



**УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА ЧАЧАК**

Дарко Косановић, дипл. физ. хем.

**УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И
СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА
 $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ КЕРАМИКЕ**

Докторска дисертација

Чачак, 2013

**УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА ЧАЧАК**

Ментор: Др Алекса Маричић, професор емеритус

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
<i>I. Аутор</i>
Име и презиме: Дарко Косановић
Датум и место рођења: 10.05.1982. Београд
Садашње запослење: Истраживач приправник, Институт техничких наука САНУ, Београд
<i>II. Докторска дисертација</i>
Наслов: Утицај параметара синтезе и структуре на електрична својства $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ керамике.
Број страница: 158
Број слика: 88
Број библиографских података: 131
Установа и место где је рад израђен: Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука Чачак
Научна област (УДК): Електротехничко и рачунарско инжењерство
Ментор: Др Алекса Маричић, проф. емеритус Факултета техничких наука Чачак
<i>III. Оцена и одбрана</i>
Датум пријаве теме: 19. септембар 2012. год
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације: 108-1539/9 од 17.10.2012. год
Комисија за оцену подобности теме и кандидата: <ol style="list-style-type: none"> 1. Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак 2. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 3. Др Владимир Павловић, научни саветник, Институт техничких наука САНУ, Београд 4. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 5. Др Нина Обрадовић, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд
Комисија за оцену докторске дисертације: <ol style="list-style-type: none"> 1. Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак 2. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 3. Др Владимир Павловић, научни саветник, Институт техничких наука САНУ, Београд 4. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 5. Др Нина Обрадовић, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд
Комисија за одбрану докторске дисертације: <ol style="list-style-type: none"> 1. Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак 2. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 3. Др Владимир Павловић, научни саветник, Институт техничких наука САНУ, Београд 4. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 5. Др Нина Обрадовић, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд
Датум одбране дисертације:

С А Д Р Ж А Ј

Предговор	III
У В О Д	1
1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
1.1. Добијање нових материјала задатих својстава са гледишта зависности фундаметалних и примењених истраживања у науци	3
1.1.1. Узрочна веза између фундаметалних и примењених истраживања у науци о материјалима	3
1.1.2. Повезаност природних и техничких наука	4
1.1.3. Моделовање и симулација у науци о материјалима	6
1.2. Значај фероелектричних материјала	10
1.2.1. Фероелектрични материјали и фероелектрични фазни прелаз	10
1.2.2. Структурна својства перовскита	14
1.3. Структура и својства материјала баријум-стронцијум-титаната (BST)	15
1.3.1. Кристална структура баријум-стронцијум-титаната (BST)	16
1.3.2. Фазни прелази	17
1.3.3. Електрична својства баријум-стронцијум-титаната ..	19
1.4. Синтеровање материјала	22
1.4.1. Општи принципи	22
1.4.2. Активирано синтеровање	25
1.4.3. Реакционо синтеровање	26
1.4.4. Кинетика синтеровања	28
1.5. Механичка активација и механохемијска синтеза материјала	32
1.5.1. Механичка активација	32
1.5.2. Механохемијска синтеза материјала	33
1.5.3. Принципи механичке активације	34
1.5.4. Кинетика процеса механичке активације	37
1.5.5. Утицај термичких процеса који се одигравају у току механичког третмана на дефектну структуру дисперзног система	39
1.5.6. Активација прахова у високоенергетским млиновима ..	42
1.5.7. Веза синтеровање – механичка активација	45
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	47
2.1. Механичка активација BST праха и хладно обликовање праха	47
2.1.1. Млевање	47
2.1.2. Микроструктурна анализа	48

2.1.3. Одређивање средње величине честица и расподеле величине честица	59
2.1.4. Рендгенско-дифракциона анализа за BST прах	60
2.1.5. Термијска анализа	66
2.2. Пресовање активираних BST прахова	70
2.3. Изотермско синтеровање испресака механички активираних BST	73
2.4. Дилатометрија неизотермског синтеровања испресака механички активираних BST	75
2.4.1. Микроструктура синтерованог система BST	81
2.4.2. Рендгенски дифракциони спектри синтерованих BST узорака	87
2.5. Електрична својства синтерованих узорака BST	90
2.5.1. Испитивање утицаја механичке активације на импеданс спектре BST керамике	90
3. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА.....	106
3.1. Утицај механичке активације на морфолошке промене BST праха	106
3.2. Рендгенска дифракциона анализа BST прахова	112
3.3. Термијска анализа BST прахова	116
3.4. Утицај механичке активације на згушњавање и еволуцију микроструктуре синтерованог BST	120
3.5. Рендгенска анализа синтерованих узорака	127
3.6. Проучавање утицаја механичке активације на електрична својства BST керамике	132
3.6.1. Анализа електричних својстава импеданс-спектроскопијом	136
4. ЗАКЉУЧАК	144
5. ЛИТЕРАТУРА	148

Предговор

Ова докторска дисертација урађена је у оквиру пројекта ОИ 172057 "Усмерена синтеза, структура и својства мултифункционалних материјала" Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије и пројекта Ф/198 Фонда за научна истраживања Српске академије наука и уметности.

Материјали на бази $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ (BST) налазе широку примену у електроници (нпр. за вишеслојне керамичке кондензаторе, уређаје који процесирају микроталасне сигнале, меморијске елементе у DRAMs (Dynamic Random Access Memory) и у NVRAM (Non Volatile Random Access Memory) итд. Имајући ово у виду, а узимајући у обзир значај ових материјала као фероелектрика, циљ ове дисертације је проучавање зависности између синтезе, структуре и својстава материјала, на примеру механички активiranог BST. Оваква проучавања механички активiranог BST недовољно су проучена, а поменути вид активације последњих година постаје врло значајна техника за добијање нових материјала.

Докторска дисертација "Утицај параметара синтезе и структуре на електрична својства $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ керамике" осмишљена је у Институту техничких наука – САНУ, Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, Институту за нуклеарне науке Винча (лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје) и Факултету техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације урађена су под непосредним руководством ментора проф. др Алексе Маричића, професора емеритуса Факултета техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу и проф. др Владимира Павловића, научног саветника Института техничких наука САНУ. Овом прилоком им захваљујем на великој и несебичној подршци, корисним дискусијама и саветима током мог истраживачког рада.

Посебну захвалност дугујем академику Момчилу М. Ристићу, редовном члану САНУ, за помоћ у мом научном развоју, а који ми је помагао саветима и током израде ове дисертације.

Такође захваљујем др Нини Обрадовић, др Небојши Митровићу и др Слободану Ђукићу (Факултет техничких наука у Чачку), на исцрпним дискусијама и сугестијама које су биле од изузетне помоћи.

Комплексност истраживања захтевала је употребу различитих метода синтезе, анализе и карактеризације материјала. Из тог разлога ова истраживања су реализована у више лабораторија и уз помоћ великог броја мојих колега. Захваљујем на сарадњи, др Миодрагу Митрићу (ИНН Винча), Александру Косановићу, др Горану Бранковићу, др Марији Весни Николић, др Ненаду Николићу и Александру Радојковићу (Институт за мултидисциплинарна истраживања-Лабораторија за материјале), др Вери П. Павловић (Машински факултет у Београду), др Војиславу Митићу (Електронски факултет у Нишу).

Драгим колегиницама и колегама из Института техничких наука САНУ, др Смиљи Марковић, др Небојши Лабусу, Јелени Живојиновић, Сузани Филиповић и Адриани Пелеш, изражавам захвалност на стручној и пријатељској подршци коју су ми пружили приликом настојања да ова дисертација постане стварност.

Најискренију захвалност дугујем својој породици, која је имала стрпљења и разумевања за мој рад, пре свега мојој мајци Мирјани и оцу Александру Косановићу, који су ми дали изузетно значајну подршку да докторску дисертацију са успехом завршим.

Чачак, 2013.

Дарко Косановић

УВОД

Резултати истраживања у области електронске керамике у највећој мери директно зависе од познавања процеса консолидације (пресовање и синтеровање) керамичких прахова, што, посматрано са гледишта поимања природе, указује на универзалност овога процеса. Развој савремених керамичких материјала омогућен је захваљујући мултидисциплинарном проучавању и доприносу истраживања у различитим областима као што су наука о материјалима, физика, хемија и електроника. Резултати научног и технолошког истраживања објављују се у различитим научним публикацијама, што је израз великог значаја електронске керамике у савременој техници. Према актуелним научним истраживањима која се односе на пројектовање и развој нових електронских керамичких компоненти (изолаторска, термисторска, електрооптичка, пиезоелектрична керамика, меморијски уређаји на бази фероелектричне керамике итд.), BST керамика као и једињења са структуром перовскита су од посебног интереса. Кондензаторска керамика на бази BST обухвата: високофреквентне кондензаторе (променљиви, нелинеарни кондензатори чија се електрична капацитивност јако мења са променом примењеног напона), вишеслојне кондензаторе са релативном диелектричном константом $\epsilon_r \in (1-15) \cdot 10^3$ (заступљене у технологији дебелослојних хибридних кола), чип-кондензаторе са баријерним слојем код којих је $\epsilon_r \in (20-80) \cdot 10^3$, итд. У оквиру ове групе материјала, вишеслојни керамички кондензатори (MLCCs - Multi Layer Ceramic Capacitor) су већ дуже време један од најважнијих и широко коришћених пасивних компоненти у електронској индустрији. Такође, BST је широко проучаван и развијан за потенцијалну примену у динамичким «random access» меморијама и у NVRAM уређајима са недеструктивном модом читавања. Танки филмови BST показују предности у низу примена, како у меморијским елементима у NVRAM и DRAM уређајима (у компјутерима, мобилним телефонима, дигиталним камерама, MP3 плејерима и мноштву других портабл уређаја), тако и у електрооптичким прекидачима, оптичким таласоводима, пироелектричним детекторима, оптичким модулаторима, итд.

Баријум-стронцијум-титанат, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, (BST) је фероелектрични материјал са тетрагоналном структуром на собној температури за $x < 0,3$, који има перовскитну структуру (ABO_3). BST је чврст раствор састављен од титаната, баријум-титаната ($BaTiO_3$) и стронцијум-титаната ($SrTiO_3$). $BaTiO_3$ је фероелектрични материјал са Киријевом температуром ($T_c = 393K$), док је $SrTiO_3$ параелектрични материјал са нефероелектричним фазним трансформацијама код кога је Кири температура ($T_c = 105K$). На собној температури за систем чврстог раствора у фероелектричној фази садржај Ва је у опсегу од 0,7 до 1,0; док је садржај Sr у параелектричној фази мањи од 0,7. Киријева температура BST линеарно опада са повећањем концентрације Sr. Због тога Кири температура BST а самим тим и њене особине могу бити прилагођене широком опсегу да би се задовољили захтеви различитих примена. Ова врста флексибилности особина а самим тим и потенцијални опсег примене није присутан код конвенционалне фероелектричне керамике. Постоји неколико различитих метода за синтезу праха $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, било сувом или мокром хемијском синтезом. Прва група метода заснованих на реакцијама у чврстом стању, су и најчешће методе за добијање BST док су у другој групи ко-преципитација, спреј пиролиза и неке сол-гел технике. Међу њима су и хидротермалне технике које представљају комерцијалан начин за добијање датог материјала. Свака од ових метода има своје предности и мане. Неке од тих предности су добијање суперфиног праха високе чистоће и низак степен агломерације, док су недостаци висока температура калцинације (од $1000^\circ C$ до $1200^\circ C$), затим коришћење веће количине почетног праха, велика величина зрна због чега се не могу користити за добијање материјала са великом диелектричном константом. У скорије време у циљу снижења температуре калцинације и добијања материјала дефинисане микроструктуре, све више се користи и метода механичке активације.

Циљ овог рада је да покаже утицај механичке активације и режима синтеровања на промену структуре и електрична својства BST керамике. На основу детаљне анализе температурске зависности, реалне диелектричне пропустљивости и тангенса угла губитака, као и утицаја механичке активације на промену фреквентних карактеристика биће дефинисани оптимални технолошки параметри за добијање $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ керамике унапређених електричних карактеристика.

1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

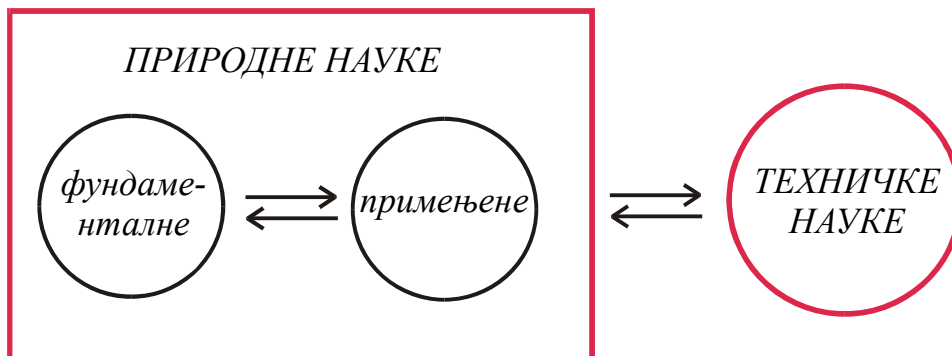
1.1. Добијање нових материјала задатих својстава са гледишта зависности фундаменталних и примењених истраживања у науци

1.1.1. Узрочна веза између фундаменталних и примењених истраживања у науци о материјалима

Теоријска достигнућа фундаменталних истраживања представљају основу експерименталних примењених истраживања. У суштини, примењена истраживања усмерена су на решавање практичних проблема, односно на тражење могућих научно-фундаменталних решења која представљају основу за инжењерска остварења.

Интензиван развој науке о материјалима у другој половини прошлог века био је последица фундаменталних истраживања у физици, хемији и математици, а опет таква мултидисциплинарна наука била је основа развоја нових технологија без којих објективно не би било развоја савремене електронике, машиноградње, васионске технике.

Између појединих научних дисциплина постоји узрочна веза приказана на сл. 1.1.-1.



Сл. 1.1.-1. Веза између природних и техничких наука.

Овако размотрен однос фундаменталних и примењених природних наука, као и техничких наука очигледно доказује да су оне само карике јединственог ланца науке, без којег нема и не може бити даљег развоја.

Али, без обзира на ово, често се примењена истраживања безразложно супротстављају фундаменталним. Међутим, објективна је чињеница да су фундаменталне науке усмерене на тражење истине, док примењене науке треба да дају одговор на то како реализовати резултате фундаменталних истраживања.

Примењена истраживања, у принципу, усмерена су на свестрано проучавање нове појаве како са гледишта одређене могуће примене, тако и са гледишта одговарајућег тумачења. Ово је полазна тачка одређеног инжењерског остварења. У ствари, примењена истраживања доприносе тражењу техничких решења, остварујући истовремено везу између природних и техничких наука.

За утврђивање механизма везе између фундаменталних и примењених истраживања неопходно је прецизно одредити узрочну функцију која дефинише интеракцију природних наука и инжењерске делатности.

Коначно, са гледишта узајамног односа техничких и природних наука неоспорно је да су техничке науке чврсто повезане са примењеним наукама, пошто имају исти задатак – практична примена резултата фундаменталних истраживања.

1.1.2. Повезаност природних и техничких наука

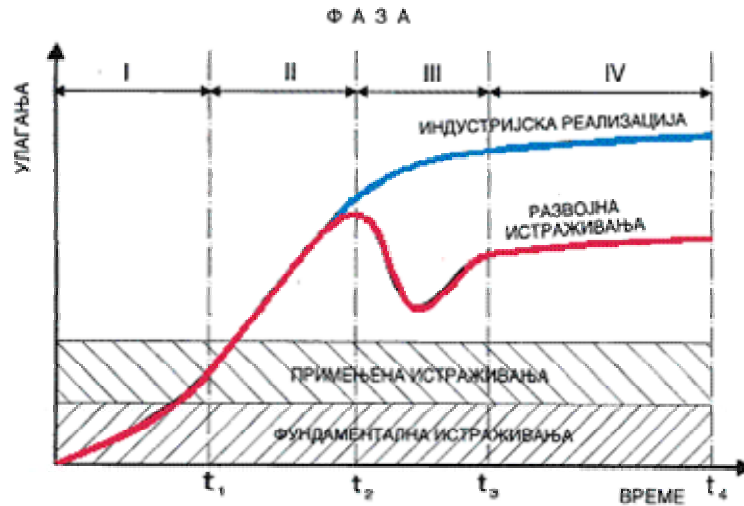
Савремени приступ тумачењу значаја науке и настојање да се наука претвори у значајну производну снагу и постане покретач развоја врло често се до те мере упрошћава, да сви напори који се чине у том правцу доприносе негацији основног настојања. Јер, немогуће је замислити било какав научни прогрес без остваривања узрочне повезаности природних и техничких наука, која, међутим, не сме ни у ком случају да буде формалног карактера.

Ако се пође од чињенице да се данас технички прогрес остварује кроз ланац који се састоји од три карике:

- фундаментална (основна) истраживања,
- примењена истраживања и
- практична примена резултата примењених истраживања уз даља сопствена развојна истраживања,

онда се међусобна повезаност ових карика може приказати општом “логистичком кривом”, чија су основна својства изведена на основу анализе процеса раста у органском свету, економији и науци.

Веза науке и индустријске реализације, приказана је на сл. 1.1.-2.



Сл. 1.1.-2. Веза науке и индустријске реализације [1].

I фаза - фаза основних истраживања ($0-t_1$) у зависности од научног нивоа и улагања у ова истраживања, временски може да буде веома различита. У принципу, *фундаментална истраживања морају бити перманентна*, јер се само на тај начин остварују неопходни услови реализације II-IV фазе, али при томе не смеју да буду увек директно зависна од ових. У I фази се, такође, врши и стални развој кадра који ће радити у свим областима истраживања, укључујући и индустријску реализацију. Тиме се, заправо остварују неопходни услови и за узрочну повезаност свих истраживања и индустријске реализације.

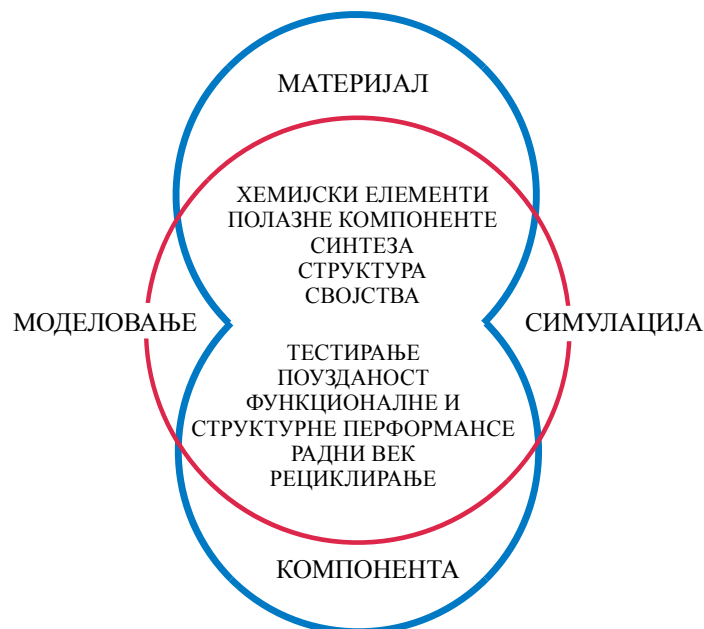
II фаза (t_1-t_2) започиње скоком изазваним сазнањем о потенцијалној вредности одговарајућег открића. Ово је фаза максималне активности. Карактеристике II фазе су појава конкретног пројекта и повећање броја истраживача који се баве усмереним и примењеним истраживањима. У току II фазе главну улогу има економска перспективност. Резултати који су постигнути током фундаменталних истраживања користе се у примењеним истраживањима, чији резултати даље служе за реализацију конкретног програма производње.

III фазу (t_2-t_3) карактерише раздвајање састава научних и стручних радника. Значајан пораст активности остварује се сада за рачун веће ангажованости инжењера, конструктора, администратора, техничара, итд. Истовремено долази до смањења броја научних радника који се баве развојним истраживањима. Ово условљава смањење финансијских трошкова за усмерена истраживања, тако да су на крају III фазе улагања у истраживања минимална.

IV фазу (t_3-t_4) карактерише истовремена независност, али и узрочна повезаност индустријске реализације и сопствених развојних истраживања на рачун притицања средстава из индустријске реализације. Ово је условљено неопходношћу даљег развоја производње, јер одржавање постигнутог нивоа, односно даље осавремењавање, захтева нове научне резултате. У светлу оваквих законитости о повезаности науке и индустријске реализације сигурно је да би и требало тражити и оптимално решење за развој научно-истраживачке делатности. Анализа савременог развоја науке показује да је неопходно учинити све да се остваре мултидисциплинарни програми.

1.1.3. Моделовање и симулација у науци о материјалима

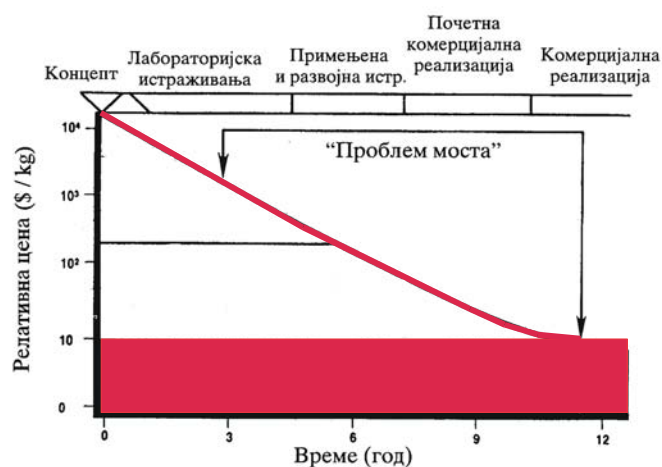
За науку о материјалима велики значај имају моделовање и симулација [1]. Концепти моделовања треба да су засновани на комплексној повезаности појединих секвенци од основног стања материје (преко синтезе материјала) до својстава готових компонената (сл. 1.1.-3), водећи при том рачуна о принципима самоорганизације.



Сл. 1.1.-3. Моделовање и симулација у науци о материјалима [2].

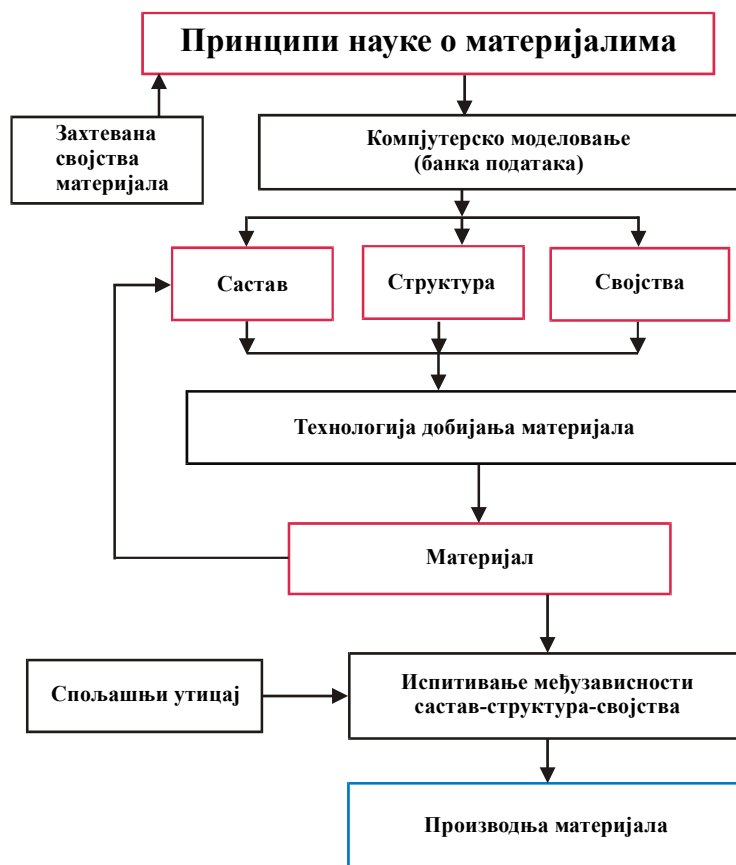
Овако добијени материјали су без недостатака који су својствени материјалима добијеним традиционалним методама (неједнородности структуре и хемијског састава)[2].

Детаљна проучавања проблема добијања нових материјала показују да период од почетка истраживања у лабораторијским оквирима до почетка комерцијално оправдане производње износи око 10 година (сл. 1.1.-4) [2].



Сл. 1.1.-4. Типична крива развоја нових материјала [2].

У сагласности са овим је, на пример, реална шема добијања функционалних материјала (сл. 1.1.-5) која је развијена на принципима конфигурационог модела Г. В. Самсонова [3-6].

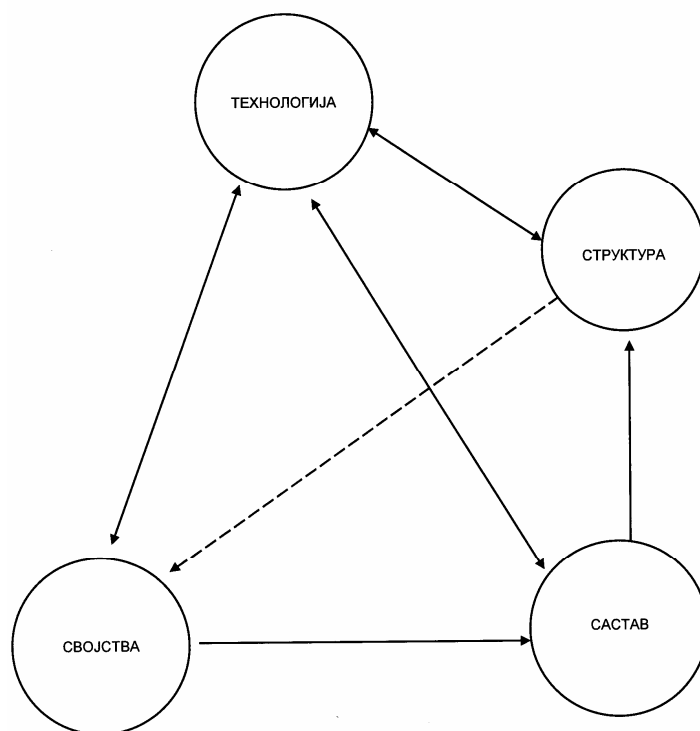


Сл. 1.1.-5. Шема добијања функционалних материјала [3-6].

Полазећи од принципа овог модела могуће је поставити шему “состав-структура-својства-технологија”, на основу које се сада дефинишу принципи примене материјала. У зависности од добијених својстава материјала може бити остварена корелација структуре, својстава и технологије добијања.

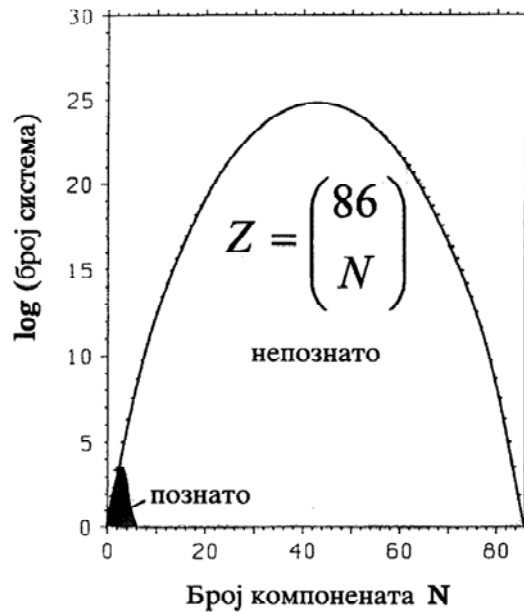
Коначно, имајући у виду савремени развој нових функционалних материјала, поставља се питање перспективе добијања потпуно нових материјала.

На сл. 1.1.-6 приказан је број могућих фазних дијаграма у функцији броја елемената. Данас постоји 86 простих система (елемената), 3655 бинарних система, више од 100.000 тернарних система, мада је теоријски могуће да постоји $6,6 \cdot 10^{24}$ фазних дијаграма са само 43 елемента.



Сл. 1.1.-6. Тетрада "Састав-Структура-Својства-Технологија".

Број до сада истражених фазних дијаграма износи око 10.000. Ово је на сл. 1.1.-7. (“планина” материјала) приказано малом тамно шрафираном површином. Ова површина [7] репрезентује све познате материјале.



Сл. 1.1.-7. "Планина" материјала [7].

Однос познатих према могућим фазним дијаграмима је мањи од 10^{-22} . Већа бела површина приказује резервоар нових материјала. Међутим, многе од могућих комбинација елемената неће имати практичан значај. Али комбинације многих елемената довешће сигурно до сасвим нових материјала.

При том треба свакако имати у виду да се традиционалне технологије добијања материјала заснивају, углавном, на квазиравнотежним процесима, који обезбеђују формирање структуре у условима стремљења система стању које карактерише минимална вредност слободне енергије. Ово у великој мери ограничава могућности циљаног управљања структуром и својствима материјала и, по правилу, не дозвољава добијање материјала хомогене истородне структуре. У отвореним системима, које карактерише интензиван спољашњи утицај, који обезбеђује да се увећањем термодинамичких сила или/и флуксева критичних вредности, које одговарају тачкама бифуркације, одиграва самоорганизација дисипативних структура с новим карактеристикама симетрије, које карактеришу начин организације појединих елемената и везе међу њима. Под организацијом овде се, дакле, подразумевају процеси током којих се остварују сложеније и савршеније структуре, које обезбеђују смањење ентропије и производње енергије у систему, а те ће структуре, објективно, представљати својства потпуно нових материјала [8].

У свету се овакав приступ природним наукама сматра као потпуно логичан, нарочито када финансирање врше организације које су у основи задужене и за реализацију примењених програма. Изложени принципи везе фундаменталних и техничких наука, као и производње, представљају основу за формирање јединствених научних програма у којима се изучавају природне законитости, али у оквиру којих се обављају усмерена и примењена истраживања, која су објективно основа целокупног истраживачко-развојног програма. На овај начин техничке науке постају специфичан систем знања која омогућавају процес трансформације резултата фундаменталних и примењених истраживања у технолошке процесе, откривање и развој нових метода конструкционо-техничке делатности, једном речју – материјализацију знања.

1.2. Значај фероелектричних материјала

Фероелектрични керамички материјали, фероелектрици, су најчешће титанати земноалкалних метала: BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ и др. Још 1946. године је установљено да BaTiO_3 има диелектричну пропустљивост сто пута већу од до тада коришћених изолатора. Керамички кондензатори на бази титаната врло великог капацитета, а малих димензија омогућили су минијатуризацију електронских уређаја. Свој назив су добиле због постојања диелектричне хистерезисне петље $D(E)$ аналогно магнетној хистерезисној петљи $B(H)$. Због тога, на температури вишој од неке критичне Киријеве температуре (T_c), фероелектрични материјали губе фероелектрична својства и прелазе у тзв. параелектрично стање у коме нема спонтане поларизације сталних електричних диполних момената тзв. домена. Најбоља својства међу њима има $(\text{BaTiO}_3)_{0,65}(\text{SrTiO}_3)_{0,35}$ због великог ϵ_r и одговарајућег $\text{tg}\delta$. Недостатак им је велика и изразито нелинеарна промена капацитивности са променом температуре ($[\Delta C/C]/\Delta t$), у опсегу радних температура ($\sim 55\text{--}125^\circ\text{C}$), где имају фероелектрична својства [9].

1.2.1. Фероелектрични материјали и фероелектрични фазни прелаз

Фероелектрични материјали имају константан макроскопски електрични диполни момент у одсуству електричног поља. На високим температурама,

индивидуални електрични диполи јона у кристалу насумично су оријентисани, што одговара параелектричној фази састава. Снижавањем температуре ти се диполи оријентишу у заједничком смеру и на тај начин подлежу прелазу из параелектричне у фероелектричну фазу. Тај се прелаз догађа у критичној тачки која се назива Киријевом температуром, T_C . Киријева температура је специфична за сваки фероелектрични материјал. Фазни прелаз из параелектричне у фероелектричну фазу, термодинамички гледано, може бити и прве и друге врсте. Примена спољашњег електричног поља може променити врсту прелаз тако да ће прелаз у присутности поља увек бити прве врсте [9]. Прелаз прве врсте је дисконтинуиран тј. спонтана поларизација постиже вредност различиту од нуле одмах испод T_C , док је прелаз друге врсте континуалан, што значи да износ спонтане поларизације снижењем температуре испод T_C континуално расте од вредности нула [10].

Код ове врсте материјала диелектрична пропустљивост расте са порастом температуре, а своју максималну вредност има управо на T_C , док изнад ње нагло пада, што се види из релације (1.2.-1):

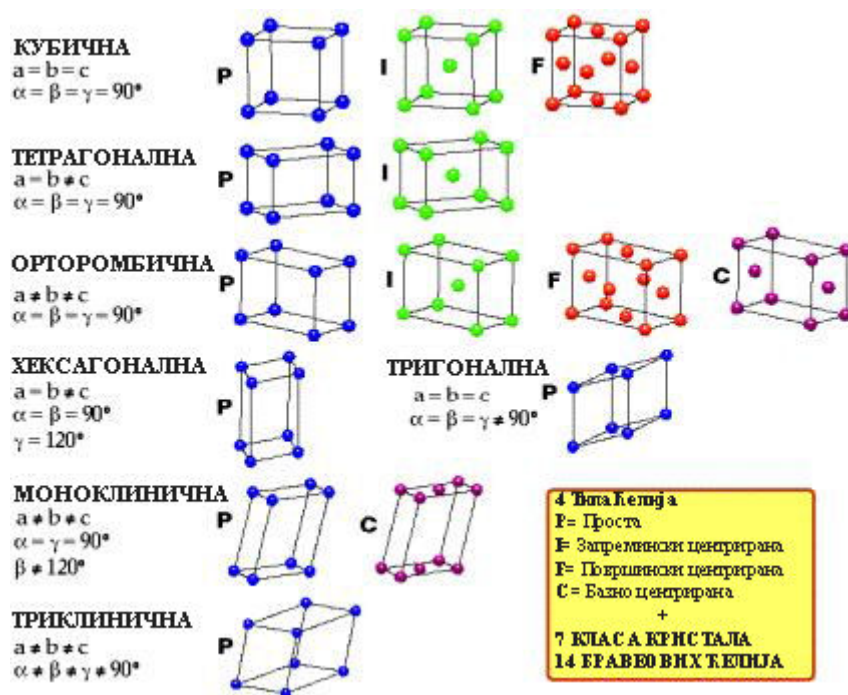
$$\varepsilon = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.2.-1)$$

где су ε – диелектрична константа, C – Киријева температура, T – укупна температура у К и θ – Кири-Вајсова (Curie – Weiss) температура.

Због таквог понашања диелектричне константе, њено мерење у зависности од температуре један је од начина одређивања Киријеве температуре T_C . Да би материјал имао фероелектрична својства потребно је да центри позитивног и негативног наелектрисања нису на истом месту што значи да кристал нема центар симетрије. Кристали су, зависно о њиховој геометрији, класификовани у седам кристалографских састава: триклинични, моноклинични, орторомбични, тетрагонални, тригонални, хексагонални и кубични (сл. 1.2.-1), који се даље деле на 32 кристалне групе од којих 11 поседује централну симетрију (сл. 1.2.-2).

Фероелектрици су нелинерни диелектрици, тј. њихова поларизација нелинеарно зависи од величина спољашњег поља, и за разлику од поларизације

обичних пироелектрика, код одређеног износа електричног поља постиже се zasiћење [11].



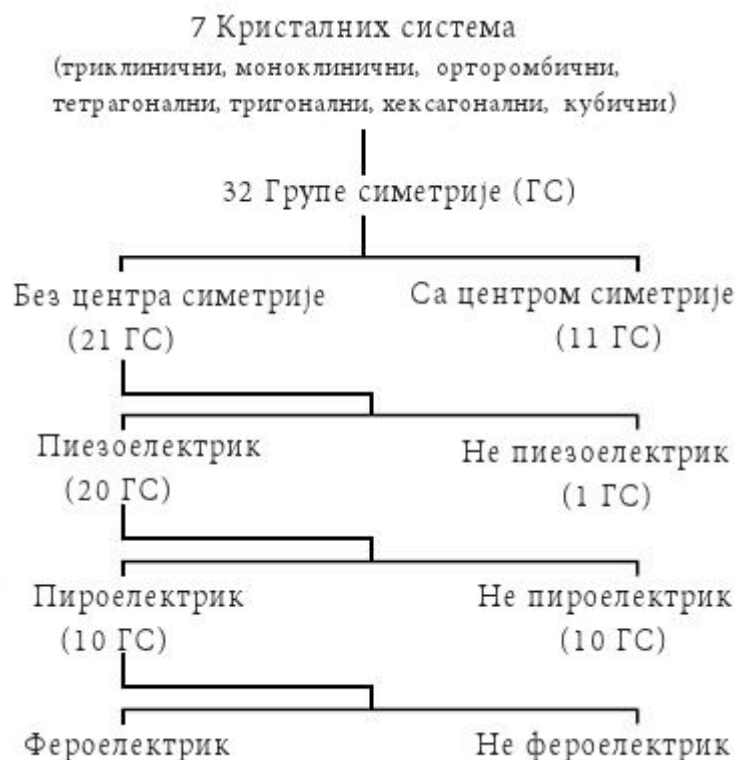
Сл. 1.2.-1. Седам кристалографских структура [11].

Доменска структура узрокује компензацију поларизације због супротних смерова поларизације у доменима. Такво се стање назива полидоменско и оно одговара стању минималне енергије кристала. Деловањем електричног поља на кристал, смер спонтане поларизације антипаралелних домена се мења и успоставља се монодоменско стање. Променом смера спољашњег поља мења се и смер укупне поларизације кристала, а престанак његовог деловања за неке фeroелектрике значи повратак у полидоменско стање с различитим временима релаксације за различите кристале, док за остале значи задржавање монодоменског стања.

Класификација фeroелектричних кристала

Прелази код фeroелектрика могу се грубо поделити у два типа [12]:

1. Типа ред/неред
2. Типа помераја (фeroелектрици са претежно јонским карактером хемијских веза као што су многа једињења са структуром перовскита: BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , BaSrO_3 , SrTiO_3 итд.)



Сл. 1.2.-2. Шематска подела кристалографских састава и њихових својстава [11].

У ред-неред фероелектрике убрајају се кристали са водониковим везама у којима је кретање протона повезано са фероелектричним својствима, као нпр. калијум дихидроген фосфат (KH_2PO_4) [12].

Код фероелектрика са структурним фазним прелазом типа помераја, при структурном фазном прелазу из параелектричне у фероелектричну фазу долази до извесног померања одређене врсте атома унутар једне ћелије (нпр. померање подрешетке катјона у односу на подрешетку анјона), тако да јединична ћелија бива подвргнута дисторзији и настаје промена симетрије кристала, тј. прелаз у фазу ниже симетрије. Поменуто мало померање атома је праћено формирањем електричног дипола унутар јединичне ћелије. Сходно наведеном, прелази типа помераја су окарактерисани варирањем потенцијалне енергије система са променом температуре, при чему је она квазихармонијска на високим температурама (у високосиметричној параелектричној фази), док испод Кири тачке (T_C) постоје вишеструки потенцијални минимума за положај централног катјона у јединичној ћелији и испољава својство система да остане у једном од минимума. Са порастом температуре у фероелектричној фази, размак између минимума се смањује до T_C , када потенцијална баријера између минимума

нестаје. Фероелектрици са фазним прелазом типа помераја су углавном јонски кристали или кристали у којима поред доминантно јонске везе веома значајну улогу има и ковалентна веза [13].

1.2.2. Структурна својства перовскита

Највише истраживана група познатих фероелектричних оксида су перовскитски кристали. Идеална перовскитска структура је структура високе симетрије (просторна група $Rm3m$) и за већину кристала одговара високотемпературној параелектричној фази. Њена општа формула је ABO_3 , где је А моно- или бивалентан, В тетра- или петовалентан метал. А – атоми су смештени у угловима "кубичне" решетке, В – атоми су запремински, а атоми кисеоника разгранато центрирани (сл. 1.3.-2). Кисеоников октаедар, тј. O_6 група, је чврсти део који врло мало одступа од потпуно правилног октаедра чак кад су присутне друге деформације кристалне решетке.

Померање В – катиона из центра независан је процес који доводи до појављивања дипола односно фероелектричног или антифероелектричног понашања [14].

Перовскитска структура је потпуно одређена величином кисеоникових октаедара који садрже В – атом док А – атоми морају попунити рупе између октаедара. Ти услови дају везу између идеалних јонских радијуса:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.2.-2)$$

У перовскитној структури то неће бити задовољено, а одступање се мери фактором толеранције дефинисаним на следећи начин:

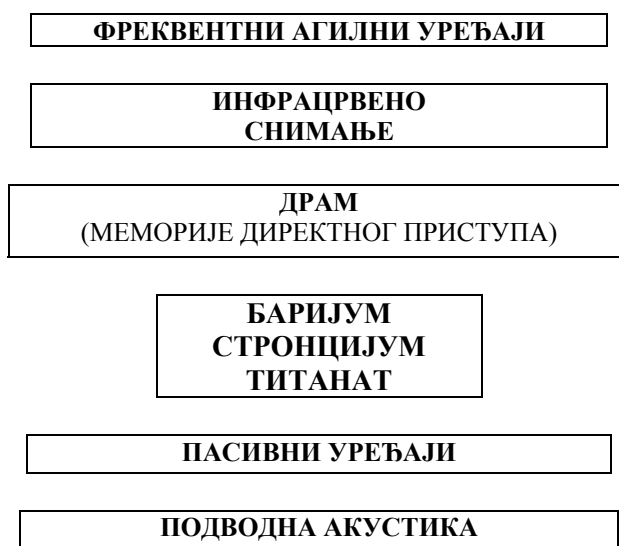
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.2.-3)$$

Ако је $t > 1$, А – О удаљеност је премала за кисеоников октаедар па ће таква структура преферирати мале поларне дисторзије, као нпр. у случају титана баријума. У супротном, ако је $t < 1$ значи да је А-атом мали у односу на простор између кисеониковог октаедра па се зато не може ефективно везати са свих 12

суседних атома кисеоника. У том су случају префериране ротације кисеониковог октоедра, што је случај у кристалима стронцијум титаната или калцијум-титаната [9]. Физичка својства перовскитских кристала су врло различита и зависе управо о катионском саставу и распореду.

1.3. Структура и својства материјала баријум-стронцијум-титаната (BST)

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) је континуиран чврст раствор састављен од два традиционална фероелектрика, баријум титаната ($BaTiO_3$) и стронцијум титаната ($SrTiO_3$). Киријева температура BST линеарно опада са повећањем концентрације Sr при брзини од $3,4^\circ C$ по молском уделу Sr. Због тога Кири температура BST а самим тим и њене особине могу бити прилагођене широком опсегу да би се задовољили захтеви различитих примена [15]. Ова врста флексибилности особина а самим тим и потенцијални опсег примене није присутан код конвенционалне фероелектричне керамике. Различите области примене за које се BST може тренутно истраживати приказане су на сл. 1.3.-1:

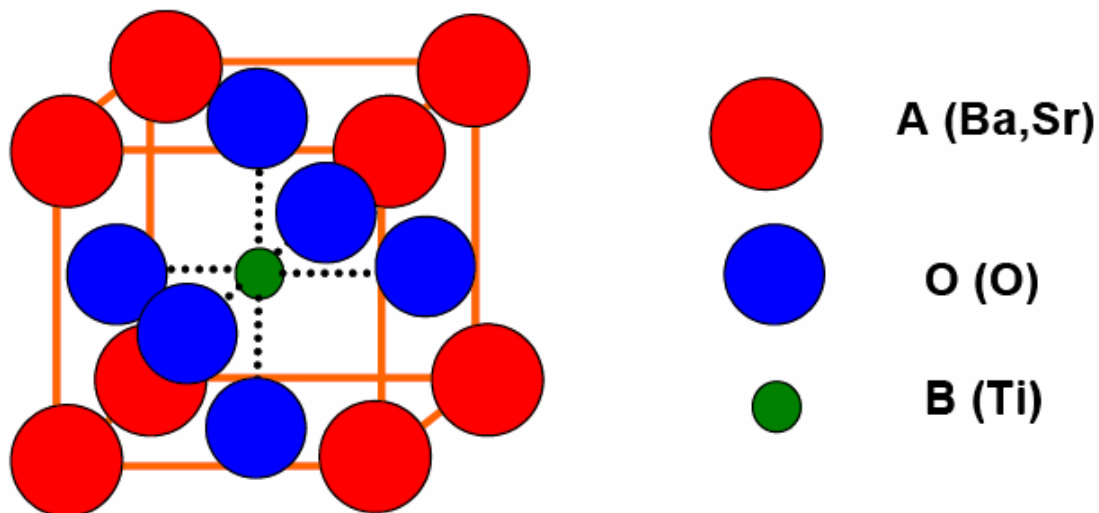


Сл. 1.3.-1. Потенцијалне области примене баријум-стронцијум-титаната.

У овом делу је дискутовано о кристалној структури, фазним прелазима, поларизацији и микроструктури баријум-стронцијум-титаната и утицај ових својстава на његов електрични учинак.

1.3.1. Кристална структура баријум-стронцијум-титаната (BST)

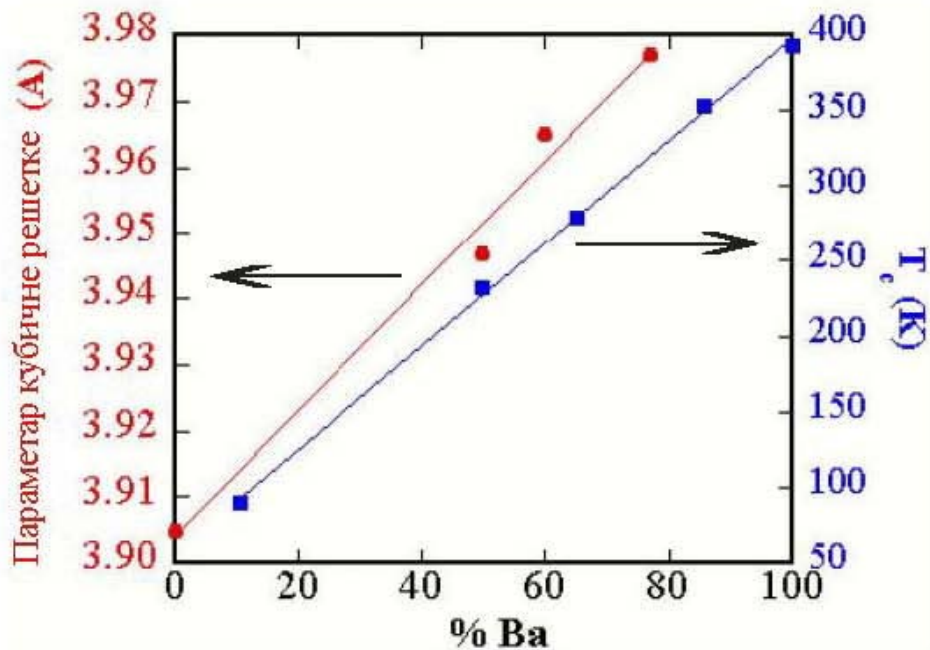
Кристали BST постоје и у кубичној и у тетрагоналној симетрији у зависности од односа (Ba/Sr) и Кири температуре хемијског састава. BST припада породици перовскита (ABO_3). У BST, Ba^{2+} и Sr^{2+} јони заузимају места се у угловима коцке и подељена је у осам суседних ћелија. То нам даје укупно 0,5 баријумових и 0,5 стронцијумових атома по ћелији. Шест атома кисеоника заузимају централну (површинску) позицију на шест страна и деле се између две суседне ћелије, што чини три атома кисеоника по ћелији. Ti^{4+} , који је најмањи од атома у кристалу, смештен је у центру кубичне ћелије. Слободна кретања и спонтана поларизација BST се углавном приписује кретањем атома титанијума [16,17]. Кристална структура BST у својој кристалној фази је приказана на сл. 1.3.-2.



Сл. 1.3.-2. Перовскитна кристална структура BST у кубној фази без спољашњег електричног поља [16].

1.3.2. Фазни прелази

Због различитог понашања матичних фeroелектричних материјала BaTiO_3 и SrTiO_3 , понашање фазних прелаза се мења са променом састава у BST. Варијације Кири температуре и параметара решетке (дефинисане као растојање параметара решетке) BST са саставом Ba приказано је на сл. 1.3.-3 [18].

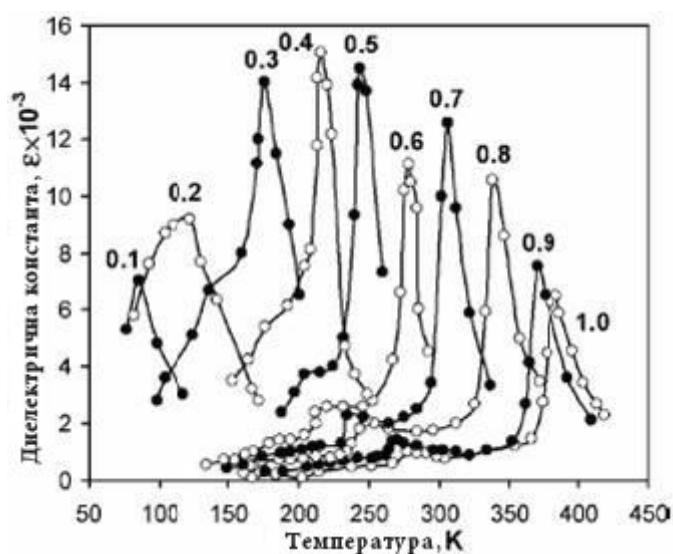


Сл. 1.3.-3. Варијација Кири температуре и параметара решетке BST са променама у процентном саставу баријума [18].

BaTiO_3 ($T_c = 393\text{K}$) је прототип фeroелектрика који пролази кроз низ кристалних структура при прелазу из фeroелектричне у параелектричну фазу [19]. SrTiO_3 је почетни фeroелектрик тј. показује квантну фeroелектричност што значи да иако пролази кроз фазни прелаз при веома ниским температурама ($T_c = 105\text{K}$), квантни ефекат спречава завршни прелаз на параелектричној фази. Зато треба доказати постојање фeroелектричног ефекта SrTiO_3 изнад своје Кири температуре или параелектрични ефект испод Кири температуре [20,21]. BST пролази кроз структурне промене, јер пролази кроз фазне прелази као и BaTiO_3 код кога концентрација Ba варира од 20 до 100 %. Као што је састав BST близак чистом SrTiO_3 , његово понашање се компликује конкуренцијом између

прототипа фeroелектричног прелаза и квантног фeroелектричног прелаза релативне транзиције.

Различите варијације релативне диелектричне пропустљивости BST са температуром за различите концентрације баријума и стронцијума приказане су на сл. 1.3.-4 [22]. Предпоставља се да је BST са $x = 0,5$ идеалан на собној температури за прилагођавање микроталасним апликацијама. То је због тога што је састав релативне диелектричне пермитивности висок и фазни прелаз се јавља при температурама знатно нижим од собне[23].



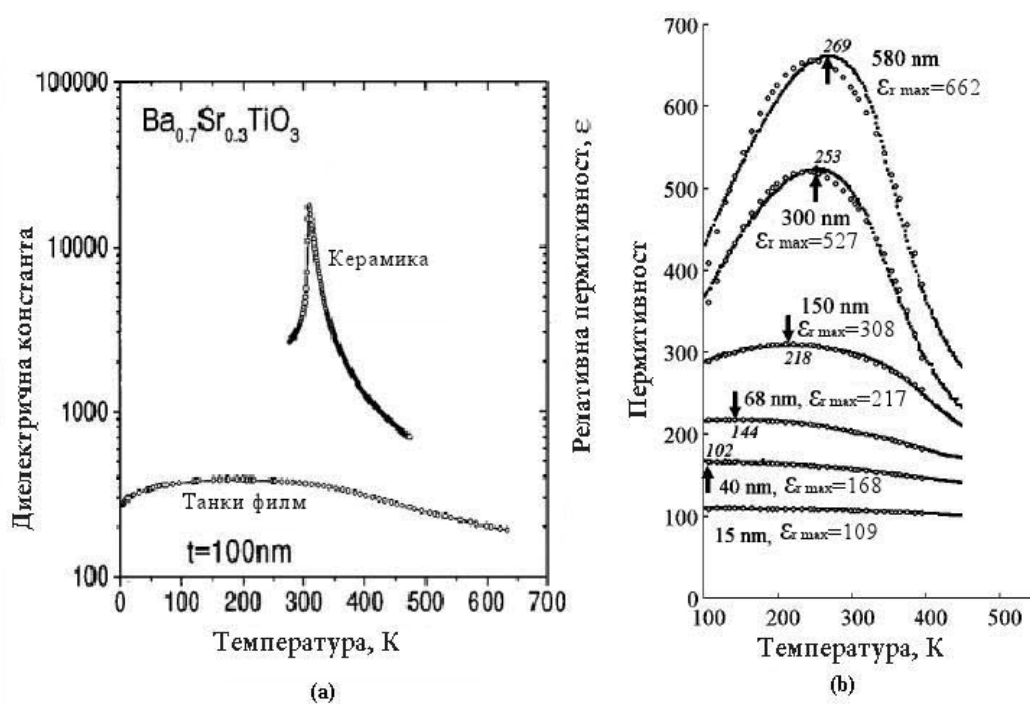
Сл. 1.3.-4. Температурска зависност релативне диелектричне пропустљивости BST за различите концентрације баријума и стронцијума [22].

Понашање фазних прелаза BST такође варира и у зависности од величине честица. Важне појаве које су уочене у особинама фазних промена BST јесу и управо промене величине честица.

Варијације релативне диелектричне пропустљивости са температуром постају све мање и мање су изражене са смањењем величине честица. При величини честица у опсегу од 100 nm, релативна диелектрична пропустљивост не показује скоро никакву промену са температуром. Дакле, пожељно је користити танке филмове за примене које захтевају стабилност у перформанси уређаја са температурским променама [15,24]. Поређење промена релативне диелектричне пропустљивости са керамиком и танким филмовима $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ приказано је на сл. 1.3.-5 (a) [15].

Оштар пик код релативне диелектричне пропустљивости посматран у области фазних прелаза дебелих слојева је потиснут све више што је дебљина мања. Фазни прелаз у области постаје шири на ширем опсегу температура. Дакле, карактеризација танких слојева (филмова) BST постаје сложенија као што се фeroелектрично понашање може посматрати у параелектричном делу и обрнуто [25]. Порекло ових промена у карактеристикама фeroелектрика са смањењем дебљине још није добро сагледано. Промена пермитивности са температуром за шест различитих дебљина фазе $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ приказана је на сл. 1.3.-5 (b).

Констатовано је такође да Кири температура BST танких филмова израђена на различитим подлогама, расте због повећавања унутрашњег напрезања филмова који произилазе из разлика термалног коефицијента експанзије (ТЕС) и/или разлике у параметру решетке филмова и подлоге [20,26].



Сл. 1.3.-5. Понашање фазних прелаза $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$. (a) Поређење промена диелектричне константе са температуром између керамике и танких филмова $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ [15], (б) Разлика у понашању фазних прелаза са смањењем дебљине филма ($\epsilon_{r\text{max}}$ је вредност максималне диелектричне константе) [25].

1.3.3. Електрична својства баријум-стронцијум-титаната

У оквиру тзв. електронске керамике (изолаторска, термисторска, електрооптичка, пиезоелектрична керамика, меморијски уређаји на бази

фероелектричне керамике итд.), керамика на бази BST и других једињења са структуром перовскита је од посебног интереса, с обзиром на могућност пројектовања и развоја нових електронских компоненти [27-29,30-33].

Кондензаторска керамика на бази BST обухвата: радиотехничке кондензаторе, променљиве нелинеарне кондензаторе чија се електрична капацитивност јако мења са променом примењеног напона, вишеслојне кондензаторе са $\epsilon_r \in (1-15) \cdot 10^3$ (заступљене у технологији дебелослојних хибридних кола), чип-кондензаторе са баријерним слојем код којих је $\epsilon_r \in (20-80) \cdot 10^3$, итд. [27-29,30,31,37,38]. У оквиру ове групе материјала, вишеслојни керамички кондензатори (MLCC - Multi Layer Ceramic Capacitor) су већ дуже време један од најважнијих и широко коришћених пасивних компоненти у електричној индустрији [36].

Фероелектрични материјали перовскитне структуре чине важну групу мултифункционалних једињења који налазе широку примену у савременој електротехници и електроници, као нпр. вишеслојни керамички кондензатори велике капацитивности, електрооптички уређаји, фероелектричне меморије и пироелектрични сензори па су стога предмет бројних истраживања. Минијатуризација електронских елемената захтева синтезу нанометарских фероелектричних структура чиме су њихова својства битно промењена. Те структуре су занимљиве и због пиезоелектричних својстава тј. минијатуризације пиезоелектричних сензора који се користе нпр. у медицини у ултразвучним уређајима, затим у изради подесивих компонената за радио и микроталасне фреквенције итд. Баријум-стронцијум-титанат (BST) је фероелектрични материјал који пружа велике могућности при изради подесивих компонената за радиофреквенције (RF) и микроталасне фреквенције (нпр. подесиви филтери, померачи фазе и сл.). Пермитивност BST диелектрика се може мењати променом електричног поља у којем се диелектрик налази. Код плочастих кондензатора промене веће од 50% се могу остварити при малим вредностима напона, 2 до 5 V. Променом дебљине филма можемо добити широк опсег радних напона. Велика диелектрична константа BST диелектрика (око 300 на собној температури) омогућава израду кондензатора са великом капацитивношћу.

