteza sulfida volframa

U cilju sinteze WS₂ u eksperimentalnom delu disertacije je izvršena priprema sistema prikazanih u sledećoj tabeli:

Tabela 6. Sistemi namenjeni za sintezu WS₂

| Oznaka uzorka | Sastav smeše |
|---------------|--|
| W70_SR1 | 70% WO ₃ + 30% S |
| W70_SR1_T10 | (70% WO ₃ +30% S) + 10% NH ₂ CSNH ₂ |
| W70_SR1_AH10 | (70% WO ₃ +30% S) + 10% NH ₄ Cl |
| W70_SR1_G5 | (70% WO ₃ +30% S) + 5% grafit |
| W70_SR1_KK5 | (70% WO ₃ +30% S) + 5% K ₂ CO ₃ |

Za proces sinteze praha WS₂ je korišćena ista aparatura kao i u procesu sinteze sulfida kalaja (Slika 22).

Polazna smeša prahova je homogenizovana tokom 15 minuta, pri čemu je zapremina popunjenog materijala bila 25 - 30 % od zapremine mešača.

Homogenizovane smeše uzoraka su postavljene u keramičke "lađice" sa poklopcem (Slika 32) i proces sinteze sulfida izvršen je u cevnoj elektrootpornoj peći prema režimu 1:

- Zaštitna atmosfera azota,
- Protok azota 20 dm³/h
- Zagrevanje uzorka sa peći do 900 °C i držanje na toj temperaturi 3 h
- Uvođenje azota dok se cev ne prohladi,
- Hladjenje uzorka sa peći,
- Ispiranje uzorka destilovanom vodom i etanolom,
- Sušenje uzorka u sušnici na 75 °C, 5 h.



Slika 32. "Lađica" sa mešavinom polaznih prahova WO_3 , S i K_2CO_3

4.4.6. Optimizacija procesnih parametara sinteze sulfida volframa

Pošto sinteza uzoraka prema režimu 1 nije dala zadovoljavajuće rezultate, odnosno sulfide kao krajnje produkte pristupilo sintezi novih uzoraka koji su prikazani u Tabeli 7 prema režimu 2.

Tabela 7. Sistemi namenjeni za sintezu WS_2

| Oznaka uzorka | Sastav smeše |
|--------------------------|---|
| W70_SR2_KK5 | (70% WO_3 +30% S) + 5% K_2CO_3 |
| W70* _{SR2} _KK5 | (70% WO_3 +30% S) + 5% K_2CO_3 |

U cilju optimizacije režima za sintezu u nastavku eksperimentalnog rada, uzorci iz tabele 7 su sintetisani prema režimu 2:

- Zaštitna atmosfera azota
- Protok azota $20 \text{ dm}^3/\text{h}$
- Zagrevanje uzorka sa peći do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i držanje na toj temperaturi 2 h
- Dalje zagrevanje uzorka na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ i držanje na toj temperaturi 2 h
- Uvođenje azota dok se cev ne prohladi
- Hladjenje uzoraka sa peći
- Ispiranje uzoraka destilovanom vodom i etanolom
- Sušenje uzoraka u sušnici na $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 5h

U okviru optimizacije procesa sinteze izvršena je sinteza W70*_{SR2}_KK5 iz WO_3 , kao oksidnog prekursora praša koji je dobijen metodom ultrazvučne sprej pirolize.

Takođe, da bi se uspostavio što bolji kontakt među fazama, i dobio kao krajnji WS_2 sa česticama manjim od $1\ \mu\text{m}$ u dodatnom eksperimentu primenjeno je mlevenje polazne mešavine uzorka W70_SR2_KK5 u vibracionom mlinu pri čemu je dobijen uzorak W70m_SR2_KK5.

Vibracioni mlin sa prstenastim radnim elementima "Siebtechnik-TS250" (Slika 33), poseduje cilindričnu posudu sa poklopcem, unutar koje se nalaze dva masivna prstena različitog prečnika i koji su izrađeni visokolegiranog čelika.



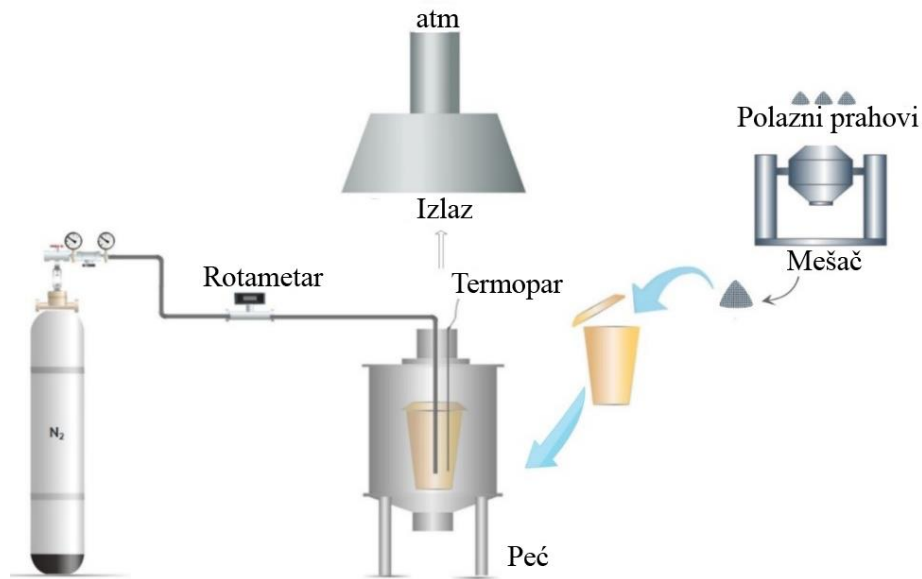
Slika 33. Vibracioni mlin sa prstenastim radnim elementima "Siebtechnik-TS250"

Radni elementi mlina učestalim vibracijama izazivaju intenzivno usitnjavanje i aktivaciju čestica materijala i proizvode naprezanje na pritisak, udar i trenje. Vibracije mlina izaziva pogonski mehanizam koji je snabdeven elastičnim vratilom sa elastičnim zamajcem i torzionim oprugama. Usled vibracija radni elementi mehanoaktivatora koji su velike mase u odnosu na masu uzorka, vrše mehaničku aktivaciju mineralne sirovine. Intenzivne vibracije i udari prstenova prouzrokuju da temperatura posude mehanoaktivatora iznosi $80\ ^\circ\text{C}$. Uređaj radi diskontinualno u vazdušnoj sredini.

4.4.7. Uvećani laboratorijski test

Integrisanje svih tehnoloških operacija, zasnovanih na prethodno definisanim optimalnim procesnim parametrima sinteze sulfida volframa, testirano je na nivou uvećanog laboratorijskog testa. Testiranje je sprovedeno u cilju dokazivanja mogućnosti proizvodnje u značajnim količinama, koja može da se plasira na tržište i ostvari

ekonomski isplativ prihod. Aparatura za proizvodnju sulfida kalaja i volframa na nivou uvećenog laboratorijskog testa je prikazana na sledećoj slici.



Slika 34. Aparatura za proizvodnju sulfida kalaja i volframa na nivou uvećenog laboratorijskog testa

Postupak izvođenja uvećenog laboratorijskog testa se sastojao od izvođenja prethodno optimizovanih tehnoloških operacija dobijanja sulfida kalaja i volframa, ali na uvećanom nivou.

4.4.8. Funkcionalizacija prahova sa optimizacijom mehaničkog tretmana

Mlevenje se koristi za promenu veličine i oblika čestica nekog praha. Postoje različiti tipovi mlinova od kojih su najviše korišćeni: vibracioni, kuglični i planetarni mlinovi.

Ako se melje na suvo, bez zaštitne atmosfere prah se oksiduje zbog reakcije sa kiseonikom iz vazduha, pa je potrebno preduzeti odgovarajuće mere protiv kontaminacije praha pri njegovom mlevenju. Mlevenje se vrši u atmosferi inertnog gasa ili određenih rastvora radi smanjenja sadržaja kiseonika u samlevenom prahu. Takođe, sadržaj kiseonika u prahu može se smanjiti oblaganjem unutrašnjih zidova posude mlina materijalom analognim materijalu koji se melje [96].

Budući da su u ovom radu korišćeni vibracioni, kuglični i planetarni mlin, princip njihovog rada je detaljnije predstavljen.

Mlevenje praha WS₂ u kugličnom mlinu

Proces mokrog usitnjavanja praha WS₂ je sproveden u laboratorijskom kugličnom mlinu. Cilj mlevenja je bio usitniti uzorak kako bi se dobio što veći udeo čestica u području ispod 1 μm. Na sledećoj slici je prikazan kuglični mlin koji je korišćen za mlevenje praha WS₂.

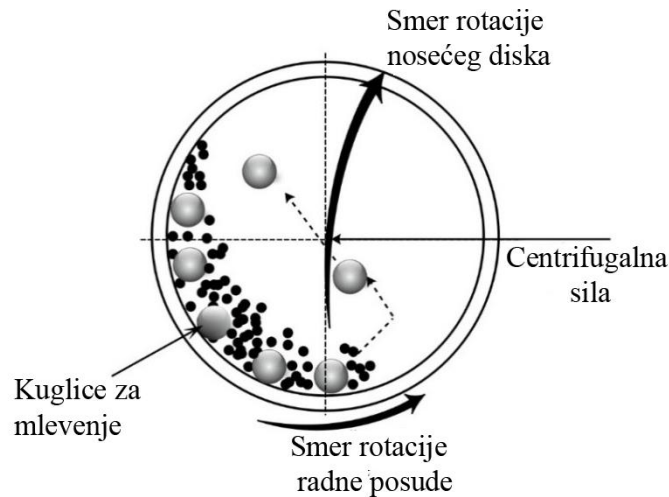


Slika 35. Kuglični mlin

Mokro mlevenje je obavljeno u kugličnom mlinu zapremine 10 litara u trajanju od 8 h. Dodato je 10 % vodenog rastvora natrijum-benzoata (NaC₆H₅CO₂), u količini 30 % većoj u odnosu na ukupnu količinu materijala koji se usitnjava. Navedeni mlin je prikazan na Slici 35. Unutrašnjost mlina za mokro mlevenje je od tvrdog legiranog čelika kako bi se izbegla eventualna zagađenja sa česticama materijala. Korišćene su kuglice različitih veličina od 30–80 mm. Nakon završetka postupka mlevenja, tečnost je odvojena filtriranjem, nakon čega je prah osušen na 105 °C u trajanju od 6 h.

Mlevenje praha WS₂ u planetarnom mlinu

Na rotirajućem nosećem disku planetarog mlina nalaze se radne posude koje istovremeno rotiraju i oko sopstvene ose (Slika 36). Zajedno sa materijalom za mlevenje u posudi se, u određenom masenom odnosu, nalaze i kuglice za mlevenje. Tokom mlevenja, na sadržaj posude deluju centrifugalne sile nastale rotiranjem posude i nosećeg diska.



Slika 36. Princip rada planetarnog kugličnog mlina (unutrašnjost posude s uzorkom)

Kao posledica rotiranja posuda oko svoje ose i rotiranja nosećeg diska nastale centrifugalne sile deluju na sadržaj posude. Noseći disk i posude rotiraju u suprotnim smerovima. Usled centrifugalnih sila kuglice padaju na unutrašnji zid posude i kreću se po njemu kada dolazi do mlevenja materijala. Nakon toga, kuglice se odvajaju od zida i zajedno sa materijalom prolaze kroz unutrašnjost posude i padaju na suprotan zid posude. Tada se javlja efekat udara na materijal koji se nalazi između kuglica i zida. Veoma je važno definisati parametre koji utiču na procese tokom mlevenja jer se korišćenjem različitih uslova mlevenja u istom mlinu dobijaju različiti rezultati. Na rezultate mlevenja u planetarnom mlinu utiču različiti faktori kao što su: materijal kuglica i posuda, maseni odnos praha i kuglica, atmosfera u kojoj se vrši mlevenje, vrsta materijala koji se melje, karakteristike mlina, brzina i vreme mlevenja [97].

U eksperimentalnom radu ove disertacije proces mlevenja praha WS_2 je izveden u atmosferi vrlo čistog argona, korišćenjem Fritsch Pulverisette 7 planetarnog mlina sa kuglicama (Slika 37). Prečnik kugli je iznosio 5 mm, dok je odnos kugli i praha bio 40:1 u slučaju uzorka W70_SR2_KK5_p, odnosno 20:1 za uzorak W70_SR2_KK5_kp. Masa uzorka W70_SR2_KK5 i W70_SR2_KK5_k u posudi je bila 5, 54 g odnosno 4, 40. Primenjen je diskontinualni režim mlevenja u vremenskom intervalu od 60 min sa pauzama od 5 min. Korišćene su volfram – karbidne (WC) kuglice. Brzina rotacije osnovnog diska je iznosila 450 o / min.

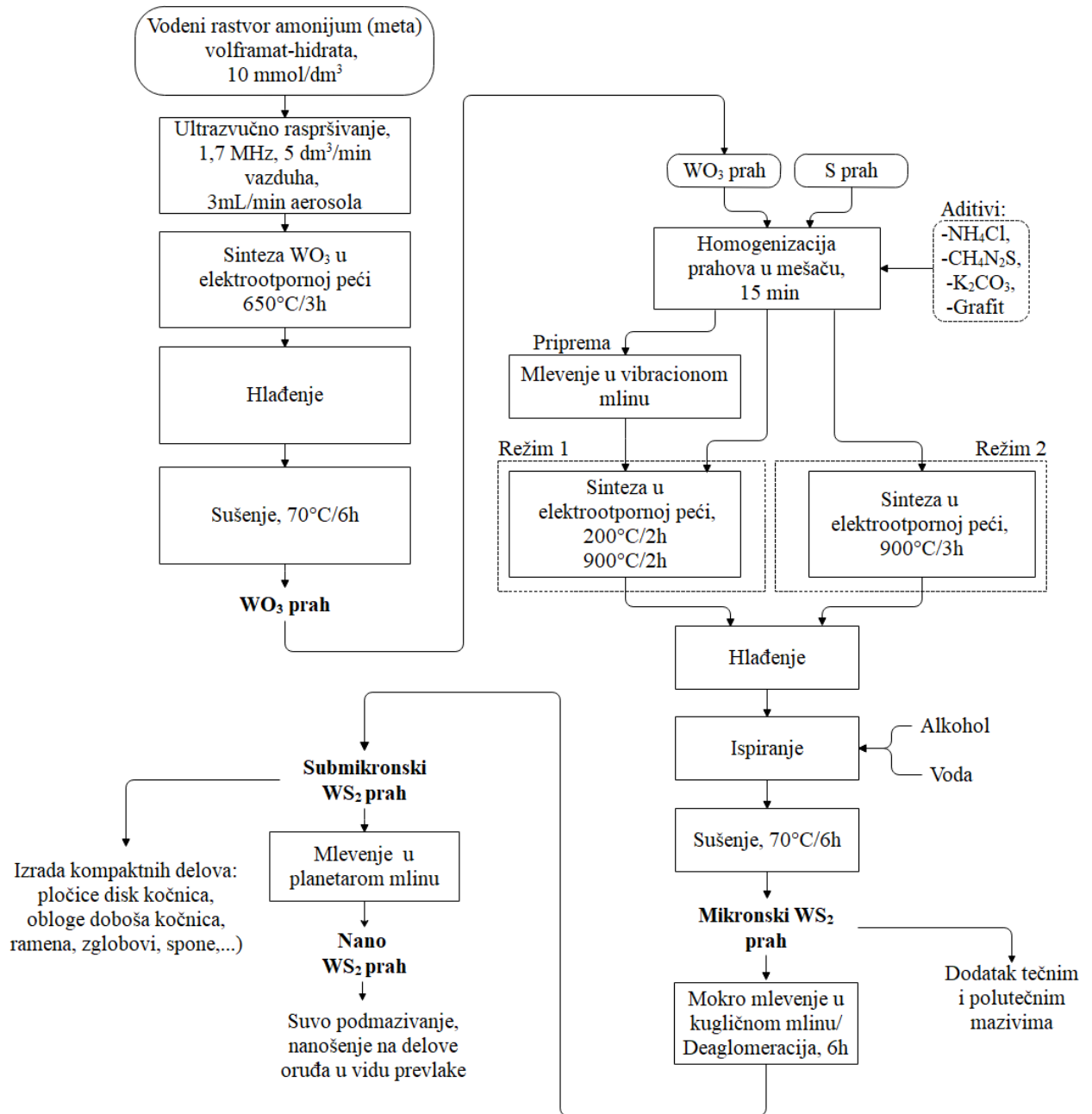


Slika 37. Planetarni mlin FritchPulverisette 7 (Fritch, Nemačka)

Tabela 8. Karakteristike planetarnog kugličnog mlina i procesni parametri procesa mlevenja

| Parametar | Uzorak | |
|----------------------------------|------------------|------------------|
| | W70_SR2_KK5_p | W70_SR2_KK5_kp |
| Materijal kuglica | | WC |
| Zapremina mlina, cm ³ | | 20 |
| Broj okretaja mlina, o / min | | 450 |
| Prečnik kuglica, mm | | 5 |
| Vreme mlevenja, min | | 60 |
| Broj kuglica | 243 | 90 |
| ΔT_{\max} , °C | 29 (17-45) | 11 (27-38) |
| Δp_{\max} , bar | 0,18 (0,12-0,30) | 0,18 (0,07-0,14) |

Na sledećoj slici je dat šematski prikaz sinteze WS₂ praha.

Slika 38. Šematski prikaz sinteze WS₂ praha

4.5. Metode karakterizacije

Karakterizacija sulfida kalaja i volframa, kao i njihovih prekursora izvršena je različitim instrumentalnim metodama, dostupnim na univerzitetima i institutima u Srbiji i Slovačkoj.

4.5.1. Rendgensko-difraktometrijska analiza

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena je za određivanje faznog sastava uzoraka finalnih prahova i WO_3 praha, prekursora za sintezu praha WS_2 . Dobijene XRD krive nakon snimanja su analizirane pomoću softvera za obradu podataka „Match!“. Upoređivanjem snimljenih difraktograma sa difraktogramima iz standardne baze podataka određen je fazni sastav uzoraka. Na difraktogramu se faze niskog stepena uređenosti lako prepoznaju po karakterističnim širokim difrakcionim maksimumima pri malim uglovima 2θ , dok se dobro kristalisane faze uočavaju kao oštri difrakcioni maksimumi.

XRD analiza je izvršena na:

- Fakultetu za materijale, metalurgiju i reciklažu u Košicama na uređaju PANalytical PW 3064/60, XPERT-Pro,
- Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu na uređaju PHILIPS PW-1710,
- Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na uređaju Rigaku Corporation Ultima +, Tokyo, Japan.

Uzorci su na rendgenskom difraktometru marke “PHILIPS”, model PW-1710, analizirani sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 2 s, a u opsegu od 5 do $80^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Uzorci su na difraktometru marke PANalytical PW 3064/60, XPERT-Pro analizirani na sobnoj temperaturi u intervalima $0,017^\circ 2\theta$, a u opsegu $10^\circ < 2\theta < 119^\circ$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA.

4.5.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena za analizu morfologije čestica finalnih prahova, kao i WO_3 praha, prekursora za sintezu praha WS_2 .

Svi analizirani uzorci su najpre osušeni, a zatim su nanošeni na ugljeničnu traku. Fotografije uzoraka su bile zadovoljavajućeg kvaliteta bez naparavanja prahova. Skenirajuća elektronska mikroskopija je vršena na Tehnološko-metalurškom fakultetu

u Beogradu na uređaju JEOL 5800 JSM i na Slovačkoj akademiji nauka (SAV) u Košicama na uređaju Tescan MIRA FEG, Oxford Instruments.

4.5.3. Energetski disperziona spektroskopija

Energetski disperziona spektroskopija je vršena na uređaju koji je kuplovan sa skening elektronskim mikroskopom, JEOL 5800 JSM.

4.4.4. Kvantifikacija vizuelnih informacija

Softver za kvantifikaciju vizuelnih informacija (KVI) predstavlja aplikaciju baziranu na Microsoft Windows okruženju koja omogućava detaljnu analizu slike. Program omogućava interaktivno ručno merenje objekata na slici kao i potpuno automatizovanu analizu. Parametri koji se mogu meriti korišćenjem ovog programa su: dužina, udeo faza, površina i rastojanje, oblik i veličina čestica. Softver automatski za izmerene dimenzije prikazuje pojedinačne vrednosti: srednju vrednost, standardnu grešku merenja i standardnu devijaciju.

4.5.5. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav, odnosno, raspodela veličine čestica, određena je u instrumentu za merenje raspodele veličina čestica Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK, koji radi na principu analize difraktovane svetlosti.

4.5.6. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija i termogravimetrijska analiza

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

DSC je tehnika koja registruje energiju potrebnu za održavanje nulte temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, uz pretpostavku da se oba materijala nalaze pod istim uslovima. Merenje se sastoji u zagrevanju uzorka konstantnom izabranom brzinom a toplota koja se pri tome oslobađa snima se u funkciji temperature ili vremena. DSC se često koristi kao kvantitativna merna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih termičkih parametara: temperature topljenja i ključanja, temperature prelaza iz staklastog u viskozno stanje, termičke stabilnosti, identifikacije faznih transformacija i sl.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) se bazira na principu registrovanja promene mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja uzorka. Temperature na kojima se odigravaju ti procesi su karakteristične za pojedine minerale i služe za njihovu identifikaciju i

utvrđivanje njihovog prisustva u uzorku. Istovremeno, TGA se koristi i za kvantitativna ispitivanja, s obzirom na činjenicu da je promena mase direktno proporcionalna količini prisutnog minerala u ispitivanoj komponenti [98]. Iz TGA, na osnovu izmerenih promena mase u funkciji vremena, mogu se odrediti važni podaci kao što su: stabilnost na temperaturne promene, temperatura razlaganja, sadržaj vlage, oksidaciona stabilnost, itd. Postupak ispitivanja uzorka TGA sastoji se u sledećem: sprášeni uzorak se stavi u tigl od platine ili elektrotopljenog korunda, koji je platinskom žicom vezan za jedan krak analitičke vage. Tigl se stavi u radni prostor peći i zagreva brzinom od 10 °C/min. Svaka promena mase uzorka manifestuje se izbacivanjem vage iz ravnotežnog položaja, što se direktno registruje. Kod TGA, kao i kod DTA, metodom upoređivanja dobijenih krivih sa kalibracionim krivama se dobija slika o vrsti i sadržaju odgovarajućih minerala u uzorku koji se ispituje.

DSC - TGA ispitivanja su izvođena na uređaju za simultanu termijsku analizu materijala SDT Q600 (TA Instruments), koji radi u opsegu temperatura od sobne do 1500 °C, sa vakuumom do max 7 Pa i brzinom zagrevanja od 0.1 do 100 °C/min. Temperatura se meri pomoću termoparova tipa R (Pt/PtRh), a maksimalna masa uzorka je 200 mg. Eksperimenti su vršeni u atmosferi azota, a tiglovi su bili od glinice (Al₂O₃). Uzorci su ispitivani uz konstantnu brzinu zagrevanja od 5 °C/min. U cilju dobijanja reprezentativnih rezultata svako merenje je ponovljeno, ali nisu pronađena značajna odstupanja temperatura između prve i ponovljene serije DSC - TGA merenja.

4.5.7. Elementalna analiza

Elementalnom analizom je određen sadržaj sumpora u analiziranim uzorcima. Merenja su obavljena na aparatu Vario EL III. Postupak rada je sledeći: mala količina tačno odmerenog uzorka ($\pm 0,01$ mg) je spaljena na visokoj temperaturi (1200 °C) u struji kiseonika, pri čemu se sav sumpor konvertovao u sumpor(IV)-oksid.

4.5.8. Indukovano spregnuta plazma - optičko emisiona spektrometrija

Optička emisiona spektrometrija sa indukovanom spregnutom plazmom (ICP-OES) je metoda emisione spektrohemijske analize i predstavlja kombinaciju izvora pobuđivanja sa spektrometrima. Izvor ima osobinu da svojom energijom dovede atome u stanja u kojima su sposobni da emituju zračenje. Svaki izvor koji je prilagođen za potrebe kvalitativne i kvantitativne spektrohemijske analize mora da obezbedi isparavanje uzorka kada je u tečnom ili čvrstom stanju, atomizaciju čestica pare na

slobodne atome i pobuđivanje atoma. Kao izvor pobuđivanja se najčešće koristi induktivno spregnuta plazma, ICP (Inductively Coupled Plasma). To je jonizovani gas koji se zbog jedinstvenih osobina smatra posebnim agregatnim stanjem materije uz čvrsto, tečno i gasovito stanje. Slobodna naelektrisanja (katjoni i elektroni) čine plazmu električno provodljivom zbog čega ona snažno oseća uticaj elektromagnetnog polja.

Sva merenja su vršena na iCAP 6000 spectrometer uređaju, ThermoScientific, Cambridge, United Kingdom, metodom kvantitativne analize, u skladu sa uputstvima proizvođača.

4.5.9. Modelovanje i simulacija procesa sinteze praha sulfida kalaja i volframa

Modelovanje i simulacija procesa sinteze sulfida kalaja i volframa izvedeni su u HSC Chemistry[®] softveru verzija 9.9.2.3.

Za modelovanje su korišćeni:

- Ravnotežni dijagrami stabilnosti faza ispitivanih sistema,
- Tpp dijagrami za posmatrane sulfide,
- Elingham-ovi dijagrami za posmatrane sulfide;
- Određena je promena slobodne energije (ΔG_r^0) u funkciji temperature u cilju određivanja redosleda odvijanja reakcija u posmatranim sistemima;
- Određeni su termodinamički parametri za transformaciju elementarnog sumpora (S) u svaku od njegovih alotropskih modifikacija (S₂ - S₈).

4.5.10. Ispitivanje triboloških svojstava sulfida volframa

Ispitivanje triboloških svojstava WS₂ izvedeno je u laboratoriji za tribologiju na Mašinskom fakultetu u Beogradu. Tribološke karakteristike praha WS₂ ispitivane su na tribometru TPD-95. U toku izvođenja eksperimenta korišćena je standardom propisana merna i računarska oprema.

5. Rezultati

5.1. Termodinamička analiza

5.1.1. Termodinamička analiza procesa sinteze sulfida kalaja

U cilju analize hemizma i određivanja termodinamičkih parametara procesa sinteze praha sulfida kalaja pirometalurškim postupkom sa i bez dodatka (NH_4Cl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaF_2 i grafit), primenom softvera HSC Chemistry® v.9.9.2.3 [93] izrađeni su dijagrami stabilnosti faza ispitivanih sistema, kao i provera termodinamičkih svojstava svake potencijalne reakcije.

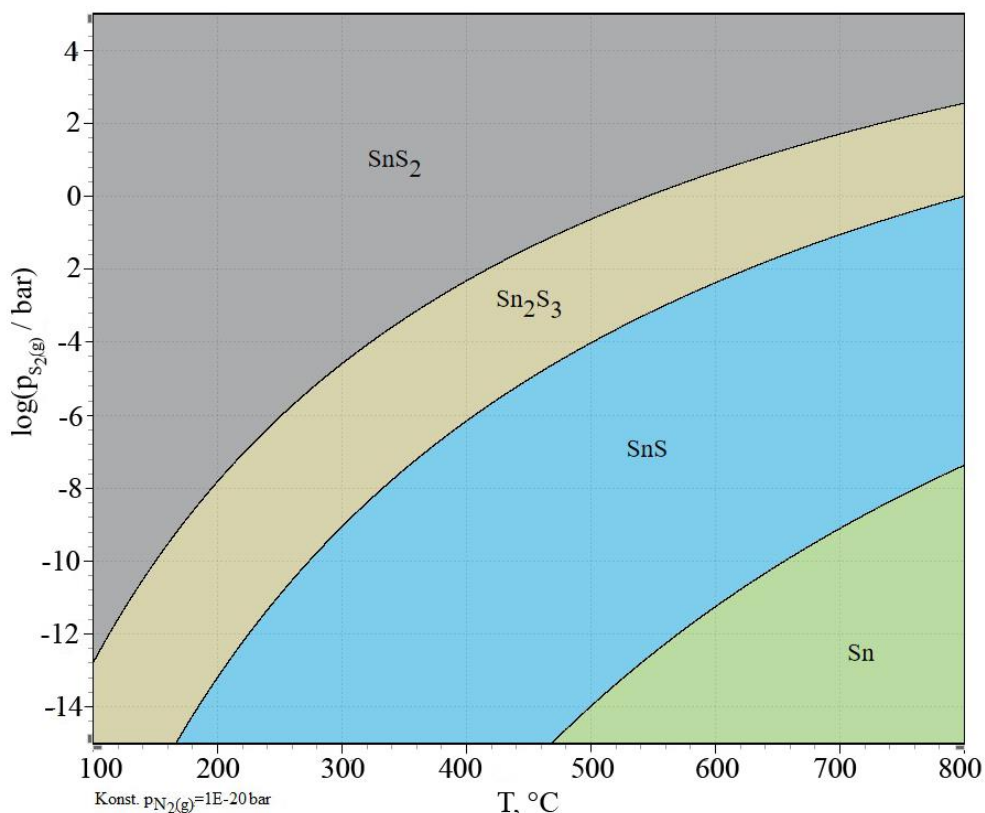
Da bi se ispitale termodinamičke mogućnosti odigravanja reakcija sulfidizacije kalaja primenom odabranih aditiva (NH_4Cl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , C i CaF_2) izračunata je promena standardne Gibsove energije ($\Delta_r G^\theta$) sa temperaturom za date reakcije pri čemu se dobijaju SnS_2 , Sn_2S_3 i SnS faze, pojedinačno (Tabela 9).

