

**UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU**

mr Nina N. Obradović, dipl. fiz. hem.

**UTICAJ ADITIVA NA SINTEROVANJE SISTEMA
ZnO-TiO₂ SAGLASNO TRIJADI
"SINTEZA-STRUKTURA-SVOJSTVA"**

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

Beograd, 2007.

MENTORI:

Prof. dr Dragica Minić

Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Akademik Momčilo M. Ristić, redovni član SANU

Srpska akademija nauka i umetnosti

ČLANOVI KOMISIJE:

Doc. dr Nikola Cvjetičanin

Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Vanredni prof. dr Vladimir Pavlović

Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Predgovor

Ova doktorska disertacija urađena je u okviru projekta 142011 G "Proučavanje međuzavisnosti u trijadi "sinteza-struktura-svojstva" za funkcionalne materijale".

U okviru ove doktorske disertacije rešavan je problem sinteze cink-titanata i uticaja aditiva na sinterovanje sistema ZnO-TiO₂. Doktorska disertacija "Uticaj aditiva na sinterovanje sistema ZnO-TiO₂ saglasno trijadi "sinteza-struktura-svojstva"" urađena je u Institutu tehničkih nauka – SANU.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod neposrednim rukovodstvom mentora prof. dr Dragice Minić, profesora Fakulteta za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i akademika Momčila M. Ristića. Ovom prilikom im se zahvaljujem na velikoj i nesebičnoj podršci, korisnim diskusijama i savetima tokom mog istraživačkog rada.

Kompleksnost istraživanja zahtevala je upotrebu različitih metoda sinteze, analize i karakterizacije materijala. Iz tog razloga ova istraživanja su realizovana u više laboratorija i uz pomoć velikog broja mojih kolega. Zahvaljujem na saradnji dr Miodragu Mitriću (INN Vinča), dr Nebojši Mitroviću (Tehnički fakultet u Čačku), dr Marii Vesni Nikolić i dr Zorici Marinković Stanojević (Institut za multidisciplinarna istraživanja), dr Milošu Bokorovu (Biološki fakultet u Novom Sadu).

Dragim kolegicama i kolegama iz Instituta tehničkih nauka – SANU, mr Slavici Savić, mr Nebojši Labusu i Suzani Stevanović, mojim neposrednim saradnicima, izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci koju su mi pružili prilikom nastojanja da ova disertacija postane stvarnost.

Takođe zahvaljujem dr Vladimiru Pavloviću, vanrednom prof. Poljoprivrednog fakulteta i doc. dr Nikoli Cvjetićaninu, sa Fakulteta za Fizičku hemiju, na iscrpnim diskusijama i sugestijama koje su bile od izuzetne pomoći.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici kaja me je strpljivo, sa puno ljubavi i razumevanja podržavala, pre svega mojoj majci Nadi i sinu Andriji, koji je moja inspiracija.

Beograd, 2007.

Nina Obradović

SADRŽAJ

1. OPŠTI DEO.....	1
1.1. Pojam strukture materijala u trijadi "sinteza-struktura-svojstva".....	2
1.2. Principi strukturne hijerarhije i defekti strukture.....	5
1.2.1. Makrostruktura.....	5
1.2.2. Mikrostruktura.....	5
1.2.3. Kristalna struktura.....	6
1.2.4. Atomska struktura.....	8
1.2.5. Elektronska struktura.....	9
1.3. Mehanička aktivacija i mehanohemijaska sinteza materijala.....	11
1.3.1. Opšti principi mehaničke aktivacije.....	11
1.3.2. Mehanohemijaska sinteza materijala.....	15
1.3.3. Uticaj defekata kristalne strukture na aktivnost disperznog materijala.....	16
1.4. Sinterovanje materijala.....	18
1.4.1. Opšti principi.....	18
1.4.2. Aktivirano sinterovanje.....	19
1.4.3. Reakciono sinterovanje.....	20
1.4.4. Kinetika sinterovanja.....	22
1.5. Sistem ZnO-TiO₂-MgO.....	25
1.5.1. Faza ZnO.....	25
1.5.2. Faza TiO ₂	26
1.5.3. Faza MgO.....	28
1.5.4. Faza spinela Zn ₂ TiO ₄	28
1.5.5. Dijagram stanja sistema ZnO-TiO ₂	29
1.5.6. Sinteza i sinterovanje cink-titanata sa dodatkom aditiva.....	32
2. EKSPERIMENTALNI RAD I REZULTATI.....	39
2.1. Mehanička aktivacija polaznih prahova.....	40
2.1.1. Mlevenje.....	40
2.1.2. Mikrostrukturna analiza.....	40

2.1.3. Rendgensko-difrakciona analiza.....	47
2.1.4. Termijska analiza.....	50
2.2. Presovanje aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂.....	54
2.3. Izotermno sinterovanje ispresaka mehanički aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO.....	58
2.4. Neizotermno sinterovanje ispresaka mehanički aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO.....	61
2.4.1. Mikrostruktura sinterovanog sistema ZnO-TiO ₂ -MgO.....	64
2.4.2. Kristalna struktura sinterovanog sistema ZnO-TiO ₂ -MgO.....	76
2.5. Infracrvena spektroskopija sinterovanih uzoraka.....	83
2.6. Električna svojstva sinterovanih uzoraka.....	86
3. DISKUSIJA.....	93
4. ZAKLJUČAK.....	117
5. LITERATURA.....	122

UTICAJ ADITIVA NA SINTEROVANJE SISTEMA ZnO-TiO₂ SAGLASNO TRIJADI "SINTEZA-STRUKTURA-SVOJSTVA"

Izvod

U okviru ove doktorske disertacije detaljno i sistematski je proučen uticaj aditiva magnezijum oksida na sintezu i sinterovanje sistema ZnO-TiO₂.

Smeša prahova ZnO, TiO₂, MgO (0, 1,25 i 2,50 masenih % MgO), mehanički je aktivirana mlevenjem u visokoenergetskom planetarnom mlinu u toku 15 minuta. Metodama skenirajuće elektronske mikroskopije i rendgenske difrakcije analizirane su strukturne promene u materijalu koje se dešavaju tokom mehaničkog tretmana.

Diferencijalnom termijskom analizom određene su karakteristične temperature u intervalu 20-1100°C. Takođe je detaljno ispitan uticaj mehaničke aktivacije na presovanje prahova. Proučavano je sinterovanje u izotermnim uslovima na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C, kao i reakciono sinterovanje u neizotermnim uslovima u temperaturnim intervalima od sobne do 800, 900, 1000 i 1100°C pomoću dilatometrijske analize. Rendgenostrukturnim proučavanjem uzoraka sinterovanih izotermni utvrđen je fazni sastav dobijenog materijala, a mikrostrukturne karakteristike skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Analizom mikrostrukturnih parametara aktiviranih smeša utvrđeno je da se suštinske mikrostrukturne promene odigravaju uglavnom u kristalnoj strukturi ZnO. U toku mehaničkog dejstva dolazi do značajnog smanjenja veličine kristalita cink-oksida, povećanja gustine dislokacija i mikronaprezanja u njegovoj kristalnoj strukturi, dok kod titan-dioksida nije primećena takva pojava.

Uticaj aditiva na reakciju u čvrstoj fazi između ZnO i TiO₂ praćen je u izotermnim i neizotermnim uslovima. Predložen je mehanizam sinterovanja, utvrđeno je da se sa dodatkom aditiva temperatura početka reakcionog sinterovanja neznatno menja, reakcija formiranja spinela (cink-ortotitanata) se pomera ka višim temperaturama, ali se najveće zgušnjavanje nakon procesa sinterovanja, kako izotermnog tako i neizotermnog, dešava upravo kod smeše sa najvećom koncentracijom dodatog aditiva.

Ispitivanjem električnih svojstava utvrđeno je da električna otpornost opada sa frekvencom i temperaturom sinterovanja ali i da raste sa dodatkom aditiva.

Na samom kraju, zaključujemo da smo našim istraživanjima predstavljenim u ovoj doktorskoj disertaciji, definisali zavisnosti između sinteze i svojstava, koja direktno vezuje

sintezu i strukturu odn. strukturu i svojstva, čime je dat i doprinos prognozi svojstava materijala.

Ključne reči: Mehanička aktivacija, Sinterovanje, Sistem ZnO-TiO₂, Dodatak aditiva

THE ADDITIVE INFLUENCE ON SINTERING OF ZnO-TiO₂ SYSTEM ACCORDING TO TRIAD "SYNTHESIS-STRUCTURE-PROPERTIES"

Abstract

In this doctoral dissertation the influence of additive addition on the synthesis and sintering of zinc-titanate, Zn₂TiO₄, was studied.

The powder mixtures of ZnO, TiO₂ and MgO (0, 1.25 and 2.50 weight % MgO) were mechanically activated by milling using a high-energy ball mill for 15 minutes. Structural changes of the material that occur during mechanical treatment were analyzed using the scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. The characteristics maximums in the temperature range 20-1100°C were determined using differential thermal analysis. Isothermal sintering on temperatures 800, 900, 1000 and 1100°C as well as non-isothermal reaction sintering at the same temperatures were studied. X-ray diffraction was employed to determine a phase composition of sintered samples. Scanning electron microscopy was used in order to determine the phase microstructure evolution.

Analysis of microstructural parameters revealed that essential microstructural changes occur mainly in the crystal structure of ZnO. Mechanical activation caused significant reduction of zinc oxide crystallite size, and increase of dislocation density and microstrains in the crystal structure. These phenomena were not observed for titanium dioxide.

The influence of additive addition on solid state reaction between ZnO and TiO₂ was studied in isothermal and non-isothermal conditions. It was established that MgO addition has no influence on sintering temperatures, that moves the temperature of the beginning of reaction to higher temperatures and lags the formation of spinel (zinc-titanate), but the highest densification, after isothermal as well as non-isothermal sintering, is observed within mixture with highest content of mentioned additive.

The electrical resistivity data revealed a clear decrease with increasing sintering temperatures as well as slight increase with MgO addition.

And finally, we can conclude that observed results presented within this doctoral dissertation gave dependences between synthesis and properties, which directly combine synthesis and structure as well as structure and properties.

Keywords: Mechanical activation, Sintering, ZnO-TiO₂ system, MgO addition

1. OPŠTI DEO

1.1. Pojam strukture materijala u trijadi "sinteza-struktura-svojstva"

Problem dobijanja materijala unapred zadatih svojstava uslovljen je usmerenom sintezom materijala, što je osnovni problem savremene nauke o materijalima. Pojam "usmerena sinteza" pretpostavlja mogućnost da se po zadatom kompleksu svojstava materijala unapred odredi njegov hemijski i fazni sastav, metode dobijanja, režimi obrade, tj. da se dobije celokupna informacija neophodna za proizvodnju datog materijala.

Zadatak usmerene sinteze može se smatrati završenim ako su uspostavljene fundamentalne veze dva tipa: veza "svojstva" sa "strukturom" \mathbf{F} i veza "strukture" sa "tehnologijom" \mathbf{f} , pri čemu "struktura" igra ulogu parametra preko kojeg se izražava zahtevana veza $\Phi = \mathbf{F} \cdot \mathbf{f}$ ("svojstvo" i "tehnologija"). Određivanje funkcije \mathbf{F} zadatak je fizike čvrstog stanja, dok je funkcija \mathbf{f} predmet proučavanja kvantne hemije čvrstog tela, kristalohemije i fizičke hemije čvrstog stanja. Funkcija Φ određuje se multivarijacionom analizom i ima ograničen fenomenološki značaj [1].

Struktura zauzima centralno mesto u kompleksu nauke o materijalima (sl. 1.1.). Glavna specifičnost strukture je "strukturna hijerarhija" koja dopušta da se govori o "strukтури strukture": makro-, mikro-, atomskoj, kristalnoj i elektronskoj strukturi [2]. Najgrublji vid strukture je makrostruktura. Sledeći, finiji nivo je mikrostruktura koja je određena specifičnim mikrostrukturnim konstituentima čiji su pojavni oblici granice zrna, pore, domeni... Za svaki element mikrostrukture postoji i karakteristična atomska struktura koja se manifestuje u vidu tačkastih defekata, dislokacija, površinskih i zapreminskih defekata. U taj nivo strukture spadaju i defekti kristalne rešetke nastali usled odstupanja jedinjenja od stehiometrijskog sastava, gde se umesto primese u rešetki "rastvara" praznina. Sledeći nivo u ovoj hijerarhiji struktura su kristalna struktura, i dalje, elektronska struktura. Postojanje samo dva poslednja tipa strukture karakterišu neorganski, monokristalni, stehiometrijski, bezprimetni i bezdefektni materijali. U principu, struktura materije ne završava se elektronskim nivoom. Razmatra se takođe i struktura atomskih jezgara kristala. Međutim, sa izuzetkom nekoliko specifičnih primena (npr. analiza Mesbauerovih spektara ili izotopskih defekata) elektronski nivo sasvim je dovoljan za razmatranje svojstava materijala [3].

Svaka od pomenutih autonomnih struktura nezavisno utiče na strukturu materijala, za razliku od nestrukturnih svojstava koja karakterišu materiju i zavise samo od njene prirode. Tako se može govoriti o doprinosu električnom otporu elektronske strukture (elektron-elektronski doprinos), kristalne (elektron-fononski), atomske (primetni), mikrostrukture

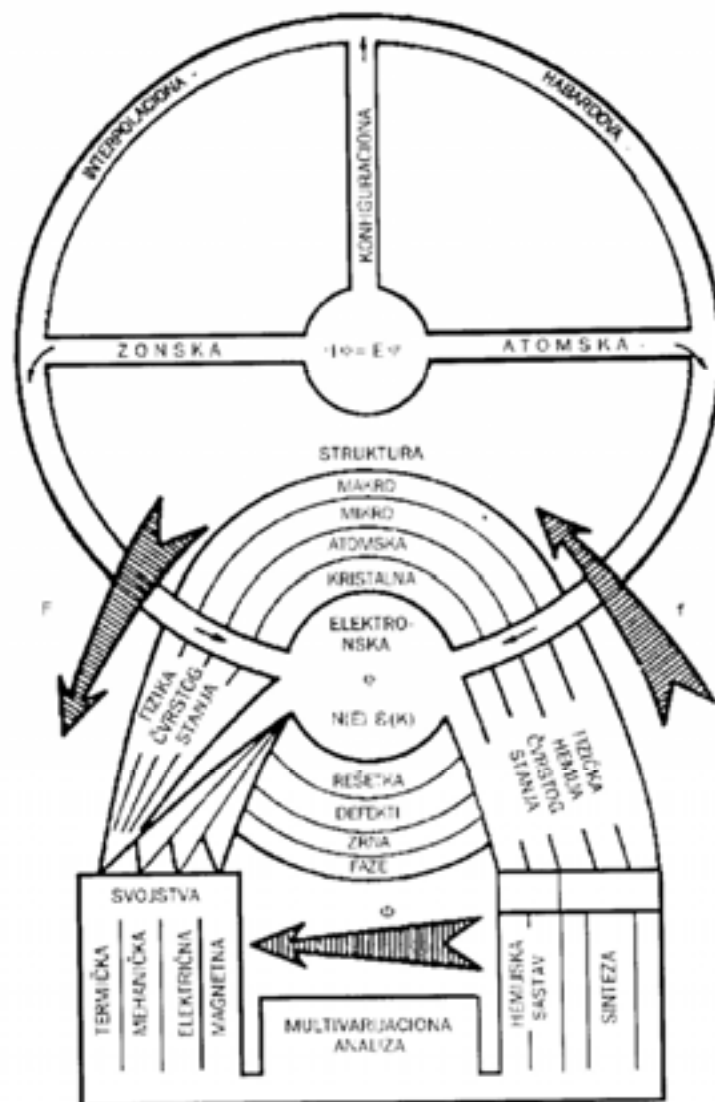
(doprinos granice zrna) i makrostrukture (doprinos na račun poroznosti uzoraka). Karakterističan slučaj je zavisnost električne i termičke provodljivosti od fazne strukture [4].

Kako svaki od nivoa strukture, od najgrublje do najfinije, na specifičan način i nezavisno utiče na strukturalna svojstva materijala, pojedini nivoi se mogu proučavati izdvojeno, njima svojstvenim metodama. Međutim, bez obzira što je taj pristup donekle jednostavniji, za celovito sagledavanje većine fenomena potrebno je, a za neke i neophodno, razmatrati i uticaje interakcije određenog vida, koje postoje između različitih nivoa strukture datog materijala. Nesporno je, takođe, da se svaka nefenomenološka analiza, bilo koje "podstrukture", mora graditi i na poznavanju strukture dubljeg nivoa. Recimo, shvatanje građe granice zrna moguće je samo njihovim razmatranjem na atomskom nivou. Isto tako, potpuno proučavanje dislokacione strukture kristala ne može se izvršiti, ako se pri tom ignoriše konkretna simetrija njegove kristalne rešetke. Karakteristične veličine parametara rešetke mogu se sukcesivno rešiti samo na elektronskom nivou određivanjem konfiguracije atoma, kojoj odgovara minimalna energija elektronskog kolektiva [3].

Elektronska struktura je u tom smislu, iako je "elektron isto tako neiscrpan kao i atom", poslednja karika u hijerarhijskoj sukcesivnosti podstrukture. Preko nje mogu se izraziti svi drugi tipovi strukture. Otuda se i zadatak prognoze svojstava svodi na opisivanje osobenosti njihove elektronske strukture.

Termin "tehnologija" obuhvata skup svih relevantnih informacija koje određuju tehnološke operacije za proizvodnju nekog materijala, počevši od izbora polaznih komponenti, tj. od hemijskog sastava, načina dobijanja-metodama međudejstva u čvrstoj, tečnoj ili gasovitoj fazi, pa do obrade mehaničke, termičke ili visokokoncentrovanim fluksevima energije.

Na osnovu brojnih eksperimentalnih podataka može se reći da tehnološke operacije kreiraju strukturu materijala na taj način da je moguće uspostavljanje funkcionalne veze između strukture i tehnologije f . U odnosu na funkciju F (svojstva-struktura), funkcija f (struktura-tehnologija) je nešto manje proučena, pa je zbog toga neophodno svestranije bavljenje njome, jer je ona neophodna u proučavanju novih materijala, teoriji koja pokušava da na osnovu datih fizičkih, hemijskih, fizičko-hemijskih i tehničkih svojstava materijala, ponudi sve informacije potrebne za njegovu proizvodnju, tj. da nađe način na koji svojstva materijala zavise od tehnologije njegovog dobijanja, što postaje moguće ukoliko je poznato kako svojstva zavise od strukture F i kako struktura zavisi od tehnologije f .



Sl. 1.1. Principi prognoze svojstava materijala [1]

Materijale karakterišemo njihovim svojstvima, kao što su provodnost (električna ili toplotna), magnetna propustljivost, plastičnost, koja oni pokazuju u interakciji sa elektromagnetnim, toplotnim, mehaničkim ili nekim drugim dejstvima. Specifičnosti reagovanja različitih materijala, koja zapravo definišu njihova svojstva, posledica su odziva strukture materijala na spoljašnje pobude bilo kog porekla. Drugim rečima, svojstva materijala određena su njihovom strukturom tako da se može govoriti o funkcionalnoj zavisnosti svojstava od strukture, **F**.

1.2. Principi strukturne hijerarhije i defekti strukture

Moguća su dva pristupa izučavanju realne strukture čvrstih tela: kristalografski i termodinamički. U realnoj strukturi čvrstog tela postoje odstupanja od stroge periodičnosti beskonačnog idealnog kristala. Odstupanje od regularnog rasporeda atoma je uslovljeno njihovim toplotnim kretanjem i prisustvom različitih, statistički raspoređenih defekata.

Mehanička obrada čvrstog tela u mlinovima nije samo način dobijanja disperznog materijala, već i mogućnost za generisanje strukturnih defekata različitog tipa i stvaranje novih oblika strukture.

Predlagani su različiti principi klasifikacije strukturnih defekata. U nekim od njih su za osnovu uzimane geometrijske karakteristike defekata. Defekti su podeljeni u odnosu na broj dimenzija u kojima se oni pružaju, a koje prevazilaze dimenzije atoma na tačkaste, linijske, površinske i zapreminske. Strukturni defekti se retko javljaju izolovano, oni utiču jedni na druge i mogu među sobom da reaguju. Pošto nije lako uvek razdvojiti defektne delove, obično se govori o defektnim stanjima čvrstog tela u celini.

1.2.1. Makrostruktura

Grubi defekti materijala lokalizovani u granicama makrostrukture su pukotine, makrouključci, raslojavanja i naslage koje u toku mehaničke obrade nastaju u materijalu.

1.2.2. Mikrostruktura



Sl. 1.2. Spoljna i unutrašnja površina kristala: a-spoljna površina polikristalnog praha koju obrazuju zasebna zrna (sekundarne čestice), b-spoljna (1) i unutrašnja (2) površina kod pojedinačnog zrna [2]

Sva nesavršenstva kristala su ograničena u prostoru. Površine i granice zrna predstavljaju se kao oblasti gde prestaje periodična struktura i pojavljuje se nehomogenost. Površina kristala je granica razdvajanja između disperzne ili neprekidne čvrste faze, s jedne strane, i neprekidne tečne ili gasovite faze, s druge, a granica zrna predstavlja granicu koja deli dve neprekidne čvrste faze. Za razliku od takozvanih primarnih kristalita, različita zrna često posmatramo kao sekundarne čestice. Razlikuju se unutrašnja i spoljašnja površina kristalita (sl. 1.2.) [5].

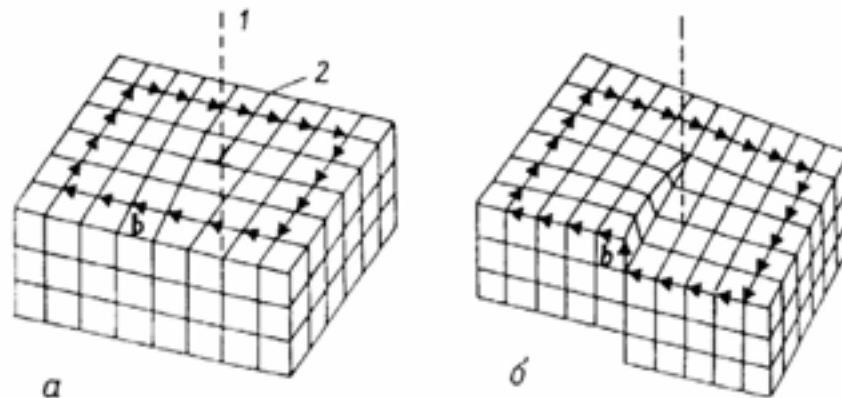
Spoljašnja površina je geometrijska ukupna površina svih čestica kada se ne uzimaju u obzir samo njena hrapavost i postojanje pora. Dopunska površina granice razdvajanja između disperzne čvrste faze i neprekidne tečne ili gasovite faze, a takođe hrapavost ili poroznost smatraju se unutrašnjom površinom. Ona može biti otvorena ili zatvorena. U nekim slučajevima posmatraju se i dimenzije površine primarnih kristalita. Takve ocene se mogu pokazati netačnim, s obzirom da nemaju jasno fizičko značenje, ukoliko primarni kristaliti nisu ograničeni slobodnom površinom. Ipak, ukoliko su primarni kristaliti ograničeni oblašću u kojoj se nalazi skup dislokacija, i ukoliko one utiču na reakcionu sposobnost u interesu istraživača je ocena tih oblasti, makar i formalna.

U kompaktnim polikristalnim uzorcima se takođe nalaze zasebna zrna. To je mikrostruktura metala, legura, sinterovanog materijala. Zasebna zrna su "slepljena" po svojim granicama. Kao posledica postojanja skupa dislokacija u oblasti zrna mogu postojati specifične granice zrna-malougaone i visokougaone (nazivi odražavaju razliku u veličini uglova između rešetki susednih zrna). Oblasti kristala različite orijentacije, razdvojene su granicama zrna u kojima se strukturna periodičnost narušava, ali se ne prekida.

Pore se po morfološkoj definiciji dele na zatvorene i otvorene. Otvorene pore su povezane međusobno i sa površinom čvrste materije. Oblik i raspored pora ima važnu ulogu u reakcionoj sposobnosti kristala.

1.2.3. Kristalna struktura

Pomeranja atoma (ili jona, molekula) iz ravnotežnih položaja i deformacija međuatomskih (ili međujonskih, međumolekulskih) rastojanja stvaraju naprezanja i defekte unutar kristalne strukture. U ovom slučaju prostorni raspored je narušen u oblasti međuatomskog rastojanja u jednoj dimenziji. Dislokaciju karakteriše linija dislokacije i Burgersov vektor. Pod linijom dislokacije se podrazumeva linija koja razdvaja oblast narušene strukture od ostalog kristala.

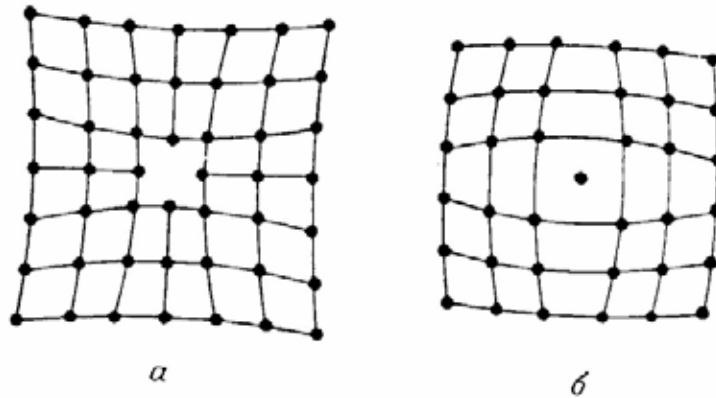


Sl. 1.3. Burgersov vektor kod ivične (a) i zavojite (b) dislokacije
b-Burgersov vektor, 1-linijska dislokacija, 2-atomska ravan [2]

Duž nje prolazi granica neuređenosti, a u njoj bližoj okolini (takozvano jezgro dislokacije) se obrazuje oblast maksimalno narušene strukture. Burgersov vektor izražava apsolutnu vrednost i pravac pomeranja atoma u kristalnoj rešetki. On ima istu apsolutnu vrednost u bilo kojoj tački pomeranja. Ako je Burgersov vektor usmeren u normalnom (perpedikularnom) pravcu na liniju dislokacije, takva dislokacija se naziva ivičnom (sl. 1.3.).

U slučaju zavojite dislokacije Burgersov vektor je paralelan liniji dislokacije koja je zatvorena (sl. 1.3.). Dislokacija ne može da se završi unutar kristala. Ona se završava ili sama na sebi, ili njeni krajevi izlaze na površinu kristala ili na neki drugi defekt kristalne rešetke. Pod gustom dislokacija podrazumeva se njihova srednja vrednost koja preseca jediničnu površinu (1cm^2).

Za opis defektnih struktura, indukovanih mehaničkom obradom, pored nabrojanih, koriste se i podaci o dimenzijama primarnih kristalita. Svaki realni kristal (monokristal ili zasebno zrno polikristala) sastavljen je od mnogih koherentnih graničnih oblasti, tzv. kristalita, primarnih kristalita, subzrna i mozaičnih blokova. Takva podela na primarne kristalite moguća je u okvirima teorije dislokacija. Dislokacije obrazuju zidove po kojima se graniče kristaliti. Takva oblast može, na primer, biti ograničena malougaonom granicom zrna. Strukturni defekti stvaraju narušenost i naprezanja u svojoj okolini (sl. 1.4.). Ti poremećaji su uzrok unutrašnjih naprezanja. Vrsta, koncentracija i raspodela defekata određuju prirodu i intenzitet unutrašnjih napona u čvrstom telu.



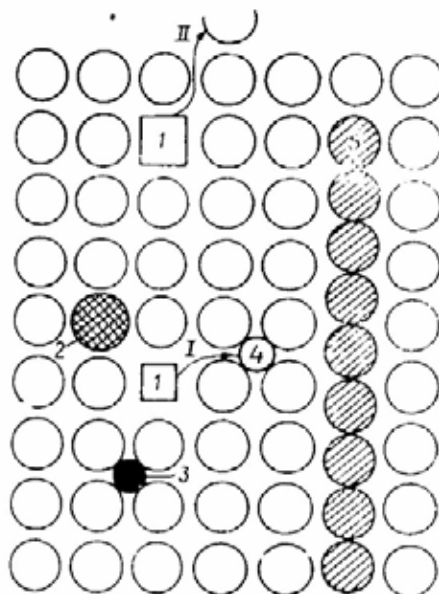
Sl. 1.4. Narušenost strukture rešetke u jednoj ravni
a-u blizini vakancije, b-u okolini intersticijskog atoma [2]

1.2.4. Atomska struktura

Bezdimenzionalni ili tačkasti defekti u sve tri dimenzije imaju atomske razmere. Takav defekt se suštinski razlikuje od jedno- ili dvo-dimenzionalnih defekata, pre svega po tome što se može naći u termodinamičkoj ravnoteži. Osim toga, tačkasti defekt se može javiti i kao rezultat spoljnog dejstva, na pr. u toku mehaničke obrade. U tom slučaju postoje odstupanja od ravnotežne koncentracije.

Ako jedan od čvorova idealne kristalne rešetke ostane nezauzet, tako nastala konfiguracija se naziva vakantnim centrom ili prosto vakancija. Kao suprotnost tome kristal može imati atom (sopstveni ili uvedeni) u intersticijskom mestu. To znači da, ili atom kristala domaćina, ili atom hemijski različit od onih koji obrazuju kristalnu rešetku, ulazi u kristal (u ovom slučaju hemijski defekt se smatra strukturnim) pri čemu u njemu zauzima mesto koje se ne podudara sa čvorom rešetke.

Moguć je, takođe, i ulazak stranih atoma u postojeći vakantni centar. Pri tom, zbog promene elektronske strukture stranog atoma u nesvojstvenom okruženju mogu nastati strukturne promene koje zahvataju više od jednog međuatomskog rastojanja. Uključenje dopunskog atoma u gusto pakovan sloj vodi zgušnjavanju materijala. Par koji uključuje blisko raspoređen primesni atom uključka i vakanciju, obrazuje tzv. Frenkeljev defekt, a migracija atoma iz čvora kristalne rešetke napolje obrazuje Šotkijev defekt. Tačkasti defekti dejstvuju međusobno i mogu da obrazuju skup [6].



Sl. 1.5. Tačkasti (atomski) defekti kristalne rešetke: 1- vakancija, 2- primesni atom uključka, 3- primesni atom u intersticiji, 4- atom u intersticijskom mestu, 5- nakupina jona (8 atoma umesto 7), I- Frenkeljev defekt, II- Šotkijev defekt [6]

Od kristalnog materijala se često u toku mehaničke obrade stvara amorfna struktura. S tačke gledišta atomske strukture, amorfnu strukturu karakteriše odsustvo uređenja na daljinu i gubitak periodičnog rasporeda strukturnih jedinica. Ako se uporedi amorfna struktura sa idealnom i defektnom kristalnom strukturom, uočavaju se sledeće definicije:

- idealna struktura: prostorna periodičnost strukturnih jedinica,
- defektna struktura: narušena prostorna periodičnost u rasporedu strukturnih jedinica,
- amorfna struktura: neperiodičan prostorni raspored strukturnih jedinica.

Amorfna struktura ima poredak na blizinu, koji je ispoštovan samo na dimenzijama bliskim međuatomskim rastojanjima.

1.2.5. Elektronska struktura

Elektronski defekti ne utiču na simetriju rasporeda atoma, ali su deo neidealne strukture. Atomske defekti mogu da naruše elektronsku strukturu preko narušene periodičnosti i međusobno delujući sa elektronima čitavog kristala. Tačkasti elektronski defekti

međudejstvuju i sa atomskim defektima kristalne rešetke. Atomski defekti rešetke mogu takođe da zahvate elektrone ili šupljine (tj. defekte elektrona) čineći na taj način različita valentna stanja.

Elektronski defekti ulaze u sastav F - centara, V_k - centara i eksitona. F - centri su sveukupnost međudejstvujućih anjonskih vakancija (na pr. vakantni čvor halogena u alkalnom halogenidu) i elektrona zahvaćenog vakantnim centrom. V_k - centar je rezultat gubitka jednog od dva elektrona u anjonu halogena koji predstavlja naelektrisan molekul halogena. Eksitoni su atomi ili joni u pobuđenom stanju.

Jedan par elektron-šupljina se proizvodi kada se foton, energije veće od energetskog procepa apsorbuje u kristalu. Elektron i šupljina proizvedeni na ovaj način su slobodni i mogu se nezavisno kretati kroz kristal. Vezani par elektron-šupljina je poznat kao eksiton. On se može kretati kroz kristal prenoseći ekscitacionu energiju ali ne i naelektrisanje. Znači, eksiton je pokretljivo neutralno pobuđeno stanje kristala. Jedan eksiton može prolaziti kroz kristal, ali zbog svoje električne neutralnosti, on ne učestvuje neposredno u provođenju elektriciteta.

1.3. Mehanička aktivacija i mehanohemijska sinteza materijala

Mehanička aktivacija čvrstog tela u mlinovima nije samo način dobijanja disperznog materijala, već i mogućnost za generisanje strukturnih defekata različitog tipa i stvaranje novih oblika strukture. Mehanička aktivacija čvrstih materijala predstavlja jednu od metoda fizičke stimulacije hemijskih procesa. Ako zagrevanje materijala dovodi do pobuđivanja svih čvorova kristalne rešetke, pomoću mehaničke aktivacije može se prevesti u pobuđeno stanje samo deo njih. Proces mehaničke aktivacije se ne odvija u celokupnoj masi čvrstog materijala, već samo na kontaktima, tj. tamo gde nastaje, a potom se relaksira polje naprezanja. U toku mehaničke aktivacije materijala dolazi do impulsnog podizanja temperature na mestima kontakta tela koja se taru, posle čega dolazi do brzog hlađenja. Usled toga u toku mehaničke obrade često ne uspevaju da se potpuno odigraju sekundarni procesi i dolazi do "zamrzavanja" primarnih procesa, koji se odigravaju u početnom stadijumu aktivacije.

Promene materijala koje se postižu mehaničkom aktivacijom mogu se svesti na sledeće [7-14]:

- nastajanje fino disperznih čestica novih fizičko-hemijskih svojstava koje se odlikuju povišenom energijom (povećanje slobodnih površina, povećanje površinske reaktivnosti materijala, strukturne transformacije u jediničnoj kristalnoj ćeliji, prelaz kristalnog stanja u amorfno, itd.),
- nastajanje hemijskih procesa, zahvaljujući fizičkim promenama koje se odigravaju u toku procesa [15,16].

Mlevenje materijala ostvaruje se postepenim drobljenjem čestica materijala u mehanohemijskim reaktorima. Prema veličini dobijenih čestica posle mlevenja, razlikuju se grube (0,1-1,0 mm), srednje (0,01-0,1 mm) i fine (<0,01 mm) čestice. Proces dobijanja još finijih (ultradisperznih) prahova zove se dispergovanje [15].

1.3.1. Opšti principi mehaničke aktivacije

Tokom mlevenja materijala u planetarnom mlinu dolazi do sudara kugli i materijala, koji mogu biti elastični i neelastični. Pri elastičnim sudarima, deformacija je u potpunosti povratna – struktura pre i posle sudara je ista, a takođe i unutrašnja energija materijala. Neelastični sudari odlikuju se time što se u deformisanom stanju energija sudara delimično transformiše u skrivenu energiju deformacije.

Ponašanje deformisanog tela, koje trpi mehaničko naprezanje, karakteriše se procesima nastajanja i razvijanja disipativnih struktura, koje obezbeđuju optimalni režim disipacije energije [17]. Manja brzina procesa mehaničke i toplotne relaksacije i disipacije energije u poređenju sa brzinom deformacije i razaranja uslovljava kvazimikroskopski karakter razaranja [18].

Tokom plastične deformacije generisani defekti kristalne rešetke migriraju na makroskopska rastojanja, i bez obzira na to što se na pomeranje jednog parametra rešetke rasejava mala količina energije, sumarni gubici su značajni. Pri migraciji, defekti mogu da se susreću jedan sa drugim i anihiliraju. Ovo se odigrava uz oslobađanje viška energije koncentrisane u defektima i lokalno pobuđenje oscilacija elektrona ili elektronskih nivoa.

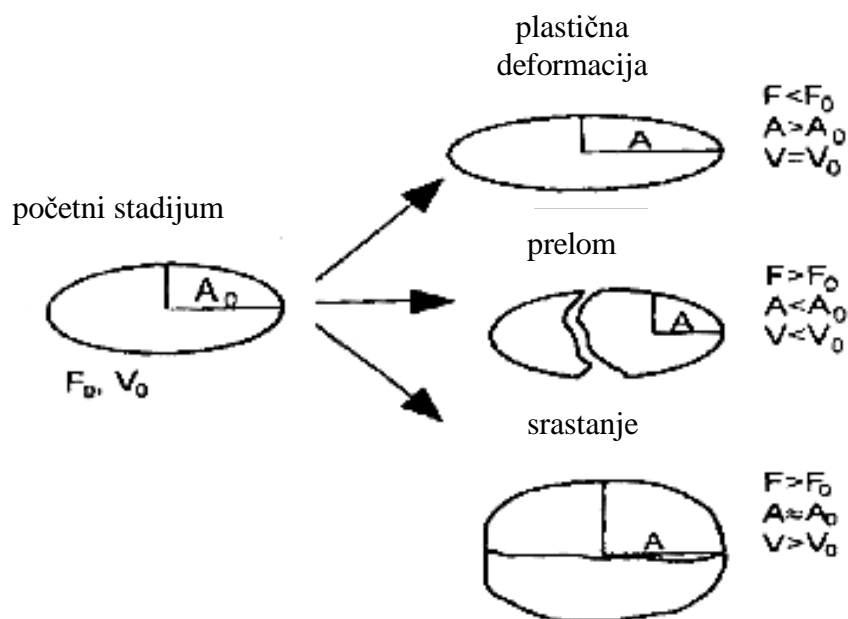
Elektronska pobuđena stanja karakterišu se relativno dugim vremenima života (poznate su pobuđene čestice sa vremenom života od 10^{-2} sekundi) dovoljnim za interakciju sa okolnim atomima. Sa neuređenom strukturom – generacijom i razmnožavanjem defekata – povezana je pojava sistema elektronskih stanja, jonizacije defekata i pojava električnih polja, kao i promena nekih svojstava materijala (hemijskih, fizičkih).

Mehanička naprezanja dejstvuju neposredno na atomsku strukturu materijala, a srednja gustina energije elastične deformacije, po pravilu, značajno je manja od energije veza i zato veliki značaj imaju procesi koncentrisanja energije do visokog nivoa koji je dovoljan da naruši strukturu. Pri tom je tangencijalna komponenta sile udara kugle [19]:

$$F_t = m \frac{d}{dt} (v_t + w_r r_s) \quad (1)$$

gde je: m – masa kugle, v_t – tangencijalna komponenta brzine u tački udara kugle, w_r – relativna ugaona brzina i r_s – poluprečnik kugle.

Za vreme mlevenja, u principu, odigravaju se tri procesa: deformacija, razaranje i srastanje čestica praha [20]. Kao što je šematski prikazano na sl. 1.6. ove stupnjeve karakterišu faktor oblika \mathbf{F} , dužina glavne ose \mathbf{A} i zapremina čestica \mathbf{V} , dok su \mathbf{F}_0 , \mathbf{A}_0 i \mathbf{V}_0 - faktor oblika, dužina glavne ose i zapremina čestica u početnom stadijumu. Plastična deformacija utiče na smanjenje vrednosti faktora oblika, \mathbf{F} i rast \mathbf{A} , pri čemu je \mathbf{V} nepromenljivo. Tokom razaranja \mathbf{F} raste, a \mathbf{A} i \mathbf{V} se smanjuju. U toku procesa srastanja dolazi do rasta \mathbf{F} i \mathbf{V} , dok \mathbf{A} ostaje konstantno.



parametar	plastična deformacija	prelom	srastanje
F	↓	↑	↑
A	↑	↓	-
V	-	↓	↑

Sl. 1.6. Mehanizam mlevenja praha (F-faktor oblika, A-glavna osa, V-zapremina, ↑-raste, ↓-opada, -konstantno) [19]

Pojava vakancija i intersticijalnih atoma, dislokacija i unutrašnjih površina razdela tokom mlevenja odražava opštu tendenciju kristala ka transformaciji spolja dovedene energije u energiju defekata kristalne rešetke. Tokom mlevenja, kada prah dođe u zonu sudara kugli, vreme udara je veoma kratko (10^{-5} - 10^{-4} s), a uslovi razmene toplote bliski su adijabatskim.

Doza apsorbovane energije, ako se izrazi u temperaturnim jedinicama, odgovara zagrevanju u granicama 10^1 - 10^2 K, tj. temperatura je u većini slučajeva daleko od temperature topljenja [21].

Prilikom mehaničke obrade stanje materijala ili smeše materijala neprekidno se menja. Polazni prah, koji se sastoji od skupa slabo među sobom povezanih čestica, transformiše se u složeni heterogeni sistem sa nekoliko nivoa strukturne organizacije. U ovom sistemu relativno

krupni agregati sastoje se od finih čestica, koje su opet sastavljene od mikrokristalnih blokova, međusobno odeljenih granicama između zrna.

Fizičku suštinu procesa mlevenja opisuje jednačina [22]:

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

gde je: dS/S – relativna promena specifične površine tokom mlevenja, β - gustina energije plastičnih deformacija, γ - slobodna površina, b - zapreminski faktor oblika, l - debljina deformisanog sloja koji ne zavisi od veličine čestica, a - konstanta koja ne zavisi od dimenzija tela koje se razara, σ - naprezanje i $d\varepsilon$ - utrošena energija tokom mlevenja.

U jednačini (2) prvi član predstavlja utrošak energije za zapreminsku deformaciju čestica, drugi član - promena relativne specifične površine tokom mlevenja, treći - utrošak energije na neelastične deformacije i rad sila trenja na formiranje novih površina i četvrti - definiše promenu zapremine oblasti plastične deformacije, saglasno promeni dimenzija čestica. Međutim, u praksi se za proračune koriste eksperimentalno nađene fenomenološke zakonitosti mlevenja koje definišu prirast specifične površine $S - S_0$ u obliku odgovarajućih vremenskih funkcija $f(t)$, kao što su [22]:

a) Ritingerov zakon:

$$S - S_0 = k_1 t \quad (3)$$

b) Bondov zakon:

$$\sqrt{S} - \sqrt{S_0} = k_2 t \quad (4)$$

c) Eksner – Fišmajsterov zakon:

$$S^2 - S_0^2 = k_3 t \quad (5)$$

d) Kirpičev – Kikov zakon:

$$\ln S - \ln S_0 = k_4 t \quad (6)$$

gde su S_o – specifična površina polaznog praha, k_1 , k_2 , k_3 i k_4 – empirijske konstante.

Međutim, prema [23,24], kinetiku mlevenja se može opisati jednačinom:

$$S = S_m - (S_m - S_o)e^{-kt} \quad (7)$$

gde je: S_o – specifična površina polaznog praha, S_m – granična specifična površina mlevenog praha, S – specifična površina praha posle mlevenja u toku vremena t i k – konstanta.

1.3.2. Mehanohemijaska sinteza materijala

Proučavanje mehanohemijaskih procesa predmet je obimnih savremenih istraživanja [20]. Upravo ovi procesi omogućavaju kako sintezu neorganskih i organskih materijala, tako i dobijanje legura metala. Mehanohemijske sinteze odigravaju se u mlinu na relativno niskim temperaturama, na kojima je praktično nemoguće formiranje kristalne strukture. Sinteza novih materijala na ovaj način ostvaruje se u ultradisperznom i amorfnom obliku. Tokom mehanohemijaskih procesa zbog mehaničkog delovanja na čvrsto telo dolazi do transformacije mehaničke energije u energiju deformacije, što je povezano sa odgovarajućim promenama elektronske i kristalne strukture, reakcione sposobnosti i mehanizma relaksacije.

U početnom stadijumu usled mehaničke obrade dolazi do smanjenja veličine čestica, njihovog mešanja i rasta kontakta između njih. Pri tom u površinskoj zoni može doći do reakcije između polaznih komponenata i izdvajanja toplote. Dok su čestice velike, njihove strukturne promene su mali, a porast temperature neznatan. Posle povećanja površine kontakta do nekoliko kvadratnih metara po gramu, brzina reakcije se toliko povećava da nije moguće odvesti svu toplotu, pa reakcija prelazi u režim samoubrzavanja [20].

Tokom mehaničke aktivacije disperznih materijala može doći do razaranja kristala, udarnog sabijanja i presovanja smicanjem [18]. Svi ovi procesi odigravaju se u reakcionoj zoni. Model reakcione zone uključuje sledeće stupnjeve:

1. Zapreminski model na makro-, mezo- i mikronivou:

- a) skupinu čestica,
- b) kontakt čestica u ansamblu i
- c) individualne čestice;

2. Mezomodel za smešu supstanci;

3. Razvoj procesa.

Režim kretanja kuglica i praha u mlinu, posebno planetarnom, veoma je složen. On zavisi od različitih parametara (konstrukcije uređaja, mase koja se melje, vremena neprekidne obrade). Materijal je tokom mlevenja jednovremeno podvrgnut udarima kugli različite brzine, relaksaciji na zidovima mlina, trenju pri kretanju kugli.

Svi mehanohemijski procesi počinju na kontaktima čestica, koji se ostvaruju tokom udarnog naprezanja. Relativno mala mehanička energija koncentriše se u maloj zapremini kontaktne oblasti i izaziva lokalne promene fizičkih parametara - temperature, plastičnosti itd.

1.3.3. Uticaj defekata kristalne strukture na aktivnost disperznog materijala

Tokom mehaničke aktivacije u materijalu se stabilizuju različiti defekti. Njihova koncentracija je određena svojstvima materijala, a takođe i intenzitetom i dužinom trajanja aktivacije. Različiti defekti kristalne strukture nastaju u različitim koncentracijama i zavise od primenjenog tretmana. Danas se posebna pažnja pridaje istraživanju karakteristika defekata kristalne rešetke i njihovoj važnosti za aktivirani sistem, u cilju dobijanja fenomenoloških zavisnosti između parametara strukture i reaktivnog kapaciteta materijala. Prema tome, svojstva aktiviranog materijala zavise od prirode i raspodele strukturnih defekata. Na primer, potrebno je istražiti na koji način tačkasti defekti, dislokacije i granice zrna potpomažu transport materijala.