Пиезо-керамика, добијена из чврстих раствора на бази BST, примењује се у електромеханичким појачивачима, претварачима, керамичким филтерима,

ултразвучним генераторима, пријемницима и др. [37,27,29,34]. Поред осталог, интезивно се разматрају и примене фeroелектричних танких филмова у механичким појачивачима («actuators») и у микро-електромеханичким системима (MEMS – Microelectromechanical systems) [38,39].

Већ око 20 година се фeroелектрици сматрају за водеће кандидате у новој генерацији NVRAM меморија (Non volatile random access memory). Пораст вредности диелектричне пропустљивости на собној температури, при смањењу величине честица, је указала да антенске решетке високих густина од фeroелектричних нанокондензатора могу бити изводљиве као база за меморијске уређаје са екстремно високом капацитивношћу [40]. Разматрање фeroелектричних «random access» меморија (FRAM – Ferroelectric random access memory), као врло погодних меморијских уређаја, се заснива на њиховим својствима дуготрајног очувања тј. меморисања ускладиштених података и након престанка напајања («non-volatile memory»), као и на ниском радном напону, великој могућности складиштења информација и великој брзини читања/писања [41]. У оквиру тога, конвенционални фeroелектрични материјали као што су $Pb(Zr,Ti)O_3$ тј. PTZ, $SrBi_2Ta_2O_9$ тј. SBT, $SrTiO_3$ и $(Ba,Sr)TiO_3$ тј. BST, су широко проучавани и развијени за потенцијалне примене у динамичким «random access» меморијама (DRAM - Dynamic random access memory) и у NVRAM уређајима са недеструктивним модом ишчитавања [41]. При томе, фeroелектрични танки филмови показују предности у низу примена, како у меморијским елементима у «NVRAM» и «DRAM» уређајима (у компјутерима, мобилним телефонима, дигиталним камерама, MP3 плејерима и мноштву других портабл уређаја), тако и у електрооптичким прекидачима, оптичким таласоводима, пироелектричним детекторима, оптичким модулаторима, итд. [40,42,43].

Висококвалитетни фeroелектрични филмови се могу користити за уређаје који процесирају микроталасне сигнале [42]. Танки филмови $(Ba,Sr)TiO_3$ и $Ba(Zr,Ti)O_3$ поседују таква својства да испуњавају највећи део захтева за поменуте уређаје [45,42].

За добијање баријум-стронцијум-титанатних прахова се данас користи више различитих метода, било сувом или мокром хемијском синтезом. Прве, засноване на реакцијама у чврстом стању, су најчешће коришћене методе за добијање BST док у ове друге спадају ко-преципитација, спреј пиролиза и неке

сол-гел технике које су користили Вешслер, Кирби и Такур (Wechsler, Kirby и Thakur) [44-47]. Међу њима су и хидротермалне технике које представљају комерцијалан начин за добијање датог материјала, а које су користили Мао и Зоу (Miao и Zhou) [48]. Свака од ових метода има своје предности и мане. Неке од тих предности су висока чистоћа, добијање суперфиног праха, добра флуидност, ниска агломерација и ниже температуре синтеровања. Недостаци код поменутих техника су висока температура калцинације (1000°C – 1200°C), затим коришћење веће количине почетног праха, велика величина зрна због чега се не могу користити за добијање материјала са великом диелектричном константом. Овим методама се добијају прахови различитих карактеристика.

1.4. Синтеровање материјала

1.4.1. Општи принципи

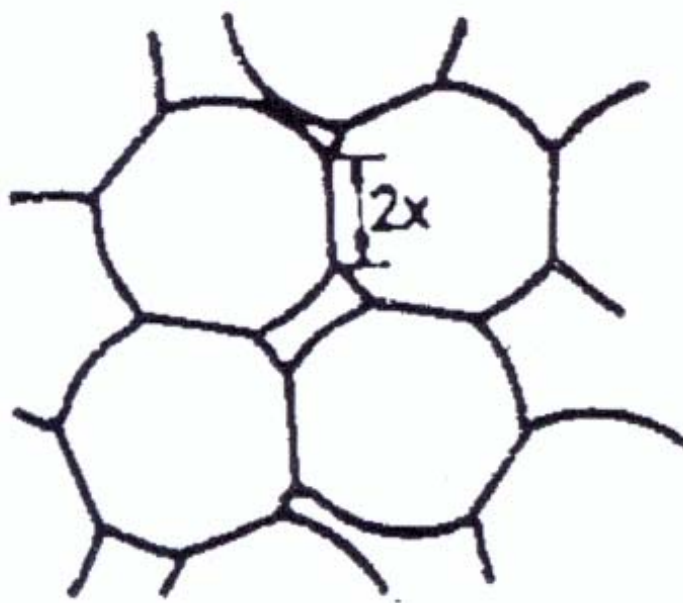
Педесетих година 20 века започињу интензивна фундаментална проучавања физике синтеровања (Ј. Ј. Френкел, Б. Ј. Пинес и Г. Ц. Кучински [50-60]). Велика сложеност процеса који се одигравају током синтеровања реалних дисперзних материјала и немогућности непосредног посматрања комплексног деловања свих механизма одговорних за овај процес, условили су проучавање деловања појединих механизма на моделима (Ј. Ј. Френкеља-1946, Б. Ј. Пинес-1946, М. Ј. Баљшин-1948, Г. Ц. Кучински-1964. итд.)

Велики број аутора који су изучавали процес синтеровања давали су своје дефиниције овог процеса. Ипак, најпотпунија дефиниција процеса синтеровања је следећа: „*Синтеровање је скуп сложених и међусобно повезаних транспортних процеса масе који се одигравају између честица и у честицама дисперзног система током његове консолидације*“ [61]. Да би се процес синтеровања одигравао потребно је материјалу довести енергију: топлотну (загревање материјала), механичку (синтеровање под високим притисцима), или неки други вид енергије (синтеровање у микроталасним пећима). Покретачку силу синтеровања представља слободна енергија система који се налази у неравнотежном стању, а која је последица развијености слободне површине

честице праха, присуство равнотежних (тачкастих) и неравнотежних дефеката (дислокација). Синтеровањем се од прашкастих дисперзних материјала добијају више или мање порозни чврсти компакти у поликристалном облику.

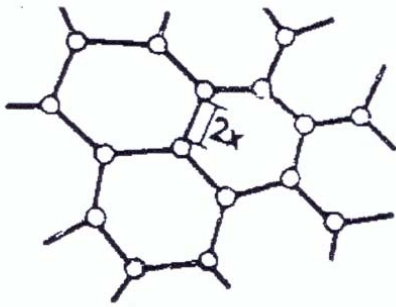
Процес синтеровања се, у оквиру атомске теорије, на основу промене геометрије и микроструктурних параметера унутар система, условно може поделити на три карактеристична стадијума [50,62,63,64,65].

Температурски интервал у оквиру којег се одваја **почетни стадијум синтеровања**, за дату брзину загревања и/или време изотермског синтеровања, зависи од микроструктурних карактеристика полазног испреска. Овај стадијум обухвата извесно међусобно проклизавање и реаранжирање честица, омогућено настајањем слоја квазирастопа на површини полазних честица изнад одређене температуре, као и почетак раста међучестичног контактнoг "врата". Честице у овом стадијуму задржавају своју структурну индивидуалност. Поре су углавном отворене и неправилног облика. Преовлађује лом између зрна.

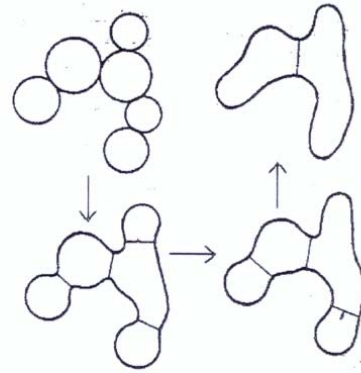


Сл. 1.4.-1. Шематски приказ геометрије испреска у почетној фази синтеровања.

У току **средњег стадијума синтеровања** укупна порозност се смањује, поре добијају правилнији облик и почиње њихово затварање (сл. 1.4.-1). Почиње и раст зрна, који укључије раст врата између две честице и миграцију границе (сл. 1.4.-3) [66]. Срећу се обе врсте лома: између зрна и кроз зрно. Микроструктура је и даље нехомогена.



Сл. 1.4.-2. Шематски приказ интергрануларног раста зрна затворене порозности.



Сл. 1.4.-3. Шема механизма у врло порозном испреску.

У *завршном стадијуму* синтеровања – згушњавање се завршава. Поре су затворене и одвија се њихово интензивно "зарастање" дифузионим "растварањем" у матрици или дифузијом по границама зрна. У последњем случају је поред смањења укупне запремине пора присутна и појава "коалесценције пора", која представља смањивање укупне површине свих пора у узорку при константној вредности њихове укупне запремине, а остварује се повећањем запремине већих пора ($R > R_k$) на рачун "растварања" довољно малих ($R < R_k$) [65]. Ово је условљено већим вредностима флукса ваканција из мањих пора, јер је покретачка сила за транспорт материје пропорционална са $2\gamma_{sv}/r_p$, где је r_p – радијус поре. Критични пречник поре (R_k) зависи од низа фактора као што су: координациони број за дату пору, површински напон, концентрација ваканција и ваканциона запремина, температура, притисак итд. У завршном стадијуму синтеровања је, такође, интензивирањем раст зрна, чиме је условљена и појава интергрануларних пора. Доминира лом кроз зрно. Микроструктура је приближно хомогена, осим у случају аномалног раста зрна.

Велики број и сложеност процеса који се одигравају током синтеровања реалних дисперзних материјала онемогућавају истовремено праћење и једнозначно одређивање доприноса појединих процеса.

Према томе се на основу теоријских претпоставки приступа симулацији процеса синтеровања и проучавању деловања појединих механизма на моделима који се касније прилагођавају реалним условима.

Најчешће се као модел за проучавање механизма синтеровања користе две сфере. Посматра се њихово прирастање, тј. повећање контактне површине (врата).

Раст површине контакта између сфера може да буде последица више транспортних механизма као што су: *вискозни ток, транспорт масе кроз гасну фазу, површинска дифузија, запреминска дифузија, дифузија по граници зрна и дифузно-дислокационо течење*. Разматрање процеса синтеровања као последица деловања само једног од наведених механизма, у највећем броју случајева се показало нетачним, јер је синтеровање реалних система последица истовременог одигравања више механизма. У почетном стадијуму синтеровања успостављање бољег контакта (врата) између честица и раст врата су последица истовременог деловања свих механизма (вискозног тока, транспорта масе кроз гасну фазу, површинске дифузије, запреминске дифузије, дифузије по граници зрна и дифузно-дислокационо течења), док у другом и трећем стадијуму синтеровања запреминска дифузија и дифузија по граници зрна су доминантне у толикој мери, да се дејство осталих механизма може занемарити.

1.4.2. Активирано синтеровање

Синтеровање активираних прахова, тј. прахова са високом дисперзношћу и изразито неуређеном кристалном структуром, често се назива и активирано синтеровање. Оваква структура омогућава снижење температуре синтеровања, краће време синтеровања и боља својства [51].

Међутим, током процеса синтеровања активирање прахова може бити реализовано на разне начине [27]. На пример, теорија предвиђа, а пракса углавном потврђује, повећање згушњавања са смањењем величине честица [68-70], али је исто тако уочено да се неки прахови, са изразито малом средњом величином честица, слабо синтерују, што се објашњава ефектима везаним за агломерацију (синтеровање унутар агломерата) која може бити веома изражена код ултрадисперзних прахова [67-73].

Такође, при врло спором загревању структура честица прахова може да се релаксира на релативно ниским температурама услед анихилације дефеката,

па је у таквим условима скупљање узорка мало иако је коришћен прах високе активности. У многим истраживањима испитиван је утицај активирања прахова на синтеровање. С обзиром на велики број параметара који су релевантни током синтеровања, генерализација је корисна само као путоказ за конкретни материјал и конкретне услове активирања и синтеровања.

Коришћењем механички активираних прахова, с обзиром на њихове карактеристике (повећана специфична површина, односно дисперзност с чиме је директно повезана промена температуре топљења, повећана дефектност структуре), могу се значајно интензивирати процеси током синтеровања [74].

Активност неког система термодинамички се може одредити преко промене унутрашње енергије:

$$\Delta U = U_a - U \quad (1.4.-1)$$

где су: U_a и U унутрашње енергије активiranог и стабилног стања материјала.

1.4.3. Реакционо синтеровање

Реакционо синтеровање је процес термичког третмана материјала током којег се хемијска реакција између полазних компоненти (реактаната) и згушњавање компакта одигравају једновремено током процеса загревања [75]. Дакле, одигравање реакција у чврстом стању истовремено са процесом синтеровања у дисперзном систему превасходно карактерише реакционо синтеровање.

Оно зависи, пре свега, од реакционе способности чврстих материјала, која је директна последица њихове структуре и енергетског стања конституената кристалне решетке, као и од активне површине реактаната и везано је за настајање нове фазе, новог хемијског једињења, који се јавља као крајњи продукт реакционог синтеровања.

Узајамно хемијско дејство смеше кристалних материјала одиграва се на граничној површини између фаза. Уочено је да су нарочито реактивна она места кристалне решетке, која су на било који начин дефектна и да повишену

реактивност имају атоми површинског слоја кристала у односу на атоме, који су смештени у запремини кристала.

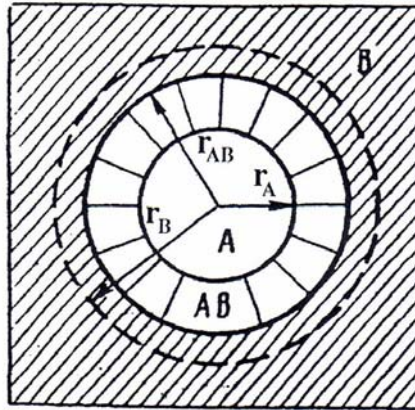
Реакционо синтеровање је процес који се примењује за добијање многих материјала (добијање титаната као диелектричних материјала, ферита за елементе електронских кола, цинкоксидних варистора итд.).

Процес синтеровања поликристалних материјала зависи од многих параметара који могу да утичу на кинетику реакције и морфологију продукта, а најбитнији су: величина зрна, расподела величине зрна, порозност, контактне површине реактанта, напони пара реактанта итд. Да би реакциони продукт имао жељена физичка својства треба добити одређену структуру (кристалну, атомску, микроструктуру) која зависи од наведених параметара и методе добијања. Зато се може очекивати да је кинетичка једначина сложена функција великог броја променљивих, које је углавном тешко контролисати током реакционог синтеровања [76,77,78]. Полазећи од прашкастог система, уз корекцију која се односи на промену реакционе међуповршине у функцији напредовања реакције, W. Jander [76,79] је дао кинетичку једначину која карактерише реакције у чврстој фази. Он је претпоставио да су сфере реактанта А смештене у квазиконтинуални медијум реактанта В (сл. 1.4.-4), и да дебљина реакционог продукта расте по параболичном закону:

$$\left[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2} \quad (1.4.-2)$$

где је: r_A – пречник сфере А, x – релативна количина реактанта А који је прореаговао и k – константа брзине реакција. У наведеној једначини могу се уочити две нелогичности:

- 1) сферна симетрија не одговара параболичном расту дебљине реакционог продукта,
- 2) моларне запремине реактанта и продукта нису исте.



Сл. 1.4.-4. Шематски приказ реаговања сферних честица [37]

Смештање реактанта А у медијум В се може остварити само ако је $r_A \gg r_B$. R. E. Картер (R. E. Karter) је преформулисао Јандерову формулу и уз коректне претпоставке добио [38]:

$$[1 - (z - 1) \cdot x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1) \cdot (1 - x)^{\frac{2}{3}} - z = (1 - z) \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2} \right) \quad (1.4.-3)$$

где је: z – запремина продукта формирана из јединичне запремине А.

На ниским температурама је веома значајно разматрање контактних површина, величине зрна, расподеле величине зрна, порозности итд. као што је дато у неким моделима [39, 40].

Међутим, сви модели задовољавају само неке специјалне случајеве, а и даље је најчешће коришћен и цитиран Јандеров модел.

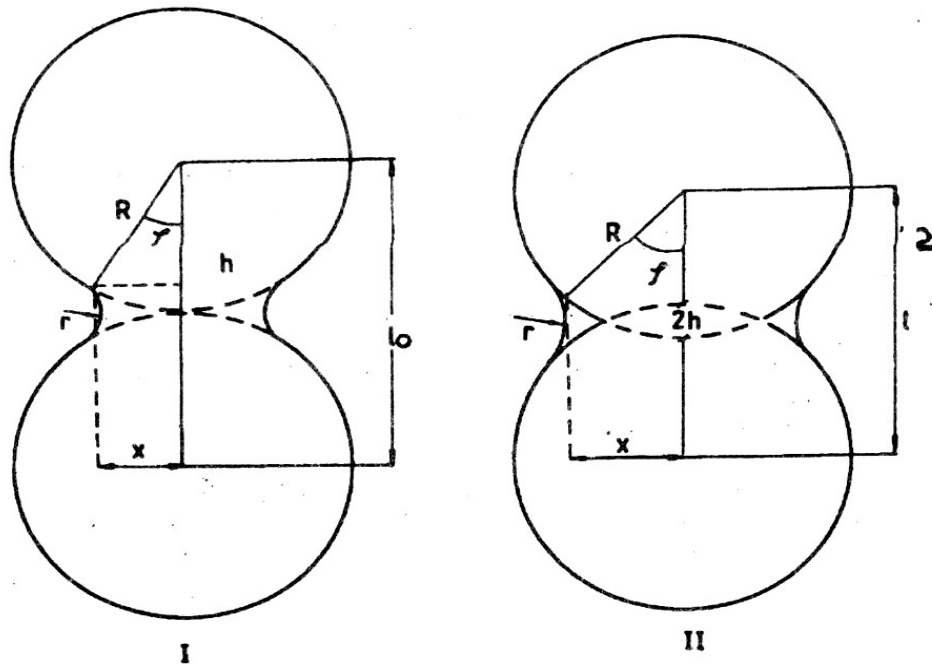
Несумњиво је да синтеровање вишекомпонентних система има велики значај у производњи савремених материјала, али се данас још увек не може говорити о постојању теорије која би могла да на свеобухватан начин да квантитативна предвиђања о свим релевантним параметрима једног тако сложеног процеса [41].

1.4.4. Кинетика синтеровања

Модел синтеровања, међу првима је проучавао Ј. И. Френкељ [81,82]. Он је утврдио да за синтеровање две кугле (сл. 1.4.-5) механизмом вискозног тока важи следећа зависност:

$$x^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cdot R \cdot t \quad (1.4.-4)$$

где је: x – полупречник површине додира између две кугле, γ - површински напон, η - коефицијент вискозитета, t – време.



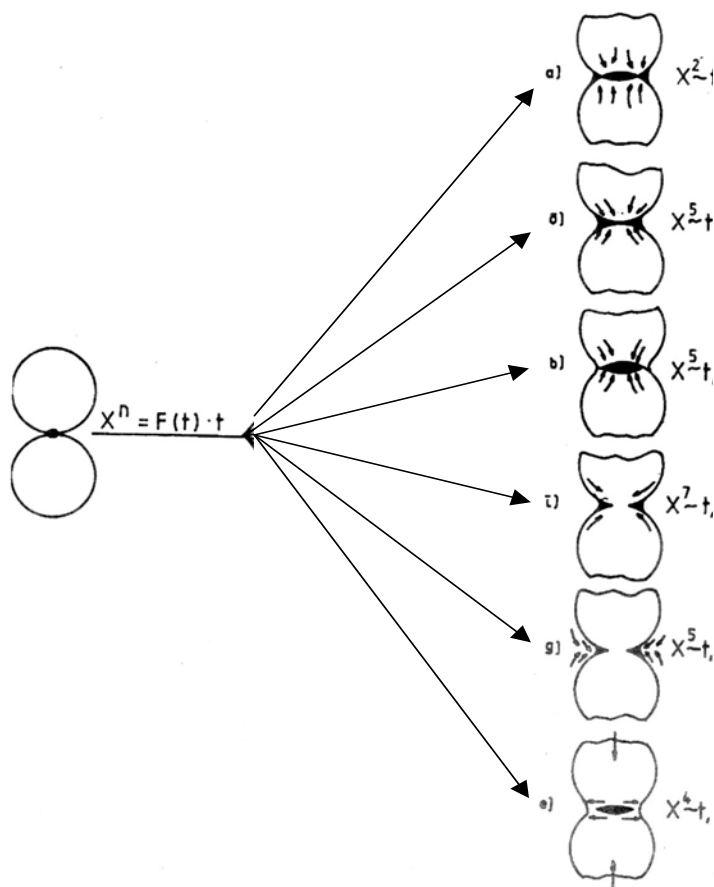
Сл. 1.4.-5. Модел прирастања две честице: I – растојање између центара сфера се не мења, II – растојање између центара сфера се смањује [81,82].

Исправност ове законитости потврђена је у многим научним радовима. Прве експерименталне радове, који се односе на синтеровање металних честица, извршио је Г. Ц. Кучински [83].

За интерпретацију добијених резултата он је користио неке теоријске поставке о дифузионом течењу, које је раније предложио Б. Ј. Пинес [53].

Обично се као модел за проучавање процеса синтеровања користе две кугле, при чему се посматра њихово прирастање, тј. повећање површине њиховог додира (врат), односно релативно смањење линеарних димензија модела. У области виших температура, када су дифузиона покретљивост атома

и напон пара материјала довољно велики, раст површине контакта може да буде последица пет механизма (сл. 1.4.-6):



Сл. 1.4.-6. Шема синтеровања две сферне честице различитим механизмима:

- а) вискозни ток, б) запреминска дифузија, в) запреминска дифузија,
г) површинска дифузија, д) испаравање-кондензација и е) синтеровање под притиском [50]

1. **Вискозни ток**; површина контакта се повећава и центри сфера се приближавају услед усмереног транспорта атома из запремине сфера у контактни врат (сл. 1.4.-6 а).

2. **Запреминска дифузија**; понор вишка ваканција усмерен је на границу између сфера; контактна површина се повећава при приближавању центара сфера (сл. 1.4.-6. б).

3. **Запреминска дифузија**; понор ваканција налази се у близини издубљене површине врата; при расту површине врата не долази до приближавања центара сфера (сл. 1.4.-6 в).

4. **Површинска дифузија**; дифузија атома по површини са испупчених делова сфера у контактни врат; раст површине контакта није праћен приближавањем центара сфера (сл. 1.4.-6 г).

5. **Испаравање – кондензација**; транспорт масе одиграва се кроз гасну фазу; при расту контактне површине не долази до приближавања центара сфера (сл. 1.4.-6 д).

Кинетику синтеровања две кугле наведеним механизмима описује општа једначина:

$$x^n = A(T) \cdot t \quad (1.4.-5)$$

где је: x – полупречник кружне површине контакта две кугле; $A(T)$ – функција која зависи од температуре, геометрије и карактеристичних параметара транспорта масе; n – константа која зависи од механизма транспорта масе; t – време [50]. У једначини (1.4.-5) експонент n има вредности које су: 2 за вискозни ток, 5 за запреминску дифузију, 7 за површинску дифузију и 5 за механизам транспорта масе кроз гасну фазу.

Теоријским путем може се показати да се прирастањем две кугле као коначни продукт добија једна сфера чија је запремина једнака збиру две почетне, што је и експеримент потврдио [50]. Синтеровање које се одиграва на константној температури назива се изотермско, а неизотермско синтеровање подразумева термички третман материјала у одређеном температурском опсегу при равномерном и константном повишењу температуре.

1.5. Механичка активација и механохемијска синтеза материјала

1.5.1. Механичка активација

Механичка активација (МА) млевењем је један од поступака за добијање високодисперзних наноструктурних прахова базиран на дезинтеграцији крупно-зрнастих прахова до нанокристалног или аморфног стања под дејством механичких сила.

Иако је механичка обрада материјала у употреби од самих почетака људске цивилизације, тек крајем XIX века је по први пут урађена систематска анализа утицаја механичких сила у току процеса млевења на промену својстава испитиваног материјала [80,84,85]. У оквиру ове анализе по први пут се помиње да је механичка енергија унета процесом млевења одговорна за иницирање хемијских реакција, а не само локална температура загревања, чиме се постављају темељи нове методе тзв. механохемије. У радовима и приручницима објављеним током 1891. и 1919. године, Освалд (Ostwald) уводи у употребу назив „механохемија“ и сврстава је у физичко–хемијске методе [86,87]. Током наредних година доста пажње је посвећено испитивањима везаним за промену дужине хемијских веза у једињењима подвргнутим дејству механичких сила у току процеса млевења. Већ 1962. године Питерс (Piters) је користећи основе термодинамике покушао да објасни утицај механичке енергије на одигравање одређених хемијских реакција и повеже их са променом боје. Трансформације, које се одигравају у току хемијске реакције, настале услед механичког напрезања материјала, Питерс је сврстао у механохемијске [88]. Са развојем механохемије, и њеном све широм применом, појавио се велики број дефиниција ове методе. Хајнике (Heinicke) је 1984. године дао целокупну дефиницију механохемије која је и данас у употреби, а по којој је механохемија област хемије која се бави хемијским и физичко–хемијским трансформацијама једињења у свим агрегатним стањима насталим под дејством механичких сила [92]. Упоредо са развојем механохемије долази до развоја и њене подобласти– тзв. механичке активације. Смекал (Smekal) је још 1942. године дефинисао механичку активацију као процес у коме расте реакциона способност материјала, али без његове хемијске промене [89]. Само у случају када

механичка активација истовремено иницира хемијску реакцију, која води ка настајању новог једињења и промени структуре, може се говорити о механохемијској реакцији.

Механичка активација материјала има за циљ промену структуре, напетости и реактивности материјала уз обавезну редуцију величине честица/кристалита. И као таква, ова метода се користи у технологијама добијања прахова и керамичких материјала, легура, цемента, композита, нанокристалних и аморфних супстанци, интерметалних једињења и напредних материјала нове генерације.

1.5.2. Механохемијска синтеза материјала

Проучавање механохемијских процеса предмет је обимних савремених истраживања [98]. Управо ови процеси омогућавају како синтезу неорганских и органских материјала, тако и добијање легура метала. Механохемијске синтезе одигравају се у млину на релативно ниским температурама, на којима је практично немогуће формирање кристалне структуре. Синтеза нових материјала на овај начин остварује се у ултрадисперзном и аморфном облику. Током механохемијских процеса због механичког деловања на чврсто тело долази до трансформације механичке енергије у енергију деформације, што је повезано са одговарајућим променама електронске и кристалне структуре, реакционе способности и механизма реакције.

У почетном стадијуму услед механичке обраде долази до смањења величине честица, њиховог мешања и раста контакта између њих. При том у површинској зони може доћи до реакције између полазних компонената и издвајања топлоте. Док су честице велике, њихове структурне промене су мале, а пораст температуре незнатан. После повећања површине контакта до неколико квадратних метара по граму, брзина реакције се толико повећава да није могуће одвести сву топлоту, па реакција прелази у режим самоубрзавања [90].

Током механичке активације дисперзних материјала може доћи до разарања кристала, ударног сабијања и пресовања смицањем [91]. Сви ови процеси одигравају се у реакционој зони. Модел реакционе зоне укључује следеће ступњеве:

1. Запремински модел на макро-, мезо- и микронивоу:
 - а) скупину честица,
 - б) контакт честица у абсамблу и
 - ц) индивидуалне честице;
2. Мезомодел за смешу супстанци;
3. Развој процеса.

Режим кретања куглица и праха у млину, посебно планетарном, веома је сложен. Он зависи од различитих параметара (конструкције уређаја, масе која се меље, времена непрекидне обраде). Материјал је током млевења једновремено подвргнут ударима кугли различите брзине, релаксацији на зидовима млина, трењу при кретању кугли.

Сви механохемијски процеси почињу на контактима честица, који се остварују током ударног напрезања. Релативно мала механичка енергија концентрише се у малој запремини контактне области и изазива локалне промене физичких параметара – температуре, пластичности итд.

1.5.3. Принципи механичке активације

Познато је да се приликом механичког дејства на чврсто тело у процесу млевења, телу предаје изврена количина механичке енергије на рачун које долази до читавог низа промена [84,92,93,56-61]:

- морфолошких промена, у смислу настајања фино дисперзних честица које се одликују повишеном енергијом, повећања слободних површина и површинске реактивности материјала,
- пластичне деформације и нарушавања уређености кристалне структуре (дисторзије решетке), формирања различитих дефеката решетке (тачкастих, линијских, електронских), што је праћено повећањем напрезања решетке и смањивањем величине кристалита, а понекад и прелазом кристалног стања у аморфно,
- фазних трансформација у полиморфним материјалима,
- стимулације осциловања решетке и локалног загревања на контактним местима,

- хемијских реакција, декомпозиције, измене јона, оксидо-редукције, формирања комплекса и то захваљујући физичким променама које се одигравају у току процеса.

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

Енергија акумулирана у активаном материјалу услед његове деформације, представља основни фактор, одговоран за структурне промене и промене својства кристалног материјала. Тако се са становишта промене слободне енергије система, процес МА може представити у неколико етапа, чије границе нису оштро издиференциране.

Прва етапа претходи разарању материјала. У овој фази долази до формирању зона заосталог напона услед померања атома из равнотежних положаја под дејством спољашњих сила, што има за последици нарушавање правилности кристалне решетке услед промене међуатомских растојања и углова. Промена слободне енергије настале услед промене величине честица, једнака је раду спољашњих сила и може се израчунати применом Томсонове (Thomson) формуле [92]:

$$\Delta G = 2\delta \cdot V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.5.-1)$$

где је ΔG – промена слободне енергије, r_1 и r_2 – радијуси ситне и крупне честице,

V – запремина, δ – површинска енергија.

Друга етапа води ка образовању нових површина услед ситњења, стварања пукотина и разарања материјала, а праћена је трансформацијом механичке енергије у површинску енергију материјала.

Трећа етапа повезана је са финим млевењем и води ка значајном повећању новообразованих површина и концентрације енергије у површинском слоју. У овој етапи може доћи и до одигравања фазних трансформација и хемијских реакција, што проузрокује смањење слободне енергије система.

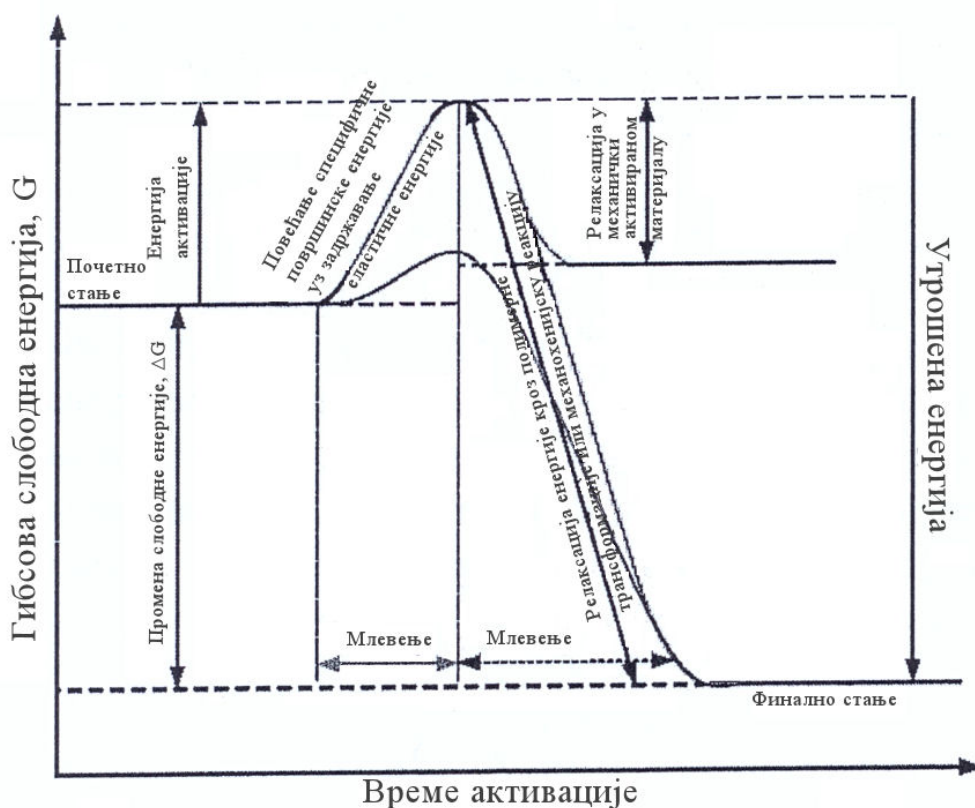
Четврта етапа активације је супер-фино млевење, а карактерише је формирање материјала битно измењене структуре и својства у односу на

полазни. Новоформирани материјал састављен је од ултрадисперзних честица, а у екстремним случајевима може доћи и до потпуне аморфизације материјала.

Процес МА праћен је и структурном релаксацијом, која је веома битна за саму реактивност материјала. На сл. 1.5.-1 приказана је Гибсова (Gibbs) слободна енергија током механичке активације материјала.

Разликују се се два типа дефеката одговорних за неуређеност и нестабилност активираниог материјала.

Први тип дефеката одговаран је за постизања највишег нивоа у процесу МА. Ови дефекти се одликују врло кратким временом релаксације (10^{-7} – 10^{-3} s) [94], па самим тим и на реактивност активираниог материјала. Другом типу припадају дефекти који имају знатно дуже време живота (10^{-3} – 10^6), а јављају се услед велике несавршености кристалне решетке изазване процесом МА. Реч је о врло “врућим” и нестабилним дефектима, чијом релаксацијом долази до снижавања слободне енергије система. Међутим, релаксацијом ових дефеката не може се постићи почетно стање, односно стање материјала пре МА за које је карактеристично одсуство дефеката (приказано на сл. 1.5.-1)



Сл. 1.5.-1. Промена Гибсове слободне енергије у зависности од механичке активације и релаксације материјала [94].

Након релаксације у материјалу заостаје вишак слободне енергије која дефинише активност материјала у процесу синтеровања.

1.5.4. Кинетика процеса механичке активације

У току процеса механичке активације, под дејством сила напрезања F , долази до смањења енергије веза E_v за количину E_F , тако да се константа брзине кидања веза k може представити на следећи начин:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_v - E_F}{RT}\right) \quad (1.5.-2)$$

где је k_0 константа која је по реду величине блиска учестаности осцилација атома (10^{13}s^{-1}) [95,96]. Брзина механохемијске реакције у том случају може се представити једначином (1.5.-2) [96,97]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_m^*}{\Delta E_m}\right) \quad (1.5.-3)$$

где коефицијент A представља удео механичке енергије система, E_m^* – минималну механичку енергију неопходну за раскидање веза, ΔE_m – вишак енергије у систему.

Кинетику процеса дисперговања са гледишта деформације површинских слојева честица које том приликом настају и утрошка енергије за неповратну пластичну деформацију у процесу млевења проучавао је Ходаков (Hodakov) и установио да се може генерално дефинисати следећом формулом [98]:

$$\eta \Delta E = \frac{eC}{a} \ln \frac{S}{S_0} + \left[\frac{eC}{a} + (\beta L + \delta) S_\infty \right] \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (1.5.-4)$$

где је ΔE – енергија утрошена на дисперговање, η – коефицијент корисног дејства, S – специфична површина праха, S_0 и S_∞ – почетна и максимално достигнута површина праха, C – коефицијент облика честица, e – густина

граничних еластичних деформација, β – просечна густина енергије пластичних деформација и δ – површински напон.

Како је у једначини (1.5.-4) вредност првог члана много мања од другог члана, то се он може занемарити, па се добија:

$$k_1 \Delta E = \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (1.5.-5)$$

где је:

$$k_1 = \frac{\eta}{\frac{eC}{a} + (\beta L + \delta)S} \quad (1.5.-6)$$

У условима константног режима дисперговања ΔE :

$$\Delta E = \frac{N}{v} t = k_2 t \quad (1.5.-7)$$

где је N – снага уређаја, v – запремина материјала који се меље и t – време млевења.

Комбиновањем једначина (1.5.-5) и (1.5.-7) добија се да кинетику дисперговања дефинише једначина:

$$kt = \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (1.5.-8)$$

где је $k = k_1 k_2$.

Једначина (1.5.-8) може се писати и у облику [84]:

$$S = S_\infty - (S_\infty - S_0)e^{-kt}, \quad (1.5.-9)$$

На основу свега изнетог, може се закључити да се након довољно дугог времена млевења добија скоро константна вредност специфичне површине.

1.5.5. Утицај термичких процеса који се одигравају у току механичког трења на дефектну структуру дисперзног система

У почетном стадијуму механичке активације, док је степен деформације релативно низак, готово сва акумулирана енергија троши се на разарање кристалне решетке и генерацију читавог низа тачкастих дефеката и дислокација. Са порастом степена деформације у даљем току процеса мљења долази до анихилације дела дефеката услед пораста локалне температуре и појачане интеракције између дислокација. Области у којима може доћи до ослобађања топлоте у процесу мљења најчешће су зоне новоформираних површина, зоне формирања дислокација, зоне интерчестичних интеракција (тј. области у којима долази до формирања тачкастих дефеката), као и зоне интензивних удара између радних елемената млина [99].

Сматра се да су процеси трења и удара одговорни за пораст температуре током механичке активације дисперзних система. Заправо, када су честице дисперзног система у покрету, механички рад употребљен против сила трења прелази у топлоту. Локална температура у зони контакта радних тела и праха формирана услед трења може се одредити на основу формуле [99-101]:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{\mu P v}{4aI} (k_1 + k_2)^{-1} \quad (1.5.-10)$$

где је μ – коефицијент трења, P – притисак на контактної површини, v – брзина смицања, a – радијус контактне површине, I – коефицијент сразмеран топлоти, k_1 и k_2 – коефицијенти термичке проводљивости радних тела при трењу. На основу Боуденових (Bowden) [100] прорачуна установљено је да у току процеса мљења, у зони контакта радних тела и праха под дејством сила трења, долази до формирања тзв. „врућих области” површине $10^{-7} - 10^{-9} \text{ m}^2$ у брло кратком временском интервалу (10^{-4} s). Температура у овим областима расте и до 1300 К.

Настојање зоне деструкције-разарања материјала, тј. зоне активног формирања дефекта, такође је праћено појавом „врућих области” [100] у којима је висока концентрација дислокација одговорна за нагли пораст температуре:

$$\Delta T = T - T_0 \approx \ln\left(\frac{n\Lambda}{\lambda}\right) \frac{b\sigma v n}{2\nu\pi K}, \text{ ако је } \lambda \ll (\Lambda = \frac{2\chi}{\nu}) \quad (1.5.-11)$$

где је b – Бургеров вектор, σ – механичко напрезање, K – топлотна проводљивост,

n – број покретних дислокација, χ – температурна проводљивост, λ – средња вредност растојања између дислокација. Експерименталана испитивања показала су да током деформације кристалне решетке материјала температура расте и до 1000 К [100].

Формирање микро–пукотина доводи до наглог и краткотрајног загревања материјала, при чему се температура може прерачунати на основу следеће формуле [102]:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{Q}{c\rho \cdot 2\delta} \quad (1.5.-12)$$

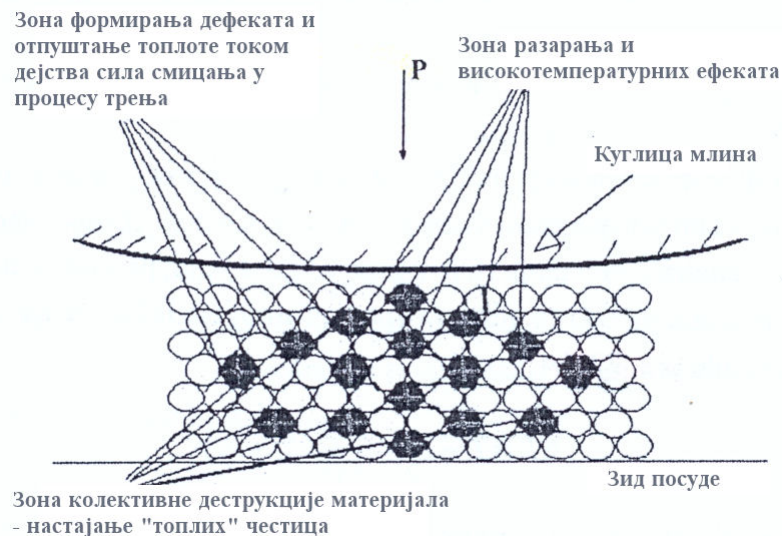
где је Q – топлота која се ослобођа услед иреверзибилне пластичне деформације, c – специфична топлота, ρ – густина, а 2δ – ширина зоне разарања. На основу прорачуна, максимална температура која се достиже на месту формирања микро-пукотине битно прелази вредност од 1000 К, с тим што ова високотемпературна екситација траје релативно кратко $\sim 10^{-9}$ s.

Шема формирања споменутих дефеката, као и температурни ефекти који се јављају у праху услед дејства куглице млина на прах приказана је на сл. 1.5.-2.

У зони разарања материјала, на месту удара куглице млина на прах, долази до формирања великог броја микро-пукотина, тако да се може посматрати колективно дејство ових дефеката чије време високотемпературне екситације траје дуже него време екситације појединачних микро-пукотина. Температура која се развија у овој зони може се одредити по следећој једначини:

$$\Delta T = T - T_0 = \sum_i \frac{Q_i}{c m_p} \quad (1.5.-13)$$

где се Q_i односи на топлоту ослобођену у различитим термалним процесима који се јављају у тренутку разарања честица праха, а m_p на масу честице праха.



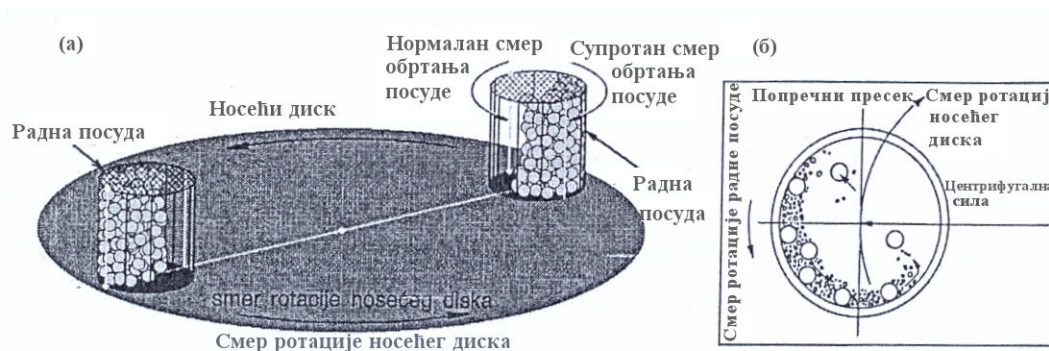
Сл. 1.5.-2. Шема формирања дефеката и температурни ефекти који се јављају услед дејства млина на прах у току МА [99].

Термални ефекти који се јављају у зони разарања честица праха и формирања дефеката (сл. 1.5.-2), а имају кратко време трајања, обезбеђују брзо локално загревање узорка. Вредност температуре која се у том тренутку развија у праху зависи од брзине формирања дефеката, количине материјала у зони дејства, али и од параметара млевења (односа масе куглица и праха, времена млевења и брзине).

Механичка активација као високоенергијски процес утиче на формирање велике количине различитих дефеката, али и на повећање средње температуре праха. Услед повећања средње вредности температуре праха у току МА истовремено долази до анихилације дела ниско-енергијских дефеката (дефеката са ниском енергијом активације) и акумулације високо-енергијских дефеката. Степен анихилације дефеката директно зависи од средње температуре праха. Како је вредност средње температуре праха у функцији параметера млевења, а посебно времена млевења, то се може очекивати да код друих млевења, услед доста високе средње температуре праха, анихилација дефеката буде битније испољена у односу на повећање концентрације дефеката.

1.5.6. Активација прахова у високоенергетским млиновима

Млевење материјала остварује се постепеним дробљењем честица материјала у механохемијским реакторима. Према величини добијених честица после млевења разликују се *грубо* (0,1–1,0 mm), *средње* (0,01–0,1 mm) и *фино* (<0,01 mm) млевење. Процес дисперговања води ка настајању финих – ултрадисперзних прахова, а остварује се у високоенергетским млиновима, као што су нпр. куглични планетарни млинови, вибро – млинови, шејкери итд. За даље представљање резултата ове дисертације од посебног интереса је принцип рада планетарног кугличног млина, па ће у наставку бити изложен.

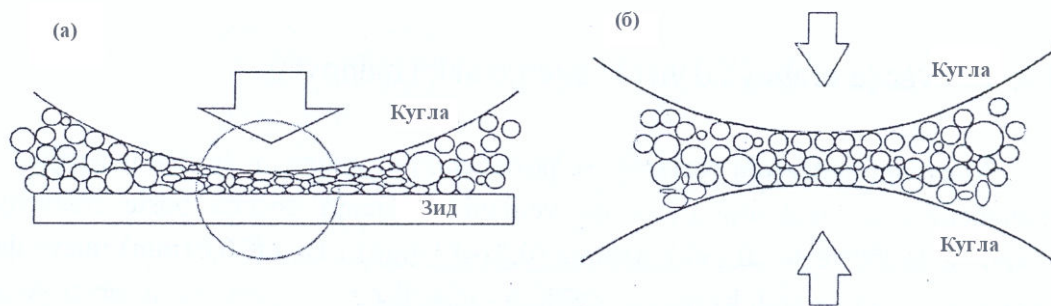


Сл. 1.5.-3. Принцип рада планетарног кугличног млина: у простору (а) и попречни пресек (б) [103].

Приликом рада планетарног млина радне посуде млина окрећу се истовремено одређеном брзином око осе носећег диска и сопствене осе (сл. 1.5.-3 (а)). Центрифугална сила настала услед ротације посуде око сопствене осе и осе носећег диска, делује на садржај посуде тј. на кугле и прах који се меље. Пошто радне посуде и носећи диск ротирају у супротном смеру, центрифугална сила делује тако да куглице млина падају на унутрашњи зид посуде и настављају да се крећу преко унутрашњег зида посуде, при чему се испољава ефекат трења. Након тога, куглице се одвајају од зида и заједно са материјалом усмеравају ка унутрашњости посуде и на крају заједно ударају у супротну страну зида посуде, тако да материјал који се меље, а позициониран је између кугле и зида посуде трпи и ефекте удара (сл. 1.5.-3 (б)) [103].

Активација честица материјала на микро нивоу огледа се у следећем: у тренутку удара куглица млина великом брзином на површину материјала који

се меље (материјал позициониран између кугле и зида или између две кугле, видети сл. 1.5.-4) у субмикронској зони деформације контакта долази до квазиадијабатске акумулације енергије. У веома кратком времену настаје високопобуђено стање (трибоплазма) које карактерише разарање решетке, при чему долази до избацивања атома и електрона, што је повезано и са побуђивањем фотона и формирањем локалних нивоа у забрањеној зони материјала [84,101,104].



Сл. 1.5.-4. Шематски приказ ефекта удара кугле о зид (а) и кугле о куглу (б) који води ка уситњавању материјала заробљеног између кугле и зида и кугле и кугле.

Трибоплазма се појављује у веома кратком времену (не остварују се равнотежне температуре), па се хемијски процеси, ако се одигравају, не могу описати равнотежном термодинамиком. Морфолошка испитивања области удара честице показују да услед еластичне деформације настаје неуређена структура коју карактерише генерација дислокација које мигрирају у унутрашњости честице [84]. Са повећањем интензитета механичке обраде, после првобитне пластичне деформације долази до појаве пукотина које иницирају даље разарање материјала. Појава пукотина је један од основних процеса у току механичке активације. По Тисеновој (Thiessen) теорији трибоплазме [105,101], конверзија механичке енергије одвија се по нивоима дефинисаним енергетским стањем система и дужином трајања процеса релаксације. При томе, настајање области напрезања и њихова релаксација не одвијају се перманентно током активације, већ само у моменту судара и један кратак временски период након тога [106].

Први ниво, тзв. трибоплазма, карактерише се нарушеношћу структуре чврстог тела, постојањем високо побуђених јона и атома и кратким временом релаксације ($10^{-11} - 10^{-7}$ s).

У оквиру другог нивоа, тзв. пост плазма или гранична плазма, одвијају се процеси рекомбинације продуката плазме услед непрекидног хлађења система, генерисања дислокација, као и релаксација побуђених осцилација кристалне решетке.

За трећи ниво, који је енергијски најнижи и временски најдужи, карактеристични су процеси који се приближавају термодинамичкој равнотежи. Део енергије је задржан у материјалу и везан је за формирање структурних дефеката и појаву побуђених електронских стања, који су стабилни нарочито на нижим температурама. Промене настале услед механичке активације су вишеструке, а посебно се одражавају на морфолошке промене, које су праћене повећањем специфичне површине и променом величине и облика честица млевеног праха.

За описивање промена величине честица у зависности од времена млевења предложена је једначина 1.5.-14 у којој први члан са десне стране описује процес разарања материјала, а други члан процес рекристализације материјала [101]:

$$\frac{dr}{dt} = -k_0(r - r_0)\exp\left(-\frac{U_b}{U_m}\right) + k_r \exp\left(-\frac{U_a}{f\frac{\delta}{r} + \frac{E}{2}\left(\frac{A}{B+r^n}\right) + V_M}\right) \quad (1.5.-14)$$

где су r – величина честица, r_0 – минимална величина честица, k_0 – константа брзине образовања дефеката решетке, k_r – константа брзине рекристализације, U_b – средња специфична енергија разарања, U_m – специфично механичко оптерећење, U_a – енергија активације рекристализације, E – модул еластичности, A , B , f и n – константе.

Минимална величина честица која се може постићи током механичке активације износи:

$$d = V \frac{\sum_{i=1}^6 \delta_i}{T_i \int_T c_p dT} \quad (1.5.-15)$$

где је V – моларна запремина, δ_i – специфична површинска енергија i -те стране кристала (честице), c_p – топлотни капацитет, T_i – температура топљења [84,101].

1.5.7. Веза синтеровање – механичка активација

У индустријском процесу производње керамичких материјала за керамичке кондензаторе и пиезоелементе, као и друге компоненте, најбитнији део процеса је синтеровање. При изради ових компоненти обично се захтева да процес синтеровања пре свега буде економичан као и да компоненте имају унапред одређена својства [49,50].

Битан утицај на одигравање процеса синтеровања имају фактори, као што су: величина и облик честица полазних прахова, чистоћа полазних прахова, густина испресака, а самим тим и притисак пресовања, температура синтеровања, дужина процеса синтеровања, хемијска природа гасне средине у којој се изводи синтеровање, увођење примеса и тако даље.

Када је реч о величини честица полазних прахова, односно реактаната, емпиријски је утврђено да у општем случају смањење величине зрна за десет пута у смеси оксида утиче да се константа брзине изотермског процеса повећава два пута уз непромењену енергију активације процеса [51, 53]. Што су честице мање, већа је специфична површина, тако да је при компактирању честица потребан већи притисак пресовања. Исувише ситне честице у вишку нису пожељне јер се испресци раслојавају услед нехомогеног паковања и задржавања (траповања) гаса, и током синтеровања долази до појаве пукотина. У случају вишка крупних честица манифестује се прекомерни раст зрна при синтеровању. У зависности од жељених својстава синтерованих керамичких материјала, полазни прах се припрема одређеним гранулометријским саставом.

Под активирањем процеса синтеровања у првом реду се подразумева довођење материјала у активно стање, које се карактерише вишком слободне енергије и може бити последица услова добијања прахова (велика површина,

дефектност кристалне решетке – постојање макро или микро дефеката) или активирајућих механизма.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2.1. Механичка активација BST праха и хладно обликовање праха

2.1.1. Млевење

У оквиру истраживања, за синтезу прахова $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ (BST) система коришћени су прахови $BaCO_3$ (99,8% р.а. Aldrich), $SrCO_3$ (99,8% р.а. Aldrich) и TiO_2 (99,99% р.а. Aldrich).

У циљу остваривања што равномерније расподеле честица прахова $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 , као и што већег броја контакта међу њима, извршена је хомогенизација смеше током два часа, у високоенергетском планетарном млину. Након хомогенизације, смеша је подвргнута механичкој активацији млевењем у високоенергетском планетарном млину (Retsch, РМ 400) у трајању од 0 до 120 (0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120) минута у атмосфери ваздуха. Смеше полазних прахова, масе 25,00 g, млене су у ZrO_2 посуди запремине 500 cm^3 . Као радни елементи коришћени су ZrO_2 кугле пречника 10 mm, при чему је однос масе кугли и масе узорка у посудама био 20:1. Тумачење скраћених ознака узорака, примењених у даљем тексту, дато је у Таб. 2.1.-1.

Таб. 2.1.-1. Скраћене ознаке прахова, синтерованих узорака као и калцинисаних узорака које указују на време активације почетне $BaCO_3$ - $SrCO_3$ - TiO_2 смеше.

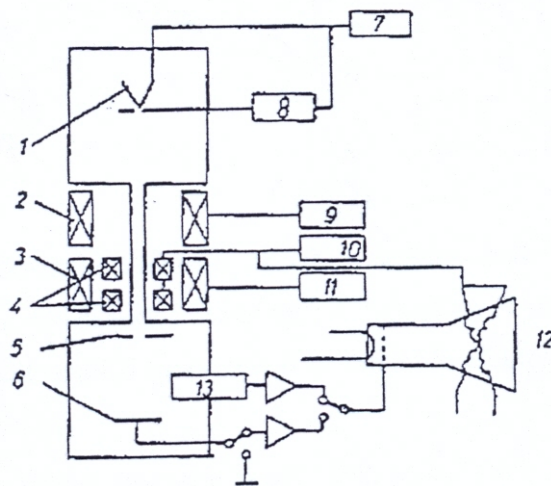
време активирања [мин.]	ознаке праха	ознаке синтерованих узорака	ознаке калцинисаних узорака
0	BST-0	BST-S-0	BST-K-0
5	BST-5	BST-S-5	BST-K-5
10	BST-10	BST-S-10	BST-K-10
20	BST-20	BST-S-20	BST-K-20
40	BST-40	BST-S-40	BST-K-40
80	BST-80	BST-S-80	BST-K-80
120	BST-120	BST-S-120	BST-K-120

Анализа утицаја механичке активације на промене у структури прахова извршена је применом скенирајуће електронске микроскопије, применом ласерског анализатора величине честица, диференцијално-термијском анализом, рендгенском дифракцијом, као и на основу одређивања и упоредне анализе густина синтерованих узорака и њихових електричних својстава.

2.1.2. Микроструктурна анализа

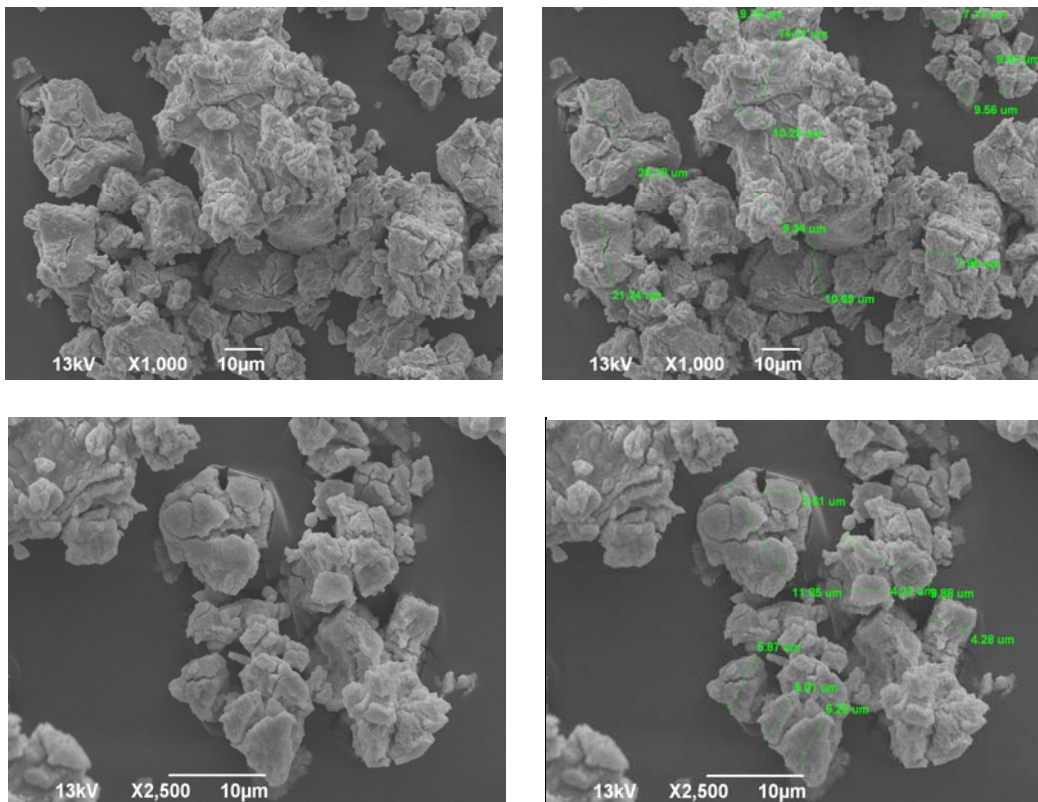
Метода скенирајуће електронске микроскопије је примењена у циљу додатних микроструктурних испитивања, односно поред утицаја активације на порозности и на средњу величину зрна и пора, проучаван је и утицај активације на морфологију микроструктурних конституената. Праћен је утицај механичке активације на ерозију површине честица и уситњавање честица полазног праха, као и на аморфизацију, појаву агломерата и њихово ојачавање.

Испитивања морфологије и микроструктурних карактеристика почетних прахова и механички активираних смеша прахова система $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-TiO}_2$ рађена су на скенирајућем електронском микроскопу (SEM, JSM-6390 LV JEOL, 25kV).