Tabela 9. Promena $\Delta_r G^\theta$ sa temperaturom za analizirane reakcije

| Reakcija | $\Delta_r G^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Br. reakcije |
|--|---|--------------|
| $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Sn} + 2\text{S} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SnS}_2 + \text{HCl}(\text{g})$ | $0,172T + 7,515$ | (5) |
| $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sn} + 5\text{S} = 2\text{Na}_2\text{S} + \text{SnS}_2 + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ | $-0,337T + 224,99$ | (6) |
| $2\text{NaHCO}_3 + \text{Sn} + 4\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{SnS}_2 + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ | $-0,437T + 220,22$ | (7) |
| $\text{C} + \text{Sn} + 4\text{S} = \text{SnS}_2 + \text{CS}_2(\text{g})$ | $-0,056T - 66,39$ | (8) |
| $\text{CaF}_2 + 2\text{Sn} + 3\text{S} = \text{Ca}_2\text{S} + \text{SnF}_2 + \text{SnS}_2$ | $0,055T + 634,32$ | (9) |
| $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{Sn} + 3\text{S} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $-0,141T - 141,31$ | (10) |
| $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Sn} + 6\text{S} = 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $-0,30T - 91,33$ | (11) |
| $2\text{NaHCO}_3 + 2\text{Sn} + 5\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $-0,41T + 86,55$ | (12) |
| $\text{C} + 2\text{Sn} + 5\text{S} = \text{CS}_2(\text{g}) + \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $-0,024T - 200,05$ | (13) |
| $\text{CaF}_2 + 3\text{Sn} + 4\text{S} = \text{Ca}_2\text{S} + \text{SnF}_2 + \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $0,086T + 500,66$ | (14) |
| $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Sn} + \text{S} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SnS} + \text{HCl}(\text{g})$ | $-0,21T + 33,86$ | (15) |
| $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sn} + 4\text{S} = 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{SnS}$ | $-0,38T + 266,38$ | (16) |
| $2\text{NaHCO}_3 + \text{Sn} + 3\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{SnS}$ | $-0,48T + 261,60$ | (17) |
| $\text{C} + \text{Sn} + 3\text{S} = \text{CS}_2(\text{g}) + \text{SnS}$ | $-0,096T - 25,00$ | (18) |
| $\text{CaF}_2 + 2\text{Sn} + 2\text{S} = \text{Ca}_2\text{S} + \text{SnF}_2 + \text{SnS}$ | $0,015T + 675,70$ | (19) |

Iz rezultata analize termodinamike odvijanja procesa može se zaključiti da su vrednosti $\Delta_r G^\theta$ negativne u celom temperaturnom opsegu za sve razmatrane reakcije kada se kao aditiv koriste NH_4Cl i grafit. Za formiranje SnS_2 faze kada se kao aditivi koriste Na_2CO_3 i NaHCO_3 , vrednosti $\Delta_r G^\theta$ imaju negativne vrednosti na temperaturama preko $300\text{ }^\circ\text{C}$ i $400\text{ }^\circ\text{C}$, respektivno, dok su za formiranje SnS i Sn_2S_3 faza vrednosti $\Delta_r G^\theta$ negativne u celom temperaturnom opsegu ($0 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$). Pri dodatku CaF_2 kao aditiva vrednosti $\Delta_r G^\theta$ su pozitivne i odigravanje reakcije sa dodatkom CaF_2 kao aditiva nije moguće.

Da bi se ispitao detaljnije uticaj aditiva na proces sinteze sulfida kalaja pristupilo se izradi Tpp dijagrama u programskom paketu HSC. Urađeni su Tpp dijagrami za sistem S i Sn uz dodatak NH_4Cl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaF_2 i grafita. Kako je moguće ubaciti samo po tri elementa, dodaci su razbijani na elemente.

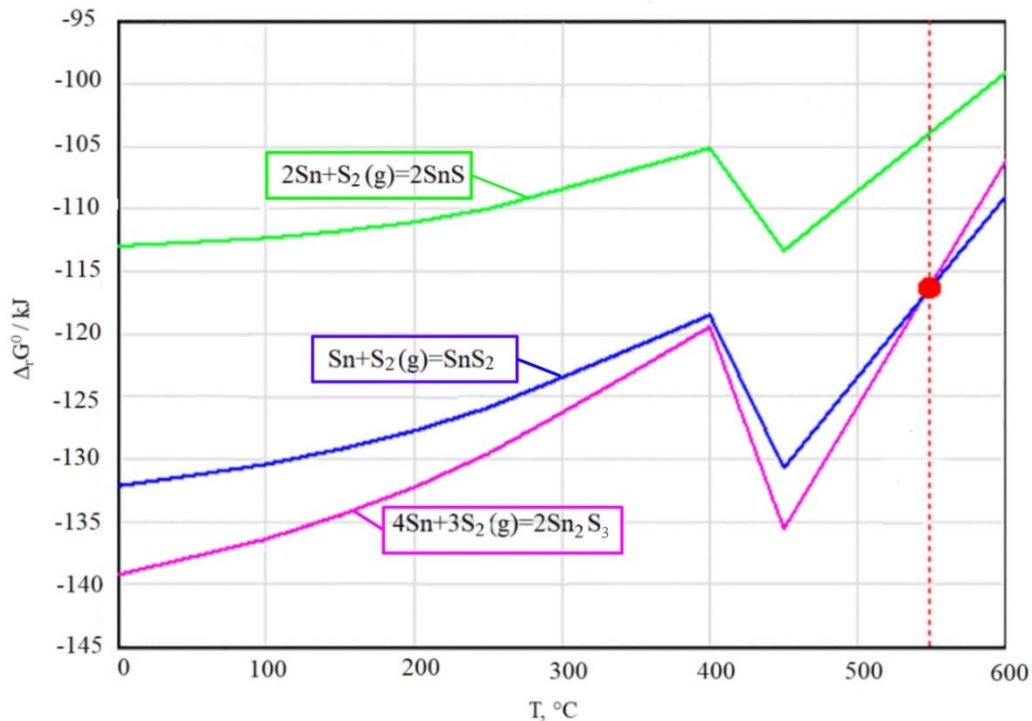


Slika 39. Dijagram stabilnosti faza za sistem Sn, S i N

Pokazalo se da su dijagrami za sisteme Sn i S sa N, Cl, H, Na i C, identični. Na Slici 39 predstavljen je dijagram za sistem Sn, S i N. Pošto je azot inertan, zaključuje se da ni preostali elementi nemaju uticaja na mehanizam obrazovanja sulfida kalaja sa

aspekta uticaja pojedinačnih elemenata. Dijagram sa dodatkom CaF_2 nije uzet u razmatranje, zato što se ne izdvajaju F^- i Ca^{2+} , koji bi učestvovali u reakciji sa S i Sn.

Radi boljeg razumevanja mehanizma samog procesa sinteze, na Slici 40 je prikazan i Elingam-ov dijagram za sulfide prisutne u izabranim sistemima.



Slika 40. Elingam-ov dijagram za sulfide u razmatranim sistemima

Sa Slike 40 se jasno vidi da sa porastom temperature do 400 °C, mogućnost formiranja SnS, SnS₂ i Sn₂S₃ blago opada. Pri dostizanju 550 °C, kao što je rečeno, dolazi do formiranja sulfida kalaja, SnS₂ i Sn₂S₃.

Dijagram sa Slike 40 predstavlja grafičku potvrdu ispitivanih reakcija, tj. termodinamičkih parametara reakcija. Najpre se formiraju faze SnS₂ i Sn₂S₃ na 550 °C i na kraju SnS faza. Međutim, na temperaturi od 550 °C najstabilnije faze su SnS₂ i Sn₂S₃. To su dokazali Xiao i Zhang [99], što je i u ovoj disertaciji potvrđeno pomoću Tpp dijagrama.

Rezultati analize dijagrama stabilnosti faza ispitivanih sistema ukazuju da su od temperature od oko 550 °C, kod svih ispitivanih sistema, najstabilnije SnS₂ i Sn₂S₃ faze, kao i da tek nakon ove temperature stabilnost postiže i SnS faza.

U Tabelama 10 i 11 su predstavljeni osnovni termodinamički podaci za kalaj i sulfidne faze kalaja u posmatranom temperaturnom opsegu (120 – 700 °C).

Iz datih tabela se primećuje da toplotni kapacitet, entalpija i entropija sulfida kalaja raste sa porastom temperature i to na sledeći način: $\text{SnS} < \text{SnS}_2 < \text{Sn}_2\text{S}_3$. Sa druge strane, Gibsova energija opada na sledeći način: $\text{Sn}_2\text{S}_3 < \text{SnS}_2 < \text{SnS}$. Što se tiče elementarnog kalaja, sa povećanjem temperature toplotni kapacitet opada. U početku raste (do 220 °C), a zatim opada dok ne dostigne približno konstantnu vrednost.

Tabela 10. Toplotni kapacitet, entalpija, entropija i Gibsova energija Sn i SnS u izabranom temperaturnom intervalu

| T* | Sn | | | | SnS | | | |
|-----|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| | Cp | H | S | G | Cp | H | S | G |
| 120 | 28,7 | 2,65 | 58,9 | -20,5 | 50,9 | -105 | 90,8 | -141 |
| 170 | 29,6 | 4,10 | 62,4 | -23,5 | 52,0 | -102 | 97,0 | -145 |
| 220 | 30,5 | 5,61 | 65,6 | -26,7 | 53,2 | -100 | 103 | -150 |
| 270 | 29,0 | 14,3 | 82,7 | -30,6 | 54,5 | -97,0 | 108 | -156 |
| 320 | 28,7 | 15,7 | 85,2 | -34,8 | 55,9 | -94,2 | 113 | -161 |
| 370 | 28,4 | 17,1 | 87,5 | -39,1 | 57,3 | -91,4 | 117 | -167 |
| 420 | 28,3 | 18,6 | 89,6 | -43,6 | 58,7 | -88,5 | 122 | -173 |
| 470 | 28,1 | 20,0 | 91,6 | -48,1 | 60,1 | -85,6 | 126 | -179 |
| 520 | 28,0 | 21,4 | 93,4 | -52,7 | 61,5 | -82,5 | 130 | -185 |
| 570 | 28,0 | 22,8 | 95,1 | -57,4 | 63,0 | -79,4 | 133 | -192 |
| 620 | 28,0 | 24,2 | 96,8 | -62,2 | 54,9 | -75,7 | 138 | -199 |
| 670 | 27,9 | 25,6 | 98,3 | -67,1 | 55,7 | -73,0 | 141 | -206 |
| 700 | 27,9 | 26,4 | 99,2 | -70,1 | 56,2 | -71,3 | 142 | -210 |

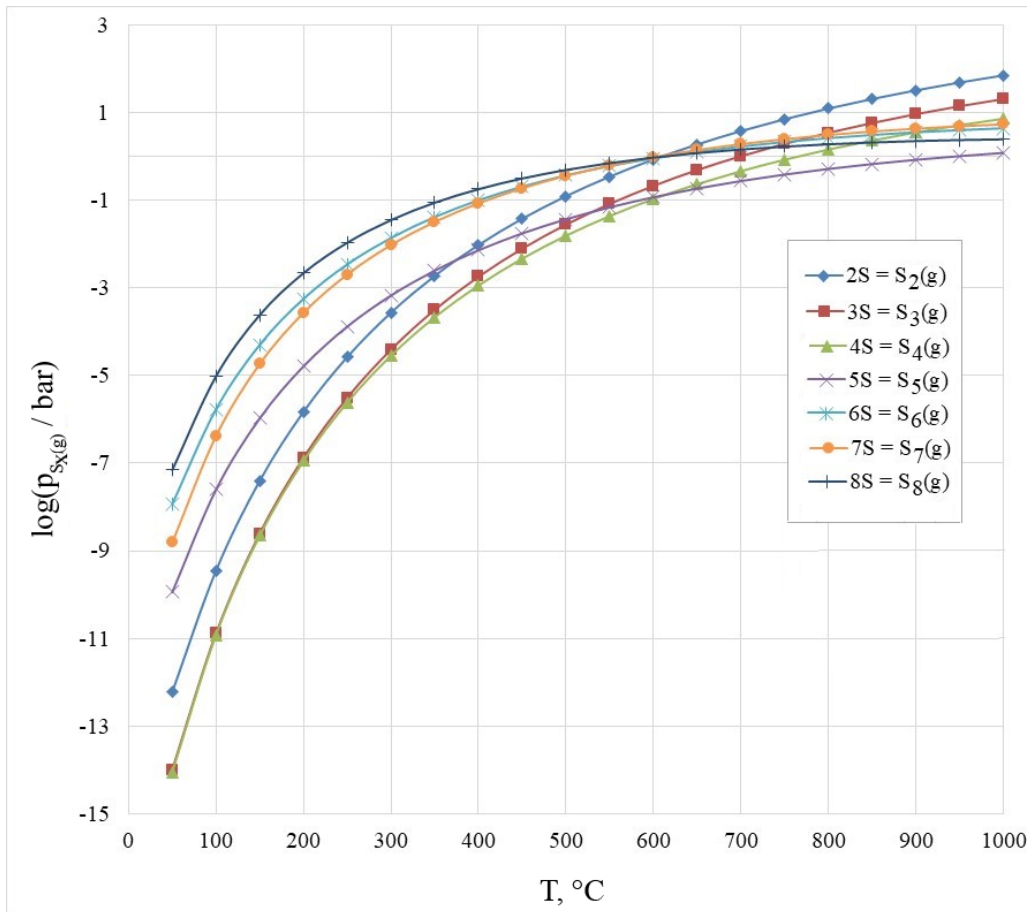
* - T je prikazano u °C, Cp u J/(mol·K), H u kJ/mol, S u J/(mol·K), G u kJ/mol

Tabela 11. Toplotni kapacitet, entalpija, entropija i Gibsova energija SnS₂ i Sn₂S₃ u izabranom temperaturnom intervalu

| T* | SnS ₂ | | | | Sn ₂ S ₃ | | | |
|-----|------------------|-------|-----|------|--------------------------------|------|-----|------|
| | Cp | H | S | G | Cp | H | S | G |
| 120 | 71,6 | -135 | 107 | -177 | 124 | -252 | 198 | -330 |
| 170 | 72,5 | -131 | 116 | -183 | 126 | -246 | 213 | -340 |
| 220 | 73,4 | -128 | 123 | -189 | 129 | -239 | 227 | -351 |
| 270 | 74,4 | -124 | 130 | -195 | 131 | -233 | 239 | -363 |
| 320 | 75,4 | -120 | 137 | -202 | 133 | -226 | 251 | -375 |
| 370 | 76,4 | -117 | 143 | -209 | 135 | -219 | 262 | -388 |
| 420 | 77,4 | -113 | 149 | -216 | 137 | -213 | 272 | -401 |
| 470 | 78,4 | -109 | 154 | -224 | 140 | -206 | 282 | -415 |
| 520 | 79,4 | -105 | 156 | -231 | 142 | -199 | 291 | -429 |
| 570 | 80,4 | -101 | 164 | -240 | 144 | -191 | 300 | -444 |
| 620 | 81,4 | -96,9 | 169 | -248 | 146 | -184 | 308 | -459 |
| 670 | 82,4 | -92,8 | 173 | -256 | 148 | -177 | 316 | -475 |
| 700 | 83,0 | -90,3 | 176 | -262 | 150 | -172 | 321 | -484 |

* - T je prikazano u °C, Cp u J/(mol·K), H u kJ/mol, S u J/(mol·K), G u kJ/mol

Da bi došlo do reakcije između sumpora i kalaja i formiranja sulfida, potrebno je da sumpor bude u adekvatnom obliku. Pretpostavka je da se sumpor nalazi u obliku gasovitog S_2 što je i provereno u termodinamičkom programu. Izvršena je provera transformacije elementarnog sumpora (S) u svaku od njegovih alotropskih modifikacija ($S_2 - S_8$), pri čemu je prelaz u gasoviti S_2 (u intervalu 100 - 1000 °C) termodinamički najpovoljniji.



Slika 41. Zavisnost napona pare sumpora od temperature

Na Slici 41 je predstavljena zavisnost napona pare sumpora od temperature pri reakcijama transformacije sumpora u svaku od njegovih alotropskih modifikacija ($S_2 - S_8$).

U daljem tekstu, u Tabeli 12 su dati termodinamički podaci u intervalu 100 - 1000 °C za prelaz sumpora u gasoviti S_2 koji je predstavljen sledećim izrazom:



Tabela 12. Termodinamički podaci za transformaciju elementarnog S u gasoviti S₂

| T, °C | ΔH, kJ/mol | ΔS, J/(mol·K) | ΔG, kJ/mol | K | Log(K) |
|----------|---------------|------------------|---------------|-----------------------|--------|
| 100 | 63,39 | 158,79 | 33,76 | $3,53 \cdot 10^{-10}$ | -9,45 |
| 200 | 59,72 | 140,88 | 26,39 | $1,49 \cdot 10^{-6}$ | -5,83 |
| 300 | 57,76 | 133,33 | 19,55 | $2,73 \cdot 10^{-4}$ | -3,56 |
| 400 | 56,16 | 128,17 | 13,02 | 0,01 | -2,02 |
| 500 | 54,75 | 124,27 | 6,715 | 0,12 | -0,91 |
| 600 | 53,39 | 120,95 | 0,585 | 0,85 | -0,07 |
| 700 | 52,045 | 118,04 | -5,39 | 3,79 | 0,58 |
| 800 | 50,715 | 115,44 | -11,22 | 12,38 | 1,09 |
| 900 | 49,405 | 113,10 | -16,93 | 32,24 | 1,51 |
| 1000 | 48,105 | 110,97 | -22,54 | 70,72 | 1,85 |

Da bi se utvrdilo koja je faza stabilna na prikazanom dijagramu sa Slike 39, potrebni su podaci za napon pare sumpora na izabranim temperaturama koji je prikazan u Tabeli 13.

Tabela 13. Napon pare sumpora na odabranim temperaturama

| Temperatura, °C | Napon pare sumpora, bar | Logaritamska vrednost napona pare, bar |
|--------------------|----------------------------|---|
| 0 | 9,37E-17 | -16,028 |
| 50 | 5,99E-13 | -12,223 |
| 100 | 3,53E-10 | -9,453 |
| 150 | 3,96E-08 | -7,403 |
| 200 | 1,49E-06 | -5,828 |
| 250 | 2,64E-05 | -4,578 |
| 300 | 2,73E-04 | -3,564 |
| 350 | 1,88E-03 | -2,725 |
| 400 | 9,53E-03 | -2,021 |
| 450 | 3,79E-02 | -1,422 |
| 500 | 1,24E-01 | -0,907 |
| 550 | 3,46E-01 | -0,460 |
| 600 | 8,51E-01 | -0,070 |
| 650 | 1,88E+00 | 0,274 |
| 700 | 3,79E+00 | 0,579 |
| 750 | 7,08E+00 | 0,85 |
| 800 | 1,24E+01 | 1,09 |
| 850 | 2,05E+01 | 1,31 |
| 900 | 3,22E+01 | 1,51 |
| 950 | 4,86E+01 | 1,69 |
| 1000 | 7,07E+01 | 1,85 |

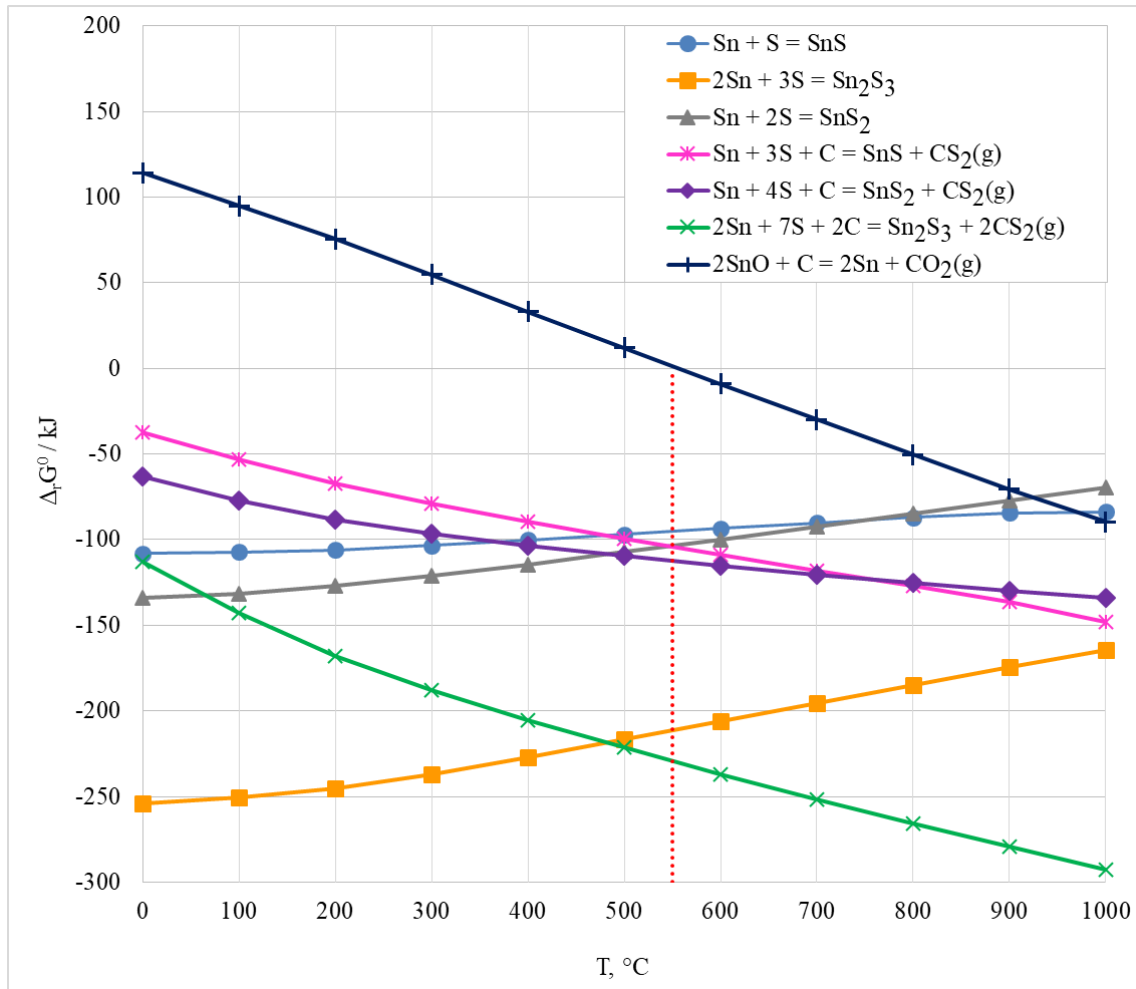
Očitavanjem vrednosti sa Slike 39 za izabranu temperaturu ($T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$) koja se pokazala kao optimalna za formiranje sulfida SnS_2 i Sn_2S_3 i logaritamsku vrednost napona pare sumpora ($\log p_{\text{S}_2(\text{g})} = -0,46$ bar), primećuje se da je na nižim temperaturama stabilna SnS_2 faza, a na temperaturi od $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabilnost postiže i Sn_2S_3 faza.

Termodinamičkim razmatranjem može se zaključiti da je odgovarajući aditiv grafit, koji ima pozitivan efekat na sintezu sulfida kalaja, ali za razliku od drugih razmatranih aditiva ne formira toksični NH_3 gas kao produkt. Ujedno grafit doprinosi poboljšanju triboloških svojstava sulfida kalaja [71]. Takođe, termodinamičkom analizom je zaključeno da se oksid kalaja redukuje pomoću grafita pri temperaturi od $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na ovoj temperaturi Gibsova energija reakcija ima negativnu vrednost ($\Delta G = -9,075\text{ kJ}$) što omogućava spontano odigravanje reakcije.

Uzimajući u obzir odabrane polazne sirovine (kalaj, sumpor i grafit) za sintezu sulfida kalaja pretpostavljene su moguće reakcije i korišćenjem termodinamičkog softverskog paketa određena je promena standardne slobodne energije ($\Delta_r G^{\theta}$) u funkciji temperature u cilju određivanja redosleda odvijanja reakcija u posmatranom sistemu i optimalne temperature za proces sinteze. Pretpostavljene moguće reakcije do kojih dolazi u posmatranom sistemu su:



Na Slici 42. dat je grafički prikaz promene $\Delta_r G^{\theta}$ u zavisnosti od temperature za razmatrane reakcije.

Slika 42. Zavisnost $\Delta_r G^\theta$ od temperature za posmatrani sistem

Sa dijagram se može uočiti da od temperature 550 °C reakcije br. 24 - 26, odnosno reakcije sulfidizacije kalaja uz dodatak ugljenika, imaju niže vrednosti standardne Gibsove energije od reakcija br. 21 - 23 tj., reakcije sulfidizacije bez dodatka grafita, što i ukazuju na pozitivan uticaj dodatka grafita. Takođe reakcija redukcije kalaj oksida, čije je prisustvo moguće u komercijalnom kalaju, odigrava se spontano na istoj temperaturi, 550 °C. U Tabeli 14 prikazana je vrednost $\Delta_r G^\theta$ za reakcije sulfidizacije kalaja na 550 °C sa i bez dodatka grafita pri čemu se formiraju SnS, SnS₂ i Sn₂S₃ faze pojedinačno.

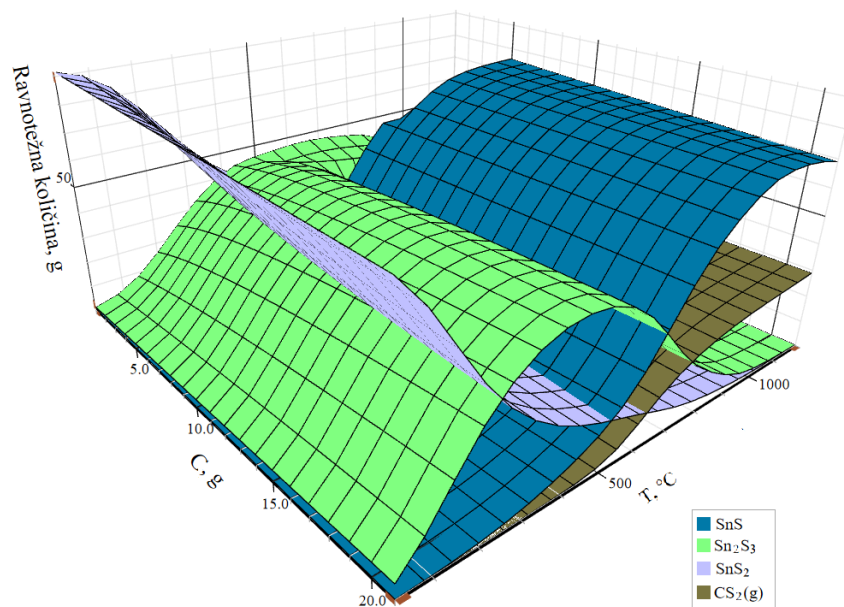
Faza SnS₂ pokazuje porast stabilnosti u celom temperaturnom intervalu, dok je stabilnost Sn₂S₃ faze najveća na temperaturi od 240 °C, a nakon toga počinje da opada. Optimalna temperatura na kojoj su obe faze zadovoljavajuće stabilnosti je 550 °C. Na

temperaturama većim od 800 °C stabilnost gasovitog produkta raste i treba izbeći njegovo formiranje.

Tabela 14. Standardna $\Delta_r G^\theta$ za razmatrane reakcije sulfidizacije kalaja

| Reakcija | $\Delta_r G^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Br. reakcije |
|---|---|--------------|
| $\text{Sn} + \text{S} = \text{SnS}$ | $0,0331T - 122,37$ | (21) |
| $2\text{Sn} + 3\text{S} = \text{Sn}_2\text{S}_3$ | $0,0348T - 99,129$ | (22) |
| $\text{Sn} + 2\text{S} = \text{SnS}_2$ | $0,0365T - 81,878$ | (23) |
| $\text{Sn} + 3\text{S} + \text{C} = \text{SnS} + \text{CS}_2(\text{g})$ | $-0,03202T - 8,32$ | (24) |
| $\text{Sn} + 4\text{S} + \text{C} = \text{SnS}_2 + \text{CS}_2(\text{g})$ | $-0,01403T - 16,58$ | (25) |
| $2\text{Sn} + 7\text{S} + 2\text{C} = \text{Sn}_2\text{S}_3 + 2\text{CS}_2(\text{g})$ | $-0,02198T - 14,65$ | (26) |

Na sledećoj slici se može videti uticaj dodatka grafita na formiranje sulfidnih faza kalaja u funkciji temperature. Uočava se da je optimalna količina dodatog grafita 5g što odgovara udelu grafita od 5 % u odnosu na mešavinu Sn : S = 60 : 40. Dodatak većih količina grafita kao što se može videti sa Slike 43 nema uticaja na formiranje sulfidnih faza u sistemu.