Akumulirana energija deformacije prouzrokuje ireverzibilne strukturne promene, pri čemu su od posebnog značaja: razaranje kristalne strukture, generacija tačkastih defekata i dislokacija, procesi relaksacije i dinamika strukture (kretanje tačkastih defekata), koje dalje utiču na strukturno osetljiva svojstva (difuziju, provodljivost toplote, električnu provodljivost).

Dislokacije koje se razvijaju narušavanjem bližeg poretka su i osnovni izvor lokalnih naprezanja koja nastaju istežanjem ili skupljanjem. Dislokacije imaju veliki značaj u prenosu materijala, što je posebno važno u poluprovodničkoj tehnologiji, gde se promenom gustine dislokacija utiče na provodničko svojstvo materijala. Nastajanje i transport tačkastih defekata vezani su za slabljenje kristalne rešetke, deformaciju međuatomskih veza i u konačnom slučaju, dovode do njihovog kidanja. Povećanje neuređenosti u rasporedu atoma u kristalnoj rešetki dovodi do povećanja vrednosti koeficijenta difuzije. Predstavljajući izvor i ponor vakancija, pokretljive dislokacije smanjuju srednji put kretanja viška vakancija, i na taj način,

dovode do većih brzina difuzije. Veća strukturna aktivnost sistema posledica je postojanja pokretljivih dislokacija koje dovode do povećanja efektivnog koeficijenta difuzije koji ubrzava reakciju.

Pokazano je da hemijska aktivnost polaznog materijala može biti značajno poboljšana mehaničkom aktivacijom, što za posledicu ima značajno sniženje temperature na kojoj se reakcija odvija. Budući da se spineli dobijaju reakcijama u čvrstoj fazi na visokim temperaturama, od posebnog je značaja proučavanje procesa aktivacije ovih reakcija prethodnom obradom polaznih komponenti. Imajući u vidu da su za katalizatore i senzore bitni efekti na površini, od velike su važnosti kontrola poroznosti, površinske aktivnosti, procesi formiranja i evolucije mikrostrukturne spinelne faze.

1.4. Sinterovanje materijala

1.4.1. Opšti principi

Pedesetih godina 20. veka započinju intenzivna fundamentalna proučavanja fizike sinterovanja (J. J. Frenkelj [25], B. J. Pines [26] i G. C. Kučinski [27]). Velika složenost procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja realnih disperznih materijala i nemogućnost neposrednog posmatranja kompleksnog delovanja svih mehanizama odgovornih za ovaj proces, uslovili su proučavanje delovanja pojedinih mehanizama na modelima (J. J. Frenkelj-1946, B. J. Pines-1946, M. J. Baljšin-1948, G. C. Kučinski-1949, R. L. Koubli-1964. itd.) [25-27].

Veliki broj autora koji su izučavali proces sinterovanja davali su svoje definicije ovog procesa. Ipak, najpotpunija definicija procesa sinterovanja je sledeća: *"Sinterovanje je skup složenih i međusobno povezanih transportnih procesa mase koji se odigravaju između čestica i u česticama disperznog sistema tokom njegove konsolidacije"* [2]. Da bi se proces sinterovanja odigravao potrebno je materijalu dovesti energiju: toplotnu (zagrevanje materijala), mehaničku (sinterovanje pod visokim pritiscima), ili neki drugi vid energije (sinterovanje u mikrotalasnim pećima). Pokretačku silu sinterovanja predstavlja slobodna energija sistema koji se nalazi u neravnotežnom stanju, a koja je posledica razvijenosti slobodne površine čestica praha, prisustva ravnotežnih (tačkastih) i neravnotežnih defekata (dislokacija). Sinterovanjem se od praškastih disperznih materijala dobijaju više ili manje porozni čvrsti kompakti u polikristalnom obliku.

Proces sinterovanja realnih materijala se uslovno deli na tri stadijuma [1]. U početnom stadijumu se ostvaruje kontakt između pojedinačnih čestica, ali čestice zadržavaju svoju strukturnu individualnost. U ovom stadijumu sinterovanja najčešće je dominantna površinska difuzija. U srednjem stadijumu čestice prirastaju jedna za drugu, pa dolazi do obrazovanja zatvorenih pora i čestice gube svoju individualnost. Završni stadijum karakteriše nastajanje zatvorenih pora i rast zrna. Oštre granice između ova tri stadijuma ne postoje.

Veliki broj i složenost procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja realnih disperznih materijala onemogućavaju istovremeno praćenje i jednoznačno određivanje doprinosa pojedinih procesa. Stoga se na osnovu teorijskih pretpostavki pristupa simulaciji procesa sinterovanja i proučavanju delovanja pojedinih mehanizama na modelima koji se kasnije prilagođavaju realnim uslovima. Najčešće se kao model za proučavanje mehanizma

sinterovanja koriste dve sfere. Posmatra se njihovo prirastanje, tj. povećanje kontaktne površine (vrata).

Rast površine kontakta između sfera može da bude posledica više transportnih mehanizama kao što su: viskozni tok, transport mase kroz gasnu fazu, površinska difuzija, zapreminska difuzija, difuzije po granici zrna i difuziono-dislokaciono tečenje. Razmatranje procesa sinterovanja kao posledice delovanja samo jednog od navedenih mehanizama, u najvećem broju slučajeva se pokazalo netačnim, jer je sinterovanje realnih sistema posledica istovremenog odigravanja više mehanizama. U početnom stadijumu sinterovanja uspostavljanje boljeg kontakta (vrata) između čestica i rast vrata su posledica istovremenog delovanja svih mehanizama (viskoznog toka, transporta mase kroz gasnu fazu, površinske difuzije, zapreminske difuzije, difuzije po granici zrna i difuziono-dislokacionog tečenja), dok u drugom i trećem stadijumu sinterovanja zapreminska difuzija i difuzija po granici zrna su dominantne u tolikoj meri, da se dejstvo ostalih mehanizama može zanemariti.

1.4.2. Aktivirano sinterovanje

Sinterovanje aktiviranih prahova, tj. prahova sa visokom disperznošću i izrazito neuređenom kristalnom strukturom, često se naziva i aktivirano sinterovanje. Ovakva struktura omogućava sniženje temperature sinterovanja, kraće vreme sinterovanja i bolja svojstva [2].

Međutim, tokom procesa sinterovanja aktiviranje prahova može biti realizovano na razne načine [29]. Na primer, teorija predviđa, a praksa uglavnom potvrđuje, povećanje zgušnjavanja sa smanjenjem veličine čestica [30,31,32], ali je isto tako uočeno da se neki prahovi, sa izrazito malom srednjom veličinom čestica, slabo sinteruju, što se objašnjava efektima vezanim za aglomeraciju (sinterovanje unutar aglomerata) koja može biti veoma izražena kod ultradisperznih prahova [28-34].

Takođe, pri vrlo sporom zagrevanju struktura čestica prahova može da se relaksira na relativno niskim temperaturama usled anihilacije defekata, pa je u takvim uslovima skupljanje uzorka malo iako je korišćen prah visoke aktivnosti. U mnogim istraživanjima ispitivan je uticaj aktiviranja prahova na sinterovanje. S obzirom na veliki broj parametara koji su relevantni tokom sinterovanja, generalizacija je korisna samo kao putokaz za konkretni materijal i konkretne uslove aktiviranja i sinterovanja.

Korišćenjem mehanički aktiviranih prahova, s obzirom na njihove karakteristike (povećana specifična površina, odnosno disperznost s čime je direktno povezana promena

temperature topljenja, povećana defektnost strukture), mogu se značajno intenzivirati procesi tokom sinterovanja [35].

Aktivnost nekog sistema termodinamički se može odrediti preko promene unutrašnje energije:

$$\Delta U = U_a - U \quad (8)$$

gde su: U_a i U unutrašnje energije aktiviranog i stabilnog stanja materijala.

1.4.3. Reakciono sinterovanje

Reakciono sinterovanje je proces termičkog tretmana materijala tokom kojeg se hemijska reakcija između polaznih komponenti (reaktanata) i zgušnjavanje kompakta odigravaju jednovremeno tokom procesa zagrevanja [36,37]. Dakle, odigravanje reakcija u čvrstom stanju istovremeno sa procesom sinterovanja u disperznom sistemu prevashodno karakteriše reakciono sinterovanje.

Ono zavisi, pre svega, od reakcione sposobnosti čvrstih materijala, koja je direktna posledica njihove strukture i energetske stanja konstituenata kristalne rešetke, kao i od aktivne površine reaktanata i vezano je za nastajanje nove faze, novog hemijskog jedinjenja, koji se javlja kao krajnji produkt reakcionog sinterovanja.

Uzajamno hemijsko dejstvo smeše kristalnih materijala odigrava se na graničnoj površini između faza. Uočeno je da su naročito reaktivna ona mesta kristalne rešetke, koja su na bilo koji način defektna i da povišenu reaktivnost imaju atomi površinskog sloja kristala u odnosu na atome, koji su smešteni u zapremini kristala.

Reakciono sinterovanje je proces koji se primenjuje za dobijanje mnogih materijala (dobijanje titanata kao dielektričnih materijala, ferita za elemente elektronskih kola, cinkoksidnih varistora itd.).

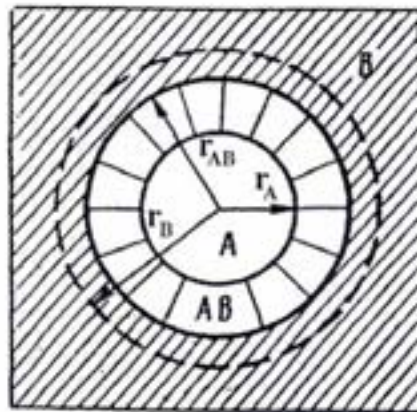
Proces sinterovanja polikristalnih materijala zavisi od mnogih parametara koji mogu da utiču na kinetiku reakcije i morfologiju produkta, a najbitniji su: veličina zrna, raspodela veličine zrna, poroznost, kontaktne površine reaktanata, naponi para reaktanata itd. Da bi reakcioni produkt imao željena fizička svojstva treba dobiti određenu strukturu (kristalnu, atomsku, mikrostrukturu) koja zavisi od navedenih parametara i metode dobijanja. Zato se može očekivati da je kinetička jednačina složena funkcija velikog broja promenljivih, koje je uglavnom teško kontrolisati tokom reakcionog sinterovanja [38,39]. Polazeći od praškastog

sistema, uz korekciju koja se odnosi na promenu reakcione međupovršine u funkciji napredovanja reakcije, W. Jander [38] je dao kinetičku jednačinu koja karakteriše reakcije u čvrstoj fazi. On je pretpostavio da su sfere reaktanta A smeštene u kvazikontinualni medijum reaktanta B (sl. 1.7.), i da debljina reakcionog produkta raste po paraboličnom zakonu:

$$\left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2} \quad (9)$$

gde je: r_A – prečnik sfere A, x – relativna količina reaktanta A koji je proreagovao i k – konstanta brzine reakcija. U navedenoj jednačini mogu se uočiti dve nelogičnosti:

- 1) sferna simetrija ne odgovara paraboličnom rastu debljine reakcionog produkta,
- 2) molarne zapremine reaktanata i produkta nisu iste.



Sl. 1.7. Shematski prikaz reagovanja sfernih čestica [40]

Smeštanje reaktanta A u medijum B se može ostvariti samo ako je $r_A \gg r_B$. R. E. Karter je preformulisao Janderovu formulu i uz korektne pretpostavke dobio [41]:

$$\left[1 - (z-1) \cdot x\right]^{\frac{2}{3}} + (z-1) \cdot (1-x)^{\frac{2}{3}} - z = (1-z) \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2}\right) \quad (10)$$

gde je: z – zapremina produkta formirana iz jedinične zapremine A.

Na niskim temperaturama je veoma značajno razmatranje kontaktnih površina, veličine zrna, raspodele veličine zrna, poroznosti itd. kao što je dato u nekim modelima [42, 43].

Međutim, svi modeli zadovoljavaju samo neke specijalne slučajeve, a i dalje je najčešće korišćen i citiran Janderov model.

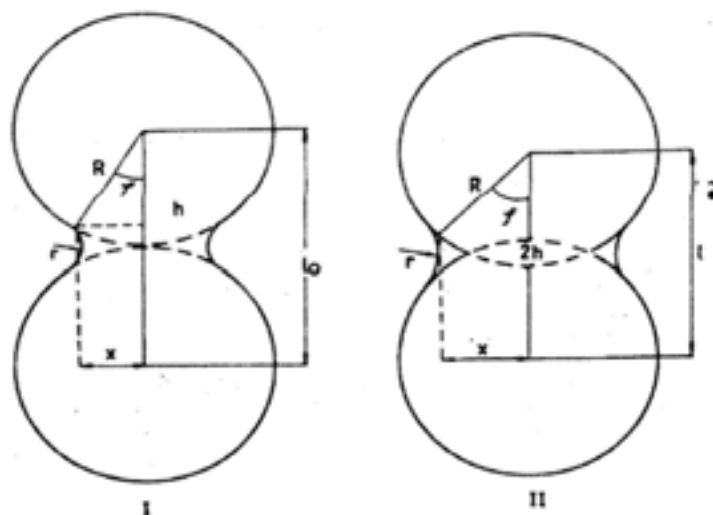
Nesumnjivo je da sinterovanje višekomponentnih sistema ima veliki značaj u proizvodnji savremenih materijala, ali se danas još uvek ne može govoriti o postojanju teorije koja bi mogla da na sveobuhvatan način da kvantitativna predviđanja o svim relevantnim parametrima jednog tako složenog procesa [44].

1.4.4. Kinetika sinterovanja

Model sinterovanja, među prvima je proučavao J. I. Frenkelj [25]. On je utvrdio da za sinterovanje dve kugle (sl. 1.8.) mehanizmom viskoznog toka važi sledeća zavisnost:

$$x^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cdot R \cdot t \quad (11)$$

gde je: x – poluprečnik površine dodira između dve kugle, γ - površinski napon, η - koeficijent viskoziteta, t – vreme.

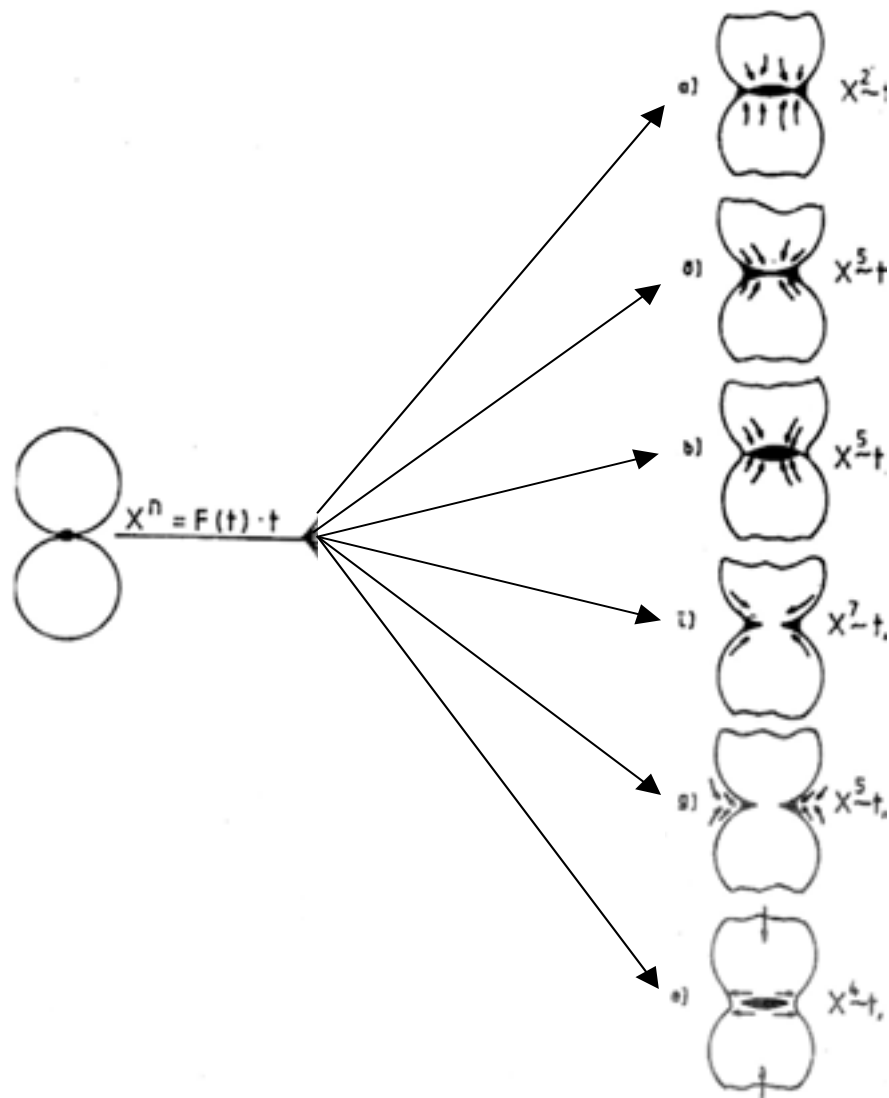


Sl. 1.8. Model prirastanja dve čestice: I – rastojanje između centara sfera se ne menja, II – rastojanje između centara sfera se smanjuje [25]

Ispravnost ove zakonitosti potvrđena je u mnogim naučnim radovima. Prve eksperimentalne radove, koji se odnose na sinterovanje metalnih čestica, izvršio je G. C. Kučinski [27].

Za interpretaciju dobijenih rezultata on je koristio neke teorijske postavke o difuzionom tečenju, koje je ranije predložio B. J. Pines [26].

Obično se kao model za proučavanje procesa sinterovanja koriste dve kugle, pri čemu se posmatra njihovo prirastanje, tj. povećanje površine njihovog dodira (vrat), odnosno relativno smanjenje linearnih dimenzija modela. U oblasti viših temperatura, kada su difuziona pokretljivost atoma i napon para materijala dovoljno veliki, rast površine kontakta može da bude posledica pet mehanizama (sl. 1.9.):



Sl. 1.9. Šema sinterovanja dve sferne čestice različitim mehanizmima:

- a) viskozni tok, b) zapreminska difuzija, v) zapreminska difuzija, g) površinska difuzija,
- d) isparavanje-kondenzacija i e) sinterovanje pod pritiskom [1]

1. Viskozni tok; površina kontakta se povećava i centri sfera se približavaju usled usmerenog transporta atoma iz zapremine sfera u kontaktni vrat (sl. 1.9 a)).
2. Zapreminska difuzija; ponor viška vakancija usmeren je na granicu između sfera; kontaktna površina se povećava pri približavanju centara sfera (sl. 1.9 b)).
3. Zapreminska difuzija; ponor vakancija nalazi se u blizini izdubljene površine vrata; pri rastu površine vrata ne dolazi do približavanja centara sfera (sl. 1.9 v)).
4. Površinska difuzija; difuzija atoma po površini sa ispupčenih delova sfera u kontaktni vrat; rast površine kontakta nije praćen približavanjem centara sfera (sl. 1.9 g)).
5. Isparavanje – kondenzacija; transport mase odigrava se kroz gasnu fazu; pri rastu kontaktne površine ne dolazi do približavanja centara sfera (sl. 1.9 d)).

Kinetiku sinterovanja dve kugle navedenim mehanizmima opisuje opšta jednačina:

$$x^n = A(T) \cdot t \quad (12)$$

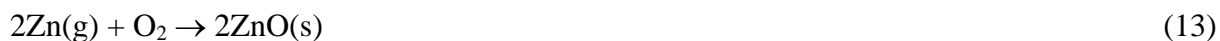
gde je: x – poluprečnik kružne površine kontakta dve kugle; $A(T)$ – funkcija koja zavisi od temperature, geometrije i karakterističnih parametara transporta mase; n – konstanta koja zavisi od mehanizma transporta mase; t – vreme [1]. U jednačini (12) eksponent n ima vrednosti koje su: 2 za viskozni tok, 5 za zapreminsku difuziju, 7 za površinsku difuziju i 5 za mehanizam transporta mase kroz gasnu fazu.

Teorijskim putem može se pokazati da se prirastanjem dve kugle kao konačni produkt dobija jedna sfera čija je zapremina jednaka zbiru dve početne, što je i eksperiment potvrdio [1]. Sinterovanje koje se odigrava na konstantnoj temperaturi naziva se izotermno, a neizotermno sinterovanje podrazumeva termički tretman materijala u određenom temperaturskom opsegu pri ravnomernom i konstantnom povišenju temperature.

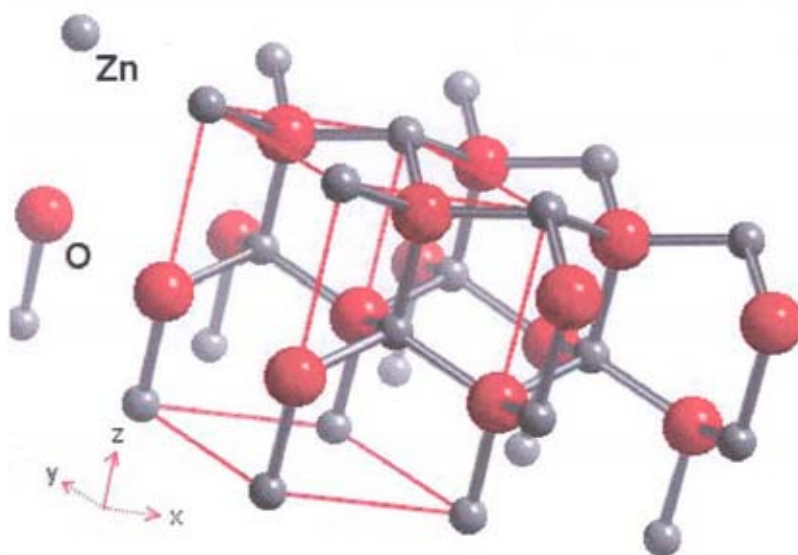
1.5. Sistem ZnO-TiO₂-MgO

1.5.1. Faza ZnO

Cink-oksidi, ZnO, lako nastaje sagorevanjem cinkove pare u struji vazduha [45]:



Cink-oksidi je pri običnoj temperaturi beli prah koji se upotrebljava u proizvodnji boja - uljana boja (cinkovo belilo), proizvodnji guma, kozmetici (pomade), farmaceuticima, mastilima, proizvodnji sapuna, tekstila itd. Takođe, koristi se i u elektronskoj industriji ali mu svojstva uveliko zavise od metode dobijanja. Cink-oksidi je kovalentno jedinjenje sa kristalnom strukturom vrcita (sl. 1.10.).



Sl. 1.10. Shematski prikaz kristalne strukture ZnO [46]

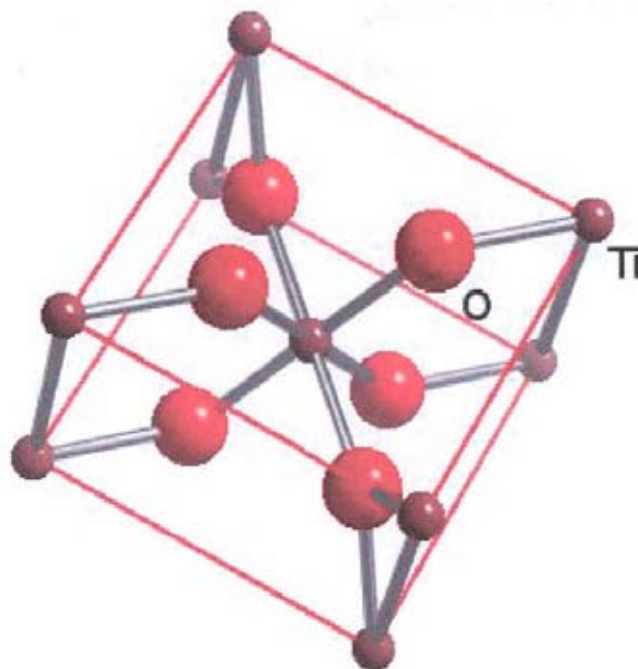
U vodi se ne rastvara, ali se rastvara i u kiselinama i u bazama. Prema tome ima amfoteran karakter.

Molekulska masa ZnO je 81,389 g/mol. Temperatura topljenja je 1977°C, sublimira na 1800°C, a teorijska gustina iznosi 5,642 g/cm³. Parametri kristalne rešetke su: $a = 3,250 \text{ \AA}$ i $c = 5,207 \text{ \AA}$.

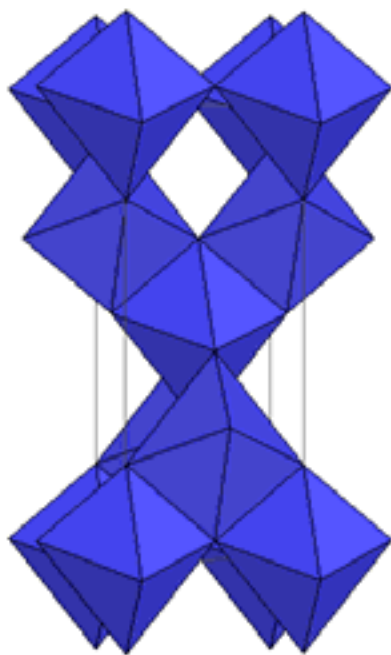
1.5.2. Faza TiO_2

Titan(IV)-oksid ili titan-dioksid, TiO_2 , javlja se u tri kristalna oblika kao rutil, brukit (šrilankit) i anatas [45]. Upotrebljava se kao odlična bela boja zbog velike moći pokrivanja (rutil i anatas), zbog čega se koristi u industriji boja, u kozmetici, a i u keramičkoj industriji kao sastav nekog emajla. Pokazuje odličnu otpornost na morsku vodu pa se upotrebljava za izradu propelera i drugih delova brodova koji su izloženi morskoj vodi. Titanijumska anoda prekrivena platinom omogućava katodnu zaštitu od korozije u morskoj vodi. U kristalnom obliku upotrebljava se kao manje vredan umetnički dragulj. Ima veći indeks prelamanja svetlosti od dijamanta i više se sjaji od njega ali, na žalost, nije dovoljno tvrd i lako se izgrebe. Kao i ZnO , i TiO_2 ima amfoteran karakter.

Molekulska masa TiO_2 je 79,890 g/mol, temperatura topljenja je 1800°C , parametri kristalne rešetke za rutil: $a = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$, za anatas: $a = 3,784 \text{ \AA}$, $c = 9,515 \text{ \AA}$ i za brukit: $a = 9,184 \text{ \AA}$, $b = 5,447 \text{ \AA}$, $c = 5,145 \text{ \AA}$. Teorijska gustina iznosi $4,274 \text{ g/cm}^3$, $3,895 \text{ g/cm}^3$ odnosno $4,123 \text{ g/cm}^3$ za rutil, anatas i brukit, po istom redosledu.

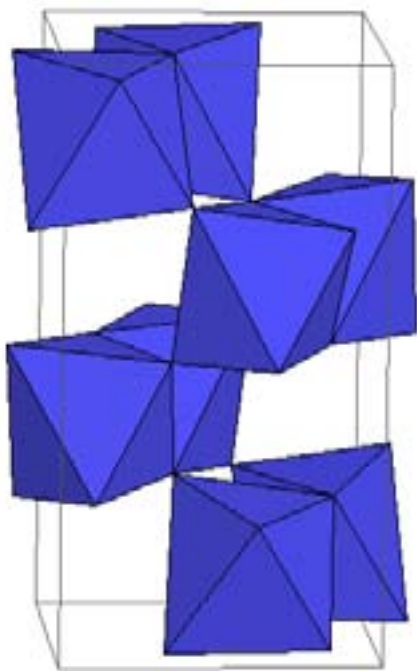


Sl. 1.11. Shematski prikaz kristalne strukture TiO_2 [46]

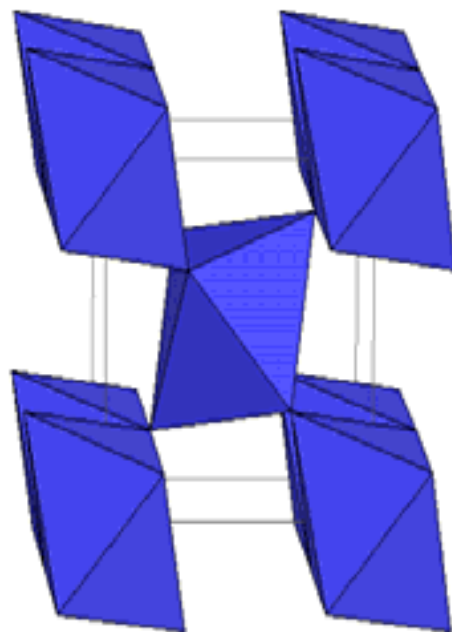


a)

Sl. 1.11. a) Shematski prikaz kristalne strukture anatasa [46]



b)



c)

Sl. 1.11. b) i c) Shematski prikazi kristalne strukture brukita i rutila [46]

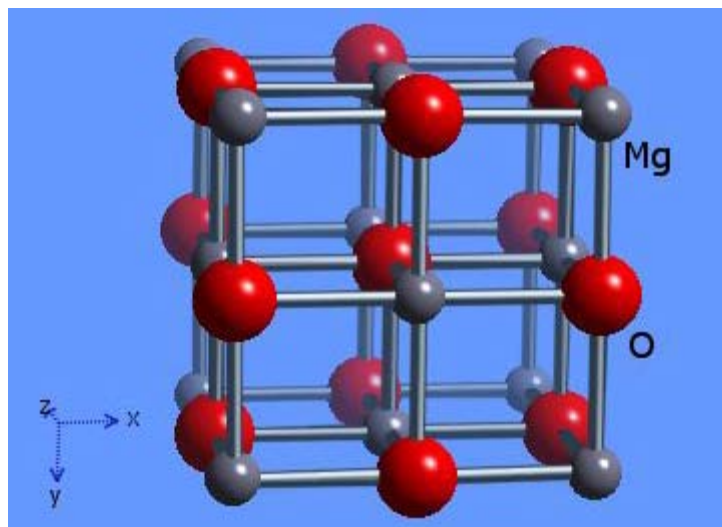
1.5.3. Faza MgO

Magnezijum-oksidi, MgO, može se dobiti ili oksidacijom metala ili zagrevanjem oksid-jedinjenja kao što su hidroksid i karbonat [45]:



Ako se žari pri 800 do 900°C nastaje tzv. kaustični MgO koji s vodom otvrdne. Zagrevanjem na višoj temperaturi, 1600 do 1700°C, nastaje MgO koji ne otvrdne s vodom i koji se upotrebljava za izradu vatrostalnog kamenja. Magnezijum-oksidi ima kristalnu rešetku natrijum-hlorida (sl. 1.12.), što znači da je u čvrstom stanju jonizovan.

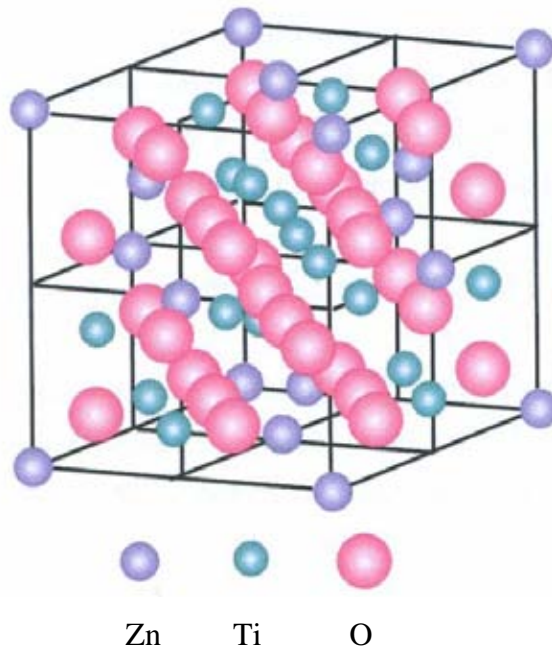
Molekulska masa MgO je 40,304 g/mol. Temperatura topljenja je 2830°C, a teorijska gustina iznosi 3,6 g/cm³.



Sl. 1.12. Shematski prikaz kristalne strukture MgO [46]

1.5.4. Faza spinela Zn₂TiO₄

Velika grupa jedinjenja opšte formule AB₂X₄, gde su A i B različiti katjoni, a X je anjon (obično kiseonik), kristališe u vidu spinelne strukture.



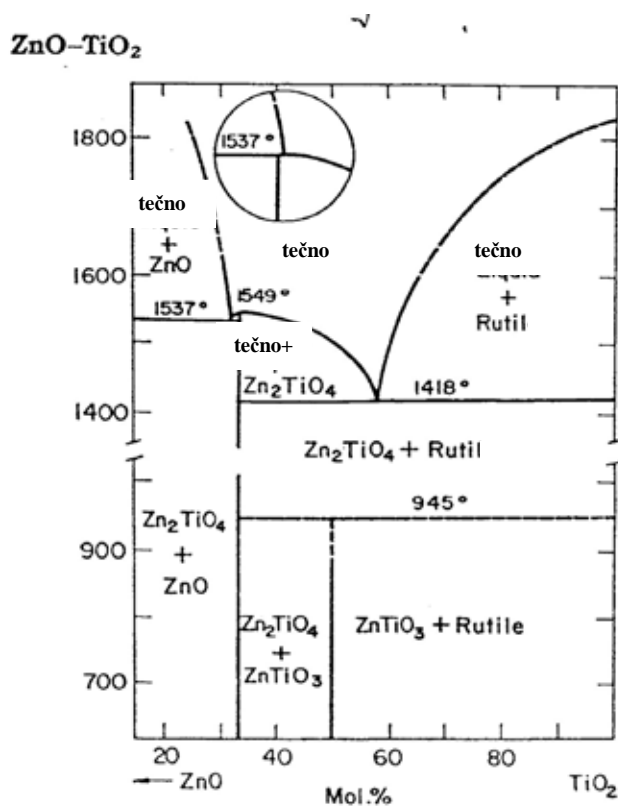
Sl. 1.13. Shematski prikaz kristalne strukture spinela [47]

Struktura spinela ima kubno najgušće pakovanje oksid-jona, prostorna grupa $Fd3m$ kao što je prikazano na sl. 1.13. Kod takozvanih normalnih spinela, dvovalentni katjoni A^{2+} se nalaze u tetraedarskom položaju, a trovalentni katjoni B^{3+} u oktaedarskom položaju. Treba imati na umu da postoje i inverzni spineli kod kojih je deo ili su svi katjoni A^{2+} smešteni u oktaedarski položaj, a B^{3+} katjoni popunjavaju upražnjena tetraedarska i preostala oktaedarska mesta. Opšta formula inverznih spinela je $B^{3+}[A^{2+}B^{3+}]O_4$ [46]. Pošto postoji mogućnost statističke raspodele katjona na koju direktno utiče temperatura, osim ove dve granične strukture postoji i velika grupa intermedijarnih spinela. U spinelu istovremeno može da se nađe više od dva katjona, ali zbir katjona u formulskoj jedinici mora da iznosi 3, a zbir njihovih naelektrisanja 8 [48].

1.5.5. Dijagram stanja sistema $ZnO-TiO_2$

Dijagram stanja sistema $ZnO-TiO_2$ još od 1960. godine [49] privlači pažnju istraživača upravo zbog njegovog značaja za praktičnu primenu (sl. 1.14.). Tako su materijali na bazi ovog sistema u širokoj upotrebi u hemijskoj industriji kao katalizatori i pigmenti (izbeljivači), dok se u poslednje vreme [50-55] koriste kao dielektrici za mikrotalasne uređaje. Zbog korišćenja mikrotalasa za mobilnu telefoniju i satelitske komunikacione sisteme, što je omogućeno zahvaljujući razvoju mikrotalasnih dielektrika sa malim dielektričnim gubitkom,

velikom relativnom dielektričnom propustljivošću i malim temperaturnim koeficijentom rezonantne frekvencije, oni se koriste i kao dielektrični rezonatori i filteri [56-61].



Sl. 1.14. Dijagram stanja sistema ZnO-TiO₂ [49]

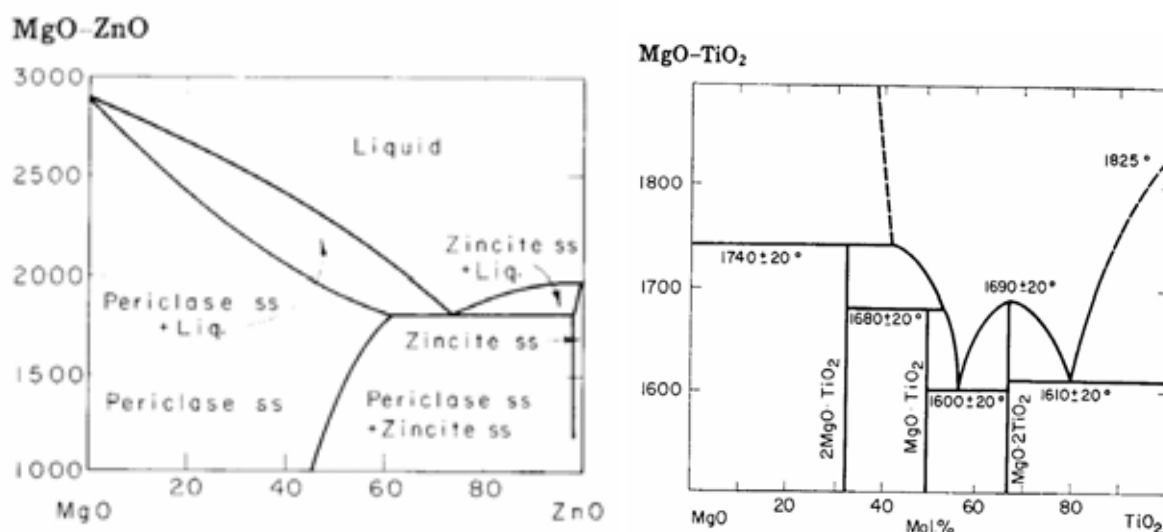
Detaljno proučavanje električnih svojstava ovih materijala dovelo je do njihove široke primene u čvrstim oksidnim gorivim ćelijama, gasnim sensorima, mikroelektronici i katalizatorima visokih performansi za kompletnu oksidaciju ugljen-monoksida i redukciju azot-monoksida [62-64].

U ovom poglavlju analizirani su rezultati istraživanja naučnih radova koji se odnose na sistem ZnO-TiO₂ i dodatak aditiva pomenutom sistemu. U literaturi ima znatno više radova koji se bave drugim jedinjenjima sistema ZnO-TiO₂ a to su ZnTiO₃ i Zn₂Ti₃O₈. Pri tome, većina radova ukazuje na različite metode sinteze Zn₂TiO₄ (sol-gel, reakcije u čvrstom stanju, polimerna prekusorska metoda), ali samo nekoliko njih na dobijanje istog pomoću mehaničke aktivacije [65- 69] i dodatka i uticaja različitih aditiva [70-74].

Poznato je da ZnO i TiO₂ grade tri jedinjenja: Zn₂TiO₄, cink-ortotitanat, (kubična struktura-spinel), ZnTiO₃, cink-metatitanat, (heksagonalna struktura-perovskit) i Zn₂Ti₃O₈ (kubična struktura).

Relativno nedavno [65] otkriveno je postojanje nove faze ZnTiO_3 (kubna struktura) koja nastaje kao talog unutar matriksa Zn_2TiO_4 i ima identičnu strukturu i parametre rešetke kao i Zn_2TiO_4 . Jamaguči [66] tvrdi da je $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ niskotemperaturni oblik ZnTiO_3 .

Takođe, detaljnom analizom dijagrama sistema MgO-ZnO i MgO-TiO_2 (sl. 1.15.), možemo zaključiti da MgO do temperature sinterovanja od 1100°C neće stvoriti jedinjenje, ni sa ZnO , ni sa TiO_2 [75]. Temperature potrebne da MgO reaguje sa ZnO odn. TiO_2 su 1800°C i 1600°C , istim redosledom.



Sl. 1.15. Dijagrami stanja sistema MgO-ZnO i MgO-TiO_2 [75]

Sa faznog dijagrama stanja sistema ZnO-TiO_2 prikazanog na sl. 1.14. uočava se da se za sadržaj 66% ZnO -33% TiO_2 (2:1) prva tečna faza pojavljuje iznad 1537°C . Za sastave u kojima ZnO ima manje od 66%, prve tečne faze pojavljuju se iznad 1418°C . Pomenuta cink-titanatna jedinjenja na dijagramu se nalaze ispod ovih temperatura. Spinelska struktura Zn_2TiO_4 predstavlja najstabilniju visokotemperaturnu fazu. Za sastave gde je molski udeo ZnO manji od 66% uočava se karakteristična temperatura od 945°C . Iznad ove temperature postoji spinelska faza u kojoj za sadržaje veće od 66% ZnO , ZnO preostaje u višku pored spinela, a za sadržaje manje od 66% ZnO , zaostaje TiO_2 u modifikaciji rutila. Perovskitska struktura ZnTiO_3 postoji isključivo ispod temperature od 945°C i za sadržaje veće od 50% ZnO nastaje simultano sa Zn_2TiO_4 sve do sadržaja 2:1 ZnO-TiO_2 . Ispod ove temperature za sadržaje gde više od polovine smeše čini TiO_2 imamo čistu strukturu ZnTiO_3 i rutil. Ovo nas navodi na zaključak da je temperatura 945°C ključna za ovaj sistem pri čemu su za našu smešu sa sadržajem 66% ZnO i 33% TiO_2 do ove temperature prisutne sve cink-titanatne faze.

Dobro je poznato da svojstva materijala zavise od procesa sinteze. Uslovi sinteze, dakle, diktiraju fizičko-hemijska svojstva. Zn_2TiO_4 se može vrlo lako pripremiti uobičajenom reakcijom u čvrstoj fazi između 2 mola ZnO i 1 mola TiO_2 . Međutim, priprema čiste faze $ZnTiO_3$ iz smeše 1 mola ZnO i 1 mola TiO_2 nije bila toliko uspešna, jer se jedinjenje na $945^\circ C$ razlaže na Zn_2TiO_4 i rutil.

Pošto je niskotemperaturna sinterabilnost tehnološka karakteristika mikrotalasnih dielektrika, temperatura sinterovanja može biti snižena bez dodatka spoljašnjeg agensa, ako je cink-titanat pripremljen u nanokristalnom obliku. Mlevenje u visokoenergetskom mlinu je, inače, uobičajena metoda dobijanja nanokristalnih materijala. Lom i ponovno srastanje zrna, usled visoko-energetskog udara između kuglica mlina i kugle i unutrašnjeg zida mlina, rezultuje formiranjem legura i kompozita preko niza faznih transformacija i drugih neuobičajenih fenomena.

1.5.6. Sinteza i sinterovanje cink-titanata sa dodatkom aditiva

Proučavanje uticaja aditiva (Mg, Sr) na strukturna i dielektrična svojstva cink-titanata detaljno su objašnjena u radovima Y.-S. Čenga i saradnika [70,71]. On je metodom mešanja oksida u čvrstoj fazi pripremao ne-dopiran $ZnTiO_3$ i dopiran cink-titanat stroncijumom i magnezijumom. Utvrdio je da svojstva cink-titanata zavise od uslova zagrevanja odn. sinterovanja kao i količine dodatog aditiva. Prahovi ZnO, TiO_2 i $SrCO_3$ [70] u atmosferi azota su mleveni 24h i sušeni na $120^\circ C$, kalcinirani na $800^\circ C$ 24h i mleveni 24h. Zatim su prahovi ispresovani i sinterovani na temperaturama $800-940^\circ C$ 24h.

Na difraktogramima nedopiranog cink-titanata posle sinterovanja uočljiva je čista cink-titanatna faza. Intenziteti pikova rastu sa porastom temperature jer više temperature poboljšavaju mobilnost atoma i uzrokuju rast zrna i bolju kristaliničnost. Iznad $900^\circ C$ (koja je temperatura sinterovanja $ZnTiO_3$) intenziteti pikova opadaju jer se pretpostavlja redukcija ZnO do elementarnog isparljivog Zn koja se dešava na višim temperaturama. Redukcija ZnO do isparljivog elementarnog Zn na višoj temperaturi vodi do manjka Zn u $ZnTiO_3$ fazi, koji je prema tome sub-stehiometrijski. Intenziteti pikova su manji na temperaturama iznad $900^\circ C$. Difraktogrami dopiranog cink-titanata sinterovanog 24h na $900^\circ C$ ukazuju na postojanje faza rutila, Zn_2TiO_4 , $ZnTiO_3$ i $SrTiO_3$. Intenziteti $SrTiO_3$ faze rastu sa dodatkom Sr i dostižu svoj maksimum na $900^\circ C$. Supstitucija cinka stroncijumom prati Hjum-Roterijevo pravilo. Cink i stroncijum imaju istu valencu ali i velike razlike u kristalnoj strukturi, elektronegativnosti i

atomskom radijusu. Metalni stroncijum ne može da zameni cinkov jon da bi došlo do formiranja čvrstog rastvora u ZnTiO_3 fazi.

Skenirajuće elektronske mikrofografije cink-titanata posle sinterovanja na 800 i 900°C 24h ukazuju da su sferične čestice cink-titanata homogeno raspoređene i da su veličine čestica prilično ujednačene i veličine od oko 1 μm . Takođe su formirane i pore manje od jednog μm . Sa porastom temperature, pore se smanjuju i uočljivo je grupisanje čestica koje vodi boljoj densifikaciji. Mikrofografije dopiranog sinterovanog cink-titanata ukazuju da različite koncentracije dodatog Sr utiču na morfologiju i strukturu celokupnog sistema. Veća koncentracija Sr vodi povećanju agregata i povećava količinu SrTiO_3 faze. Sa porastom temperature sinterovanja, dolazi do rasta zrna i morfologija je hrapavija (grublja) nego na nižim temperaturama. Uočljiva je takođe i velika otvorena poroznost kod nedopiranog titanata. Povećanje temperature sinterovanja vodi formiranju cink-titanata sa većom veličinom kristalita i manjom poroznošću. Redukovanje gustine pora sa rastom temperature odgovorno je za promene u morfologiji. Shodno tome, otvorena poroznost raste sa dodatkom aditiva i lagano se smanjuje sa porastom temperature. Autori zaključuju i da formiranje faza Zn_2TiO_4 , SrTiO_3 , rutila i agregacija čestica vodi rastu otvorene poroznosti.

Vrednosti električnog otpora, **R**, za sve uzorke su oko $10^7 \Omega/\text{cm}$ na sobnoj temperaturi. Kod čistog cink-titanata, vrednosti otpora lagano opadaju sa porastom temperature sinterovanja, jer viša temperatura povećava zapreminu kristalne faze i smanjuje otpornost. Dodatak različitih koncentracija Sr poboljšava otpornost. Uticaj stroncijumovih nečistoća je takav da se Sr atomi u ZnTiO_3 ponašaju kao centri rasejanja i povećanje koncentracije Sr u cink-titanatu rezultuje poboljšanom otpornošću.

Drugi rad istih autora [71] obrađuje sintezu i karakterizaciju cink-titanata dopiranog magnezijumom. Uslovi sinteze i sinterovanja su isti kao i u prethodnom radu. Difraktogram cink-titanata dopiranog sa 3% Mg posle sinterovanja pokazuje postojanje čiste cink-titanatne faze u temperaturskom intervalu 800-900°C. Obzirom na to da MgTiO_3 ima istu ilmenitnu strukturu kao i ZnTiO_3 , i relativno manji jonski radijus Mg^{2+} (0,66 Å) od Zn^{2+} (0,74 Å), dolazi do relativno lakog stvaranja čvrstog rastvora $(\text{Zn,Mg})\text{TiO}_3$. Već na 940°C dolazi do pojavljivanja faza Zn_2TiO_4 i rutila. Intenziteti pikova cink-titanatne faze nakon sinterovanja sa 3% Mg su viši od pikova dopiranih sa 10% Mg.

Proučavan je takođe i uticaj uslova sinterovanja na mikrostrukturu. Veličina sfernih čestica je uniformna i prisutna je otvorena poroznost. Sa povećanjem temperature sinterovanja, čestice se pripajaju i vode gušćoj mikrostrukturi. Razlike u mikrostrukturi

materijala dopiranog sa 3 i 10% Mg i sinterovanog na 900°C izostaju verovatno usled formiranja čvrstog rastvora.

Električna merenja na 8 GHz ukazuju da relativna dielektrična propustljivost, ϵ_r , raste sa temperaturom sinterovanja kao i da opada sa dodatkom Mg. Viša temperatura sinterovanja vodi većoj gustini, što je razlog veće relativne dielektrične propustljivosti. Smanjenje vrednosti relativne dielektrične propustljivosti, međutim, mora biti pripisano maloj dielektričnoj konstanti MgTiO₃. Maksimalna vrednost faktora dobrote, Q , dobijena je za cink-titanat sa najvećom koncentracijom dodatog Mg sinterovanog na 900°C 24h i iznosi 1750, što je rezultat veće gustine na višoj temperaturi. Međutim, manja vrednost Q na 940°C je verovatno usled formiranja faza rutila i Zn₂TiO₄. Autori su takođe zaključili da se konstanta rešetke, a , smanjuje sa dodatkom Mg, što takođe ukazuje na ugradnju Mg jona na mesto Zn jona i formiranje čvrstog rastvora.

J. Luo sa saradnicima [74] ističe da se poslednjih godina intenzivno proučava uticaj dopanata kao što su Mg, Co, Sr i drugi na sintezu cink-titanata usled pojednostavljenja njegove sinteze i poboljšanja mikrotalasnih dielektričnih svojstava. Oni su sintetisali čist cink-titanat i titanat dopiran Co na niskim temperaturama sol-gel putem uključujući Pečini proces. Karakterizacija dobijenog materijala vršena je rendgenskom difrakcijom, DTA i SEM metodama, a dielektrična svojstva su merena na različitim frekvencijama.

Rendgenogrami ukazuju na postojanje jedne faze-faze ZnTiO₃. Dobro je poznato da ZnTiO₃ i CoTiO₃ imaju istu strukturu romboedarske simetrije i imaju jako bliske jonske radijuse 0,740 Å i 0,745 Å za Zn²⁺ i Co²⁺, istim redosledom. Sve to ukazuje na jednostavnu supstituciju jona cinka sa jonom kobalta i relativno lako formiranje čvrstog rastvora (Zn,Co)TiO₃.

DTA termogram pokazuje dva izražena egzotermna pika na 945 i 1022°C za nedopiran i sistem sa 0,5% Co, što odgovara temperaturi razlaganja ZnTiO₃ na rutil i Zn₂TiO₄. Krive zagrevanja za sisteme sa većom koncentracijom Co ne pokazuju egzo-pikove sve do 1300°C, što ukazuje na stabilnost sistema sa većom koncentracijom Co. Znači, termodinamička stabilnost je zapravo poboljšana supstitucijom cinkovog atoma kobaltom. SEM analiza ukazuje na uniformnu raspodelu heksagonalnih čestica sa smanjenjem veličine čestica sa približno 220 na 100 nm sa porastom koncentracije Co. Detaljna analiza rezultata električnih merenja na različitim frekvencijama daje sledeće rezultate:

- relativna dielektrična propustljivost ϵ_r varira sa količinom aditiva, u ovom slučaju Co, supstituisanog u ZnTiO₃ fazi i pokazuje maksimum od 22 za materijal sa 0,5% Co.

- vrednost ϵ_r opada sa povećanjem koncentracije dodatog Co. Ova tendencija može da se pripiše manjoj jonskoj polarizabilnosti kobalta od cinka.
- Takođe, postoji i tendencija opadanja vrednosti ϵ_r sa porastom frekvencija na kojima se merenja vrše, čak i na mikrotalasnim frekvencijama, ϵ_r nije veće od 11. Relativno mala vrednost ϵ_r je verovatno usled homogene ilmenitne faze dobijene sol-gel metodom.
- Najveća vrednost tangensa gubitaka, **$\tan\delta$** , je dobijena za materijal dopiran sa 0,5%Co i iznosi 0,065. Vrednosti tangensa gubitaka opadaju sa većom koncentracijom dodatog Co. Podaci dobijeni u ovom radu se razlikuju od nekih drugih ranije objavljenih. Sa jedne strane, to je povezano sa različitim frekvencijama na kojima su merenja izvedena i različitim uslovima eksperimenta, jer se zna da gustina, nečistoće i dopanti imaju snažan uticaj na **$\tan\delta$** na mikrotalasnim frekvencijama. Sa druge strane, može biti prouzrokovano formiranjem stabilnije faze meta-titanata sa dodatkom aditiva od orto-titanata usled dekompozicije meta-titanata, koji pogoršava **$\tan\delta$** i vodi višoj vrednosti.

Y.-R. Veng i saradnici [73] proučavaju uticaj staklastog aditiva i procesa mlevenja na mikrotalasna dielektrična svojstva cink-magnezijum-titanatne keramike. Aditivi izabrani za ovaj eksperiment su bili $B_2O_3-SiO_2-ZnO-Na_2O(B-Si-Zn-Na)$, $B_2O_3-SiO_2-ZnO-K_2O(B-Si-Zn-K)$ i $B_2O_3-K_2O-MnCO_3(B-K-Mn)$, a polazni materijal $(Zn_{0,6}Mg_{0,4})TiO_3$ je sinterovan sa dodatkom stakla u temperaturskom intervalu od 900-1200°C. Utvrđeno je da se nedopiran materijal razlaže na $(Zn,Mg)_2TiO_4$ i rutil na temperaturama sinterovanja iznad 950°C, kao i da dodatak MgO može da podigne temperaturu razlaganja. Gustina sinterovane cink-titanatne keramike raste sa temperaturom sinterovanja i opada sa dodatkom Mg. Ipak, gustine posle sinterovanja na 1050°C su manje od gustina dobijenih posle 1000°C, usled razlaganja heksagonalnog ZMT na kubni Zn_2TiO_4 i rutil.

Rezultati električnih merenja su u korelaciji sa rezultatima do kojih su došli i Y.-S. Čeng i saradnici [70,71]. Pokazano je da vrednosti relativne dielektrične propustljivosti rastu sa porastom temperature sinterovanja što je posledica većeg zgušnjavanja. Vrednosti ϵ_r opadaju sa dodatkom Mg zato što komponenta $MgTiO_3$ u čvrstom rastvoru ZMT ima nižu vrednost dielektrične konstante ($\epsilon_r=17$). Isti trend prati i faktor dobrote **Q**. Uzorci sinterovani ispod 1050°C imaju niže vrednosti **Q** usled manje gustine, a uzorci sa manje Mg sinterovani na preko 1100°C imaju niže vrednosti usled razlaganja ZMT na $(Zn,Mg)_2TiO_4$ i rutil. Više vrednosti **Q** za uzorke sa većim dodatkom Mg mogu biti objašnjeni time što sadržaj Mg stabilise ZMT fazu a više temperature sinterovanja poboljšavaju densifikaciju materijala.

H. T. Kim i saradnici [72] su ispitivali sintezu, strukturu i dielektrična svojstva mikrotalasnog dielektrika $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, ($x=0-0,5$). Polaze iz nitrata cinka, nitrata magnezijuma i anatasa i hemijskim putem sintetišu željeni polazni materijal koga sinteruju 4h u temperaturnom intervalu od 850 do 1100°C.

Kristalne strukture ZnTiO_3 i MgTiO_3 su romboedarske simetrije. Parametri rešetke su $a = 5,076 \text{ \AA}$ i $5,054 \text{ \AA}$ za cink odn. magnezijum titanat, istim redosledom. Zatim, relativno manji jonski radijus Mg^{2+} ($0,66 \text{ \AA}$) od Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) ukazuje na lako supstituisanje cinkovog jona magnezijumovim jonom. Konstanta rešetke, a , $(\text{Zn,Mg})\text{TiO}_3$ linearno opada sa dodatkom magnezijuma, shodno dobro poznatom Vegardovom zakonu. Smanjenje konstante rešetke a se objašnjava razlikom u jonskim radiusima Zn^{2+} i Mg^{2+} .

Vrednosti relativne dielektrične propustljivosti uzoraka opadaju sa 26 na 22 sa dodatkom magnezijuma, bez obzira na temperaturu sinterovanja. Ovo smanjenje je pripisano relativno maloj vrednosti ϵ_r MgTiO_3 koja iznosi 17. Relativna dielektrična propustljivost čistog cink-titanata sinterovanog na 950°C iznosi 26 i viša je od one koja je dobijena posle sinterovanja na 900°C koja iznosi 21, što je posledica njegovog razlaganja na Zn_2TiO_4 i rutil. Dalje, relativna dielektrična propustljivost i faktor dobrote dopiranih uzoraka rastu sa povećanjem temperature sinterovanja usled većih gustina. Međutim, Q vrednost nedopiranog uzorka opada na 950°C usled pojave cink-ortotitanata.

Diferencijalna termijska analiza jasno je pokazala pikove na 979, 1010, 1045, 1140°C itd. za nedopiran i dopirane uzorke što odgovara temperaturi razlaganja cink-metatitanata i jasno ukazuje na to da se sa povećanjem koncentracije dodatog magnezijuma pomera termalna stabilnost sistema ka višim temperaturama.

Prosečna vrednost relativne dielektrične propustljivosti heksagonalne faze bez obzira na temperaturu sinterovanja je oko 22-23. Vrednosti ϵ_r rastu sa porastom temperature sinterovanja, što se može pripisati izdvajanju rutila prilikom razlaganja ($\epsilon_r(\text{TiO}_2-r) = 105$). Nasuprot vrednostima relativne dielektrične propustljivosti, Q vrednosti opadaju sa porastom temperature sinterovanja. To je rezultat fazne transformacije heksagonalne ilmenitne strukture, koju karakterišu mali gubici, $\tan\delta$, u kubnu inverznu spinelnu fazu okarakterisanu velikim $\tan\delta$.

Spinelu pobuđuju veliko interesovanje na polju kristalografije, naročito pri ispitivanju fizičko-hemijskih svojstava binarnih jedinjenja i čvrstih rastvora [76]. Cink titanat (Zn_2TiO_4) je inverzni spinel, koji se koristi kao katalizator i pigment. U oblasti katalizatora, različiti autori ukazuju na mogućnost upotrebe Zn_2TiO_4 kao sorbenta pri uklanjanju sumpora iz

produkata gasifikacije u temperaturskom intervalu od 400-700°C. Cink titanat ne samo da podnosi ove temperature bez štetnog gubitka cinka, već je jedan od vodećih obnovljivih katalizatora [77-82]. Mnogi autori su proučavali njegova fizička, električna i fotoelektrohemijska svojstva sa ciljem ispitivanja različitih primena [83,54]. Uobičajeno je da se cink-titanat sintetiše reakcijom u čvrstoj fazi na visokim temperaturama. Kada se primenjuje temperatura niža od 1000°C, neophodan je dug termički tretman [77-79,54]. U skorije vreme, fotoluminescentna istraživanja kristalnih materijala su doživela pravu ekspanziju. Titanati su materijali koji mogu da zamene kristalne komponente za mnoge optičko-elektronske primene.

A. C. Čavez sa saradnicima [84] koristi polimernu prekusorsku metodu za sintezu Zn_2TiO_4 , sa spinelnom strukturom, nedopiranog i dopiranog sa Sn^{4+} , V^{5+} i Cr^{3+} i ispituje njihovu strukturu i fotoluminescentna svojstva. Difraktogrami cink-titanata dopiranog sa Cr^{3+} i Sn^{4+} pokazuju prisustvo jedne faze, dok dopiranje V^{5+} indukuje pojavu sekundarnih faza. Pošto je mala verovatnoća da će se V^{5+} inkorporirati u rešetku Zn_2TiO_4 usled svog koordinacionog broja, javlja se formiranje faza ZnO i $ZnTiO_3$. Zapremina jedinične ćelije Zn_2TiO_4 je 605,5 Å po literaturi, a u njihovom slučaju iznosi 601,2 Å, verovatno uzrokovano manjom količinom defekata u strukturi, što je jedna od karakteristika polimerne prekusorske metode. Za titanat dopiran hromom i kalajem dolazi do rasta zapremine jedinične ćelije sa dodatkom aditiva a kod titanata dopiranog vanadijumom uočljivo je smanjenje. Ovo ponašanje je povezano sa distorzijom (razaranjem) oktaedarskog položaja.

Širina na poluvisini refleksije, (ŠNPV), (311), koja je ujedno i najjača refleksija inverznog spinela, određivana je sa ciljem da se odrede poremećaji (distorzije) u kristalnoj strukturi. Posle kalcinacije na 400°C dolazi do smanjenja ŠNPV sa dopiranjem, što ukazuje na manji poremećaj - smanjenje poremećenosti može biti usled porasta veličine kristalita i/ili usled manjeg unutrašnjeg stresa. Posle kalcinacije na 500°C manje su promene ŠNPV. ŠNPV pika (311) nedopiranog materijala i materijala dopiranog hromom su iste, dok su vrednosti ŠNPV pikova materijala dopiranog vanadijumom i kalajem iste i manje od prethodnih, što ukazuje da dodatak hroma najmanje utiče na promene u kristalnoj rešetki cink-titanata.

Autori zaključuju da su promene ŠNPV indukovane isključivo rastom kristalita. Stoga, njihovi rezultati ukazuju da dopiranje vodi porastu poremećaja u strukturi, povećavanju veličine kristalita i smanjenju površinskih defekata, s tim što dodatak hroma, od ova tri ispitivana aditiva, ima najmanjeg uticaja na promene u strukturi.

Konačno, R. L. Milard sa saradnicima [85] proučava transformacije iz kubnog u tetragonalni spinel sistema Mg_2TiO_4 i Zn_2TiO_4 nuklearnom magnetnom rezonancom (NMR) i

Ritveldovim utačnjavanjem rezultata dobijenih rendgeno-strukturnom analizom. Ono što privlači pažnju u ovom radu su saznanje o tome šta se dešava sa vezama unutar kristalne rešetke tokom zagrevanja kao i detaljni podaci o parametrima rešetke dobijeni Ritveldovim utačnjavanjem radi upoređivanja podataka do kojih smo mi došli u našim istraživanjima. Zaključci do kojih autori dolaze su:

Pojavljuje se višak (1-3%) ZnO pri sintezi cink-titanata. Ovaj višak se pripisuje greškama pri odmeravanju masa, koje je, opet, rezultat zanemarivanja veće mase O od 26,8% kiseonika u izotopnoj vodi koja se koristi u sintezi TiO₂. Ipak, i pored uzimanja korektne mase, zaostatak ZnO je uočljiv i ostaje konstantan tokom procesa zagrevanja.

Kubni Zn₂TiO₄ podleže tetragonalnoj transformaciji na temperaturama iznad 490°C.

Izučavani spineli imaju paralelnu prirodu strukture, tetragonalni Zn₂TiO₄ je izomorfan (poseduje ista svojstva u svim pravcima) sa Mg₂TiO₄ i konstante kristalne rešetke variraju sa temperaturom: $a = 8,4608 - 8,4706 \text{ \AA}$ za temperature od 490-555°C i $a = 8,4695 - 8,4418 \text{ \AA}$ za temperature od 1210-1405°C za cink odn. magnezijum-titanat, istim redosledom.

Kubni Mg₂TiO₄ poseduje inverznu spinelnu strukturu od 96,4% kada se kvenčuje (zagreje do željene temperature i naglo izvadi iz peći da bi se "zamrzla" odn. zadržala kristalna struktura onakva kakva je upravo postignuta na toj temperaturi zagrevanja) na 1405°C, a kubni Zn₂TiO₄ ima inverznu spinelnu strukturu 99,8% na 1210°C. Do pomenutih temperatura pokazuju takođe inverznu spinelnu strukturu, ali se inverznost smanjuje sa smanjenjem temperature.

2. EKSPERIMENTALNI RAD I REZULTATI

2.1. Mehanička aktivacija polaznih prahova

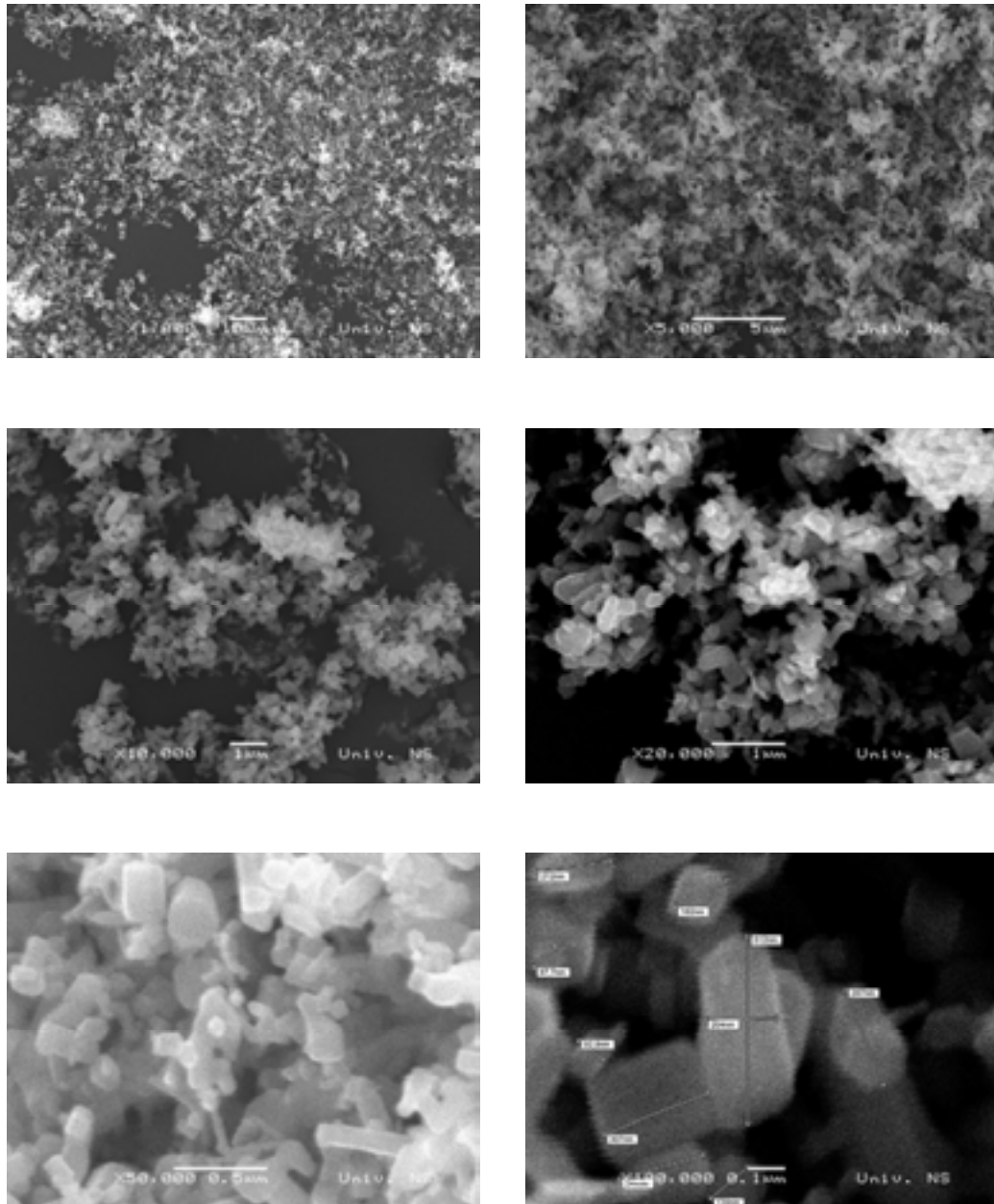
2.1.1. Mlevenje

U okviru naših istraživanja, za sintezu prahova Zn_2TiO_4 sa dodatkom $MgO = 0 - 2,50$ masenih %, korišćeni su prahovi ZnO (99,99% p.a. Aldrich), TiO_2 (99,99% p.a. Aldrich) i MgO (97,00% p.a. Merck). Smeše polaznih prahova, mase 50,00 g, mešane su prvo u etanolu u magnetnoj mešalici 2 sata radi postizanja što bolje homogenizacije, a zatim su sušeni 120 minuta u peći u atmosferi vazduha radi isparavanja etanola iz smeša. Početne smeše su mlevene u cirkonijum oksidnoj posudi zapremine 500 cm^3 zajedno sa kuglama prečnika 10 mm (odnos mase kugli i praha je bio 40:1).

Mlevenje je, inače, vršeno u visokoenergetskom planetarnom mlinu (Fritsch Pulverisette 5) u trajanju od 15 minuta u atmosferi vazduha i uzorci su, shodno dodatnoj koncentraciji MgO , označeni kao ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50. Optimalno vreme mlevenja od 15 minuta utvrđeno je našim ranijim istraživanjima [72] u kojima je ispitivan uticaj različitih vremena aktivacije na sintezu i sinterovanje cink-titanata. Rezultati tih istraživanja pokazuju da se najveći i najproduktivniji uticaj mehaničke aktivacije na ispitivani sistem postiže aktiviranjem od 15 minuta u planetarnom mlinu. Naime, prvi tragovi cink-titanata se javljaju upravo posle 15 minuta aktivacije. Reakcija formiranja cink-ortotitanata se odigrava do 814°C (u lit. do 945°C), a sinterovanje počinje već na temperaturi od 900°C (u lit. 1100°C) i najveću gustinu sintetisan materijal dostiže do 977°C . Prahovi su zatim prosejani kroz sito sa veličinom otvora od 0,22 mm.

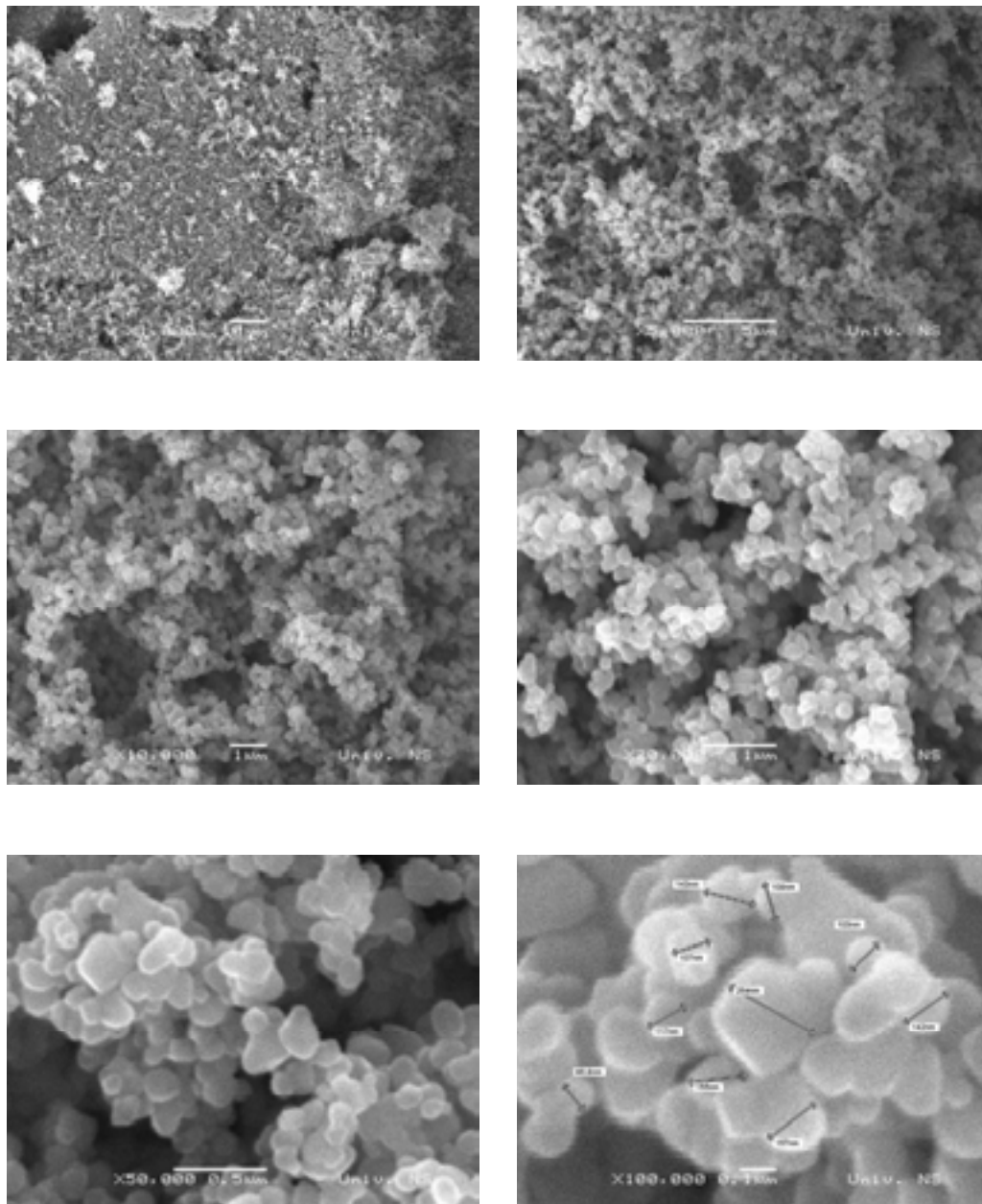
2.1.2. Mikrostrukturalna analiza

Ispitivanja morfologije i mikrostrukturnih karakteristika početnih prahova i mehanički aktiviranih smeša prahova sistema $ZnO-TiO_2-MgO$ rađena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM, JSM-6460LV JEOL, 25 kV). Skenirajuće elektronske mikrografije početnih prahova (ZnO , TiO_2 , MgO) i smeša mehanički aktiviranih 15 minuta (ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50) prikazane su na sl. 2.1. a), b) i c) i sl. 2.2. a), b) i c). Skenirajuće elektronske mikrografije uzoraka sinterovanih neizotermiski do 800, 900, 1000 i 1100°C a zatim izotermiski na tim temperaturama dva sata, prikazane su na sl. 2.9 a), b), c) i d), 2.10. a), b), c) i d) i 2.11. a), b), c) i d).



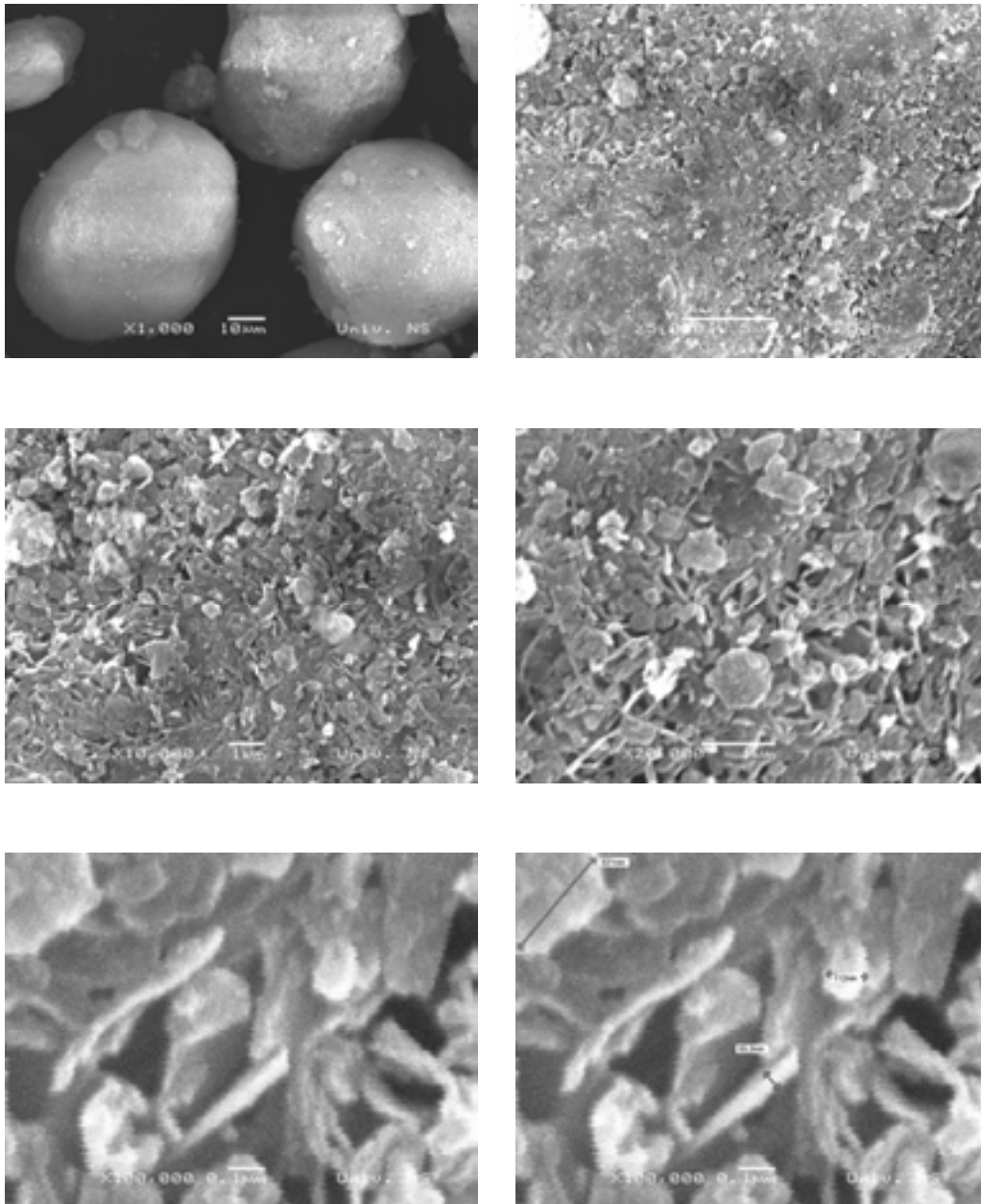
Sl. 2.1. a) Skenirajuće elektronske mikrografije početnog praha ZnO pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Skenirajuće elektronske mikrografije ukazuju na značajnu razliku u mikrostrukturi između početnih prahova. Analiza mikrografija praha ZnO ukazuje na karakterističan "štapičast" oblik ovog početnog praha. Čestice cink-oksida su jako sitne, poligonalnog oblika, dužine do 500 nm i širine do oko 200 nm (veličina čestica određena je iz uvećanja 100.000).



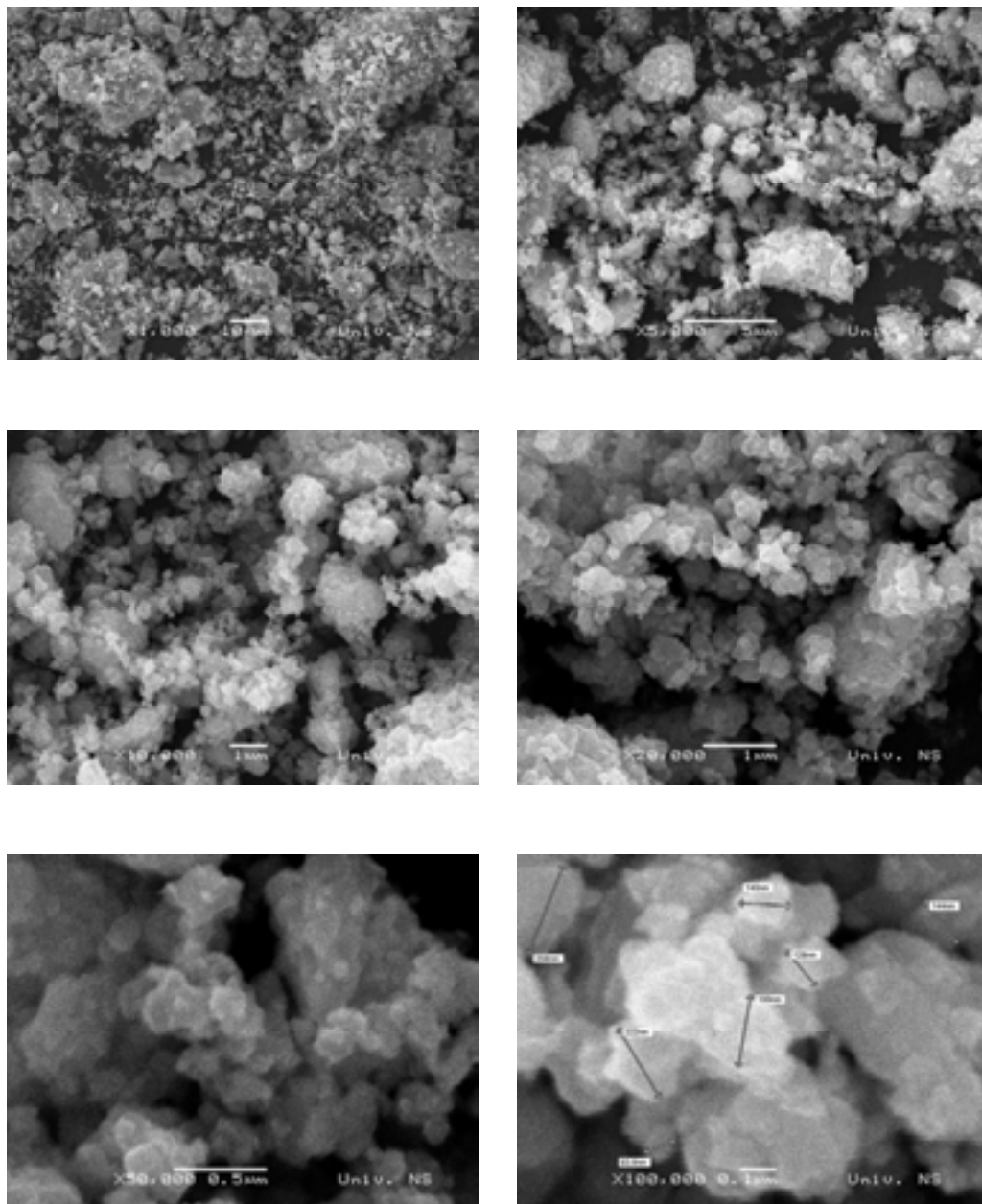
Sl. 2.1. b) Skenirajuće elektronske mikrografije početnog praha TiO_2 pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Analiza skenirajućih elektronskih mikrografija početnog praha TiO_2 takođe ukazuje na karakterističan "loptast" oblik ovog početnog praha. Čestice titan-dioksida su sitne, sfernog oblika i prosečne veličine između 100-150 nm.



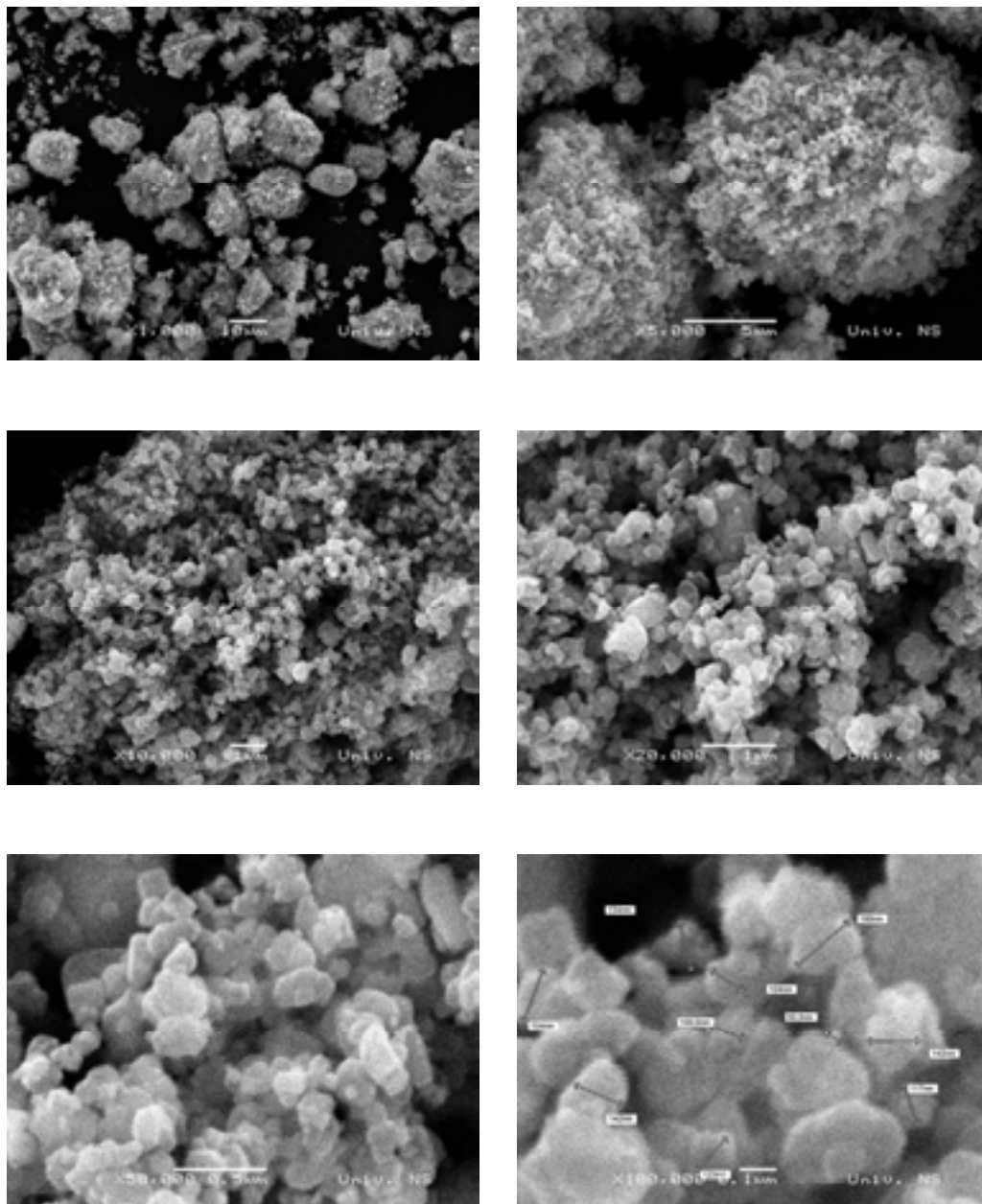
Sl. 2.1. c) Skenirajuće elektronske mikrografije početnog praha MgO pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Analiza skenirajućih elektronskih mikrografija praha MgO (uvećanje 1.000) ukazuje da se on sastoji iz finih krupnih sfernih čestica koje su veće od čestica cink-oksida i titan-dioksida, veličine oko 50µm. Njihova površina je erodirana porama nepravilnog oblika veličine oko 200-300 µm, kao što se vidi pri većim uvećanjima. Zapravo, primarna građa praha MgO (uvećanje 100.000) je sastavljena iz "listića" dužine oko 300 nm i debljine oko 50 nm koji obrazuju pomenute sfere.



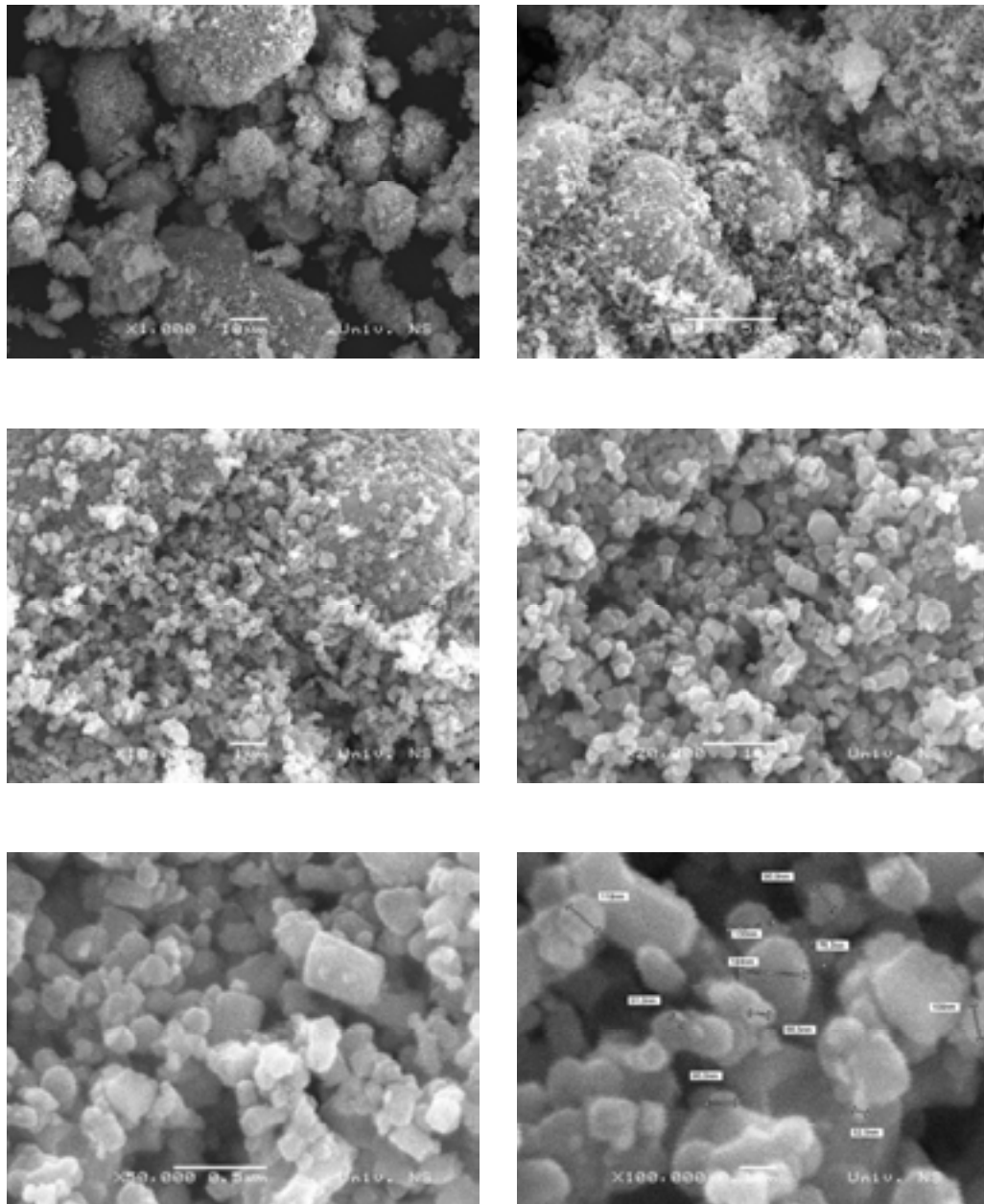
Sl. 2.2. a) Skenirajuće elektronske mikrografije praha ZMTO-0 pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Mikrografije praha ZMTO-0 ukazuju da se on uglavnom sastoji od skupova čestica i poroznih granula. Oblik individualnih čestica je složen, nepravilan i vrlo podseća na oblik čestica u polaznim prahovima, tako da su uočljivi aglomerati sastavljeni iz čestica veličine oko 150 nm.



Sl. 2.2. b) Skenirajuće elektronske mikrografije praha ZMTO-1,25 pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Jedinstvena morfologija početnih prahova karakteriše i prah ZMTO-1,25 aktiviran 15 minuta. Dalja analiza uvećanja ovog praha ukazuje da su "loptaste" čestice MgO poslužile kao nukleus oko koga su se oblagale sitnije čestice cink-oksida veličine oko 200 nm i titan-dioksida veličine oko 100-150 nm i uklapale se u njegove pore.



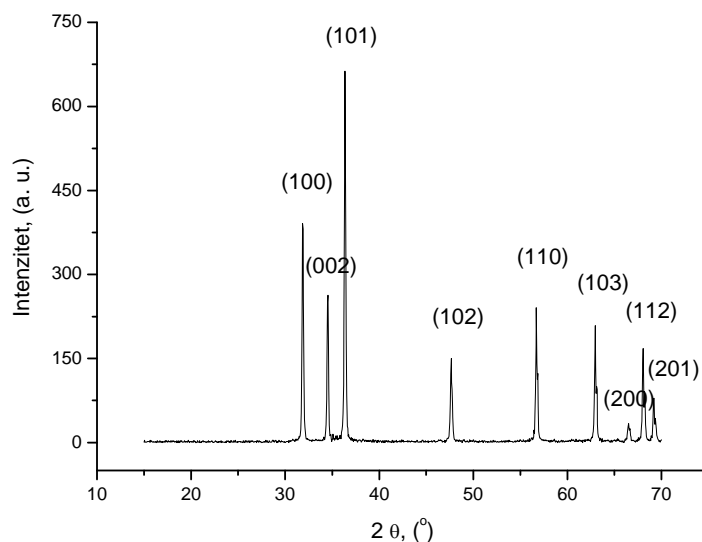
Sl. 2.2. c) Skenirajuće elektronske mikrografije praha ZMTO-2,50 pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta)

Skenirajuće elektronske mikrografije praha ZMTO-2,50 takođe ukazuju na prisustvo aglomerata pri čemu su čestice MgO obložene česticama ZnO i TiO₂, istog nepravilnog oblika kao i kod praha ZMTO-1,25 samo su u ovom slučaju manjih dimenzija, oko 50-100 nm.