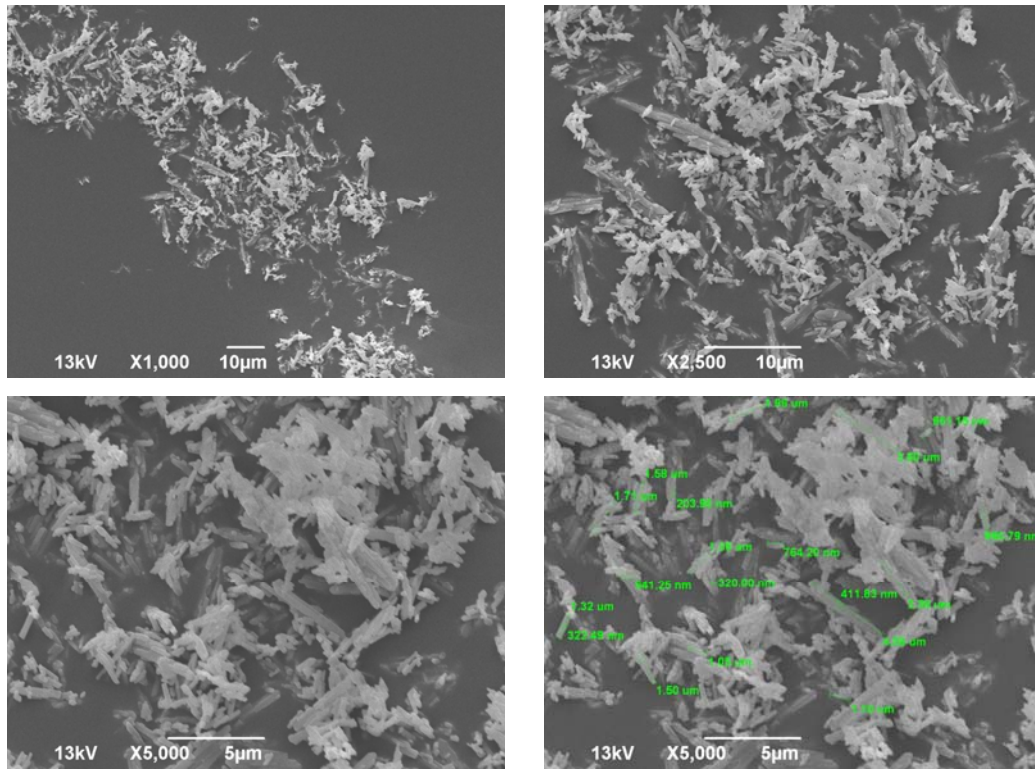
Сл. 2.1.-1. Шематски приказ принципа рада електронског микроскопа: (1) катода са термоелектронском емисијом, (2) кондензатор, (3) објектив, (4) калемови за померање електронског снопа, (5) дијафрагма објектива, (6) узорак, (7) извор високог напона, (8) емисиони извор, (9) блок за напајање кондензатора, (10) генератор напона за омогућавање скенирања, (11) блок за напајање објектива, (12) катодна цев, (13) детектор електрона.

Метода се заснива на систематском периодичном прелажењу усмереног фокусираног електронског снопа преко кружне површине узорка, при чему се сноп електрона креће дуж међусобно врло блиских паралелних праваца. Иако се као последица интеракције упадних електрона и атома површине узорка јавља више ефеката (појава секундарних, рефлексивних и Ожеових електрона, континуалног и карактеристичног X-зрачења и катодне луминисценције), за формирање слике је најбитнија детекција секундарне електронске емисије са површинског слоја нанометарске дебљине (0,5–3 nm испод површине). Принос секундарних електрона зависи од морфологије узорка, од угла између упадног електронског снопа и испитиване површине, као и од редног броја присутних атома. С обзиром на малу проводљивост компактираних узорака, на испитиване површине је процесом депозиције наошан танак слој злата дебљине 15 nm (уређај "Sputter Coater BALTEC SCD 005"), у циљу избегавања нагомилавања негативног наелектрисања на датој површини узорка, које би скретањем упадног електронског снопа као и електрона емитованих са површинског слоја могло негативно утицати на формирање слике.

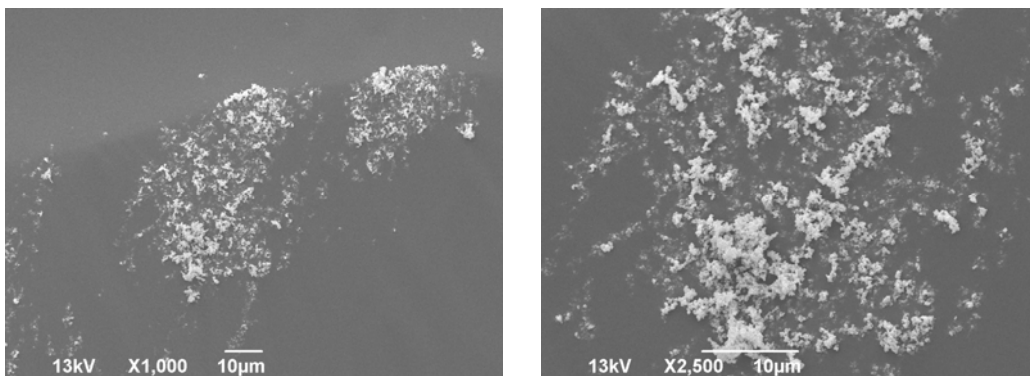


Сл. 2.1.-2. а) СЕМ микроструктуре почетног праха $BaCO_3$ при увећањима од 1.000 и 2.500 пута.

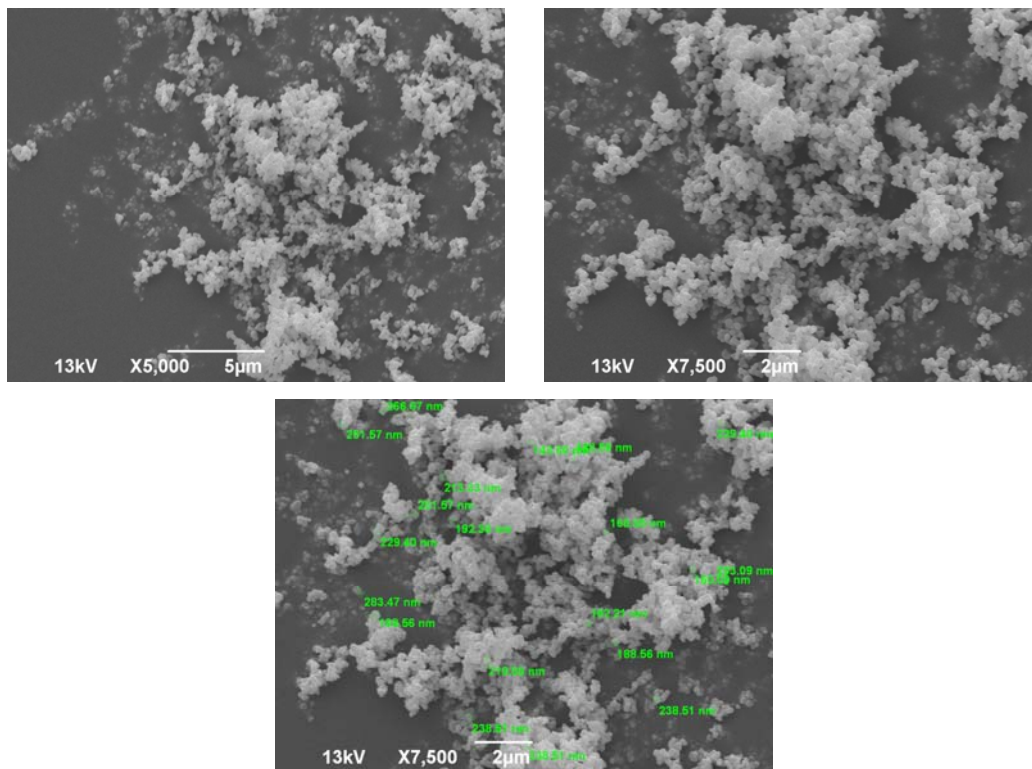
СЕМ микроструктуре почетних прахова (BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2) и смеша механички активираних 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута (BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120) приказане су на сл. 2.1.-2 а), б) и в) и сл. 2.1.-3. а), б), в), г), д), њ) и е). Анализа микрографија праха као и микроструктуре узорака синтерованих неизотермски до 1100, 1200, 1300 и 1400°C а затим изотермски на тим температурама два сата, приказана су у поглављу (3.1.2).



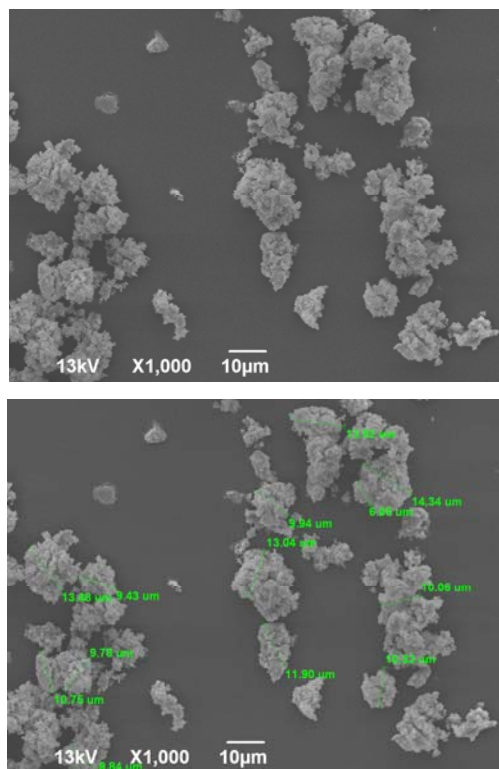
Сл. 2.1.-2. б) СЕМ микроструктуре почетног праха SrCO_3 при различитим увећањима (1.000 до 5.000 пута).



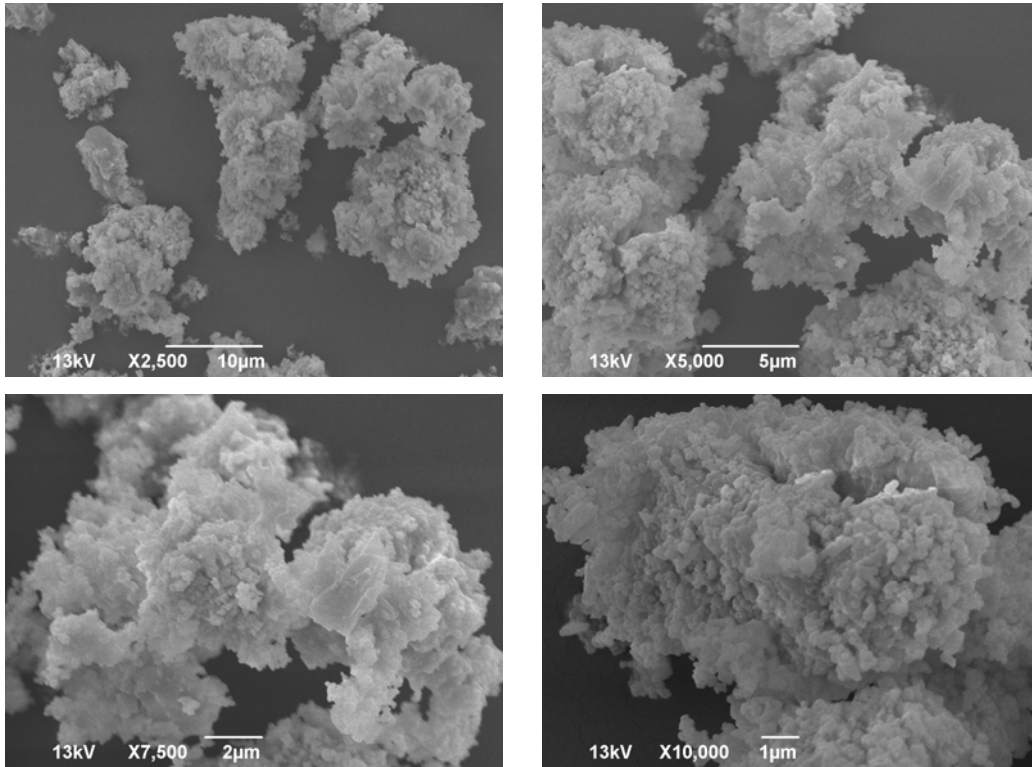
Сл. 2.1.-2. в) СЕМ микроструктуре почетног праха TiO_2 при различитим увећањима (1.000 и 2.500 пута).



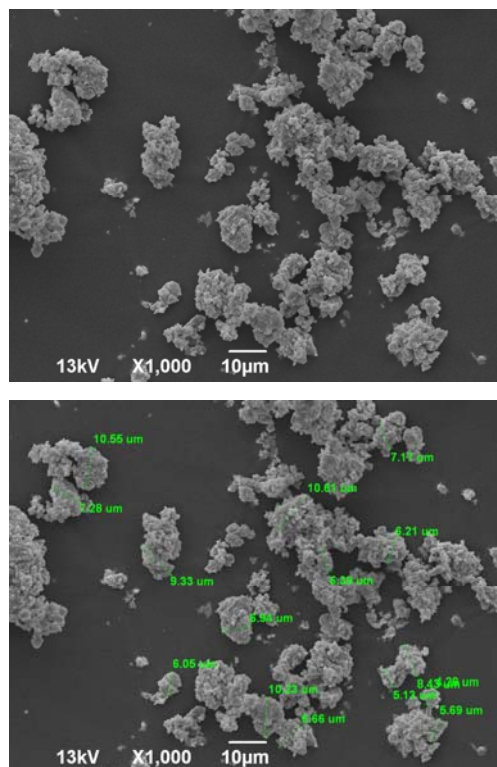
Сл. 2.1.-2. наставак: в) СЕМ микроструктуре почетног праха TiO₂ при различитим увећањима (5.000 и 7.500 пута).



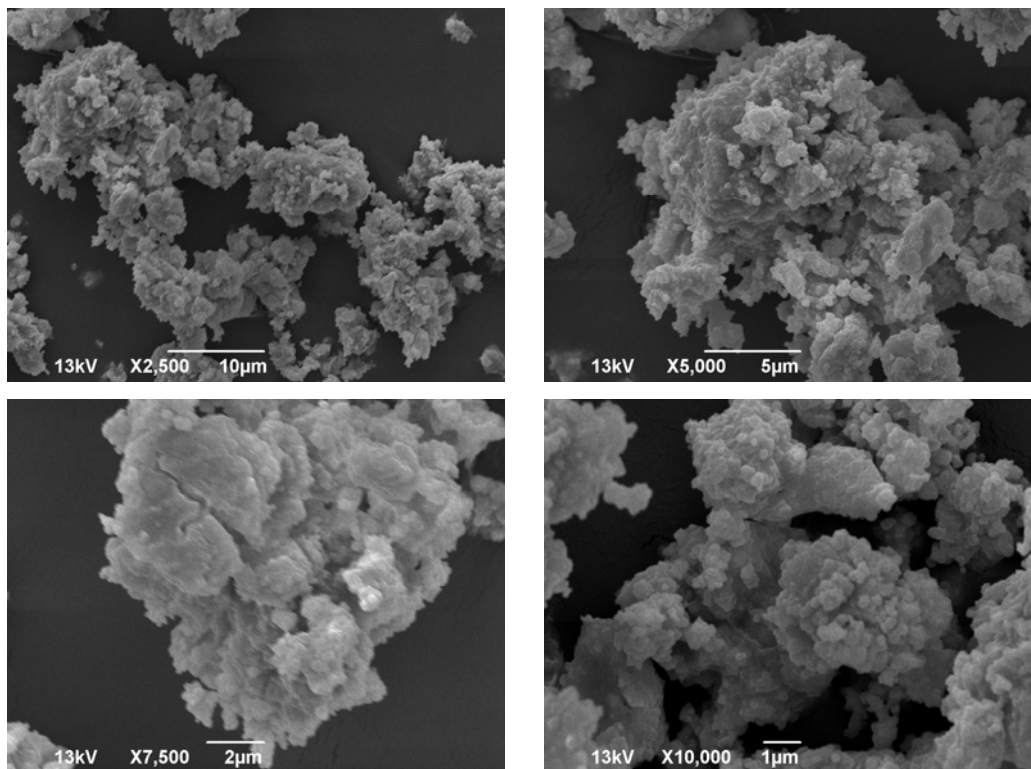
Сл. 2.1.-3. а) СЕМ микроструктуре праха BST-0 при увећању од 1.000 пута.



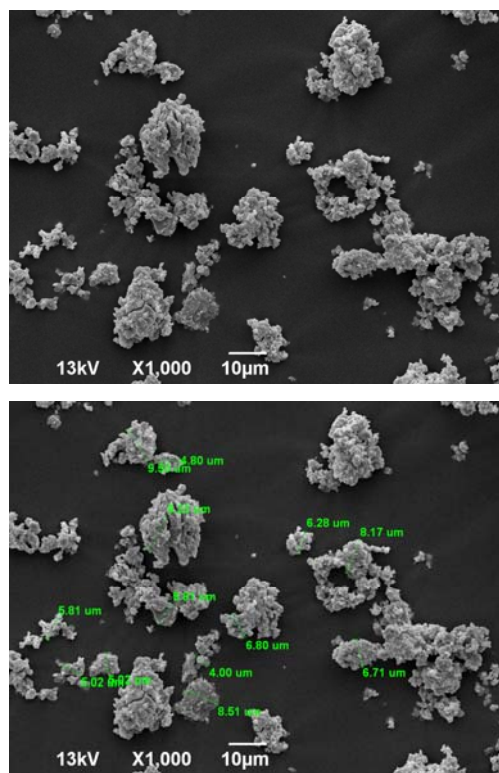
Сл. 2.1.-3. наставак: а) СЕМ микроструктуре праха BST-0 при различитим увећањима (2.500 до 10.000 пута).



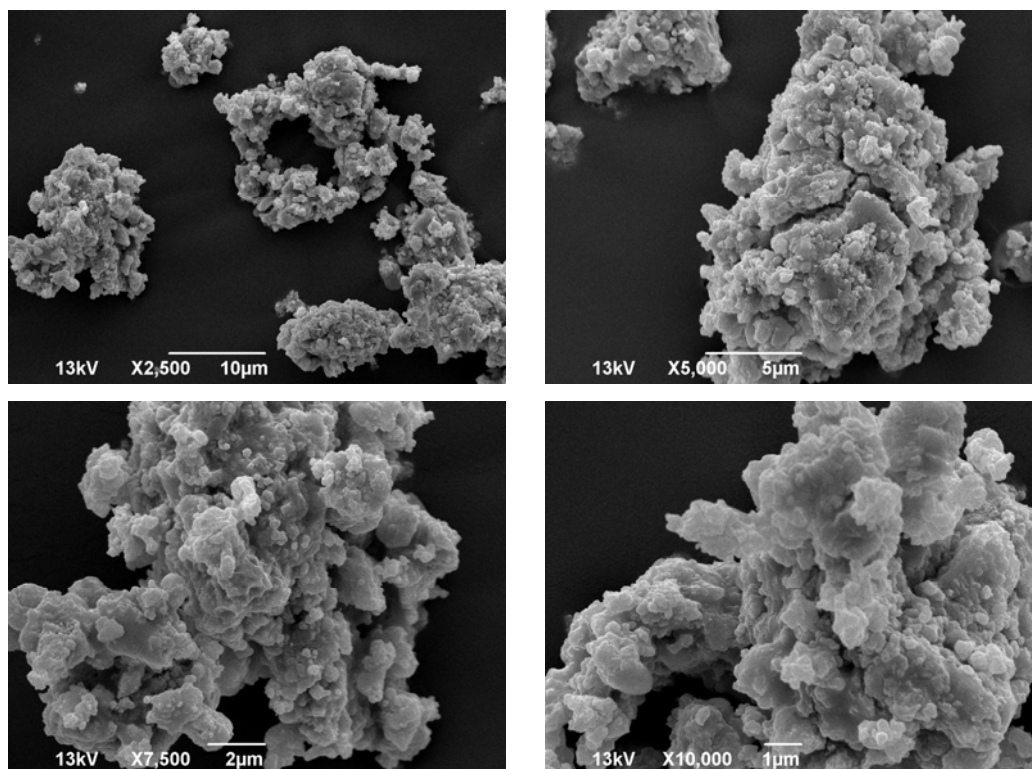
Сл. 2.1.-3. б) СЕМ микроструктуре праха BST-5 при увећању од 1.000 пута.



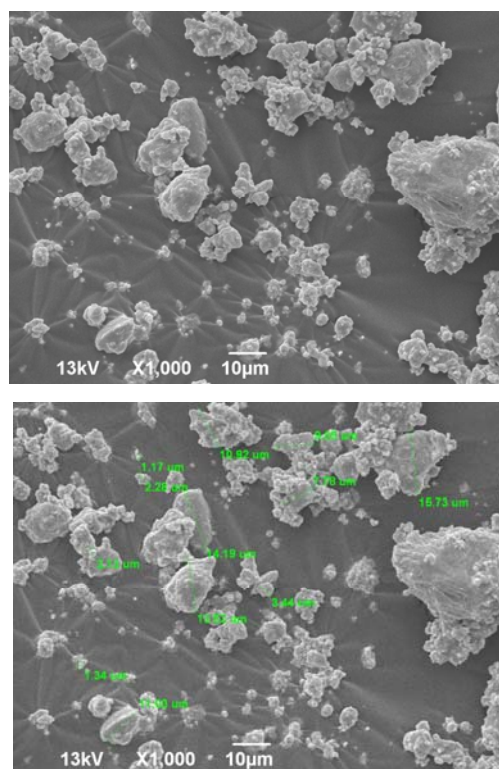
Сл. 2.1.-3. наставак: б) СЕМ микроструктуре праха BST-5 при различитим увећањима (2.500 до 10.000 пута).



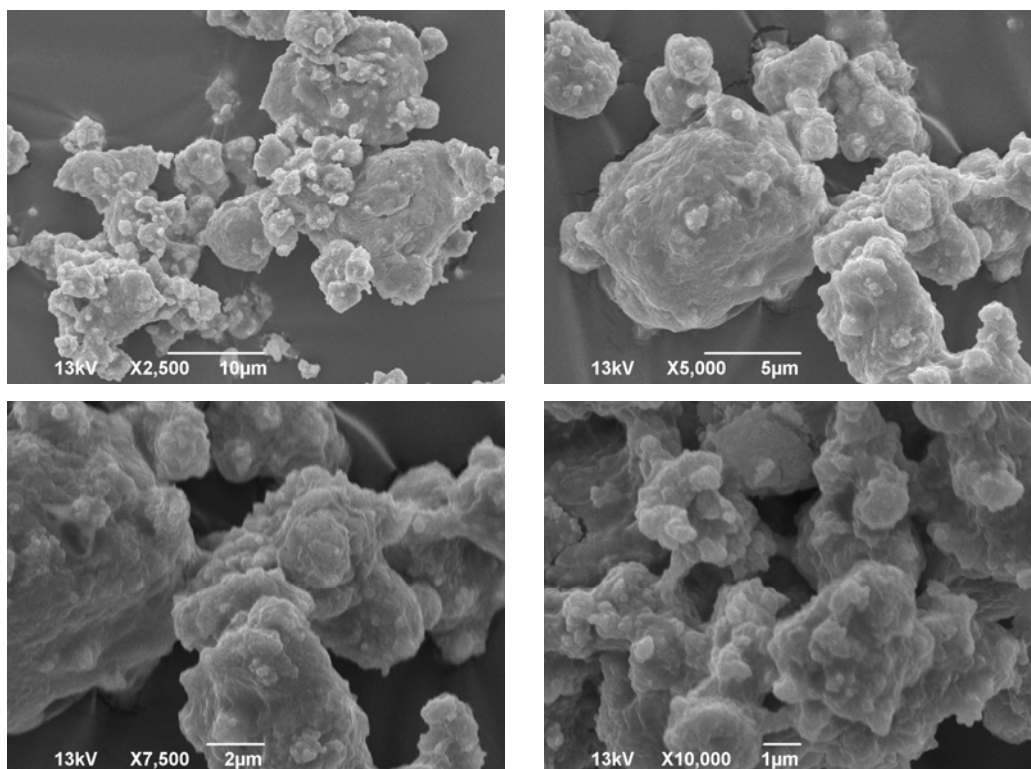
Сл. 2.1.-3. в) СЕМ микроструктуре праха BST-10 при увећању од 1.000 пута.



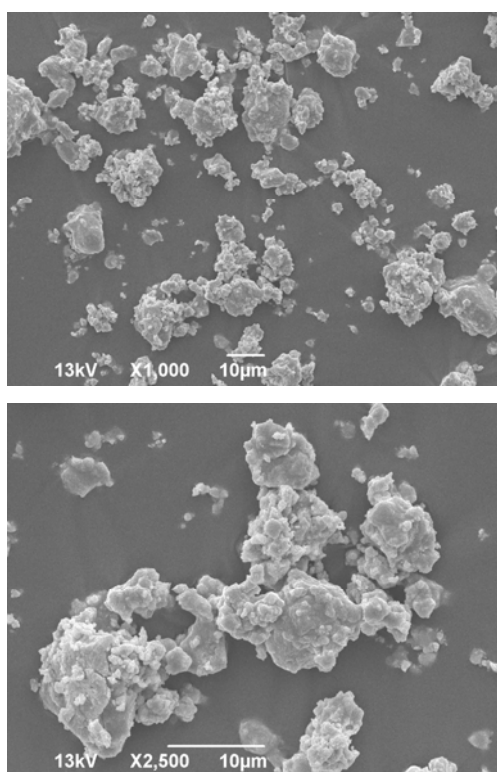
Сл. 2.1.-3. наставак: в) СЕМ микроструктуре праха BST-10 при различитим увећањима (2.500 до 10.000 пута).



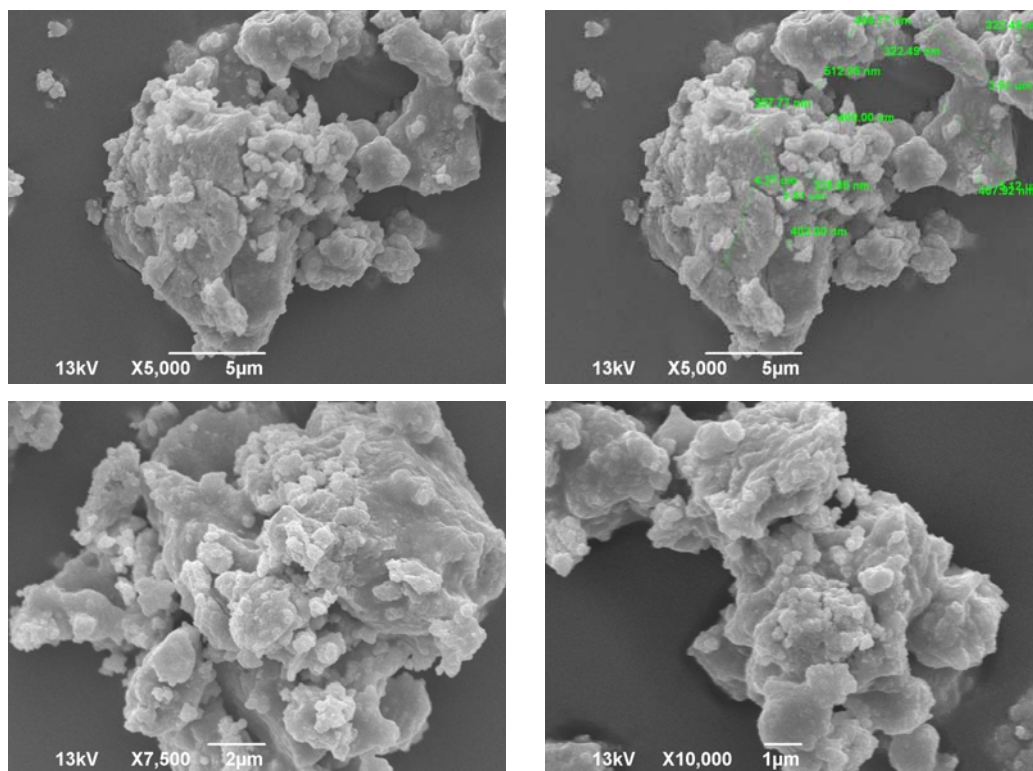
Сл. 2.1.-3. г) СЕМ микроструктуре праха BST-20 при увећању од 1.000 пута.



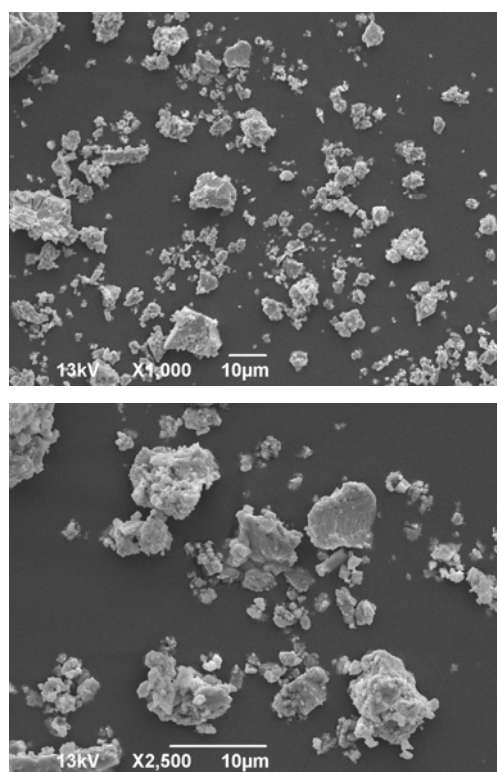
Сл. 2.1.-3. наставак: г) СЕМ микроструктуре праха BST-20 при различитим увећањима (2.500 до 10.000 пута).



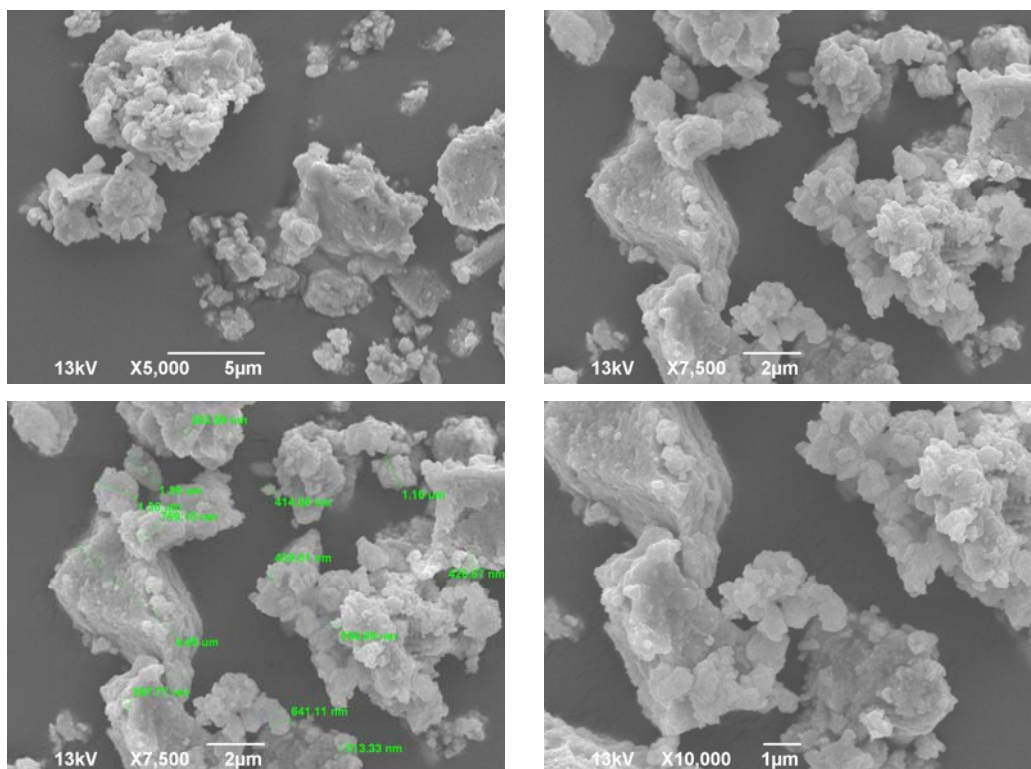
Сл. 2.1.-3. д) СЕМ микроструктуре BST-40 при увећањима од (1.000 до 2.500 пута).



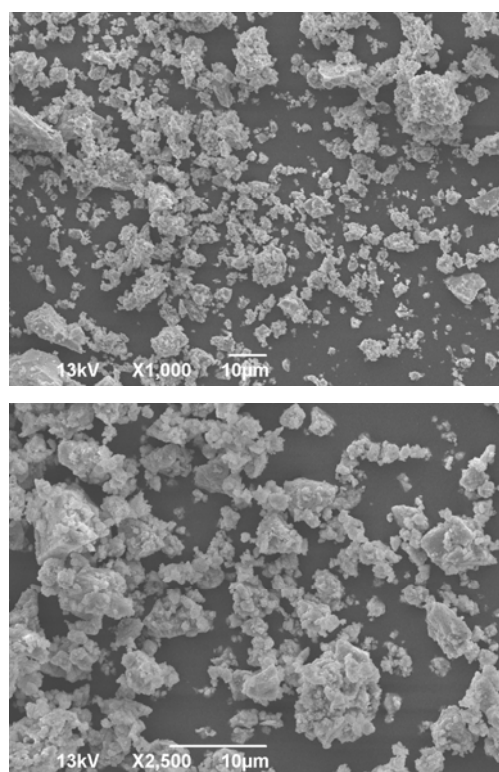
Сл. 2.1.-3. наставак: д) СЕМ микроструктуре праха BST-40 при различитим увећањима (5.000 до 10.000 пута).



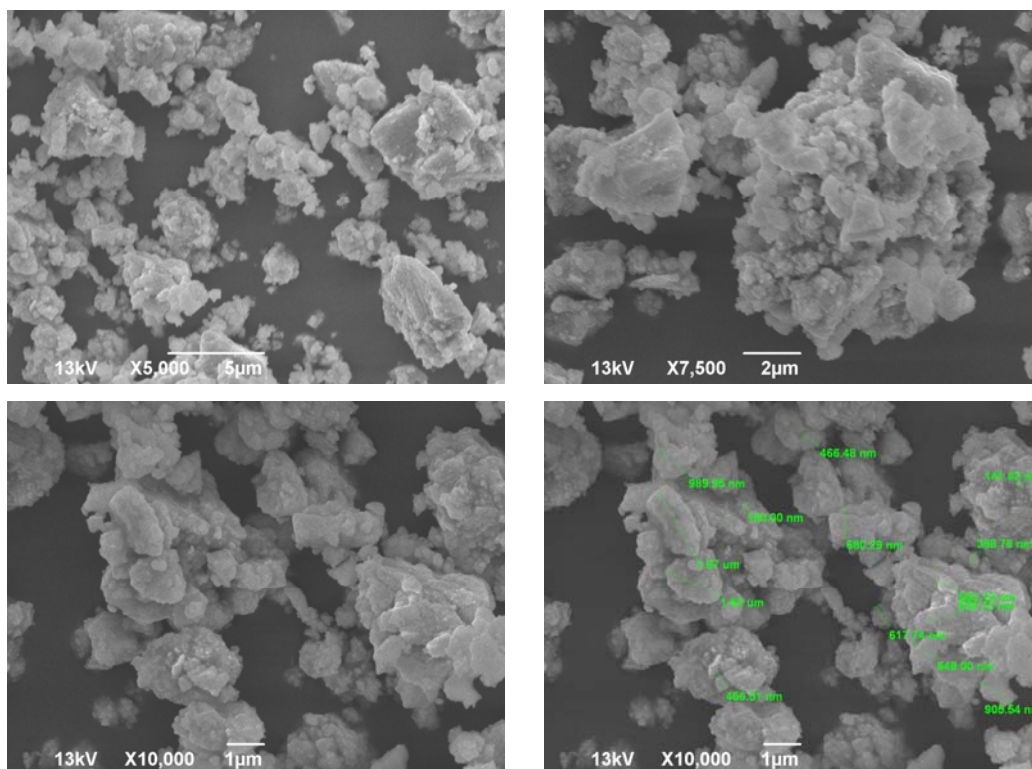
Сл. 2.1.-3. њ) СЕМ микроструктуре праха BST-80 при увећањима од (1.000 и 2.500 пута).



Сл. 2.1.-3. наставак: ђ) СЕМ микроструктуре праха BST-80 при различитим увећањима (5.000 до 10.000 пута).



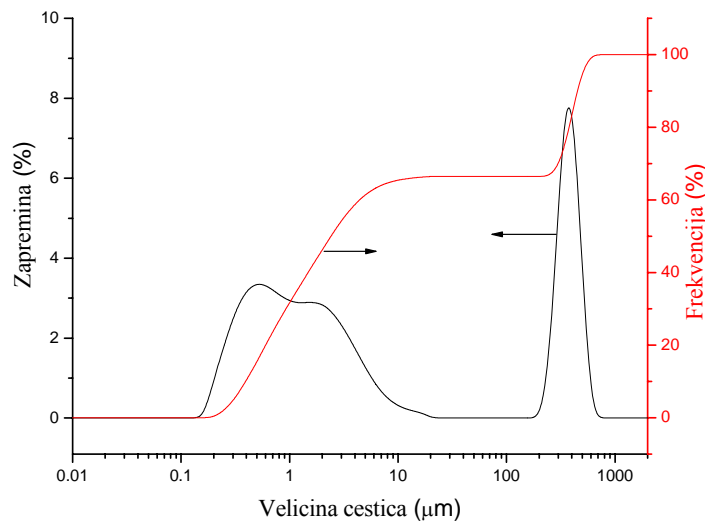
Сл. 2.1.-3. е) СЕМ микроструктуре праха BST-120 при увећањима од (1.000 и 2.500 пута).



Сл. 2.1.-3. наставак: е) СЕМ микроструктуре праха BST-120 при различитим увећањима (5.000 до 10.000 пута).

2.1.3. Одређивање средње величине честица и расподеле величине честица

Средња величина честица и њихова расподела (изражена по броју честица) као и природа агломерата у механички активираним BST праховима одређена су помоћу ласерског анализатора величина честица Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. Овај инструмент покрива интервал величина честица од 20 nm до 2 mm. Током мерења, честице су биле дисперговане у изопропанолу. За PSA (Particle size analysis) мерења прахови су мешани са дестилованом водом, у ултразвучном купатилу.



Сл. 2.1.-4. Расподела величине честица почетног праха BST.

На сл. 2.1.-4 приказан је дијаграм расподеле величине честица и кумулативна крива почетног праха BST. Сл. 2.1.-4 показује да се за BST-0 расподела величине честица састоји од две фракције (бимоделна расподела), и то једне фракције са два превоја тј. две грбе са величинама честица 0,5 μm (која одговара SrCO_3) и 2 μm (која одговара TiO_2) и друге фракције која одговара BaCO_3 величине честица око 400 μm .

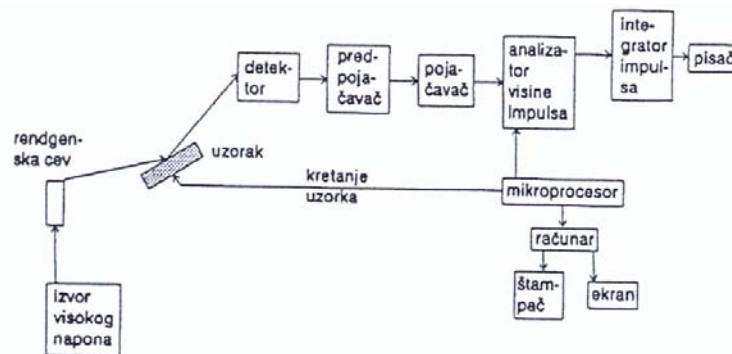
Такође, у оквиру овог рада праћена је промена средње величине честица и расподела величине честица механички активираним BST на 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута као и њихов утицај на електрична својства BST (детаљно описано у одељку 3.1.1).

2.1.4. Рендгенско-дифракциона анализа за BST прах

Применом методе дифракције рендгенског зрачења извршена је *фазна анализа* почетних прахова BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 неактивираних и активираних прахова.

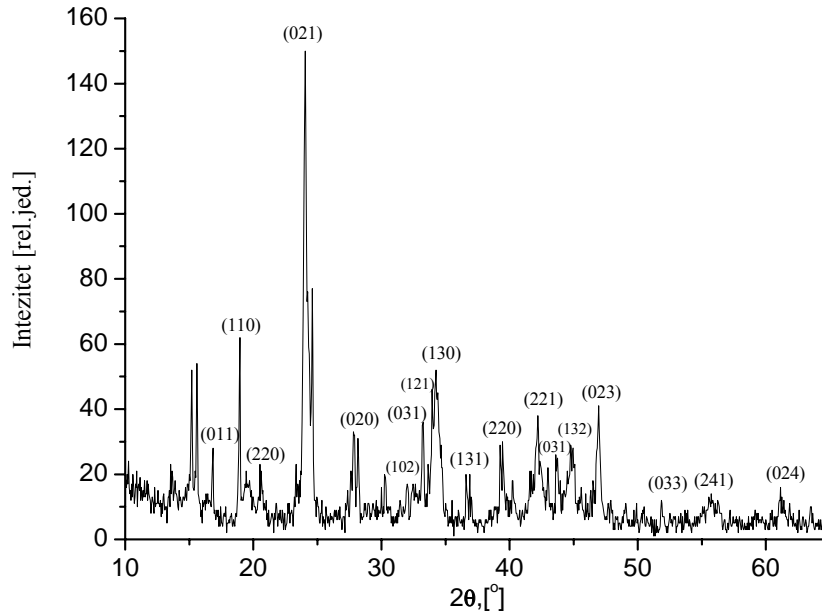
Снимање рендгенских дифрактограма неактивираних и активираних прахова је извршено у Институту за нуклеарне науке «Винча», у оквиру Лабораторије за физику кондензованог стања. Мерење је рађено на собној температури, Браг-Брентано (Bragg-Brentano) геометрији (рефлексиона метода, фокусирајућа геометрија), на дифрактограму за прах Philips PW 1050, употребом $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ зрачења (коришћена је Cu-анода и пасивни филтер који пропушта само $\text{K}\alpha$ зрачења). Интезитети дифракционих зрака су снимани у опсегу угла од $2\theta \in (10-80)^\circ$, у «step scan» моду са кораком од $0,05^\circ$ и задржавањем детектора по кораку од 1s. На добијеним дифрактограмима је извршено индексирање дифракционих линија, на основу података из JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) картица.

На слици сл. 2.1.-5 дат је шематски приказ система за рендгенска испитивања. Све функције дифрактометра (кретање гониометра, рад генератора упадног зрачења и др.) су под контролом микропроцесора. Преко микропроцесора се, применом програма APD [107,108], инструментима задају директиве о начину прикупљању података, а затим врши и њихова обрада – налажење пикова, одређивање базне линије, индексирање рефлексија, одређивање ширине експерименталне дифракционе линије за различите пикове, израчунавање микроструктурних параметара, израчунавање заступљености појединих фаза, итд.

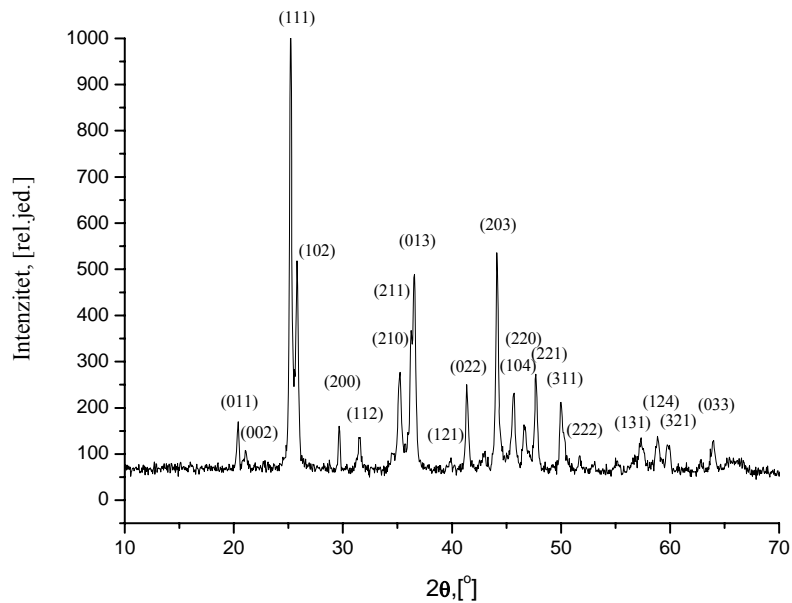


Сл. 2.1.-5. Шематски приказ система за рендгенску анализу.

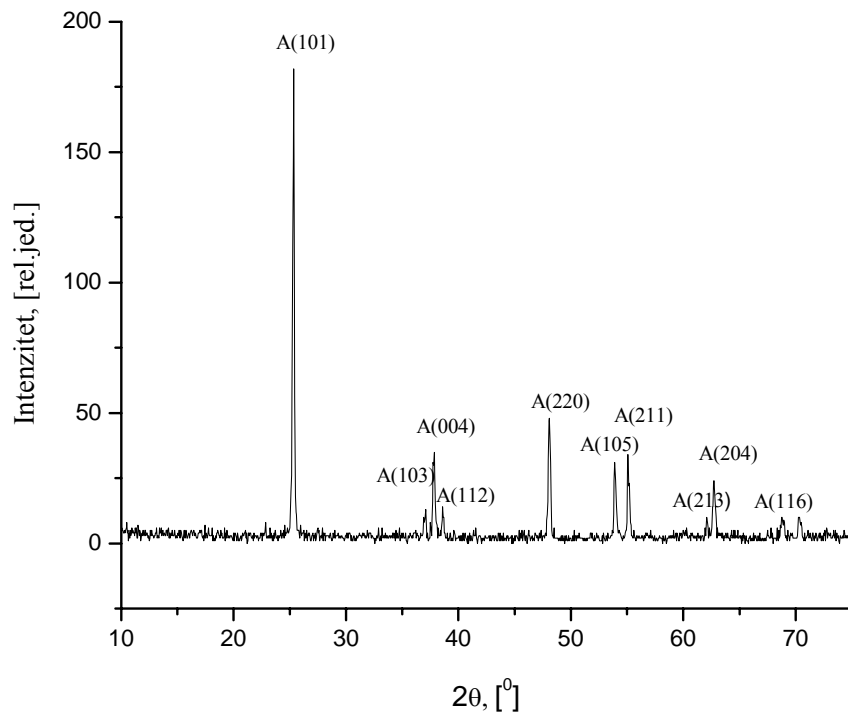
Индексирани дифрактограми почетних прахова, неактивираниог и механички активираниог праха приказани су на сл. 2.1.-6 а), б) и в) сл. 2.1.-7 а), б), в), г), д), њ) и е).



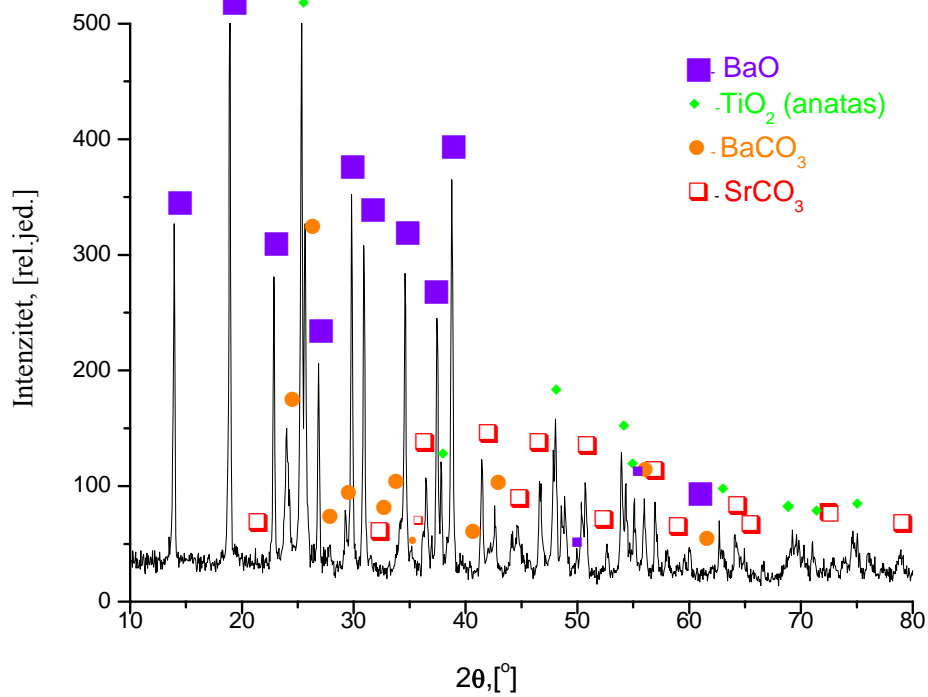
Сл. 2.1.-6 а) Дифрактограм почетног праха BaCO₃.



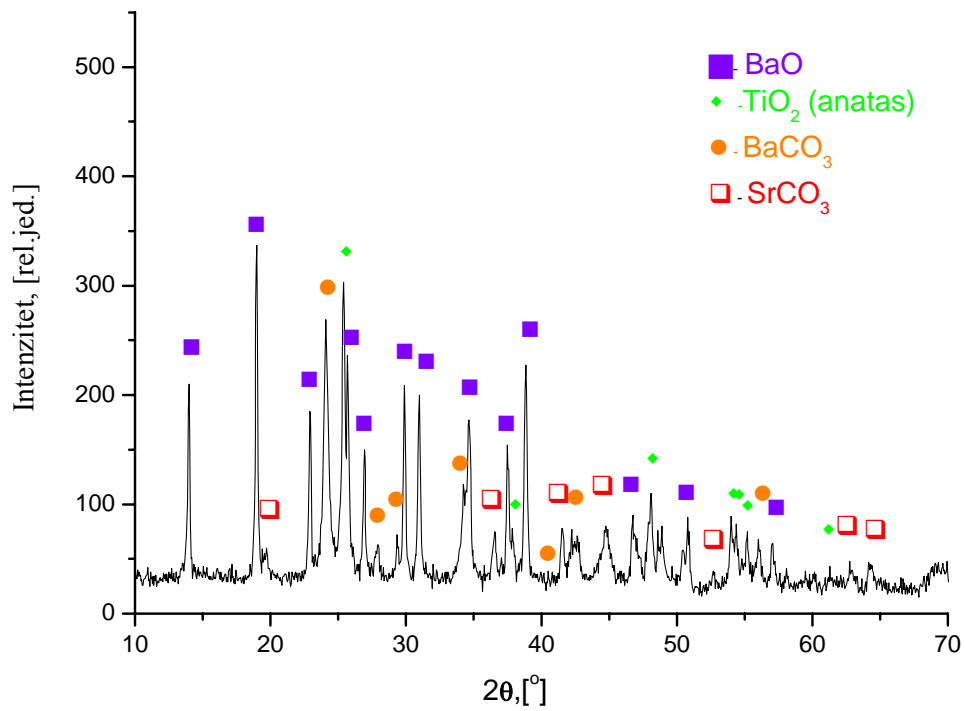
Сл. 2.1.-6 б) Дифрактограм почетног праха SrCO₃.



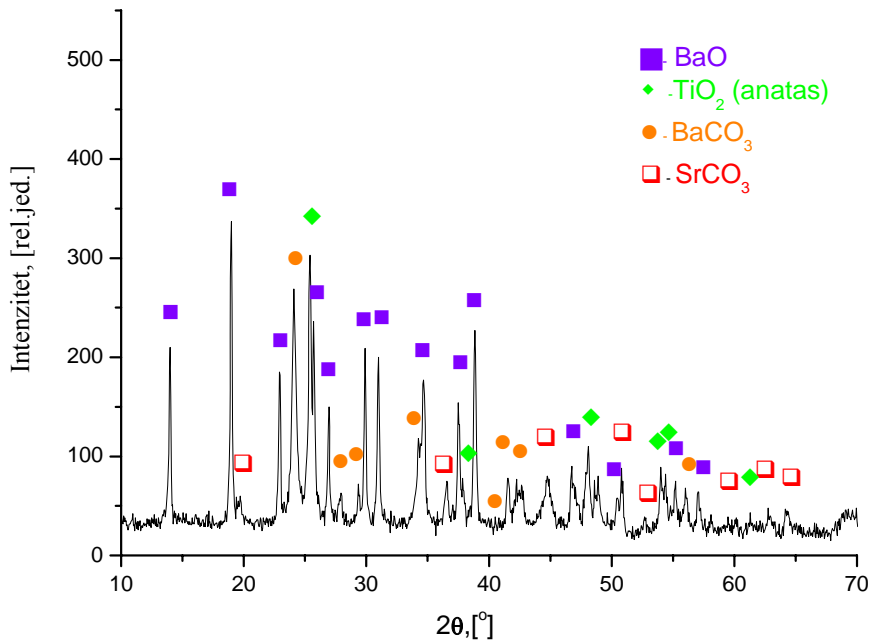
Сл. 2.1.-6 в) Дифрактограм почетног праха TiO_2 (анатас).



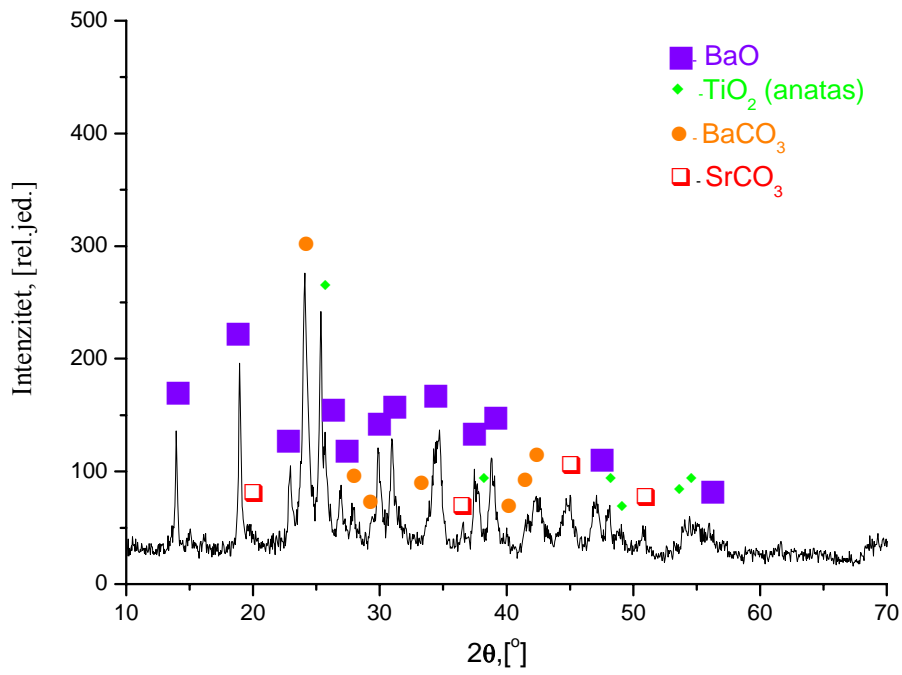
Сл. 2.1.-7 а) Дифрактограм неактивираниг праха BST-0.



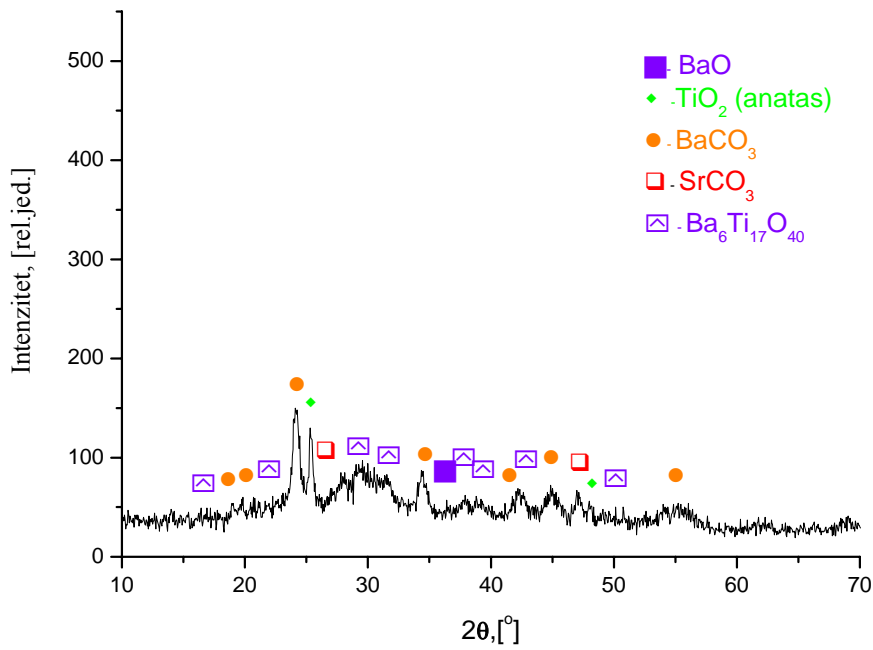
Сл. 2.1.-7 б) Дифрактограм праха BST-5 активиран 5 минута.