Slika 43. Ravnotežni sastav faza u sistemu Sn – S sa dodatkom grafita

Idealna temperatura za dobijanje stabilnog SnS_2 i Sn_2S_3 je 550 °C, s obzirom da u samoj reakcionoj smeši postoji fluktuacija temperature i, najverovatnije, hemijskog sastava.

5.1.2. Termodinamička analiza procesa sinteze sulfida volframa

U cilju analize hemizma i određivanja termodinamičkih parametara procesa sinteze praha sulfida volframa pirometalurškim postupkom, u termodinamičkom programskom paketu izrađeni su dijagrami stabilnosti faza ispitivanih sistema, kao i provera termodinamičkih svojstava svake potencijalne reakcije.

Da bi se ispitale termodinamičke mogućnosti odigravanja reakcija sulfidizacije volframa sa odabranim aditivima (NH_4Cl , K_2CO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ i grafitom) izračunata je promena standardne Gibsove energije ($\Delta_r G^\theta$) sa temperaturom za dobijanje WS_2 faze (Tabela 15).

Tabela 15. Promena $\Delta_r G^\theta$ sa temperaturom za posmatrane reakcije

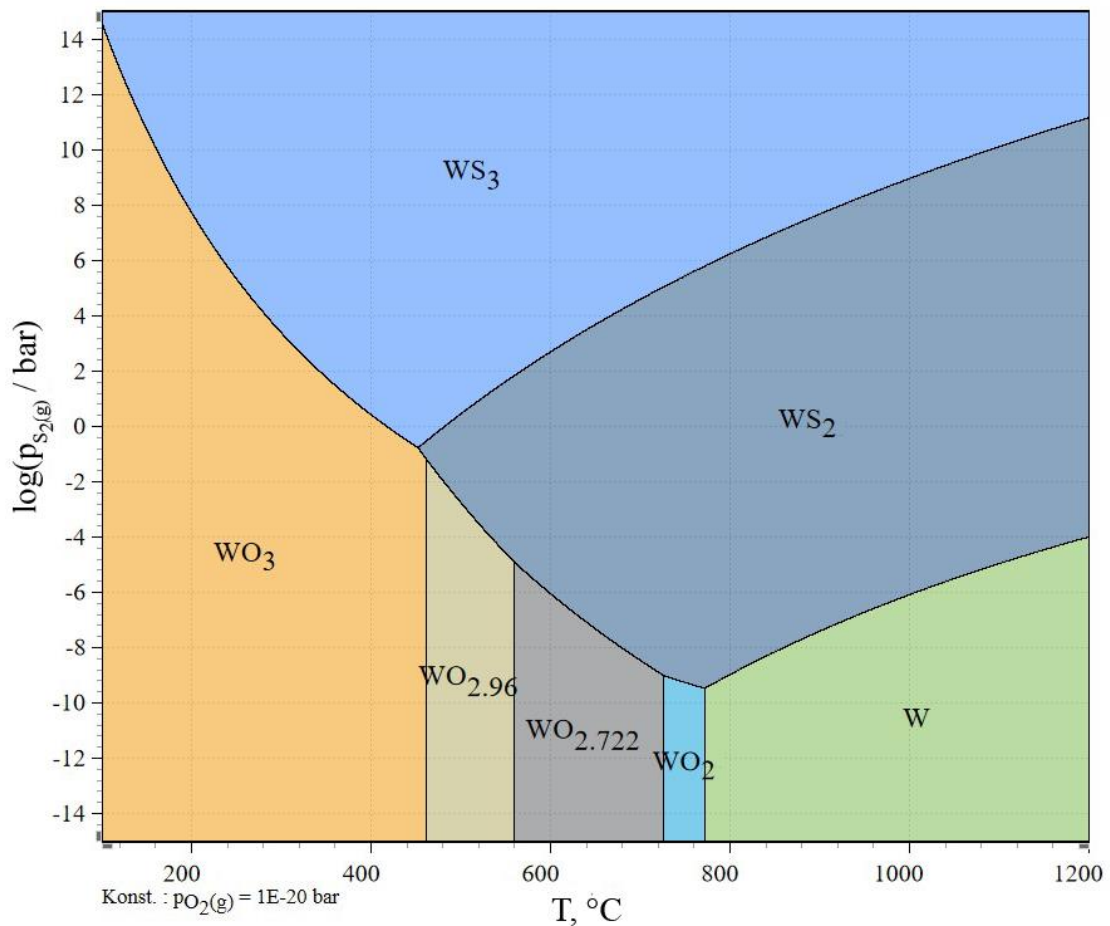
| Reakcija | $\Delta_r G^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Br. reakcije |
|--|---|--------------|
| $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{WO}_3 + 7\text{S} = \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{WS}_2 + \text{HCl}(\text{g}) + 3\text{SO}_2(\text{g})$ | $-0,48T + 283,07$ | (27) |
| $1,5\text{C} + \text{WO}_3 + 6,5\text{S} = 1,5\text{CS}_2(\text{g}) + \text{WS}_2 + 1,5\text{SO}_2(\text{g})$ | $-0,33T + 211,36$ | (28) |
| $\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{WO}_3 + 7\text{S} = \text{K}_2\text{O} \times \text{WO}_3 + 2\text{WS}_2 + 3\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ | $-0,27T + 60,84$ | (29) |
| $\text{WO}_3 + 2,5\text{S} + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{WS}_2 + 1,5\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ | $-0,142T + 120,13$ | (30) |

Iz rezultata koji su prikazani u Tabeli 15 vidi se da su vrednosti $\Delta_r G^\theta$ za date reakcije sa dodatkom aditiva NH_4Cl , K_2CO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ i grafita negativne, na temperaturama 350, 200, 400 i 600 °C, respektivno.

Da bi se detaljnije ispitaio detaljnije uticaj aditiva na proces sinteze WS_2 pristupilo se izradi Tpp dijagrama u programskom paketu HSC. Urađeni su Tpp dijagrami za sistem S i Sn uz dodatak NH_4Cl , K_2CO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ i grafita. Kako je moguće ubaciti samo po tri elementa, dodaci su razbijani na elemente.

Da bi se utvrdilo koja je faza stabilna na prikazanom dijagramu, potrebni su podaci za napon pare sumpora na izabranim temperaturama koji su prikazani u Tabeli 13.

Pokazalo se da su dijagrami za sisteme W i S sa O, N, H, Cl, K i C, identični. Na Slici 44 predstavljen je dijagram za sistem W, S i O. Pošto je azot inertan, zaključuje se da ni preostali elementi nemaju uticaja na mehanizam obrazovanja WS_2 sa aspekta uticaja pojedinačnih elemenata.



Slika 44. Dijagram stabilnosti faza za sistem W – S – O

Konačno, na osnovu svega navedenog zaključuje se da je do ~ 480 °C (za sve izabrane temperature) stabilan WS_3 , a nakon toga WS_2 , uz evidentnu stabilnost oksida volframa pri određenim logaritamskim vrednostima napona pare sumpora do temperature od oko 780 °C, dok dijagram sa dodatkom grafita pokazuje da jedinjenje WS_2 postaje stabilno na ~ 800 °C.

U Tabeli 16 su predstavljene osnovni termodinamički podaci za WO_3 i WS_2 u posmatranom temperaturnom opsegu (0 - 1000 °C).

Tabela 16. Toplotni kapacitet, entalpija, entropija i Gibsova energija za WO₃ i WS₂

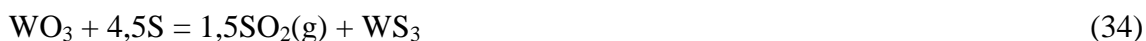
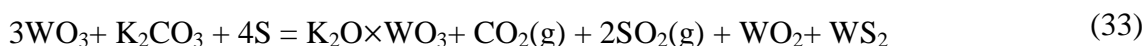
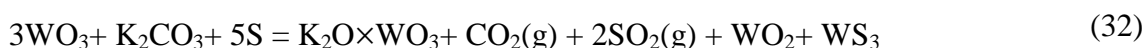
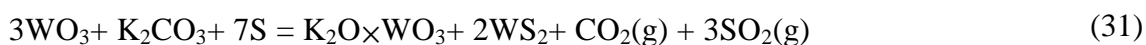
| T* | WO ₃ | | | | WS ₂ | | | |
|------|-----------------|---------|--------|---------|-----------------|---------|--------|---------|
| | Cp | H | S | G | Cp | H | S | G |
| 0 | 68,62 | -844,68 | 69,70 | -863,72 | 61,55 | -260,98 | 59,36 | -277,19 |
| 25 | 72,79 | -842,91 | 75,90 | -865,54 | 63,91 | -259,41 | 64,85 | -278,74 |
| 100 | 81,12 | -837,11 | 93,22 | -871,89 | 68,47 | -254,43 | 79,74 | -284,18 |
| 200 | 87,49 | -828,65 | 113,27 | -882,24 | 71,72 | -247,40 | 96,40 | -293,01 |
| 300 | 91,59 | -819,68 | 130,45 | -894,45 | 73,61 | -240,13 | 110,34 | -303,37 |
| 400 | 94,68 | -810,36 | 145,43 | -908,26 | 74,87 | -232,70 | 122,29 | -315,02 |
| 500 | 97,23 | -800,76 | 158,72 | -923,48 | 75,80 | -225,16 | 132,72 | -327,78 |
| 600 | 99,48 | -790,93 | 170,69 | -939,96 | 76,54 | -217,55 | 141,99 | -341,52 |
| 700 | 101,54 | -780,87 | 181,58 | -957,58 | 77,15 | -209,86 | 150,32 | -356,14 |
| 800 | 103,04 | -773,01 | 189,36 | -971,84 | 77,67 | -202,12 | 157,89 | -371,56 |
| 900 | 98,14 | -771,53 | 190,77 | -971,84 | 78,13 | -194,33 | 164,83 | -387,70 |
| 1000 | 98,52 | -769,25 | 192,92 | -976,28 | 78,54 | -186,49 | 171,24 | -404,51 |

* - T je prikazano u °C, Cp u J/(mol·K), H u kJ/mol, S u J/(mol·K), G u kJ/mol

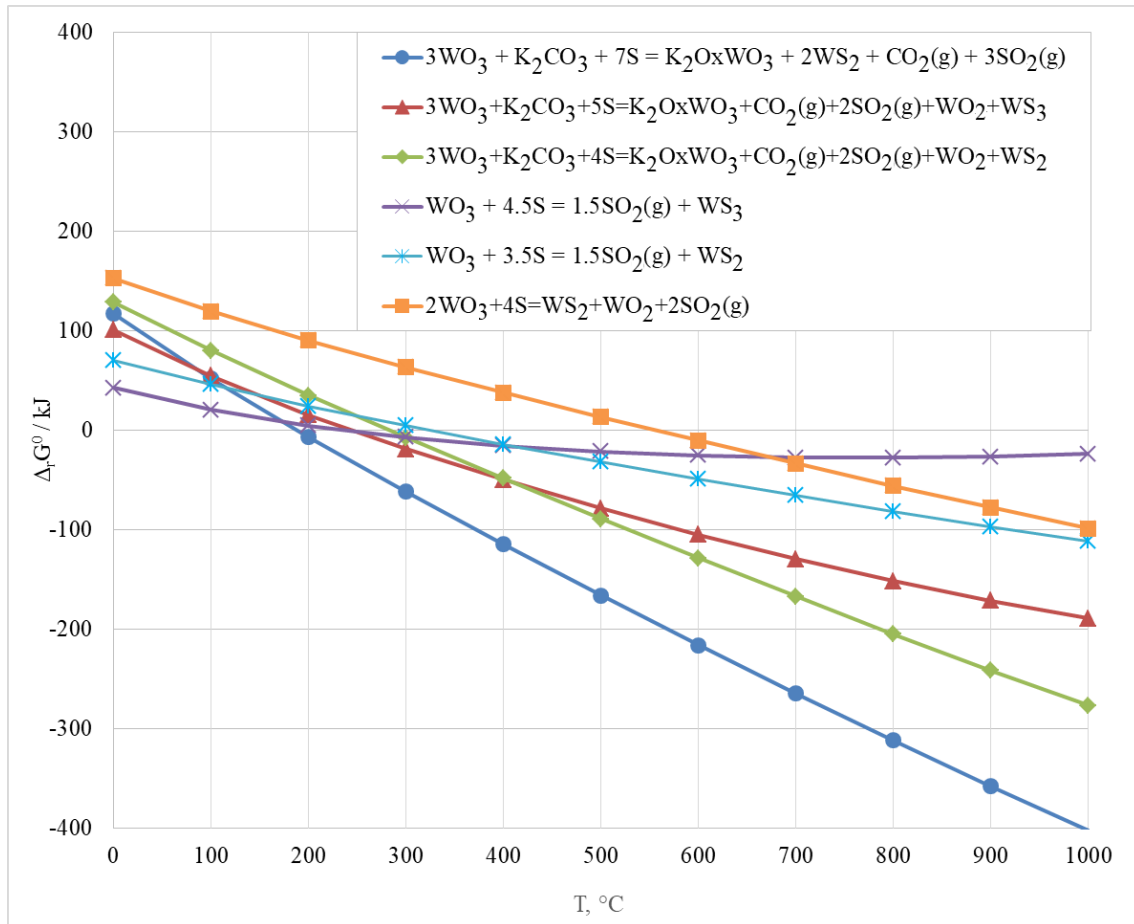
Iz Tabele 16 se primećuje da toplotni kapacitet, entalpija i entropija WO₃ i WS₂ raste sa porastom temperature, sa druge strane, Gibsova energija opada.

Reakcija sulfidizacije WO₃ sa dodatkom K₂CO₃ ima najmanju vrednost Gibsove energije u posmatranom temperaturnom opsegu što se vidi iz Tabele 15 i zato se dalje pristupilo analizi sistema WO₃, S i K₂CO₃.

Uzimajući u obzir polazne sirovine (WO₃, S i K₂CO₃) za sintezu WS₂ pretpostavljene moguće reakcije do kojih dolazi u posmatranom sistemu su:



Za odabrane reakcije korišćenjem softverskog paketa HSC određena je promena slobodne energije u funkciji temperature u cilju određivanja redosleda odvijanja reakcija u posmatranom sistemu. Na Slici 45 prikazane su vrednosti promene standardne Gibsove energije sa temperaturom (0 – 1000 °C).

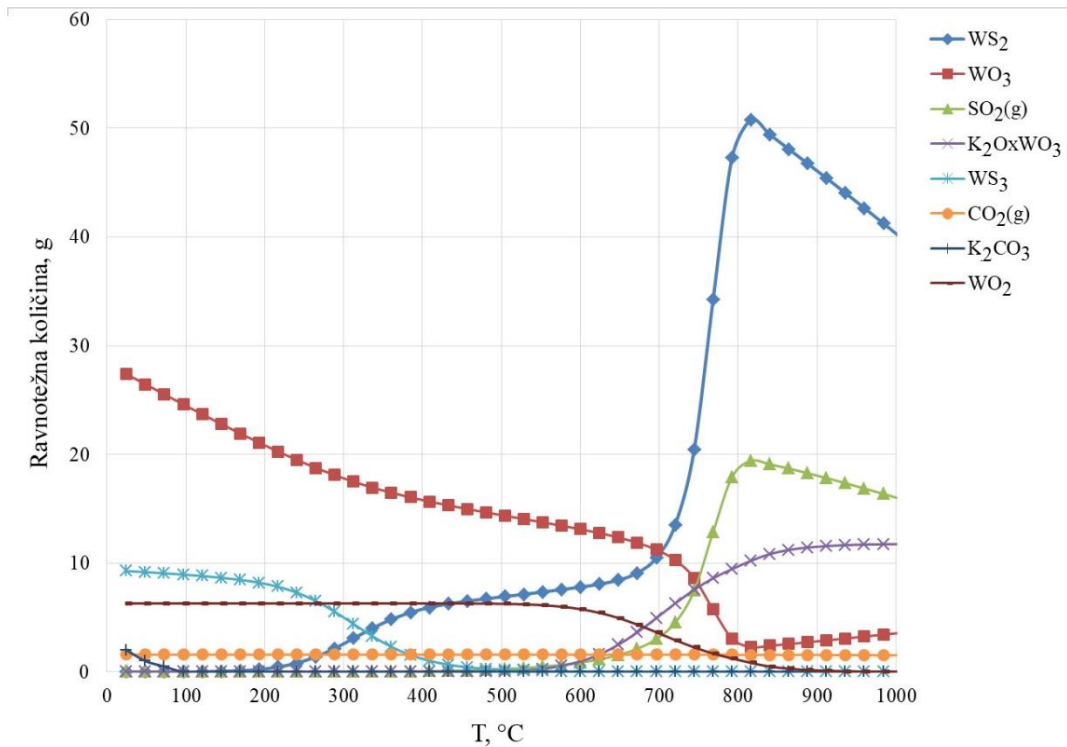


Slika 45. Zavisnost $\Delta_r G^\theta$ od temperature za sistem $WO_3 - S - K_2CO_3$

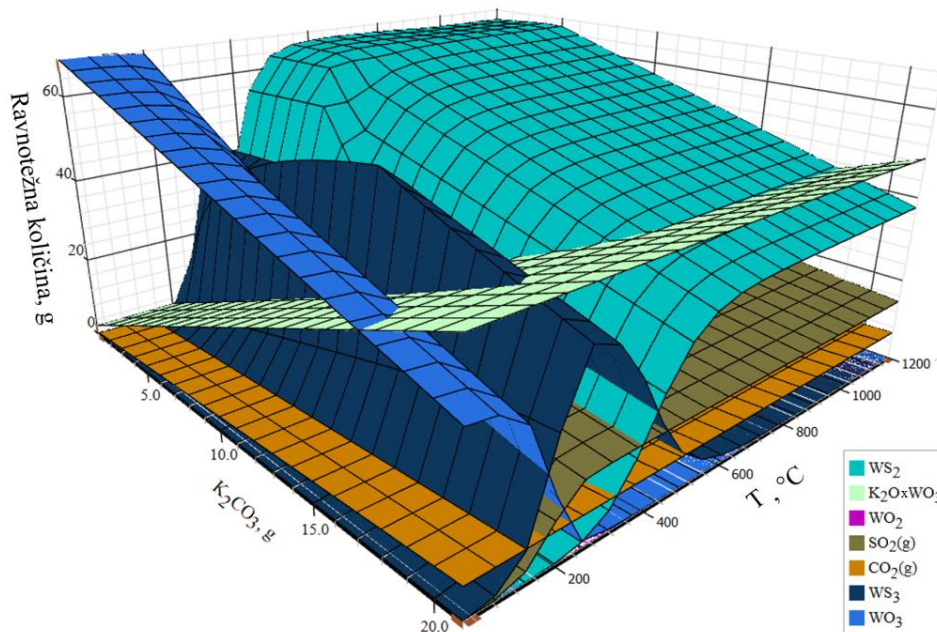
Sa prikazanog dijagrama jasno je da sve reakcije imaju negativnu vrednost standardne Gibsove energije i da je njihovo odigravanje moguće sa termodinamičkog aspekta na temperaturama višim od 300 °C. Međutim reakcija predstavljena rednim brojem 31, pri čemu se stvaraju WS_2 i $K_2O \times WO_3$ jedinjenja kao produkt, odigrava se na nižim vrednostima $\Delta_r G^\theta$ i dominantna je u odnosu na preostale reakcije.

Ravnotežni sastav $WO_3 - K_2CO_3 - S$ sistema na različitim temperaturama je prikazan na Slici 46.

Najveća stabilnost WS_2 se dostiže na oko 800 °C kada se stabilnost reaktanata smanjuje, $K_2O \times WO_3$ i WO_2 faze takođe postaju stabilne. Glavni gasoviti produkti su SO_2 i CO_2 . U analiziranom sistemu glavni proizvodi na eksperimentalnoj temperaturi od 900 °C su WS_2 , $K_2O \times WO_3$, WO_2 , CO_2 , i SO_2 .

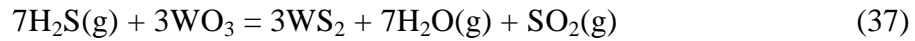
Slika 46. Ravnotežni sastav $\text{WO}_3 - \text{S} - \text{K}_2\text{CO}_3$ sistema

Na sledećoj slici se može videti uticaj K_2CO_3 sa temperaturom na formiranje produkata sulfidizacije. Uočava se da je optimalna količina dodatog grafita 5 g što odgovara udelu K_2CO_3 od 5 % u odnosu na mešavinu $\text{WO}_3 : \text{S}$ (odnos 70 : 30). Dodatak većih količina K_2CO_3 nema uticaja na formiranje produkata u sistemu.

Slika 47. Ravnotežni sastav faza u sistemu $\text{WO}_3 - \text{S}$ sa dodatkom K_2CO_3

Termodinamička analiza hidrometalurškog procesa sinteze praha WS₂

Reakcija sulfidizacije WO₃ sa H₂S(g) se odigrava prema sledećoj reakciji:

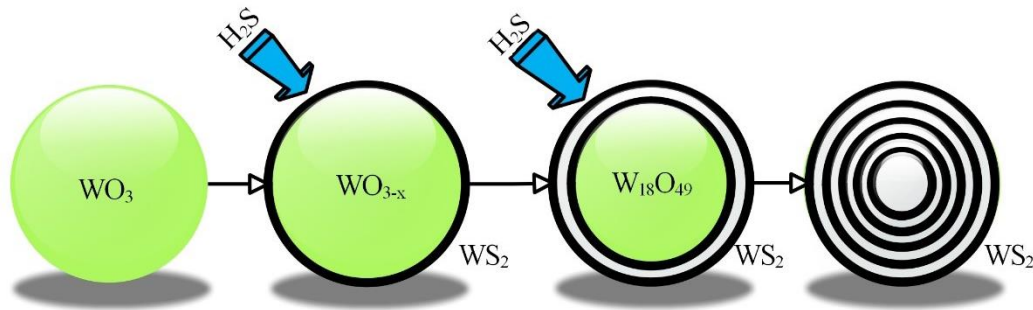


U Tabeli 17 su predstavljeni osnovni termodinamički podaci za reakciju sulfidizacije WO₃ u posmatranom temperaturnom opsegu (0 - 100 °C). Iz tabele se može videti da su vrednosti ΔG negativne u celom temperaturnom opsegu za razmatranu reakciju i da je s termodinamičkog aspekta odigravanje reakcije moguće.

Tabela 17. Osnovni termodinamički podaci za reakciju br.37 u posmatranom temperaturnom opsegu (0-100 °C)

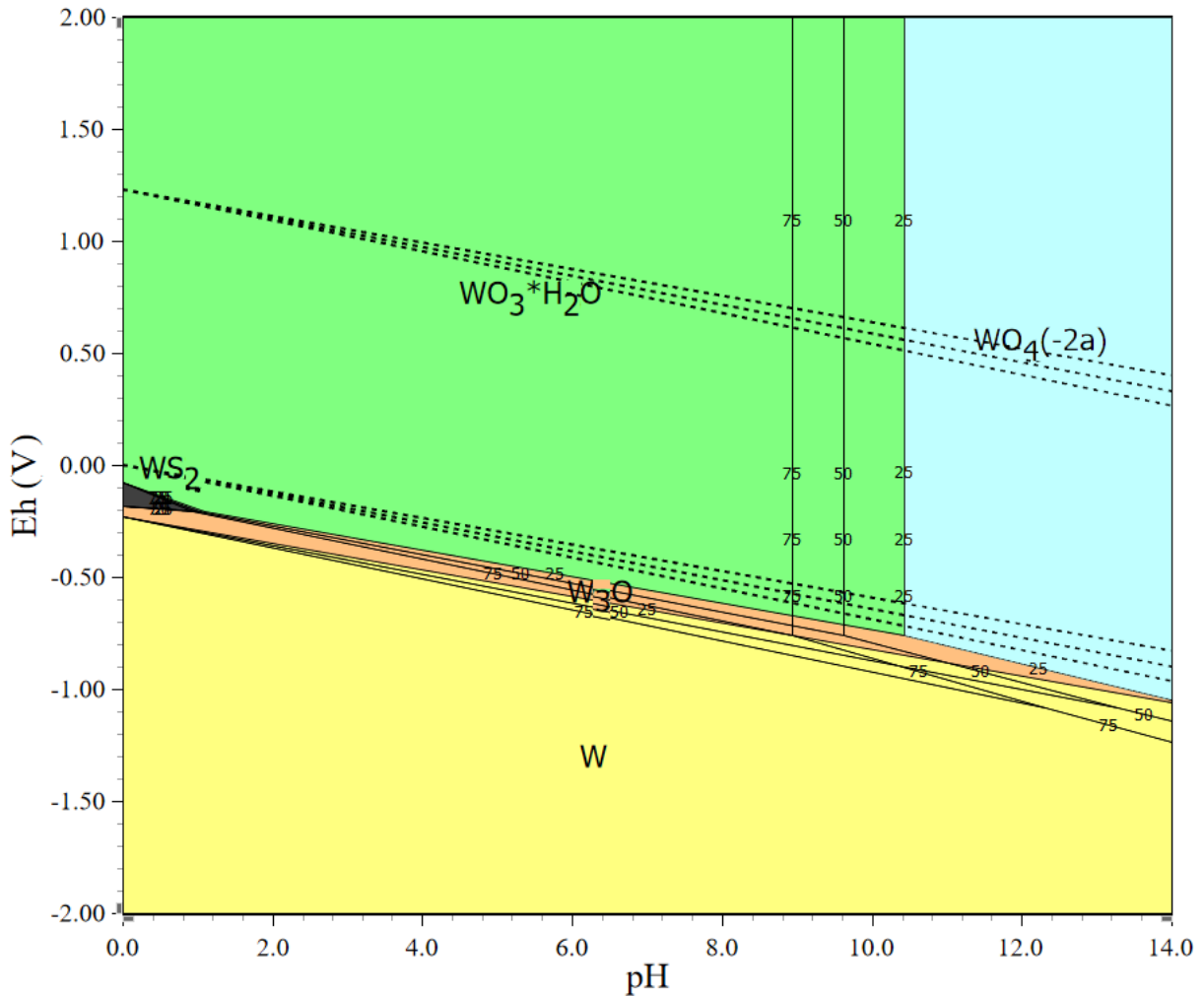
| T, °C | ΔH, kJ/mol | ΔS, J/(mol·K) | ΔG, kJ/mol | K | Log(K) |
|----------|---------------|------------------|---------------|------------|--------|
| 0 | -95,865 | 95,643 | -121,990 | 2,139E+023 | 23,330 |
| 10 | -95,487 | 96,973 | -131,672 | 4,821E+022 | 22,683 |
| 20 | -96,380 | 94,894 | -141,279 | 1,205E+022 | 22,081 |
| 30 | -97,992 | 91,820 | -150,619 | 3,305E+021 | 21,519 |
| 40 | -100,086 | 88,463 | -159,635 | 9,852E+020 | 20,994 |
| 50 | -102,587 | 85,004 | -168,308 | 3,167E+020 | 20,501 |
| 60 | -105,439 | 81,539 | -176,635 | 1,090E+020 | 20,038 |
| 70 | -108,583 | 78,133 | -184,618 | 3,996E+019 | 19,602 |
| 80 | -116,047 | 70,936 | -192,173 | 1,550E+019 | 19,190 |
| 90 | -117,914 | 69,273 | -199,181 | 6,331E+018 | 18,801 |
| 100 | -119,664 | 67,841 | -206,035 | 2,713E+018 | 18,433 |

Mehanizam procesa formiranja WS₂ čestice je prikazan na sledećoj slici.



Slika 48. Mehanizam formiranja WS₂ čestice

Na sledećoj slici je prikazan Eh - pH dijagram u sistemu W – S – O – H. Sa dijagrama se uočava da je u opsegu pH i Eh (0 do 1) i (-0,1 do -0,2) termodinamički stabilno jedinjenje WS_2 . Sa povećanjem temperature oblast stabilnosti WS_2 se smanjuje.



Slika 49. Eh - pH dijagram u sistemu W – S – O – H

5.1. Karakterizacija sintetisanih prahova sulfida kalaja

U cilju ispitivanja gubitaka u toku sinteze uzorci slobodno nasutog praha i presovani uzorci su mereni na automatskoj analitičkoj vagi marke Radwag 220/C/2. Gubici su određeni na osnovu razlike u masi uzoraka pre i posle sinteze na osnovu čega je određen sadržaj sumpora u uzorcima. U Tabeli 18 prikazane su osnovne karakteristike uzorka u slobodno nasutom stanju.

