

УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА ЧАЧАК

Сузана Филиповић, дипл. физ. хем., мастер

УТИЦАЈ МЕХАНИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА
СВОЈСТВА $MgO-TiO_2$ ЕЛЕКТРОКЕРАМИКЕ

Докторска дисертација

Чачак, 2014.

УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА ЧАЧАК

Ментор: проф. др Небојша Митровић, редовни професор

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
<i>I. Аутор</i>
Име и презиме: Сузана Филиповић
Датум и место рођења: 18.02.1981. Шабац
Садашње запослење: Истраживач сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд
<i>II. Докторска дисертација</i>
Наслов: Утицај механичке активацијена својства MgO-TiO ₂ електрокерамике.
Број страница: 146
Број слика: 67
Број библиографских података: 141
Установа и место где је рад израђен: Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука Чачак
Научна област (УДК): Електротехничко и рачунарско инжењерство
Ментор: проф др Небојша Митровић, редовни професор Факултета техничких наука Чачак
<i>III. Оцена и одбрана</i>
Датум пријаве теме: 06.11.2013.
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације: 25-272/4 од 05.03.2014. 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 Нина Обрадовић, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд 5. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак
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:

САДРЖАЈ

Садржај	I
Предговор.....	III
УВОД.....	1
1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
1. 1. Механичка активација	4
1. 1. 1. Механичка активација као метода модификације својстава прахова.....	4
1. 1. 2. Механичка активација и механохемијска синтеза материјала.....	4
1. 1. 3. Основни појмови механичке активације.....	7
1. 1. 4. Фазе механичке активације	10
1. 1. 5. Настајање дефеката кристалне структуре током механичке активације.....	12
1. 2. Синтеровање материјала.....	16
1. 2. 1. Општи принципи	16
1. 2. 2. Основни механизми процеса синтеровања	20
1. 2. 3. Синтеровање активираних прахова	24
1. 2. 4. Реакционо синтеровање	25
1. 2. 5. Повезаност процеса синтеровања и механичке активације	26
1. 3. Електрокерамика	27
1. 3. 1. Електрокерамички материјали	27
1. 3. 2. Диелектрици.....	29
1. 3. 3. Диелектрична својства материјала	30
1. 3. 3. 1. Поларизација диелектрика.....	30
1. 3. 3. 2. Диелектрични губици.....	32
1. 4. Систем MgO-TiO ₂	34
1. 4. 1. Фаза MgO.....	34
1. 4. 2. Фаза TiO ₂	35
1. 4. 3. Фазе MgTiO ₃ и Mg ₂ TiO ₄	37
1. 4. 4. Фазни дијаграм MgO-TiO ₂	40
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	42
2. 1. Механичка активација прахова	43
2. 1. 1. Млевење	43
2. 1. 2. SEM анализа.....	44
2. 1. 3. Одређивање средње величине честица и расподела величине честица.....	54

2. 1. 4. Адсорпционо десорпциона анализа.....	56
2. 1. 5. Рендгенско-дифракциона анализа	64
2. 1. 6. Раманска спектроскопија активираних прахова.....	68
2. 1. 7. Диференцијално термијска анализа.....	71
2. 2. Пресовање активираних прахова	75
2. 3. Изотермско синтеровање	78
2. 3. 1. Микроструктурна анализа синтерованог система MgO-TiO ₂	81
2. 3. 2. Рендгенско-дифракциона анализа синтерованих узорака магнезијум титаната	93
2. 3. 3. Раманска спектроскопија синтерованих узорака	95
2. 3. 4. Електрична својства синтерованих узорака.....	97
3. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА	100
3. 1. 1. Утицај механичке активације на морфолошке промене титанатног праха.....	101
3. 1. 1. 1. Анализа промене величине честица са механичком активацијом	101
3. 1. 1. 2. Утицај механичке активације на промену микроструктурних конституената.....	105
3. 1. 1. 3. Анализа промене специфичне површине активираних прахова.....	108
3. 1. 2. Утицај механичке активације на кристалну структуру активитаних прахова	109
3. 1. 2. 1. Анализа промене кристалне структуре	109
3. 1. 2. 2. Утицај механичке активације на динамику решетке	112
3. 1. 3. Термијска анализа активираних прахова	114
3. 2. 1. Микроструктура синтерованих узорака.....	116
3. 2. 2. Структурне промене магнезијум титанатне керамике током синтеровања	119
3. 2. 2. 1. Анализа кристалне структуре синтерованих узорака	119
3. 2. 2. 2. Дискусија вибрационих спектра синтероване Керамике.....	121
3. 2. 3. Проучавање утицаја механичке активације на електрична својства магнезијум титаната	124
4. ЗАКЉУЧАК	130
5. ЛИТЕРАТУРА	136

Предговор

У оквиру докторске дисертације испитиван је утицај механичке активације на синтезу и својства MgO-TiO₂ система. Докторска дисертација под називом “Утицај механичке активације на својства MgO-TiO₂ електрокерамике“ осмишљена је и највећим делом урађена у Институту техничких наука САНУ и Факултету техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу. Мултидисциплинарност истраживања захтевала је коришћење различитих метода за синтезу и карактеризацију материјала па је истраживање реализовано у више лабораторија и уз помоћ великог броја колега.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације урађена су под непосредним руководством ментора проф. др Небојше Митровића, редовног професора Факултета техничких наука у Чачку, др Нине Обрадовић, вишег научног сарадника Института техничких наука САНУ и проф. др Владимира Павловића, научног саветника Института техничких наука САНУ, којима се неизмерно захваљујем на корисним дискусијама и саветима током мог истраживачког рада.

Посебну захвалност изражавам академику Момчилу М. Ристићу на несебичној помоћи и непроцењивим саветима од самог почетка мог научно истраживачког рада.

Захвалност дугујем и проф. др Алекси Маричићу, професору емеритусу и проф. др Слободану Ђукићу, Факултет техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу, на исцрпним дискусијама и сугестијама које су биле од велике помоћи током израде ове докторске дисертације.

Захваљујем се на сарадњи др Маји Шћепановић (Институт за физику, Београд), др Миодрагу Митрићу (ИНН Винча), др Југославу Крстићу (ИХТМ), др Весни Пауновић (Електронски Факултет у Нишу) и др Смиљи Марковић (ИТН САНУ). Велико хвала на успешној сарадњи.

Драгим колегињама и колегама из Института техничких наука САНУ, др Небојши Лабусу, др Дарку Косановићу, Адриани Пелеш и Јелени Живојиновић се захваљујем на стручној и пријатељској подршци током рада на докторској дисертацији.

Ова докторска дисертација урађена је у оквиру пројеката 142011 Г “Проучавање међузависности у тријади “синтеза-структура-својства” за функционалне материјале” и ОИ 172057 “Усмерена синтеза, структура и својства мултифункционалних материјала“, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Посебну захвалност изражавам мојој породици на стрпљењу и разумевању приликом настојања да ова дисертација „угледа светлост дана“. Најискреније се захваљујем супругу Зорану на подршци и помоћи током израде ове докторске дисертације. Посебну инспирацију увек представља мој син Михајло коме посвећујем ову дисертацију.

Чачак, 2014.

Сузана Филиповић

УВОД

Интензиван развој електронике највећим делом зависи од развоја нових материјала, који се поред строго одређеног састава одликују и тачно одређеном расподелом дефеката и примеса. Са све распрострањенијом применом технике у свакодневном људском животу јавља се све већа потреба за новим материјалима који задовољавају све строжије захтеве савремене технологије како по питању карактеристика, тако и по питању функционалности а у новије време све више и питање економичности. Материјали који имају значајну улогу у савременој електротехници су керамички материјали због својих изузетних функционалних својстава. Поменута својства у највећој мери зависе од начина припреме и обраде материјала. Електронска керамика се најчешће добија процесом синтеровања. У најопштијем смислу, може се рећи да синтеровање представља облик компактирања дисперзних смеша материјала, или испресака добијених њиховим хладним обликовањем, на температурама нижим од температуре топљења једне од базичних компоненати, у циљу консолидације дисперзног система и обезбеђивања одређеног скупа физичко-хемијских, механичких и електричних својстава.

Актуелност и значај истраживања у области проучавања електронских керамика исказује и низ научних часописа у стручној литератури.

Међу материјалима који су од посебног интереса због своје примене у електроници су свакако керамике на бази титаната. Убрзани развој мобилне телефоније као и других телекомуникационих система захтевају употребу диелектрика који се користе у микроталасној области. Због својих добрих електричних својстава магнезијум титанатна керамика се користи у изради микроталасних фреквентних резонатора и антена, у филтерима и осцилаторима за апликацију у комуникационим системима. Још се примењује за израду интегрисаних кола и актуатора, а представља и базични материјал при изради вишеслојних кондензатора. Услове који ови материјали треба да задовоље су првенствено што ниже вредности диелектричних губитака (тј. тангенса угла губитака $\text{tg}\delta$, односно што већи фактор добротe Q) и високе вредности диелектричне константе. Наведена својства електрокерамике зависе првенствено од услова и начина припреме полазних компоненти.

Постоји више различитих метода за синтезу магнезијум титаната који су до сада познати из литературе. Међу њима су најчешће коришћени сол-гел технике,

копреципитација, спреј пиролиза. Од реакција у чврстој фази последњих година најзаступљенија је метода механичке активације. Механичка активација је често коришћена техника промена физичко-хемијских својстава дисперзних система. Често је коришћена технологија за добијање прахова због своје једноставности и могућности добијања већих количина материјала што утиче на нижу цену коначно произведених компоненти. Оваквим третманом полазних прахова долази до контролисане деструкције материјала као и до интензивног преноса механичке енергије на прахове. Добро је познато да је реакциона способност материјала последица структурних својстава. Стога механичком активацијом нарушена првобитна структура система доводи до убрзавања процеса синтезе и синтеровања материјала у којима се користи активирани прах.

У овом раду смеша прахова је механички активирана у високо енергетском планетарном млину са куглама у различитим дужинама времена. Циљ истраживања је испитивање микроструктурних својстава полазних и у различитим временским периодима механички активираних прахова, процеса генерације структурних дефеката, формирање и еволуција фазног састава и микроструктуре у процесу добијања функционалних електрокерамичких материјала. За формирања диелектрика са најбољим електричним својствима и највећом густином одређено је оптимално време механичке активације и температура синтеровања. Такође, испитан је утицај режима механичке активације на температуру синтеровања и утврђен ток реакције у чврстој фази у изотермским условима синтеровања система MgO-TiO₂.

1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

1. 1. Механичка активација

1. 1. 1. Механичка активација као метода модификације својстава прахова

Синтеза оксидних прахова контролисаних микроструктурних параметара представља посебно мултидисциплинарно поље науке које захтева познавање физике чврстог стања, хемије, науке о материјалима и техничких наука. Свакодневно се истраживачи широм света труде да побољшају постојеће методе за добијање материјала од којих су посебно интересантне последњих година физичке и хемијске методе депоновања напаравањем, спреј пиролиза, разне сол гел методе, ласерска аблација,... Од посебног интереса је и метода механичке активације дисперзних прахова која се заснива на структурној дезинтеграцији услед пластичне деформације изазване млевењем у високо-енергетским млиновима. Ова метода има низ предности у односу на друге методе добијања материјала првенствено због релативно јефтине опреме (млинови), применљивости на готово све врсте материјала и добијања већих количина прахова за даља испитивања. Главни недостатак ове методе је добијање прахова који су агломерисани. При томе се агломерација се може контролисати или потпуно избећи правилним одабиром параметара синтезе (време активације, однос кугли и праха, брзина ротације, избор материјала од кога су направљени делови млина).

1. 1. 2. Механичка активација и механохемијска синтеза материјала

Млевање како метода обраде материјала у употреби је од давнина али је тек крајем XIX века почело детаљно испитивање утицаја механичких сила на промену својстава материјала.^{1, 2} Овде почиње развијање теорије да енергија унета у систем током млевења не доводи само до нарушавања првобитне структуре већ и до иницирања хемијских реакција и тиме се поставља темељ новој методи, механохемији. Од тада почињу интензивна испитивања у овој области и све шира употреба ове методе а самим тим и до дефинисања процеса на разне начине. Најопштију дефиницију механохемије дао је Хајнике (Heinicke) која је и данас у најширој употреби. По њему је механохемија област хемије која се бави хемијским и физичко-хемијским

трансформацијама једињења у свим агрегатним стањима насталим под дејством механичких сила.¹

Формирање нових једињења у смеси прахова током млевења одиграва се кроз два стадијума. Први стадијум представља процес мешања компонената на молекуларном нивоу, док други стадијум представља формирање нове фазе, продуката реакције. На овај начин посматран процес млевења приказује вишеструки значај пластичних деформација на температури недовољној за дифузионе процесе, мешање компонената је чисто деформациони процес. Са друге стране, образовање продуката реакције је механички активиран процес чији је покретач енергија депонована у честицама током деформације.³

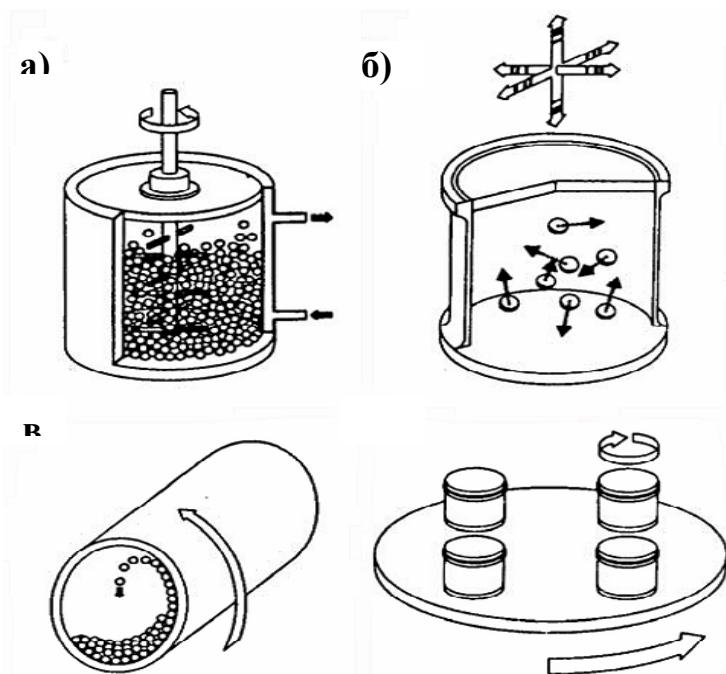
Током механичке активације повећава се реакциона способност материјала али се не догађају хемијске реакције.⁴ Уколико се током механичке активације започиње формирање новог једињења и промене структуре можемо говорити о механохемији. Механичка активација је комплексан физичкохемијски процес, који доводи до пораста хемијске активности и потенцијалне енергије третираних материјала. Таквим процесом узрокују се промене у специфичној површини и унутрашњој енергији. Такође се повећавају слободна енергија система и брзина синтеровања.⁵ Током механичке активације неорганских материјала одвија се уситњавање материјала и смањење величине кристалита, при чему долази до деформација или промена кристалне структуре, која је праћена генерисањем дефеката.^{6, 7, 8, 9}

Млевење материјала се обавља сукцесивним ломљењем честица материјала у млиновима. Процес добијања најфинијих прахова (дисперзних материјала) методом млевења назива се дисперговање.

Опште је познато емпиријско правило да је активност уситњених честица већа што је већи број удара и брзина судара, а што је мањи временски интервал између два судара¹⁰. У моменту удара честице великом брзином долази до акумулације енергије. У кратком времену настају високо побуђена стања (трибоплазма), које карактерише разарање решетке и избацивање атома и електрона. Такав вид емисије електрона назива се „механички индукована емисија“. Електронска емисија стимулише савладавање енергијске баријере површине и праћена је променом физичко-хемијских својстава система.

Уређаји који се користе за млевење су млинови. Постоји више врста високоенергетских млинова: атритори (атрициони млинови), вибрациони млинови, хоризонтални куглични млинови и планетарни млинови, Слика 1. 1. Код *атриционих*

млинова куглице и прашкасти материјал су смештени у непокретној вертикалној посуди и мешају се вертикалном осовином са неколико хоризонталних наставка. Ротирање осовине доводи до сложеног кретања куглица и праха. У *вибрационом млину* прах и куглице се налазе у посуди која осцилује у три правца нормална једни на друге. Померање куглица и праха зависи од неколико чиниоца: фреквенције, амплитуде, закривљености и димензија посуде, трајекторије кретања посуде,... У неким варијантама ова врста млинова може користити дискове или прстенове уместо куглица. Код *хоризонталног кугличног млина*, брзина којом ротира посуда мора да буде мања од граничне вредности брзине која „слепљује“ куглице на зидове посуде. Ови млинови имају широку употребу од лабораторијских, пречника 10-40 cm, до индустријских млинова пречника 1-2 m, због веома једноставне конструкције. Код *планетарних млинова* посуде са куглицама и прахом су смештене на носећи диск који ротира док се посуде истовремено ротирају и око сопствене осе. Обзиром да је смер ротације посуда и носећег диска супротан, настала центрифугална сила изазива сударе кугли и праха услед чега долази до дробљења честица. Интензитет млевења се може мењати променом броја обртаја носећег диска.^{11,12} На сл. 1. 1.-1. су приказани шематски типови млинова.



Сл. 1.1.-1. Шематски приказ млинова: а) атрициони млин, б) вибрациони млин, в) хоризонтални куглични млин и г) планетарни млин¹²

1. 1. 3. Основни појмови механичке активације

У условима млевења деловањем механичких сила на материјале долази до еластичних и нееластичних (пластичних) деформација. Током еластичног судара енергија система остаје у целини непромењена, као и структура материјала. Код нееластичних судара енергија је делимично трансформисана у енергију деформације.¹³ Овим деформацијама мењају се физичко-хемијска својства материјала.

Применом методе механичке активације може се повећати реакциона способност чврстих материјала што је директна последица структурних промена унутар система. Промене у структури кристалне решетке одражавају се преко генерације дефеката како тачкастих (ваканције, интерстицијални атоми, атоми нечистоћа) тако и линијских дефеката (агрегације атома на површини кристала), запреминских дефеката (поре и укључци) и електронских дефеката (електрони и шупљине).^{1, 14}

Понашање тела које је претрпело деформацију, карактерише се процесима настајања и развијања структура које нису у стању равнотеже а које обезбеђују оптимални режим расипања енергије.

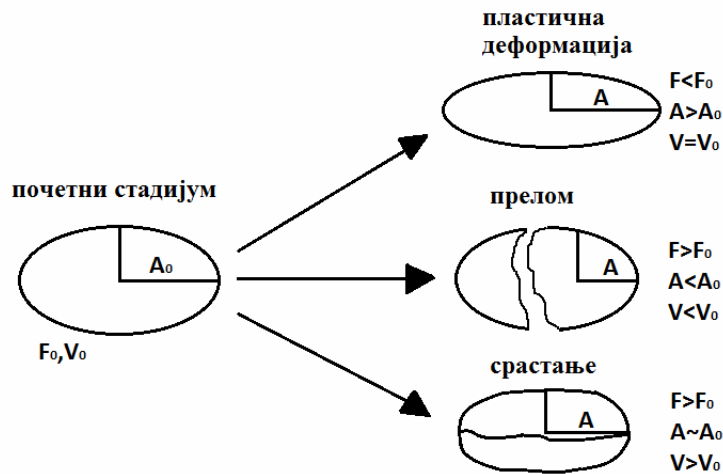
Дефекти настали као последица пластичне деформације кристалне решетке се могу кретати. Приликом миграције дефекти се сусрећу и може да дође до њихове анихилације. Процесом анихилације ослобађа се енергија која је концентрисана у дефектима и који изазива побуђивање електронских нивоа. Одлика подуђених електронских стања су релативно дугачка временима живота, чак до 10^{-2} секунди, током којих може доћи до интеракције са околним атомима. Уз настајање дефеката и њихово умножавање може доћи до јонизација дефеката и појаве електричних поља, а самим тим и промена својстава материјала.¹⁵

Механичка напрезања изазивају нарушавање атомске структуре, а средња густина енергије еластичне деформације знатно је мања од енергије веза. Због тога су веома бити процеси груписања енергије која може да наруши структуру. Једначина која дефинише тангенцијалну компоненту силе удара кугле је:¹⁶

$$\vec{F}_t = m \frac{d}{dt} (\vec{v}_t + \vec{\omega}_r \times \vec{r}_s) \quad (1.1.-1)$$

где је: m - маса кугле, v_t - тангенцијална компонента брзине у тачки удара кугле, ω_r - релативна угаона брзина и r_s - полупречник кугле.

Механизам млевења одиграва се кроз три ступња: деформација, разарање и срастање честица праха.¹⁷ Принцип је приказан на сл. 1.1.-2.



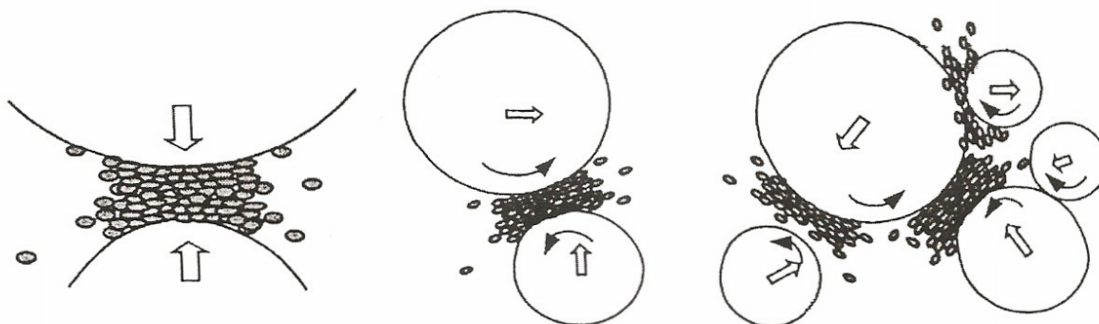
Сл. 1.1.-2. Шематски приказ механизма процеса млевења праха¹⁶

Неколико фактора је битно за потпуно дефинисање процеса млевења и то су: F - фактор облика, A - дужина главне осе, V - запремина честица, а F_0, A_0, V_0 су вредности ових фактора у почетном стадијуму. Приликом пластичне деформације параметри се мењају на следећи начин: F се смањује, A расте док је вредност параметра V непромењена. Друга фаза се карактерише порастом вредности параметра F и смањењем вредности параметара A и V . За време фазе срастања долази до раста F и V , а A се не мења.

Појава дефеката кристалне структуре током млевења представља, општу тежњу кристала да споља унету енергију (механичку енергију) трансформише у енергију дефеката кристалне решетке. Количина апсорбоване енергије током процеса доводи до загревања система у границама 10^1-10^2 К, а то је најчешће недовољно за топљење компонената.¹⁸

Током механичког третмана стање третираног система се непрекидно мења од фазе почетног праха који се састоји од скупа међусобно слабо повезаних честица до сложеног хетерогеног система где се крупнији агрегати састоје од ситнијих честица чији су чиниоци зрна међусобно раздвојени границама зрна.

На сл. 1.1.-3. приказани су шематски типови и врсте судара до којих долази у високо-енергетским планетарним млиновима.¹⁹



Сл. 1.1.- 3. Шематски приказ судара који се јављају током процеса млевења у планетарним млиновима: а) чеони судар, б) индиректни судар и в) судар више кугли

Млевење материјала се врши sukcesивним ломљењем честица материјала у млиновима. Принцип рада је једноставан и састоји се у томе да се систем подвргава уситњавању до постизања велике специфичне површине, стога се основа процеса млевења може се објаснити једначином (1.1.-2):²⁰

$$d\varepsilon = \frac{9bl}{a} + \frac{dS}{S} + \left(\frac{3b\beta l + \gamma}{a} + \sigma \right) dS - \frac{6\beta l^2}{4a} S dS \quad (1.1.-2)$$

где је: dS/S - релативна промена специфичне површине током млевења, β - густина енергије пластичних деформација, γ – слободна површина, b - запремински фактор облика, l - дебљина деформисаног слоја која не зависи од величине честица, a - константа која не зависи од димензија тела које се разара, σ - напрезање и $d\varepsilon$ - утрошена енергија током млевења.²¹

Први члан једначине (1.1.-2) приказује смањење енергије услед запреминске деформације честица, други члан представља релативну промену специфичне површине током процеса. Трећи сабирак представља утрошак енергије на нееластичне деформације и рад сила трења за образовање нових површина. Четврти сабирак представља промену запремине области пластичне деформације, сагласно промени димензија честица.

Међутим, у пракси се за праћење процеса млевења најчешће користе разне феноменолошке једначине које прате промену специфичне површине у функцији времена примењеног третмана¹⁷, док кинетику овог процеса најопштије описује једначина (1.1.-3):^{6, 22}

$$S = S_m - (S_m - S_0)e^{-kt} \quad (1.1.-3)$$

где је: S_0 - специфична површина полазног праха, S_m - гранична специфична површина полазног праха, S - специфична површина праха после млевења, t – време млевења и k - константа.

Механичком активацијом долази до уситњавања, тј. до смањења величине честица, до промене слободне површине и физичко-хемијских својстава уситњеног материјала. Она се врши у циљу побољшања реактивности система или у циљу његове аморфизације. Овим третманом се повећава реактивност материјала, снижава се температура и време синтеровања, у циљу поједностављења процеса добијања компонената жељених својстава у индустријској производњи.^{23, 24}

1. 1. 4. Фазе механичке активације

Промена енергијског стања током млевења доводи до пораста реактивности материјала. Ако упоредимо идеалан монокристал са механички активираним праховима, уочићемо да им се разликују вредности за промену стандардне слободне енергије формирања ΔG^0 , промену стандардне енталпије ΔH^0 и промену стандардне ентропије ΔS^0 .²⁵ Број атома (јона, молекула) који долазе на површину дисконтинуално расте.

Следећи параметри су од велике важности за описивање и праћење физичко-хемијских процеса: величина честица, њихов број у систему, као и енергијско стање честица (хемијски потенцијал μ).

У отвореном термодинамичком систему промене наведених функција стања система могу да се напишу у следећем облику:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (1.1.-4)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn \quad (1.1.-5)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (1.1.-6)$$

где је: dn - промена броја молекула.

Механичка активација је сложен процес који обухвата више ступњева у чијем се сваком ступњу мењају енергетски параметри и количина акумулиране енергије. Оштра граница између ступњева не постоји него се процес може условно поделити у четири фазе.^{6,17}

Први ступањ активације – претходи деструкцији материјала. Током деловања сила, чији је интензитет нижи од вредности за деформацију решетке, раздаљина између атома у решетки се мења, такође се мењају и орјентациони углови у кристалу.

Други ступањ активације – доводи до стварања нове површине. Механичка енергија се трансформише у површинску енергију која расте. Повећање укупне енергије система, током раста нове површине, може се представити изразом:

$$\Delta H = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (1.1.-7)$$

где је: σ – специфична површинска енергија и T - температура.

Трећи ступањ активације – подразумева фино млевење. Термодинамичке функције стања се значајно мењају на граници између двеју фаза, током образовања нове површине. Промена слободне енергије се описује Томсоновом једначином:

$$\Delta G = \frac{2\sigma V}{r} \quad (1.1.-8)$$

где је: V - моларна запремина и r – полупречник честице.

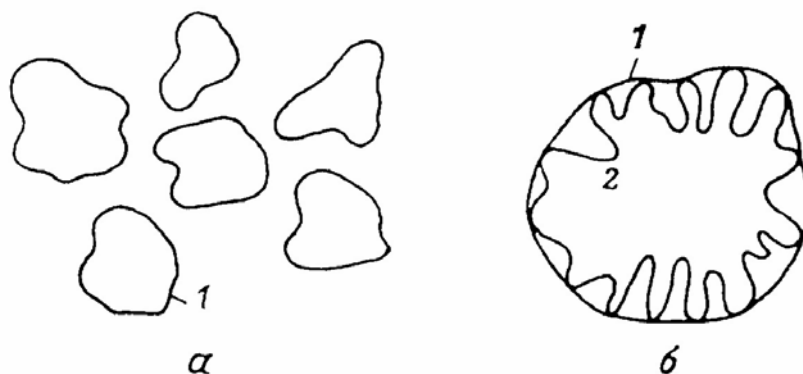
Четврти ступањ активације – је завршна фаза. Почетни материјал је трансформисан у нови, са потпуно промењеном структуром и својствима. У оквиру ове фазе могу се појавити:

- промена кристалне модификације једињења,
- замена јона без промене кристалне структуре,
- разарање кристалне решетке,
- аморфизација кристалног материјала,
- промена координационог броја.

1. 1. 5. Настајање дефеката кристалне структуре током механичке активације

У реалном систему увек су присутна одступања од правилног распореда атома који је заступљен код идеалног кристала при чему постоје два приступа изучавања структуре: кристалографски и термодинамички. Према кристалографском, одступање од периодичног распореда атома последица је топлотног кретања и присуства статистички распређених дефеката. Према термодинамичком, механичка активација изазива настанак термодинамички нестабилних стања са вишком енергије. Структура материјала може се поделити хијерархијски на:²⁶

- *макроструктуру* – груби дефекти материјала су пукотине, макроукључци, раслојавања и наслаге које настају током механичке обраде,
- *микроструктуру (границе зрна, домени)* – површине и границе зрна представљају области у којима се појављује нехомогеност односно престаје периодична структура. Површина кристала је површина између чврсте фазе и течне или гасовите фазе са друге стране, а граница зрна представља површину која раздаваја две чврсте фазе.²⁷ Овде можемо разликовати унутрашњу и спољашњу површину кристалита. Спољашњу површину чини геометријска, укупна површина свих честица када се не узима у обзир хрпавост и постојање пора. Додатна површина границе раздвајања дисперзне чврсте фазе и течне или гасовите фазе укључујући и порозност и/или хрпавост представља унутрашњу површину. При том поре морфолошки можемо поделити на отворене и затворене. Унутрашња и спољашња површина кристала приказана је на сл.1.1.-4.

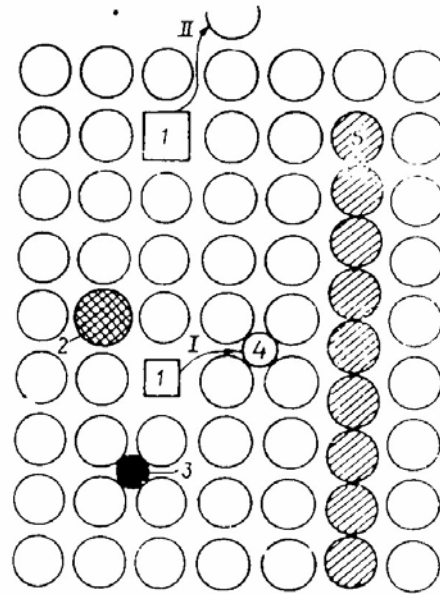


Сл. 1.1.-4. Приказ унутрашње и спољашње површина кристала а) спољна површина поликристалног праха сачињеног од засебних зрна, б) спољна (1) и унутрашња (2) површина једног зрна²⁸

- атомску структуру (примесе, тачкасти дефекти, дислокације) – атомску структуру одликују дислокације, површински и тачкасти дефекти.

Карактеристика линијских дефеката или дислокација је да нису равнотежни. Дислокација је промена у структури кристала које укључује релативно мали број атома. Под дејством спољних утицаја може да се креће унутар уређене кристалне структуре.²⁹ Дислокације настају на више начина а најчешће као последица клизања појединих области кристала током његовог раста или пластичном деформацијом. Постоје два типа дислокација и то су завојите и ивичне.²³

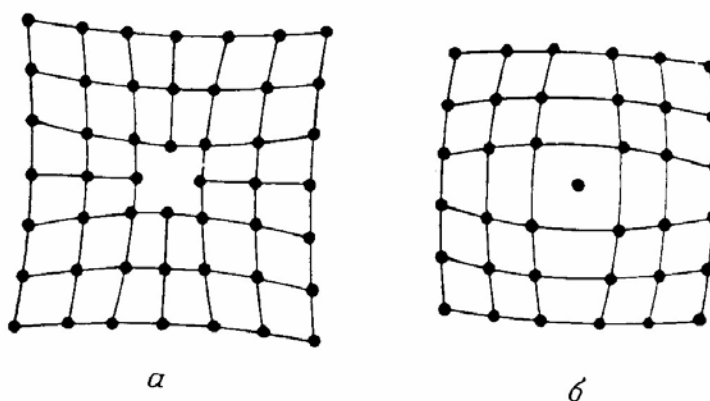
Тачкасте дефекте карактерише пре свега могућност да се нађу у термодинамичкој равнотежи. Тачкасти дефекти се могу појавити као резултат спољног дејства, нпр. у току механичке обраде и у том случају постоје одступања од равнотежне концентрације. Најважнији тачкасти дефекти кристалне решетке су: а) чврсти раствори (један од атома у кристалној решетки замењен је другом врстом атома), при томе због промена у електронској структури страног атома у несвојственом окружењу могу настати структурне промене које захватају више од једног међуатомског растојања. Пар који чине атом нечистоће и ваканција образују Френкелев дефекат, док померање атома из чворова решетке представља Шоткијев дефекат,³⁰ б) ваканције или празнине настају уколико један од чворова кристалне решетке остане незаузет, в) ако у кристалу постоји атом између чворова решетке настаје интерстиција. сл. 1.1.-5. приказује врсте тачкастих дефеката.



Сл. 1.1.-5. Врсте тачкастих дефеката: 1 – ваканција, 2 – примесни атом укључка, 3 – примесни атом у интерстицији, 4 – интерстиција, 5 – накупина јона (8 атома уместо 7), I – Френкељев дефект, II – Шоткијев дефект

Током механичке обраде материјала често се добија аморфна структура, коју са тачке гледишта атомске структуре карактерише одсуство уређености на даљину и губитак периодичног распореда структурних јединица.

- *кристалну структуру* – одступања атома од равнотежних положаја и нарушавање међуатомских растојања изазивају напрезања и дефекте унутар структуре кристала. Реалне кристале чини велики број повезаних граничних области, тзв. кристалита, примарних кристалита, субзрна, и мозаичних блокова. Оваква подела на примарне кристалите одржива је у границама теорије дислокација. Дислокације формирају зидове којима се раздвајају кристалити. На сл. 1.1.-6 приказан је утицај структурних дефеката на кристалну структуру. Напрезања и нарушеност унутрашње структуре чврстог тела условљена су бројем, врсом и распоредом дефеката.



Сл. 1.1.-6. Изглед нарушености структуре а) око ваканције, б) око интрстиције²⁸

- *електронску структуру* – Електронски дефекти нарушавају структуру мада не доводе до промене распореда атома, док атомски дефекти доводе до нарушавања електронске структуре нарушавањем периодичности и узајамним деловањем са електронима целог кристала. Постоји и могућност да атомски дефекти захвате електронске дефекте (електроне или шупљине) при чему настају различито валентна стања атома. Пар електрон – шупљина формира се када дође до апсорпције фотона чија је енергија већа од енергетског процепа кристала. Настали пар може се слободно и независно кретати кроз кристал. Пар електрон – шупљина који су везани чине екситон, он може да се креће кроз кристал преносећи енергију екситације али не учествује у провођењу електрицитета, односно не преноси наелектрисање.

Механичком активацијом долази до контролисаног преуређења и деструкције чиме се може нарушити структура материјала на свим хијерахијским нивоима. Како је реакциона способност последица структурних својстава, то произилази да процеси деструкције који се дешавају током активације прахова, утичу на убрзање процеса синтезе нових материјала у којима се користи активирани прах (хемијска реакција, синтеровање,...).

1. 2. Синтеровање материјала

1. 2. 1. Општи принципи

Средином прошлог века почињу интензивна изучавања процеса синтеровања. Прве кораке на овом пољу направио је Френкељ који је поставио прву теорију синтеровања засновану на моделу транспорта масе вискозним течењем на моделу сфере и равне плоче.^{31, 32} По Френкељу синтеровање се може поделити у две етапе. Прва етапа је стапање честица које доводи до нестајања отворених пора и формирања затворених пора одређеног облика (у простој апроксимацији сферног облика). Другу етапу чини смањење запремине затворених пора под дејством сила површинског напона. Пинес, међутим синтеровање посматра као дифузиони процес који се одвија на рачун миграције ваканција.³³ Резултате синтеровања металних честица први је приказао Кучински.³⁴ Проучавање процеса на моделима две сфере био је усмерен првенствено на извођење опште једначине за све механизме синтеровања.³⁵ Многи се након тога баве изучавањем физике синтеровања али, због сложености процеса, су се углавном сви покушаји сводили на неке од модела (две кугле, кугле и равне плоче,...) и решавање проблема раста врата.^{36, 37, 38, 39}

Развој теорије синтеровања до седамдесетих година прошлог века кретао се у оквирима фундаменталних истраживања, где је основа разумевања процеса била атомистичка представа о грађи чврстог тела и одвијање процеса у њима. Посматрање електронске структуре као највишег нивоа у структурној хијерархији материјала доприноси са физичке тачке гледишта тумачењу процеса синтеровања.⁴⁰ Сви процеси који се одигравају у систему, па тако и процес синтеровања, последица су промена у електронској структури. Мада још увек не постоји јединствена теорија електронске структуре материје у употреби је низ модела који са више или мање успеха могу описати поједине процесе у чврстом телу. Један од најзаступљенијих модела је конфигурациони модел који је развио Самсонов, који даје могућност квалитативног објашњења процеса дифузије током синтеровања.⁴¹

Обзиром да се током синтеровања одиграва велики број сложених и међусобно повезаних процеса не постоји јединствена дефиниција процеса. У најопштијем смислу, може се рећи да синтеровање представља облик компактирања дисперзних смеша материјала, или испресака добијених њиховим хладним обликовањем, на

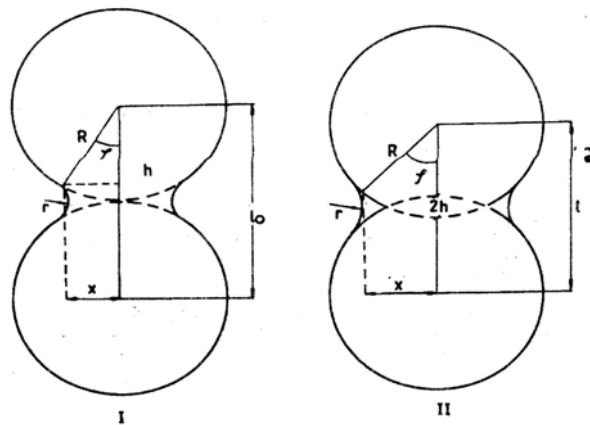
температурама нижим од температуре топљења једне од базичних компоненти, у циљу консолидације дисперзног система и обезбеђивања одређеног скупа физичко-хемијских својстава. Током синтеровања долази до транспорта масе и срашћивања честица полазног система, па и до последичне промене облика и димензија честица и пора, а такође и до мањег или већег степена релаксације структурних дефеката, што све заједно може бити праћено променама у доменској структури, полиморфним фазним прелазима, појавом рекристализације, појавом течне фазе и процесима разлагања или синтезе.⁴²

Синтеровање започиње образовањем контактне површине између честица праха, након чега се попуњавају поре на рачун покретљивости изграђивачких елемената кристалне решетке на повишеним температурама. У основи ових процеса је приближавање електронског система равнотежном стању, чији идеално периодични простор садржи дефектну структуру.²³

Синтеровање се може дефинисати и преко димензионих промена тј. скупљања узорка. Због сложености процеса он се најчешће проучава преко модела две сфере приказаног на сл. 1.2.-1. Када се две сфере, које представљају честице испитиваног праха, загреју на довољно високу температуру услед веће покретљивости атома и високог напона пара одиграва се читав низ елементарних процеса транспорта масе који доприносе прирастању сфера. Том приликом долази до формирања и раста врата између честица. Током раста врата растојање између центара сфера може остати непромењено или се смањивати у зависности од механизма који је доминантан у процесу прирастања честица. Промене вредности полупречника контакта и растојања између сфера, уз одређене апроксимације се може повезати са релативним смањењем димензија узорка $\Delta l/l_0$.⁴³

Да би се процес синтеровања одигравао неопходна је енергија која се мора довести систему. То може бити топлотна (загревање материјала), механичка (синтеровање под високим притисцима) или неки други вид енергије (синтеровање у микроталасним пећима). Процес синтеровања одиграва се у системима који се карактеришу стањем термодинамичке неравнотеже, које је последица постојања велике слободне површине система као и постојања равнотежних (тачкастих) и неравнотежних (линијских) дефеката. Сила која покреће синтеровање је слободна енергија система, која се током напредовања процеса смањује због формирања контаката између честица.⁴⁴

Синтеровање започиње образовањем врата, који чини контактну површину између честица, а који се са напредовањем процеса повећава уз смањење слободне површине честица. Услед смањења слободне површине смањује се и укупна слободна енергија система, која је покретачка сила синтеровања. Проблем за правилно схватање процеса синтеровања представља свакако немогућност симултаног праћења деловања елементарних процеса који доприносе, сваки понаособ или више њих истовремено, срастању честица. Због тога се у пракси најчешће процес проучава феноменолошки.



Сл. 1.2.-1. Модел прирастања две сфере: I - растојање између центара сфера остаје константно, II - растојање између центара сфера се мења³¹

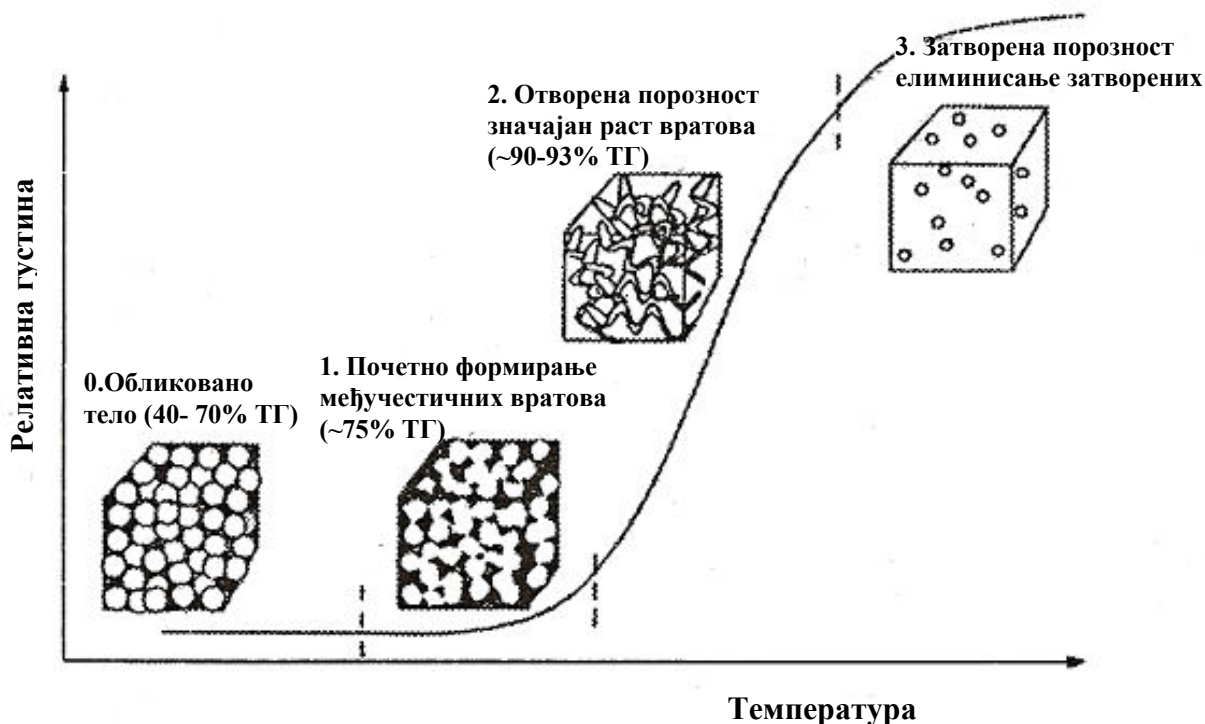
Процес синтеровања се може условно поделити у три стадијума: почетни, средњи и завршни.^{45, 46, 47, 48, 49, 50} На сл. 1.2.-2. је шематски приказано синтеровање обликованог тела (које обично има густину 35 до 65 % теоријске густине) до густе керамике кроз све три фазе. Оштра граница између наведена три стадијума синтеровања не постоји.

а) У почетној фази синтеровања долази до почетка стварања контактних вратова између честица. Током ове фазе густина испресака се мало мења и она на крају фазе има вредности око 60–75% теоријске густине. Ова фаза се карактерише почетним растом вратова при чему честице задржавају своју индивидуалност. Доминантна је отворена порозност, са порама неправилног облика, и присутан је лом између зрна.

б) Другу фазу синтеровања (интермедијарна фаза) одликује брз раст вратова, при чему честице губе своју индивидуалност, док се простор између честица значајно мења облик. Поре добијају правилнији облик, започиње њихово затварање, раст зрна и

миграција границе.⁵¹ Евидентно је значајно повећање густине, тј. денсификација је најинтензивнија. Заступљени су како лом између зрна, тако и лом кроз зрно.

в) У току крајњег стадијума синтеровања долази до раста зрна. Догађа се када отворене поре услед скупљања постају сувише уске да би биле стабилне и прелазе у затворене, тада синтеровање улази у завршну фазу. Ова фаза се дешава при вредностима теоријске густине од 90 до 93 %. Финалну фазу карактерише елиминација затворених пора и приближавање теоријској густини.⁵² Доминантан је лом кроз зрно а микроструктура је приближно хомогена.

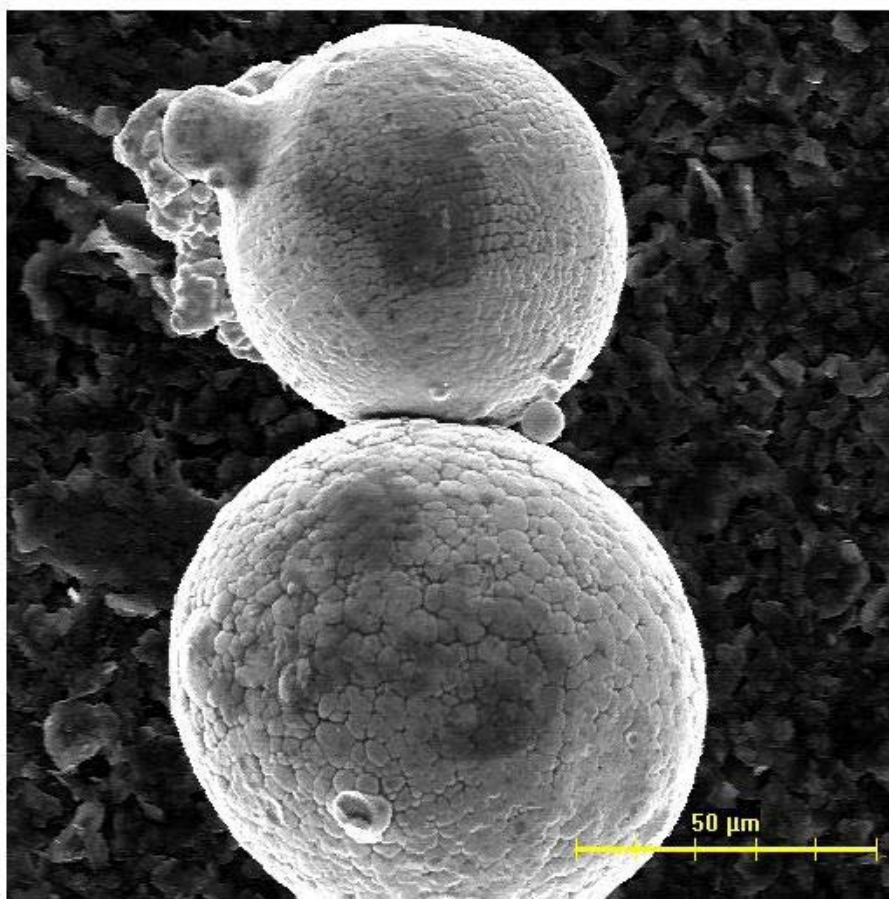


Сл. 1.2.-2. Шематско представљање промене релативне густине у функцији температуре синтеровања⁵²

У практичном раду велики утицај на синтеровање имају технолошки фактори као што су: величина и облик честица полазног праха, чистоћа полазних прахова, густина испреска (односно притисак пресовања), температура синтеровања, режим синтеровања, хемијска природа гасне средине у којој се изводи синтеровање и други фактори.

1. 2. 2. Основни механизми процеса синтеровања

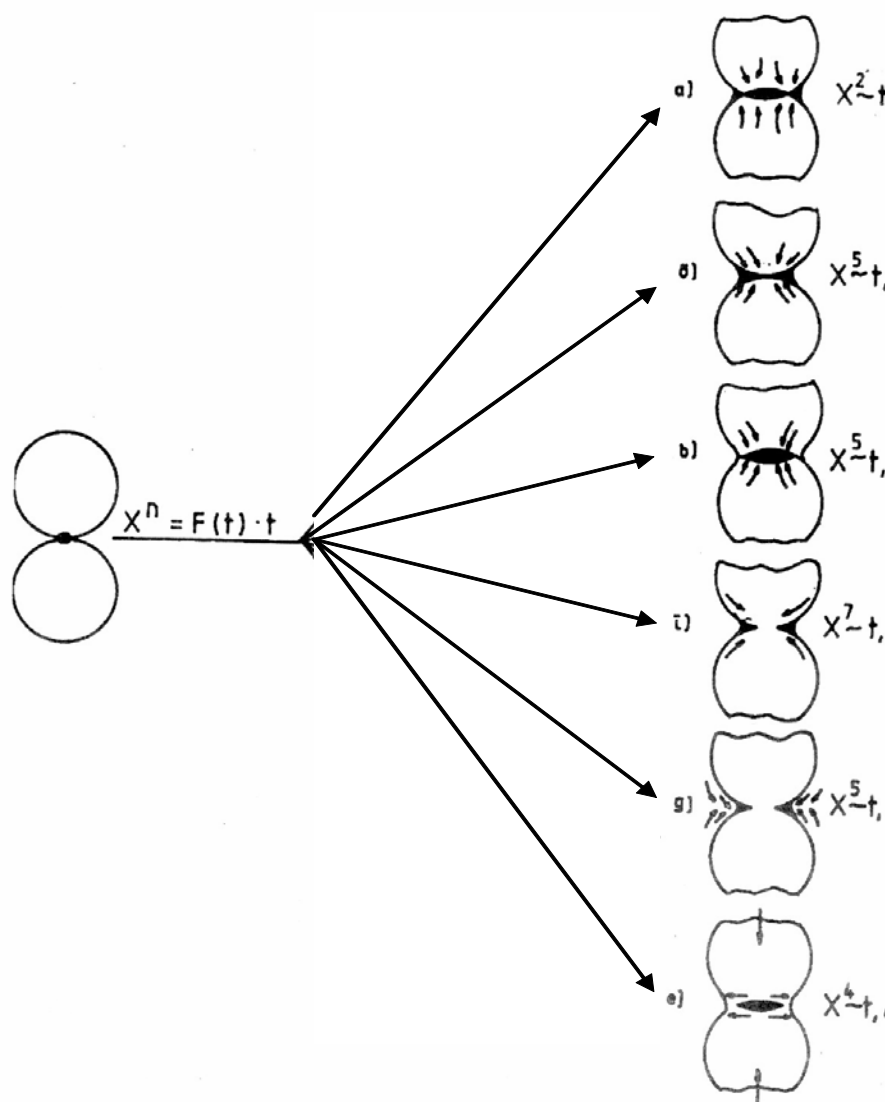
Обзиром да у литератури постоји читав низ једначина које описују процес синтеровања, то нам свакако указује на велику сложеност процеса, јер се свака од тих једначина односи или на поједине фазе синтеровања или пак поједине механизме. Стога се основна питања која се односе на кинетику и механизам решавају користећи неки од модела (модел две сфере, модел сфере и равне плоче,...), а најчешће модел две сфере, сл. 1.2.-3. При проучавању процеса синтеровања прати се раст површине контактеног врата, односно релативна промена линеарних димензија кугли. На сл. 1.2.-3. приказан је модел прирастања две кугле снимљен скенирајућим електронским микроскопом.



Сл. 1.2.-3. Модел прирастања две реалне честице снимљен електронским микроскопом

На повишеним температурама, када су дифузиона покретљивост атома и напон пара материјала довољно велики, раст површине контакта може да буде последица неколико механизма, приказаних на сл. 1.2.-4. Различите врсте дифузије материјала у чврстом стању омогућавају транспорт материје захваљујући разлици концентрације на

конвексној и конкавној површини (врат има конкавну површину, док честице које се синтерују имају конвексну површину).



Сл. 1.2.-4. Шема синтеровања модела две сфере : а) вискозни ток, б) запреминска дифузија, в) запреминска дифузија, г) површинска дифузија, д) испаравање - кондензација, е) синтеровање под притиском²³

Вискозни ток се састоји од деформације кристалне структуре под утицајем површинског напона. Транспорт масе је последица усмереног кретања атома из запремине честица у контактни врат. У току процеса рад који врше силе површинског напона се изједначава са радом сила унутрашњег трења. Долази до увећања контактнег

врата и смањења растојања између честица као последице кретања атома из запремине у подручје додира сфера.³¹

Површинска дифузија је најопштији механизам који се јавља у току синтеровања кристалних материјала. Овде је доминантан спонтани транспорт атома по површини честица од конвексних површина ка конкавним. Током раста контактнoг врата растојање између центара сфера остаје неизмењено, тј. нема повећања густине тродимензионалног компакта. Најзаступљенији је механизам на нижим температурама и за ситније честице.

Запреминска дифузија је механизам код кога се остварује пренос масе дифузионим током атома са површине честица у контактни врат. На брзину дифузије, у случају синтеровања наведеним механизмом, значајну улогу има концентрација ваканција. Ово је веома битно за допиране материјале где ваканције директно зависе од концентрације допанта. На тај начин ће концентрација додатог материјала утицати на коефицијент дифузије, а послеедично и на пренос масе.

Испаравање – кондензација – пренос масе се одиграва услед разлике напона паре чврсте фазе у различитим деловима система. Захваљујући постојању већег напона паре чврсте фазе на конвексној површини, а мањем на конкавној, материјал испарава са конвексне површине и преко гасне фазе се преноси на конкавну, где кондензује. Тиме се повећава контакт између честица. Растојање између честица се не мења, тако да механизам испаравање – кондензација не доприноси скупљању система.

Дифузија по граници зрна је механизам у коме се транспорт масе врши са граничне области између честица ка површини врата, дифузијом дуж саме границе. Допринос овог механизма укупном транспорту масе није велики јер је простирање границе зрна ограничено. Област границе зрна не прелази вредност три атомска пречника. Граница зрна има посебан значај када је реч о наноматеријалима где су зрна реда величине неколико нанометара. ц, тако и природе границе зрна. Дифузија материје из границе зрна у површину врата обезбеђује приближавање честица, што производи ефекат скупљања испреска током синтеровања. Такође изазива и промену облика и величине пора, односно смањења порозности.

Кинетику синтеровања модела две кугле изложеним механизмима објашњава општа једначина:

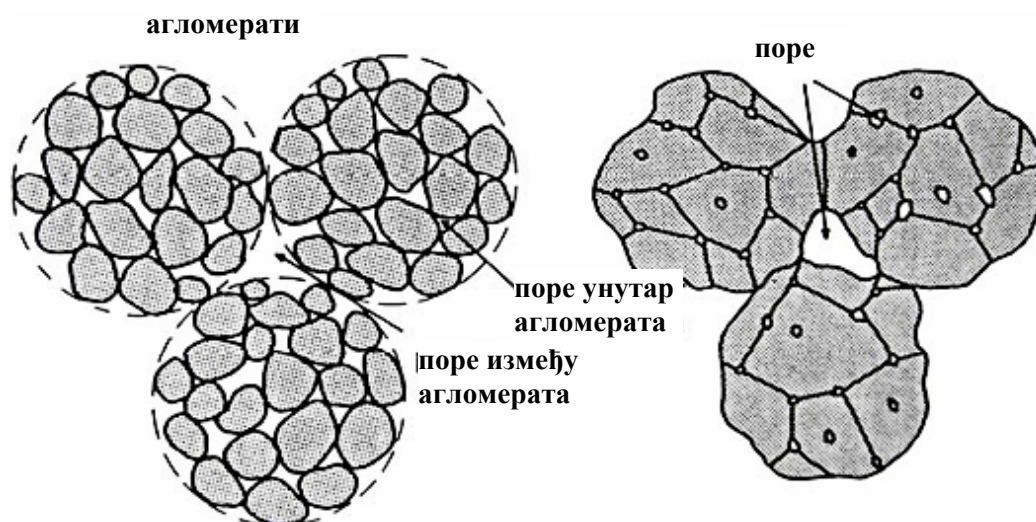
$$x^n = A(T) \cdot t \quad (1.2.-1)$$

где је: x - полупречник кружне површине контакта две кугле, $A(T)$ – функција која зависи од температуре, геометрије карактеристичних параметара транспорта масе, n – константа која зависи од механизма транспорта масе и t – време.²³ Вредности коефицијента n су 2 за механизам транспорта масе вискозним током, 5 за запреминску дифузију, 7 за површинску дифузију и 5 механизам транспорта масе кроз гасну фазу.

Посматрање синтеровања преко деловања само једног од наведених механизма транспорта масе није дало задовољавајуће резултате. Најреалнији прилаз објективном тумачењу процеса мора да укључи комплексну анализу свих механизма који могу истовремено деловати током синтеровања.

Један од веома битних питања које треба разумети у оквиру проучавања процеса синтеровања, је начин елиминације пора током процеса. Из великог броја експерименталних резултата закључено је да се спорије згушњавају тела која садрже велике поре, док се мање поре могу елиминисати из система на знатно нижим температурама. Одавде произилази да температуру синтеровања контролишу највеће поре. Систем ће ући у завршну фазу синтеровања када се постигне температура довољна да обезбеди пораст величине зрна до тог нивоа да критична величина пора достигне величину највећих пора у материјалу. Односно када се достигне стадијум у коме су све поре мање од критичне величине, може доћи до потпуног згушњавања керамичког испреска. На тај начин се објашњава лоша синтерабилност агломерисаних прахова.⁵²

Агломерати су скуп повезаних малих честица праха које приликом синтеровања формирају велике поре унутар компакта. Како процес напредује поре између агломерата постају све веће, а поре унутар агломерата се смањују. Агломерација или други поступци чијим се деловањем формирају различите величине пора сузбијају синтеровање све док постоје те две врсте пора у структури – веће између агломерата и мање унутар агломерата. Са одмицањем процеса велике поре расту а мале се скупљају. У случају испресака велике полазне густине, поре између агломерата су смањене и негативан ефекат постојања две врсте пора је смањен.^{50, 53}



Сл. 1.2.-5. Шематски приказ синтеровања агломерисаних прахова⁵⁰

1. 2. 3. Синтеровање активираних прахова

Активирано синтеровање се може дефинисати као синтеровање механички третираних односно дисперзних прахова са нарушеном кристалном структуром. Почетна неуређена структура омогућава да се снизи температура и/или скрати време синтеровања, а као последицу има и углавном боља својства добијеног материјала.²⁸ Теоријски се може предвидети, а у пракси је потврђено, да се са смањењем величине честица, повећава згушњавање.^{54, 55} Са друге стране запажено је да се неки прахови са ситним честицама слабо синтерују што је ефекат синтеровања унутар агломерата. Овај ефекат је посебно изражен код синтеровања ултрадисперзних прахова.^{54, 56, 57, 58}

При спором загревању може доћи до релаксације структуре честица, која је била нарушена активацијом, на ниским температурама услед анихилације постојећих дефеката. У таквим случајевима запажа се знатно мање скупљање узорка без обзира што је коришћен прах високе активности. Обзиром да много фактора утичу на процес синтеровања, неке закључке је могуће уопштити само као путоказ за одређену врсту материјала и параметре механичког третмана и синтеровања.

Узимајући у обзир својства прахова добијених механичком активацијом (дисперзност, промењена специфична површина, повећана дефектност структуре), њиховом употребом се могу знатно убрзати процеси током синтеровања.⁵⁹

Активност система се са термодинамичког становишта може дефинисати преко промене унутрашње енергије што описује једначина (1.2.-2):

$$\Delta U = U_a - U \quad (1.2.-2)$$

где су: U_a и U унутрашња енергија активiranог и не активiranог система.

1. 2. 4. Реакционо синтеровање

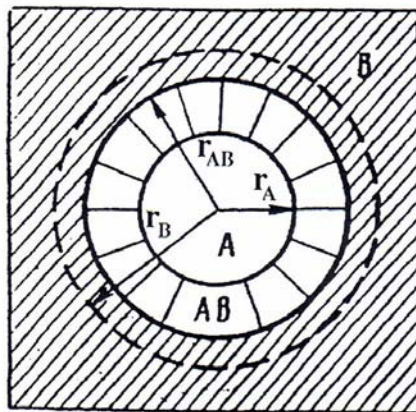
Добијање материјала реакцијама између различитих фаза од којих је бар једна чврста називају се реакције у чврстој фази. Обзиром да се и током синтеровања могу одигравати хемијске реакције, такав процес називамо реакционо синтеровање.²³ Условљено је првенствено реакционом способношћу материјала у чврстој фази, која је резултат структуре и енергетског стања чиниоца. Као продукт реакционог синтеровања добија се ново хемијско једињење.

Хемијска реакција се одиграва на граничној површини између фаза. Запажено је да посебну активност показују места у кристалу која поседују дефекте, а такође и да су реактивнији атоми на површини од атома смештених дубље у запремини кристала.

Кинетика реакције и морфологија продуката реакционог синтеровања функција је много параметара, међу њима најзначајнији утицај имају: величина зрна, расподела величине зрна, порозност, контактне површине реактанта, њихови напони пара,... Да би добијени продукт реакције са жељеним својствима мора поседовати одговарајућу структуру, која је последица параметара реакције. Због тога можемо претпоставити да је једначина која описује кинетику процеса комплексна и функција великог броја параметара које је тешко контролисати током реакционог синтеровања.^{60, 61} Јандер (W. Jander), уз одређене претпоставке, даје кинетичку једначину која описује реакције у чврстој фази. У једначини се полази од претпоставке да је сфера реактанта А смештена у медијум В и да се ширина продукта реакције повећава по поараболичном закону, сл. 1.2.-6.:

$$\left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = \frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2} \quad (1.2.-3)$$

где је: r_A – пречник сфере А, x – релативна количина реактанта А који је изреаговао и k – константа брзине реакције.



Сл. 1.2.-6. Шематски приказ реакције сферних честица по Јандеру. ⁶²

И поред одређених недостатака које овај модел показује, ипак је најчешће коришћен и најцитиранији за описивање реакција у чврстој фази.

Евидентно је да у процесима добијања савремених материјала веома битну улогу има синтеровање вишекомпонентних система. Међутим, услед велике сложености система још увек не постоји теорија која је у стању да обухвати све релеванте факторе и предвиди све параметре оваквог процеса. ⁶³

1. 2. 5. Повезаност процеса синтеровања и механичке активације

У процесу производње керамичких материјала један од најбитнијих фаза је синтеровање. При томе се од ових керамика захтевају посебна унапред задата својства и наравно да процес производње буде економичан. ⁶⁴ Да би се добили материјали задатих својстава приликом синтеровања треба водити рачуна о више фактора истовремено. Овде посебно значајну улогу имају величина и облик честица, чистоћа полазних прахова, густина испреска, режим синтеровања (температура и дужина синтеровања), атмосфера у којој се обавља процес, постојање примеса,....

Емпиријски је утврђено да смањење величине зрна реактанта у смеси оксида доводи до повећања константе брзине изотермског процеса без промена енергије активације процеса. ⁶⁵ Овде значајну улогу има механичка активација током које се значајно повећава специфична површина честица.

Превише мале честице захтевају примену већег притиска при пресовању, испресци се раслојавају због нехомогеног паковања и задржавања гаса, па током синтеровања долази до појаве пукотина.

Присуство крупних честица условљава прекомерни раст зрна при синтеровању. Зависно од потреба, подешавањем услова предтретмана, полазни прах се припрема тако да има унапред познату расподелу величина честица.

2. 3. Електрокерамика

1. 3. 1. Електрокерамички материјали

Керамика је по дефиницији неорганичко, неметално, нерастворљиво у води једињење које показује јонски карактер везе. Заједно са револуционарним развојем електронике у другој половини XX века, откривен је велики потенцијал керамичких материјала, који су нашли примену у широком спектру електричних и микроелектронских уређаја.⁶⁶

Електрокерамика укључује више врста керамика међу којима и диелектрике и проводне керамике. Диелектрици се деле на линеарне и нелинеарне диелектрике, а свака категорија укључује велики број материјала. Група коју чине проводне керамике су још бројније и чине их суперпроводници, проводници и полупроводници, а укључују електронску и јонску проводност.⁶⁷ Поред наведених група ту су још и магнетне и оптичке керамике.

Електрокерамике се користе за микроелектронске компоненте као што су интегрисани кондензатори, електрокерамичке меморије које су већ одавно на тржишту, док је усавршавање фероелектричних транзистора још у развоју. Паралелно, велика област електрокерамичких сензора и актуатора у области микросистема се развија: вишефункционални микросензори и микроактуатори на бази електрокерамике, у којима се комбинују керамички филмови и микротехнологија да се добију уређаји за контролу производње, праћење животне средине и примене у биомедицини, су већ у употреби.⁶⁷

Нови тренд у науци и индустрији је свакако смањење димензија компоненти и уређаја на бази електрокерамике. Стога, ефекти који су одговорни за понашање система нано димензија, процеси везани за нанотехнологије као и коришћење нових техника за карактеризацију су од посебног значаја. Поред конвенционалног начина добијања керамика у виду праха, последњих година је веома заступљено добијање електрокерамика у виду танких и дебелих филмова разним техникама депозиције као што су распршивање, пулсна ласерска депозиција, хемијска депозиција из раствора и хемијска депозиција из гасне фазе. Овим техникама синтетисана електрокерамика је

микроскопских димензија без процесирања праха, као интермедијерног корака у обради, обично на температурама знатно нижим од температура синтеровања за дати материјал.⁶⁶

Једна од значајнијих примена електрокерамика је за меморије у информационим системима, DRAM (dynamic random access memory), јер нуде неколико предности: повећање густине меморије као и ниске напоне и велике брзине за непроменљиве меморије. DRAM је најзначајнија меморија у чврстом стању због једноставности, велике брзине писања и брисања и мале потрошње струје. Модификација геометрије кондензатора у циљу повећања, или макар одржања исте вредности капацитета, упркос смањењу површине ћелије су стигле до границе за SiO/SiN диелектрике па отуда потреба да се они замене са материјалима високе пермитивности. У ту сврху се за ове уређаје користе најчешће у последње време (Ba,Sr)TiO₃ (BST) са диелектричном константом преко 200.⁶⁷

Посебан напредак ја направљен у 1Т (1 транзистор) меморијама на бази фероелектрика. Меморија је транзистор који ради на принципу ефекта фероелектричног поља (FeFET-ferroelectric field effect transistor) у коме је фероелектрични слој депонован преко гејта.⁶⁷ Након примене пулсног напона на гејт, фероелектрик је поларизован у датом правцу. Струја дрејн електроде је тада контролисана нивоом поларизације фероелектричних слојева. Предност уређаја са овим типом меморије је недеструктивни мод читавања, малих су димензија, имају само један транзистор и немају кондензатор, стабилни су и брзи и стога веома интересантни за меморије велике густине. За сада постоје два правца развоја: један где се фероелектрични слој наноси директно на Si (нпр. BaTiO₃), и други случај да је слој фероелектрика раздвојен од силицијума слојем за раздвајање (нпр. Si₃N₄ за SBT-SrBi₂Ta₂O₉).⁶⁸

Експанзија у развоју комуникационих система који раде у микроталасној области паралелно са напредовањем у технологији танких и дебелих филмова води убрзаном развоју у области интегрисаних уређаја и вишекомпонентних модула који садрже електрокерамичке пасивне компоненте. У последње време истраживања диелектричних резонатора су изузетно атрактивна због брзог развоја телекомуникација и сателита за емитовање који раде у области микроталаса. Диелектрични резонатори имају изузетно велику улогу у смањењу величине компонената као што су осцилатори, појачивачи, филтери,... Минијатуризација микроталасних кола захтева употребу

материјала са високом вредношћу диелектричне константе, ниском вредношћу диелектричних губитака и добре температурске стабилности. Атрактиван материјал за примене на високим фреквенцијама је магнезијум титанат због својих добрих диелектричних својстава у микроталасној области, умерено високих вредности фактора добротe, температурског коефицијента резонантне фреквенције блиског нули и ниске цене сировина.⁶⁹ Керамика на бази магнезијум титаната има веома широку примену као диелектрични материјал у резонаторима, филтерима и антенама за комуникационе системе као што су мобилни телефони, радари и глобални позициони системи (GPS) захваљујући својим добрим диелектричним својствима у области микроталаса на којима раде ови уређаји а и због своје добре температурске стабилности. Такође се користи и за израду интегрисаних кола и актуатора, а представља и базични материјал за израду вишеслојних кондензатора.^{70, 71, 72, 73}

Суперпроводни квантни интерферентни уређаји на бази танких филмова HTSC (high T_c ceramic superconductor-суперпроводне керамике са високом T_c), и слични уређаји, се развијају за примену у магнетокардиологији и магнетоенцефалографији, за неструктивно испитивање материјала, микроскопију и геофизику. HTSC керамика је изузетно осетљива на услове добијања и није хемијски и структурно стабилна. Са друге стране, микроструктура и дефектна структура ових материјала има круцијални утицај на транспорт и шум таквих уређаја. Величина шума, односно границе детекције, зависе посебно од кристаличности суперпроводних танких филмова и на међуспој са изолационим слојем. Стога, површински филмови YBa₂Cu₃O_{7-x} нанети на монокристални супстрат подударних решетки показују највећу сензитивност.^{74, 66}

1. 3. 2. Диелектрици

Диелектрици се могу дефинисати као материјали код којих је ширина забрањене зоне већа од 3 eV. Одликују се малом електричном проводљивошћу јер код њих нема слободних електрона, пошто су сви везани за позитивно наелектрисана језгра и припадају одређеним атомима или молекулима.²³ За разлику од проводника за које је карактеристично постојање металне везе, диелектрици се одликују јонском, ковалентном, молекулском или секундарном (дисперзионом) везом.

Проучавање диелектрика је показало да спољашње електрично поље изазива поларизовање диелектрика чија је последица постојање поларизационог (индукованог) поља, антипаралелног спољашњем пољу. Поларизационо поље је увек слабије од

спољашњег, чиме је и условљено постојање поменутог унутрашњег поља у диелектрику.⁷⁵

На понашање диелектрика значајан утицај има јачина спољашњег електричног поља. Постојање ове зависности, односно области поља у којој она долази до изражаја, омогућава да се направи подела диелектрика не линеарне и нелинеарне.

1. 3. 3. Диелектрична својства материјала

1. 3. 3. 1. Поларизација диелектрика

У електричном пољу диелектрични материјали се понашају другачије него слободан простор услед постојања дипола који се под дејством електричног поља орјентишу па такво померање наелектрисања доводи до неутралисања једног дела примењеног поља.

Поларизација је стање диелектрика које се карактерише тиме што електрични моменат неке његове макроскопске запремине има вредност која се разликује од нуле. Степен поларизације одређује се порастом капацитета кондензатора када се ваздух или вакуум између његових плоча замени датим материјалом, а величина која описује овај процес је диелектрична константа или диелектрична пермитивност.⁷⁶

Поларизација диелектричног материјала може бити:^{77, 78}

а) електронска поларизација - деловање електричног поља изазива померање електронског омотача у односу на атомско језгро. Постоји у свим диелектричним материјалима, без обзира да ли у њима њима јавља још неки вид поларизације. За поларне диелектрике је карактеристично да долази до мале али коначне деформације електронског облака, док је код неполарних присутно формирање дипола односно раздвајање центара позитивног и негативног наелектрисања.

б) јонска поларизација – је присутна код диелектрика чију кристалну решетку образују јони. Када спољашње електрично поље изазива промене њиховог међусобног положаја настаје јонска поларизација.

в) оријентациона поларизација – се јавља код поларних диелектрика. Увођењем диелектрика са сталним електричним диполима у електрично поље једним делом диполи се орјентишу. Уређеност није потпуна због непрекидног топлотног кретања дипола који самим тим нису у могућности да се поставе сасвим у правцу поља. Број

орјентисаних дипола расте са порастом јачине електричног поља и са снижавањем температуре.

г) међуслојна поларизација – је последица концентрисања слободних носилаца наелектрисања на местима дефеката који се под дејством спољашњег поља могу померати.⁷⁹

Укупна поларизабилност материјала је сума доприноса свих наведених врста поларизације.

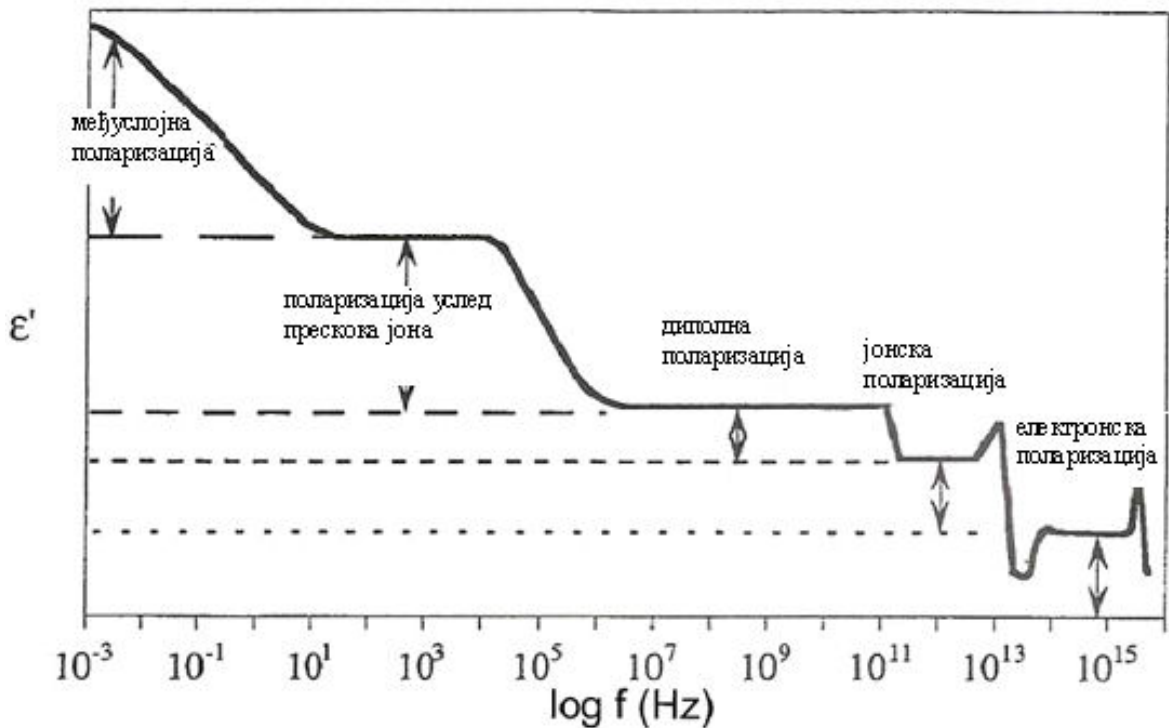
Поларизација диелектрика не дешава се у моменту примене електричног поља него након одређеног времена, познатог као диелектрична релаксација, које је својство карактеристично за врсту поларизације. Уколико је фреквенција примењеног поља већа од фреквенције процеса поларизације, диполи нису у могућности да се довољно брзо орјентишу и поларизација престаје. Обзиром да сваки тип поларизације има карактеристичну фреквенцију може се добити зависност диелектричне пермитивности од фреквенције поља.

Међуслојна поларизација је својствена чврстим диелектрицима дефектне структуре. У случајевима концентрисања слободних наелектрисања на местима дефеката (ваканције, нечистоће, дислокације), тако добијени диполни моменти проузрокују међуслојну поларизацију.

Оријентациона поларизација (обухвата диполну и поларизацију услед прескока јона) карактеристична је за гасовита и течна једињења и неке аморфне диелектричне материјале. Најчешће се код чврсти диелектрика не јавља овај тип поларизације јер на температурама нижим од тачке топљења диполи не могу да се орјентишу под дејством поља.

Јонска поларизација допринеси релативној диелектричној пермитивност на високим фреквенцијама, до инфрацрвене области спектра.

Електронска поларизација обухвата највећи део фреквентног подручја, и једини је процес довољно брз да прати променљива поља у видљивом делу спектра. На сл. 1.3.-1. зависност диелектричне пермитивности од фреквенције примењеног поља.

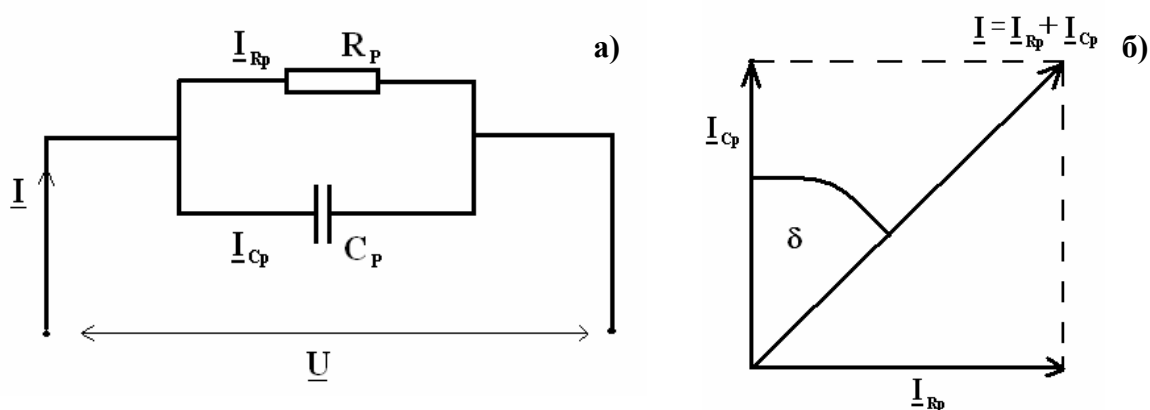


Сл. 1.3.-1. Зависност релативне диелектричне пермитивности од фреквенције⁷⁷

1. 3. 3. 2. Диелектрични губици

Када се диелектрик налази у променљивом електричном пољу у њему долази до губитака енергије због постојања струје цурења. Поред тога губици настају и услед нехомогености материјала као и при поларизацији диелектрика, на учестаностима релаксационих и резонантних појава. Последица су кашњења поларизације која зависи од времена релаксације поларних молекула или времена транспорта јона при топлотном кретању а такође и јонизације ваздушних укључака.

Код идеалног кондензатора фазни угао између фазора напона и струје је 90° , док код реалних кондензатора постоји увек одступање од те вредности. Тангенс угла губитака представља то одступање реалних кондензатора, сл. 1.3.-2.



Сл. 1.3.-2. а) Шема реалног кондензатора представљена модулум паралелне везе електричног отпора R и идеалног кондензатора C , б) Дефиниција тангенс угла губитака

Реални кондензатор се често моделује паралелном везом идеалног електричног отпора R_p и идеалног кондензатора C_p , где је импеданса дата изразом:

$$\underline{Z} = \frac{U}{I} \quad (1.3.-1)$$

$$I = I_{R_p} + I_{C_p} \quad (1.3.-2)$$

$$I_{C_p} = \frac{U}{\underline{C}_p} = \frac{U}{\frac{1}{j\omega C_p}} = j\omega C_p U \quad (1.3.-3)$$

$$I_{R_p} = \frac{U}{R_p} \quad (1.3.-4)$$

$$\underline{Z} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (1.3.-5)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_{R_p}}{I_{C_p}} = \frac{1}{\omega R_p C_p} \quad (1.3.-6)$$

где је: \underline{Z} - комплексна импеданса кондензатора, \underline{U} – комплексни напон на крајевима кондензатора, I_{C_p} – комплексна компонента струје реалног кондензатора која протиче кроз идеални кондензатор C_p , I_{R_p} - комплексна компонента струје реалног кондензатора која протиче кроз идеални отпорник R_p .

Тангенс угла диелектричних губитака изражава се реципрочном вредношћу фактора добротe Q. Тангенс угла губитака описује губитак електричне енергије која се у јединици времена трансформише у неки други вид енергије, најчешће топлотну.

$$\operatorname{tg} \delta = DF = \frac{1}{Q} \quad (1.3.-7)$$

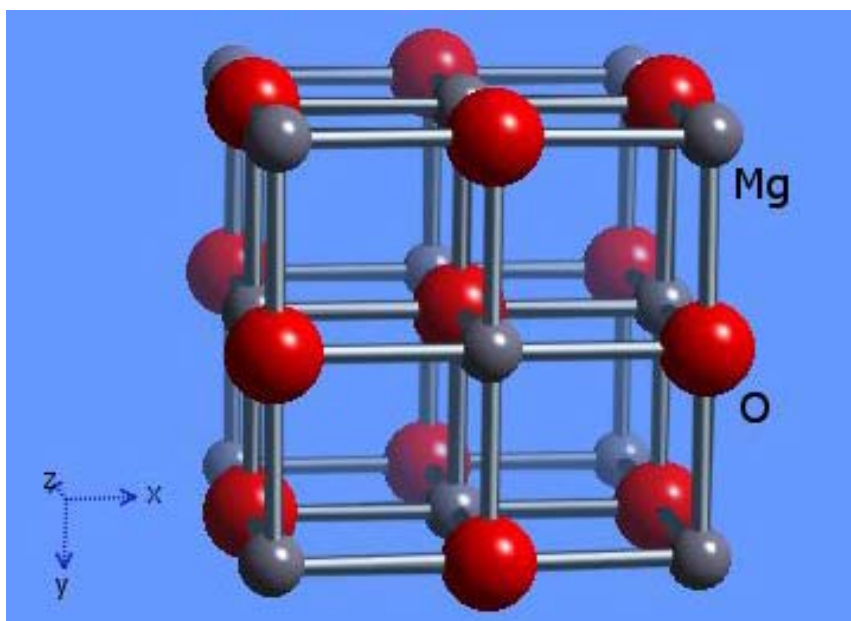
1. 4. Систем MgO-TiO₂

1. 4. 1. Фаза MgO

Магнезијум оксид се најчешће добија оксидацијом метала или загревањем оксидних једињења као што су хидроксид и карбонат.⁸⁰ Жарењем на 800 до 900 °C настаје каустични MgO који се користи за добијање магнезијумовог цемента и при изради обичног цемента. Загревањем до 1600-1700 °C настаје оксид који се употребљава се за израду ватросталних опека.

Синтеровани MgO у облику финог праха се додаје већини оксидних керамика, које имају примену у електротехници, јер има добру топлотну проводљивост и изузетно је добар електрични изолатор.⁸⁰ У процесу синтеровања поспешује и контролише раст кристала и сам процес синтеровања.

Магнезијум оксид има кубну кристалну структуру натријум-хлорида (сл. 1.4.-1.), тј. има јонску везу. Молекулска маса MgO је 40,304 g/mol а теоријска густина 3,6 g/cm³. Температура топљења му је 2830 °C.



Сл. 1.4.-1. Приказ структуре MgO⁸¹

1. 4. 2. Фаза TiO_2

Титанијум диоксид се у природи јавља у три основне модификације: анатас, рутил и брукит. Познате су структуре још пет фаза овог једињења: $\text{TiO}_2 - \text{B}$, $\text{TiO}_2 - \text{R}$, $\text{TiO}_2 - \text{H}$, $\text{TiO}_2 - \text{II}$ и $\text{TiO}_2 - \text{III}$.

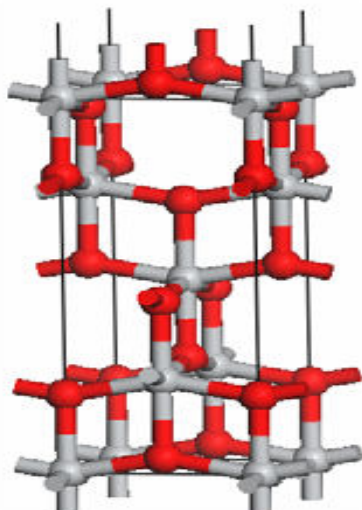
Употребљава у индустрији боја због велике моћи покривања, као бела боја, у козметици, у керамичкој индустрији као састав емајла. Због отпорности на морску воду, титанијумска анода прекривена платином омогућава катодну заштиту од корозије па се користи за израду делова бродова који су изложени дејству морске воде.⁸⁰ У кристалном облику употребљава се као мање вредан драгуљ јер има већи индекс преламања од дијаманта и више сија од њега али има мању тврдоћу .

Молекулска маса му је 79,890 g/mol, а температура топљења 1800 °C.

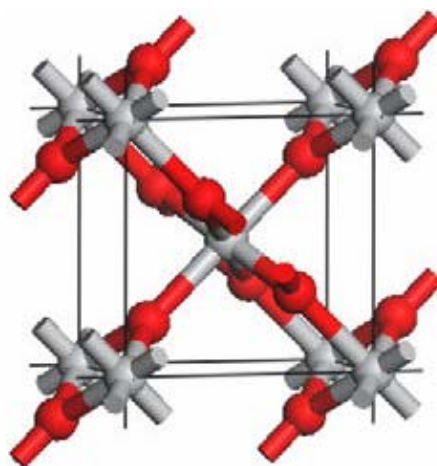
Таб. 1.4.-1. Структурни параметри познатих модификација TiO_2 ^{82, 83, 84, 85, 86}

Структура	Просторна група	Густина (g/cm ³)	Јединична ћелија (nm)
Анатас	<i>I4₁/amd</i>	3,79	a=0,379;c=0,951
Рутил	<i>P4₂/mnm</i>	4,13	a=0,459; c=0,296
Брукит	<i>Pbca</i>	3,99	a=0,917; b=0,546; c=0,514
$\text{TiO}_2 - \text{B}$	<i>C2/m</i>	3,64	a=1,217; b=0,374; c=0,651; $\beta=107,29$
$\text{TiO}_2 - \text{R}$	<i>Pbnm</i>	3,87	a=0,49; b=0,946; c=0,296
$\text{TiO}_2 - \text{H}$	<i>I4/m</i>	3,46	a=0,464; c=0,297
$\text{TiO}_2 - \text{II}$	<i>Pbcn</i>	4,33	a=0,452; b=0,550; c=0,494
$\text{TiO}_2 - \text{III}$	<i>P2₁/c</i>	5,09	a=0,464; b=0,476; c=0,481; $\beta=99,2$

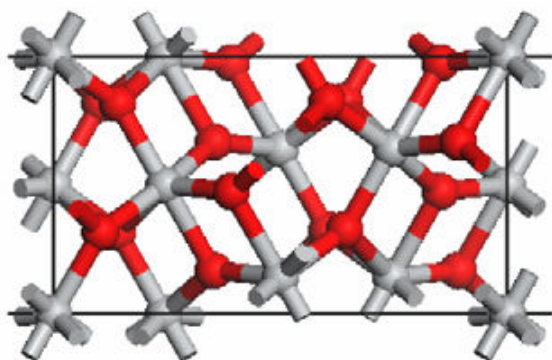
Сл. 1.4.-2. приказује структуру кристалних модификација TiO_2 .



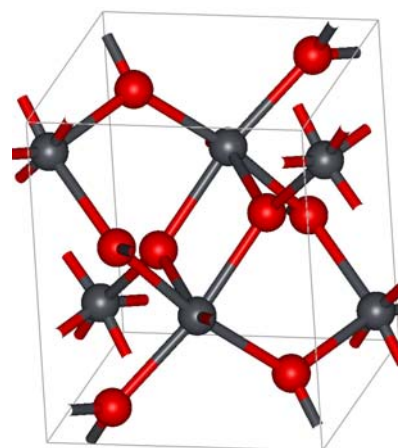
Анатас



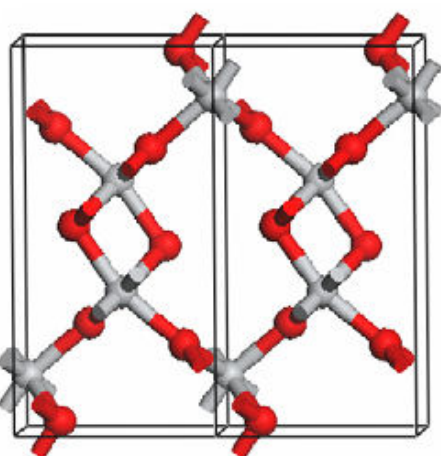
Рутил



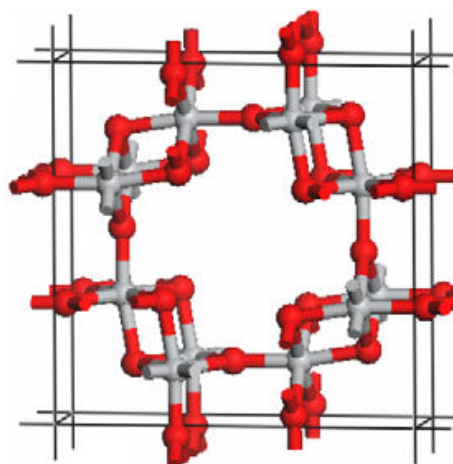
Брукит



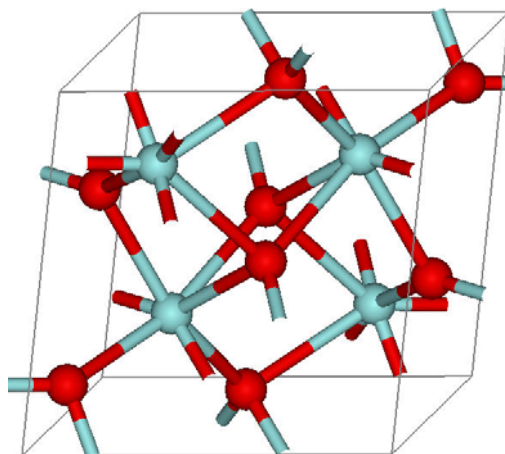
TiO_2 II



TiO_2 R



TiO_2 H

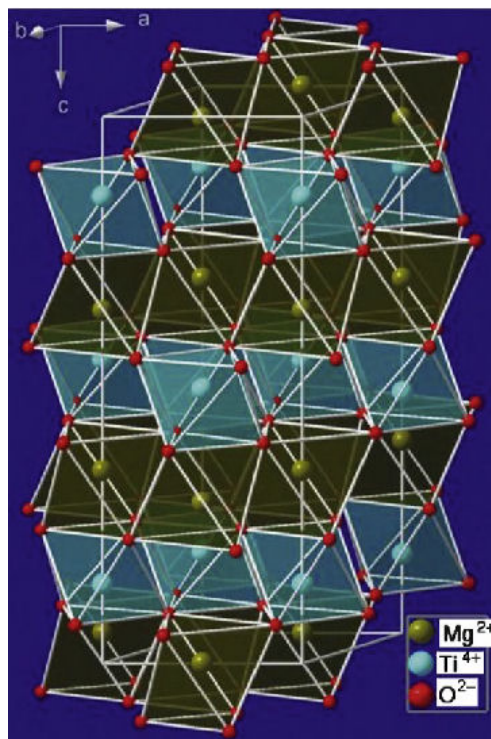


TiO₂ III

Сл. 1.4.-2. Приказ кристалне структуре TiO₂⁸⁷

1. 4. 3. Фазе MgTiO₃ и Mg₂TiO₄

Постоји више начина добијања магнезијум титаната познатих из литературе. Међу њима су метода реакције у чврстом стању, термална декомпозиција пероксидних прекурсора, хидротермална механо хемијска комплексометрија, сол-гел методе, хемијска копреципитација, метода таложења из метал-органичких раствора, ... Свака метода има своје предности и недостатке. Реакција у чврстом стању је метода која се веома често користи због своје једноставности, релативно јефтине опреме, добијања већих количина материјала, али се на овај начин увек појављује извесна количина метастабилног MgTi₂O₅ и температура синтеровања је око 1400 °C. Чак и методом хидротермалне механо-хемијске комплексометрије се у финалном материјалу појављује извесна количина MgTi₂O₅. Сол-гел метода је корисна и атрактивна метода за припрему честица нано димензија због својих бројних предности: добре стехиометријске контроле и добијања ултрафиних честица са веома уском расподелом величина честица у релативно кратком времену и ниским температурама. Њен недостатак је што је комплексна метода, скупа и добијају се релативно мале количине материјала.⁷³ MgTiO₃ спада у перовскитне материјале. Сл. 1.4.-3. приказује просторну структуру магнезијум титаната.



Сл. 1.4.-3. Просторна структура кристала MgTiO₃⁸⁸

Кристална структура MgTiO₃ је ромбоедарска, просторна група $R\bar{3}$. Димензије јединичне ћелије су: $a=0,5086$ nm и $c=1,4093$ nm а $Z=6$.⁸⁹

Састав MgTiO₃ је следећи: O – 39,94%, Ti – 39,84 % и Mg – 20,22%. MgTiO₃ спада у групу перовскита опште формуле ABO₃, где је А једно-, дво- или тровалентни метал а В одговатајући тро-, четворо- или петовалентни елемент. Да би перовскитна структура могла бити формирана, према геометријским захтевима В. М. Голдшмита, између јонских радијуса мора постојати веза облика:

$$r_a + r_o = t \sqrt{2} (r_b + r_o) \quad (1.4.-1)$$

где су: r_a , r_o , r_b - одговарајући јонски радијуси а t - фактор толеранције.⁹⁰

Фактор толеранције може имати вредности у интервалу $0,85 < t < 1,05$ да би дошло до формирања перовскита.

MgTiO₃ (geikielit) спада у групу рутилних керамика са вредностима диелектричне константе $\epsilon \sim 17$, фактора добротe изнад 20 000 на 8 GHz и негативне вредности температурског коефицијента резонантне фреквенције.^{91, 92, 93}

Илменитна структура побуђује велику пажњу због својих диелектричних својстава захваљујући изолацији TiO₆ октаедарског слоја слојем MO₆ октаедара и

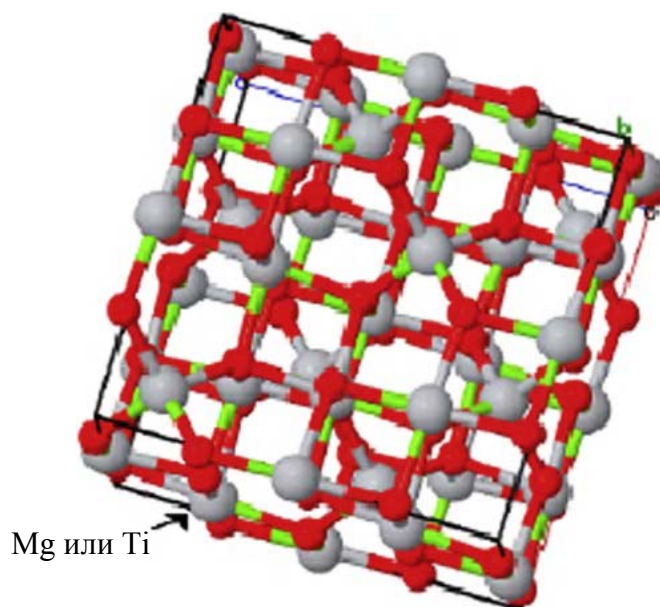
катјонских ваканција у поређењу са перовскитима титаната. У илменитној структури сваки TiO_6 октаедарски слој је смештен између два слоја MO_6 октаедара, који су модификовани $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁹³

Формира се на температури изнад $600\text{ }^\circ\text{C}$ и стабилан је на температурама од собне до температуре топљења.⁹⁴ Најстабилнија је фаза магнезијум титаната, задржава потпуни ред у дистрибуцији $\text{Mg} \cdots \text{Ti}$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$.⁸⁸

Mg_2TiO_4 (quandilite) има или кубну структуру са параметром решетке $a=0,840\text{ nm}$ на $700\text{ }^\circ\text{C}$ (просторна група $Fd\bar{3}m$, спинел) или тетрагоналну структуру са параметрима $a=0,594\text{ nm}$ и $c=0,842\text{ nm}$ (просторна група $P4_122$, спинел) на $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Mg_2TiO_4 кристалише у кубну решетку, са $[\text{Mg}(\text{MgTi})\text{O}_4]$ инверзном структуром, где Mg^{2+} заузимају део Ti^{4+} места у решетки.

Синтетички Mg_2TiO_4 је инверзни спинел у коме случајни распоред Mg и Ti у октаедарским позицијама даје вредност конфигурационе ентропије од $11,5\text{ J/K/mol}$. Просторна структура Mg_2TiO_4 приказана је на сл. 1.4.-4.



Сл. 1.4.-4. Просторна структура Mg_2TiO_4

Има фазни прелаз из кубне у тетрагоналну структуру на температури $660\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ укључујући појави уређења дугог домета на октаедарским позицијама.⁸⁸

Инверзни спинел је посебно интересантан због својих оптичких својстава која се користе у интегрисаним оптичким колима и као диелектрични материјал са диелектричном константом $\epsilon \sim 14$.^{88, 92, 95}

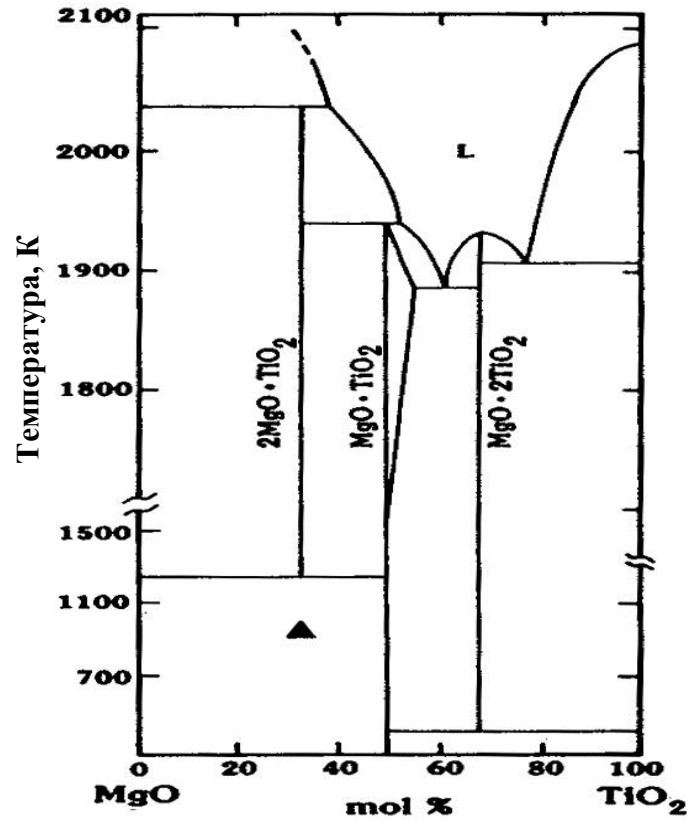
1. 4. 4. Фазни дијаграм MgO-TiO₂

У систему MgO-TiO₂ познато је неколико једињења: MgTi₂O₅ (дититанат), Mg₂TiO₄ (ортотитанат) и MgTiO₃ (метатитанат).

На основу мерења параметара решетке рендгенском дифракцијом и Ритвелдовога утачњавања података добијених дифракцијом неутрона одређена је дистрибуција катјона у решетки и њихове варијације са променом брзине брзог хлађења. На тај начин се задржава структура система која је формирана на високим температурама, а уједно се спречава одигравање процеса које се дешавају приликом постепеног хлађења, као што су фазне трансформације.

MgTiO₃ је најстабилнија фаза која задржава потпуно уређену структуру у односу на распоред Mg – Ti катјона до 1400 °C . Структура му је изведена из структуре корунда распоређивањем катјона у две супротне октаедарске позиције. У температурском интервалу од 700 - 1400 °C магнезијум титанат је потпуно стабилан.

MgTi₂O₅ (karrooite) има псеудобрукитну структуру. Катјони су распоређени на два различита октаедарска места. Дистрибуција катјона му је веома значајна јер постоји вероватноћа комплетне прерасподеле између нормалног и инверзног положаја. Конфигурациона ентропија као и дистрибуција катјона му је веома зависна од температуре. Јавља се на температурама испод 450 °C.



Сл. 1.4.-5. Фазни дијаграм система MgO-TiO_2 ⁹⁶

Mg_2TiO_4 има структуру инверзног спинела, мада се не може апсолутно искључити могућност одступања од потуно инверзног карактера. $Fd3m$ група симетрије указује да је дистрибуција Mg и Ti у октаедарским позицијама случајна.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2. 1. Механичка активација прахова

2. 1. 1. Млевење

За истраживања у оквиру ове докторске дисертације коришћени су прахови MgO (99% р. а. Sigma - Aldrich) и TiO₂ (99,8% р.а. Sigma - Aldrich). Смеше полазних прахова масе 25,00 g у молском односу MgO:TiO₂ = 2:1 су механички активирани у високоенергетском планетарном млину са куглама. Посуда, запремине 500 cm³, као и кугле пречника 10 mm су од цирконијум оксида. Однос масе кугли и масе праха током млевења је био 20:1.

Уређај на коме је вршена механичка активација је високоенергетски планетарни млин типа RETSCH TYPE PM100. Прахови су потврђени млевењу у временским интервалима од 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута у атмосфери ваздуха.

Узорци су означени према дужини механичког третмана и температуре синтеровања, а ознаке су дате у таб.2.1.-1.

Таб. 2.1.-1. Ознаке прахова и синтерованих узорака коришћене у дисертацији

Време активације (мин)	Ознаке праха	Синтеровани узорци			
		1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
0	MT0	MT0-1100	MT0-1200	MT0-1300	MT0-1400
5	MT5	MT5-1100	MT5-1200	MT5-1300	MT5-1400
10	MT10	MT10- 1100	MT10- 1200	MT10- 1300	MT10- 1400
20	MT20	MT20- 1100	MT20- 1200	MT20- 1300	MT20- 1400
40	MT40	MT40- 1100	MT40- 1200	MT40- 1300	MT40- 1400
80	MT80	MT80- 1100	MT80- 1200	MT80- 1300	MT80- 1400
120	MT120	MT120- 1100	MT120- 1200	MT120- 1300	MT120- 1400

2. 1. 2. SEM анализа

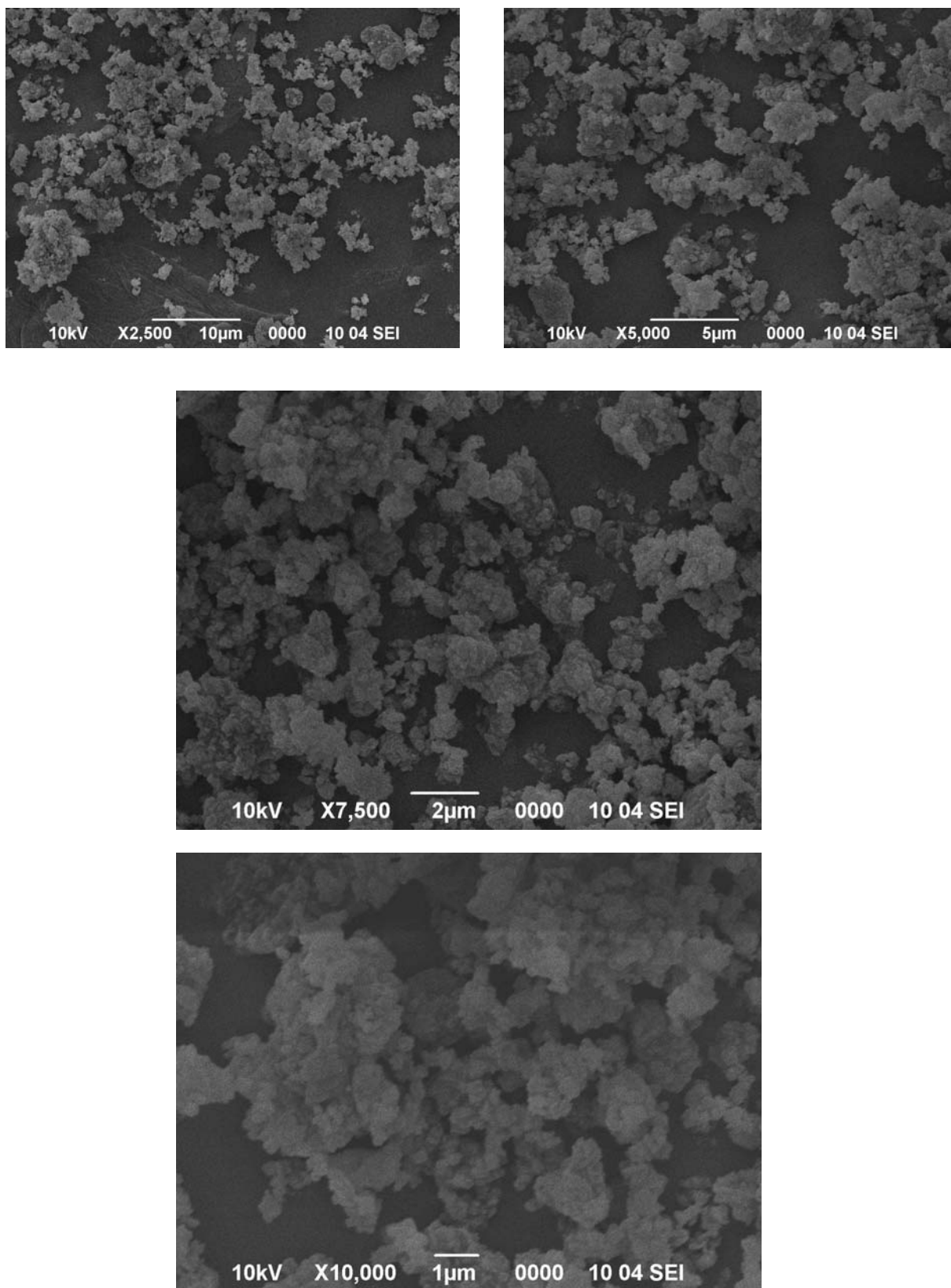
Испитивање морфологије и микроструктурних својстава почетних прахова као и смеша механички активираних прахова система MgO-TiO₂ вршена је методом скенирајуће електронске микроскопије. Овом методом испраћен је како утицај механичке активације на ерозију површине честица, тако и на ситњење честица полазног праха, појаву агломерата,...

Еволуција микроструктуре полазних прахова, као и механички активираних и касније синтерованих узорака праћена је на уређају SEM, JSM-6390 LV JEOL.

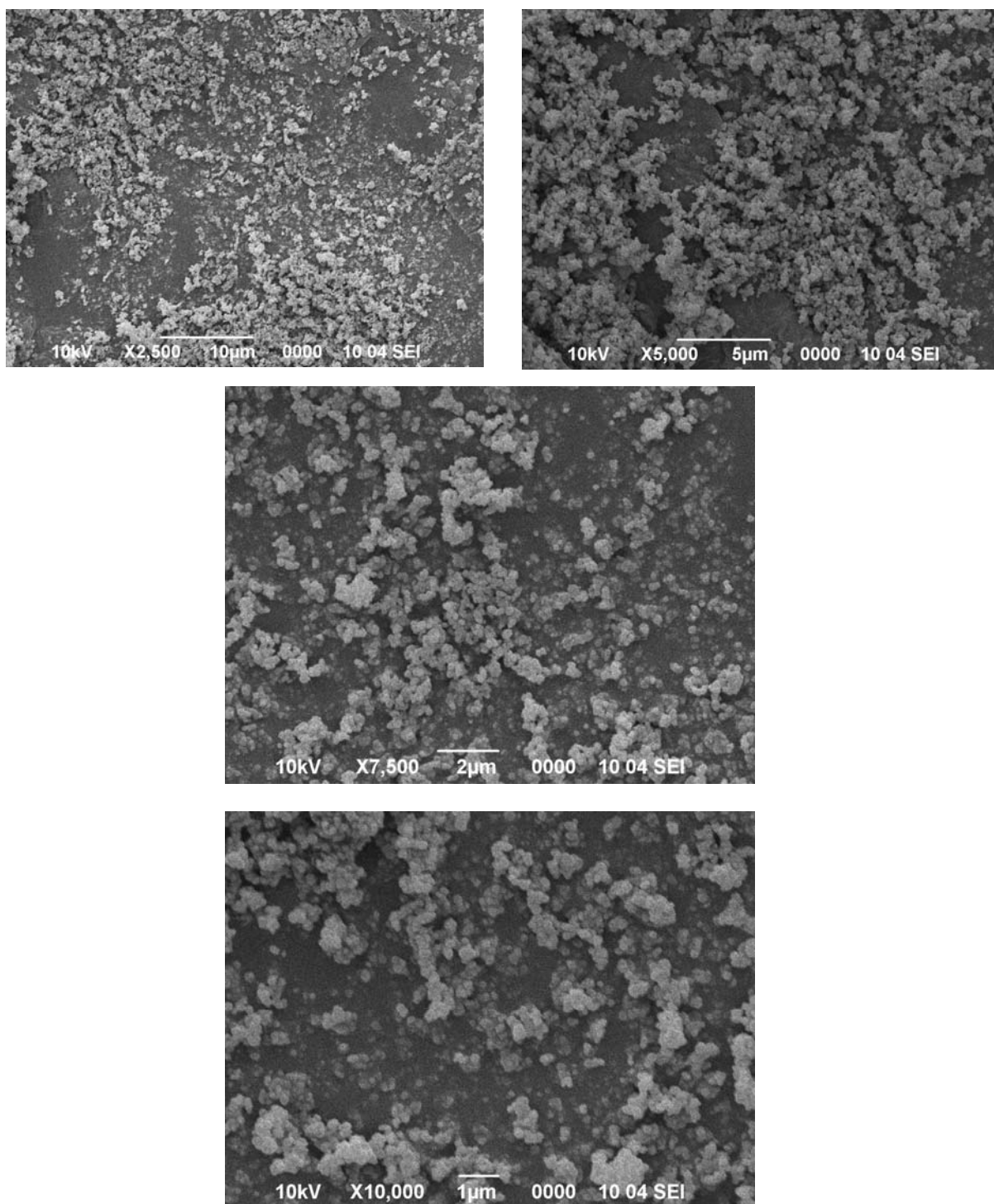
За SEM анализу узорци су припремани тако што су испитивани прахови нанети у танком слоју на електропроводну траку која је служила као носач. Та површина је напаравана танким слојем злата на уређају Sputter Coater BALTEC SCD 005, да би се елиминисало нагомилавање негативног наелектрисања на испитиваној површини узорка које скретањем примарних и емитованих електрона може довести до губљења слике.

Скенирајуће електронске микрографије почетних (MgO и TiO₂) и механички активираних прахова (MT0, MT5, MT10, MT20, MT40, MT80 и MT120) при различитим увећањима су приказане на сл. 2.1.-1. а), б) и 2.1.-2. а), б), в), г), д), ђ) и е).

Скенирајуће електронске микрографије полазног магнезијум оксида показују да се прах састоји од ситнијих честица приближно сферног облика величине око 500 nm и крупнијих агломерата неправилног облика димензија 2-3 μm.

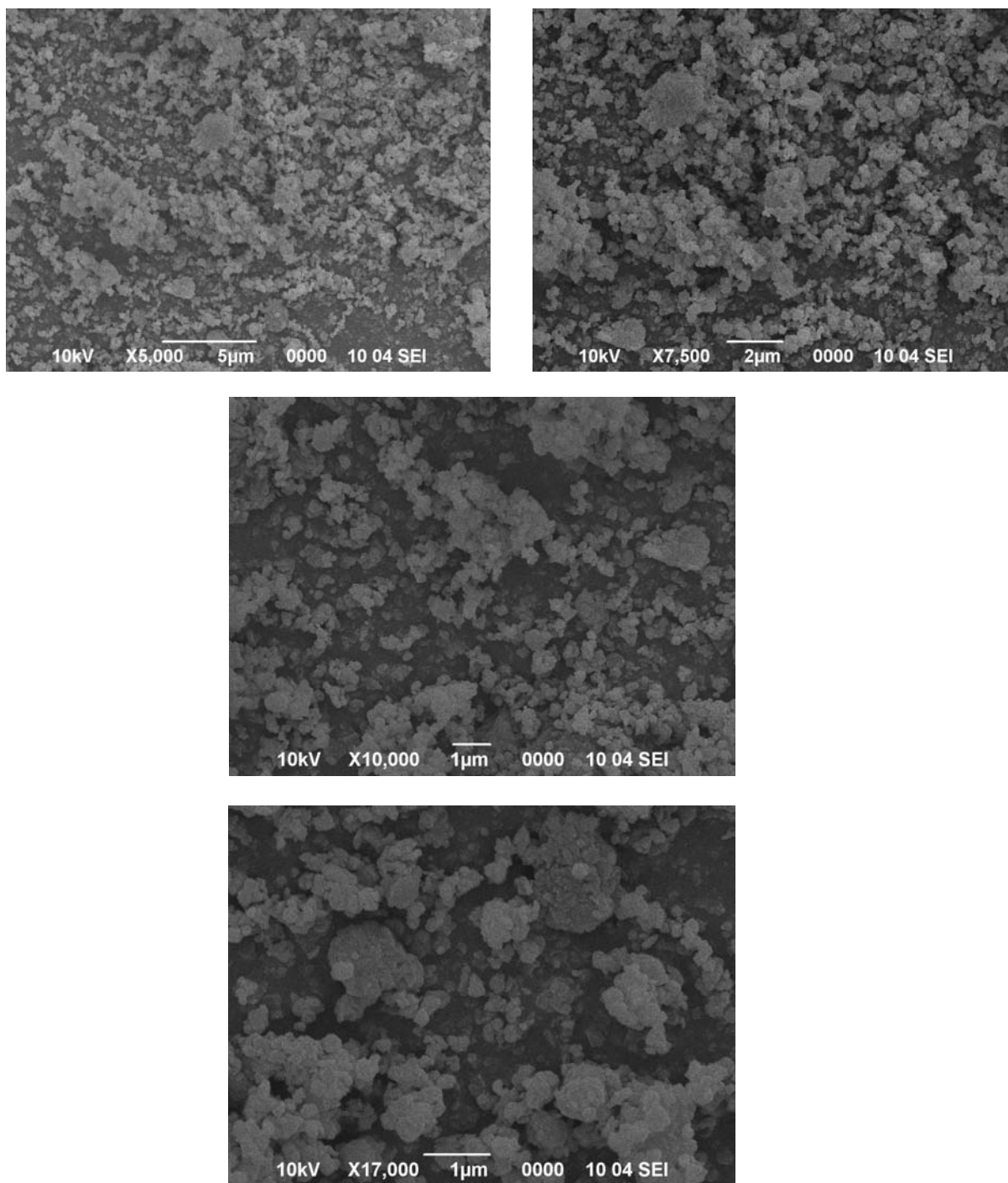


Сл. 2.1.-1. а) Скенирајуће електронске микрографије почетног MgO при различитим увећањима (2 500-10 000 пута)



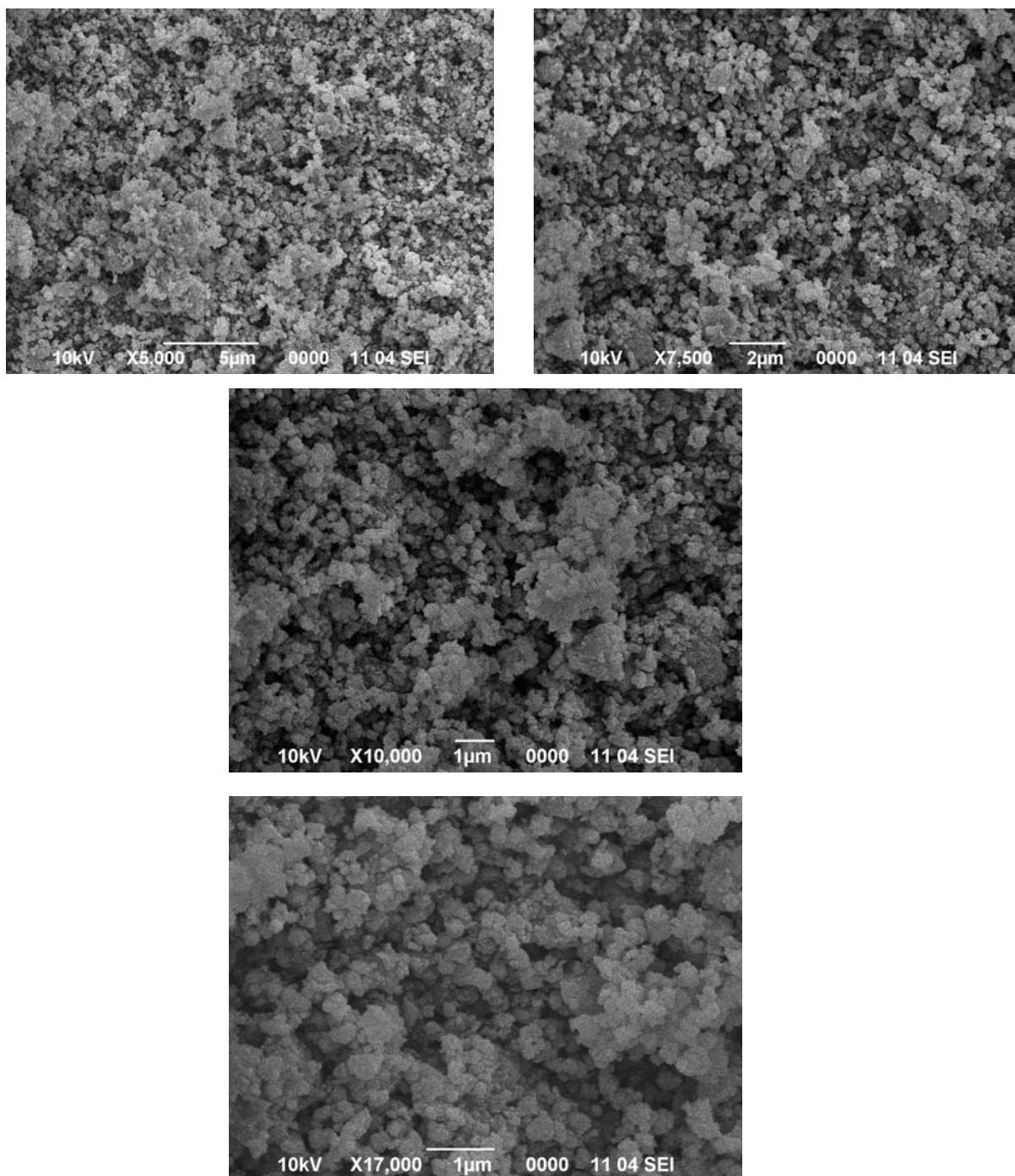
Сл. 2.1.-1. б) Скенирајуће електронске микрографије почетног TiO_2 при различитим увећањима (2 500-10 000 пута)

У поређењу са честицама MgO микрографије полазног TiO_2 показују да су честице доста уједначеније по величини и облику. Уочавамо да су доста ситније од честица MgO . Честице титанијум диоксида су сферног облика просечних димензија око 200 nm.



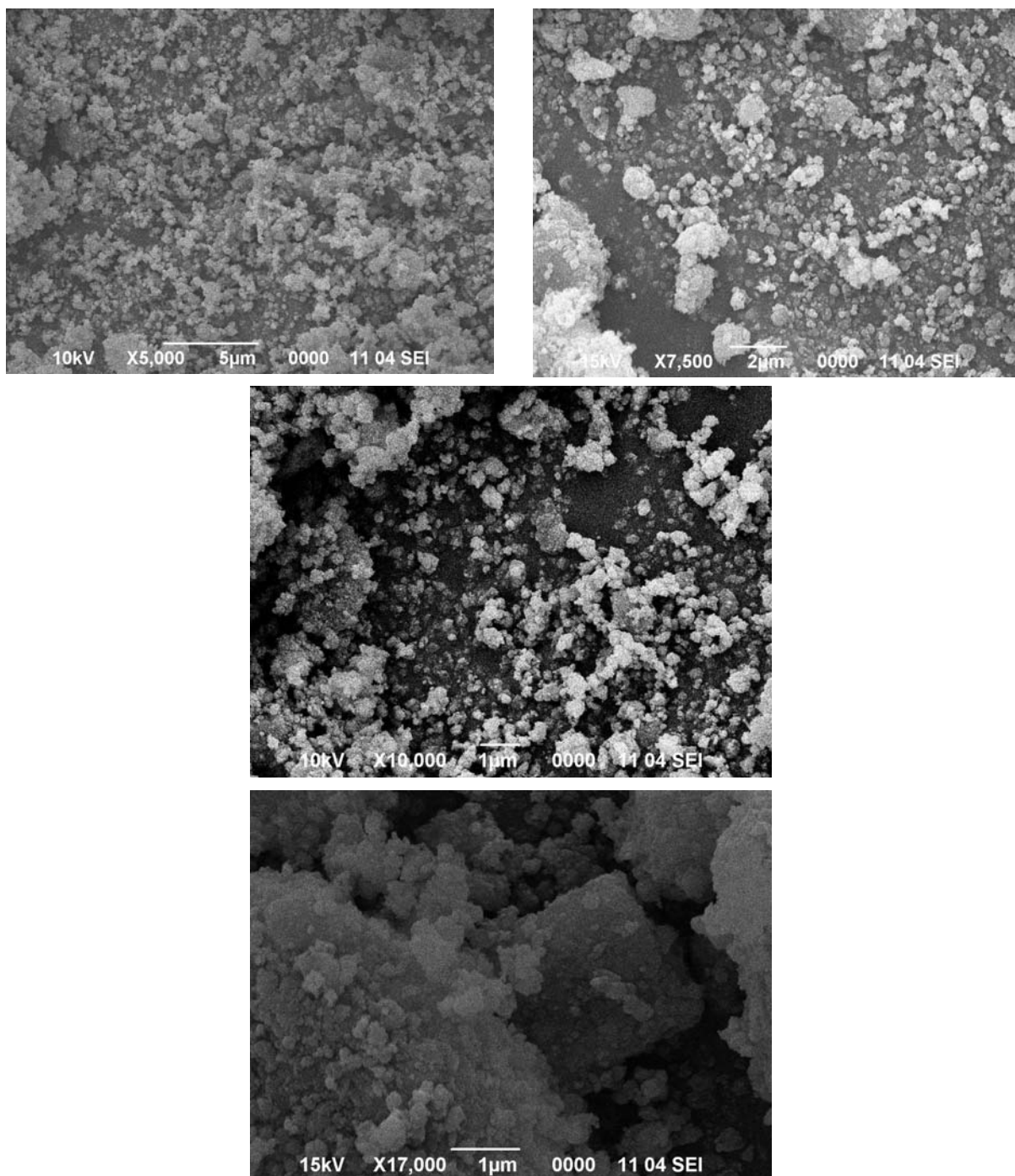
Сл. 2.1.-2. а) Скенирајуће електронске микрографије почетног МТ0 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

Микрографије праха МТ0 показују присуство две фазе MgO и TiO₂. Јасно се уочавају крупније честице магнезијум оксида и ситније честице титанијум диоксида.



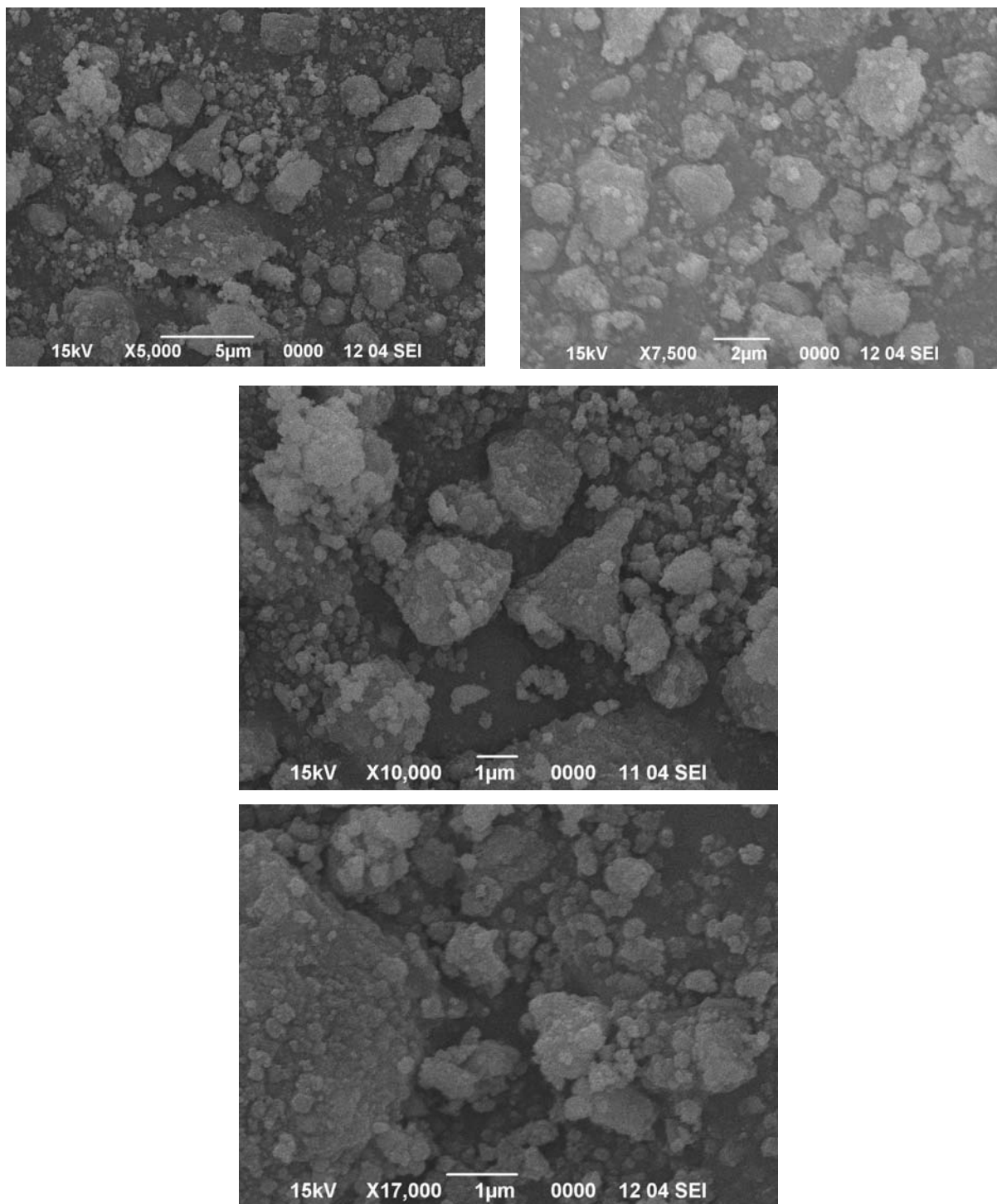
Сл. 2.1.-2. б) Скенирајуће електронске микрографије праха МТ5 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

Након пет минута механичке активације може се уочити почетно уситњавање честица праха. Просечна величина честица TiO₂ је око 150 nm, док су димензије агломерата MgO око 1,5 μm.



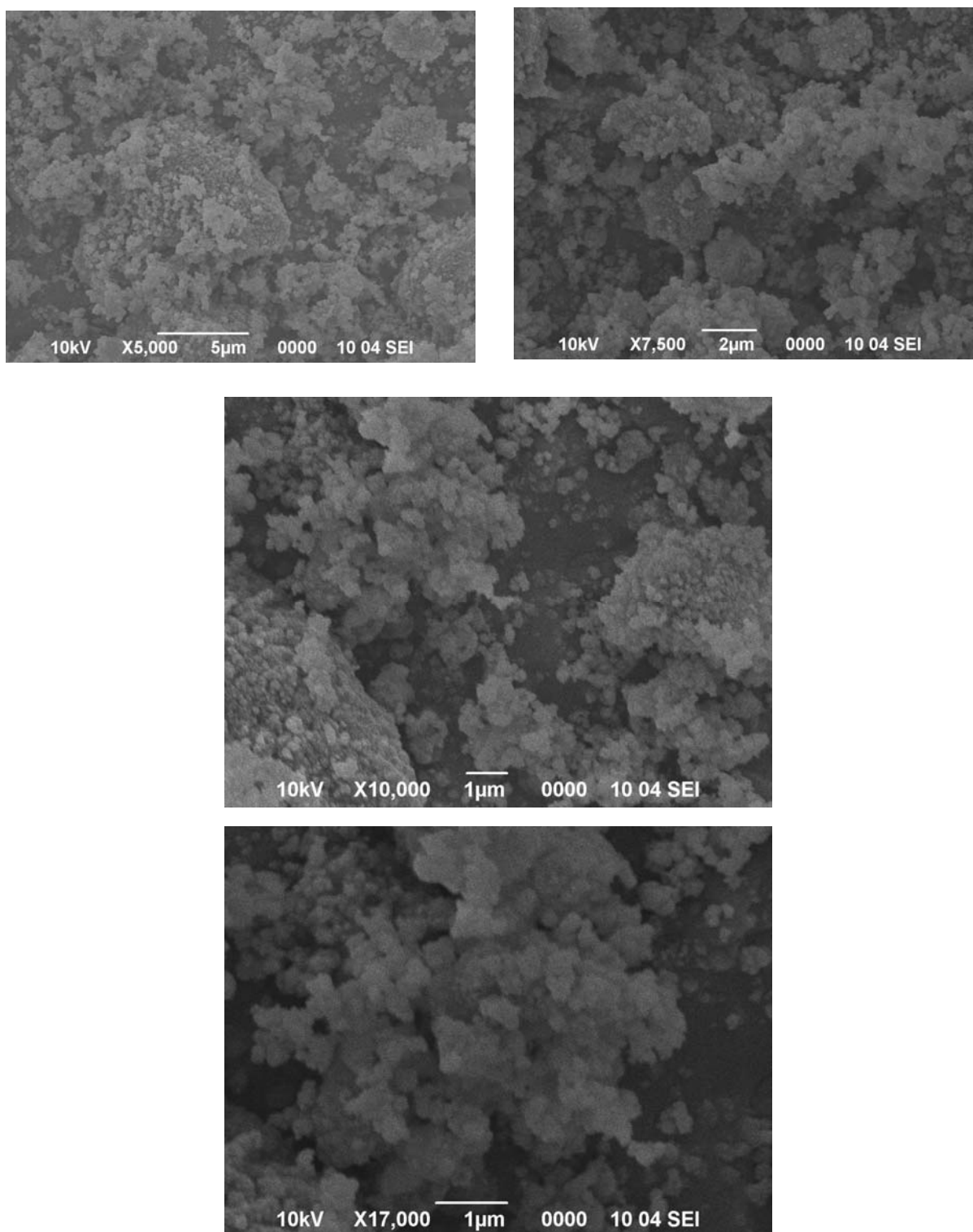
Сл. 2.1.-2. в) Скенирајуће електронске микрографије праха МТ10 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

Приметно је даље уситњавање полазних прахова као и почетак формирања нове фазе и меких агломерата.



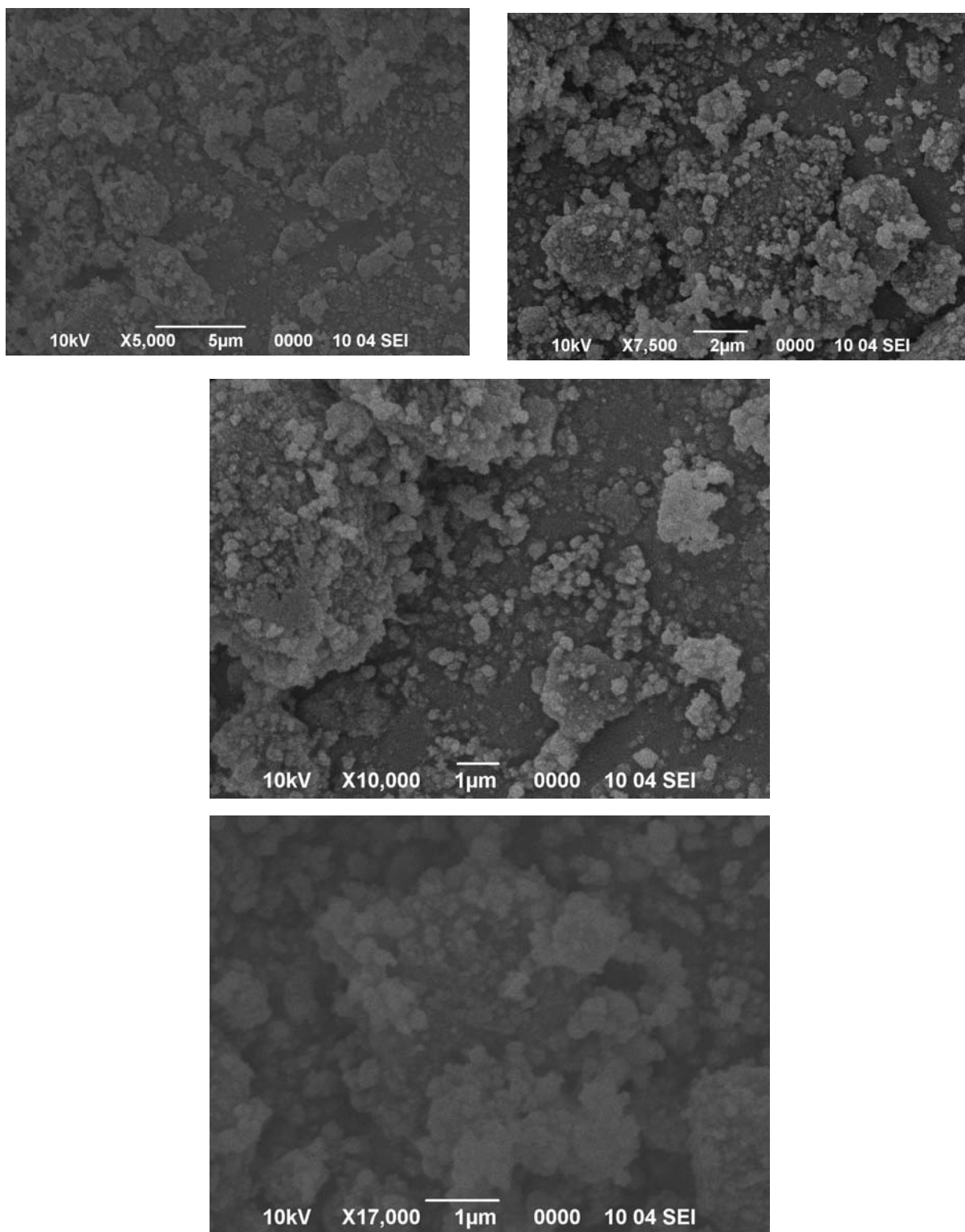
Сл. 2.1.-2. г) Скенирајуће електронске микрографије праха MT20 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

На микрографијама праха MT20 могу се видети лагано укрупњавање честица услед веће активности и слепљивања ситнијих честица. Уочава се да су ситније честице нагомилане на крупнијим меким агломератима који су сада димензија 1,5-3µm.



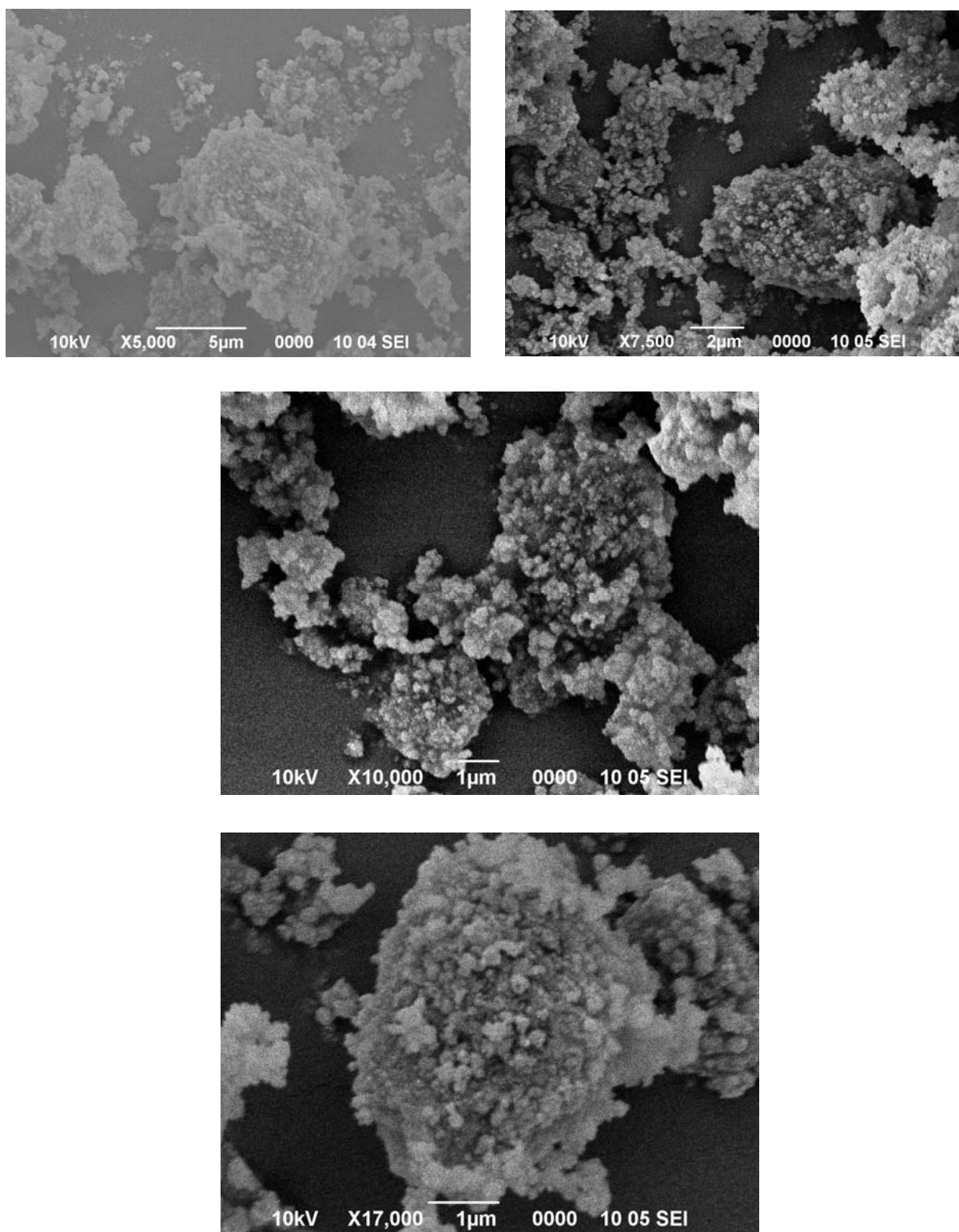
Сл. 2.1.-2. д) Скенирајуће електронске микрографије праха МТ40 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

На микрографијама праха активираниог 40 минута уочљиво је даље укрупњавање агломерата који сада достижу димензије и до 10 μm , и ситније честице које их прекривају. Видљива је ерозија честица као последица механичке активације.



Сл. 2.1.-2. њ) Скенирајуће електронске микрографије праха МТ80 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

Након 80 минута механичког третмана запажа се почетак фрагментације крупних агломерата који сада имају димензије око 3,5-5 μm.



Сл. 2.1.-2. е) Скенирајуће електронске микрографије праха МТ120 при различитим увећањима (5 000-17 000 пута)

СЕМ фотографије узорка МТ120 јасно показују присуство нових фаза у форми агломерата прекривених ситнијим честицама почетног праха.

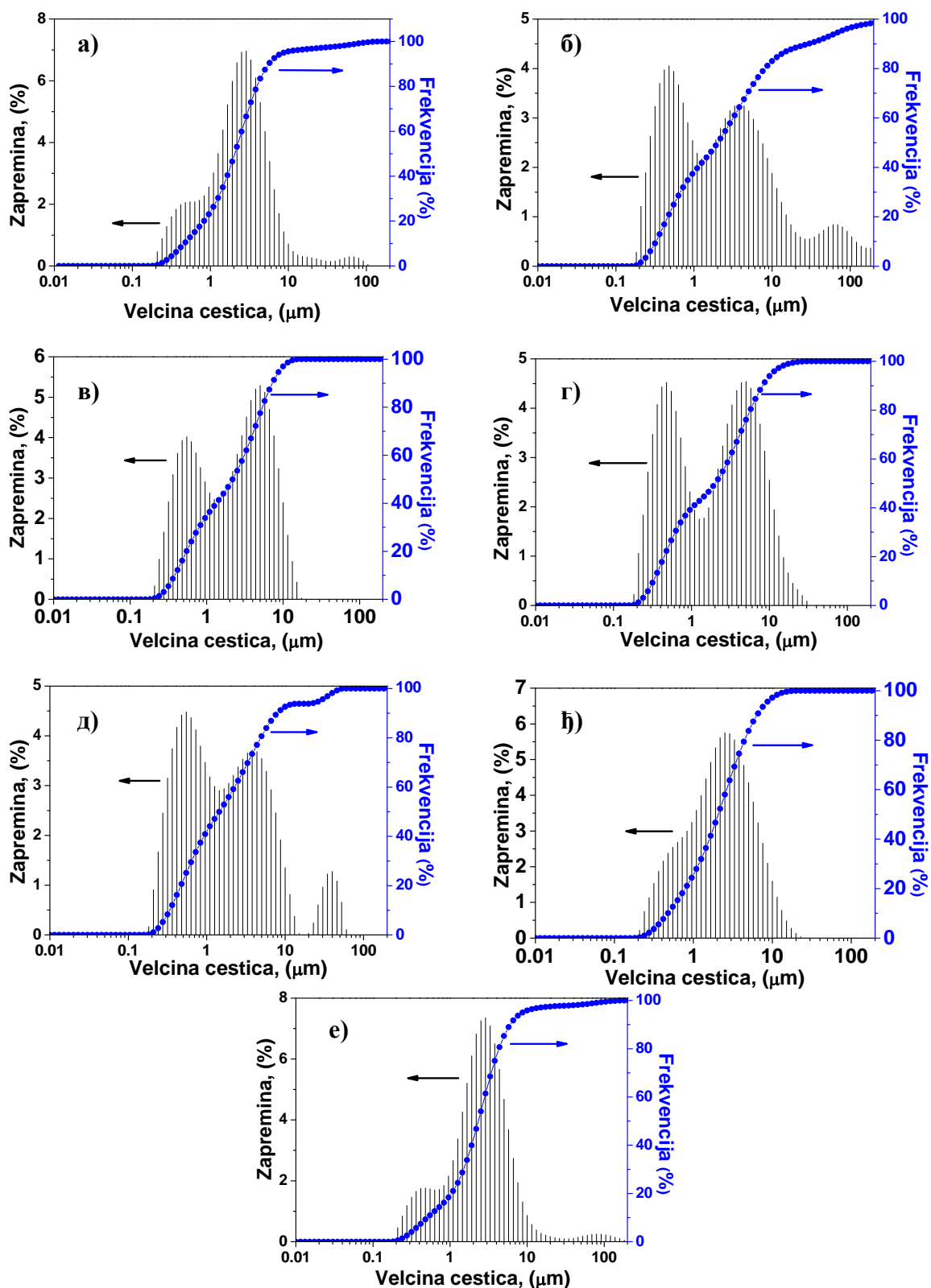
2. 1. 3. Одређивање средње величине честица и расподела величине честица

Веома битна својства прахова су свакако расподела величина честица, која се одређује по броју честица или по њиховој запремини, као и њихова средња величина. Обзиром да честице имају тенденцију да се лепе једне за друге и образују различите врсте агломерата, нарочито прахови који су механички активирани, од интереса је испитивање средње величине агломерата и њихова природа, да ли се ради о чврстим или меким агломератима. То је посебно битно јер је утврђено да агломерати имају велики утицај на ток синтеровања као и на крајња својства тако добијених керамика. Меке агломерате је могуће уситнити деловањем ултразвука мале снаге у кратком временском периоду. Уколико се мора користити ултразвук велике снаге у дугачким временским периодима ради се о чврстим агломератима.⁹⁷

Средња величина честица и њихова расподела одређене су на ласерском уређају за одређивање расподеле величина честица Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd, UK. Инструмент детектује честице у интервалу величина од 20 nm до 2 mm. Током припреме узорака за снимање прахови су мешани са дестилованом водом и подвргнути ултразвуку у трајању од једног минута.

Сл. 2.1.-3. приказује расподелу величина честица по запремини. Може се запазити да у почетном праху постоје три врсте честица ситније величине око 0,5 μm , друга фракција димензија око 2 μm и трећа која је знатно крупнија величине око 70 μm . Наведене фракције одговарају честицама TiO₂, MgO и агломератима магнезијум оксида, истим редоследом. Утицај механичке активације се уочава у смислу почетног уситњавања честица, које се може запазити на праховима МТ5-МТ20 где се може приметити да је дошло до разбијања агломерата магнезијум оксида. На графику расподеле величине честица за МТ20 трећа фракција није уочљива, запажају се само честице димензија око 0,4 μm и 5 μm .⁹⁸

На расподели величина честица за МТ40 уочава се поново формирање треће фракције крупнијих честица, односно агломерата, који су вероватно последица укрупњавања услед веће активности као последице механичког третмана. Резултати који су видљиви за МТ80 указују да долази до ситњења крупнијих агломерата, што је у сагласности са резултатима добијеним СЕМ анализом. Расподела за МТ120 указује на поновно укрупњавање честица ветоватно већ формиране нове фазе.



Сл. 2.1.-3. Распореда величине честица неактивираниог а) и механички активираних прахова б) МТ5, в) МТ10, г) МТ20, д) МТ40, е) МТ80 и е) МТ120.

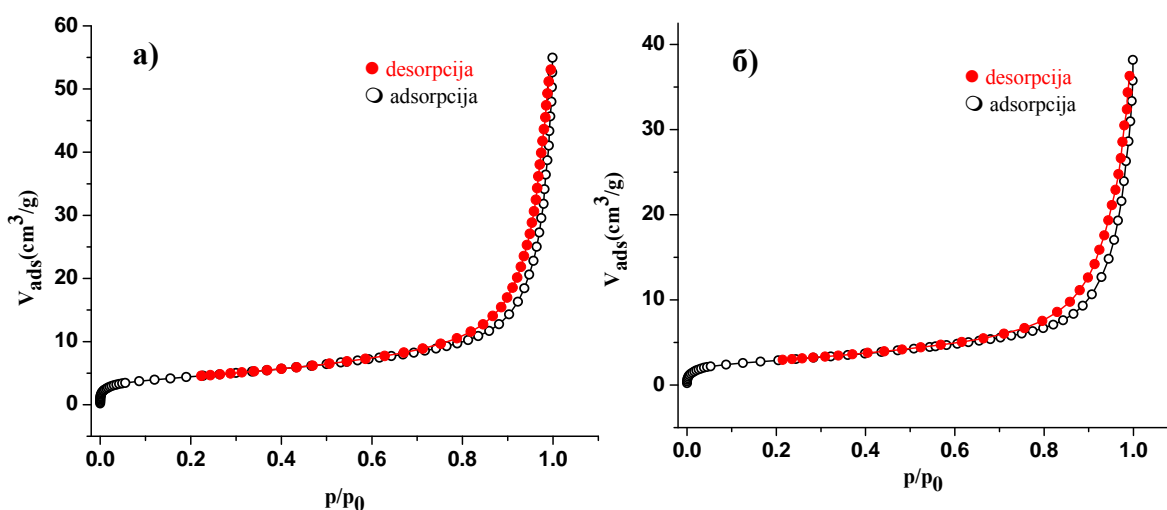
2. 1. 4. Адсорпционо десорпциона анализа

Подаци о површинским карактеристикама материјала се добијају и на основу одређивања специфичне површине материјала, укупне запремине и дистрибуције пора у микро и мезо области. По IUPAC номенклатури класификација пора је извршена на основу димензија њиховог пречника.⁹⁹ Постоје три групе пора: микропоре – пречник им је мањи од 2 nm, мезопоре - пречника између 2 nm и 50 nm и макропоре - пречника већег од 50 nm.

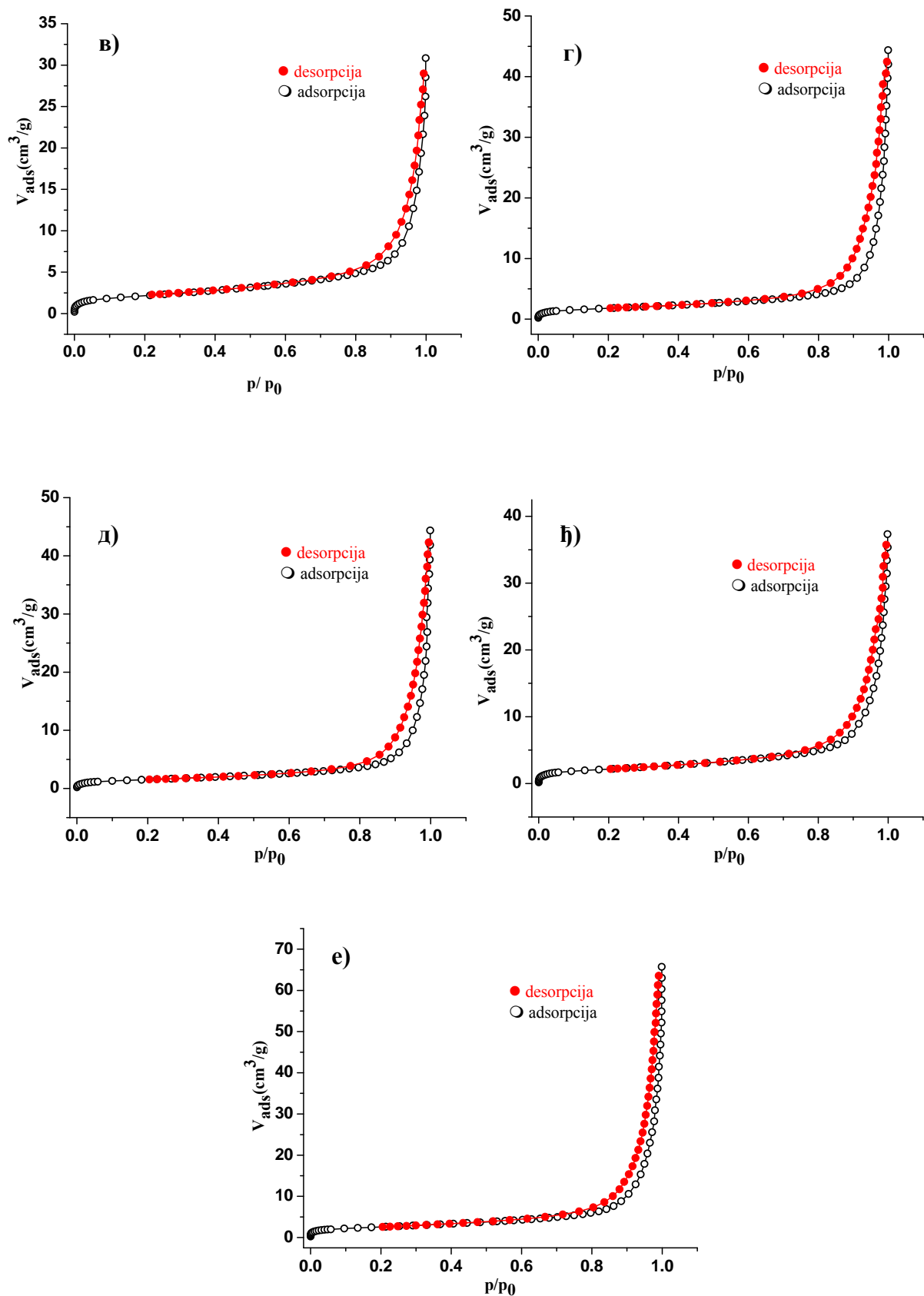
Специфична површина се дефинише као укупна површина по јединици масе, која поред спољашње површине обухвата и површину унутрашњости пора. Постоји више метода које се користе за одређивање специфичне површине (адсорпциона, микроскопска, дифракциона) и све полазе од резултата мерења адсорпционо-десорпционих изотерми сниманих на посматраним материјалима.

Адсорпционо-десорпционе изотерме су снимане на уређају Sorptomatic 1990 Thermo Finningan на -196 °C после дегазирања, као припреме узорака, на 110 °C у трајању од 18 сати. Праћена је адсорпција N₂.

На сл. 2.1.-4. а) – е) приказане су адсорпционо-десорпционе изотерме за прахове MT0 - MT120.



Сл. 2.1.-4. Адсорпционо-десорпциона изотерма узорка а) MT0 и б) MT5



Сл. 2.1.-4. Адсорпционо-десорпциона изотерма узорака в) МТ10, г) МТ20 д) МТ40, ж) МТ80 и е) МТ120

Адсорпциона изотерма приказује количину адсорбенса на адсорбату у функцији равнотежног притиска p/p_0 при константној температури. Према IUPAC-овој номенклатури изотерме физичке адсорпције гасова се могу поделити на шест типова.⁹⁹ На основу ове класификације, изотерме приказане на сл. 2.1.-4. припадају II типу изотерми која је реверзибилна и показује вишеслојну адсорпцију.

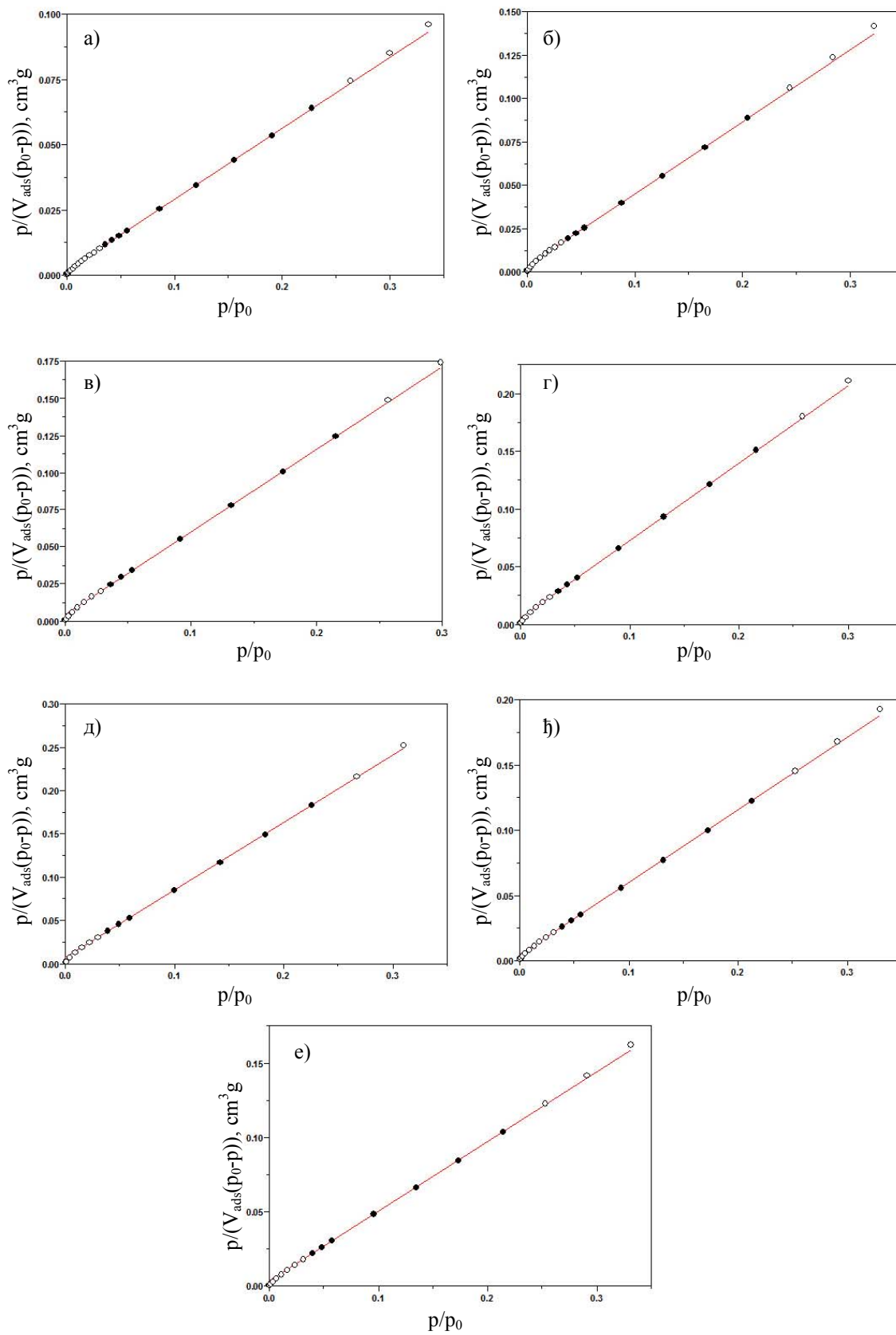
На основу података добијених из адсорпционо-десорпционих изотерми нацртане су BET праве приказане на сл. 2.1.-5. а) – е). Из нагиба правих су добијене вредности запремине монослоја на основу којих су израчунавају вредности специфичне површине у m^2/g . На основу једначине (2.1.-1) израчунате су вредности запремине адсорбованог гаса у монослоју V_m , која су даље коришћене за израчунавање вредности специфичне површине према једначини (2.1.-2) :¹⁰⁰

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.1.-1)$$

где је: V – запремина адсорбованог гаса на притиску p , p_0 – притисак засићене паре адсорбата, p/p_0 – релативни притисак адсорбата, V_m – запремина гаса која је адсорбована на узорку у монослоју и $C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$, где је: E_1 - топлота адсорпције првог слоја а E_2 - топлота кондензације адсорбата.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_a A}{V_e} \quad (2.1.-2)$$

где је: V_m – запремина монослоја адсорбата, V_e – запремина 1 мола адсорбата, N_a – Авогадров број и A – површина коју заузима молекула адсорбата.



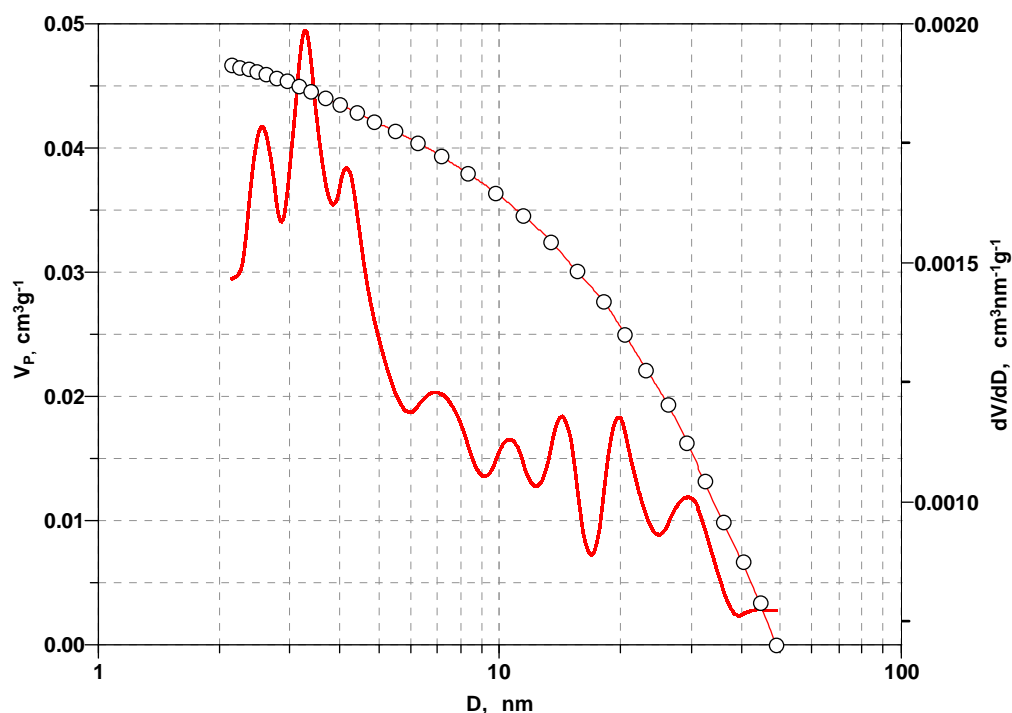
Сл. 2.1.-5. а) - е) ВЕТ права за прахове МТ0 - МТ120

На основу података добијених са графика приказаних на сл. 2.1.-5. а) – е) и једначине (2.1.-2) израчунате су вредности специфичне површине, за све прахове, које су приказане у таб. 2.1.-2.

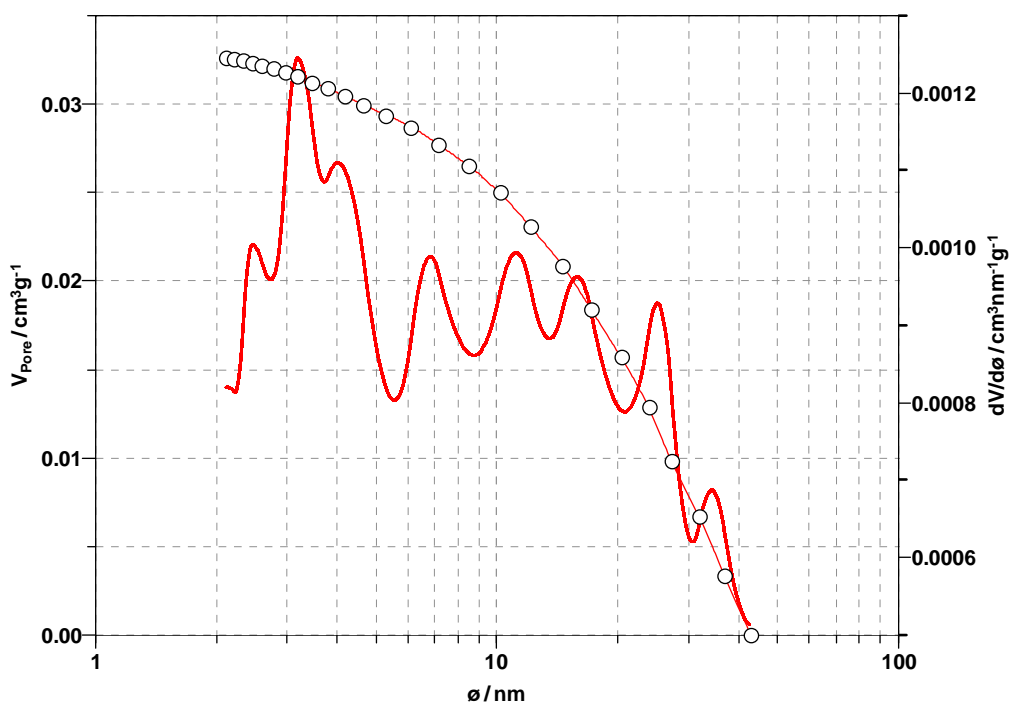
Таб. 2.1.-2. Вредности специфичне површине за прахове МТ0-МТ120

Узорак	МТ0	МТ5	МТ10	МТ20	МТ40	МТ80	МТ120
$S_{BET} (m^2 / g)$	15,8	10,4	7,7	6,4	5,5	7,8	9,2

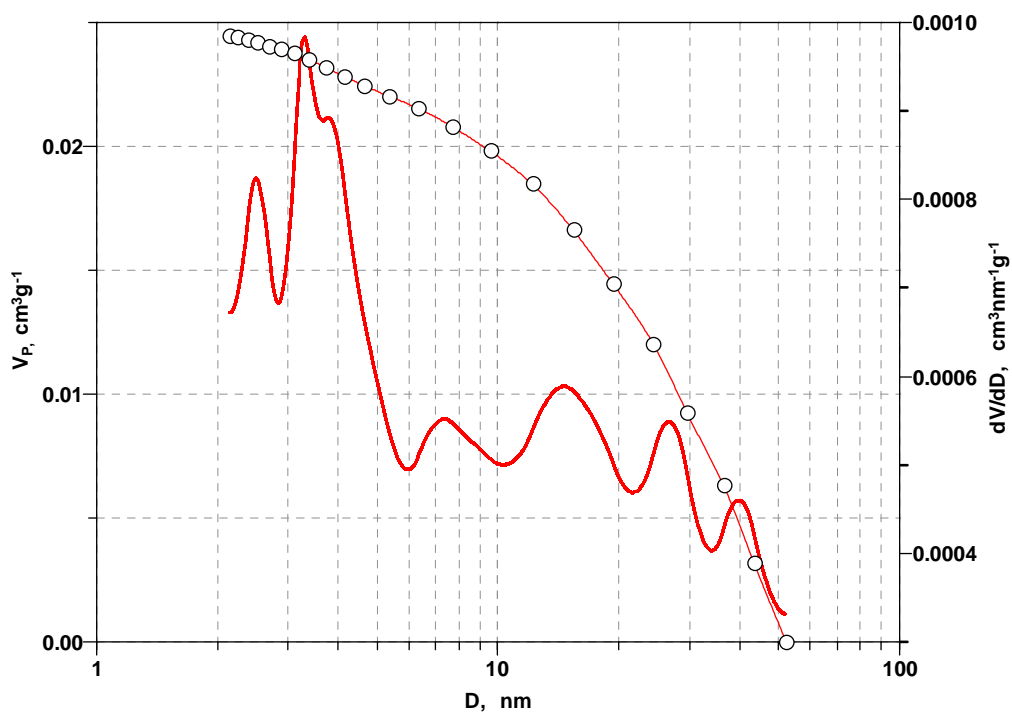
Када је физисорпција у мезопорама и макропорама вишеслојна при одређеним вредностима равнотежног притиска долази до капиларне кондензације гаса који се користи за адсорпцију. Пражњење пора при десорпцији одиграваће се на мањем равнотежном притиску од њиховог пуњења при адсорпцији, што доводи до појаве хистерезисне петље на изотерми. Облик петље указује на облик пора порозног материјала. По IUPAC-у постоје четири типа хистерезисних петљи, а изотерме на сл.2.1.-4. према овој номенклатури припадају типу Н1.¹⁰⁰ Тип Н1 чине адсорпциона и десорпциона грана изотерме које су скоро вертикалне и међусобно паралелне, карактеристичан је за порозне материјале. На сл. 2.1.-6. а) – е) приказана је расподела величине пора за све механички активирани прахове одређена методом ВЈН (Barrett, Joyner, Halenda).¹⁰¹



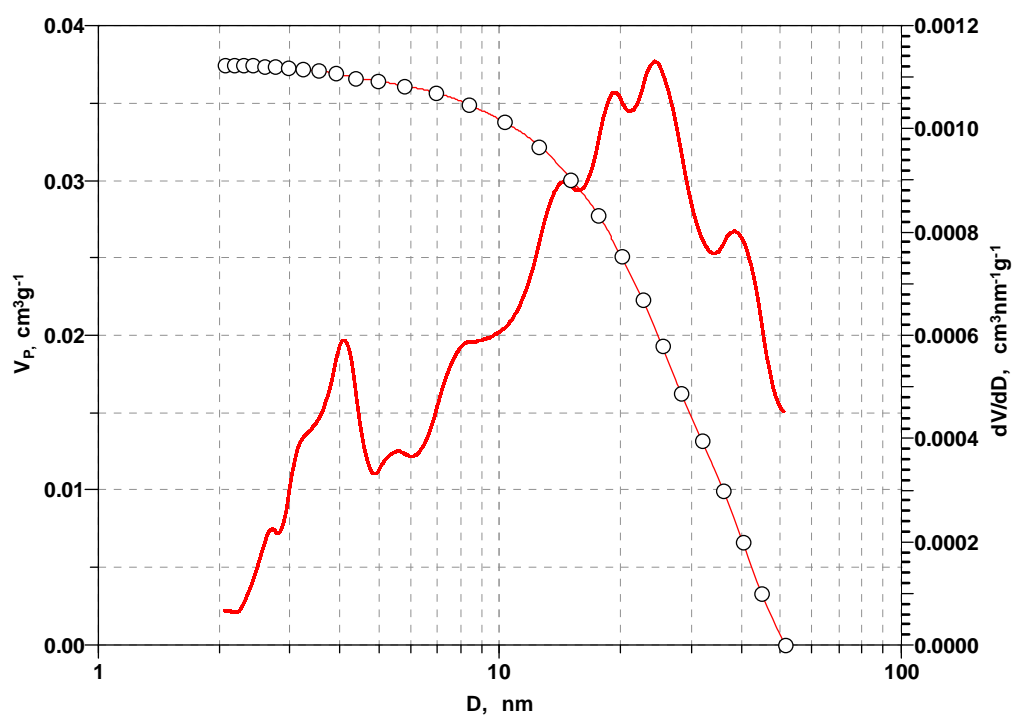
Сл. 2.1.-6. а) Расподела величина пора за прах МТ0



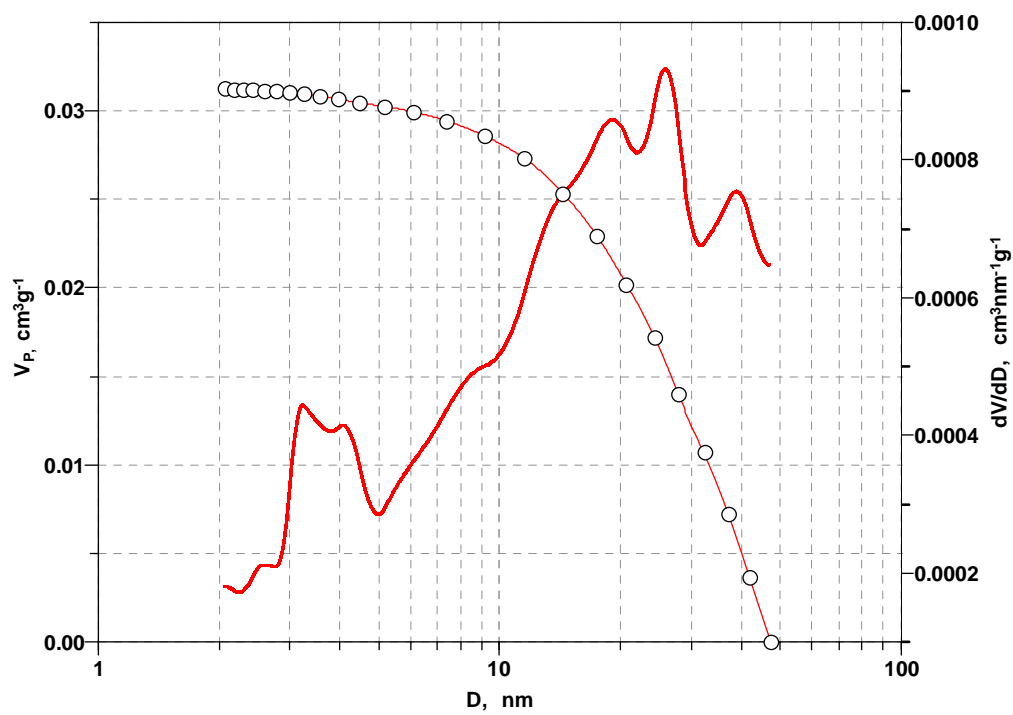
Сл. 2.1.-6. б) Расподела величина пора за прах МТ5



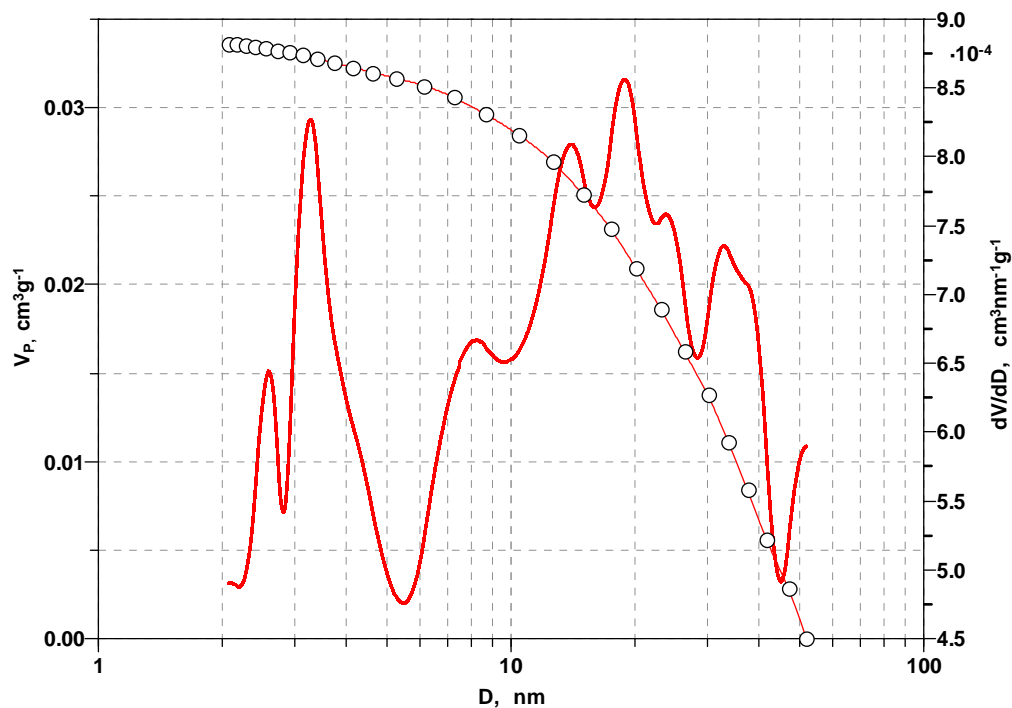
Сл. 2.1.-6. в) Расподела величина пора за прах МТ10



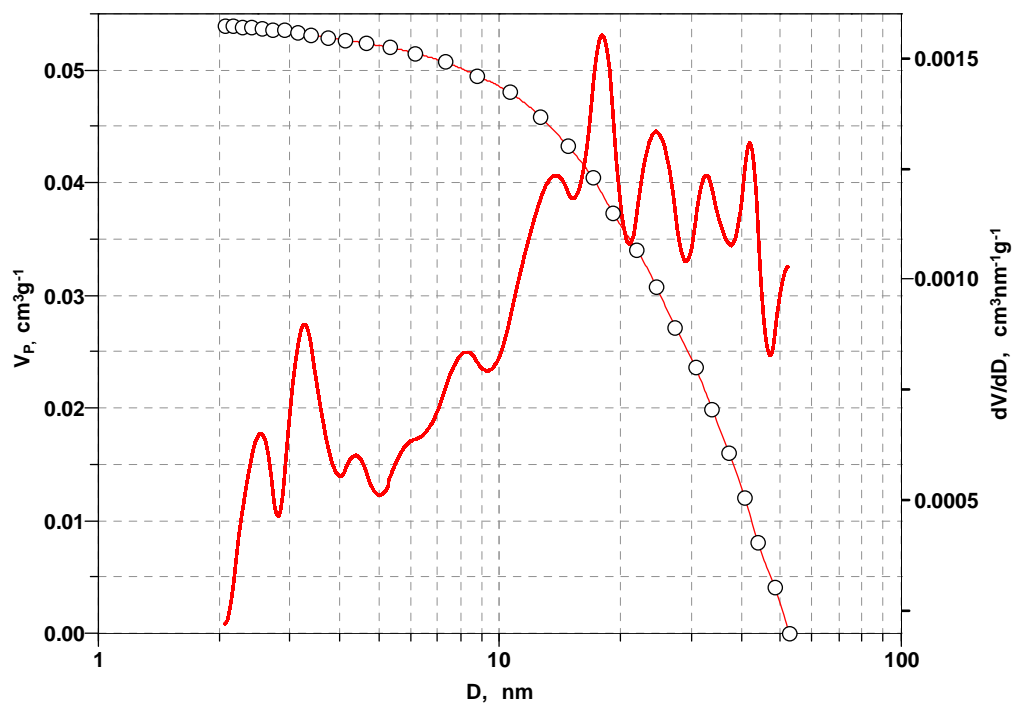
Сл. 2.1.-6. г) Расподела величина пора за прах МТ20



Сл. 2.1.-6. д) Расподела величина пора за прах МТ40



Сл. 2.1.-6. њ) Распoдела величина пора за прах МТ80



Сл. 2.1.-6. е) Распoдела величина пора за прах МТ120

Са сл. 2.1.-6. се може видети да за прaхoве МТ0, МТ5 и МТ10 доминирају мале поре димензија од 2 до 5 nm. У узорцима МТ20 и МТ40 преовлађују велике поре

величине 10-50 nm. MT80 показује равномерну расподелу и малих и великих пора, док у узорку MT120 поново доминирају велике поре. На основу расподеле величина пора и промене специфичне површине (таб. 2.1.-2.) може се претпоставити да се до 40 минута активације формира нова фаза и да њене честице расту до тог момента, а онда почиње дробљење те нове фазе. Овај процес је испраћен драстичном променом расподеле пора у узорку MT80, где се уочава изједначавање расподеле великих и малих пора.

Са графика је такође могуће очитати вредности кумулативне запремине мезопора које су дате у таб. 2.1.-3. У табели су такође дате и вредности микропора добијене методом Dubinin – Raduškevič.¹⁰² На основу ових табеларних вредности може се рећи да су испитивани прахови мезопорозни.

Таб. 2.1.-3. Вредности микропора и мезопора за механички активирани прахови

Узорак	MT0	MT5	MT10	MT20	MT40	MT80	MT120
$V_{mez} (cm^3 / g)$	0,047	0,033	0,024	0,037	0,031	0,034	0,054
$V_{mik} (cm^3 / g)$	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004

2. 1. 5. Рендгенско-дифракциона анализа

Ради праћења промена у фазном саставу и микроструктурних параметара полазних прахова, механички активираних и синтерованих узорака рађена рендгенско-дифракциона анализа. Дифрактограми су снимани на уређају Philips PW 1050 са $\lambda CuK\alpha$ зрачењем. Мерено је на собној температури у Браг-Брентано геометрији (рефлексиона метода, фокусирајућа геометрија). Дифрактограми су снимани у осегу углава 2θ од 15-70°, „step scan“ моду са кораком од 0,05°. Задржавање детектора по једном кораку било је 1s. Идентификација запажених рефлексија извршена је помоћу одговарајућих JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) картица.

Рендгенски дијаграми кристала који су изграђени од довољно великих кристалита имају пикове чија је ширина последица само инструменталних фактора, и пикови су оштри. Оштре пикове дају и кристалити у одсуству микронапрезања решетке. Приликом обраде материјала настају микронапрезања, која утичу на ширење линија. У случајевима изузетно великих напрезања и малих кристалита, слабе

рефлексије могу и да нестану, тј. могу да постану толико широке да се не могу одвојити од базне линије.¹⁰³

Величина кристалита, односно величина домена кохерентног расејања (D_{hkl}) одређује се помоћу познате Шерерове формуле:¹⁰³

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \frac{180}{\pi} \quad (2.1.-3)$$

где је: k - фактор облика (зависи од типа кристалне решетке и узима се да је 0,9), β - ширина на полувисини дифракционе линије, θ - Брагов угао и λ - таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења, за $\text{CuK}\alpha$ је 0,1542 nm).

Минимална густина дислокација се може израчунати из величине кристалита следећом једначином:

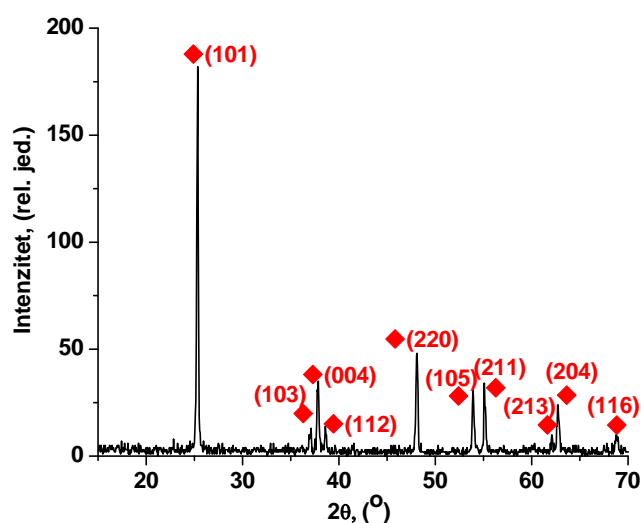
$$\rho_D = \frac{3 \cdot n}{D_{hkl}^2} \quad (2.1.-4)$$

где је: n – број дислокација по једној пљосни кристала и за материјале код којих су дислокације хаотично распоређене износи $n=1$.

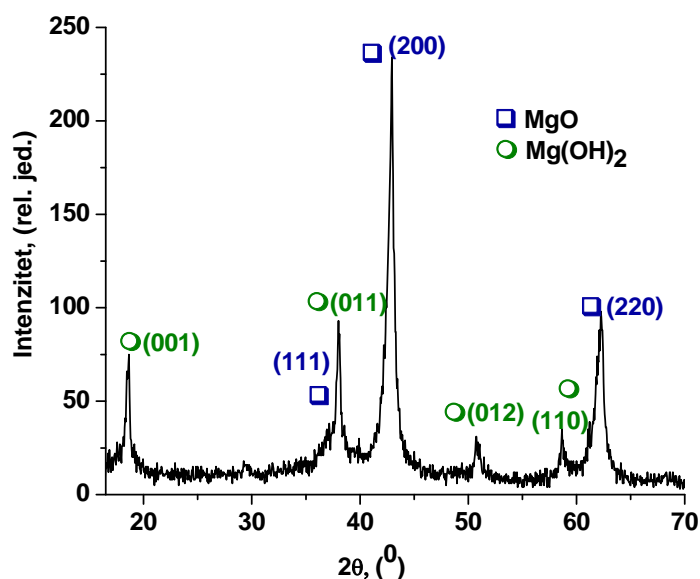
Величина микронапрезања може се дефинисати изразом:

$$e_{hkl} = \frac{\beta}{4 \cdot \text{tg} \theta} \quad (2.1.-5)$$

На сл. 2.1.-7. а) и б) дати су дифрактограми полазних компонената (TiO_2 и MgO), а на сл. 2.1.-8. а) - е) дифрактограми неактивираниог и свих активираних прахова.



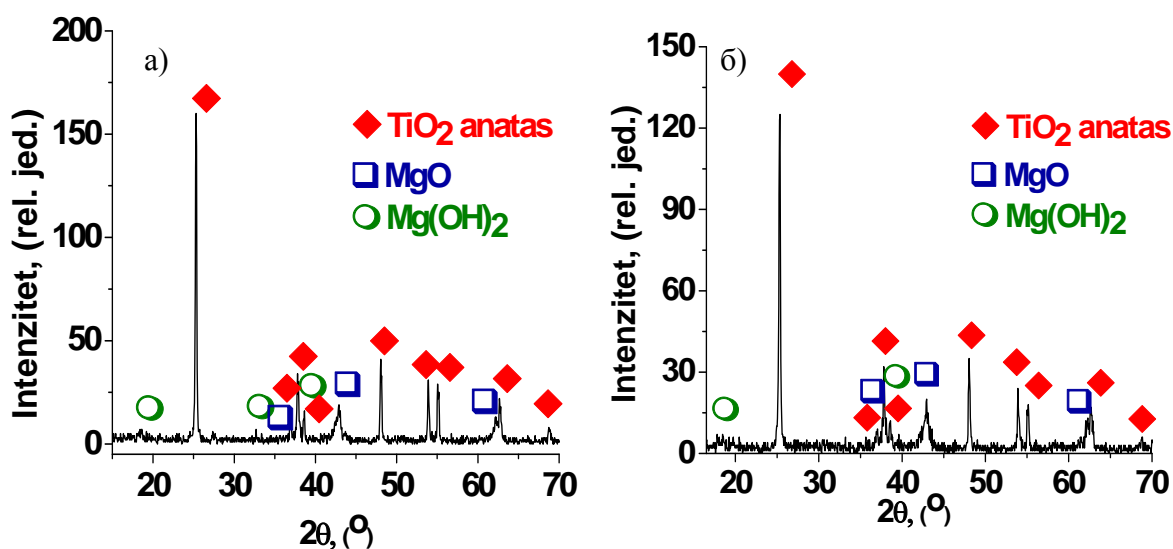
Сл. 2.1.-7. а) Дифрактограм почетног TiO_2



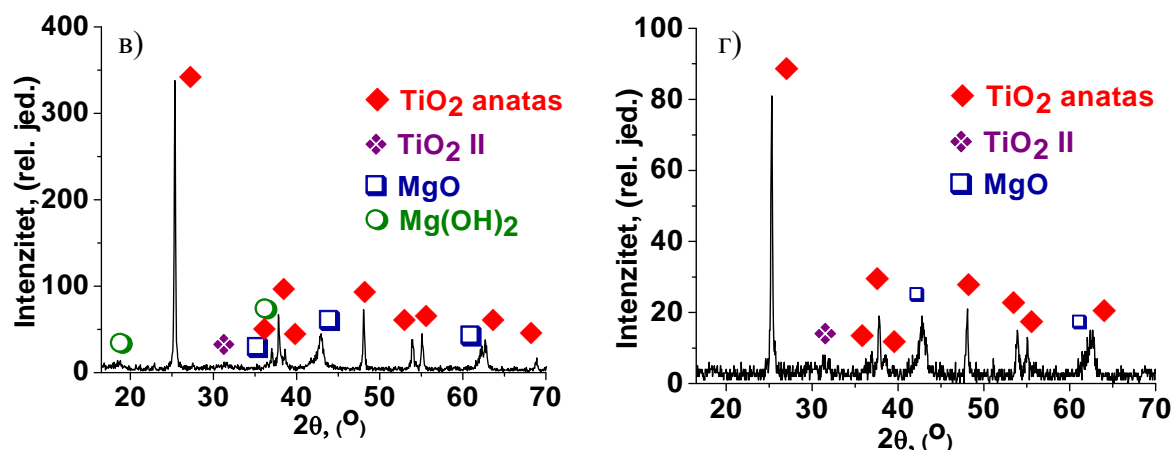
Сл. 2.1.-7. б) Дифрактограм почетног MgO

Идентификација рефлексија приказаних на дифрактограмима извршена је помоћу JCPDS картица број 65-5714 за TiO_2 анатас, 71-1176 за MgO, 77-0443 за TiO_2 рутил, 84-1750 за TiO_2 II, 82-2453 за $Mg(OH)_2$ и 76-2373 за $MgTi_2O_5$. Дифрактограм почетног титанијум диоксида показује присуство само анатас модификације, при чему су пикови уски и оштри што говори о јако доброј кристаличности праха.

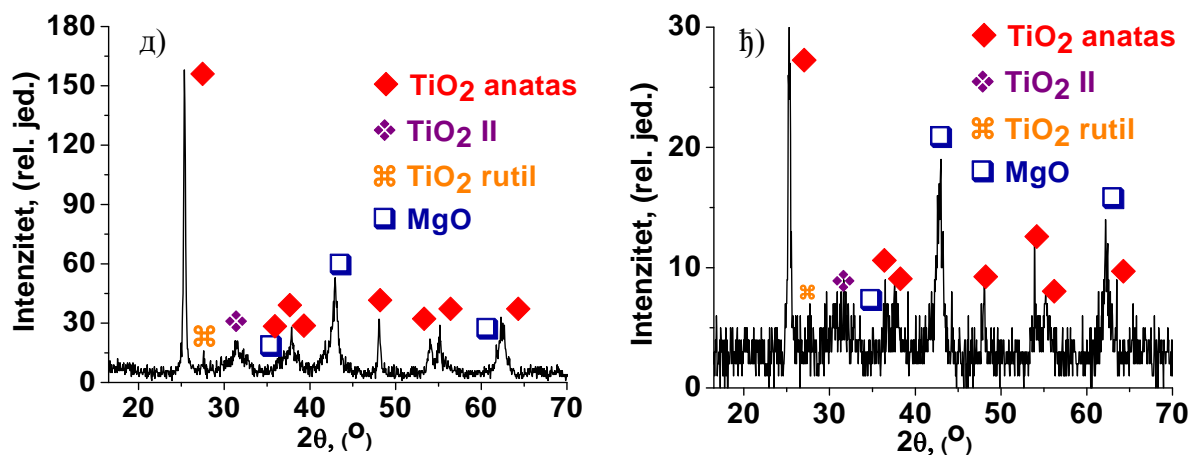
На основу идентификације свих пикова који се запажају на дифрактограму полазног MgO може се уочити и присуство $Mg(OH)_2$.



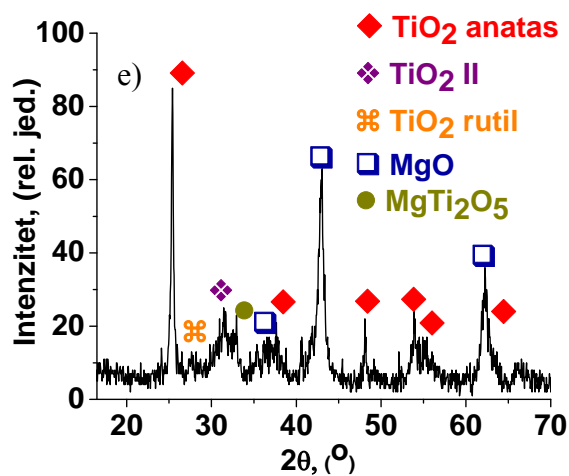
Сл. 2.1.-8. Дифрактограм а) неактивираниог праха, б) праха MT5



Сл. 2.1.-8. Дифрактограм в) праха МТ10, г) праха МТ20



Сл. 2.1.-8. Дифрактограм д) праха МТ40, њ) праха МТ80



Сл. 2.1.-8. е) Дифрактограм праха МТ120

На сл. 2.1.-8. а) - е) приказани су дифрактограми прахова механички активираних у различитим временским интервалима. Из асигнације свих детектованих пикова види се да узорци МТ0 и МТ5 садрже само полазне компоненте, с тим што се након пет минута активације уочава смањење интензитета и ширење пикова што указује на почетак дробљења материјала и уношење дефеката.

Након десет минута активације уочавају се први трагови нове фазе, TiO₂ II.¹⁰⁴,¹⁰⁵ На дифрактограму праха МТ20 не може се детектовати присуство магнезијум хидроксида који је највероватније током активације, услед локалног загревања прешао у магнезијум оксид. После четрдесет минута механичког третмана запажа се присуство рутилне фазе титанијум диоксида у траговима.

Дифрактограм МТ80 показује пикове јако малог интензитета и велике ширине што показује да је овај узорак са потпуно нарушеном структуром, са великом концентрацијом дефеката. Такође треба истаћи да је идентификација свих рефлексија значајно отежана услед преклапања пикова титанијум оксида и магнезијум титаната. МТ120 дифрактограм показује присуство метастабилног MgTi₂O₅.

Детаљнија анализа је дата у одељку 3.1.2.

2. 1. 6. Раманска спектроскопија активираних прахова

Применом вибрационе спектроскопије могу се добити значајне информације о структури кристала, глобалној геометрији, као и детаље о начину везивања атома.

Раманови спектри снимани су на уређају TriVista TR557 са три монохроматора. Детекторски систем чини CCD камера која се хлади течним азотом. Извор светлости је ласер Ag⁺/Kr⁺ mixed, коришћена је зелена линија таласне дужине 514,5 nm. Снага ласера је била 30 mW.

Сва мерења су вршена у геометрији „уназад“ (backscattering) на собној температури у атмосфери ваздуха.

Треба поменути да се пикови у Рамановим спектрима обично фитују функцијом Лоренц-овог облика датог једначином (2.1.-6):

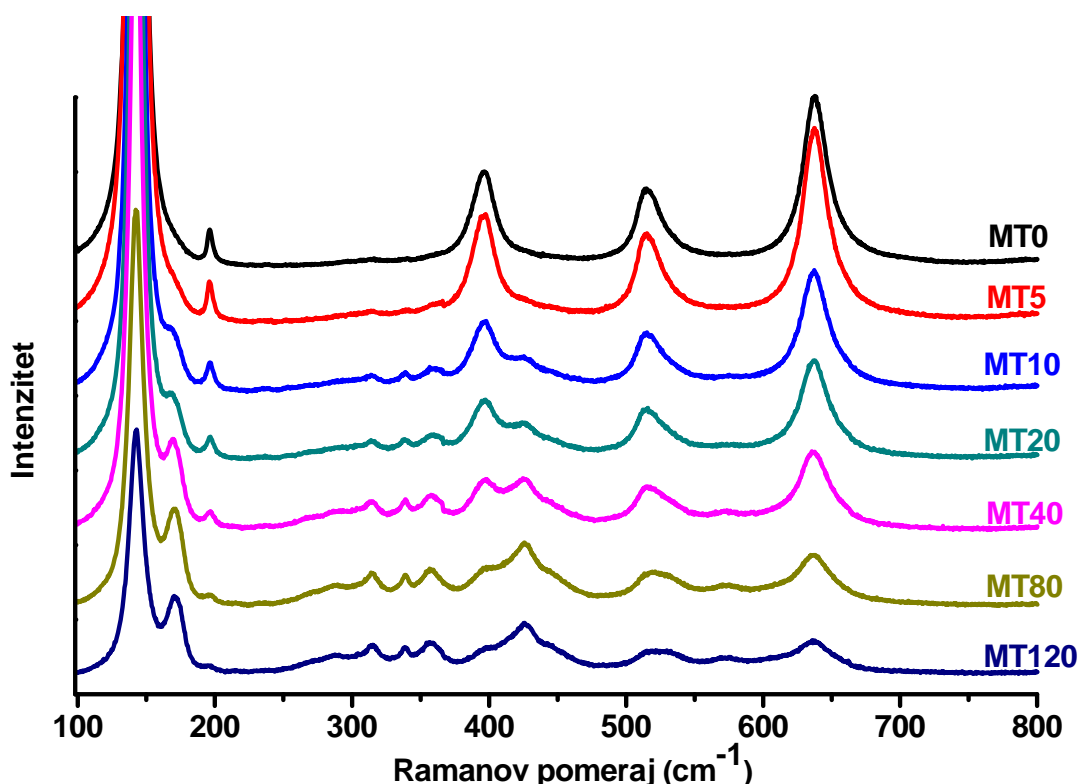
$$I = I_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega_w}{4(\omega - \omega_c)^2 + \omega_w^2} \quad (2.1.-6)$$

где је: I - Раманов интензитет, ω - фреквенција, односно Раманов померај, а I₀, A, ω_c и ω_w - четири фитујућа параметра. При томе I₀ одговара померености (тзв. офсету)

пика дуж у-осе, A - његовој површини, ω_c - централној учестаности, а ω_w - ширини пика на половини његове висине.

Резултати снимања Раманових спектра механички актираних прахова у опсегу $100-800\text{ cm}^{-1}$ са задржавањем од 30s по кораку, су приказани на сл. 2.1.-9.

Познато је да титанијум диоксид има три стабилне модификације: анатас који има запремински центрирану тетрагоналну структуру (група симерије $I4_1/amd$), брукит који има орторомбичну решетку (група симетрије $Pbca$) и рутил са тетрагоналном структуром (група $P4_2/mnm$). На основу анализе групе симетрије анатас има шест Раман активних модова ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$)¹⁰⁶, рутил четири Раман активна мода ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$)¹⁰⁷, док је групом симетрије за фазу брукита предвиђено 36 вибрационих модова¹⁰⁸. Осим ових фаза, код титанијум диоксида познате су и две фазе високих притисака TiO_2 II фаза која има орторомбичну структуру (група симетрије $Pbcn$) и моноклинични шриланкит ($P2_1/c$)¹⁰⁹. Са друге стране MgO који је кубни кристал са инверзном симетријом нема активних Раман модова првог реда.¹¹⁰

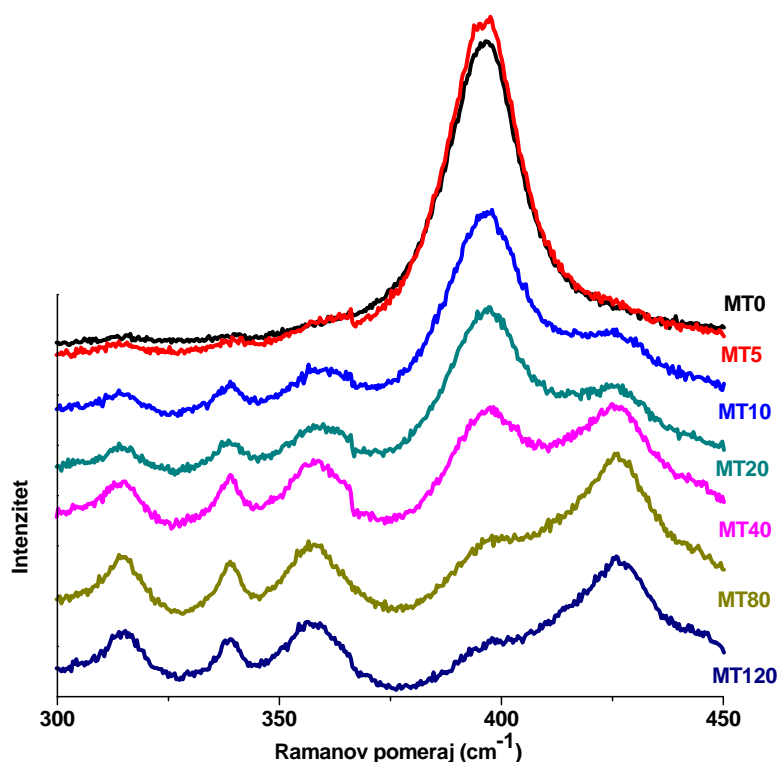


Сл. 2.1.-9. Раманови спектри механички активираних прахова MT0-MT120

Сви запажени модови у спектру неактивираниг узорка могу се приписати активним модовима анатаса и то: 143 cm^{-1} ($E_{g(1)}$), 196 cm^{-1} ($E_{g(2)}$), 396 cm^{-1} ($B_{1g(1)}$), 515

cm⁻¹ (комбинација A_{1g} и B_{1g(2)} која не може да се раздвоји на собној температури¹¹¹) и 637 cm⁻¹ (E_{g(3)}). Са спектра се може уочити да су модови анатаса доминантни како за неактивирани тако и за све активирани прахови. Такође се запажа да њихови интензитети опадају а ширине пикова се повећавају са порастом времена механичке активације.

Поред мода анатаса, на Рамановим спектрима активираних узорка може се уочити појава нових мода у интервалу 300-400 cm⁻¹ који потврђују почетак формирања нове фазе високих притисака титанијум диоксида, TiO₂ II.¹¹² У Раман спектрима прахова активираних 80 и 120 минута, уочава се присуство неколико рамена слабог интензитета, који могу бити приписани вибрацијама рутила и шриланкита.^{112, 113} Ради боље прегледности овај регион је приказан на сл. 2.1.-10.



Сл. 2.1.-10. Раманови спектри прахова механички активираних 0-120 минута у региону 300-450 cm⁻¹.

Позиције свих опажених мода добијених деконволиуцијом Раманових спектра на суму Лоренцових функција, као и њихова асигнација је приказана у таб. 2.1.-4.

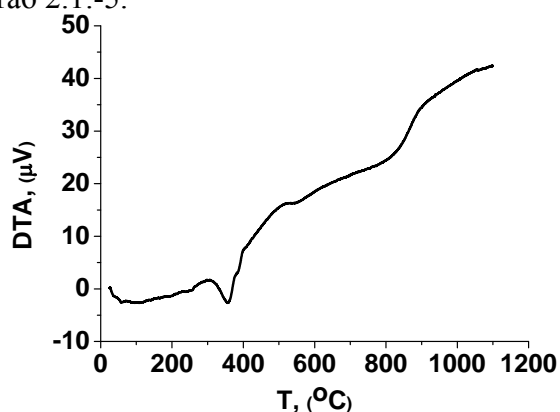
Таб. 2.1.-4. Позиција и асигнација свих уочених модова у Рамановим спектрима

Узорак	Позиција модова и асигнација																		
	143	-	196	-	-	-	-	-	-	-	396	-	-	-	515	-	-	-	637
MT-0	■	-	■	-	-	-	-	-	-	■	-	-	-	■	-	-	-	-	■
MT-5	■	-	■	-	-	-	▲	-	-	▲	■	-	-	-	■	-	-	-	■
MT-10	■	▲	■	-	-	-	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	-	-	-	■
MT-20	■	▲	■	-	-	-	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	-	-	-	■
MT-40	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	▲	-	▲	■
MT-80	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	▲	◇	▲	■	◇	▲	▲	-	▲	-	▲	■
MT-120	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	▲	◇	▲	■	◇	▲	▲	-	▲	▲	▲	■

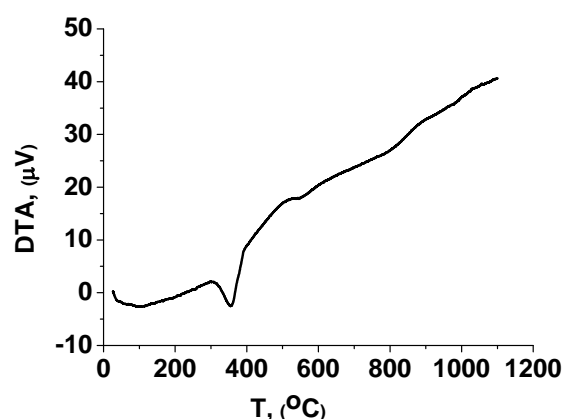
■-анатас, ▲-TiO₂ II, ◇- шриланкит, ► - рутил

2. 1. 7. Диференцијално термијска анализа

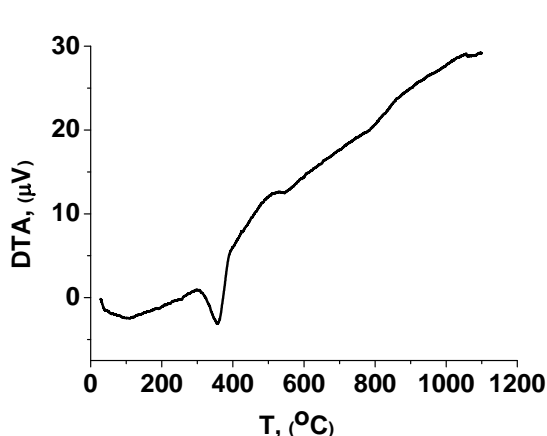
Арди одређивања карактеристичних температура на којима се дешавају процеси у систему MgO-TiO₂, неактивирана као и све механички активирание смеше прахова су подвргнуте диференцијално термијској анализи (ДТА). Мерења су урађена на уређају SHIMADZU DTA 50, у температурском интервалу од собне до 1100 °C, у атмосфери азота, при протоку од 20 ml/min. Коришћено је по 10,00 mg праха, а као референтни узорак коришћена је алумина Al₂O₃. За све прахове је урађена ДТА при брзини загревања од 10 °C/min. Резултати су приказани на сл. 2.1.-11. а) - е), а добијене карактеристичне температуре и топлоте за испитиване прахове су приказане у таб 2.1.-5.



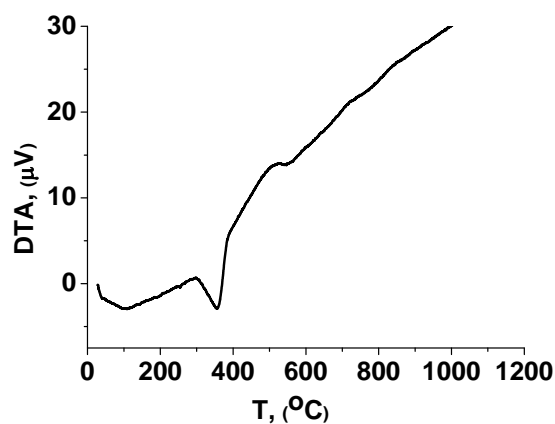
Сл. 2.1.-11. а) Термограм праха MT0



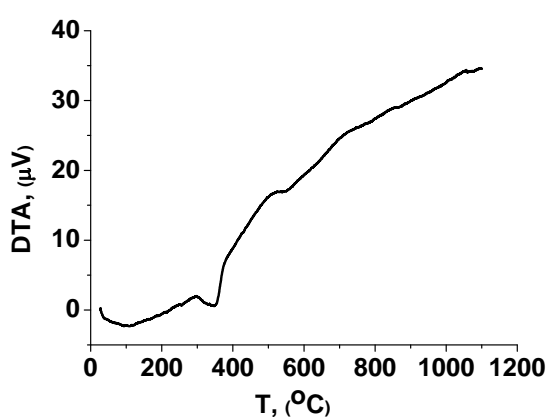
Сл. 2.1.-11. б) Термограм праха MT5



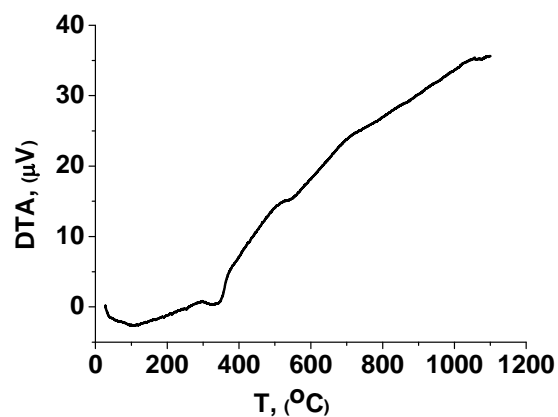
Сл. 2.1.-11. в) Термограм праха МТ10



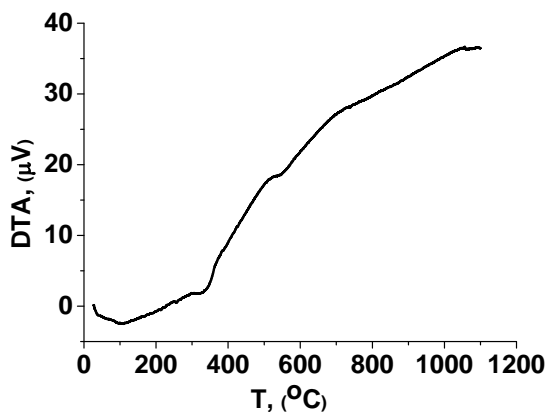
Сл. 2.1.-11. г) Термограм праха МТ20



Сл. 2.1.-11. д) Термограм праха МТ40



Сл. 2.1.-11. њ) Термограм праха МТ80



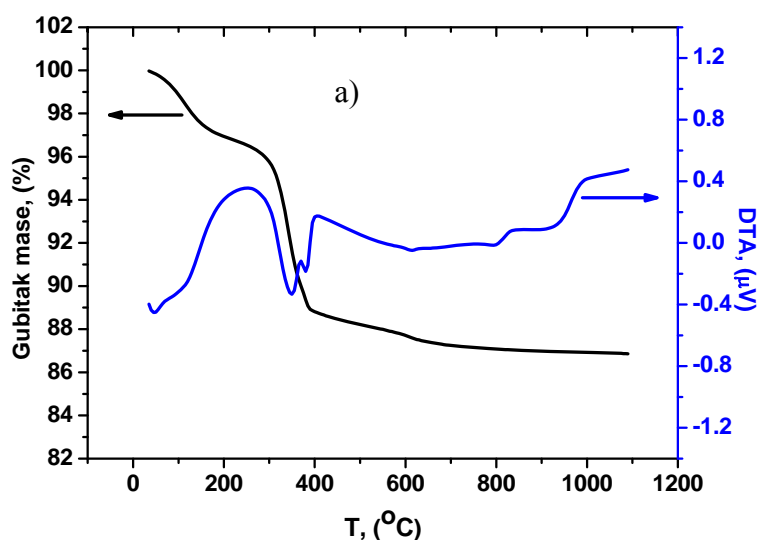
Сл. 2.1.-11. е) Термограм праха МТ120

Са термограма приказаних на сл. 2.1.-11. може се уочити веома изражен пик на 356 °C за који су одређене и количина топлоте и енталпија (таб. 2.1.-5.). Такође, приметна је и широки превој на око 830 °C. Обзиром да уређај на којем је рађена анализа нема потребну прецизност и осетљивост, као и чињеница да је због физичких карактеристика инструмента коришћена мала количина праха, обављена су додатна

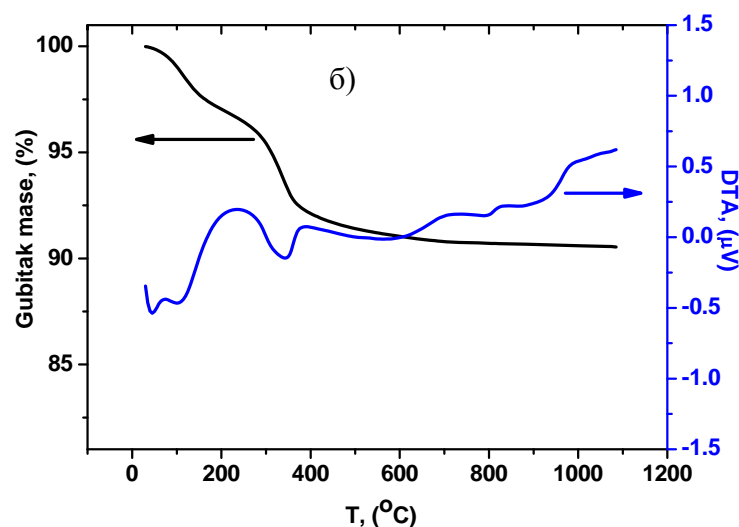
снимања на прецизнијем уређају ради потврде постојања наведених пикова. Додатна снимања су обављена на уређају TA SDT 2960 Thermobalance у интервалу температуре од собне до 1100 °C, при брзини загревања од 10 °C/min у атмосфери ваздуха, при протоку од 50 ml/min. Снимања су урађена за узорке МТ0 и МТ120, а резултати су приказани на сл. 2.1.-12. а) - б). Поред ДТА урађена је и термогравиметријска анализа за ове узорке.

Таб. 2.1.-5. Температуре минимума, количине топлоте и енталпије за прахове различито активирани за најизраженији пик

Узорак	T (°C)	Q (kJ/g)	H (kJ/mol)
MT0	356,36	-0,24	-37,61
MT5	354,56	-0,26	-41,21
MT10	356,03	-0,24	-38,09
MT20	356,10	-0,21	-33,70
MT40	346,39	-0,15	-23,27
MT80	330,28	-0,085	-13,63
MT120	311,11	-0,057	-9,13

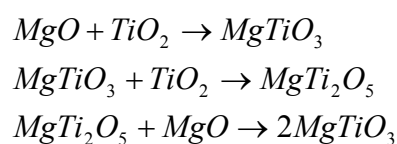


Сл. 2.1.-12. а) ДТА и ТГА праха МТ0



Сл. 2.1.-12. б) ДТА и ТГА праха МТ120

Са термограма приказаних на слици уочени су ендотермни пикови на око 43 °C и 106 °C који се могу приписати отпаривању адсорбоване воде и праћени су губитком масе од око 4%. Веома изражен пик на 380 °C према литературним подацима може бити приписан декомпозицији Mg(OH)₂ у магнезијум оксид уз ослобађање воде.^{114, 115} Овај процес је праћен губитком масе од око 7 %. Код праха који је активиран 120 минута овај пик се помера ка нижој температури и јавља се на 344 °C што је последица механичког третмана праха, а губитак масе у овом процесу је 5 %. У температурском интервалу од 500 °C до 900 °C започиње формирање MgTi₂O₅ и MgTiO₃¹¹⁶ па се шири превој на 835 °C може приписати овом процесу а уједно и фазној трансформацији анатаса у рутил.¹¹⁷ На основу доступних података може се претпоставити да је механизам формирања магнезијум титаната следећи:^{118, 119}



Реакција показује да вишак MgO може олакшати реакцију формирања MgTiO₃ из MgTi₂O₅ фазе. Утврђено је да додаток 2 mol% MgO у вишку убрзава формирање MgTiO₃.¹¹⁹

Са графика се може видети да након 500 °C нема значајних промена у маси што говори да се након ове температуре могу уочити само фазне трансформације и формирање нових фаза које нису праћене никаквим отпаривањем компонената.

2. 2. Пресовање активираних прахова

Испресак је тело обликовано третманом праха на повишеном притиску. Приликом пресовања честице никада не попуњавају простор потпуно. Порозност узорка су празнине заостале између честица које су увек присутне без обзира на начин третирања и облик честица. При томе, густина испреска представља по дефиницији однос масе и запремине.

Основа механизма згушњавања у свим стадијумима је, по Баљшину, уравнотежење притиска пресовања у критичном пресеку који је формиран на контакту честица.¹²⁰

Обзиром да се условима пресовања може мењати процес формирања конатаката међу честицама, који имају посебан утицај на ток синтеровања, пресовање има посебан значај као технолошки поступак у припреми материјала. Стога треба поменути неколико основних фактора који утичу на процес пресовања праха.

Димензије честица играју значајну улогу у процесу пресовања прашкастих материјала. За честице са димензијама мањим од 100 μm трење између честица се повећава и долази до појаве стварања контактних мостова. Са смањењем величине честица долази до повећања међучестичних кохезионих сила, што узрокује агломерација која омета паковање честица. Стога је евидентан ефекат да густине ситнијих честице мање.

Међучестично трење такође игра битну улогу. Настаје услед неуједначености површине честица, односно храпавости површине, јер се такве честице теже пакују. Смањење овог ефекта се постиже додавањем одговарајућих уља или воде који смањују трење између честица.

Приликом пресовања смеше прахова, може доћи до појаве сегрегације. Сегрегација је раздвајање компоненти прахова у смеси. Најчешћи узроци овог ефекта су величина честица, густина различитих прахова и разлике у облику честица које се пакују. Најизраженија је сегрегација услед величине честица. Последице су неравномерна густине паковања честица и кривљење испреска.

Пресовање праха у овом раду је извршено на двостраној преси Hidraulic press RING 14, VEB THURINGER, под притиском од 392 МПа (4 t/cm^2). Пречник алата за пресовање је био 8 mm, а одмеравано је по 0,30 g праха. У таб. 2.2.-1. а) – г) приказани су резултати мерења димензија и масе испресака пре синтеровања. На основу ових

вредности израчунате су густине, из односа масе и запремине испреска, као и вредности релативне густине која представља однос измерене и теоријске густине.

Таб. 2.2.-1. а) Вредности релевантних параметара за испресаке у функцији времена активације пре синтеровања на 1100 °C

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\rho_{rel} (\%)$	П (%)
MT0	0,3038	3,02	8,07	1,967	52,7	47,3
MT5	0,2981	2,69	8,05	2,177	58,3	41,7
MT10	0,3003	2,65	8,07	2,216	59,4	40,6
MT20	0,2986	2,53	8,05	2,319	62,1	37,9
MT40	0,2987	2,52	8,04	2,335	62,5	37,5
MT80	0,3010	2,59	8,04	2,289	61,3	38,7
MT120	0,2972	2,57	8,04	2,278	61,0	39,0

m- маса испреска, h- висина испреска, D- пречник испреска, ρ - густина испреска, ρ_{rel} - релативна густина, П- порозност

Таб. 2.2.-1. б) Вредности релевантних параметара за испресаке у функцији времена активације пре синтеровања на 1200 °C

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\rho_{rel} (\%)$	П (%)
MT0	0,3004	2,96	8,04	1,999	53,5	46,5
MT5	0,2984	2,68	8,05	2,188	58,6	41,4
MT10	0,2998	2,61	8,04	2,263	60,6	39,4
MT20	0,3005	2,51	8,03	2,364	63,3	36,7
MT40	0,3037	2,52	8,04	2,374	63,5	36,5
MT80	0,2994	2,50	8,05	2,353	63,0	37,0
MT120	0,3051	2,55	8,04	2,357	63,1	36,9

Таб. 2.2.-1. в) Вредности релевантних параметара за испресакe у функцији времена активације пре синтеровања на 1300 °С

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\rho_{rel}(\%)$	П (%)
MT0	0,3050	3,04	8,06	1,966	52,7	47,3
MT5	0,3079	2,78	8,05	2,176	58,3	41,7
MT10	0,3079	2,72	8,05	2,204	59,0	41,0
MT20	0,3085	2,67	8,05	2,270	60,8	39,2
MT40	0,3087	2,62	8,04	2,321	62,2	37,8
MT80	0,3094	2,63	8,04	2,317	62,1	37,9
MT120	0,3042	2,59	8,04	2,314	62,0	38,0

Таб. 2.2.-1. г) Вредности релевантних параметара за испресакe у функцији времена активације пре синтеровања на 1400 °С

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\rho_{rel}(\%)$	П (%)
MT0	0,3031	2,97	8,06	2,000	53,6	46,4
MT5	0,3036	2,74	8,05	2,177	58,3	41,7
MT10	0,2988	2,63	8,04	2,238	59,9	40,1
MT20	0,3014	2,55	8,04	2,328	62,4	37,6
MT40	0,2980	2,50	8,04	2,348	62,9	37,1
MT80	0,2973	2,55	8,04	2,296	61,5	38,5
MT120	0,2997	2,56	8,05	2,300	61,6	38,4

На основу резултата добијених за густине испресака уочава се да су вредности релативне густине око 60 % теоријске вредности. Такође је запажено да за испреске прахова активираних 40 минута вредности расту док од 80 минута густине опадају. Ово је највероватније последица формирања агломерата и услед тога неравномерног паковања честица. Као резултат тога формирају се пукотине унутар испреска које дају привидно већу запремину односно мању густину узорка.

2. 3. Изотермско синтеровање

За термички третман, односно синтеровање коришћени су испресци чије су полазне густине приказане у таб. 2.1.-6. а) - г). Синтеровање је вршено у цевној пећи Lenton Thermal Design Type 1600, од собне температуре до 1100, 1200, 1300, 1400 °C у атмосфери ваздуха. Примењена брзина загревања је 10 °C/min са задржавањем од два сата када пећ достигне потребну температуру.

Густине синтерованих узорака израчунате су из односа масе и запремине, на основу мерења масе и димензија узорака. Резултати су приказани у таб. 2.2.-2. а) - г).

Таб. 2.2.-2. а) Вредности релевантних параметара у функцији времена активације након синтеровања на 1100 °C

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\rho_{rel} (\%)$	П (%)
MT0-1100	0,2614	2,77	7,42	2,182	58,4	41,6
MT5-1100	0,2571	2,49	7,29	2,474	66,3	33,7
MT10-1100	0,2632	2,41	7,29	2,587	69,3	30,7
MT20-1100	0,2608	2,31	7,28	2,712	72,6	27,4
MT40-1100	0,2651	2,25	7,27	2,838	76,0	24,0
MT80-1100	0,2695	2,29	7,25	2,851	76,4	23,6
MT120-1100	0,2658	2,27	7,26	2,829	75,8	24,2

Таб. 2.2.-2. б) Вредности релевантних параметара у функцији времена активације након синтеровања на 1200 °С

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\rho_{rel}(\%)$	П (%)
MT0-1200	0,2580	2,60	6,94	2,623	70,3	29,7
MT5-1200	0,2568	2,36	6,91	2,902	77,7	22,3
MT10-1200	0,2598	2,31	6,97	2,948	79,0	21,0
MT20-1200	0,2629	2,27	7,03	2,959	79,3	20,7
MT40-1200	0,2687	2,26	7,05	3,046	81,6	18,4
MT80-1200	0,2667	2,21	7,00	3,136	84,0	16,0
MT120-1200	0,2728	2,27	6,98	3,141	84,1	15,9

Таб. 2.2.-2. в) Вредности релевантних параметара у функцији времена активације након синтеровања на 1300 °С

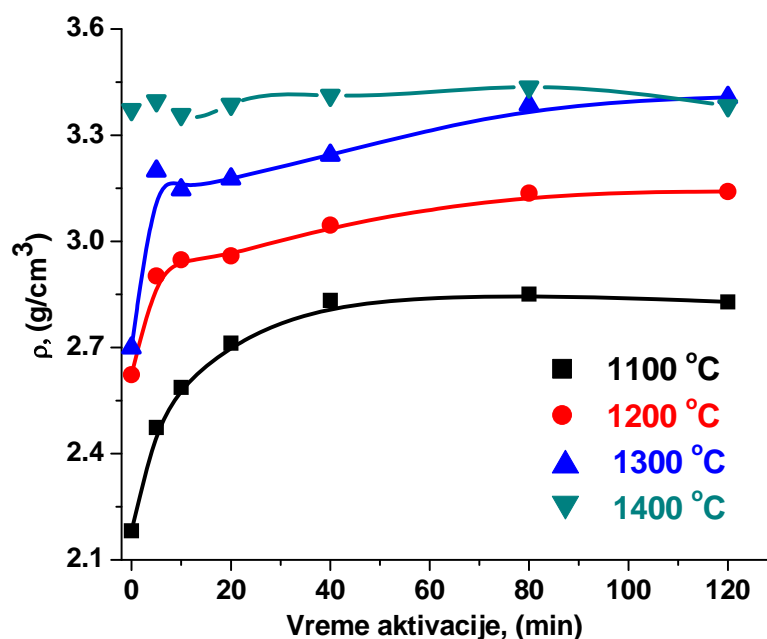
Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\rho_{rel}(\%)$	П (%)
MT0-1300	0,2500	2,45	6,49	2,699	72,3	27,7
MT5-1300	0,2602	2,35	6,64	3,199	85,7	14,3
MT10-1300	0,2614	2,33	6,74	3,146	84,3	15,7
MT20-1300	0,2660	2,30	6,81	3,177	85,1	14,9
MT40-1300	0,2705	2,27	6,84	3,244	86,9	13,1
MT80-1300	0,2741	2,25	6,77	3,386	90,7	9,3
MT120-1300	0,2721	2,22	6,77	3,407	91,3	8,7

Таб. 2.2.-2. г) Вредности релевантних параметара у функцији времена активације након синтеровања на 1400 °C

Узорак	m (g)	h (mm)	D (mm)	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\rho_{rel} (\%)$	П (%)
MT0-1400	0,2600	2,36	6,46	3,390	90,8	9,2
MT5-1400	0,2614	2,27	6,57	3,397	91,0	9,0
MT10-1400	0,2601	2,21	6,68	3,358	89,9	10,1
MT20-1400	0,2642	2,18	6,75	3,387	90,7	9,3
MT40-1400	0,2644	2,14	6,79	3,412	91,4	8,6
MT80-1400	0,2659	2,15	6,77	3,436	92,0	8,0
MT120-1400	0,2683	2,19	6,79	3,383	90,6	9,4

Вредности густина у функцији времена активације за све температуре синтеровања приказане су на сл. 2.3.-1.

Може се уочити да се густине повећавају са температуром синтеровања. Максималне густине достижу узорци синтеровани на 1400 °C преко 90% теоријске густине, с тим што код ових узорака нема битне разлике између активираних и неактивираних прахова.

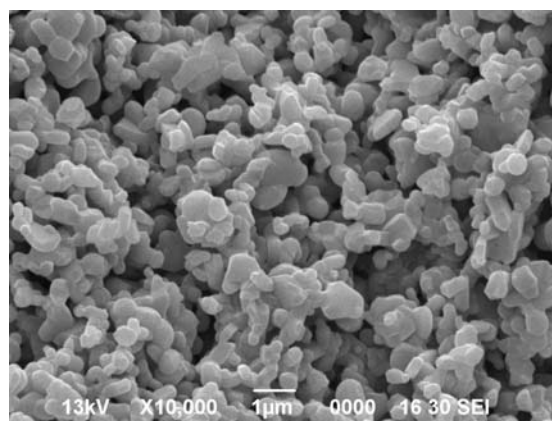
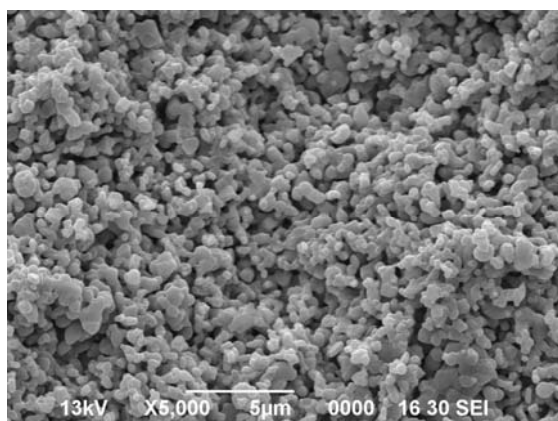


Сл. 2.3.-1. Густине након синтеровања на температурама 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C и 1400 °C у функцији времена активације.

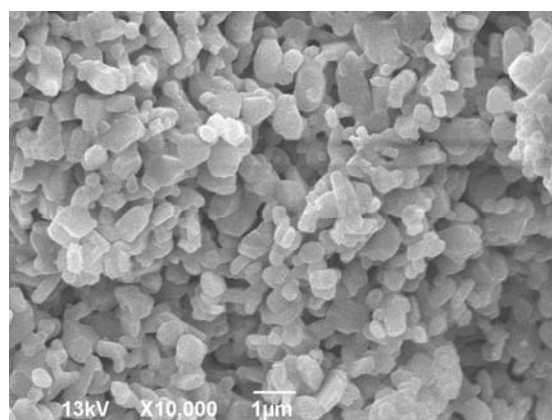
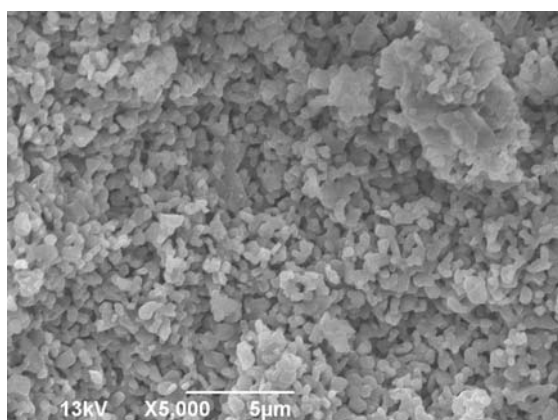
2. 3. 1. Микроструктурна анализа синтерованог система MgO-TiO₂

Скенирајућа електронска микроскопија синтерованих узорака урађена је на уређеју SEM, JSM-6390 LV JEOL. Снимано је на површини прелома таблете, која је претходно напарена златом.

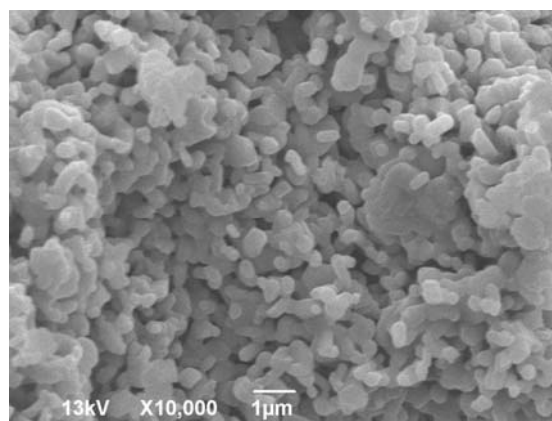
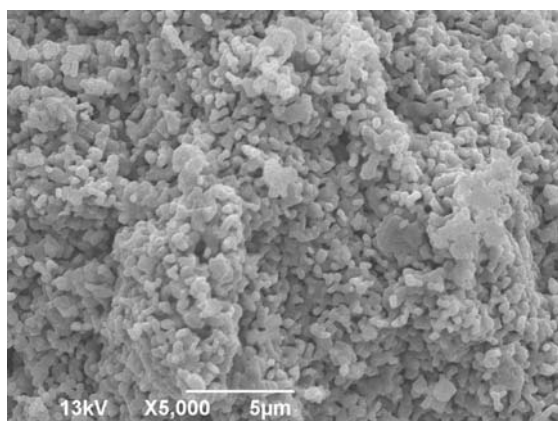
Микрографије узорака МТ0-1100 синтерованих неизотермски до 1100 °С, 1200°С, 1300 °С и 1400 °С и изотермски заджавано два сата на тој температури, при различитим увећањима приказане су на сл. 2.3.-2., сл. 2.3.-3., сл. 2.3.-4. и сл. 2.3.-5, истим редоследом.



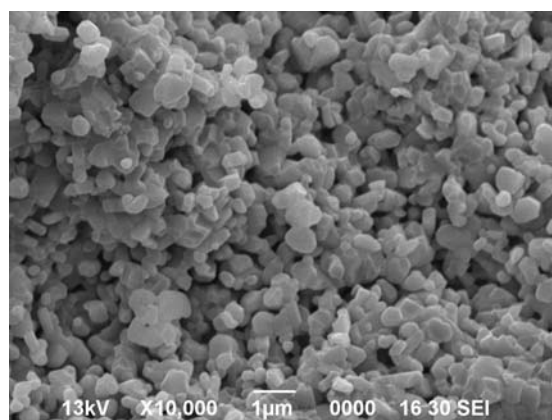
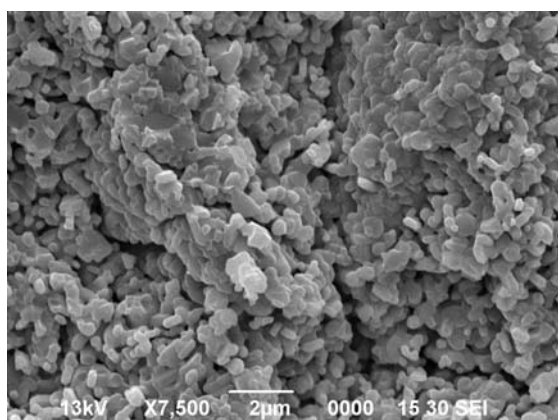
Сл. 2.3.-2. а) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ0-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



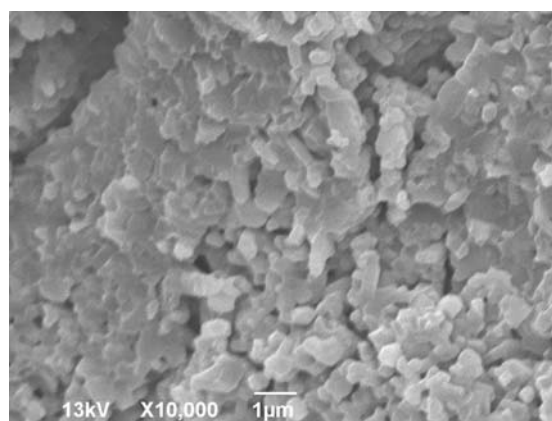
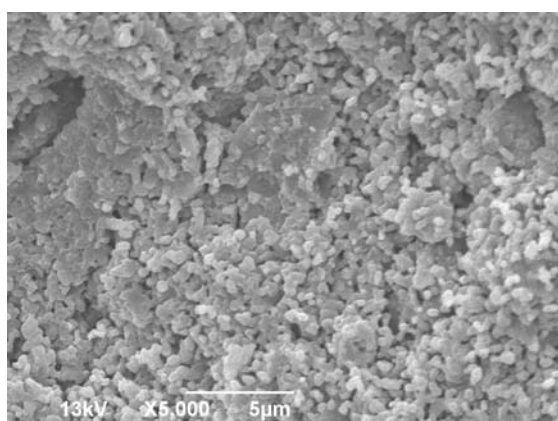
Сл. 2.3.-2. б) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ5-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



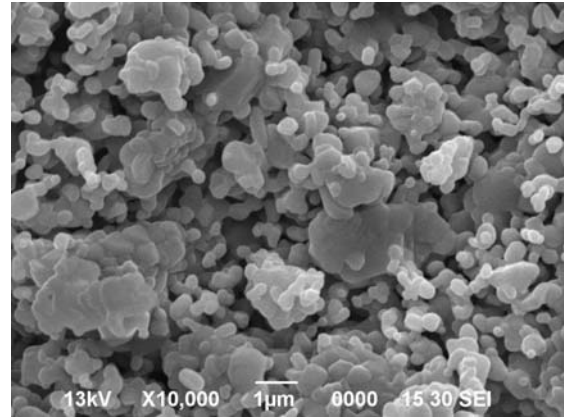
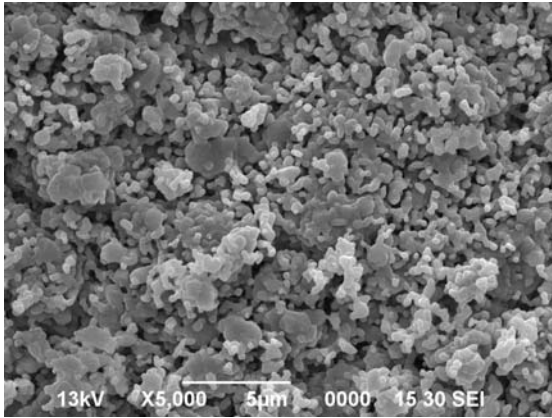
Сл. 2.3.-2. в) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ10 и 1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000-10 000 пута)



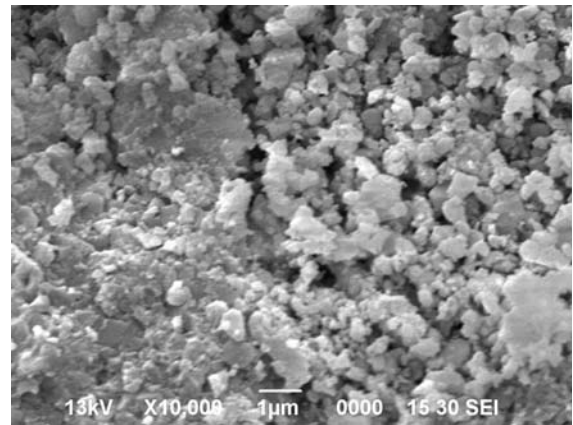
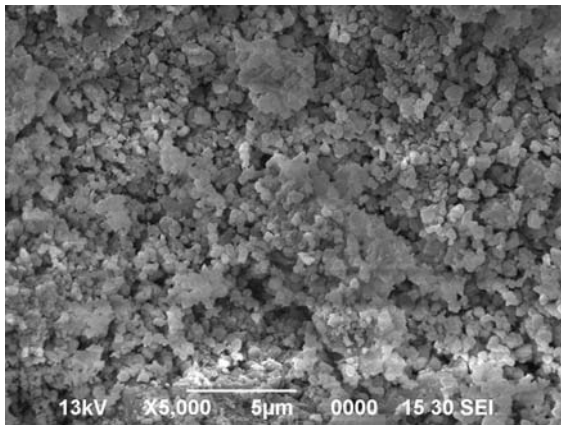
Сл. 2.3.-2. г) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ20-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



Сл. 2.3.-2. д) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ40-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

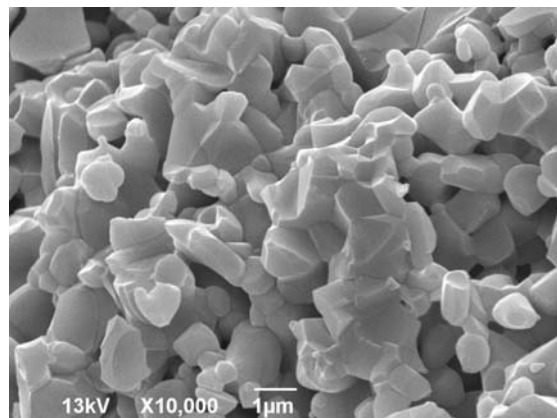
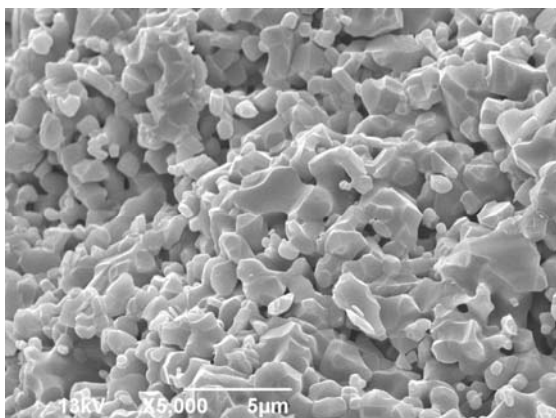


Сл. 2.3.-2. ђ) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ80-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

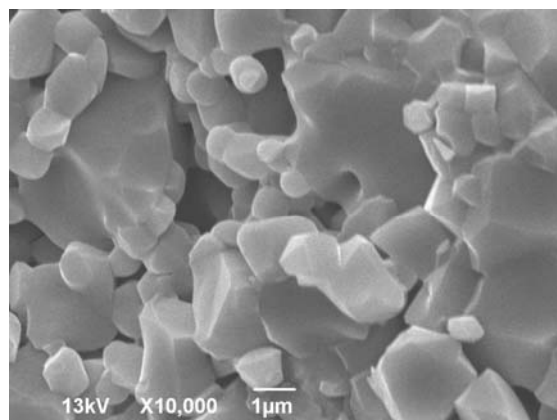
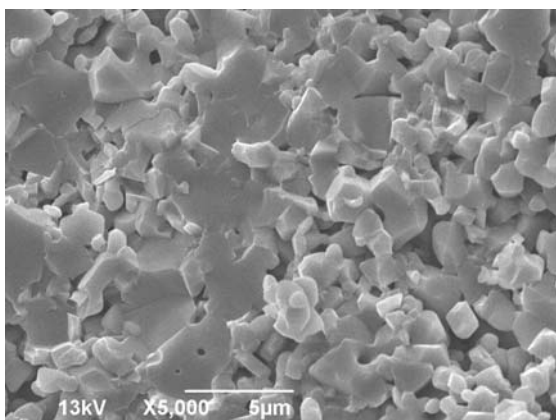


Сл. 2.3.-2. е) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ120-1100 синтерованих на 1100 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

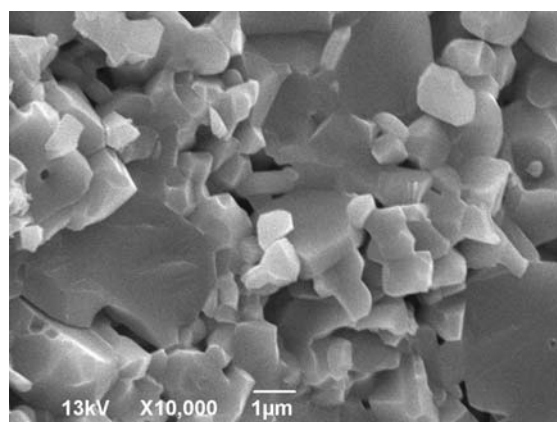
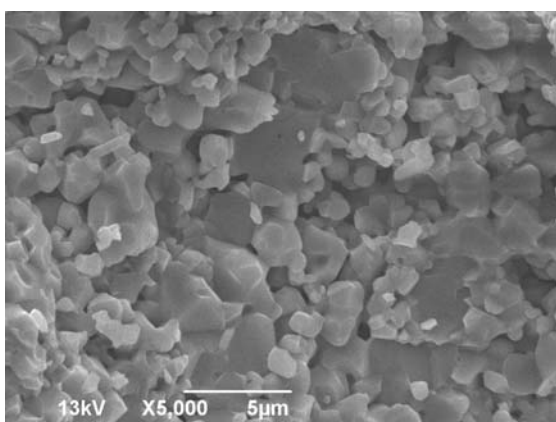
На основу микрографија узорака синтерованих на 1100 °С 2h констатовано је да је систем у почетној фази синтеровања и да се формирају контактни вратови. Запажа се и појава великих пукотина која је вероватно последица синтеровања прахова који су били доминантно агломерисани, код дуже активираних узорака.



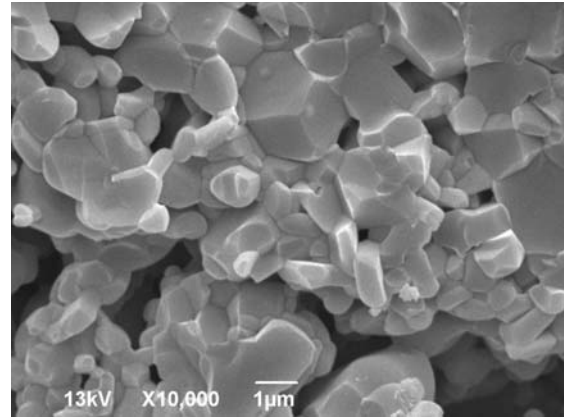
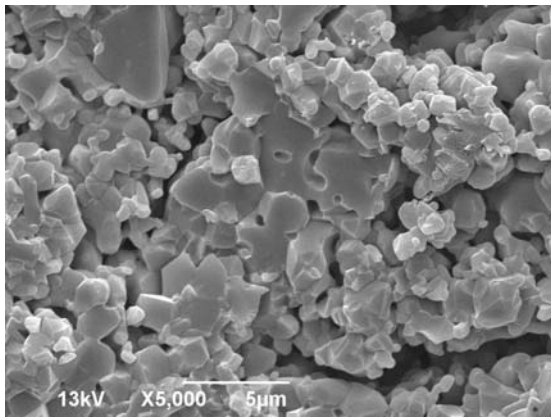
Сл. 2.3.-3. а) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ0-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



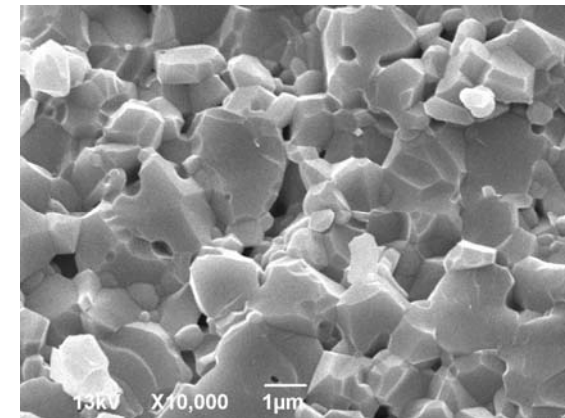
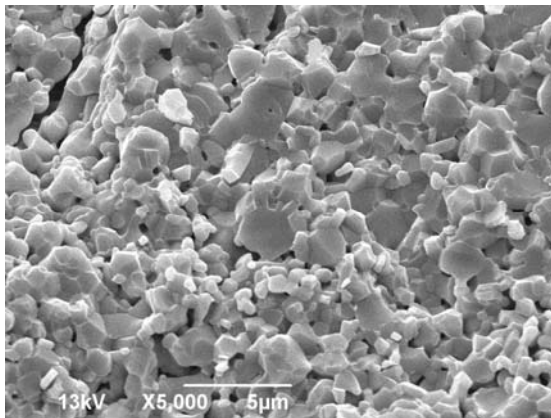
Сл. 2.3.-3. б) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ5-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



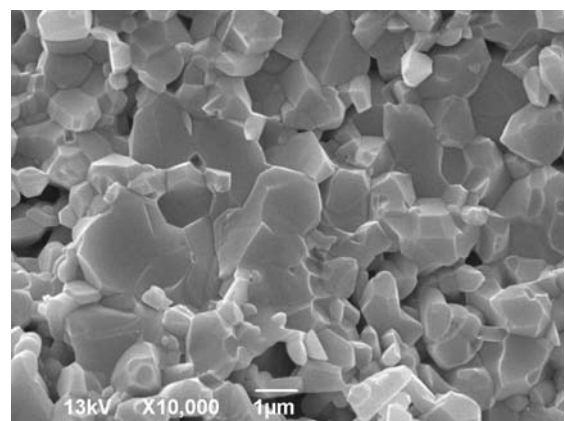
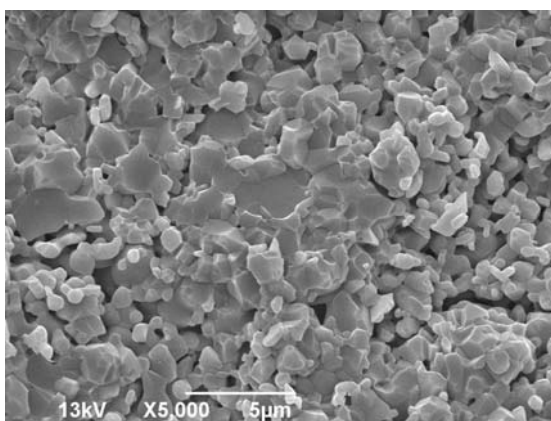
Сл. 2.3.-3. в) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ10-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5000 и 10 000 пута)



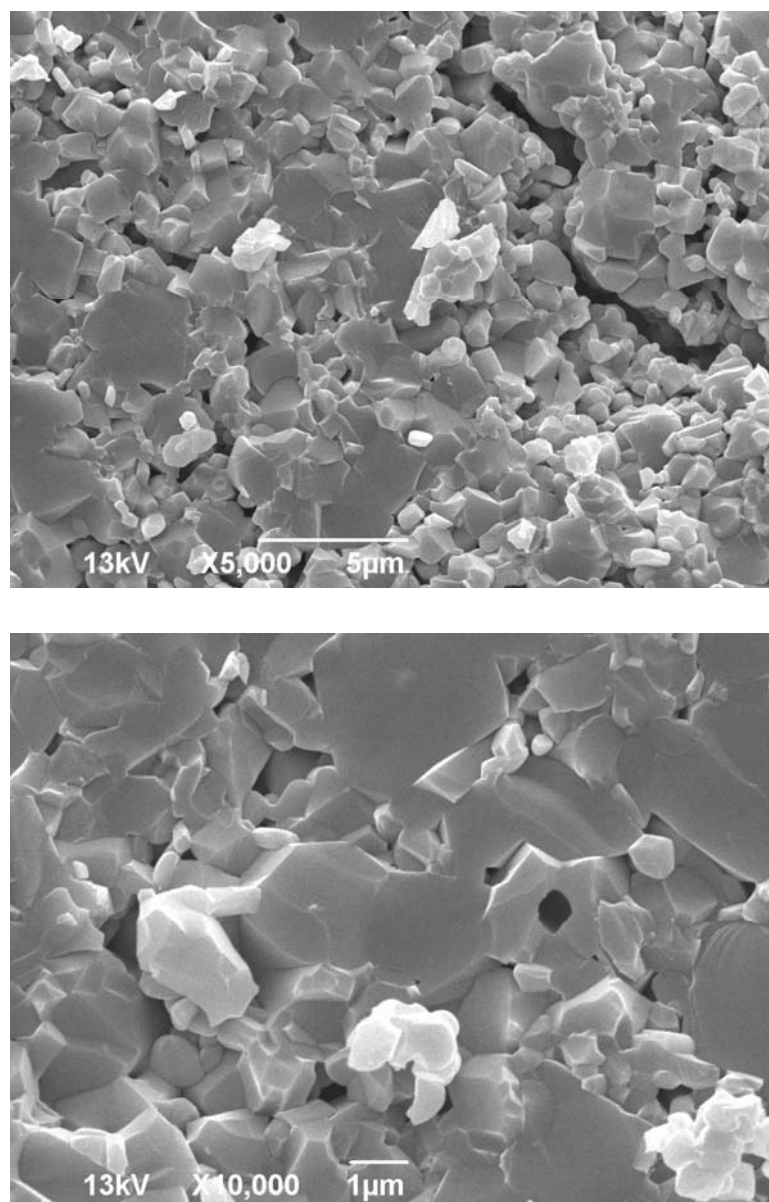
Сл. 2.3.-3. г) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ20-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



Сл. 2.3.-3. д) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ40-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



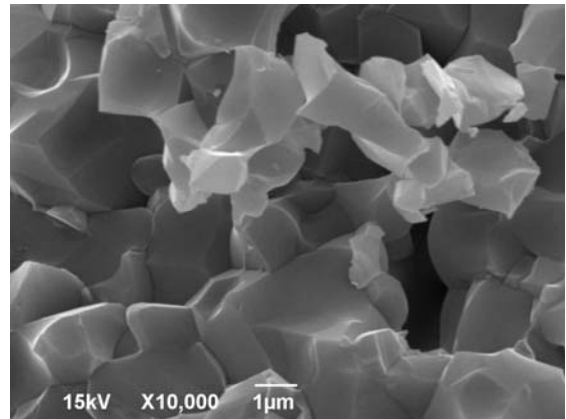
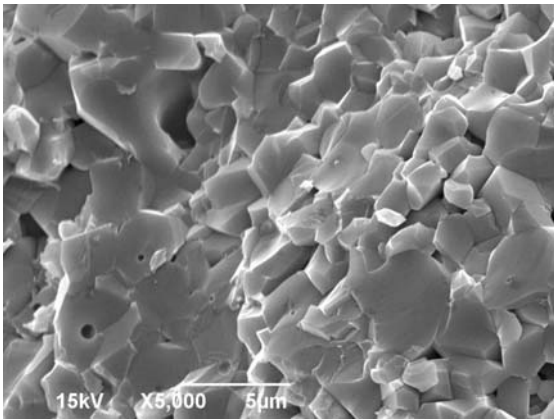
Сл. 2.3.-3. њ) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ80-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



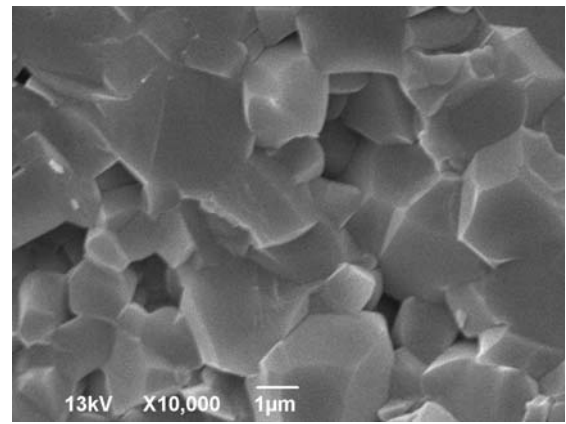
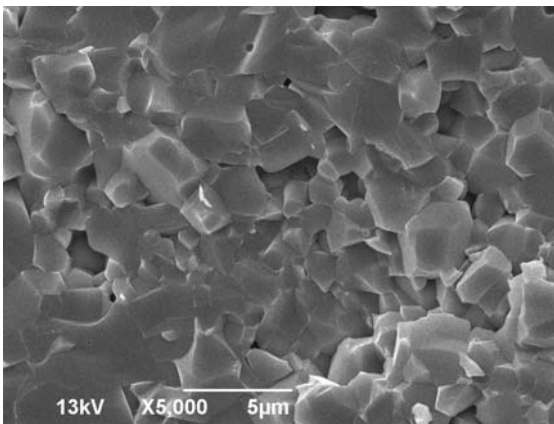
Сл. 2.3.-3. е) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ120-1200 синтерованих на 1200 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

Најзначајнија карактеристика СЕМ микроструктура узорака синтерованих на 1200 °С 2h јесте појава пора неправилног облика, што је одлика почетног стадијума синтеровања. Запажа се и појава нових фаза полигоналног облика као и значајнији раст њихових зрна.

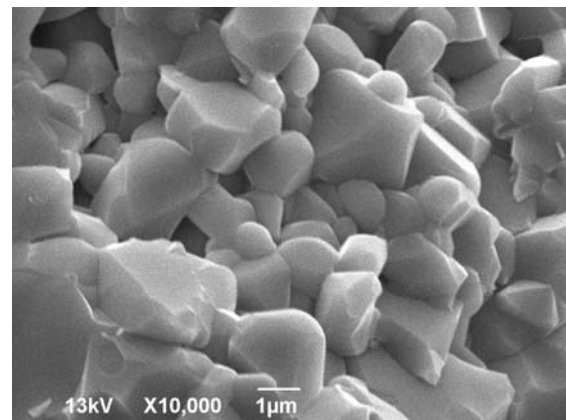
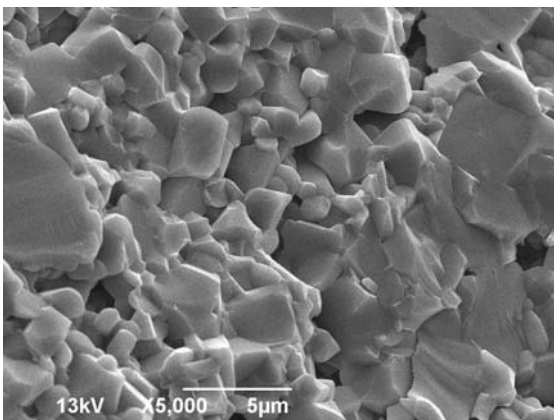
Констатовано је да при већим временима активације доминира синтеровање унутар агломерата почетног праха које се огледа у појави великих области ново формиране фазе.



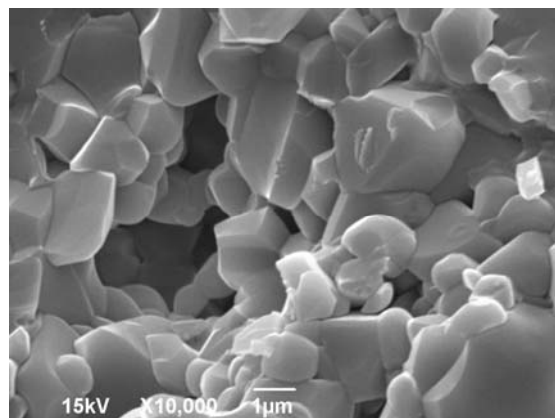
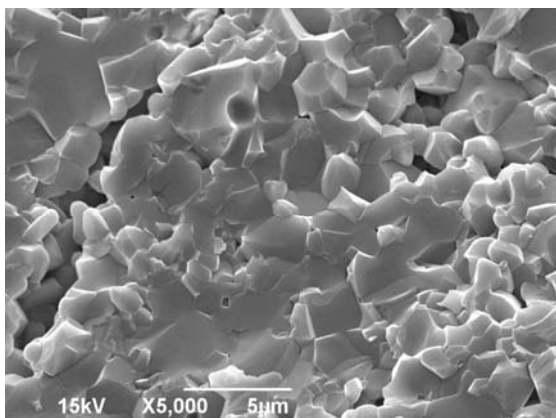
Сл. 2.3.-4. а) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ0-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



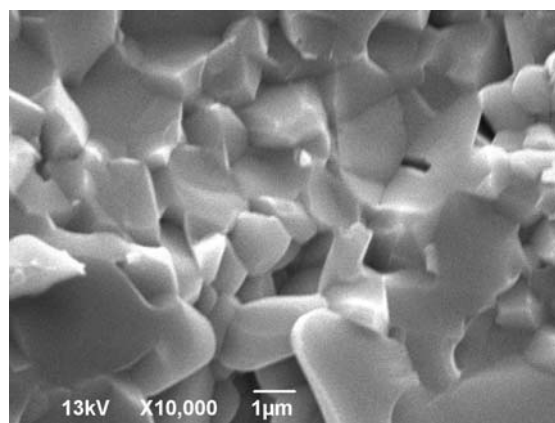
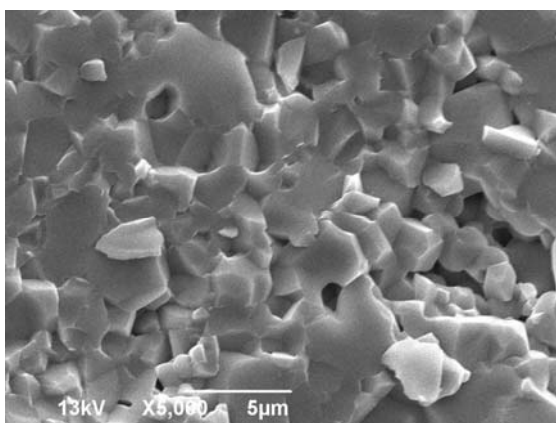
Сл. 2.3.-4. б) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ5-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



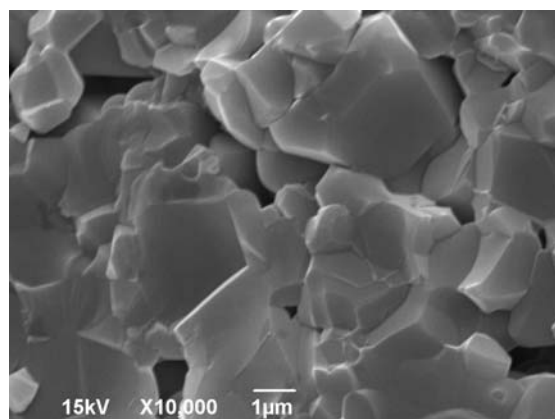
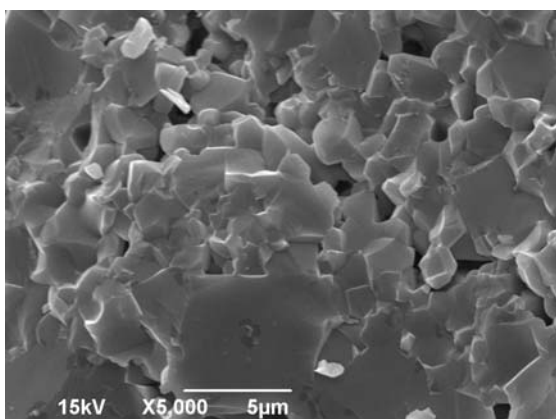
Сл. 2.3.-4. в) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ10-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



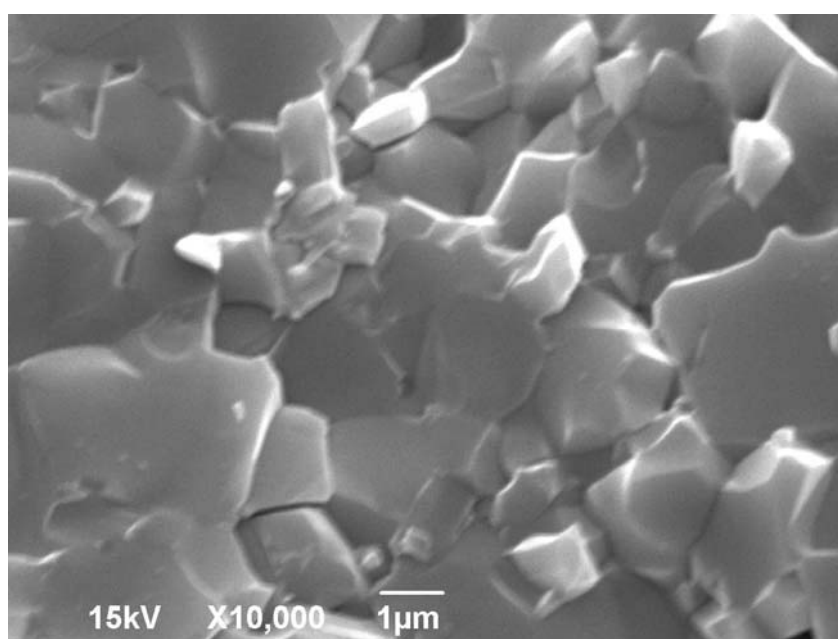
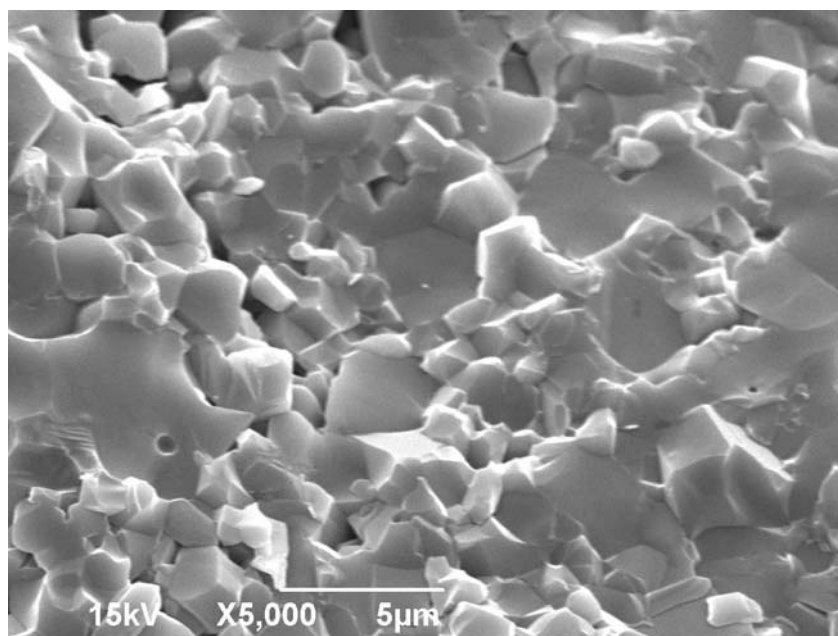
Сл. 2.3.-4. г) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ20-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



Сл. 2.3.-4. д) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ40-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

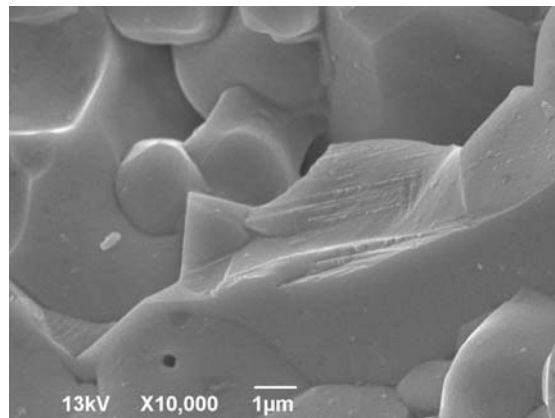
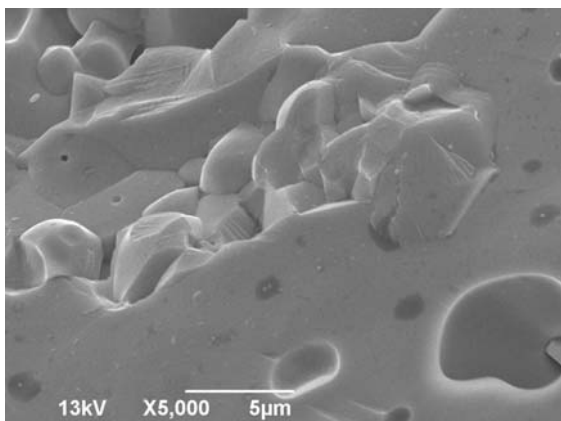


Сл. 2.3.-4. њ) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ80-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

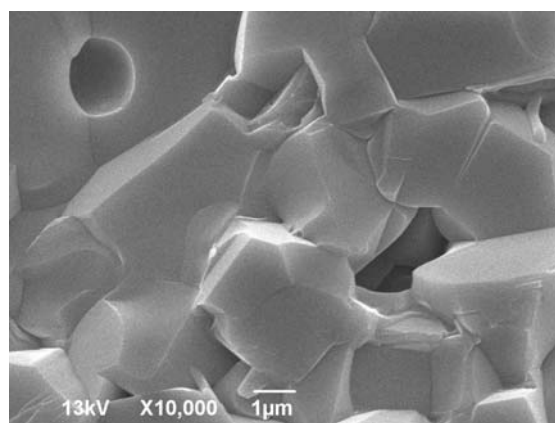
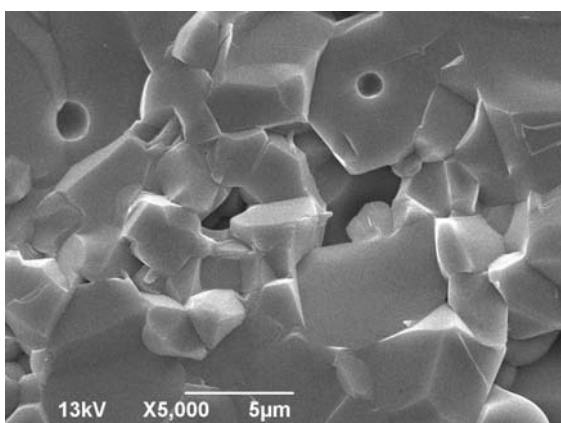


Сл. 2.3.-4. е) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ120-1300 синтерованих на 1300 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

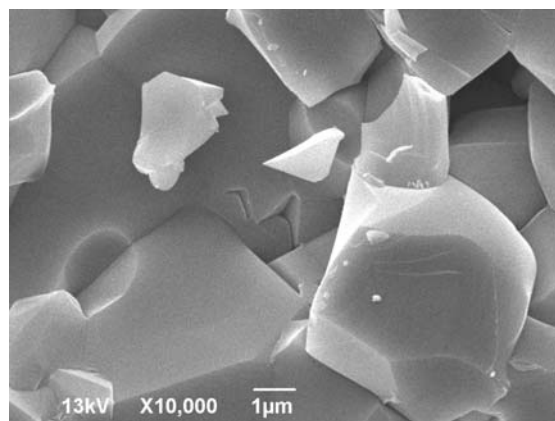
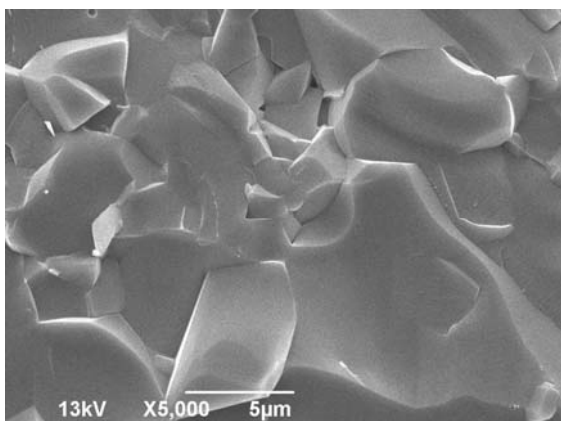
Код узорка синтерованих на 1300 °С 2h, уочавају се затворене поре што указује на средњи стадијум синтеровања. На микрографијама узорка активираниог 120 минута може се уочити сфероидизација пора што указује на прелазак из средњег у завршни стадијум синтеровања.¹²¹ Поред тога и даље је присутно постојање пукотина између компактних области новонасталих фаза.



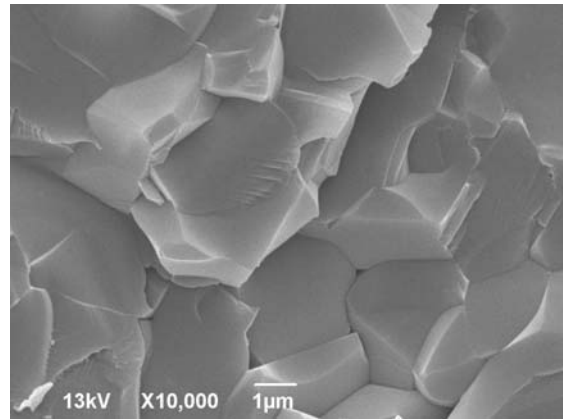
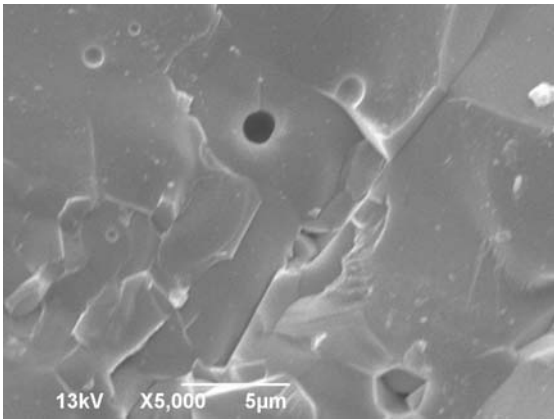
Сл. 2.3.-5. а) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ0-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



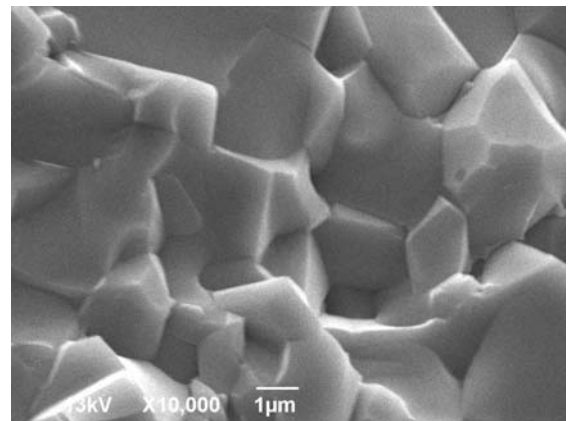
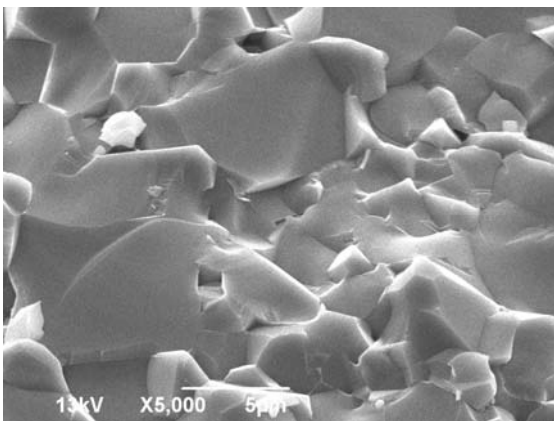
Сл. 2.3.-5. б) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ5-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



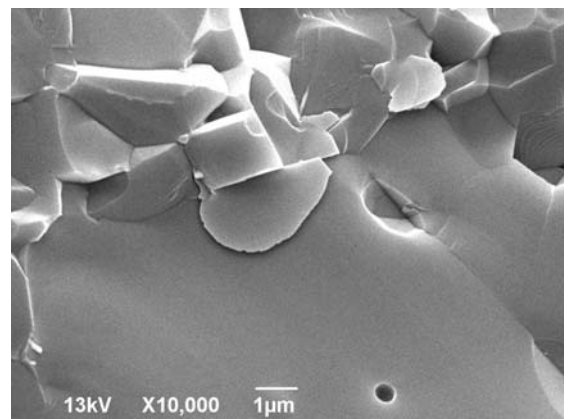
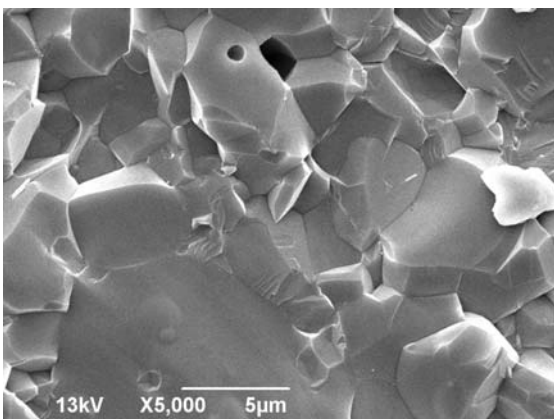
Сл. 2.3.-5. в) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ10-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



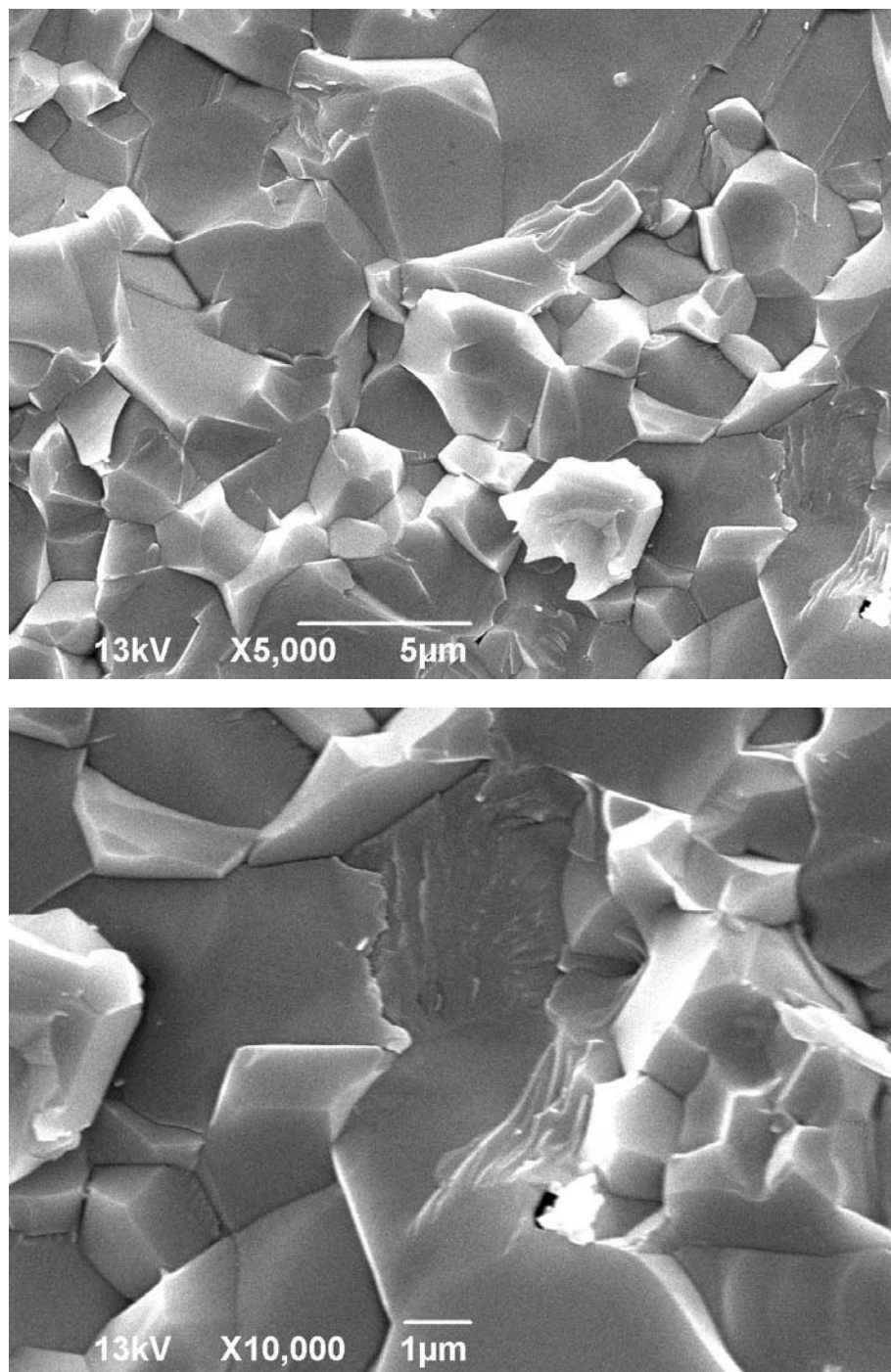
Сл. 2.3.-5. г) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ20-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



Сл. 2.3.-5. д) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ40-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



Сл. 2.3.-5. њ) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ80-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)



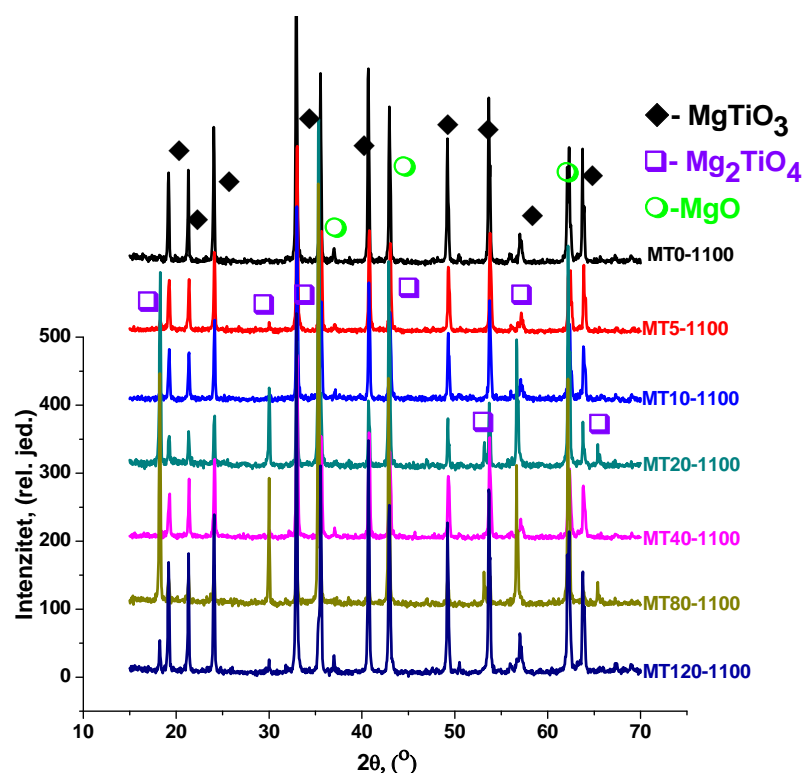
Сл. 2.3.-5. е) Скенирајуће електронске микрографије узорака МТ120-1400 синтерованих на 1400 °С 2h при различитим увећањима (5 000 и 10 000 пута)

Микроструктуре узорака синтерованих на 1400 °С 2h указује на завршни стадијум синтеровања. Дошло је до сфероидизације пора. Структура је компактна што потврђују и вредности релативне густине које су преко 90%.

2. 3. 2. Рендгенско-дифракциона анализа синтерованих узорака магнезијум титаната

Дифрактограми синтерованих узорака су такође снимани на уређају Philips PW 1050 са $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ зрачењем. Мерења су рађена на собној температури у Браг-Брентано геометрији (рефлексиона метода, фокусирајућа геометрија). Дифрактограми су снимани у осегу углова 2θ од $15\text{-}70^\circ$, са кораком од $0,05^\circ$ и задржавањем детектора по кораку од 1s. Идентификација запажених рефлексија извршена је помоћу одговарајућих JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) картица.

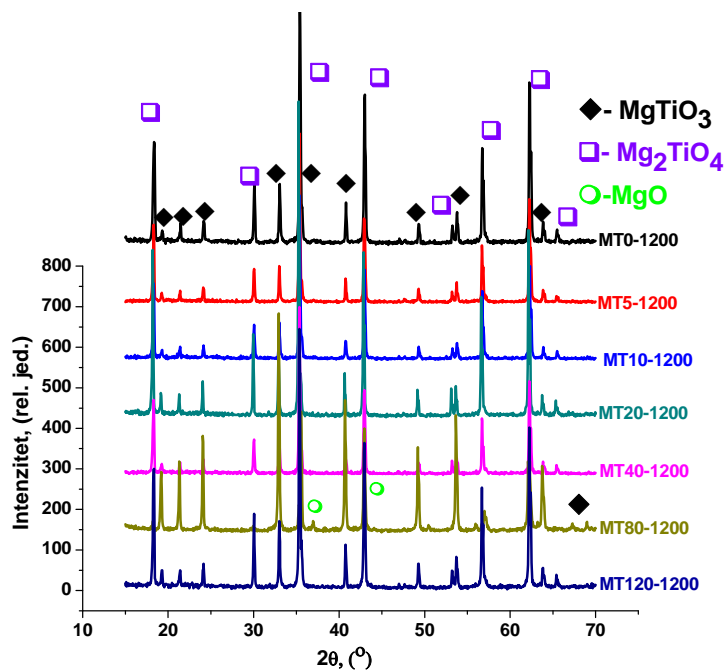
На сл. 2.3.-6. - сл. 2.3.-9. приказани су дифрактограми узорака механички активираних и синтеровани на температурама $1100, 1200, 1300$ и 1400°C два сата, истим редоследом.



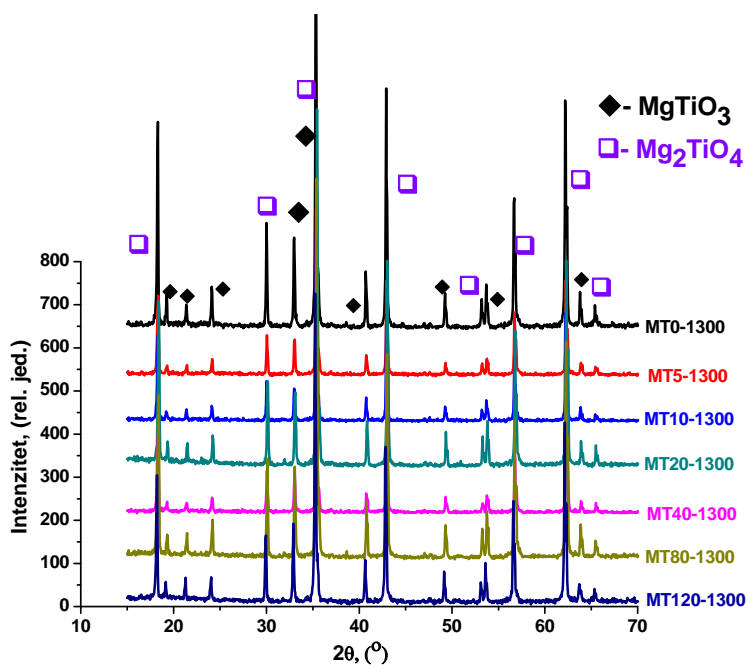
Сл. 2.3.-6. Дифрактограми узорака синтерованих на 1100°C два сата

Анализа дифрактограма приказаних на слици извршена је на основу JCPDS картица број 71-1176 за MgO , 73-1723 за Mg_2TiO_4 и 79-0831 за MgTiO_3 . Идентификацијом пикова утврђено је да се не активирани узорак састоји из два фазе MgO и MgTiO_3 . Дифрактограм узорка MT5-1100 показује почетак формирања спинелне

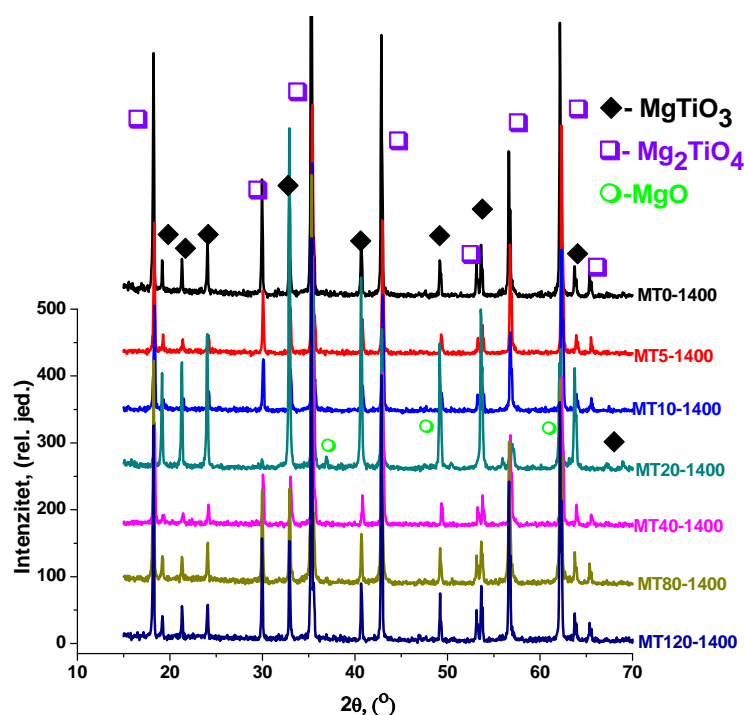
фазе Mg_2TiO_4 . Остали узорци су такође смеша перовскита и спинела у различитим односима.



Сл. 2.3.-7. Дифрактограми узорака синтерованих на 1200 °C два сата



Сл. 2.3.-8. Дифрактограми узорака синтерованих на 1300 °C два сата



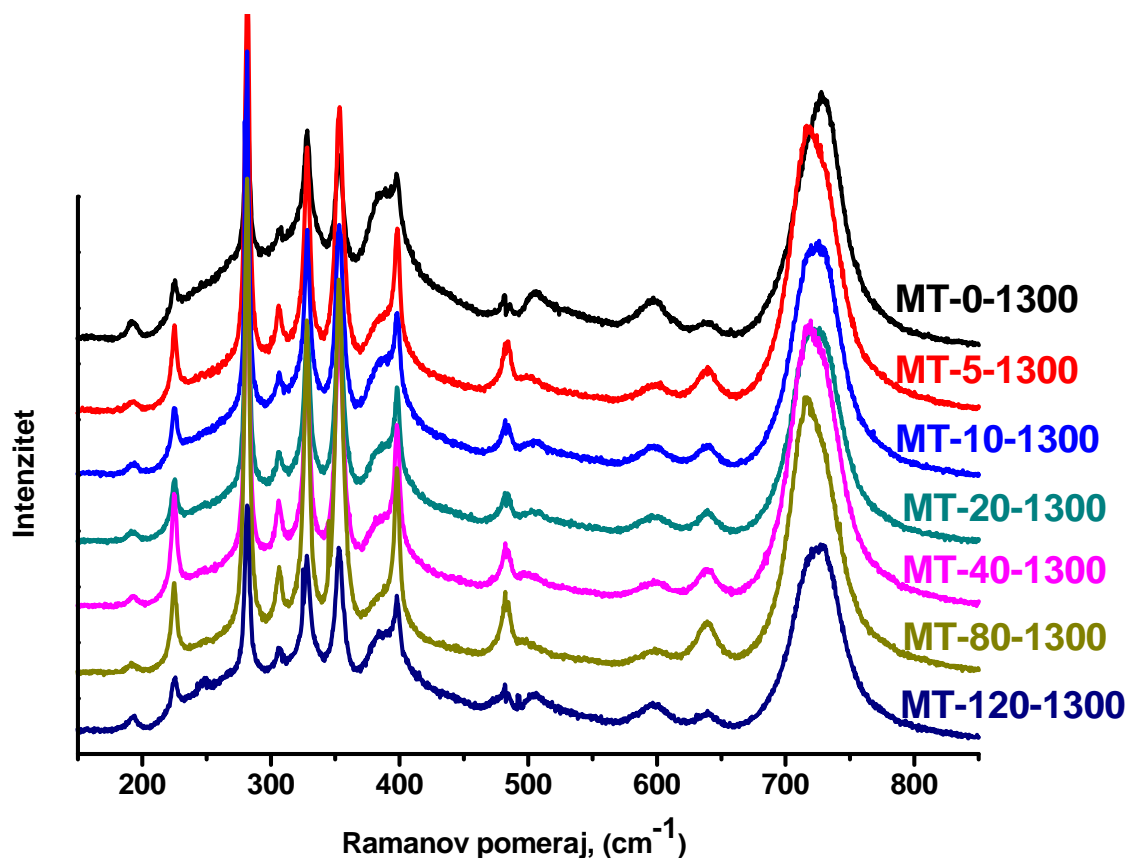
Сл. 2.3.-9. Дифрактограми узорака синтерованих на 1400 °C два сата

Идентификацијом свих добијених пикова на дифрактограмима помоћу одговарајућих JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) картица можемо уочити да се у случају свих узорака јављају две доминантне фазе Mg_2TiO_4 и $MgTiO_3$. Поред ових фаза, на температурама 1200 и 1400°C уочено је и присуство магнезијум оксида, за времена активације од 80 минута на 1200 °C односно 20 минута на 1400 °C. Ово је највероватније последица разлагања Mg_2TiO_4 на $MgTiO_3$ и MgO .^{122, 123, 124, 125} Узорци синтеровани на 1300 °C 2h показују присуство искључиво магнезијум титанатне керамике, па су даља истраживања фокусирана на испитивање истих.

2. 3. 3. Раманска спектроскопија синтерованих узорака

Раманови спектри узорака синтерованих на 1300 °C 2h рађена је на истом уређају као и активирани прахови, TriVista TR557 са три монохроматора. Детекторски систем чини CCD камера која се хлади течним азотом. Као извор светлости употребљаван је комбиновани ласера Ar^+/Kr^+ , при чему је коришћена зелена линија таласне дужине 514,5 nm. Снага ласера је била 60 mW.

Резултати снимања Раманових спектра у опсегу 100-800 cm^{-1} са задржавањем од 200s по кораку, су приказани на сл. 2.3.-10.



Сл. 2.3.-10. Раманови спектри узорка синтерованих на 1300 °C 2h

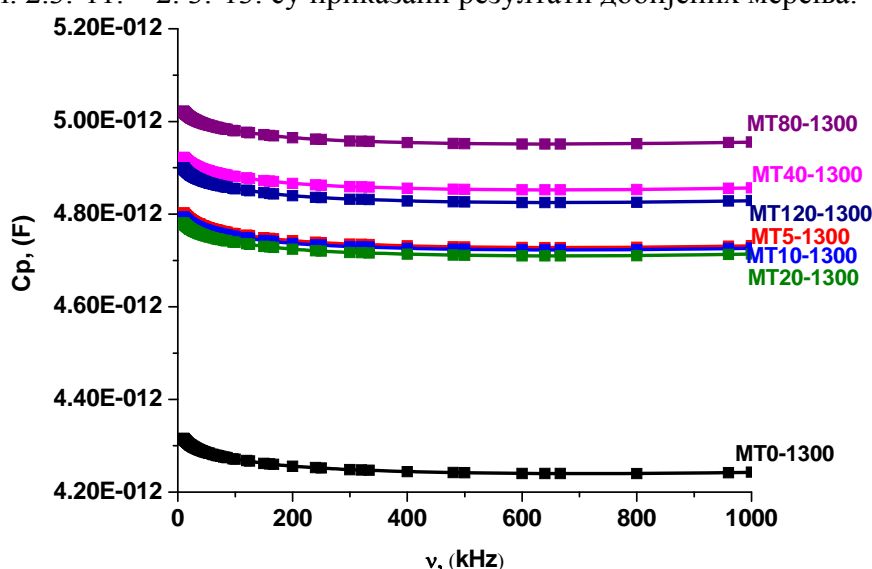
На основу рендгеноструктурне анализе утврђено је да се синтеровањем на 1300°C два сата добија двофазни систем, присутне су фазе $MgTiO_3$ и Mg_2TiO_4 . Посматрајући Раманове спектре синтерованих узорка приказаних на сл. 2.3.-10. можемо уочити да су они готово идентични уколико се пореде број и положаји модова.

Поштујући правила анализе фактора групе, $MgTiO_3$ има десет Рамански активних модова $5A_g + 5E_g$, док Mg_2TiO_4 има пет $A_{1g} + E_g + 3F_g$. Свих десет модова $MgTiO_3$ су опажени у спектру синтерованих узорка на следећим положајима: 225 cm^{-1} (A_g), 282 cm^{-1} (E_g), 307 cm^{-1} (A_g), 328 cm^{-1} (E_g), 353 cm^{-1} (E_g), 398 cm^{-1} (A_g), 485 cm^{-1} (E_g), 504 cm^{-1} (A_g), 638 cm^{-1} (E_g), $\sim 725 cm^{-1}$ (A_g).^{126, 127} Такође, веома је тешко раздвојити модове $MgTiO_3$ и Mg_2TiO_4 јер су на јако блиским позицијама и практично се преклапају. Позиције модова Mg_2TiO_4 су према литературним подацима на 211 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 477 cm^{-1} , 608 cm^{-1} , 698 cm^{-1} .¹²⁸ Поред ових запажен је и један додатни мод на 596 cm^{-1} који је приписан фази високих притисака, $MgTiO_3$ II. Треба напоменути да та фаза настаје брзим хлађењем перовскита.

2. 3. 4. Електрична својства синтерованих узорака

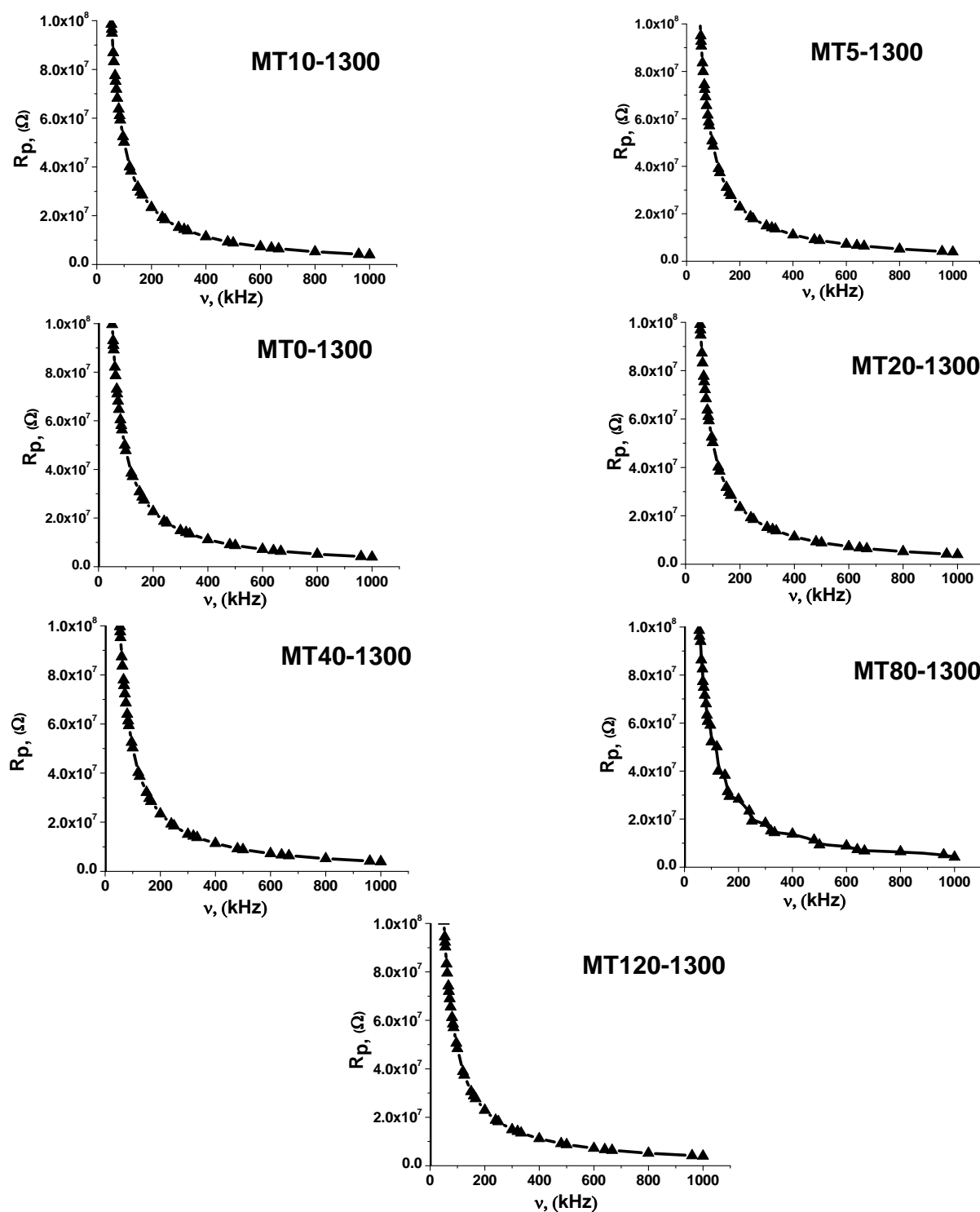
Ради одређивања електричних својстава узорака МТ0 – МТ120 синтерованих на 1300 °С мерени су капацитивност, електрични отпор, фактор добротe у фреквентном опсегу 10 kHz до 1 MHz на уређају LCR meter Agilent 4284А. Снимања су вршена на собној температури. У оквиру припреме узорака за мерење електричних својстава нанет је слој сребрне пасте на обе стране синтероване таблете које су потом термички третиране на 120 °С два сата ради сушења пасте и побољшања проводности.

На сл. 2.3.-11. – 2. 3.-13. су приказани резултати добијених мерења.



Сл. 2.3.-11. Зависност капацитивности од фреквенције за узорке МТ0, МТ5, МТ10, МТ20, МТ40, МТ80 и МТ120 синтероване на 1300 °С два сата.

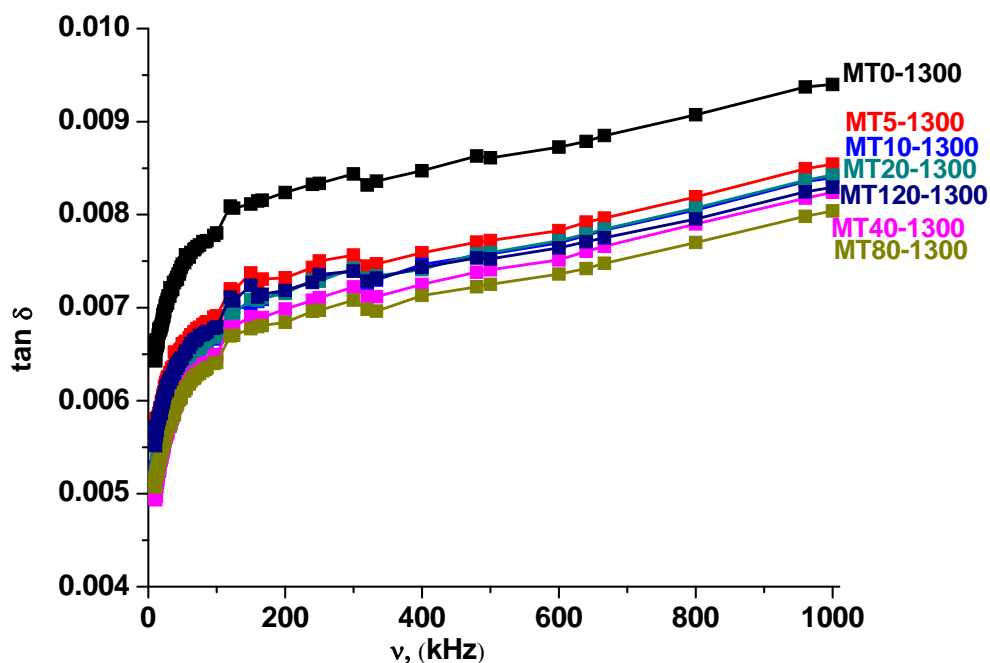
Резултати приказани на сл. 2.3.-11. приказују зависност капацитивности узорака синтерованих на 1300 °С од фреквенције. Са графика се може очитати да најниже вредности капацитивности има неактивирани узорак, док највеће има узорак активираан 80 минута. Резултати мерења приказани на сл. 2.3.-11.показују да се диелектрична пропустљивост, свих узорака, незнатно мења у фреквентном опсегу од 10 kHz до 1MHz.



Сл. 2.3.-12. Зависност електричног отпора од фреквенције за узорке MT0, MT5, MT10, MT20, MT40, MT80 и MT120 синтероване на $1300^\circ C$ два сата.

Електрични отпор је веома осетљива како на постојање дефеката у кристалној структури тако и на промене у стехиометрији, тј. расподели катјона у синтетисаним керамикама. Резултати приказани на сл. 2.3.-12. показују промену електричног отпора

са фреквенцијом за све узорке. Графици указују на експоненцијално опадање вредности отпора са порастом фреквенције, а њихове вредности су око 10^7 - $10^8 \Omega$ при наведеним условима мерења.



Сл. 2.3.-13. Зависност $\tan \delta$ од фреквенције за узорке MT0, MT5, MT10, MT20, MT40, MT80 и MT120 синтероване на 1300 °C два сата.

Анализа резултата мерења приказаних на сл. 2.3.-13 показује да у фреквентном опсегу од 10 kHz до 110 kHz постоји брз (нелинеаран) пораст диелектричних губитака. У фреквентном опсегу од 110 kHz до 1 MHz егзистира благ пораст диелектричних губитака са повећањем фреквенције. То је највероватније узроковано малом деформацијом кристалне решетке при поларизацији диелектрика при вишим фреквенцијама.

3. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

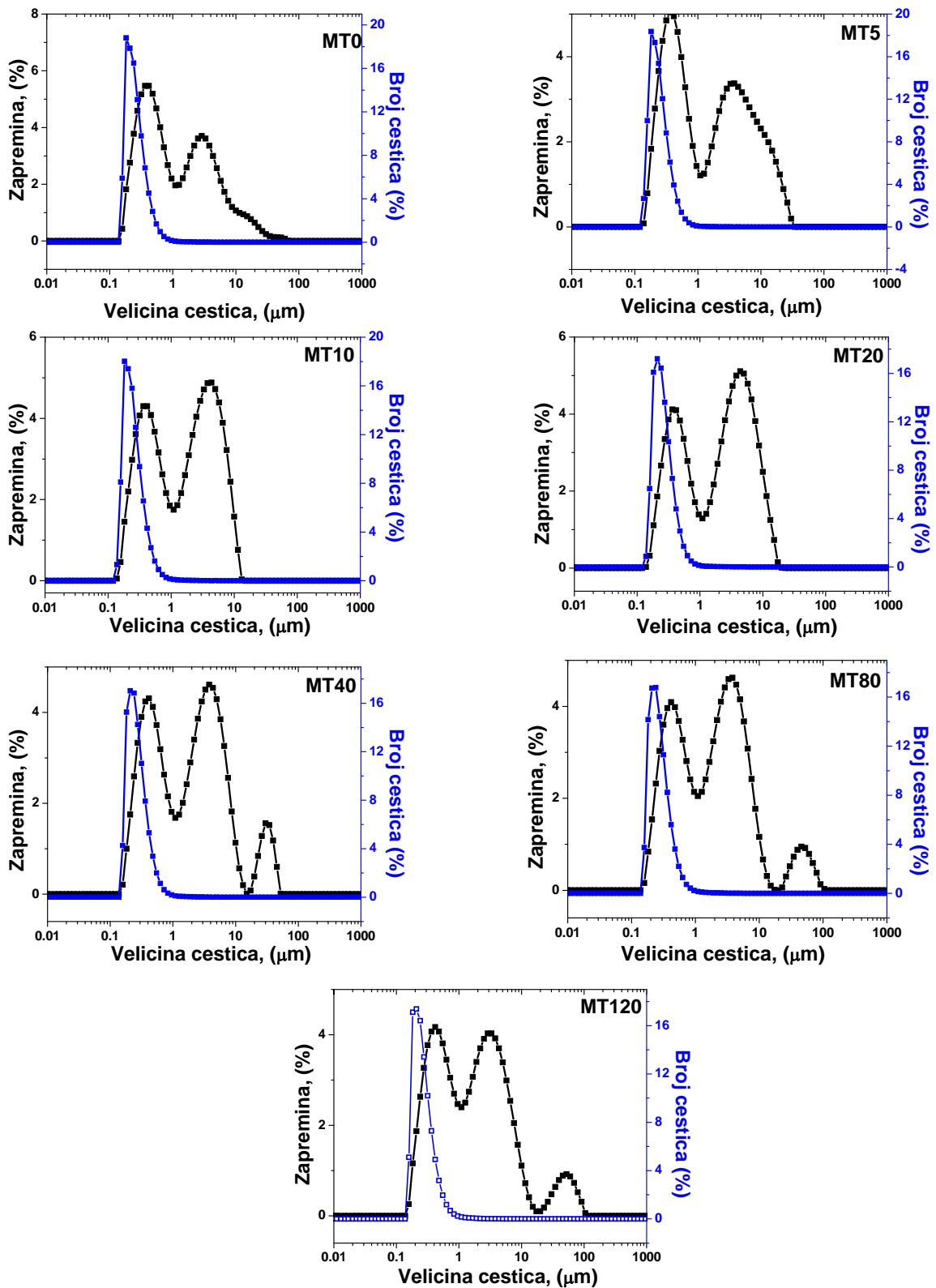
3. 1. 1. Утицај механичке активације на морфолошке промене титанатног праха

3. 1. 1. 1. Анализа промене величине честица са механичком активацијом

Промене које се дешавају у материјалу на појединим структурним нивоима, као што су дефекти кристалне решетке и заостала напрезања, су последице механичког третмана. Дислокације које се развијају нарушавањем ближег поретка су основни извор локалних напрезања која настају као последица деформације материјала. Енергија која се уноси у систем механичким путем изазива неповратне, пластичне деформације кристалне структуре полазних компоненти, које се манифестују значајним уносом дефеката у решетку и ситњењем њихових кристалита.

Просечна величина честица у механички активираним праховима и расподела величина одређене су помоћу ласерског анализатора величине честица. На сл. 3.1.-1. приказана је расподела величине честица, при чему је расподела заснована на броју честица и запремини након ултразвучног третмана.

Расподела величине честица по запремини за узорак МТ0 показује постојање три фракције и то на 0,4 μm (TiO_2), 3 μm (MgO) и 17 μm (агломерати MgO). Ако посматрамо расподелу по броју честица можемо видети да је највећи број најситнијих, док су крупније по броју скоро занемарљиве. Утицај активације се након 5 минута третмана огледа у смањењу величине агломерата. Млевење у трајању од 10 односно 20 минута је довело до потпуног разбијања постојећих агломерата и постојања само две фракције. Од 40 минута па на више, уочава се постојање новонасталих крупнијих честица, агломерата нове фазе, који настају као последица секундарне агломерације. Секундарна агломерација је процес формирања чврстих аглометара као последице јаких удара честица током механичке активације. Димензије ових агломерата су 30 μm за МТ40, 47 μm за МТ80 и 50 μm и за МТ120. На основу расподеле величина честица по броју може се извести закључак да су у свим узорцима доминантане ситније честице.



Сл. 3.1.-1. Распореда величине честица по броју и запремини за узорке MT0, MT5, MT10, MT20, MT40, MT80 и MT120

Таб. 3.1.-1. Расподела величина честица по запремини за магнезијум титанатне прахове

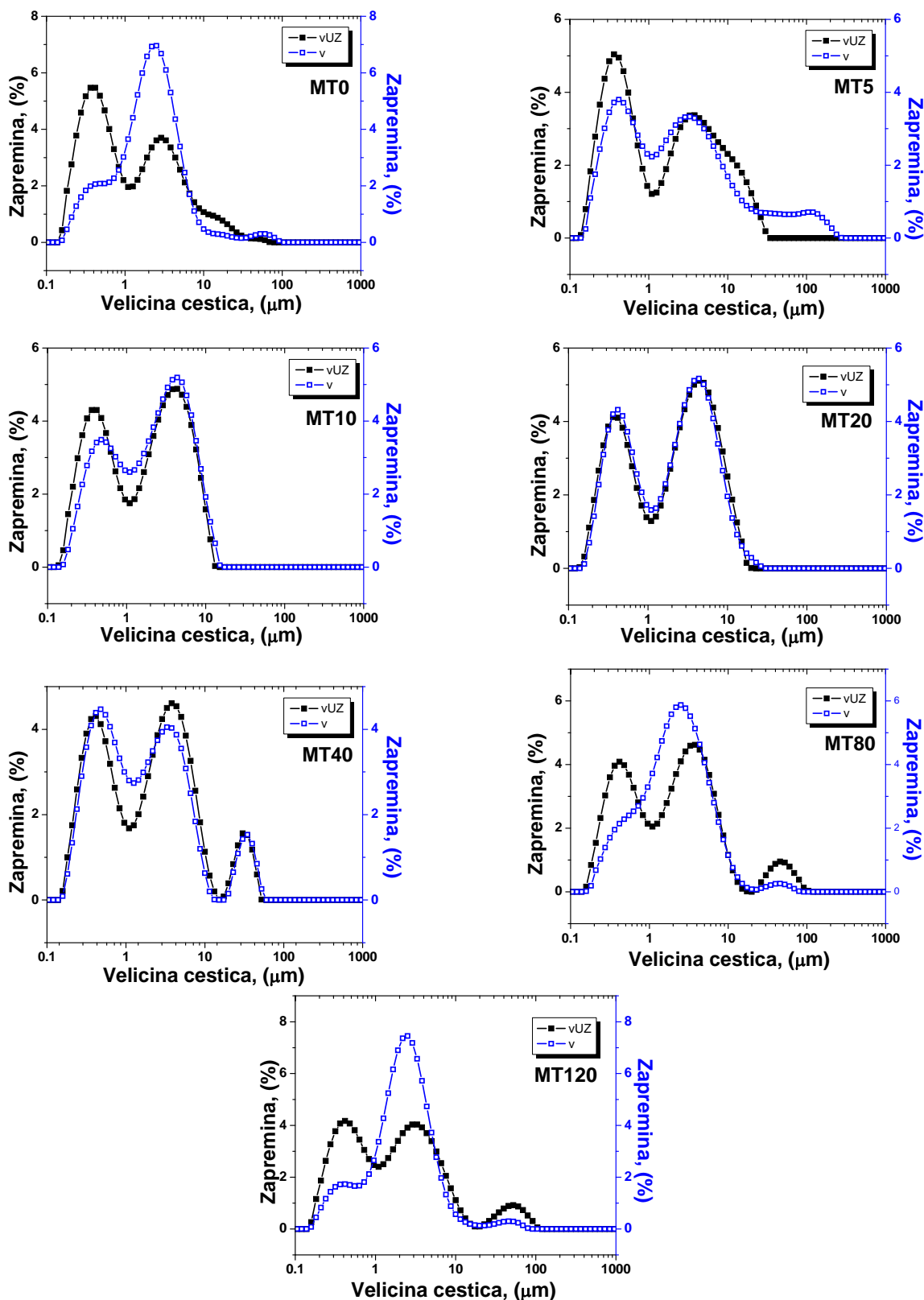
Узорак	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	<i>span</i>
MT0	0,286	0,993	7,362	7.128
MT5	0,284	1,654	11,732	6,922
MT10	0,308	1,965	7,058	3,434
MT20	0,324	2,584	8,605	3,205
MT40	0,330	2,215	9,464	4,124
MT80	0,344	2,146	8,889	3,983
MT120	0,326	1,788	9,384	5,066

У таб. 3.1.-1. приказане су вредности величине честица на 10, 50 и 90 % од кумулативне вредности (d_{10} , d_{50} , d_{90}) и ширина расподеле (*span*). Може се уочити да је просечна величина честица d_{50} највећа код узорка MT20 и износи 2,5 μm , док је код осталих прахова у интервалу $0,99 < d_{50} < 2,21 \mu\text{m}$.

Познато је да механички активирани прахови имају изражену тежњу да се групишу и формирају агрегате и агломерате како смањили своју слободну површину. Такође је утврђено да третман ултразвуком може да разбије мекше агломерате, док они тврди остају непромењени овим поступком. Стога је интересантно упоредити расподелу величине честица механички активираних прахова пре и након деагломерације ултразвуком. На сл. 3.1.-2. приказана је расподела величине честица по запремини пре и после ултразвучног третмана.

На основу расподеле приказане на сл. 3.1.-2. можемо рећи да у праховима MT0 и MT5 постоје агломерати димензија око 70 μm односно 110 μm , истим редоследом, који се након подвргавања ултразвуку разбијају на знатно ситније (17 μm односно 11 μm), а такође се и расподела помера ка честицама мањих димензија. То нас наводи на закључак да се ради о меким агломератима који се кратким деловањем ултразвука могу разбити на ситније целине.

Прахови MT10 и MT20 немају детектованих агломерата и расподеле се потпуно поклапају. Првобитни агломерати су разбијени механичком активацијом.



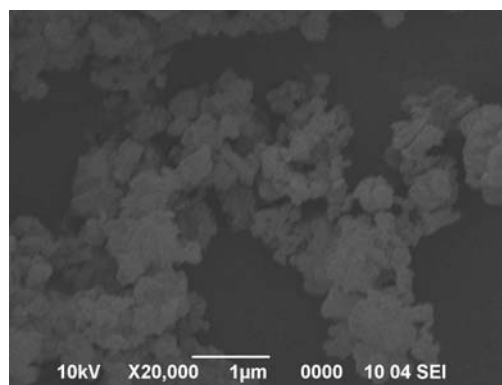
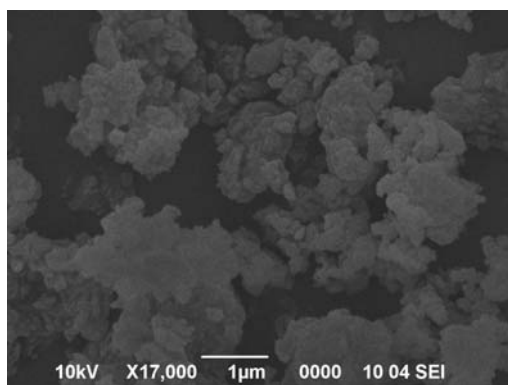
Сл. 3.1.-2. Расподела величине честица по запремини пре и после ултразвучног третмана

Расподеле величина честица за узорке MT80 и MT120 указују на постојање три врсте честица које остају и пре и након ултразвучног третмана. Разликују се једино по

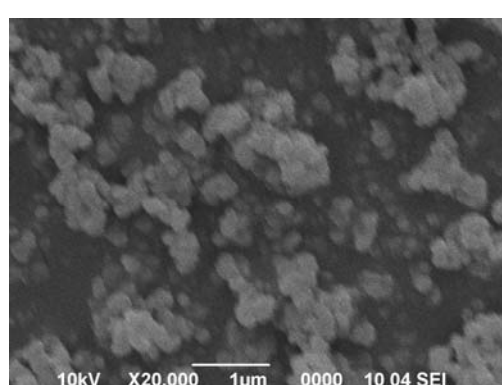
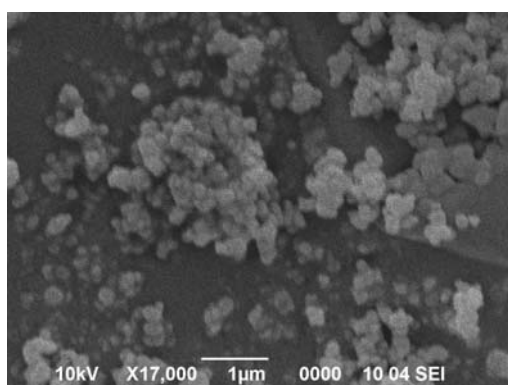
процентуалној заступљености фракција пре и после дејства ултразвука. Наиме, уочљиво је да се након деловања ултразвука повећава фракција ситнијих честица, али је евидентно и постојање чврстих агломерата димензија око 50 μm који су последица механичке активације и које није било могуће уситнити овим начином деагломерације.

3. 1. 1. 2. Утицај механичке активације на промену микроструктурних конституената

Промене у морфологији као последице механичке активације праха, проучаване су применом скенирајуће електронске микроскопије. На сл. 3.1.-3. а) и б) приказане су микрографије почетних прахова MgO и TiO_2 .



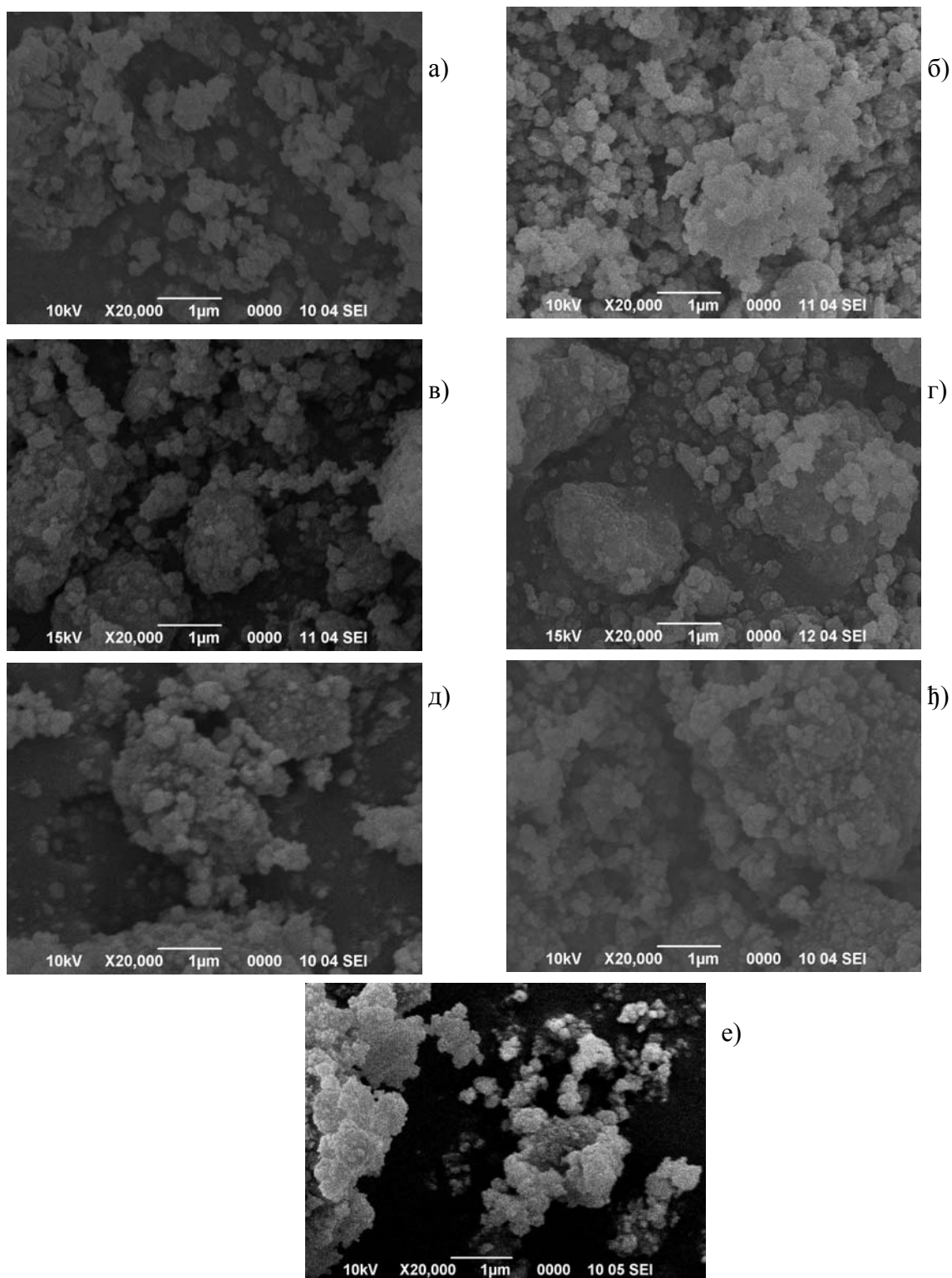
Сл. 3.1.-3. а) Скенирајуће електронске микрографије почетног MgO при различитим увећањима (17 000-20 000 пута)



Сл. 3.1.-3. б) Скенирајуће електронске микрографије почетног TiO_2 при различитим увећањима (17 000-20 000 пута)

Микрографије полазних прахова показују значајну разлику у морфологији полазних компоненти. Магнезијум оксид се састоји од ситнијих честица димензија

приближно 500 nm и крупнијих агрегата неправилног облика димензија 2-3 μm , док честице TiO_2 имају сферни облик димензија око 200 nm.



Сл. 3.1.-4. Скенирајуће електронске микрографије прахова МТ0-МТ120 при увећању од 20 000 пута

Микроструктуре не активираниог и активираних прахова приказане су на сл. 3.1.-4. а) – е). Анализом микроструктуре праха МТ0 може се уочити постојање крупнијих честица MgO, као и постојање агломерата магнезијум оксида, а такође и ситнијих честица титанијум диоксида које се групишу. Након 5 минута активације запажа се разбијање групација титанијум диоксида и уситњавање честица. Постојање меких агломерата је евидентно, што је у сагласности са резултатима добијеним анализом расподеле величина честица, који су овде димензија око 1,5 μm . Овде се мора нагласити да се поређење врши са расподелом пре ултразвучног деловања јер су такви прахови снимани сканирајућом електронском микроскопијом.

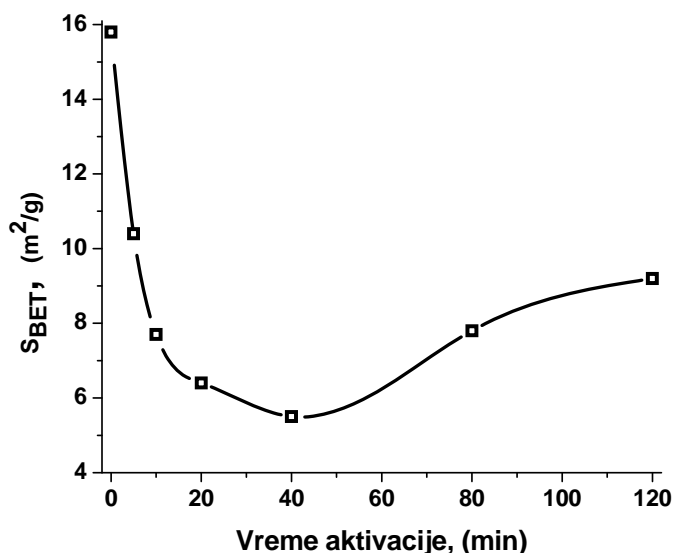
Микрографије прахова активираних 10 и 20 минута показују нагомилавање ситнијих честица на крупније агломерате који су димензија око 1,5-3 μm .

Са продужетком времена активације долази до све интензивнијег нагомилавања ситнијих честица на агломератима и формирање контаката између њих као и повећаног транспорта масе између контактних површина. Ови контакти ће бити потенцијална места одигравања хемијске реакције између магнезијум оксида и титанијум диоксида. Већа напрезања и већа површинска активност честица услед уношења механичке енергије у систем иницирају њихову тежњу ка груписању у агломерате као и ојачавање истих.

Микроструктура праха активираниог 120 минута показује присуство нове фазе у форми агломерата прекривених ситнијим честицама полазних прахова. Ови резултати су у доброј корелацији са резултатима расподеле величина честица приказаних на сл. 3.1.-2.

3. 1. 1. 3. Анализа промене специфичне површине активираних прахова

Вредности специфичне површине добијене су рачунањем по БЕТ методи са двопараметарском једначином, једн. (2.1.-2). Резултати су приказани на сл. 3.1.-5.



Сл. 3.1.-5. Специфична површина прахова МТ0-МТ120 у функцији времена активације

Промена специфичне површине са временом млевења указује на необичне резултате. Заправо до 40 минута активације специфична површина опада, а након тога почиње да расте. Ово може бити последица неколико ефеката.

Опадање у вредности S_{BET} може бити повезано са агломерацијом ситнијих, нестабилних честица TiO₂.^{129, 130} Утврђено је да се морфологија честица неправилног облика MgO и Mg(OH)₂ нарушава обзиром да се делови честица који су одломљени током третмана пакују у поре и тиме смањују укупну специфичну површину, мењајући тиме и расподелу пора. На основу микрографија приказаних на сл. 3.1.-4., уочено је да се ситније честице TiO₂ групишу на крупније агломерате MgO чија је површина еродирана услед активације. Услед тога долази до смањење специфичне површине са временом млевења.

Поред тога, разлог за необично понашање специфичне површине може да буде повезан и са нестанком анатас фазе титанијум диоксида и појавом нове фазе TiO₂ II, која има мању специфичну површину него полазни оксиди. Услед дужег времена млевења, честице ове фазе почињу да се понашају као да су на почетку активације и

отпочиње њихов лом. Претпоставка о овом механизму је у складу са резултатима анализе Раманових спектра који следе у поглављу 3.1.2.2., сл. 3.1.-11.

Ако се детаљније упореде расподеле величина пора приказане на слици сл. 2.1.-6. а) – е) можемо запазити да се она значајно помера са временом млевења. Сви узорци показују широку дистрибуцију у области мезопора, с тим што се максимум запремине пора помера ка порам већих пречника са повећањем времена активације до 40 минута. Ово указује да долази до губитка малих пора, што је у сагласности са чињеницом да долази да смањења специфичне површине са повећањем времена млевења.¹²⁹

3. 1. 2. Утицај механичке активације на кристалну структуру активитаних прахова

3.1.2.1. Анализа промене кристалне структуре

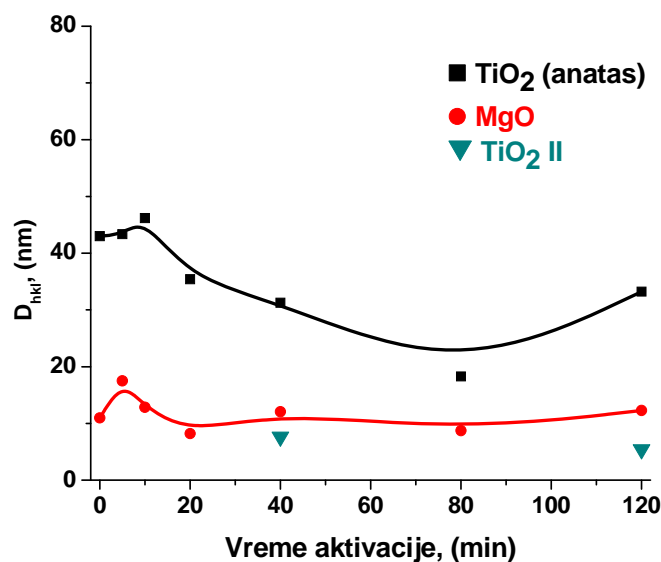
Увођење механичке енергије у систем током механичке активације доводи до промена у кристалној структури узорака које узрокују променама на дифрактограмима. Материјала узрокује пораст слободне енергије система, услед дејства спољашњих сила. Такође, активација доводи до повећања површинске енергије, енергије деформације, као и деформације и разарања кристалне решетке.¹³¹ Анализа промена у кристалној решетки услед активације може се испитати праћењем ширења дифракционих линија.

На основу дифрактограма прахова приказаних на сл. 2.1.-8. а) - е) добијене су вредности рефлексија Бргових углова дифракције (2θ), интензитети линија (I), ширине дифракционих линија на полувисини (β), а Шерерова метода за израчунавање величине домена кохерентног расејања (D_{hkl}), минималне густине дислокација (ρ_D) и величине микронапрезања (e_{hkl}), по једначинама (2.1.-3 – 2.1.-5).

При израчунавању су коришћене најјаче рефлексије са дифрактограма, као и рефлексије које немају преклапање са неком другом. Тако је за TiO_2 анатас коришћена рефлексија (101), за MgO рефлексија (200). Одговарајуће параметре $\text{Mg}(\text{OH})_2$ није било могуће испратити због тога што се линије преклапају са рефлексијама TiO_2 , док рефлексија која је добро раздвојена од других је сувише малог интензитета да би се могла користити за прорачуне. Треба напоменути да, услед лошије резолуције и великог ширења, у неким дифрактограмима линије није било могуће анализирати у циљу одређивања ширине на полувисини. Такође, из истог разлога, добијени резултати

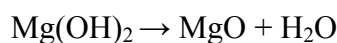
нису потпуно репрезентативни у смислу прецизности добијених вредности већ се пре могу посматрати илустративно као тренд промене димензија домена кохерентног расејања.

На сл. 3.1.-6. дата је зависност промене величине кристалита за одговарајуће линије дифракције за TiO₂ анатас (101), MgO (200) и TiO₂ II (111).



Сл. 3.1.-6. Зависност величине кристалита D_{hkl} од времена активације за TiO₂ анатас, MgO и TiO₂ II

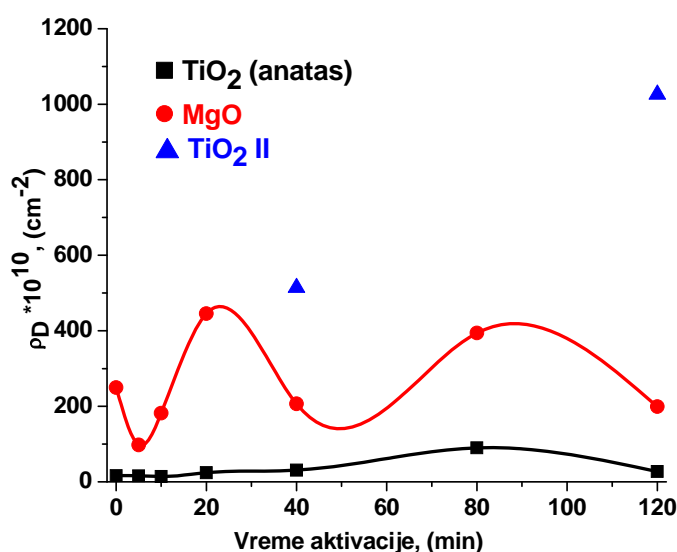
Анализом резултата приказаних на сл. 3.1.-6. може се закључити да се током првих 10 минута активације најзначајније промене дешавају у систему MgO/ Mg(OH)₂. Тачније, у том интервалу долази до реакције разлагања магнезијум хидроксида по реакцији



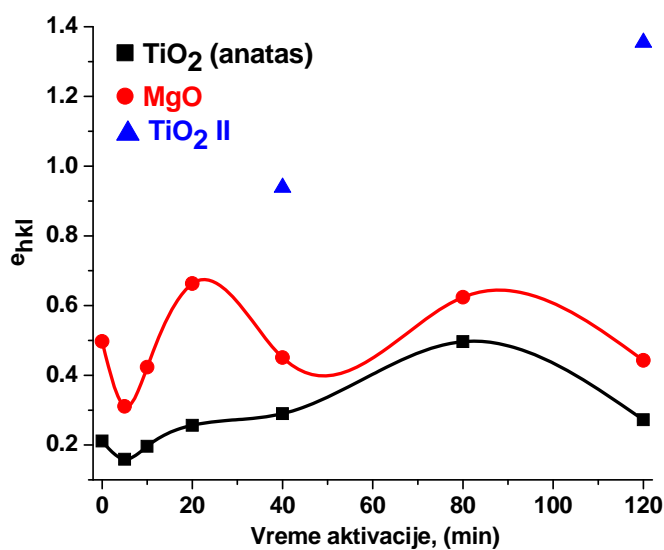
Том приликом настаје магнезијум оксид другачијих микроструктурних параметара. Може се претпоставити да је то узрок поверћања величине кристалита у том почетном интервалу. Након тог периода нема значајније промене у димензијама домена кохерентног расејања за овај оксид. Насупрот томе, понашање титанијум диоксида има другачији тренд. Он се не мења значајније у почетку активације али након 10 минута почиње интензивнији лом кристалита и уситњавање честица. Такође, долази до значајније деструкције кристалне решетке тј. настанка већег броја дислокација и повећање микронапрезања, што потврђују сл. 3.1.-7. и сл. 3.1.-8. на

којима је приказана промена минималне густине дислокација и величине микронапрезања у функцији времена механичке активације.

На основу резултата добијених израчунавањем густина дислокација може се закључити да највећи број дислокација има фаза високих притисака титанијум диоксида која настаје у току активације и према литературним подацима је интермедијарна фаза у прелазу анатас \rightarrow TiO_2 II \rightarrow рутил.^{104, 113, 132} Такође највећа напрезања решетке трпи фаза TiO_2 II.



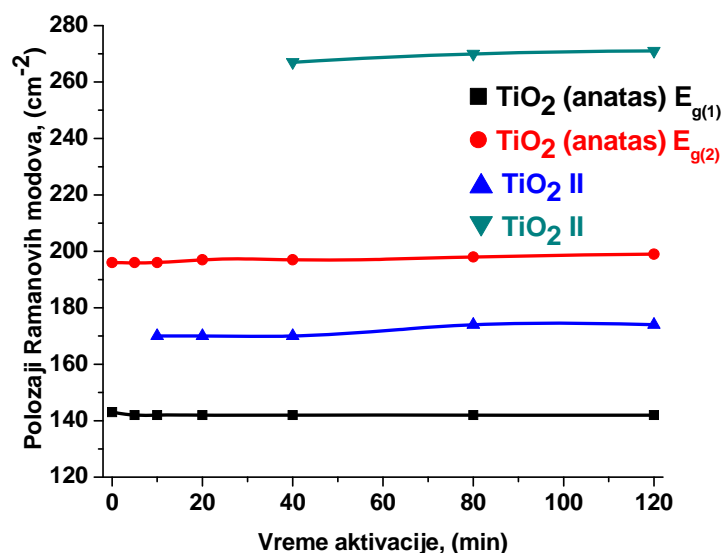
Сл. 3.1.-7. Зависност минималне густине дислокација ρ_D од времена активације за TiO_2 анатас (101), MgO (200) и TiO_2 II (111)



Сл. 3.1.-8. Зависност микронапрезања e_{hkl} од времена активације за TiO_2 анатас (101), MgO (200) и TiO_2 II (111)

3. 1. 2. 2. Утицај механичке активације на динамику решетке

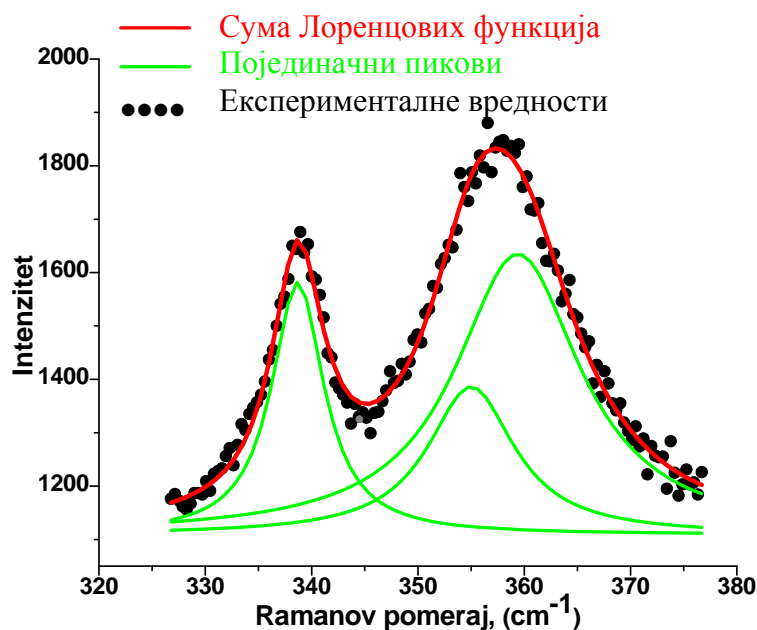
Детаљнија анализа Раманових спектра извршена је деконволуцијом на суму Лоренцових функција. На основу тога асигнирани су сви модови и њихови положаји су приказани у таб. 2.1.-4. Положаји значајнијих модова приказани су графички на сл. 3.1.-9.



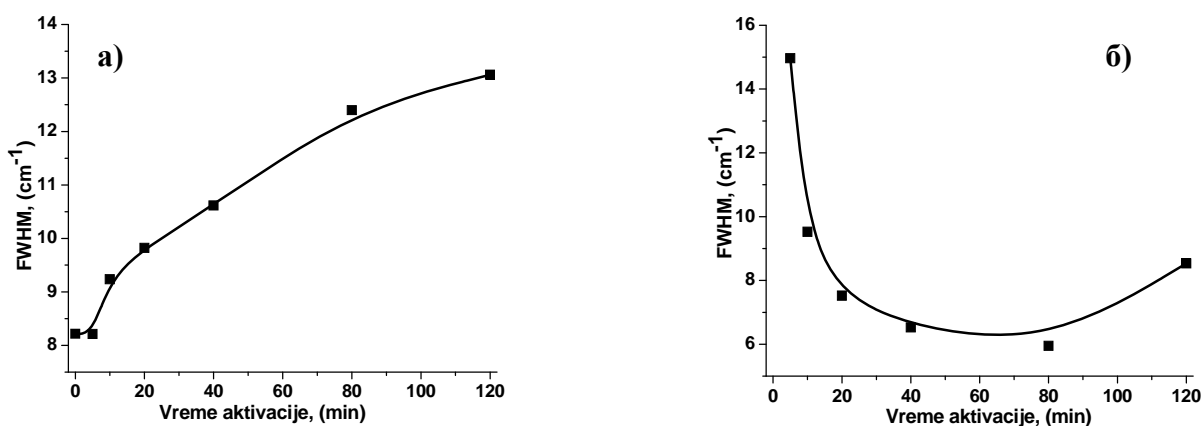
Сл. 3.1.-9. Положаји Раманових модова у функцији времена активације

На основу података из таб. 2.1.-4. види се да нема значајнијих промена у положајима Раманових модова. Најинтензивнији мод анатаса E_{g(1)} на 142 cm⁻¹ нема промена полижаја са продужетком времена мљења. Мали плави померај (хипсохромни ефекат) запажен је код модова E_{g(2)} на око 196 cm⁻¹ и модовима TiO₂ II на ~170 и ~267 cm⁻¹. Ефекат је највероватније последица варијација у положајима атома кисеоника, као и пораста нестехиометрије и напрезања решетке услед механичког третмана.

Структурне промене као последица мљења су додатно испитане. Посебно су анализирани праћењем промена у полуширини модова E_{g(1)} на 142 cm⁻¹ анатаса и TiO₂ II на ~338 cm⁻¹.^{113, 112} На сл. 3.1.-11. приказане су ширине на полувисини (FWHM) за наведене модове у функцији времена активације.



Сл. 3.1.-10. Раманов спектар праха МТ80 фитован на суму Лоренцових функција



Сл. 3.1.-11. Ширина на полувисини мода (FWHM) за а) $E_{g(1)}$ на 142 cm^{-1} анатас и б) мода на 338 cm^{-1} TiO_2 II, у функцији времена активације.

Раст ширине на полувисини мода $E_{g(1)}$ на 142 cm^{-1} који припада анатасу за периоде мљења дуже од 5 минута (сл. 3.1.-11. а)), као и смањење интензитета и ширење свих пикова анатаса (сл. 2.1.-5.) се може објаснити фрагментацијом честица анатаса и уношењем дефеката током третмана. Овде треба напоменути да настанак две нове фазе TiO_2 , рутила и шриланкита, који према литературним подацима имају модове на $\sim 143\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁸ и $\sim 151\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁹, истим редоследом, могу утицати на ширење Рамановог мода на 142 cm^{-1} у праховима активираним дуже од 40 минута.

Мод TiO₂ II на 338 cm⁻¹ (сл. 3.1.-11. б)), показује потпуно другачији тренд. Ширина на полувисини овог мода опада са временом активације до 80 минута, а потом почиње да расте. Такво понашање указује да се ова фаза у почетку формира и постепено уређује, док после 80 минута млевења започиње фрагментација и преуређење структуре.¹³³

3. 1. 3. Термијска анализа активираних прахова

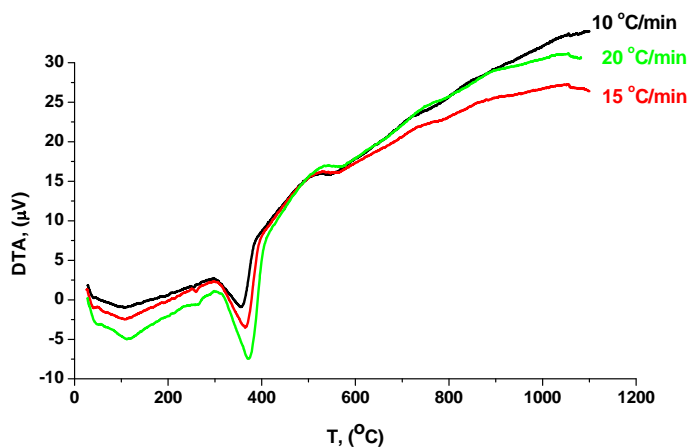
У одељку 2. 1. 7. приказани су термограми прахова МТ0 – МТ120, при чему су сви детектовани пикови дефинисани. У циљу одређивања енергије активације за процес разлагања Mg(OH)₂ за прах МТ20 снимљени су термограми са три брзине загревања. Мерења су урађена на уређају SHIMADZU DTA 50, у температурском интервалу од собне до 1100 °C, у атмосфери азота, при протоку од 20 ml/min. Коришћено је по 10,00 mg праха, а као референтни узорак коришћена је алумина Al₂O₃. Термограми су снимани са брзинама загревања од 10, 15 и 20 °C/min. Резултати су приказани на сл. 3.1.-12.

Кисинџеровом једначином одређена је енергија активације посматраног процеса¹³⁴:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (3.1.-1)$$

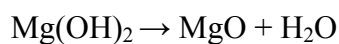
где је: β – брзина загревања у °C/min, T_p – температура максимума или минимума пика изражена у К, R – идеална гасна константа 8,314 J/mol К, E_a – енергија активације изражена у J/mol и C – константа.

У таб. 3.1.-2. дате су вредности температура реакције, количина топлоте и енталпије за наведени процес.



Сл. 3.1.-12. ДТА термограми МТ20 добијени при брзинама загревања 10, 15 и 20 °C/min

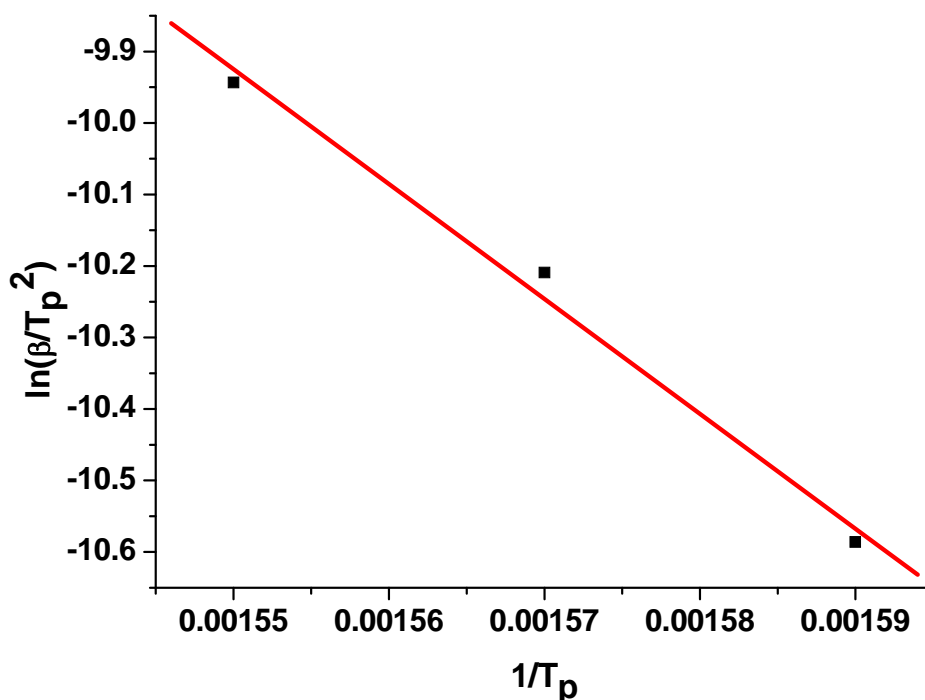
Процес разлагања магнезијум хидроксида се одвија по реакцији: ¹³⁵



Таб. 3.1.-2. Вредности температура реакције, колочина топлоте и енталпије за процес разлагања Mg(OH)_2 за прах МТ20 при различитим брзинама загревања

β (°C/min)	T (°C)	Q (kJ/g)	H (kJ/mol)
10	356,10	-0,21	-33,70
15	365,00	-0,21	-33,41
20	372,00	-0,22	-34,81

На основу вредности из таб. 3.1.-2. нацртан је график зависности $\ln(\beta/T_p)$ у функцији $1/T_p$. Из нагиба добијене праве израчуната је енергија активације посматраног процеса, сл. 3.1.-13.



Сл. 3.1.-13. Зависност $\ln(\beta/T_p)$ у функцији $1/T_p$

Добијена вредност енергије активације за процес разлагања Mg(OH)₂ износи $E_a=133,585$ kJ/mol. По литературним подацима¹³⁶, та вредност је око 139 kJ/mol.

3. 2. 1. Микроструктура синтерованих узорака

Механички активирани прахови су синтеровани два сата на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400 °C. На основу рендгенограма приказаних на сл. 2.3.-6. – 2.3.-9., за даљу анализу изабрани су узорци синтеровани на 1300 °C 2h, због постојања искључиво фаза магнезијум титаната, што је предмет ове докторске дисертације.

Обзиром да млевење доводи до разних промена у микроструктури полазних прахова као што су лом честица, ерозија површине, тенденције честица да се агломеришу, може се очекивати да такви прахови показују различиту синтерабилност а самим тим и различиту коначну структуру.

На сл. 3.2.-1. приказане су микроструктуре прахова синтерованих на 1300 °C 2h.

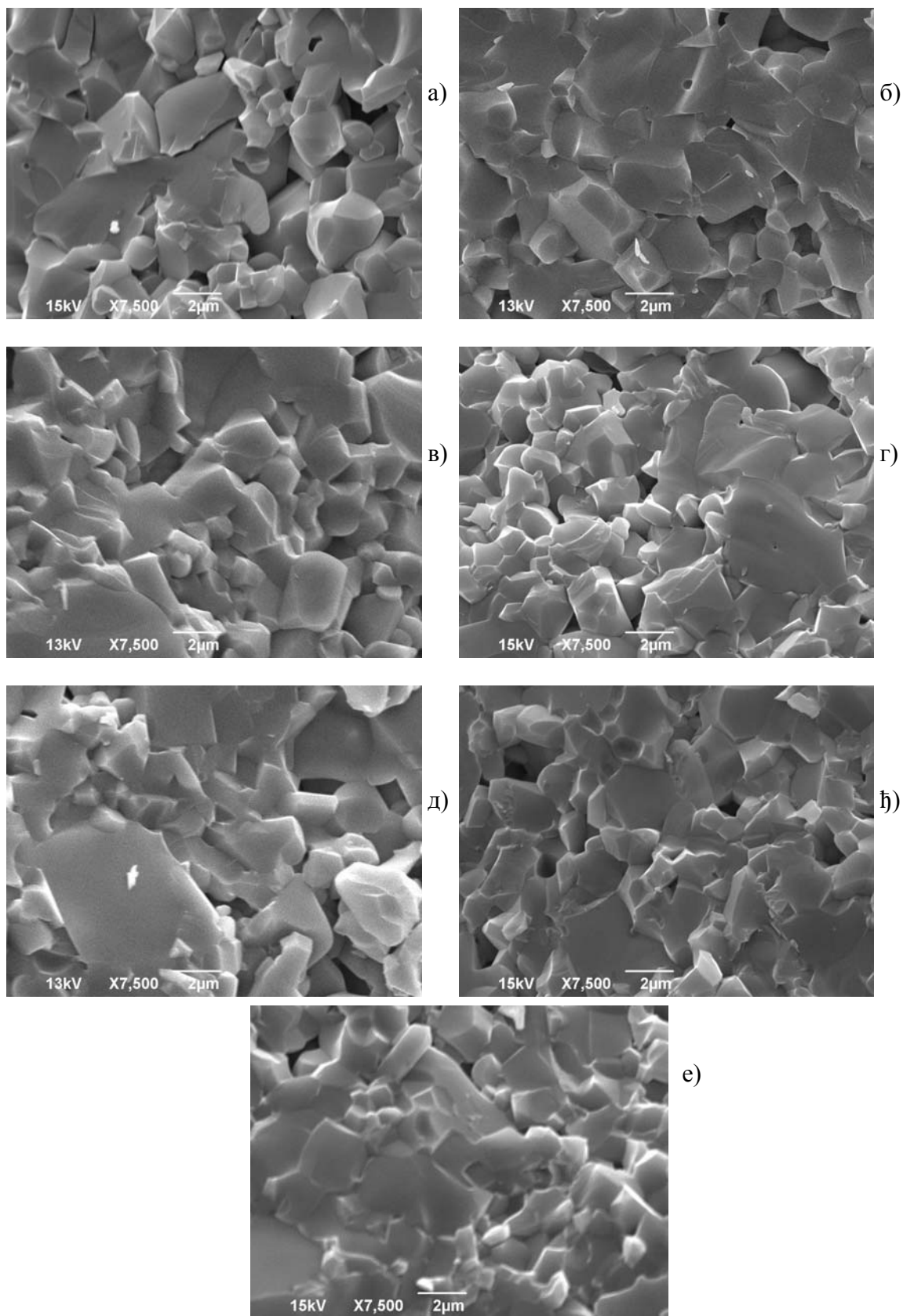
На основу микрографија приказаних на сл. 3.2.-1. види се да је систем достигао средњи стадијум синтеровања на овој температури. За узорак МТ0-1300 (сл. 3.2.-1. а)) уочавамо присуство две фазе, при чему једну фазу чине ситније честице а другу компактније области. Доминантна је отворена порозност.

СЕМ микрографије узорака МТ5-1300, МТ10-1300 и МТ20-1300 (сл. 3.2.-1. б) – г)) карактерише појава затворених пора и њихова сфероидизација која је последица предтретмана прахова који је подразумевао механичку активацију, пресовање и синтеровање. Такође су присутне две фазе, а запажа се и лом кроз зрно у компактним областима где је дошло до ојачавања границе зрна услед појачаног транспорта масе. Код ситнијих честица присутан је лом између зрна.

На сл. 3.2.-1. д) приказана је микрографија узорка МТ40-1300. Присутно је постојање већих пукотина које могу бити узрок лошијих електричних карактеристика услед постојања ваздушних цепова.

Узорак активиран 80 минута показује знатно компактнију микроструктуру. Доминантан је лом кроз зрно, али је присутан и лом између зрна који је највероватније последица синтеровања праха који се састојао из агломерата.

У узорку МТ120-1300 уочавају се знатно интензивнији контакти између зрна две фазе, што указује да је реакција вероватно још у току.



Сл. 3.2.-1. СЕМ микрографије узорака МТ0-1300 а) – МТ120-1300 е)

3. 2. 2. Структурне промене магнезијум титанатне керамике током синтеровања

3. 2. 2. 1. Анализа кристалне структуре синтерованих узорака

Дифрактограми активираних прахова синтерованих на 1300 °C 2h приказани су на сл. 2.3.-8. Дефинисањем рефлексија на основу JCPDS картица број 73-1723 за Mg_2TiO_4 и 79-0831 за $MgTiO_3$ утврђено је постојање ове две фазе. Обзиром да су на дифрактограмима јасно изражени оштри пикови наведених компоненти, може се рећи да је дошло до рекристализације као последице процеса синтеровања. Синтеровање је процес током ког долази до опоравка кристалне структуре, нестанка дефеката и раста зрна. Такође може се констатовати да се ради о реакционом синтеровању обзиром да се крајњи продукти (Mg_2TiO_4 и $MgTiO_3$) јављају након реакције у чврстом стању током загревања.

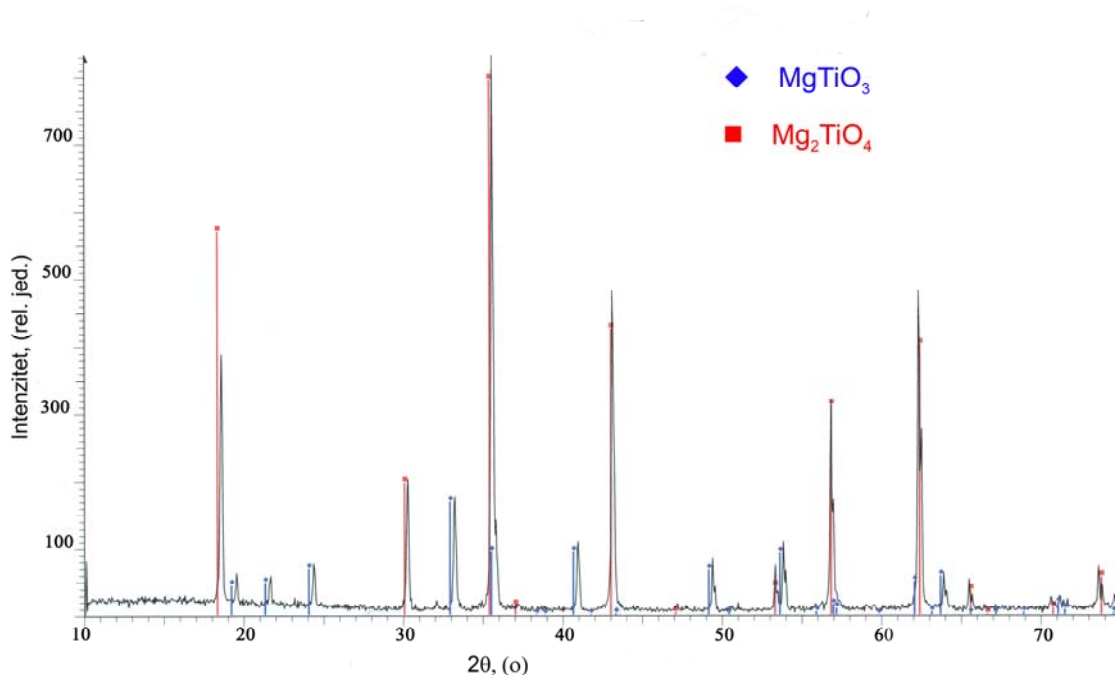
Из добијених дифрактограма одређени су микроструктурни параметри за најјаче рефлексије добијених компонената система (104) за $MgTiO_3$ и (111) за Mg_2TiO_4 . Резултати су приказани у таб. 3.2.-1.

Таб. 3.2.-1. Параметри микроструктуре добијени методом апроксимације за најинтензивније рефлексије Mg_2TiO_4 и $MgTiO_3$

Узорак	Фаза	D_{hkl} (nm)		ρ_D (10^{10} cm^{-2})		e_{hkl}	
		104	111	104	111	104	111
MT0	$MgTiO_3$	55,90		9,60		0,1253	
	Mg_2TiO_4		61,78		7,86		0,2059
MT5	$MgTiO_3$	55,22		9,84		0,1267	
	Mg_2TiO_4		44,81		14,90		0,2790
MT10	$MgTiO_3$	49,54		12,22		0,1413	
	Mg_2TiO_4		49,99		12,00		0,2502
MT20	$MgTiO_3$	45,29		14,63		0,1542	
	Mg_2TiO_4		49,39		12,30		0,2520
MT40	$MgTiO_3$	46,75		13,72		0,1496	
	Mg_2TiO_4		53,78		10,37		0,2325
MT80	$MgTiO_3$	50,09		11,96		0,1396	
	Mg_2TiO_4		47,96		13,04		0,2599
MT120	$MgTiO_3$	58,93		8,64		0,1192	
	Mg_2TiO_4		54,87		9,96		0,2293

Као што се из табеле може уочити, величина кристалита опада са повећањем времена активације до 40 минута, да би након тога њихова вредност расла. Ово је последица смањења величине кристалита и/или повећања напрезања кристалне решетке током активације и синтеровања из тако добијених прахова. То се огледа и у вредностима густине дислокације и микронапрезања која расту. Повећање након 40 минута активације је највероватније условљено синтеровањем из агломерата. Механички активиран систем поседује већи садржај механичке енергије, условљавајући већу активност система, и тиме доводећи до повећаног транспорта масе и настанка већих кристалита након термичког третмана.¹³⁷

Означавањем дифракционих линија уочено је да су пикови обе фазе померени ка већим угловима, с тим што је померање израженије у случају перовскитне фазе ($MgTiO_3$). Пример дифрактограма узорка МТ20-1300 приказан је на сл. 3.2.-2. Формирање чврстог раствора интерстицијалног типа изазива промене у вредности параметара кристалне решетке. Повећање или смањење вредности параметара кристалне решетке резултује у померању рефлексија у односу на рефлексије основног једињења у сагласности са Вегардовим законом.¹³⁸ Вегардов закон представља апроксимативно емпиријско правило по коме постоји линеарна веза између параметара кристалне решетке и састава чврстог раствора.

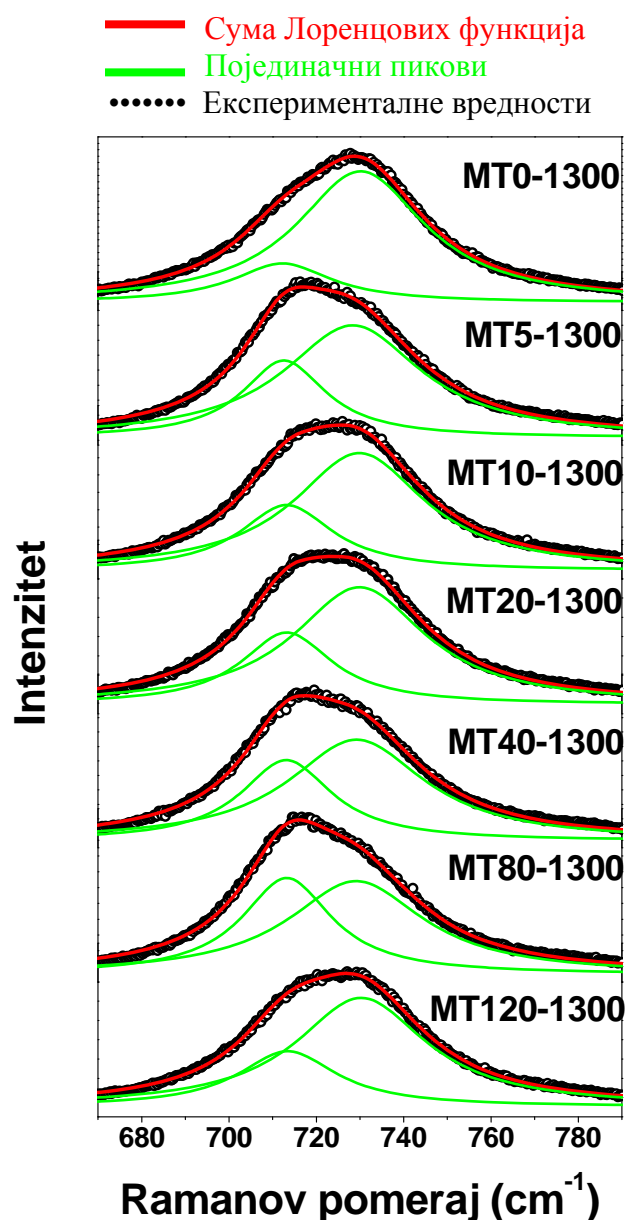


Сл. 3.2.-2. Пример асигнираног дифрактограма узорка МТ20-1300

3. 2. 2. 2. Дискусија вибрационих спектра синтероване керамике

У одељку 2.3.3. је приказана асигнација свих опажених модова у Рамановим спектрима. Свих десет модова MgTiO_3 , које предвиђа теорија група, су опажени у спектру синтерованих узорака на следећим положајима: 225 cm^{-1} (Ag), 282 cm^{-1} (Eg), 307 cm^{-1} (Ag), 328 cm^{-1} (Eg), 353 cm^{-1} (Eg), 398 cm^{-1} (Ag), 485 cm^{-1} (Eg), 504 cm^{-1} (Ag), 638 cm^{-1} (Eg), $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$ (Ag). Ag модови на позицијама 228 и 307 cm^{-1} произилазе из вибрација Mg и Ti атома дуж z-осе. Остали Ag модови опажени на 398 cm^{-1} , 504 cm^{-1} и 713 cm^{-1} су последица вибрација атома кисеоника. Прецизније, за модове на 504 cm^{-1} и 713 cm^{-1} шест атома кисеоника осцилују симетрично око центра симетрије, с тим што сваки осцилује у другом правцу у оквиру октаедра. Интензиван Eg мод на 282 cm^{-1} је повезан са асиметричним вибрацијама кисеоника у октаедрима. Eg модови позиционирани на 328 cm^{-1} и 353 cm^{-1} се могу приписати увијању октаедара кисеоника заједно са вибрацијама Mg и Ti атома паралелно равни xy. Eg модови на 485 cm^{-1} и 638 cm^{-1} су повезани са асиметричним вибрацијом око центра симетрије и увијајућим вибрацијама O октаедара са вибрацијама катјона паралелно равни xy. За мод на 485 cm^{-1} Mg и Ti атоми су укључени у вибрације, док је мод на 638 cm^{-1} повезан са истезањем везе Ti-O.¹³⁹

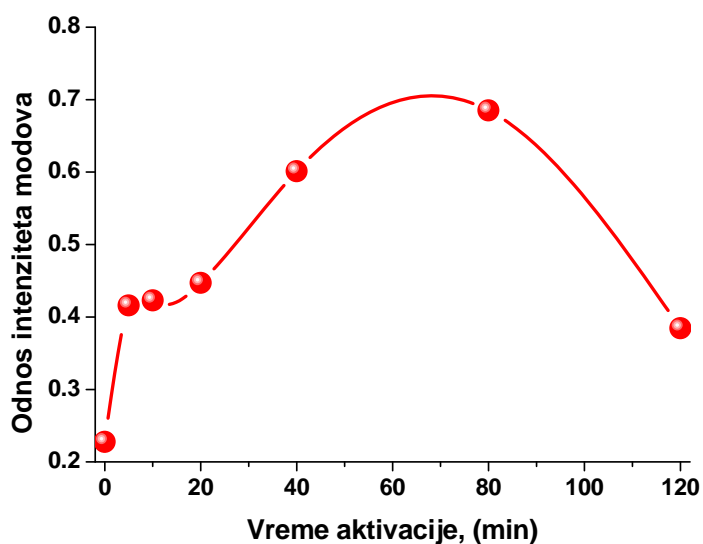
Посматрајући Раманове спектре узорака синтерованих на $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ два сата (сл. 2.3.-10.) може се констатовати да су они готово идентични уколико се узме у обзир број и положај модова. Једина разлика се огледа у облику и релативном интензитету пикова, па је стога посебна пажња посвећена моду на 720 cm^{-1} . Деконволуција поменутог мода на две одвојене Лоренцове функције, коришћењем методе најмањих квадрата приказана је на сл. 3.2.-3.



Сл. 3.2.-3. Деконволуција Раман мода на 720 cm⁻¹.

Позиције ових пикова у свим спектрима су на ~ 713 и ~730 cm⁻¹, с тим што се однос њихових интензитета мења са временом активације. Пик на ~713 cm⁻¹ се може приписати вибрацијама атома кисеоника у TiO₆ октаедрима, уређене структуре MgTiO₃.¹³⁹ Појава мода на 730 cm⁻¹ наговештава присуство ред-неред структура кратког домета, наводећи на закључак о постојању кисеоничних ваканција и [TiO₅] комплексних кластера насталих механичким третманом и накнадним процесом синтеровања. Овде треба поменути да се [TiO₆] и [TiO₅] комплексни кластери, који се овде прате, могу приписати MgTiO₃ структури. Сходно томе, однос интензитета Раман

мода на ~ 713 и $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$, приказан на сл. 3.2.-4., може послужити као индикатор структурног уређења и концентрације кисеоничних ваканција. Ово указује на то да механичка активација пре синтеровања може да смањи концентрацију кисеоничних ваканција у решетки, резултујући формирању знатно уређеније структуре синтерованих узорака. Можемо претпоставити да се кисеоничне ваканције настале током механичке активације након синтеровања анихилирају на повишеним температурама. Са повећањем времена активације овај процес је израженији и достиже свој максимум након 80 минута активације. У сваком случају се може закључити да се степен уређења кристалне решетке синтерованих узорака повећава за узорке који су активирани до 80 минута. Продужење процеса активације је повезан са поремећајем кристалне структуре синтерованих узорака. Наиме, интензитет мода на $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$, који указује на присуство кисеоничних ваканција и ред-неред структура кратког домета, се код узорка активираниог 120 минута драстично повећава и достиже вредности сличне вредностима код узорака на почетку активације. Ово наводи на закључак да пороужетак третмана, дуже од 80 минута, доводи до нарушавања кристалне структуре синтерованог материјала и формирања већег броја кисеоничних ваканција.



Сл. 3.2.-4. Однос интензитета Раман мода на ~ 713 и $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$

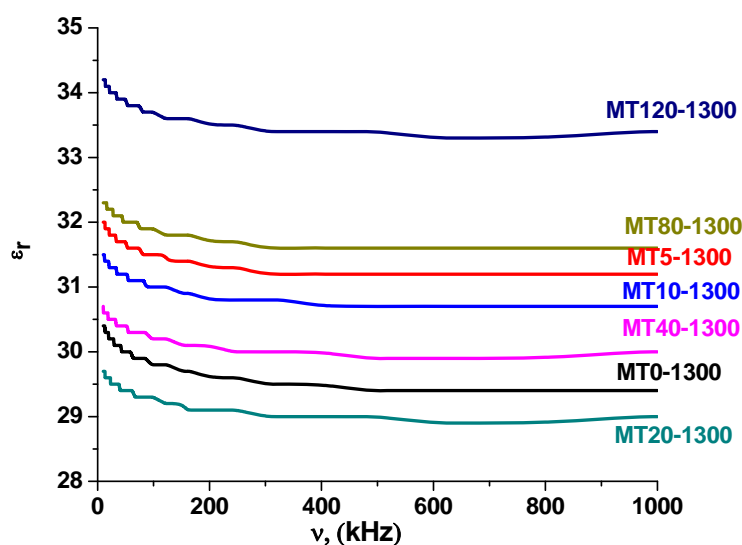
3. 2. 3. Проучавање утицаја механичке активације на електрична својства магнезијум титаната

Познато је да на електрична својства керамика велики утицај имају начин припреме који у испитиваном систему подразумева механичку активацију и синтеровање.

На сл. 3.2.-5. приказане су промене релативне диелектричне пропустљивости узорка MT0-1300 – MT120-1300 у фреквентном опсегу 10 kHz до 1 MHz, рачунате по једначини (3.2.-1):

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (3.2.-1)$$

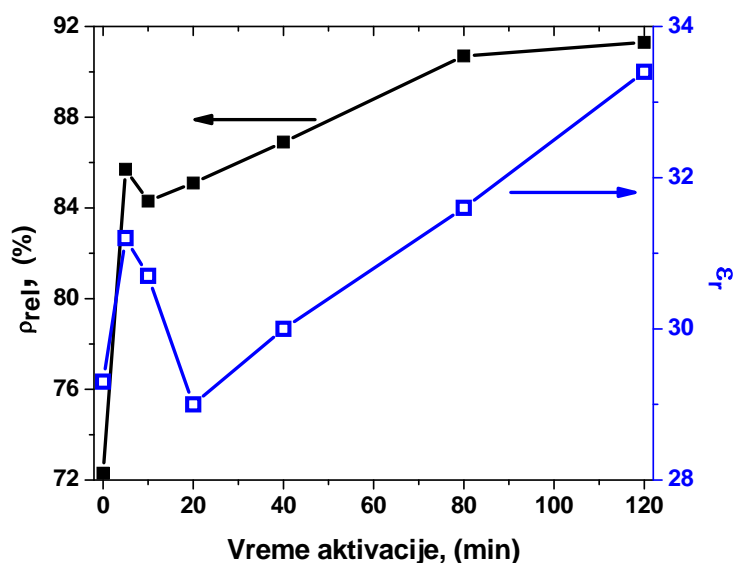
где је: C–капацитивност, d–дебљина синтерованих узорка, S–површина попречног пресека узорка и ε_0 –електрична пермитивност вакуума ($8,8547 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).



Сл. 3.2.-5. Зависност релативне диелектричне пропустљивости од фреквенције за узорке MT0-1300 – MT120-1300

Приказана зависност показује да вредност релативне диелектричне пропустљивости за магнезијум титанатне керамике, добијене механичком активацијом MgO-TiO₂ система и накнадним синтеровањем, има благи пад вредности до 200 kHz. Након тога нема промена са порастом фреквенције. Добијени плато указује да овако добијена керамика има стабилне вредности у испитиваном фреквентном опсегу, што је

добро својство за потенцијалну примену ових материјала у различитим врстама пасивних и активних електронских компонената.

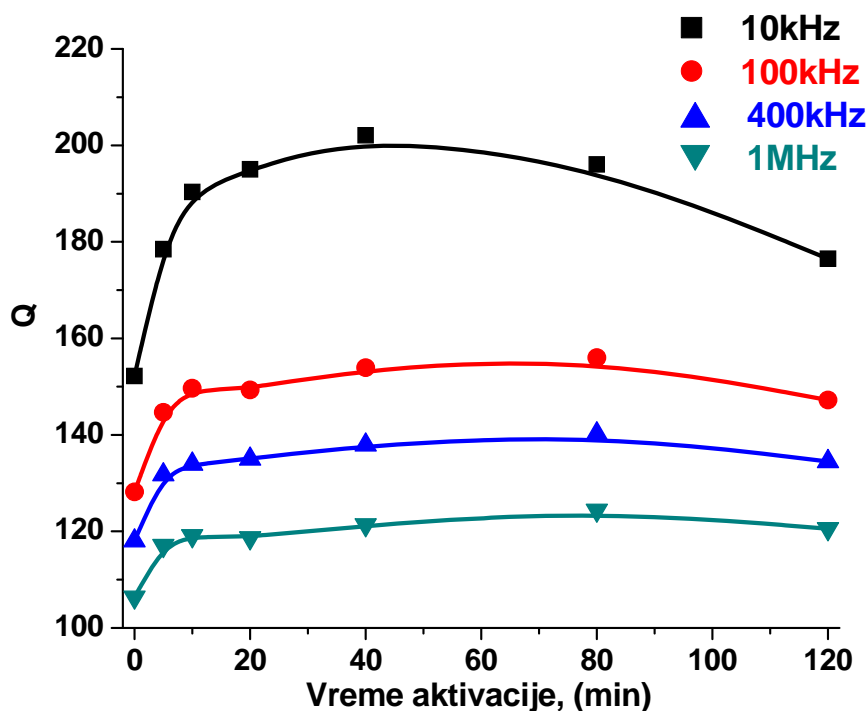


Сл. 3.2.-6. Упоредни дијаграм релативне диелектричне пропустљивости и густине од времена активације на фреквенцији од 1 MHz.

Релативна диелектрична пропустљивост мерена на 1 MHz у зависности од времена активације упоредо са релативном густином синтерованих узорака, приказана је на сл. 3.2.-6. Познато је да вредности релативне диелектричне пропустљивости веома зависе од густине испитиваних узорака, као и од фазног састава.^{140, 73, 141} Додатак адитива који има већу вредност ϵ_r условиће повећање релативне диелектричне пропустљивости магнезијум титаната, али ће истовремено довести до смањења вредности фактора добротe Q, који је веома битно својство овог материјала.^{92, 95} Можемо закључити, на основу сл. 3.2.-6. да вредности релативне диелектричне пропустљивости потпуно прате промене у густинама синтерованих узорака. Узорци веће густине показују веће вредности ϵ_r захваљујући мањој порозности. Такође, вредности релативне диелектричне пропустљивости зависе од односа фаза Mg_2TiO_4 и $MgTiO_3$. Обзиром да спинелна фаза има нижу вредност ϵ_r од перовскита, разлика у односу наведених фаза довешће до промене вредности релативне диелектричне пропустљивости у зависности од њиховог односа. Већи удео спинелне фазе доводи до смањења релативне диелектричне пропустљивости.^{140, 141}

Познато је, да значајну улогу у контролисању диелектричних губитака, поред густине, имају и вибрациони модови кристалне решетке, поре, присуство друге фазе,

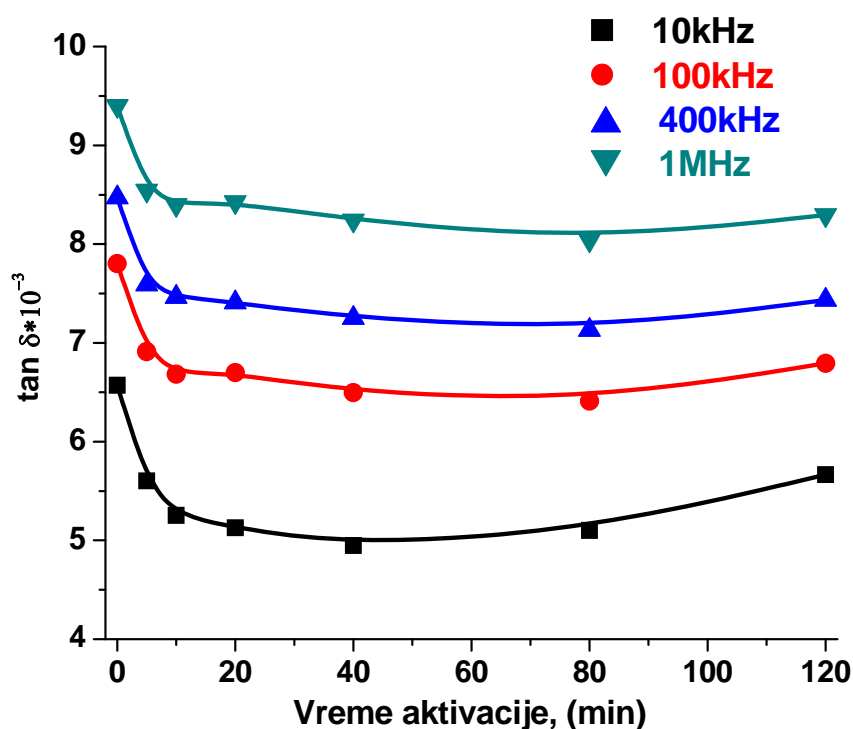
нечистоће, дефекти кристалне решетке, кристализација и напрезања унутар решетке. Порекло високе вредности Q MgTiO₃ настаје услед дељења веза између MgO₆ и TiO₆ октаедара као и одсуства 3d електрона који изазивају електричну проводност.¹⁴⁰



Сл. 3.2.-7. Вредности Q у функцији времена активације на фреквенцијама од 10 kHz, 100 kHz, 400 kHz и 1 MHz.

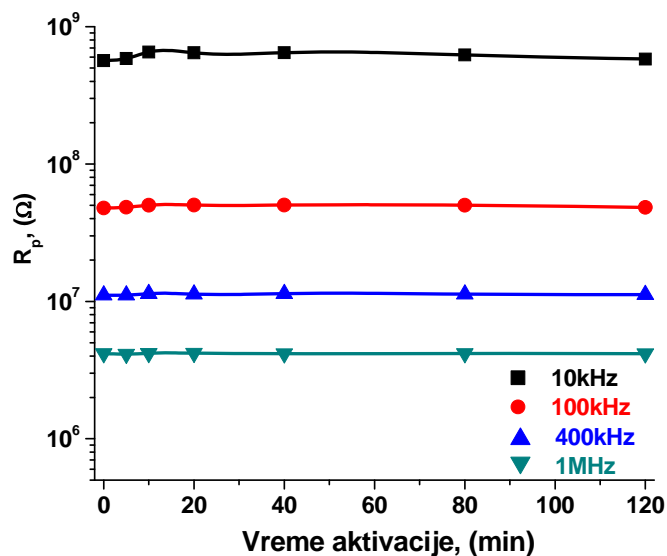
Посматрајући промене фактора добротe у функцији времена активације, мерене на различитим фреквенцијама, запажа се да највећу вредност достиже узорак активиран 80 минута. Такав тренд промене фактора добротe указује да су прахови активирани 80 минута и након тога синтеровани на 1300 °C два сата, постигли највећи степен уређења кристалне структуре. Наведени резултат је у потпуној сагласности са резултатима Раманске спектроскопије (сл. 3.2.-4.). Обзиром да је показано да механичка активација до 80 минута може утицати на стабилизацију структуре синтерованих узорака, то уједно објашњава приказани тренд промене фактора добротe. Вредности фактора добротe овог узорака су фреквентно зависне и износе око 200 на 10 kHz и око 120 на 1 MHz.

На сл. 3.2.-8. приказане су вредности тангенса угла губитака у функцији времена активације на различитим фреквенцијама. Може се констатовати да минималну вредност постижу узорци који су активирани 80 минута што је свакако последица стабилизације кристалне структуре услед анихилације дефеката током синтеровања. Такође, приказани графици су још једна потврда да је за испитивани систем оптимално време механичке активације 80 минута. Уколико се упореде вредности тангенса угла диелектричних губитака за неактивиран узорак и онај активиран 80 минута, запажа се да се губици смањују и то за 22% на фреквенцији 10 kHz, око 18% на фреквенцији од 100 kHz, 16% на 400 kHz и око 15% на фреквенцији од 1 MHz. У погледу потенцијалне примене кондензатора на бази магнезијум титанатне керамике наведени проценти смањења губитака свакако нису занемарљиви.



Сл. 3.2.-8. Вредности тангенса губитака у функцији времена активације на фреквенцијама од 10 kHz, 100 kHz, 400 kHz и 1 MHz.

На сл. 3.2.-9. су сумиране вредности електричног отпора за све механички активирани узорци синтеровани на 1300 °C два сата на фреквенцијама од 10 kHz, 100 kHz, 400 kHz и 1 MHz. Запажено је да се са повећањем фреквенције вредности електричног отпора смањују са око $6 \cdot 10^8 \Omega$ на 10 kHz до $4 \cdot 10^6 \Omega$ на 1 MHz.

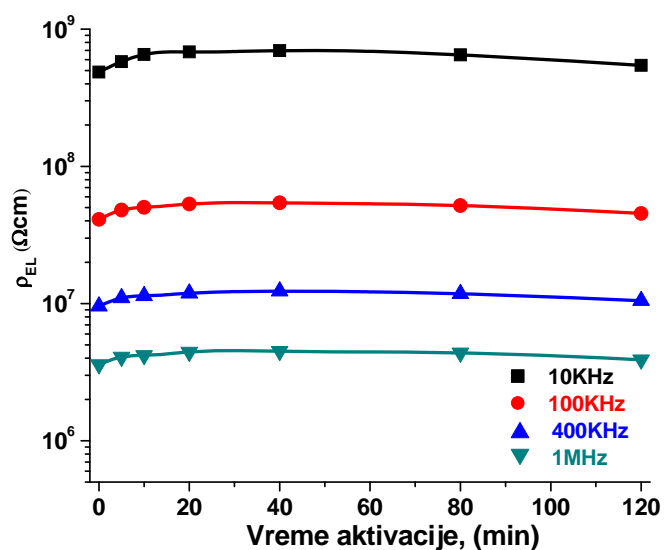


Сл. 3.2.-9. Вредности електричног отпора у функцији времена активације на фреквенцијама од 10 kHz, 100 kHz, 400 kHz и 1 MHz.

Специфична електрична отпорност дата је изразом:

$$\rho = R \frac{S}{d} \quad (3.2.-2)$$

где је: ρ - специфична електрична отпорност, d – дељина синтерованог узорка и S – површина попречног пресека узорка.



Сл. 3.2.-10. Вредности специфичне електричне отпорности у функцији времена активације на фреквенцијама од 10 kHz, 100 kHz, 400 kHz и 1 MHz.

Са повећањем времена активације долази до благог пораста вредности специфичне електричне отпорности при чему је највеће повећање при времену активације од 40 минута и износи око 43% на фреквенцији од 10 kHz, 32% на фреквенцији од 100 kHz, 28% на 400 kHz и око 25% на 1 MHz. Највећа вредност специфичне електричне отпорности за узорак активиран 40 минута је највероватније последица микроструктуре. На микрографијама ових таблета уочено је постојање већих пукотина и ваздушних џепова који узрокују повећање специфичне електричне отпорности.

4. ЗАКЉУЧАК

Убрзани развој телекомуникационих урђаја условљава све већу потребу за добијањем и усавршавањем перформанси материјала који се користе за израду одговарајућих компоненти. У том погледу, микроталасни диелектрици заузимају значајно место. Посебно је битно добијање материјала са унапред задатим својствима, што је један од главних предмета науке о материјалима.

Предмет ове докторске дисертације био је испитивање уицаја механичке активације на својства система $\text{MgO} - \text{TiO}_2$. Полазећи од хипотезе да се млевењем може добити диспезни прах који ће погодним одабиром услова термичког третмана дати производ одређене структуре, дефинисана је веза између структуре и синтезе, као и веза структуре добијеног материјала са својствима.

Смеша полазних оксида MgO и TiO_2 , је механички активирана у високоенергетском планетарном млину у трајању од 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута. Морфологија честица полазних оксида и активираних прахова, анализирана је скенирајућом електронском микроскопијом, анализом расподеле величина честица, као и адсорпционо десорпционом анализом. Фазни састав, као и структурне промене праћени су методом рендгенске дифракције и Раманском спектроскопијом. Диференцијално термијска анализа спроведена је у циљу одређивања карактеристичних температура процеса који се дешавају у смеси током загревања до $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Електрокерамика на бази магнезијум титаната добијена је након термичког третмана на $1300\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 2h. Карактеризација добијене керамике извршена је скенирајућом електронском микроскопијом, рендгено дифракционом анализом као и снимањем Раман спектра. На крају је успостављена веза између структуре, која је последица припреме узорака, и електричних својстава добијеног материјала у фреквентном опсегу 20 kHz до 1 MHz.

Микроструктурна анализа полазних прахова MgO и TiO_2 указује да постоји значајна разлика како у хомогености, тако и у облику и величинама честица. Микроструктуре млевених прахова указују на уситњавање полазних честица као и на формирање агломерата. Након 10 минута активације почињу да се формирају меки агломерати, као тежња уситњеног материјала да смањи своју површинску енергију. Након 40 минута млевења у високоенергетском млину присутни су чврсти агломерати које није било могуће разбити третманом у ултразвучном купатилу.

Резултати адсорпционо десорпционе анализе показали су да специфична површина има тренд опадања при почетним временима активације а након 40 минута почиње повећање, што је узроковано формирањем меких агломерата на почетку

процеса, као и нарушавањем морфологије услед дробљења честица и реорганизовања уситњених делова.

Расподела величине пора показала је да су оне доминантне у области мезопора и да се са продужетком третмана помера ка већим вредностима, што је последица затварања ситнијих пора.

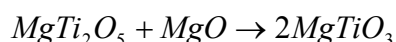
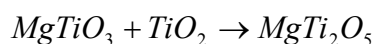
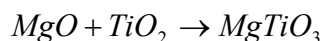
На крају се долази до нивоа структуре који је условљен атомском и електронском, а условљава микро и макроструктуру, а то је кристална структура која разјашњава проблем утицаја механичке активације на систем два оксида, и даје одговор на питање шта се суштински дешава унутар система.

Анализом дифрактограма утврђено је да се полазни систем састоји од MgO, TiO₂, и мале количине Mg(OH)₂. У самом почетку процеса суштинсе промене се дешавају на магнезијум хидроксиду који се разлаже на оксид и воду. Након тога доминира разарање кристалне структуре титанијум диоксида. Процес деформисања честица као последице мљења праћен је настанком великог броја деформација унутар кристалне решетке. Опажено је знатно повећање густине дислокација и микронапрезања.

Доказано је присуство фазе високих притисака титанијум диоксида, TiO₂ II. На основу резултата добијених израчунавањем густина дислокација може се закључити да највећи број дислокација има ова фаза која настаје у току активације и интермедијарна је фаза у прелазу анатас → рутил.

Раманска спектроскопија је потврдила постојање фазе високих притисака TiO₂ II. Детаљнијом анализом одговарајућих модова, односно праћењем ширине на полувисини за најинтензивнији мод TiO₂ анатаса и TiO₂ II добијене су информације о променама у структури ових оксида током третмана. Као што је било и очекивано, анатасу се током процеса мљења нарушава структура уз уношење великог броја дефеката. Доминантан је процес формирања кисеоничних ваканција.

Диференцијалном термијском анализом констатоване су температуре реакција које се дешавају у посматраном систему оксида. На 380 °C се дешава разлагање Mg(OH)₂ на магнезијум оксид и воду, док широки превој на 835 °C настаје од формирања MgTi₂O₅ и MgTiO₃ а уједно и фазне трансформације анатаса у рутил. На основу тих података као и резултата добијених рендгенском дифракцијом и Раманском спектроскопијом установили смо механизам формирања магнезијум титаната из поменутих оксида.



Реакционо синтеровање активираних смеша је праћено у изотермском режиму на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400 °C у току два сата. Густине синтерованих узорака показују да се на температурама од 1300 и 1400 °C постижу вредности преко 90% од теоријске густине, што указује да се добијају густе, компактне керамике, са порозношћу испод 10%.

Микроструктуре синтерованих узорака су показале да су температуре од 1100 и 1200 °C, ниске да се постигне средњи или завршни стадијум синтеровања. На 1300 °C, систем је у средњем, и полако се приближава завршном стадијуму синтеровања, док је температура од 1400 °C била довољна за завршетак процеса и формирање компакне структуре. Морфологије синтерованих узорака добијених од активираних прахова су показале компактнију структуру од узорака добијених синтеровањем неактивираних прахова, што је својеврстан доказ да је механичка активација довела до бољег паковања полазних честица праха и бржег транспорта масе. Дакле, акумулирана енергија у праху током механичке активације узрокује бржи транспорт масе током процеса синтеровања.

Рендгенограми синтерованих смеша показали су присуство две доминантне фазе Mg_2TiO_4 и MgTiO_3 и у појединим узорцима присуство MgO , које је објашњено или недовољно високом температуром синтеровања да би се формирао спинел, или пак у неким узорцима процесом разлагања добијеног спинела. Из тог разлога је за даља истраживања одабрана серија прахова која је синтерована на 1300 °C 2h. Такође овде треба истаћи да се погодним одабиром услова млевења и синтеровања избегло формирање фазе MgTi_2O_5 која веома неповољно утиче на електрична својства магнезијум титанатне керамике.

Детаљна анализа Раманових спектра синтерованих таблета показала је се током механичке активације пре синтеровања може смањити концентрација кисеоничних ваканција у решетки, резултујући формирање знатно уређеније структуре синтерованих узорака. Претпоставка је да се кисеоничне ваканције настале током механичке активације након синтеровања анихилирају на повишеним температурама. Ови резултати су у потпуности у корелацији са вредностима промене фактора добротe у функцији времена активације, где је уочено да је највећа вредност достигнута за узорак активиран 80 минута. Такав тренд промене фактора добротe указује да се механичком активацијом од 80 минута при синтеровању на температури 1300 °C постиже највећи

степен уређења кристалне структуре. Поређењем вредности тангенса угла губитака неактивираниог узорка и узорка са најуређенијом структуром (MT801300) на различитим фреквенцијама утврђено је да су губици умањени. Заправо, смањење изражено у процентима је 22% на фреквенцији 10 kHz, око 18% на фреквенцији од 100 kHz, 16% на 400 kHz и око 15% на фреквенцији од 1 MHz.

Мерења диелектричних карактеристика су указала да материјали који су активирани у испитиваним временским интервалима (0-120 минута) показују стабилне вредности релативне диелектричне пропустљивости и фактора добротe у функцији фреквенције. Овај закључак је нарочито значајан за пројектовање материјала који се користе за електронске компоненте. Такође је утврђено да промене релативне диелектричне пропустљивости са временом активације синтерованих узорака у потпуности прате тренд промене густине са временом активације, што доказује да највећи утицај на величину релативне диелектричне пропустљивости има густина.

Са повећањем фреквенције специфична електрична отпорност се смањује и то са око $6 \cdot 10^8 \Omega \text{cm}$ на 10 kHz на око до $4 \cdot 10^6 \Omega \text{cm}$ на 1 MHz. Са повећањем времена активације долази до пораста вредности специфичне електричне отпорности при чему је запажено највеће повећање код узорака активираних током 40 минута и износи око 43 % на 10 kHz, док на фреквенцији од 1 MHz повећање износи око 25%.

На основу приказаних резултата истраживања може се закључити да су оптимални услови припреме, време механичке активације 80 минута и температура синтеровања 1300 °C у току 2h. Под овим условима добија се керамика са најуређенијом кристалном структуром и најоптималнијим вредностима фактора добротe и релативне диелектричне пропустљивости.

На основу свега изложеног може се извести закључак да је добијена структура синтерованих узорака директна последица утврђених структурних промена на свим хијерархијским нивоима, које су настале током механичке активације полазних прахова. На тај начин, услови механичке активације посредно утичу на електрична својства синтетисаног материјала. Правилним избором времена активације полазних прахова, може се утицати на развој микроструктуре добијене керамике и тиме постићи жељена својства финалног материјала.

Као наставак истраживања приказаних у оквиру ове докторске дисертације планирају су електрична мерења у ширем опсегу фреквенција, до области микроталаса (GHz). Такође у плану су испитивања утицаја допаната на структуру и својстава

магнезијум титанатне керамике, као и утицај различитог стехиометријског састава полазних компоненти. Од посебног је интереса испитивање различитих метода синтеровања (двостепено синтеровање, ласерско синтеровање, синтеровање под притиском,...) на крајња електрична својства ове керамике.

5. ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Heinicke, *"Tribochemistry"*, Akademie-Verlag, Berlin, (1984).
- ² L. Takacs, *"M. Carey Lea, the first mechanochemist"*, Journal of Materials Science 39, 4987-4993, (2004).
- ³ П. Ю. Бутягин *"Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных системах"* Механохимический синтез в неорганической химии. - Новосибирск, 32-52, (1991).
- ⁴ A. Smekal, in: J. Hedvall (Ed.), Proc. Int. Symp. On Reactivity of Solids, Gothenburg, (1952).
- ⁵ A. M. Maričić, S. M. Radić, M. M. Ristić, *"Fizički i fizičko-hemijski principi tehnologije keramičkih materijala"*, Monografije nauke o materijalima, 37 CMS BU, Beograd, (1998).
- ⁶ M. M. Ristić, S. Đ. Milošević, *"Mechanical activation of inorganic materials"*, SASA Monographs 38, Beograd, (1998).
- ⁷ Е. Г. Аввакумов, *"Механические методы активации химических процессов"*, Новосибирск:Изд-во "Наука", Сибирское отд-ние, (1986).
- ⁸ Lj. D. Andrić, *"Mehano-hemijska aktivacija glinice i njen uticaj na promenu kristalne strukture"*, Doktorska disertacija, BU, Beograd, (1999).
- ⁹ A. Branković, V. Vidojković, S. Milošević, *"Mechanochemical Activation of (SeO₂+Na₂CO₃) Mixture and Sodium Selenite Synthesis in Vibrational Mill"* Journal of Solid State Chemistry 135, 256-259 (1998).
- ¹⁰ S. Milošević, *"Primena mehano-hemijskih tehnologija u razvoju materijala"*, 38 Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Sekcijsko predavanje, Sekcija za keramiku, Beograd, (1996).
- ¹¹ L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, *"Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique"*, Progress in Materials Science 53, 207-322, (2008).
- ¹² M.V. Zdujić, *"Mehano-hemijski tretman neorganskih materijala"*, Hemijska industrija 55, 191-206, (2001).
- ¹³ А. С. Баланкин, *"Самоорганизация и диссипативные структуры в деформируемом теле"*, Письма в Журнал Технической Физики 16, No.7, 14-20, (1990).
- ¹⁴ П. Ю. Бутягин, *"Кинетика и природа механохимических реакций"* Успехи химии 40, 1935-1959, (1971).

- ¹⁵ P. Yu. Butyagin, "Mechanochemical reactions of solids with gases", Reactivity of Solids 1, 345-359, (1986).
- ¹⁶ W.-M. Kuschke, R.-M. Keller, P. Grahle, R. P. Mason, E. Arzt, "Mechanisms of powder milling investigated by x-ray diffraction and quantitative metallography", Zeitschrift für Metallkunde 86, 804-813, (1995).
- ¹⁷ П. Ю. Бутягин, "Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах", Успехи химии 53, 1769-1789, (1984).
- ¹⁸ П.Ю. Бутягин, "О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях", ДАН СССР, Т. 331. - № 3, 311-314, (1993).
- ¹⁹ D.L. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling", Progress in Materials Science 49, 537-560, (2004).
- ²⁰ M. M. Ristić, "Kinetika i mehanizam mehanohemijskih procesa", Hemijski pregled 32, 75-82, (1991).
- ²¹ А. А. Нуждин, А. П. Петров, "Мелкокристаллические порошковые материалы", ВИНТИ Итоги науки и техники. Порошковая металлургия, Москва, (1991).
- ²² В. Е. Мацера, Порошковая металлургия, No. 7, 11 (1973).
- ²³ М. М. Ristić, "Principi nauke o materijalima", Posebno izdanje knjiga DCXVII, SANU, Beograd, (1993).
- ²⁴ E. Kostić, S. Bošković, S. Kiš, S. Zec, "Activation of solid state processes in Sintering and Materials", ed by Li Nan, International Academic Publishers, Beijing, 142-147, (1995).
- ²⁵ V. I. Molchanov, O. G. Selezneva, E. N. Zharikov, "Aktivacija mineralov pri izmel'chenii", Nedra, Moskva, (1988).
- ²⁶ М. М. Ristić, "Osnovi nauke o materijalima", Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu, (1994).
- ²⁷ К. Ткачова, "Mechanical activation of minerals", Elsevier, Amsterdam: Veda, (1989).
- ²⁸ Г. В. Самсонов, "Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении", Наукова Думка, Киев, (1977).
- ²⁹ Г. И. Епифанов, "Физика твердого тела", Издание 2-е, Высшая Школа, Москва, (1977).
- ³⁰ Г. Мейер, "Физико-химическая", Мир, Москва, (1987)
- ³¹ J. Frankel, "Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension", Journal of Physics 9, 385 – 391, (1945).

- ³² Я. И. Френкель, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики, 16, 29, 39 (1946).
- ³³ Б.Я. Пинес "Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах" 52, 501–559 (1954).
- ³⁴ G. C. Kuczynski, "Self-diffusion in Sintering of Metal Particles", Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 185, 169-178, (1949).
- ³⁵ G. C. Kuczynski, "Study of the Sintering of Glass" Journal of Applied Physics 20, 1160, (1949).
- ³⁶ R. T. DeHoff, in *Sintering and Heterogeneous Catalysis*, ed. By G. C. Kuczynski et al., Plenum Press, New York, 23 -34, (1984).
- ³⁷ D. L. Johnson, "New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data" Journal of Applied Physics 40, 192 -200, (1969).
- ³⁸ J. Svoboda, H. Riedel, "New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering" Acta Metallurgica et Materialia 43, 1 – 10, (1995).
- ³⁹ T. Ikegami, "Early-stage sintering in a powder compact of polyhedral particles I. Models", Ceramics International 25, 415 – 424, (1999).
- ⁴⁰ M. M. Ristić, L. F. Pryadko, Ja. A. Kunicki, Z. S. Nikolić, M. M. Živković, M. V. Nikolić, S. M. Radić, *Prognoza fizičkohemijskih svojstava materijala*, CMS, Beograd, 1996.
- ⁴¹ Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, *Конфигурационная модель вещества* Киев, Наукова думка, (1971).
- ⁴² V. P. Pavlović, " *Uticaj tribofizičke aktivacije na strukturu i svojstva sinterovanog BaTiO₃* ", Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, (2002).
- ⁴³ В. Хермел, Б. Кийбак, "Процессы массопереноса при спекании", под ред. В. В. Скорохода – Киев: Наук. думка, (1987).
- ⁴⁴ G. V. Samsonov, M. M. Ristić, " *An Essay on the Generalization of the Sintering Theory* ", International Team for Studyng Sintering, Beograd, (1973).
- ⁴⁵ M. M. Ristić, Z. S. Nikolić, " *Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja* ", SANU, Posebna izdanja, Vol.DLXXIV, Odeljenje tehničkih nauka, Knjiga 27, Beograd, (1987).
- ⁴⁶ В. А. Иненсен, " *Феноменология спекания и некоторые вопросы теории* ", Metallurgija, Москва, (1985).
- ⁴⁷ Я. Е. Гегузин, " *Физика спекания* ", Наука, Москва, (1984).

- ⁴⁸ G. C. Kuczynski, "Science of Sintering", The Serbian Academy of Sciences and Arts, Monographs Vol.DIX, No 17, The section for Tehnical Sciences, Beograd, (1978).
- ⁴⁹ R. L. Coble, in "Sintering-Theory and Practice", ed. D. Kolar et. al., Material Science Monograp, Volume 14, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, (1982).
- ⁵⁰ R. M. German, *Sintering-Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1996).
- ⁵¹ J. Katanić-Popović, M. Mitkov, Lj. Nikolić, J. Petković, M. M. Ristić, G. V. Samsonov, A. Stepančuk, D. Uskoković, B. Živanović, M. Živković, "Metalurgija praha, fizički i fizičkohemijski osnovi", Elektronski fakultet u Nišu, (1973).
- ⁵² V. V. Srdić, "Presovanje novih keramičkih materijala", Tehnološki fakultet, Novi Sad, (2004).
- ⁵³ M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", Marcel Dekker, Inc. New York, (2003).
- ⁵⁴ R. L. Coble, Journal of American Ceramic Society 56, "Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering", 461-466, (1973).
- ⁵⁵ B. J. Kellet, F. F. Lange, "Thermodynamics of Densification:I, Sintering of Sample Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage" Journal of American Ceramic Society 72, 725-734, (1989).
- ⁵⁶ F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability", Journal of American Ceramic Society 67, 3-15, (1984).
- ⁵⁷ H. Schmalzried, "Treatise on Solid State Chemistry", Reactivity of Solids 4, Edited by N. B. Hannay, Plenum Press, New York, 267, (1976).
- ⁵⁸ R. M. German, "Particle Packing Characteristics", Metal Powder Industries Federation, Prinston, New Jersey, 59 (1989).
- ⁵⁹ Г. В. Самсонов, М. М. Ристич, Д. Ускокович, "Активированное спекание", Електронский факултет, Ниш, 347, (1974).
- ⁶⁰ W. Jander, "Reaktionen im festen Zustande bei höhern Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 163, 1-30, (1927).
- ⁶¹ G. M. Schwab, J. Gerlach, "Die Reaktion von Germanium mit Molybdän(VI)oxid im festen Zustand", Zeitschrift für Physikalische Chemie 56, 121-132, (1967).
- ⁶² И. Ф. Кононюк, "Об одной модели твердофазных реакций в смесях порошков", Журнал физической химии 47, 526-531, (1973).

- ⁶³ M. M. Ristić, "Recent problems in the science of sintering", *Science of Sintering* 22, 3-9, (1990).
- ⁶⁴ P. L. Wise, I. M. Reaney, W. E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, D. S. Cannell, "Structure-microwave property relations of Ca and Sr titanates", *Journal of European Ceramic Society*, 21, 2689-2632, (2001).
- ⁶⁵ С. Я. Гордеев, "Физико-химические основы керамической технологии", ИХТИ, Иваново, (1979).
- ⁶⁶ N. Setter, R. Waser, "Electroceramic materials", *Acta mater* 48, 151-178, (2000).
- ⁶⁷ N. Setter, "Electroceramics: looking ahead", *Journal of European Ceramic Society* 21, 1279-1293, (2001).
- ⁶⁸ H. Ishiwara, "Current status and prospects of FET-type ferroelectric memories", *FED Journal*, 11(suppl.), 27-40, (2000).
- ⁶⁹ S. K. Thatikonda, D. Goswami, P. Dobbidi, "Effects of CeO₂ nanoparticles and annealing temperature on the microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics", *Ceramics International* 40, 1125-1131, (2014).
- ⁷⁰ Y. B. Chen, "Dielectric properties and cristal structure of Mg₂TiO₄ ceramics substituting Mg²⁺ with Zn²⁺ and Co²⁺", *Journal of Alloys and Compounds* 523, 481-486, (2012).
- ⁷¹ M. A. Reis, L. C. Alves, N. P. Barradas, P. C. Chaves, B. Nunes, A. Taborda, K. P. Surendran, A. Wu, P. M. Vilarinho, E. Alves, "High resolution and differential PIXE combined with RBS, EBS and AFM analyses of magnesium titanate (MgTiO₃) multilayer structures", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1980-1985, (2010).
- ⁷² J. Bernard, F. Belnou, D. Houivet, J. M. Haussonne, "Low sintering temperature of MgTiO₃ for type I capacitors", *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2779-2783, (2005).
- ⁷³ Y. M. Miao, Q. L. Zhang, H. Yang, H. P. Wang, "Low-temperature syntesis of nano-cristalline magnesium titanate materials by the sol-gel method", *Materials Science and Engineering B* 128, 103-106, (2006).
- ⁷⁴ D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, J. Clarke, "High-transition-temperature superconducting quantum interference devices", *Reviews of Modern Physics* 71, 631-686, (1999).
- ⁷⁵ J. Dojčilović, "Fizika čvrstog stanja", Fizički fakultet, Beograd, (2007).

- ⁷⁶ N. P. Bogorodicki, V. V. Pasinkov, "Dielektrični i magnetni materijali", Elektronski fakultet univerziteta u Nišu, interna publikacija, Niš (1973).
- ⁷⁷ A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics", John Wiley & Sons Ltd, (2003)
- ⁷⁸ D. Raković, "Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala", Akademski misao, Beograd, (2000).
- ⁷⁹ J. Bobić, "Uticaј parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva bariјum mizmut-titanatne keramike", doktorska disertacija, Beograd, (2012).
- ⁸⁰ I. Filipović, S. Lipanović, "Opća i anorganska kemija", Školska knjiga, Zagreb, (1988).
- ⁸¹ <http://www.webelements.com>.
- ⁸² J. F. Banfield, David R. Veblen, "Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals", American Mineralogist 77, 545-557, (1992).
- ⁸³ R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, "TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇", Materials Research Bulletin 15, 1129-1133, (1980).
- ⁸⁴ J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, "Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R)", Journal of Solid State Chemistry 113, 27-36, (1994).
- ⁸⁵ P. Y. Simons, F. Dachille, "Lattice constants and space groups for several trihalide compounds", Acta Crystallographica 23, 334, (1967).
- ⁸⁶ H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba, "Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO₂", Science 251, 786-788, (1991).
- ⁸⁷ http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide
- ⁸⁸ R. C. Ropp, "Encyclopedia of the alkaline earth compounds", Elsevier, (2013).
- ⁸⁹ <http://webmineral.com/data/Geikielite.shtml>
- ⁹⁰ M. W. Lufaso, P. M. Woodward, "Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDS", Acta Crystallographica B57, 725-738, (2001).
- ⁹¹ Y. F. Deng, S. D. Tang, L. Q. Lao, S. Z. Zhan, "Synthesis of magnesium titanate nanocrystallites from a cheap and water-soluble single source precursor", Inorganica Chimica Acta 363, 827-829, (2010).
- ⁹² A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin, M. M. Krzmanac, M. Valant, D. Suvorov, "High-Q Microwave Dielectric Materials Based on the Spinel Mg₂TiO₄", Journal of American Ceramic Society, 89, 3441-3445, (2006).

- ⁹³ C. L. Huang, Y. B. Cheh, "Structure and electrical characteristics of RF magnetron sputtered $MgTiO_3$ ", Surface & Coatings Technology, 200, 3319-3325, (2006).
- ⁹⁴ J. Zabicky, G. Kimmel, E. Goncharov, F. Guirado, "Magnesium titanate, phases from xerogels by hot stage, X-ray powder diffractometry", Zeitschrift für Kristallographie Supplements 30, 347-352, (2009).
- ⁹⁵ A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, M. Valant, M. M. Krzmanac, D. Suvorov, "Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates", Journal of the European Ceramics Society, 27, 3963-2966, (2007).
- ⁹⁶ B. A. Wechsler, A. Navrotsky, "Thermodynamics and Structural Chemistry of Compounds in the System $MgO-TiO_2$ ", Journal of Solid State Chemistry 55, 165-180,(1984).
- ⁹⁷ S. Marković, "Sinteza i karakterizacija $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ prahova i višeslojnih keramičkih materijala", doktorska disertacija, Beograd, (2008).
- ⁹⁸ S. Filipović, N. Obradović, V.B. Pavlović, S. Marković, M. Mitrić, M.M. Ristić, "Influence of mechanical activation on microstructure and crystal structure of sintered $MgO-TiO_2$ system", Science of Sintering, 42, 143-151, (2010).
- ⁹⁹ S. J. Greg, K. S. Sing, "Adsorption surface area and porosity", Academic Press, London/New York, (1967).
- ¹⁰⁰ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems", Pure & Applied Chemistry 57, 603-619, (1985).
- ¹⁰¹ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of Pore Volumen and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", The Volume and Area Distributions in Porous Substances, 73, 373-380, (1951).
- ¹⁰² M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. S. Ivanova, "A Study of the Micropores Structure of Activated Charcoals", Russian Chememical Bulletin 10, 129, (1961) 14-23, 24-30.
- ¹⁰³ Lj. Karanović, "Primenjena kristalografija", Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1996).
- ¹⁰⁴ A. M. Calle, L. C. Sanchez, J. D. Arboleda, J. J. Beltran, C. A. Barrero, J. Osorio, K. Nombra, "Mixtures of iron and anatase TiO_2 by mechanical alloying", Microelectronics Journal 39, 1322-1323, (2008).
- ¹⁰⁵ J. Hu, H. Qin, Z. Sui, H. Lu, "Characteristic of mechanically milled TiO_2 powders", Materials Letters 53, 421-424, (2002).
- ¹⁰⁶ T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO_2 ", Journal of Raman Spectroscopy 7, 321-324, (1978).

- ¹⁰⁷ M. Rezaee, S. M. M. Khoie, K. H. Liu, "The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy Investigation", CrystEngComm 13, 5055-5061, (2011).
- ¹⁰⁸ G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, "The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8)", Journal of Raman Spectroscopy 26, 57-62, (1995).
- ¹⁰⁹ H. Dutta, P. Sahu, S. K. Pradhan, M. De, "Microstructure characterization of polymorphic transformed ball-milled anatase TiO₂ by Rietveld method", Materials Chemistry and Physics 77, 153-164, (2002).
- ¹¹⁰ R. G. Schlecht, H. K. Bockelmann, "Raman Scattering from Microcrystals of MgO", Physical Review Letters 31, 930-932, (1973).
- ¹¹¹ M. Šćepanović, S. Aškračić, V. Berac, A. Golubović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Kremenović, Z. V. Popović, "Characterization of La-Doped TiO₂ Nanopowders by Raman Spectroscopy", Acta Physica Polonica A 115, 771-774, (2009).
- ¹¹² A. Gajović, M. Stubičar, M. Ivanda, K. Furić, "Raman spectroscopy of ball-milled TiO₂", Journal of Molecular Structure 563-564, 315-320, (2001).
- ¹¹³ X. Pan, X. Ma, "Phase transformations in nanocrystalline TiO₂ milled in different milling atmospheres", Journal of Solid State Chemistry 177, 4098-4103, (2004).
- ¹¹⁴ W. Wang, X. Qiao, J. Chen, F. Tan, "Preparation and characterization of Ti-doped MgO nanopowders by a modified coprecipitation method", Journal of Alloys and Compounds 461, 542-546, (2008).
- ¹¹⁵ K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Kondo, "Surface Property and Catalytic Activity of MgO-TiO₂", Journal of Catalysis 53, 1-8, (1978).
- ¹¹⁶ O. N. Ruzimuradov, G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Facile preparation of monolithic magnesium titanates with hierarchical porosity", Journal of the Ceramic Society of Japan 119, 440-444, (2011).
- ¹¹⁷ Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, "Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution", Journal of Materials Chemistry 13, 608-613, (2003).
- ¹¹⁸ T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, "Preparation of alkaline-earth titanates by accelerated solid-state reaction in water vapor atmosphere", Journal of the European Ceramic Society 30, 3435-3443, (2010).

- ¹¹⁹ K. Sreedhar, N. R. Pavaskar, "Synthesis of $MgTiO_3$ and $Mg_4Nb_2O_9$ using stoichiometrically excess MgO ", Materials Letters 53, 452–455, (2002).
- ¹²⁰ Н. Лабус, "Синтеровање и својства синтерованог $ZnTiO_3$ ", Докторска дисертација, Београд, (2011).
- ¹²¹ N. Obradović, S. Filipović, V.B. Pavlović, A. Maričić, N. Mitrović, I.Balać, M.M. Ristić, "Sintering of mechanically activated magnesium-titanate and barium-zinc-titanate ceramics", Science of Sintering, 43, 145-151, (2011).
- ¹²² M. Stubičar, A. Tonjec, M. Stubičar, "Microstructural evolution of some $MgO-TiO_2$ and $MgO-Al_2O_3$ powder mixtures during high-energy ball milling and post-annealing studied by X-ray diffraction", Journal of Alloys and Compounds 370, 296–301, (2004).
- ¹²³ K.C. Yang, P. Shen, "On the precipitation of coherent spinel nanoparticles in Ti-doped MgO ", Journal of Solid State Chemistry 178, 661–670, (2005).
- ¹²⁴ H. S. T. C. O'Neill, D. R. Scott, "The free energy of formation of Mg_2TiO_4 (synthetic qandilite), an inverse spinel with configurational entropy", European Journal of Mineralogy 17, 315-323, (2005).
- ¹²⁵ A. Feltz, J. Topfer, U. Schulz, "Solid state reactivity and mechanisms in oxides systems", Journal of thermal analyses 39, 249-261, (1993).
- ¹²⁶ C.H. Wang, X.P. Jing, W. Feng, J. Lu, "Assignment of Raman-active vibrational modes of $MgTiO_3$ ", Journal of Applied Physics 104, 034112–034112-6, (2008).
- ¹²⁷ T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$ ($M=Ca, Mg; 0 \leq x \leq 1$)", Journal of Solid State Chemistry 124, 353–359, (1996).
- ¹²⁸ S. Kumar, R. Kumar, B.H. Koo, H. Choi, D.U. Kim, C.G. Lee, "Structural and electrical properties of Mg_2TiO_4 ", Journal of the Ceramic Society of Japan 117, 689–692, (2009).
- ¹²⁹ M. C. Hidalgo, G. Colon, J. A. Navio, "Modification of the physicochemical properties of commercial TiO_2 samples by soft mechanical activation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148, 341–348, (2002).
- ¹³⁰ T.C. Alex, Rakesh Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, "Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite", Powder Technology 208, 128–136, (2011).
- ¹³¹ В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов, "Активация минералов при измельчении", Недра, Москва, (1988).

- ¹³² A. Gajović, K. Furić, S. Musić, I.Djerdj, A. Tonejc, A. Tonejc, D. Su, R. Schlogl, "Mechanism of Zr TiO₄ Synthesis by Mechanochemical Processing of TiO₂ and ZrO₂", Journal of American Ceramic Society 89, 2196-2205, (2006).
- ¹³³ S. Filipović, N. Obradović, J. Krstić, M. Šćepanović, V. Pavlović, V. Paunović, M. M. Ristić, "Structural characterization and electrical properties of sintered magnesium-titanate ceramics", Journal of Alloys and Compounds 555, 39-44, (2013).
- ¹³⁴ H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", Analytical Chemistry 29, 1702-1706, (1957).
- ¹³⁵ H. Dhaouadi, H. Chaabane, F. Touati, "Mg(OH)₂ Nanorods Synthesized by a Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB", Nano-Micro Letters 3 (3), 153-159, (2011).
- ¹³⁶ H. Ishitobi, K. Uruma, M. Takeuchi, J. Ryu, Y. Kato, "Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps", Applied Thermal Engineering 50, 1639-1644, (2013).
- ¹³⁷ S. Filipovic, N. Obradovic, D. Kosanovic, V. Pavlovic, A. Djordjevic, "Sintering of the mechanically activated MgO-TiO₂ system", Journal of Ceramic Processing Research 14, 31-34, (2013).
- ¹³⁸ A. R. Denton, N. W. Ashcroft, "Vegard's law", Physical Review A 43, 3161-3164, (1991).
- ¹³⁹ E.A.V. Ferri, J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, A.T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, E. Longo, "Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting", Materials Chemistry and Physics 117, 192-198, (2009).
- ¹⁴⁰ R. Piagai, I.T.Kim, J.G. Park, Y. Kim, "Microwave Dielectric Properties of Magnesium Calcium Titanate Ceramics Prepared by Semi-Alkoxide Methods", Journal of the Korean Physical Society 32, 367-370, (1998).
- ¹⁴¹ E. S. Kim, S. N. Seo, "Evaluation of Microwave Dielectric Properties of MgO-TiO₂ System by Dielectric Mixing Rules", Journal of the Korean Ceramic Society 47, 163-168, 2010.

UDK 622.785:661.846

Influence of Mechanical Activation on Microstructure and Crystal Structure of Sintered MgO-TiO₂ System

S. Filipović¹, N. Obradović^{1*)}, V. B. Pavlović², S. Marković¹,
M. Mitrić³, M. M. Ristić⁴

¹Institute of Technical Sciences SASA, Knez Mihailova 35/IV, 11000 Belgrade, Serbia

²Faculty of Agriculture, University of Belgrade, 11000 Belgrade, Serbia

³Vinča Institute, 11000 Belgrade, Serbia

⁴Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract

Mixtures of MgO-TiO₂ were mechanically activated using high-energy planetary ball mill during 5, 10, 20, 40, 80 and 120 minutes. Sintering process was performed in air at 1100°-1400°C for 2h. The decrease in powder's particle size was noticed as the time of mechanical activation increased and confirmed by particle size analyzer. XRD analyses were performed in order to acquire the information about phase composition. Different ratio mixtures of MgTiO₃ and Mg₂TiO₄ are present within all sintered samples. The effect of tribophysical activation on microstructure was investigated by scanning electron microscopy. The differential thermal gravimetric analysis has been performed in order to investigate thermal behaviour of the mixtures.

Keywords: Ceramics, Mechanochemical processing, Sintering, X-ray diffraction.

Introduction

Development of dielectric materials is increasing with a rapid progress in mobile and satellite communications systems, where magnesium titanates find their place owing to good dielectric properties. Recently it has been established that, these materials, which are based on binary magnesium titanates (MgTiO₃ and Mg₂TiO₄) can be applied in MW engineering. These materials differ extremely low dielectric loss in the microwave range and high dielectric constant [1-3]. Therefore, MgO-TiO₂ system has been studied extensively and the existence of three stable phases (MgTiO₃, Mg₂TiO₄ and MgTi₂O₅) has been reported in literature. It has been established that MgTiO₃ possesses an ilmenite structure, MgTi₂O₅ pseudobrookite structure and Mg₂TiO₄ inverse spinel structure [1]. The magnesium titanates are normally synthesized at relatively high temperatures of 1400°C by solid-state reactions between MgO and TiO₂.

For many solid-state reactions, the limiting stage is diffusion in the solid state. Extensive research revealed that mechanical activation could simplify or accelerate solid-state reaction, which normally occurs at high temperature and/or high pressure [4]. High-energy ball milling as method to synthesize nano size materials has many advantages, such as simplicity, relatively inexpensive to produce, applicable to any class of materials, etc [5]. Mechanical treatment can change the thermodynamic potentials, intensifying transport of

*) Corresponding author: obradovic.nina@yahoo.com

reagents, and reducing temperatures of chemical reactions [6]. During mechanical activation, powder particles are subjected to severe plastic deformation resulting the formation of high defects concentration. This induces enhanced atomic mobility; promote different phenomena depending on the materials being milled.

Taking all this into account, in this article, the influence of mechanical activation of the MgO-TiO₂ system on phase composition, crystal structure, microstructure, as well as on thermodynamics of MgO-TiO₂ system before and after sintering process, has been reported.

Experimental procedure

Mixtures of MgO (99% Sigma-Aldrich) and TiO₂ powders (99.8% Sigma-Aldrich) at a molar ratio MgO:TiO₂ = 2:1 were mechanically activated by grinding in a high energy planetary ball mill device (Retsch type PH 100). The milling process was performed in air for 5, 10, 20, 40, 80 and 120 minutes at a basic disc rotation speed of 400 rpm. Ball to powder mixture mass ratio was 20:1. Samples were denoted as MT0 to MT120 according to the milling time.

The morphology of obtained powders before and after heating was characterized by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6390 LV). The pallets were cracked and covered with gold in order to perform these measurements.

The average particle size, their distribution, and the nature of agglomerates were determined by particle size analyzer (PSA) and mastersizer (Malvern Instruments Ltd., UK). Particle size analyzer, which is based on laser diffraction, covers the particle size range of 0.02-2000 μm. For the PSA measurements, the powders were dispersed in distilled water, in ultrasonic bath (low-intensity ultrasound, at a frequency of 40 kHz and power of 50 W), for 5 min.

X-ray powder diffraction patterns after milling and thermal treatment were obtained using a Philips PW-1050 diffractometer with λCu-K_α radiation and a step/time scan mode of 0.05°/1s.

Differential thermal gravimetric analyses were performed in air, during non-isothermal heating from 25°C to 1100°C, with a constant heating rate of 10°C/min. For those analyses the analyzer SHIMADZU DTA-50 has been used.

The binder-free powders were compacted using the uniaxial double action pressing process in an 8 mm diameter tool (Hydraulic press RING, P-14, VEB THURINGER). Compacts were placed in an alumina boat and heated in a tube furnace (Lenton Thermal Design Typ 1600). Compacts were sintered isothermally at 1100, 1200, 1300 and 1400°C in air atmosphere for 120 minutes. The heating rate was 10°C/min. The density of specimens was calculated from precise measurements of specimen's diameter, thickness and mass.

Results and Discussion

In order to investigate the effect of mechanical activation on system's microstructure, the scanning electron microscopy has been performed. Micrographs of non-activated as well as activated mixtures are presented in Fig. 1. It is well known that during mechanical attrition by ball milling, the evolution of materials phases is coupled to the mechanical properties of the powders and therefore to their microstructures [7]. It has been established that the microstructure evolution is controlled by the temperature, milling intensity and composition. The grain size, internal lattice root mean square strain and stored enthalpy are parameters characterized by the most authors [8].

Our microstructure analyses of MgO-TiO₂ system showed that the initial MgO powder consisted of spherical particles with a size of 500 nm and irregularly shaped

agglomerates with a size of 2 microns approximately. Compared to MgO particles, TiO₂ spherical particles were smaller with the particles with a size of 150 nm. It has been observed that the grain size of the starting powder mixture decreased with milling time, as observed from Fig. 1. (b). For the samples activated 20 min (MT20), as a result of mechanically induced particles deformation, formation of soft agglomerates has been noticed. SEM micrographs of MT120 clearly indicated the presence of new phases in shape of agglomerates covered with smaller particles of starting powders.

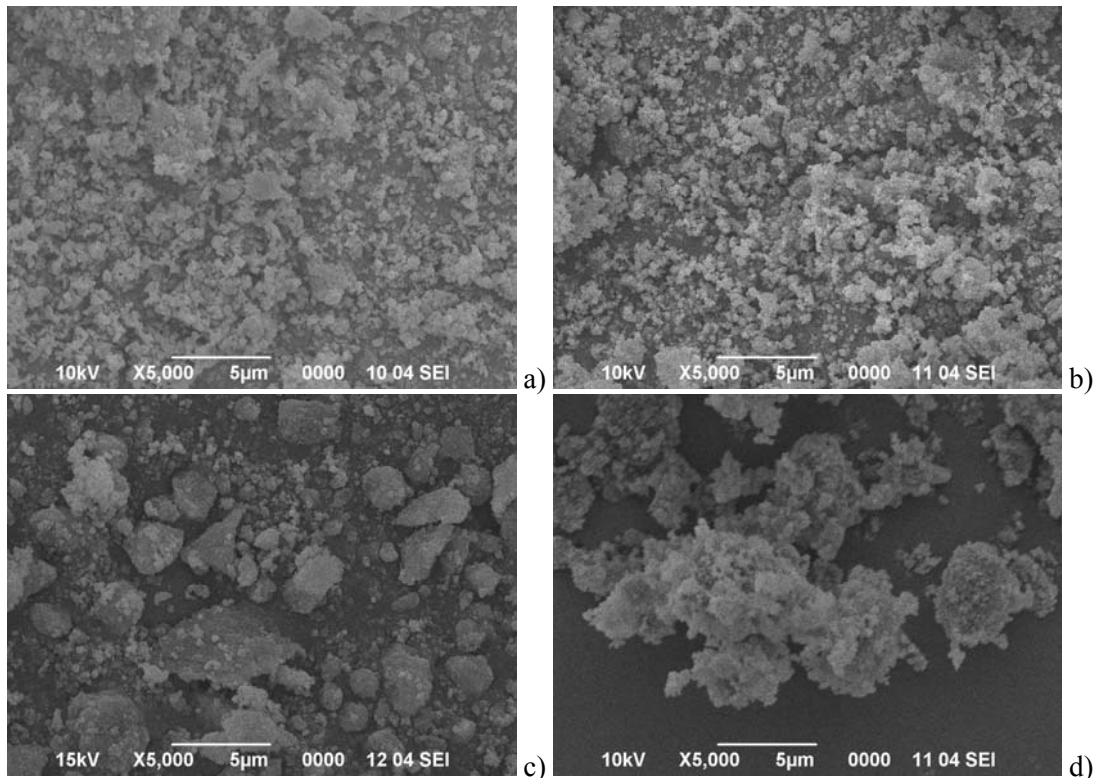


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) MT0, (b) MT10, (c) MT20 and (d) MT120.

This is in accordance with the X-ray analysis, which pointed out that mechanical activation of MgO-TiO₂ system is not only characterized by crystallite size reduction and increase in dislocation density and lattice strain [9], but also by formation of new magnesium-titanate phases. Fig. 2. shows frequency distribution and cumulative distribution curves of MT0, MT20, MT40 and MT120 samples.

Particle size distribution of MT0 shows that the powder consisted of three kinds of particles. The first one were about 0.5 micrometers, the second about 2 micrometers and the third about 70 microns, representing small particles of TiO₂, spherical particles of MgO and MgO agglomerates, respectively (Fig. 1. (a)). For the samples activated 20 min due to mechanically activated particle reduction, the presence of starting MgO agglomerates was not detected. Only the particles with the average size of about 0.4 micrometers and the second ones with the average size around 5 micrometers were noticed.

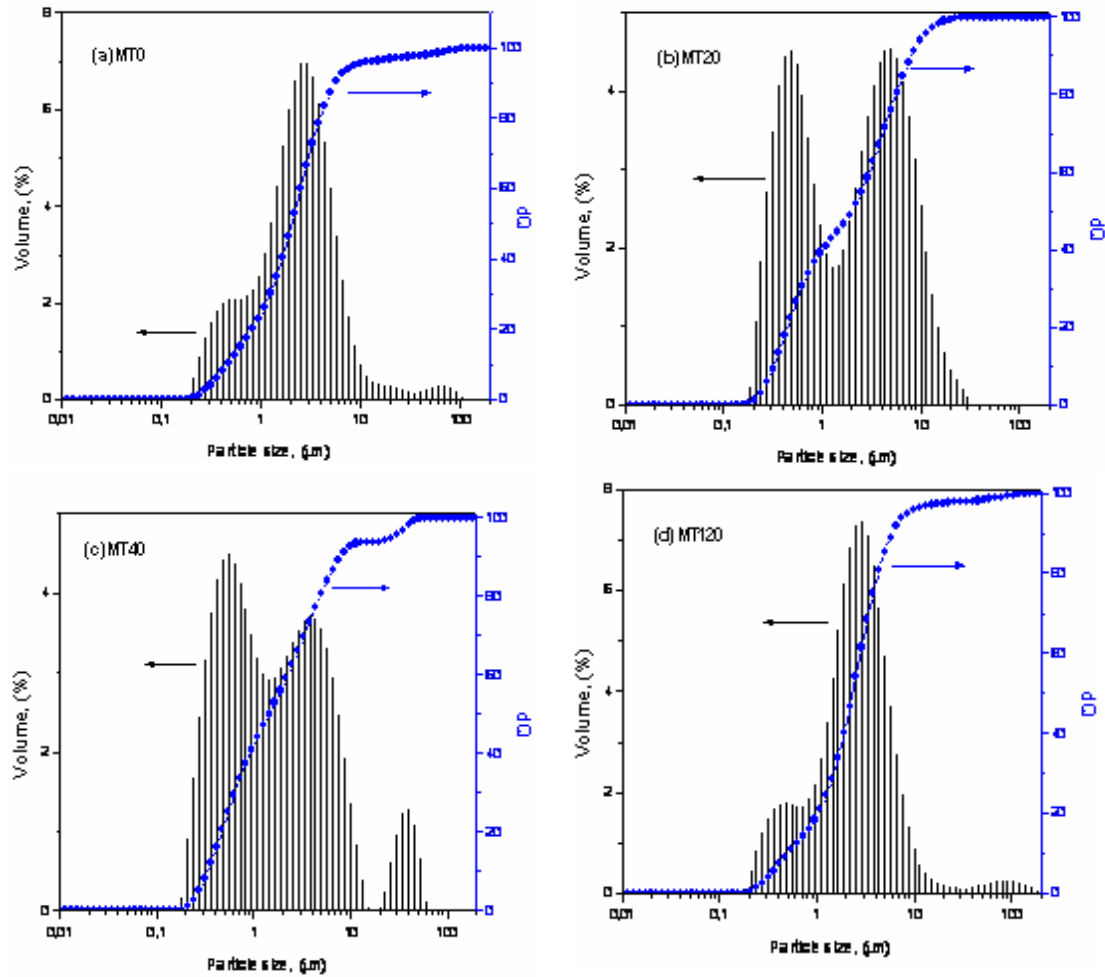


Fig. 2. Cumulative and frequency distribution curves for (a) MT0, (b) MT20, (c) MT40 and (d) MT120.

According to microstructure analysis we suppose that the MT40 and MT120 particle size distributions belong to the three differently sized agglomerates – about 0.5, 4 and 35 microns within MT40 and 0.4, 2.5 and, finally, 50 microns within MT120, representing the agglomerates of some new phases covered with smaller ones of starting powders. This is in a great accordance with the results obtained by XRD analysis. X-ray diffraction patterns of non-milled and ball-milled MgO and TiO₂ powders are given in Fig. 3. and reveal the phase composition and changes within powder during milling process.

MT0 is the X-ray pattern of the non-milled starting mixture containing MgO, Mg(OH)₂ and TiO₂ (anatase and rutile modification). The identification of all obtained reflections has been accomplished using the JCPDS cards (65-5714 for TiO₂ anatase, 77-0443 for TiO₂ rutile, 72-0021 for TiO₂ II (brookite), 71-1176 for MgO, 82-2453 for Mg(OH)₂, 79-0831 for MgTiO₃ and 76-2373 for MgTi₂O₅).

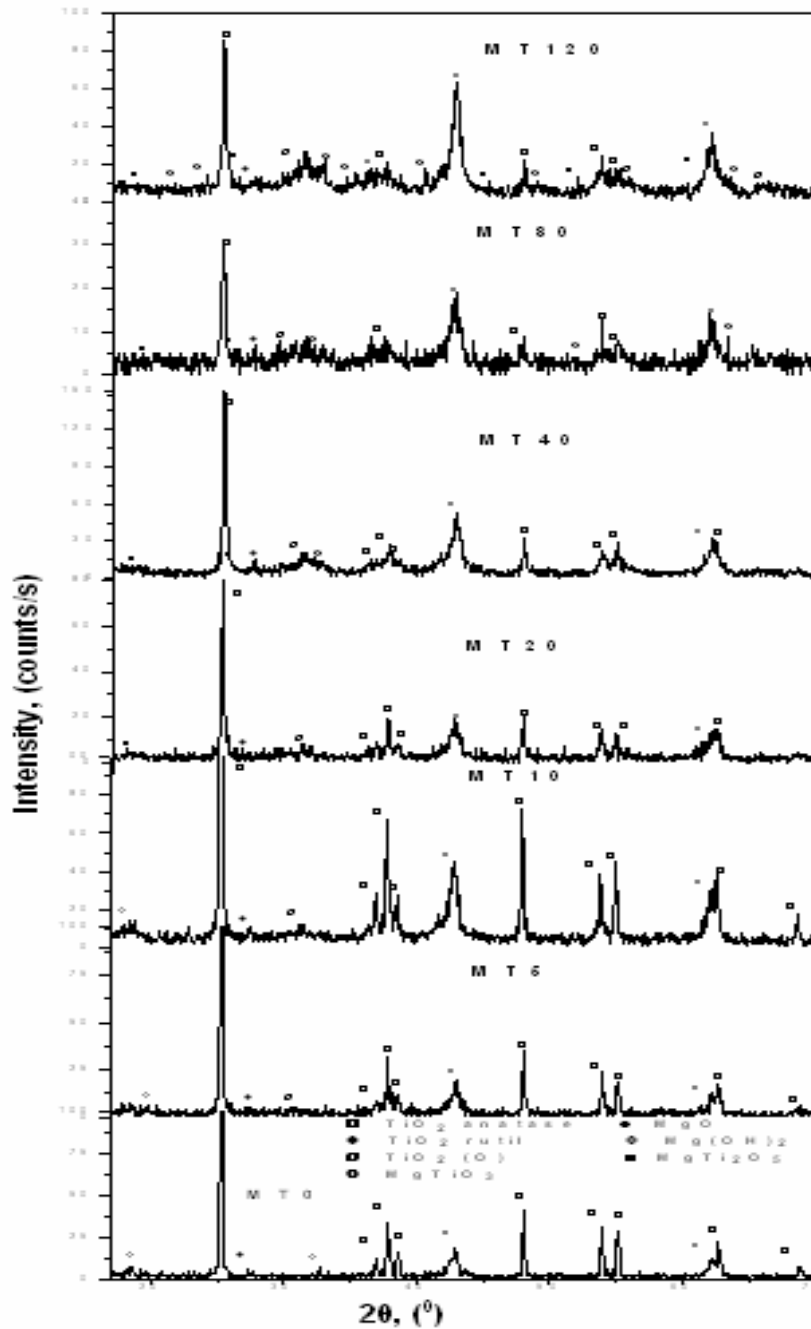


Fig. 3. XRD patterns of non-activated and activated mixtures.

After 5 minutes of mechanical treatment, intensities of some anatase and magnesium-oxide peaks are lowered and the phase transition of some anatase into high pressure form TiO₂ II has been observed.

After 20 minutes, due to diminution of crystallite size, defect formation and amorphisation, intensities of all starting phases were significantly lowered and smoothly broadening of magnesium-oxide peaks was noticed. Furthermore, the very first traces of metastable compound MgTi₂O₅ became detectable.

Moreover, as the time of activation is prolonged, further broadening and lowering of intensities of all peaks has been observed. Due to phase transition from anatase over TiO₂ II to

the most stable form of TiO_2 -rutile decrease of anatase phase concentration has been also noticed [10, 11]. In the MT40 pattern, we have noticed the simultaneous decrease of TiO_2 anatase along with the first traces of perovskite phase MgTiO_3 . No spinel phase Mg_2TiO_4 has been detected. After 80 minutes of activation, all phases mentioned above were still present except for the strongest anatase reflection. This reflection is drastically lowered and broadened, because of overlapping with the most intensive MgTi_2O_5 peak and the peak of TiO_2 II [12]. Finally a mixture of MgTi_2O_5 , MgTiO_3 and MgO along with very small concentration of TiO_2 phases is observed for the samples activated 120 min.

In order to determine characteristic temperatures at which solid-state processes are taking place, DTA and TGA analyses have been performed. DTA and TGA curves of the non-activated sample and sample activated for 120 minutes are presented in Fig. 4.

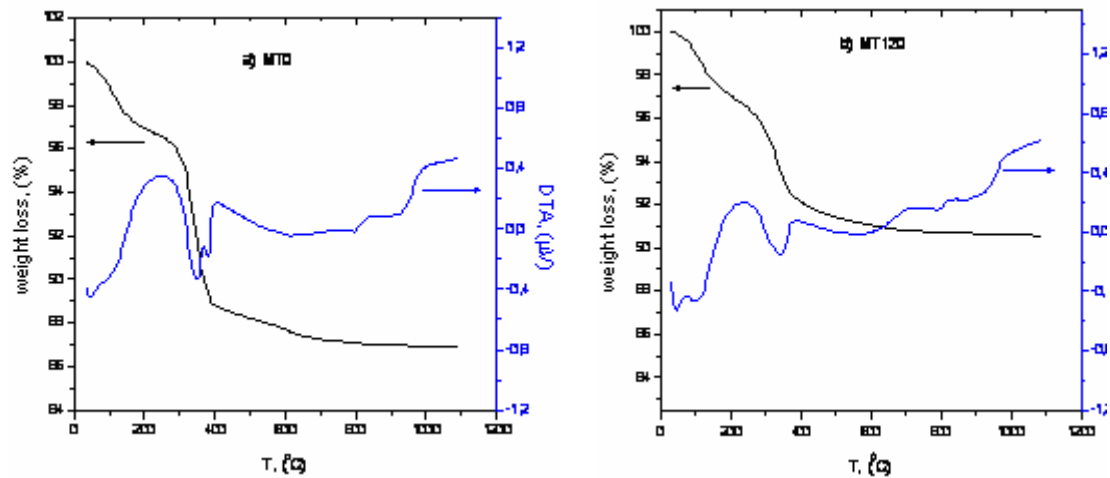


Fig. 4. DTG curves of (a) non-activated MT0 mixture and (b) MT120.

First weight loss of 4% was assigned to some humidity evaporation during powder's preparation route. Our DTA curves showed three endothermic and one exothermic peak. The first and the second ones, around 400°C , are very subtle and are assigned to the formation of MgTi_2O_5 phase [13] and transition of some TiO_2 anatase into rutile modification. This is accompanied with a weight loss of 8% (see Fig. 4.). The endothermic peak at 800°C , represents the beginning of MgTiO_3 formation. The fourth, exo-peak which occurs around 1000°C can be assigned to reaction completing and high temperature crystal growth [14].

DTA curve for MT120 shows no endo-peak of TiO_2 transition, which is in accordance with the X-ray diffraction data (phase transition is observed within MT5 pattern and transition of anatase into rutile is finished until 120 minutes). Also, since the formation of MgTi_2O_5 phase occurs after 20 min of mechanical activation, the weight loss is less than within MT0.

Compact densities of the ball-milled powder after its sintering at 1100, 1200, 1300 and 1400°C for 2h are shown on Fig. 5. The maximum change in densification rate is observed within powders activated 40 minutes, and the greatest values are obtained at 1400°C , as expected. Regarding previous analysis based on SEM and XRD measurements, it is clear why prolonged milling time inhibits densification. Namely, it is known that a high content of hard agglomerates is not suitable for good sinterability.

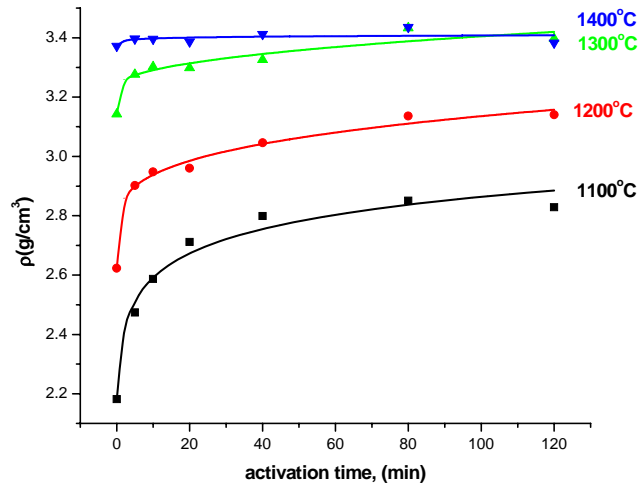


Fig. 5. Compacts densities of the samples isothermally sintered at various temperatures for 2h.

Micrographs of some sintered samples are given in Fig. 6. Formation of contact necks at the beginning stadium of sintering process is clearly visible at Fig. 6. (a). Grains still own their starting shape, no relevant mass transport has been observed. Due to activation process, particles between agglomerates were more active, so the greater conglomeration is present.

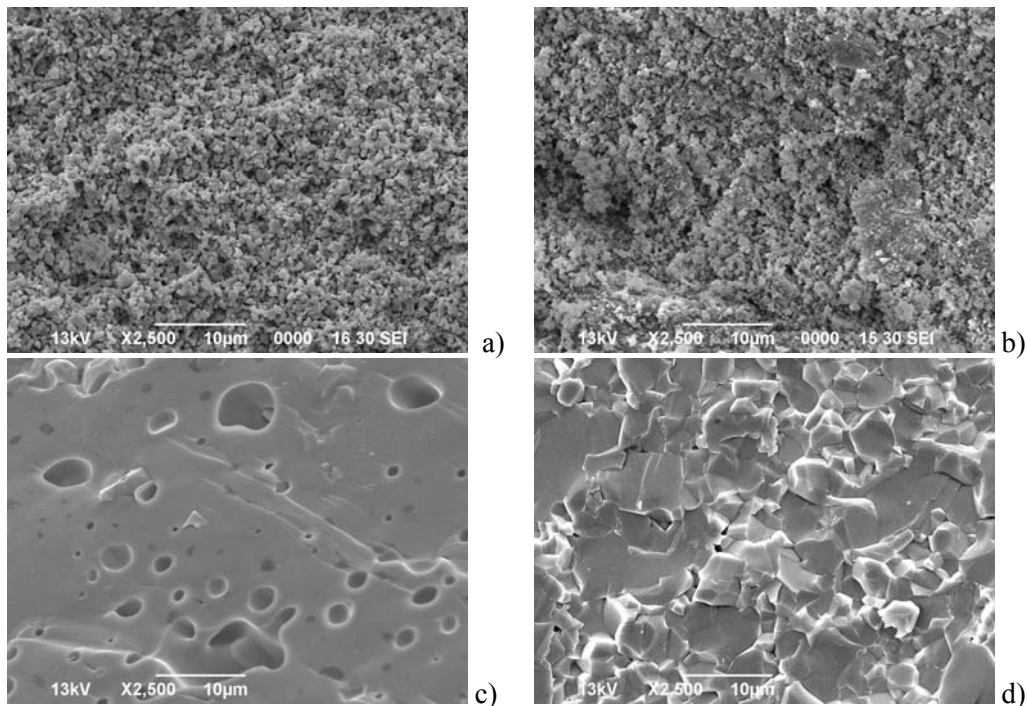


Fig. 6. SEM micrographs of (a) MT0 and (b) MT120 sintered at 1100°C for 2h and (c) MT0 and (d) MT120 sintered at 1400°C for 2h.

Spherical pores and very porous microstructure were the main characteristics for sample MT0 sintered at 1400°C for 2h. For the activated samples (especially for the samples activated 120 min) due to sintering of hard agglomerates, anisotropic distribution of phase particles and irregularly shaped closed pores has been observed.

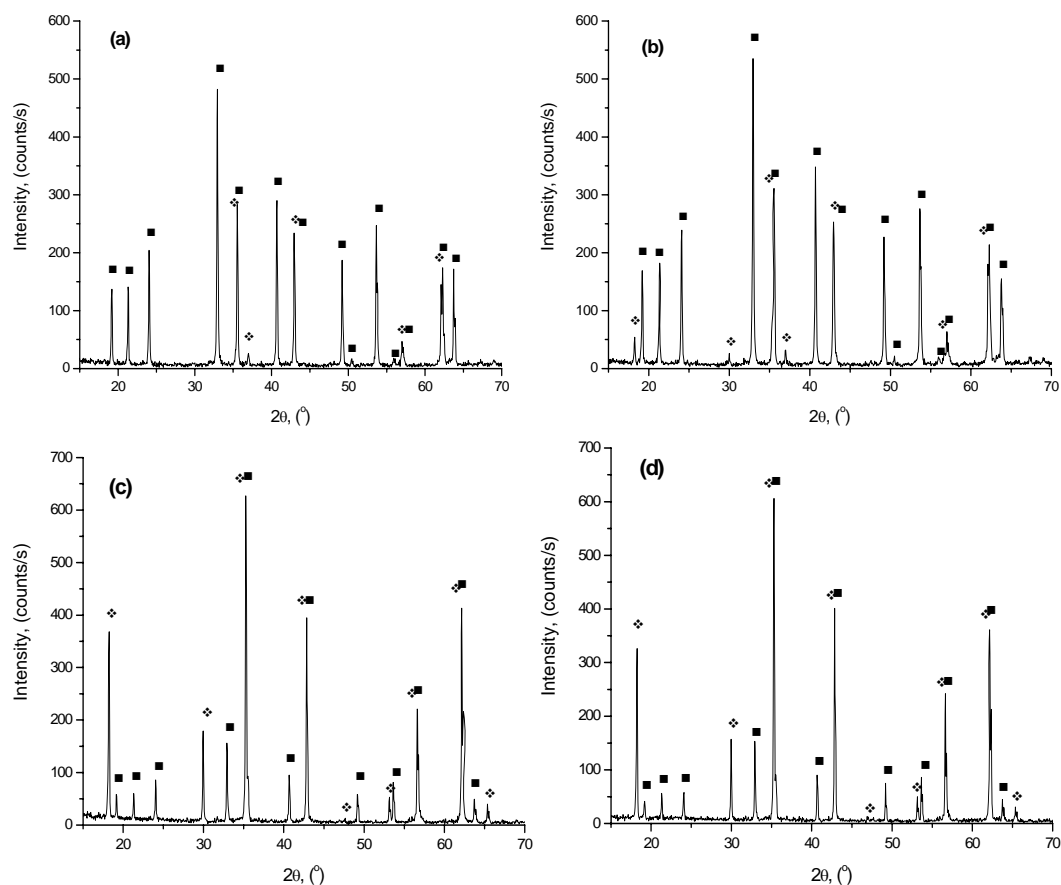


Fig. 7. XRD patterns of (a) MT0 and (b) MT120 sintered at 1100°C for 2h and (c) MT0 and (d) MT120 sintered at 1400°C for 2h (■-MgTiO₃, ◆-Mg₂TiO₄).

XRD patterns of sintered samples are presented in Fig. 7. All sintered samples consist of two phases: perovskite phase MgTiO₃ and spinel phase Mg₂TiO₄. Some reflections of these two compounds are overlapped. With the increasing sintering temperature, intensities are sharper and the ratio between two phases is changing. Based on the analysis of peak's intensities, one can notice that spinel phase concentration is more dominant within samples activated at 1400°C for 2h. The pure Mg₂TiO₄ phase was not obtained with the milling and sintering conditions we used.

Conclusion

In this paper, the influence of mechanical activation on microstructure and crystal structure, as well as the isothermal sintering of MgO-TiO₂ system, was studied. Scanning electron micrographs indicate a difference between the starting and activated powders morphology confirming the changes taking place during the mechanical activation. Based on XRD results, the phase transition of TiO₂ anatase → TiO₂ II brookite → TiO₂ rutile is observed after 5 minutes of mechanical treatment; the first appearance of the magnesium-titanate phase MgTi₂O₅ was found to occur after 20 minutes of mechanical treatment; the MgTiO₃ perovskite phase was noticed after 40 minutes. Spinel Mg₂TiO₄ phase is not possible to obtain using these milling conditions (times of activation and balls to powder mass ratio).

Also, it has been found that mechanical activation leads to particle size reduction. Differential thermal gravimetric analyses established the temperatures at which the solid state

reactions begin and showed no phase transition from TiO_2 anatase \rightarrow TiO_2 II \rightarrow TiO_2 rutile for non-activated heated sample.

XRD data of sintered samples gave information on their phase composition. After sintering, we obtained two-phase system consisted of MgTiO_3 and Mg_2TiO_4 phases. The ratio between these two compounds varied and with the increase in sintering temperature, the concentration of spinel phase, Mg_2TiO_4 , is increasing. The pure spinel phase is not possible to obtain using these conditions, as a consequence of the thermodynamic instability of spinel phase [4].

Acknowledgement

This research was performed within the projects G 142011, financed by the Ministry for Science of the Republic of Serbia and the project F-198, financed by Serbian Academy of Sciences and Arts.

References

1. G. Pfaff, Ceram. Inter., 20 (1994) 111.
2. H. Kang, L. Wang, D. Xue, K. Li, C. Liu, J. Alloys Compd., 460 (2008) 160.
3. A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, M. Valant, M. Macek-Krzmanac, D. Suvorov, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 2963.
4. N. Stubičar, A. Tonejc, M. Stubičar, J. Alloys Compd., 370 (2004) 296.
5. K. T. Paul, S. K. Satpathy, I. Manna, K. K. Chakraborty, G. B. Nando, Nanoscale Res. Lett., 2 (2007) 397.
6. T. Srećković, N. Labus, N. Obradović, Lj. Živković, Mat. Sci. Forum, 435 (2004) 453.
7. J. Xu, G. S. Collins, L. Peng, M. Atzmon, Acta Mater., 47 (1999) 1241.
8. H. H. Tian, M. Atzmon, Acta Mater., 47 (1999) 1255.
9. N. Obradović, N. Labus, T. Srećković, M. M. Ristić, Mat. Sci. Forum, 518 (2006) 131.
10. U. Steinike, B. Wallis, Cryst. Res. Tech., 32 (1997) 187.
11. S. K. Manik, P. Bose, S. K. Pradhan, Mater. Chem. and Phys., 82 (2003) 837.
12. A. Gajović, K. Furić, N. Tomašić, S. Popović, Z. Skoko, S. Musić, J. Alloys Compd., 398 (2005) 188.
13. V. Petrović, Sci. Sint., 38 (2006) 287.
14. N. Nikolić, Z. Marinković, T. Srećković, J. Mat. Sci., 39 (2004) 5239.

Садржај: Смеше MgO-TiO_2 су механички активирани у високо-енергетском планетарном млину током 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута. Фазни састав је одређен рендгенском дифракцијом. Са порастом времена млевења, примећено је смањење величине честица праха. Такође, испитан је и ефекат трибофизичке активације на микроструктуру праха методом скенирајуће електронске микроскопије. Ради испитивања термичких својстава праха, урађена је диференцијална термијска анализа. Процес синтеровања изведен је у ваздуху у температурном опсегу од 1100°C - 1400°C током 2 сата. У свим синтерованим узорцима уочено је присуство две фазе MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 али њихов међусобни однос концентрација варира у односу на температуру синтеровања.

Кључне речи: Керамика, механичка активација, синтеровање, рендгенска дифракција.

UDK 622.785:661.882

Sintering of Mechanically Activated Magnesium-titanate and Barium-zinc-titanate Ceramics

N. Obradović^{1*)}, S. Filipović¹, V.B. Pavlović¹, A. Maričić², N. Mitrović²,
I. Balać³, M.M. Ristić⁴,

¹Institute of Technical Sciences of SASA, Knez-Mihailova 35/IV,
11000 Belgrade, Serbia

²Technical Faculty Čačak, 32000 Čačak, Serbia

³Faculty of Mechanical Engineering, Belgrade University, St. Kraljice Marije 16,
11000 Belgrade, Serbia

⁴Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez-Mihailova 35,
11000 Belgrade, Serbia

Abstract:

In this article the influence of mechanical activation on sintering process of magnesium-titanate and barium-zinc-titanate ceramics has been investigated. Both non-activated and mixtures treated in planetary ball mill for 80 minutes were sintered at 1100°C and 1300°C. The influence of mechanical activation on phase composition and crystal structure has been analyzed by XRD, while the effect of activation and sintering process on microstructure was investigated by scanning electron microscopy. It has been established that temperature of 1100°C was too low to induce final sintering stage for both systems. Moreover, we concluded that barium-zinc-titanate ceramics exhibited better sinterability than magnesium-titanate ceramics.

Keywords: Ceramics; Mechanochemical processing; Sintering; SEM.

1. Introduction

Development of dielectric binary and ternary materials based on TiO₂ such as barium, strontium and magnesium-titanates, as well as barium-strontium and barium-zinc-titanates is increasing with a rapid progress in mobile and satellite communications systems. These materials can differ extremely low dielectric loss in the microwave range and high dielectric constant [1-3]. Recently barium-zinc-titanate compounds and magnesium-titanate based materials (MgTiO₃ and Mg₂TiO₄) have attracted great attention for their specific microwave properties. As a result they can be used as parts of resonators, filters and multilayer ceramic capacitors [4].

These materials are often synthesized by solid state reaction between MgO, TiO₂ and BaCO₃, ZnO, TiO₂ at relatively high temperatures [5,6]. It has been established that sintering temperature can be lowered down owing to magnesium-titanate and barium-zinc-titanate preparation in nanocrystalline form. In order to produce nanocrystalline powders and improve the final properties of advanced ceramics, among the other methods, high energy mechanical

*) Corresponding author: obradovic.nina@yahoo.com

activation can be employed. High-energy ball milling as method for nano size materials synthesis has many advantages, such as simplicity, relatively inexpensive production, applicability to any class of materials, etc [7]. Tribophysical activation is characterized by crystallite size reduction and increase of dislocation density and lattice strain [8-10]. Moreover, as a result of the reduction in cohesive dispersion domains during activation, the number of defects within the material rises, thus increasing diffusion of oxide's atoms and favoring a solid-state reaction.

Taking all this into account, the influence of mechanical activation of the MgO-TiO₂ and BaCO₃-ZnO-TiO₂ systems on phase composition, crystal structure and microstructure after sintering process has been reported in this article.

2. Experimental procedure

Mixtures of MgO and TiO₂ powders at a molar ratio MgO:TiO₂ = 2:1 were mechanically activated in a high energy planetary ball mill (Retsch type PH 100). Mixtures of BaCO₃, ZnO and TiO₂ powders at a molar ratio BaCO₃:ZnO:TiO₂ = 1:2:4 were mechanically activated, also. The milling process of MT and BZT systems was performed in air for 0 and 80 minutes. Ball to powder mixture mass ratio was 20:1. Samples were denoted as MT-0 to MT-80 and BZT-0 to BZT-80, according to the milling time.

The binder-free powders were compacted in an 8 mm diameter tool under 392 MPa pressure. Compacts were placed in an alumina boat and heated in a tube furnace (Lenton Thermal Design Type 1600). MT and BZT compacts were sintered isothermally at 1100 to 1300°C for 2h. The heating rate was 10°C/min. The morphology of obtained powders before and after heating was characterized by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6390 LV). The pallets were cracked and covered with gold in order to perform these measurements. X-ray powder diffraction patterns after milling and thermal treatment were obtained using a Philips PW-1050 diffractometer with λ Cu-K α radiation and a step/time scan mode of 0.05°/1s.

3. Results and Discussion

The influence of mechanical activation of the MgO-TiO₂ and BaCO₃-ZnO-TiO₂ systems on phase composition, crystal structure and microstructure has been described previously [11,12]. Main conclusions based upon those investigations are: a mixture of MgTi₂O₅, MgTiO₃ and MgO along with very small concentration of TiO₂ phases is observed for the samples activated 80 min, mechanical activation led to particle size reduction and the ratio between final sintering products (MgTiO₃ and Mg₂TiO₄) varied with sintering temperature. Simultaneous decrease of TiO₂ anatase, ZnO and BaCO₃ with an increase of BaTiO₃, ZnTiO₃ and Zn₂Ti₃O₈ phases are noticed after 80 min of activation although the dominant phase is a phase of BaTiO₃. 1100°C is the temperature where one can notice the existence of several phases, such as BaTiO₃, ZnTiO₃, Ba₄ZnTi₁₁O₂₇ and BaZn₂Ti₄O₁₁.

Tab. I Densities of MT-0, MT-80, BZT-0 and BZT-80 before and after sintering process, ρ (g/cm³).

T _s /milling time	non sintered		1100°C		1300°C	
	0	80	0	80	0	80
MT	1.95 (50.15)	2.36 (60.70)	2.18 (56.10)	2.86 (73.51)	3.15 (80.99)	3.43 (88.30)
BZT	2.70 (55.82)	3.35 (69.26)	3.11 (64.21)	3.81 (78.77)	3.40 (70.25)	4.56 (93.61)

The density of specimens was calculated from precise measurements of specimen's diameter, thickness and mass. Tab. I show densities before and after sintering process. Having in mind greater hardness of MgO, it is clear why the same applied pressure for MT and BZT samples resulted in different pre-sintered densities. Besides, it is obvious that mechanical activation led to better compactness of non sintered samples. Comparing density's values for sintered one, it can be noticed greatest densification for MT-80 and BZT-80 sintered at 1300°C. Also, the greatest density liken theoretical density show specimen BZT-80. It is in accordance with SEM analyses, where we established better sinterability of BZT than MT ceramics.

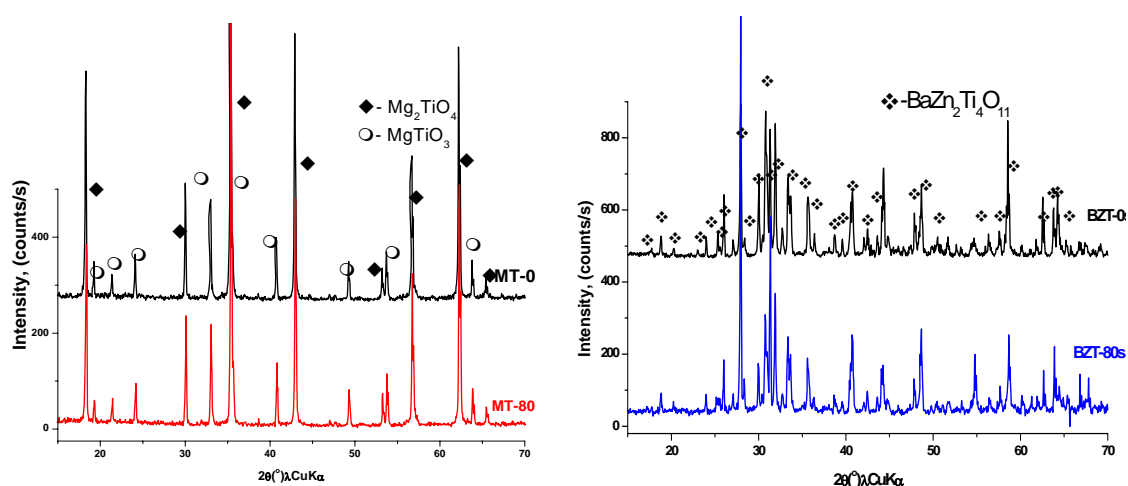


Fig. 1. XRD patterns of (a) MT-0 and MT-80, (b) BZT-0 and BZT-80 sintered at 1300°C for 2h.