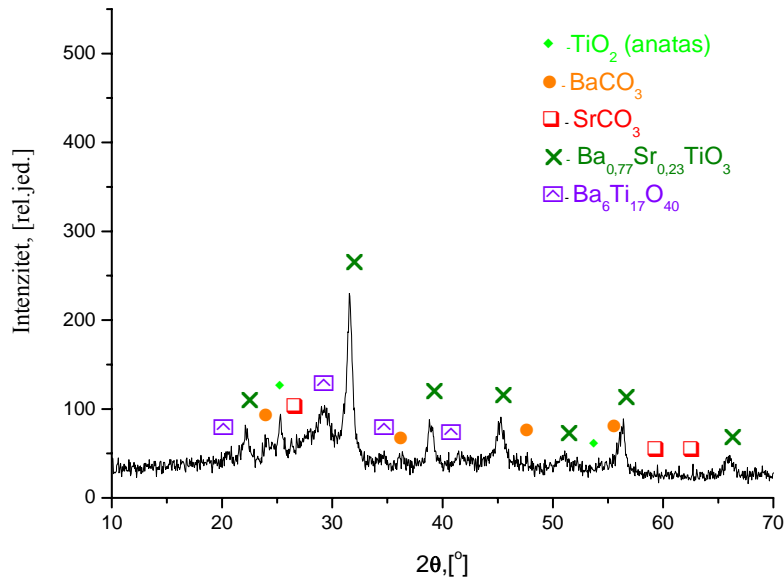
Сл. 2.1.-7 в) Дифрактограм праха BST-10 активиран 10 минута.



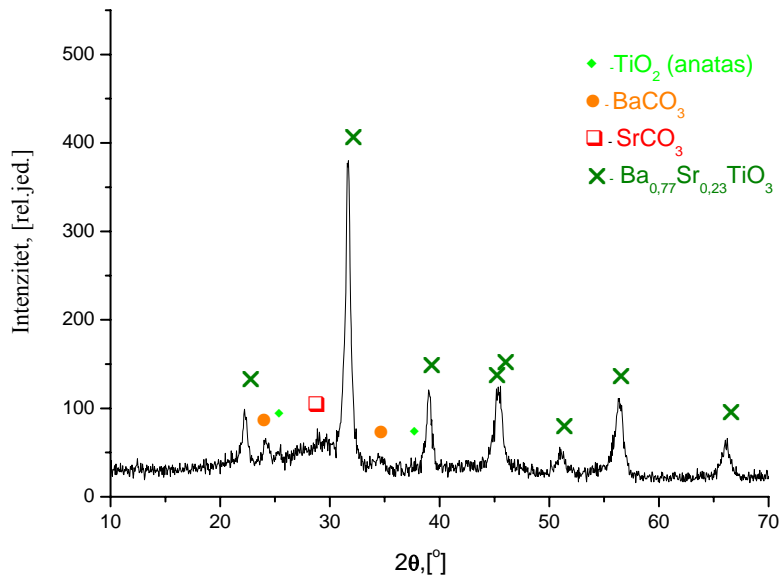
Сл. 2.1.-7 г) Дифрактограм праха BST-20 активиран 20 минута.



Сл. 2.1.-7 д) Дифрактограм праха BST-40 активиран 40 минута.



Сл. 2.1.-7 њ) Дифрактограм праха BST-80 активираи 80 минута.



Сл. 2.1.-7 е) Дифрактограм праха BST-120 активираи 120 минута.

У активираним праховима је поред баријум-стронцијум-титаната ($\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$) запажено и присуство мале количине BaO , TiO_2 (анатас), BaCO_3 , SrCO_3 и $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Детаљније информације о самом индексирању добијених дифрактограма, приказ проблематике процене кристалне структуре активираниог BST, као и процене величине кристалита и микронапрезања из

снимљених дифрактограма, дати су у оквиру дискусије експерименталних резултата у *поглављу 3*.

2.1.5. Термијска анализа

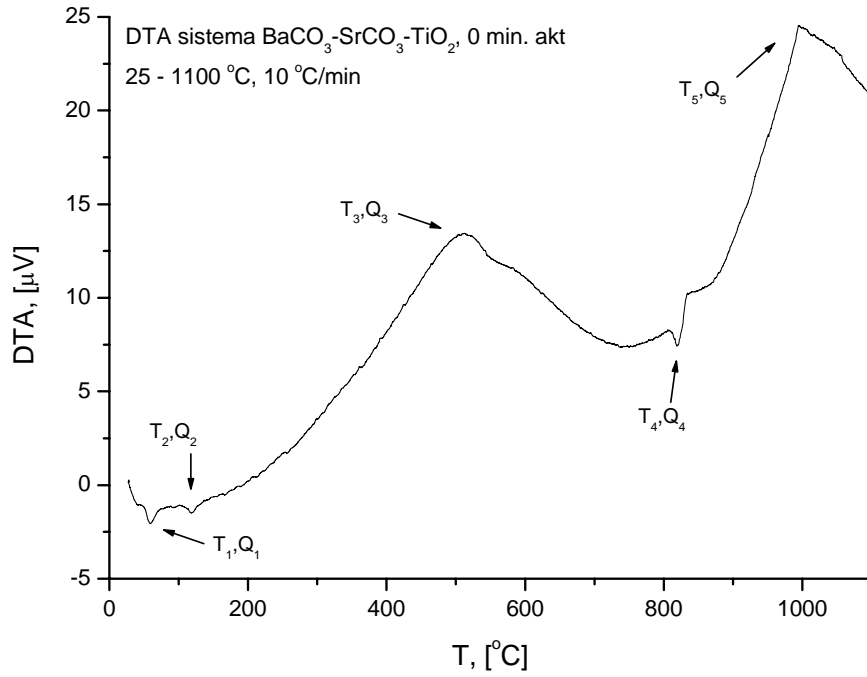
У циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању у испитиваном систему, смеше BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120 су испитиване термијском анализом.

Диференцијална термијска анализа (ДТА) система $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-TiO}_2$ рађена је на уређају SHIMADZU DTA 50, од собне до 1100°C . Референтни узорак је алумина, Al_2O_3 . Узимано је по 10 mg праха за анализу. Анализе су рађене у атмосфери азота, N_2 , при протоку од 20 ml/min. Урађене су анализе не активираниог праха и праха активираниог 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута, при брзини загревања $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Карактеристичне температуре и топлоте за испитиване узорке дате су у таб. 2.1.-1 а резултати су представљени на сл. 2.1.-8 а), б), в), г), д), ђ) и е).

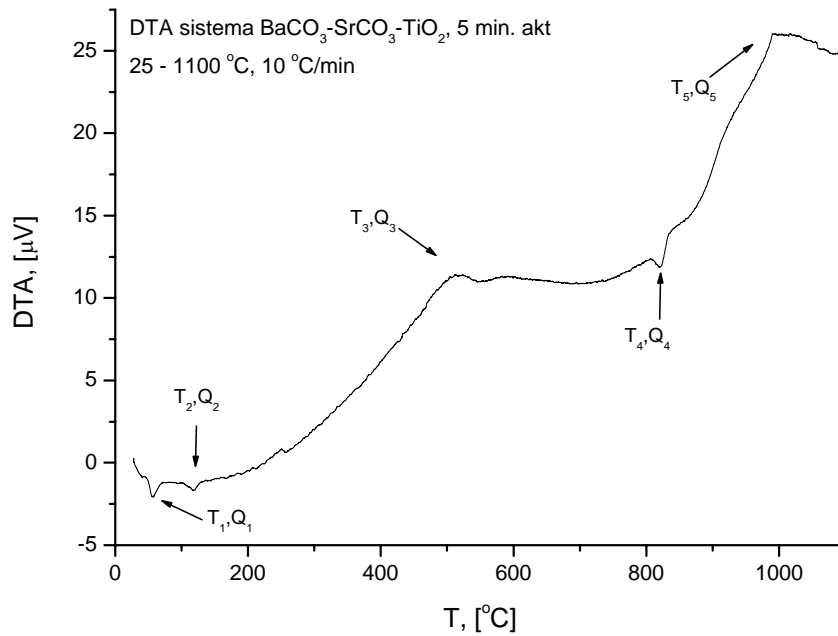
Таб. 2.1.-2. Карактеристичне температуре и топлоте добијене ДТА анализом са брзином грејања од $10^\circ\text{C}/\text{min}$

узорак	T_1 ($^\circ\text{C}$)	Q_1 (J/g)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	Q_2 (J/g)	T_3 ($^\circ\text{C}$)	Q_3 (J/g)	T_4 ($^\circ\text{C}$)	Q_4 (J/g)	T_5 ($^\circ\text{C}$)	Q_5 (J/g)
BST-0	58,97	-1,66	118,88	-1,60	513,11	1390	819,35	-26,98	994,95	1350
BST-5	57,05	-1,85	117,87	-1,91	523,36	370	819,41	-25,81	1016,48	860
BST-10	58,30	-1,49	119,06	-0,30	522,68	430	817,37	-23,52	1018,27	1520
BST-20	61,67	-3,58	-	-	509,60	820	799,31	-28,23	1017,53	1300
BST-40	67,82	-7,77	-	-	503,87	95,13	739,43	-280	940,99	1490
BST-80	71,08	-7,67	-	-	522,76	83,36	-	-	1016,60	1320
BST-120	77,89	-3,57	-	-	522,83	59,45	-	-	980,53	770

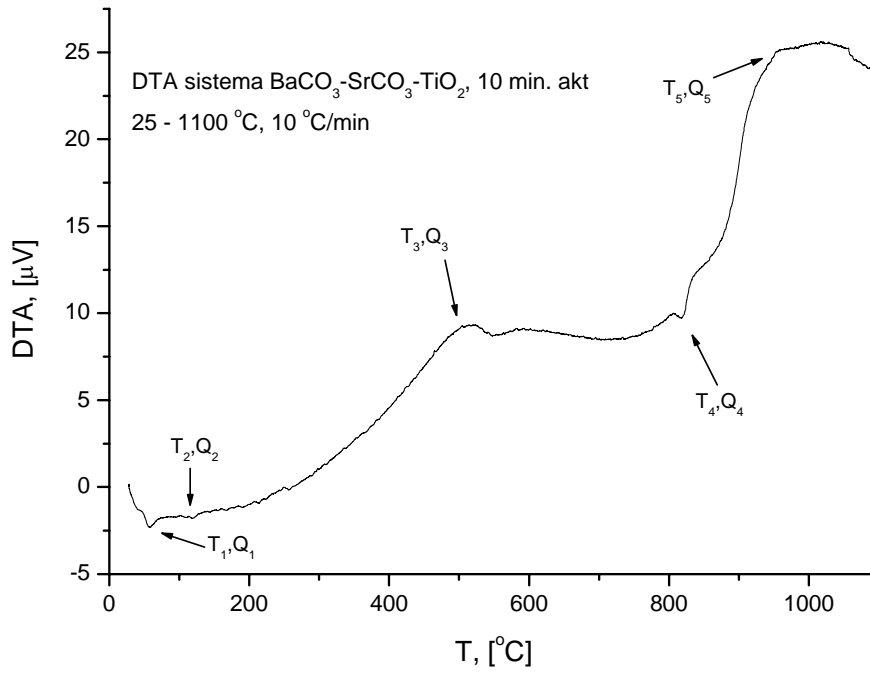
T_1, T_2, T_3, T_4 и T_5 - температуре максимума,



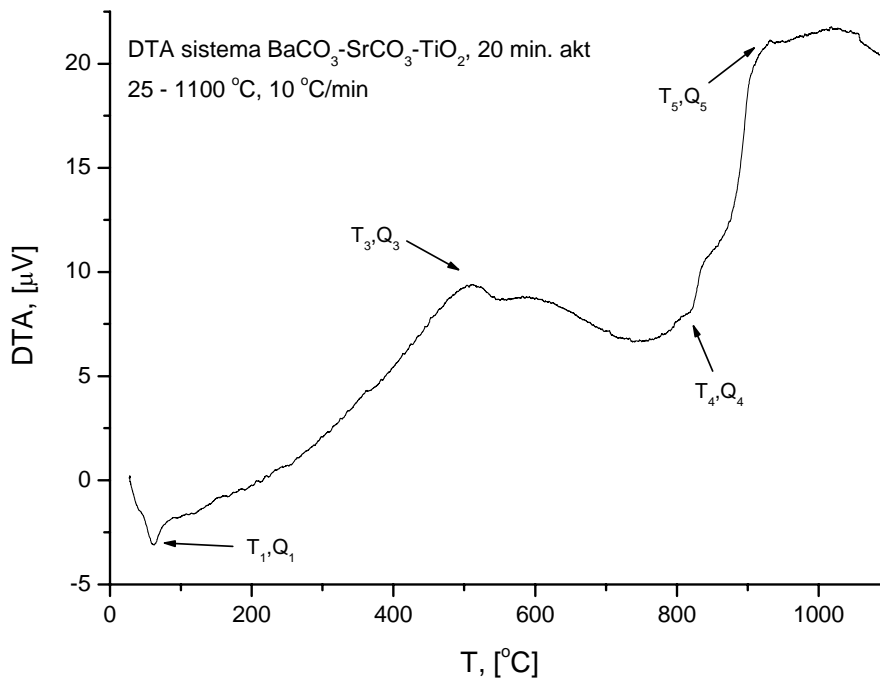
Сл. 2.1.-8. а) ДТА термограм неактивираниог праха BST при брзини загревања од 10°C/min.



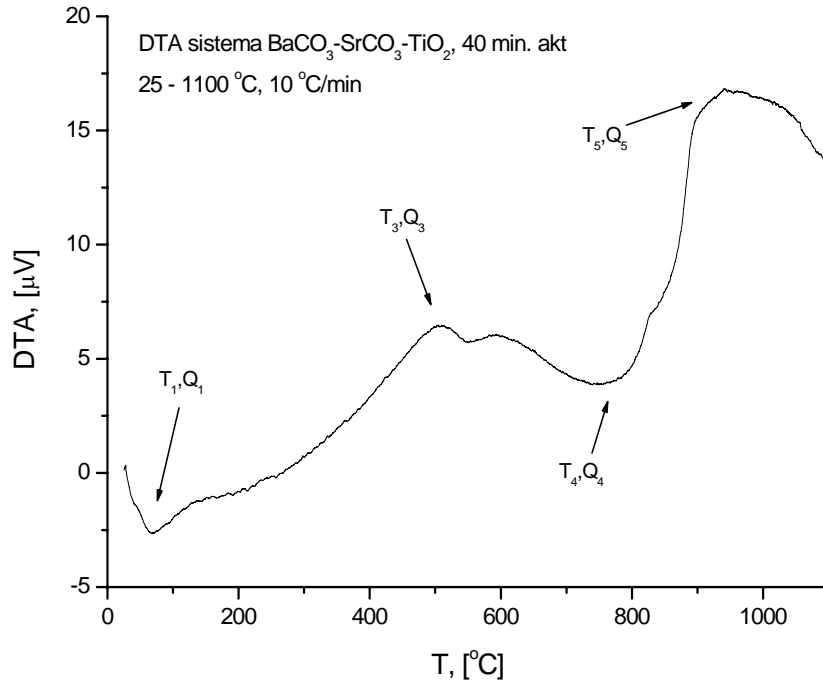
Сл. 2.1.-8. б) ДТА термограм праха BST-5 при брзини загревања од 10°C/min.



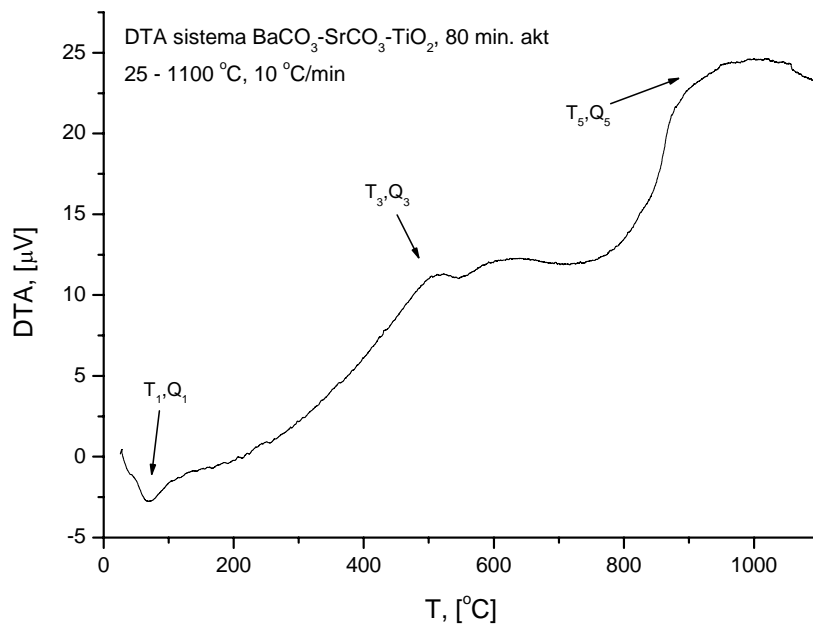
Сл. 2.1.-8. в) ДТА термограм праха BST-10 при брзини загревања од 10°C/min.



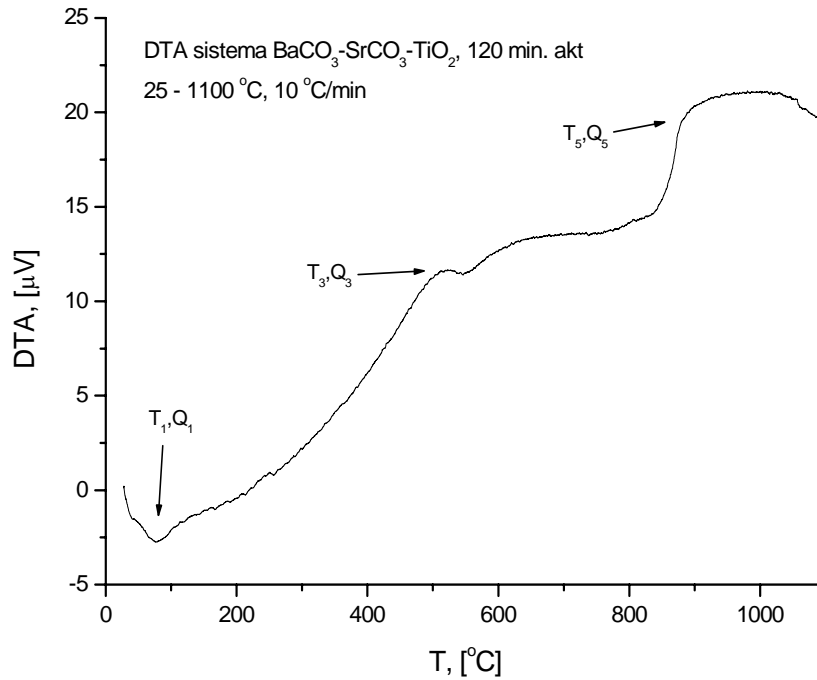
Сл. 2.1.-8. г) ДТА термограм праха BST-20 при брзини загревања од 10°C/min.



Сл. 2.1.-8. д) ДТА термограм праха BST-40 при брзини загревања од 10°C/min.



Сл. 2.1.-8. њ) ДТА термограм праха BST-80 при брзини загревања од 10°C/min.



Сл. 2.1.-8. е) ДТА термограм праха BST-120 при брзини загревања од 10°C/min.

У таб. 2.1.-2, приказане су карактеристичне температуре и топлоте за све анализирани узорке. Наравно, услед утицаја механичке активације долази до ширења неких пикова и померања ка вишим температурама (услед ситњења праха) за мање активирани прахове, а онда ка нижим температурама (за прахове који су дуже време активирани и где је већ дошло до формирања како нових фаза, тако и агломерата).

2.2. Пресовање активираних BST прахова

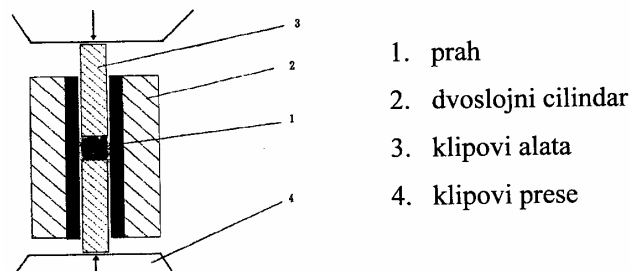
Пресовање прахова незаобилазна је технолошка операција приликом добијања различитих компоненти синтерованем и као врло битна, предмет је многобројних студија [109-112].

Значај овог поступка је очигледан ако се има у виду да се условима пресовања може утицати на формирање међучестичних контаката који су од суштинске важности за ток синтеровања. Приликом разматрања феномена синтеровања, почетна густина узорака је један од основних параметара њихове карактеризације који умногоме одређује како еволуцију тако и финалну микроструктуру синтерованог узорка. Конкретно паковање честица праха у

испреску поред примењене силе зависи од врсте материјала, облика примарних кристалита и честица, јачине међучестичних веза, а у највећој мери од расподеле величине честица, мада нису занемарљиви ни други утицаји као што су количина и врста везива, влажност атмосфере и температура [110,113].

Током пресовања, услед разлике у облику величине честица праха, као и услед постојања трења између честица праха и зидова калуца, долази до неједнаког паковања честица, што може резултирати неједнаком расподелом густина унутар испресака. Овај нежељени ефекат се може умањити употребом мазива које смањује трење о зидове алата за обликовање, повећањем притиска пресовања, смањењем количине пресованог праха, као и избором погодне методе којом се врши обликовање праха (двострано пресовање, изостатичко пресовање и вибрационо компактирање).

Хладно обликовање (пресовање) BST праха вршили смо на притиску од 392 МПа (4 t/cm²). Одмерена је количина од 0,30 g која је компактирана *двостраним* пресовањем у алату пречника 8 mm (Hydraulic press RING 14, VEB THURINGER).



Сл. 2.2.-1. Шема уређаја за двострано пресовање.

Густине узорака одређиване су рачунски, на основу мерења масе и димензија узорака. Теоријска густина (ТГ) праха BST је 5,838 g/cm³. Вредност за теоријску густину је узета са JCPDS картице (International Centre for Diffraction Data).

Релативну густину смо рачунали на основу формуле:

$$\rho_{rel.} = \rho_0 / \rho_{teor} (\%) \quad (2.2.-1)$$

где је $\rho_{rel.}$ – релативна густина, ρ_0 – густина почетног праха и ρ_{teor} – теоријска густина система. Резултати мерења масе (m), висине (h) и пречника узорка (D) у

зависности од времена механичке активације дати су у таб. 2.2.-1–2.2.-4 На основу ових мерења одређене су и густине узорака ($\rho = m/V = 4m/h\pi D^2$).

Таб. 2.2.-1. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1100°C

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
<i>BST-0</i>	0,305	1,75	8,07	3,406	0,583	0,417
<i>BST-5</i>	0,304	1,65	8,07	3,575	0,612	0,388
<i>BST-10</i>	0,300	1,63	8,07	3,592	0,615	0,385
<i>BST-20</i>	0,304	1,64	8,07	3,611	0,618	0,382
<i>BST-40</i>	0,303	1,53	8,07	3,856	0,660	0,340
<i>BST-80</i>	0,295	1,43	8,07	4,035	0,691	0,309
<i>BST-120</i>	0,307	1,45	8,07	4,137	0,708	0,292

m – маса испресака, h – висина испресака, D – пречник испресака, ρ – густина испресака, ρ_{rel} – релативна густина и П – порозност узорка ($1 - \rho_{rel}$)

Таб. 2.2.-2. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1200°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
<i>BST-0</i>	0,306	1,77	8,07	3,394	0,581	0,419
<i>BST-5</i>	0,303	1,65	8,07	3,606	0,617	0,383
<i>BST-10</i>	0,302	1,64	8,07	3,609	0,618	0,382
<i>BST-20</i>	0,302	1,63	8,07	3,667	0,628	0,373
<i>BST-40</i>	0,302	1,53	8,07	3,902	0,668	0,332
<i>BST-80</i>	0,296	1,45	8,07	4,061	0,695	0,305
<i>BST-120</i>	0,303	1,42	8,07	4,210	0,721	0,279

Таб. 2.2.-3. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1300°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
<i>BST-0</i>	0,304	1,74	8,07	3,429	0,587	0,413
<i>BST-5</i>	0,306	1,69	8,07	3,558	0,609	0,391
<i>BST-10</i>	0,298	1,61	8,07	3,655	0,626	0,374
<i>BST-20</i>	0,301	1,62	8,07	3,661	0,627	0,373
<i>BST-40</i>	0,305	1,58	8,07	3,826	0,655	0,345
<i>BST-80</i>	0,300	1,47	8,07	4,009	0,686	0,314
<i>BST-120</i>	0,309	1,45	8,07	4,185	0,717	0,283

Таб. 2.2.-4. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1400°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-0	0,307	1,77	8,07	3,389	0,580	0,420
BST-5	0,305	1,65	8,07	3,633	0,622	0,378
BST-10	0,298	1,60	8,07	3,668	0,628	0,372
BST-20	0,306	1,63	8,07	3,704	0,634	0,366
BST-40	0,301	1,49	8,07	3,971	0,680	0,320
BST-80	0,307	1,47	8,07	4,137	0,709	0,291
BST-120	0,304	1,40	8,07	4,285	0,734	0,266

2.3. Изотермско синтеровање испресака механички активираниог BST

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

Испресци нису директно подвргавани једнократном синтеровању, већ су претходно жарени (калцинисани) на $T = 800^{\circ}\text{C}$, 4 сата, унутар коморне пећи. Температура калцинације је изабрана на основу а) резултата дифернцијално-термијске анализе, извршене на почетним праховима, б) резултата неизотермског синтеровања (дилатометрије) и в) литературних података о могућим правцима реакције у чврстом стању током синтезе BST [114].

Узорци активираних а затим и калцинисаних BST прахова, пресовани су на 4 t/cm^2 (392 МПа) и синетровани у атмосфери ваздуха у коморној лабораторијској пећи (Електрон) чија је максимална температура 1600°C . Испресци су стављени у лађицу од алумине (синтеровани Al_2O_3) и то по 4 узорка за сваку температуру и време. Затим су узорци уношени у пећ и синтеровани на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C . Брзина загревања је била 10°C/min , и кад је пећ достигла температуре од 1100, 1200, 1300 и 1400°C , испресци су синтеровани изотермално 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута у атмосфери ваздуха. Густине синтерованих узорака (изражене у g/cm^3) одређене су рачунски на основу мерења масе и димензија узорака и дате су Таб. 2.1.-1 а), б), в) и г). Теоријска густина (ТГ) праха BST је $5,838 \text{ g/cm}^3$. Вредност за

теоријску густину је узета са JCPDS картице (International Centre for Diffraction Data).

Релативну густину смо рачунали на основу формуле:

$$\rho_{rel} = \rho_s / \rho_{teor} \quad (\%) \quad (2.3.-1)$$

где је ρ_{rel} – релативна густина, ρ_s – густина синтерованих узорака и ρ_{teor} – теоријска густина система. Промена густине са временом механичке активације на различитим температурама дата је у Таб. 2.3.-1 а), б), в) и г). У табелама су такође дати и резултати мерења масе (m_s), висине (h_s) и пречника узорка (D_s).

Таб. 2.3.-1 а) Релативне густине синтерованих узорака на 1100°C 2h.

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-S-0	0,291	1,74	7,95	3,367	0,578	0,422
BST-S-5	0,294	1,63	7,97	3,643	0,624	0,376
BST-S-10	0,290	1,61	7,92	3,671	0,628	0,372
BST-S-20	0,293	1,62	7,92	3,680	0,630	0,370
BST-S-40	0,289	1,51	7,95	3,934	0,674	0,326
BST-S-80	0,285	1,43	7,92	4,118	0,705	0,295
BST-S-120	0,296	1,43	7,90	4,204	0,720	0,280

m_s – маса синтероване таблете, h_s – висина таблете, D_s – пречник таблете, ρ_s – густина синтероване таблете, ρ_{rel} – релативна густина и П – порозност узорка ($1 - \rho_{rel}$)

Таб. 2.3.-1 б) Релативне густине синтерованих узорака на 1200°C 2h

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-S-0	0,290	1,68	7,60	3,750	0,642	0,358
BST-S-5	0,294	1,58	7,75	3,939	0,674	0,326
BST-S-10	0,293	1,57	7,72	3,982	0,672	0,328
BST-S-20	0,290	1,55	7,75	3,972	0,680	0,320
BST-S-40	0,293	1,47	7,82	4,098	0,702	0,298
BST-S-80	0,277	1,46	7,84	4,199	0,719	0,281
BST-S-120	0,293	1,39	7,84	4,352	0,745	0,255

Таб. 2.3.-1 в) Релативне густине синтерованих узорака на 1300°C 2h

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-S-0	0,294	1,65	7,20	4,338	0,743	0,257
BST-S-5	0,296	1,55	7,44	4,393	0,752	0,248
BST-S-10	0,281	1,46	7,45	4,409	0,755	0,245
BST-S-20	0,287	1,50	7,43	4,421	0,757	0,243
BST-S-40	0,298	1,45	7,68	4,444	0,761	0,239
BST-S-80	0,289	1,36	7,74	4,526	0,775	0,225
BST-S-120	0,297	1,37	7,72	4,633	0,794	0,206

Таб. 2.3.-1 г) Релативне густине синтерованих узорака на 1400°C 2h

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-S-0	0,283	1,56	7,15	4,518	0,773	0,227
BST-S-5	0,281	1,52	7,17	4,606	0,789	0,211
BST-S-10	0,278	1,51	7,10	4,654	0,797	0,203
BST-S-20	0,286	1,50	7,20	4,688	0,803	0,197
BST-S-40	0,284	1,36	7,46	4,815	0,825	0,175
BST-S-80	0,294	1,35	7,47	4,941	0,846	0,154
BST-S-120	0,289	1,30	7,50	5,030	0,862	0,138

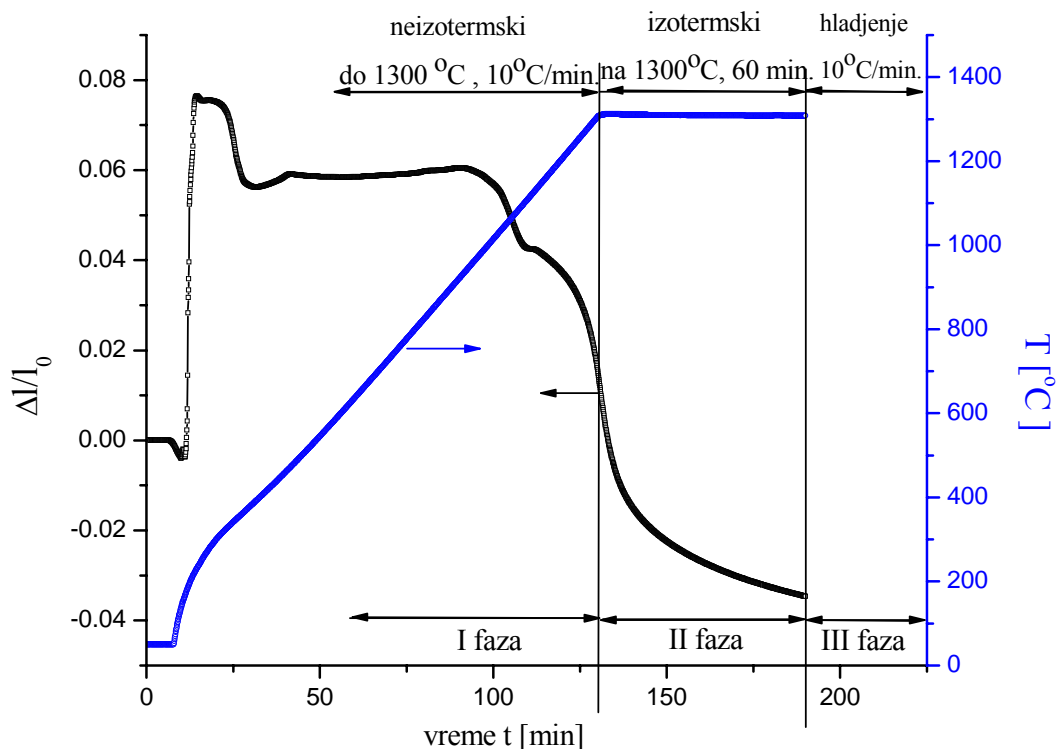
2.4. Дилатометрија неизотермског синтеровања испресака механички активираних BST

Дилатометар је уређај за мерење промена димензија чврстог тела при промени температуре. Дилатометром се одређује термални коефицијент ширења чврстог узорка. Сам уређај у основи представља високотемпературну пећ унутар које шипка од алумине налаже на узорак, и са своје друге стране је повезана са диференцијалним претвараčem линеарног помераја (Linear variable differential transformer LVDT). Када се узорак загрева константном брзином претварач врло прецизно одређује померање шипке и истовремено бележи померај који одговара вредности промене димензије узорка [115].

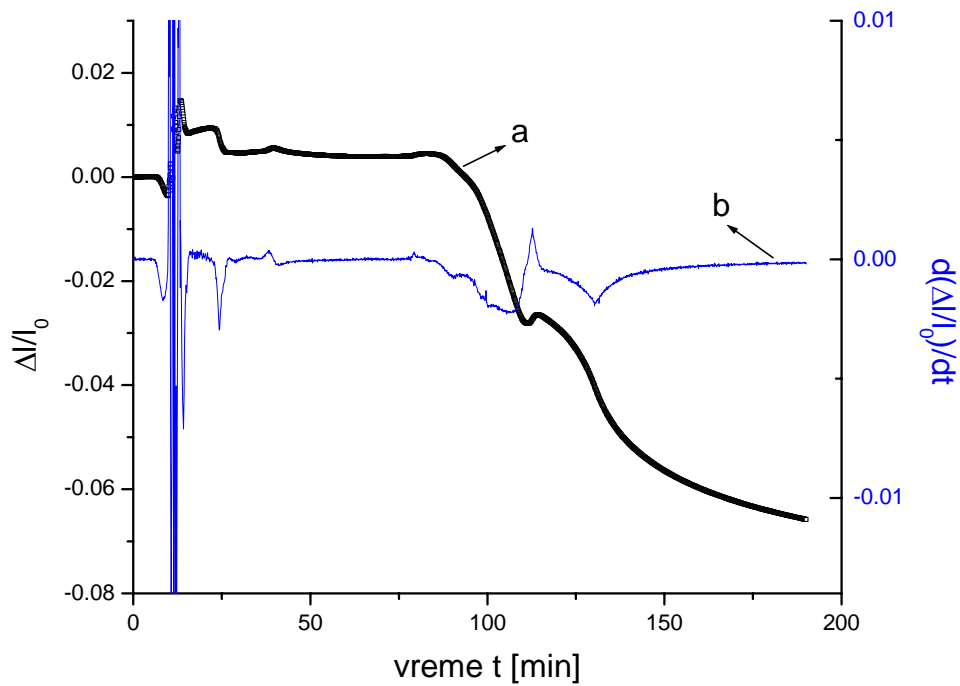
Дилатометријска истраживања вршена су помоћу дилатометра (Bähr Gerätebau GmbH Тур 802), у различитим изотермским и неизотермским режимима. Уређај истовремено бележи промену димензије узорка, температуру и време. Резолуција у односу на температуру $\pm 10\text{nm}/0,05^\circ\text{C}$. Време је одређивано са тачношћу од $\pm 10^{-6}$ минута. Анализирани узорци су цилиндричног облика пречника 8 mm, пресовани су под истим притиском од

2 t/cm² (196 МПа). Тачност одређивања димензија је ± 10 nm. Температура је одређивана термопаром PtRh30-PtRh6 (EL18В), али како пећ има сопствену регулацију температуре, задата температура може и да одступа од софтверски задатих вредности. Такође, на одабраном притиску контакт између честица омогућава праћење промена димензија узорка насталих услед промене типа Бравеове елементарне ћелије. Анализирани су узорци који су механички активирани на 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута (BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120) у атмосфери ваздуха у температурском интервалу од 50 до 1300°C неизотермским загревањем при брзини загревања пећи од 10°C/min и изотермском задржавању од 1 сата на температури од 1300°C након чега је узорак хлађен заједно са пећи, што није бележено као промена димензија.

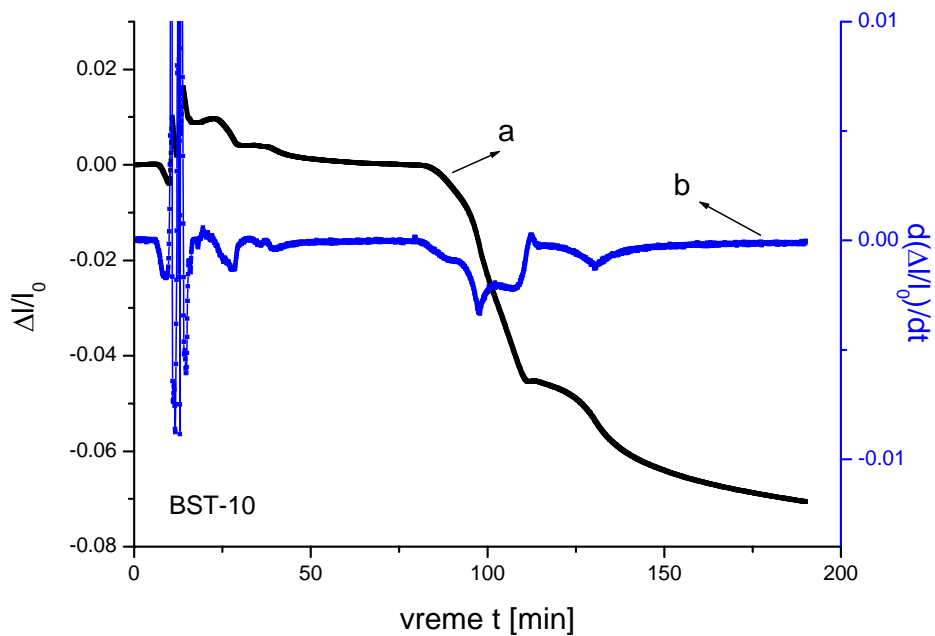
Промене релативног скупљања узорака млевених различито време и обележених као што је назначено раније у тексту, у функцији времена, као и температуре у функцији времена дате су на сл. 2.4.-1 а), б), в), г), д), њ) и е).



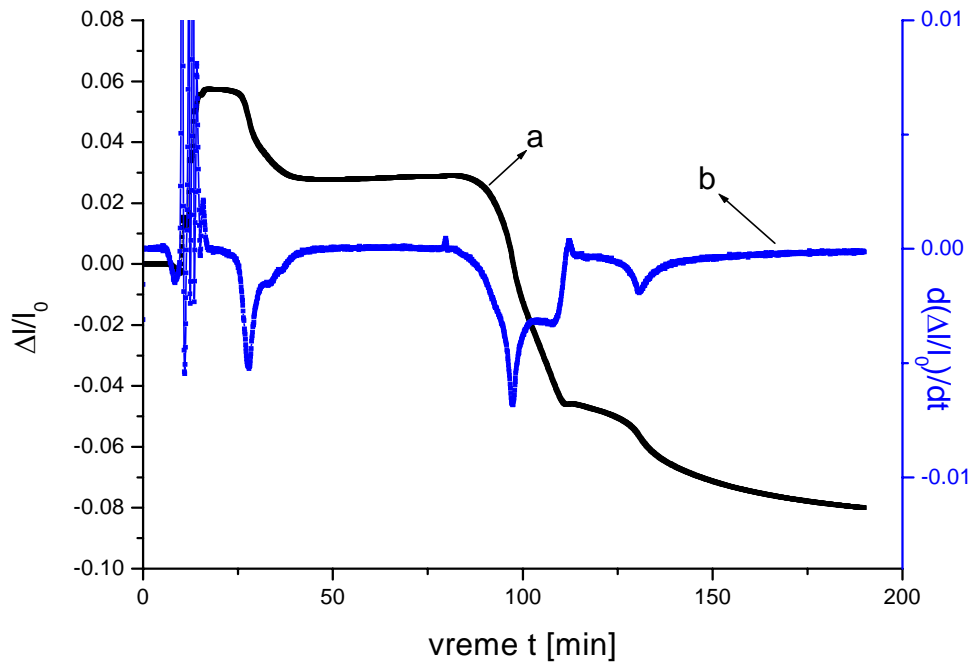
Сл. 2.4.-1. а) Зависност релативне дилатације испресака праха BST-0 од температуре и времена, неизотермски до 1300°C и изотермски на 1300°C у току 2 сата.



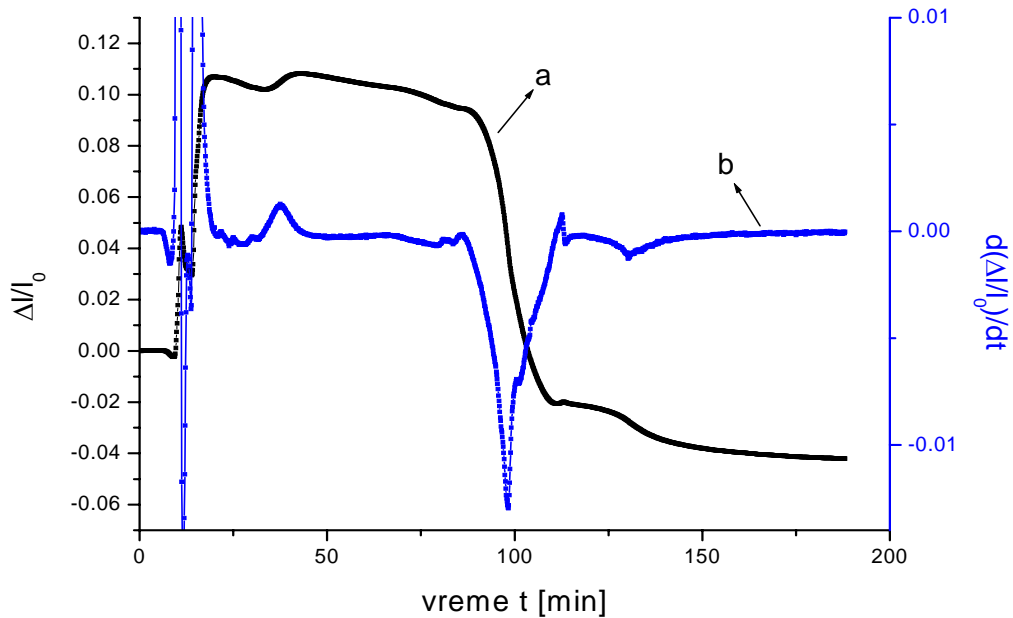
Сл. 2.4.-1б) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-5 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



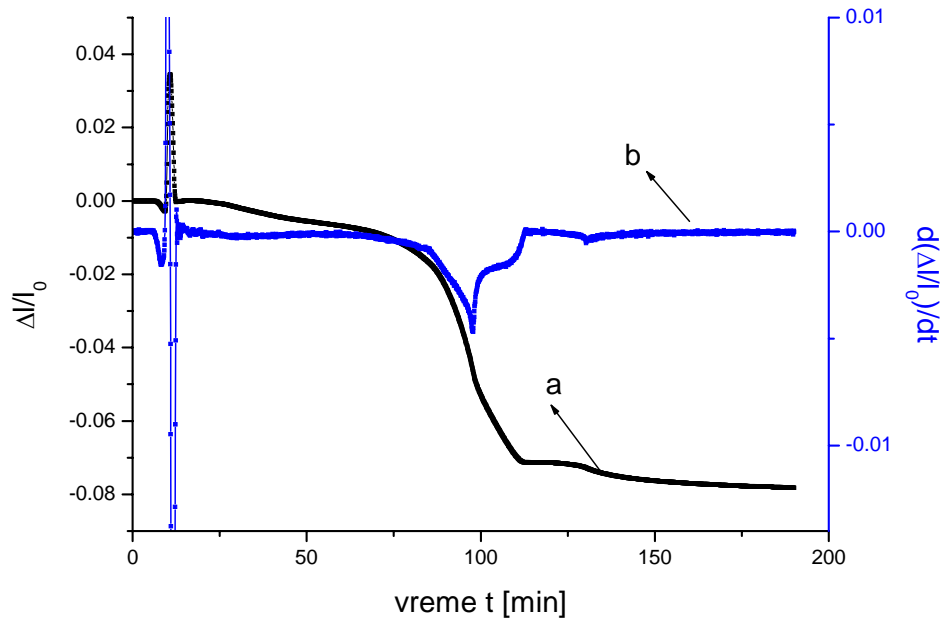
Сл. 2.4.-1. в) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-10 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



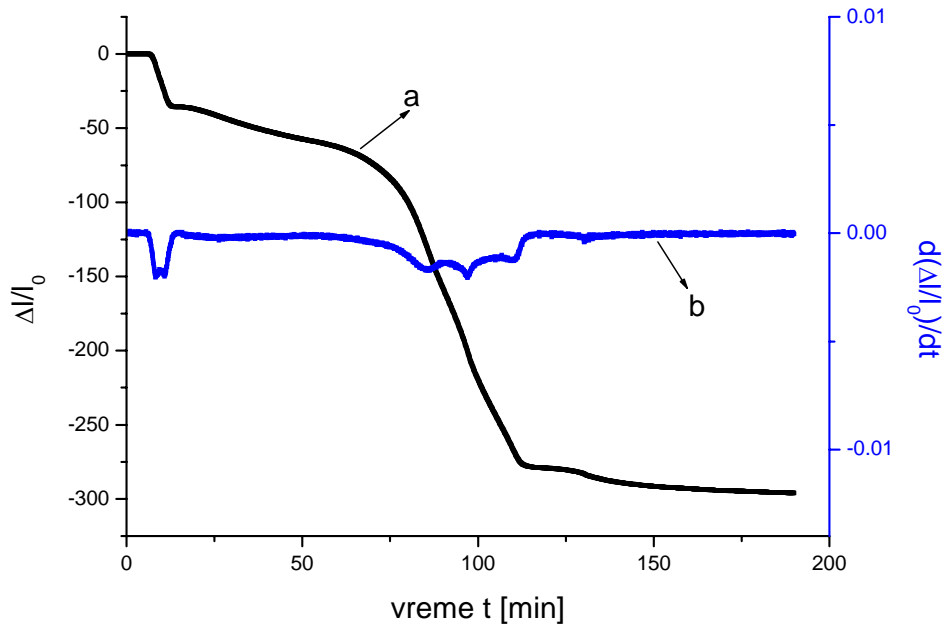
Сл. 2.4.-1. г) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-20 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Сл. 2.4.-1. д) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-40 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Сл. 2.4.-1. ђ) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-80 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Сл. 2.4.-1. е) а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-120 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.

Дилатограми на сл. 2.4.-1 а), б), в), г), д), ђ) и е), представљају релативну промену димензија испресака под утицајем топлотног дејства при процесу изотермског синтеровања праха баријум-стронцијум-титаната као трокомпонентног различито третираног система. Релативна промена димензија услед загревања испресака пресованог на притиску од 2 t/cm^2 (196 МПа), праћена је при процесу синтеровања за све узорке у оквиру три фазе, периода, промене температуре као функције времена. На сл. 2.4.-1 а) приказани су температурски програми за све три фазе:

I фаза – неизотермско загревање, при брзини од $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1300°C ,

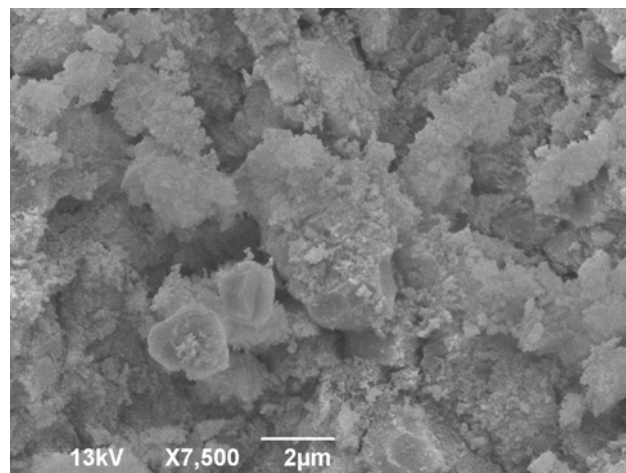
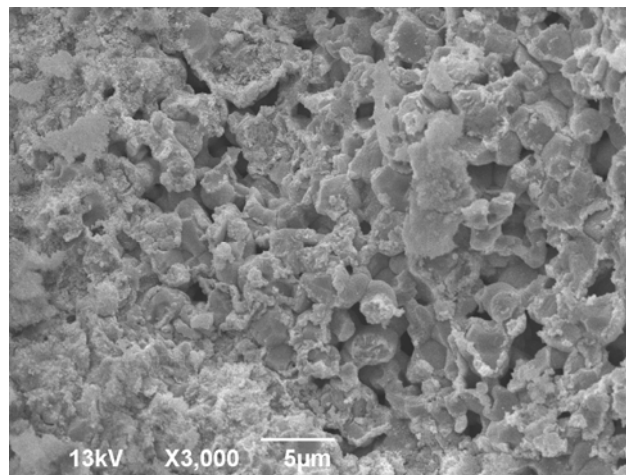
II фаза – изотермско грејање на 1300°C током 60 мин.,

III фаза – није забележена као функција дилатације и температуре.

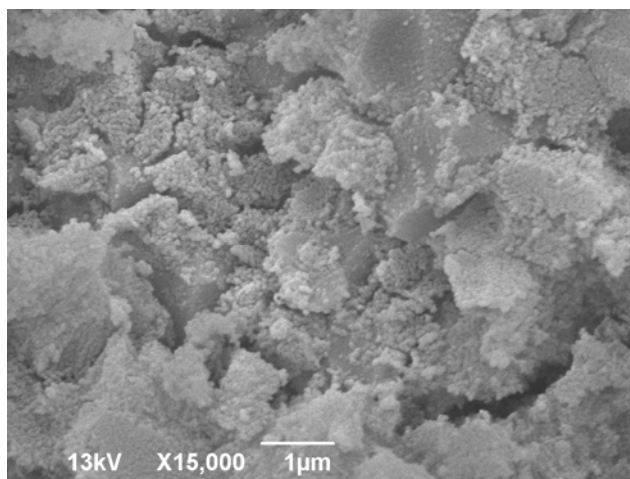
2.4.1. Микроструктура синтерованог система BST

Снимање микроструктуре синтерованих узорака скенирајућом електронском микроскопијом је вршено на површинама на прелому узорака. Узорци су непосредно пред снимање напаривани златом. Снимање свих синтерованих узорака рађена су на уређају SEM JEOL JSM-6390 LV, на ком су вршена снимања почетних прахова.

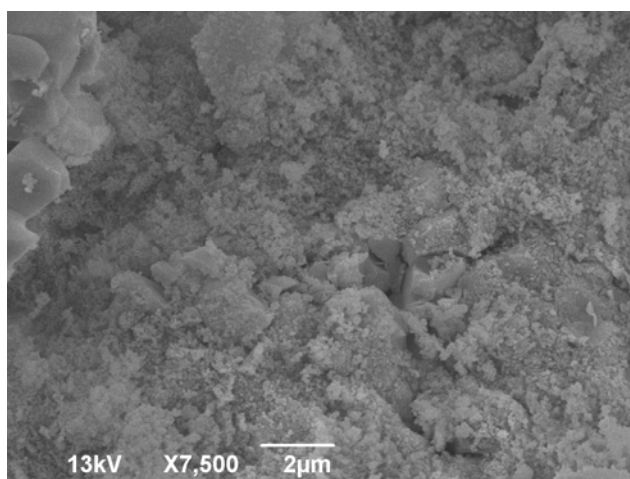
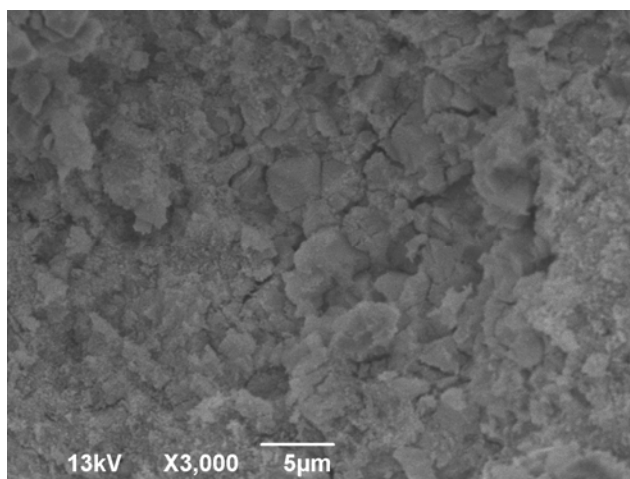
Микрографије узорака BST-S-0, BST-S-5, BST-S-10, BST-S-20, BST-S-40, BST-S-80 и BST-S-120 синтерованог неизотермски до 1400°C и два сата изотермски на тој температури приказане су на сл. 2.4. -2 а), б), в), г), д), ђ) и е).