Tabela 18. Osnovne karakteristike sintetisanih uzoraka u slobodno nasutom stanju

| Oznaka uzorka | Masa | Masa | Gubitak mase | | Sadržaj |
|----------------|--------------------|-------------------------|--------------|-------|----------------|
| | pre sinteze (g) | posle sinteze (g) | (g) | (%) | sumpora (%) |
| Sn60_SR1 | 50,00 | 39,20 | 10,8 | 21,60 | 23,47 |
| Sn62_SR1 | 50,00 | 38,72 | 11,28 | 22,56 | 19,93 |
| Sn60_SR1_AH10 | 55,00 | 46,59 | 8,41 | 15,29 | 35,60 |
| Sn60_SR1_NHK10 | 55,00 | 51,92 | 3,08 | 5,60 | 39,57 |
| Sn60_SR1_NK10 | 55,00 | 54,26 | 0,74 | 1,34 | 40,80 |
| Sn60_SR1_KF10 | 55,00 | 53,45 | 1,55 | 2,82 | 34,52 |
| Sn60_SR1_AH1 | 50,50 | 38,44 | 12,06 | 22,98 | 21,95 |
| Sn60_SR1_NHK1 | 50,50 | 41,75 | 8,75 | 17,32 | 28,14 |
| Sn60_SR1_KF1 | 50,50 | 41,34 | 9,16 | 18,14 | 26,22 |
| Sn60_SR1_G5 | 60,00 | 49,93 | 10,07 | 16,78 | 25,89 |

Takođe, za svaki od ispitivanih sistema praćenjem vrednosti temperature na kontrolnom termoparu, identifikovane su temperature egzotermnih reakcija, koje su, generalno posmatrano, kod sistema tretiranih u kompaktnom stanju niže od temperatura na kojima se odigrava egzotermna reakcija sistema tretiranih u slobodno nasutom stanju.



Slika 50. Uzorak KSR1_60 nakon sinteze

U slučaju uzorka Sn60_SR1 u slobodno nasutom stanju egzotermna reakcija počela je da se odvija na temperaturi od 223 °C, nakon čega se temperatura u roku od 30 s povećala na 319 °C. Izgled uzorka nakon termičkog tretmana je prikazan na Slici 50.

U slučaju uzorka Sn62_SR1 egzotermna reakcija počela je da se odvija na temperaturi od 252 °C, nakon čega se temperatura u roku od 40 s povećala na 368 °C.

U slučaju sistema Sn60_SR1_AH10 egzotermna reakcija počela da se odvija na temperaturi od 253 °C, nakon čega se temperatura povećala na 279 °C.

U slučaju uzorka Sn60_SR1_NHK10, Sn60_SR1_NK10Sn60_SR1_KF10 i KSR1_60_AH1 nije došlo do intenzivne egzotermne reakcije.

U slučaju uzorka Sn60_SR1_NHK1 egzotermna reakcija je počela da se odvija na temperaturi od 420 °C, nakon čega se temperatura u roku od 30 s povećala na 470 °C.

U slučaju uzorka Sn60_SR1_KF1 egzotermna reakcija počela da se odvija na temperaturi od 325 °C, nakon čega se temperatura u roku od 30 s povećala na 380 °C.

U slučaju uzorka Sn60_SR1_G5 egzotermna reakcija je počela da se odvija na temperaturi od 243 °C, nakon čega se temperatura u roku od 30 s povećala na 334 °C.

Kod svih uzorka sintetisanih prema režimu 1 u slobodno nasutom stanju je nakon procesa sinteze vizuelno je evidentirano prisustvo sumpora po dnu ladice i na poklopcu.

U tabeli 19 dati su podaci o promeni mase kompaktnih uzoraka nakon sinteze, kao i sadržaj sumpora u uzorku.

Tabela 19. Osnovne karakteristike sintetisanih uzoraka u presovanom stanju

| Oznaka uzorka | Masa pre sinteze (g) | Masa posle sinteze (g) | Gubitak mase (g) | (%) | Sadržaj sumpora (%) |
|-----------------|----------------------|------------------------|------------------|-------|---------------------|
| Sn60_PR1 | 49,55 | 37,96 | 11,59 | 23,28 | 20,97 |
| Sn62_PR1 | 49,73 | 40,86 | 8,87 | 17,84 | 24,13 |
| Sn60_PR1_G5 | 158,83 | 139,47 | 19,36 | 12,19 | 25,98 |
| Sn60_PR1_G5AH10 | 198,15 | 154,54 | 43,61 | 22,00 | 25,63 |

Sadržaj sumpora je potvrđen elementalnom analizom.

U slučaju uzorka Sn60_PR1 egzotermna reakcija počela da se odvija na temperaturi od 277 °C, nakon čega se temperatura u roku od 20 s povećala na 330 °C.

U slučaju uzorka Sn62_PR1 egzotermna reakcija počela da se odvija na temperaturi od 270 °C, nakon čega se temperatura u roku od 30 s povećala na 352 °C.

Nakon sinteze oba uzorka su bili stopljeni i zalepljeni za “ladjicu”. Evidentirano je vizuelno prisustvo sumpora po dnu „ladice“ i na poklopcu.

U slučaju uzorka Sn60_PR1_G5 i uzorka Sn60_PR1_G5AH10 nisu zapažene intenzivne egzotermne reakcije.

Uporednom analizom uticaja dodataka na prinos reakcije i egzotermne efekte uočeno je da dalja istraživanja treba nastaviti sa grafitom kao aditivom kao i da je

potrebno primeniti odgovarajući temperaturno-vremenski režim sinteze koji će omogućiti da se dobije sulfid kalaja sa odgovarajućim odnosom SnS_2 i Sn_2S_3 faza. Takođe uzorci u slobodno nasutom stanju kod kojih nije došlo do intezivne egzotermne reakcije sintetisani su prema promenjenom režimu sinteze.

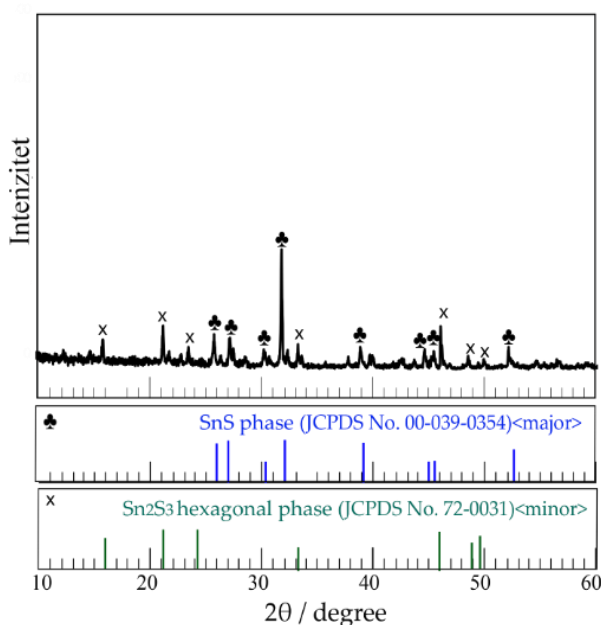
U Tabeli 20 su prikazane osnovne karakteristike uzoraka sintetisanih prema režimu 2 u slobodno nasutom stanju.

Tabela 20. Osnovne karakteristike uzoraka u slobodno nasutom stanju

| Oznaka uzorka | Masa pre sinteze | Masa posle sinteze | Gubitak mase | | Sadržaj sumpora |
|----------------|------------------|--------------------|--------------|-------|-----------------|
| | (g) | (g) | (g) | (%) | (%) |
| Sn60_SR2_NHK10 | 49,55 | 36,63 | 8,37 | 18,60 | 25,77 |
| Sn60_SR2_NK10 | 49,60 | 41,64 | 7,96 | 16,05 | 29,49 |
| Sn60_SR2_KF10 | 49,00 | 41,23 | 7,77 | 15,87 | 22,20 |
| Sn60_SR2_NHK1 | 33,47 | 33,47 | 0 | 0 | 21,95 |
| Sn60_SR2_G5 | 50,00 | 44,02 | 5,98 | 11,96 | 31,85 |

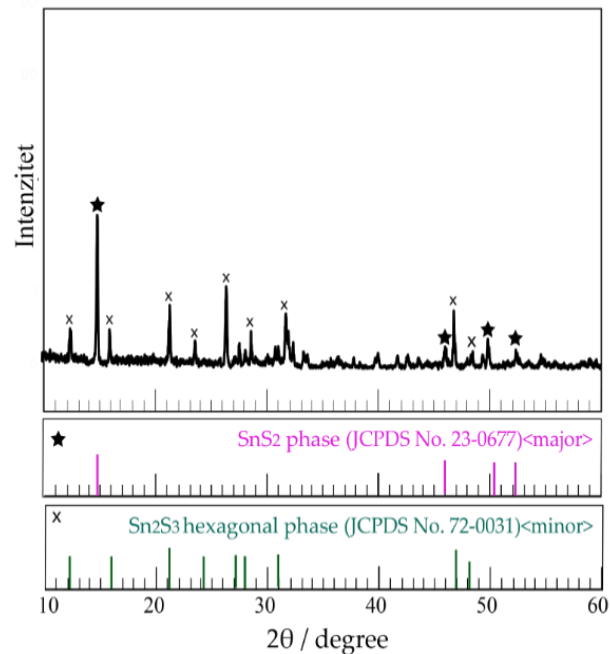
Rezultati sadržaja sumpora u svim analiziranim uzorcima su potkrepljeni elementalnom analizom.

Na osnovu difraktograma određen je fazni sastav sintetisanog uzorka Sn60_SR1 (Slika 51) koji predstavlja mešavinu sastavljenu u većoj meri od SnS i u manjoj meri Sn_2S_3 kristala.

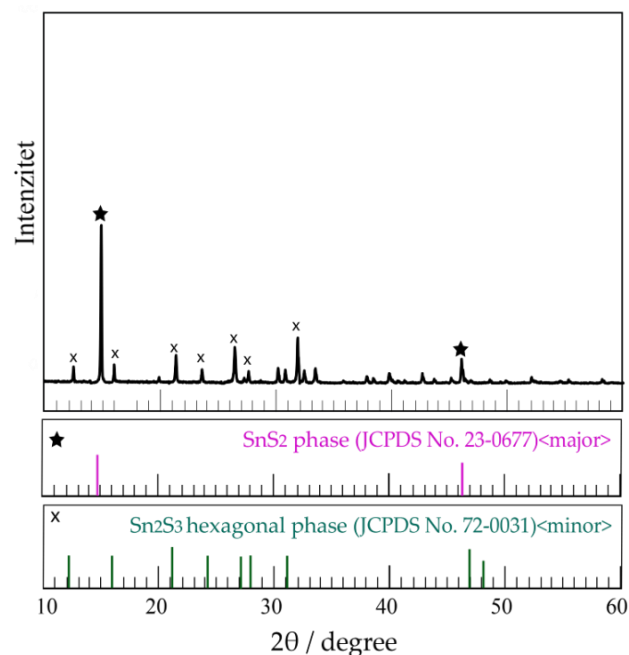


Slika 51. Difraktogram sintetisanog uzorka Sn60_SR1

Na difraktogramu uzorka Sn60_SR2_G5 koji je prikazan na Slici 52 se ne uočavaju pikovi za SnS jer je dodatkom grafita izbegnuto formiranje ove faze. Na Slici 52 pikovi difraktograma označeni zvezdom odgovaraju SnS₂ fazi (JCPDS br. 23-0677), a svi ostali vrhovi odgovaraju Sn₂S₃ fazi (JCPDS br.72-0031) koja je prisutna u znatno manjoj količini u odnosu na SnS₂ fazu. Razlika je uočljiva u odnosu na uzorak u kome nije dodat grafit i koji se sastoji iz SnS i Sn₂S₃ faza (Slika 51).



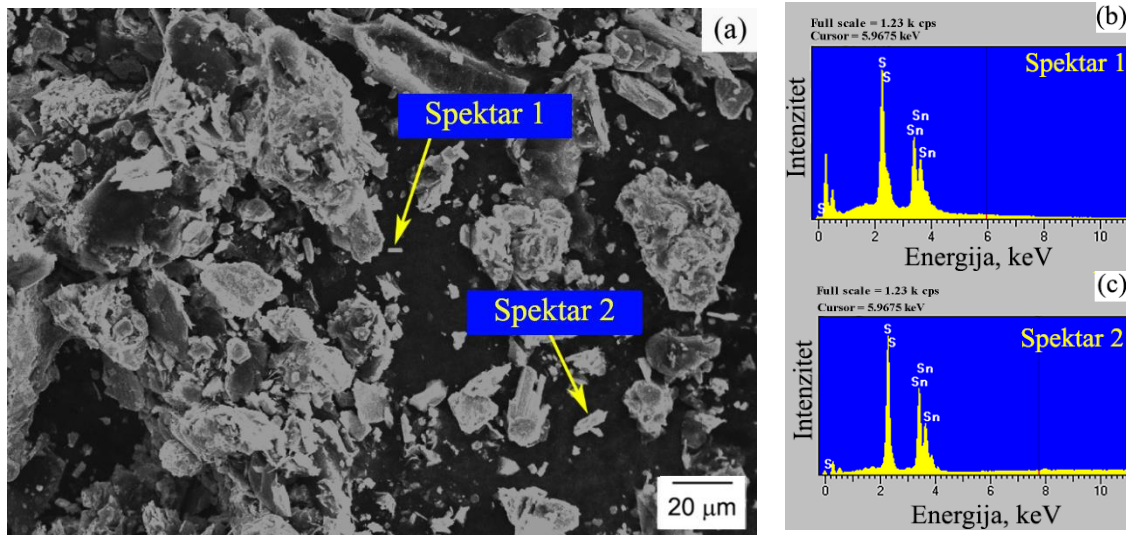
Slika 52. Difraktogram sintetisanog uzorka Sn60_SR2_G5



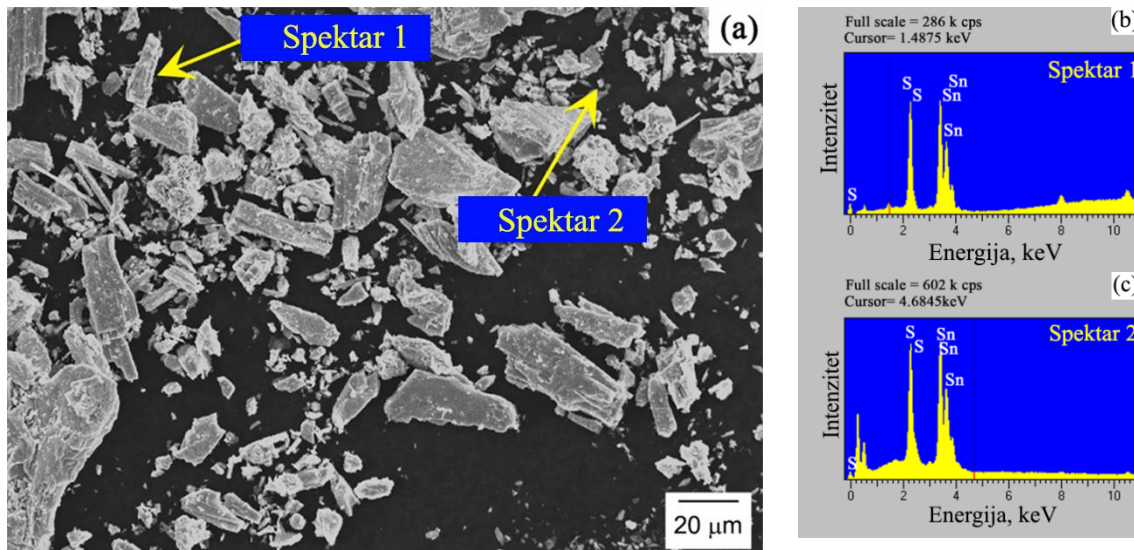
Slika 53. Difraktogram komercijalnog praha sulfida kalaja

U slučaju difraktograma komercijalnog praha sulfide kalaja glavnu faznu strukturu predstavlja SnS_2 faza čiji su pikovi i najizrazitiji, dok je faza Sn_2S_3 prisutna u manjoj meri (Slika 53).

Na sledećim slikama su prikazane SEM mikrografije i EDX spektri uzoraka Sn60_SR1, Sn60_SR1_G5, Sn60_SR2_50 i komercijalnog praha WS_2 .

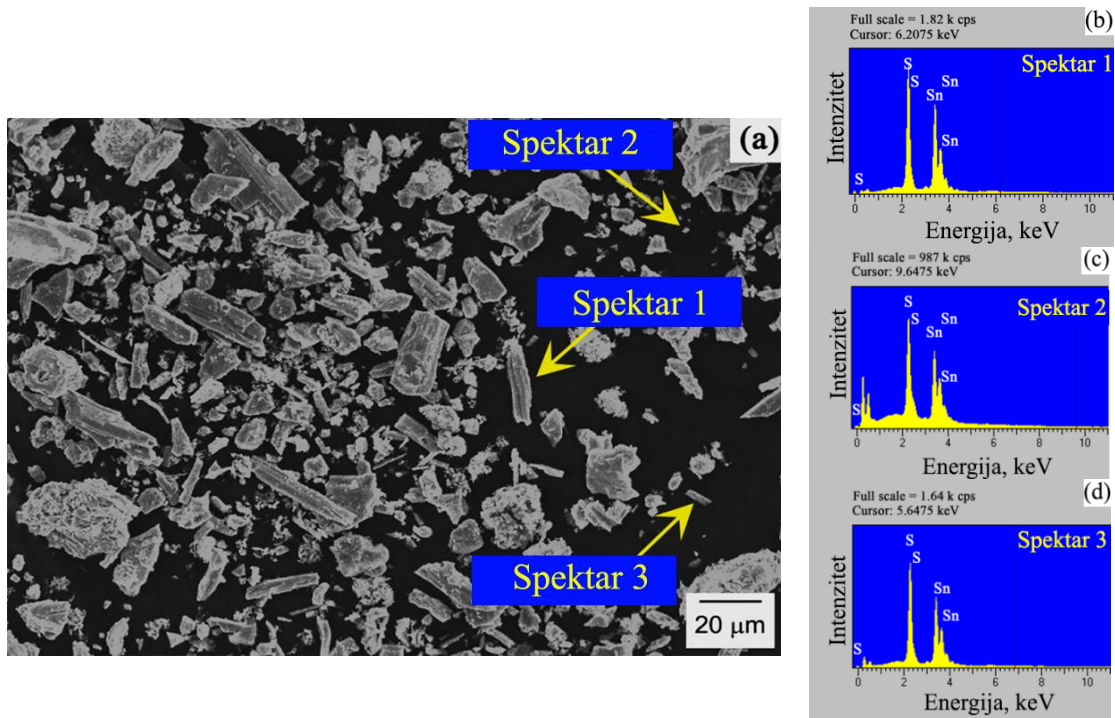


Slika 54. (a) SEM mikrografije i (b,c) EDX spektri sintetisanog uzorka Sn60_SR1



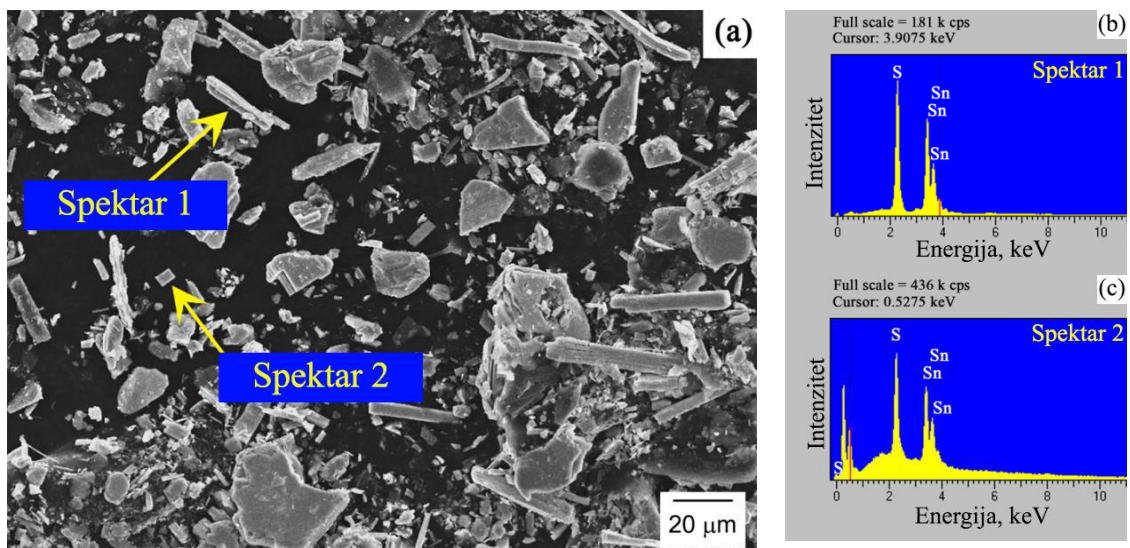
Slika 55. (a) SEM fotografije i (b,c) EDX spektri sintetisanog uzorka Sn60_SR1_G5

SEM analizom sintetisanog uzorka Sn60_SR1 (Slika 54a) i uzorka Sn60_SR1_G5 (slika 55a) uočeni su prizmatični i oktaedarski kristali. EDX analiza istih uzoraka prikazana na slikama 54b,c i 55b,c je pokazala da je sastav praha Sn i S, kao i da njihovi intenziteti odgovaraju sastavu SnS i Sn_2S_3 faza.



Slika 56. (a) SEM fotografije i (b,c,d) EDX spektri sintetisanog uzorka Sn60_SR2_G5

SEM analizom sintetisanog uzorka Sn60_SR2_G5 uočeni su ortorombični i oktaedarski kristali, dok je EDX analiza pokazala da Sn i S intenziteti odgovaraju sastavu SnS₂ i Sn₂S₃ faza (Slika 56a,b,c).



Slika 57. (a) SEM mikrografije (b,c) EDX spektri komercijalnog praha sulfida kalaja

SEM analizom komercijalnog praha na Slici 57a uočeni su ortorombični i oktaedarski kristali kao i u slučaju uzorka Sn60_SR2_G5 (Slika 57a). EDX analiza je pokazala da je sastav praha Sn i S, kao i da njihovi intenziteti odgovaraju sastavu SnS₂ i Sn₂S₃ faza (slika 57b,c).

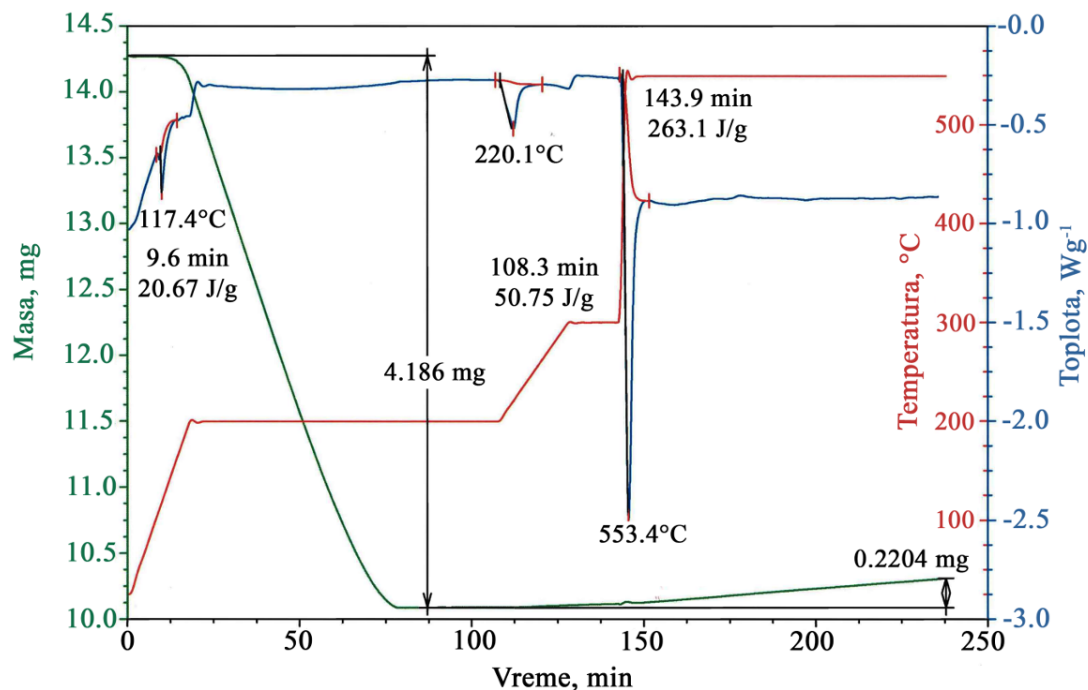
Uvidom u hemijski sastav odabranih uzorka uočen je odgovarajući sadržaj kalaj i sumpora u uzorku u kojem je dodat grafit kao aditiv (Tabela 21).

Tabela 21. Hemijski sastav odabranih sintetisanih uzoraka

| Sintetisani uzorci sulfida kalaja | Elementi (%) | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Sn | S | Pb | Cu | Fe | Ni | Zn |
| Sn60_SR1 | 64,62 | 28,58 | 0,17 | 0,22 | 0,10 | - | 0,0057 |
| Sn60_SR2_G5 | 60,79 | 30,21 | 0,0108 | 0,54 | 0,049 | 0,0007 | 0,0179 |
| Komercijalni prah | 59,48 | 31,83 | 0,0209 | 0,0033 | 0,0148 | 0,0019 | 0,0072 |

Rezultatima hemijskog sastava uzoraka Sn60_SR1, Sn60_SR2_G5 i komercijalnog praha sulfida kalaja su potvrđeni prethodni zaključci prethodnih rezultata. Hemijski sastav uzorka koji je sintetisan sa dodatkom grafita po sadržaju sumpora (30,21 %) odgovara uzorku komercijalnog praha sulfida kalaja koji sadrži 31,83 % sumpora.

Na Slici 58 je prikazan rezultat DSC / TGA analize smeše prahova uzorka Sn60_SR2_G5.



Slika 58. DSC / TGA analiza smeše prahova uzorka Sn60_SR2_G5

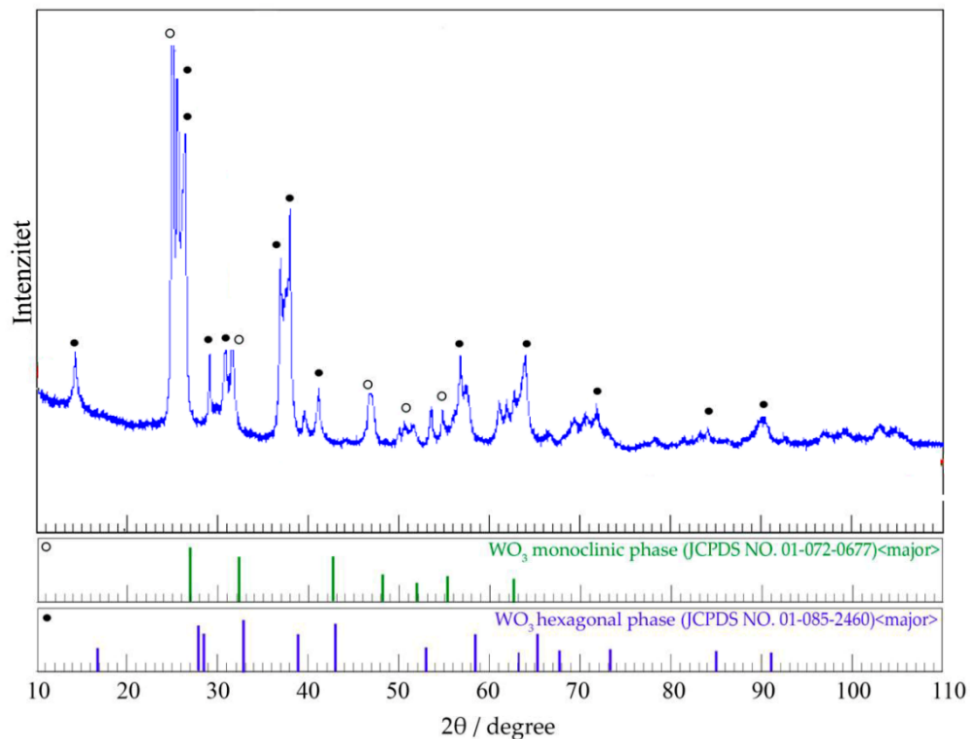
Sa slike 58. se može videti da DSC kriva (plava linija) ima tri jasna endotermna efekta. Takođe je uočljiv gubitak mase (27,33 mas. %) prikazan na TGA krivi (zelena

linija). Prvi endotermni efekat koji ima pik na 117,4 °C na DSC krivi bez promene mase uzorka na TGA krivi odgovara procesu topljenju sumpora. Ovo je potvrđeno literaturnim podacima (119.20 °C) [98].

Pri zagrevanju uočljiv je gubitak mase koji počinje oko 200 °C koji se očitava sa TGA krive i odgovara isparavanju sumpora. Drugi endotermni efekat sa pikom na 220,1 °C odgovara topljenju kalaja. Treći endotermni efekat sa pikom na 553,4 °C je usled formiranja sulfida što je prikazano smanjenjem mase uzorka na TGA krivoj.

