

Uticaj mehani ke aktivacije na sistem MgO-Al₂O₃-SiO₂ u prisustvu aditiva TeO₂

SUZANA Ž. FILIPOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

NINA N. OBRADOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

NATAŠA G. OR EVI, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

DARKO A. KOSANOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

SMILJA B. MARKOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

MIODRAG N. MITRI, Univerzitet u Beogradu, Institut „Vin a“, Beograd

VLADIMIR B. PAVLOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

Originalni nau ni rad

UDC: 621.762:666.651.2

621.762:549.632

666.3.046.4:549.632

DOI: doi:10.5937/tehnika1606797F

Ova istraživanja posve ena su uticaju mehani ke aktivacije na strukturu kordijeritne smeše 2MgO+2Al₂O₃+5SiO₂. Pra ena su i testirana dva paralelna sistema, jedan bez, i drugi u prisustvu 5 masenih % TeO₂ kao aditiva. Mehani ka aktivacija prahova vršena je u visoko energetskom mlinu sa kuglama u vremenskom intervalu od 0 do 40 minuta. Tokom aktivacije došlo je do reakcije polaznih komponenti u vstvoj fazi, pri emu su nastala intermedijarna jedinjenja. Metoda rendgenske difrakcije je koriš ena radi identifikacije faznog sastava tokom reakcije, dok su SEM i PSA metode koriš ene za pra enje promene morfologije mehani ki tretiranih prahova. Cilj aktivacije polaznih prahova je sniženje temperature i mogu nost da se skрати vreme trajanja procesa sinterovanja u postupku dobijanja krajnjeg proizvoda.

Klju ne re ik mehani ka aktivacija, rendgenska difrakcija, kordijerit, TeO₂

1. UVOD

Mehani ka aktivacija je tehnika pogodna za ultra fino mlevenje polaznih prahova kao uvodna priprema za sintezu razli itih vrsta materijala [1]. Mehani ka aktivacija uti e na fizi ka, hemijska i fizi ko-hemijska svojstva materijala usled unošenja mehani ke energije [2]. Prilikom mehani ke aktivacije dolazi, ne samo do usitnjavanja polaznih prahova, ve i do porasta ukupne slobodne energije sistema i unutrašnje energije materijala, promena u kristalnoj rešetki, faznih transformacija, a može do i i do hemijskih reakcija [3–5] i stvaranja kona nog proizvoda, ili pak intermedijarnih jedinjenja, koji u narednom stepenu obrade dovode do finalnog proizvoda. Pri tome se, kada je slede i stupanj reakcije proces sinterovanja, temperatura sinterovanja zna ajno snižava, a vreme koje je potrebno za dobijanje željenog materijala skra uje. Ipak, priroda ovih modifikacija nije baš najbolje objašnjena. Glavni raz-

log za to je u prirodi disperznih sistema, koja je specifi na i multiparameterska.

Uticaj mehani ke aktivacije na razli ite oksidne sisteme je prou avan u literaturi [2, 4] ali uglavnom sa stanovišta promene parametara procesa i mehanizma tokom reakcija u vrstoj fazi tokom daljeg termi kog tretmana, kao i utvr ivanja optimalnih parametara sinteze kombinovanom primenom mehani ke aktivacije i sinterovanja [6–8].

Kordijerit (2MgO+2Al₂O₃+5SiO₂) je kerami ki materijal koji se primenjuje u uslovima temperaturnih šokova [9–19]. Ima nisku dielektri nu konstantu (~5), nizak koeficijent širenja (20·10⁻⁷ °C⁻¹), i koristi se kao nosa elektri nih komponenti. Dodatkom aditiva i mehani kom aktivacijom, uti e se na proces sinterovanja. Polaznoj smeši se dodaju aditivi u cilju sniženja temperature sinterovanja, ubrzanja procesa dobijanja kona nog proizvoda i dobijanja proizvoda željenih karakteristika. U polaznu kordijeritnu smešu je dodato 5 masenih % TeO₂. Pra ena su i testirana dva paralelna sistema, jedan bez, i drugi u prisustvu TeO₂. Mehani ka aktivacija oba sistema je vršena u visoko-energetskom mlinu u vremenskom intervalu od 0 do 40 min. PSA i SEM analize su izvršene u cilju ispitivanja

Adresa autora: Suzana Filipovi, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

Rad primljen: 14.11.2016.