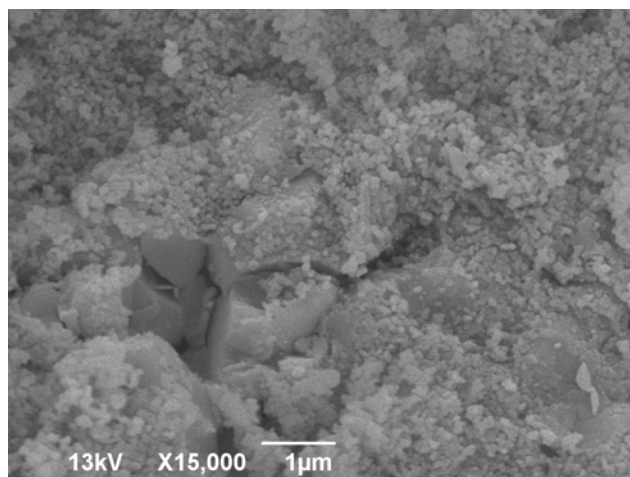
Сл. 2.4.-2 а) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-0 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



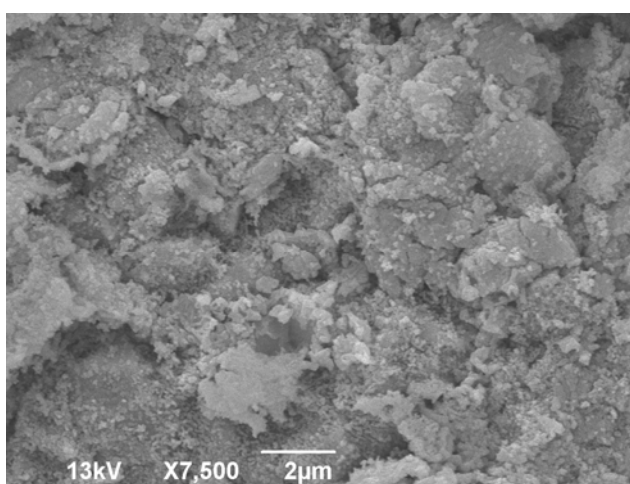
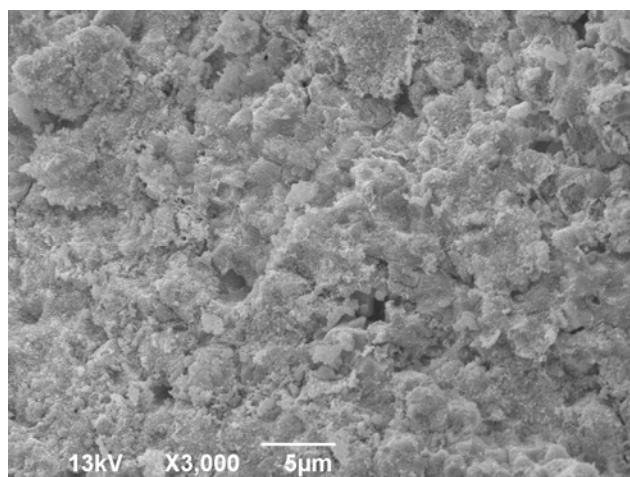
Сл. 2.4.-2 а). наставак: СЕМ микроструктуре узорка BST-S-0 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



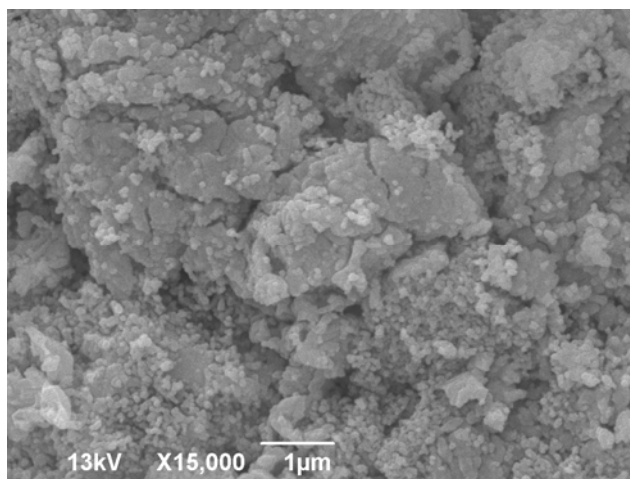
Сл. 2.4.-2 б) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-5 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



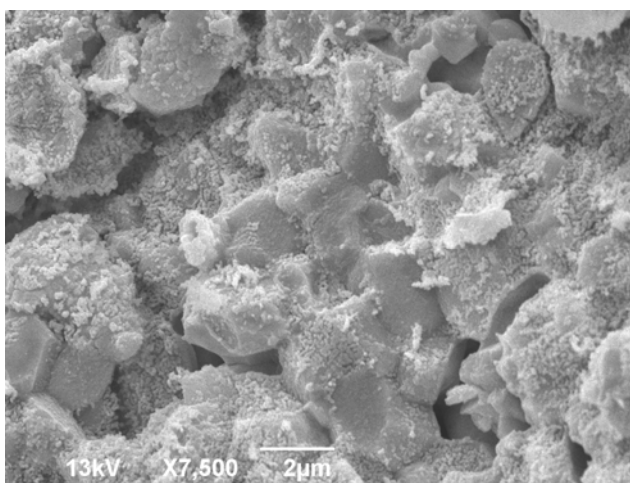
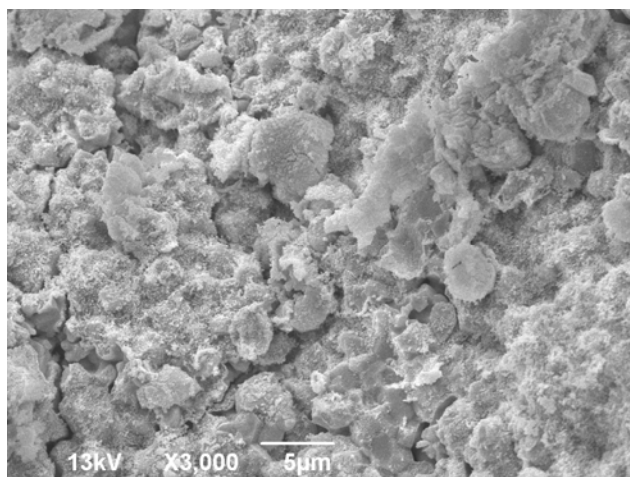
Сл. 2.4.-2 б). наставак: СЕМ микроструктуре узорка BST-S-5 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



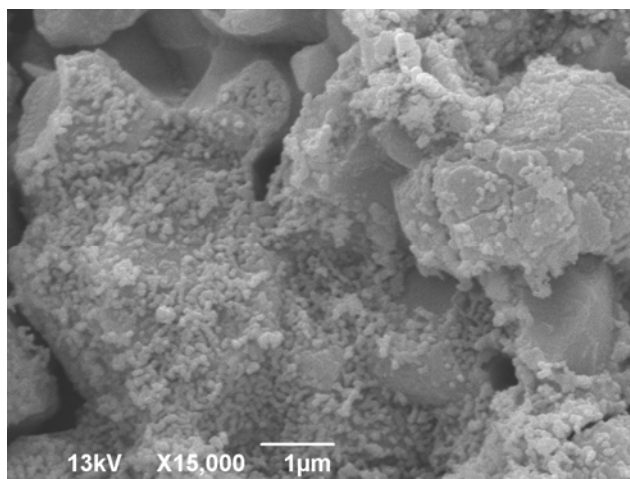
Сл. 2.4.-2 в) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-10 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



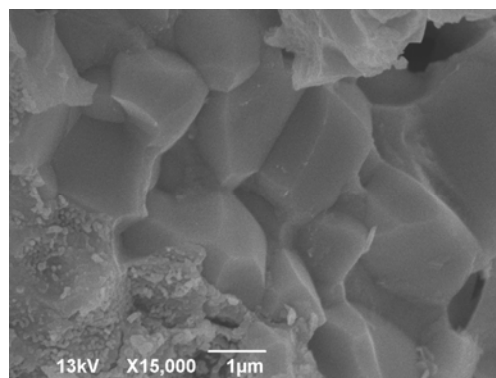
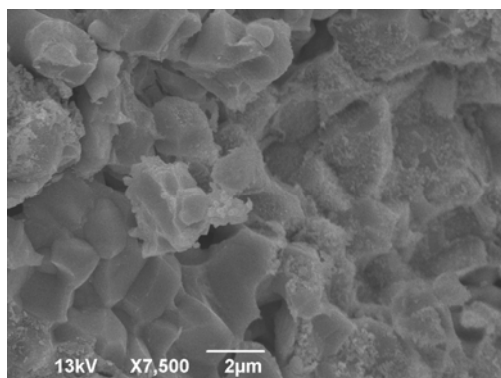
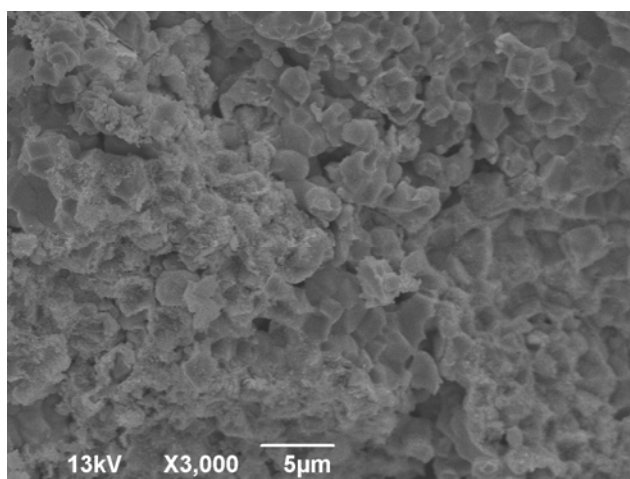
Сл. 2.4.-2 в). наставак: СЕМ микроструктуре узорка BST-S-10 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



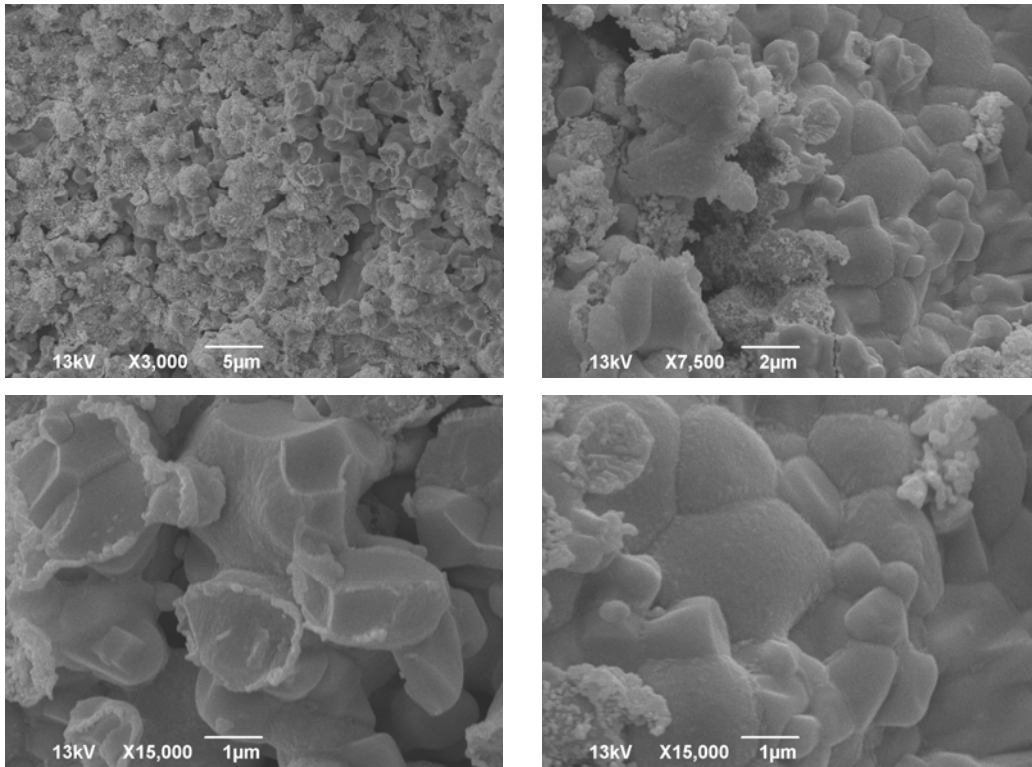
Сл. 2.4.-2 г) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-20 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



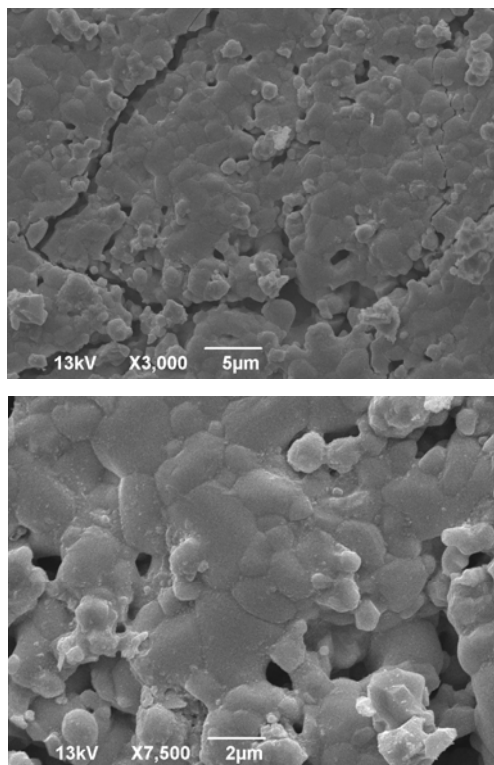
Сл. 2.4.-2 г) наставак: SEM микроструктуре узорка BST-S-20 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



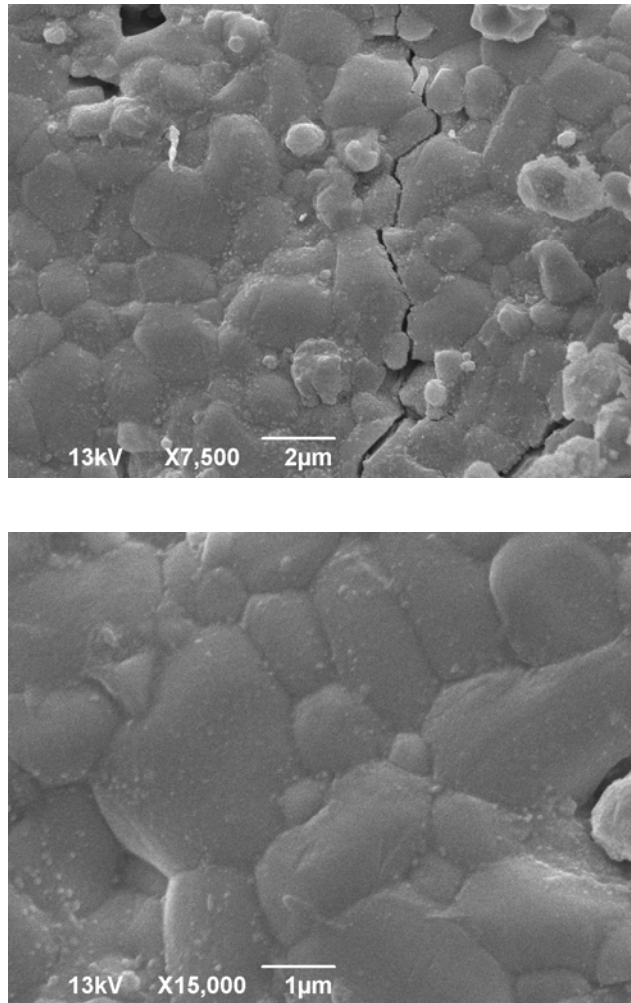
Сл. 2.4.-2 д) SEM микроструктуре узорка BST-S-40 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



Сл. 2.4.-2 ђ) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-80 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.



Сл. 2.4.-2 е) СЕМ микроструктуре узорка BST-S-120 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.

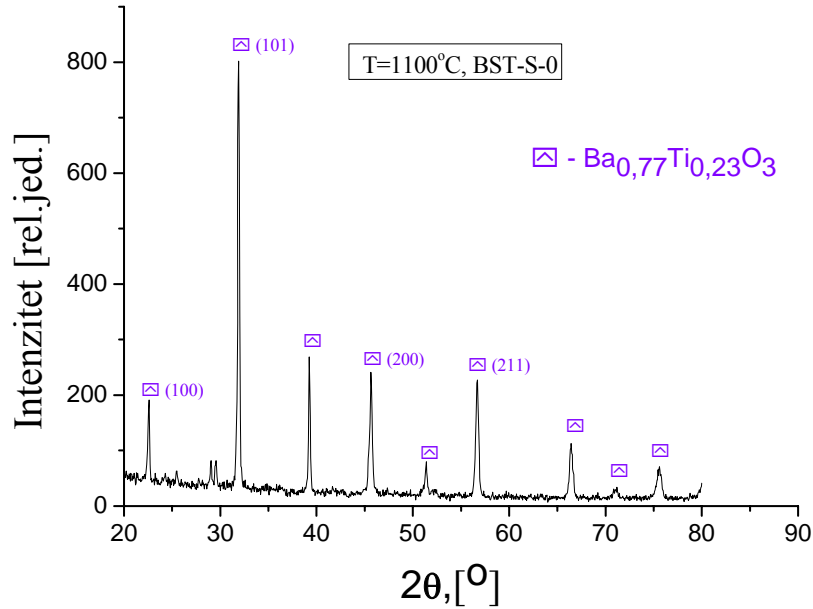


Сл. 2.4.-2 е) наставак: СЕМ микроструктуре узорка BST-S-120 синтерованог изотермски на 1400°C два сата.

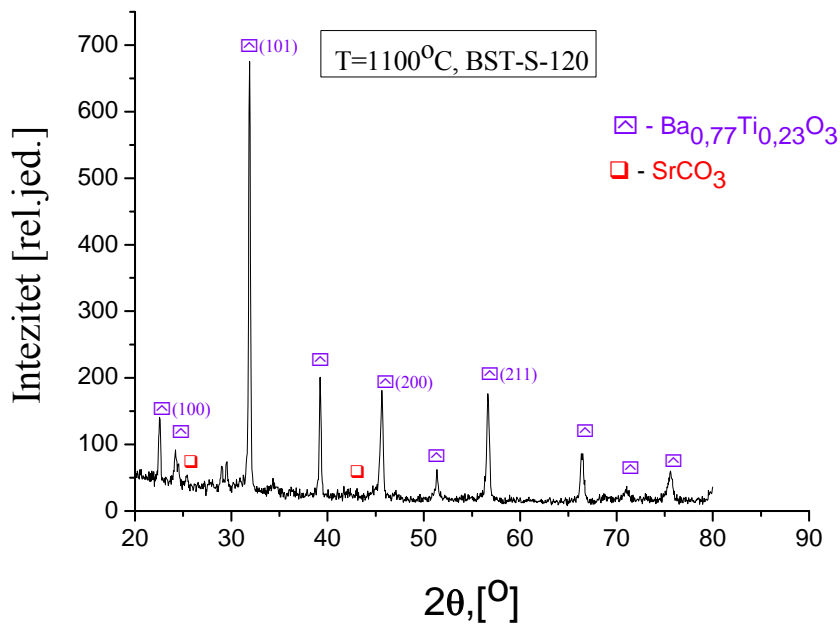
2.4.2. Рендгенски дифракциони спектри синтерованих BST узорака

Снимање рендгенских дифрактограма синтерованих узорака је, као и при анализи прахова, извршено у оквиру Института за нуклеарне науке «Винча» на собној температури, Bragg-Brentano геометрији, на уређају Philips PW 1050, употребом $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ зрачења, у «step scan» моду са кораком од 0.05° . Поред синтерованих узорака, снимани су и калцинисани узорци на истом уређају али при различитим условима. Интезитети дифракционих зрака су снимани у опсегу угла од $2\theta \in (10-135)^\circ$, у «step scan» моду са кораком од $0,02^\circ$ и задржавањем детектора по кораку од 15s.

На сл. 2.4.-3 и сл. 2.4.-4 су, као примери, приказани дифрактограми синтерованих узорака тетрагоналног баријум-стронцијум-титаната. Анализа свих снимљених дифрактограма је приказана у оквиру дискусије експерименталних резултата, у *одељку 3*.

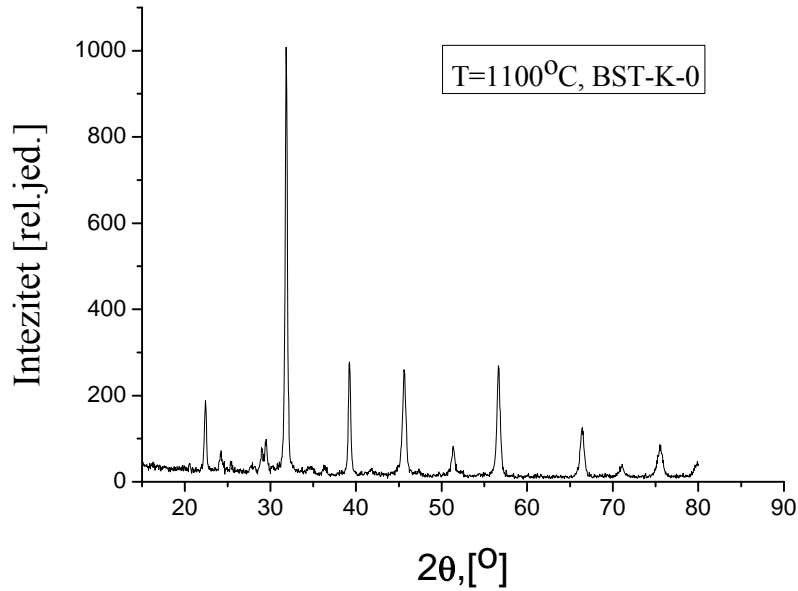


Сл. 2.4.-3. Дифрактограм BST-S-0, добијеног из неактивираниог праха.

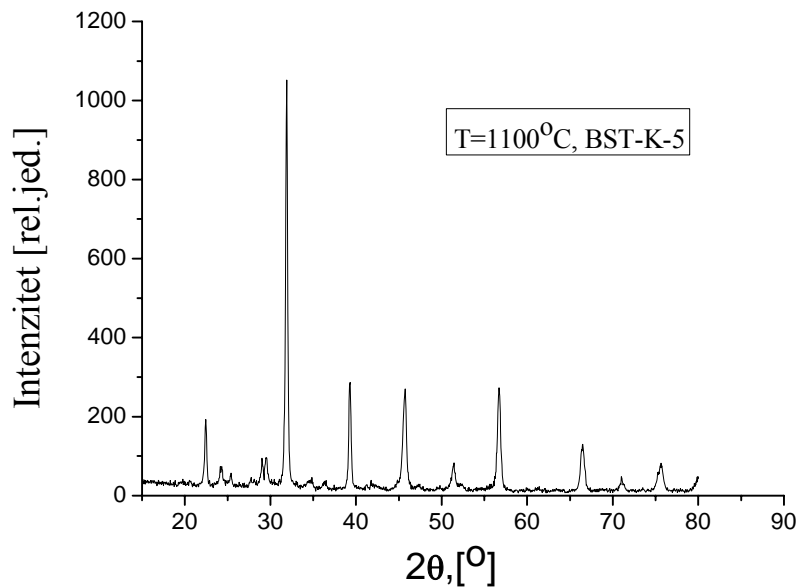


Сл. 2.4.-4. Дифрактограм BST-S-120, добијеног из праха активираниог током 120 мин.

На сл. 2.4.-5 и сл. 2.4.-6 су, као примери, приказани дифрактограми калцинисаних BST узорака, синтерованих на 1100°C два сата.



Сл. 2.4.-5. Дифрактограм узорка BST-K-0, синтерованог на 1100°C два сата, добијеног из неактивираниог праха.



Сл. 2.4.-6. Дифрактограм узорка BST-K-5, синтерованог на 1100°C два сата, добијеног из праха активираниог 5 мин.

2.5. Електрична својства синтерованих узорака BST

2.5.1. Испитивање утицаја механичке активације на импеданс-спектре BST керамике

Мерење диелектричних својстава електрокерамичког материјала унутар кондензатора заснива се на једначини:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) = \frac{1}{j\omega Z(\omega)C_o} = \frac{C(\omega)}{C_o} \quad (2.5.-1)$$

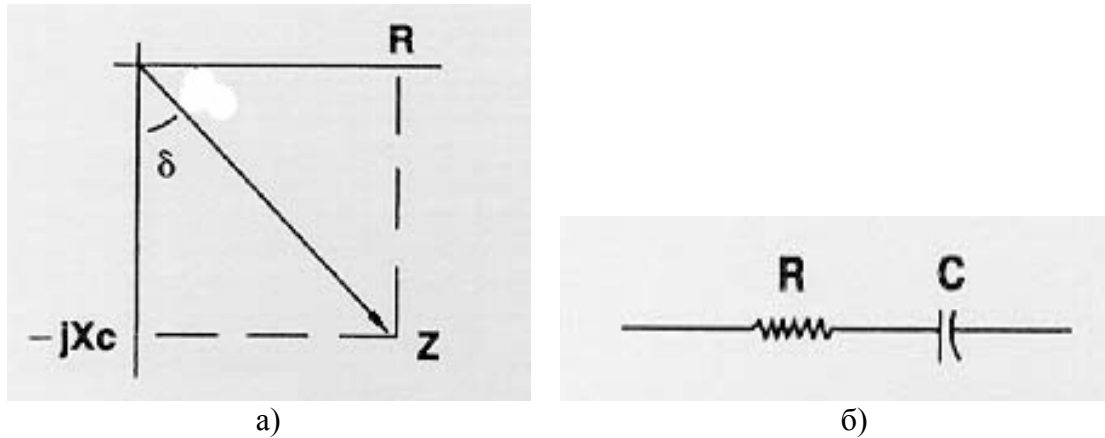
где су ε_r' и ε_r'' реални и имагинарни део релативне диелектричне пропустљивости, Z комплексна импеданса кондензатора испуњеног испитиваним диелектриком, C комплексна капацитивност кондензатора и C_o капацитивност истоветног кондензатора без присуства диелектрика.

Тангенс угла диелектричних губитака представља реципрочну вредност фактора добротe Q , сагласно са једначином 2.5.-1 [131]:

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{DF} = \frac{1}{Q} \quad (2.5.-2)$$

DF (dissipation factor) фактор дисипације и тангенс губитака су у великој мери еквивалентни термини који описују диелектричне губитке унутар кондензатора. Дисипациони фактор изражава својство материјала да апсорбује део енергије у режиму наизменичне побуде, и користи се углавном за описивање губитака на ниским фреквенцијама и то од 120 Hz до 1 kHz док се тангенс угла губитака користи на фреквенцијама већим од 1 kHz.

Тангенс угла губитака представља одступање реалног угла између фазора напона и струје кондензатора у односу на фазни угао од 90° између ових фазора код идеалног кондензатора. Узрок овог фазног одступања су напред наведени губици унутар диелектрика кондензатора (сл. 2.5.-1 а)).



Сл. 2.5.-1. а) Дефиниција тангенс угла губитака и б) Реални кондензатор представљен модулом серијске везе електричног отпора R и идеалног кондензатора C [131].

Реални кондензатор се најчешће представља серијском везом електричног отпора R и идеалног кондензатора C (сл. 2.5.-1 б)). Импеданса оваквог кондензатора је:

$$\underline{Z} = R - j (1/\omega C) = R - jX_C \quad (2.5.-3)$$

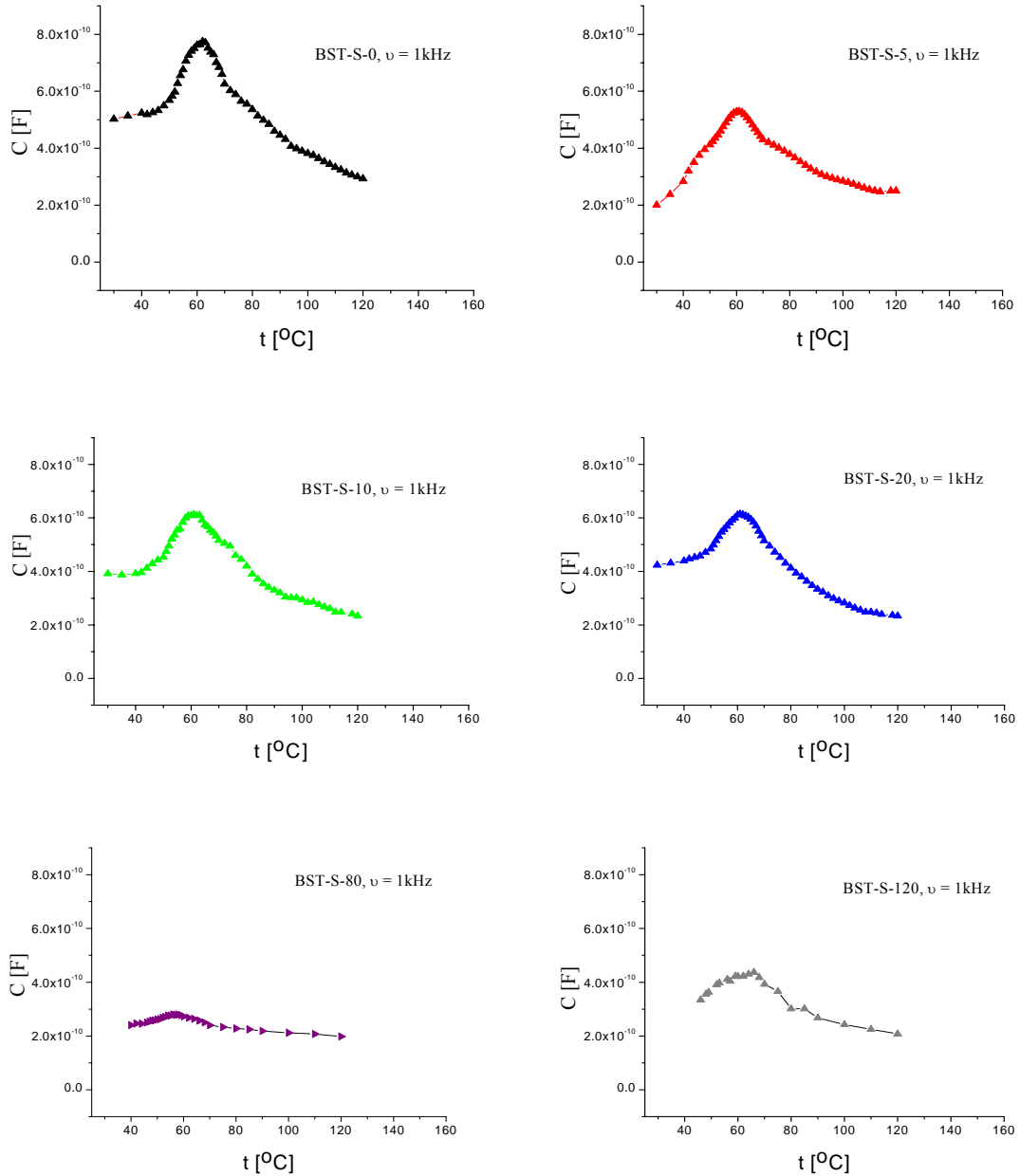
чији је модул $|\underline{Z}| = \sqrt{R^2 + X_C^2}$.

За узорке добијене реакционим синтеровањем, урађена је карактеризација у смислу одређивања температурских зависности електричне капацитивности – $C(T)$ и одређивања фреквентних карактеристика ("BODE" – дијаграма зависности логаритма модула и фазног угла комплексне вредности импедансе од логаритма примењене учестаности). На основу измерених зависности $C=f(T)$ (сл. 2.5.-1) одређене су температурске зависности релативне диелектричне пропустљивости ($\epsilon_r' = C/C_0$), а одатле и вредности Кири-температуре. Сагледан је утицај параметара синтезе и структуре на резултате наведених мерења.

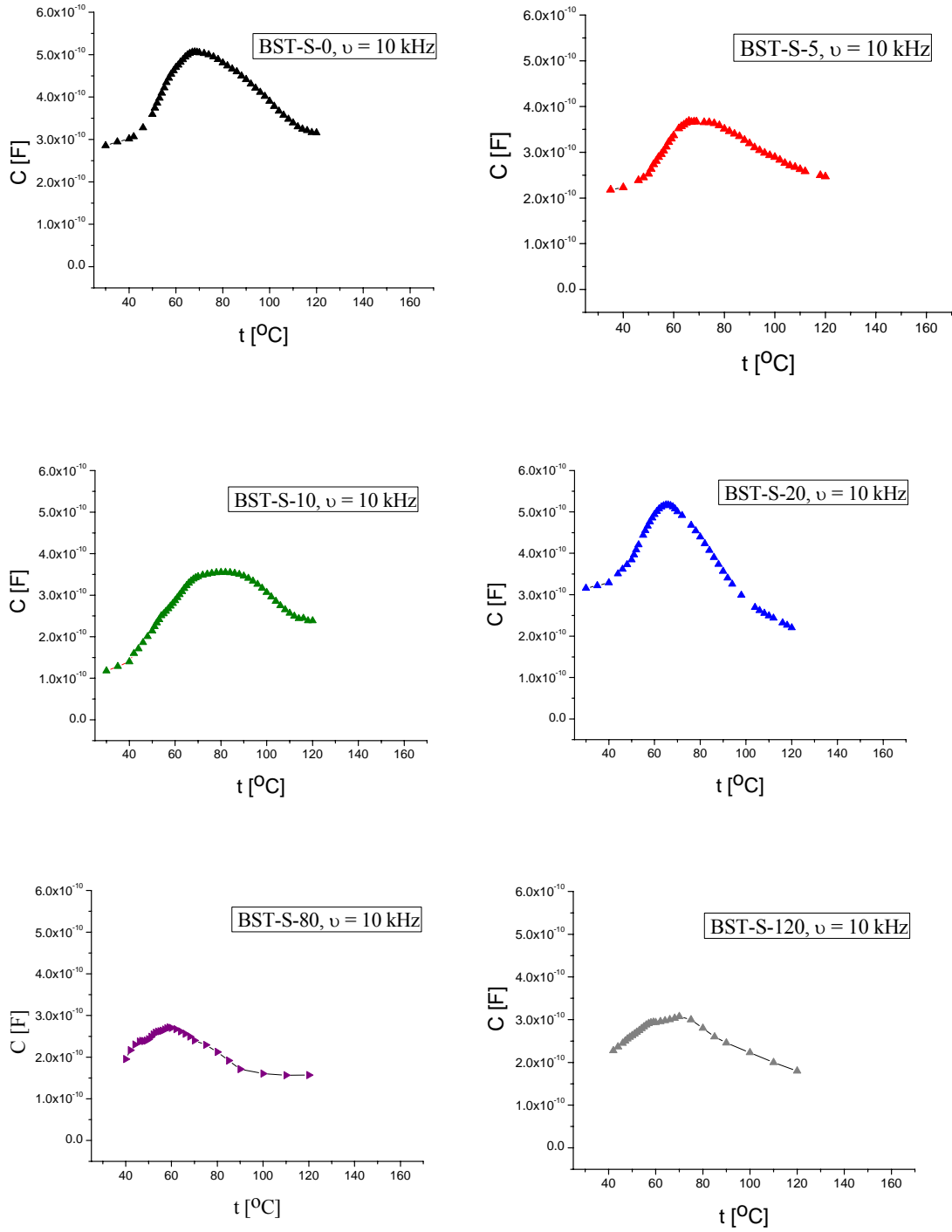
Припрема узорака је подразумевала nanoшење платинасте пасте са обе стране синтерованог узорка у облику таблете. Узорци су затим 30 минута загревани на 150°C са циљем сушења пасте и побољшања њене проводљивости. Извршено је снимање електричних карактеристика неактивираниог и механички активираниог BST, синтерованих на 1400°C у току два сата (BST-S-0, BST-S-5,

BST-S-10, BST-S-20, BST-S-80 и BST-S-120). Мерења зависности $C(T)$ обављена су на уређају HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER, при радној фреквенци од 1 kHz и од 10 kHz. Резултати ових мерења приказани су на сл. 2.5.-2 и сл. 2.5.-3.

Дијаграми температурске зависности капацитивности за узорке синтероване на 1400°C два сата :



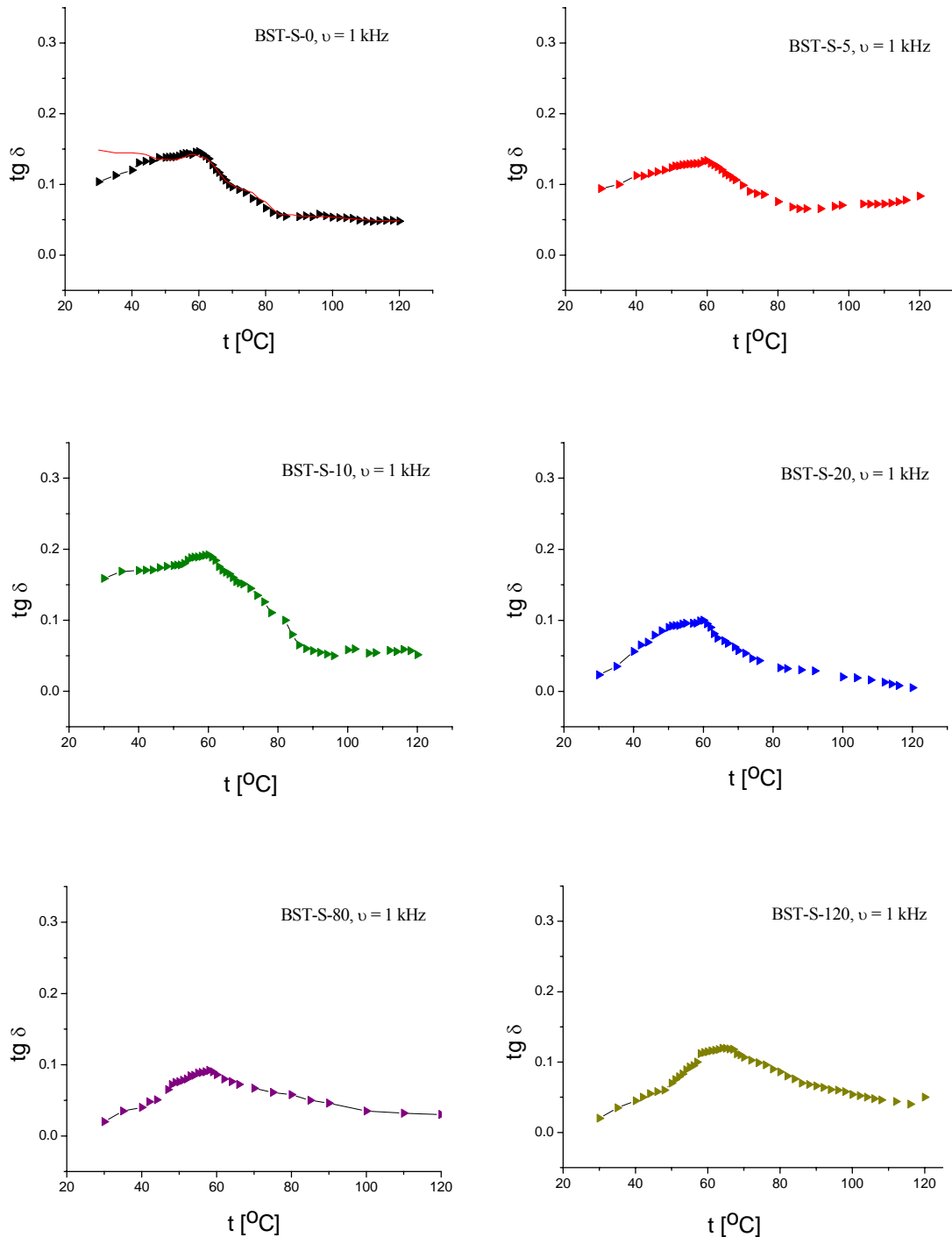
Сл. 2.5.-2. Температурска зависност капацитивности при фреквенцији 1 kHz за узорке синтероване на 1400°C у току два сата.



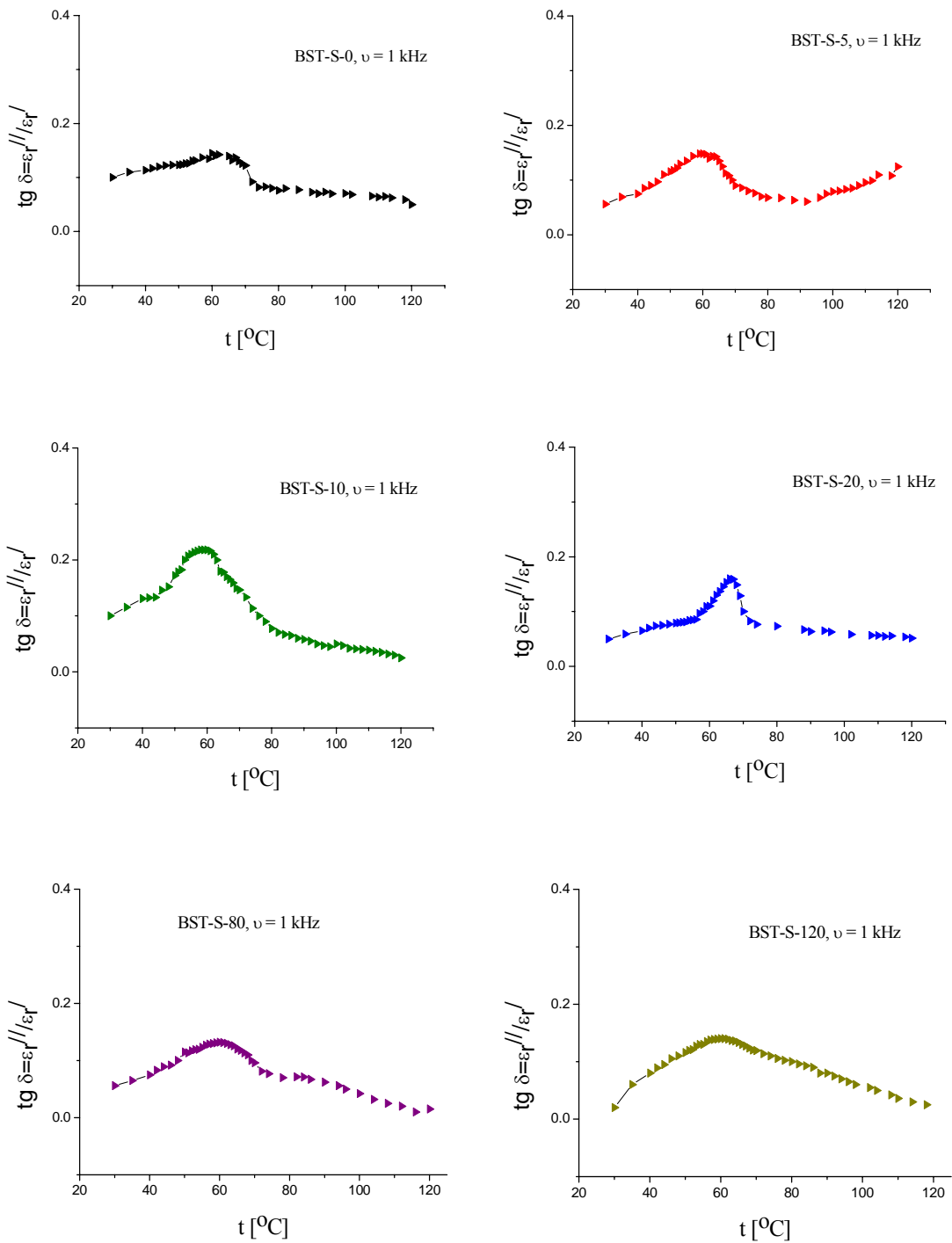
Сл. 2.5.-3. Температурска зависност капацитивности при фреквенцији 10 kHz за узорке синтероване на 1400°C у току два сата.

На сл.2.5.-4, сл.2.5.-5, сл.2.5.-6 и сл.2.5.-7 приказане су температурске зависности диелектричних губитака за узорке синтероване на 1400°C у току два сата, при фреквенцијама од 1 kHz и 10 kHz.

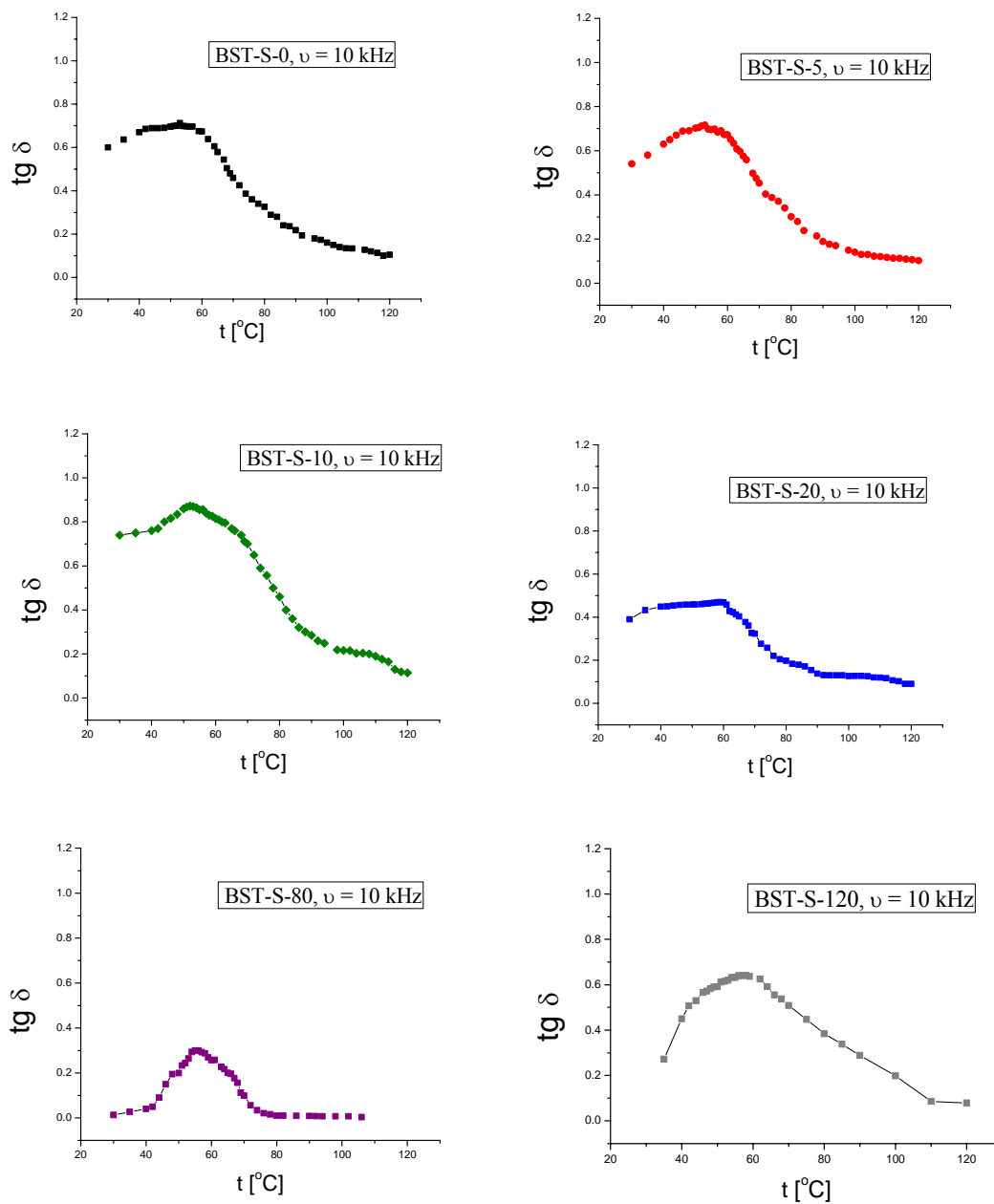
Температурска зависност диелектричних губитака узорака синтерованих на 1400°C два сата:



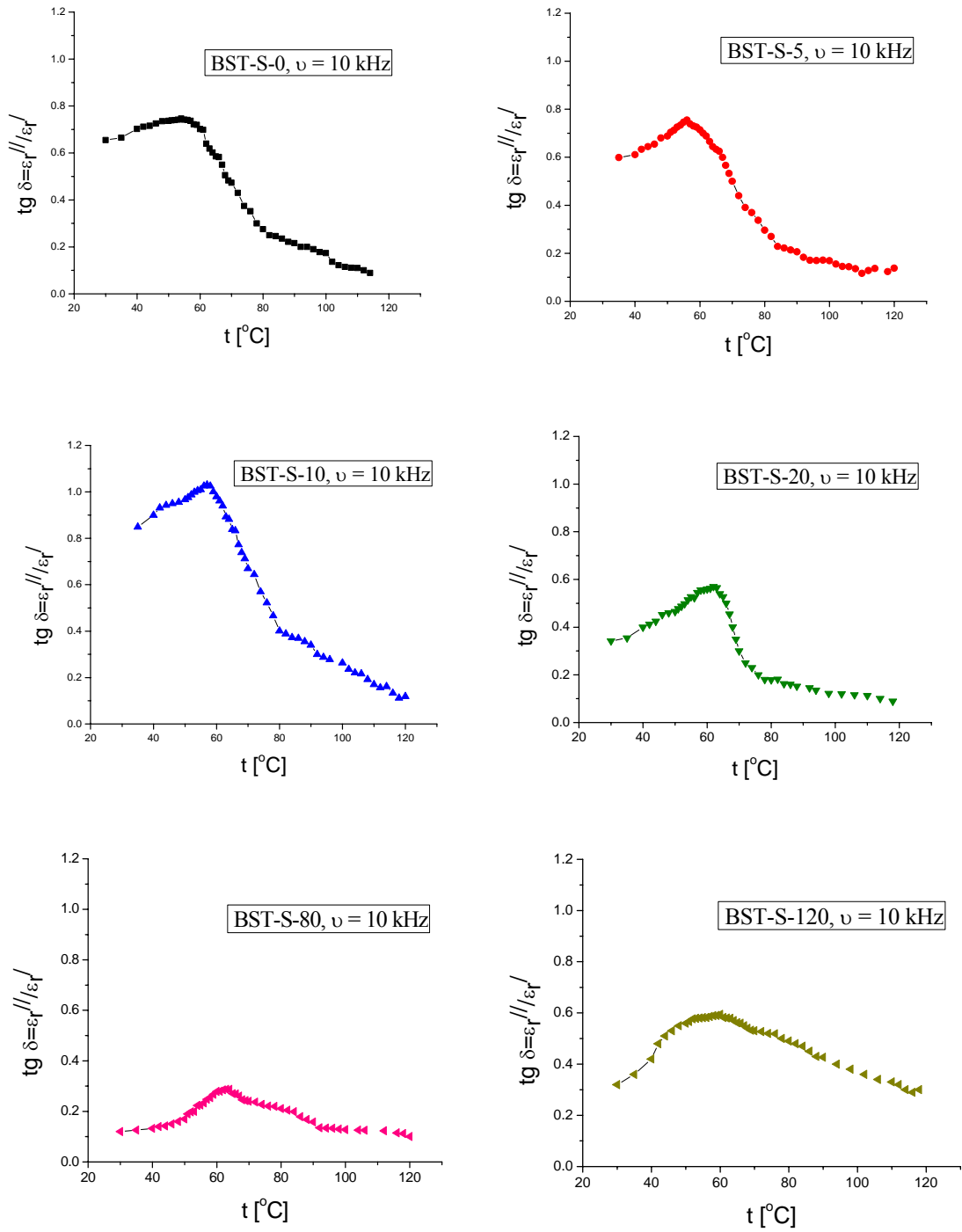
Сл. 2.5.-4. Температурска зависност диелектричних губитака при фреквенцији $\nu = 1 \text{ kHz}$ за узорке синтероване на 1400°C у току два сата.



Сл. 2.5.-5. Температурска зависност диелектричних губитака при фреквенцији $\nu = 1 \text{ kHz}$ за узорке синтероване на 1400°C у току два сата., рачунате из односа ϵ'' и ϵ' .



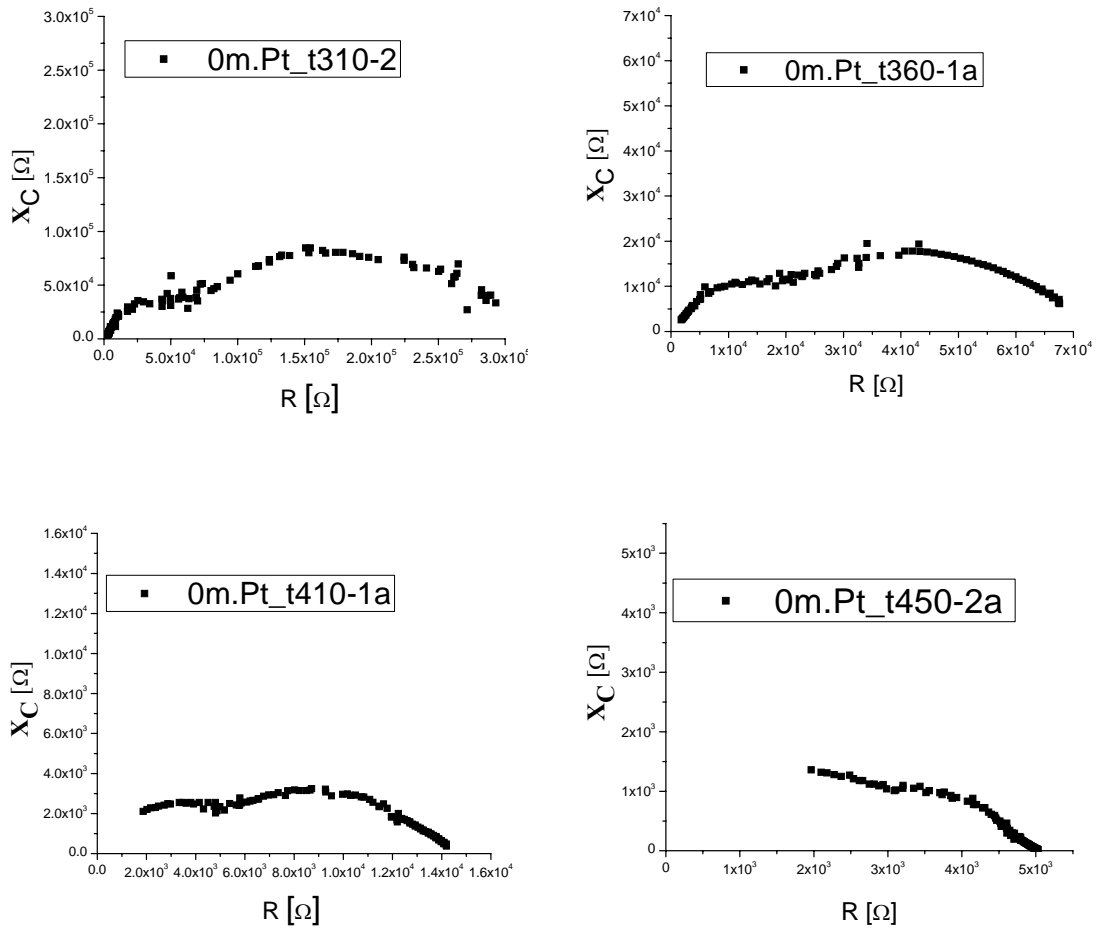
Сл. 2.5.-6. Температурска зависност диелектричних губитака при фреквенцији $\nu = 10$ kHz за узорке синтероване на 1400°C у току два сата.



Сл. 2.5.-7. Температурска зависност диелектричних губитака при фреквенцији $\nu = 10 \text{ kHz}$ за узорке синтероване на 1400°C у току два сата, рачунате из односа ϵ_r' и ϵ_r'' .

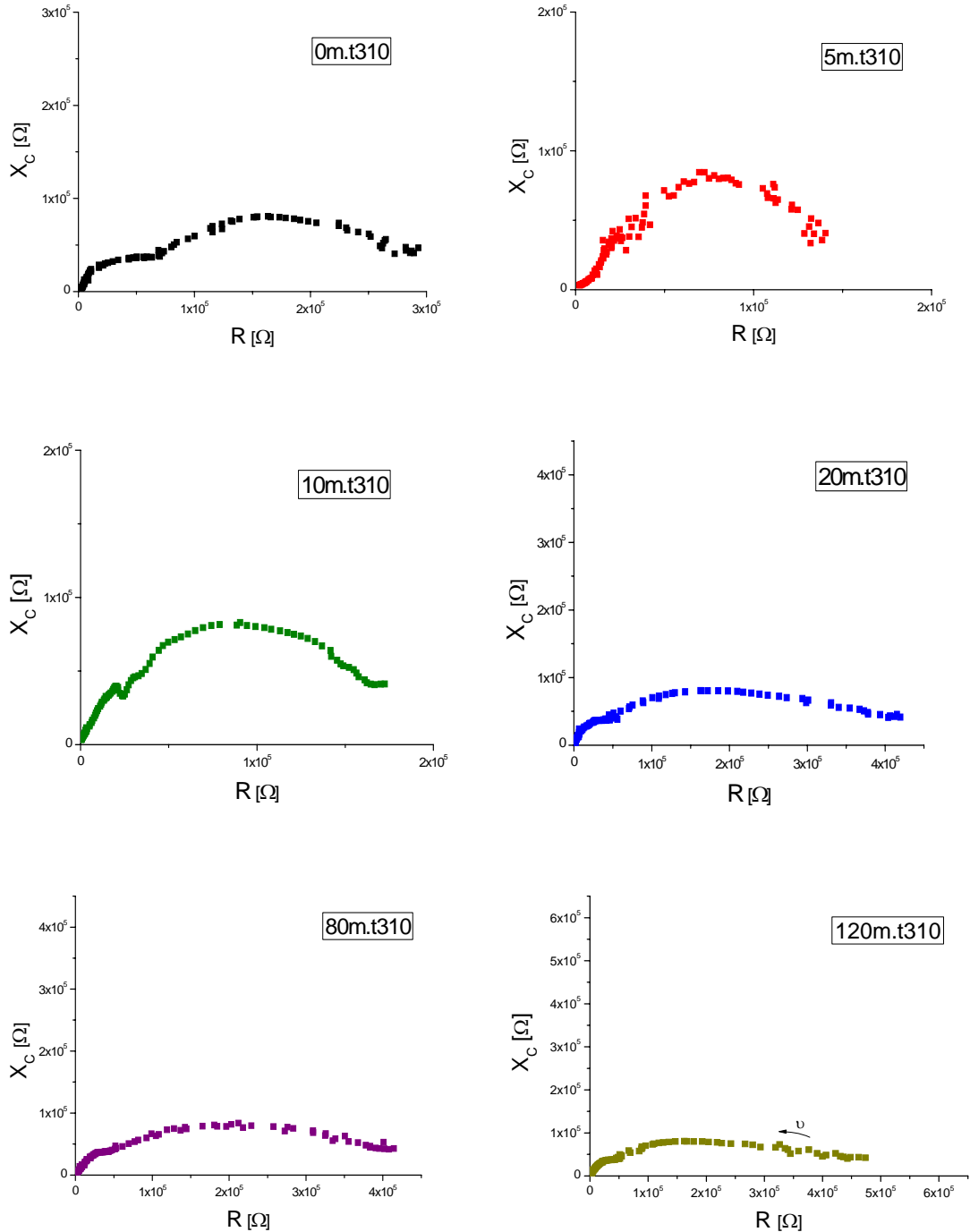
Дијаграми у комплексној равни импедансе (Z^* равни):

На сл. 2.5.-8 приказани су Никвистови дијаграми за узорак неактивираниог праха загрејан на различитим температурама. Анализом резултата приказаних на сл. 2.5.-8 може се уочити да се са порастом температуре ових узорака опада и активна и реактивна компонента електричне отпорности. Истовремено са порастом температуре, мења се реактивни однос отпорности зрна и границе зрна на страну границе зрна.



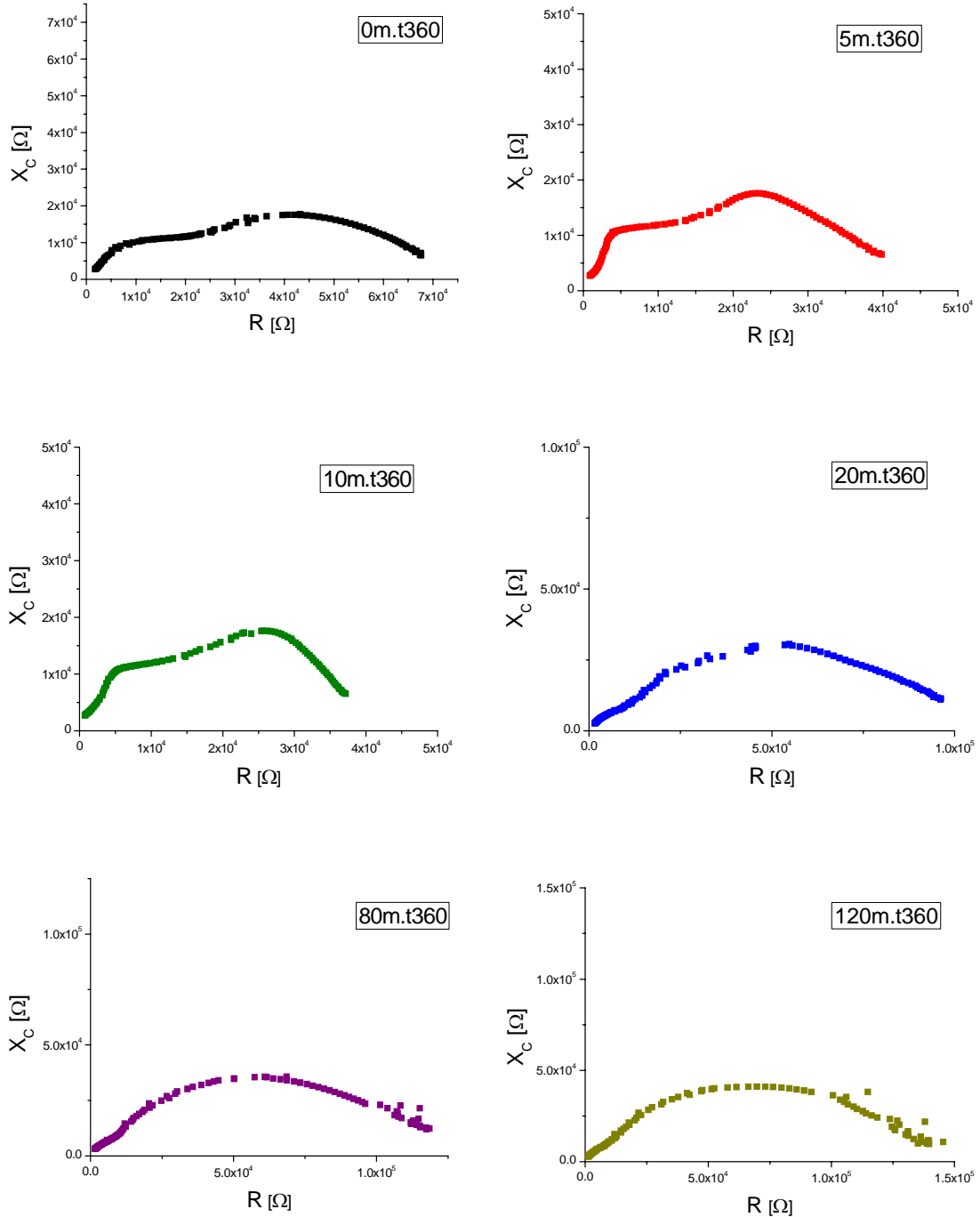
Сл. 2.5.-8. Никвистови дијаграми за узорак неактивираниог праха загрејан на различитим температурама од 310°C до 450°C.