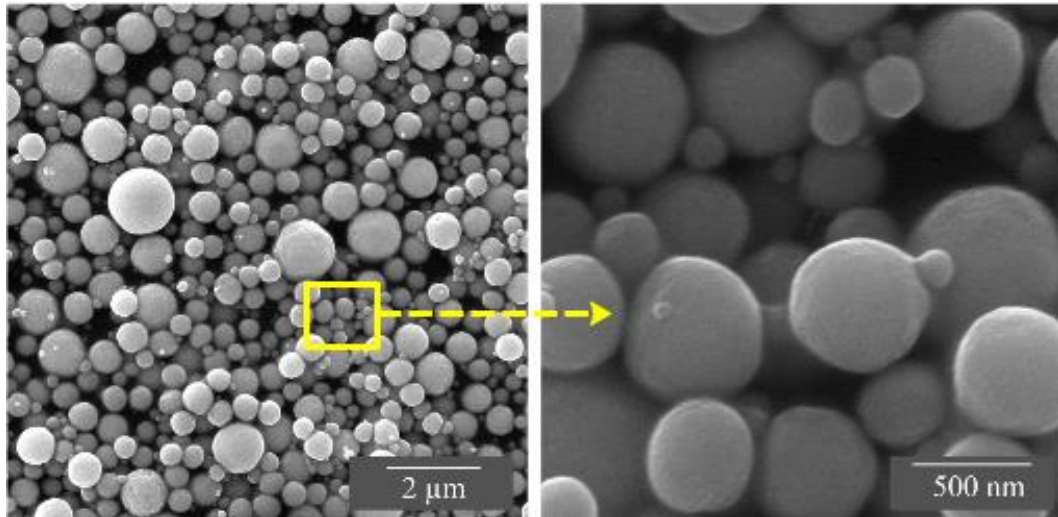
5.2. Karakterizacija praha WO_3 iz rastvora soli ultrazvučnim raspršivanjem

Na sledećoj slici je prikazan difraktogram praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 15 mmol/dm³ na temperaturi od 550 °C sa koga se uočavaju pikovi koji odgovaraju monokliničnoj i heksagonalnoj WO_3 fazi.



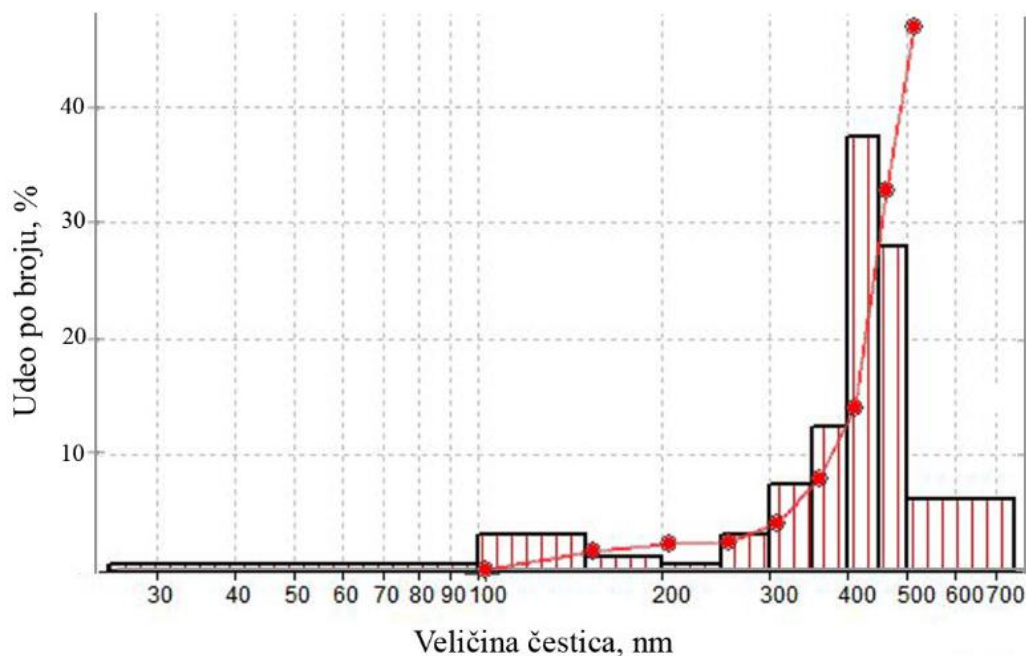
Slika 59. Difraktogram praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 15 mmol/dm³ na temperaturi od 550 °C

SEM analiza istog uzorka je prikazana na Slici 60 gde su uočavaju čestice sfernog oblika.



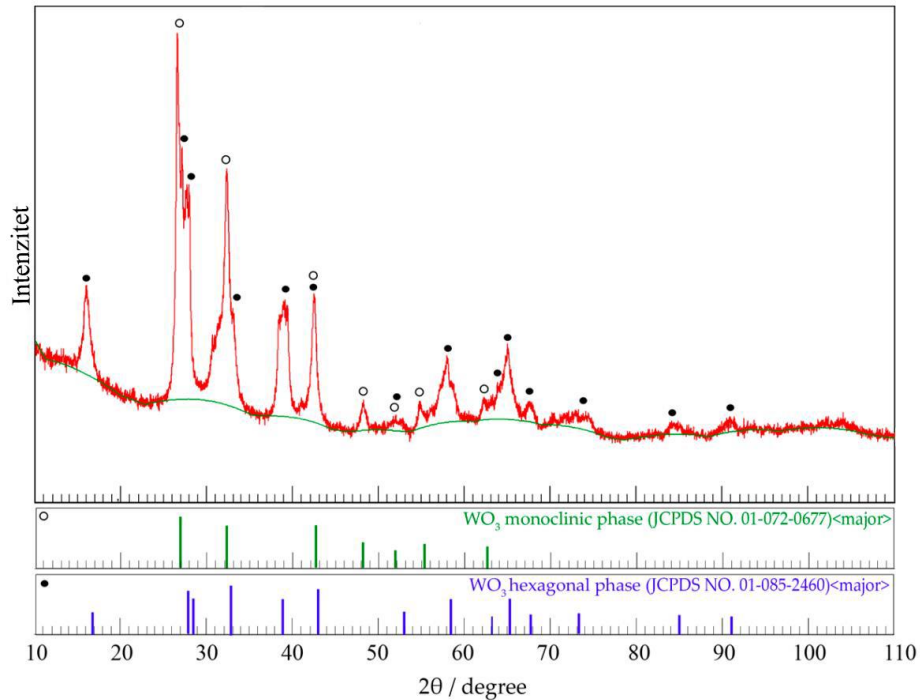
Slika 60. SEM mikrografija praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 15 mmol/dm^3 na temperaturi $550 \text{ }^\circ\text{C}$

Dodatno je urađena analiza veličine čestica korišćenjem KVI softvera analizom prikazanih SEM mikrografija. Raspodela veličine čestica datog uzorka je prikazana na Slici 61 sa koje se uočava da je srednja vrednost veličine čestica $\sim 350 \text{ nm}$.



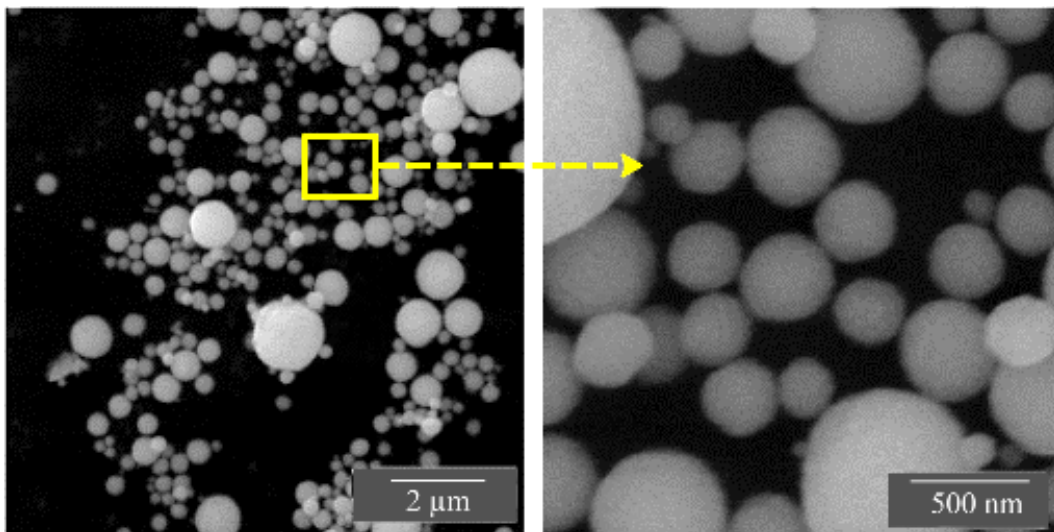
Slika 61. Raspodela čestica praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji rastvora 15 mmol/dm^3 na temperaturi od $550 \text{ }^\circ\text{C}$

Na Slici 62 prikazan je difraktogram uzorka dobijenog USP pri koncentraciji rastvora 10 mmol/dm^3 na temperature od $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Na difraktogramu se uočavaju samo monoklinične i heksagonalne strukture WO_3 faze.



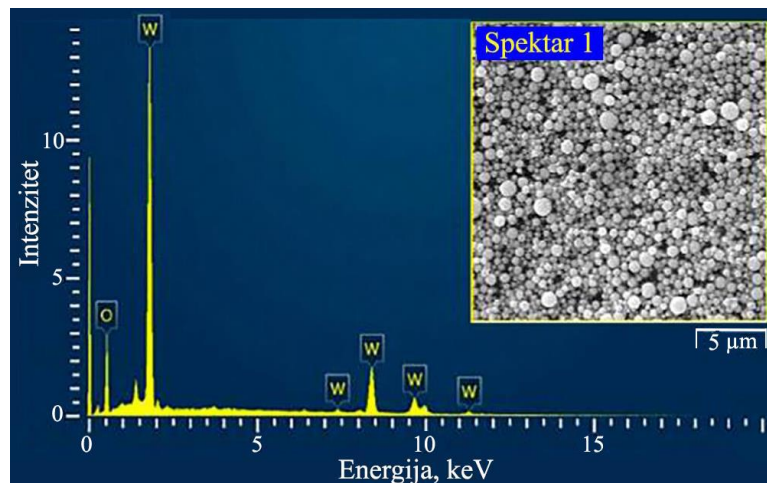
Slika 62. Difraktogram uzorka WO_3 praha dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 10 mmol/dm^3 na temperaturi od $650 \text{ }^\circ\text{C}$

Sa SEM fotografije se uočava da su korišćenjem procesa raspršivanja preko ultrazvučne pirolize dobijene idealno sferne čestice.



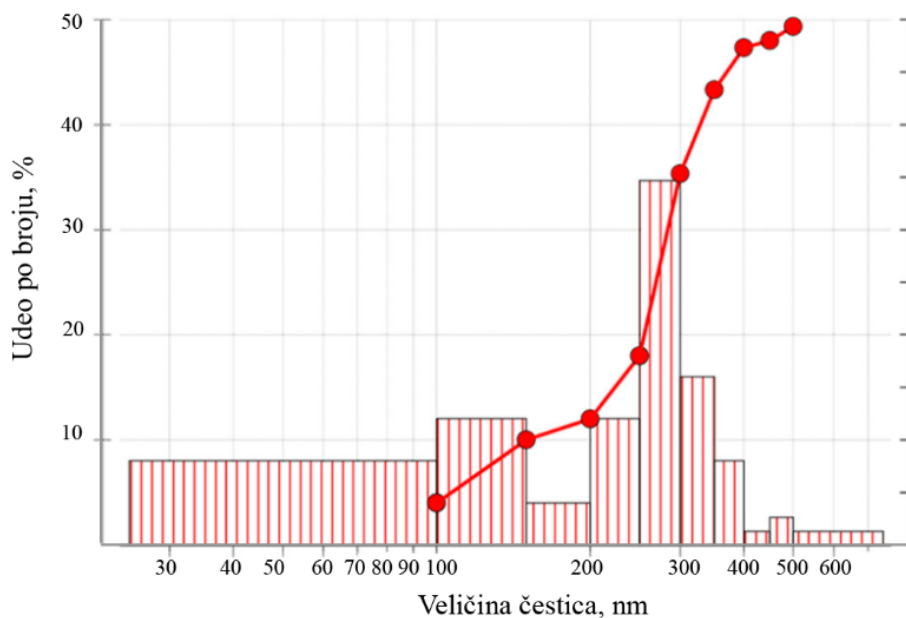
Slika 63. SEM mikrofografije praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 10 mmol/dm^3 na temperaturi $650 \text{ }^\circ\text{C}$

EDX analiza datog uzorka koja je prikazana na Slici 64 potvrdila je prisustvo WO_3 faze.



Slika 64. EDX spektar praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 10 mmol/dm^3 na temperaturi od $650 \text{ }^\circ\text{C}$

Raspodela veličina čestica praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 10 mmol/dm^3 sintetisanog na temperaturi od $650 \text{ }^\circ\text{C}$ je prikazana na slici 65. Prosečna veličina čestica za prah WO_3 koji je dobijen je 270 nm .



Slika 65. Raspodela čestica praha WO_3 dobijenog metodom USP pri koncentraciji prekursorskog rastvora od 10 mmol/dm^3

Optimizacijom koncentracije i temperature prekursorskog rastvora uočena je razlika u veličini čestica dobijenih WO_3 prahova. Povećanjem temperature i smanjenjem koncentracije prekursorskog rastvora značajno su poboljšane karakteristike sintetisanog WO_3 praha. Korišćenjem procesa raspršivanja preko ultrazvučne pirolize idealno sferne čestice dobijene su na temperaturi od $650\text{ }^\circ\text{C}$, pri koncentraciji rastvora prekursora amonijum (meta) volframa-hidrata od 10 mmol/dm^3 i frekvenciji ultrazvuka od $1,7\text{ MHz}$.

Ovako dobijeni prah je korišćen kao prekursor za sintezu WS_2 .

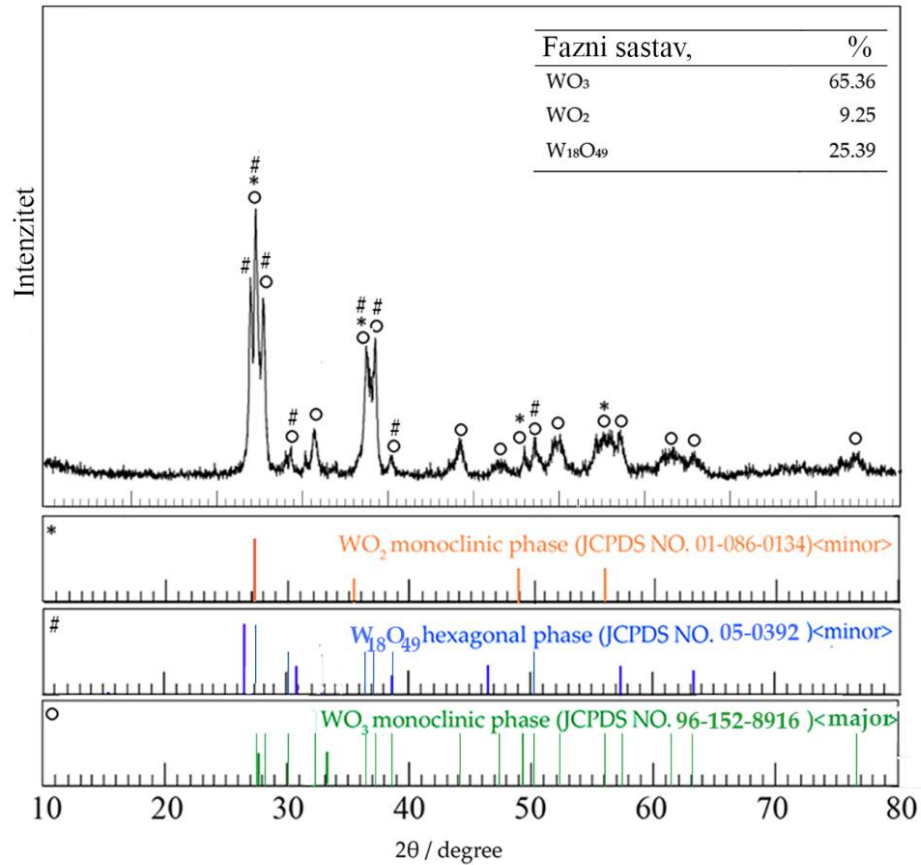
5.3. Karakterizacija sintetisanih prahova sulfida volframa

U Tabeli 22 prikazane su osnovne karakteristike sintetisanih uzorka WS_2 prahova.

Tabela 22. Osnovne karakteristike sintetisanih uzoraka WS_2 praha

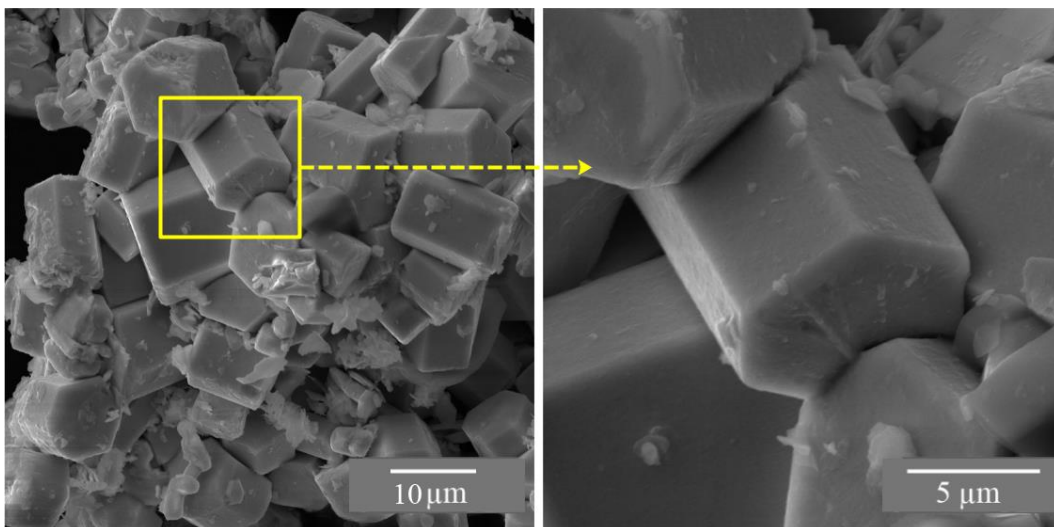
| Oznaka uzorka | Masa pre sinteze (g) | Masa posle sinteze (g) | Gubitak mase | | Sadržaj sumpora (%) |
|---------------|----------------------|------------------------|--------------|-------|---------------------|
| | | | (g) | (%) | |
| W70_SR1 | 25,00 | 14,88 | 10,12 | 21,35 | 19,51 |
| W70_SR1_T10 | 39,67 | 29,55 | 10,12 | 25,51 | 22,79 |
| W70_SR1_AH10 | 20,00 | 12,79 | 7,21 | 36,05 | 15,55 |
| W70_SR1_G5 | 20,00 | 12,73 | 7,27 | 36,35 | 15,36 |
| W70_SR1_KK5 | 20,00 | 12,54 | 7,46 | 37,30 | 17,11 |
| W70_SR2_KK5 | 15,00 | 10,65 | 4,35 | 30,00 | 29,23 |
| W70*_SR2_KK5 | 39,00 | 27,85 | 11,15 | 28,59 | 28,83 |

U sintetisanom uzorku W70_SR1 utvrđeno je prisustvo sledećih faza: WO_3 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{WO}_{2,625}$. Najzastupljenija faza je WO_3 , dok su ostale oksidne faze volframa manje zastupljene. Faza WS_2 nije prisutna. Difraktogram ispitivanog uzorka dat je na sledećoj slici.



Slika 66. Difraktogram sintetisanog uzorka W70_SR1

Na Slici 67 prikazana je SEM mikrografija uzorka W70_SR1 na kojoj se uočavaju krupne čestice oksidnih faza (WO_x).

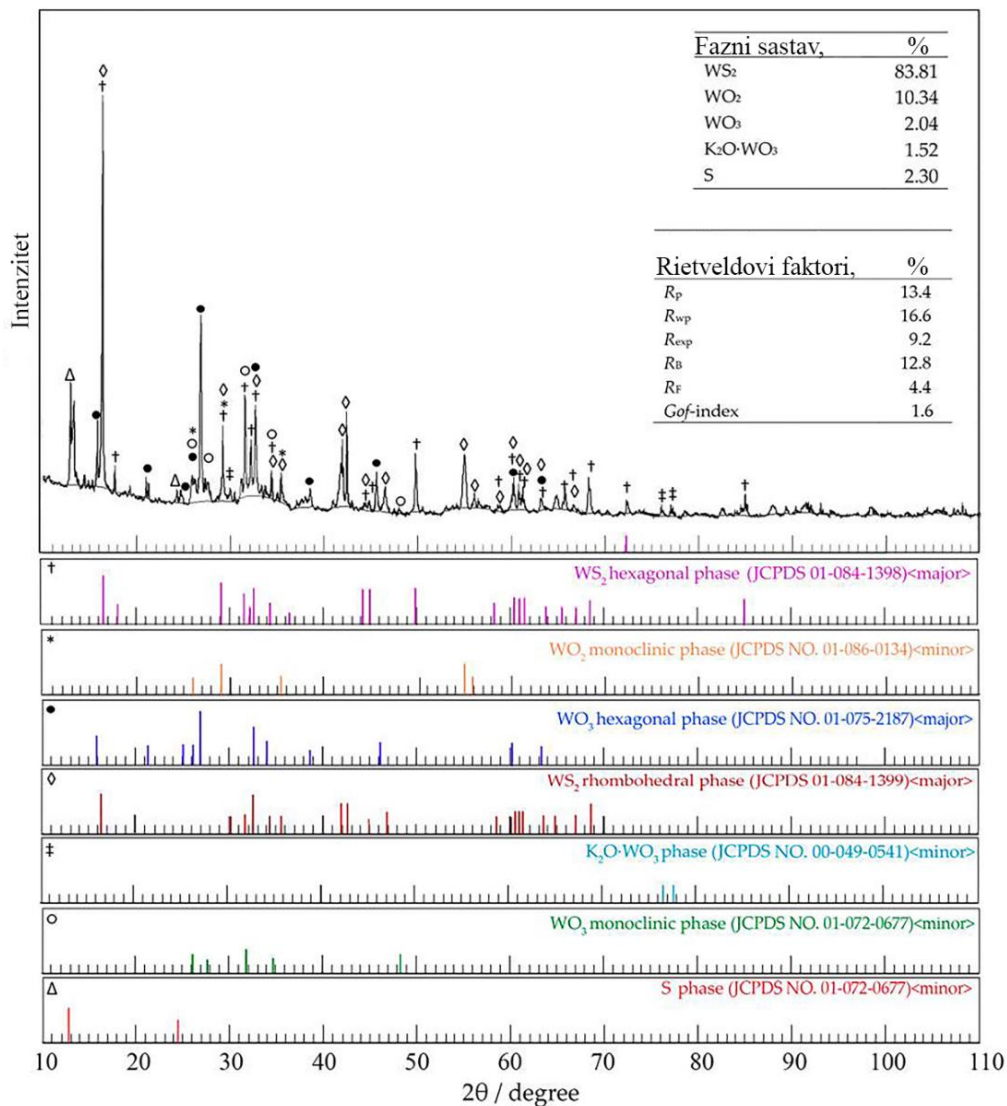


Slika 67. SEM mikrografija sintetisanog uzorka W70_SR1

Na osnovu XRD analize i SEM mikrografija pristupilo se drugoj seriji eksperimenata u kojoj je primenjen višefazni termički tretman uz dodatak aditiva

K_2CO_3 da bi se izbegli problemi koji sprečavaju stvaranje sulfidne faze. Problemi su najverovatnije uzrokovani naglim razvojem toplote usled egzotermnih reakcija koje su povezane sa pojavom topljenja, samozapaljenja i sublimacije sumpora, usled koga značajna količina sumpora ne uspeva da difunduje u čestice praha WO_3 , što konačno, prouzrokuje velike gubitke sumpora njegovim isparavanjem u obliku gasne faze elementarnog S ili/i SO_2 . Temperatura samozapaljenja sumpora je na $232\text{ }^\circ\text{C}$, zato je izabrana temperatura od $200\text{ }^\circ\text{C}$ za prvu fazu termičkog tretmana uzorka iz druge probe, koja omogućava bolji kontakt mešavine prahova i inicira stvaranje sulfida.

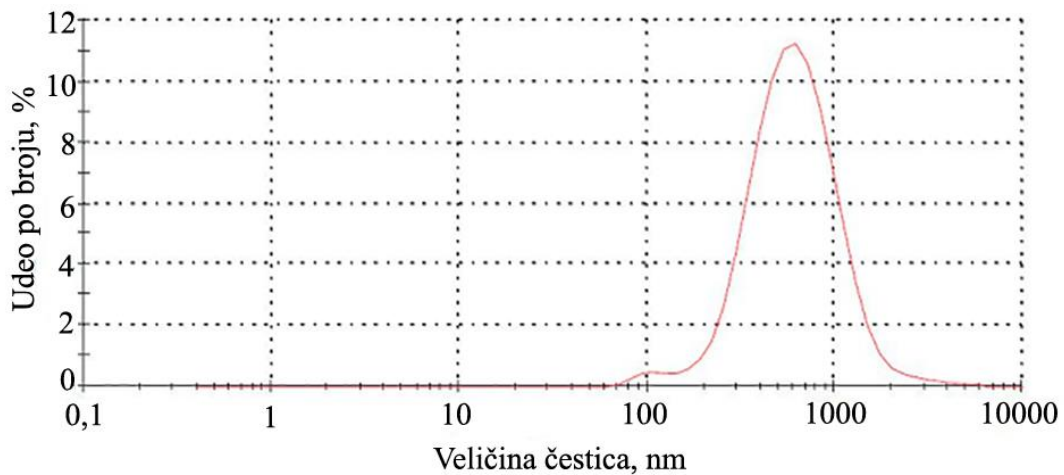
Na sledećoj slici je prikazan difraktogram uzorka W70_SR1_KK5.



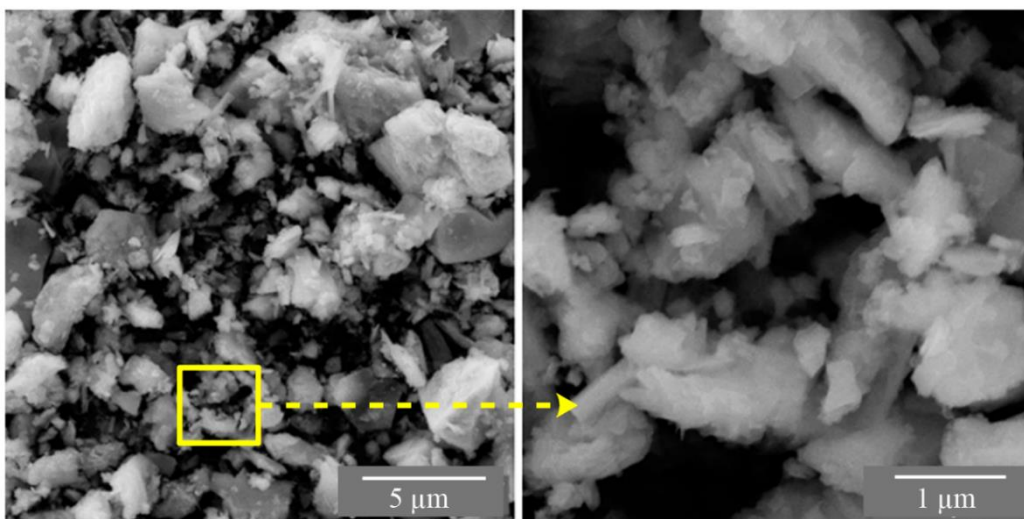
Slika 68. Difraktogram sintetisanog uzorka W70_SR1_KK5

U analiziranom uzorku W70_SR1_KK5 utvrđeno je prisustvo sledećih faza: WS_2 , WO_3 , WO_2 , $K_2O \times WO_3$. Sumpor je prisutan u tragu. Najzastupljenija faze je WS_2 . Postoje dve faze koje kristališu heksagonalno i romboedarski. Manje je zastupljen WO_2 , pa faze WO_3 (vrlo verovatno da postoje dva varijeteta koji kristališu heksagonalno i monoklino) i $K_2O \times WO_3$. Sintetisani prah je pretežno kristalne strukture. Difraktogram ispitivanog uzorka dat je na Slici 68.

Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti pokazala je da je srednja veličina čestica sintetisanog praha 500 nm (Slika 69), s tim da su zbog svoje male veličine i velike površinske energije one okupljeni u aglomerate veličine do oko 1 μm (Slika 70).