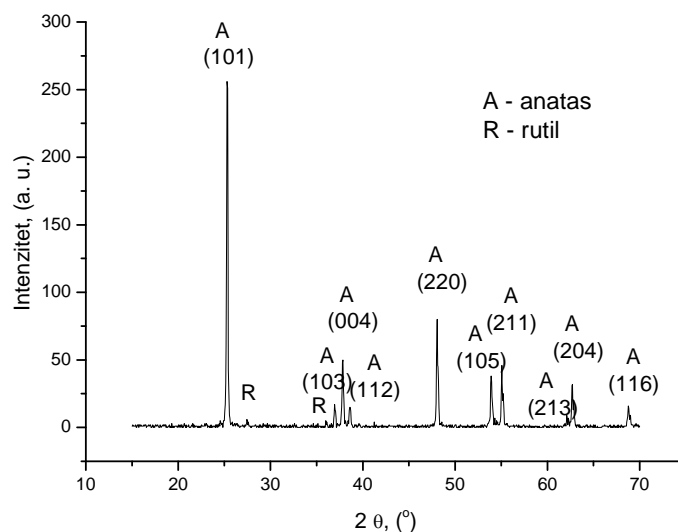
2.1.3. Rendgensko-difrakciona analiza

Rendgensko ispitivanje prahova sistema vršeno je na difraktometru za prah (Philips PW 1050) sa $\lambda\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova $15\text{-}70^\circ$ (2θ) sa korakom $0,05^\circ$ i vremenom zadržavanja $0,1$ s po koraku.

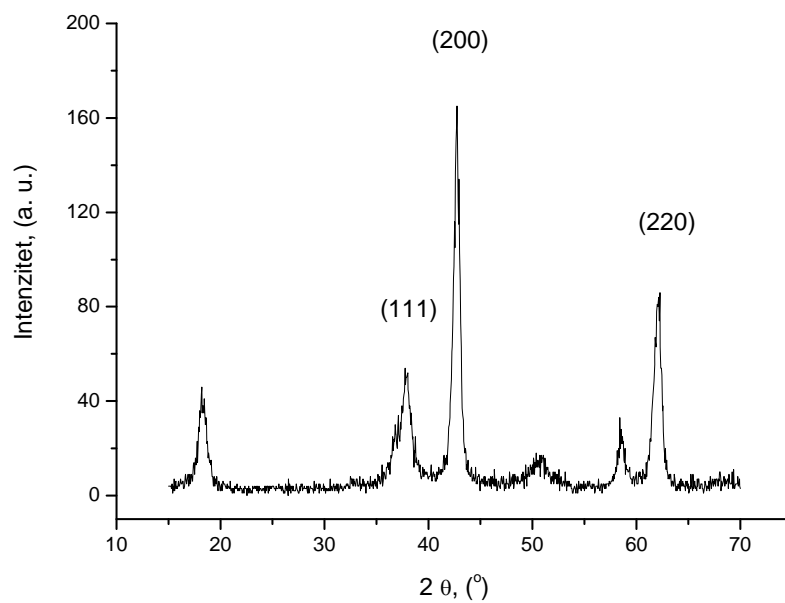
Difraktogrami početnih prahova i mehanički aktiviranih smeša prikazani su na sl. 2.3. a), b) i c) i sl. 2.4. a), b) i c). Difraktogrami uzoraka sinterovanih neizotermiski na 800 , 900 , 1000 i 1100°C dva sata (neizotermiski zagrevani do odabranih temperatura a onda izotermiski grejani na tim temperaturama dva sata), prikazani su na sl. 2.12. a), b), c) i d), 2.13. a), b), c) i d) i 2.14. a), b), c) i d).



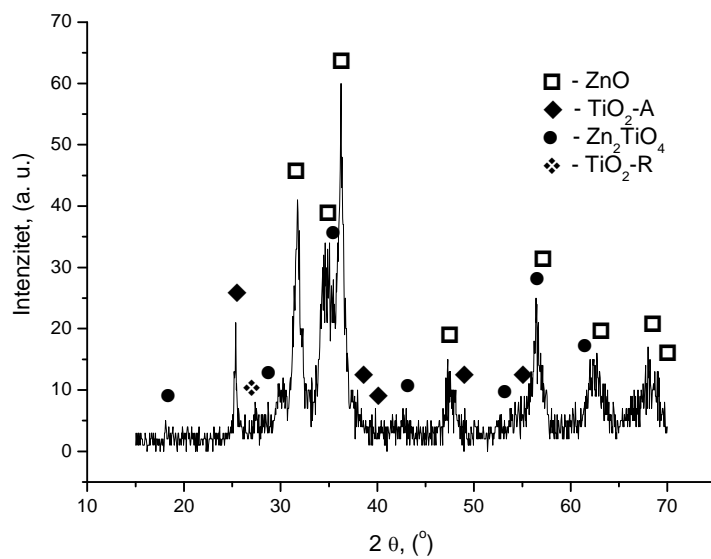
Sl. 2.3. a) Difraktogram početnog praha ZnO



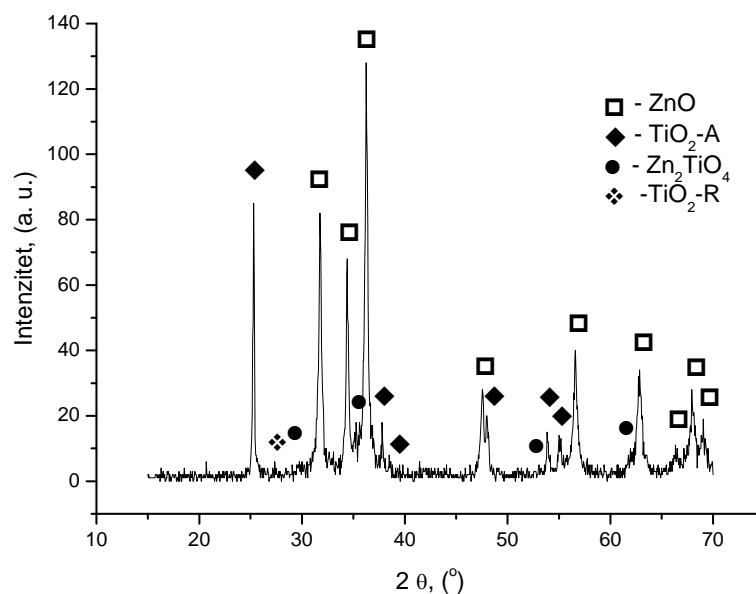
Sl. 2.3. b) Difraktogram početnog praha TiO₂



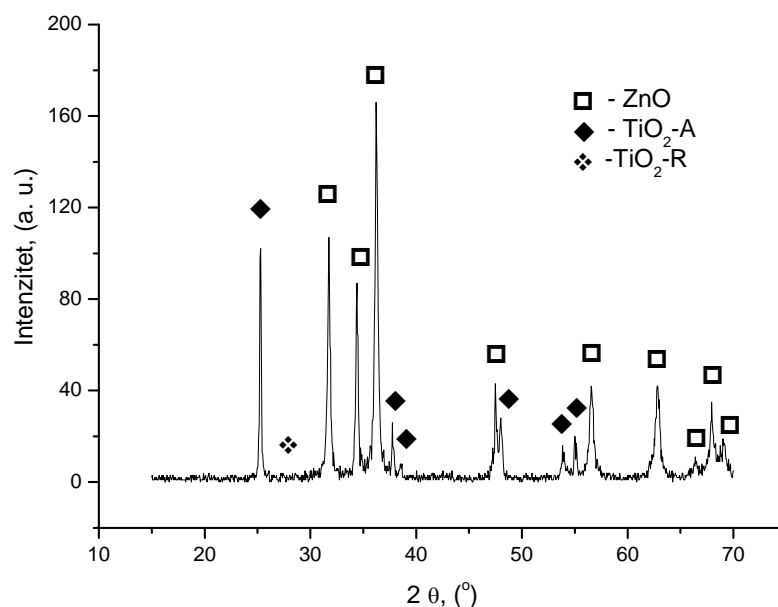
Sl. 2.3. c) Difraktogram početnog praha MgO



Sl. 2.4. a) Difraktogram praha ZMTO-0 aktiviranog 15 minuta



Sl. 2.4. b) Difraktogram praha ZMTO-1,25 aktiviranog 15 minuta



Sl. 2.4. c) Difraktogram praha ZMTO-2,50 aktiviranog 15 minuta

Rezultati prikazani na sl. 2.3. a), b) i c) i 2.4. a), b) i c) predstavljaju difraktograme početnih prahova i mehanički aktiviranih smeša, a identifikacija refleksija je izvršena pomoću JCPDS kartica br. 00-036-1451 za ZnO, 89-4920 za TiO₂, 89-7746 za MgO i 86-0156 za cink-titanat.

Difraktogrami prikazani na sl. 2.3. a), b) i c) ukazuju na izuzetno oštre i uske pikove ZnO, TiO₂ i MgO, velikog intenziteta, što govori o njihovom početnom kristalnom stanju. Takođe, zapažamo da se difraktogram TiO₂ sastoji iz dve faze - anatasa (A) i rutila (R).

Dalje, iako su sve tri smeše bile podvrgnute istim uslovima mlevenja i dužini mehaničke aktivacije, možemo zapaziti značajne razlike. Difraktogram smeše bez dodatka MgO (ZMTO-0) ima male i široke intenzitete pikova ZnO i vrlo slabe refleksije TiO₂. Posle 15 minuta mehaničke aktivacije, intenziteti pikova početnih faza se značajno smanjuju, dolazi do amorfizacije materijala koja se javlja kao posledica formiranja defekata i smanjivanja veličine kristalita. Intenzivno nestajanje kristalne strukture je posledica velikog transfera mehaničke energije u energiju deformacije tokom aktivacije, obzirom na tip planetarnog mlina, odn. odnosa masa kuglica mlina i praha koji je 40:1.

Isto tako, broj pikova anatasa je smanjen na polovinu i uočljivo je i pojavljivanje prvih pikova nove cink-titanatne faze. Difrakcioni pikovi rutila, visoko temperaturnog oblika TiO₂, pokazuju izvesnu stabilnost u odnosu na mehanički tretman, tako da možemo da kažemo da se kao reaktant rutil "troši" sporije u odnosu na anatas, jer upravo anatas učestvuje u reakciji sa ZnO gradeći cink-ortotitanat [68].

Kod prahova sa dodatkom MgO, intenziteti svih pikova su oštriji, a intenzitet raste sa povećanjem koncentracije MgO, što ukazuje na činjenicu da prisustvo MgO, koji je čvrst i stabilan, predstavlja svojevrsnu barijeru [86] za proces mehaničke aktivacije i mehanohemijsku reakciju (Jungovi moduli elastičnosti MgO, ZnO i TiO₂ su 45, 108 i 116, istim redosledom [46]). Takođe, prisustvo nove faze cink-titanata uočeno je samo u smeši ZMTO-1,25 ali ne i u smeši ZMTO-2,50. Refleksije MgO nisu detektovane obzirom na to da je mala koncentracija dodata u smeše, a i trebalo bi uzeti u obzir osetljivost uređaja - difraktometra za prah, koji ne detektuje faze koncentracije ispod 2%.

2.1.4. Termijska analiza

U cilju utvrđivanja karakterističnih temperatura na kojima se odigravaju procesi u čvrstom stanju u ispitivanom sistemu, smeše ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 su ispitivane termijskom analizom. Diferencijalna termijska analiza (DTA) urađena je na uređaju SHIMADZU DTA 50, u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu od sobne do 1100°C pri konstantnim brzinama grejanja od 10, 20 i 30°C/min. Karakteristične temperature za ispitivane uzorke date su u tab. I, II i III a rezultati su predstavljeni na sl. 2.5. a), b) i c).

Tabela I Karakteristične temperature za ispitivane uzorke dobijene DTA analizom sa brzinom grejanja **10 °C/min**

uzorak	T₁ (° C)	T₂ (° C)	T₃ (° C)
ZMTO-0	262,62	877,31	1073,55
ZMTO-1,25	262,36	866,98	1044,91
ZMTO-2,50	258,19	874,09	1046,91

T₁, T₂, T₃ - temperature maksimuma,

Tabela II Karakteristične temperature za ispitivane uzorke dobijene DTA analizom sa brzinom grejanja **20 °C/min**

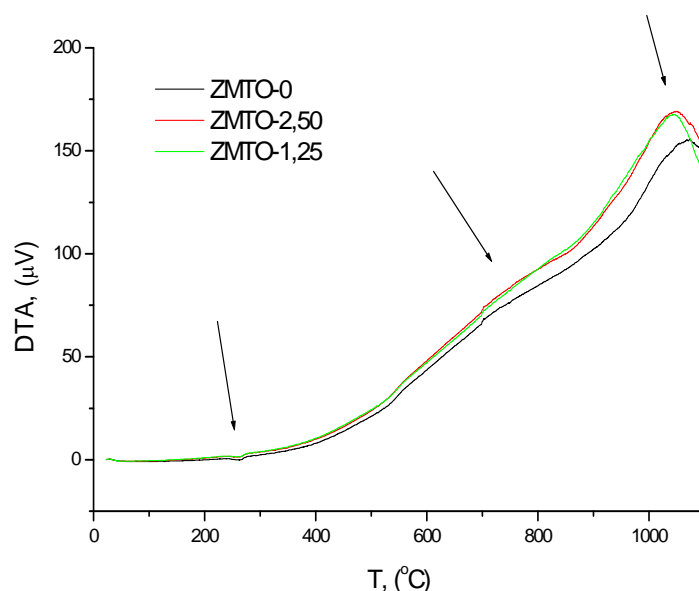
uzorak	T₁ (° C)	T₂ (° C)	T₃ (° C)
ZMTO-0	268,45	881,13	1039,78
ZMTO-1,25	265,59	905,92	1029,62
ZMTO-2,50	269,10	887,70	1026,47

Tabela III Karakteristične temperature za ispitivane uzorke dobijene DTA analizom sa brzinom grejanja **30 °C/min**

uzorak	T₁ (° C)	T₂ (° C)	T₃ (° C)
ZMTO-0	279,32	925,24	1030,18
ZMTO-1,25	247,78	912,95	1028,52
ZMTO-2,50	276,31	908,86	1029,85

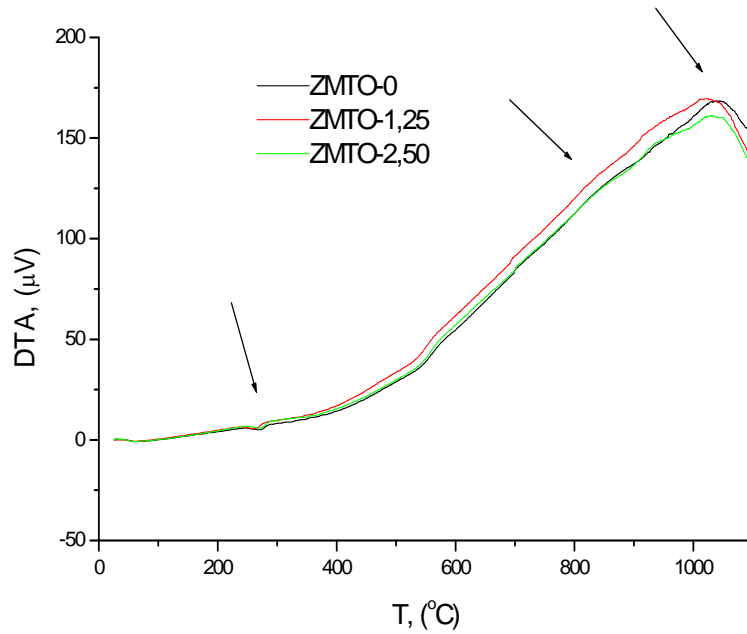
Rezultati DTA analize pri različitim brzinama zagrevanja prikazani su na sl. 2.5. a), b) i c). Jedan mali endotermni pik je uočljiv kod sve tri smeše u temperaturskom intervalu od 250-270°C verovatno usled isparavanja nekih nečistoća koje su uzorci apsorbirali iz atmosfere. U temperaturskom intervalu od 400 do 900°C, uočljiva su, takođe, još dva egzotermna pika koji su posledica tri procesa. Prvi egzotermni pik u temperaturskom intervalu od 600-900°C je rezultat preklapanja dva procesa: pretpostavljamo da prvi proces potiče od uređenja kristalne strukture i prelazaka katjona cinka i titana iz normalnog u inverzni spinel [67], drugi proces proizlazi kao rezultat nukleacije i formiranja reakcionog produkta - Zn_2TiO_4 [87]. Drugi egzotermni pik u temperaturskom intervalu 950-1100°C je rezultat rasta kristalita na višim temperaturama [88]. Trebalo bi napomenuti i da su pikovi jako široki, da se međusobno preklapaju i da ih je teško izdiferencirati odn. odrediti tačno početak i kraj svakog ponaosob i tako ne mogu biti primenjeni za kvantitativnu analizu.

Dalje, analizom rezultata predstavljenih u tab. I, II i III, dolazimo do saznanja da se temperature maksimuma, za koje se smatra da odgovaraju reakciji nastanku cink-ortotitanata, pomeraju ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja. Takođe, kada analiziramo temperature maksimuma, za koje se smatra da odgovaraju rastu kristalita, vidimo da se one, kao što i očekujemo, pomeraju ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja, ali uočavamo i vrlo malo smanjenje sa dodatkom aditiva.

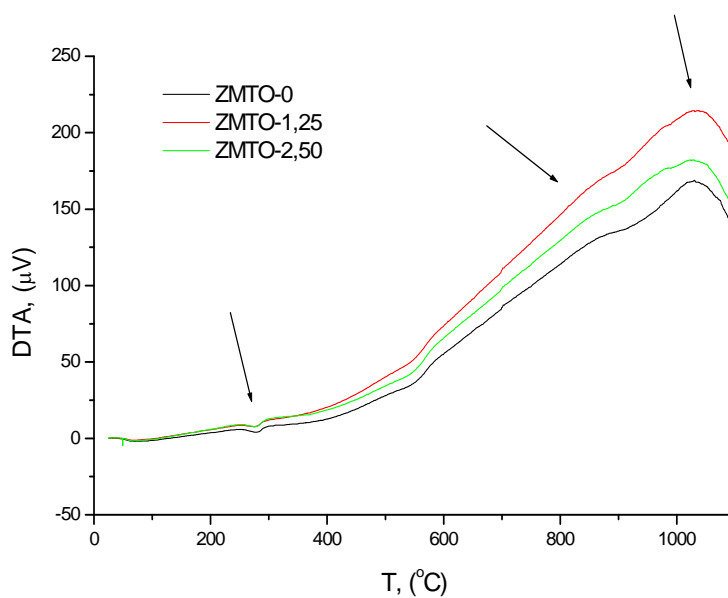


Sl. 2.5. a) DTA termogram smeša mehanički aktiviranih 15 minuta pri brzini zagrevanja od 10°C/min

Sa povećanjem brzine zagrevanja dolazi do pomeranja maksimuma ka višim temperaturama jer se toplota oslobađa (apsorbuje) tako naglo da se uzorak greje (hladi) brzo u odnosu na temperaturu ćelije i samim tim uređaj sa svojevrsnim kašnjenjem detektuje pik.



Sl. 2.5. b) DTA termogram smeša mehanički aktiviranih 15 minutapri brzini zagrevanja od $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Sl. 2.5. c) DTA termogram smeša mehanički aktiviranih 15 minuta pri brzini zagrevanja od $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.2. Presovanje aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂

Presovanje, odnosno kompaktiranje prahova nezaobilazna je tehnološka operacija prilikom dobijanja različitih komponenti sinterovanjem i kao vrlo bitna, predmet je mnogobrojnih studija [89-92].

Značaj ove operacije je očigledan ako se ima u vidu da se uslovima presovanja može uticati na formiranje međučestičnih kontakata koji su od suštinske važnosti za tok sinterovanja. Prilikom razmatranja fenomena sinterovanja, početna gustina uzoraka je jedan od osnovnih parametara njihove karakterizacije koji umnogome određuje kako evoluciju tako i finalnu mikrostrukturu sinterovanog uzorka. Konkretno pakovanje čestica praha u ispresku pored primenjene sile zavisi od vrste materijala, oblika primarnih kristalita i čestica, jačine međučestičnih veza, a u najvećoj meri od raspodele veličine čestica, mada nisu zanemarljivi ni drugi uticaji kao što su količina i vrsta veziva, vlažnost atmosfere i temperatura [34,90].

Presovanje prahova ispitivanog sistema vršili smo pod pritiscima od 49 MPa do 883 MPa (0,5 – 9 t/cm²). Odmeravana je količina od 0,50 g koja je kompaktirana dvostranim presovanjem u alatu prečnika 8 mm (Hydraulic press RING 14, VEB THURINGER). Gustine uzoraka određivane su računski, na osnovu merenja mase i dimenzija uzoraka. Teorijska gustina (TG) smeše ZMTO-0 je 5,060 g/cm³, TG smeše ZMTO-1,25 je 5,035 g/cm³ a TG smeše ZMTO-2,50 je 5,010 g/cm³. Ove vrednosti su izračunate na osnovu jednačine za izračunavanje teorijske gustine smeše:

$$\rho_{smeše} = \frac{m_{smeše}}{V_1 + V_2 + V_3} \quad (15)$$

gde je: m - masa smeše i iznosi 50,00 g, V₁, V₂ i V₃ su zapremine komponente 1 – ZnO, komponente 2 - TiO₂ i komponente 3 – MgO u smeši. Dobijeni rezultati dati su u tab. IV, V i VI i na sl. 2.6. Najveće gustine dobijaju se presovanjem praha ZMTO-0 aktiviranog 15 minuta, zatim praha ZMTO-1,25 i na kraju, najmanje gustine se dobijaju za prah ZMTO-2,50. Prahovi sa dodatkom MgO lošije se presuju, dobijeni ispresci se lome, krune i raslojavaju, što je u korelaciji sa fizičkim odn. mehaničkim svojstvima MgO, koji je stabilan oksid i krt je u odnosu na cink-oksidi i titan-dioksidi (Jungovi moduli elastičnosti MgO, ZnO i TiO₂ su 45, 108 i 116 GPa, a moduli gustine 45, 70 i 110 GPa, istim redosledom [46]). U tabelama su date vrednosti gustina ispresaka koje su izražene i u procentima teorijske gustine

smeše a računate su kao odnos dobijene gustine posle presovanja i teorijske gustine za datu smešu.

Tabela IV Gustine ispresaka na raznim pritiscima presovanja praha ZMTO-0

P (t/cm²)	ρ (g/cm³)	TG (%)	ρ_{rel} (%)	Π
0,5	2,940	58,10	0,581	0,419
1	3,115	61,56	0,616	0,384
2	3,255	64,33	0,643	0,357
3	3,318	65,57	0,656	0,344
4	3,417	67,53	0,675	0,325
5	3,479	68,75	0,688	0,312
6	3,501	69,19	0,692	0,308
7	3,544	70,04	0,700	0,299
8	3,566	70,47	0,705	0,295
9	3,587	70,89	0,709	0,291

P- pritisak presovanja, ρ - gustine ispresaka, TG – gustine ispresaka izražene u procentima teorijske gustine smeše, ρ_{rel} – relativna gustina ispresaka, Π - poroznost uzoraka, (1-ρ_{rel})

Tabela V Gustine ispresaka na raznim pritiscima presovanja praha ZMTO-1,25

P (t/cm²)	ρ (g/cm³)	TG (%)	ρ_{rel} (%)	Π
0,5	2,849	56,58	0,566	0,434
1	2,956	58,71	0,587	0,413
2	3,127	62,10	0,621	0,379
3	3,190	63,36	0,634	0,366
4	3,235	64,25	0,643	0,357
5	3,283	65,20	0,652	0,348
6	3,333	66,19	0,662	0,338
7	3,367	66,87	0,669	0,331
8	3,414	67,80	0,678	0,322
9	3,443	68,38	0,684	0,316

Tabela VI Gustine ispresaka na raznim pritiscima presovanja praha ZMTO-2,50

P (t/cm²)	ρ (g/cm³)	TG (%)	ρ_{rel} (%)	Π
0,5	2,782	55,29	0,553	0,447
1	2,921	58,30	0,583	0,417
2	3,048	60,84	0,608	0,392
3	3,117	62,21	0,622	0,378
4	3,155	62,97	0,630	0,370
5	3,180	63,47	0,635	0,365
6	3,236	64,59	0,646	0,354
7	3,266	65,19	0,652	0,348
8	3,271	65,29	0,653	0,347
9	3,292	65,71	0,657	0,343

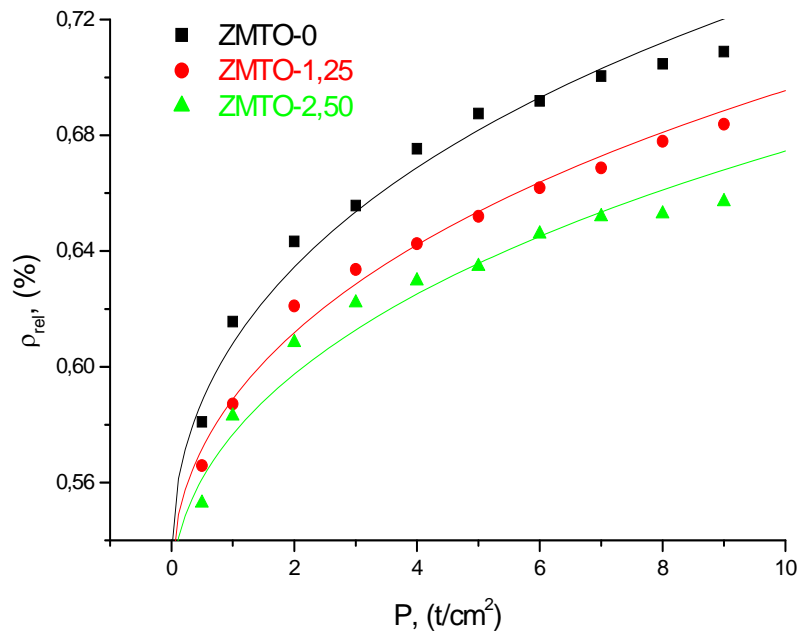
Promene gustina smeša ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 u zavisnosti od pritiska slede istu funkciju. Za opisivanja procesa presovanja korišćena je jednačina R. Paneli i F. Ambrozio Filho [93], oblika:

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = AP^{\frac{1}{2}} + B \quad (16)$$

pri čemu je: P - pritisak presovanja, D - relativna gustina, A - parametar koji pokazuje sposobnost kompresibilnosti plastičnom deformacijom i B – nasipna gustina (gustina praha pre presovanja). U tabeli VII predstavljene su vrednosti parametara A i B za sva tri praha, dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka primenom programskog paketa "Table curve".

Tabela VII Vrednosti parametara A i B

uzorak	A	B
ZMTO-0	0,1687	0,7678
ZMTO-1,25	0,1389	0,7492
ZMTO-2,50	0,1217	0,7378



Sl. 2.6. Vrednosti relativne gustine u zavisnosti od pritiska presovanja fitovane Paneli-Ambrozio Filho [93] jednačinom, (tačke predstavljaju naše eksperimentalne podatke dok krive predstavljaju ufitovanu predloženu jednačinu)

Konstante **A** – parametar koji pokazuje sposobnost kompresibilnosti praha i **B** – nasipna gustina, mogu se koristiti kao parametri za karakterizaciju prahova tokom procesa presovanja. Iz tab. VII uočljivo je da parametri **A** i **B** opadaju sa 0,1687 na 0,1217 odn. 0,7678 na 0,7378 sa dodatkom MgO. Autori predložene jednačine [93] tvrde da parametar **A** (nagib krive presovanja) određuje sposobnost plastične deformacije praha u ispresku. Tako, kako **A** raste, prah trpi veću plastičnu deformaciju tokom presovanja. Tvrde, takođe, da parametar **B** (odsečak na y-osi, odn. ekstrapolisana vrednost gustine za nulti pritisak) daje vrednost gustine praha u odsustvu pritiska. Plastični materijali, naročito meki metali, poseduju veću vrednost parametra **A** a krti – manju – što pokazuje opadanje plastičnosti odn. porast krtosti ispitivanih uzoraka sa dodatkom MgO.

2.3. Izotermsko sinterovanje ispresaka mehanički aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO

Tokom mehaničke aktivacije mikrostruktura polaznih prahova se menja, najkraće rečeno postaje disperznija i defektnija sa produženjem vremena aktivacije. I u slučaju sinterovanja mehanički aktiviranog sistema ZnO-TiO₂-MgO mogu se očekivati fenomeni vezani za aktivirano sinterovanje tj. pomeranje početka sinterovanja ka nižim temperaturama i povećanja brzine zgušnjavanja, što se obično smatra karakterističnim svojstvom "sinterabilnijih" materijala.

Uzorci aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO presovani su na 4 t/cm² i sinterovani u atmosferi vazduha u komornoj peći (Heraeus) na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C. Uzorci presovani pod pritiskom većim od 4 t/cm² su bili lomljivi i bilo je nezgodno dalje rukovanje njima, zapravo pri većim pritiscima su se raslojavali naročito oni uzorci sa dodatkom MgO. Takođe, najveća promena u gustini se i dešava do tog pritiska za sve tri smeše, stoga je upravo taj pritisak izabran prilikom pripreme uzoraka za sinterovanje. Brzina zagrevanja je bila 10°C/min, i kada je peć dostigla temperature od 800, 900, 1000 i 1100°C, ispresci su sinterovani izotermalno 5, 15, 30, 60 i 120 minuta u atmosferi vazduha. Promena gustine (izražena u g/cm³) sa vremenom sinterovanja data je u tab. VIII a), b), i c).

Tabela VIII a) Odnos početnih gustina i gustina posle sinterovanja (g/cm³)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-0	3,393/3,382	3,403/3,392	3,394/3,403	3,386/3,412	3,387/3,464	800
	3,387/3,390	3,381/3,398	3,391/3,415	3,393/3,442	3,354/3,458	900
	3,399/3,475	3,401/3,471	3,403/3,479	3,421/3,507	3,426/3,533	1000
	3,397/3,505	3,433/3,560	3,456/3,603	3,405/3,613	3,413/3,702	1100

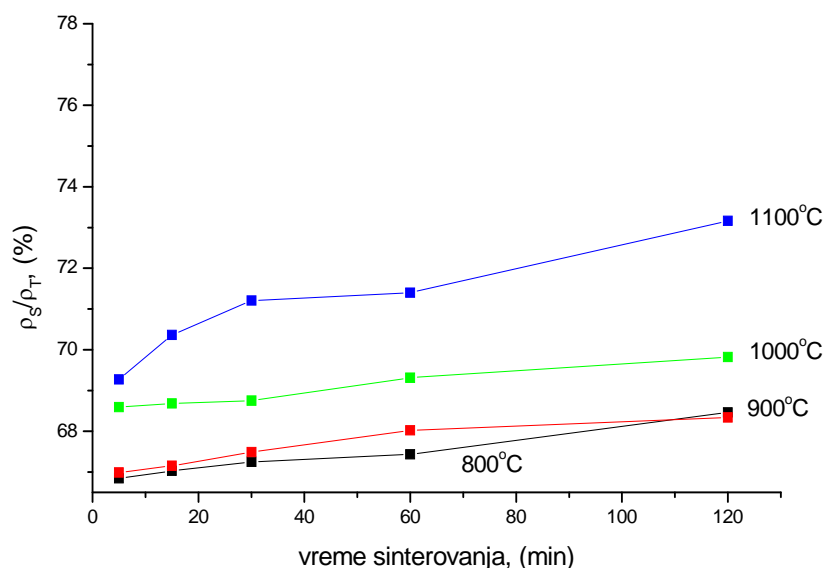
Tabela VIII b) Odnos početnih gustina i gustina posle sinterovanja (g/cm³)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-1,25	3,249/3,248	3,194/3,201	3,213/3,197	3,231/3,227	3,248/3,258	800
	3,274/3,258	3,290/3,260	3,250/3,268	3,246/3,278	3,277/3,314	900
	3,231/3,302	3,289/3,344	3,261/3,421	3,262/3,441	3,426/3,533	1000
	3,397/3,505	3,433/3,560	3,456/3,603	3,405/3,613	3,404/3,657	1100

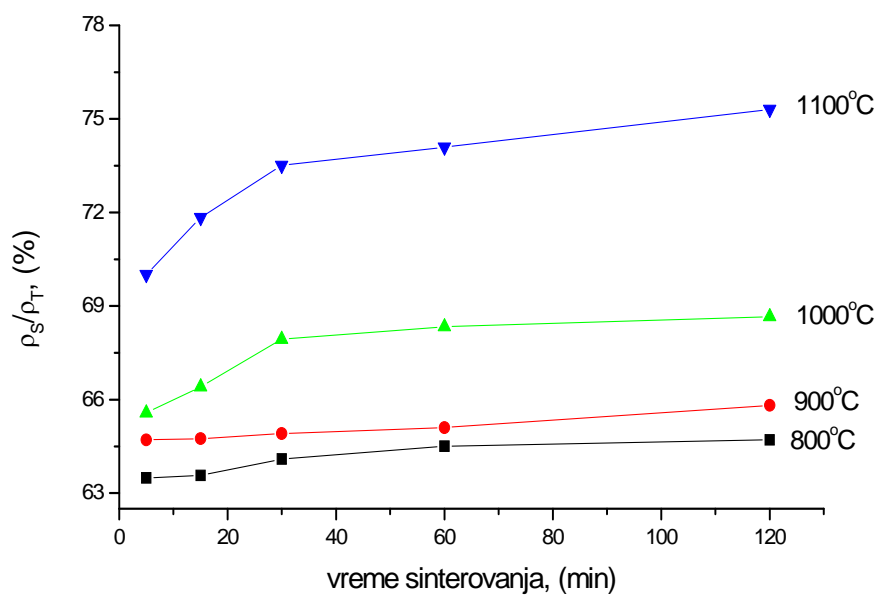
Tabela VIII c) Odnos početnih gustina i gustina posle sinterovanja (g/cm^3)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T ($^{\circ}\text{C}$)
ZMTO-2,50	3,159/3,108	3,108/3,128	3,156/3,121	3,103/3,146	3,159/3,140	800
	3,196/3,172	3,191/3,154	3,187/3,180	3,170/3,223	3,168/3,270	900
	3,145/3,185	3,171/3,254	3,196/3,316	3,128/3,351	3,175/3,366	1000
	3,155/3,469	3,181/3,523	3,196/3,567	3,172/3,645	3,151/3,730	1100

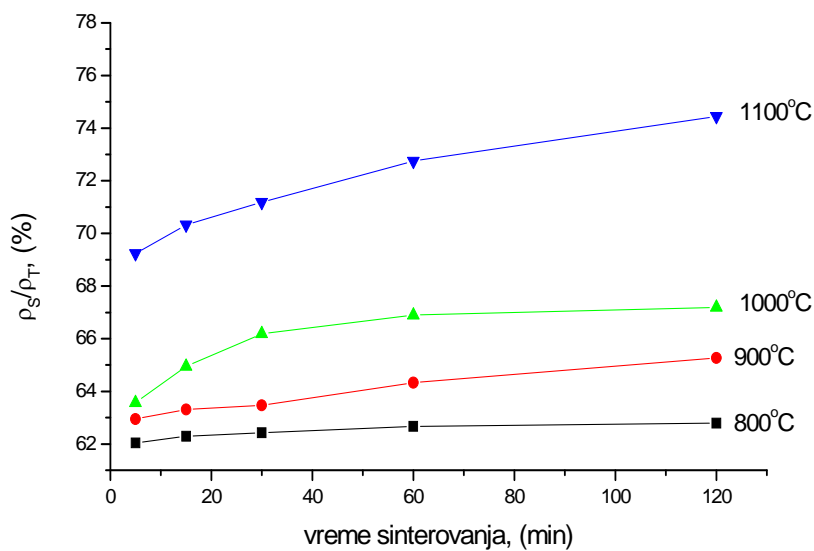
Na sl. 2.7. a), b) i c) predstavljeni su odnosi gustine postignute sinterovanjem i teorijske u zavisnosti od vremena sinterovanja. Početne gustine uzoraka sa dodatkom MgO su bile manje od gustina praha bez dodatka istog. Gustine sve tri smeše rastu sa temperaturom sinterovanja i dostižu svoj maksimum od 73% TG za smešu ZMTO-0, 75% TG za smešu ZMTO-1,25 i 74,5% TG za smešu ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C . Minimalna promena gustine je uočena za temperature sinterovanja od 800 i 900°C i uprkos najmanjoj početnoj gustini smeše ZMTO-2,50, najveće zgušnjavanje je uočeno upravo kod te smeše. Dakle, možemo da kažemo da dodatak MgO poboljšava zgušnjavanje.



Sl. 2.7. a) Odnos gustina cink-titanatne keramike sa 0% MgO sinterovane izotermiski na 800 , 900 , 1000 i 1100°C



Sl. 2.7. b) Odnos gustina cink-titanatne keramike sa 1,25% MgO sinterovane izotermiski na 800, 900, 1000 i 1100°C



Sl. 2.7. c) Odnos gustina cink-titanatne keramike sa 2,50% MgO, sinterovane izotermiski na 800, 900, 1000 i 1100°C

2.4. Neizotermsko sinterovanje ispresaka mehanički aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO

Sinterovanje aktiviranih prahova sistema ZnO-TiO₂-MgO u neizotermkim uslovima praćeno je dilatometrom (Bähr Gerätebau GmbH Typ 802s). Analizirane su smeše ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu od sobne do 800, 900, 1000 i 1100°C neizotermkim zagrevanjem pri brzini zagrevanja peći od 30°C/min i izotermkim grejanjem dva sata na dostignutim temperaturama. Dobijeni rezultati predstavljeni su u tab. IX a), b) i c) i prikazani na sl. 2.9. a), b) i c).

Tabela IX a) Gustine ispresaka posle neizotermkog sinterovanja (%TG)

	ρ_0	ρ_s	T (°C)
ZMTO-0	67,51	70,08	800
	67,51	70,97	900
	67,53	80,00	1000
	67,53	90,63	1100

ρ_0 – gustina ispresaka pre sinterovanja, ρ_s – gustina ispresaka posle sinterovanja,
T – temperature do kojih su uzorci sinterovani neizotermki i grejani dva sata

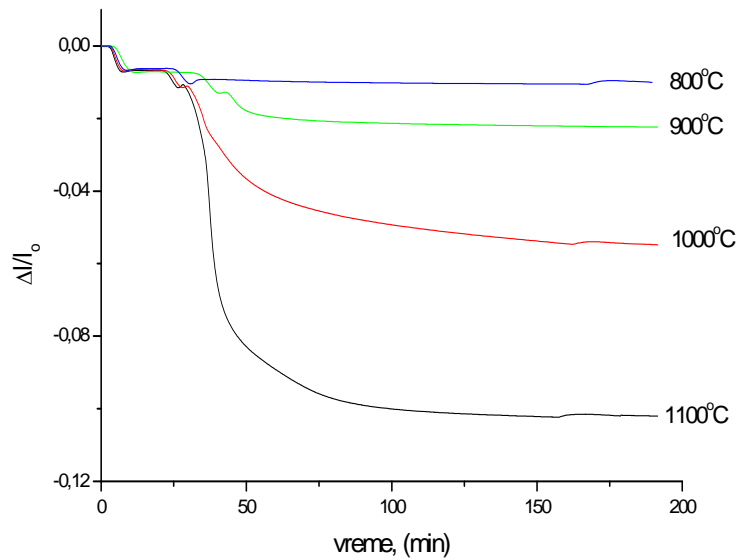
Tabela IX b) Gustine ispresaka posle neizotermkog sinterovanja (%TG)

	ρ_0	ρ_s	T (°C)
ZMTO-1,25	64,33	68,84	800
	64,15	70,65	900
	64,25	77,60	1000
	64,21	90,55	1100

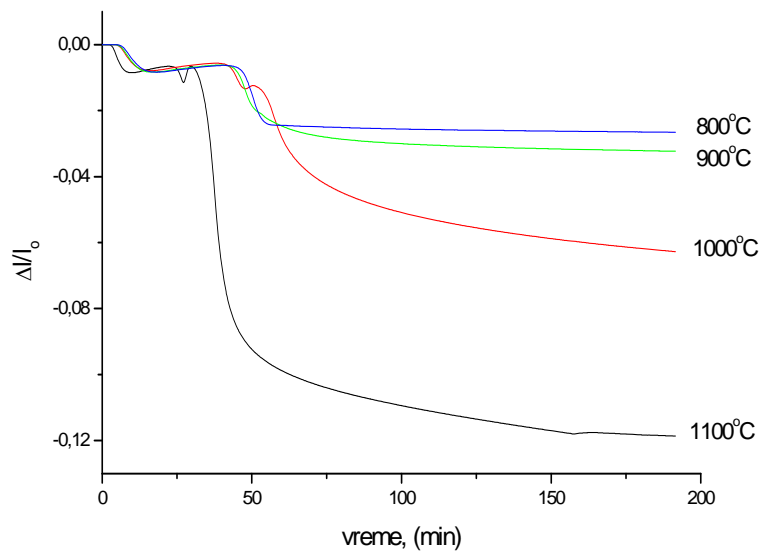
Tabela IX c) Gustine ispresaka posle neizotermkog sinterovanja (%TG)

	ρ_0	ρ_s	T (°C)
ZMTO-2,50	63,35	65,83	800
	62,61	67,16	900
	62,47	78,88	1000
	62,59	89,58	1100

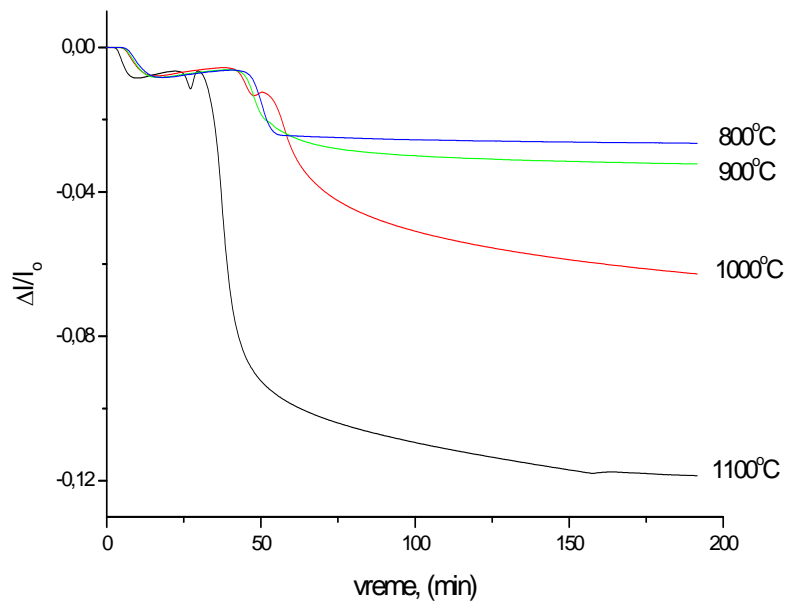
Iz tabela IX a), b) i c) očigledno je da su početne gustine uzoraka smeše ZMTO-0 varirale oko 67,5 %TG, smeše ZMTO-1,25 oko 64,2 %TG i konačno, smeše ZMTO-2,50 oko 62,5 %TG, a da posle sinterovanja iznose od 70,08 do 90,63 %TG za smešu ZMTO-0, od 68,84 do 90,55 za smešu ZMTO-1,25 i na kraju, od 65,83 do 89,58 %TG za smešu ZMTO-2,50.