Fig. 1. (a) presents X-ray diffraction patterns for MT-0 and MT-80 sintered at 1300°C for 2h. The identification of all obtained reflections has been accomplished using the JCPDS card (73-1723 for Mg_2TiO_4 and 79-0831 for MgTiO_3). As we can see, both samples consist of two phases, small amount of MgTiO_3 perovskite phase, together with the dominant Mg_2TiO_4 spinel phase. X-ray diffraction patterns of sintered BZT-0 and BZT-80 samples are given in Fig. 1. (b). The identification of all obtained reflections has been accomplished using the JCPDS card (81-2380 for $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$). Only a pure barium–zinc–titanate phase is obtained within both samples and the obtained reflections are sharp and intensive, revealing their crystal structure.

Microstructure parameter, average particle size (D_{hkl}), calculated from an approximation method [13] applied on sintered powder mixtures, are given in Tab. II. These calculations have been conducted for the most intensive reflections of Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 and $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. Some of the calculations were not possible to conduct due to great peak broadening and overlapping with some reflections of the final products. It is well known that processes of grain growth, defect disappearance and recrystallization occurred during sintering. Analyses of microstructure parameters calculated from the XRD data indicate that the grain growth with the increasing sintering temperature is present for BZT samples. In the case of MT-80, mechanical activation resulted in non-linear grain growth at higher sintering temperature, which is a desirable property for electrical measurements.

Tab. II Microstructure parameters revealed from an approximation method, D_{hkl} (nm).

sample	phase	1100°C			1300°C		
		(411)	(232)	(223)	(411)	(232)	(223)
BZT-0	BaZn ₂ Ti ₄ O ₁₁	19.07	46.53	46.73	75.23	84.87	60.37
BZT-80	BaZn ₂ Ti ₄ O ₁₁	11.16	35.10	48.29	142.98	89.94	120.80

sample	phase	1100°C			1300°C		
		(111)	(220)	(400)	(111)	(220)	(400)
MT-0	Mg ₂ TiO ₄			75.30	90.69	92.69	113.47
MT-80	Mg ₂ TiO ₄	84.10	123.85	76.80	72.09	104.87	76.49

sample	phase	1100°C			1300°C		
		(012)	(104)	(024)	(012)	(104)	(024)
MT-0	MgTiO ₃	93.30	86.10	83.40	90.96	86.67	128.29
MT-80	MgTiO ₃	92.10	112.20	90.80	90.98	92.79	78.30

Micrograph of MT-0 sintered at 1100°C for 2h is given in Fig. 2. (a). It was noticed a formation of contact necks at the beginning stadium of sintering process.

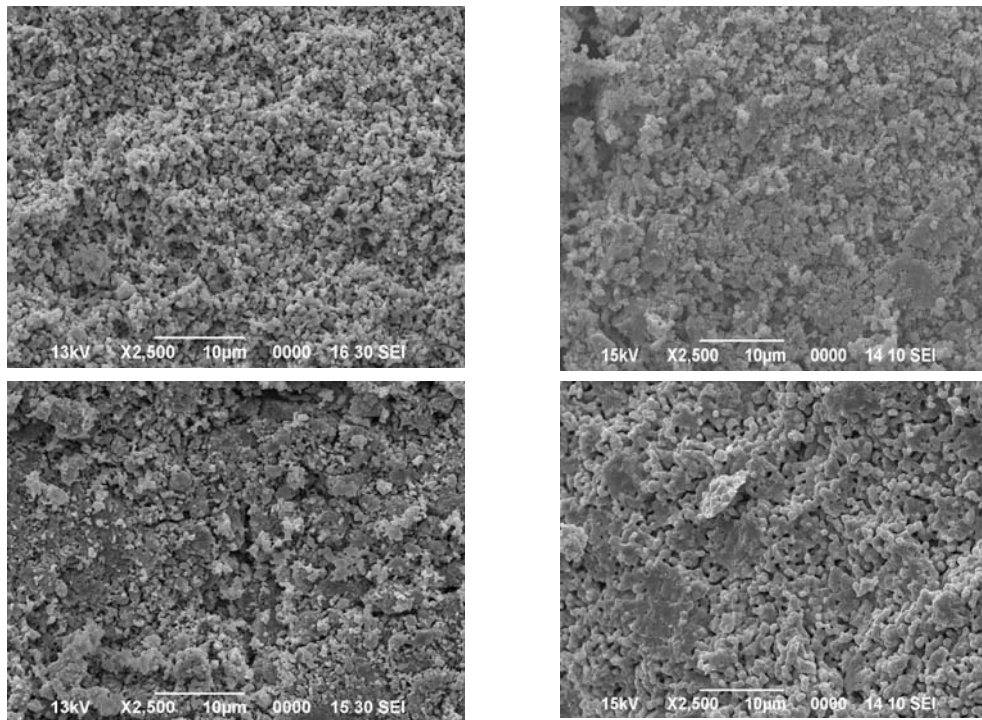


Fig. 2. SEM micrographs of (a) MT-0 ,(b) BZT-0, (c) MT-80 and (d) BZT-80 sintered at 1100°C for 2h.

Grains possess their starting shape and no relevant mass transport has been observed. Fig. 2. (b) shows BZT-0 sintered at 1100°C for 2h. Insufficiently sintered sample and formation of contact necks are the main characteristics for BZT-0, along with small particles of various compounds within the starting sintering phase. At Fig. 2. (c) is clearly visible a formation of new phases along with densification of that segment. It can be also distinguished

appearance of large pores between these grains of new phases and smaller grains of MgO and TiO₂. Micrograph of sample BZT-80 sintered at same condition is presented at Fig. 2. (d). The initial stage of sintering is still present and grains have polygonal shape. Formation of enclosed pores and presence of two different phases (ZnTiO₃ and BaZn₂Ti₄O₁₁ that are confirmed by X-ray analyses [9]) are almost homogenous arranged. In addition, it can be noticed much denser sample, so it was assumed that dominated process is densification against reaction sintering.

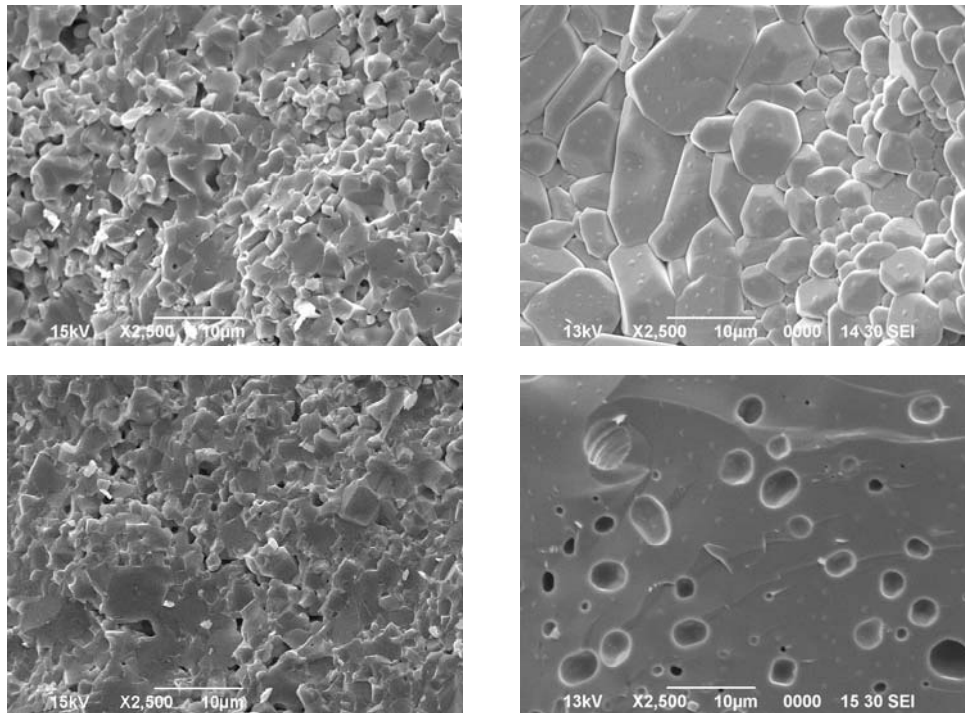


Fig. 3. SEM micrographs of (a) MT-0, (b) BZT-0, (c) MT-80 and (d) BZT-80 sintered at 1300°C for 2h.

Fig. 3. shows micrographs of samples sintered at 1300°C for 2h. Medium sintering stages along with enclosed pores are visible for sample MT-0. Presence of two different phases MgTiO₃ and Mg₂TiO₄ is observed. Smaller grains with polygonal shape (MgTiO₃), qualify fracture between the grains, while more compact area of Mg₂TiO₄ qualifies fracture through the grains. Microstructural analysis for BZT-0 sample (Fig. 3. (b)) showed non-uniform grain growth along with grains greater than 20 microns. As a result of reaction sintering process, existence of large pores has been noticed as well.

Formation of enclosed not spherical pores for sample MT-80 (Fig. 3. (c)), is indication of medium sintering phase. More compact sample and presence of fracture between grains, which is probably due to presence of agglomerates in starting powders [11], were essential features of this sample. Two different phases were present, also. Fig. 3. (d) shows micrographs of BZT-80 sintered at 1300°C for 2h. The most homogenous microstructure was obtained. Namely, pure barium–zinc–titanate phase is obtained as well as spherical and enclosed pores, 2 microns in size approximately, which is a sign of final stadium of sintering process.

4. Conclusion

In this paper influence of mechanical activation on sintering of MgO-TiO₂ and BaCO₃-ZnO-TiO₂ systems were investigated. Comparing density's values, it was found that the greatest densification has been achieved after milling process at highest sintering temperatures. It was concluded that temperature of 1100°C was too low to induce final sintering stage for both systems. Several different phases were noticed along with large pores and small grains.

Formation of various magnesium-titanate phases and pure barium-zinc-titanate phase along with densification process is observed during micrographs analysis for samples sintered at 1300°C. The pure spinel phase Mg₂TiO₄ is not possible to obtain using these conditions, as a consequence of the thermodynamic instability of spinel phase [6]. One can notice that MT samples activated 80 minutes have lower density than BZT samples which were activated for the same time, also microstructural analyses indicated it is a medium sintering stage for MT-80 and final stadium for BZT-80. As we know, MgO is very rigid and stable oxide and therefore obstructs mechanical treatment, mechanochemical reaction and sintering process [14]. Finally, presented SEM and X-ray analyses of these samples showed advantageous microstructures, with the appropriate pores/materials ratio and good candidates for application in electronic industry.

Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Science of the Republic of Serbia (Project 172057 and projects F-7 and F/198 supported by Serbian Academy of Sciences and Arts).

5. References

1. G. Pfaff, *Ceram. Inter.*, 20 (1994) 111.
2. H. Kang, L. Wang, D. Xue, K. Li, C. Liu, *J. Alloys Compd.*, 460 (2008) 160.
3. A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, M. Valant, M. Macek-Krzmanac, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 2963.
4. W. Guoqing, W. Shunhua, S. Hao, *Mat. Lett.*, 59, (2005) 2229.
5. A. Balous, O. Ovchar, M. Macek-Krzmanac, M. Valant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, (2006) 3733.
6. N. Stubicar, A. Tonjevic, M. Stubicar, *J. Alloys Compd.*, 370, (2004) 296.
7. K. T. Paul, S. K. Satpathy, I. Manna, K. K. Chakraborty, G. B. Nando, *Nanoscale Res. Lett.*, 2 (2007) 397.
8. M. G. Kakazey, L. A. Klockov, I. I. Timofeeva, T. V. Srećković, B. A. Marinković, M. M. Ristić, *Cryst. Res. Technol.*, 34 (1999) 859-866.
9. M. G. Kakazey, V. A. Melnikova, T. V. Srećković, T. V. Tomila, M. M. Ristić, *J. Mat. Sci.*, 34 (1999) 1691-1697.
10. N. Obradović, N. Labus, T. Srećković, M. M. Ristić, *Mat. Sci. Forum*, 518 (2006) 131-136.
11. S. Filipovic, N. Obradovic, V. B. Pavlovic, S. Markovic, M. Mitric, M. M. Ristic, *Sci. Sint.*, 42, (2010) 143.
12. N. Obradovic, S. Filipovic, V. Pavlovic, M. Mitric, S. Markovic, V. Mitic, N. Djordjevic, M. M. Ristic, *Ceram. Int.*, (2010), doi:10.1016/j.ceramint.2010.07.001.
13. Lj. Karanović, *Applied crystallography* (Belgrade University, Belgrade 1996) 91 (in Serbian).

-
14. N. Obradovic, S. Stevanovic, M. M. Ristic, *Powd. Met. and Met. Cer.*, 47, (2008) 63.

Садржај: У овом раду проучаван је утицај механичке активације магнезијум-титаната и баријум-цинк-титаната на њихово синтеровање. И неактивирана смеша и смеше активирани 80 минута у планетарном млину синтероване су на 1100 и 1300°C. Утицај механичке активације на фазни састав и кристалну структуру проучаван је рендгенском дифракцијом, док је ефекат активације, заједно са процесом синтеровања, праћен скенирајућом електронском микроскопијом. Установљено је да је температура од 1100°C ниска да би довела оба система до завршног стадијума синтеровања. Даље, закључили смо да баријум-цинк-титанатна керамика показује бољу синтерабилност у односу на магнезијум титанатну.

Кључне речи: Керамика; механичка активација; синтеровање; скенирајућа електронска микроскопија.

Sintering of the mechanically activated MgO-TiO₂ system

S. Filipovic^a, N. Obradovic^{a,*}, D. Kosanovic^a, V. Pavlovic^a, A. Djordjevic^b

^aInstitute of technical sciences SASA, Knez Mihailova 35/IV 11000 Belgrade, Serbia

^bSchool of Electrical Engineering, University of Belgrade, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Belgrade, Serbia

Mixtures of MgO-TiO₂ powders were mechanically activated in a planetary ball mill for a time interval from 0 to 120 minutes. The influence of the mechanical activation on the phase composition and crystal structure have been analyzed by X-ray diffraction (XRD), while the effect of the activation and sintering process on the microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Using the data obtained from XRD microstructural parameters, the volume averaged crystallite size (D), the density of dislocations (ρ_D) and the lattice strain (ϵ_{hkl}) values were calculated. Dielectric measurements were performed in order to show the variations in the dielectric constant as a function of the time of mechanical activation.

Key words: Magnesium-titanate, Mechanical activation, XRD, Electrical properties.

Introduction

Much research in the last decade has studied dielectric materials, mainly because of the rapid progress in communication systems, such as cellular phones, satellites and global positioning systems. Usage of materials for these purposes requires ceramics with a dielectric constant of 10-20, an extremely low dielectric loss, and a low-cost [1, 2]. Materials that meet appropriate properties for these applications are certainly the binary magnesium titanates, MgTiO₃ and Mg₂TiO₄ [3, 4]. These compounds have dielectric constants of 16 and 14, respectively. Moreover, the molar ratio of these phases has an influence on dielectric constant [5]. The conditions and synthesis method greatly affects the dielectric properties [6]. Extensive research revealed that mechanical activation could simplify or accelerate the solid-state reaction, which normally occurs at high temperature and/or high pressure. High-energy ball milling has many advantages, such as simplicity, a relatively inexpensive production of nano-sized powders, applicability to any class of materials, etc. During mechanical activation, powder particles are subjected to severe plastic deformation that results in the formation of a high concentration of defects. This induces enhanced atomic mobility; promotes different phenomena depending on the materials being milled [7].

In this study, the effects of mechanical activation on the phase composition, microstructure and dielectric constant of a sintered MgO-TiO₂ system were investigated.

Experimental

Mixtures of MgO (99% Sigma-Aldrich) and TiO₂ powders (99.8% Sigma-Aldrich) at a molar ratio MgO:TiO₂ = 2:1 were mechanically activated by grinding in a high energy planetary ball mill (Retsch type PH 100). The milling process was performed in air for 5, 10, 20, 40, 80 and 120 minutes at a basic disc rotation speed of 400 rpm. The ball-to-powder mixture mass ratio was 20:1. Samples were denoted as MT0 to MT120 according to the milling time. The binder-free powders were compacted using a uniaxial double action pressing process in an 8 mm diameter tool (hydraulic press RING, P-14, VEB THURINGER). Compacts were placed in an alumina boat and heated in a tube furnace (Lenton Thermal Design Typ 1600). Compacts were sintered isothermally at 1300 °C in an air atmosphere for 2 hours and a heating rate of 10 Kminute⁻¹.

X-ray powder diffraction patterns after milling and the thermal treatment were obtained using a Philips PW-1050 diffractometer with λ Cu-K α radiation and a step/time scan mode of 0.05 ° s⁻¹.

The morphology of the powders obtained after heating was characterized by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6390 LV). The pellets were cracked and covered with gold in order to perform these measurements.

Measurement of the dielectric properties was performed on a network analyzer Agilent E5062A in the range 50-500 MHz, on sintered specimens coated with silver electrodes.

Results and Discussion

It is well known that a mechanical treatment leads to a decrease in crystal size, introduction of structural defects, amorphisation, chemical reactions, etc [8]. X-

*Corresponding author:
Tel : +381-11-2027203
Fax: +381-11-2185263
E-mail: nina.obradovic@itn.sanu.ac.rs

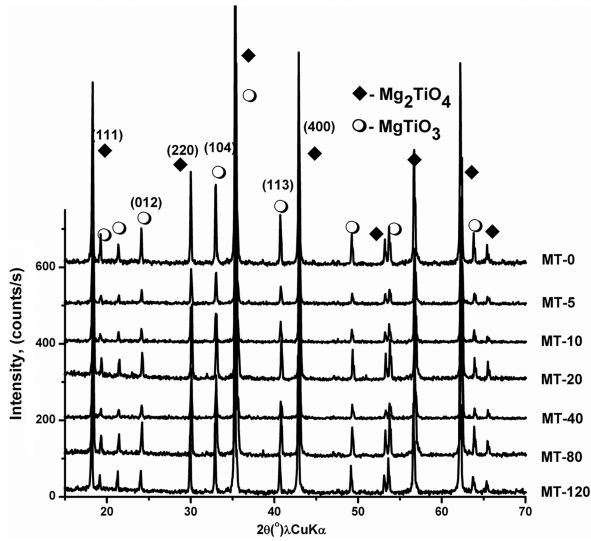


Fig. 1. XRD patterns of mixtures sintered at 1300 °C for 2 h.

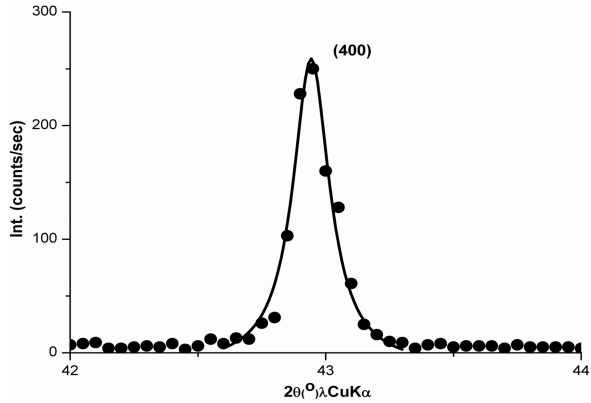


Fig. 2. XRD peak (●) for the (400) reflection of Mg_2TiO_4 fitting to a Lorentz function (line).

ray analysis of all the samples indicates the presence of two phases, $MgTiO_3$ and Mg_2TiO_4 , that were confirmed by JCPDS cards (79-0831 for $MgTiO_3$ and 79-0829 for Mg_2TiO_4), Fig. 1. Diffraction patterns showed very sharp and intensive reflections. This suggests that the processes of recrystallization and annihilation of structural defects during the sintering process were taking place.

Analysis of the broadening of Bragg reflections is a very convenient way to determine the size of crystalline domains from powder diffraction data [9]. The size of crystallites has been determined by application of Scherrer's equation:

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

where: D- crystallite size, k- Scherrer constant, λ - wavelength, β - integral breadth, and θ - angular peak position. Usually, a full width at half maximum (FWHM) instead of integral breadth is used, which brings mistakes in determining the size of crystalline domains. Taking all of this into consideration, we used the integral breadth in our calculation of microstructural parameters. First, peaks were fitted to a Lorentz function and the FWHMs obtained were used for the determination of a true value of β , as shown in Fig. 2 [9].

In Table 1 are given values of crystalline domain sizes calculated in two different ways, using the full width at half maximum (FWHM) and using the integral breadth (β). It can be noticed that values are significantly lower when using integral breadth.

Microstructural parameters obtained from Scherrer's method [10]: crystallite size (D), density of dislocations (ρ_D) and lattice strain (ϵ_{hkl}) are given in Table 2.

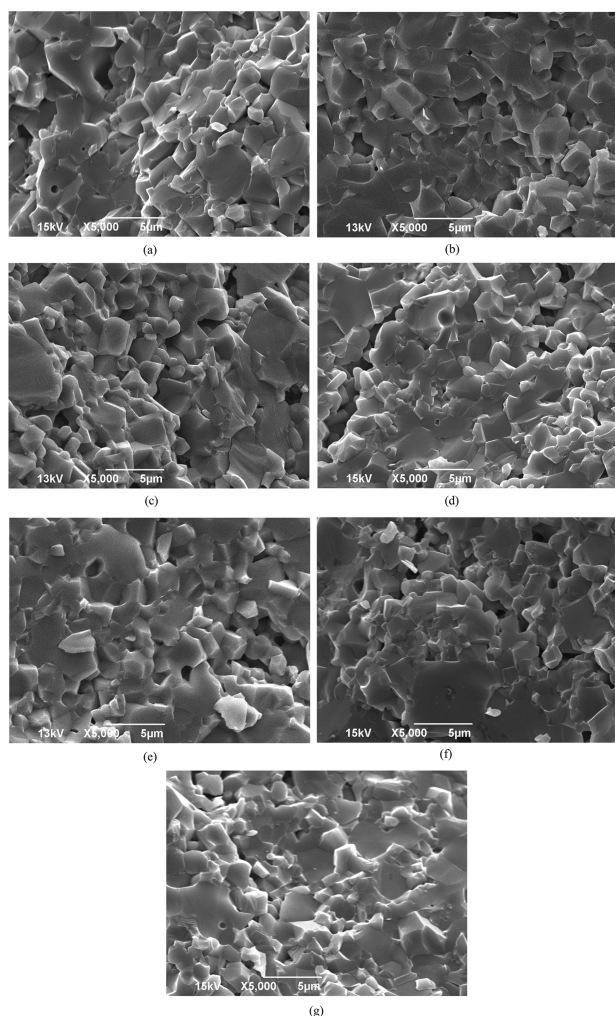
These calculations have been conducted for the most

Table 1. Comparison of D_{hkl} values calculated in different ways.

Sample	Phase	D_{hkl} (nm), using β						D_{hkl} (nm), using FWHM					
		104	113	012	111	220	400	104	113	012	111	220	400
MT0	$MgTiO_3$	62	49	71				97	77	111			
	Mg_2TiO_4				70	69	61				110	108	95
MT5	$MgTiO_3$	61	48	66				95	76	104			
	Mg_2TiO_4				50	53	49				78	83	77
MT10	$MgTiO_3$	55	60	70				86	93	111			
	Mg_2TiO_4				55	60	56				87	94	88
MT20	$MgTiO_3$	50	49	56				79	77	87			
	Mg_2TiO_4				55	58	54				86	91	86
MT40	$MgTiO_3$	52	35	48				82	54	76			
	Mg_2TiO_4				60	53	53				94	87	83
MT80	$MgTiO_3$	56	43	56				87	68	87			
	Mg_2TiO_4				53	64	55				84	101	86
MT120	$MgTiO_3$	65	57	57				103	89	90			
	Mg_2TiO_4				61	56	52				96	88	82

Table 2. Microstructural parameters obtained from Scherrer's method [10]:

Sample	Phase	D _{hkl} (nm)						ρ _D (10 ¹⁰ cm ⁻²)						ε _{hkl}						
		104	113	012	111	220	400	104	113	012	111	220	400	104	113	012	111	220	400	
MT0	MgTiO ₃	62	49	71				8	12	6				0.2	0.2	0.2				
	Mg ₂ TiO ₄				70	69	61				6	6	8				0.3	0.2	0.1	
MT5	MgTiO ₃	61	48	66				8	13	7				0.2	0.2	0.2				
	Mg ₂ TiO ₄				50	53	49				12	11	12				0.4	0.2	0.2	
MT10	MgTiO ₃	55	60	70				10	8	6				0.2	0.2	0.2				
	Mg ₂ TiO ₄				55	60	56				10	8	9				0.4	0.2	0.2	
MT20	MgTiO ₃	50	49	56				12	12	10				0.2	0.2	0.3				
	Mg ₂ TiO ₄				55	58	54				10	9	10				0.4	0.2	0.2	
MT40	MgTiO ₃	52	35	48				11	20	13				0.2	0.3	0.3				
	Mg ₂ TiO ₄				60	53	53				8	11	11				0.4	0.2	0.2	
MT80	MgTiO ₃	56	43	56				10	16	10				0.2	0.2	0.3				
	Mg ₂ TiO ₄				53	64	55				10	7	10				0.4	0.2	0.2	
MT120	MgTiO ₃	65	57	57				7	10	10				0.2	0.2	0.3				
	Mg ₂ TiO ₄				61	56	52				8	10	11				0.4	0.2	0.2	

**Fig. 3.** SEM micrographs of samples MT-0 (a), MT-5 (b), MT-10 (c), MT-20 (d), MT-40 (e), MT-80 (f), MT-120 (g)

intensive reflection, and a reflection with no overlapping. As can be noticed, the crystallite size decreases until an activation time of 40 minutes, after that an increase is observed. At the beginning of the milling process the dominant effect is grain fragmentation, which leads to a decrease in crystallite size even after sintering. Samples activated for a longer time, start to form agglomerates, as a tendency to reduce the surface free energy, and an amorphous phase during the mechanical treatment. This system has a greater amount of mechanical energy, inducing a greater system activity, increased mass transport and a larger crystal size after the thermal treatment. Beside this effect, greater changes in the microstructural parameters for MgTiO₃ phase can be observed.

Fig. 3. presents micrographs of samples sintered at 1300 °C for 2 h. All the micrographs shown indicate a medium sintering stage along with enclosed but not spherical pores. There is a noticeable presence of two different phases in all samples, one with smaller polygonal shape grains (MgTiO₃), and more compact areas of Mg₂TiO₄. With a longer activation time, an increase in the amount of the spinel phase (Mg₂TiO₄), along with more compact samples can be seen. The presence of fractures between grains, which is probably due to the presence of agglomerates in the starting powders, was observed. At Fig. 3 (d), for sample MT-20, we can observe the presence of large crack between areas, which cause lower values of the electrical characteristic, as seen in Table 3.

Table 3. shows values of the dielectric constant, calculated from capacitance measurements. The evaluation of ε_r was performed in two ways: the first was using the classical equation that relates the geometrical dimensions

Table 3. Dielectric constant of sintered samples.

Sample	ϵ_r (classical)	ϵ_r (numerical)
MT-0	14.6	12.5
MT-5	17.1	15.5
MT-10	17.2	15.5
MT-20	17.0	15.3
MT-40	17.6	15.9
MT-80	18.6	16.9
MT-120	18.4	16.6

of a sample and its capacitance; the second one was numerical, using a program that simulates electrostatic systems [11]. The program takes into account the edge effects and stray capacitance. Hence, it yields lower values for ϵ_r .

The electrical measurements showed that the dielectric permittivity of these specimens increase with the activation time, reaching a maximum value for the sample activated for 80 minutes. As can be seen, there is no significant difference between samples MT-80 and MT-120, which confirms that we reached the optimal time of mechanical activation for this system. It is known that a greater density results in a higher dielectric permittivity owing to a lower porosity. Results presented in Table 3. are in accordance with the evaluated densities [7]. Also it is known from the literature data [5] that different ratio between the phases has an influence on ϵ_r values. Since our samples consist of two different phases and there is a difference in densities, changes in dielectric constant must be contributed to both factors.

Conclusions

In this paper, we investigated changes in the microstructural, phase composition and dielectric properties of MgO-TiO₂ system sintered at 1300 °C for 2 hours. XRD analyses confirmed the presence of two phases, a dominant spinel Mg₂TiO₄ and ilmenite MgTiO₃, also used for the calculation of the microstructural parameters. These data show greater changes for the MgTiO₃ phase.

Comparing results for D_{hkl} calculated using full width at half maximum (FWHM) instead of integral breadth, we noticed differences in values of about 35%. It was shown that the dielectric permittivity of this material increases with activation time in accordance with changes in the densities and phase compositions of sintered samples. Maximum values of both the density (about 94% ρ_i) and the dielectric constant were reached for the MT-80 sample. SEM analyses confirmed the presence of two phases, along with more compact samples for longer activation times.

Acknowledgement

This research was performed within project 172057 OI funded by the Ministry for Education and Science of the Republic of Serbia.

References

1. A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, M. Valant, M. Macek-Krzmanac, and D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2963-2966.
2. E.A.V. Ferri, J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, A.T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, and E. Longo, *Mat. Chem. and Phys.* 117 (2009) 192-198.
3. Z. Li, S. Chun-Ying, and Q. Tai, *J. Inorg. Mater.* 26 (2011) 219-224.
4. A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin, M. Macek-Krzmanac, M. Valant, and D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3441-3445.
5. E.S. Kim, and S.N. Seo, *J. Kor. Ceram. Soc.* 47 (2010) 163-168.
6. A.S. Khim, J. Wang, and X. Junmin, *J. of Alloys and Comp.* 311 (2000) 181-187.
7. S. Filipovic, N. Obradovic, V.B. Pavlovic, S. Markovic, M. Mitric, and M.M. Ristic, *Sci. Sint.* 42 (2010) 143-151.
8. V.P. Pavlovic, J. Krstic, M.J. Scepanovic, J. Dojcilovic, D. M. Minic, J. Blanusa, S. Stevanovic, V. Mitic, and V.B. Pavlovic, *Cer. Inter.* 37 (2011) 2513-2518.
9. C. Weidenthaler, *Nanoscale* 3 (2011) 792-810.
10. Lj. Karanovic, *Applied Crystallography*, Belgrade University, Belgrade, in Serbian (1996) 91.
11. M.M. Nikolic, A.R. Djordjevic, M.M. Nikolic, *ES3D: Electrostatic Field Solver for Multilayer Circuits*, Artech House, Boston (2007).



Structural characterization and electrical properties of sintered magnesium–titanate ceramics

S. Filipović^a, N. Obradović^{a,*}, J. Krstić^b, M. Šćepanović^c, V. Pavlović^a, V. Paunović^d, M.M. Ristić^e

^a Institute of Technical Sciences-SASA, Knez Mihajlova 35/IV, 11000 Belgrade, Serbia

^b University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Department of Catalysis and Chemical Engineering, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia

^c Institute of Physics, University of Belgrade, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia

^d Faculty for Electronics, University of Niš, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Serbia

^e Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Serbia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2012

Received in revised form 5 December 2012

Accepted 11 December 2012

Available online 20 December 2012

Keywords:

Ball milling

SEM

Raman spectroscopy

Sintering

Titanates

ABSTRACT

In this article the influence of ball milling process on structure of MgO–TiO₂ system, as well as the electrical properties of samples after sintering, was investigated. The mixtures of MgO–TiO₂ powders were mechanically activated in a planetary ball mill for the time period from 0 to 120 min. The influence of mechanical activation and sintering on the lattice vibrational spectra was studied by Raman spectroscopy at room temperature. Structural investigations have been performed on produced powders. Nitrogen adsorption method was used to determine the BET specific surface area and pore size distribution. Unusual results have been obtained: specific surface area continuously decreased up to 40 min of activation and increased after that, reaching its minimum value of 5.5 m²/g. The Raman spectra of activated powders have shown that anatase modes have been decreasing in intensity and broadening as the time of activation extended. Also, the additional modes attributed to TiO₂ II, srilankite and rutile phases started to appear as a consequence of activation. The small differences noticed in the Raman spectra of sintered samples have been explained by structural modification of MgTiO₃ phase due to the presence of defects.

The effects of activation and sintering process on microstructure were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The electrical measurements showed difference in dielectric constant (ϵ_r), loss tangent ($\text{tg}\delta$) and specific resistance (ρ) as a function of time of mechanical treatment.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many recent investigations were based on development of materials with low dielectric loss in microwave range, because of their wide usage in modern communication devices, such as cellular telephones, antennas, and global positioning systems [1–4]. From this point of view, low-cost dielectric materials with dielectric constant of 10–20 and low dielectric losses are required. In the binary system of MgO–TiO₂, two magnesium–titanates are known, MgTiO₃ and Mg₂TiO₄, both good for applications mentioned above. These compounds have dielectric constant $\epsilon = 16$ and $\epsilon = 14$, respectively [5]. Moreover, the influence of the molar ratio of these phases on dielectric constant is registered [6]. The MgTiO₃, geikielite (rhombohedral of ilmenite structure with space group R $\bar{3}$), is formed above 600 °C and it is stable in the range from room temperature to its melting point [7,8]. The Mg₂TiO₄ (cubic of inverse spinel type with space group Fd $\bar{3}$ m) is formed at temperatures above 1150 °C and undergo a phase transition in the process

of cooling at ~ 1000 °C to a tetragonal modification (space group P4₁22) [9].

So far, many methods for the preparation of MgTiO₃ and Mg₂TiO₄ were reported in literature, such as thermal decomposition of peroxide precursors, hydrothermal mechano-chemical complexation routes, sol–gel routes, auto-ignited method, chemical coprecipitation and metalorganic solution deposition technique [4,10]. The solid-state reaction by grinding in mill is often used method, due to its simplicity, inexpensiveness, applicability, etc. In addition, it is well known that mechanical activation could simplify or accelerate solid-state reaction, reducing temperatures of chemical reaction or sintering temperature [11]. The intention of this work was to determine influence of mechanical treatment on structure of milling mixtures and changes in electrical properties of sintered samples.

2. Experimental procedure

Starting components were MgO (99% Sigma–Aldrich) and TiO₂ powders (99.8% Sigma–Aldrich). Mixtures at a molar ratio MgO:TiO₂ = 2:1 and ball to powder mixture mass ratio 20:1 were mechanically activated in a high energy planetary ball mill device (Retsch type PH 100), with zirconia-oxide vials and balls. Milled pow-

* Corresponding author. Tel./fax: +381 11 2185 263.

E-mail address: obradovic.nina@yahoo.com (N. Obradović).

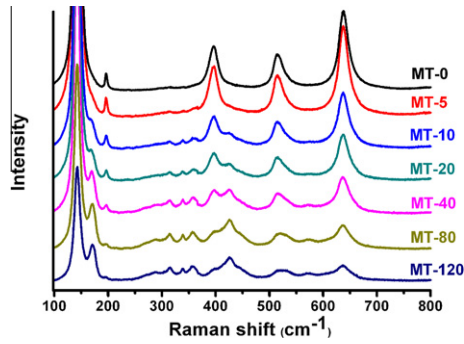


Fig. 1. Raman spectra of non-milled and ball milled powders. Some spectra are up-shifted for clarity.

ders have been labeled as MT- t , where t denoted the time of milling, and MTS- t , for sintered samples. The morphology of obtained powders have been investigated by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6390 LV). Textural characteristics of starting MgO:TiO₂ mixture and milled powder, were determined by N₂ physisorption method. Measurements were carried out using a Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan at -196 °C temperature after outgassing pretreatment of the samples at 110 °C for 18 h.

The binder-free powders were compacted using the uniaxial double action pressing process under pressure of 392 MPa in an 8 mm diameter tool (Hydraulic press Ring, P-14, Veb Thuringer). The compacts were placed in an alumina boat and heated in a tube furnace (Lenton Thermal Design Type 1600) and sintered isothermally at 1300 °C in air atmosphere for 2 h and the heating rate of 10 °C min⁻¹. The density of specimens was calculated from the measurements of their diameter, thickness and mass.

The Raman scattering measurements of powders and sintered pellets were performed by a TriVista TR557 triple spectrometer equipped with a nitrogen-cooled CCD detector. The spectra were collected in backscattering micro-Raman configuration using 514 nm line of a mixed Ar⁺/Kr⁺ laser with output power 30 mW. Measurements were carried out in the range of 100–1500 cm⁻¹ at room temperature.

The measurements of specific electrical resististance, capacitance and loss tangent of samples were performed in the frequency range from 20 Hz to 1 MHz with a LCR meter Agilent 4284A, on sintered specimens coated with silver electrodes.

3. Results and discussion

There are three different polymorphs of TiO₂ at ambient conditions: body-centered tetragonal structure of *anatase* (space group

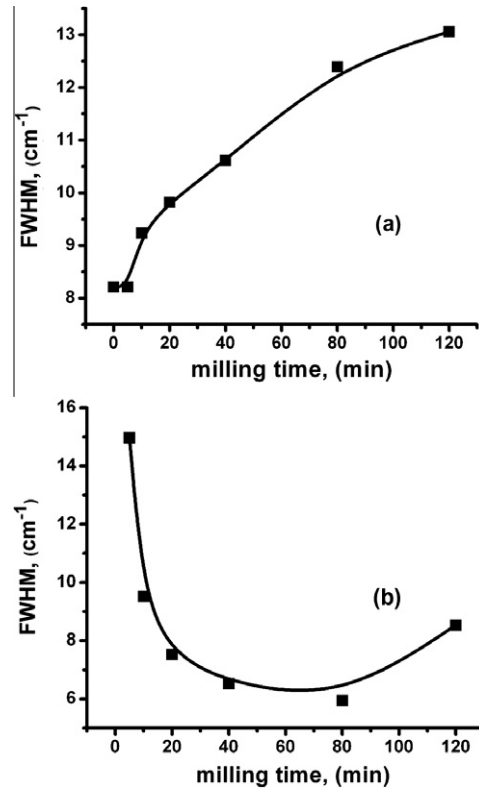


Fig. 2. (a) FWHM for anatase E_{g(1)} Raman mode at ~142 cm⁻¹ as a function of milling time. (b) FWHM for TiO₂ II mode at ~338 cm⁻¹ as a function of milling time.

I4₁/amd), orthorhombic *brookite* (*Pbca*), and tetragonal *rutile* (*P4₂/mnm*). According to the factor group analyses there are six Raman active modes in anatase (A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g) [12], four Raman active modes in rutile (A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g) [13], whereas 36 vibrational bands are predicted in brookite phase [14]. Besides, TiO₂ has two

Table 1
Position and assignments of all observed bends.

Sample	Position and assignments																
	143	-	196	-	-	-	-	-	-	396	-	-	-	515	-	-	637
MT-0	■	-	■	-	-	-	-	-	-	■	-	-	-	■	-	-	■
MT-5	■	-	■	-	-	▲	-	-	▲	■	-	-	-	■	-	-	■
MT-10	■	▲	■	-	-	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	-	-	■
MT-20	■	▲	■	-	-	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	-	-	■
MT-40	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	-	▲	■	-	▲	▲	■	▲	▲	■
MT-80	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	◇	▲	■	◇	▲	▲	-	▲	-	■
MT-120	■	▲	■	▲	▲	▲	▲	◇	▲	■	◇	▲	▲	-	▲	▲	■

■-anatase, ▲-TiO₂ II, ◇- srilankite, ►- rutil

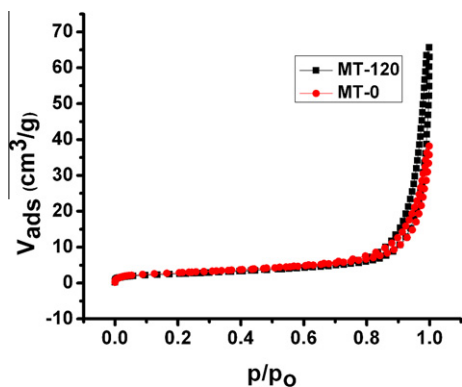


Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for the samples MT-0 and MT-120.

Table 2
Results obtained by N₂ sorption.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)
MT-0	15.8	0.051	0.047
MT-5	10.4	0.038	0.033
MT-10	7.7	0.026	0.024
MT-20	6.4	0.034	0.037
MT-40	5.5	0.029	0.031
MT-80	7.8	0.033	0.034
MT-120	9.2	0.048	0.054

high-pressure phases: TiO₂ II with orthorhombic structure (space group *Pbcn*), and monoclinic srilankite (*P2₁/c*) [15]. At the pressure higher than 2.56 GPa, TiO₂ II is irreversibly formed from anatase and rutile [16]. On the other side, MgO, as a cubic crystal with inversion symmetry, has no first-order Raman active modes [17].

The Raman spectra of non-milled powders and those milled for different time intervals in the range of 100–800 cm⁻¹ are shown in Fig. 1. All Raman modes in the spectra of non-milled powder can be assigned to the Raman active modes of anatase crystal [12] as follows: ~143 cm⁻¹ (E_{g(1)}), 196 cm⁻¹ (E_{g(2)}), 396 cm⁻¹ (B_{1g(1)}), 515 cm⁻¹ (combination of A_{1g} and B_{1g(2)}) that cannot be resolved at room temperature [18]) and 637 cm⁻¹ (E_{g(3)}). The anatase modes are dominant in Raman spectra of all activated powders, although their intensities decrease and widths increase as the time of activation extended.

In addition to anatase modes, barely noticeable a few new bands between 300 and 400 cm⁻¹ in Raman spectra of MT-5 quite visible in MT-10 spectra, can be assigned to TiO₂ II phase [16]. In the Raman spectra of the powders activated for more than 80 min, the weak shoulders, which can be assigned to srilankite and rutile phases [16,19], are also present. The position of all observed Raman modes obtained by deconvolution of the Raman spectra into a series of separated Lorentzian shape peaks using last-squares optimization method, as well as their assignments, are summarized in the Table 1. As it can be seen, there are no significant shifts in the bend positions. Small blue shifts with extended activation time, noticed for the E_{g(2)} anatase mode at ~196 cm⁻¹ and TiO₂ II modes at ~170 and ~267 cm⁻¹, most probably are the consequence of the variation in crystal position of oxygen atoms, as well as increased nonstoichiometry and lattice strain introduced by mechanical treatment.

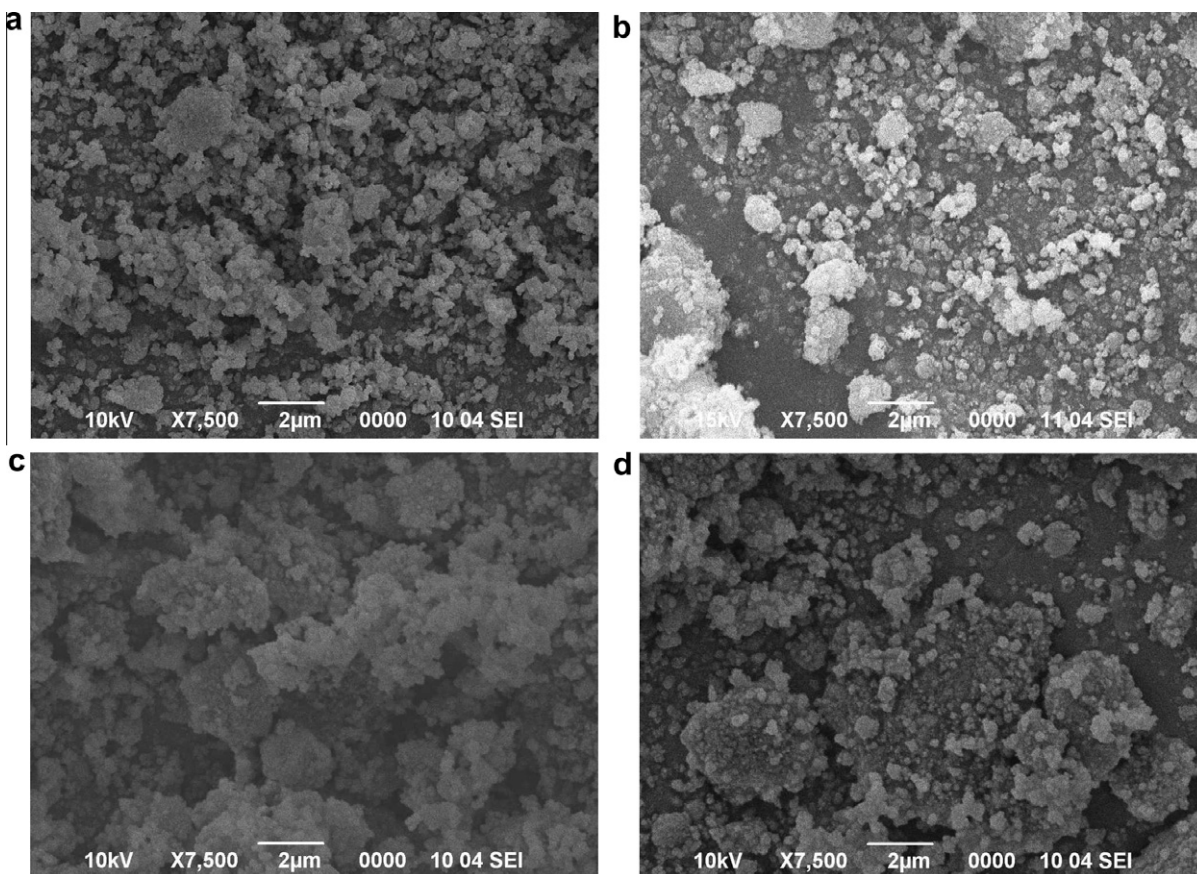


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the samples (a) MT-0, (b) MT-10, (c) MT-40 and (d) MT-80.

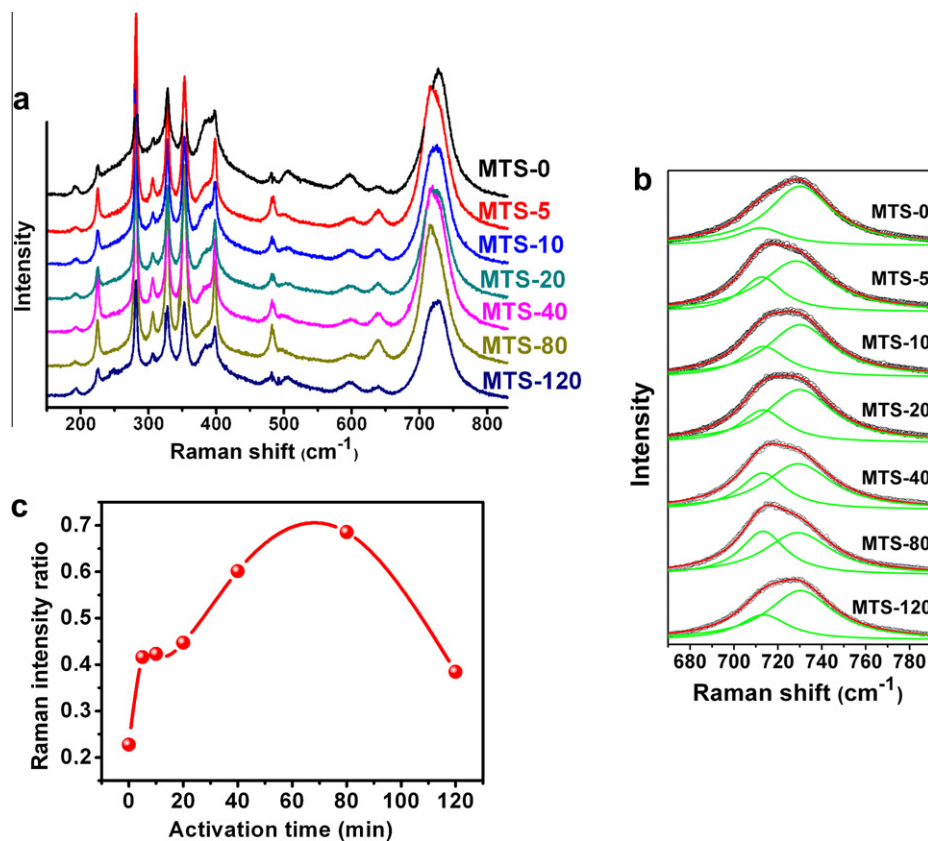


Fig. 5. (a) Raman spectra of samples sintered at 1300 °C. Some spectra are up-shifted for clarity. (b) Raman feature at about 730 cm⁻¹ (o) fitted by a sum (thick lines) of two Lorentzian peaks (thin lines). (c) Intensity ratio of Lorentzian peaks at ~713 and ~730 cm⁻¹. The line is just a guide for the eye.

Table 3
Electrical properties of sintered samples at 1 MHz frequency.

Sample	ϵ_r	$\text{tg}\delta \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^6 (\Omega\text{cm})$	d (% d_t)
MT-0-1300	29.3	9.37	3.43	84.17
MT-5-1300	31.2	8.54	3.90	87.76
MT-10-1300	30.7	8.40	3.99	88.45
MT-20-1300	29.0	8.43	4.24	88.35
MT-40-1300	30.0	8.24	4.28	89.79
MT-80-1300	31.6	8.04	4.37	92.02
MT-120-1300	33.4	8.29	3.73	90.99

For more detailed investigation of the structural changes due to mechanical activation, Raman mode of anatase at ~142 ($E_{g(1)}$) and TiO₂ II mode at ~338 cm⁻¹ are particularly analyzed [19]. In the Fig. 2 full width at half maximum (FWHM) is shown for modes mentioned above as a function of milling time. A growth of $E_{g(1)}$ linewidth for the period of activation longer than 5 min (Fig. 2(a)), together with the decrease in the intensity and broadening of all anatase modes (Fig. 1) can be explained by fragmentation of anatase grains and introducing defects during treatments. Note also that the appearance of new TiO₂ phases, srilankite and rutile (which according to the literature have Raman modes at about 151 cm⁻¹ [15] and ~143 cm⁻¹ [13], respectively), can influence the broadening of the Raman feature at ~142 in the powders activated for more than 40 min. On the other hand, mode of TiO₂ II (Fig. 2(b)) exhibits completely different trend: FWHM of this mode decreases with activation time for the treatment shorter than 80 min, but starts to increase for longer activation time. Such behavior points out not only to formation and gradual ordering of TiO₂ II phase at the beginning of activation, but also to the fragmentation and disorder of this phase that begins after 80 min of milling.

The nitrogen sorption isotherms are very similar shape for all samples. According to the IUPAC recommendation for classification of adsorption isotherms, obtained isotherms are corresponding to Type II isotherms, whereas the hysteresis loops can be classified as Type H1 [20]. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for sample MT-0 and MT-120 are presented in Fig. 3.

The results obtained by N₂ sorption measurements are summarized in Table 2. An unusual behavior may be noticed: specific surface area, as well as total pore volume, decreases with milling time, reaching minimum values of 5.5 m²/g and 0.029 cm³/g respectively, and after 80 min starts to increase. There are few possible reasons which can contribute to the reduce of specific surface area (SSA) for approximately 65%. An irregular morphology of MgO can be observed in SEM micrograph of MT-0, whereas TiO₂ has smaller spherical particles (Fig. 4). The decrease in BET surface area may be associated to the agglomeration of small unstable TiO₂ particles. The irregular morphology of MgO was broken during the milling process and the pore structure destructed [21,22], which could also lead to decrease in SSA owing to cold welding of MgO attired particles. Furthermore, the reason for unexpected behavior of SSA can be related to the disappearance of anatase and appearance of new phase of TiO₂ II (Fig. 2(b)), having lower SSA than starting oxides. After 40 min of activation, the new phase starts to create in the form of larger particles produces greater SSA. Due to longer time of milling treatment these particle start to behave like the mechanical activation and fragmentation is at the beginning.

The microstructure analyses of MgO–TiO₂ system have showed that the initial MgO powder consisted of irregularly shaped agglomerates with a size of 2 microns approximately and spherical particles TiO₂ with size of 150 nm. For the activated samples, formation of soft agglomerates has been noticed as a formation of new phase, because of mechanically induced particles deforma-

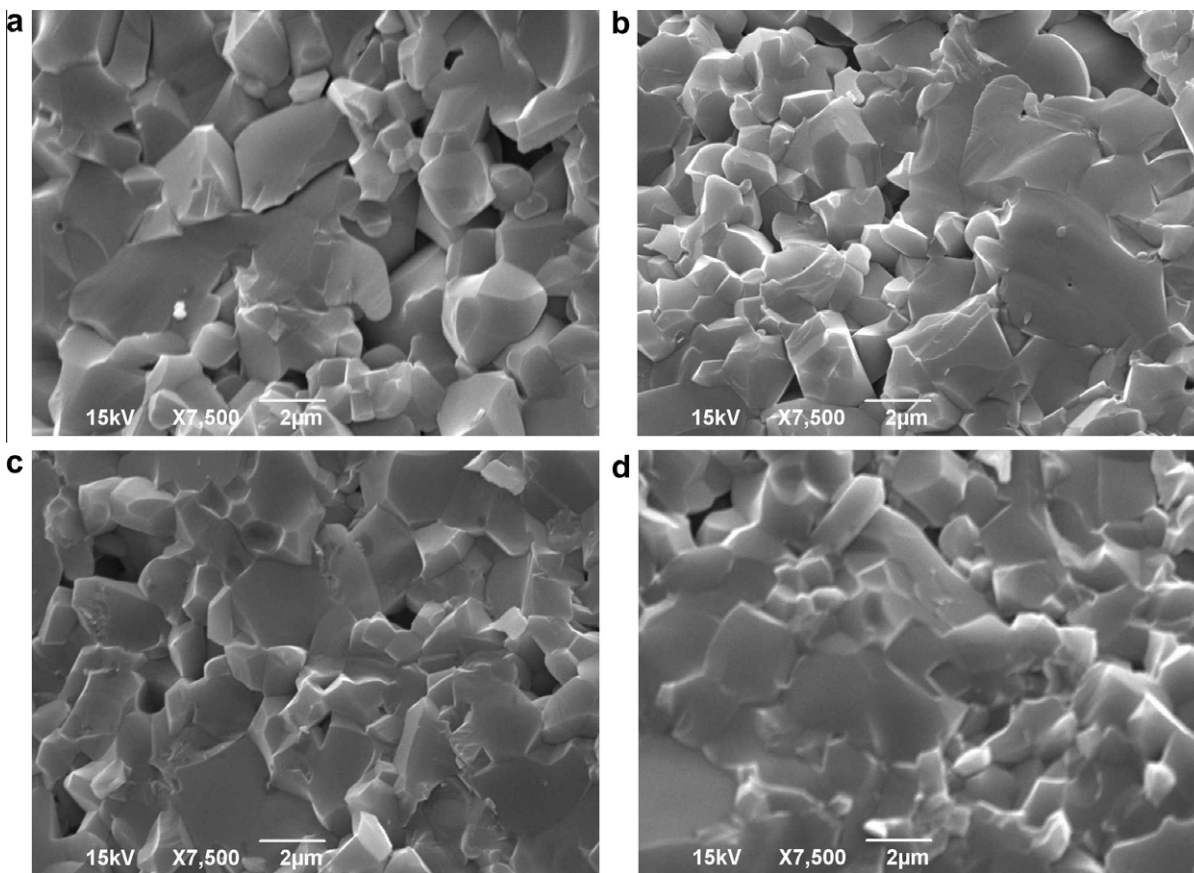


Fig. 6. SEM micrographs of samples (a) MT-0-1300, (b) MT-20-1300, (c) MT-80-1300 and (d) MT-120-1300.

tion, which is in agreement with Raman spectroscopy. The micrograph of the sample MT-80 indicates particle fragmentation.

The Raman spectra of the samples obtained by sintering non-milled and milled powders at 1300 °C are shown in Fig. 5. During the treatment at a higher temperature, two phased system (MgTiO_3 and Mg_2TiO_4) is formed [23]. According to the factor group analyses, MgTiO_3 there are ten Raman active modes $5A_g + 5E_g$, whereas spinel Mg_2TiO_4 has five ones ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$). All ten bands corresponding to MgTiO_3 were observed in the Raman spectra of sintered samples at the following position: 225 cm^{-1} (A_g), 282 cm^{-1} (E_g), 307 cm^{-1} (A_g), 353 cm^{-1} (E_g), 398 cm^{-1} (A_g), 485 cm^{-1} (E_g), 504 cm^{-1} (A_g), 638 cm^{-1} (E_g), $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$ (A_g) [24,25]. On the other hand, it is hard to resolve the Raman modes that originated from Mg_2TiO_4 phase, as they are at the similar positions as the modes of MgTiO_3 and partially overlapped with them [26]. Besides, an additional Raman feature, noticed at 596 cm^{-1} , is assigned to MgTiO_3 II. These high-pressure MgTiO_3 phase with the lithium-neonate structure may be metastable quench phase of perovskite [8].

As it can be seen from Fig. 5(a), all Raman spectra of sintered samples are almost identical, considering the number and position of the main features. The only difference observed is in the relative intensity and shape of some features, and special attention is dedicated to the analysis of the Raman feature at about 720 cm^{-1} . Deconvolution of this feature by two separated Lorentzian shape peaks using last-squares optimization method for sintered samples is shown in Fig. 5(b). The positions of these peaks in all spectra are at ~ 713 and $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$, but their intensity ratio varies. First of these peaks at $\sim 713 \text{ cm}^{-1}$ can be Raman mode ascribed to the vibrations of O atoms in TiO_6 octahedrons of ordered MgTiO_3 structure [27]. The appearance of the mode at $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of structural order-disorder at short-range, suggesting the presence of $[\text{TiO}_5]$ complex clusters and defects

(oxygen vacancies) introduced by mechanical activation and subsequent sintering [27]. Note that $[\text{TiO}_6]$ and $[\text{TiO}_5]$ complex clusters in the sintered samples studied here can also belong to the Mg_2TiO_4 structure. So, the intensity ratio of the Raman features at ~ 713 and $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$, presented in Fig. 5(c), can be use as an indicator of structural ordering and concentration of oxygen vacancies. This indicates that mechanical activation before sintering can decrease the concentration of oxygen vacancies into the lattice, resulting in a more ordered structure of sintered samples. However, the activation is able to increase the degree of structural order into the lattice just for shorter activation time (up to 80 min), whereas extension of this process is associated with structural disorder.

Values of electrical measurements, dielectric permittivity (ϵ_r), loss tangent ($\text{tg}\delta$) and specific resistance (ρ , given in Ωcm) as well as densities obtained after sintering (d , given in percents of theoretical density) as a function of time of mechanical treatment are given in Table 3. The results pointed out that the dielectric permittivity of these specimens increase with activation time. Also it is known from the literature data that different ratio between phases has influence in ϵ_r values [6]. It is believed that the densities play an important role in controlling dielectric loss. The $\text{tg}\delta$ value is generally affected not only by the lattice vibration modes, but also by the pores, the second phases, the impurities, the lattice defect, crystallizability and inner stress [28]. The increase in activation time is beneficial to the densification after sintering and crystallizability until the loss tangent value reaches the minimum. The further increase in activation time is result in the appearance of abnormal grains and pores after sintering process and consequently leads to the increase of the $\text{tg}\delta$ value [29]. Specific resistance increase with milling time until 80 min is probably induced with existence large crack between areas. Sample MT-

120–1300 has more compact structure and consequently lower values of specific resistance.

Micrographs of samples sintered at 1300 °C for 2 h indicate medium sintering stage along with enclosed but not spherical pores and two different phases, Fig. 6, which is in accordance with results obtained with Raman spectroscopy. Presence of fracture between grains, which is due to presence of agglomerates in starting powders, was noticed. Observing morphology of MT-120–1300, may be noted that it is the most homogeneous structure, which cause the higher values of dielectric constant.

4. Conclusion

In this article the influence of ball milling process on the structure of MgO–TiO₂ system, along with its influence on electrical properties of post-sintering samples was investigated. The Raman spectroscopy of activated powders pointed out phase transition of anatase, through high pressure TiO₂ II and srilankite, to the most stable rutile phase. In addition, the mechanical strain have led to the small blue shift of low-frequency modes of anatase and TiO₂ II, whereas the intensity decrease and broadening of anatase bands have been the consequences of grain fragmentation and introducing defects during the mechanical activation. The results obtained by nitrogen adsorption are in agreement with those obtained by Raman, as well as SEM measurements.

The Raman spectroscopy, like as scanning electron microscopy of sintered samples, points out to structural modifications depending on duration of mechanical activation before sintering process. The variation in the Raman spectra of the sintered samples indicates that mechanical treatment decreases concentration of oxygen vacancies and increases the degree of structural order for activation time up to 80 min. Moreover, the structural ordering is followed by increasing density and reducing dielectric loss tangent of sintered samples. The most ordered sample MTS-80 with maximal density has minimal value of dielectric loss tangent, which makes it a good candidate for application in electronic industry.

This study has shown that mechanical activation and subsequent sintering, with proper choice of processing parameters, can improve the structural and electrical properties of sintered magnesium-titanate ceramics.

Acknowledgement

This research was performed within project 172057 OI financed by the Ministry for Education and Science of the Republic of Serbia.

References

- [1] A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3441–3445.
- [2] Z. Li, S. Chun-Ying, Q. Tai, *J. Inorg. Mater.* 26 (2011) 219–224.
- [3] N. Stubičar, A. Tonejc, M. Stubičar, *J. Alloys Comp.* 370 (2004) 296–301.
- [4] M.K. Suresh, J.K. Thomas, H. Sreemoolanadhan, C.N. George, A. John, S. Solomon, P.R.S. Wariar, J. Koshy, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 761–765.
- [5] A. Belous, O. Ovchar, D. Durylin, M. Valant, M. Macek-Krzmanac, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2963–2966.
- [6] E.S. Kim, S.N. Seo, *J. Korean Ceram. Soc.* 47 (2010) 163–168.
- [7] J. Zabicky, G. Kimmel, E. Goncharov, F. Guirado, Z. Kristallogr. Suppl. 30 (2009) 347–352.
- [8] J.A. Linton, Y. Fei, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* 84 (1999) 1595–1603.
- [9] H.St.C. O'Neill, D.R. Scott, *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 315–323.
- [10] H. Kang, L. Wang, D. Xue, K. Li, C. Liu, *J. Alloys Comp.* 460 (2008) 160–163.
- [11] S. Filipovic, N. Obradovic, V.B. Pavlovic, S. Markovic, M. Mitric, M.M. Ristic, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 143–151.
- [12] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324.
- [13] M. Rezaee, S.M.M. Khoie, K.H. Liu, *CrystEngComm* 13 (2011) 5055–5061.
- [14] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins, *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57–62.
- [15] H. Dutta, P. Sahu, S.K. Pradhan, M. De, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 153–164.
- [16] A. Gajović, M. Stubičar, M. Ivanda, K. Furić, *J. Mol. Struct.* 563–564 (2001) 315–320.
- [17] R.G. Schlecht, H.K. Bockelmann, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 930–932.
- [18] M. Šćepanović, S. Aškrabić, V. Berec, A. Golubović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Kremenović, Z.V. Popović, *Acta Phys. Pol.*, A 115 (2009) 771–774.
- [19] X. Pan, X. Ma, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4098–4103.
- [20] S.J. Greg, K.S. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London/New York, 1967.
- [21] A. Rougier, S. Soiron, I. Haihal, L. Aymard, B. Taouk, J.M. Tarascon, *Powder Technol.* 128 (2002) 139–147.
- [22] T. C. Alex, R. Kumar, A. J. Kailath, S. K. Roy, S. P. Mehrotra, *Physicochemical changes during mechanical activation of boehmite*, Proceedings of the XI International seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010) 898–904.
- [23] N. Obradović, S. Filipović, V.B. Pavlović, A. Maričić, N. Mitrović, I. Balać, M.M. Ristić, *Sci. Sinter.* 43 (2011) 145–151.
- [24] C.H. Wang, X.P. Jing, W. Feng, J. Lu, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 034112–034112-6.
- [25] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, *J. Solid State Chem.* 124 (1996) 353–359.
- [26] S. Kumar, R. Kumar, B.H. Koo, H. Choi, D.U. Kim, C.G. Lee, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117 (2009) 689–692.
- [27] E.A.V. Ferri, J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, E. Longo, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 192–198.
- [28] W. Lei, J.H. Zhu, X.H. Wang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4066–4069.
- [29] N. Obradović, S. Filipović, V. Pavlović, V. Paunović, M. Mitrić, M.M. Ristić, *Acta Phys. Pol.*, A 120 (2011) 322–325.