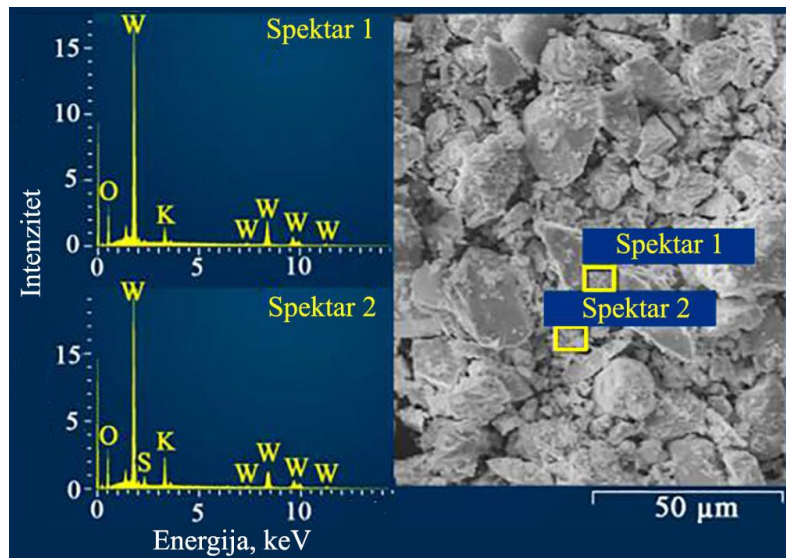


Slika 69. Rezultat raspodele veličine čestica uzorka W70_SR1_KK5



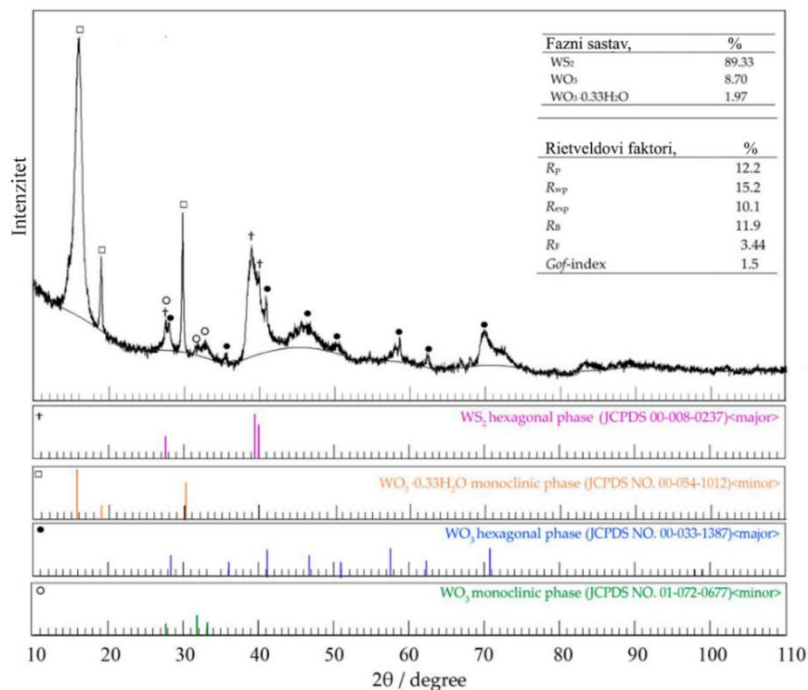
Slika 70. SEM mikrografije sintetisanog uzorka W70_SR1_KK5 pri različitim uvećanjima

EDX analiza prikazana na Slici 71 je potvrdila prisustvo volframa, sumpora, ali i određenu količinu kiseonika i volframa koja odgovara fazi $K_2O \times WO_3$.

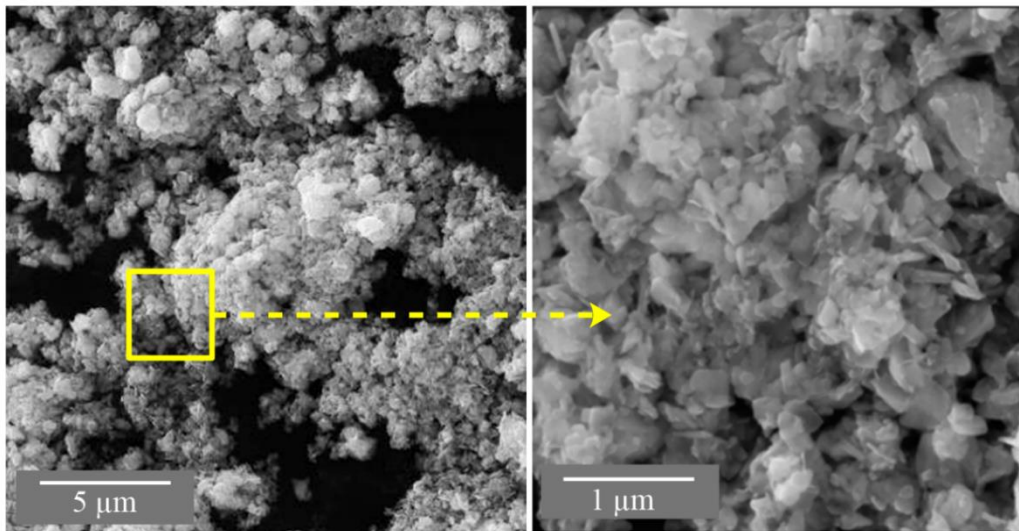


Slika 71. EDX spektri sintetisanog uzorka W70_SR1_KK5

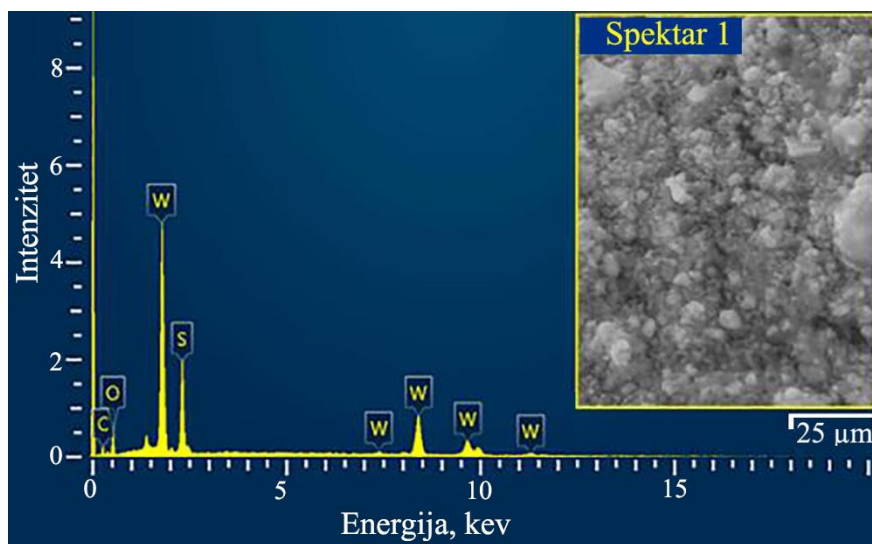
Sa XRD dijagrama komercijalnog uzorka (Slika 72) se može zapaziti amorfna struktura praha, koji pored WS_2 faze sadrži i oksidne faze, WO_3 i $WO_3 \times 0,33H_2O$ faze. U cilju dobijanja WS_2 praha koji će obezbediti nizak i stabilan koeficijent trenja prisustvo WO_3 je potrebno izbeći [94].



Slika 72. Difraktogram uzorka komercijalnog praha WS_2



Slika 73. SEM mikrografije komercijalnog praha WS_2 , pri različitim uvećanjima



Slika 74. EDX spektar komercijalnog praha WS_2

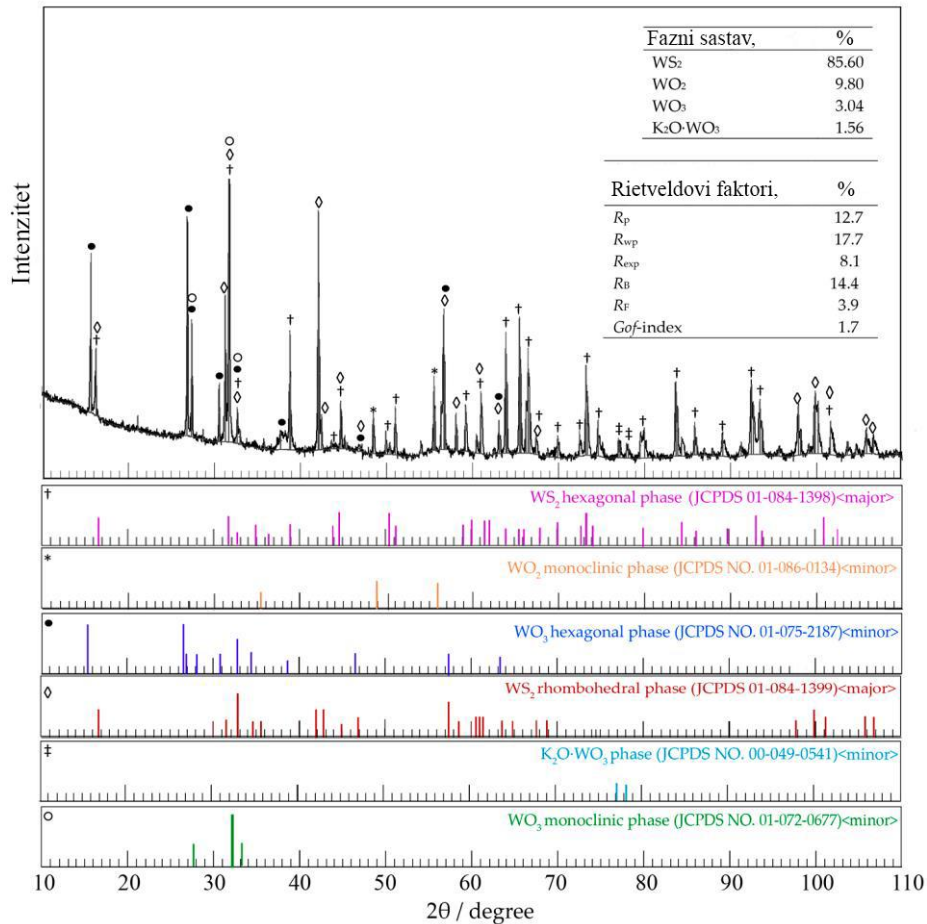
Sa SEM fotografija se vidi da komercijalni prah poseduje uniformnu strukturu sa česticama nanometarskih dimenzija (Slika 73). Na osnovu EDX analize pored prisustva volframa i sumpora evidentno je i prisustvo kiseonika (slika 74).

Uporednom SEM analizom sintetisanog uzorka VSR2_70_KK5. i komercijalnog praha WS_2 zaključeno je da je sintetisani WS_2 prah, vrlo blizak karakteristikama komercijalnog praha WS_2 , sem razlike u veličini čestica koje su krupnije u sintetisanom WS_2 prahu.

Na osnovu dobijenih rezultata, radi prevazilaženja razlike koja postoji u veličini čestica sintetisanog i komercijalnog WS_2 praha, izvršena je korekcija tehnološkog

procesa sinteze WS_2 u pogledu odabira adekvatnog prekursora WO_3 , odnosno pristupilo se sintezi WO_3 praha ultrazvučnom sprej pirolizom. Naime, neophodno je bilo izvršiti sintezu WO_3 praha koji bi obezbedio i zadržao polaznu veličinu čestica u krajnjem proizvodu.

Upotrebom takvog WO_3 praha u polaznoj smeši dobijen je difraktogram uzorka koji je prikazan na sledećoj slici.

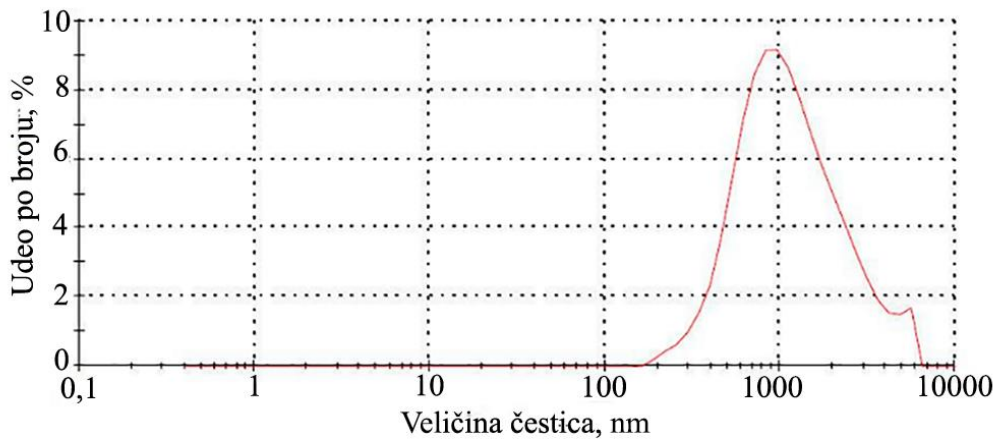


Slika 75. Difraktogram sintetisanog uzorka uzorka $\text{W70}^*_\text{SR2_KK5}$

Ispitivanja pomoću XRD analize uzorka su pokazala da je WS_2 faza najzastupljenija, dok su oksidne faze WO_3 , WO_2 , $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ prisutne u manjoj količini. Nije zapaženo prisutvo zaostalog sumpora u uzorku kao što je bio slučaj sa sintetisanim uzorkom W70_SR2_KK5 . Sadržaj WO_2 faze je manji u odnosu na sintetisani uzorka W70_SR2_KK5 čime su obezbeđena bolja tribološka svojstva. Sintetisani prah je pretežno kristalne strukture. Takođe $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ faza u sintetisanim prahovima

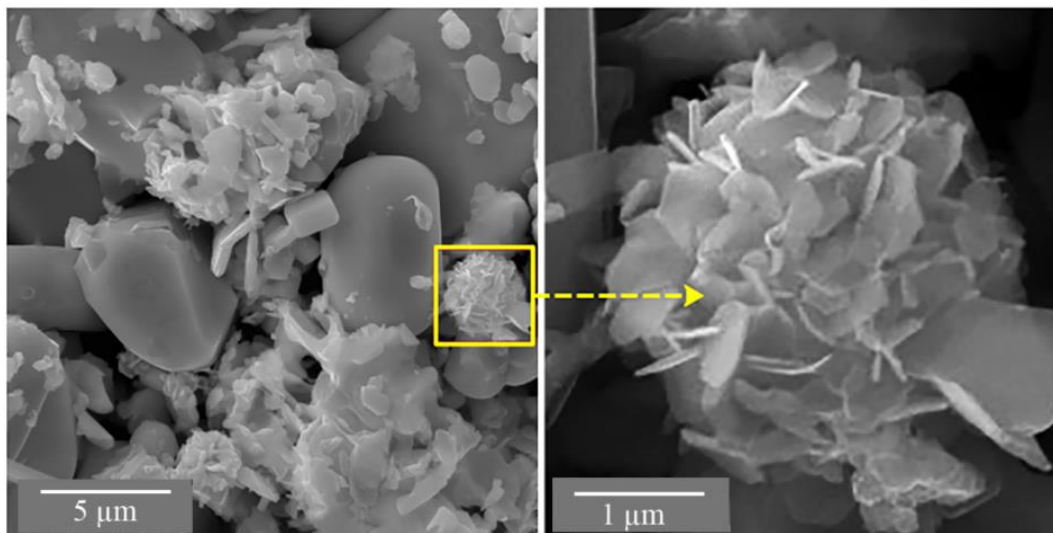
poboljšava termičku stabilnost dobijenih WS_2 prahova [100]. Količina oksidnih faza na bazi WO_3 je veća u uzorku komercijalnog praha nego u sintetisanom

Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti pokazala je da je srednja veličina čestica sintetisanog praha iz WO_3 dobijenog ultrazvučnim raspršivanjem ~ 950 nm (Slika 76).

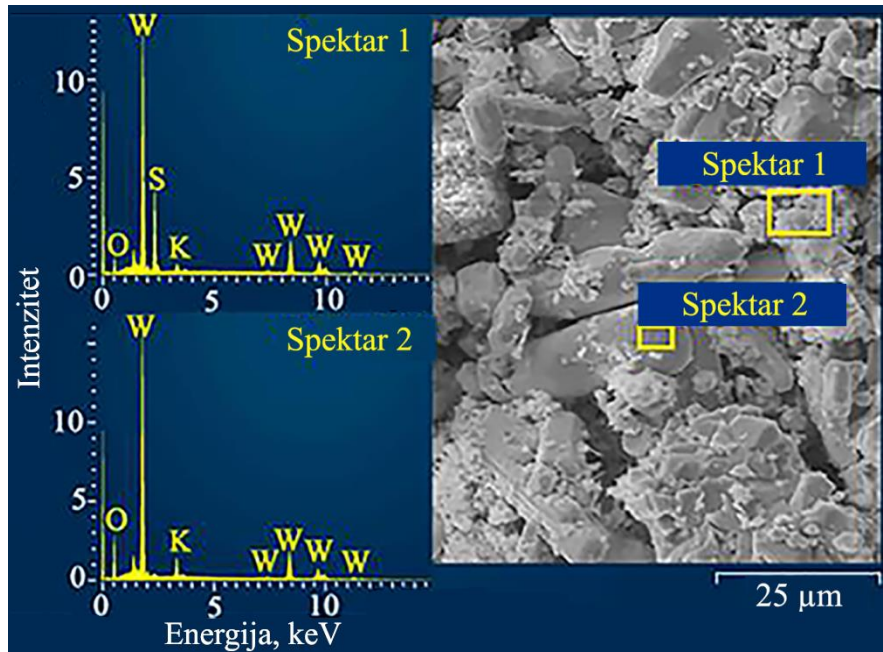


Slika 76. Raspodela čestica uzorka W70*_SR2_KK5

Na SEM fotografijama se uočavaju listići WS_2 debljine svega nekoliko nm koji se u određenim delovima grupišu u aglomerate u obliku cveta (Slika 77). EDX analiza prikazana na Slici 78 je potvrdila prisustvo W, S i O, dok je K prisutan u tragovima.

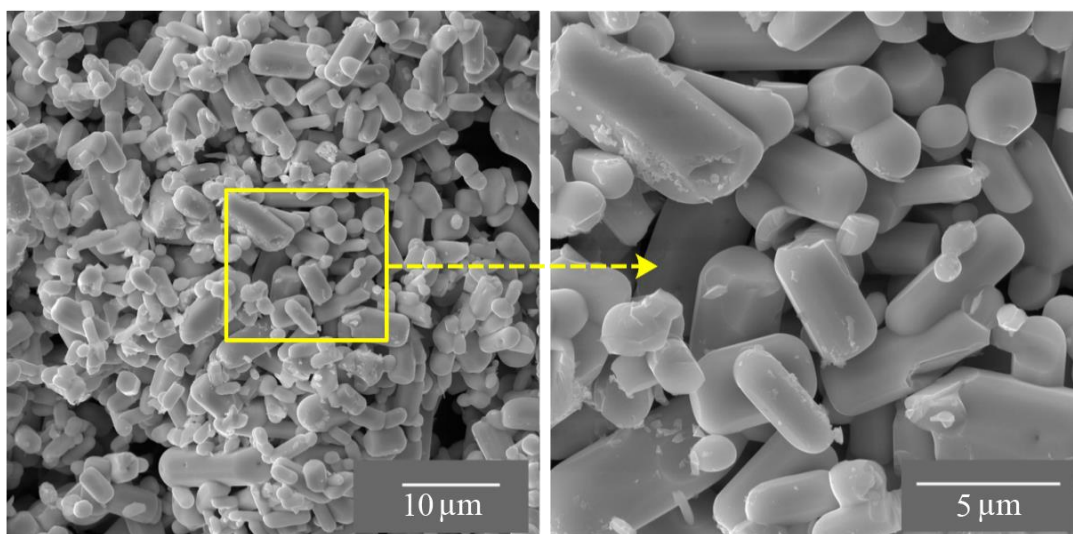


Slika 77. SEM mikrofotografije uzorka W70*_SR2_KK5

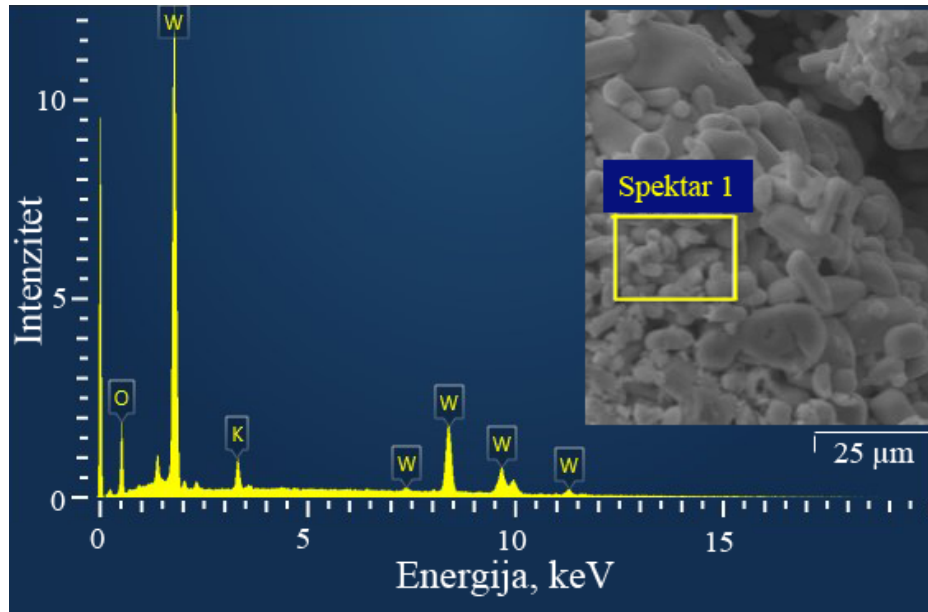


Slika 78. EDX spektri uzorka W70*_SR2_KK5

Takđe, da bi se dobile čestice praha WS_2 manjih dimenzija pristupilo se mlevenju početne smeše prahova u vibracionom mlinu. Smeša $WO_3 : S : K_2CO_3 = (70 : 30) : 5$, je nakon mlevenja sintetisana prema režimu 2. SEM / EDX rezultati dobijenog praha oznake W70m_SR2_KK5 su prikazani na sledećim slikama.



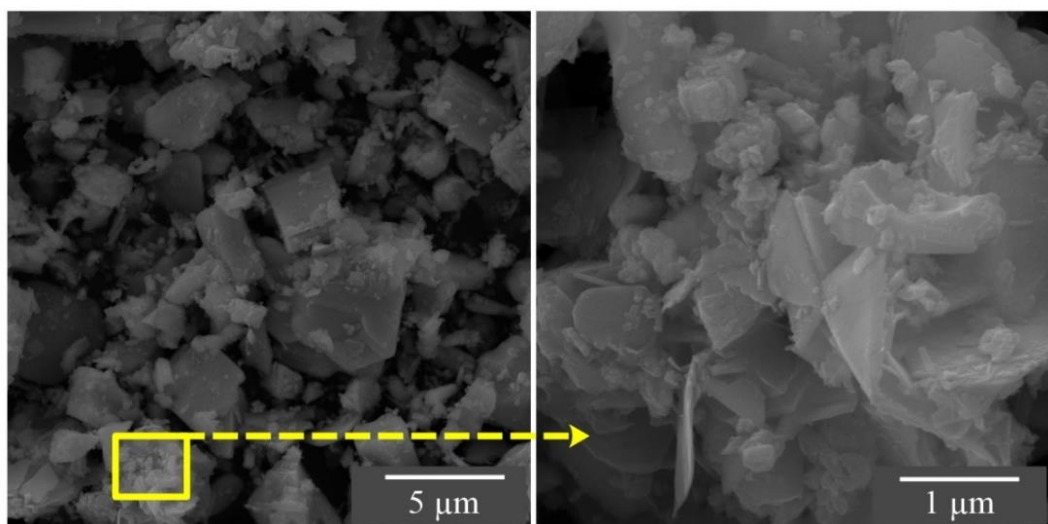
Slika 79. SEM mikrografija uzorka W70m_SR2_KK5



Slika 80. EDX uzorka W70m_SR2_KK5

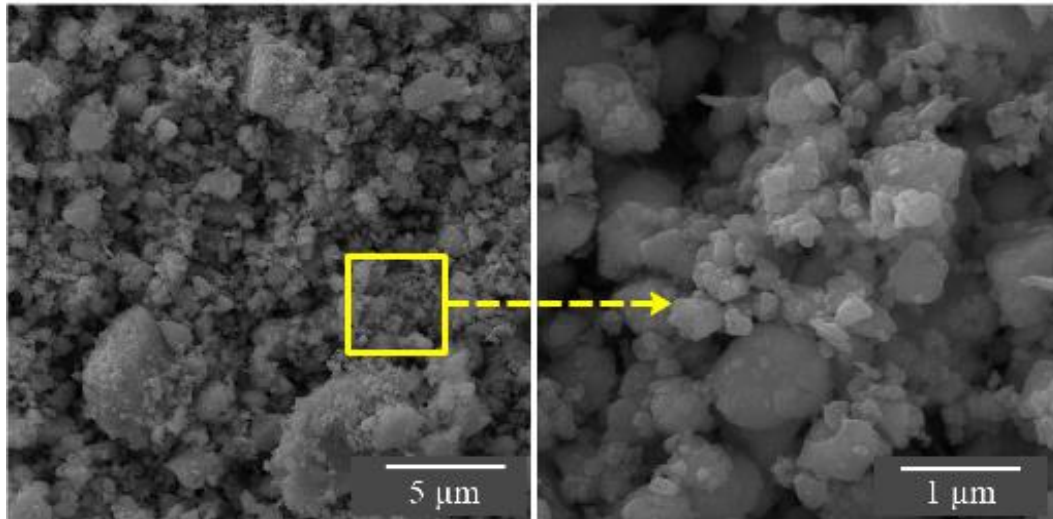
Iz rezultata se može zaključiti da je pri mlevenju došlo do gubitka sumpora koji je rezultirao nemogućnošću formiranja WS_2 faze kao konačnog produkta. Naime, kao produkt su dobijeni oksidi volframa što je EDX analizom potvrđeno.

Proces mokrog usitnjavanja praha WS_2 je sproveden u laboratorijskom kugličnom mlinu. Cilj mlevenja je bio usitniti uzorak W70_SR2_KK5 kako bi se dobio što veći udeo čestica u području ispod 1 μm. SEM mikrografije uzorka W70_SR2_KK5_k su prikazne na sledećoj slici.



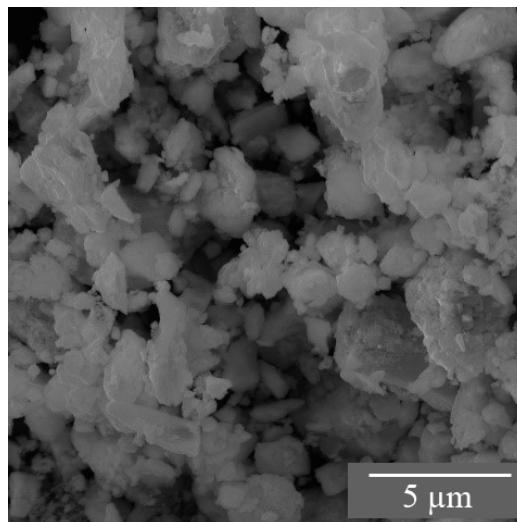
Slika 6. SEM mikrografija uzorka W70_SR2_KK5_k

Nakon mlevenja u kugličnom mlinu WS_2 praha pristupilo se dodatnom mlevenju praha u planetarnom mlinu. Nakon mlevenja uzorak W70_SR2_KK5_kp je rastresit i nalazi se uglavnom na dnu. Kuglice se lako čiste trljanjem. Na sledećoj slici je prikazana SEM mikrografija dobijenog praha nakon mlevenja na kojoj se uočavaju i nanometarske WS_2 čestice.



Slika 81. SEM mikrografija uzorka W70_SR2_KK5_kp

Takođe je direktno nakon sinteze uzorka W70_SR2_KK5 primenjeno mlevenje u planetarnom mlinu a SEM mikrografija dobijenog praha W70_SR2_KK5_p je prikazana na sledećoj slici.



Slika 82. SEM mikrografija uzorka uzorka W70_SR2_KK5_p

Nakon mlevenja uzorka W70_SR2_KK5_p prah je sabijen po obodu dna i odvajao se primenom sile u većim komadima. U etanolu se stvara suspenzija koja ostaje mutna.

Rezultati uporednih ispitivanja promena koeficijenta trenja u funkciji od vremena za bazno motorno ulje i ulje sa dodatkom WS₂ praha uzorak W70*_{SR2_KK5} prikazani su na Slici 85. Koeficijent trenja je automatski sniman u toku ispitivanja primenom namenskog paketa softvera za akviziciju podataka. Dobijene vrednosti koeficijenta trenja kreću se u opsegu 0,2-0,13 i 0,15-0,10 za bazno motorno ulje i ulje sa dodatkom WS₂ praha, respektivno. Snimljene vrednosti su relativno konstantne i postaju ustaljene za relativno kratko vreme od početka ispitivanja. To važi za oba ispitivanja. Trajanje svakog testa je 600 sekundi.