SI. 2.8. a) Relativno skupljanje uzoraka ZMTO-0 na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C



SI. 2.8. b) Relativno skupljanje uzoraka ZMTO-1,25 na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C

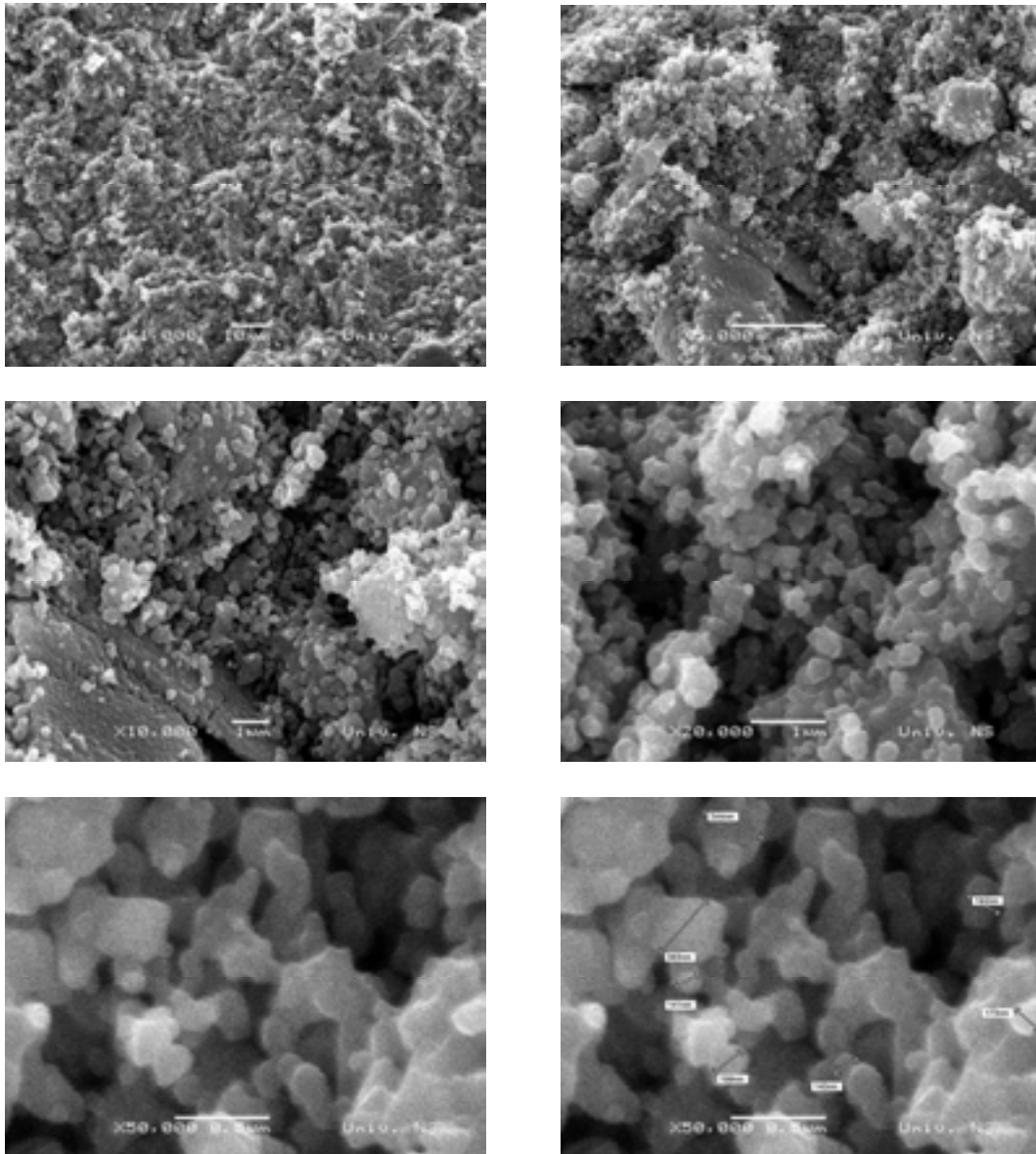


Sl. 2.8. c) Relativno skupljanje uzoraka ZMTO-2,50 na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C

Na sl. 2.8. a), b) i c) uočavamo intenzivno sinterovanje smeša na 1000 i 1100°C koje je praćeno karakterističnim skupljanjem i širenjem neposredno pred početak sinterovanja, što je opet karakteristično za nastanak spinela na nižim temperaturama [94]. Dilatometrijska analiza dodatno daje važne informacije o reakciji u čvrstoj fazi. Kako brzina reakcije određuje nagib dilatometrijske krive, može se reći da veći nagibi ukazuju na to da se i reakcija kod tih prahova odvija brže sa porastom temperature sinterovanja. Nasuprot tome, krive skupljanja smeša na 800 i 900°C su potpuno različite od krivih skupljanja na višim temperaturama. Prvo, karakteristično skupljanje pre sinterovanja nije uočeno i drugo, proces sinterovanja je daleko od svoje završne faze.

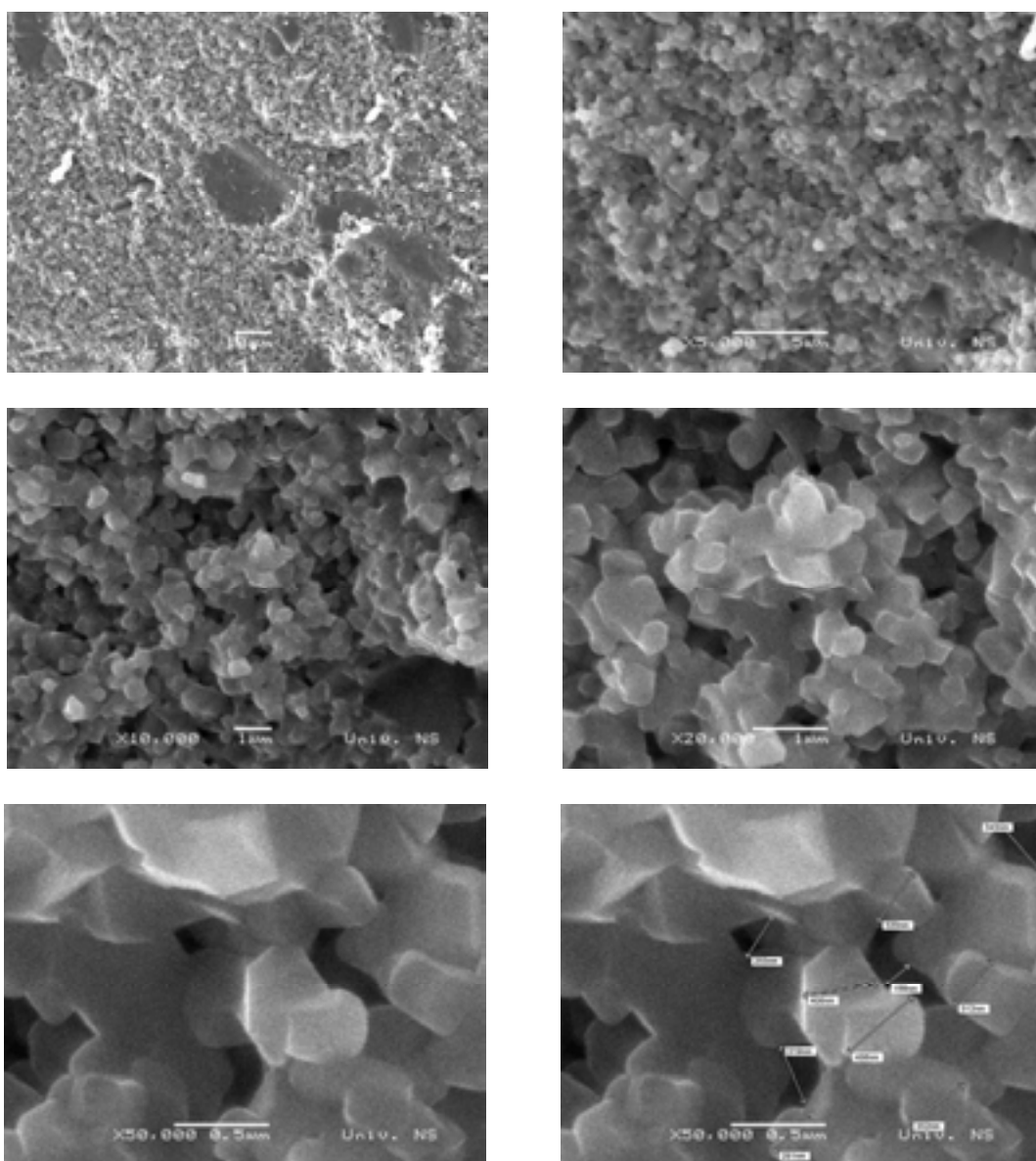
2.4.1. Mikrostruktura sinterovanog sistema ZnO-TiO₂-MgO

Mikrografije uzorka ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 800, 900, 1000 i 1100°C i dva sata izotermiski na tim temperaturama prikazane su na sl. 2.9. a), b), c) i d).



Sl. 2.9. a) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 1.000 do 50.000 puta)

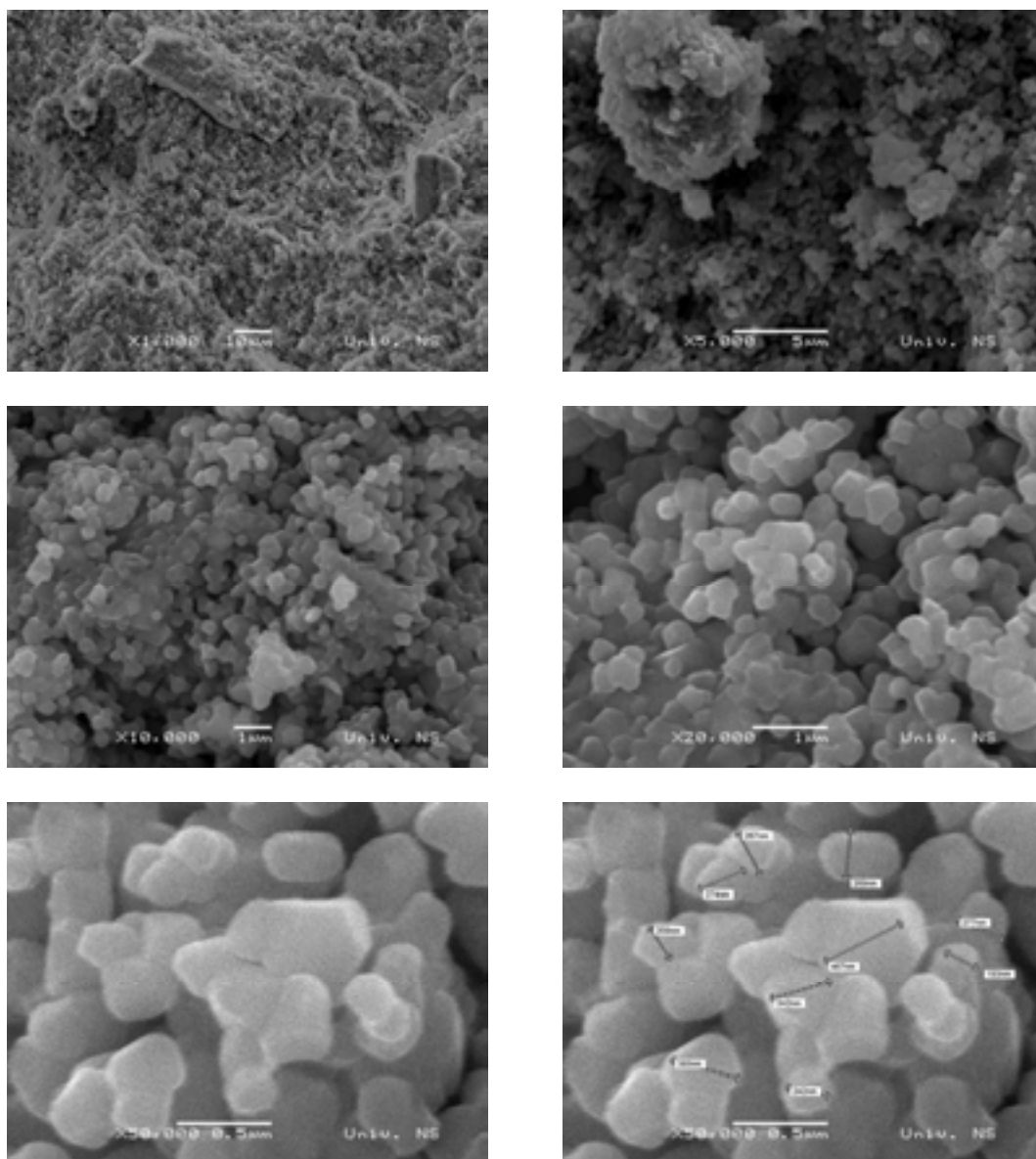
Za mikrostrukturu keramičkog materijala uopšteno se može reći da se sastoji od dve faze: faze materijala i faze pora. Tokom sinterovanja dolazi do evolucije mikrostrukturnih konstituenata, zrna i pora, pri čemu se sa porastom temperature i vremena sinterovanja odigravaju odgovarajući procesi rasta zrna, odnosno smanjivanja veličine pora.



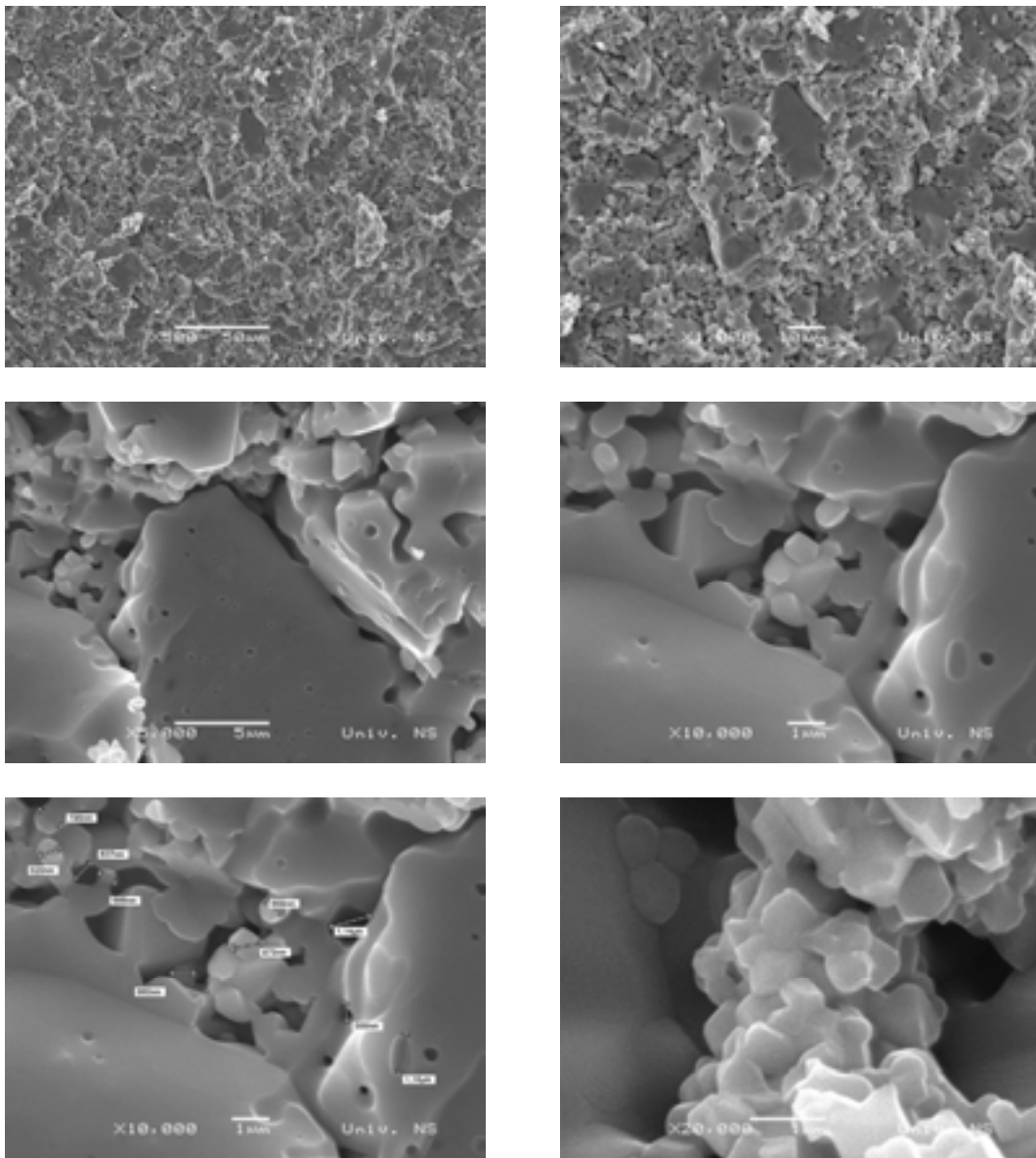
Sl. 2.9. b) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-0 sinterovanog neizotermski do 900°C i dva sata izotermski na toj temperaturi (uvećanja od 1.000 do 50.000 puta)

Analizom SEM mikrografija prikazanih na sl. 2.9. a) i b) uočava se da se struktura kod svih uzoraka odlikuje velikom otvorenom poroznošću sa zrnima različitih veličina, što je posledica "predistorije" prahova.

Mikrografije sinterovanih uzoraka dobijenih od smeše bez dodatka MgO (sl. 2.9. c) i d)) ukazuju na prisustvo većih, dobro formiranih zrna cink-titanata poligonalnog oblika. Takođe, ako se obrati pažnja na uvećanja od 50.000, jasno se uočava rast zrna: od oko 150 nm za ZMTO-0 sinterovan na 800°C, preko 300 nm za prah sinterovan na 900°C i 350 nm za prah sinterovan na 1000°C do velikih zrna cink-titanata dimenzija oko 700 i više nm prisutnih kod praša bez dodatka MgO sinterovanog dva sata na 1100°C.

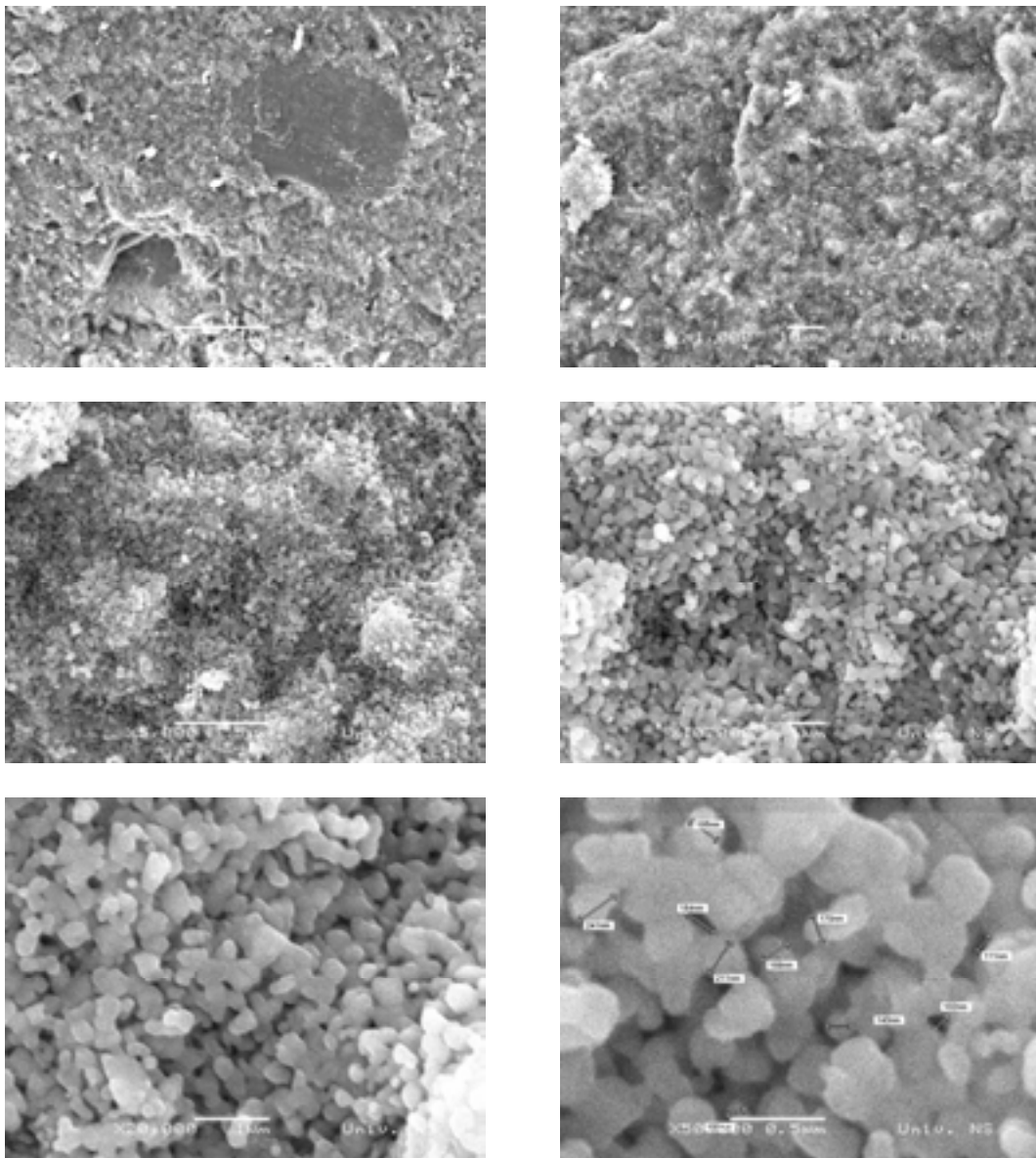


Sl. 2.9. c) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 1.000 do 50.000 puta)



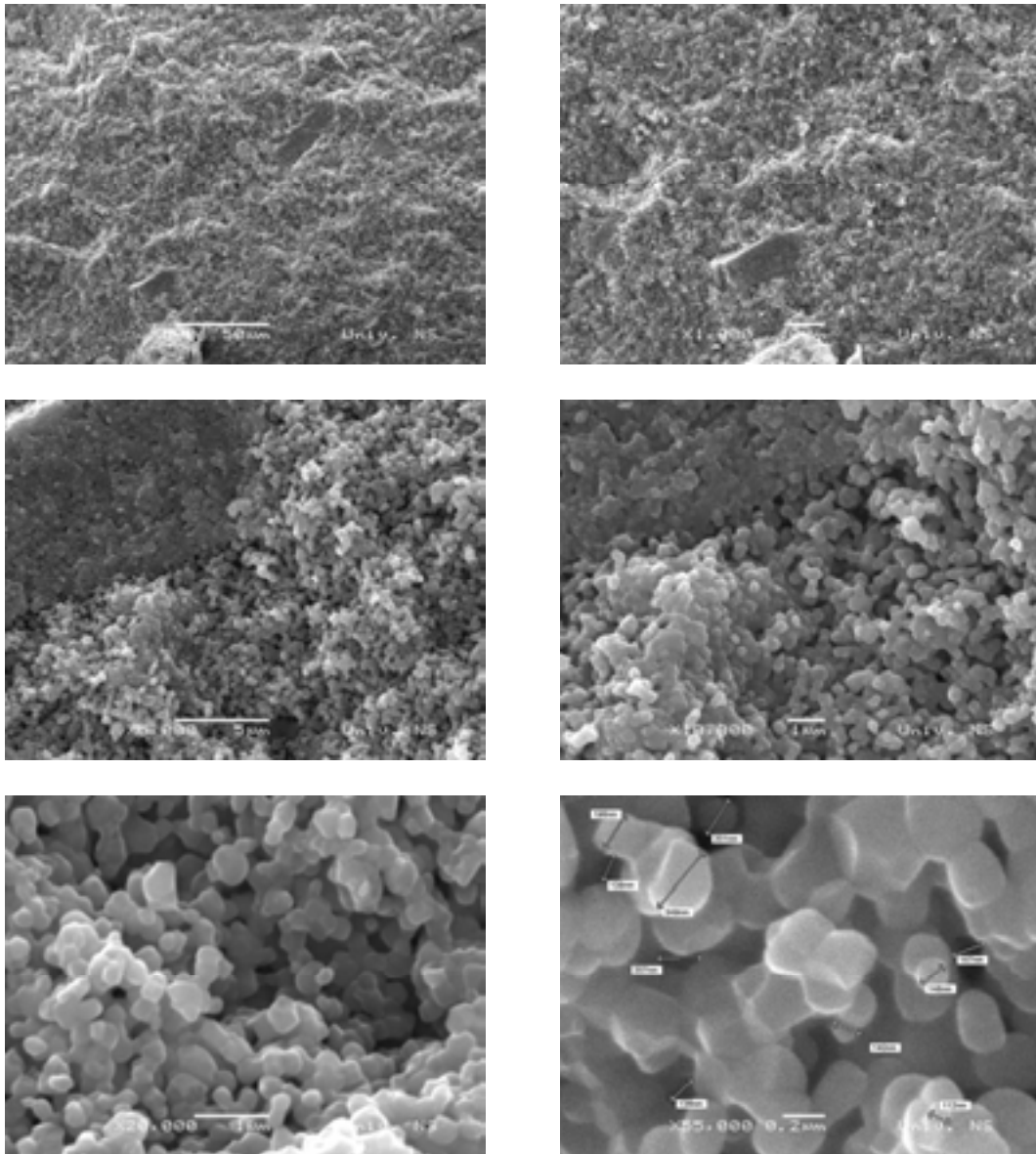
Sl. 2.9. d) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 20.000 puta)

Mikrografije uzorka ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 800, 900, 1000 i 1100°C i izotermiski dva sata na tim temperaturama, prikazane su na sl. 2.10. a), b), c) i d).

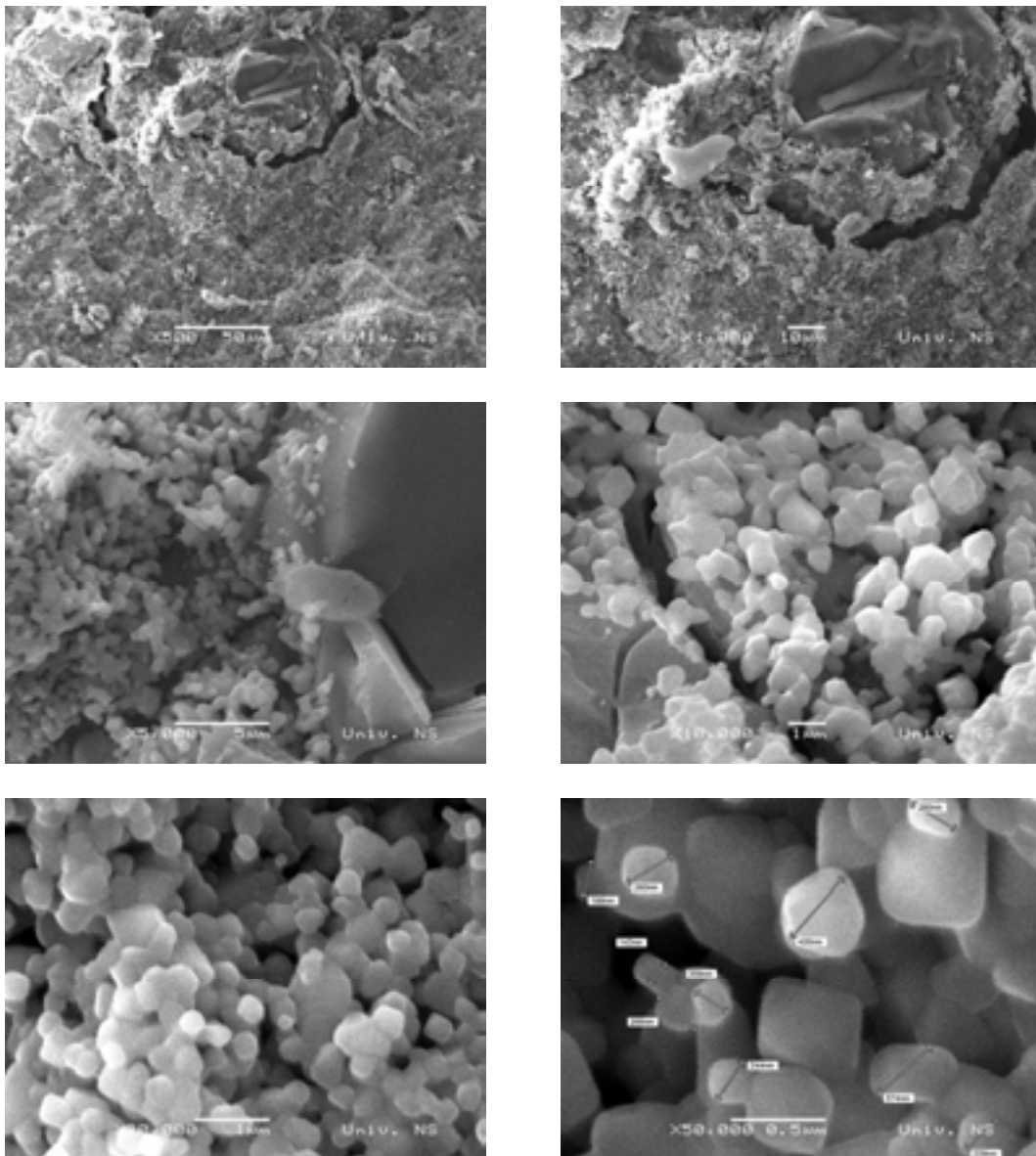


Sl. 2.10. a) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 50.000 puta)

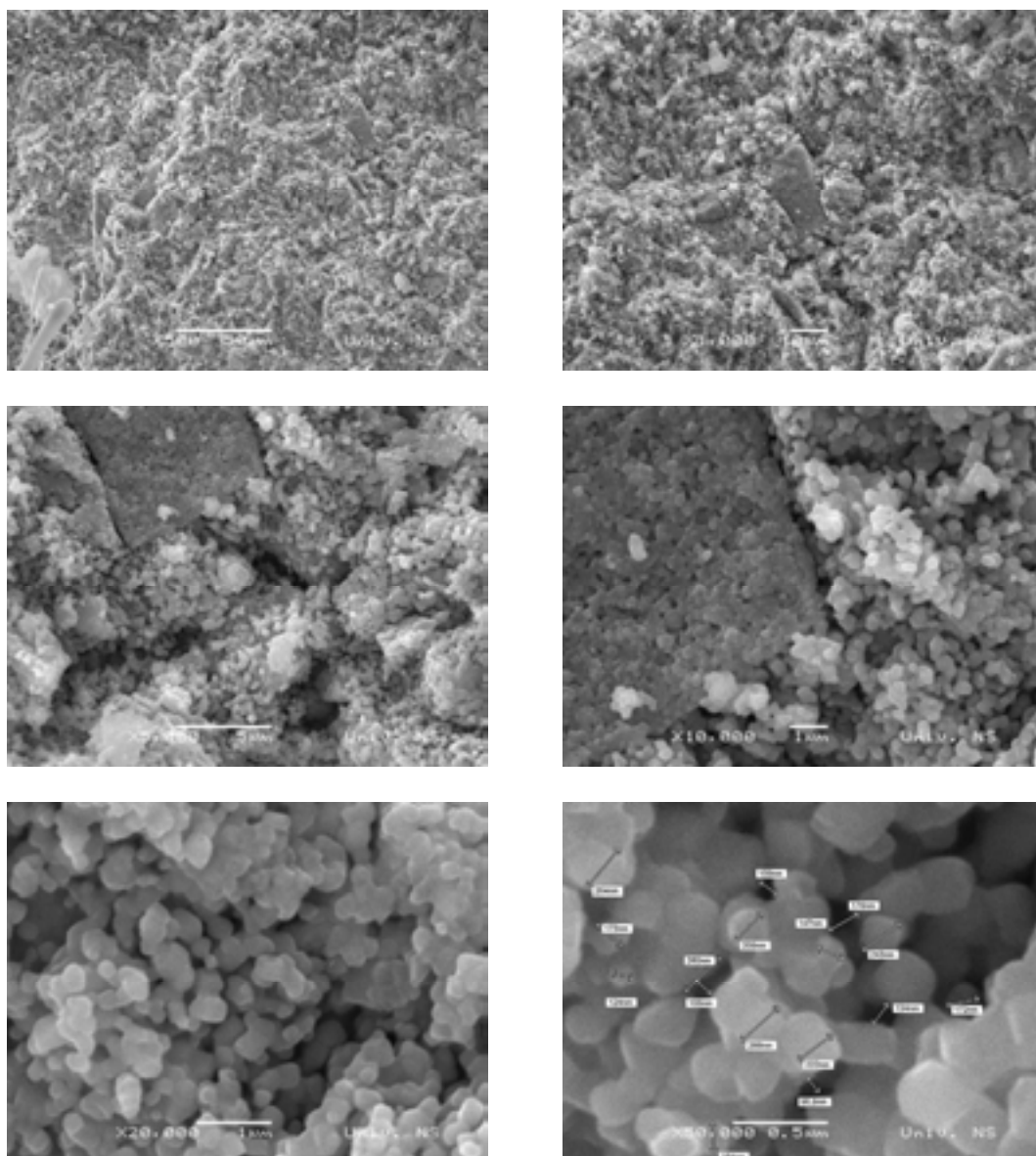
Mikrostrukture sinterovanih uzoraka smeša sa dodatkom 1,25 i 2,50 masenih % MgO, (sl. 2.10. i 2.11.) pokazuju dosta sličnosti. Takođe, pokazuju i dosta homogeniju raspodelu zrna u odnosu na sinterovan ZMTO-0 prah.



Sl. 2.10. b) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 900°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 55.000 puta)



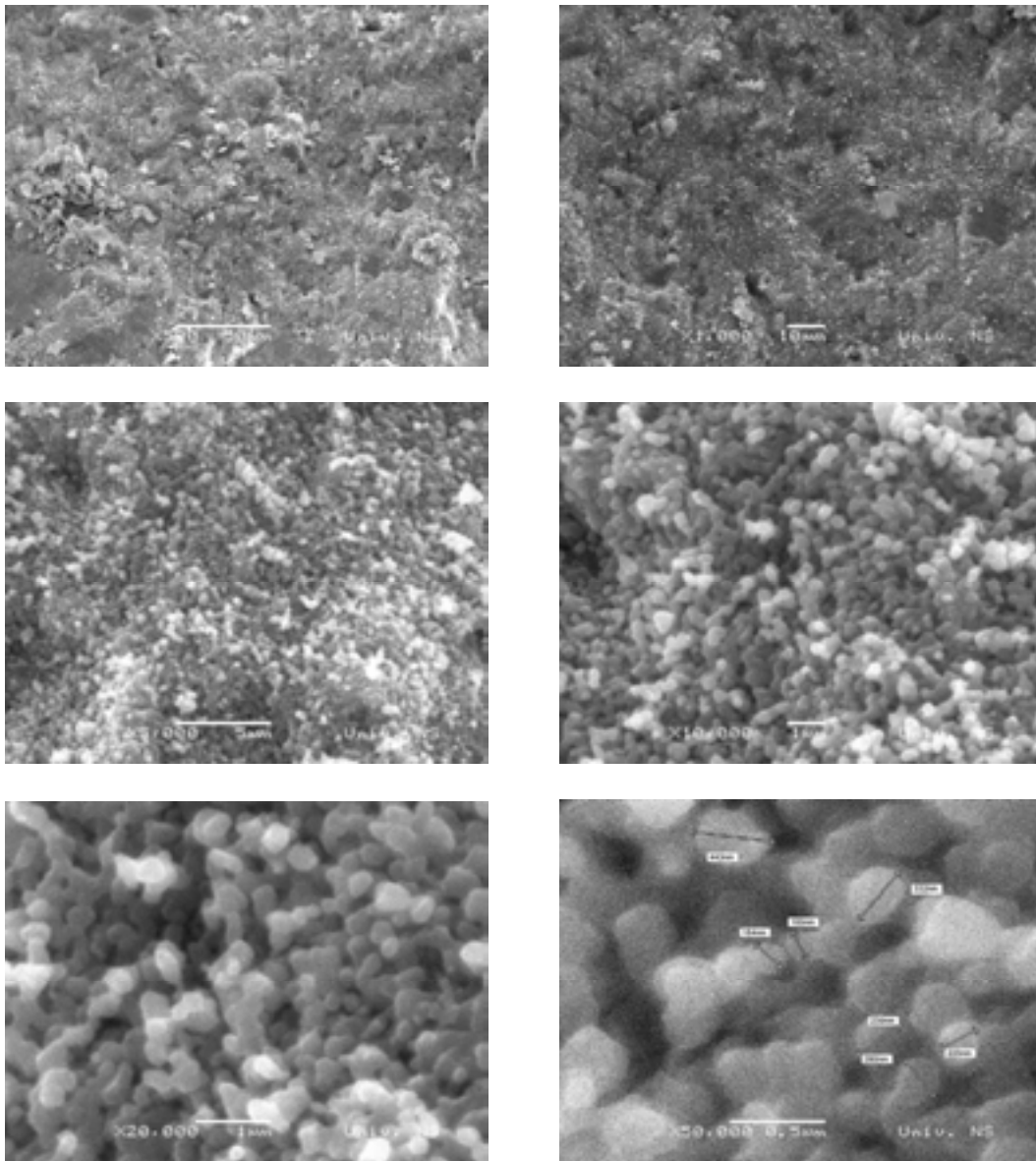
Sl. 2.10. c) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 50.000 puta)



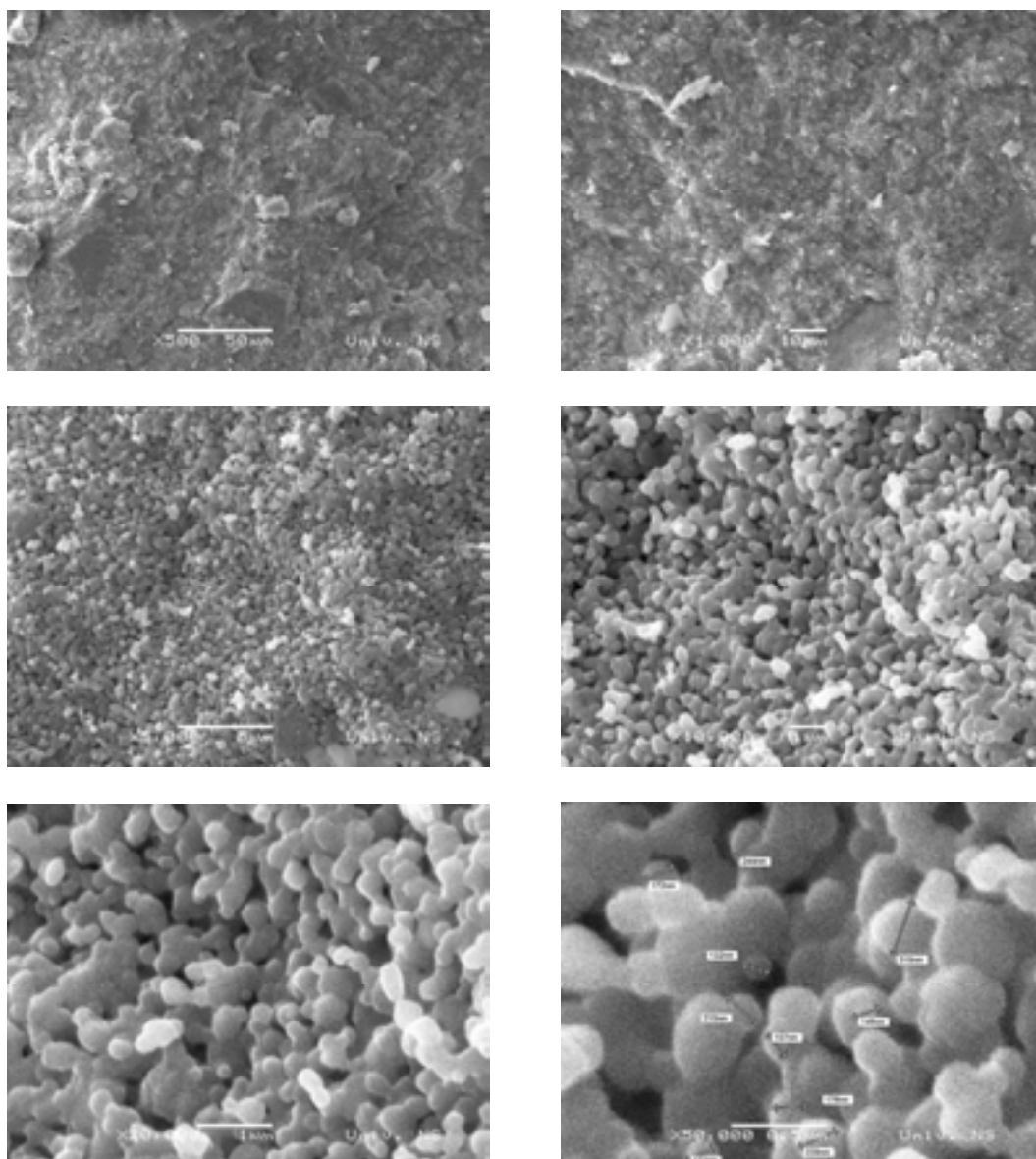
Sl. 2.10. d) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 50.000 puta)

Posmatrajući mikrostrukture prikazane na sl. 2.10. c) i 2.11. d), možemo da zaključimo da su zrna manja i sfernog oblika, veličine oko 200 nm i sa uniformnijom raspodelom pora. Takođe, ako se obrati pažnja na uvećanja od 50.000, i ovde se jasno uočava rast zrna: od oko 100-150 nm za ZMTO-1,25 sinterovan na 800 i 900°C, preko 250 nm za prah sinterovan na 1000°C do lepo oblikovanih poligonalnih zrna cink-titanata dimenzija od 100-250 i više nm prisutnih kod uzoraka praha sa dodatkom 1,25 masenih % MgO sinterovanog dva sata na 1100°C.

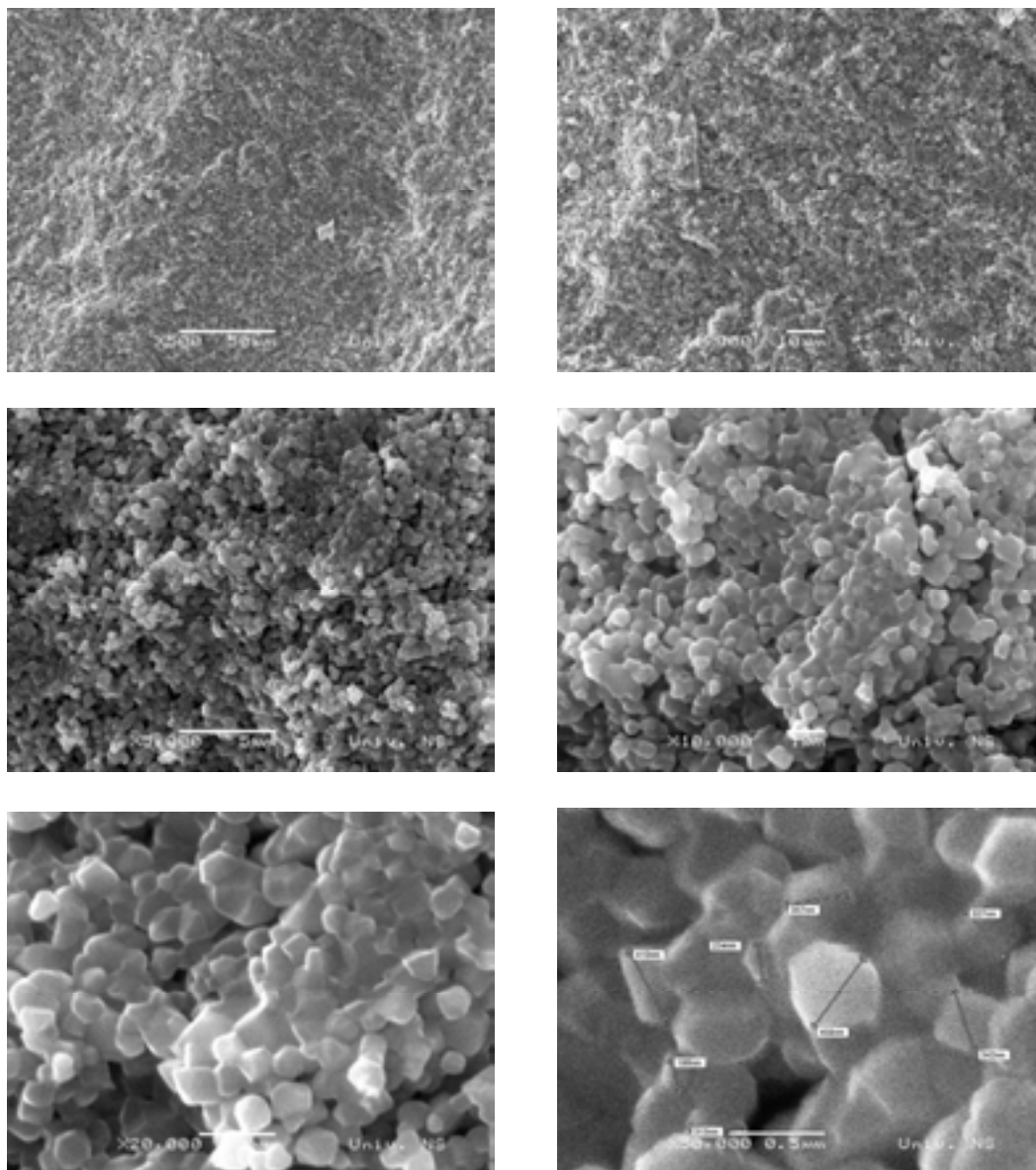
Mikrografije uzorka ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 800, 900, 1000 i 1100°C i dva sata izotermiski na tim temperaturama, prikazane su na sl. 2.11. a), b), c) i d).



Sl. 2.11. a) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja 500 do 50.000 puta)

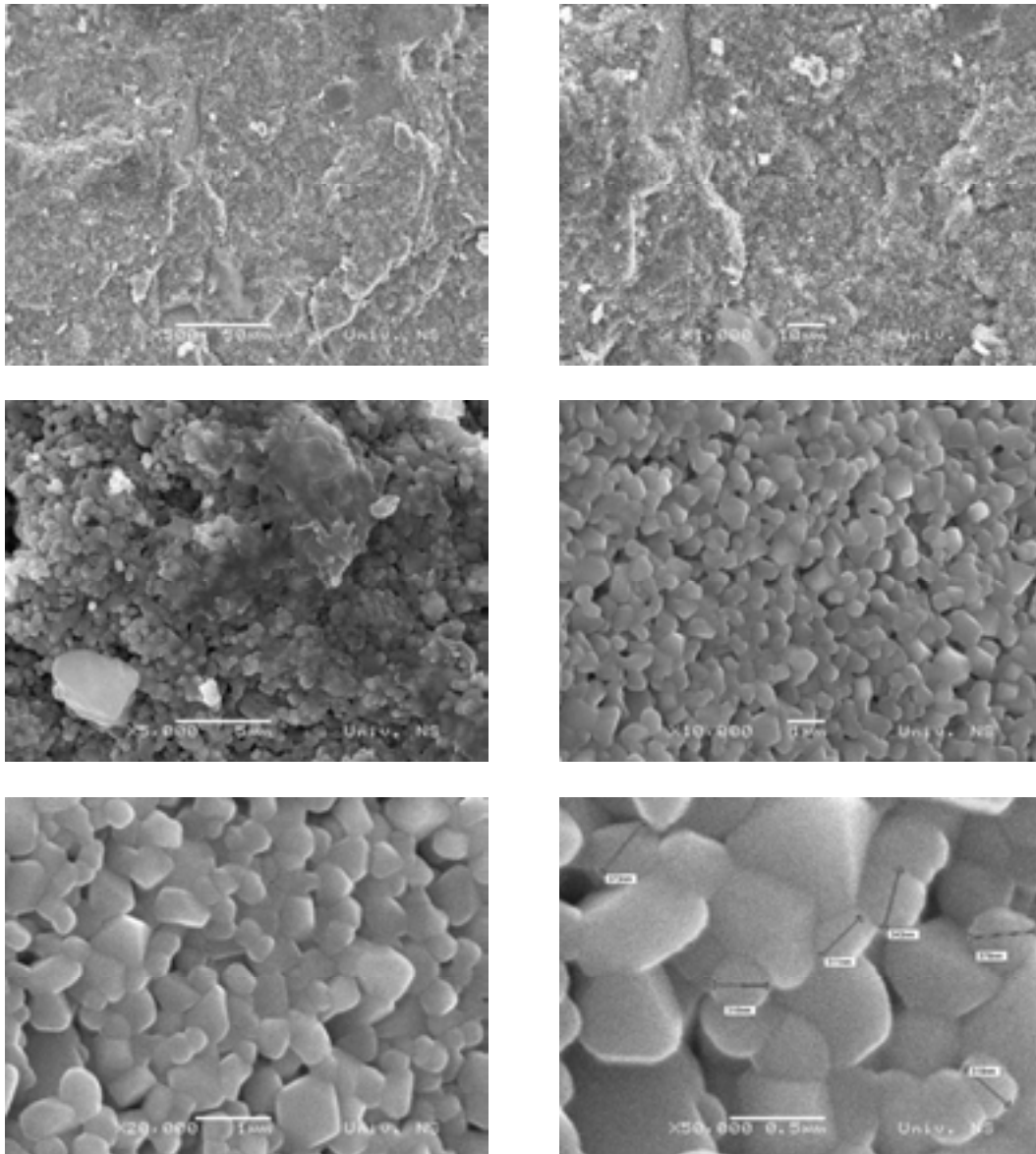


Sl. 2.11. b) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 900°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja od 500 do 50.000 puta)



Sl. 2.11. c) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja 500 do 50.000 puta)

I mikrostrukturu uzorka praha sa 2,50 masenih % MgO karakteriše rast zrna: od oko 200 nm za uzorke sinterovane na 800 i 900°C, pa sve do 250-400 nm za uzorke sinterovane na 1000 i 1100°C.

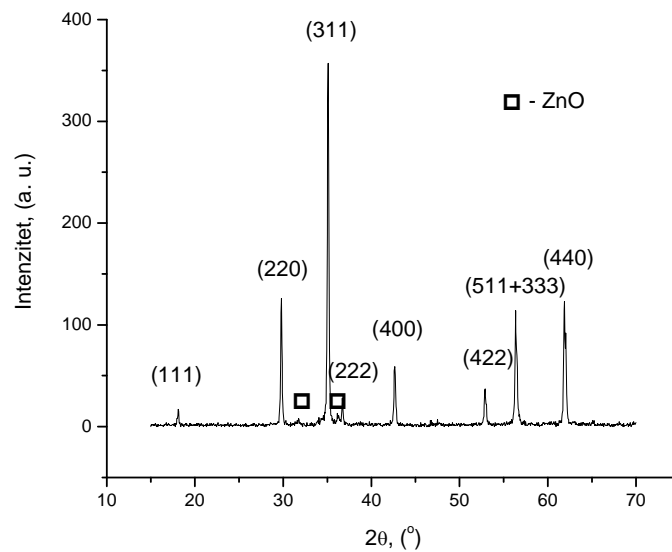


Sl. 2.11. d) Skenirajuće elektronske mikrografije uzorka ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi (uvećanja 500 do 50.000 puta)

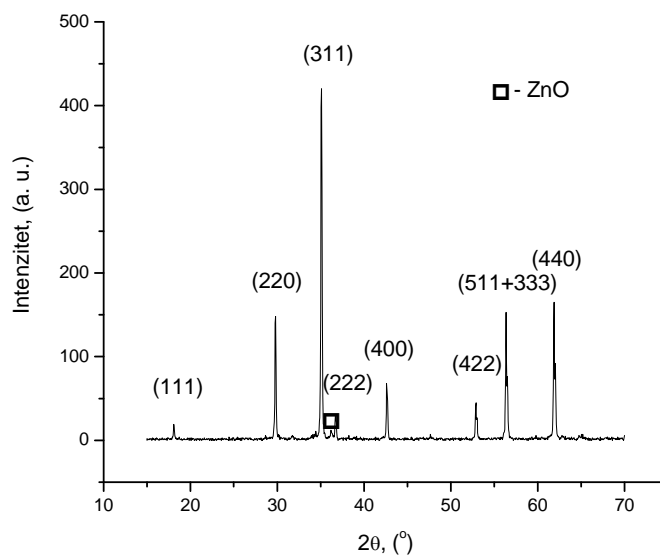
Može se konstatovati da mikrostrukturu uzorka ZMTO-2,50 karakteriše izraženije zgušnjavanje sa zrnima koja su oko 300-400 nm veličine (veličina određena iz uvećanja 50.000), što je u korelaciji sa rezultatima gustina dobijenih posle sinterovanja, gde je najveća promena gustine zapažena upravo kod praha sa 2,50 masenih % MgO. Prisustvo zatvorene poroznosti i smanjenje veličine pora sa porastom temperature sinterovanja je takođe primećeno tokom analize mikrostruktura sinterovanih uzoraka.

2.4.2. Kristalna struktura sinterovanog sistema ZnO-TiO₂-MgO

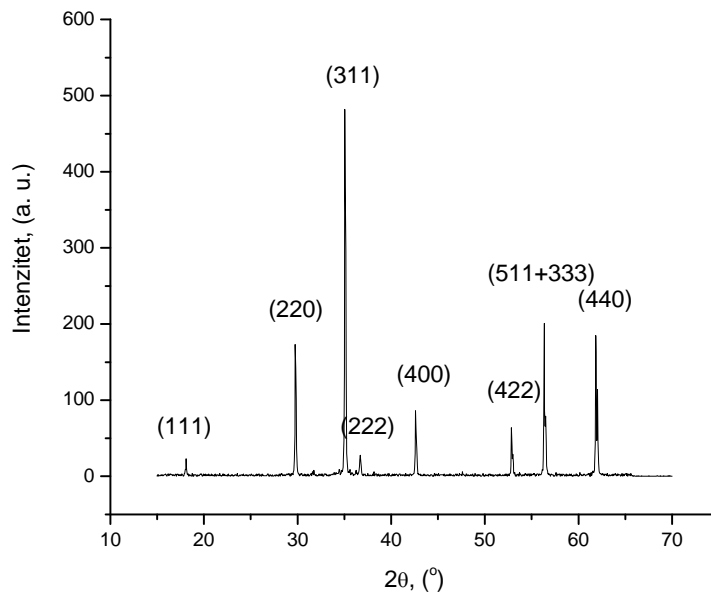
Difraktogrami uzoraka ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovanih neizotermiski i dva sata izotermiski na različitim temperaturama prikazani su na sl. 2.12. a), b), c) i d), 2.13. a), b), c) i d) i 2.14. a), b), c) i d). Na difraktogramima su u malim zagradama predstavljene refleksije odn. (hkl) ravni sintetisanog cink-titanata a kockicom, zaostali ZnO.



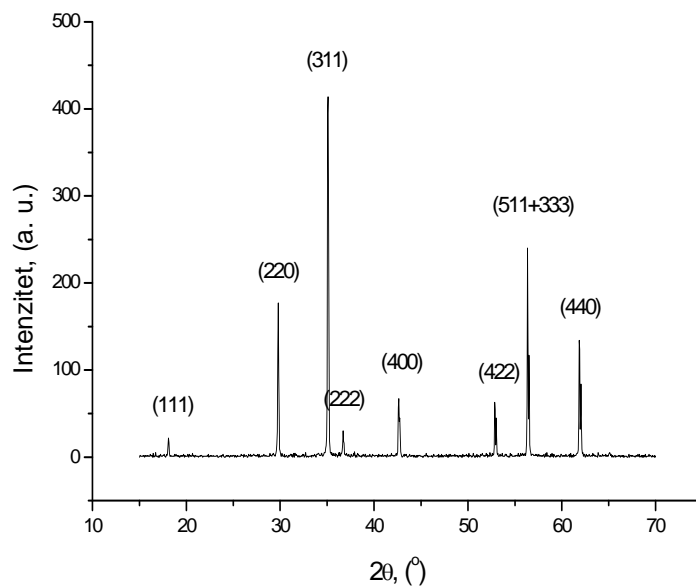
Sl. 2.12. a) Difraktogram praha ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



Sl. 2.12. b) Difraktogram praha ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 900°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



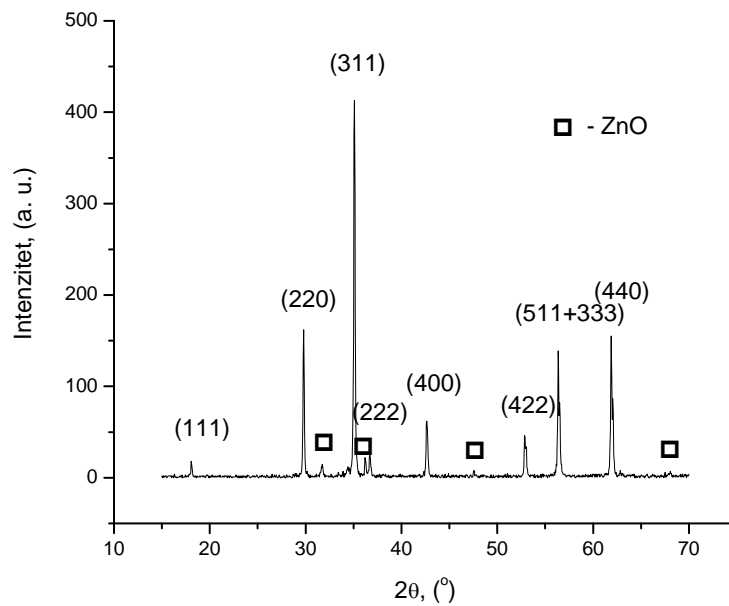
Sl. 2.12. c) Difraktogram praha ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



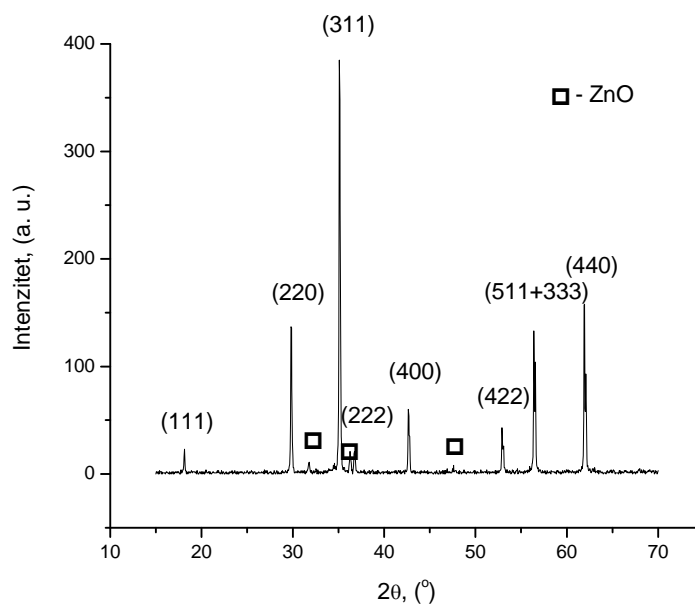
Sl. 2.12. d) Difraktogram praha ZMTO-0 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi

Difraktogrami prikazani na sl. 2.12. a), b), c) i d), 2.13. a), b), c) i d) i 2.14. a), b), c) i d) jasno naglašavaju fazni sastav sinterovanih uzoraka. Kvalitativna analiza rendgenograma ukazuje na prisustvo samo dve faze – cink-ortotitanata i cink-oksida (temperature sinterovanja 800 i 900°C). Jasno je vidljivo da posle sinterovanja na 1000°C u trajanju od dva sata,

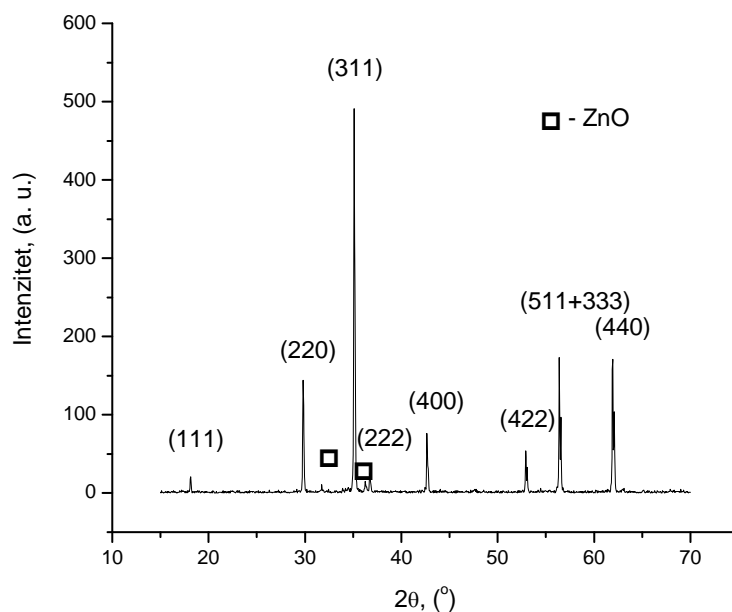
dobijamo čistu cink-titanatnu fazu. Uzorci sa dodatkom MgO pored cink-titanatne faze pokazuju prisustvo male količine neizreagovanog ZnO. Svi uzorci sinterovani na 800°C sadrže ZnO i sa porastom temperature sinterovanja opada koncentracija ZnO, ali je još uvek uočljiva kod uzoraka sinterovanih na 1100°C a sa dodatkom MgO.



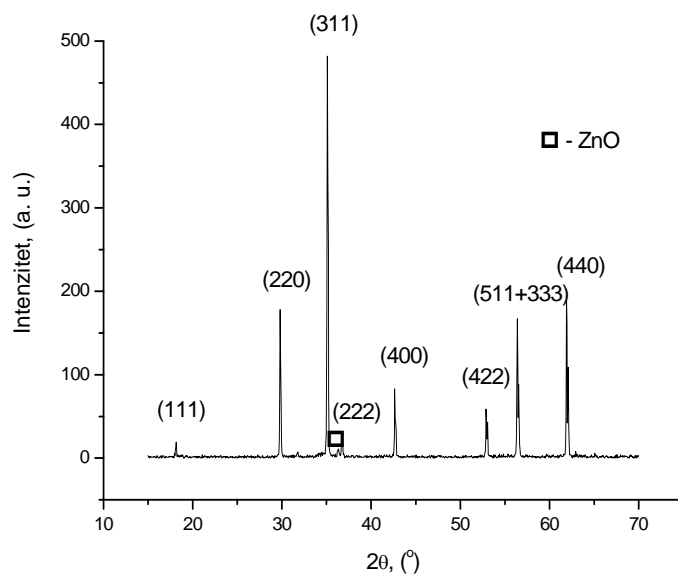
Sl. 2.13. a) Difraktogram praha ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



Sl. 2.13. b) Difraktogram praha ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 900°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



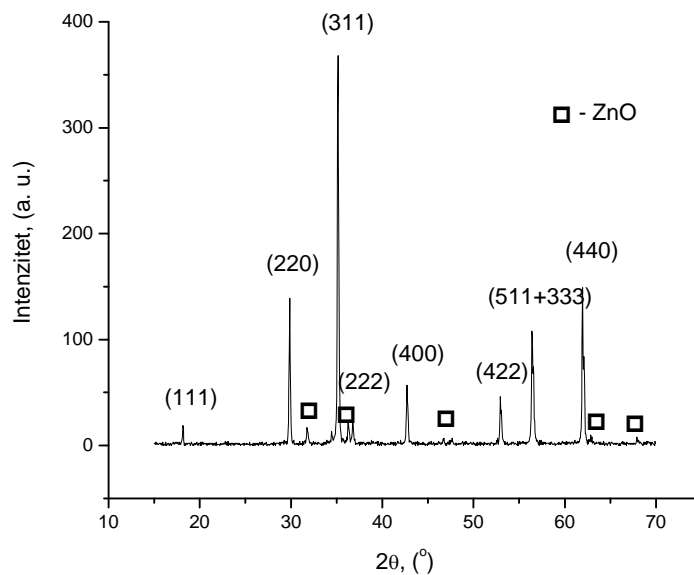
Sl. 2.13. c) Difraktogram praha ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



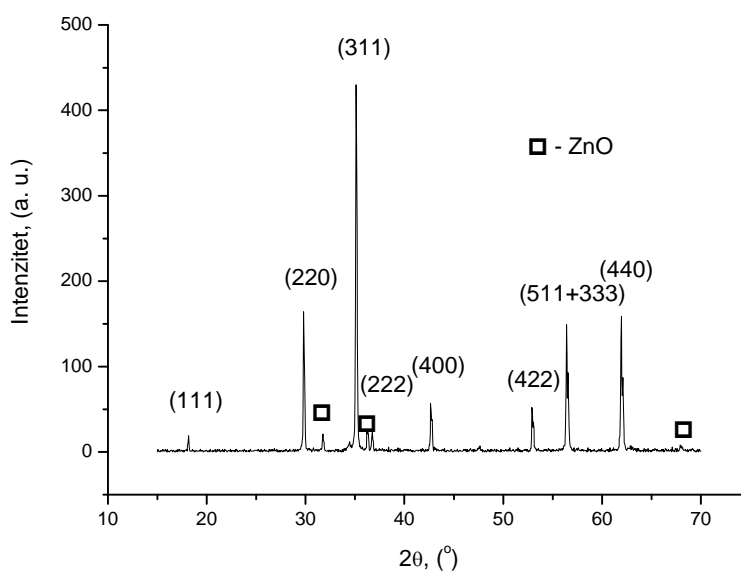
Sl. 2.13. d) Difraktogram praha ZMTO-1,25 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi

Zaostala koncentracija ZnO je vrlo mala i uočljivi pikovi potiču od dve najintenzivnije refleksije ZnO: (100) i (101), (preuzeto sa ZnO JCPDS kartice broj 00-036-1451). Oporavak

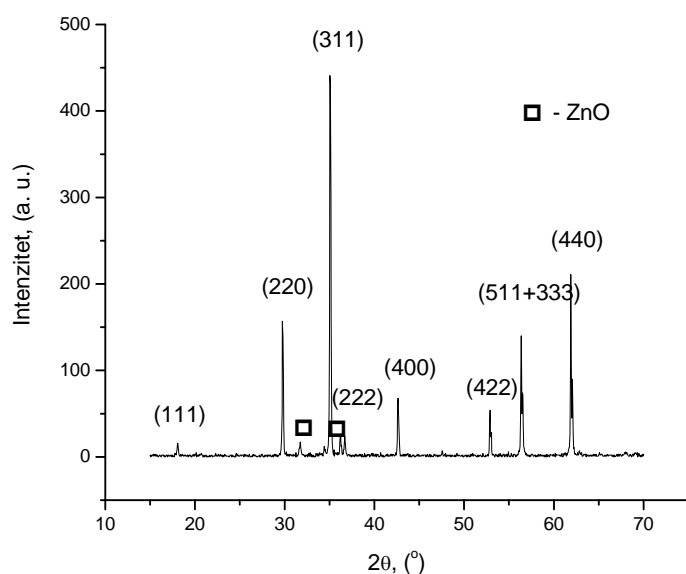
materijala, nestanak defekata i rast zrna su procesi koji karakterišu sinterovanje. Faza MgO nije detektovana, jer je dodata jako mala koncentracija. Prilikom kvantitativne analiza dobijenih difraktograma, uočeno je da se refleksije cink titanata pomeraju ka višim uglovima sa dodatkom MgO.



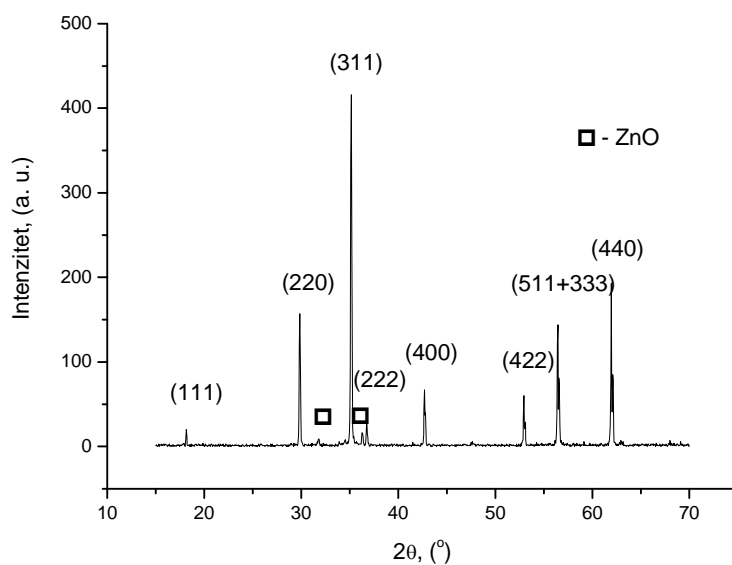
Sl. 2.14. a) Difraktogram praha ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 800°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



Sl. 2.14. b) Difraktogram praha ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 900°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



Sl. 2.14. c) Difraktogram praha ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 1000°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi



Sl. 2.14. d) Difraktogram praha ZMTO-2,50 sinterovanog neizotermiski do 1100°C i dva sata izotermiski na toj temperaturi

Konstanta kristalne rešetke, a , linearno opada sa porastom temperature sinterovanja i dodate koncentracije MgO ($a = 8,477696, 8,471656$ i $8,473257$ Å za ZMTO-0 sinterovanu na 900, 1000 i 1100°C, istim redosledom, i $a = 8,467551$ i $8,466498$ Å za ZMTO-1,25 i ZMTO-

2,50 sinterovane na 1100°C, istim redosledom), sledeći dobro poznat Vegardov zakon. Vegardov zakon [95] je aproksimativno empirijsko pravilo koje pretpostavlja da postoji linearna zavisnost između parametra kristalne rešetke a i sastava čvrstog rastvora odnosno koncentracije dodate komponente. Vrednost parametra kristalne rešetke je, u slučaju da obe komponente čvrstog rastvora imaju iste međuatomske veze, uslovljena relativnom veličinom atoma koji zamenjuje ili zauzima intersticijalni položaj drugog. Smanjenje vrednosti konstante kristalne rešetke može se objasniti a) porastom temperature sinterovanja, znajući da više temperature stabilišu kristalnu strukturu i b) razlikom jonskih kristalnih radijusa Zn^{2+} i Mg^{2+} koji iznose 0,74 and 0,66 Å, istim redosledom, što ih čini lakim da se međusobno supstituišu tako da se magnezijumov jon ugradi u kristalnu rešetku cink-titanata na mesto cinkovog jona [19] i formira čvrst rastvor $(Zn,Mg)_2TiO_4$.

Stoga, možemo zaključiti da supstituisan magnezijumov jon zajedno sa povećanjem temperature sinterovanja stabilise kristalnu rešetku cink-titanata. Smanjenje vrednosti konstante a sa porastom temperature sinterovanja i dodatkom MgO i približavanje brojnoj vrednosti od 8,4608 Å eksplicitni su parametri stabilizacije kristalne rešetke cink-titanata.

2.5. Infracrvena spektroskopija sinterovanih uzoraka

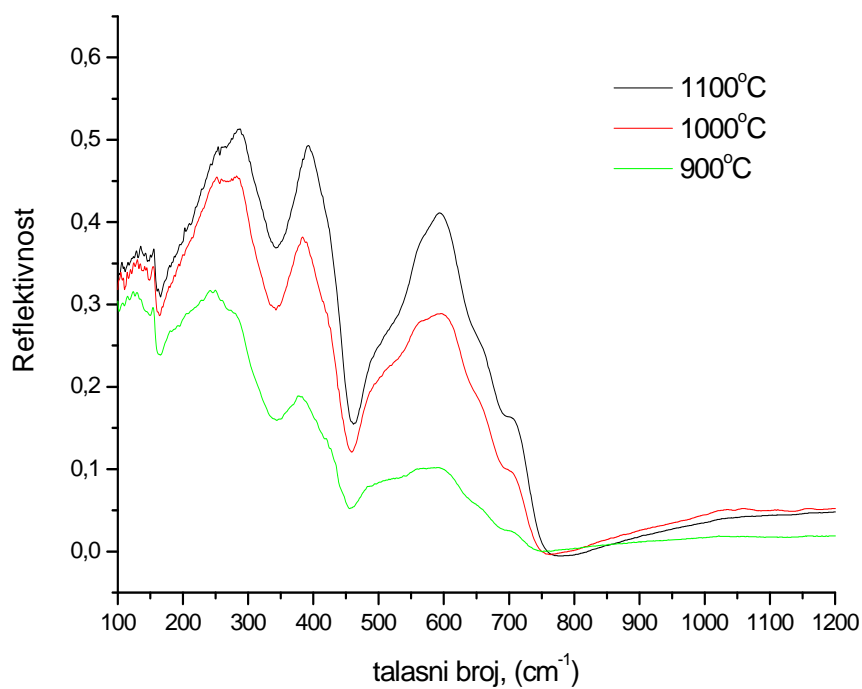
Kada se uzorak materijala izloži dejstvu svetlosti, dolazi do refleksije svetlosti od površine uzorka i njene apsorpcije unutar materijala, tako da samo manji deo svetlosnog snopa prođe kroz ispitivani uzorak. Apсорpcija svetlosti je vrlo složen proces. Postoji nekoliko vidova apсорpcije, među kojima su najvažniji: osnovna ili fundamentalna apсорpcija, apсорpcija slobodnim nosiocima, apсорpcija na primesnim atomima, apсорpcija vibracijama rešetke pri čemu posebno mesto zauzima apсорpcija na tačkastim defektima [96].

Najčešći tačkasti defekti u kristalnoj strukturi su atomi u međupoložaju i primesni atomi u čvorovima rešetke osnovnog kristala. Ekperimentalni rezultati pokazuju da ovakvi defekti menjaju vibracione karakteristike osnovnog kristala. Uticaj defekata je višestruk tako da se javljaju novi modovi, menja se položaj ili intenzitet modova osnovnog kristala. Tačkasti defekti narušavaju translatornu simetriju kristala.

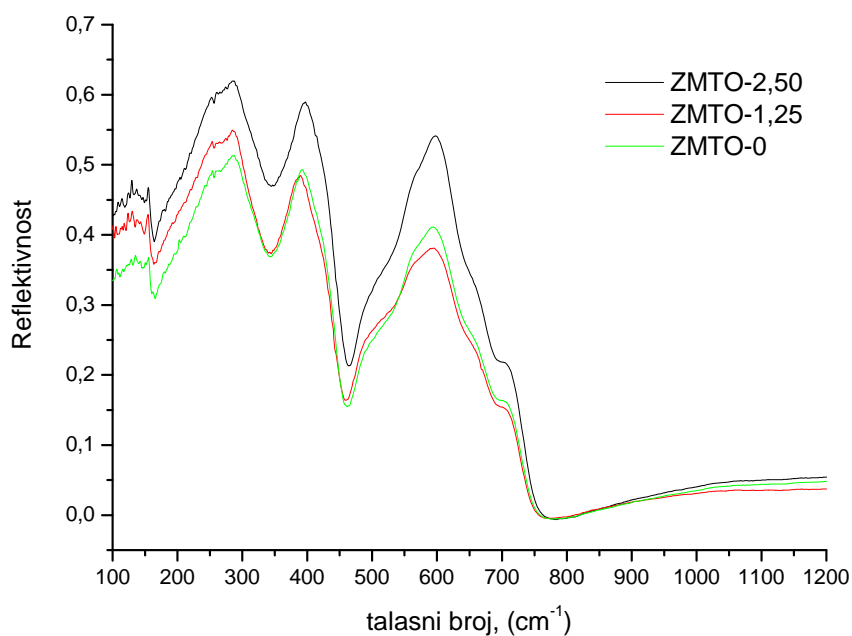
Danas je infracrvena spektroskopija postala jedna od najinformativnijih tehnika, kako u oblasti organske, tako i u oblasti neorganske hemije. Dosta se koristi prilikom identifikacije novih jedinjenja, u određivanju strukture kompleksnih anjona, klasifikaciji neorganskih materijala u zavisnosti od strukture, proučavanju izomorfnih i polimorfnih transformacija i kvalitativne analize više kristalnih faza [97,98].

Spektri apсорpcije u dalekoj i srednjoj infracrvenoj oblasti spektra za uzorke ZMTO-0 (sinterovane 2 sata na 900, 1000 i 1100°C), ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 (sinterovane 2 sata na 1100°C) mereni su pomoću Brucker 113V FTIR spektrometra u opsegu 100-1200 cm^{-1} , na sobnoj temperaturi, sa rezolucijom većom od 1 cm^{-1} . Svi uzorci su polirani pre merenja upotrebom silicijum karbidnog papira (P1000 i P1500) i na kraju sa 3 μm dijamantskom pastom da bi se postigla sjajna površina pogodna za ova merenja. Spektri su dati na sl. 2.15. a) i b).

Kao što se vidi sa sl. 2.15. a) i b) u spinelu Zn_2TiO_4 koji je dobijen sinterovanjem na 900, 1000 i 1100°C, četiri očekivana fononska maksimuma [99,100] su centrirana na oko 155, 287, 397 i 600 cm^{-1} . Dobijeni spektri ukazuju na prisustvo istih oscilatora, dok njihovi intenziteti rastu sa temperaturom sinterovanja i dodatkom MgO, što je u korelaciji sa većim zgušnjavanjem i promenama u mikrostrukturi kod uzoraka sa dodatkom MgO. Pikovi na nižim temperaturama su širi a pad reflektivnosti na 750 cm^{-1} ukazuje na prisustvo plazma efekta [99].



Sl. 2.15. a) IR spektri cink-titanatne keramike bez dodatka aditiva sinterovane na različitim temperaturama



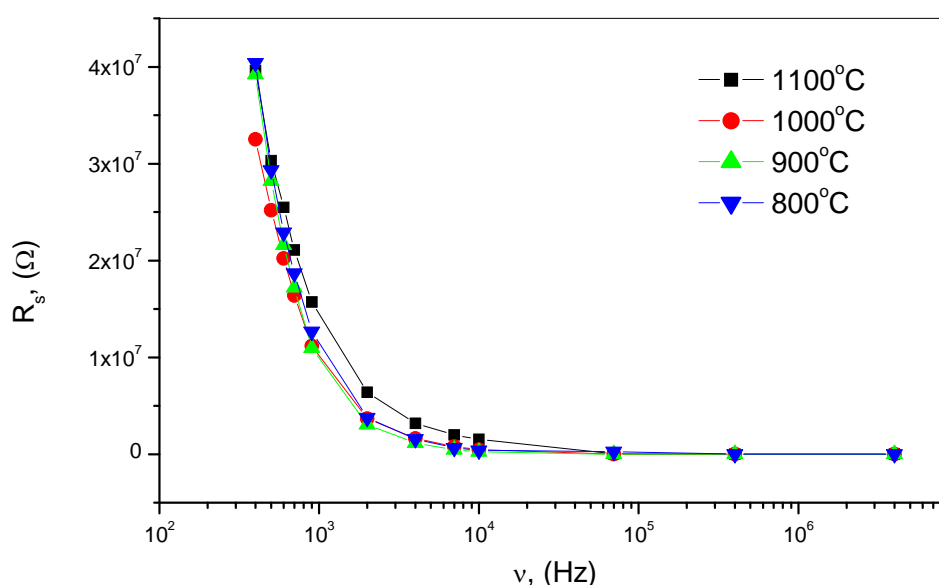
Sl. 2.15. b) IR spektri cink-titanatne keramike sinterovane na 1100°C sa različitim koncentracijama dodatog aditiva

Detaljna analiza oblika IR spektara u oblasti optičke fononske rezonance može biti upotrebljena i da se dođe do informacija o odnosu pora i zrna, koje su opet u vezi sa kvalitetom sinterovanih uzoraka [101]. Upotreba IR spektroskopije za analizu oblika zrna i sastava agregata bazira se na teoriji prosečnih relativnih dielektričnih propustljivosti [101,102]. Ova teorija omogućava analizu sastava agregata upotrebom proračunate gustine pakovanja prikazanih u tab. IX a), b) i c). Visina najizraženijeg pika je mera veličine zrna, relativna visina sub-pika (ramena) prezentuje relativnu količinu intergranularnog materijala, dok prisustvo pora smanjuje reflektivnost [101].

Mikrografije uzorka ZMTO-2,50 (sl. 2.11. d)) ukazuju na prisustvo agregata (veličina zrna je oko 400 nm) za razliku od relativno homogene mikrostrukture uzorka ZMTO-0 (veličina zrna oko 250 nm) i ZMTO-1,25 (veličina zrna oko 300 nm) (sl. 2.9. i sl. 2.10.). Ova zapažanja sugerišu da uzorak ZMTO-2,50 ima znatan udeo prilično velikih zrna, što utiče na povećanje relativne dielektrične propustljivosti a samim tim i reflektivnosti.

2.6. Električna svojstva sinterovanih uzoraka

U cilju određivanja električnih svojstava i karakterizacije uzoraka dobijenih sinterovanjem prahova ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50, parametri kao što su električni otpor, faktor dobrote i kapacitivnost mereni su pri naponu od 0,5 V i pri različitim frekvencijama (4 kHz – 4 MHz). Sva merenja su vršena na uređaju HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER. Na sl. 2.16 a), b) i c), 2.17 a), b) i c) i 2.18. a), b) i c), prikazani su rezultati izmerenih parametara u funkciji od frekvencije merenja. Priprema uzoraka je podrazumevala nanošenje srebrne paste na obe strane sinterovanog uzorka, koji su zatim dva sata zagrevani na 120°C sa ciljem sušenja paste i poboljšanja provodnosti.

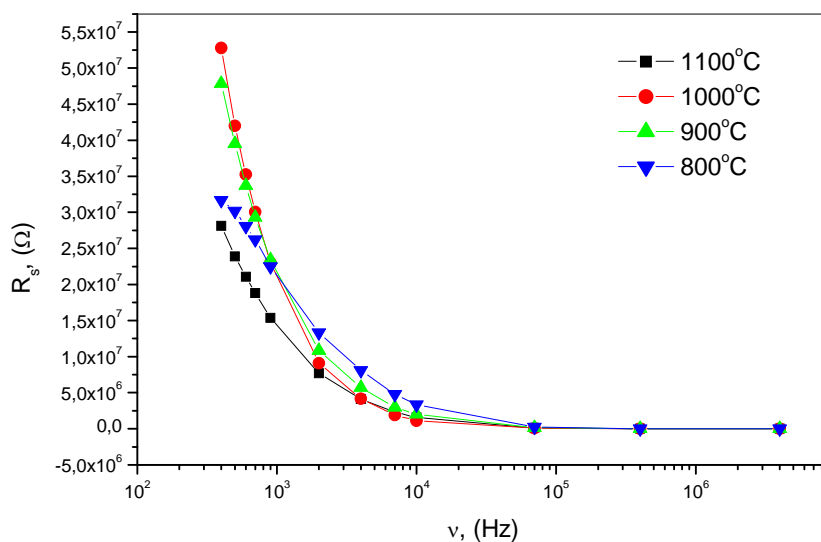


Sl. 2.16. a) Zavisnost električnog otpora uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-0 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije

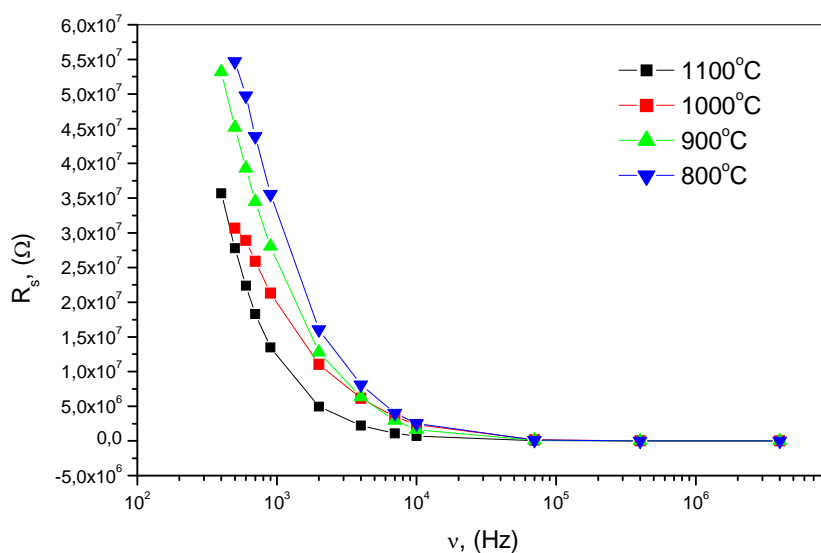
Dobro je poznato da je električna otpornost veoma osetljiva na postojanje defekata, vakancija i dislokacija u kristalnoj strukturi čvrstih materijala [103,104]. Promene u stehiometriji, tj. raspodeli katjona u sintetisanim spinelima, takođe mogu imati udela u promeni provodnosti kod ovih uzoraka. Rezultati prikazani na sl. 2.16. a), b) i c) ukazuju na eksponencijalno opadanje vrednosti otpornosti za sve tri smeše sa frekvencijom. Vrednosti električnog otpora za sve uzorke su oko $10^7 \Omega$ na sobnoj temperaturi. Imajući u vidu da je električni otpor proporcionalan debljini sinterovanog uzorka:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (17)$$

gde je: ρ - specifični otpor, l - debljina sinterovanog uzorka i S – površina poprečnog preseka uzorka, rezultati predstavljeni na sl. 2.16. d) i e) predstavljaju zavisnost specifičnog otpora uzorka sinterovanih na različitim temperaturama i promenu sa različitim koncentracijama dodatog aditiva.

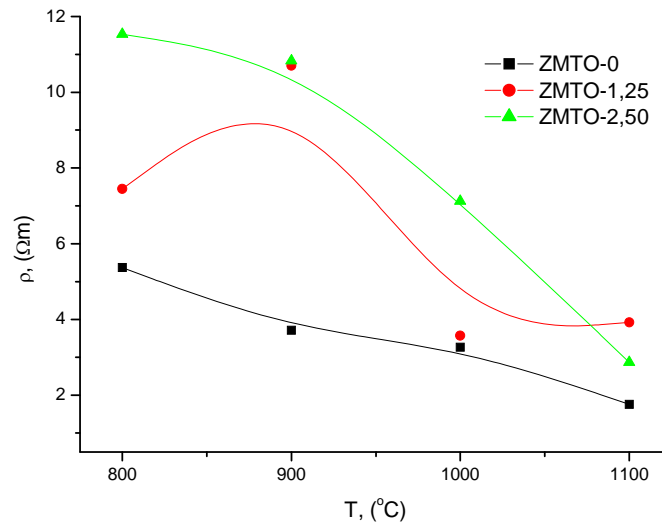


Sl. 2.16. b) Zavisnost električnog otpora uzorka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-1,25 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije

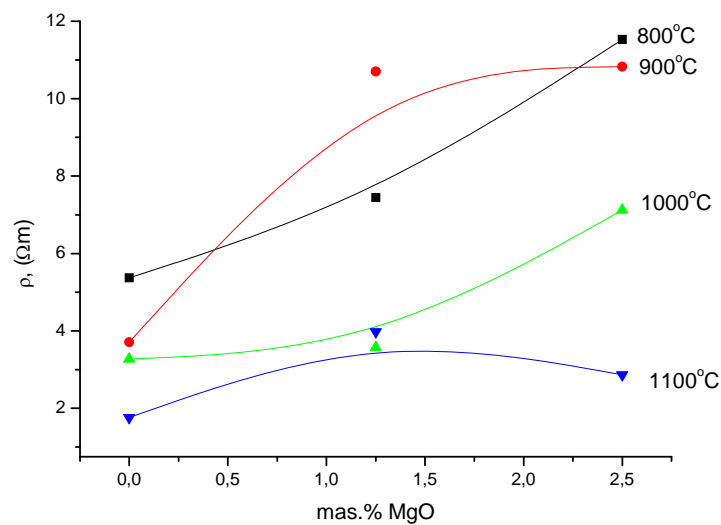


Sl. 2.16. c) Zavisnost električnog otpora uzorka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-2,50 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije

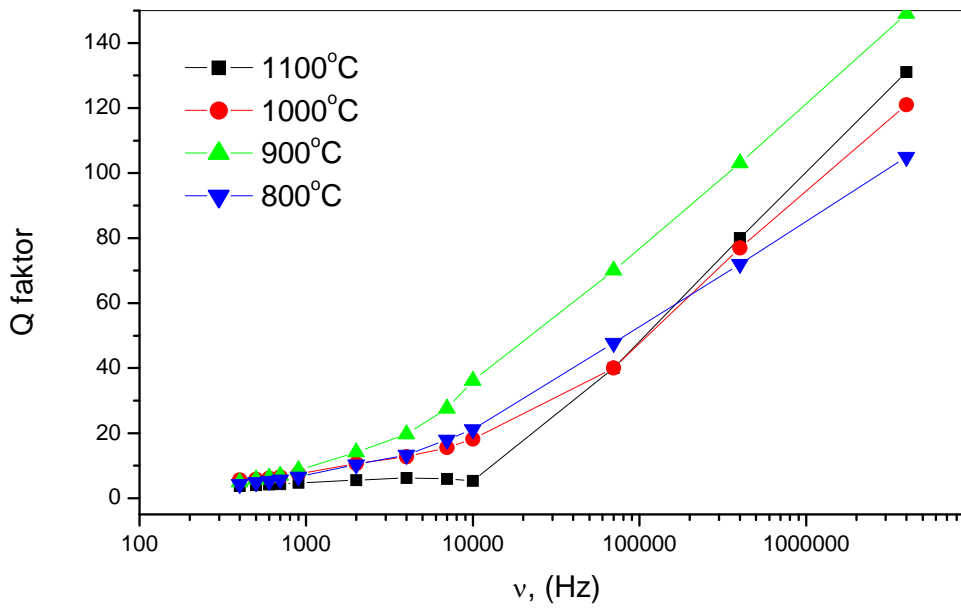
Kod čistog cink-titanata vrednosti specifičnog otpora lagano opadaju sa povećanjem temperature sinterovanja, jer viša temperatura povećava gustinu i smanjuje otpor (sl. 2.16. d)). Dodatak različitih koncentracija MgO povećava otpor. Uticaj Mg nečistoća je takav da se magnezijumovi joni u Zn_2TiO_4 ponašaju kao centri rasejanja, a povećanje koncentracije MgO u cink-titanatu povećava specifičan otpor (sl. 2.16. e)) i dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim pregledom [70].



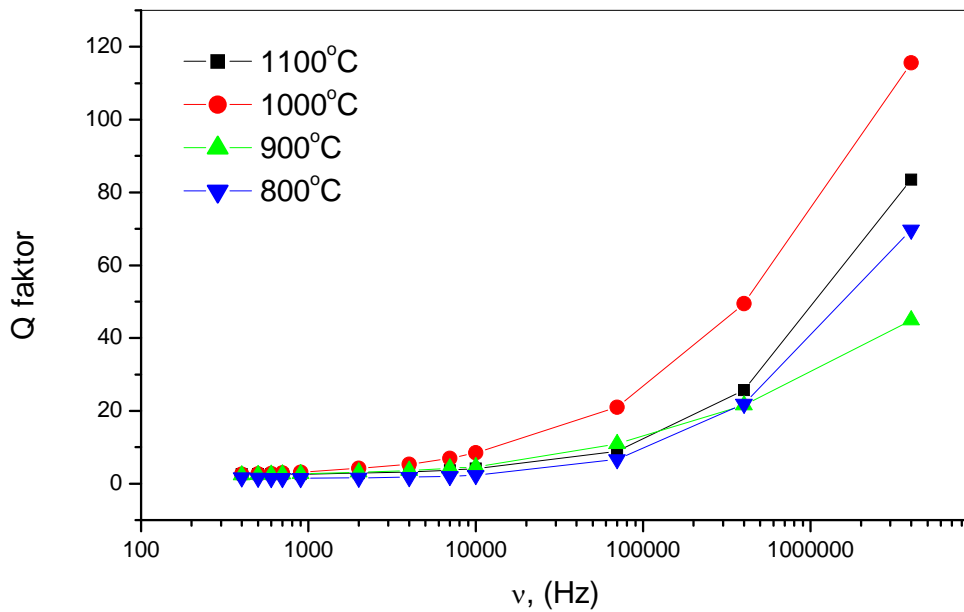
Sl. 2.16. d) Zavisnost specifičnog otpora za različite koncentracije aditiva u funkciji od temperature sinterovanja na 4 MHz



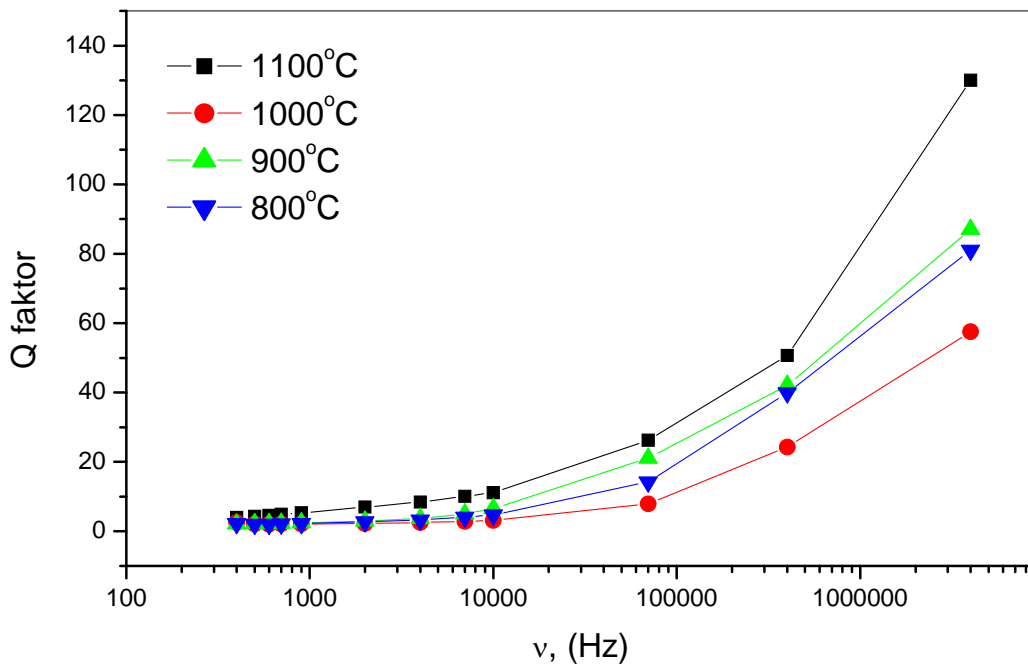
Sl. 2.16. e) Zavisnost specifičnog otpora za različite temperature sinterovanja u funkciji koncentracije dodatog aditiva na 4 MHz



Sl. 2.17. a) Zavisnost faktora dobrote uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-0 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C od frekvencije



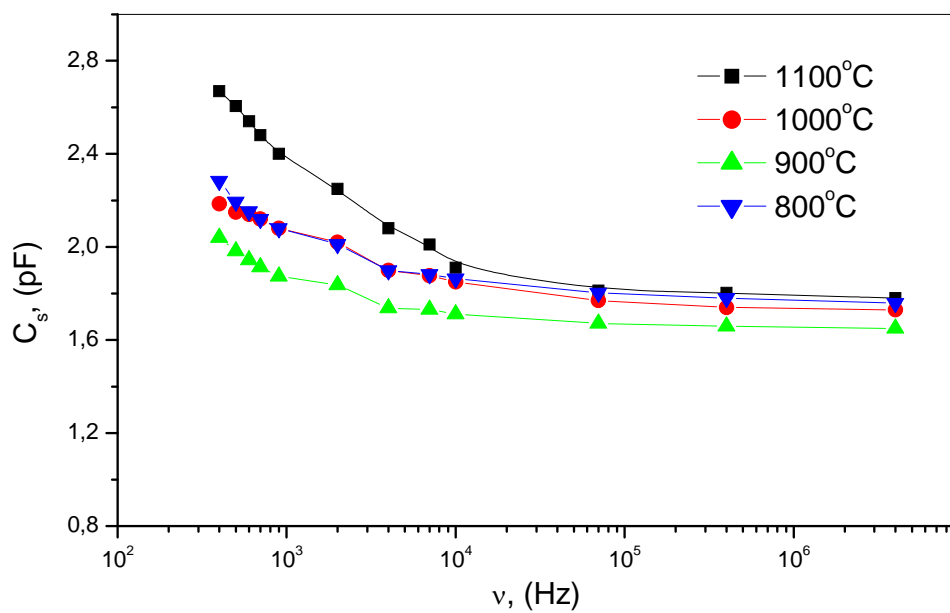
Sl. 2.17. b) Zavisnost faktora dobrote uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-1,25 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C od frekvencije



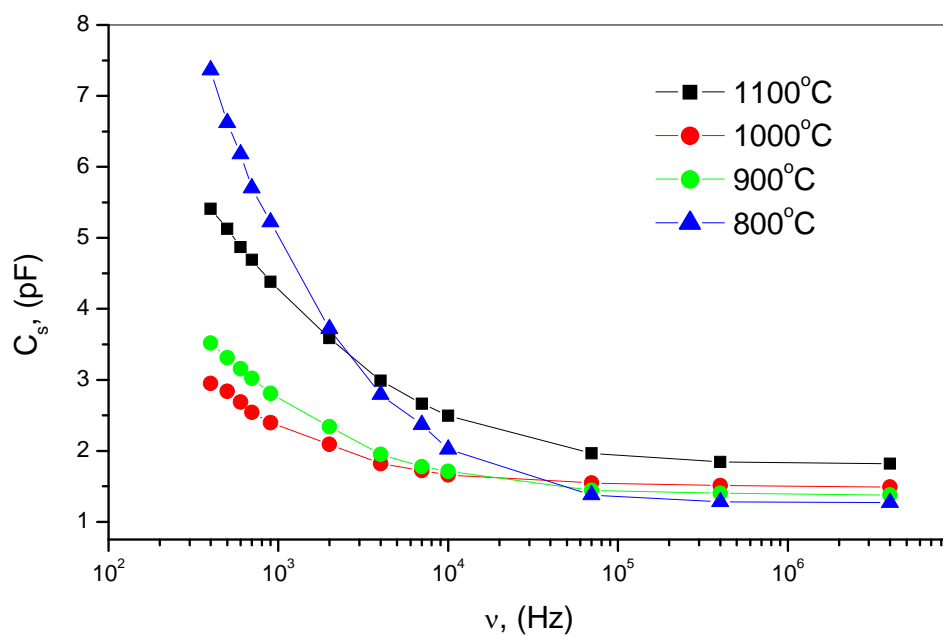
Sl. 2.17. c) Zavisnost faktora dobrote uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-2,50 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C od frekvencije

Rezultati prikazani na sl. 2.17. a), b) i c) ukazuju na porast vrednosti faktora dobrote i tendenciju daljeg rasta na višim frekvencijama. Takođe, možemo primetiti da vrednosti faktora dobrote rastu sa temperaturom sinterovanja, što je posledica većeg zgušnjavanja na višim temperaturama sinterovanja. Isto tako, vrednosti pokazuju trend opadanja i minimum vrednosti za uzorak sa dodatkom 1,25 masenih% MgO a zatim rast za uzorke sa dodatkom veće koncentracije aditiva, što je u korelaciji sa uređenošću kristalne strukture cink-titanata i u saglasnosti sa našim ranijim istraživanjima [105], kao i podacima iz literature [70,71].

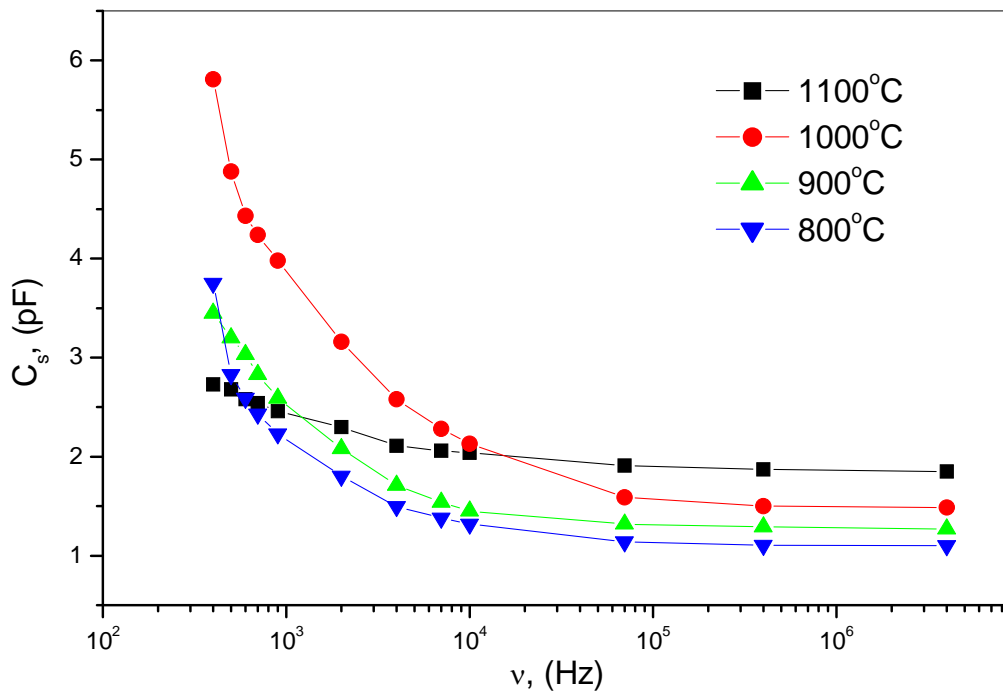
Rezultati prikazani na sl. 2.18. a), b) i c) ukazuju na smanjenje vrednosti kapaciteta sa frekvencijom. Takođe, kapacitivnost ima tendenciju blagog rasta sa porastom temperature sinterovanja kod uzoraka ZMTO-0, kao i kod uzoraka sa dodatkom aditiva, što je opet u korelaciji sa strukturom materijala nakon sinterovanja i uticaja aditiva na posmatrani sistem, a u saglasnosti sa našim ranijim istraživanjima [105].



Sl. 2.18. a) Zavisnost kapacitivnosti uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-0 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije



Sl. 2.18. b) Zavisnost kapacitivnosti uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-1,25 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije



Sl. 2.18. c) Zavisnost kapacitivnosti uzoraka dobijenih sinterovanjem praha ZMTO-2,50 dva sata na 800, 900, 1000 i 1100°C u zavisnosti od frekvencije

Vrednosti relativne dielektrične propustljivosti, ϵ_r , za sve uzorke su proračunate na osnovu sledeće relacije:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot l}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (18)$$

gde je: C–kapacitivnost, l–debljina sinterovanih uzoraka, S–površina poprečnog preseka uzoraka i ϵ_0 –električna permitivnost vakuuma ($8,8547 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), a dobijene vrednosti su date u tab. XIII a), b) i c).

3. DISKUSIJA

Problemi prognoze svojstava materijala uslovljeni su činjenicom da je čvrsto telo kolektiv atoma i molekula koji se nalaze u stalnoj interakciji, pri čemu atomi gube svoju individualnost [1].

Prognozirana sinteza materijala može se ostvariti utvrđivanjem fundamentalne zavisnosti:

- svojstava od strukture, \mathbf{F} , i
- strukture od sinteze, \mathbf{f} .

Struktura igra ulogu parametra, preko kojeg se izražava veza svojstvo-sinteza, Φ .

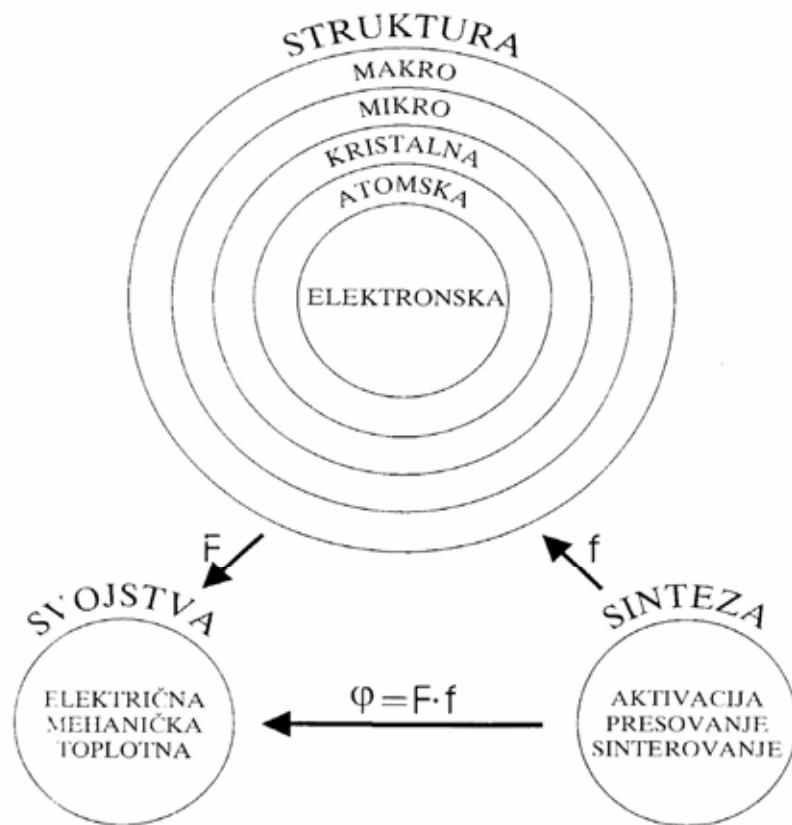
Određivanje funkcije \mathbf{F} predmet je fizike čvrstog stanja, dok je određivanje funkcije \mathbf{f} predmet fizičke hemije i kristalohemije. Funkcija Φ određuje se multivarijacionom analizom i ima ograničen fenomenološki značaj.

Osnovni cilj dobijanja materijala unapred zadatih svojstava ostvaruje se uopšte jednoznačnim određivanjem funkcije Φ koja definiše zavisnost svojstava materijala od njihove sinteze (sl. 1.1.). Očigledno je da parametri sinteze, metoda dobijanja praha, parametri konsolidacije, kao i temperatura, vreme i atmosfera sinterovanja, utiču direktno na fazni sastav i na mikrostrukturu dobijenih sinterovanih proizvoda, kada se radi o reakcionom sinterovanju, odn. preko ovih strukturnih parametara na svojstva sinterovanih materijala.

Saglasno ovim opštim razmatranjima i imajući u vidu sveukupnost naših eksperimentalnih istraživanja kao i celu prethodnu diskusiju naših rezultata, onda se u svetlu savremenog poimanja dobijanja materijala [106] može izvršiti jedinstvena analiza sinteze, strukture i svojstava materijala sistema ZnO-TiO₂-MgO (sl. 3.1.).

Polazeći od toga da se pogodnim postupcima sinteze, mehaničkom aktivacijom, može dobiti takav polazni disperzni prah sistema ZnO-TiO₂-MgO, koji se konsolidacijom i sinterovanjem prevodi u proizvod određene strukture, nije teško definisati zavisnost između strukture i sinteze, odn. svojstava i strukture. Ako se pri tom, izvrši optimalna aktivacija, onda se sinterovanje sistema ZnO-TiO₂-MgO izvodi u uslovima pritiska, temperature i vremena koji su praktično lako ostvarivi. Na taj način dolazi se do globalne predstave o trijadi "sinteza-struktura-svojstva" za ovaj sistem.

Pri svemu tome, svakako bi trebalo imati u vidu da postoji korelacija defektne strukture polaznog praha (mikrostruktura, atomska i elektronska) i strukture sinterovanog materijala. Procesi koji se odigravaju tokom sinteze posledica su, pre svega atomske i elektronske strukture polaznog praha. Struktura sinterovanog materijala posledica je procesa koji su se odigrali tokom njegove sinteze.



Sl. 3.1. Trijada "sinteza-struktura-svojstva" za keramičke materijale [1]

Svojstva materijala očigledno su posledica strukturnog stanja sinterovanih uzoraka. Svakako bi trebalo imati u vidu da suštinski uticaj na proces sinteze (aktivacija, presovanje, sinterovanje) ima upravo elektronska struktura u svakoj fazi procesa. Uticaj elektronske strukture ogleda se, kako neposredno, tako i kroz njom uslovljene strukturne promene na svim hijerarhijskim nivoima, do makrostrukture.

Našim istraživanjima objektivno smo pokušali da definišemo zavisnost Φ , koja direktno vezuje sintezu i svojstva preko zavisnosti f , odnosno F .

Osnovni zadatak nauke o materijalima, danas, sastoji se u već pomenutom dobijanju materijala zadatih svojstava [107]. To se ostvaruje rešavanjem problema u trijadi **SSS** (sinteza-struktura-svojstva), koja predstavlja osnovu najnovijeg pristupa fundamentalnim istraživanjima u nauci o materijalima.

Uopšte, zadatak nalaženja direktne veze **sinteza-svojstva** uslovljen je rešavanjem dva zadatka:

1. nalaženje zavisnosti **struktura-sinteza**, i
2. nalaženje zavisnosti **svojstva-struktura**.

Pri tom jednu od glavnih specifičnosti strukture predstavlja to što se ona sastoji od više nivoa, pa se može govoriti o strukturi strukture. Specifičnost strukturne hijerarhije sastoji se i u tome, što dosledno nefenomenološko definisanje svakog od strukturnog nivoa zahteva definisanje strukture dubljeg nivoa. U tom slučaju makrostrukturni nivo bazira se na mikrostrukturnom, a ovaj na mezostrukturnom, itd.

Tokom procesa dobijanja materijala elementi strukture svih nivoa nalaze se u interakciji. Mezoskopska struktura je najpokretljivija i menja se dovoljno brzo zahvaljujući difuzionim procesima, dok se mikrostruktura i naročito makrostruktura zbog većih dimenzija odlikuju znatno većom inertnošću. Mezostruktura određuje mikrostrukturu, dok ova određuje makrostrukturu. Ako se materijal dobija od aglomerata visokodisperznog praha, to će i mikrostruktura i makrostruktura zavisiti od svojstava aglomerata. Ukoliko su aglomerati gušći i čvršći posle sinterovanja veličina kristala biće veća, a sami aglomerati će se bolje sačuvati tokom njihovog presovanja i sinterovanja. Hijerarhiju podstrukture suštinski odlikuje **dejstvo spoljašnjih faktora**. Svojstva tada predstavljaju **odziv strukture** na ovaj ili onaj tip spoljašnjeg dejstva, kao i **odziv** jednog nivoa strukture na neke druge nivoe. Iz ovog proizilazi da funkcionalne veze u trijadi **sinteza-struktura-svojstva** nije moguće razmatrati odvojeno od **dejstva spoljašnjih faktora**. Svako od dejstava funkcionalne fizičke prirode (temperaturno, električno, magnetno, mehaničko), prema svom intenzitetu, može pripadati jednoj od sledeće tri kategorije:

1. **slabo dejstvo** – izaziva samo povratni odziv strukture, koji nestaje kada prestane dejstvo (na primer, pod dejstvom temperature ili mehaničkih naprezanja u energetskom spektru poluprovodnika pojavljuju se pokretni elektroni ili šupljine, povratno se deformiše rešetka);
2. **srednje dejstvo** – izaziva u materijalu odigravanje elementarnih atomskih procesa, a takođe povratnih i nepovratnih (metastabilnih) faznih transformacija (na primer, difuzija pod uticajem toplotnog dejstva, fazne transformacije);
3. **jako dejstvo** – izaziva nepovratne promene na različitim nivoima strukturne hijerarhije (na primer, električni i magnetni proboj, razaranje kristala, pojava nepovratnih fizičkih procesa).

Međuzavisnost struktura-svojstva, F , veoma je očigledna, ako se razmatra na primeru savremenih keramičkih materijala koji se koriste u elektronici. Uzmimo na primer materijal koji smo proučavali u našim istraživanjima, cink-titanat, sa i bez dodatka aditiva. Rezultati merenja električnog otpora, kapaciteta i tangensa gubitaka sinterovanih uzoraka pokazali su postojanje cink-titanata kao dielektričnog materijala gde su fenomeni granice zrna veoma značajni za analizirani materijal i odgovorni za njegova svojstva [105].

Ako uzmemo u obzir različite keramičke elektronske komponente, možemo uočiti da su za njih karakteristični različiti transportni mehanizmi na atomskom nivou. Tako su za višeslojne kondenzatore, piezo-električne pretvarače i NTC-termistore, karakteristična svojstva feroelektričnih perovskita koji imaju visoku električnu propustljivost. U termistorima i keramici koja se koristi za senzore, operativni su različiti mehanizmi. Za termistore je karakterističan prelaz poluprovodnik-metal. Jonska pokretljivost je karakteristična za oksidne senzore i baterije. Senzore vlažnosti odlikuje površinska provodljivost, dok su fenomeni granice zrna značajni za varistore i NTC-termistore.

Da bi uspostavili međusobnu zavisnost sinteza-struktura, f , morali bi prvo da se pozabavimo strukturom našeg sistema ZnO-TiO₂-MgO "na početku", odn. pre primene bilo kog tehnološkog procesa – homogenizacije, aktivacije, presovanja ili sinterovanja. Ako krenemo od makrostrukture, ona će nam ukazati na to da smo našu analizu započeli sa komercijalnim, finim prahovima bele boje, na oko dobro usitnjenim. Nastavljamo sa mikrostrukturom koja nam ukazuje na razlike u veličini i obliku početnih prahova. Poligonalne čestice ZnO i sferne čestice TiO₂ manje su u odnosu na duguljaste a tanke čestice MgO, čija je površina erodirana i ispunjena porama nepravilnog oblika. Došli smo tako do kristalne strukture, koja nam na X-ray difraktogramima daje oštre i uske pikove početnih prahova što dalje kazuje o njihovoj početnoj kristaliničnosti a takođe i faznom sastavu TiO₂ (anatas i rutil). Rendgensko zračenje nastaje kada elektroni velikom brzinom udaraju u metal [108], pri čemu dolazi do njihovog naglog usporavanja i izbijanja elektrona iz unutrašnjih ljuski atoma metala. Usporavanjem se stvara kontinualni spektar zakočnog zračenja, a popunjavanjem mesta sa kojih su izbijeni elektroni, nastaju spektralne linije. Imajući u vidu da se kristalna struktura utvrđuje rendgenskom difrakcionom analizom, kao što smo već pomenuli, nije teško zaključiti, da je kristalna struktura posledica atomske, a ova dalje elektronske strukture.

Tek kasnije, delovanjem jednog po jednog stupnja sinteze, odn. tehnologije početnih materijala, bićemo u stanju da pratimo promene u strukturnoj hijerarhiji. Već posle primene prvih tehnoloških operacija na naš sistem oksida, homogenizacije i mlevenja od svega 15

minuta, uočavamo znatne promene kako u makrostrukтури, tako i u mikro- i kristalnoj. Naime, prvo što je vidljivo je, da su prahovi izgubili svoju prvobitnu belu boju, poprimili žućkastu i mrku i da su sva tri praha sitnija u odnosu na početnu makrostrukтуру. Mikrografije praha ZMTO-0 ukazuju da se on sastoji uglavnom iz skupova čestica i poroznih granula. Oblik individualnih čestica je složen i nepravilan i uočljivi su aglomerati sastavljeni od čestica veličine oko 150 nm. Jedinstvena morfologija početnih smeša prahova karakteriše i prah ZMTO-1,25. Mikrostrukтура ovog praha ukazuje da su "loptaste" čestice MgO, homogeno raspoređene, verovatno poslužile kao nukleus u čije su se pore uklapale usitnjene čestice ZnO i TiO₂. Mikrostrukтура praha ZMTO-2,50 mlevenog 15 minuta takođe ukazuje na to da su sferne čestice MgO obložene česticama cink- i titan-oksida.

Iako se radi o relativno maloj koncentraciji, već na osnovu ovih prvih podataka o makro- (promena u boji prahova-tamniji sa većom koncentracijom MgO) i mikrostrukтури, očigledan je uticaj dodatog MgO. Na osnovu svega gore navedenog, mi pretpostavljamo da se reakcija nastajanja cink-titanata odigrava na granicama zrna MgO. Stvari naravno postaju jasnije, kada odemo korak dalje u ispitivanju strukturne hijerarhije. Posle 15 minuta mehaničke aktivacije, intenziteti pikova početnih faza značajno se smanjuju, dolazi do amorfizacije materijala, tj. smanjenju kristaliničnosti koja se javlja kao posledica formiranja defekata i smanjivanja veličine kristalita. Kod prahova sa dodatkom MgO, intenziteti svih pikova su oštriji a njihovi intenziteti rastu sa povećanjem koncentracije dodatog MgO. Takođe, prisustvo nove faze cink-titanata uočljivo kod prahova ZMTO-0 i ZMTO-1,25, izostaje kod praha ZMTO-2,50. Sve to ukazuje na činjenicu da MgO, koji je čvrst i stabilan oksid u odnosu na okside cinka i titana, ometa kako proces mehaničke aktivacije tako i proces mehanohemijske reakcije dobijanja cink-titanata.

Uporedo sa promenom veličine čestica (analiza mikrografija praha), trebalo je analizirati i druge posledice promena koje se u materijalu dešavaju, kao što su defekti kristalne rešetke i naprezanja. Svako mlevenje je i aktivacija, jer se pod dejstvom spoljašnjih sila uvećava zaliha slobodne energije mlevenog materijala. Ovo je posledica povećanja površinske energije, i takođe, energija deformacije i mestimičnog razaranja i iskrivljivanja kristalne rešetke [11]. O defektnosti kristalita u aktiviranom sistemu ZnO-TiO₂-MgO može se suditi na osnovu širenja difrakcionih linija. U toku mehaničkog dejstva dolazi do smanjenja srednje veličine kristalita i povećanja gustina dislokacija i mikronaprezanja [109].

Obzirom da ZnO ima heksagonalnu kristalnu strukтуру, karakteristični parametri mikrostrukture određivani su u kristalografskim pravcima (100), (002) i (101). U razmatranje su uzete najjače refleksije sa difraktograma, radi proračuna veličine kristalita.

Da bi iz eksperimentalne širine difrakcione linije izdvojili širinu koja nastaje usled strukturnih faktora od širine koja nastaje usled instrumentalnih faktora koristili smo metodu aproksimacije [47]. Prosečna dimenzija kristalita (D_{hkl}) u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se difraktuju rendgenski zraci, data je poznatom Šererovom formulom:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (19)$$

gde je λ - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja (za $\text{CuK}\alpha$ je 1,542 Å), β - širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja), θ - Bragov ugao, k – faktor oblika (konstanta koja zavisi od tipa kristalne rešetke i iznosi 0,9). Gustinu dislokacija (ρ_D) smo računali preko veličine kristalita korišćenjem zavisnosti:

$$\rho_D = \frac{3 \cdot n}{D_{hkl}^2} \quad (20)$$

gde je n – broj dislokacija po jednoj pljosni kristala. Za materijale kod kojih su dislokacije haotično raspoređene, $n=1$.

Za izračunavanje veličine mikronaprezanja koristili smo jednačinu:

$$e_{hkl} = \frac{\beta}{4 \cdot \text{tg} \theta} \quad (21)$$

gde je: β - širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja) i θ - Bragov ugao. U razmatranje su uzete najjače refleksije sa difraktograma. Podaci sa difraktograma su korišćeni za izračunavanje i analizu promene mikrostrukturnih parametara tokom 15 minuta aktivacije uz upotrebu jednačina (19), (20) i (21). Izračunate vrednosti za srednju veličinu kristalita D_{hkl} , gustinu dislokacija ρ_D i veličinu mikronaprezanja e_{hkl} za cink oksid, titan dioksid i magnezijum-oksidi odn. rezultati dobijeni rendgenskom analizom date su u tab. X a) i b).

Tabela X a) Parametri mikrostrukture dobijeni metodom aproksimacije za najjače refleksije početnih oksidnih prahova [47]

faza	(hkl)	D_{hkl} (nm)	$\rho_D \cdot 10^{10}$ (cm ⁻²)	e_{hkl}
ZnO	(100)	131,28	1,74	0,096
	(002)	60,81	8,11	0,192
	(101)	65,51	6,99	0,170
TiO₂	(220)	77,21	5,03	0,138
	(101)	77,70	4,67	0,204
MgO	(111)	11,46	228,43	0,936
	(200)	20,42	71,95	0,299
	(220)	22,52	59,15	0,298

D_{hkl} – prosečna dimenzija kristalita (nm)

ρ_D – gustina dislokacija (cm⁻²)

e_{hkl} - mikronaprezanja

Tabela X b) Parametri mikrostrukture dobijeni metodom aproksimacije za najjače refleksije u smešama prahova aktiviranih 15 minuta [107]

smeša	faza	(hkl)	D_{hkl} (nm)	$\rho_D \cdot 10^{10}$ (cm ⁻²)	e_{hkl}
ZMTO-0	ZnO	(100)	26,23	43,60	0,483
		(002)	15,89	188,82	0,735
		(101)	26,56	42,53	0,420
	TiO ₂	(101)	77,50	4,99	0,200
ZMTO-1,25	ZnO	(100)	38,99	19,73	0,325
		(002)	39,27	19,45	0,299
		(101)	39,48	19,25	0,283
	TiO ₂	(101)	77,60	4,98	0,196
ZMTO-2,50	ZnO	(100)	39,42	19,31	0,322
		(002)	40,37	18,41	0,291
		(101)	40,00	18,75	0,279
	TiO ₂	(101)	77,65	4,98	0,197

Analizom mikrostrukturnih parametara koji su proračunati na osnovu difrakcionih podataka aktiviranih smeša prahova ZnO i TiO₂ (tab. X a) i b)), došli smo do zaključka da se tokom mehaničke aktivacije, suštinske mikrostrukturne promene dešavaju uglavnom na oksidu cinka. Dakle, može se reći da je u sistemu ZnO-TiO₂ [110] proces razaranja kristalne strukture cink-oksida dominantan, zbog velike tvrdoće TiO₂ kao i velike razlike u energijama veze ova dva oksida: $E_{\text{veze(ZnO)}} = 4142 \text{ KJmol}^{-1}$ i $E_{\text{veze(TiO}_2\text{)}} = 12150 \text{ KJmol}^{-1}$ [86]. Stoga dolazimo do zaključka, da je tokom 15 minuta mehaničke aktivacije došlo do sitnjenja čestica ZnO i homogenizacije ova dva oksida, o čemu govori i podatak o veličini čestica ovoga praha.

Sledeći tehnološki stupanj koji smo primenili na naše aktivirane prahove je operacija presovanja, čijom smo detaljnom analizom utvrdili da vrednosti gustina ispresaka opadaju sa dodatkom MgO. Takođe je uočeno, da svi prahovi prate istu funkcionalnu zavisnost tokom presovanja, uprkos različitom faznom sastavu. Prahovi sa dodatkom MgO lošije se presuju, dobijeni ispresci se lome, krune i raslojavaju, što je u korelaciji kako sa mehaničkim svojstvima MgO, koji je stabilan oksid i krt u odnosu na druga dva oksida, tako i sa rezultatima dobijenim rendgenskom difrakcijom koja ukazuje na to da prisustvo MgO ometa pomenuti proces, a prah donekle zadržava svoju početnu strukturu. Obzirom na morfologiju praha sa dodatkom MgO, jasan je uzrok "lošijeg" presovanja praha sa dodatkom aditiva. Imajući u vidu rezultate dobijene nakon procesa presovanja, logično bi bilo pretpostaviti da će manje gustine postignute presovanjem rezultovati manjim gustinama nakon sledeće tehnološke operacije koju smo primenili, a to je proces sinterovanja. Međutim, analiza izotermnog sinterovanja u peći neočekivano demantuje neposredno navedenu pretpostavku i daje sledeće rezultate: gustine sve tri smeše rastu sa temperaturom i dostižu svoje maksimume od oko 73-75% teorijske gustine, ali najveća promena gustine je uočena upravo kod smeše sa najvećom koncentracijom dodatog MgO, ZMTO-2,50. Možemo da kažemo da dodatak MgO poboljšava zgušnjavanje.

Promene gustine (izražene u % teorijske gustine (TG)) sa vremenom sinterovanja date su u tab. XI a), b), i c).

Tabela XI a) Gustine ispresaka posle izotermnog sinterovanja (%TG)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-0	66,84	67,04	67,25	67,43	68,46	800
	66,99	67,15	67,49	68,02	68,34	900
	68,68	68,60	68,76	69,31	69,82	1000
	69,27	70,36	71,20	71,40	73,16	1100

Tabela XI b) Gustine ispresaka posle izoternskog sinterovanja (%TG)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-1,25	64,51	63,57	63,49	64,09	67,71	800
	64,71	64,75	64,91	65,10	65,82	900
	65,58	66,41	67,94	68,34	71,17	1000
	69,61	70,70	71,56	71,76	72,63	1100

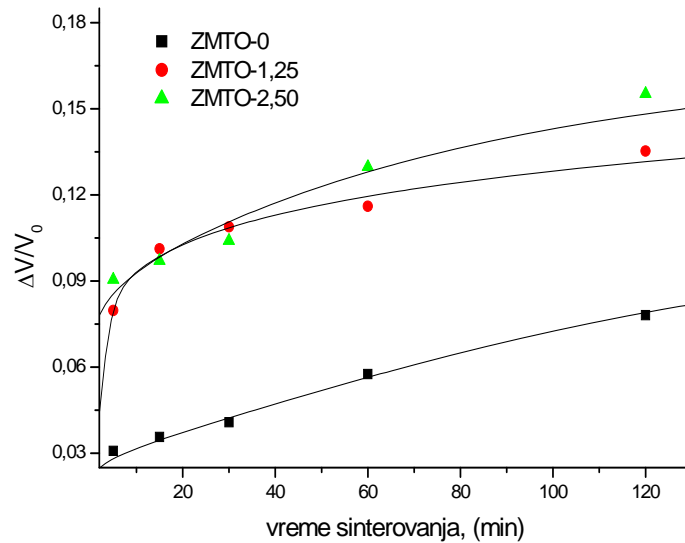
Tabela XI c) Gustine ispresaka posle izoternskog sinterovanja (%TG)

	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-2,50	60,36	62,43	62,29	62,79	62,67	800
	63,31	62,95	63,47	64,53	65,27	900
	63,57	64,95	66,19	66,89	67,19	1000
	69,24	70,32	71,20	72,75	74,45	1100

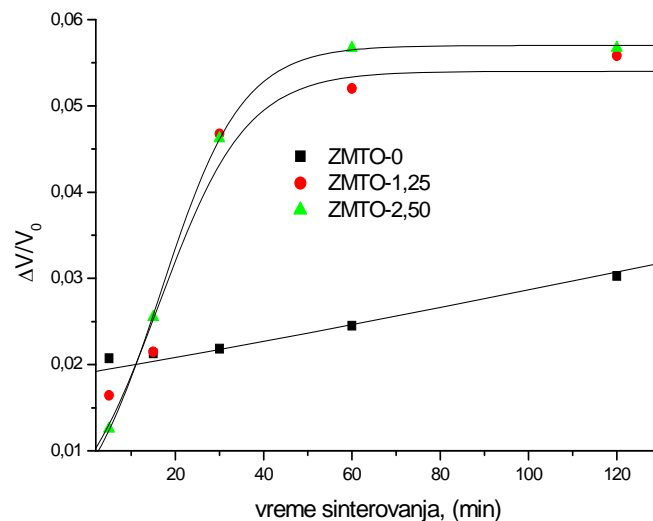
Kinetika procesa sinterovanja cink-titanata sa i bez dodatka MgO (0, 1,25 i 2,50 masenih %) na temperaturama 1000 i 1100°C analizirana je fenomenološkom jednačinom koja se bazira na procesu transporta aktivirane zapremine [111] i koristi se za analizu kinetike izoternskog sinterovanja:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{K}{1 + C \exp(-st)} \cdot (st)^n \quad (22)$$

gde je: K – konstanta brzine procesa, C – konstanta koja definiše odnos između početne efektivne aktivirane zapremine i ravnotežne aktivirane zapremine, s – vremenska konstanta i n – konstanta koja zavisi od mehanizma sinterovanja.



Sl. 3.2. a) Cink-titanatna keramika sa dodatkom MgO sinterovana izotermiski na 1100°C



Sl. 3.2. b) Cink-titanatna keramika sa dodatkom MgO sinterovana izotermiski na 1000°C

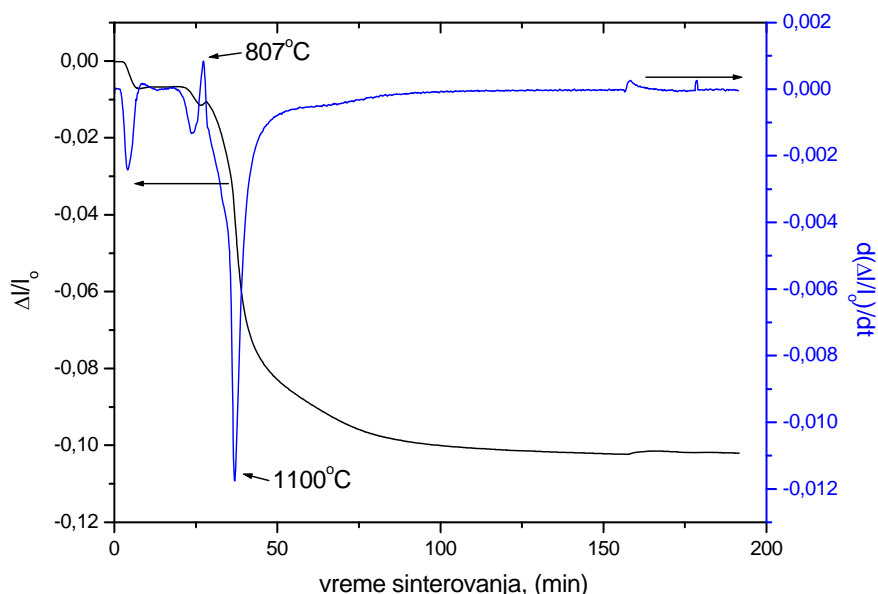
Slike 3.2. a) i b) ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i teorijske krive za sve tri smeše na obe temperature. Konstante brzine procesa, \mathbf{K} , izračunate za sve tri smeše iznose 0,089, 0,07 i 0,146 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C i 0,064, 0,054 i 0,057 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1000°C. Vrednosti konstante \mathbf{n} su 0,10, 0,14 i 0,08 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C, istim redosledom, dok su mnogo niže vrednosti dobijene za niže temperature sinterovanja.

Recipročne vrednosti konstante n mogu se iskoristiti za određivanje mehanizma koji je dominantan tokom procesa sinterovanja [112]. U našem slučaju, sve vrednosti su iznad 2 i pokazuju da je mehanizam difuzije na granici zrna dominantan mehanizam tokom procesa izoternskog sinterovanja.

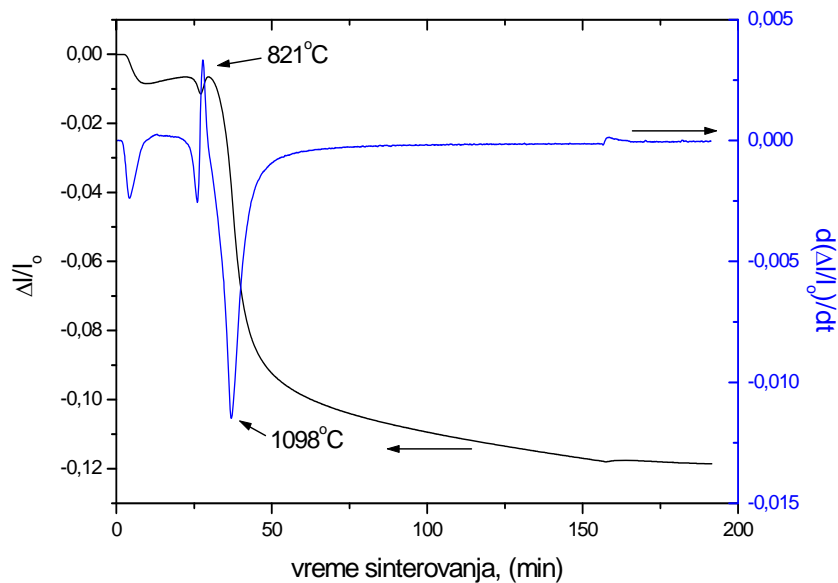
Potpuno isti rezultati su dobijeni analizom reakcionog neizoternskog sinterovanja izvedenog u dilatometru. Opet je najveća promena gustine primećena kod praha ZMTO-2,50, i ako uzmemo u obzir potrebu za sintezom što gušćeg sistema radi kasnije funkcionalne primene, ovi rezultati upravo dokazuju dobar odabir aditiva i opravdanost dodavanja MgO sistemu ZnO-TiO₂.

Često se praktikuje da se rezultati dobijeni dilatometrijskom analizom predstave kao prvi izvod relativnog skupljanja po vremenu [113]. Na sl. 3.3. a), b) i c) prikazane su krive skupljanja zajedno sa prvim izvodima po vremenu za sve tri smeše na 1100°C.

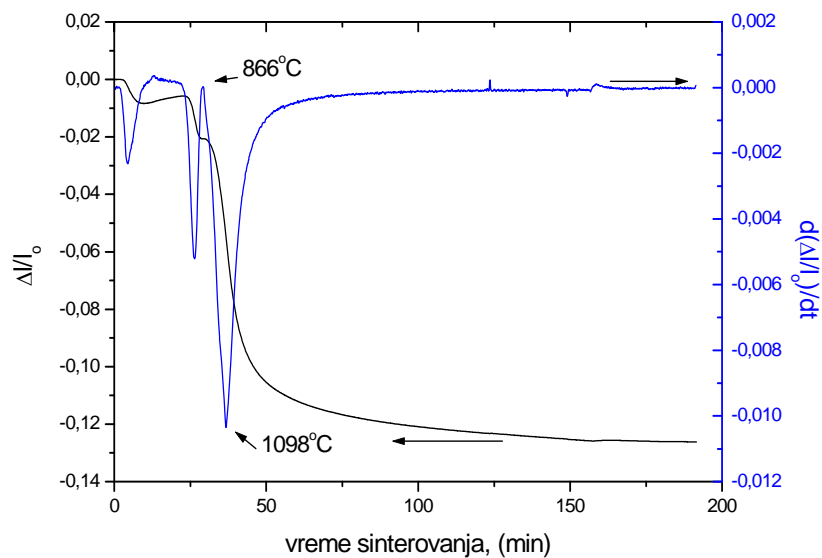
Analiza prikazanih krivih ukazuje da dodatak MgO pomera temperature reakcije ka višim temperaturama (od 807°C za smešu ZMTO-0 preko 821°C za smešu ZMTO-1,25 do 866°C za smešu ZMTO-2,50). Nagibi krivih iznose -0,01138, -0,01136 i -0,00998 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50, istim redom. Kako brzina reakcije određuje nagib dilatometrijske krive, može se reći da veći nagibi ukazuju na to da se i reakcija kod prahova sa dodatkom MgO odvija nešto brže nego kod praha bez dodatka aditiva.



Sl. 3.3. a) Relativno skupljanje i prvi izvod po vremenu za smešu ZMTO-0 sinterovanu neizoternski do 1100°C i izoternski dva sata na 1100°C



Sl. 3.3. b) Relativno skupljanje i prvi izvod po vremenu za smešu ZMTO-1,25 sinterovanu neizotermiski do 1100°C i izotermiski dva sata na 1100°C



Sl. 3.3. c) Relativno skupljanje i prvi izvod po vremenu za smešu ZMTO-2,50 sinterovanu neizotermiski do 1100°C i izotermiski dva sata na 1100°C

Temperature 807, 821 i 866°C sa krivih prikazanih na sl. 3.3. a), b) i c), a za koje pretpostavljamo da predstavljaju početak reakcije nastajanja cink-titanata, "uklapaju se" po

vrednostima u temperaturski interval od 600-950°C (prvi egzo-pik na DTA termogramu prikazanom na sl. 2.5. a), b) i c)) - upravo odgovaraju procesu nukleacije i nastanku cink-titanata. Takođe, možemo zaključiti da dodatak MgO nema značajnijeg uticaja na temperaturu početka procesa sinterovanja (temperatura početka sinterovanja pomena je ka nižim temperaturama za nekoliko stepeni).

Izmerene dimenzije uzoraka nakon sinterovanja su poređene radi utvrđivanja izotropije skupljanja. Skupljanje je anizotropno i sa ciljem predstavljanja izotermnog dela sinterovanja dobijenog dilatometrijskim merenjem, a radi dalje analize i poređenja sa sinterovanjem pri izotermnim uslovima, upotrebljena je jednačina [114,115]:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L(t)}{L_0}\right) \left(1 - \alpha \frac{\Delta L(t)}{L_0}\right)^2} \quad (23)$$

gde je: L_0 – početna visina uzorka, ρ_0 – početna gustina uzorka, $\Delta L(t)$ – promena visine uzorka i α je faktor anizotropnog skupljanja definisan jednačinom:

$$\alpha = \frac{(\phi_f - \phi_0) \cdot L_0}{(L_f - L_0) \cdot \phi_0} \quad (24)$$

gde je: L_f – visina uzorka posle sinterovanja, ϕ_0 i ϕ_f su prečnici uzorka na početku i na kraju sinterovanja. Na sl. 3.4. a), b) i c) predstavljeni su izotermni delovi sinterovanja dobijeni dilatometrijskom analizom. Promene gustine (izražene u % teorijske gustine (TG)) sa vremenom sinterovanja date su u tab. XII a), b), i c).

Tabela XII a) Gustine ispresaka izotermnog dela sinterovanja (%TG)

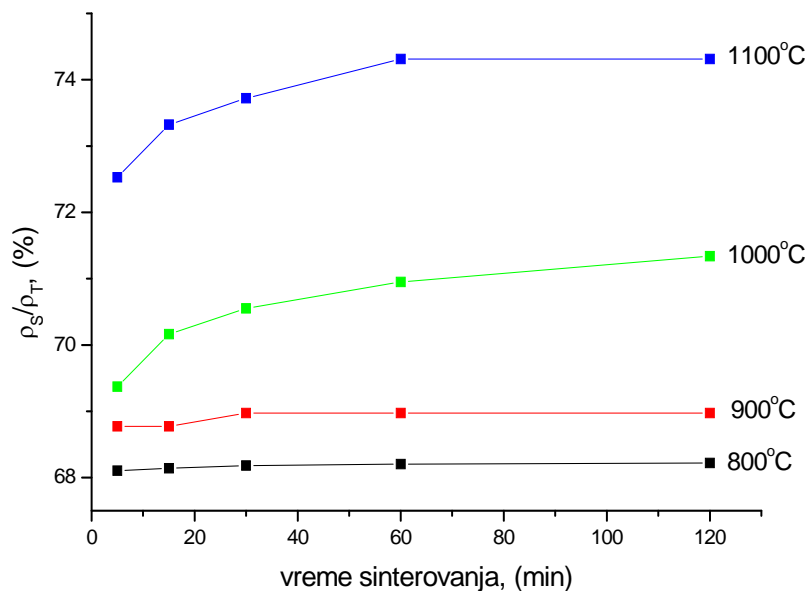
	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
ZMTO-0	68,10	68,14	68,18	68,20	68,22	800
	68,77	68,77	68,97	68,97	68,97	900
	69,37	70,16	70,55	70,95	71,34	1000
	72,53	73,32	73,72	74,31	74,31	1100

Tabela XII b) Gustine ispresaka izotermnog dela sinterovanja (%TG)

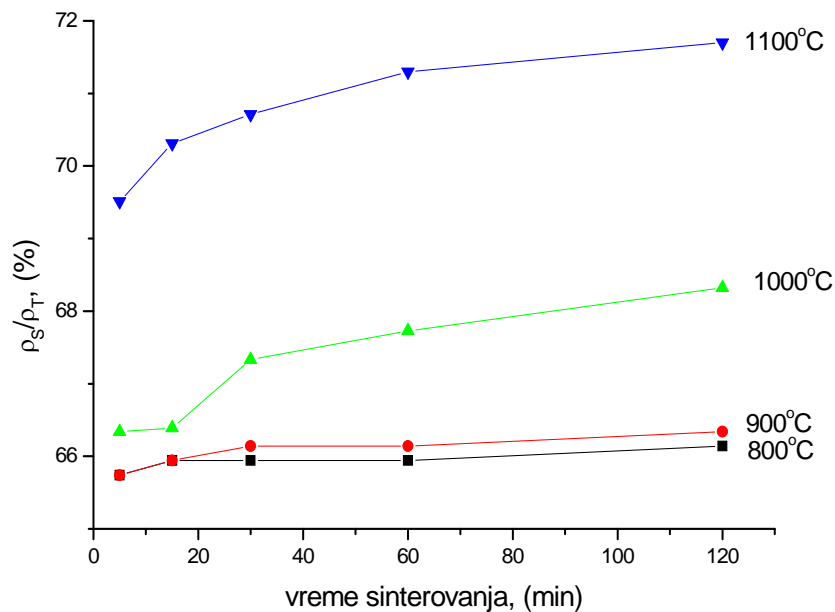
ZMTO-1,25	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
	65,74	65,94	65,94	65,94	66,14	800
	65,74	65,94	66,14	66,14	66,34	900
	66,34	66,39	67,33	67,73	68,32	1000
	69,51	70,31	70,71	71,30	71,70	1100

Tabela XII c) Gustine ispresaka izotermnog dela sinterovanja (%TG)

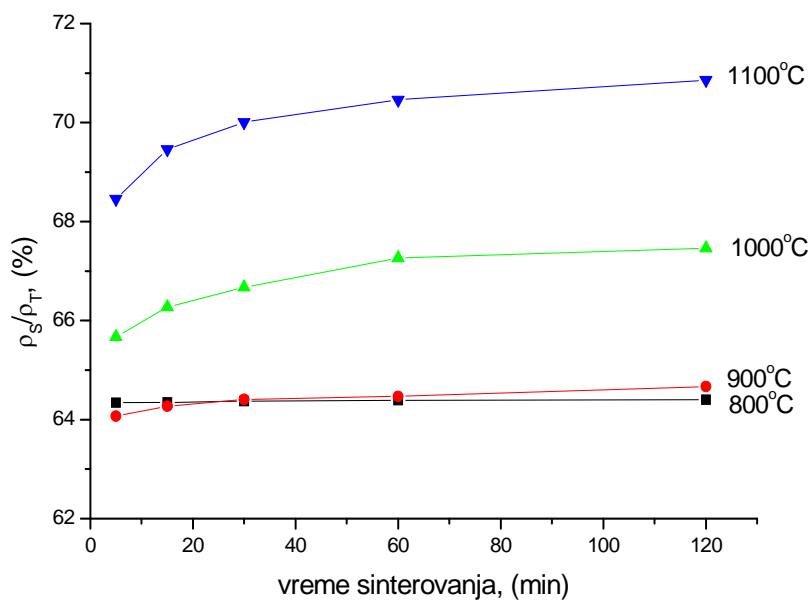
ZMTO-2,50	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	T (°C)
	64,34	64,35	64,37	64,39	64,40	800
	64,07	64,27	64,41	64,47	64,67	900
	65,67	66,27	66,67	67,26	67,46	1000
	68,46	69,46	70,07	70,46	70,86	1100



Sl. 3.4. a) Izotermni delovi sinterovanja dobijeni dilatometrijskom analizom za smešu ZMTO-0



Sl. 3.4. b) Izotermiski delovi sinterovanja dobijeni dilatometrijskom analizom za smešu ZMTO-1,25



Sl. 3.4. c) Izotermiski delovi sinterovanja dobijeni dilatometrijskom analizom za smešu ZMTO-2,50

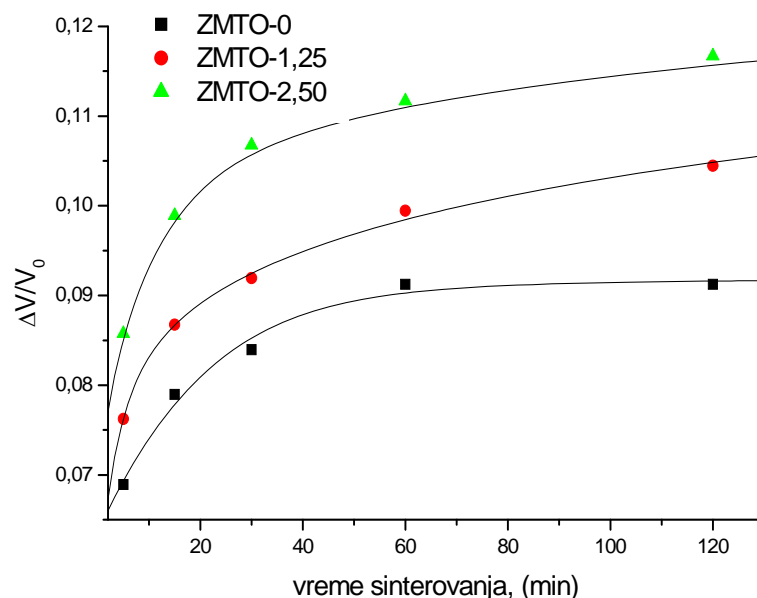
Početne gustine uzoraka sa dodatkom MgO (sl. 3.4. a), b) i c)) bile su manje od gustina uzoraka bez aditiva, kao i kod izoternskog sinterovanja. Gustine sve tri smeše rastu sa temperaturom i dostižu svoj maksimum od 74,3% TG za smešu ZMTO-0, 72% TG za smešu

ZMTO-1,25 i 71% TG za smešu ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C. I ovde je minimalna promena gustine uočena za temperature sinterovanja od 800 i 900°C.

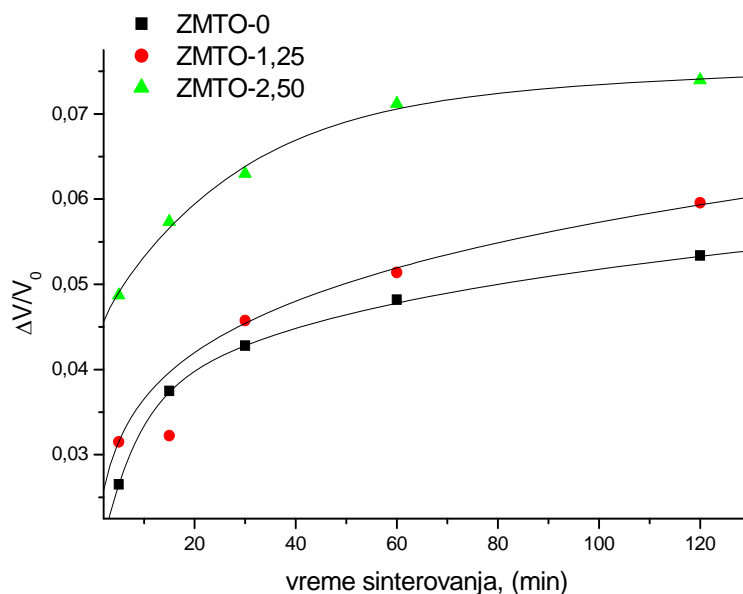
Fenomenološka jednačina (22) korišćena za analizu kinetike izoternskog sinterovanja [111] koja opisuje zapreminu skupljanja materijala tokom sinterovanja, korišćena je i za analizu izoternskog dela sinterovanja dobijenog dilatometrijskom analizom.

Slike 3.5. a) i b) ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i teorijske krive za sve tri smeše na obe temperature. Konstante brzine procesa, K , izračunate za sve tri smeše iznose 0,0906, 0,0759 i 0,099 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C i 0,0323, 0,0311 i 0,0696 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1000°C. Vrednosti konstante n su 0,0057, 0,0907 i 0,0597 za ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C, istim redosledom, dok su vrednosti 0,157, 0,1926 i 0,0367 dobijene za nižu temperature sinterovanja za smeše ZMTO-0, ZMTO-1,25 i ZMTO-2,50, istim redom.

Recipročne vrednosti konstante n mogu se iskoristiti za određivanje mehanizma koji je dominantan tokom procesa sinterovanja. U našem slučaju, sve vrednosti su iznad 2 i potvrđuju, da je mehanizam difuzije na granici zrna i u ovom slučaju dominantan mehanizam tokom procesa izoternskog sinterovanja.



Sl. 3.5. a) Izoternsko sinterovanje cink-titanatne keramike sa dodatkom MgO (0, 1,25 i 2,50 %) dobijeno dilatometrijskom analizom na 1100°C



Sl. 3.5. b) Izotermno sinterovanje cink-titanatne keramike sa dodatkom MgO (0, 1,25 i 2,50 %) dobijeno dilatometrijskom analizom na 1000°C

Analizom mikrostruktura sinterovanih uzoraka dolazimo do zaključka da se struktura odlikuje velikom otvorenom poroznošću sa zrnima različitih veličina, što je posledica "predistorije" prahova ili njihove strukture, pre primene bilo koje tehnološke operacije, odn. predstavlja svojevrsni odziv početne mikrostrukture na dejstvo spoljašnjih faktora, kao što su uticaji mehaničke energije, pritiska presovanja, temperature i atmosfere. Naravno, važno je istaći uticaj dodatka aditiva na mikrostrukturu. Prikazane SEM mikrografije sinterovanih prahova sa dodatkom MgO ukazuju na homogeniju raspodelu zrna nego kod prahova bez dodatka aditiva. Takođe je uočen i ravnomeran rast zrna sa dodatkom aditiva, što je i očekivano analizirajući brojne radove koji se tiču dodavanja aditiva različitim sistemima. Isto tako, važno je navesti da bi se dodavanjem veće koncentracije aditiva najverovatnije očuvala tako dobijena mikrostruktura, tačnije, ne bi došlo do promena u mikrostrukturi verovatno usled formiranja čvrstog rastvora [70], što opet opravdava naš izbor, da se odlučimo upravo za koncentracije 0 (početna), 1,25 i 2,50 masenih %, a ne veće.

I na samom kraju uspostavljanja međuzavisnosti sinteza-struktura, **f**, dolazimo do nivoa strukture koja je uslovljena atomskom i elektronskom, a uslovljava mikro- i makrostrukturu, a to je kristalna struktura koja razjašnjava i rasvetljava problem dodatka aditiva sistemu dva oksida i predstavlja odgovor na pitanje, šta se suštinski dešava unutar sistema kome je dodat aditiv? Difraktogrami jasno naglašavaju fazni sastav sinterovanih

uzoraka koji je zapravo sačinjen iz jedne ili dve faze u zavisnosti od toga da li je prisutan aditiv ili ne - faze cink-titanata i male koncentracije cink-oksida. Analizom dobijenih difraktograma, uočili smo par jako zanimljivih i možda neočekivanih pojava. Naime, difraktogrami ukazuju na oštre i intenzivne refleksije cink-titanata usled rekristalizacije koja se odigrava tokom sinterovanja i navode na zaključak da se radi zapravo o reakcionom sinterovanju, jer se tokom sinterovanja dešava i reakcija u čvrstoj fazi, znači dobijamo finalnu fazu-proizvod. Takođe zapažamo i prisustvo vrlo male koncentracije cink-oksida koja je karakteristična za uzorke sa dodatkom MgO. Isto tako, pikovi sinterovanih uzoraka pomeraju se ka višim uglovima kako sa porastom temperature sinterovanja, tako i sa dodatkom aditiva. Naravno, i konstanta kristalne rešetke, a , opada linearno sa porastom temperature sinterovanja i dodate koncentracije aditiva. Ako imamo u vidu razliku jonskih kristalnih radijusa Zn^{2+} i Mg^{2+} koji su 0,74 i 0,66 Å, istim redom, i znajući da povećanje temperature sinterovanja stabilise kristalnu strukturu upravo usled procesa rekristalizacije, onda nas sve navedene činjenice nedvosmisleno vode do zaključka, da je u našem sistemu zapravo došlo do formiranja čvrstog rastvora, sastava $(Zn,Mg)_2TiO_4$, odn. u nekim delovima rešetke mesto cinka zauzima magnezijumov jon, snižava vrednost konstante rešetke, približava je idealnoj vrednosti i time stabilise kristalnu strukturu.

Da bi ispitali uticaj MgO na parametre mikrostrukture nakon sinterovanja, primenili smo Šererovu jednačinu [47] i izračunate parametre mikrostrukture predstavili u tabelama XIII a), b) i c). Karakteristični parametri mikrostrukture određivani su u kristalografskim pravcima (220), (311) i (511+333), koji predstavljaju najjače refleksije dobijenog cink-titanata.

U toku sinterovanja dolazi do povećanja srednje veličine kristalita, smanjenja gustine dislokacija i mikronaprezanja. Isto tako, primećujemo i povećanje srednje veličine kristalita i smanjenje gustine dislokacija kao i mikronaprezanja sa dodatkom aditiva. Ako imamo u vidu prethodnu diskusiju o neizotermskom sinterovanju i tvrdnju da MgO u stvari usporava reakciju nastajanja cink-titanata, analizirajući karakteristične parametre mikrostrukture, možemo zaključiti da dodatak MgO vodi boljoj kristaliničnosti sistema, iščezavanju defekata i boljoj homogenosti, odn. već pomenutoj stabilizaciji kristalne rešetke cink-titanata dobijenog sinterovanjem.

Tabela XIII a) Parametri mikrostrukture dobijeni metodom aproksimacije za najjače refleksije sinterovanog cink-titanata bez dodatka aditiva, ZMTO-0 [47]

T_s (°C)	(hkl)	D_{hkl} (nm)	$\rho_D \cdot 10^{10}$ (cm ⁻²)	e_{hkl}
800	(200)	74,29	5,44	0,182
	(311)	61,18	8,02	0,188
	(511+333)	50,12	11,94	0,147
900	(200)	80,45	4,64	0,168
	(311)	75,26	5,29	0,153
	(511+333)	81,40	4,53	0,090
1000	(200)	87,82	3,89	0,154
	(311)	89,01	3,79	0,129
	(511+333)	105,87	2,68	0,069
1100	(220)	87,83	3,89	0,154
	(311)	89,02	3,79	0,129
	(511+333)	113,84	2,32	0,065

Tabela XIII b) Parametri mikrostrukture dobijeni metodom aproksimacije za najjače refleksije sinterovanog cink-titanata sa 1,25 % MgO, ZMTO-1,25 [47]

T_s (°C)	(hkl)	D_{hkl} (nm)	$\rho_D \cdot 10^{10}$ (cm ⁻²)	e_{hkl}
800	(200)	153,86	1,27	0,182
	(311)	75,26	5,29	0,153
	(511+333)	81,45	4,52	0,090
900	(200)	153,85	1,27	0,181
	(311)	81,58	4,51	0,141
	(511+333)	81,46	4,52	0,090
1000	(200)	181,88	0,91	0,154
	(311)	97,88	3,13	0,118
	(511+333)	117,60	2,17	0,062
1100	(220)	193,85	0,79	0,144
	(311)	104,26	2,76	0,110
	(511+333)	125,38	1,91	0,058

Tabela XIII c) Parametri mikrostrukture dobijeni metodom aproksimacije za najjače refleksije sinterovanog cink-titanata sa 2,50% MgO, ZMTO-2,50 [47]

T_s (°C)	(hkl)	D_{hkl} (nm)	$\rho_D \cdot 10^{10}$ (cm ⁻²)	e_{hkl}
800	(200)	80,01	4,69	0,167
	(311)	75,32	5,29	0,153
	(511+333)	60,13	8,29	0,122
900	(200)	85,73	4,08	0,157
	(311)	80,20	4,66	0,144
	(511+333)	86,76	3,98	0,084
1000	(200)	87,82	3,89	0,154
	(311)	81,58	4,51	0,141
	(511+333)	132,23	1,85	0,056
1100	(220)	102,88	2,83	0,131
	(311)	104,28	2,76	0,110
	(511+333)	141,01	1,51	0,052

Za analizu IR spektara, prikazanih na sl. 2.15. a) i b), korišćen je Žerveov četvoroparametarski model spregnutih oscilatora [116], gde se dielektrična funkcija definiše kao:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty \Pi \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega} \quad (25)$$

gde su: ω_{jLO} i ω_{jTO} -longitudinalna i transverzalna frekvencija, γ_{jLO} i γ_{jTO} -longitudinalni i transverzalni faktori prigušenja i ε_∞ -dielektrična propustljivost. Vrednosti proračunatih optičkih parametara date su u tab. XIV.

Ako se pogledaju rezultati fitovanja, vidi se sledeće: oscilatori I, II i VII su isti za sve uzorke. Kada se menja temperatura sinterovanja, oscilatori I, II, III i VII ostaju isti, dok su razlike uočljive kod oscilatora IV, V i VI. Sa dodatkom MgO, primećujemo razlike u oscilatorima III, IV, V i VI upravo usled razlika u strukturi koje se javljaju i kao posledica sinterovanja na različitim temperaturama i usled dodatka aditiva, a u korelaciji su sa rezultatima dobijenim rendgensko-difrakcionom analizom.

Tabela XIV Vrednosti parametara za transverzalne i longitudinalne modove dobijene primenom Žerveovog modela [116]

Oscilatori	Parametri	ZMTO-0 (900°C)	ZMTO-0 (1000°C)	ZMTO-0 (1100°C)	ZMTO-1,25 (1100°C)	ZMTO-2,50 (1100°C)
	ϵ_{∞}	1,8	3,2	2,9	3,3	3,5
I	ω_{TO}	158,9	158,9	158,9	158,9	158,9
	γ_{TO}	58,2	30,7	38,6	14,9	16,2
	ω_{LO}	160,3	160,3	160,3	160,3	160,3
	γ_{LO}	36,0	23,2	24,6	11,9	11,8
II	ω_{TO}	160,5	160,5	160,5	160,5	160,5
	γ_{TO}	196,8	345,0	102,4	291,6	149,3
	ω_{LO}	187,4	187,4	187,4	187,4	187,4
	γ_{LO}	592,9	334,9	168,6	247,7	152,1
III	ω_{TO}	259,3	256,9	259,3	263,0	249,8
	γ_{TO}	408,4	100,6	84,3	86,0	75,0
	ω_{LO}	326,9	326,9	326,9	334,5	339,8
	γ_{LO}	74,6	69,7	79,7	73,7	91,9
IV	ω_{TO}	355,7	366,0	371,8	371,8	375,8
	γ_{TO}	94,1	77,4	77,4	67,1	73,7
	ω_{LO}	424,9	451,9	444,0	444,0	449,0
	γ_{LO}	66,4	71,4	64,7	53,8	52,2
V	ω_{TO}	494,0	483,1	488,8	494,7	496,1
	γ_{TO}	189,6	42,3	47,6	89,0	90,6
	ω_{LO}	494,7	488,0	498,3	534,2	578,6
	γ_{LO}	33,1	80,6	64,1	78,1	133,2
VI	ω_{TO}	577,2	555,0	541,5	551,2	579,0
	γ_{TO}	74,0	108,4	111,7	65,5	73,7
	ω_{LO}	600,3	650,8	689,5	662,6	641,3
	γ_{LO}	438,0	135,1	116,2	117,6	118,0
VII	ω_{TO}	720,6	720,6	720,6	720,6	720,6
	γ_{TO}	319,8	141,1	116,8	118,0	169,3
	ω_{LO}	723,3	723,3	723,3	723,3	723,3
	γ_{LO}	146,7	44,6	32,9	30,0	26,9

Rezultati dobijeni mikrostrukturnom analizom su u saglasnosti sa dielektričnim svojstvima uzoraka. Gustine dobijene posle sinterovanja (ρ_s , izražene u %TG Zn_2TiO_4), tangens gubitaka ($\tan\delta$ -recipročna vrednost faktora dobrote, Q), i relativna dielektrična propustljivost (ϵ_r) uzoraka date su u tab. XV a), b) i c).

Potvrđeno je da gustine uzoraka imaju značajnu ulogu u kontrolisanju dielektričnih gubitaka i to je uočeno kod više mikrotalasnih dielektrika [117]. Na vrednost Q faktora ne utiču samo vibracioni modovi kristalne rešetke, već takođe i pore, prisustvo druge faze, nečistoće, defekti kristalne rešetke, kristalizacija i stres unutar rešetke [118].

Tabela XV a) Relativna gustina i električna svojstva sinterovanih uzoraka
ZMTO-0 na 4 MHz

	ρ_s (%TG)	ϵ_r	$\tan\delta \cdot 10^{-3}$	T (°C)
ZMTO-0	68,56	11,20	9,52	800
	69,74	10,84	6,71	900
	75,63	11,54	8,26	1000
	85,24	13,88	7,63	1100

ρ_s – gustine ispresaka dobijene posle sinterovanja,

ϵ_r – relativna dielektrična propustljivost sinterovanih uzoraka, $\tan\delta$ - tangens gubitaka

T – temperatura sinterovanja

Tabela XV b) Relativna gustina i električna svojstva sinterovanih uzoraka
ZMTO-1,25 na 4MHz

	ρ_s (%TG)	ϵ_r	$\tan\delta \cdot 10^{-3}$	T (°C)
ZMTO-1,25	68,48	8,66	14,35	800
	68,60	9,46	22,27	900
	76,54	10,87	8,65	1000
	88,26	13,72	11,97	1100

Tabela XV c) Relativna gustina i električna svojstva sinterovanih uzoraka

ZMTO-2,50 na 4 MHz

	ρ_s (%TG)	ϵ_r	$\tan\delta \cdot 10^{-3}$	T (°C)
ZMTO-2,50	66,03	7,76	12,34	800
	70,54	9,14	11,49	900
	76,25	11,16	17,39	1000
	87,96	13,82	7,69	1100

Električna merenja ukazuju da relativna dielektrična propustljivost opada sa dodatkom aditiva, kao i da raste sa temperaturom sinterovanja. Na osnovu toga, shodno našim analizama, veće gustine rezultuju većom relativnom dielektričnom propustljivošću zahvaljujući manjoj poroznosti. Obzirom da je udeo druge faze, u našem slučaju ZnO, vrlo mali, kao što je uočeno analizirajući rezultate dobijene rendgenskom difrakcijom, zaključujemo da je uticaj poli-fazne smeše na relativnu dielektričnu propustljivost manji od uticaja koji ima gustina uzoraka posle sinterovanja. Međutim, kod smeša sa dodatkom aditiva, situacija je promenjena. Naime, relativna dielektrična propustljivost MgO je 17, a dodatak ovog aditiva snižava relativnu dielektričnu propustljivost smeše, saglasno literaturi [70-72].

Dobijeni rezultati sugerišu da su uslovi aktivacije, koncentracije dodatog aditiva i sinterovanja koje smo primenili [119], direktno odgovorni za dobijene vrednosti relativne dielektrične propustljivosti uzoraka.

Na samom kraju možemo zaključiti, ako posmatramo shematski prikaz trijade "sinteza-struktura-svojstva" za naš ispitivani sistem ZnO-TiO₂-MgO prikazan na sl. 3.1, da smo našim celokupnim istraživanjima definisali zavisnost Φ , koja direktno vezuje tehnologiju i svojstva preko zavisnosti f , odnosno F , čime je dat i značajan doprinos prognozi svojstava materijala.

4. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije detaljno i sistematski je proučavan uticaj MgO na strukturu, sinterovanje i svojstva mehanohemijski tretiranog sistema ZnO-TiO₂. Polazeći od toga da se mehaničkom aktivacijom može dobiti odgovarajući polazni disperzni prah, koji se pogodnim termičkim tretmanom prevodi u proizvod određene strukture, definisana je zavisnost između strukture i sinteze, odnosno svojstava i strukture dobijenog materijala.

Smeša polaznih oksida, ZnO i TiO₂, kojoj je u različitim koncentracijama dodat aditiv MgO, mehanički je aktivirana u visokoenergetskom planetarnom mlinu 15 minuta. Karakteristike mikrostrukture i morfologije čestica kako polaznih oksida tako i aktiviranih smeša, analizirane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Strukturne promene i fazni sastav praćen je metodom rendgenske difrakcije. Diferencijalnom termijskom analizom ustanovljene su karakteristične temperature, koje su posledica procesa u čvrstom stanju koji se odigravaju u intervalu 25-1100°C. Detaljno je proučen i uticaj MgO na kompresibilnost prahova. Inverzni spinel Zn₂TiO₄ sintetisan je od mehanički aktiviranih smeša termičkim tretmanom već na 800°C tokom 120 minuta. Karakterizacija dobijenih spinelnih struktura izvršena je rendgenskom difrakcionom analizom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Proučene su karakteristike, mehanizmi formiranja i evolucija mikrostrukture tokom procesa mehaničke aktivacije sistema ZnO-TiO₂ sa i bez dodatka aditiva u planetarnom mlinu. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđena je korelacija između sinteze, u ovom slučaju aktivacije smeša ZnO, TiO₂ i MgO, i dobijene mikrostrukture. Vrednost od 15 minuta mehaničke aktivacije je odabrana za detaljnu karakterizaciju u ovom istraživanju. Našim ranijim istraživanjima utvrđeno je optimalno vreme mlevenja i dobijeni rezultati pokazuju da se najveći i najproduktivniji uticaj mehaničke aktivacije postiže aktiviranjem od 15 minuta u planetarnom mlinu. Naime, prvi tragovi cink-titanata se javljaju upravo posle 15 minuta aktivacije. Reakcija formiranja cink-ortotitanata se odigrava do 814°C (u lit. do 945°C), a sinterovanja počinje već na temperaturi od 900°C (u lit. 1100°C).

Proces drobljenja i deformisanja čestica odvija se uz pojavu i razvoj dislokacione strukture. Našim ranijim istraživanjima utvrđeno je da se suštinske mikrostrukturne promene dešavaju sa oksidom cinka. Energija koja se u sistem unosi mehaničkim putem izaziva nepovratne, plastične deformacije u kristalnoj strukturi ZnO, koja se manifestuje kroz značajno sitnjenje njegovih kristalita. Na proces sitnjenja kristalita se troši najveći deo energije, a manji deo utiče na promene u samoj kristalnoj rešetki oksida cinka. S druge strane, primenjena mehanička energija u kristalnim rešetkama TiO₂ pa i MgO koje su daleko tvrđe,

izaziva elastične deformacije, istezanje i produžavanje veza između graditelja kristalne rešetke. Može se reći da je u sistemu ZnO-TiO₂-MgO proces razaranja kristalne strukture ZnO dominantan zbog velike tvrdoće TiO₂ i MgO.

Detaljna analiza difraktograma dobijenih posle aktivacije ukazuje na činjenicu da prisustvo MgO, koji je čvrst i stabilan, predstavlja barijeru za proces mehaničke aktivacije i mehanohemijsku reakciju, jer su kod prahova sa dodatkom MgO intenziteti svih pikova oštriji, i rastu sa povećanjem koncentracije MgO. Takođe, prisustvo nove faze cink-titanata uočeno je u početnoj smeši i smeši sa 1,25 masenih % MgO, ali ne i u smeši sa 2,50 masenih % MgO.

Mikrostrukturna analiza početnih prahova ZnO, TiO₂ i MgO kao i aktiviranih prahova smeša pokazuje da između njih postoje razlike u homogenosti, poroznosti, veličini i obliku čestica. Detaljna mikrostrukturna karakterizacija polaznih prahova i smeša omogućila je suštinsku analizu rezultata proučavanja reakcionog sinterovanja. Poznato je da se procesom aktivacije u planetarnom mlinu disperznost tretiranih materijala menja, tj. povećava, što sve rezultira sinterabilnijim materijalima od takvih prahova. Preraspodela ili narušavanje veza između atoma konstituenata kristalnih rešetki, do kojih dolazi u toku mehaničke aktivacije, suštinski menja ponašanje tih materijala tokom termičkog tretmana koji zatim sledi.

Analizom naših ranijih radova, došli smo do zaključka da se najveće gustine dobijaju presovanjem praha aktiviranog 15 minuta, jer upravo tu imamo prisutne sve faze, dobro usitnjene, a vreme aktivacije je još uvek relativno kratko da bi došlo do pojave aglomerata, koji bi kasnije nepovoljno uticali na proces sinterovanja (stvaranje zatvorene poroznosti). Ispitivanjem uticaja pritiska presovanja na konsolidaciju mehanički aktiviranih prahova, najveće gustine dobijaju se presovanjem smeše bez dodatka aditiva. Prahovi sa dodatkom MgO lošije se presuju, dobijeni ispresci se lome, krune i raslojavaju, što je u korelaciji sa fizičkim odn. mehaničkim svojstvima MgO, koji je stabilan oksid i krt u odnosu na cink-oksidi i titan-dioksidi (modul gustine MgO iznosi 45 GPa u odnosu na module gustine ZnO i TiO₂ koji iznose 70 i 110 GPa, istim redosledom).

Promena gustine ispresovanih uzoraka praćena je u izotermnim uslovima na temperaturama 800, 900, 1000 i 1100°C u peći. Reakciono sinterovanje aktiviranih smeša proučavano je i u neizotermnim uslovima pri istim temperaturama u dilatometru. Takođe, predložen je i mehanizam sinterovanja. Rendgenostrukturnim proučavanjem sinterovanih uzoraka utvrđen je fazni sastav dobijenog jedinjenja. Mikrostrukturnim ispitivanjem proučena je evolucija mikrostrukturnih konstituenata i na samom kraju detaljno proučena sinteza Zn₂TiO₄ sa stanovišta promene u strukturnoj hijerarhiji materijala.

Proučavanjem izoternskog sinterovanja mehanički aktiviranih smeša, najveće promene gustine se postižu sa prahom dopiranim sa 2,50 mas.% MgO. Slični rezultati su dobijeni i proučavanjem procesa sinterovanja u neizoternskim uslovima (25,5% je promena gustine smeše ZMTO-0 na 1100°C, 29,7% je promena gustine smeše ZMTO-1,25 na 1100°C i konačno, 30,12% je promena gustine smeše ZMTO-2,50 na 1100°C). Praćenjem toka reakcije u izoternskim i neizoternskim uslovima, istražen je uticaj aditiva na reakciju u čvrstoj fazi između ZnO i TiO₂. Gustine sve tri smeše rastu sa temperaturom i dostižu svoj maksimum od 73% TG za smešu ZMTO-0, 73% TG za smešu ZMTO-1,25 i 75% TG za smešu ZMTO-2,50 sinterovane na 1100°C. Dokazano je da dodatak MgO pomera temperature reakcije ka višim temperaturama (od 807°C za smešu ZMTO-0 preko 821°C za smešu ZMTO-1,25 do 866°C za smešu ZMTO-2,50) što je u korelaciji sa rezultatima dobijenim diferencijalnom termijskom analizom. Može se konstatovati, dakle, da dodatak MgO poboljšava zgušnjavanje smeša.

Kinetika procesa sinterovanja cink-titanata sa dodatkom MgO (0, 1,25 i 2,50 masenih %) na temperaturama 1000 i 1100°C, analizirana je fenomenološkom jednačinom koja se bazira na procesu transporta aktivirane zapremine i potvrđeno je, da je mehanizam difuzije na granici zrna dominantan mehanizam tokom procesa, kako izoternskog, tako i neizoternskog sinterovanja.

Poznato je da se za sniženje temperature reakcionog sinterovanja efikasno može koristiti mehanička aktivacija polaznih komponenti kao i dodatak aditiva, što je u ovom radu i proučeno, posebno sa aspekta formiranja i evolucije faznog sastava i mikrostrukture u procesu dobijanja spinela od oksida.

Uparedno proučavanje evolucije mikrostrukture uzoraka dobijenih sinterovanjem aktiviranih prahova smeša oksida cinka, titana i magnezijuma pokazuje da aktivnost i mikrostrukturne karakteristike polaznih smeša značajno utiču na njen razvoj. Mikrostrukturna i morfološka analiza termički tretiranih smeša ZMTO-0, MTO-1,25 i ZMTO-2,50, pokazale su da između njih postoje razlike u homogenosti, poroznosti, veličini i obliku zrna formiranog spinela Zn₂TiO₄. Sinterovani uzorak dobijen od nedopiranog praha karakteriše se većim, dobro-formiranim zrnima cink-titanata poligonalnog oblika, što je praćeno i porama većih dimenzija. Mikrostruktura sinterovanih uzoraka od smeša sa dodatkom 1,25 i 2,50 masenih % MgO, pokazuju i dosta homogeniju raspodelu zrna u odnosu na sinterovan prah bez dodatka aditiva, kao i činjenicu da su prisutna sitnija zrna u neposrednijem kontaktu u odnosu na čestice nego kod uzorka ZMTO-0, što nedvosmisleno ukazuje na izraženije zgušnjavanje.

Rendgenostrukturnom analizom utvrđeno je postojanje cink-titanatne faze nakon 2 sata termičkog tretmana već od 800°C. Takođe, primećen je i udeo neizreagovanog ZnO u smešama koje su sinterovane na nižim temperaturama kao i kod smeša sa dodatkom aditiva. Naravno, koncentracija ZnO se smanjuje sa porastom temperature sinterovanja. Isto tako, primećeno je i pomeranje refleksija ka većim uglovima i promene konstante rešetke što je opet nedvosmisleno dovelo do zaključka da je tokom termičkog tretmana došlo do stvaranja čvrstog rastvora u smešama sa dodatkom aditiva.

Ispitivanjem električnih svojstava utvrđeno je da električna otpornost pokazuje tendenciju opadanja sa porastom frekvencije. Vrednosti otpora sa temperaturom sinterovanja opadaju, dok dodatak različitih koncentracija aditiva povećava otpor. Veće temperature sinterovanja vode većem zgušnjavanju uzoraka, a ova dalje opet do smanjenja vrednosti električnog otpora.

Najvažniji zaključak koji se iz ovih istraživanja može izvesti je, da je dobijena struktura u sintetisanom spinelu Zn_2TiO_4 direktna posledica utvrđenih strukturnih promena na svim hijerarhijskim nivoima, koje su nastale tokom mehaničke aktivacije polaznih prahova ZnO, TiO_2 i MgO. Na taj način, uslovi mehaničke aktivacije i dodatak aditiva će posredno uticati i na električna svojstva sintetisanog materijala. Pravilnim izborom vremena aktivacije početnih prahova i odabirom koncentracije aditiva, moguće je uticati na razvoj mikrostrukture dobijenog spinela Zn_2TiO_4 i postići optimalna i željena svojstva finalnog materijala.

5. *LITERATURA*

- [1] M. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, SANU, Beograd, (1993).
- [2] Г. В. Самсонов, Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении, Наукова Думка, Киев, (1977).
- [3] M. M. Ristić, L. F. Prjadko, Ju. A. Kunicki, Z. S. Nikolić, M. V. Nikolić, S. M. Radić, Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala, CMS BU, Beograd, (1996).
- [4] Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, Н. Н. Киселева, М. М. Ристич, З. Николич, З. Стойилкович, М. Живкович, И. П. Арсентьева, Прогнозирование в материаловеден, ЕВМ, Наука, Москва, (1990).
- [5] K. Tkačova, Mechanical activation of minerals, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [6] Г. Мейер, Физико-химическая, Мир, Москва, (1987).
- [7] G. Heinicke, Tribochemistry, Akademie-Verlag, Berlin, (1984).
- [8] M. M. Ristić, Hemijski pregled, **32** (1991) 75.
- [9] S. Milošević, Mehanohemijski procesi u nauci o materijalima, CMS, Beograd, (1992).
- [10] V. Boldyrev, Thermochimica Acta, **110** (1987) 303.
- [11] В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов, Активация минералов при измельчении, Недра, Москва, (1988).
- [12] M. Senna, Finest grinding and mechanical activation for advanced materials, 7th European Symposium Comminution, Ljubljana, (1990) 21.
- [13] R. Schrader, B. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., (1968) 363.
- [14] K. Mysaka, M. Senna, Thermochimica Acta, **83** (1985) 225.
- [15] Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, (1986).
- [16] В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ, Наука, Новосибирск, (1983) 65.
- [17] А. С. Балашкин, Письма в ЖТФ, **16** (1990), No. 7, 14.
- [18] В. В. Зырянов, Неорг. материалы, **35** (1999) 1101.
- [19] W. M. Kuschke, R. M. Kweiler, P. Grahle, R. Mason, E. Artz, Ztschr. für Metallkunde, **86** (1995) 804.
- [20] П. Ю. Бутягин, Успехи химии, **53** (1984) 1179.
- [21] П. Ю. Бутягин, ДАН СССР, **331** (1993) 311.
- [22] А. А. Нуждин, А. П. Петров, Мелкокристаллические порошковые материалы, ВИНТИ, Москва, (1991).
- [23] В. Е. Мацера, Порошковая металлургия, (1973), No. 7, 11.

- [24] M. M. Ristić, S. Milošević, *Mechanical Activation of Inorganic Materials*, SASA, Belgrade, (1998).
- [25] Ya. I. Frenkel, *J. Phys.*, **9** (1945) 385.
- [26] B. Ya. Pines, N. I. Sukinin, *Zur. Tehn. Fiziki*, **26** (1956) 245.
- [27] G. C. Kuczynski, *J. Appl. Phys.*, **20** (1949) 1160.
- [28] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) 83.
- [29] Процессы массопереноса при спекании, под редакцией В. В. Скорохода, Наукова Думка, Киев, 1987, 92.
- [30] R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (1973) 461.
- [31] Bruce J. Kellet, F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 725.
- [32] Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, Наука, Москва, (1967) 91.
- [33] H. Schmalzried, *Treatise on Solid State Chemistry, Reactivity of Solids* (volume 4), editor N.B. Hannay, Plenum Press, New York, (1976) 267.
- [34] R. M. German, *Particle Packing Characteristics*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1989) 59.
- [35] Г. В. Самсонов, М. М. Ристич, Д. Ускокович, *Активированное спекание*, Электронский факультет, Ниш, (1974) 347.
- [36] D. Kolar, *Sci. Ceram.*, **11** (1981) 199.
- [37] S. Yangyun, R. J. Brook, *Sci. Sint.*, **17** (1985) 35.
- [38] W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **163** (1927) 1.
- [39] G. M. Schwab, J. Gerlach, *Z. Physik. Chem.*, **56** (1967) 121.
- [40] И. Ф. Кононюк, *Журнал физической химии*, Т. XLVII, **3** (1973) 526.
- [41] R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 2010.
- [42] G. M. Schwab, *Reactivity of Solids*, editor J. W. Mitchell, Wiley-Interscience, New York, (1969) 163.
- [43] A. Shimizu, Y. J. Hao, *J. Am. Soc.*, **80** (1997) 557.
- [44] M. M. Ristić, *Sci. of Sint.*, **22** (1990) 3.
- [45] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, (1988).
- [46] <http://www.webelements.com>.
- [47] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografije*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1996) 91.
- [48] D. Poleti, D. Vasović, Lj. Karanović, Z. Branković, *J. Solid State Chem.*, **112** (1994) 39.
- [49] F. H. Dulin, D. E. Rase, *J. Am. Soc.*, **43** (1960) 125.
- [50] B. Li, Z. Yue, L. Li, J. Zhou, Z. Gui, *J. Mater. Sci.-Mat. in Elec.*, **13** (2002) 415.
- [51] H. T. Kim, Y. H. Kim, J. D. Byun, *J. Kor. Phys. Soc.*, **32** (1998) 159.

- [52] H. T. Kim, Y. H. Kim, J. D. Byun, J. Kor. Phys. Soc., **32** (1998) 346.
- [53] A. Golovehanski, H. T. Kim, Y. H. Kim, J. Kor. Phys. Soc., **32** (1998) 1167.
- [54] H. T. Kim, Y. D. Byun, Y. H. Kim, Mater. Res. Bull., **33** (1998) 963.
- [55] H. T. Kim, Y. D. Byun, Y. H. Kim, Mater. Res. Bull., **33** (1998) 975.
- [56] K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa, H. Tamura, Brit. Ceram. Trans. J., **89** (1990) 39.
- [57] H. Mandai, Y. Sakabe, J. P. Canner, in Ceram. Trans., **5** (1990) 313.
- [58] Burn, W. C. Porter, in Ceram. Trans., **5** (1990) 375.
- [59] H. Mandai, K. Wakino, H. Okamura, J. P. Canner, in Ceram. Trans., **5** (1990) 391.
- [60] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama, T. Ishizaki, Ceram. Trans., **32** (1993) 81.
- [61] T. Negas, T. Yeagar, S. Bell, N. Coats, I. Minis, Am. Ceram. Soc. Bull., **72** (1993) 80.
- [62] W. F. Libby, Science, **171** (1971) 449.
- [63] P. K. Gallagher, et al., Mater. Res. Bull., **9** (1974) 1345.
- [64] R. J. H. Voorhoeve, et al., Science, **195** (1977) 827.
- [65] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, H. Kito, Mater. Res. Bull., **35** (2000) 351.
- [66] O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata, K. Shimizu, J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) c97.
- [67] S. K. Manik, P. Bose, S. K. Pradhan, Mater. Chem. and Phys., **82** (2003) 837.
- [68] U. Steinike, B. Wallis, Cryst. Res. Tech., **32** (1997) 187.
- [69] T. Srecković, N. Labus, N. Obradović, Lj. Zivković, Mat. Sci. Forum, **453** (2004) 435.
- [70] Y.-S. Chang, Y.-H. Chang, I.-G. Chan, G.-J. Chen, Solid State Commun., **128** (2003) 203.
- [71] Y.-S. Chang, Y.-H. Chang, I.-G. Chan, G.-J. Chen, Y.-L. Chai, S. Wu, T.-H. Fang, J. of Alloys and Comp., **354** (2003) 303.
- [72] H. T. Kim, S. Nahm, J. D. Byun, J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 3476.
- [73] Y.-R. Wang, S.-F. Wang, Y.-M. Lin, Ceram. Inter., **31** (2005) 905.
- [74] J. Luo, X. Xing, R. Yu, Q. Xing, D. Zhang, X. Chen, J. of Alloys and Comp., **402** (2005) 263.
- [75] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Phase diagrams for ceramists 1969 supplement, The Am. Ceram Soc, INC., (1969).
- [76] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie III, W. D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, New York, (1997).
- [77] H. K. Jun, T. J. Lee, S. O. Ryu, J. C. Kim, Ind. Eng. Chem Res., **40** (2001) 3547.
- [78] M. Pineda, J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, C. Cilleruelo, E. Garsia, J. V. Ibarra, Appl. Surf. Sci., **119** (1997) 1.

- [79] L. Alonso, J. M. Palacios, R. Moliner, *Energy Fuel*, **15** (2001) 1396.
- [80] R. B. Slimane, J. Abbasian, *Adv. Environ. Res.*, **4** (2000) 147.
- [81] S. Lew, A. F. Sarofim, M. Flytzani-S., *Chem. Eng. Sci.*, **47** (1992) 1421.
- [82] K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (1998) 1929.
- [83] K. H. Yoon, J. Cho, D. H. Kang, *Mater. Res. Bull.*, **34** (1999) 1451.
- [84] A. C. Chavez et al., *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 985.
- [85] R. L. Millard, R. C. Peterson, *Am. Mineralog.*, **80** (1995) 885.
- [86] N. Obradovic, S. Stevanovic, M. Mitric, M. V. Nikolic, M. M. Ristic, "Analyses of isothermal sintering of zinc titanate doped with MgO", *Sci. of Sint.*, (2007), accept. for publishing.
- [87] V. B. Reddy, S. P. Goel, P. N. Mehrotra, *Mat. Chem. Phys.*, **10** (1984) 365.
- [88] N. Nikolic, Z. Marinkovic, T. Sreckovic, *J. Mat. Sci.*, **38** (2004) 5239.
- [89] J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley, New York, (1988) 158.
- [90] G. L. Messing, C. J. Markhoff, L. G. McCoy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1982) 857.
- [91] I. Shapiro, *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, **3** (1994) 41.
- [92] J. K. Beddow, *Particulate Science and Technology*, Chemical Publishing Co., Inc. New York, (1980), 285.
- [93] R. Panelli, F. A. Filho, *Pow. Tech.*, **114** (2001) 255.
- [94] N. Obradović, N. Labus, T. Srećković, M. M. Ristić, *Mat. Sci. Forum*, **494** (2005) 411.
- [95] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **43** (1991) 3161.
- [96] *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, (ed. M. Bever) Pergamon Press, Oxford, **6** (1986) 4061.
- [97] M. M. Sinha, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **153** (1999) 183.
- [98] D. Basak, J. Ghose, *Spectrochim. Acta A*, **50** (1994) 713.
- [99] M. V. Nikolic, K. M. Paraskevopoulos, O. S. Aleksic, T. T. Zorba, S. M. Savic, V. D. Blagojevic, D. T. Lukovic, P. M. Nikolic, *Mat. Res. Bull.*, **42** (2007) 1492.
- [100] Z. V. Marinkovic Stanojevic, N. Romcevic, B. Stojanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 903.
- [101] Y. Okamoto, S. V. Ordin, T. Kawahara, M. I. Fedorov, Y. Miida, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 6728.
- [102] S. Hayashi, N. Nakamor, H. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46** (1979) 176.

- [103] S. J. Yoon, S. H. Lee, K. H. Kim, K. S. Ahn, *Mater. Chem. Phys.*, **73** (2003) 330.
- [104] N. Ponpandian, A. Narayanasamy, *J. Appl. Phys.*, **92**, 5 (2002) 2770.
- [105] Nina Obradovic, Nebojsa Mitrovic, Vladimir Pavlovic, *Ceram. Inter.*, (2007), doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.020.
- [106] M. M. Ristić, L. F. Pryadko, *J. Serb. Chem. Soc.*, **56** (1991) 433.
- [107] M. M. Ristić, *Fundamentalni problemi nauke o materijalima*, Čačak (2003).
- [108] <http://hr.wikipedia.org/wiki/X-zrake>.
- [109] M. G. Kakazey, L. A. Klockov, I. I. Timofeeva, T. V. Srećković, B. A. Marinković, M. M. Ristić, *Cryst. Res. Tech.*, **34** (1999) 856.
- [110] Nina Obradović, "Proučavanje sinterovanja sistema ZnO-TiO₂", Magistarska teza, Fakultet za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, (2005).
- [111] M. V. Nikolić, N. Labus, M. M. Ristić, *Sci. Sint.*, **37** (2005) 19.
- [112] J. L. Woolfrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 383.
- [113] P. Duran, J. Tartaj, C. Moure, *Ceram. Int.*, **29** (2003) 419.
- [114] D. Lance, F. Valdivieso, P. Goeriot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 2749.
- [115] O. Gillia, D. Bouvard, *Mat. Sci. and Eng. A*, **279** (2000) 185.
- [116] F. Gervais, B. Piriou, *Phys. Rev. B*, **10** (1974) 1642.
- [117] J. Zhu, E. R. Kipkoech, W. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 2027.
- [118] W. Lei et. al., *Mater. Lett.*, (2007), doi:10.1016/j.matlet.2007.01.017.
- [119] X. Liu et. al., *Mater. Res. Bull.*, (2007), doi:10.1016/j.materresbull.2007.03.029.