На сл. 2.5.-9, сл. 2.5.-10, сл. 2.5.-11 и сл. 2.5.-12 приказани су Никвистови дијаграми за узорке активираних прахова загрејане на различитим температурама.

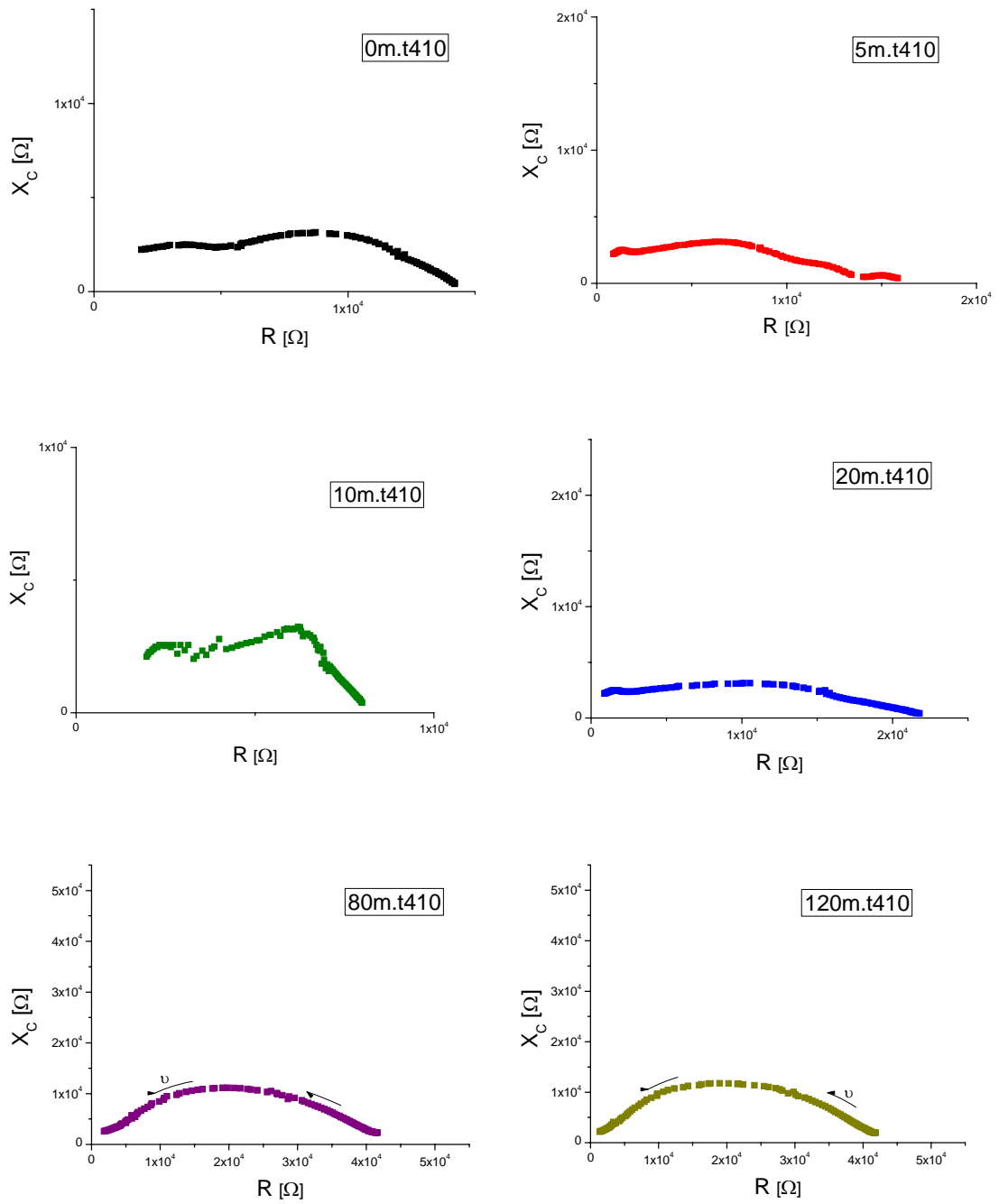


Сл. 2.5.-9. Никвистови дијаграми за узорке активираних прахова загрејане на 310°C .

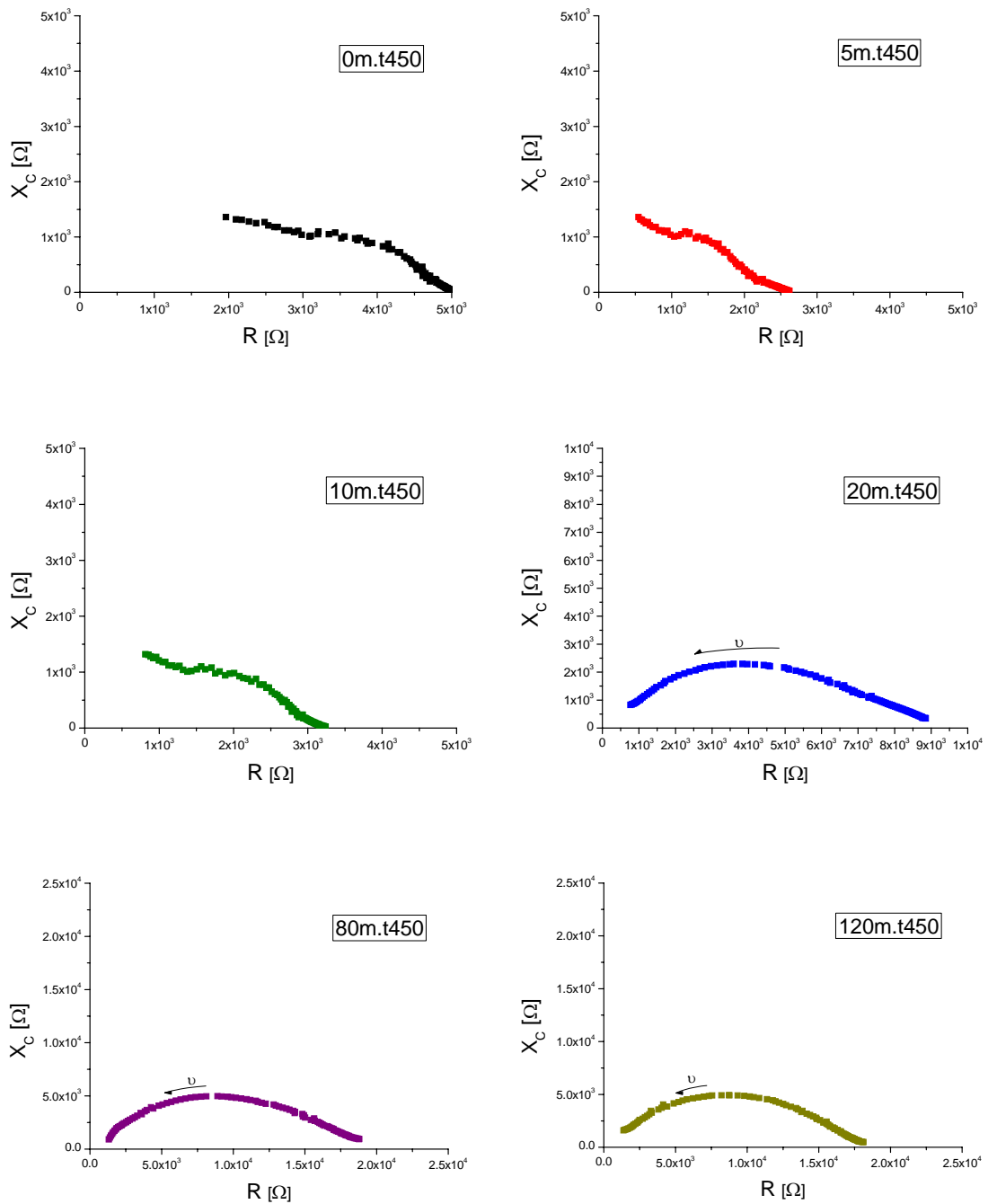
Са порастом времена активације расте активна компонента електричне отпорности. Истовремено реактивна компонента приближно остаје иста.



Сл. 2.5.-10. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 360°C .



Сл. 2.5.-11. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 410°C .

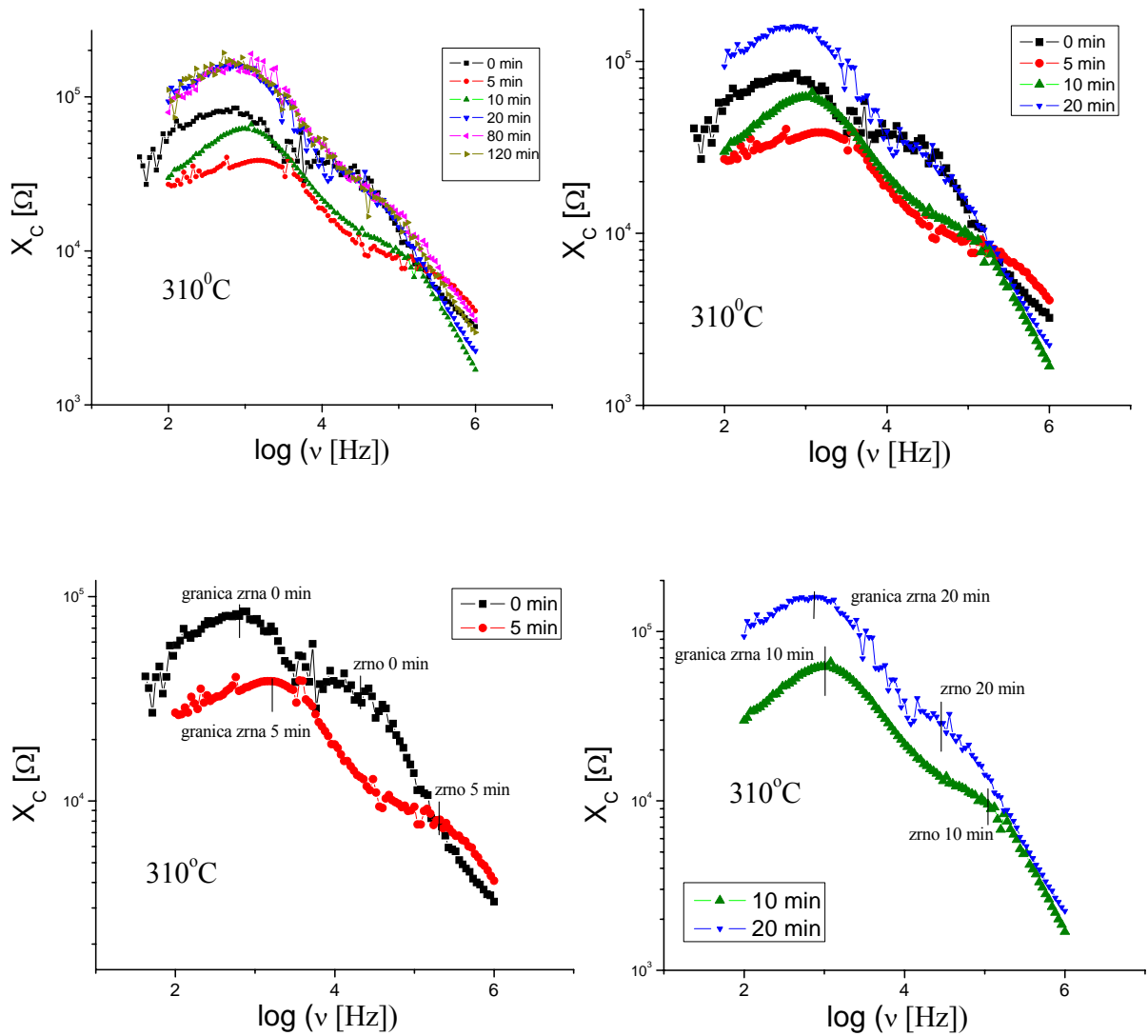


Сл. 2.5.-12. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 450°C.

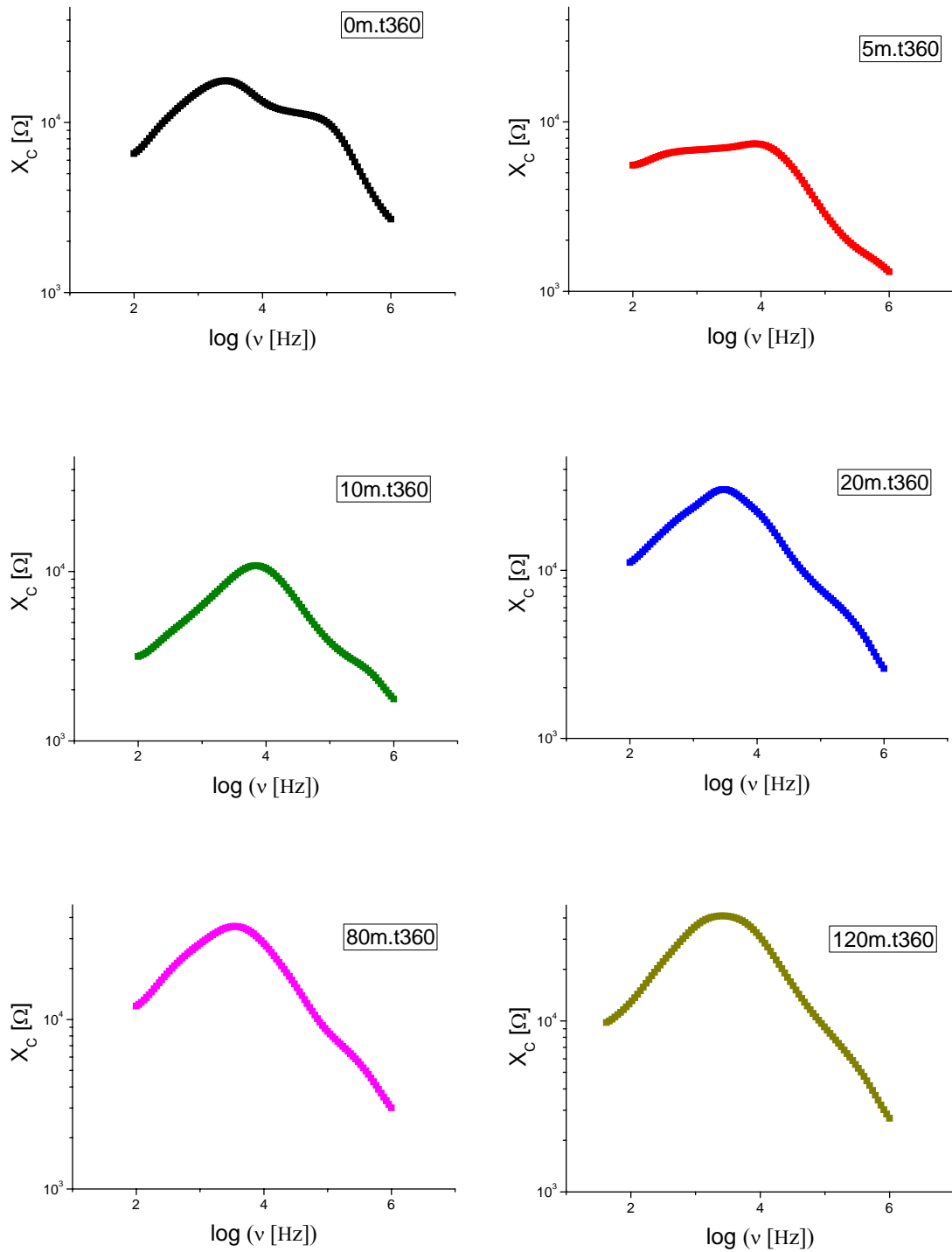
Анализом резултата приказаних на дијаграмима сл. 2.5.-9, сл. 2.5.-10, сл. 2.5.-11 и сл. 2.5.-12 може се закључити да код узорака добијених од синтерованог праха повећава реални део R комплексне импедансе \underline{Z} кондензатора. Утицаје зрна и границе зрна за ове узорке није могуће раздвојити.

На сл. 2.5.-13, сл. 2.5.-14 и сл. 2.5.-15 приказани су резултати анализе утицаја времена активације на зависност имагинарног дела импедансе (реактансе X_C) од фреквенције ($X_C = f(\log \nu)$) за температуре 310, 360 и 410°C.

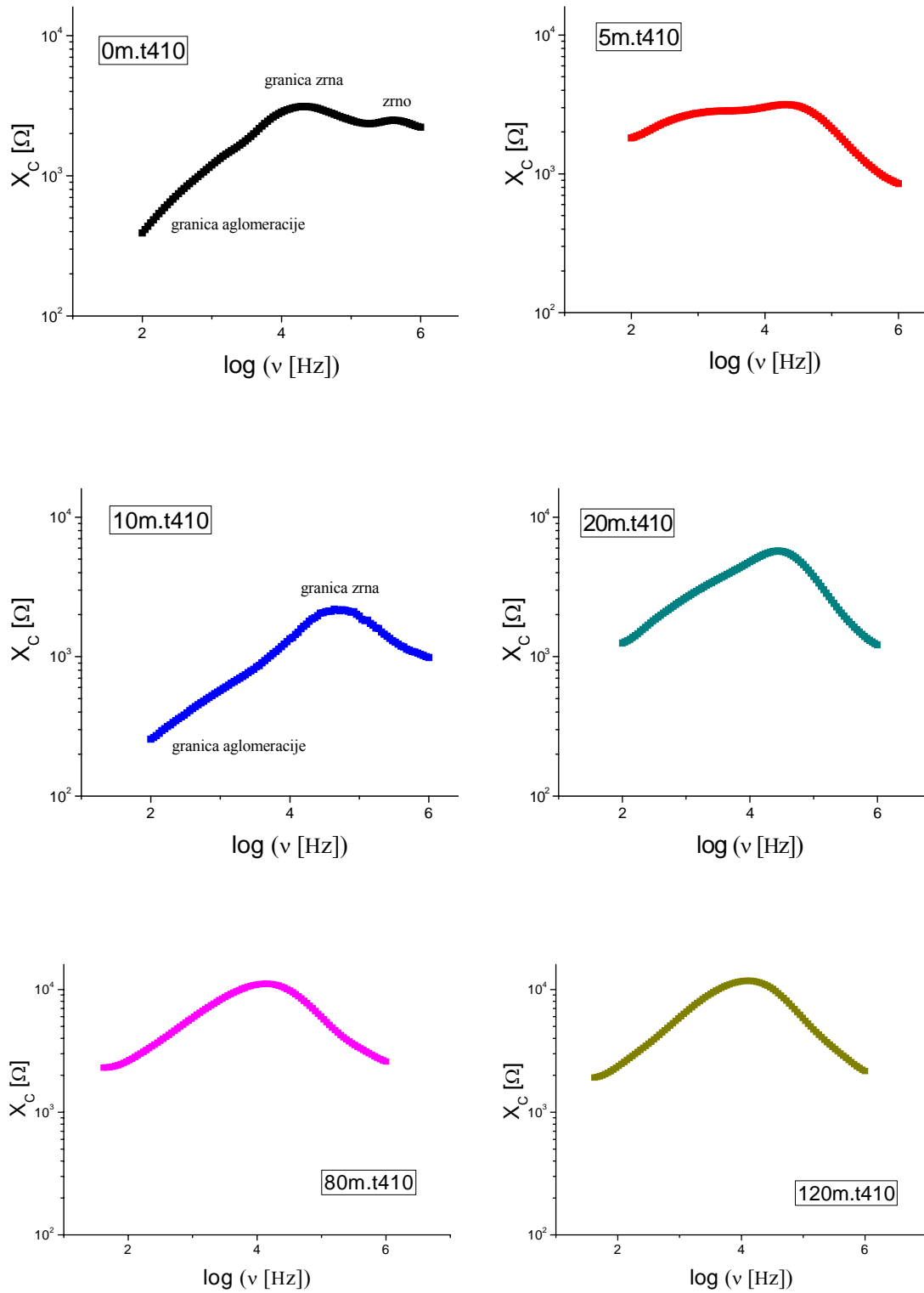
Анализа утицаја времена активације на фреквентну зависност реактансе $X_C = f(\log \nu)$ на $T = 310, 360$ и 410°C



Сл. 2.5.-13. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ за $T = 310^\circ\text{C}$.



Сл. 2.5.-14. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ за $T = 360^\circ\text{C}$.



Сл. 2.5.-15. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ за $T = 410^\circ\text{C}$.

3. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

3.1. Утицај механичке активације на морфолошке промене BST праха

При механичкој активацији, енергија ослобођена током јаких високоенергетских судара кугли, као и удара кугли о зидове активатора, уз истовремене интеракције са честицама праха, делимично се складишти унутар запремине честице праха у виду еластичних поља напрезања, а делимично се трансформише у нееластичним процесима [116]. Иако природа ових нееластичних процеса није у потпуности разјашњена, познато је да се део ових процеса своди на пластичне деформације и високоеластични ток, као и да се део њихове енергије акумулира у околини пукотина, дислокацијама и другим врстама дефеката [117]. У овим процесима долази и до кретања дислокација, њихове међусобне интеракције и реаранжирања у зонама заосталих напона. Ови процеси су праћени и смањењем величине честица праха, аморфизацијом и агломерацијом и у значајној мери утичу на својства активираниог материјала.

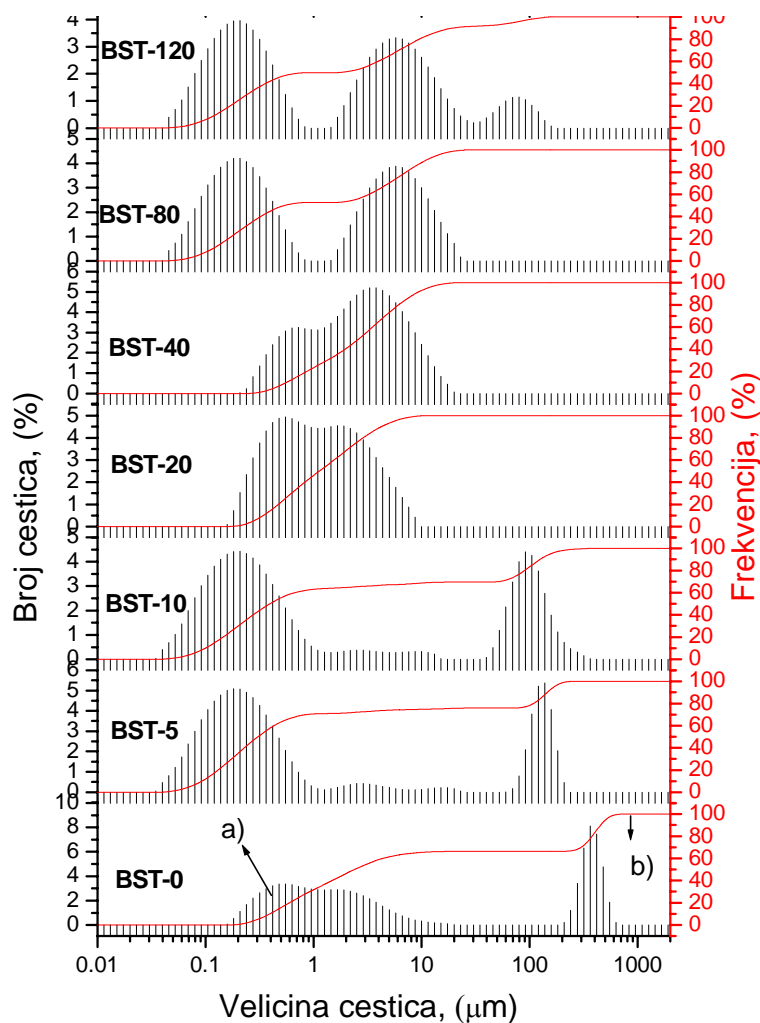
Имајући у виду да су основне карактеристике прахова средња величина примарних честица, расподела величина честица (униформност), као и средња величина (могућих) агломерата и њихова природа (чврсти и меки), у овом раду одређена је расподела величина честица по њиховој запремини. Просечна величина честица BST прахова и расподела величина одређене су помоћу ласерског анализатора величине честица. На основу ових мерења закључено је да честице имају тенденцију да се међусобно слепљују и да формирају различите врсте агломерата, који имају значајан утицај на синтерабилност прахова и електрична својства синтерованих материјала. Утврђено је чак и у случају нанокристалних прахова да постоји тенденција формирања агломерата [118,119].

На сл. 3.1.-1 приказана је расподела величине честица за BST прахове, при чему је дистрибуција заснована на запремини честица. Вредности величине честица на 10, 50 и 90% од кумулативне вредности (d_{10} , d_{50} и d_{90}) као и средња величина агломерата приказани су у таб. 3.1.-1. Може се уочити да је просечна величина честица d_{50} највећа код баријум-стронцијум-титаната механички активираниог 40 минута и износи 2,68 μm , док је код осталих BST прахова $0,300 \mu\text{m} < d_{50} < 2,4 \mu\text{m}$.

Таб. 3.1.-1. Расподела величина честица по запремини у BST праховима и средња величина агломерата

прах	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_a^* (μm)
BST-0	0,394	2,403	450,00	10,00
BST-5	0,092	0,304	144,88	7,50
BST-10	0,100	0,392	144,85	6,50
BST-20	0,344	1,130	4,22	5,15
BST-40	0,561	2,682	8,70	3,92
BST-80	0,111	0,537	10,55	3,56
BST-120	0,115	1,803	19,32	3,55

* средња величина агломерата на основу SEM фотографија (одељак 2.1.2.)

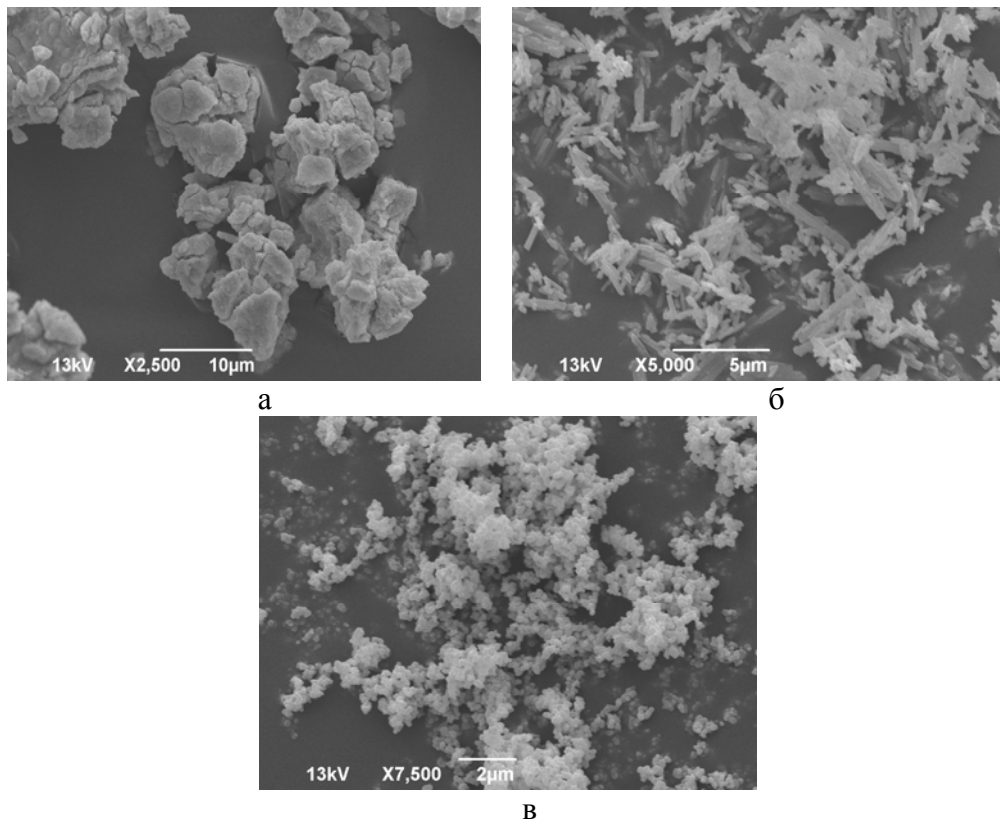


Сл. 3.1.-1 а) Расподела величина честица у BST праховима и б) крива кумулативне расподеле (100%).

На сл. 3.1.-1 а) приказана је расподела величина честица и б) крива кумулативне расподеле (100%) за све BST узорке. Може се закључити да се за

BST-0 расподела величине честица састоји од две фракције (бимоделна расподела), и то једне фракције са два превоја са величинама честица $0,5 \mu\text{m}$ (која одговара SrCO_3) и $2 \mu\text{m}$ (која одговара TiO_2) и друге фракције која одговара BaCO_3 величине честица око $400 \mu\text{m}$ (сл. 3.1.-1). Механичка активација од 5 и 10 минута и даље показује две групације честица тј. две фракције на око $0,2 \mu\text{m}$ и око $100 \mu\text{m}$ што говори да је дошло до смањења величине честица. После 20 и 40 минута механичке активације (сл. 3.1.-1 BST-20 и BST-40) долази до поновног формирања једне фракције као и на BST-40 долази до појаве нове фазе BaTiO_3 , честице су већих димензија. Даљим млевењем BST праха, после 80 минута, дошло је до додатног смањења величине честица и јављају се две фракције на $0,19 \mu\text{m}$ и на око $5,86 \mu\text{m}$. Прва потиче од нове фазе BaSrTiO_3 док друга потиче од заосталог баријум-титаната (BaTiO_3). После 120 минута млевења констатовано је само присуство $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ али без знатне промене величине честица (видети сл. 3.2.-1).

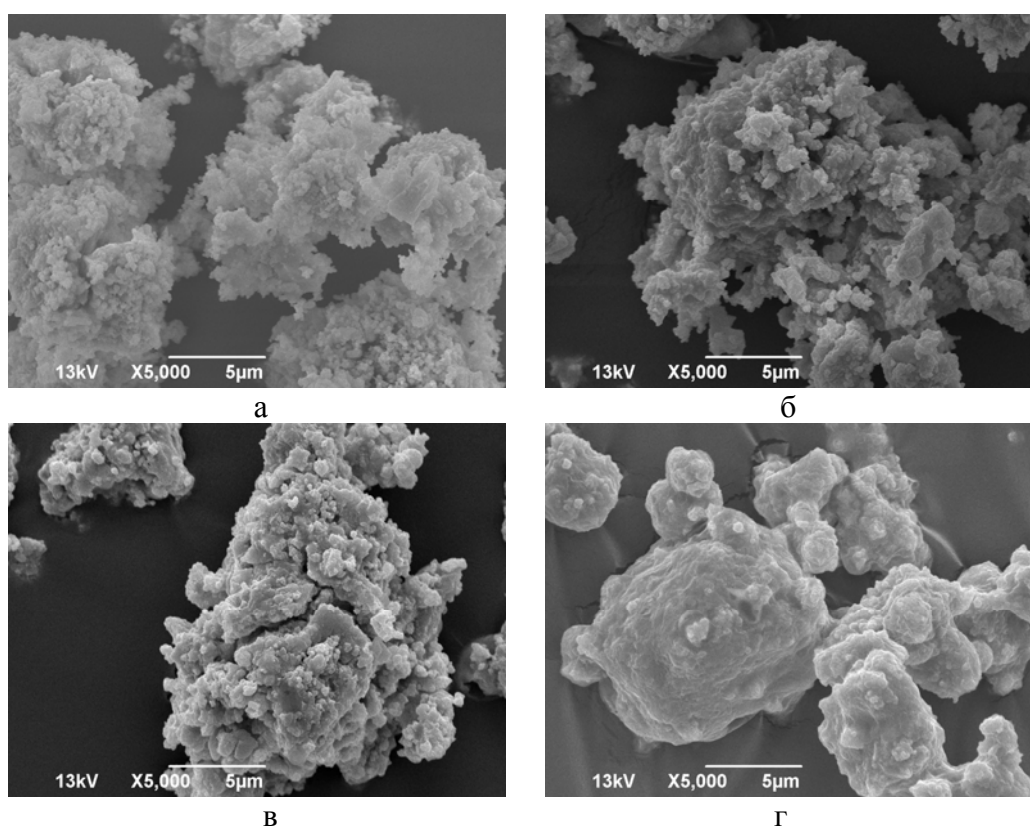
Додатне информације о утицају механичке активације на морфолошке промене BST праха добијене су применом скенирајуће електронске микроскопије.



Сл. 3.1.-2. СЕМ микроструктуре почетних прахова: а) BaCO_3 , б) SrCO_3 и в) TiO_2 .

На основу ових истраживања утврђена је значајна разлика у микроструктури између почетних прахова. Анализа микрографија праха BaCO_3 указује на то да су честице неуједначених величина и неправилног облика. Такође, присутна је и велика количина пукотина. Просечна величина честица BaCO_3 износи око $5 \mu\text{m}$ (сл. 3.1.-2 а).

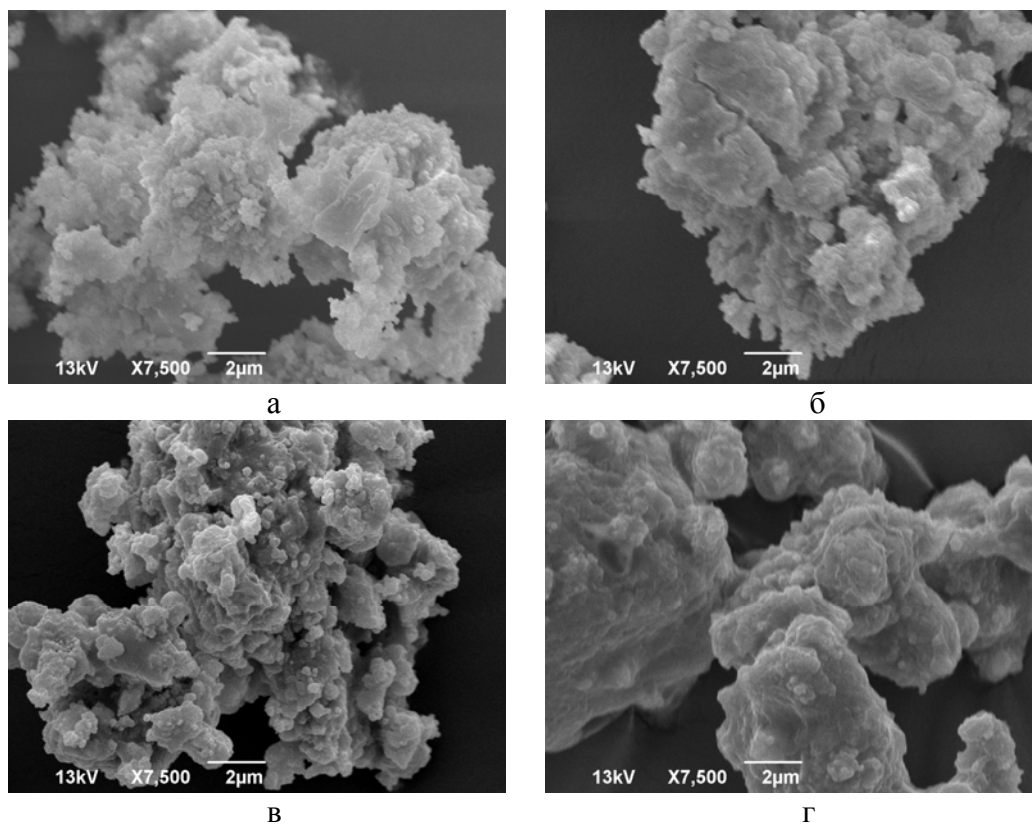
Анализа микроструктуре праха SrCO_3 указује на карактеристичан "игличаст" облик овог почетног праха дужине око $2 \mu\text{m}$ и ширине око 500nm (сл. 3.1.-2 б), док се на микроструктурама почетног праха TiO_2 уочавају ситне честице сферног облика и просечна величина је између $150\text{-}250 \text{nm}$ (сл.3.1.-2 в).



Сл. 3.1.-3. Утицај механичке активације на промену микроструктуре неактивираних узорака (а) и узорака активираних током 5, 10 и 20 мин. (сл. б, в и г).

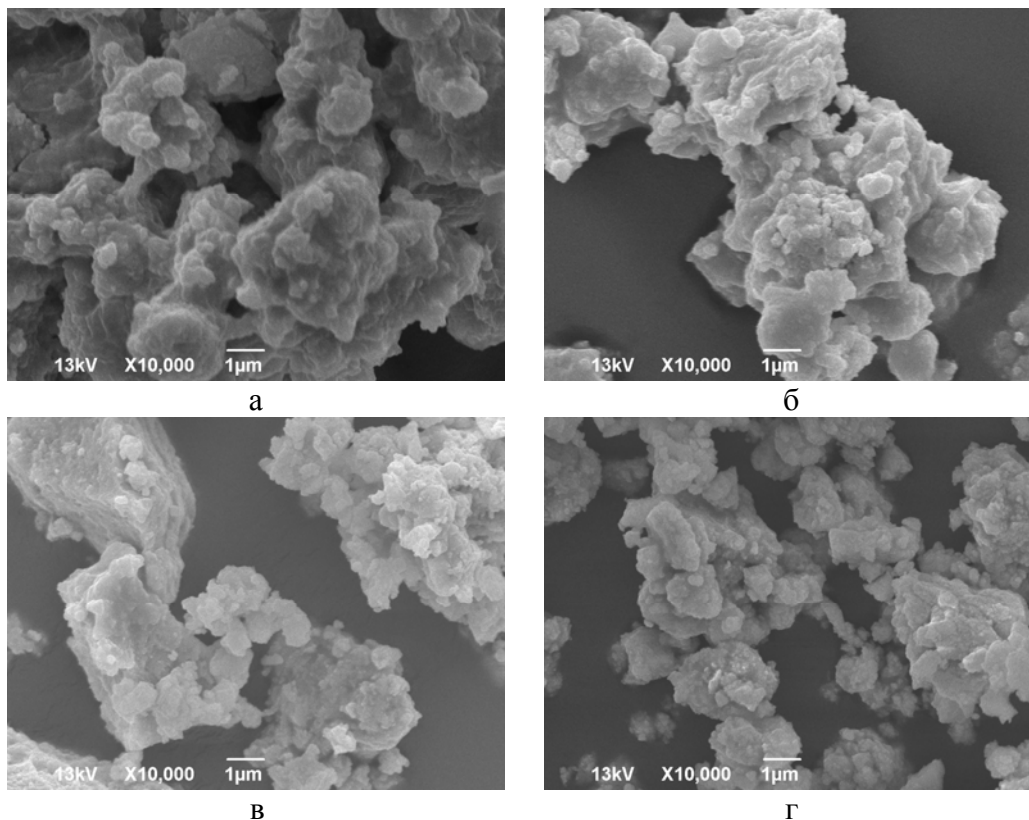
Анализом СЕМ микроструктура почетног праха утврђена је смеша прахова који формирају меке агломерате чија је величина око $10 \mu\text{m}$, такође, види се да су се ситније честице обавиле око крупнијих. После 5 минута механичке активације (сл. 3.1.-3 б, као и 3.1.-4 б) може се закључити да долази

до уситњавања крупнијих честица као и агломерата, повећана је површинска активност мањих честица што доводи до њиховог груписања око већих па су самим тим и агломерати мањи и мекши. Такође је утврђено и присуство значајне ерозије површине честица. Величина честица после пет минута активације износи између 7 и 8 μm . На основу SEM анализе, може се закључити да је механичка активација у трајању до 10 мин. доминантно изазвала разбијање већих агломерата констатованих у полазном неактивираним праху, јаку ерозију површине неагломерисаних честица и уситњавање ових честица. Такође је констатовано да са продужетком времена активације (сл. 3.1.-3 в и г, као и сл. 3.1.-4 в и г), како се процес фрагментације честица наставља, механичка активација генерално иницира јача напрезања и доводи до даље ерозије и ојачавања агломерата. Јављају нам се две врсте агломерата величине 4-5 μm и 8 μm .



Сл. 3.1.-4. Утицај механичке активације на промену микроструктуре неактивираних узорка (а) и узорка активираних током 5, 10 и 20 мин. (сл. б, в и г).

Поред уситњавања као и ојачавања агломерата који су неправилног полигоналног облика, као последица механичке активације долази и до процеса транспорта масе између контактних површина што узрокује реанжирање постојаће фазе. Величина честица креће се око $5,15 \mu\text{m}$ (одељак 2.1.2).



Сл. 3.1.-5. Утицај механичке активације на промену микроструктуре узорака активираних током 20, 40, 80 и 120 мин. (сл. а, б, в и г).

Сличан процес је и код прахова који су механички активирани 20, 40, 80 и 120 минута (сл. 3.1.-5 а, б, в и г). Процес је праћен агломерисањем ситнијих честица у крупније, као и појавом ерозије површине нове фазе која је чвршћа од осталих компоненти. Величина честица код праха механички активираних 40, 80 и 120 минута износе око $3,92 \mu\text{m}$, $3,56 \mu\text{m}$ и $3,55 \mu\text{m}$. Значајно су уочљиве нове фазе као и драстично смањење величина почетних честица. Као последица механичке активације такође долази до процеса транспорта масе између контактних површина, што узрокује реаранжирање постојеће и формирање нове фазе на површини честица (сл. 3.1.-5 в и г).

3.2. Рендгенска дифракциона анализа BST прахова

Свако млевање и активација узрокује увећање слободне енергије млевеног материјала. Услед повећања површинске енергије и енергије деформације током механичке активације долази до промене у дефектима кристалне решетке и величине њеног микронапрезања. [120]. Рендгенском дифракцијом механички активираних BST прахова утврђено је да током механичког дејства долази до смањења просечне величине кристалита и повећања густина дислокација и микронапрезања.

Рендгенском дифракцијом узорака добијене су карактеристичне рефлексије Брагових углова дифракције (2θ), интензитети њима припадајућих пикова (I), као и ширине дифракционих линија на полувисини (β) и међураванско растојање (d). На основу ових података израчунате су следеће величине: величине домена кохерентног расејања (просечне димензија кристалита, D_{hkl}), минимална густина дислокација (ρ_D) и микронапрезања (e_{hkl}). Да би из експерименталне ширине дифракционе линије издвојили ширину која настаје услед структурних фактора од ширине која настаје услед инструменталних фактора користили смо методу апроксимације [107]. Просечна димензија кристалита (D_{hkl}) у правцу нормалном на низ равни са којих се дифрактују рендгенски зраци, дата је познатом Шереровом формулом:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \frac{180}{\pi} \quad (3.2.-1)$$

где је λ – таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења (за $\text{CuK}\alpha$ је 0,1542 nm), β – ширина дифракционе линије настала само услед структурних фактора (величине кристалита и микронапрезања), θ – Брагов угао, k – фактор облика (константа која зависи од типа кристалне решетке и износи 0,9). Густину дислокација (ρ_D) смо рачунали преко величине кристалита коришћењем зависности:

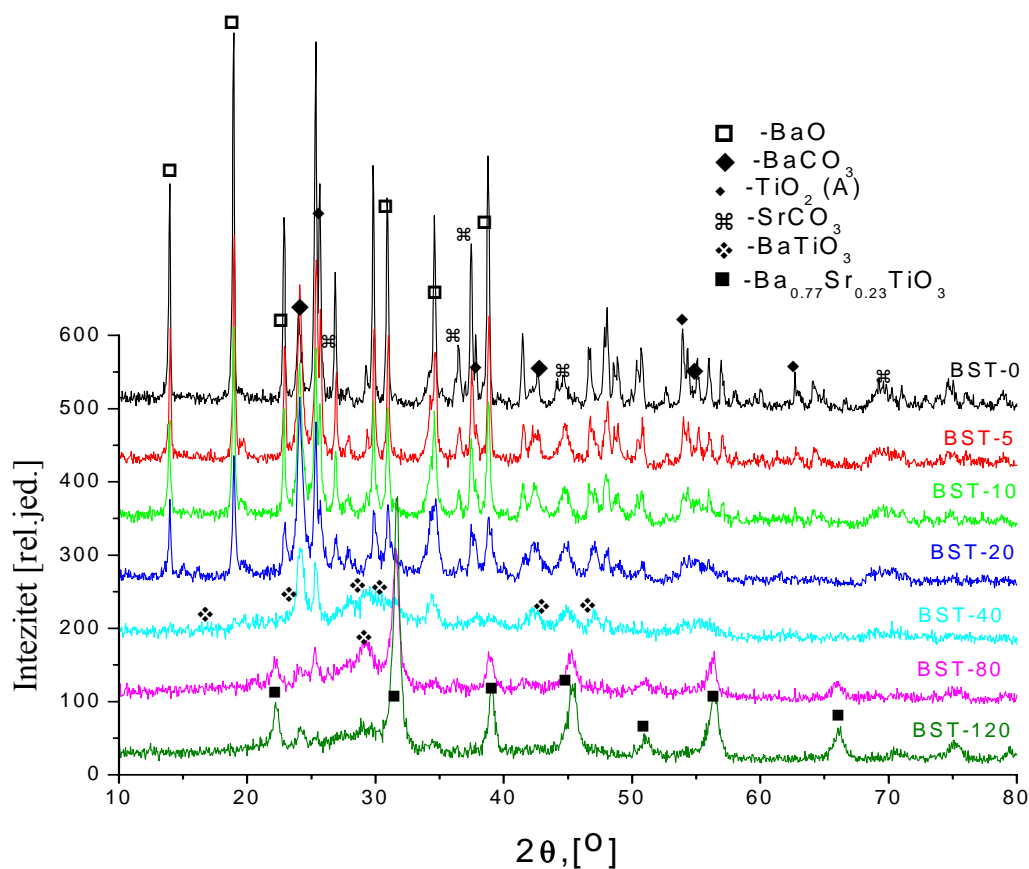
$$\rho_D = \frac{3n}{D_{hkl}^2} \quad (3.2.-2)$$

где је n – број дислокација по једној равни кристала. За материјале код којих су дислокације хаотично распоређене, $n=1$.

За израчунавање величине микронапрезања користили смо једначину:

$$e_{hkl} = \frac{\beta}{4\text{tg}\theta} \quad (3.2.-3)$$

где је: β – ширина дифракционе линије настала само услед структурних фактора (величине кристалита и микронапрезања) и θ – Брагов угао. У разматрање су узете најјаче рефлексије са дифрактограма. Израчунате су вредности за средњу величину кристалита D_{hkl} , густину дислокација ρ_D и величину микронапрезања e_{hkl} за $\text{BaO}(101)$, $\text{TiO}_2(101)$ и $\text{SrCO}_3(111)$.

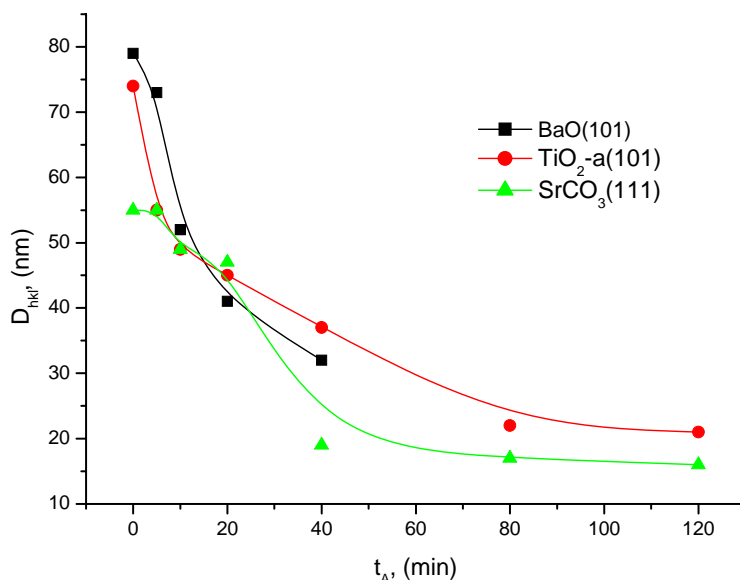


Сл. 3.2.-1. Дифрактограми неактивираниог и механички активираних прахова, за сва времена млевења (0 – 120 мин.).

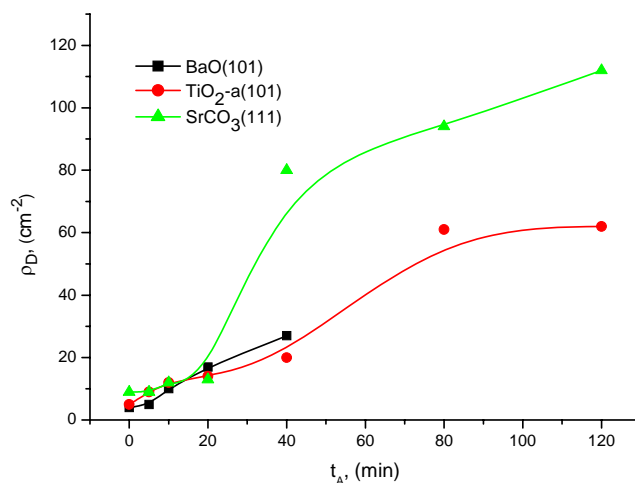
Дифрактограми неактивираниог и механички активираних прахова (BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120) приказани су на сл. 3.2.-1. Приказани резултати представљају дифрактограме механчки активираних прахова BaCO_3 , TiO_2 -а (анатас) и SrCO_3 , а идентификација свих добијених рефлексија извршена је помоћу JCPDS картица (47-1488 за BaO , 73-1764 за TiO_2 -а, 41-0373 за BaCO_3 , 74-11491 за SrCO_3 , 77-1566 за $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, 44-0093 за $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$). Дифрактограм почетног праха BST-0 указује на уске и

оштре пикове великог интензитета, што говори о њиховој високој кристаличности. Након 5 и 10 минута механичке активације долази до смањивања интензитета и ширења дифракционих линија при чему није утврђена промена фазног састава. После 20 минута механичке активације уочено је да и даље нема промене фазног састава као и појаве нових фаза, али је уочена и аморфизација праха која се огледа у даљем, додатном смањењу интензитета и ширењу рефлексија. Такође је примећен и различит однос између интензитета пикова. Тек после 40 минута механичке активације долази до појаве нове фазе баријум-титаната (BaTiO_3). 80 минута механичке активације доводи до настанка још једне нове фазе $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$. Поред њега у смеси је присутан BaTiO_3 и TiO_2 -а у малој количини. После 120 минута механичке активације добија се скоро чиста фаза тетрагоналног $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$.

На сл. 3.2.-2 приказана је зависност просечне димензије кристалита D_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO_2 (101) и SrCO_3 (111). Са графика се уочава да се значајније ситњење дешава прво код праха BaO и TiO_2 , који су мекши у односу на SrCO_3 и до 40 минута активације они реагују међусобно. После тог времена, баријум-оксид нестаје а наставља се ситњење стронцијум-карбоната и даље ситњење титан-диоксида. Код свих прахова величина кристалита (D_{hkl}) опада са продужавањем времена механичке активације.

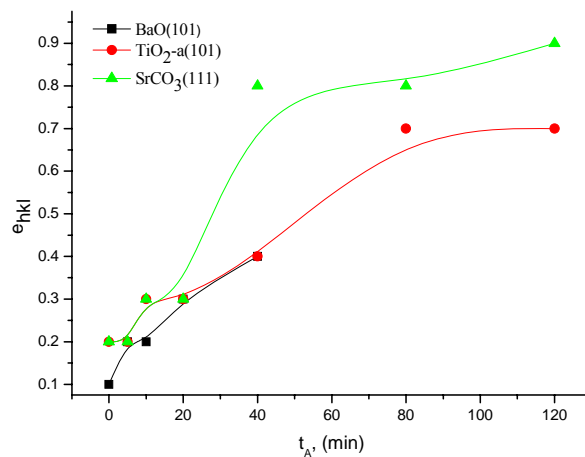


Сл. 3.2.-2. Зависности просечне димензије кристалита D_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO_2 (101) и SrCO_3 (111).



Сл. 3.2.-3. Зависности густине дислокација ρ_D од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111).

На сл. 3.2.-3 приказана је зависност густине дислокација ρ_D од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111). Са графика се уочава да код BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) густина дислокација ρ_D расте са продужавањем времена механичке активације.



Сл. 3.2.-4. Зависности микронапрезања ϵ_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111).

На сл. 3.2.-4 приказана је зависност микронапрезања ϵ_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111). Са дијаграма се уочава да код BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) величина микронапрезања расте са продужавањем времена механичке активације. На основу приказаних

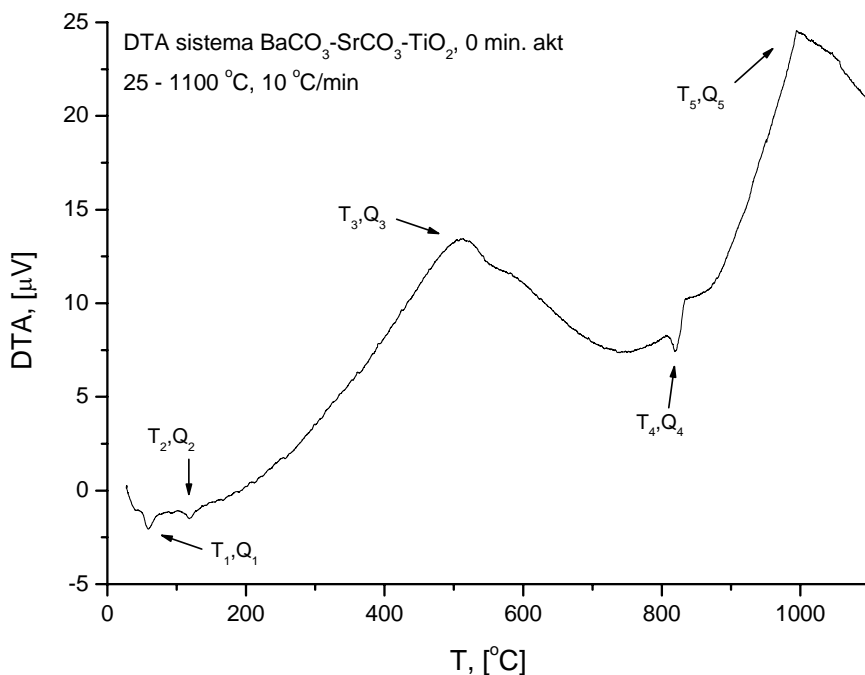
дифрактограма и израчунатих структурних параметара, и прегледом литературе [121], предложен је механизам настанка баријум-стронцијум-титаната. Реакцијом баријум-карбоната и титан-диоксида настаје BaTiO_3 уз издвајање угљен-диоксида. Обзиром на вишак титан-диоксида (који још није изреаговао са стронцијум-карбонатом), добијени BaTiO_3 реагује са титан-диоксидом где настаје интемедијарно једињење $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [122]. Затим то једињење реагује са стронцијум-карбонатом правећи $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ уз издвајање угљен-диоксида. Предложен механизам реакције у три ступња је следећи:



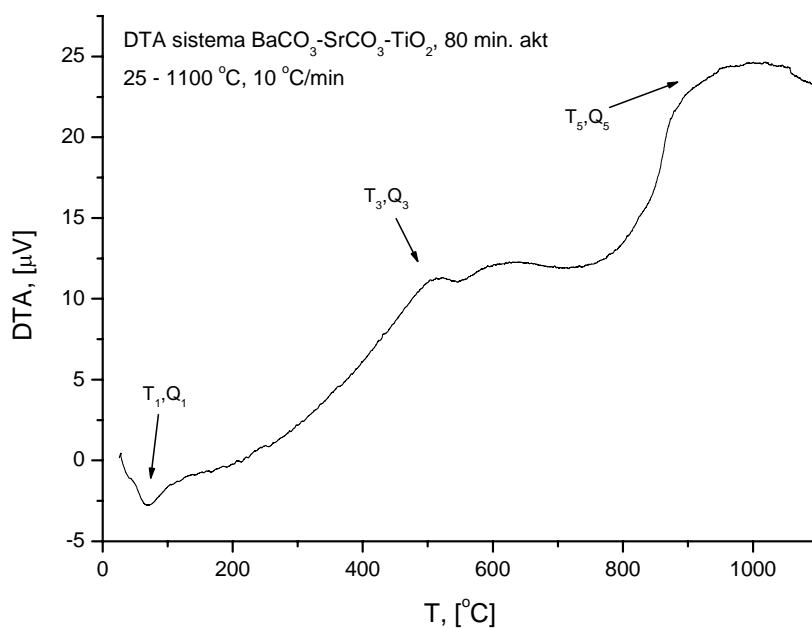
3.3. Термијска анализа BST прахова

Диференцијална термијска анализа (ДТА) рађена је у циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању. Анализирани су сви узорци а резултати су приказани табеларно (таб. 2.1.-2) као и графички (сл. 2.1.-8 а, б, в, г, д, ђ и е). У дискусији су представљени резултати анализе BST-0 и BST-80. На сл. 3.3.-1 а) приказан је термограм неактивираног BST са неколико ендотермних и егзотермних пикова. У температурском интервалу од $58,97^\circ\text{C}$ до $118,88^\circ\text{C}$, уочљива су два ендотермна пика који су последица издвајања влаге и нечистоћа које је узорак апсорбовао из атмосфере током припреме. Егзотермни пик детектован на 513°C праћен грбом (коленом) у интервалу до 600°C је последица два процеса: преласка анатаса у рутил и настанка баријум-титаната [123]. Ендотермни пик на температури од $819,35^\circ\text{C}$ резултат је разлагања карбоната из BaCO_3 [123]. Овај процес праћен је падом масе од око 16 % [130]. Два повезана егзотермна пика преко $1019,27^\circ\text{C}$

нам говоре о настанку $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$, преко интермедијарног једињења $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [122].



Сл. 3.3.-1 а) ДТА термограм механички неактивираниог BST праха.



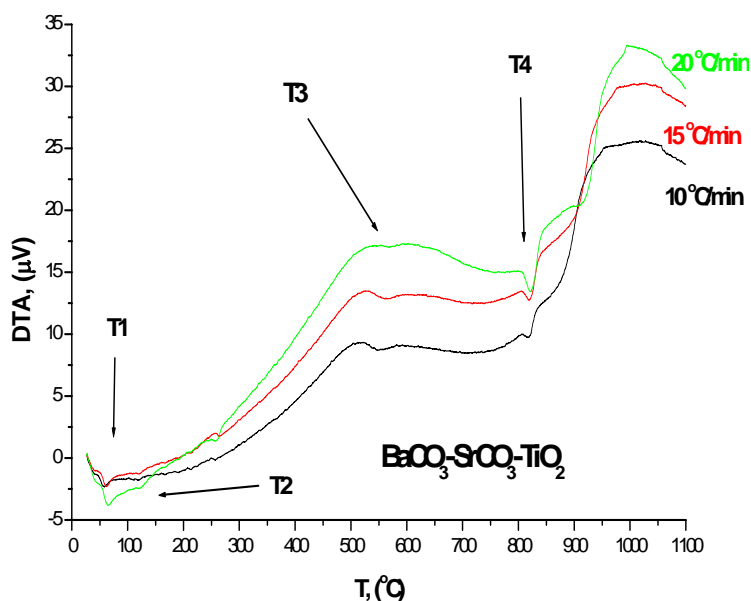
Сл. 3.3.-1 б) ДТА термограм BST праха механички активираниог 80 мин.

На сл. 3.3.-1 б) приказан је термограм праха механички активираниог 80 минута при брзини загревања од $10^\circ\text{C}/\text{min}$. На овом термограму су такође уочени ендотермни и егзотермни пикови само веће ширине. Ендотермни пик на

800°C је мање изражен јер се током механичке активације највећи део карбоната разложио, и праћен је мањом променом масе од 9 % [130]. У таб. 2.1.-2 приказане су карактеристичне температуре за све анализирание узорке као и промене масе. Наравно, услед утицаја механичке активације долази до ширења неких пикова и померања ка вишим температурама (услед ситњења праха) за мање активирание прашове, а онда ка нижим температурама (за прашове који су дуже време активирани и где је већ дошло до формирања како нових фаза, тако и агломерата). (видети: одељак 2.1.5.)

Таб. 3.3.-1. Температуре минимума, максимума и количине топлоте за прах активирани 10 минута добијен при ДТА анализом са различитим брзинама загревања.

β (°C/min)	T_1 (°C)	Q_1 (J/g)	T_2 (°C)	Q_2 (J/g)	T_3 (°C)	Q_3 (J/g)	T_4 (°C)	Q_4 (J/g)	T_5 (°C)	Q_5 (J/g)
10	58,30	-1,49	119,06	-0,30	522,68	430	817,37	-23,52	1018,27	1520
15	62,78	-1,09	119,48	-0,29	527,32	85,75	818,81	-29,75	1027,18	900
20	65,81	-1,15	121,14	-0,60	553,82	62,16	821,53	-35,90	995,36	690



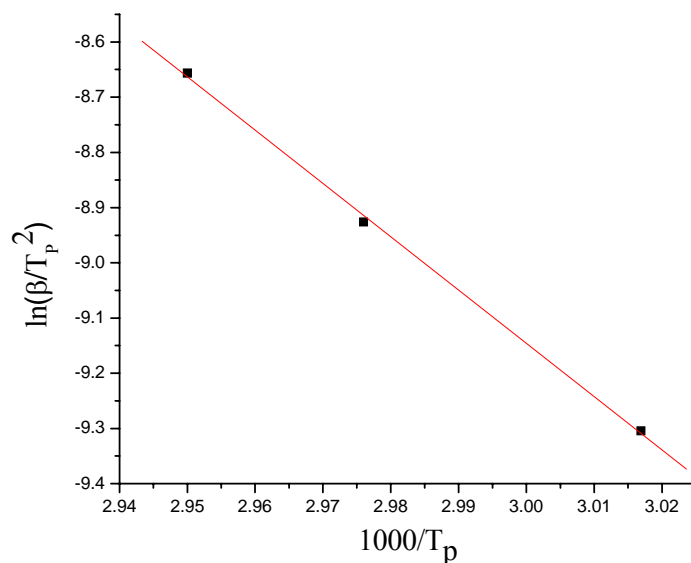
Сл. 3.3.-2. ДТА термограми BST праха механички активираниог 10 минута добијена при брзинама загревања од 10, 15 и 20°C/min.

На сл. 3.3.-2 приказани су термограми праха активираниог 10 минута при трима различитим брзинама загревања. За израчунавање енергије активације процеса који се дешавају у систему током загревања, коришћена је Кисинџерова једначина [124], облика:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (3.3.-1)$$

где је β - брзина загревања у $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, T_p - температура максимума или минимума пика, изражена у К, R - је идеална гасна константа чија вредност износи $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, E_a - енергија активације изражена у Jmol^{-1} и C је константа. На дијаграму сл. 3.3.-3 приказана је зависност $\ln(\beta/T_p^2)$ од $1000/T_p$ за T_1 . Из нагиба $\Delta(\ln \beta / T_p^2) / \Delta(1000 / T_p)$ одређене су енергије активације из релације:

$$E_a = R \frac{\Delta(\ln \beta / T_p^2)}{\Delta\left(\frac{1000}{T_p}\right)} \quad (3.3.-2)$$



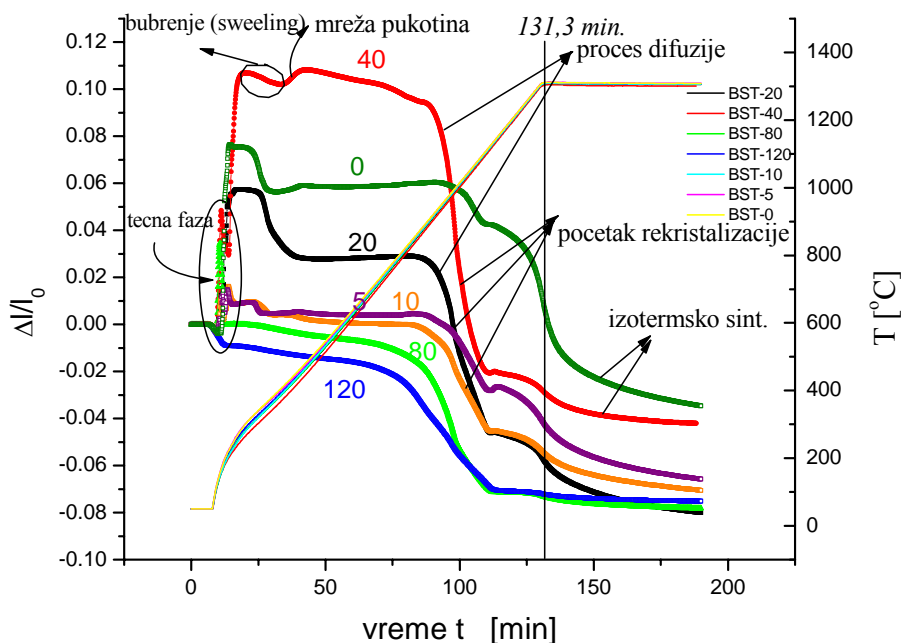
Сл. 3.3.-3. Зависност $\ln(\beta/T_p^2)$ од $1000/T_p$ за T_1 .

Енергија активације за процесе дехидратације (T_1) и (T_2) износе $80,550 \text{ KJmol}^{-1}$ и $408,055 \text{ KJmol}^{-1}$. За симултани прелаз анатаса у рутил и процес настанка BaTiO_3 (T_3), енергија активације износи $87,291 \text{ KJmol}^{-1}$ а за процес разлагања карбоната (T_4) енергија активације износи $1601,276 \text{ KJmol}^{-1}$.

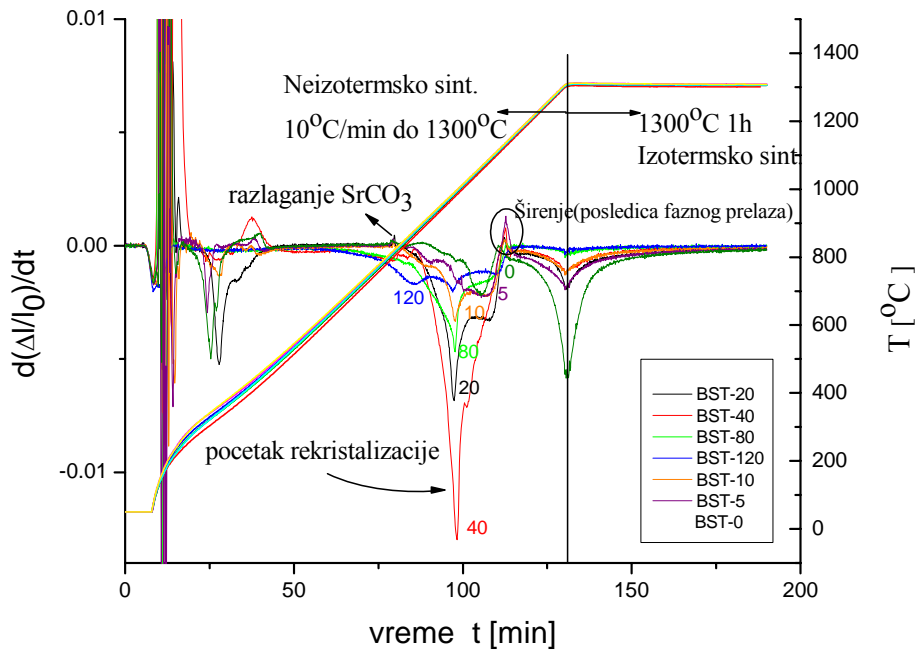
3.4. Утицај механичке активације на згушњавање и еволуцију микроструктуре синтерованог BST

Промене у величини и структури честица у току механичке активације доводе до морфолошких и структурних нестабилности почетних прахова, што се огледа у промењеној синтерабилности одговарајућих компактних узорака, при датом режиму синтеровања, а самим тим и у промени њихове коначне структуре. Током механичке активације микроструктура полазних прахова се мења, постаје дисперзнија и дефектнија са продужетком времена активације. И у случају механички активираних BST могу се очекивати разни феномени везани за активирани синтеровање.

На сл. 3.4.-1 приказано је релативно скупљање активираних смеша и неактивираних смеша у функцији времена током загревања до 1300°C и изотермски у току од 1 сата на температури од 1300°C. Брзина загревања износила је 10°C/min. Зависност приказана на сл. 3.4.-2 дефинише брзину промене димензија узорка у функцији времена при неизотермском повећању температуре брзином од 10°C/min и изотермском на температури од 1300°C од 1 сата за узорке BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120.

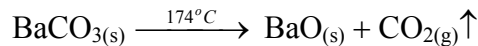


Сл. 3.4.-1. Релативно скупљање активираних смеша и неактивираних смеша у функцији времена током загревања до 1300°C и изотермски у току од 1 сата на температури од 1300°C. Брзина загревања износила је 10°C/min.



Сл. 3.4.-2. Брзина промене димензија узорка у функцији времена при неизотермском повећању температуре брзином од 10°C/min и изотермском на температури од 1300°C у току 1 сата за узорке BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120.

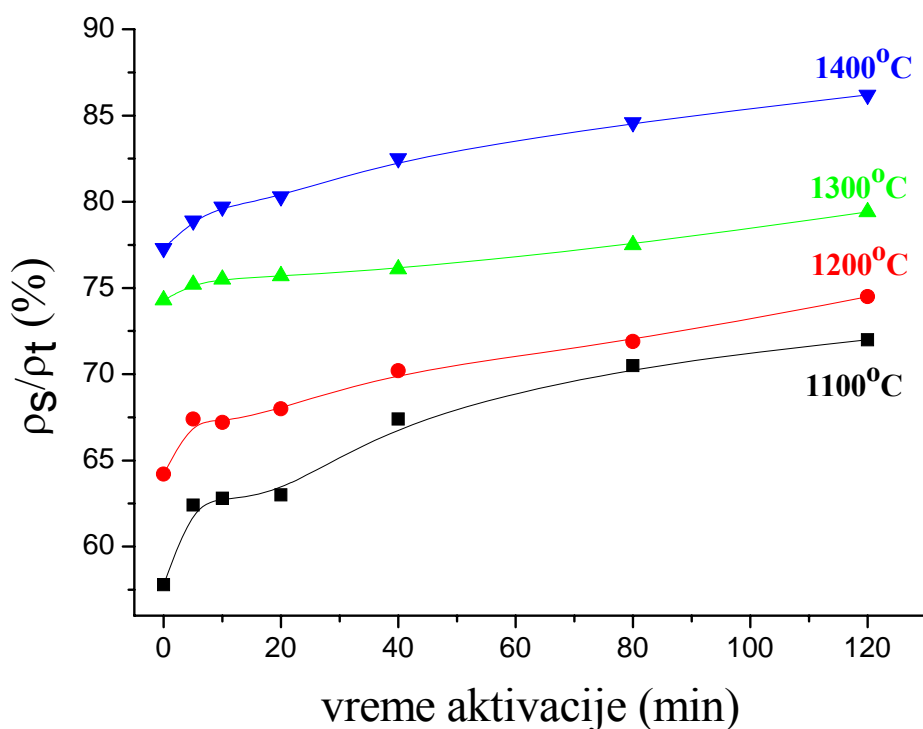
На сл. 3.4.-1 и сл. 3.4.-2 је приказана и промена температуре у функцији времена, која представља графички приказ температурног програма и грејања узорка у неизотермском режиму до 1300°C брзином 10°C/min, као и период изотермског задржавања у току 1 сата на температури 1300°C на десној, ординатној оси. После 10 мин. активирања на температури од око 180°C примећује се облик криве који одговара појави течне фазе. Течна фаза настаје као последица настајања баријум-оксида (BaO) загревањем баријум-карбоната (BaCO₃) и издвајања угљен-диоксида (CO₂) [129]:



Овом методом добија се баријум-оксид у облику порозне масе која је врло реактивна, док након испаравања угљен-диоксида долази до промене тј. смањења масе узорка за око 16 % [130].

Код неактивираних и механички активираних прахова 5, 10, 20 и 40 мин долази до појаве пуцања кртих честица, а у пукотине које настају као резултат механичке активације улази поменута течна фаза и изазива појаву бубрења (енг. swelling) испресака (обележено на сл. 3.4.-1 и јавља се као први локални

минимум). Након бубрења (ширења) испресака долази до релативног скупљања истих. Као резултат поменутих процеса, после синтеровања узорци су изобличени, набубрели и долази до њиховог пуцања. Егзотермни пик на сл. 3.4.-2 последица је разлагања остатка SrCO_3 и праћен је мањом променом масе од око 9 % што је у складу и са резултатима добијених диференцијално термијском анализом. Почетак наглог пада криве (сл. 3.4.-1) представља процес дифузије. Услед утицаја механичке активације долази до ширења неких егзотермних пикова и померања ка нижим температурама (услед ситњења праха) за мање активирани прахове а онда ка вишим температурама (за прахове који су дуже времена активирани) и представљају почетак рекристализације. Егзотермни пик на око 1000°C , представља ширење пика и настаје као последица фазног прелаза а говори о настанку $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$, преко интермедијарног једињења $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (јед. 3.2.-4 до 3.2.-6 у одељку 3.2).

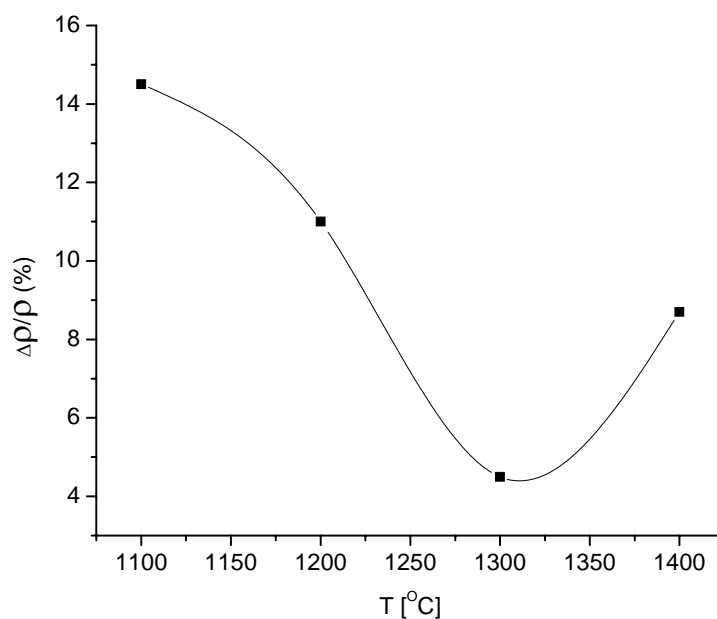


Сл. 3.4.-3 а) Зависност релативне густине узорака BST-S-0, BST-S-5, BST-S-10, BST-S-20, BST-S-40, BST-S-80 и BST-S-120 од времена активације изотермски синтерованих на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C у току 2 сата.

На дијаграму 3.4.-3 а) представљене су експериментално добијене зависности релативне густине BST-S изотермски синтерованог узорка на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C након два сата синтеровања.

Највећи утицај активације на промену густине узорака активираних на 1100 и 1200°C уочава се код узорака активираних 5 минута, док је ефекат продужења мљења на 10 и 20 минута занемарљив на овим температурама синтеровања. Сатурација криве јасно указује да је процес синтеровања ушао у завршну фазу за узорке синтероване на вишим температурама.

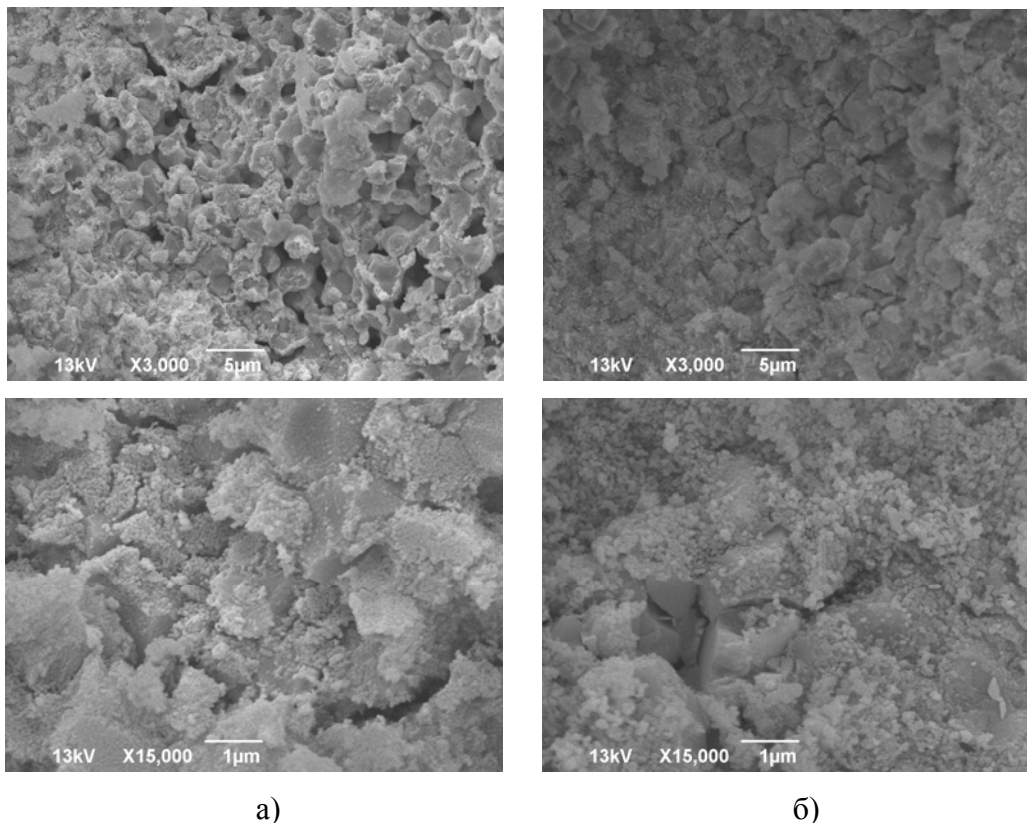
Анализом резултата изотермског синтеровања приказаних на сл. 3.4.-3 а) утврђено је да се највећи ефекат активације постиже код узорака направљених од праха активираниог 120 минута зависно од температуре синтеровања. Повећање релативне густине узроковано механичком активацијом праха у трајању од 120 минута синтерованих узорака добијених од тог праха у односу на густине синтерованих узорака добијених од полазног праха зависи од температуре синтеровања што је приказано на сл. 3.4.-3б).



Сл. 3.4.-3 б) Зависност разлике густина синтеровања узорака добијених од праха активираниог 120 минута и узорака добијених од полазног праха, од температуре изотермског синтеровања у трајању од два сата.

Анализом дијаграма на сл. 3.4.-3б утврђено је да је минималан ефекат мљења у односу на густину код узорака синтерованих на 1300°C а максималан код узорака синтерованих на 1100°C. Дакле, механичком активацијом могу се постићи уштеде енергије у процесу синтеровања јер се могу добити узорци добрих техничких карактеристика и при нижим температурама синтеровања.

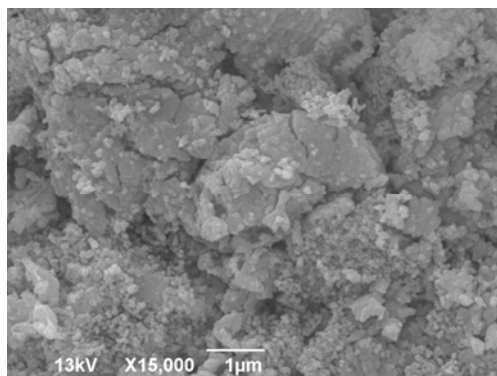
Анализа еволуције микроструктурних конституената током синтеровања применом скенирајуће електронске микроскопије додатно потврђује предходно изнете закључке. На основу ове анализе утврђено је да са порастом температуре и продужавањем времена синтеровања одигравају се одговарајући процеси раста зрна, односно смањивање величине пора.



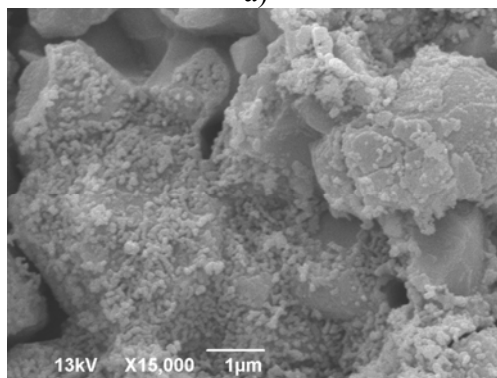
Сл. 3.4.-4. СЕМ микроструктуре узорка а) BST-S-0 и б) BST-S-5 синтерованих изотермски на 1400°C два сата.

Анализом СЕМ микрографија узорка BST-S-0 и BST-S-5 (сл. 3.2.1-4) уочава се да структуру оба узорка карактерише велика отворена (BST-S-0) и затворена (BST-S-5) порозност са зрнима различитих величина. То је последица "предисторије" прахова или њихове структуре, пре примене било које технолошке операције, одн. представља својеврсни одзив почетне микроструктуре на дејство спољашњих фактора, као што су утицаји механичке енергије, притиска пресовања, температуре и атмосфере. Микрографије синтерованих узорка BST-S-0 и BST-S-5, указује на присуство већих, добро формираних зрна баријум-стронцијум-титаната (као једне фазе) и мањих зрна заосталих по ободима већих (као друге фазе). Такође, код неактивираних узорка и узорка механички активираних пет минута, утврђено је да се

формира нехомогена порозна микроструктура, у којој је преовладао полигонални облик зрна и присуство тзв. текстурне отворене порозности [84], са порама неправилног облика.



а)

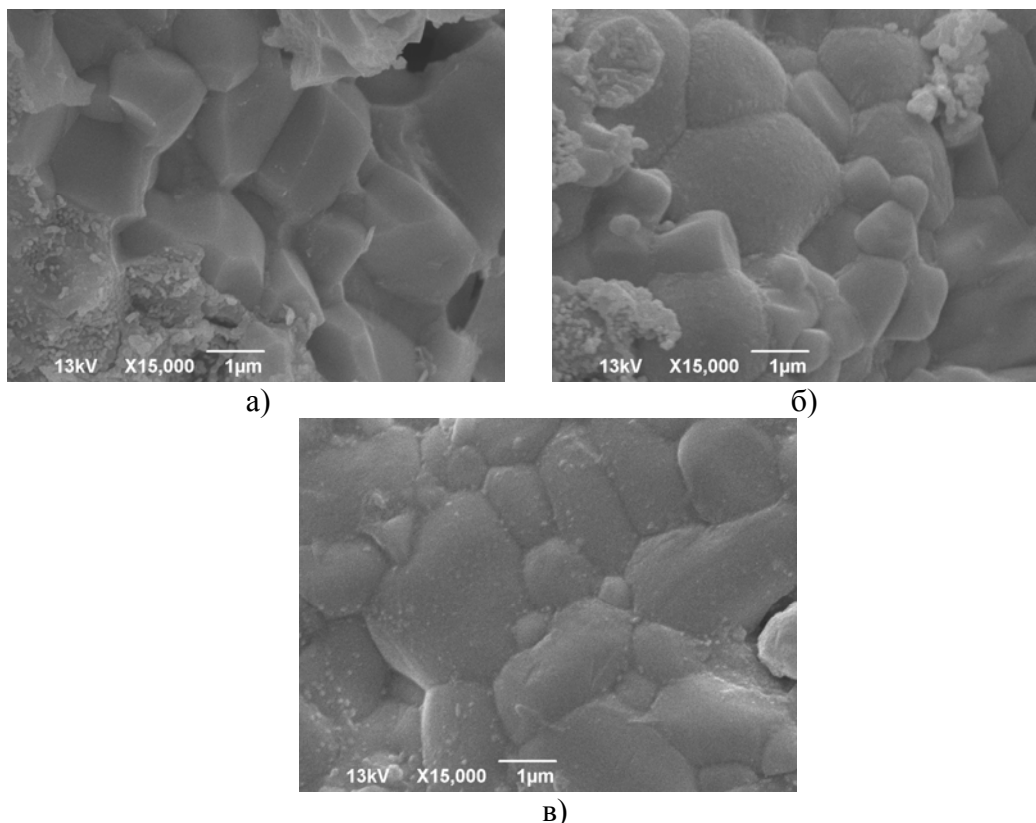


б)

Сл. 3.4.-5. СЕМ микроструктуре узорка а) BST-S-10 и б) BST-S-20 синтерованих изотермски на 1400°C два сата.

СЕМ анализом узорка добијених синтеровањем на 1400°C током два сата констатовано је да код узорка механички активираних 10 и 20 минута долази до згушњавања и неравномерног раста зрна (баријум-стронцијум-титаната) (сл.3.4.-5). На микрографијама се види и присуство честица друге фазе (мање честице) али су нешто равномерније распоређене. Познато је да се приликом синтеровања број дислокација које су присутне унутар зрна може смањити било њиховим поништавањем (када се сусретну дислокације супротног знака), било њиховим нагомилавањем на граници зрна (када долази до преуређења области у околини границе зрна, или до повећаног транспорта масе кроз ову област). У случају узорка који су били механички активирани 10 и 20 минута констатовано је да повећан транспорт масе, узрокован већом

површинском активношћу границе зрна, доводи и до њиховог структурног ојачавања, што је резултирало појавом лома у узорцима.



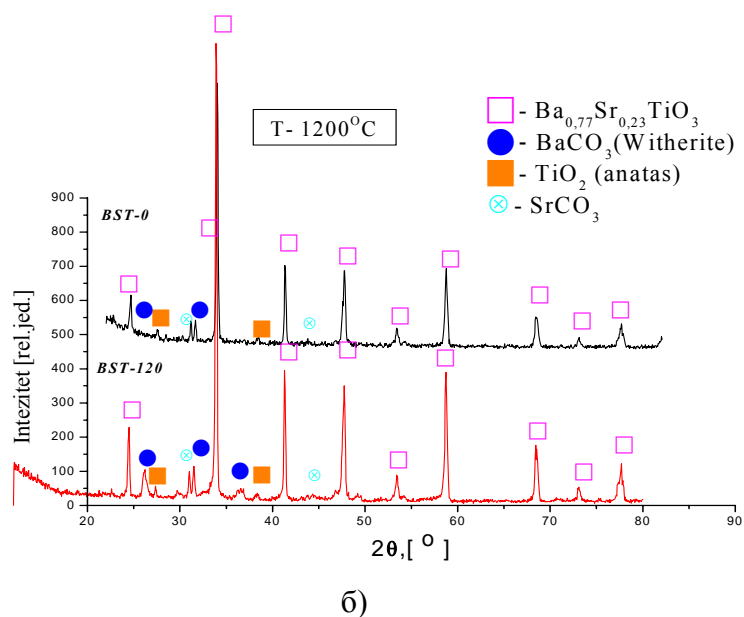
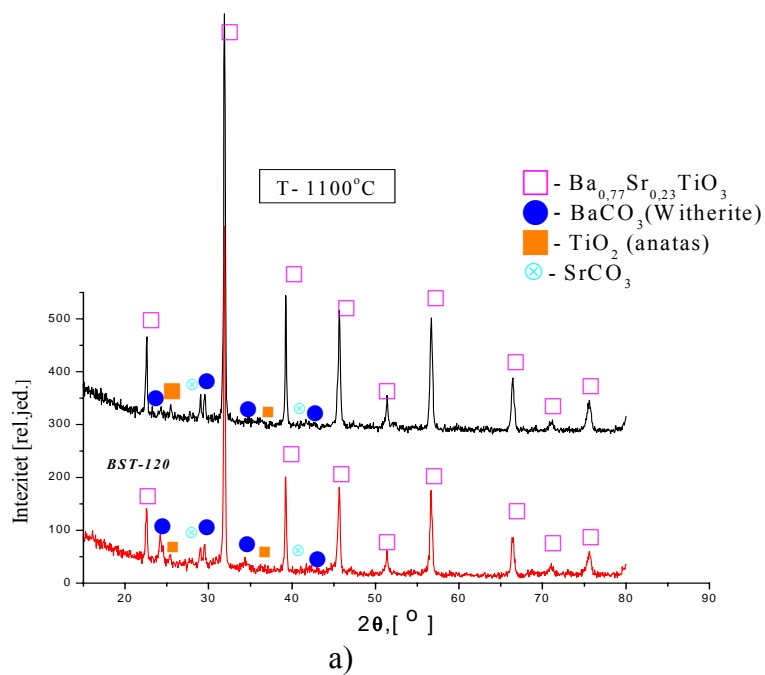
Сл. 3.4.-6. СЕМ микроструктуре узорака а) BST-S-40, б) BST-S-80 и в) BST-S-120 синтерованих изотермски на 1400°C два сата.

На сл. 3.4.-6 приказане су скенирајуће електронске микрографије узорака BST-S-40, BST-S-80 и BST-S-120 синтерованих изотермски на 1400°C два сата при увећању од 15.000 пута. Са микрографија се може видети да је са повећањем времена активације раст нове фазе равномернији, док се величина друге фазе смањује а границе између зрна су додатно ојачане. Долази до стварања најкомпактније структуре полигоналног облика која је средње величине уз незнатно присуство непрореоговане друге фазе. Такође, доминантно је присуство затворене порозности код које је констатована појава сфероидизације пора и ова појава показује да је овај систем ушао у завршну фазу синтеровања.

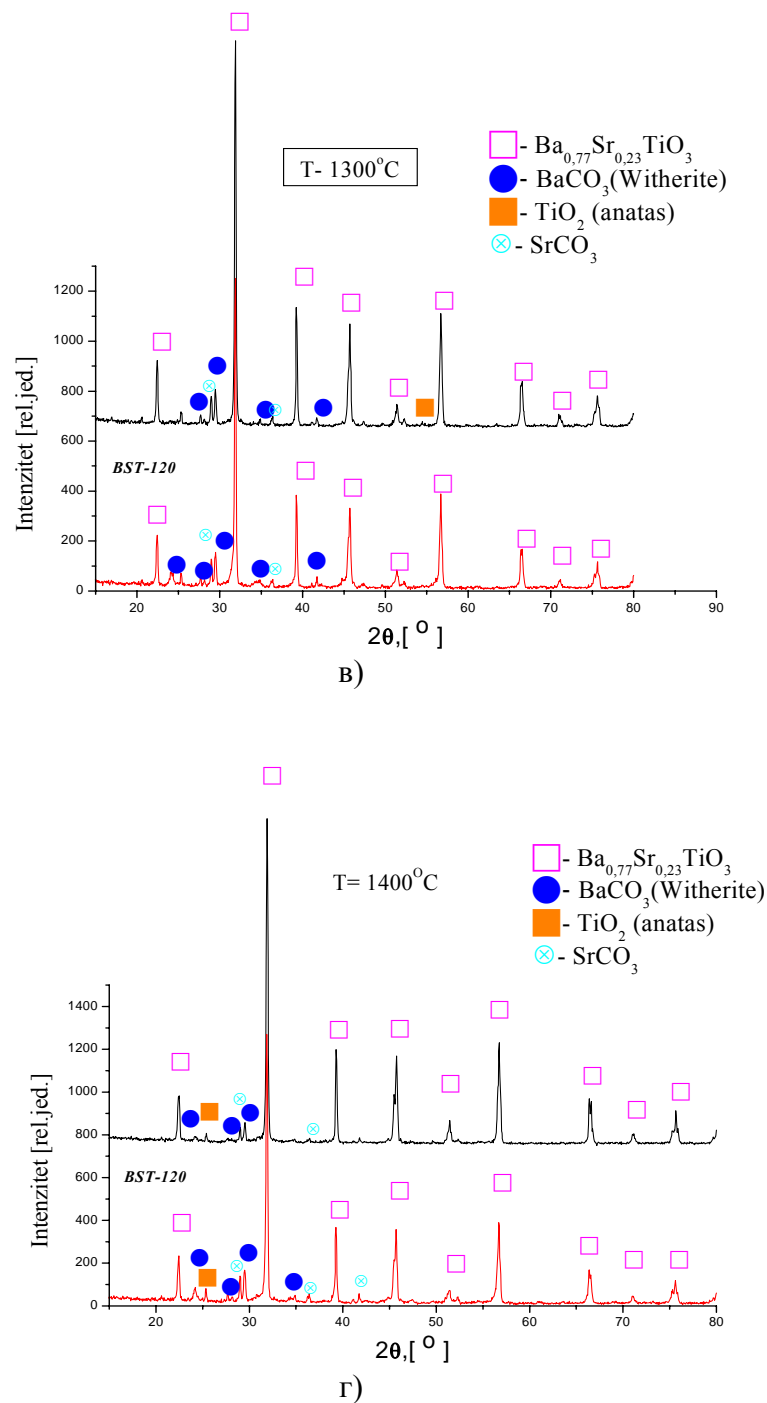
Генерално се може рећи да је са повећањем времена активације, дошло до промена у величини и облику честица, као и типу порозности. Расподела величине пора је све униформнија (за $t_A \leq 80$ мин), а примећено је и присуство затворене порозности (сл. 3.4.-6 б и сл. 3.4.-6 в).

3.5. Рендгенска анализа синтерованих узорака

Утицај синтеровања на промену фазног састава узорака је праћен рендгеноструктурном анализом. На сл. 3.5.-1. а), б), в) и г) приказани су дифрактограми синтерованих узорака неактивираниог BST и механички активираниог 120 минута на 1100, 1200, 1300 и 1400°C.



Сл. 3.5.-1. Дифрактограми синтерованих узорака BST-S-0 и BST-S-120 на а) 1100, б) 1200°C.

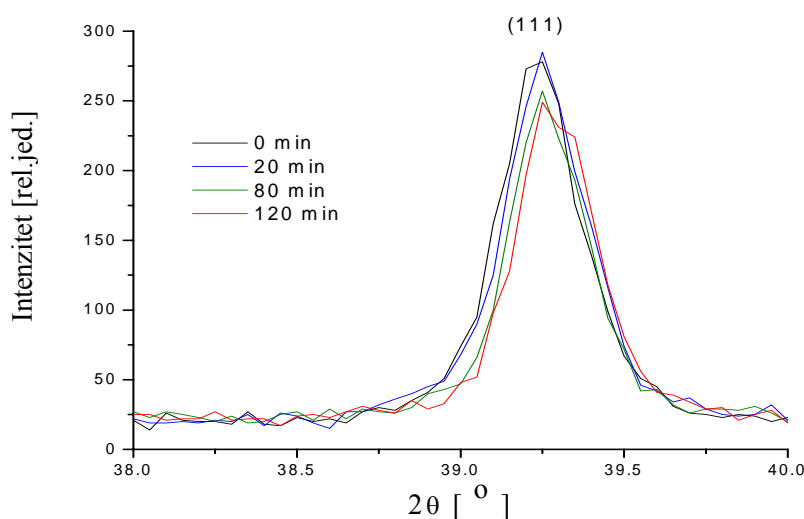


Сл. 3.5.-1. наставак: Дифрактограми синтерованих узорака BST-S-0 и BST-S-120 на в) 1300 и г) 1400°C.

Дифрактограми јасно наглашавају фазни састав синтерованих узорака који је заправо сачињен из четири фаза. Добро искристалисана фаза $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ детектована је у свим синтерованим узорцима јасним присуством најјачих дифракционих линија, и других фаза, које се јављају у мањим концентрацијама, као што су: витерит (BaCO_3), стронцијум-карбонат

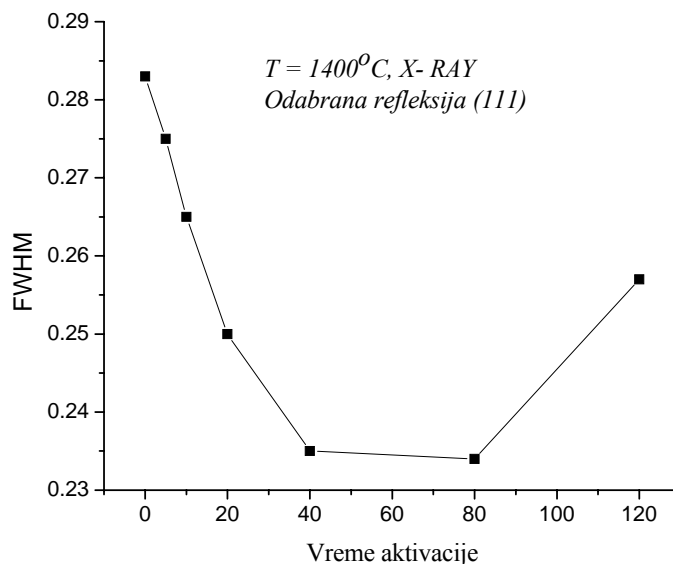
(SrCO_3), анатас (TiO_2). Идентификација рефлексија је извршена помоћу JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) картица. Анализом добијених дифрактограма, уочен је пар јако занимљивих и можда неочекиваних појава. Наиме, дифрактограми указују на оштре и интензивне рефлексије баријум-стронцијум-титаната услед рекристализације која се одиграва током синтеровања и наводе на закључак да се ради заправо о реакционом синтеровању, јер се током синтеровања дешава и реакција у чврстој фази, значи добијена је финална фаза производа.

Исто тако, пикови синтерованих узорака са временом млевења се смањују, што значи да долази до сужавања тј. побољшања кристаличности узорака материјала. Знајући да повећање температуре синтеровања стабилише кристалну структуру управо услед процеса рекристализације, дакле све наведене чињенице недвосмислено воде до закључка, да је у овом систему заправо дошло до формирања чврстог раствора, састава ($\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$). Дифракциони спектар узорка BST-K-0 синтерованог на 1400°C фитован је на вредност дифракционог пика (111). Механичка активација је довела до опадања интензитета и ширине дифракционих пикова. Ради бољег визуелног сагледавања поменутих промена, на сл. 3.5.-2 и је дат издвојен квалитативни приказ за утицај активације на одабрани пик (111).



Сл. 3.5.-2. Утицај времена активације праха на ширину на полувисини дифракционе линије (111) на дифрактограму изотермски синтерованог BST-K на температури од 1400°C у току 2 сата.

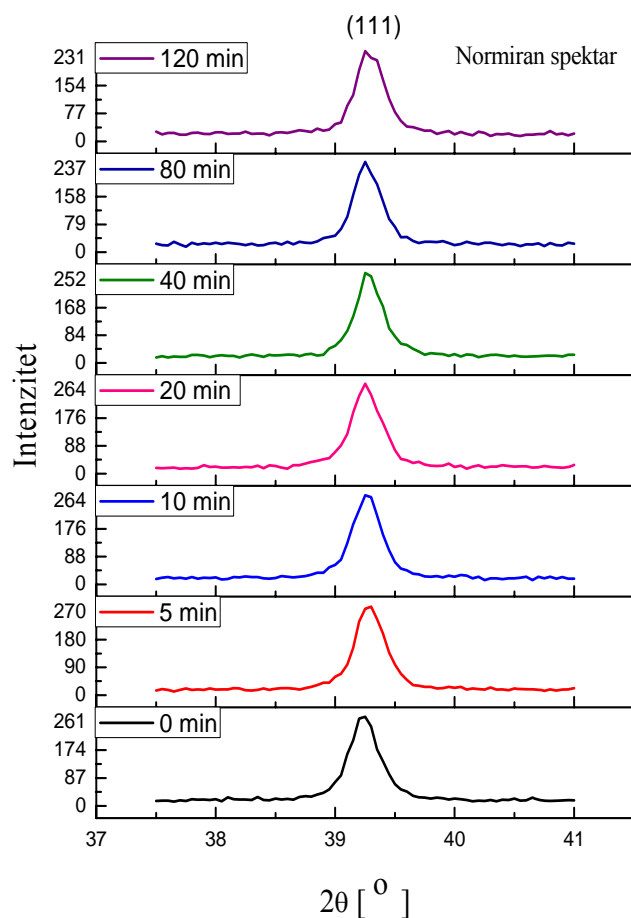
Из дијаграма синтерованог узорка одабрана је рефлексија (111) због тога што не подлеже преклапању ни са једном другом рефлексијом. Та рефлексија је фитована профилним утачнавањем (Fullprof) у циљу одређивања пуне ширине на полувисини (енгл.: *FWHM* – «full width at half-maximum») и резултати су приказани на сл. 3.5.-3.



Сл. 3.5.-3. Утицај времена механичке активације праха на промену ширине на половини висине дифракционе линије (111) изотермски синтерованих узорака BST-K на температури 1400°C у току 2 сата (прорачун извршен фитовањем линије(111)).

На сл. 3.5.-3 је приказан утицај времена механичке активације праха на промену ширине на половини висине дифракционе линије (111) изотермски синтерованих узорака BST-K на температури 1400°C у току 2 сата (прорачун извршен фитовањем линије (111)). Анализом резултата приказаних на сл. 3.5.-3 може се закључити да повећање времена активације до 80 минута узрокује сужавање FWHM дифракционих линија, тј. побољшања кристаличности одговарајућих BST-K узорака. Смањење вредности FWHM дифракционих линија потиче од смањења микронапрезања унутар решетке и/или повећања величине кристалита. Код узорка BST-K реализованих од праха механички активаног 120 минута, долази до ширења рефлексије, које је узроковано рушењем структуре приликом млевења праха што се уочава наглим повећањем

FWHM. Ширење пикова је доказ повећања микронапрезања и/или смањења средње величине кристалита.

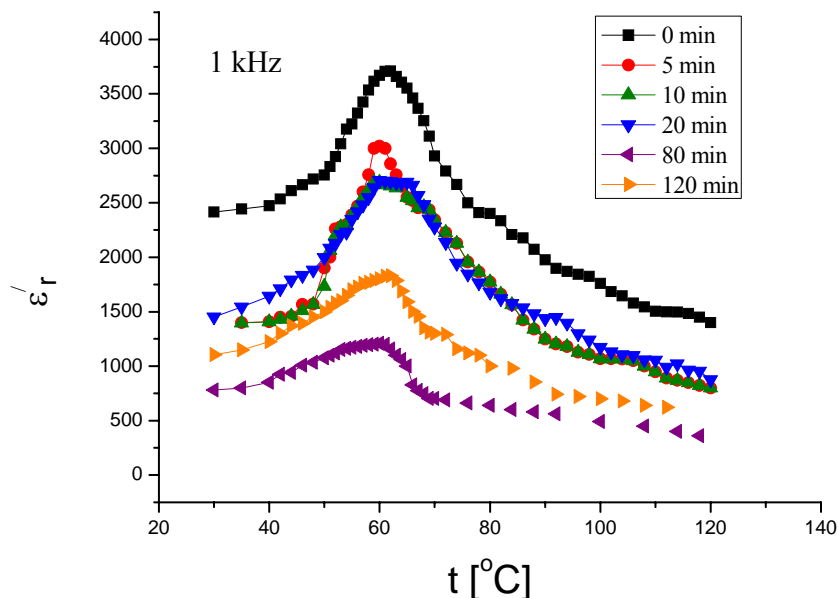


Сл. 3.5.-4. Утицај времена активације праха на профил дифракционог пика (111) код изотермски синтерованих BST-K узорака на температури 1400°C у току 2 сата.

Дифракциони спектар синтерованих узорака је нормиран на вредност дифракционог пика (111). Стога се на сл. 3.5.-4. не може говорити о промени интензитета пика (111), већ само о промени облика овог пика. Уочава се да са променом времена механичке активације долази до смањења ширине пика и сужавања рефлексије (111) до 80 мин, док на 120 мин механичке активације долази до поновног ширења пика, што нам говори да је дошло до рушења структуре приликом млевења. Обзиром на приказани резултат за BST-S добијене од праха активираниог 120 минута доказује процес синтеровања завршен након два сата синтеровања.

3.6. Проучавање утицаја механичке активације на електрична својства BST керамике

Утицај активације на температурску зависност релативне диелектричне пропустљивости синтерованих узорака $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_2$ (BST) на 1400°C у току два сата разматран је при фреквенцији од 1 kHz и представљен је на сл. 3.6.-1.



Сл. 3.6.-1. Утицај времена активације на температурску зависност реалне компоненте релативне диелектричне пропустљивости код BST-S узорака при фреквенцији од 1 kHz.

Анализом експерименталних резултата приказаних на сл. 3.6.-1 може се закључити да максимум диелектричне пропустљивости $\varepsilon'_{r\max}$, опада у фероелектричној фази за узорке BST-S добијене од полазног праха и праха активираниог 5, 10, 20 и 80 минута. Узорак добијен од праха активираниог 120 минута показује тренд пораста $\varepsilon'_{r\max}$ у фероелектричној фази. Поред тога активација полазних прахова узрокује опадања Кири-температуре (T_C) у синтерованим узорцима и ширење пика температурске зависности $\varepsilon'_r = f(t)$, у односу на неактивирание узорке (сл. 3.6.-1 и Таб. 3.6.-1). На основу литературних података о утицају величине кристалита у фероелектричној керамици на вредност ε'_r , Кири-температуру и ширину (оштрину) пика на дијаграму

зависности $\varepsilon_r' = f(t)$ [125,126], може се закључити да за узорке код којих је рендгенском анализом такође утврђено да се реакција синтезе тетрагоналног $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BST) одиграла до краја, или до стадијума у којем је присуство заостале интермедијалне фазе занемарљиво. Опадање вредности T_C највероватније узроковано променама у величине кристалита у тим узорцима и порастом унутрашњих микронапрезања, при порасту времена активације (сл. 3.1.3.-2 – сл. 3.1.3.-4).

Иако се у активираним праховима са порастом времена активације (t_A) смањује величина неагломерисаних честица, појава секундарне агломерације у праховима активираним током $t_A \geq 10$ мин утиче на коначну структуру и својства синтерованих узорака. Имајући у виду да литературни подаци указују да агломерација баријум-стронцијум-титанатних наночестица фаворизује тетрагоналну фазу у праху [127], претпоставља се да у нашим истраживањима секундарна агломерација у активираним праховима са $t_A \geq 10$ мин утиче на то да се не запажа даље опадање вредности T_C у синтерованим узорцима добијених из тих прахова, у односу на узорке са активацијом од 5 мин (Таб. 3.6.-1).

Таб. 3.6.-1. Утицај времена механичке активације на промену: зависности $\varepsilon_{r\max}'$ од температуре, зависности $\text{tg}\delta = f(t)$, вредности температуре за коју ε_r' и $\text{tg}\delta$ достижу максимум (T_C). Приказана мерења су извршена при фреквенцији од 1 kHz.

Фреквенција	1 kHz		1 kHz	
	T_C [°C]*	$\varepsilon_{r\max}'$	T_C [°C]*	$\text{tg}\delta$
0	62	3710	60	0,1463
5	60	3021	60	0,1336
10	60	2708	60	0,1919
20	60	2705	60	0,1000
80	60	1209	58	0,0920
120	62	1380	64	0,1195

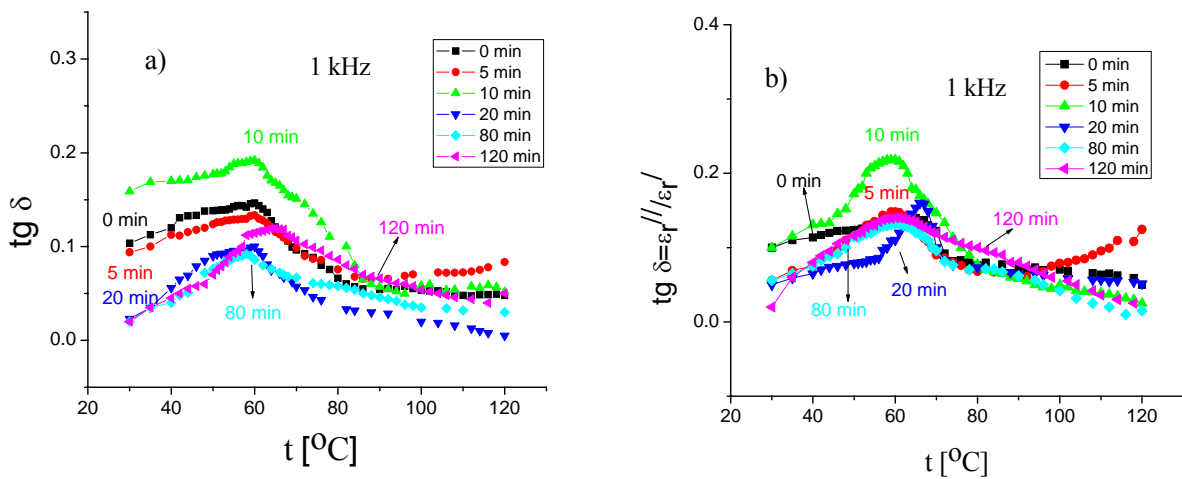
* $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$; $\Delta \varepsilon_{r\max}' = \pm 10$

Даљом анализом резултата приказаних на сл. 3.6.-1 констатована је извесна аналогија дијаграма $\varepsilon_r' = f(t)$ за узорак добијен од неактивираниог праха и узорка добијеног од активираниог праха 120 минута. Код овог узорка долази до повећања вредности $\varepsilon_{r\max}'$, благог пораста T_C и сужења пика у односу на остала

времена активације. На основу приказаних резултата се може закључити да су се специфичне структурне карактеристике полазног праха активiranог дуже од 80 мин, које су произашле из процеса динамичке рекристализације током механичке активације, јасно одразиле и на електрична својства синтерованих узорака.

Анализа утицаја механичке активације на температурску зависност диелектричних губитака при фреквенцији од 1 kHz извршена је на основу дијаграма $\text{tg}\delta = f(t)$ и $\text{tg}\delta = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r' = f(t)$ (сл. 3.6.-2.). Обе функције показују пик у области Кири-температуре. Вредности ε_r' и ε_r'' су прорачунате на основу измерених вредности Z (модула импедансе) и X_C (имагинарни део комплексне импедансе) док је R прорачунавано као:

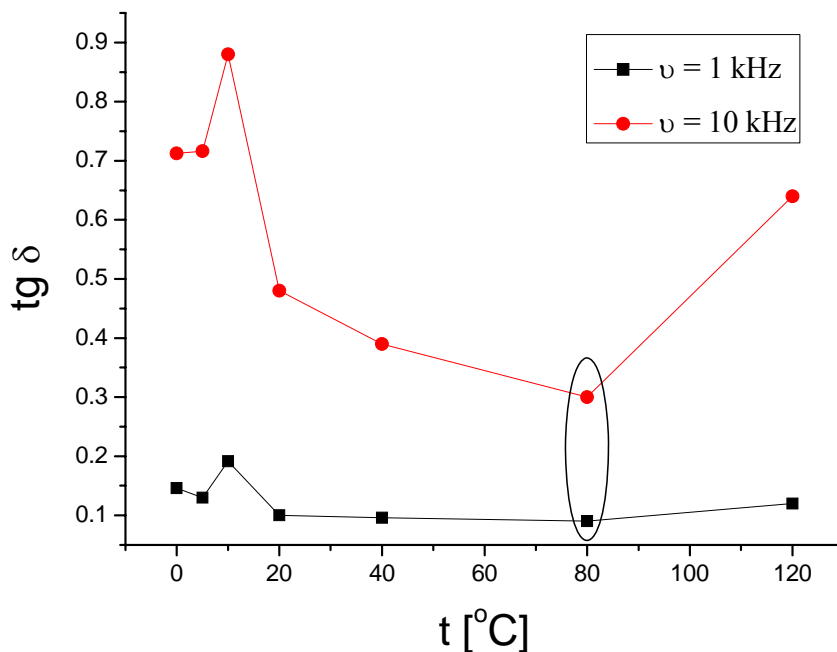
$$R = \sqrt{Z^2 - X_C^2} \quad (3.6.-1)$$



Сл. 3.6.-2. Утицај времена активације на температурску зависност диелектричних губитака код синтерованих BST- S узорака: а) приказ преко тангенса угла диелектрични губитака, б) приказ преко тангенса угла диелектрични губитака рачунате из односа ε_r' и ε_r'' , при $\nu = 1$ kHz.

На основу експерименталних резултата приказаних на сл. 3.6.-2, може се закључити да $\text{tg}\delta(T_C)$ расте са порастом температуре синтеровања, тј. да су пикови израженији.

Запажено је да се, код свих синтерованих узорака, при порасту времена активације прво јавља опадање у вредности Кири-температуре, па тек онда евентуално опадање у вредности $\text{tg}\delta$.



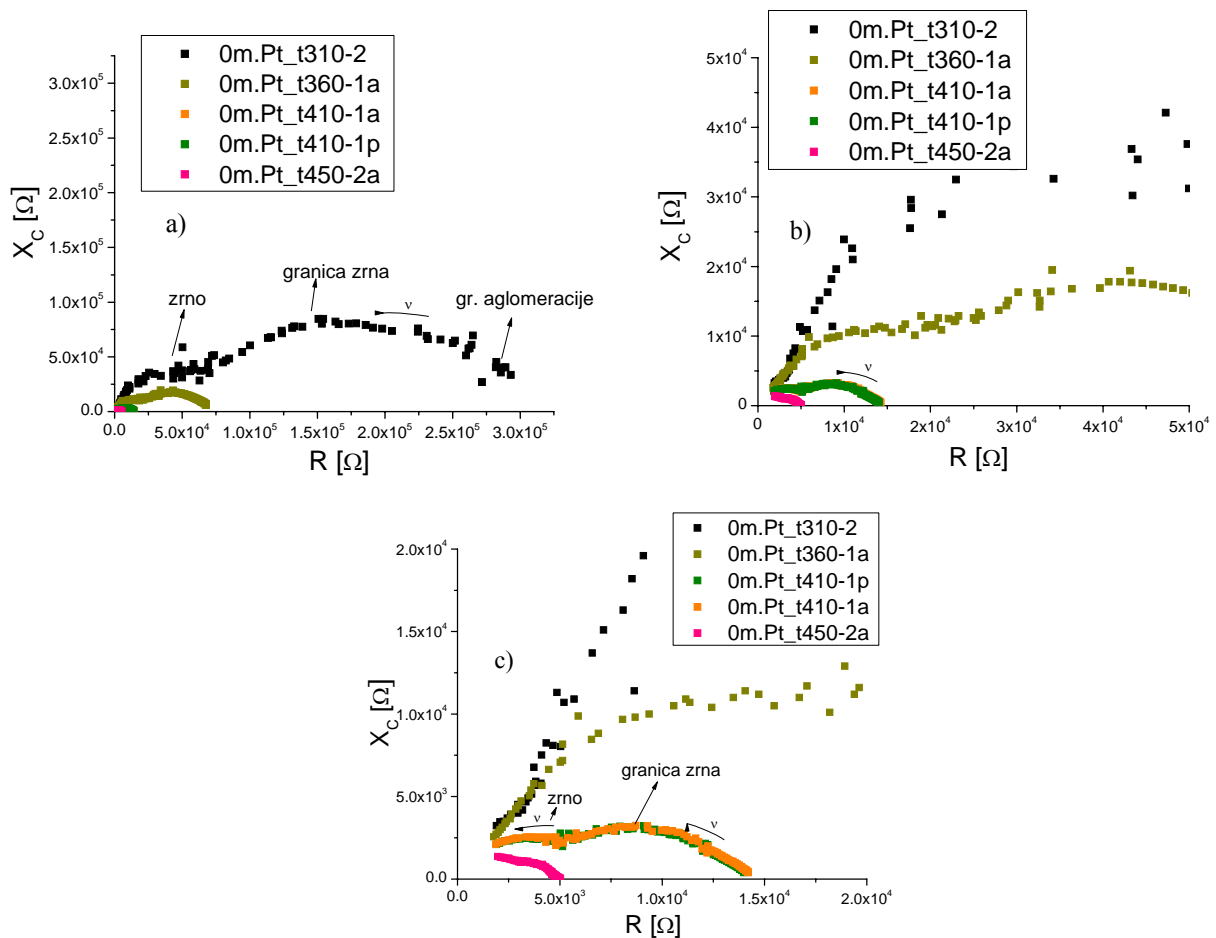
Сл. 3.6.-3. Утицај времена активације на температурску зависност диелектричних губитака код синтерованих BST- S узорака при фреквенцијама од 1 kHz и 10 kHz.

Анализом резултата приказаних на дијаграму сл. 3.6.-3 може се закључити да оптимално време трајања механичке активације почетног праха износи 80 минута. Узорци овог праха синтеровани на 1400°C у току 2 сата имају за око 36% мање диелектричне губитке при фреквенцији од 1 kHz а за око 57 % при фреквенцији од 10 kHz од узорака добијених од полазног неактивираниог праха при истим условима синтеровања.

3.6.1. Анализа електричних својстава импеданс-спектроскопијом

Импеданс-спектроскопијом су добијени подаци за реалну (R) и имагинарну (X_C) компоненту комплексне електричне импедансе свих синтерованих узорака, на основу чега су конструисани Никвистови (Nyquist) дијаграми у комплексној Z^* равни (сл. 2.5.-8 до 2.5.-12, у пог. 2.5.).

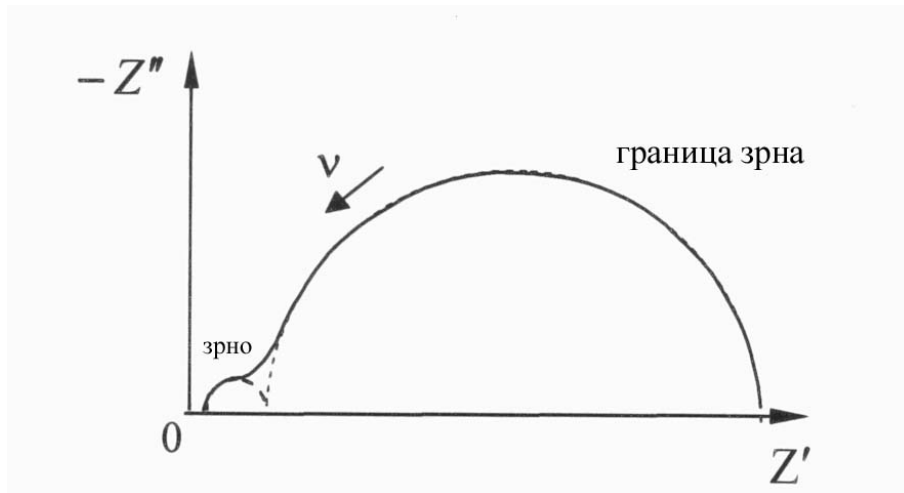
Анализа резултата приказаних у комплексним равнима је извршена за температуре од 310 до 450°C, и приказана је на (сл. 3.6.1.-1 до 3.6.1.-5):



Сл. 3.6.1.-1. Температурска зависност у равни комплексне електричне импедансе, за неактивирани синтеровани BST-S-0: графици а), б) и ц) се односе на различите опсеге вредности реалне компоненте импедансе.

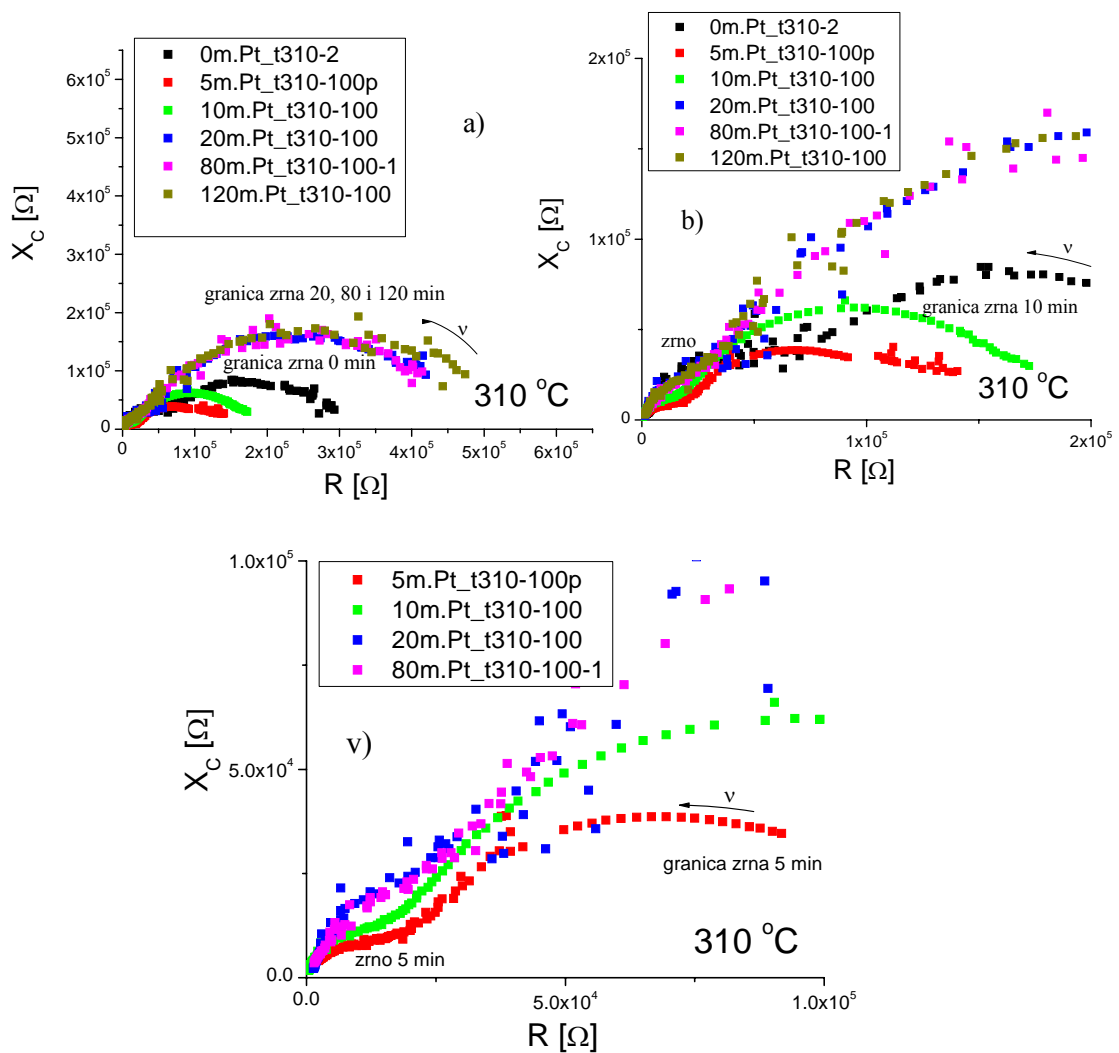
На сл. 3.6.1.-1 приказана је температурска зависност X_C од R у равни комплексне електричне импедансе, за неактивирани узорак загреван на температурама од 310, 360, 410 и 450°C. Дијаграми имају облик два спуштена

полукруга што, имајући у виду поликристалне материјале чија се електрична својства могу свести на комбинацију импедансе зрна и импедансе граничних области између зрна (у идеалном случају представљено на сл. 3.6.1.-1 а), указује да механичка активација BST система значајно утиче на промене електричних карактеристика зрна и границе зрна.



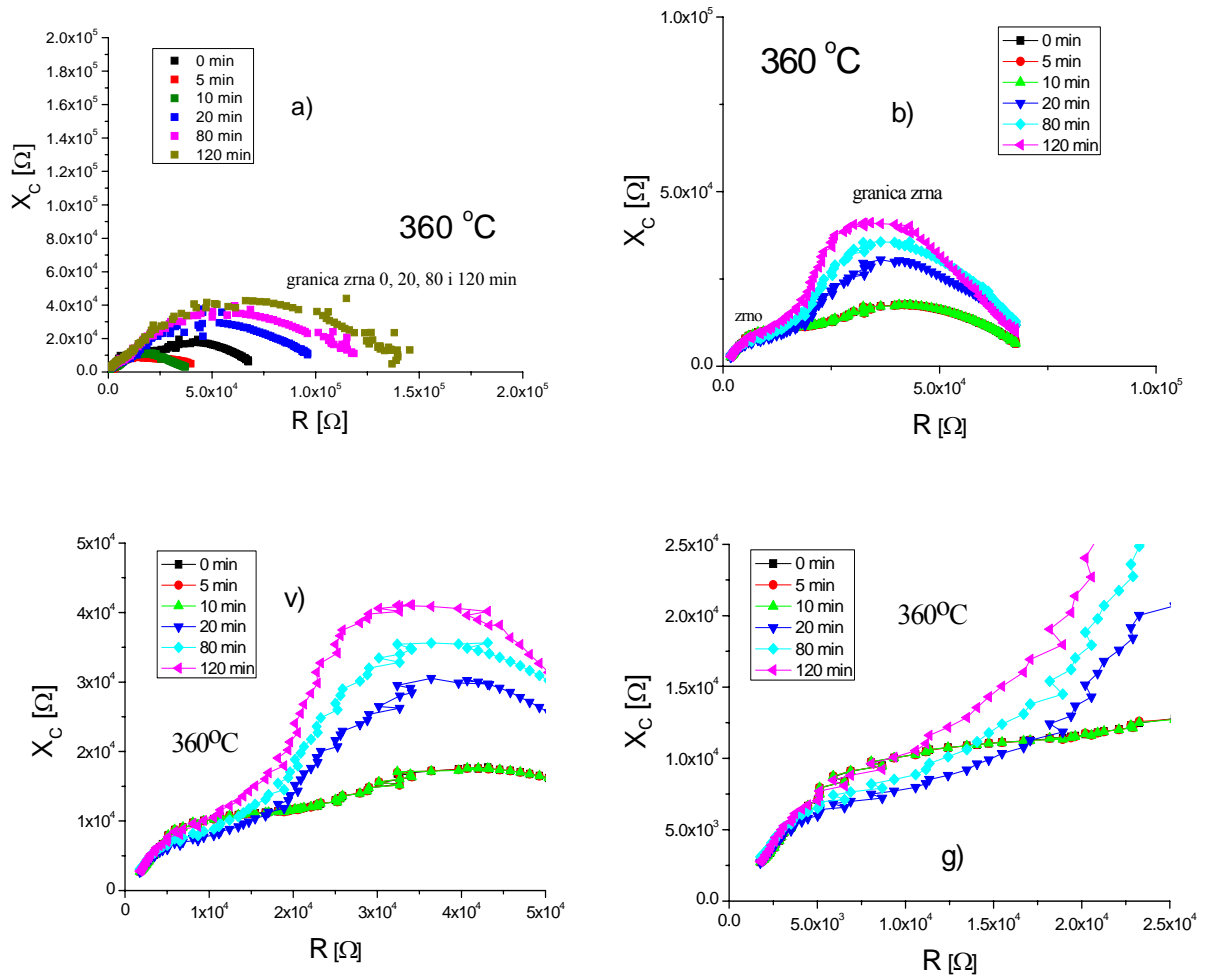
Сл. 3.6.1.-1 а). Однос реактивне и реалне компоненте електричне отпорности у зависности од фреквенције.

У овде коришћеном фреквентном мерном опсегу се за температуре мање од 450°C у Z^* равни могао снимити мали полукруг и само део великог полукруга (сл. 2.5.-8 у *експ. делу*). На температури од 450°C снимљен је само део великог полукруга. Примећено је да се са порастом температуре полукругови у Z^* равни смањују (сл. 2.5.-8). Са повећањем температуре, нису се могле снимити тачке са левог краја малог полукруга, али су се тада могле снимити тачке које оцртавају десни део великог полукруга, односно могао се сагледати већи део великог полукруга.



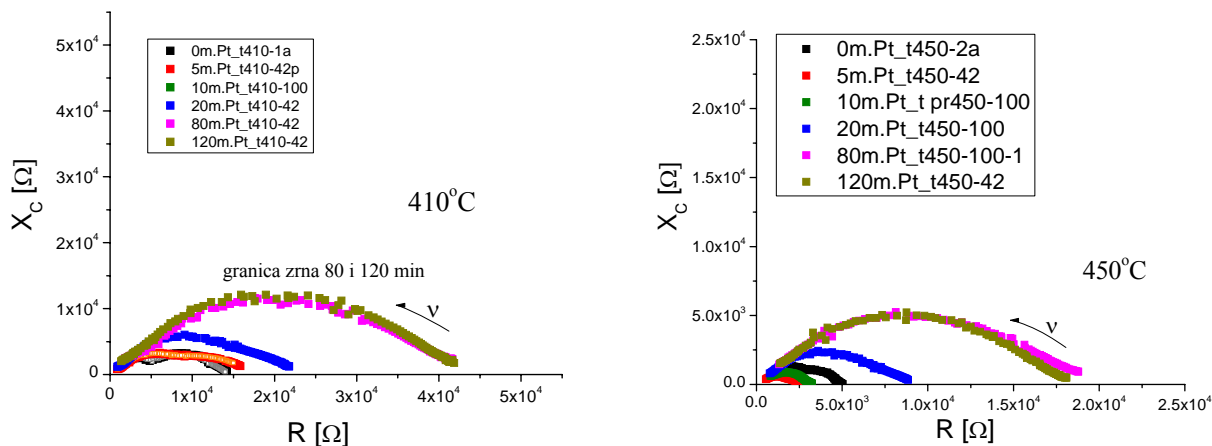
Сл. 3.6.1.-2. Утицај времена активације у комплексној Z^* равни на 310°C: а), б) и в) – приказ за различите опсеге вредности X_C и R .

На сл. 3.6.1.-2 и сл. 3.6.1.-3 приказан је утицај времена у комплексној Z^* равни на 310°C и 360°C при различитим опсезима вредности X_C и R . При активацији од 0 до 5 мин, пречник полукруга придруженог зрну на графику у Z^* равни опада, али у знатно већој мери опада и пречник полукруга придруженог граници зрна. Затим, при активацији од 10 мин пречник полукруга придруженог зрну на графику у Z^* равни знатно расте до 120 мин као и пречник полукруга придруженог граници зрна. Тиме се повећава односно смањује разлика између R_z и R_{gz} (сл. сл. 3.6.1.-2 а). Нпр. већ при активацији од 5 мин се R_{gz} смањује од $3 \cdot 10^5 \Omega$ до $1,5 \cdot 10^5 \Omega$, а затим R_{gz} расте од $1,5 \cdot 10^5 \Omega$ до $5 \cdot 10^5 \Omega$ при активацији од 120 мин.



Сл. 3.6.1.-3. Утицај времена активације у комплексној Z^* равни на 360°C : а), б), в) и г) – приказ за различите опсеге вредности X_C и R .

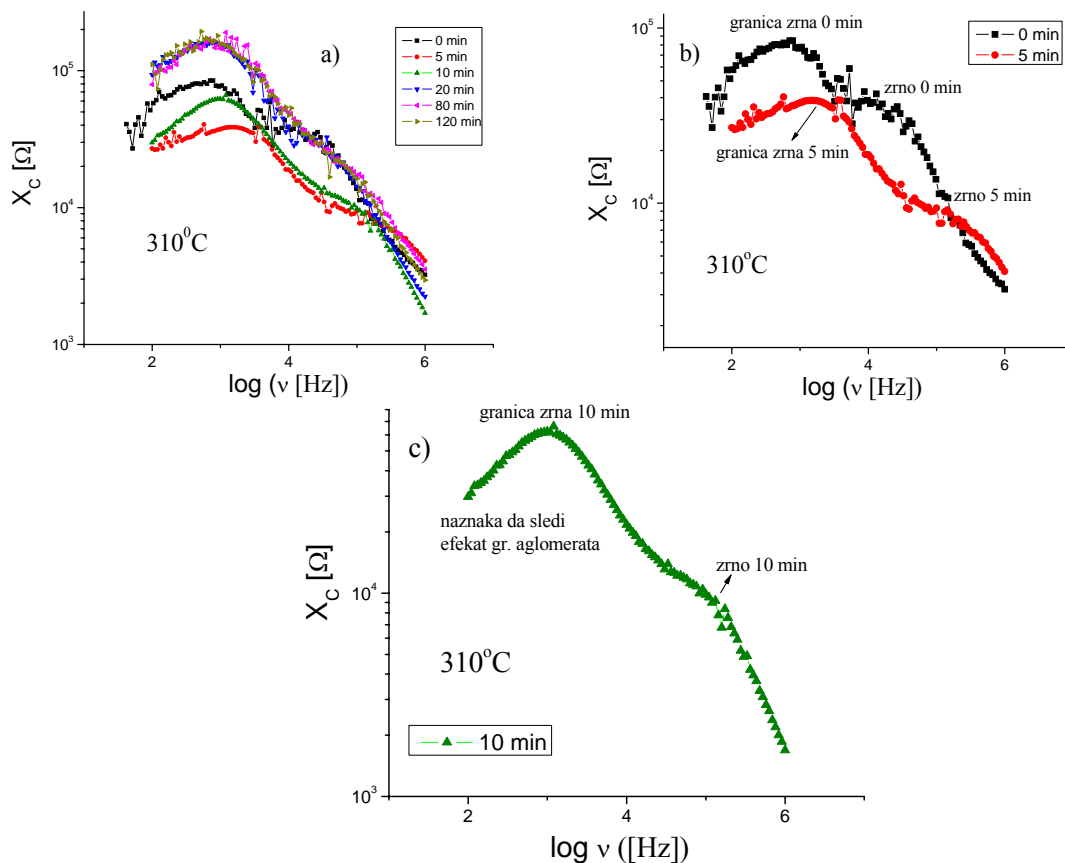
Услед међусобног приближавања вредности R_z и R_{gz} на графицима за $t \geq 310^\circ\text{C}$ се код узорка BST-S-0, BST-S-5 и BST-S-10 на први поглед уочава само један полукруг који показује асиметрију са леве стране у односу на вертикалну осу кроз центар. Детаљнијим анализирањем се примећује да са леве стране постоји мали полукруг, који одговара зрну, али је у знатној мери "стопљен" са већим полукругом (од границе зрна) и тиме проузрокује поменути асиметрију на графику. При порасту времена активације прахова од 10 до 120 минута, наставља се тренд опадања вредности отпорности зрна као и отпорности границе зрна у синтерованим узорцима.



Сл. 3.6.1.-4. Утицај времена активације у комплексној Z^* равни на 410°C и 450°C .

Због бржег опадања отпора границе зрна, полукругови који у комплексној Z^* равни одговарају зрну и граници зрна све више се међусобно приближавају по величини. Зато се на Никвистовим дијаграмима узорка са активацијом од 20 до 120 минута, уместо одвојених полукругова за зрно и границу зрна, уочава један доста спуштени полукруг који представља суперпозицију ефеката који потичу управо од зрна и границе зрна (сл. 3.6.1.-4). Приликом процене да је у питању суперпозиција, имали смо у виду и генерална запажања у оквиру импеданс-анализе других аутора, да полукруг који одговара некој од структурних компоненти унутар материјала може бити дефинисан услед релаксације неке друге компоненте, уколико се њихове временске константе не разликују у довољној мери (нпр. ако је однос средњих вредности временске константе за та два елемента: $\tau_{p2}/\tau_{p1} \leq 10^2$ [128]).

Основни квалитативни закључци добијени анализом резултата приказаних у комплексној Z^* равни проверени су и допуњени испитивањем експериментално добијених зависности $X_C = f(\log v)$ при различитим температурама. Графици зависности $X_C = f(\log v)$ неактивираних узорка и механички активираних 5, 10, 20, 80 и 120 мин приказани су на сл. 3.6.1.-5, сл. 3.6.1.-6 и сл. 3.6.1.-7.

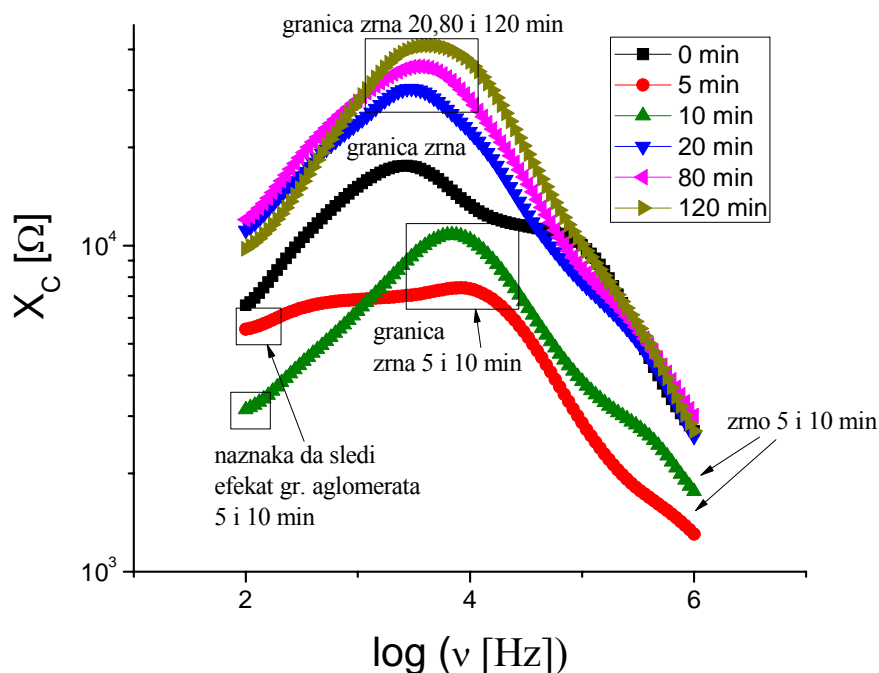


Сл. 3.6.1.-5. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ при температури од 310°C.

На експериментално добијеним графицима зависности $X_C = f(\log v)$ се за неактивирани и механички активирани 5, 10, 20, 80 и 120 мин у параелектричној области појављују један или два пика, у зависности од посматране температуре и активације прахова. За температуре 310 и 360°C уочавају се два пика. Први, интензивнији, који се налази у области нижих фреквенција и одговара граници зрна, односно чија фреквенција одговара фреквенцији у врху великог полукруга у Z^* равни. И други, слабије израженији пик при вишим фреквенцијама, који одговара зрну (сл. 3.6.1.-5, сл. 3.6.1.-6 и сл. 3.6.1.-7).

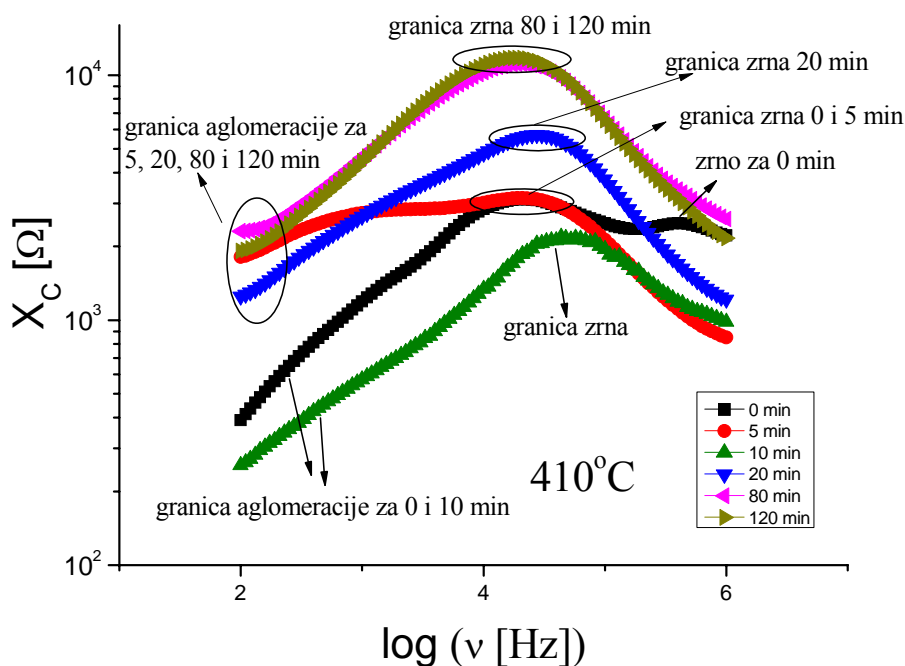
Код активираних узорак загрејаних на 310°C долази до смањења интензитета оба пика на графику зависности $X_C = f(\log v)$ и до промене положаја њихових максимума, при чему се мењају интензитет и положај пика који репрезентује својства границе зрна (сл. 3.6.1.-5). Код узорак који су добијени из прахова активираних 5 мин, пик који одговара граници зрна нагло опада, шири се и помера ка вишим фреквенцијама (сл. 3.6.1.-5 а). Ка вишим фреквенцијама

се помера и пик који одговара зрну, али знатно мање, тако да се пикови за зрно и границу зрна међусобно приближавају само по интензитету али не и по положају (узорци активирани 20, 80 и 120 минута) тако да не долази до њихове суперпозиције.



Сл. 3.6.1.-6. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 360°C.

На сл. 3.6.1.-6. приказан је утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 360°C. Код узорака активираних 5 мин долази до смањења интензитета оба пика као и до промене положаја њихових максимума у односу на неактивирани узорак. Код узорака који су активирани више од 5 минута (10, 20, 80 и 120 минута) уочава се знатно повећање интензитета пикова као и њихов положај у односу на неактивирани узорак. Промена положаја пикова који репрезентују својства зрна и границе зрна, се испољава у томе да се они померају ка нижим фреквенцијама. Промене у интензитету пика са активацијом доводе до њиховог делимичног преклапања код узорака са активацијом од 20, 80 и 120 минута. За узорке са активацијом до 10 минута се уочава и пик који потиче од утицаја граница агломерата.



Сл. 3.6.1.-7. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ при температури од 410°C .

На сл. 3.6.1.-7 приказан је утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ при температури од 410°C . Код активираних узорак до 10 минута долази до смањења интензитета пика и до промене положаја максимума, при чему се са активацијом у највећој мери мења интензитет и положај пика који представља својства границе зрна. Већ код узорак који су добијени из прахова активираних 10 минута, пик који одговара граници зрна нагло опада, шири се и помера ка вишим фреквенцијама (сл. 3.6.1.-7). При активацији од 10 минута долази до наглог раста и обрнутог смера у померању пикова, који репрезентују границу зрна. Ово је у складу са променама у микроструктури тих узорак које су дискутоване у **поглављу 3.2**.

4. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације проучавани су утицаји параметара синтезе и структуре на електрична својства $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ (BST) керамике. У том смислу, изложени су резултати истраживања микроструктурних и структурних својстава, њихових промена насталих током процеса механичке активације BST праха млевењем. Затим, спроведено је испитивање утицаја механичке активације на синтезу, структуру и својства BST керамике добијене синтеровањем пресованих механички активираних прахова.

Током поменутих проучавања структуре и својстава, коришћене су различите експерименталне методе, међу којима су: ласерска анализа величине честица, скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ), дифракција X-зрачења, диференцијално термијска анализа (ДТА), дилатометријско испитивање промена у материјалу током неизотермског и изотермског синтеровања, као и електрична мерења.

Многи савремени електронски уређаји раде при врло високим фреквенцијама што захтева електронске компоненте специфичних својстава. При њиховој експлоатацији потребно је обезбедити стабилност карактеристика у широком опсегу фреквенција и температурских промена. Електронске компоненте на бази BST керамике добијају се синтеровањем на веома високим температурама, што захтева велики утрошак енергије. Једна од метода које омогућавају снижавање температуре и времена синтеровања је механичка активација прахова полазних компоненти. Варирањем параметара процеса механичке активације може се обезбедити оптимална структура активираних прахова, која обезбеђује захтевани квалитет синтерованих електронских компоненти.

Баријум-стронцијум-титанат (BST) је припремљен од почетних материјала $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 кроз реакције чврстог стања. Мешавине ових оксида механички су активирани у високоенергетском планетарном млину у трајању од: 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 мин. Карактеристике микроструктуре и морфологије честица како полазних оксида тако и активираних смеша, анализиране су скенирајућом електронском микроскопијом. Расподела величине честица је такође дала веома корисне информације о морфологији праха. У циљу добијања информација о фазном саставу, рендгенском дифракцијом је одређена кристална структура. Диференцијална термијска анализа урађена је са

циљем да се одреде карактеристичне температуре процеса који се дешавају у чврстом стању а који се одигравају у интервалу од 25°C до 1100°C.

Детаљна анализа рендгенограма узорака прахова после млевења указују на формирање фазе баријум-титаната већ након 40 минута механичке активације. До нове фазе и формирања $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ дошло је после 80 минута млевења. Анализом рендгенограма прахова неактивираних и механички активираних 5, 10 и 20 минута, одређене су вредности за густину дислокација, микронапрезања и просечну димензију кристалита за BaO , SrCO_3 и TiO_2 -а. На основу добијених резултата, закључено је да са повећањем времена механичке активације просечна димензија кристалита опада, док величине микронапрезања и минималне густине дислокација расту. Такође, предложен је и механизам настанка $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ преко интермедијарног једињења $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Обзиром на малу количину интермедијарне фазе $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ на рендгенограмима није детектована ова фаза.

Микроструктурна анализа почетних прахова BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 као и активираних смеша прахова показује да између њих постоје разлике у хомогености, порозности, величини и облику честица. Детаљна микроструктурна карактеризација полазних прахова и смеша омогућила је суштинску анализу резултата проучавања реакционог синтеровања. Анализа расподеле величина честица је потврдила резултате добијене дифракцијом X-зрачења, указујући на уситњавање честица почетног праха, настајање нове фазе и агломерацију ситнијих честица у крупније.

Промена густине испресованих узорака праћена је у изотермским условима на температурама 1100°C, 1200°C, 1300°C и 1400°C у току два сата у пећи. Реакционо синтеровање активираних смеша проучавано је у изотермским условима при температури од 1300°C два сата у дилатометру. Утицај механичке активације на фазни састав и кристалну структуру је анализиран помоћу рендгенске дифракције, док је ефекат активације и процеса синтеровања на микроструктуру испитиван скенирајућом електронском микроскопијом. Утврђено је да је температура од 1100°C била исувише ниска да се подстакне завршна фаза синтеровања за испитивани систем. Електрична мерења су спроведена за најгушће керамике синтероване на 1400°C два сата.

На основу мерења релативних густина свих синтерованих (BST-S) узорака установљено је да се највећа промена густине одиграва до 20 минута

механичке активације за прахове синтероване на 1100°C и 1200°C. Уочено је да густине свих BST-S узорака расту са температуром и временом синтеровања. Максималну густину 86,2 % од теоријске густине имају узорци добијени од праха активаног 120 минута и синтерованог на температури од 1400°C.

Рендгенограми синтерованих узорака јасно дефинишу њихов фазни састав кога чине четири фазе: $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$, који је детектован у свим синтерованим узорцима, затим витерит ($BaCO_3$), стронцијум-карбонат ($SrCO_3$) и анатас (TiO_2). Рендгенограми садрже оштре и интензивне рефлексије баријум-стронцијум-титаната услед рекристализације која се одиграва током синтеровања и наводе на закључак да се ради о реакционом синтеровању. Са порастом времена активације полазног праха долази до сужавања пикова што је узроковано повећањем кристаличности синтерованих узорака. На основу овога се може закључити да је у испитиваном систему дошло до формирања чврстог раствора, састава $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$.

Микроструктурном анализом синтерованих узорака утврђено је да долази до равномернијег згушњавања материјала са порастом времена механичке активације праха. Доминантно је присуство затворене порозности код које је констатована појава сфероидизације пора и ова појава показује да је овај систем ушао у завршну фазу синтеровања на 1400°C. Генерално се може рећи да је са повећањем времена активације праха дошло до већих промена у величини и облику честица, као и типу порозности.

Проучавањем електричних својстава синтерованих BST-S узорака, закључено је да се као доминантан утицај механичке активације извршене од 5 до 80 минута запажа смањење тангенса угла губитака $tg\delta$. Утврђено је да активација полазних прахова узрокује смањење Кири-температуре (T_C) и ширења пика на дијаграмима температурске зависности $\varepsilon_r' = f(t)$, у односу на синтероване узорке добијене од неактиваног праха. Дакле, активацијом полазног праха знатно се смањује зависност диелектричне пропустљивости синтерованих узорака од температуре. Овај резултат је најизраженији код синтерованих узорака добијених од праха активаног 80 минута.

Проучавањем електричних својстава BST-S синтерованих узорака добијених од неактиваног праха, загрејаних на различитим температурама (310, 360, 410 и 450°C) утврђено је да са порастом температуре ових узорака

опада и активна и реактивна компонента импедансе. Са порастом температуре мења се и релативни однос доприноса отпорности од стране зрна и границе зрна на страну границе зрна.

Најважнији закључак који се из ових истраживања може извести је да се механичком активацијом полазног праха у трајању од 120 минута може снизити температура синтеровања за око 100°C , чиме се постижу значајне уштеде енергије.

Са гледишта диелектричних губитака утврђено је да оптимално време трајања механичке активације почетног праха износи 80 минута. Узорци овог праха синтеровани на 1400°C у току 2 сата имају за око 36 % мање диелектричне губитке при фреквенцији 1 kHz а за око 57 % при фреквенцији од 10 kHz од узорака добијених од полазног неактивираниог праха при истим условима синтеровања.

Из свега предходно наведеног следи да је у оквиру ове дисертације извршена широка анализа утицаја параметара синтезе и структуре на електрична својства BST керамике. Као непосредни наставак истраживања извршених у овој дисертацији, планирана су и детаљна проучавања еволуције доменске структуре механички активираниог синтерованиог BST применом TEM методе, као и импеданс мерења у још ширем фреквентном опсегу. Поред тога, од интереса су и проучавања утицаја различите стехиометрије полазног недопираног BST праха на структуру и својства након механичке активације, као и анализе утицаја парцијалног притиска кисеоника на синтеровање, структуру и својства механички активираниог недопираног BST. Систематска проучавања симултаног утицаја допаната и механичке активације на структуру и својства материјала на бази BST су такође од интереса за наставак истраживања.

5. ЛИТЕРАТУРА

Литература

- [1] Max-Planck-Institut für Metallforschung. "Advanced ceramic materials." 26. In *European white book on fundamental research in materials science*. Stuttgart: Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2002.
- [2] Аякишев, Н. П. "Материалы и технологии XXI века." У *Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии. Часть 2*. Москва: РАН, 1996.
- [3] Самсонов, Г. В., И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. *Конфигурационная модель вещества*. Киев: Наукова думка, 1971.
- [4] Самсонов, Г. В. *Электронная локализация в твердом теле*. Москва: Наука, 1976.
- [5] Верхотуров, А. Д. *Основные идеи и парадигмы развития материаловедения. Ч. 1*. Хим. технология, N 8. Хабаровск: Институт материаловедения ДВО РАН, 2001.
- [6] А. Верхотуров, А. Д. *Основные идеи и парадигмы развития материаловедения. Ч. 2*. Хим. технология, N 9. Хабаровск: Институт материаловедения ДВО РАН, 2001.
- [7] Petzow, G, In *High-tech ceramics: viewpoints and perspectives*, edited by Gernot Kostorz. Academic Press, 1989.
- [8] А. С. Баланкин, О. А. Банних, В. С. Иванова, Синергетика экстремальных технологий получения материалов с самоорганизующимися структурами, в "Синергетика I", АН СССР, Москва, стр. 4, (1991).
- [9] Rabe, K. M., Ch. H. Ahn, J.-M. Triscone, eds. *Physics of ferroelectrics: A modern perspective*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [10] Ashcroft, N. W., N. D. Mermin. *Solid state physics*. Philadelphia [Pa.]: Saunders College, 1976.
- [11] Gupta, M. C., J. Ballato, eds. *The handbook of photonics*. 2nd ed. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2007.
- [12] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [13] Fujimoto, M. *The physics of structural phase transitions*. Springer, 2004.
- [14] Lines, M. E., A. A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford University Press, 1977.

- [15] Acikel, B. "High performance barium strontium titanate varactor technology for low cost circuit applications: A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Electrical and Computer Engineering." University of California, Santa Barbara, 2002.
- [16] Ghosh, D. "Tunable Microwave Devices Using BST(Barium Strontium Titanate) and Base Metal Electrodes." Graduate Faculty of the North Carolina State University, 2005. <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/handle/1840.16/4265>.
- [17] Mason, W. "Electrostrictive effect in barium titanate ceramics." *Physical Review* 74, no. 9 (1948): 1134–1147. doi:10.1103/PhysRev.74.1134.
- [18] P. M. Suherman, T.J. Jackson, M.J. Lancaster, "Broadband Microwave Characterization of Ferroelectric Thin Films," Portfolio seminar, University of Birmingham, UK, April (2004).
- [19] Tsymbal, E. Y. "Dielectric properties of insulators." In *PHYSICS 927: Introduction to Solid-State Physics: Practice Exams, Lecture Notes, Textbooks, Study Guides and Study Materials*. Lincoln: University of Nebraska, s. a.
- [20] K Morito, K., Y. Iwazaki, T. Suzuki, M. Fujimoto. "Electric field induced piezoelectric resonance in the micrometer to millimeter waveband in a thin film SrTiO₃ capacitor." *Journal of Applied Physics* 94, no. 8 (2003): 5199. doi:10.1063/1.1611268.
- [21] Mueller, V., H. Beige, H.-P. Abicht. "Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state." *Applied Physics Letters* 84, no. 8 (2004): 1341. doi:10.1063/1.1649820.
- [22] Смоленский, Г. А., В. А. Исупов. "Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария." *Журнал технической физики* 24 (1954): 1375–1386.
- [23] Bubb, D.M., J.S. Horwitz, S.B. Qadri, S.W. Kirchoefer, C. Hubert, J. Levy. "(Ba, Sr)TiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition with low dielectric loss at microwave frequencies." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 79, no. 1 (2004): 99–101. doi:10.1007/s00339-003-2396-x.
- [24] Shaw, T. M., Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, J. D. Baniecki. "The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films." *Applied Physics Letters* 75, no. 14 (1999): 2129. doi:10.1063/1.124939.

- [25] Parker, C. B., J.-P. Maria, A. I. Kingon. "Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films." *Applied Physics Letters* 81, no. 2 (2002): 340. doi:10.1063/1.1490148.
- [26] Ban, Z.-G., S. P. Alpay. "Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis." *Journal of Applied Physics* 91, no. 11 (2002): 9288. doi:10.1063/1.1473675.
- [27] Окадзаки, К. *Технология керамических диэлектриков*. Москва: Энергия, 1976.
- [28] Стојановић, Б. Д. "Синтеровани електронски материјали и њихов развој са гледишта тријаде "синтеза-структура-својства".” У *Синтеровање и синтеровани материјали у светлу тријаде „синтеза - структура – својства*: 87–94. Београд: Српска академија наука и уметности, Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина; Чачак: Технички факултет; Кањижа: „Потисје, 1999. (Монографије науке о материјалима, 38)
- [29] Стојановић, Б., Г. Бранковић, М. Ристић. *Савремено стање и перспективе развоја нових материјала*. Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, 1996. (Монографије науке о материјалима, 30)
- [30] Стојановић, Б. Д. "Зависност својства синтерованих материјала од структуре са посебним освртом на структуру хијерархије система ВаО-ТiО₂.” У *Синтеза, структура и својства материјал*, 107–115. Београд, Чачак: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ, Технички факултет у Чачку, 1997. (Монографије науке о материјалима, 33)
- [31] Ulrich, D. R. "Dielectrics materials, processing and controls." In *Handbook of thick film hybrid microelectronics: a practical sourcebook for designers, fabricators, and users*, edited by Charles A. Harper. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [32] Tashiro, S., J. Arakawa, H. Igarashi. "Dynamic characteristics of BaTiO₃ ceramic semiconductors with a multilayer structure." *Japanese Journal of Applied Physics* 31, Part 1, No. 9B (1992): 3102–3107. doi:10.1143/JJAP.31.3102.
- [33] V Prasad, V. C. S., L. G. Kishore Kumar. "Studies on some BaTiO₃ based commercial electroceramics." *Ferroelectrics* 102, no. 1 (1990): 141–150. doi:10.1080/00150199008221472.
- [34] Spasojević, Ž. A., Z. V. Popović. *Elektrotehnički i elektronski materijali*. Београд: Promezzia, 1995.

- [35] Веневцев, Ю. Н., Е. Д. Политова, С. А. Иванов. *Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария*. Москва: Химия, 1985.
- [36] Halder, N., D. Chattopadhyay, A. Das Sharma, D. Saha, A. Sen, H.S. Maiti. “Effect of sintering atmosphere on the dielectric properties of barium titanate based capacitors.” *Materials Research Bulletin* 36, no. 5–6 (2001): 905–913. doi:10.1016/S0025-5408(01)00540-2.
- [37] Mueller, V., H. Beige, H.-P. Abicht. “Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state.” *Applied Physics Letters* 84, no. 8 (2004): 1341. doi:10.1063/1.1649820.
- [38] Y Park, Y.-B., J. L. Ruglovsky, H. A. Atwater. “Microstructure and properties of single crystal BaTiO₃ thin films synthesized by ion implantation-induced layer transfer.” *Applied Physics Letters* 85, no. 3 (2004): 455. doi:10.1063/1.1773373.
- [39] James, A. R., Ch. Prakash, G. Prasad. “Structural properties and impedance spectroscopy of excimer laser ablated Zr substituted BaTiO₃ thin films.” *Journal of Physics D: Applied Physics* 39, no. 8 (2006): 1635–1641. doi:10.1088/0022-3727/39/8/024.
- [40] Rabe, K. M., Ch. H. Ahn, J.-M. Triscone, eds. *Physics of ferroelectrics: A modern perspective*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, 69-116.
- [41] Chen, K.-H., Y.-C. Chen, Z.-S. Chen, C.-F. Yang, T.-C. Chang. “Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO₃ thin films for nonvolatile memory applications.” *Applied Physics A* 89, no. 2 (2007): 533–536. doi:10.1007/s00339-007-4108-4.
- [42] Thomas, R., V. K. Varadan, S. Komarneni, D. C. Dube. “Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol–gel derived ferroelectric barium titanate thin films.” *Journal of Applied Physics* 90, no. 3 (2001): 1480. doi:10.1063/1.1367318.
- [43] Manso-Silván, M., L. Fuentes-Cobas, R.J. Martín-Palma, M. Hernández-Vélez, J.M. Martínez-Duart. “BaTiO₃ thin films obtained by sol–gel spin coating.” *Surface and Coatings Technology* 151–152 (2002): 118–121. doi:10.1016/S0257-8972(01)01602-4.
- [44] Ries, A., A.Z. Simões, M. Cilense, M.A. Zaghete, J.A. Varela. “Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method.” *Materials Characterization* 50, no. 2–3 (2003): 217–221. doi:10.1016/S1044-5803(03)00095-0.

- [45] Wechsler, B. A., K. W. Kirby. "Phase equilibria in the system barium titanate-strontium titanate." *Journal of the American Ceramic Society* 75, no. 4 (1992): 981–984. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04170.x.
- [46] Noh, T., S. Kim, C. Lee. "Chemical preparation of barium-strontium titanate." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16, no. 12 (1995): 1180–1184.
- [47] Bao, D., Z. Wang, W. Ren, L. Zhang, Xi Yao. "Crystallization kinetics of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ sols and sol-gel synthesis of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films." *Ceramics International* 25, no. 3 (1999): 261–265. doi:10.1016/S0272-8842(98)00034-0.
- [48] Miao, H., Y. Zhou, G. Tan, M. Dong. "Microstructure and dielectric properties of ferroelectric barium strontium titanate ceramics prepared by hydrothermal method." *Journal of Electroceramics* 21, no. 1–4 (2007): 553–556. doi:10.1007/s10832-007-9244-x.
- [49] Radmanović, Z. "Mikrotalasna tehnika: BST kondenzator: seminarski rad." Elektrotehnički fakultet, Banja Luka, 2001.
- [50] Ристић, М. М. *Принципи науке о материјалима*. Београд: Српска академија наука и уметности, 1993. (Посебна издања / Српска академија наука и уметности књ. 617. Одељење техничких наука; књ. 36)
- [51] Самсонов, Г. В., И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. *Конфигурационна модель вещества*. Киев: Наукова думка, 1971.
- [52] Ристић, М. М., Л. Ф. Прядко, Ју. А. Куницки, З. С. Николић, М. М. Живковић, М. В. Николић, С. М. Радић. *Прогноза физичкохемијских својстава материјала*. Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, 1996. (Монографије науке о материјалима 29)
- [53] Савицкий, Е. М., В. Б. Грибуля, Н. Н. Киселева, М. М. Ристич, З. Николич, З. Стойилкович, М. Живкович, И. П. Арсентьева. *Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ*. Москва: Наука, 1990.
- [54] K Tkáčová, K. *Mechanical activation of minerals*. Amsterdam: Veda, 1989.
- [55] G Heinicke, G., H.-P. Hennig. *Tribochemistry*. München: C. Hanser, 1984.
- [56] М. М. Ristić, "Kinetika i mehanizam mehanoheмијских procesa", *Hemijski pregled*. ISSN 0440-6826, 32 (1991) 75-82.
- [57] Boldyrev, V. V. "Mechanochemistry of inorganic solids." *Thermochimica Acta* 110 (1987): 303–317. doi:10.1016/0040-6031(87)88239-4.

- [58] Молчанов, В. И., О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. *Активация минералов при измельчении*. Москва: Недра, 1988.
- [59] Senna, M. "Finest grinding and mechanical activation for advanced materials." In *7th European Symposium on Comminution: 422nd Event of the European Federation of Chemical Engineering: [Ljubljana, YU, June 12-14, 1990]*. Ljubljana: Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo - VTOZD Montanistika, 1990.
- [60] Schrader, R., B. Hoffmann. "Über die Mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 369, no. 1–2 (1969): 41–47. doi:10.1002/zaac.19693690107.
- [61] Болдырев, В. В. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Новосибирск: Наука, 1983.
- [62] Ристић, М. М., З. С. Николић. *Теорија дијаграма синтеровање са основама физике синтеровања*. Београд: Српска академија наука и уметности, 1987. (Посебна издања / Српска академија наука и уметности књ. 574. Одељење техничких наука; књ. 2)
- [63] Ивенсен, В.А. *Феноменологија спекания* Скачать. Москва: Металлурги, 1985.
- [64] German, R. M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996.
- [65] Маричић, А. М., С. М. Радић, М. М. Ристић. *Физички и физичкохемијски принципи технологије керамичких материјала*. Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ; Чачак: Технички факултет, 1998. (Монографије науке о материјалима, 37)
- [66] Katanić-Popović, J., M. Mitkov, Lj. N. Nikolić, J. Petković, M. M. Ristić, G. V. Samsonov, A. Stepančuk, D. P. Uskoković, B. Živanović, M. Živković. *Metalurgija praha: fizički i fizičko-hemijski osnovi*. Serija Naka o materijalima br. 2. Niš: Elektronski Fakultet Univerziteta, 1973.
- [67] Скороход, В. В., ed. *Процессы массопереноса при спекании*. Наук. думка, 1987: 92.
- [68] Coble, R. L. "Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering." *Journal of the American Ceramic Society* 56, no. 9 (1973): 461–466. doi:10.1111/j.1151-2916.1973.tb12524.x.
- [69] Kellett, B. J., F. F. Lange. "Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage."

Journal of the American Ceramic Society 72, no. 5 (1989): 725–734. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06208.x.

[70] Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, Наука, Москва, (1967) 91.

[71] Lange, F. F. “Sinterability of Agglomerated Powders.” *Journal of the American Ceramic Society* 67, no. 2 (1984): 83–89. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb09620.x.

[72] Schmalzried, H. *Treatise on solid state chemistry: Volume 4. Reactivity of solids*. Edited by N. B. Hannay. New York: Plenum Press, 1976: 267.

[73] German, R. M. *Particle packing characteristics*. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation, 1989: 59.

[74] Самсонов, Г. В., М. М. Ристич, Д. П. Ускокович. *Активированное спекание*. Ниш: Электронский факультет, 1974: 347.

[75] Yangyun, S., R.J. Brook. “Preparation of zirconia-toughened ceramics by reaction sintering.” *Science of Sintering* 17, no. 1–2 (1985): 35–47.

[76] Jander, W. “Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen.” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 163, no. 1 (1927): 1–30. doi:10.1002/zaac.19271630102.

[77] G Schwab, G.-M., J. Gerlach. “Die Reaktion von Germanium mit Molybdän(VI)oxid im festen Zustand.” *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 56, no. 3–4 (1967): 121–132. doi:10.1524/zpch.1967.56.3_4.121.

[78] Кононюк, И.Ф. “Об одной модели твердофазных реакций в смесях порошков.” *Журнал физической химии* 47, no. 3 (1973): 526–531.

[79] Carter, R. E. “Kinetic model for solid-state reactions.” *The Journal of Chemical Physics* 34, no. 6 (1961): 2010. doi:10.1063/1.1731812.

[80] A. Shimizu, Y. J. Hao, T. Tanaka, “Comparison of Two Models for the Powder Reaction Rate”. *Zeitschrift für Physikalische Chemie: Vol. 205, No. Part 2, (1998):* pp. 241-251. doi: 10.1524/zpch.1998.205.Part_2.241.

[81] M. M. Ristić, “Recent problems in the science of sintering.” *Science of Sintering*, ISSN 0350-820X, **22** (1990) 3-9.

[82] Frankel, J. “Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension.” *Journal of Physics* 9, no. 5 (1945): 385–391.

[83] G Kuczynski, G. C. “Study of the sintering of glass.” *Journal of Applied Physics* 20, no. 12 (1949): 1160. doi:10.1063/1.1698291.

- [84] Heinicke, G., H.-P. Hennig. *Tribochemistry*. München: C. Hanser, 1984.
- [85] Takacs, L. “M. Carey Lea, the first mechanochemist.” *Journal of Materials Science* 39, no. 16/17 (2004): 4987–4993. doi:10.1023/B:JMSC.0000039175.73904.93.
- [86] Ostwald, W., ed. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. 1. Stöchiometrie. 2. umgearb. Aufl.* Leipzig, W. Engelmann, 1891.
- [87] Ostwald, W., ed. *Handbuch der allgemeinen Chemie*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1919.
- [88] Peters, K. “Mechanochemische Reaktionen.” In *Symposion Zerkleinern. Vorträge und Diskussionen des 1. Europäischen Symposions Zerkleinern, 10.-13. April 1962, vorbereitet und durchgeführt als 36. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen von Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure (VDI) und DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. V.*, edited by Hans Rumpf, 78–98. Weinheim: Verlag Chemie, 1962.
- [89] Smekal, A. In *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids: Gothenburg 1952*. Elanders Boktryckeri, 1954.
- [90] Бутягин, П. Ю. “Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах.” *Успехи химии* 53, no. 11 (1984): 1769–1789.
- [91] Зырянов, В. В. “Механохимический синтез титаната свинца.” *Неорганические материалы* 35, no. 9 (1999): 1101–1107.
- [92] В Болдырев, В. В., Е. Г. Аввакумов. “Механохимия твердых неорганических веществ.” *Успехи химии* 40, no. 10 (1971): 1835–1856.
- [93] Аввакумов, Е. Г. *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Изд-во “Наука,” Сибирское отд-ние, 1986.
- [94] Meyer, K. *Physikalisch-chemische Kristallographie*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1968: 302-320.
- [95] Журков, С.Н. “Проблемы прочности твердых тел.” *Вестник АН СССР* 11 (1957): 78–82.
- [96] Srećković, Tatjana V. “Uticaј tribofizičke aktivacije na svojstva sinterovanog cink-oksida.” *Elektronski fakultet*, 1999.
- [97] Бутягин, П. Ю. “Кинетика и природа механохимических реакций.” *Успехи химии* 40, no. 11 (1971): 1935–1959.
- [98] Ходаков, В. В. “Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел.” *Успехи химии* 32, no. 7 (1963): 860–881.

- [99] Kakazey, M., M. Vlasova. "About opportunities of the directed modification a set of defects in the surface region of ZnO particles." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281, no. 1–2 (2008): 219–225. doi:10.1016/j.molcata.2007.09.013.
- [100] Bowden, F. P., P. A. Persson. "Deformation, heating and melting of solids in high-speed friction." *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 260, no. 1303 (1961): 433–458. doi:10.1098/rspa.1961.0044.
- [101] Ristić, M. M., S. Dj. Milošević, P. Miljanić. *Mechanical Activation of Inorganic*. Belgrade: Serbian Academy of Sciences and Arts, 1998. (*Materials. Monographs / Serbian Academy of Sciences and Arts* vol. 639. Department of Technical Sciences; no. 38, ISSN 0081-4040): 53.
- [102] Weichert, R., K. Schönert. "Heat generation at the tip of a moving crack." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 26, no. 3 (1978): 151–161. doi:10.1016/0022-5096(78)90006-6.
- [103] Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling." *Progress in Materials Science* 46, no. 1–2 (2001): 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [104] Tkáčová, K. *Mechanical activation of minerals*. Amsterdam: Veda, 1989.
- [105] Thiessen, K. P., K. Sieber. "Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse. I. Stufenschema der Energie-, „Zustand“." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 260, no. 1–3 (1979): 403–422.
- [106] Boldyrew, W. W. "Der Mechanismus der tribochemischen Zerlegung anorganischer Salze." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 256, no. 2 (1975): 342–348.
- [107] Karanović, Lj. *Primenjena kristalografija*. Univerzitet u Beogradu, 1996.
- [108] Маринковић, Б. "Одређивање микроструктурних параметара дифракцијом рендгенских зрака са поликристалних материјала." У *Синтеза и карактеризација материјала*, Маричић, Алекса М., Момчило М. Ристић, уред.: 179–203. Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, Институт техничких наука САНУ; Чачак: Технички факултет, 1997. (Монографије науке о материјалима, 35).
- [109] Reed, J. S. *Introduction to the principles of ceramic processing*. Singapore: J. Wiley, 1989.: 158.
- [110] Messing, G. L., C. J. Markhoff, L. G. McCoy. "Characterization of ceramic powder compaction." *American Ceramic Society Bulletin* 61, no. 8 (1982): 857–860.

- [111] I Shapiro, I. “Compaction of powders XI. Application of the general equation to both metal powders and ceramic powders.” In *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994 Vol. 3: Compaction, Sintering and Secondary Operations*, edited by Chaman Lall & Albert J. Neupaver Neupaver, 41–45. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [112] Beddow, J. K. *Particulate science and technology*. New York: Chemical Pub. Co., 1980.
- [113] German, R. M. *Particle packing characteristics*. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation, 1989: 59.
- [114] Tzu, T. Wah, Z. A. Ahmad, A. F. M. Noor. “Dielectric properties and microstructure of Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ derived from mechanically activated BaCO₃-SrCO₃-TiO₂.” *AZojomo: The AZo Journal of Materials Online* 2 (2006). doi:10.2240/azojomo0228.
- [115] N. Labus, *Uticaj mehaničke aktivacije na sintezu cink-metatitanata*, magistarska teza, Čačak, (2005).
- [116] Venkataraman, K.S., K.S. Narayanan. “Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects.” *Powder Technology* 96, no. 3 (1998): 190–201. doi:10.1016/S0032-5910(97)03368-8.
- [117] Zoltán Juhász, A. “Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141, no. 3 (1998): 449–462. doi:10.1016/S0927-7757(98)00245-3.
- [118] Ferkel, H, R.J Hellmig. “Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour.” *Nanostructured Materials* 11, no. 5 (1999): 617–622. doi:10.1016/S0965-9773(99)00348-7.
- [119] J Groza, J. R. “Nanosintering.” *Nanostructured Materials* 12, no. 5–8 (1999): 987–992. doi:10.1016/S0965-9773(99)00284-6.
- [120] Молчанов, В. И., О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. *Активация минералов при измельчении*. Москва: Недра, 1988.
- [121] V. P. Pavlović, B. D. Stojanović, V. B. Pavlović, Z. Marinković-Stanojević, Lj. Živković, M. M. Ristić, “Synthesis of BaTiO₃ from a Mechanically Activated BaCO₃-TiO₂ System.” *Science of Sintering*, **40** (2008) 21-26. doi: 10.2298/SOS0801019P.

- [122] Lotnyk, A. “Solid state reactions in electroceramic systems.” Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2007. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/07/07H193/t1.pdf>.
- [123] Stojanovic, B. D, A. Z. Simoes, C. O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V. V. Mitic, J. A. Varela. “Mechanochemical synthesis of barium titanate.” *Journal of the European Ceramic Society* 25, no. 12 (2005): 1985–1989. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.003.
- [124] Kissinger, H. E. “Reaction kinetics in differential thermal analysis.” *Analytical Chemistry* 29, no. 11 (1957): 1702–1706. doi:10.1021/ac60131a045.
- [125] Tang, X. G., J. Wang, X. X. Wang, H. L. W. Chan. “Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol–gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics.” *Solid State Communications* 131, no. 3–4 (2004): 163–168. doi:10.1016/j.ssc.2004.05.016.
- [126] M Buscaglia, M. T., V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, et al. “Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics.” *Nanotechnology* 15, no. 9 (2004): 1113–1117. doi:10.1088/0957-4484/15/9/001.
- [127] Li, X., W.-H. Shih. “Size effects in barium titanate particles and clusters.” *Journal of the American Ceramic Society* 80, no. 11 (1997): 2844–2852. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03202.x.
- [128] Macdonald, J. R., ed. *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York: Wiley, 1987.
- [129] Filipović, I., S. Lipanović. *Opća i anorganska kemija. II dio*. Zagreb: Školska knjiga, 1988.
- [130] Kosanović, D., N. Obradović, J. Zivojinović, S. Filipović, A. Maričić, V. Pavlović, Y. Tang, M. M. Ristić. “Mechanical-chemical synthesis Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃.” *Science of Sintering* 44, no. 1 (2012): 47–55. doi:10.2298/SOS1201047K.
- [131] Pavlović, V. P., M. V. Nikolić, Z. Nikolić, G. Branković, L. Zivković, V. B. Pavlović, M. M. Ristić. “Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated BaTiO₃ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007): 575–579. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.074.