Rad prihva en: 17.11.2016.

promena veličine estica i mikrostrukture mehanički tretiranih prahova. Fazni sastav polaznih prahova proučen je rendgeno-strukturnom metodom.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

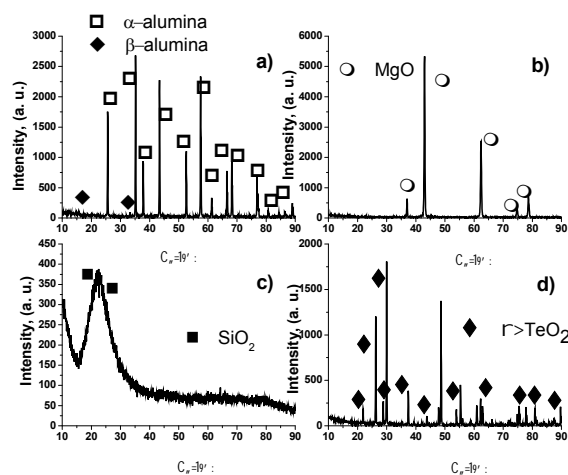
U eksperimentima su korišćeni prahovi MgO, Al₂O₃ i SiO₂ kao komponente osnovne kordijeritne smeše, kao i TeO₂ kao aditiv (svi prahovi su 99,99 % proizvodnje Sigma-Aldrich). U cilju eliminacije eventualno prisutnih hidroksida, Mg(OH)₂ i Al(OH)₃, pre procesa mlevenja izvršena je kalcinacija prahova MgO i Al₂O₃ na 700 °C u toku 2 h. Odnos prahova MgO:Al₂O₃:SiO₂ pripremljenih za aktivaciju je 2:2:5. Mehanička aktivacija ostvarena je u visoko-energetskom planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5 sa kuglama. Posuda mlina i kuglice za mlevenje su od ZrO₂, a odnos mase praha i kuglica tokom mlevenja bio je 1:40. Vremena aktivacije oba sistema, sa i bez aditiva, su iznosila 0, 10 i 40 min. Količina mlevenog materijala je za sva vremena aktivacije bila ista: 10 g polazne MAS smeše u sistemu bez aditiva, i 10 g polazne MAS smeše i 0,5264 g TeO₂ u sistemu sa aditivom. Oznake prahova su u zavisnosti od sastava i vremena aktivacije bile MAS0, MAS10 i MAS40 za prahove bez aditiva, i MASTe0, MASTe10 i MASTe40 sa prahove sa aditivom, u skladu sa vremenom aktivacije.

Fazna analiza polikristalnih uzoraka prahova rađena je metodom rendgenske difrakcije. U tu svrhu korišćen je difraktometar marke Philips PW-1050, sa Cu-K α radijacijom i stepenom skeniranja od 0.05 s⁻¹. Raspodela veličina estica je određena upotrebom uređaja koji radi na principu analize difraktovane laserske svetlosti. Korišćen je instrument Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK laser light-scattering particle size analyzer), opseg dimenzija estica od 0,02 do 2000 μ m. Za PSA merenja, prahovi su prethodno dispergovani u destilovanoj vodi u ultrazvučnom kupatilu (ultrazvuk niskog intenziteta, sa frekvencijom od 40 kHz i snagom od 50 W, u toku 5 min). U cilju praćenja promena u morfologiji smeša prahova nakon mehaničke aktivacije obavljeno je snimanje uzoraka SEM metodom (JEOL JSM- 6390 LV).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Slike 1–3 prikazuju difraktogramе polaznih komponenata, kao i aktiviranih smeša bez i sa dodatkom aditiva, tim redom. Sve uočene difrakcione linije su identifikovane na osnovu odgovarajućih JCPDS kartica i to: 74–1081 za α -Al₂O₃, 89–6092 za β -Al₂O₃, 77–2364 za MgO, 71–0197 za SiO₂, 76–0679 za TeO₂ i 76–0526 za MgSiO₃. Na slici 1. prikazani su difraktogrami polaznih komponenti. Imaju u vidu da su prahovi Al₂O₃ i MgO prethodno kalcinirani u cilju eliminisanja komponenti hidroksida na slici 1 a) i b) je

to i potvrđeno. Difraktogrami ovih oksida pokazuju postojanje samo oksidnih faza sa oštrim i intenzivnim pikovima, ukazujući na proces kristalizacije tokom termičkog tretmana. Na slici 1 c) prikazan je difraktogram silicijum dioksida na kome se vidi široka linija SiO₂ znatno manjeg intenziteta na malim vrednostima Bragovih uglova, koji ukazuje da je ova komponenta u amorfnom obliku, dok difrakcione linije TeO₂ potvrđuju kristalni oblik γ -TeO₂ faze.

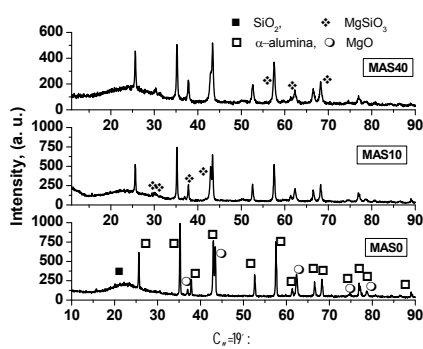


Slika 1 - Difraktogrami polaznih komponenti: a) Al₂O₃, b) MgO, c) SiO₂ i d) TeO₂

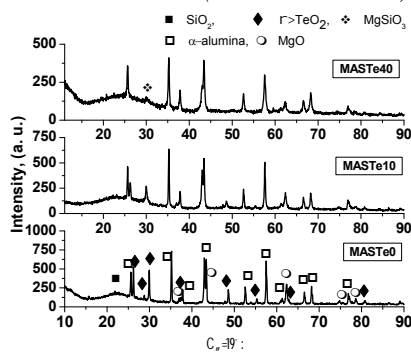
Slika 2. prikazuje promene u faznom sastavu neaktivirane i aktiviranih smeša bez aditiva tokom procesa mehaničke aktivacije. Kod neaktiviranog uzorka uočava se postojanje polaznih komponenti, amorfno SiO₂ i kristalnih faza alumine i magnezijum oksida. Faza β -alumine nije detektovana u smeši zbog malog intenziteta pikova kao i činjenice da se preklapaju sa širokim pikom silicijum dioksida.

Tokom mehaničke aktivacije može doći do formiranja nove faze odnosno do mehanohemijske reakcije, što je ovde potvrđeno. Zapravo, na difraktogramu uzorka aktiviranog 10 minuta uočljivi su prvi tragovi nastanka nove faze, MgSiO₃. Nastanak ovog jedinjenja je verovatno posledica intenzivnih udara tokom mehaničkog tretmana tokom kojih dolazi do naglog povećanja temperature na mestima udara, kao i činjenice da je SiO₂ u amorfnom stanju, pa je stoga, zbog neuređenosti strukture, podložniji reakciji. Nakon 40 minuta aktivacije zapaža se prisustvo istih faza, što se mogu uočiti dodatni pikovi MgSiO₃ što je potvrda da se reakcija nastavlja i da nastaje sve veća količina ovog intermedijarnog jedinjenja.

Dalje, uočljivo je širenje difrakcionih linija kao i smanjenje njihovog intenziteta što je karakteristika mehanički aktiviranih sistema, usled usitnjavanja kristalita i intenzivnog unošenja defekata u kristalu rešetku.



Slika 2 - Difraktogrami neaktivirane (MAS0) i aktiviranih smeša (MAS10 i MAS40)



Slika 3 - Difraktogrami neaktivirane (MASTe0) i aktiviranih smeša

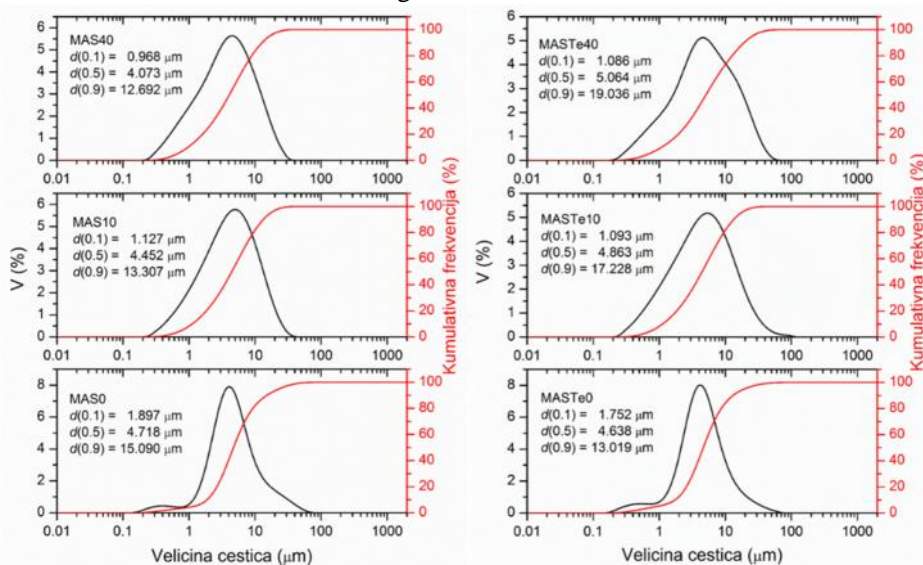
Na slici 3. prikazani su difraktogrami prahova dopiranih sa 5 masenih procenata TeO_2 . Uzorak MASTe0 je smeša polaznih komponenti, MgO , SiO_2 , Al_2O_3 i TeO_2 . Jasno izraženi, oštri i uski pikovi svih komponenti osim silicijum dioksida ukazuju da su ovi prahovi visoko kristalini, dok široki pik SiO_2 ukazuje na amorfno stanje ove faze. Nakon 10 minuta aktivacije i dalje su prisutne početne komponente bez tragova nastanka novih jedinjenja. Objašnjenje za činjenicu da se u prahovima sa dodatkom telur dioksida ne događa

reakcija, kao u sistemu bez aditiva (MAS10), može biti to da TeO_2 tokom intenzivnog mešanja oblaže estice MgO ili SiO_2 i time onemogućava njihov direktan kontakt. Aktivne površine koje nastaju tokom mlevenja su potencijalna mesta nukleacije nove faze a u ovom slučaju ona bivaju blokirana. Tek nakon 40 minuta aktivacije pojavljuju se prvi tragovi nove faze $MgSiO_3$, uz prisustvo ostalih polaznih komponenti. Tako se u ovom slučaju smanjenje intenziteta i širenje svih njegovih difrakcionih linija što ukazuje na destrukciju kristalnih rešetaka svih identifikovanih faza.

Na slici 4. prikazani su rezultati analize raspodele veličine estica za sve proučavane prahove. Srednja veličina estica neaktiviranog i nedopiranog praha iznosi $4,718 \mu m$. Sa mehaničkom aktivacijom od 10 minuta, srednja veličina estica smanjuje se na $4,452 \mu m$ dok se posle 40 minuta srednja veličina estica smanjuje na $4,073 \mu m$.

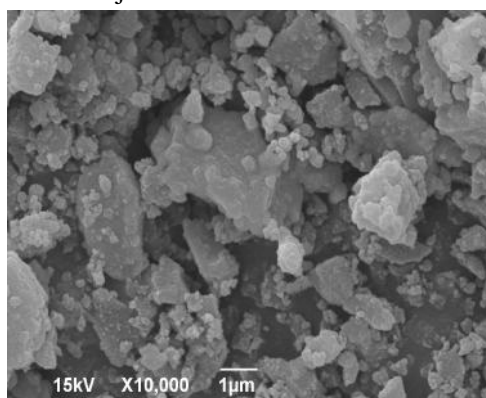
Može se uočiti da se sa povećanjem vremena aktivacije osim srednje vrednosti veličine estice $d(0.5)$, smanjuju i karakteristične vrednosti za $d(0.1)$ i $d(0.9)$ gde $d(0.1)$ označava da 10% estica ima dijametar manji od ove vrednosti, dok $d(0.9)$ označava da 90% estica ima dijametar manji od ove vrednosti. Kod prahova sa dodatkom TeO_2 , taj trend se ne uočava, već srednja veličina estica blago raste, sa $4,718$ preko $4,863$, do $5,064$, a isti trend je uočeno i za $d(0.9)$.

Suprotno tome, uočeno je da $d(0.1)$ kod prahova sa dodatkom aditiva opada sa povećanjem vremena aktivacije, i to od $1,752 \mu m$ za ne-aktiviran prah, preko $1,093 \mu m$ posle 10 minuta aktivacije, do $1,086 \mu m$ posle 40 minuta aktivacije. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da veličina aglomerata i srednja veličina estica rastu sa vremenom aktivacije i da se istovremeno sitne estice dodatno usitnjavaju.

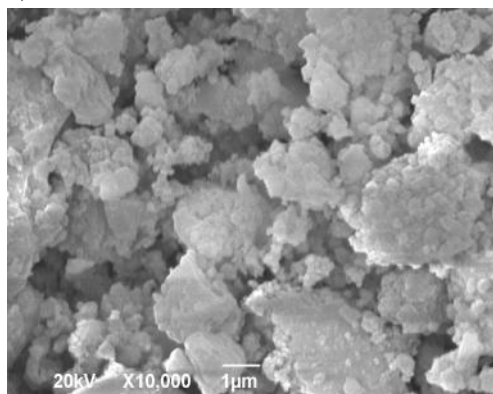


Slika 4 - Dijagrami raspodele veličine estica za prahove bez i sa dodatkom TeO_2

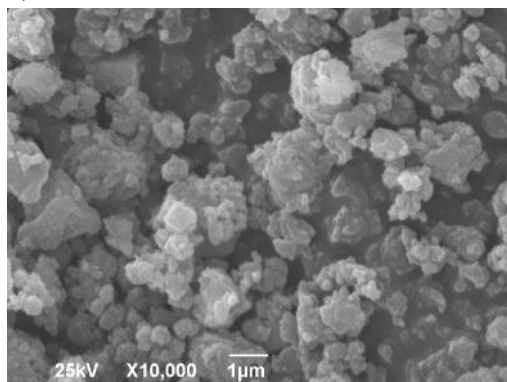
Analiza evolucije mikrostrukturnih konstituenata tokom mehani ke aktivacije primenom skeniraju e elektronske mikroskopije dodatno potvr uje prethodno iznete zaklju ke.



a)



b)

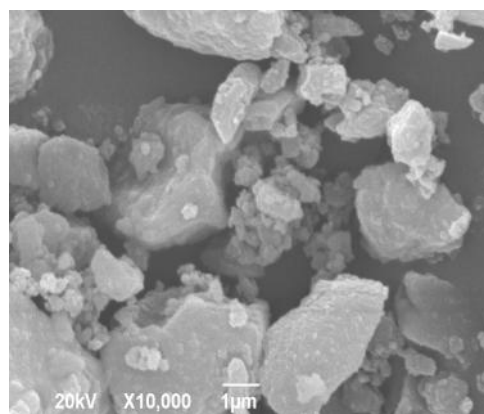


c)

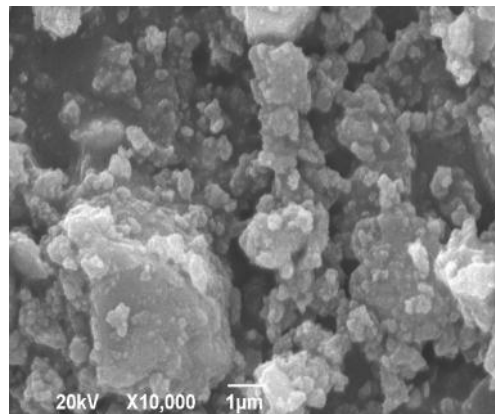
Slika 5 - Skeniraju e elektronske mikrografije prahova: a) MAS0, b) MAS10 i c) MAS40

Na slici 5, prikazane su mikrografije po etnih mehani ki neaktiviranih i aktiviranih prahova bez aditiva sa uve anjem od 10.000 puta. SEM mikrografija po etnog praha, slika 5a, prikazuje nam smešu prahova koji formiraju meke aglomerate ija je veli ina oko 6 µm, tako e se vidi da su se sitnije estice obavile oko krupnijih. Posle 10 minuta mehani ke aktivacije, slika 5b, dolazi do usitnjavanja krupnijih estica kao i aglomerata, pove ana je površinska

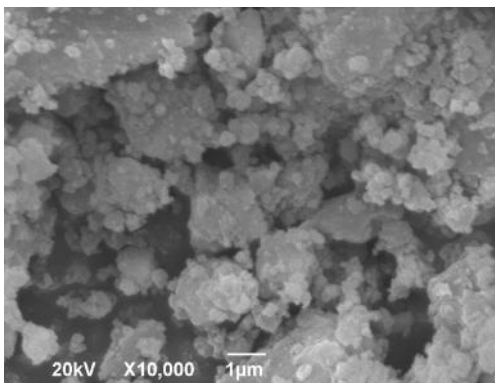
aktivnost manjih estica što dovodi do njihovog grupisanja oko ve ih pa su samim tim i aglomerati manji i mekši. Tako e je prisutna i zna ajna erozija površine estica. Veli ina estica posle deset minuta aktivacije iznosi izme u oko 4 i 5 µm. Sa produžetkom mehani ke aktivacije od etrdeset minuta, slika 5c, dolazi do dodatnog usitnjavanja i oja avanja aglomerata. Javljaju se dve vrste aglomerata veli ine 2-3 i 4 µm. Skeniraju e elektronske mikrografije po etnih mehani ki neaktiviranih i aktiviranih prahova sa dodatkom aditiva sa uve anjem od 10.000 puta prikazane su na slici 6.



a)



b)



c)

Slika 6 - Skeniraju e elektronske mikrografije prahova: a) MASTe0, b) MASTe10 i c) MASTe40

Na osnovu ove analize utvrđeno je da se sa porastom vremena mehaničke aktivacije odigravaju odgovarajući i procesi rasta zrna.

Mikrografije uzoraka sa dodatkom aditiva MA- STeO , MA STe10 i MA STe40 , ukazuju na prisustvo veih, dobro formiranih zrna smeše ($2\text{MgO}+2\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{SiO}_2$), kao jedne faze, i manjih zrna (TeO_2), zaostalih po obodima veih (kao druge faze). Sa mikrografija se može videti da je sa povećanjem vremena aktivacije rast nove faze ravnomerniji, dok se veličina druge faze smanjuje a granice izmeđuzrna se neznatno ojačavaju. Takođe, kod neaktiviranog uzorka i uzoraka mehanički aktiviranih 10 i 40 minuta, utvrđeno je da se formira nehomogena porozna mikrostruktura, u kojoj je preovladao poligonalni oblik zrna i prisustvo tzv. teksturne otvorene poroznosti.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu proučavan je uticaj mehaničke aktivacije na strukturu kordijeritne smeše sa i bez dodatka aditiva TeO_2 . U smešama bez dodatka aditiva, tokom mehaničke aktivacije, dolazi do usitnjavanja estica i mehanohemijske reakcije, nastajanja MgSiO_3 , već nakon 10 minuta.

Sa produžetkom aktivacije, udeo novonastale faze se povećava do čak 33,5%. Usitnjavanje estica je potvrđeno i potvrđeno metodama PSA i SEM. Kod smeša sa dodatkom aditiva, tek nakon 40 minuta mehaničke aktivacije dolazi do pojave nove faze, i to 11%. Pretpostavljamo da dolazi do oblaganja estica smeše aditivom TeO_2 tokom aktivacije, i da je zapravo to uzrok ometanja nastanka nove faze. Rast kristalita tokom aktivacije smeša sa dodatkom aditiva je uočeni i na mikrografijama i nakon analize veličine estica.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su rađena u okviru projekta OI 172057 koje finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Zduju M, Poleti D, Jovaleki M. and Karanovi Lj, *J. Non-Crystall. Sol.*, Vol. 352, pp. 3058-3068, 2006.
- [2] Tka ova K, *Mechanical activation of minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [3] Yangyun S, Brook R. J, *Sci. Sinter*, Vol. 17, pp. 35-47, 1985.
- [4] Avvakumov E. G, *Mechanical methods of activation of chemical processes*, Nauka Sib. Otb., Novosibirsk, 1986.
- [5] Li X, Shih W. H, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, No. 11, pp. 2844-2851, 1997.
- [6] Stojanovi B. D, Pavlovic V. B, Pavlovi V. P, uri S, Marinkovi B. A. and Risti M. M, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1081-1083, 1999.
- [7] Pavlovi V. P, Nikoli M. V, Nikoli Z, Brankovi G, Živkovi Lj, Pavlovi V. B. and Risti M. M, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 27, pp. 575-579, 2007.
- [8] Obradovi N, Filipovi S, Pavlovi V, Mitri M, Markovi S, Miti V, or evi N. and Risti M. M, *Ceram. Inter*, Vol. 37, op. 21-27, 2011.
- [9] Camerucci M. A, Urretavizcaya G, Cavalieri A. L, *Sintering of cordierite based materials*, *Ceram. Inter*, Vol. 29, pp. 159-168, 2003.
- [10] Taruta S, Hayashi T, Kitajima K, *Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24 pp. 3149-3154, 2004.
- [11] Camerucci M. A, Urretavizcaya G, Cavalieri A. L, *Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, pp. 1195-1204, 2001.
- [12] Moftah El-Buaishi N, Jankovic-Castvan I, Jokic B, Veljovic Dj, Janackovic Dj. and Petrovic R, *Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route*, *Ceram. Inter*, Vol. 38, pp. 1835-1841, 2012.
- [13] Obradovi N, or evi N, Peleš A, Filipovi S, Mitri M. and Pavlovi V. B, *Sci. Sinter*, Vol. 48, pp. 157-165, 2016.
- [14] Obradovi N, or evi N, Peleš A, Filipovi S, Mitri M. and Pavlovi V. B, *The Influence of Compaction Pressure on the Density and Electrical Properties of Cordierite-based Ceramics*, *Sci. Sinter*, Vol. 47, pp. 15-22, 2015.
- [15] Wang W. H, Deng X. Y, Bai H. L, Zhou H, Qu W. G. and Li L. T, *Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn Ferrite*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, No 2, pp. 438-443, 2006.
- [16] Obradovi N, Filipovi S, or evi N, Kosanovi D, Markovi S, Pavlovi V, Oljan D, or evi A, Kachlick M. and Maca K, *Effects of mechanical activation and two-step sintering on the structure and electrical properties of cordierite-based ceramics*, *Ceram. Inter*, Vol. 42, pp. 9887-9898, 2016.
- [17] Obradovi N, or evi N, Filipovi S, Nikoli N, Kosanovi D, Mitri M, Markovi S. and Pavlovi V, *Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi₂O₃ as a functional additive*, *Powder Technol.*, Vol. 218, pp. 157-161, 2012.

- [18] Yin T, Park J. W, Xiong S, Physicochemical properties of nano fish bone prepared by wet media milling, *LWT - Food Sci. Technol*, Vol. 64, pp. 367–373, 2015.
- [19] Nhi Truong D. Y, Kleinke H, Gascoin F, Preparation of pure Higher Manganese Silicides through wet ball milling and reactive sintering with enhanced thermoelectric properties, *Intermetall*, Vol. 66, pp. 127–132, 2015.

SUMMARY

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON MGO-AL₂O₃-SIO₂ SYSTEM IN THE PRESENCE OF TeO₂ ADDITIVE

Cordierite 2MgO+2Al₂O₃+5SiO₂ is frequently used ceramic material, that is commonly used as a carrier of electrical components due to its low dielectric constant (~ 5), and low temperature thermal expansion coefficient (20·10⁻⁷ °C⁻¹). In order to accelerate the process of sintering, 5.00 mass% TeO₂ was added to the starting mixtures. System was tested in two parallel mixtures, one with no additives, and the other one with TeO₂. The mechanical activation of the both mixtures was performed in a high-energy ball mill in time intervals from 0 to 40 min with ball to powder mass ratio 1:40. The particle size analysis (PSA) was employed in order to determine the changes in the particle size of the mechanically treated powders. The phase composition of the starting powders as well as microstructures was analyzed by the means of X-ray diffraction method and SEM.

Key words: Mechanical activation, PSA, XRD, SEM, Cordierite, TeO₂