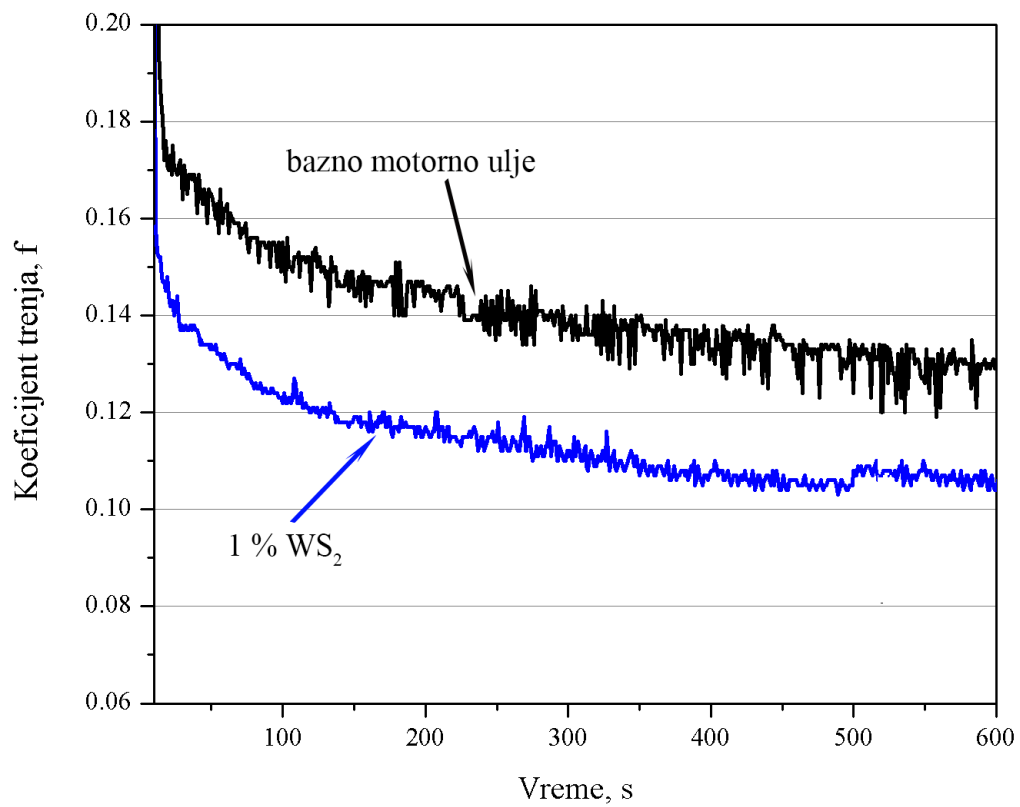


Slika 83. Fotografija opreme za tribološka ispitivanja

Ispitivanje se sastojalo u merenju i snimanju pri opterećenju od, $F=300$ N, vreme kontakta $\tau= 600$ sec; prečnik diska $D=60$ mm, tvrdoća diska 62 HRC, $n=173$ ob/min.



Slika 84. Uzorak pri ispitivanju triboloških svojstava



Slika 85. Promena koeficijenta trenja u toku kontakta od 600 sekundi

Rezultati ukazuju da su sa dodatkom praha WS₂ u bazno motorno ulje vrednosti koeficijenta trenja snižene.

5.4. Tehno – ekonomska analiza proizvodnje WS₂ praha

Nakon eksperimentalne verifikacije izvodljivosti procesa dobijanja WS₂ praha, urađena je tehno-ekonomska analiza definisanog procesa. Tehno-ekonomska analiza je urađena u cilju definisanja mogućnosti da se dobijeni proizvod obzirom na primenjenu tehnologiju i tehničke kapacitete, zauzimanjem dela postojećeg tržišta komercijalizuje i učini isplativim za proizvodnju na domaćem tržištu. U okviru te analize razmotrena je količina od jedne tone WS₂ praha, od čega nano praha 20 kg, submikronskog praha 650 kg i mikronskog praha 330 kg.

Procenjeni investicijski troškovi proizvodnje jedne tone WS₂ dati su u Tabeli 23.

Tabela 23. Opis ključnih resursa: Investicije za početak poslovanja

| Vrsta ulaganja | Opis ulaganja | Već uloženo | Treba da se uloži | Ukupno |
|----------------------------|--|----------------|-------------------|----------------|
| | | € | € | € |
| 1. Stalna imovina | Ulaganja čiji se efekat očekuje u periodu > 1 godine | | | |
| • Nematerijalna imovina | Ulaganja u razvoj proizvoda | 1.500 | 9.000 | 10.500 |
| | Ulaganja u koncesije, patente, licence i slična prava | | 12.500 | 12.500 |
| • Nekretnine | Ulaganja u objekte | | 20.000 | 20.000 |
| • Oprema | Ulaganja u mašine i uređaje | 110.000 | 55.000 | 165.000 |
| | Ulaganja u IT opremu | | 1.000 | 1.000 |
| 2. Obrtna imovina | Ulaganja čiji se efekat očekuje u periodu < 1 godine | | | |
| • Zalihe | Ulaganja u sirovine i materijal | | 37.660 | 37.660 |
| | Ulaganja u robu | | 500 | 500 |
| • Unapred plaćeni troškovi | Troškovi koji moraju da nastanu pre nego što počnu da se ostvaruju prihodi | | 3.000 | 3.000 |
| • Gotovina | Potreban novčana sredstava na računu | | 5.000 | 5.000 |
| Ukupno investicije: | 1+2 | 111.500 | 143.660 | 255.160 |

Kao što je prikazano u narednoj tabeli, implementacijom predloženog postupka ukupni operativni troškovi procenjeni su na oko 462.274 evra za proizvodnju jedne tone WS₂ praha, od čega su varijabilni troškovi 414.993 a fiksni 47.280 evra. Očekivani prihod je 827.450 evra.

Tabela 24. Bilans uspeha za prvih 12 meseci poslovanja

| Poslovni prihodi | Iznos | Poslovni troškovi | Iznos |
|---|----------------|-----------------------------------|----------------|
| | € | | € |
| 1. Prihodi od prodaje | | 1. Varijabilni troškovi | |
| Nano WS ₂ prah | 62.000 | Nano WS ₂ prah | 21.511 |
| Submikronski WS ₂ prah | 546.000 | Submikronski WS ₂ prah | 320.463 |
| Mikronski WS ₂ prah | 219.450 | Mikronski WS ₂ prah | 73.019 |
| | | | |
| | | 2. Fiksni troškovi | 47.280 |
| | | | |
| 2. Ostali prihodi | 0 | 3. Ostali troškovi | 0 |
| Ukupni poslovni prihodi | 827.450 | Ukupni poslovni troškovi | 462.274 |
| Operativna dobit/gubitak | | | 365.177 |
| Porez na dobit | | | 15 % |
| Dobit/gubitak za period od 12 meseci | | | 310.400 |

Na osnovu ostvarenog neto profita, koji je procenjen na oko 310.400 evra povrat investicije se može očekivati nakon 1 godine poslovanja.

Projektovana finansijska analiza korišćena je u cilju određivanja novčanih tokova za proizvodnju WS₂ praha (Tabela 25.)

Tabela 25. Novčani tokovi

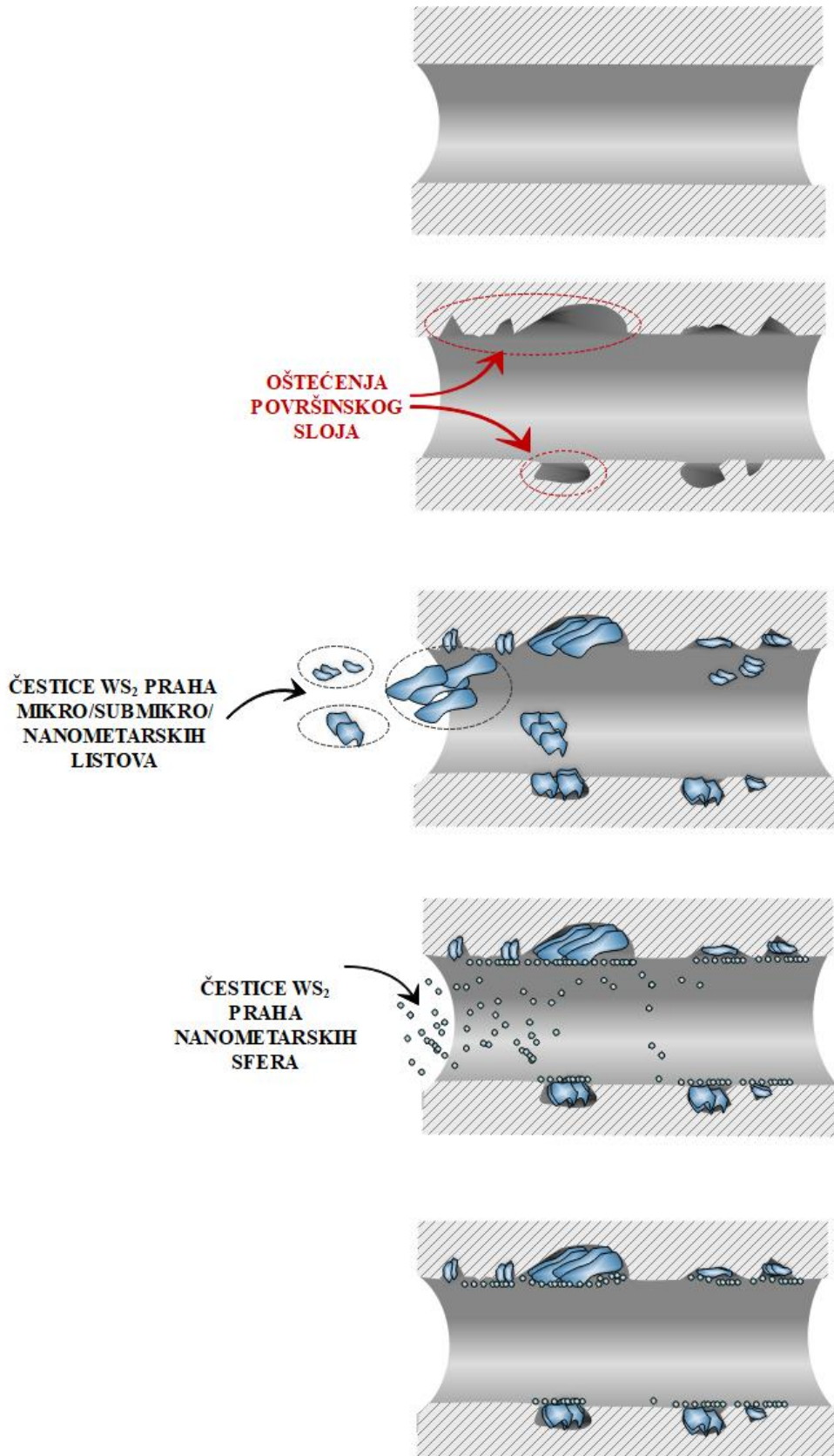
| | Godina razvoja | Prva godina nakon završenog razvoja |
|---|---------------------------|--|
| | € | € |
| Novčani tok iz operativnih aktivnosti | | |
| 1. Prilivi od prodaje proizvoda | 0 | 827.450 |
| 2. Ostali prilivi | 0 | 0 |
| 3. Odlivi po osnovu varijabilnih troškova | 46.160 | 414.993 |
| 4. Odlivi po osnovu fiksnih troškova | 0 | 47.280 |
| 5. Ostali odlivi | 0 | 0 |
| <i>I Neto novčani tok iz operativnih aktivnosti</i> <i>(1.+2.-3.-4.-5.)</i> | -46.160 | 365.177 |
| Novčani tok iz investicionih aktivnosti | | |
| 1. Prodaja stalne imovine | 0 | 0 |
| 2. Nabavka stalne imovine | 49.000 | 160.000 |
| <i>II Neto novčani tok iz investicionih aktivnosti</i> <i>(1.-2.)</i> | -49.000 | -160.000 |
| Novčani tok iz aktivnosti finansiranja | | |
| 1. Povećanje osnovnog kapitala | 100.000 | 40.000 |
| 5. Porez na dobit | 0 | 54.776,55 |
| <i>III Neto novčani tok iz aktivnosti finansiranja</i> <i>(1.+2.+3.-4.-5.)</i> | 0 | -14776,55 |
| Gotovina na kraju perioda | 4.840 | 190.400,45 |

Na osnovu rezultata tehno-ekonomske analize može se zaključiti da bi razvoj i proizvodnja ovih proizvoda, obzirom na cenu i kvalitet trenutno dostupnih sličnih proizvoda na tržištu mogla biti tržišno isplativa.

5.5. Predlog novog tribološkog materijala za suvo podmazivanje

Disertacija ima i značajan naučni doprinos u predlogu novog tribološkog materijala za suvo podmazivanje sa predlogom nove tehnologije podmazivanja. Optimizacija mehaničkog tretmana sintetisanih prahova poslužila je za dobijanje WS₂ sa kontrolisanom veličinom čestica u rasponu od nano do mikronskih dimenzija kao prekursora za razvoj multifunkcionalnih maziva. Mešanjem nano, submikronskih i mikronskih čestica WS₂ omogućeno je dobijanje novog tribološkog materijala za suvo podmazivanje. Upotreba smeše prahova WS₂ omogućilo je razvoj nove tehnologije koja ima pun kapacitet podmazivanja elemenata tribomehaničkog sistema čime se povećava efikasnost podmazivanja.

Usled neusklađenosti veličine oštećenja površine koja se podmazuje sa veličinom čestica suvog maziva može doći do smanjenja efikasnosti podmazivanja. Taj problem se može prevazići upotrebom praha WS₂ različite granulacije. Prisutvom manjih čestica koje su u stanju da popune površinske neravnine, a velikih da podnesu opterećenje između slojeva i popune neravnine većih dimenzija, povećana je robusnost samog tribomehaničkog sistema. Kao što je prikazano na Slici 86 kombinacijom prahova različite granulacije omogućeno je efikasno podmazivanje mešovitim WS₂ sistemom.



Slika 86. Mehanizam podmazivanja novim tribološkim materijalom

6. Analiza rezultata

Istraživanjima u okviru disertacije postignuti su značajni eksperimentalni rezultati koji doprinose izučavanju sinteze i karakterizacije sulfida kalaja i volframa, u cilju dobijanja prahova odgovarajuće morfologije, hemijskog i faznog sastava, kao i triboloških svojstava.

Utvrđeno je da se dobijeni prahovi mogu koristiti kao aditivi, odnosno dodaci mazivnim mastima i uljima, ali pre svega čine neizostavan dodatak frikcionih materijala u kojima imaju funkciju stabilizacije postojećeg koeficijenta trenja i smanjenje habanja, buke i vibracija koje sa naročito javljaju pri visokim temperaturama. Za razliku od konvencionalnih aditiva koji ulaze u sastav frikcionih materijala kao što su sulfidi i oksidi antimona i teški metali (Pb, Sb, Cd,...) koji su štetni po zdravlje ljudi i životnu sredinu, prah sulfida kalaja nije identifikovan kao opasna materija. Posledično, njegovom upotrebom kao aditiva, frikcionih materijala poseduju bolje performanse kako u pogledu ravnomernog nivoa koeficijenta trenja tako i u pogledu ekološke bezbednosti.

Rezultati ove disertacije su vezani za pirometaluršku metodu koja je izabrana pored mnogobrojnih metoda za dobijanje sulfida kalaja. Uspešno je prevaziđen nedostatak pirometalurške metode koji se ogleda u velikim gubicima sumpora koji ne difunduje kvantitativno u kalaj, te formiranje odgovarajućih sulfida izostaje, što za posledicu ima formiranje produkata sinteze neodgovarajućeg faznog sastava i oslobađanje velikih količina gasovitog nus proizvoda sinteze koji je toksičan (SO_2).

Dobijeni prah volfram(IV)-sulfida se može nanositi na površine delova mašina u vidu prevlake, dodavati tečnim i polutečnim mazivima ili se od njega mogu izrađivati delovi koji su izloženi trenju i habanju. Njegova primena je neizostavna pri graničnim, kritičnim uslovima (područje visokih pritisaka, temperatura i brzina) kada dolazi do najvećih oštećenja u tribomehaničkim sistemima, tako da predstavlja alternativu u slučajevima gde tradicionalni aditivi ne bi mogli da održe stabilnu vrednost koeficijenta trenja. Takođe predstavlja ekološki potpuno prihvatljiv materijal i alternativu materijalima koji u svom sastavu sadrže štetne elemente, kao što su Pb, Cd, šestovalentni Cr i Sb.

Pored mnogobrojnih metoda za dobijanje WS_2 iz oksidnog prekursora volfram(VI)-oksida izabrana je pirometalurška metoda. Međutim, glavni nedostatak

svih metoda je dobijanje WS_2 praha sa visokim sadržajem oksidne faze, kao i oslobađanje velikih količina nus proizvoda sinteze koji su toksični.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su obuhvatila sintezu prahova sulfida kalaja i volframa odgovarajuće morfologije, hemijskog i faznog sastava za primenu u tribološkim materijalima.

Jedan od ciljeva je ostvarivanje poboljšanog načina sinteze sulfida kalaja i volframa koji u odnosu na do sada korišćene postupke poseduje izuzetnu jednostavnost, ekonomsku isplativost kao i smanjenu toksičnost tokom procesa sinteze.

To je obezbeđeno primenom jednostavnih fizičko-hemijskih metoda i aparativno tehničkih rešenja. Takođe je izvršen odabir adekvatnih aditiva i optimalnih parametara procesa sinteze termodinamičkim modelovanjem pomoću softverskog paketa Chemistry HSC[®] verzija 9.9.2.3 što je eksperimentalno i provereno.

Od svih razmatranih aditiva (NH_4Cl , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, CaF_2 i grafita) kao potencijalno odgovarajući pokazali su se NH_4Cl i grafit na osnovu rezultata analize vrednosti $\Delta_r G^\theta$ koje su negativne, tj. razmatrane reakcije sa ova dva aditiva pokazale su mogućnost spontanog odigravanja u posmatranom temperaturnom opsegu (0-1000 °C). Na osnovu konstruisanih faznih dijagrama sa analizom uticaja elemenata na formiranje sulfida kalaja zaključeno je da elementi pojedinačno nemaju uticaj na obrazovanje sulfida kalaja.

Radi boljeg razumevanja mehanizma samog procesa sinteze izrađen je i Elingamov dijagram za sulfide kalaja, SnS , SnS_2 i Sn_2S_3 . Rezultati analize dijagrama su prikazali redosled formiranja sulfida kalaja, tj. najpre se formiraju faze SnS_2 i Sn_2S_3 , a zatim SnS faza na temperaturi od 550 °C.

Na osnovu dijagrama ravnotežne količine faza u sistemu Sn – S – C u funkciji količine aditiva (C) i temperature, određena je optimalna količina grafita (5 % u odnosu na mešavinu prahova Sn:S=60:40). Analizom nije bilo moguće utvrditi optimalnu temperaturu za odvijanje procesa sinteze sulfida kalaja. Važno je navesti da se ne bi se promenilo ništa dodavanjem većih količina aditiva od 5 % u ukupnoj polaznoj smeši sa termodinamičkog aspekta.

Takođe, dat je prikaz osnovnih termodinamičkih podataka (toplotni kapacitet, entalpija, entropija i Gibsova energija) za kalaj i njegove sulfidne faze (SnS , SnS_2 i Sn_2S_3) u temperaturnom opsegu (120 - 700 °C) na osnovu koga je utvrđeno da toplotni

kapacitet, entalpija i entropija sulfida kalaja rastu sa porastom temperature i to na sledeći način: $\text{SnS} < \text{SnS}_2 < \text{Sn}_2\text{S}_3$. Sa druge strane, Gibsova energija opada na sledeći način: $\text{Sn}_2\text{S}_3 < \text{SnS}_2 < \text{SnS}$, što jasno ukazuje na veću mogućnost formiranja faza Sn_2S_3 i SnS_2 u odnosu na fazu SnS . Što se tiče elementarnog kalaja, sa povećanjem temperature toplotni kapacitet istog opada, u početku raste (do 220 °C), a zatim opada dok ne dostigne približno konstantnu vrednost.

U okviru optimizacije procesa sinteze sulfida kalaja, a u cilju uspostavljanja što boljeg kontakta među polaznim prahovima izvršeno je presovanje polazne smeše prahova. Presovanjem polazne smeše prahova, pretpostavka je bila da će se ostvarenim boljim kontaktom polaznih prahova postići bolja difuzija sumpora u kalaj. Međutim analiza sadržaja sumpora demantovala je navedenu pretpostavku. Sadržaj sumpora kod sistema sintetisanih u kompaktnom stanju je bio niži (20,97 - 25,63 %), a samim tim i gubici sumpora kroz nus proizvode veći (12,19 - 23,28 %), za razliku od sistema koji su sintetisani u slobodno nasutom stanju gde je sadržaj sumpora bio (23,47 - 40,80 %), a gubici sumpora (1,34 - 22,98 %).

Takođe, u okviru optimizacije procesa sinteze primenjen je novi temperaturni režim koji je podrazumevao višu temperaturu na kojoj je vršen proces sinteze (550 °C). Sadržaj sumpora sintetisanih prahova sa dodatkom grafita ukazao je da je grafit eliminisao neminovno prisutne okside u prahu kalaja i omogućio bolju difuziju sumpora u kalaj, što je posledično rezultiralo zadovoljavajućim sadržajem sumpora u sintetisanom prahu sulfida kalaja (31,85 %), što je konačno opravdalo izbor grafita kao adekvatnog aditiva.

Reakcija sulfidizacije sa dodatkom K_2CO_3 je pokazala najmanju vrednost Gibsove energije u posmatranom temperaturnom opsegu (0-1000 °C), u odnosu na reakcije sulfidizacije sa dodacima (NH_4Cl , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ i grafit).

Predstavljeni su osnovni termodinamički podaci (toplotni kapacitet, entalpija, entropija i Gibsova energija) za WO_3 i WS_2 u posmatranom temperaturnom opsegu (0-1000 °C). Iz rezultata je uočeno da vrednosti toplotnog kapaciteta, entalpije i entropije WO_3 rastu sa porastom temperature, od 68,62 do 98,52 J/(mol·K), od -844,68 do -769,25 kJ/mol, od 69,70 do 192,92 J/(mol·K), respektivno, sa druge strane, Gibsova energija opada od -863,72 do -976,28 kJ/mol. U slučaju WS_2 , kao i u slučaju WO_3 uočeno da toplotni kapacitet, entalpija i entropija rastu sa porastom temperature, od

61,55 do 78,54 J/(mol·K), od -260,98 do -186,49 kJ/mol, od 59,36 do 171,24 J/(mol·K), respektivno, sa druge strane, Gibsova energija opada od - 277,19 do - 404,51 kJ/mol.

Na osnovu dijagrama ravnotežne količine faza u sistemu $WO_3 - S - K_2CO_3$ u funkciji količine aditiva (K_2CO_3) i temperature, određena je optimalna količina K_2CO_3 (5 % u odnosu na mešavinu prahova $WO_3:S=70:30$) kao i optimalna temperatura od 800 °C na kojoj WS_2 faza dostiže najveću termodinamičku stabilnost, dok su $K_2O \times WO_3$, WO_2 , CO_2 , i SO_2 manje stabilne faze na datoj temperaturi.

Podatak da je prelaz u gasoviti S_2 termodinamički najpovoljniji, pri reakcijama transformacije sumpora u svaku od njegovih alotropskih modifikacija (S_2-S_8), u intervalu 100 - 1000 °C, kao i vrednosti napona pare sumpora na odabranim temperaturama poslužili su za utvrđivanje očekivanog faznog sastava analiziranih sistema na određenim temperaturama.

Pri logaritamskoj vrednosti napona pare sumpora od -0,46 bara na temperaturi od 550 °C, SnS_2 i Sn_2S_3 su termodinamički najstabilnije faze.

U slučaju sulfida volframa pri logaritamskoj vrednosti napona pare sumpora od 1,51 bara koja odgovara temperaturi od 900 °C, WS_2 faza pokazuje najveću termodinamičku stabilnost.

Na osnovu dobijenih rezultata XRD analize praha sintetisanog sulfida kalaja sa dodatkom grafita kao aditiva utvrđeno je da dobijeni prah sadrži SnS_2 i Sn_2S_3 faze, što je i potvrđeno SEM mikrografijama sa EDX spektrima na kome su uočeni ortorombični i oktaedarski kristali koji sadrže Sn i S čiji inteziteti odgovaraju sastavu SnS_2 i Sn_2S_3 faza. Rezultati analize hemijskog sastava sintetisanog uzorka oznake Sn60_SR2_G5 su takođe potvrdili sadržaj SnS_2 i Sn_2S_3 faza na osnovu odnosa sadržanih elemenata Sn (60,79 %) i S (30,21 %). Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima dobijenim za komercijalni prah sulfida kalaja koji prema analizi hemijskog sastava sadrži Sn (59,48 %) i S (31,83 %). Svi navedeni rezultati konačno opravdali su upotrebu grafita kao aditiva za uspešno sprovođenje procesa sinteze praha sulfida kalaja.

DSC / TGA analiza sastava smeše uzorka Sn60_SR2_G5 potvrdila je potrebnu temperaturu od 550 °C za formiranje sulfida kalaja.

Sadržaj sumpora kod sintetisanih uzoraka sa i bez dodatka aditiva koji je iznosio od 15,55 do 22,79 % pri režimu 1 jasno je ukazao da nije došlo do formiranja WS₂.

Rezultati SEM i EDX analize uzorka W70_SR1 su pokazali prisustvo samo oksidnih faza. Prisutvo sulfidne faze nije uočeno.

U okviru optimizacije procesa sinteze, primenjen je novi režim sinteze na uzorku W70_SR2_KK5, najpre na 200 °C, a zatim na 900 °C.

Nakon dodatka aditiva, K₂CO₃ u polaznu smešu (WO₃ i S) i primene režima 2, postignuto je dobijanje WS₂ praha što je potvrđeno XRD, SEM i EDX rezultatima.

Rezultati uporedne SEM analize uzoraka W70_SR2_KK5 i komercijalnog WS₂ praha pokazali su da je sintetisani WS₂ prah, vrlo blizak karakteristikama komercijalnom prahu WS₂. Razlika koja se mogla uočiti je u veličini čestica, koje su u slučaju sintetisanog WS₂ praha veličine od 0,5 – 1 µm grupisane u aglomerate veličine od 1 do 5 µm, a komercijalnog praha veličine od 50 do 150 nm, grupisane u aglomerate do ~1 µm.

Takođe, pokazano je da se upotrebom K₂CO₃ uspešno prevazilazi problem, odnosno ne dolazi do pojave zaostalog sumpora, a oksidna faze je prisutna i dalje ali u manjoj meri nego u slučaju komercijalnog WS₂ praha. Sadržaj sumpora u uzorku iznosi 29,23 %.

Takođe, u okviru optimizacije procesa sinteze početna smeša prahova uzorka oznake W70_SR2_KK5 je samlevena u vibracionom mlinu. Pokušaj mlevenja početne smeše prahova nije pokazao zadovoljavajuće rezultate, tj. sintezom početne smeše koja je samlevena u vibracionom mlinu nije došlo do stvaranja sulfidnih faza.

U nastavku eksperimentalnog rada da bi uspostavili zavisnost „sinteza – morfologija“ krenuli smo od komercijalnog WO₃ praha a nastavili sa sintetisanim WO₃ prahom kao prekursorom za sintezu WS₂ praha.

Zato je dodatno urađena sinteza WO₃ praha idealno sferičnih čestica submikrometarskih dimenzija (~200 - 300 nm), što je potvrđeno rezultatima SEM i EDX analize. U okviru optimizacije procesa sinteze povećanjem temperature sa 550 °C na 650 °C i smanjenjem koncentracije prekursorskog rastvora, amonijum(meta)-volframata, sa 15 mmol/dm³ na 10 mmol/dm³ značajno su

poboljšane karakteristike sintetisanog WO_3 praha (manje čestice, bolja sferičnost, veća specifična površina).

Upotrebom tako sintetisanog praha za sintezu praha WS_2 dobijen je WS_2 sa česticama u obliku listova debljine svega nekoliko nm, grupisanih u obliku cveta submikrometarskih dimenzija (~950nm). Sadržaj sumpora u uzorku iznosi 28,83 %.

Primenom zavisnosti „sinteza – morfologija – karakterizacija“ kao nastavku zavisnosti „sinteza – morfologija“ sintetisanih prahova, pristupilo se mehaničkom tretmanu sintetisanih prahova.

Mlevenje sintetisanog praha WS_2 u kugličnom mlinu nije u dovoljnoj meri usitnilo prah, pa se pristupilo daljem mlevenju praha u planetarnom mlinu gde su konačno dobijene čestice i nanometarskih dimenzija. Takođe je direktno u planetarnom mlinu samleven i prah koji je dobijen nakon sinteze.

Funkcionalizacija sintetisanih prahova sa optimizacijom mehaničkog tretmana, pokazala je uspešno usitnjavnje čestica sukcesivnim mlevenjem WS_2 praha, u kugličnom a nakon toga u planetarnom mlinu. Rezultatima SEM analize je potvrđeno prisustvo i nanometarskih čestica WS_2 (~50 nm) u uzorku W70_SR2_KK5_kp.

Rezultati triboloških ispitivanja su pokazali prednosti dodatka praha WS_2 oznake W70_SR2_KK5 u bazno motorno ulje. Poboljšana su tribološka svojstva baznog motornog ulja, odnosno smanjen je njegov koeficijent trenja za 23 %.

Detaljna karakterizacija sintetisanih prahova je definisala sam proces sinteze, tj. metodom povratne sprege dobijeni su prahovi zahtevane morfologije i granulometrije. Sve to je rezultiralo predlogom novog tribološkog materijala za suvo podmazivanje koji predstavlja mešavinu čestica praha različitog granulometrijskog sastava i morfologije koji obezbeđuje zahtevana tribološka svojstva.

Definisani procesni parametri sinteze sulfide kalaja i volframa omogućili su integrisanje svih tehnoloških operacija i dalje testiranje na nivou uvećanog laboratorijskog testa. Testiranjem je dokazana mogućnost proizvodnje u značajnim količinama koja se može plasirati na tržište sa ostvarivanjem ekonomski isplativog prihoda. Nakon sveukupne verifikacije izvodljivosti procesa dobijanja praha WS_2 urađena je tehno – ekonomska analiza definisanog procesa koja je dokazala da se dobijeni proizvod obzirom na primenjenu tehnologiju i tehničke kapacitete može uspešno komercijalizovati i učiniti isplativim za proizvodnju na domaćem tržištu.

7. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije detaljno i sistematski proučena je, ali i uspešno izvršena sinteza prahova sulfida kalaja i volframa za primenu u tribološkim materijalima, kao i njihova karakterizacija. Dobijeni sulfidi kalaja i volframa mogu se karakterisati kao novi materijali koji poslednjih godina privlače sve veću pažnju, ne samo zbog izuzetnih triboloških svojstava koje poseduju, već i zbog njihove ekološke i ekonomske prihvatljivosti.

Sintetisani sulfidi nalaze široku primenu u skoro svim granama industrije (automobilska, vojna, vazduhoplovna, metaloprerađivačka, mašinska i td.) i predstavljaju alternativu čvrstim mazivima koji u svom sastavu imaju štetne elemente (olovo, antimon, šesterovalentni hrom i td).

Definisani cilj disertacije, sinteza i karakterizacija sulfida kalaja i volframa, uspešno je postignut kroz etape pažljivo planiranih istraživanja, primenom termodinamičkog predviđanja, a realizovan je kroz usmereni i interdisciplinarni pristup.

Eksperimentalna istraživanja u okviru disertacije su obuhvatila unapređenje postupaka sinteze sulfida kalaja i volframa, optimizacijom relevantnih tehnoloških parametara procesa sinteze i izborom adekvatnih dodataka koji su obezbedili uspešnu sintezu predmetnih prahova. Takođe, urađena je detaljna karakterizacija sintetisanih sulfida kao i mogućnosti njihove primene i perspektive kroz dalja istraživanja. Sveobuhvatni prikaz i analiza dobijenih rezultata ukazali su da su pirometalurškom metodom, primenom jednostavnih fizičko - hemijskih metoda i aparativno - tehničkih rešenja uspešno sintetisani prahovi sulfida kalaja i volframa za primenu u tribološkim materijalima.

Termodinamičkim predviđanjem, koje je obuhvatilo određivanje udela i vrste potrebnog aditiva i optimalne temperature za sintezu sulfida kalaja i volframa utvrđeno je da je sa termodinamičkog aspekta:

- za sintezu sulfida kalaja optimalna temperatura 550 °C i adekvatan aditiv grafit u količini od 5 % u odnosu na mešavinu Sn : S=60 : 40
- za sintezu sulfida volframa optimalna temperature 900 °C i adekvatan aditiv kalijum-karbonat u količini od 5 % u odnosu na mešavinu WO₃ : S=70:30

Eksperimentalnim ispitivanjem koje je obuhvatilo sintezu i karakterizaciju praha sulfida kalaja i volframa sa dodatkom različitih aditiva pri različitim režimima sinteze, proučeno je i utvrđeno da se:

- za sintezu sulfida kalaja upotrebom grafita kao aditiva pri temperaturi od 550 °C dobijaju prahovi sa sadržajem sumpora od 31,85 %, izračunato na osnovu gubitka mase nakon sinteze, a elementalnom analizom i analizom hemijskog sastava (30,21 %) i potvrđeno. Rendgenostrukturalna analiza je pokazala da je uspešno sintetisan prah sulfida kalaja sa odgovarajućim sadržajem sulfidnih faza (SnS_2 i Sn_2S_3). SEM mikrografija datog uzorka je pokazala prisustvo ortorombičnih i oktaedarskih kristala visokog stepena kristalizacije, dok je EDX analiza potvrdila da se prah sastoji od Sn i S čiji inteziteti odgovaraju sastavu SnS_2 i Sn_2S_3 faza. Na osnovu XRD analize uzoraka sulfida kalaja prikazanih zaključeno je da je dodatkom grafita u početnu smešu prahova kalaja i sumpora kao i primenom odgovarajućeg režima postignuto formiranje krajnjeg proizvoda u kome je najzastupljenija SnS_2 faza, a u manjoj meri i Sn_2S_3 faza. Svi ovi rezultati upravo su potvrdili adekvatan odabir aditiva i opravdanost dodavanja grafita sistemu Sn –S.
- promenom procesnih parametara ultrazvučne sprej pirolize uočava razlika u veličini sintetisanih WO_3 čestica. Povećanjem temperature na kojoj se vrši sinteza i smanjenjem koncentracije prekursorskog rastvora značajno su poboljšane karakteristike sintetisanog WO_3 praha, tj. dobijene su idealno sferne čestice sa veličinom čestica ~270 nm.
- za sintezu sulfida volframa upotrebom kalijum-karbonata kao aditiva pri dvostepenom režimu sinteze, prvo na 200 °C a zatim na 900 °C, dobijaju prahovi sa sadržajem sumpora od 29,23 %, izračunato na osnovu gubitka mase nakon sinteze, a elementalnom analizom i potvrđeno. Korišćenjem SEM analize i merenjem raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti utvrđeno je da se morfologija i veličine čestica WS_2 praha menjaju od mikrometarskih listova (0,5 - 1 μm), preko submikrometarskih cvetova (950 nm) do nanometarskih čestica (50 -100 nm) u zavisnosti od vrste WO_3 korišćenog kao prekursora za sintezu, kao

i primenjenog mehaničkog tretmana nakon procesa sinteze. Difraktogram sintetisanog praha WS_2 korišćenjem komercijalnog praha WO_3 kao prekursora pokazao je veći procenat oksidne faze za razliku od uzorka koji je sintetisan korišćenjem WO_3 praha dobijenog ultrazvučnom sprej pirolizom. Svi ovi rezultati upravo su potvrdili adekvatan odabir aditiva i opravdanost dodavanja K_2CO_3 sistemu $WO_3 - S$.

Funkcionalizacijom sintetisanih prahova mehaničkim tretmanom, odnosno mlevenjem prahova, dobijeni su prahovi veličina čestica i submikrometarskih, kao i nanometarskih dimenzija.

U završnoj fazi rada izvršeno je eksperimentalno ispitivanje u kome su utvrđena tribološka svojstva sulfida kalaja i volframa. Ispitivanjem je utvrđeno da se dodatkom WS_2 praha u bazno ulje snižava koeficijent trenja za 23 %, odnosno poboljšavaju se njegova tribološka svojstva.

Urađena je tehno - ekonomska analiza procesa dobijanja praha WS_2 koja je definisala mogućnost da se dobijeni proizvod komercijalizuje čime je postignuta isplativost njegove proizvodnje na domaćem tržištu.

Konačno, uspešno je uspostavljena povratna sprega, “sinteza – morfologija – karakterizacija”, koja je rezultirala predlogom novog tribološkog materijala za suvo podmazivanje.

Na osnovu analize i diskusije prezentovanih rezultata u poređenju sa prethodnim rezultatima i objavljenim rezultatima drugih autora, upotreba višefaznog postupka sinteze i upotreba adekvatnih aditiva kao i termodinamička predviđanja, može se smatrati kao novi postupak sinteze i značajan naučni doprinos u istraživanju sinteze i karakterizacije triboloških materijala na bazi volframa i kalaja, a u cilju poboljšanja triboloških svojstava.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije je prezentovan naučnoj javnosti objavljivanjem u relevantnim međunarodnim časopisima, na naučnim skupovima i takmičenju za najbolju tehnološku inovaciju.

8. Literatura

1. Schurmann, R. (1979). Tribology textbook. *Nature*, 278 (5707), pp. 808-809
2. Bhushan, B. (2013). Principles and applications of tribology. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, pp. 1-8
3. Mang, T. and Dresel, W. (2017). *Lubricants and lubrication*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 8
4. Bannister, K. (2007). *Lubrication for industry*. New York: Industrial Press, p.6
5. Ciulli, E. (2019). Tribology and Industry: From the Origins to 4.0. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 5, pp. 1-12
6. Třpina, V. and Veselý, V. (1992). *Lubricants and special fluids*. Amsterdam: Elsevier. pp. 1-5
7. Miyoshi, K. (2001). *Solid lubrication fundamentals and applications*. New York: Dekker., pp. 10-15
8. Bloch, H. and Bannister, K. (2017). *Practical lubrication for industrial facilities*. Lilburn: Fairmont Press, Inc., pp. 163
9. Wang, H., Xu, B. and Liu, J. (2012). *Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication*. pp.26
10. LPC – European and international lubricant market. [online] Available at: <https://www.lpc.gr/en/the-market/european-and-international-lubricant-market/> [Accessed 3 Oct. 2019]
11. Stojanović, B. and Ivanović, L. (2014). Tribomechanical systems in design. *Journal of the Balkan Tribological Association* 20(1), pp. 25-34
12. Srivastava, S. (2014). Developments in Lubricant Technology, pp. 1-10
13. Wu, X., Cobbina, S., Mao, G., Xu, H., Zhang, Z. and Yang, L. (2016). A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), pp.8244-8259
14. Xiao, X., Yin, Y., Bao, J., Lu, L. and Feng, X. (2016). Review on the friction and wear of brake materials. *Advances in Mechanical Engineering*, 8(5), p. 1

15. Velickovic, Z., Ivankovic, N., Strikovic, V., Karkalic, R., Jovanovic, D., Bajic, Z. and Bogdanov, J. (2016). Investigation of soil properties influence on the heavy metals sorption by plants and possibilities for prediction of their bioaccumulation by response surface methodology. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(8), pp. 947-958
16. Luch, A. (2012). *Environmental toxicology*. Heidelberg [Germany]: Springer. pp. 1
17. Martinez, Echeberria and Di Loreto (2014). FISITA. London.
18. Jost, H. and Schofield, J. (1981). Energy Saving through Tribology: A Techno-Economic Study. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 195(1), pp. 151-173
19. Jost, H. (1990). Tribology — Origin and future. *Wear*, 136(1), pp.1-17
20. Johnson, M. (2010). Energy efficiency through precision lubrication. *Tribology and lubrication technology*, p. 19
21. Holmberg, K. and Erdemir, A. (2017). Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction*, 5(3), pp. 263-284
22. Kim, S. (2014). Influence of sulfides on the tribological properties of composites produced by pulse electric current sintering. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21(1), pp.95-103
23. Stachowiak, G. and Batchelor, A. (2013.). *Engineering tribology*. pp. 1
24. Campbell, M., Loser, J. and Sneegas, E. (1966). *Solid lubricants*. Washington, DC: National Aeronautics and Space Administration, pp. 1
25. Clauss, F. (2014). *Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids*. Saint Louis: Elsevier Science, p. 5
26. O'Neal, K., Cherian, J., Zak, A., Tenne, R., Liu, Z. and Musfeldt, J. (2016). High Pressure Vibrational Properties of WS₂ Nanotubes. *Nano Letters*, 16(2), pp. 993-999

27. Huang, S., Bao, J., Yin, Y., Ge, S. and Liu, T. (2019). A Review of Brake Friction Materials: Development, Tribological Performance and Failure Prediction. *Science of Advanced Materials*, 11(5), pp. 613-628
28. Kchaou, M., Sellami, A., Elleuch, R. and Singh, H. (2013). Friction characteristics of a brake friction material under different braking conditions. *Materials & Design (1980-2015)*, 52, pp. 533-540
29. Review of automotive brake friction materials. (2015). *International Journal of Advance Engineering and Research Development*, 4(02).
30. Sergienko, V. and Bukharov, S. (2009). Vibration and noise in brake systems of vehicles. Part 2: Theoretical investigation techniques. *Journal of Friction and Wear*, 30(3), pp. 216-226
31. Ghazaly, N. and Abdo, J. (2012). A study of the influence of brake pad topography on the generation of brake noise and vibration. *International Journal of Vehicle Noise and Vibration*, 8(1), p. 27
32. Cho, M., Ju, J., Kim, S. and Jang, H. (2006). Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb_2S_3 , MoS_2) for automotive brake friction materials. *Wear*, 260(7-8), pp. 855-860
33. Balaji, S. and Kalaichelvan, K. (2012). Optimization of a Non Asbestos Semi Metallic Disc Brake Pad Formulation with Respect to Friction and Wear. *Procedia Engineering*, 38, pp. 1650-1657
34. Dante, R. (n.d.). *Handbook of friction materials and their applications*. pp. 1-10
35. Buxbaum, L. (1992). EP0497751A1
36. Yamamoto, K. and Hattori, Y. (2007). US 7 297 728 B2
37. Friction materials for brakes. (1972). *Wear*, 19(3), p. 364
38. Sharma, R. and Chang, Y. (1986). Alloy Phase Diagrams. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(3), pp. 269-273
39. Von Drach, V., Hensel, K. and Guhl, D. (2000). *Lubricant composition containing tin disulfide*. CA2365256A1

40. Arthur, J. and John, S. (2005). *Friction material and process for the production thereof*. EP1920168A1
41. I., J., R., V. and D., L. (2019). Influence of WS₂/SnS₂ on the tribological performance of copper-free brake pads. *Industrial Lubrication and Tribology*, 71(3), pp. 398-405
42. Sathickbasha, K., Selvakumar, A., Balaji, M. and Surya Rajan, B. (2019). The dual role of metal sulfides as lubricant and abrasive: an interface study in friction composite. *Materials Research Express*, 6(4), pp. 1-20
43. Echa.europa.eu. (2019). Tin sulphide - Substance Information - ECHA. [online] Available at: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.013.863> [Accessed 3 Oct. 2019]
44. Faullant, P. (2002). Particle Size Effects of Tin Sulfides in Disc Brake Pads. SAE Technical Paper Series
45. Polcar, T.; Parreira, N.M.G.; Cavaleiro, A. (2007) Tungsten oxide with different oxygen contents: Sliding properties. *Vacuum*, 81, pp. 1426–1429
46. Bletskan, D. (2006). Phase Equilibrium in Binary Systems AIVBVI. Part 3. Systems Sn—Chalcogenides. *ChemInform*, 37(30)
47. Ratoi, M., Niste, V., Walker, J. and Zekonyte, J. (2013). Mechanism of Action of WS₂ Lubricant Nanoadditives in High-Pressure Contacts. *Tribology Letters*, 52(1), pp.81-91
48. Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission. (2019). *Classification and Labelling (CLP/GHS) - Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission*. [online] Available at: https://ec.europa.eu/growth/sectors/chemicals/classification-labelling_en [Accessed 21 Oct. 2019]
49. Massalski, T. (2007). *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International
50. Rieck, G. (2013). *Tungsten and Its Compounds*. Burlington: Elsevier Science

51. Ž. Kamberović, Z. Anđić, M. Korać, N. Gajić, Integrated procedure for recycling and valorization of useful components from secondary raw materials based on hard metals, 2017, *Metall. Mater. Eng.* 23(2) p.167-181
52. Ž. Kamberović, Karlo Raić, Zoran Anđić, Dušica Filipović, Miloš Tasić, Milorad Gavrilovski, Reduction of ultra-fine tungsten powder with tungsten (VI)-oxide in a vertical tube reactor, *Materiali in Tehnologije*, 2011, 45(1) pp. 27-32
53. Nian, J., Chen, L., Guo, Z. and Liu, W. (2017). Computational investigation of the lubrication behaviors of dioxides and disulfides of molybdenum and tungsten in vacuum. *Friction*, 5(1), pp.23-31
54. Ussa Aldana, P. (2016). Tungsten Disulfide Nanoparticles as Lubricant Additives for Automotive industry. Ph.D.Thesis.Université de Lyon, p. 83
55. Li. Q., Ding, Y., Wu, H., Liu, X. and Qian, Y. (2002) Fabrication of layered nanocrystallites SnS and β -SnS₂ via a mild solution route, 37(5), pp. 925–932
56. S. Suresh., (2014) Wet chemical synthesis of Tin Sulfide nanoparticles and its characterization. *Int. J. Phys. Sci*, 9, p. 380
57. Yang, J., Tian, Q., Chen, Z., Xu, X. and Zha, L. (2012). Synthesis and characterization of tin disulfide hexagonal nanoflakes via solvothermal decomposition. *Materials Letters*, 67(1), pp.32-34
58. Parveen, N., Ansari, S., Alamri, H., Ansari, M., Khan, Z. and Cho, M. (2018). Facile Synthesis of SnS₂ Nanostructures with Different Morphologies for High-Performance Supercapacitor Applications. *ACS Omega*, 3(2), pp. 1581-1588
59. Sun, S., Li, Z. and Chang, X. (2011). Synthesis and structural characterization of tungsten disulfide nanomaterials. *Materials Letters*, 65(19-20), pp. 3164-3166
60. Sun, S., Zou, Z. and Min, G. (2009). Synthesis of tungsten disulfide nanotubes from different precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), pp.884-888
61. Patra, C., Odani, A., Pol, V., Aurbach, D. and Gedanken, A. (2006). Microwave-assisted synthesis of tin sulfide nanoflakes and their electrochemical

- performance as Li-inserting materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(2), pp.186-194
62. Bala, P. (1999). Properties and Reactivity of Mechanochemically Synthesized Tin Sulfides. *Journal of Solid State Chemistry*, 144(1), pp.1-7
63. Takacs, L. and Püschl, W. (2002). *Self-sustaining reactions induced by ball milling*. Oxford: Pergamon Press. pp. 15
64. Takacs, L. (2014). Self-sustaining reactions as a tool to study mechanochemical activation. *Faraday Discuss.*, 170, pp. 251-265
65. Ye, G., Gong, Y., Lei, S., He, Y., Li, B., Zhang, X., Jin, Z., Dong, L., Lou, J., Vajtai, R., Zhou, W. and Ajayan, P. (2017). Synthesis of large-scale atomic-layer SnS₂ through chemical vapor deposition. *Nano Research*, 10(7), pp.2386-2394
66. Parkin, I., Price, L., Hibbert, T. and Molloy, K. (2001). The first single source deposition of tin sulfide coatings on glass: aerosol-assisted chemical vapour deposition using [Sn(SCH₂CH₂S)₂]. *Journal of Materials Chemistry*, 11(5), pp.1486-1490
67. TRIBOTECC GmbH., "Solid lubricants with a tin sulphide and carbon base" US Patent 6303545 B1, 2001
68. Evonik Goldschmidt GmbH „Process for the thermal preparation of tin (IV) sulfides“ US 6,187,281 B1, 1999
69. Starck H C GmbH and Co KG Method of preparing metal disulfides of the general formula“ US5894016A, 1997
70. Senatore, A., Sarno, M., Ciambelli, P. (2015). Novel nanosized friction modifiers for engine, gearbox and rolling bearings lubricants. *Contemporary Materials*, 6, p. 1
71. Copelli, S., Fumagalli, A., Gigante, L. and Pasturenzi, C. (2017). Synthesis of tin (II) sulfide: Determination of the reaction kinetics through calorimetric techniques. *Powder Technology*, 311, pp.416-425
72. Merck Patent GmbH, Process for the preparation of metal sulphides, US6303097B1, 1994

73. Rapoport, L., Feldman, Y., Homyonfer, M., Cohen, H., Sloan, J., Hutchison, J. and Tenne, R. (1999). Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship. *Wear*, 225-229, pp.975-982
74. Feldman, Y., Frey, G., Homyonfer, M., Lyakhovitskaya, V., Margulis, L., Cohen, H., Hodes, G., Hutchison, J. and Tenne, R. (1996). Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS_2 ($M = Mo, W$) from the Respective Trioxides and the Reaction Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 118(23), pp. 5362-5367
75. Huirache-Acuña, R., Paraguay-Delgado, F., Albiter, M., Alvarez-Contreras, L., Rivera-Muñoz, E. and Alonso-Núñez, G. (2009). Synthesis and characterization of WO_3 and WS_2 hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur remotion. *Journal of Materials Science*, 44(16), pp. 4360-4369
76. Kumar, P.; Singh, M.; Gopal, P.;Reddy, G. B. Sulfurization of WO_3 nanorods into WS_2 as a function of H_2S/Ar partial pressure. AIP Conference Proceedings, 1953
77. Therese, H., Li, J., Kolb, U. and Tremel, W. (2005). Facile Large Scale Synthesis of WS_2 Nanotubes from WO_3 Nanorods Prepared by a Hydrothermal Route. *ChemInform*, 36(14)
78. Li, P., Lei, M., Wang, X., Tang, H. and Tang, W. (2009). Thermal conversion of tungsten oxide nanorods to tungsten disulfide nanoflakes. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1-2), pp. 463-467
79. Preparation method of graphite alkene like tungsten disulfide nanometer sheet. (2015). CN 103641173 A
80. Zhang, X., Xu, H., Wang, J., Ye, X., Lei, W., Xue, M., Tang, H. and Li, C. (2016). Synthesis of Ultrathin WS_2 Nanosheets and Their Tribological Properties as Lubricant Additives. *Nanoscale Research Letters*, 11(1)
81. Zhang, X., H., Tan, H., Fan, Z., Ge, M. Z., Ye, X. and Xue, M. Q. (2017). Synthesis and electrochemical performance of ultrathin WS_2 nanosheets. *Chalcogenide Letters*, 14(10), pp.419-423

82. Wu, Z., Wang, D., Zan, X. and Sun, A. (2010). Synthesis of WS₂ nanosheets by a novel mechanical activation method. *Materials Letters*, 64(7), pp.856-858
83. Shang, Y., Xia, J., Xu, Z. and Chen, W. (2005). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Quasi 1 D Tungsten Disulfide Nanocrystal. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26(5), pp.635-639
84. Chen, X., Wang, X., Wang, Z., Yu, W. and Qian, Y. (2004). Direct sulfidization synthesis of high-quality binary sulfides (WS₂, MoS₂, and V₅S₈) from the respective oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 87(2-3), pp.327-331
85. Xu, F., Wang, N., Chang, H., Xia, Y. and Zhu, Y. (2014). Continuous Production of IF-WS₂ Nanoparticles by a Rotary Process. *Inorganics*, 2(2), pp.313-333
86. Xu, F., Almeida, T., Chang, H., Xia, Y., Wears, M. and Zhu, Y. (2013). Multi-walled carbon/IF-WS₂ nanoparticles with improved thermal properties. *Nanoscale*, 5(21), p.10504
87. Feldman, Y.; Zak, A.; Popovitz-Biro, R.; Tenne, R. (2000) New reactor for production of tungsten disulfide hollow onion-like (inorganic fullerene-like) nanoparticles. *Solid State Sci.*, 2, 663–672
88. Feldman, Y.; Frey, G.L.; Homyonfer, M.; Lyakhovitskaya, V.; Margulis, L.; Cohen, H.; Hodes, G.; Hutchison, J.L.; Tenne, R. (1996) Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS₂ (M = Mo, W) from the respective trioxides and the reaction mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 5362–5367
89. Rothschild, A.; Sloan, J.; Tenne, R. (2000) Growth of WS₂ nanotubes phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5169–5179
90. Kosku Perkgöz, N. (2017). CVD Growth and Characterization of 2D transition metal dichalogenides, MoS₂ and WS₂, *Applied Sciences and Engineering*, 18(2) pp. 375- 387
91. Liu, P., Luo, T., Xing, J., Xu, H., Hao, H., Liu, H. and Dong, J. (2017). Large-Area WS₂ Film with Big Single Domains Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), pp. 1-10

92. Hu, S., Wang, X., Meng, L. and Yan, X. (2017). Controlled synthesis and mechanism of large-area WS₂ flakes by low-pressure chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science*, 52(12), pp.7215-7223
93. Tehrani, M., Luhrs, C., Al-Haik, M., Trevino, J., and Zea, H. (2011). Synthesis of WS₂ nanostructures from the reaction of WO₃ with CS₂ and mechanical characterization of WS₂ nanotube composites, 22(28), pp.1-10
94. Wiesel, I., Arbel, H., Albu-Yaron, A., Popovitz-Biro, R., Gordon, J., Feuermann, D. and Tenne, R. (2009). Synthesis of WS₂ and MoS₂ fullerene-like nanoparticles from solid precursors. *Nano Research*, 2(5), pp.416-424
95. Roine, A. HSC Chemistry® v 9.0.; Outotec Research Oy Center: Pori, Finland, 2016
96. Mitkov, M., Božić, D. and Vujović, Z. (1998). *Metallurgija praha*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, p.77-80
97. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, pp. 1-184
98. S. Copelli, A. Fumagalli, L. Gigante, C. Pasturemzi, Synthesis of tin (II) sulfide: Determination of the reaction kinetics through calorimetric techniques, *Powder Technology*, 2017, 33, p. 416
99. Xiao, H. and Zhang, Y. (2008). In air synthesis of SnS₂ nanoplates from tin, sulfur and ammonium chloride powders. *Materials Chemistry and Physics*, 112(3), pp.742-744
100. Çelikkilek Ersundu, M.; Ersundu, A.E.; Sayyed, M.I.; Lakshminarayana, G.; Aydin, S. Evaluation of physical, structural properties and shielding parameters for K₂O-WO₃-TeO₂ glasses for gamma ray shielding applications. *J. Alloys Compd.* 2017, 714, p. 278–286

BIOGRAFSKI PODACI O KANDIDATU

Nataša M. Gajić, master inženjer tehnologije, rođena je 3.6.1982. godine u Beogradu. U Mladenovcu je završila osnovnu školu i gimnaziju.

Školske 2009/2010 godine upisala je Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu. Osnovne studije je završila 2013. godine na smeru inženjerstvo Materijala sa prosečnom ocenom studija 8,90. Završni rad pod nazivom „Ispitivanje uslova formiranja oksiceluloznih nanovlakana elektroprednjem” odbranila je sa ocenom 10. Mentor u izradi završnog rada je bio dr Radoslav Aleksić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Master akademske studije je završila 2014 godine na smeru inženjerstvo Materijala odbranom završnog master rada na temu, “Optimizacija procesa formiranja oksiceluloznih nanovlakana elektroprednjem“. Mentor u izradi master teze je bila dr Mirjana Kostić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Školske 2014/15 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, smer Metalurško inženjerstvo. Položila je sve ispite predviđene planom i programom na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 9,91. Završni ispit „Sinteza odabranih sulfida tehnoloških metala” odbranila je 2017. godine sa ocenom 10.

Od 2014. godine angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Doktorsku disertaciju na temu “Sinteza i karakterizacija prahova sulfida kalaja i volframa za primenu u tribološkim materijalima”, prijavila je 2019. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na katedri za Metalurško inženjerstvo. Mentor u izradi doktorske disertacije je dr Željko Kamberović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

**NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROIZIŠLA IZ REZULTATA
DOKTORSKE DISERTACIJE**

1. Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisy (M21)

1.1. **N. Gajić**, Ž. Kamberović, Z. Anđić, J. Trpčevská, B. Plešingerova, M. Korać, Synthesis of tribological WS₂ powder from WO₃ prepared by ultrasonic spray pyrolysis (USP), *Metals*, 9 (3) (2019) str. 277, ISSN 2075-4701, IF (2018)= 2.259, DOI: 10.3390/met9030277

2. Rad objavljen u međunarodnom časopisy (M23)

2.1. **N. Gajić**, Ž. Kamberović, Z. Anđić, M. Korać, J. Trpčevská, M. Stamatović, Improving the synthesis process of tribological materials based on tin sulfides by adding graphite as additive, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84 (4) (2019) str. 423-433, ISSN 0352-5139, IF (2018)=0.828, DOI: 10.2298/JSC180628102G

3. Rad u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24)

3.1. Ž. Kamberović, Z. Anđić, M. Korać, **N. Gajić**, B. Tomović, Integrated procedure for recycling and valorisation of useful components from secondary raw materials based on hard metals, *Metallurgical & Materials Engineering*. Vol. 23, No 2 (2017) pp. 167-181

4. Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u celini (M33)

4.1. Ž. Kamberović, Z. Anđić, M. Korać, M. Gavrilovski, A. Mihajlović, N. Jovanović, **N. Gajić**, Synthesis of environmentally friendly multipurpose metal sulfide tribological materials, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, 4-6. oktobar (2015) pp. 331-334, ISBN 978-86-7827-047-5

5. Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

5.1. **N. Gajić**, Z. Anđić, J. Đokić, Ž. Kamberović, Synergistic solid lubricants system based on selected sulfides of technology metals, *16th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering*, Beograd, Srbija, Decembar 6-8 (2017) p. 64, ISBN 978-86-80321-33-2

5.2. **N. Gajić**, Ž. Kamberović, Z. Anđić, J. Trpčevska, B. Plešingerova, J. Đokić, Synthesis of tribological WS₂ powder from oxide precursor, *20th annual conference YUCOMAT 2018*, Herceg Novi, Montenegro, 3-7. Septembar (2018) p. 71, ISBN 978-86-919111-3-3

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Наташа М. Гајић _____
број индекса _____ 4029/14 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
Синтеза и карактеризација прахова сулфида калаја и волфрама за примену у

триболошким материјалима

резултат сопственог истраживачког рада,

да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,

да су резултати коректно наведени и

да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду,

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Наташа М. Гајић

Број индекса ___4029/14

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Синтеза и карактеризација прахова сулфида калаја и волфрама за примену у триболошким материјалима.

Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Потписани/а Наташа М. Гајић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду,

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза и карактеризација прахова сулфида калаја и волфрама за примену у

триболошким материјалима

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду,

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза и карактеризација прахова сулфида калаја и волфрама за примену у триболошким материјалима”, аутора Наташе М. Гајић, мастер инжењера технологије, констатујем да утврђено подударање текста износи 14 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

04.11.2019. године

Ментор

Др Жељко Камберовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет