

Ispitivanje uticaja mehaničke aktivacije smeše MgO-TiO₂ na sintezu magnezijum- titanata

Nataša G. Đorđević¹, Milica M. Vlahović², Sanja P. Martinović², Slavica R. Mihajlović¹, Nenad M. Vušović³ i Miroslav D. Sokić¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86 Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12, Bor, Srbija

Izvod

U ovom istraživanju izvršena je mehanička aktivacija smeše magnezijum oksida i titanijum dioksida u cilju ispitivanja mogućnosti mehanohemijske sinteze magnezijum titanata. Mehanička aktivacija (MA) je vršena tokom 1000 min u visokoenergetskom vibro mlinu sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima. Nakon ovog vremena, analiza strukture difrakcijom X-zraka je ukazala na potpunu amorfizaciju smeše polaznih komponenti. U skladu sa uputstvom za upotrebu vibro mlina u smislu vremenskog ograničenja kontinualnog rada, eksperiment je prekinut nakon 1000 minuta aktivnog mlevenja. Nemogućnost sinteze magnezijum titanata objašnjava se suviše niskom negativnom vrednošću Gibsove energije od -25,8 kJ mol⁻¹ (i pored teorijske mogućnosti da se reakcija odigra), kao i količinom energije unete u sistem tokom mehaničke aktivacije koja se pokazala nedovoljnom za dobijanje željenog proizvoda. Iako sinteza magnezijum titanata nije ostvarena, dobijeni su značajni rezultati koji identifikuju metode za dalje ispitivanje mogućnosti odvijanja mehanohemijskih reakcija zemnoalkalnih metala i titanijum dioksida.

Ključne reči: visokoenergetski vibro mlin; magnezijum titanat; amorfizacija; analiza difrakcijom X-zraka.

Dostupno na web stranici časopisa: <https://www.ache-pub.org.rs/index.php/HemInd/article/view/773>

STRUČNI RAD

UDK 666.962:542.057:542.22:
546.824

Hem. Ind. 75 (4) 213-225 (2021)

1. UVOD

U oblasti ispitivanja mogućnosti dobijanja titanata zemnoalkalnih metala, postupak sinteze mehanohemijskim postupkom zauzima značajno mesto. Dobijanje kalcijum titanata je vršeno različitim metodama. Proučavani su nanoprahovi kalcijum-titanata (CaTiO₃) dobijeni mehanohemijskom metodom uz pomoć mikrotalasnog zračenja kalcijum-oksida i titan-dioksida, kao i njegove suspenzije uz dodatak akril-polietilen glikola [1]. Kalcijum titanat (CaTiO₃) sintetizovan je sagorevanjem izvora kalcijuma, ljuške jajeta patke, titanijum dioksida (A-TiO₂) i magnezijuma (Mg) [2]. U nekim radovima vreme mlevenja polaznih komponenti je iznosilo 10 do 50 h [3]. U radu Manafija i saradnika [4] metoda mehaničkog legiranja primenjena je za dobijanje kalcijum-titanata bez toplotne obrade. Praćena je mehanohemijska sinteza CaTiO₃ iz CaO-TiO₂ polazne smeše [5], ispitivanje mogućnosti mehanohemijske sinteze CaTiO₃ od različitih polaznih komponenta [6]. Doprinos ispitivanju mogućnosti dobijanja kalcijum titanata dali su i mnogi drugi autori [7-10]. Dobijanje barijum bizmut titanata mehanohemijskim postupkom je takođe detaljno proučavano [11]. Takođe su proučavani i kinetika dobijanja barijum titanata [12], uticaj grupisanja kristala na dobijanje tetragonalno-kubne transformacije čestica BaTiO₃ [13], izotermalno sinterovanje barijum cink titanata [14], kao i električna svojstva barijum titanata [15]. Sprovedena su i mnoga druga istraživanja koja se odnose na ovu tematiku, i to ispitivanje dielektričnih svojstava barijum titanata sinterovanog iz tribofizički aktiviranih prahova i praćenje mehanizama sinterovanja [16-18], ispitivanje evaluacije strukture dobijene intenzivnim mlevenjem sistema 2Bi₂O₃ i 3TiO₂ [19]. Proučavani su materijali dobijeni mehanohemijskim postupkom kao i veličine kristala i njihova piezoelektrična svojstva u funkciji od gustine dobijenog materijala [20-26]. Dobijanje SrTiO₃ i Sr₂TiO₄ u čvrstom stanju iz sistema SrCO₃-TiO₂ je prikazano u radu [27],

Autor za prepisku: Nataša Đorđević, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

E-mail: n.djordjevic@itnms.ac.rs

Članak primljen: 2. aprila 2021; Članak prihvaćen: 9. avgusta 2021; Članak publikovan: 22. avgusta 2021.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND210402022D>



sinteza SrTiO_{3-x}F_x sa fotokatalitičkim svojstvima [28], mehanohemijaska sinteza i fotokatalitički efekat SrTiO₃ sa azotom kao aditivom [29-31].

U toku mehaničke aktivacije čvrstih materijala dolazi do transformacije i akumulacije saopštene mehaničke energije u obliku defekata kristalne rešetke što dovodi do porasta entalpije i entropije tretiranog sistema [32,33]. Prema svojim termodinamičkim karakteristikama, reakcije čija je promena Gibsove energije $\Delta G < 0$ imaju potencijal da se odigraju spontano ili uz početni dodatak energije u cilju premošćavanja energetske barijere [34]. Od svih zemnoalkalnih metala, magnezijum oksid ima najmanji potencijal za reakciju u čvrstoj fazi. Mehaničko aktiviranje polaznih komponenti u cilju dobijanja magnezijum titanata ispitivali su mnogi autori [35-41].

Očekivani ishod svih pretpostavljenih mehanohemijaskih reakcija neutralizacije između oksida zemnoalkalnih metala i titanijum dioksida je sinteza odgovarajućih titanata. Poređenje rezultata sinteza postignutih mehanohemijaskim postupkom i ustanovljene razlike mogu se pripisati međusobnim razlikama između tih metala. Kako pripadaju istoj grupi elemenata, međusobne elementarne razlike na nivou strukture osnovne čestice – atoma zemnoalkalnih metala utiču i na razlike između njihovih jedinjenja, kao i ponašanje tih jedinjenja u hemijskim reakcijama neutralizacije. U tom smislu, korisno je prikazati relevantne podatke koji opisuju ove razlike. Za hemijske reakcije između oksida zemnoalkalnih metala i titanijum dioksida u Tabeli 1 su dati osnovni hemijsko – termodinamički podaci kao i odgovarajuće konstante ravnoteže na temperaturi od 20 °C.

Tabela 1. Termodinamički podaci za hemijske reakcije zemnoalkalnih metala i titanijum dioksida na temperaturi od 20 °C (ΔH_r° – entalpija reakcije, ΔS_r° – promena entropije reakcije, ΔG_r° – promena Gibsove slobodne energije reakcije; K_r – konstanta ravnoteže reakcije) [42]

Table 1. Thermodynamic parameters of chemical reactions between alkaline earth metals and titanium dioxide at 20 °C (ΔH_r° – enthalpy of reaction, ΔS_r° – entropy change, ΔG_r° – Gibbs free energy of reaction; K_r – equilibrium constant) [42]

| Reakcija | T / K | ΔH_r° / kJ mol ⁻¹ | ΔS_r° / J mol ⁻¹ | ΔG_r° / kJ mol ⁻¹ | $K / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|---|-------|---|--|---|-----------------------------------|
| BaO + TiO ₂ = BaTiO ₃ | 293 | -161,5 | -12,69 | -157,8 | 1,31x10 ²⁸ |
| SrO + TiO ₂ = SrTiO ₃ | 293 | -135,6 | 3,02 | -136,5 | 2,10x10 ²⁴ |
| CaO + TiO ₂ = CaTiO ₃ | 293 | -80,7 | 5,28 | -82,3 | 4,64x10 ¹⁴ |
| MgO + TiO ₂ = MgTiO ₃ | 293 | -26,6 | -2,64 | -25,8 | 3,94x10 ⁴ |

Na osnovu prikazanih termodinamičkih parametara, može se očekivati da će se sinteza magnezijum titanata, u poređenju sa titanatima ostalih zemnoalkalnih metala, najteže odigrati iako postoji potencijal za spontano dobijanje svih pomenutih titanata bez obzira na tehniku koja se primeni.

Cilj istraživanja prikazanih u ovom radu bio je pokušaj sinteze magnezijum titanata mehanohemijaskom aktivacijom stehiometrijske smeše magnezijum oksida i titanijum dioksida korišćenjem raspoložive opreme, visokoenergetskog vibro mlina sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima. Ideja je bila da se kinetika reakcije prati na osnovu rendgenostrukturne analize i hemijske analize koja bi služila za određivanje stepena sinteze.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za eksperimentalna ispitivanja u ovom radu upotrebljen je magnezijum oksid, MgO, kao bazni reaktant i titanijum dioksid, TiO₂, kao kiseli reaktant. Korišćeni magnezijum oksid je proizvodnje MERCK (Nemačka), CAS No. [1309-48-4], kvaliteta *pro analysi*, a titanijum dioksid takođe proizvodnje MERCK (Nemačka), CAS No. [13463-67-7], kvaliteta *pro analysi*.

U cilju odvijanja mehanohemijaska reakcije neutralizacije, izvršena je mehanička aktivacija sistema MgO-TiO₂.

Jednačina (1) prikazuje hemijsku reakciju koja bi mogla da se odigra u mehanohemijaskom reaktoru tokom mehaničke aktivacije polaznih komponenti, dajući magnezijum titanat kao krajnji produkt



Mehanička aktivacija obavljena je u trajanju od 1000 min u visokoenergetskom vibro mlinu, tip MH954/3 (proizvođač KHD Humboldt Wedag A.G., Nemačka), Slika 1.

Mlin je snabdeven ležištem sa horizontalno postavljenim zatvaračem. Cilindrična radna posuda od nerđajućeg čelika, dubine 40 mm i unutrašnjeg prečnika 170 mm poseduje radne elemente u vidu dva slobodna koncentrična prstena,

takođe od nerđajućeg čelika i ukupne mase 3 kg. Ovi prstenovi prenose energiju udarom i trenjem na materijal koji se tretira. Ispod tela mlina je pogonski mehanizam sa elastičnim vratilom, ekscentričnim zamajcem i torzionim oprugama, koji stvara rezonantne vibracije radne posude. Radni elementi, čija je masa neuporedivo veća od mase uzorka, vrše usitnjavanje i mehaničku aktivaciju materijala zahvaljujući vibracijama. Snaga motora je 0,8 kW. Optimalna količina praha koji se mehanički aktivira je 50-150 g.



Slika 1. Visokoenergetski vibro mlin MH954/3 (KHD Humboldt Wedag A.G., Nemačka)

Figure 1. High-energy vibration mill, type MH954/3 (KHD Humboldt Wedag A.G., Germany)

Imajući u vidu optimalnu količinu reaktanata koji mogu da se aktiviraju, kao i njihov stehiometrijski odnos prema pretpostavljenoj hemijskoj reakciji prikazanoj jednačinom (1), početne količine su iznosile 20,2 g MgO (0,5 mol) i 39,9 g TiO₂ (0,5 mol), odnosno ukupno 60,1 g.

U toku mehaničke aktivacije periodično su uzimani uzorci (po 1 g, nakon 60, 180, 330 i 1000 min) iz reakcionog sistema i vršena je njihova rendgenostrukturalna analiza, kao i analiza trenutnog hemijskog sastava sistema. Hemijska analiza reaktanata i uzoraka iz reakcionog sistema tokom mehaničke reakcije vršena je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) Analyst 300 (proizvođač "Perkin Elmer"- SAD) pri čemu je kao rastvarač korišćen 10 % rastvor sirćetne kiseline (99,5 % glacijalna sirćetna kiselina, Zorka Pharma, Hemija – DOO, Srbija).

Rendgenostrukturalna analiza reaktanata i uzoraka iz reakcionog sistema tokom mehaničke aktivacije vršena je na PHILIPS PW-1700 automatizovanom difraktometru (proizvođač "Philips", Holandija) sa bakarnom cevi koji radi na 40 kV i 35 mA. Uređaj je snabdeven grafitnim monohromatorom i proporcionalnim brojačem, napunjenim ksenonom. Korišćen je ugao snimanja (2θ) od 4 do 15°.

Na osnovu rezultata hemijske analize moguće je izračunati stepen reakcije sinteze prema jednačini (2):

$$S = \left(1 - \frac{0,25(c - bc_{Ti})}{c_0 w} \right) 100 \quad (2)$$

gde je c sadržaj magnezijuma u rastvoru, c_0 - odvaga uzorka, c_{Ti} sadržaj titanijuma u rastvoru, w - maseni udeo magnezijuma u polaznom sistemu MgO-TiO₂ koji iznosi $w_{Mg}=0,2025$, b - faktor ekvivalencije učešća magnezijuma u pretpostavljenom intermedijarnom jedinjenju stehiometrijskog sastava MgTiO₃ koji za sistem MgO-TiO₂ iznosi $b_{Mg} = 0,5062$.

Mehanohemijaska aktivacija je u okviru eksperimentalne procedure obavljena jedanput, dok su uzorci za hemijsku analizu uzimani po 2 uzorka za analizu na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) Analyst 300 (proizvođač "Perkin Elmer"- SAD) pri čemu je kao rastvarač korišćen 10 % rastvor sirćetne kiseline (99,5 % glacijalna sirćetna kiselina, Zorka Pharma, Hemija – DOO., Srbija).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3. 1. Karakterizacija reaktanata

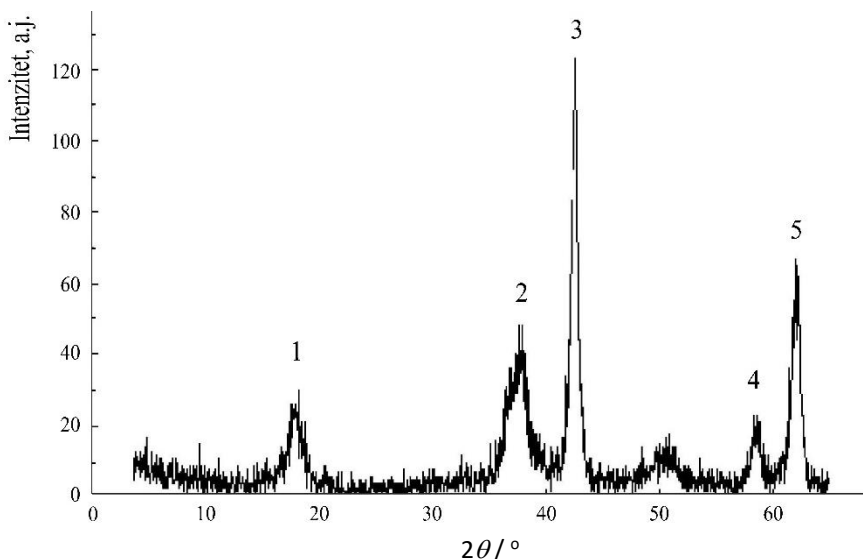
U Tabeli 2 data je hemijska karakterizacija magnezijum oksida. Na osnovu podataka prikazanih u Tabeli 2, može se utvrditi da je sadržaj magnezijum oksida 97,0 %, da najveći udeo nečistoća potiče od karbonata (1,5 %), kao i da je gubitak žarenjem 2,0 %.

Tabela 2. Hemijski sastav magnezijum oksida

Table 2. Chemical composition of magnesium oxide

| Komponenta | Sadržaj, % | Komponenta | Sadržaj, % |
|---|------------|--|------------|
| MgO (kompleksometrijski), minimalno | 97,00 | Kalcijum | 0,0200 |
| Supstance rastvorne u vodi, maksimalno | 0,4 | Bakar | 0,0010 |
| Supstance nerastvorne u HCl, maksimalno | 0,005 | Gvožđe | 0,0050 |
| Nečistoće, maksimalno | | Kalijum | 0,0050 |
| Karbonati | 1,5000 | Mangan | 0,0005 |
| Hloridi | 0,0100 | Natrijum | 0,2500 |
| Sulfati | 0,0010 | Olovo | 0,0010 |
| Ukupni azot | 0,0020 | Cink | 0,0005 |
| Barijum i stroncijum | 0,0050 | Gubitak žarenjem, maksimalno | 2,00 |
| Arsen | 0,0001 | Supstance koje taloži NH ₄ OH, maksimalno | 0,02 |

Rendgenostrukturalna analiza magnezijum oksida prikazana je na Slici 2, dok su u Tabeli 3 date brođane vrednosti položaja difrakcionih maksimuma karakterističnih za magnezijum oksid. Difraktogram na slici 2 prikazuje karakteristične pikove (odnosno difrakcione maksimume) za magnezijum oksid, a položaj difrakcionih maksimuma (vrednosti uglova) prikazani u Tabeli 3 ukazuju da je u analiziranom uzorku, pored dominantnog sadržaja magnezijum oksida, prisutan i zanemarljiv procenat nečistoća, što je potvrda rezultata hemijske analize.



Slika 2. Rendgenostrukturalna analiza magnezijum oksida

Figure 2. X-ray diffraction analysis of magnesium oxide

U Tabeli 4 prikazan je hemijski sastav upotrebljenog titanijum dioksida. Prikazani rezultati pokazuju da je sadržaj titanijum dioksida ≥ 99 %, sadržaj nečistoća rastvorljivih u vodi i hlorovodoničnoj kiselini ≤ 1 %, dok je gubitak žarenjem na 105 i 800 °C maksimalno 0,5 %.

Rendgenostrukturalna analiza titanijum dioksida prikazana je na Slici 3, dok su u Tabeli 5 date vrednosti položaja difrakcionih maksimuma karakterističnih za titanijum dioksid. Na Slici 3 jasno su definisani pikovi karakteristični za titanijum dioksid što je očekivano s obzirom da su korišćenje supstance *p.a.* kvaliteta.

Tabela 3. Položaji karakterističnih difrakcionih maksimuma magnezijum oksida

Table 3. Position of characteristic diffraction maxima for magnesium oxide

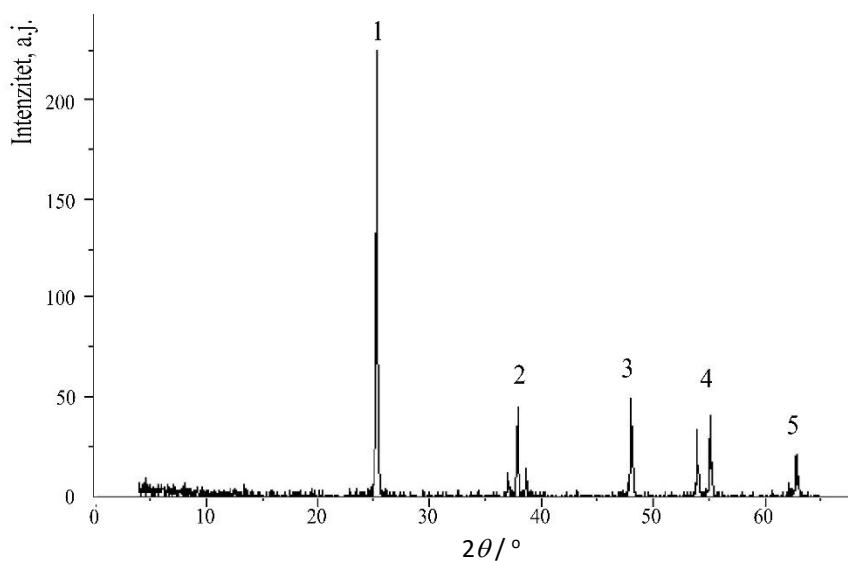
| Pik br. | d / nm^* | $2\theta / ^\circ$ |
|---------|-------------------|--------------------|
| 1 | 0,48506 | 18,275 |
| 2 | 0,23796 | 37,775 |
| 3 | 0,21196 | 42,651 |
| 4 | 0,15792 | 58,390 |
| 5 | 0,14974 | 61,920 |

* d – rastojanje između dve susedne ravni u kristalu

Tabela 4. Hemijski sastav titanijum dioksida

Table 4. Chemical composition of titanium dioxide

| Komponenta | Sadržaj, % | Komponenta | Sadržaj, % |
|----------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| Sadržaj TiO ₂ , min | 99 | Kiselo rastvorni barijum | 0,0002 |
| Supstance rastvorne u vodi, max | 0,5 | Arsen | 0,0001 |
| Supstance nerastvorne u HCl, max | 0,5 | Gvožđe | 0,0050 |
| Nečistoće, max | | Kiselo-rastvorno olovo | 0,0010 |
| Teški metali | 0,0020 | Cink | 0,0005 |
| Kiselo rastvorni antimon | 0,0002 | Gubitak žarenjem na 800 °C, max | 0,5 |
| Sulfati | 0,0010 | Gubitak sušenjem na 105 °C, max | 0,5 |
| Ukupni azot | 0,0020 | | |



Slika 3. Rendgenostrukturalna analiza titanijum dioksida

Figure 3. X-ray diffraction analysis of titanium dioxide

Tabela 5. Položaji karakterističnih difrakcionih maksimuma titanijum dioksida

Table 5. Position of characteristic diffraction maxima for titanium dioxide

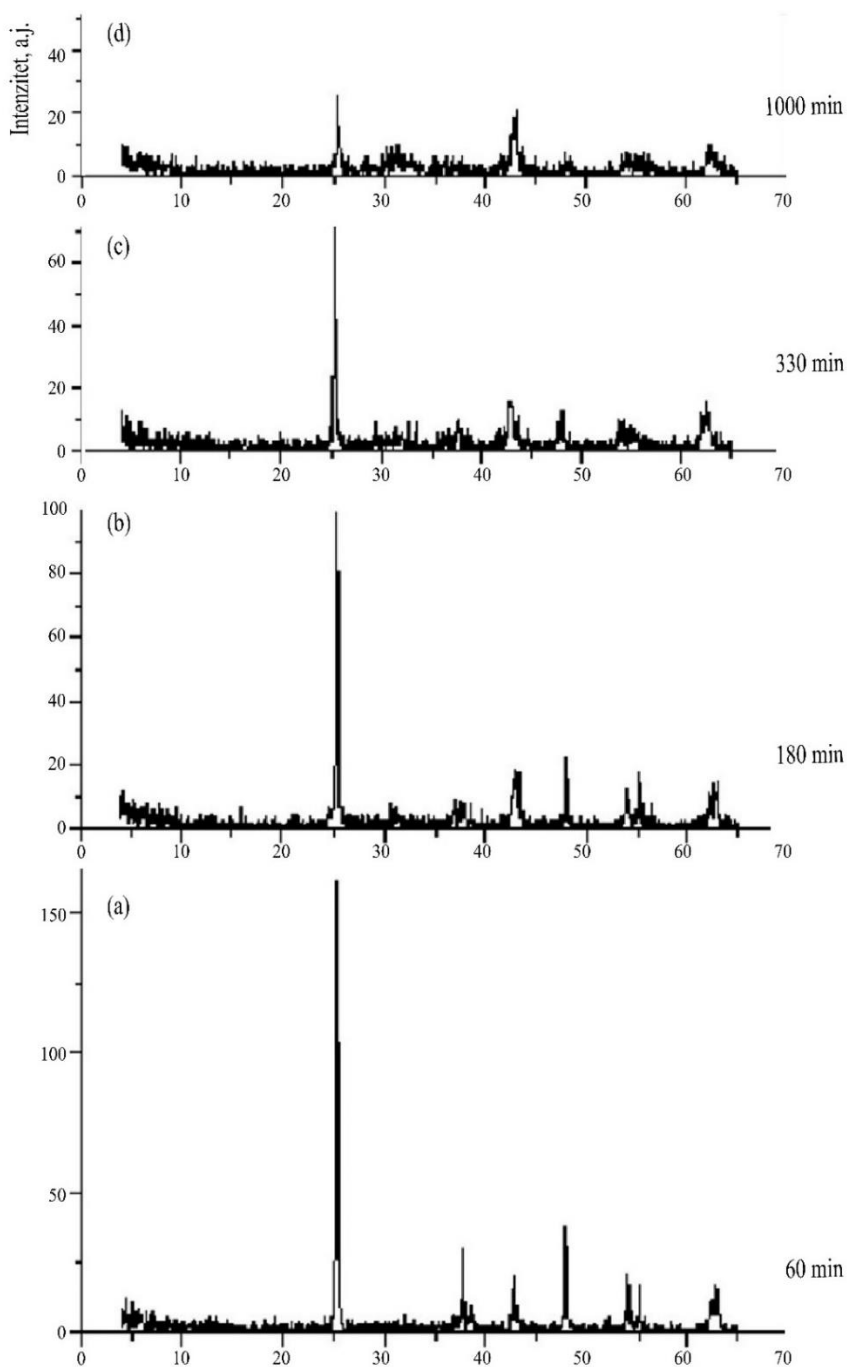
| Pik br. | d / nm^* | $2\theta / ^\circ$ |
|---------|-------------------|--------------------|
| 1 | 0,35133 | 25,330 |
| 2 | 0,23778 | 37,805 |
| 3 | 0,18926 | 48,035 |
| 4 | 0,16667 | 55,055 |
| 5 | 0,14806 | 62,700 |

* d – rastojanje između dve susedne ravni u kristalu

Rezultati hemijske i rendgenostrukturalne analize magnezijum oksida i titanijum dioksida, u prikazanim tabelama i dijagramima odgovaraju zahtevima koje moraju da ispune hemikalije kvaliteta *pro analysi* i kao takve su odgovarajuće komponente za reakciju koja se očekuje u eksperimentalnoj proceduri. Suština analiza bila je da se precizno kako hemijski tako i rendgenostrukturalno utvrdi sastav polaznih supstanci, kako bi se pratilo ponašanje reaktanata tokom vremena aktivacije, kao i očekivani hemizam.

3. 2. Karakterizacija reakcionog sistema MgO-TiO₂ tokom mehaničke aktivacije

Dinamika mehaničkog tretmana reakcionog sistema MgO-TiO₂ praćena je rendgenostrukturalnom analizom. Dobijeni difraktogrami uzoraka reakcionog sistema nakon 60, 180, 330 i 1000 min mehaničke aktivacije uporedno su prikazani na Slici 4, dok su vrednosti položaja karakterističnih difrakcionih maksimuma date u Tabeli 6.



$$2\theta / ^\circ$$

Slika 4. Rendgenostrukturna analiza uzorka sistema MgO-TiO₂ mehanički aktiviranog a) 60, b) 180, c) 330 i d) 1000 min

Figure 4. X-ray diffraction analysis of samples of the MgO-TiO₂ system mechanically activated for a) 60, b) 180, c) 330 i d) 1000 min

Tabela 6. Položaji karakterističnih difrakcionih maksimuma uzorka sistema MgO-TiO₂ posle 60, 180, 330 i 1000 min mehaničke aktivacije

Table 6. Position of characteristic diffraction maxima of the MgO-TiO₂ system sample after 60, 180, 330, and 1000 min of mechanical activation

| Vreme aktivacije, min | Pik br. | Supstanca | $d / \cdot 10^{-10} \text{ m}^*$ | $2\theta / ^\circ$ |
|--|---------|------------------|----------------------------------|--------------------|
| 60 | 1 | TiO ₂ | 0,35133 | 25,33 |
| | 2 | TiO ₂ | 0,23651 | 37,85 |
| | 3 | MgO | 0,21060 | 42,91 |
| | 4 | TiO ₂ | 0,18931 | 48,02 |
| | 5 | TiO ₂ | 0,16636 | 55,16 |
| | 6 | MgO | 0,14794 | 62,75 |
| Intenzitet preostalih 7 pikova je na nivou šuma. | | | | |
| 180 | 1 | TiO ₂ | 0,35093 | 25,360 |
| | 2 | TiO ₂ | 0,23766 | 37,825 |
| | 3 | MgO | 0,21078 | 42,870 |
| | 4 | TiO ₂ | 0,18931 | 48,020 |
| | 5 | TiO ₂ | 0,16657 | 55,090 |
| | 6 | MgO | 0,14910 | 62,215 |
| Intenzitet preostalih 9 pikova je na nivou šuma. | | | | |
| 330 | 1 | TiO ₂ | 0,35133 | 25,303 |
| | 2 | TiO ₂ | 0,23808 | 37,755 |
| | 3 | MgO | 0,21141 | 42,730 |
| | 4 | TiO ₂ | 0,18889 | 48,135 |
| | 5 | MgO | 0,14826 | 62,605 |
| Intenzitet preostalih 8 pikova je na nivou šuma. | | | | |
| 1000 | 1 | TiO ₂ | 0,35065 | 25,38 |
| | 2 | TiO ₂ | 0,23802 | 37,76 |
| | 3 | MgO | 0,21060 | 42,91 |
| | 4 | TiO ₂ | 0,18876 | 48,17 |
| | 5 | MgO | 0,14874 | 62,38 |

* d – rastojanje između dve susedne ravni u kristalu

Smanjenje intenziteta i širenje difrakcionih maksimuma koji se javljaju na difraktogramima aktiviranih reakcionih smeša, Slika 4(a-d), ukazuju da dolazi do destrukcije materijala, unošenja defekata i nastanka velikih napreznja unutar kristalne rešetke.

Difraktogram reakcione smeše posle 60 min aktivacije, Slika 4a, već pokazuje prisustvo amorfne strukture pošto se uočava smanjenje intenziteta karakterističnih pikova.

Sa produženjem vremena mehaničke aktivacije trend smanjenja intenziteta difrakcionih maksimuma se nastavlja, a zapaža se i njihovo širenje, pri čemu su obe pojave najizraženije posle 1000 min aktivacije, Slike 4 b,c,d. Ove promene izgleda difraktograma su najčešće posledica smanjenja veličine čestica i napreznja rešetke.

Osnovni zaključak koji se može doneti analizom difraktograma na Slici 4 jeste da je mehaničkom aktivacijom sistema MgO-TiO₂ došlo do gotovo potpune amorfizacije reakcione smeše.

Jasno se raspoznaju maksimumi magnezijum oksida ($d = 0,21060$ i $0,14874$ nm) kao i titanijum dioksida ($d = 0,35065$; $0,23802$ i $0,18876$ nm). Difrakcioni maksimumi magnezijum titanata nisu identifikovani.

Kako se može zaključiti, tokom ukupnog perioda mehaničke aktivacije analiziranog sistema uočavaju se samo karakteristični pikovi na određenim talasnim dužinama čiji su se intenziteti smanjivali sa porastom vremena, ali nije

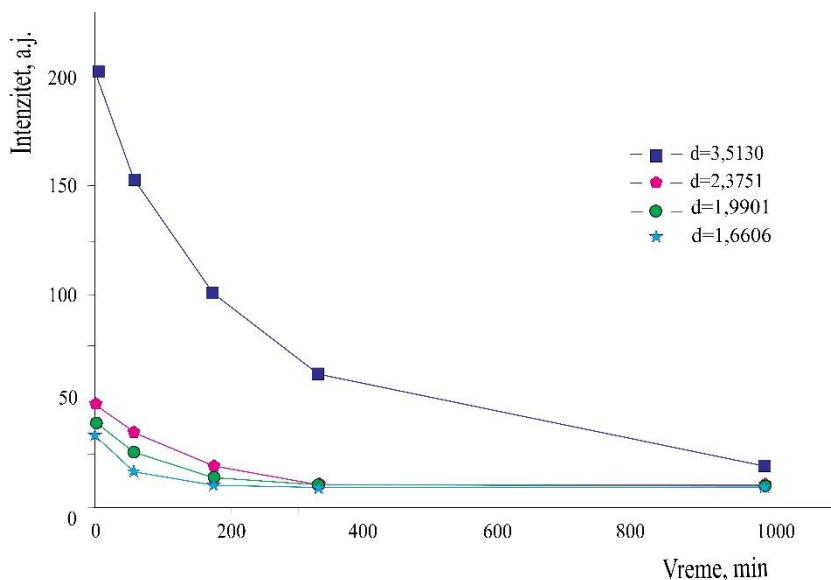
došlo do pojave novih pikova. Ovo ukazuje da u posmatranom sistemu tokom aktivacije nisu nastupile očekivane hemijske promene, već samo strukturne kao rezultat rušenja kristalne rešetke pod uticajem unete mehaničke energije.

S obzirom na dobijene rezultate, pošto nije ostvarena sinteza očekivanog produkta, smatralo se da se daljim produžavanjem aktivacije sistema MgO-TiO₂ u raspoloživom mehanohemijskom reaktoru gubi smisao eventualne primene metode dobijanja magnezijum titanata pod ovakvim reakcionim uslovima, a sa druge strane dovodi u pitanje bezbednost zbog njegovog dugotrajnog neprekidnog rada, dalji eksperimentalni rad je obustavljen. Tokom izvršenih eksperimenata postignuti rezultati bili su dovoljni za analizu procesa koji se odigravao u mehanohemijskom reaktoru tokom vremena aktivacije.

Hemijskom analizom uzoraka reakcionog sistema konstatovano je prisustvo reaktanata u količini koja se nije menjala u odnosu na polaznu. Prema tome, na osnovu hemijske analize, konstatovano je da se proces sinteze nije odigrao. Stoga je mehanička aktivacija obustavljena posle 1000 min.

Na osnovu difraktograma i hemijske analize jasno je da je u prvih 1000 min mehaničke aktivacije reakcionog sistema MgO-TiO₂ detektovana prva faza procesa tokom koje dolazi do intenzivnog narušavanja kristalne strukture reaktanata koji su dovedeni skoro u potpuno amorfizovano stanje, ali da nije došlo do hemijske reakcije između reaktanata i pored mehaničke energije koja je dovedena sistemu tokom aktivacije.

Promena intenziteta difrakcionih maksimuma titanijum dioksida sa vremenom mehaničke aktivacije prikazana je na slici 5, dok su promene širina difrakcionih maksimuma date u Tabeli 7.



Slika 5. Zavisnost intenziteta difrakcionih maksimuma TiO₂ od vremena mehaničke aktivacije reakcionog sistema MgO-TiO₂
Figure 5. Intensity of TiO₂ diffraction maxima as a function of time of mechanical activation of the MgO-TiO₂ reaction system

Tabela 7. Širina difrakcionih maksimuma titanijum dioksida u funkciji od vremena mehaničke aktivacije
Table 7. Width of diffraction maxima of titanium dioxide as a function of mechanical activation duration

| d /·nm* | Vreme, min | | | | |
|---------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 60 | 180 | 330 | 1000 |
| | Širina difrakcionog maksimuma, ° | | | | |
| 0,35130 | 0,080 | 0,160 | 0,080 | 0,100 | 0,080 |
| 0,23751 | 0,060 | 0,200 | 0,280 | 0,320 | 0,320 |
| 0,19901 | 0,120 | 0,080 | 0,100 | 0,280 | 0,480 |
| 0,16606 | 0,080 | 0,140 | 0,320 | 0,360 | 0,960 |

*d – rastojanje između dve susedne ravni u kristalu

Na dijagramu Slike 5 uočljiv je pad intenziteta difrakcionih maksimuma gotovo do granica osetljivosti uređaja što je indikacija narušavanja kristalne strukture. S obzirom da na difraktogramu uzorka izloženog mehaničkoj aktivaciji tokom 1000 min, slika 4d), nije identifikovan maksimum očekivanog produkta reakcije, može se pretpostaviti da je celokupna reakciona masa, osim što je gotovo potpuno amorfizovana, takođe i nedefinisane hemijske strukture u pogledu zastupljenosti čvrstih i stabilnih hemijskih veza. Sa dijagrama se može zaključiti da se maksimalna promena intenziteta pikova odigrala na samom početku aktivacije što je posledica narušavanja kristalne strukture polaznih komponenti. Nakon 330 min aktivacije praktično nije došlo do bitnijih promena intenziteta pikova iz razloga što uložena mehanička energija nije bila dovoljna da se premosti energetska barijera ka formiranju novog hemijskog jedinjenja- magnezijum titanata i pored negativne vrednosti Gibsove energije i teorijske mogućnosti da se reakcija neutralizacije (1) odigra.

Analizom podataka iz Tabele 6, zaključuje se da širina difrakcionih maksimuma analiziranih uzoraka raste, što je takođe pokazatelj opisanih procesa.

Upoređujući difraktogramе magnezijum oksida (Slika 2) i titanijum dioksida (Slika 3) sa difraktogramima aktivirnog reakcionog sistema (Slika 4), uočava se da su pikovi karakteristični za magnezijum oksid kao i titanijum dioksid prisutni na difraktogramima aktiviranog reakcionog sistema, ali sa smanjenim intenzitetom, što ukazuje na proces amorfizacije tokom mehaničke aktivacije.

Jasno je da se do prekida eksperimenta posle 1000 min mehaničke aktivacije odvijala prva faza, na difraktogramima vidljiva kao faza razaranja kristalne strukture reaktanata MgO i TiO₂ i njihovog prevođenja u amorfno stanje, ali očekivani produkt- magnezijum titanat nije nastao.

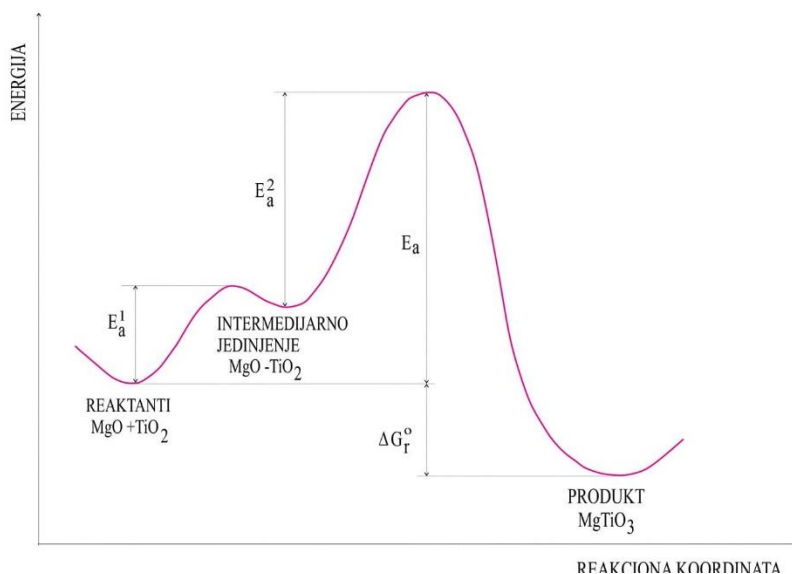
Reakcije u čvrstom stanju značajno su kompleksnije od reakcija koje se odigravaju u gasovitom i tečnom stanju. Pored termodinamičkih parametara reakcije za koju se pretpostavlja da će se odigrati, na primer tokom procesa sinterovanja na tačno definisanoj temperaturi, višestruki parametri imaju uticaj na reakcije koje se očekuju usled mehaničkog delovanja na polazne komponente u stehiometrijskom odnosu. Pored teorijske mogućnosti da se pretpostavljena reakcija odigra (negativna Gibsova energija, što je slučaj u ovim eksperimentima, važnu ulogu ima i uređaj u kome se vrši mehanička aktivacija. U ovom slučaju korišćen je vibro mlin sa dva prstena mase 3 kg, koji na smešu prahova deluju silom trenja i udara, pa ne može da se govori o kontinualnom procesu. Uz to, sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije raste temperatura sistema, čime se takođe menjaju parametri koji utiču na sistem. Kako u samom mlinu ne postoji oprema za praćenje sile kojom prstenovi deluju na zidove posude mlina, a time i na prahove, niti termometar, kojim bi se pratio porast temperature u funkciji vremena aktivacije i odredio trenutak kada mlevenje postaje temperaturno kontinualan proces, praktično je nemoguće na osnovu teorijskih parametara unapred utvrditi hoće li se i u kom stepenu u datom uređaju odigrati neka reakcija. Stoga je neophodno empirijski utvrditi da li je u datom reaktoru za određeno vreme aktivacije reakcija moguća. Iz tog razloga se i vrše periodična ispitivanja hemijskog sastava u određenim fazama mehaničke aktivacije da bi se utvrdilo postojanje pretpostavljenih intermedijarnih jedinjenja. Takođe se na osnovu hemijskog sastava određuje i trajanje mehaničke aktivacije, odnosno vreme potrebno da dođe do mehanohemijske reakcije. Tokom tog ispitivanja, u trenutku kada hemijska i rendgenostrukturalna analiza pokažu da je očekivana reakcija završena i dobijen željeni produkt, mehanička aktivacija se završava.

Ključ za proučavanje i tumačenje kinetike mehanohemijskih reakcija je u uspostavljanju relacije između korisnog dela saopštene mehaničke energije i brzine hemijske reakcije. Pre nego što započne reakcija u čvrstom stanju između dve supstance koje se nalaze pod uticajem mehaničke energije, dolazi do rušenja kristalne strukture i pojave defekata u komponentama smeše. I pored toga što je predata mehanička energija obema supstancama (MgO i TiO₂) ista, obzirom da se radi o različitim jedinjenjima, sa sigurnošću se može tvrditi da kinetika rušenja kristalne rešetke nije ista za oba materijala. Stoga bi u cilju ispitivanja reakcije dobijanja magnezijum titanata bilo potrebno odvojeno pod istovetnim uslovima, uključujući i vreme trajanja, izvršiti mehaničku aktivaciju svakog od polaznih oksida pojedinačno, da bi se utvrdio mehanizam i kinetika uticaja aktivacije na svaku od komponenti. Takođe, obzirom da upotrebljenim vibro mlinom snage 0,8 kW nije unesena dovoljna količina energije u sistem da bi tokom 1000 min aktivacije započela hemijska reakcija, koja je teorijski moguća, trebalo bi izvršiti ispitivanje uticaja snage motora mlina na odvijanje reakcije. Ukoliko bi se koristio mlin sa kuglama, jedan od parametara bi bio i odnos mase kuglica u odnosu na masu prahova na kojima se vrši mehanička aktivacija.



Proizvodi mehaničke aktivacije u velikoj meri zavise od uslova mlevenja. S obzirom da tip mlina uz parametre mlevenja značajno utiče na efikasnost i prirodu prenosa mehaničke energije na tretirani materijal, primena različitih tipova mlinova ili varijacija parametara aktivacije može da rezultuje različitim tokovima mehanohemijskih reakcija. Stoga je realno očekivati da će mehaničkom aktivacijom sistema MgO-TiO₂ u nekom drugom tipu mlina doći do sinteze magnezijum titanata. Magnezijum titanat je moguće dobiti mehanohemijskom metodom u planetarnom mlinu [43]. S obzirom da fenomeni koji se dešavaju tokom mehaničke aktivacije nisu dovoljno proučeni, ne može se pouzdano predvideti finalni produkt tretmana.

Na slici 6 prikazana je promena potencijalne energije reaktanata, aktiviranog kompleksa i produkta tokom odvijanja hemijske reakcije.



Slika 6. Promena potencijalne energije reaktanata, aktiviranog kompleksa i produkta duž reakcione koordinate.
Figure 6. Potential energy of reactants, activated complex and the product along the reaction coordinate

Na slici 6 prikazan je dijagram promene potencijalne energije polaznih komponenti koje se aktiviraju, očekivanog intermedijarnog jedinjenja i očekivanog produkta reakcije, magnezijum titanata. E_a^1 je energija potrebna da polazne komponente, usled unete mehaničke energije u sistem i narušene kristalne strukture međusobno počnu da reaguju i stvaraju hemijsku vezu formiranjem intermedijarnog jedinjenja (MgO-TiO₂). Daljim unosom energije u sistem (E_a^2) prevazišla bi se energetska barijera nakon čega bi bilo omogućeno neometano dobijanje konačnog proizvoda, magnezijum titanata. Ukupna aktivaciona energija E_a čini zbir ove dve energije ($E_a = E_a^1 + E_a^2$). Konačni produkt pretpostavljene reakcije nalazi se na energetskom nivou koji predstavlja negativni zbir energije unete u sistem (E_a) i promene Gibsove slobodne energije (ΔG_r^0).

Na osnovu dijagrama na Slici 6 vidi se da je razlika između potencijalnih energija reaktanata i produkta jednaka Gibsovoj slobodnoj energiji reakcije (1) i iznosi, kako je navedeno u Tabeli 1, $\Delta G_r^0 = -25,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Međutim, sa aspekta potencijalne energije reaktanata i aktiviranog kompleksa, vidi se da ako je odnos potencijalnih energija takav, kako je prikazano na slici 6, odnosno ako je $E_a^1 < E_a^2$, stepen odigravanja potencijalne reakcije svodi se na razliku u energijama aktivacije između dve potencijalne reakcije (usitnjavanje polaznih oksida, dobijanje intermedijarnog jedinjenja (MgO-TiO₂)), gde je potrebno dodatno ulaganje energije da bi nastalo konačnog jedinjenje, magnezijum titanat. Primenjeno na konkretnu diskusiju o mehanizmu mehanohemijske sinteze magnezijum titanata, zaključuje se da je energija aktivacije prvog stupnja reakcije (1) manja od energije aktivacije drugog stupnja. Ta razlika utiče da je u eksponencijalnoj relaciji konstanta brzine drugog stupnja manja od konstante brzine prvog stupnja reakcije, što bi trebalo da rezultuje kinetičkim dijagramom reakcije prvog reda. Kako eksperimentom nije dobijeno pretpostavljeno intermedijarno jedinjenje, zaključuje se da primenjeni uređaj snage 0,8 kW nije mogao da preda sistemu potrebnu količinu energije E_a^1 i da se ni prvi stupanj reakcije nije odigrao.

Imajući u vidu prikazane vrednosti slobodne Gibsove energije, prema kojima je sintezu titanata ostalih zemnoalkalnih metala lakše ostvariti u odnosu na magnezijum titanat, dalja istraživanja će se izvršiti u vibro mlinu sa većom snagom motora i istim parametrima težine prstenova, kao i u planetarnom mlinu, a u funkciji odnosa mase kuglica i mase unetog materijala (MgO i TiO₂) u vidu smeše prahova, kako bi mehanička energija koju sistemu predaje primenjeni tip mlina bila dovoljna za prevazilaženje energetske barijere i za dobijanje magnezijum titanata.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu izvršen je pokušaj mehanohemijske sinteze magnezijum titanata u visokoenergetskom mlinu sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima. Teorijski, hemijska reakcija je moguća samo ako je Gibsova slobodna energija te reakcije negativna, odnosno ako je energetski sadržaj produkata reakcije na nižem nivou od energetskog sadržaja reaktanata. Na osnovu rezultata dobijenih u ovom istraživanju može se zaključiti da i pored dovedene mehaničke energije u sistem, prisutna slobodna energija nije bila dovoljna da se odigra reakcija između MgO i TiO₂ i dobije magnezijum titanat kao produkt. Mehanička energija koja je predata reakcionom sistemu u mehanohemijskom aktivatoru dovela je do rušenja kristalne strukture i amorfizacije reaktanata, što se vidi na prikazanim difraktogramima, ali nije bila dovoljna za sintezu magnezijum titanata prema jednačini (1), pa bi u tom cilju bilo neophodno koristiti energetski jači uređaj koji bi polaznim komponentama predao veći sadržaj energije, čime bi se preskočila energetska barijera i omogućilo polaznim oksidima da uđu u hemijsku reakciju tokom mehaničke aktivacije.

Zahvalnica: Sredstva za realizaciju ovog istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (451-03-9/2021-14/200023, 451-03-9/2021-14/200026 i 451-03-9/2021-14/200131).

LITERATURA

- [1] Tyliczszak B, Gaca K, Sobczak-Kupiec A, Dulian P. Mechanochemical synthesis and investigations of calcium titanate powders and their acrylic dispersions. *J Eur Ceram Soc.* 2014; 34(10): 2259-2264.
- [2] Cherdchom S, Rattanaphan T, Chanadee T. Calcium Titanate from food waste: Combustion Synthesis, Sintering, Characterization, and Properties. *Adv Mater Sci Eng.* 2019; 9639016.
- [3] Fauzi F, Habieb AM, Noviyanto A, Kusumaningrum R, Sukmarani G, Muhammad E, Widodo V, Amalia D, Aryanto D, Rochman N. The Effect of Mechanochemical on The Formation of Calcium Titanate (CaTiO₃) Prepared by High Energy Milling. In: Proceedings of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, International Conference on Advanced Materials and Technology. Indonesia, Bogor, 2019, 924, pp. 8-9.
- [4] Manafi S, Jafarian M. Synthesis of perovskite CaTiO₃ nanopowders with different morphologies by mechanical alloying without heat treatment. *Int J Phys Sci.* 2013; 8(23): 1277-1283.
- [5] Guomin M, Murakami Y, Shindo D, Saito F. Mechanochemical synthesis of CaTiO₃ from a CaO-TiO₂ mixture and its HR-TEM observation. *Powder Technol.* 1999; 105(1-3): 162-166.
- [6] Branković G, Vukotić V, Branković Z, Varela J. Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO₃ from different precursors. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27(2-3): 729-732.
- [7] Palaniandy S, Jamil N. Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of CaTiO₃ nanoparticles. *J Alloy Compd.* 2009; 476(1-2): 894-902.
- [8] Tyliczszak B, Gaca K, Sobczak-Kupiec A, Dulian P. Mechanochemical synthesis and investigations of calcium titanate powders and their acrylic dispersions. *J Eur Ceram Soc.* 2014; 34(10): 2259-2264.
- [9] Wieczorek-Ciurowa K, Dulian P, Nosal A, Domagała J. Effects of reagents nature on mechanochemical synthesis of calcium titanate. *J Therm Anal Calorim.* 2010; 101(2): 471-477.
- [10] Ralphs K, Hardacreand C, James S. Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chem Soc Rev.* 2013; 42: 7701-7718.
- [11] Lazarević Z, Bobić J, Romčević N, Paunović N, Stojanović B. Study of Barium Bismuth Titanate Prepared by Mechanochemical Synthesis. *Sci Sinter.* 2009; 41: 329-335.
- [12] Đorđević N, Obradović N, Filipović S. Kinetika mehanohemijske sinteze barijum-titanata, *Tehnika.* 2011; 66(3): 367-371.
- [13] Li X, Shih W. Size Effects in Barium Titanate Particles and Clusters. *J Am Ceram Soc.* 1997; 80(11): 2844-2852.
- [14] Obradović N, Filipović S, Pavlović V, Mitrić M, Marković S, Mitić V, Đorđević N, Ristić M. Isothermal sintering of barium-zinc-titanate ceramics. *Ceram Int.* 2011; 37(1): 21-27.
- [15] Pavlović V, Nikolić M, Nikolić Z, Branković G, Živković Lj, Pavlović V, Ristić M. Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated BaTiO₃ ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27(2-3): 575-579.



- [16] Stojanović B, Pavlović V, Pavlović VP, Đurić S, Marinković B, Ristić M. Dielectric properties of barium-titanate sintered from tribophysically activated powders. *J Eur Ceram Soc.* 1999; 19 (6-7): 1081-1083.
- [17] Tkacova K. *Mechanical activation of minerals*. Amsterdam, New York, Elsevier; 1989.
- [18] Yangyun S, Brook RJ. Mechanism of reactive sintering of aluminium nitride. *Sci Sinter.* 1985; 17: 35-47.
- [19] Zdujic M, Poleti D, Jovalekic C, Karanovic L. The evolution of structure induced by intensive milling in the system 2Bi(2)O(3) center dot 3TiO(2). *J Non-Cryst Solids.* 2006; 352(28-29): 3058-3068.
- [20] Bobić J, Vijatović M, Rojac T, Stojanović B. Characterization and properties of barium bismuth titanate. *Process Appl Ceram.* 2009; 3(1-2): 9–12.
- [21] Stojanovic B, Paiva-Santos C, Cilense M, C. Valekic J, Lazarevic Z. Structure study of Bi₄Ti₃O₁₂ produced via mechanochemically assisted synthesis. *Mater Res Bull.* 2008; 43: 1743–1753.
- [22] Kudłacik-Kramarczyk S, Drabczyk A, Głąb M, Dulian P, Bogucki R, Miernik K, Sobczak-Kupiec A, Tyliczszak B. Mechanochemical Synthesis of BaTiO₃ Powders and Evaluation of Their Acrylic Dispersions. *Materials.* 2020; 13(15): 3275.
- [23] Buscaglia V, Randall C. Size and scaling effects in barium titanate. *J Eur Ceram Soc.* 2020; 40: 3744–3758.
- [24] Barber P, Balasubramanian S, Anguchamy Y, Gong S, Wibowo A, Gao H, Ploehn H, Loye H. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. *Materials.* 2009; 2:1697–1733.
- [25] Wei X, Liu Y, Zhao D, Ge S. 3D printing of piezoelectric barium titanate with high density from milled powders. *J Eur Ceram Soc.* 2020; 40(15): 5423-5430
- [26] Ziegmann A, Schubert D. Influence of the particle size and the filling degree of barium titanate filled silicone elastomers used as potential dielectric elastomers on the mechanical properties and the crosslinking density. *Mater Today Commun.* 2018; 14: 90–98.
- [27] Berbenni V, Mariniv A, Bruni G. Effect of Mechanical Activation on the Preparation of SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ Ceramics from the Solid State Systems SrCO₃–TiO₂. *J Alloy Compd.* 2001; 329(1–2): 230–238.
- [28] Wang J, Yin S, Zhang Q, Saito F, Sato T. Mechanochemical synthesis of SrTiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction. *J Mater Chem.* 2003; 13: 2348-2352.
- [29] Wang J, Yin S, Zhang Q, Saito F, Sato T. Mechanochemical Synthesis and Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped SrTiO₃. *J Ceram Soc Jpn.*, 2004; 112(5): 1408-1410.
- [30] Živojinović J, Pavlović V, Kosanović D, Marković S, Krstić J, Blagojević V, Pavlović V. The influence of mechanical activation on structural evolution of nanocrystalline SrTiO₃ powders. *J Alloy Compd.* 2017; 695: 863-870.
- [31] Wang TX, Liu SZ, Chen J. Molten salt synthesis of SrTiO₃ nanocrystals using nanocrystalline TiO₂ as a precursor. *Powder Technol.* 2011; 205: 289–291.
- [32] Avvakumov EG. *Mekhanicheskie metody aktivacii khimicheskikh procesov*, Moskva, SSSR, Akademii Nauk; 1986.
- [33] Boldyrev VV. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics*, 1993; 63-65: 537-543.
- [34] Glasstone S. *Textbook of Physical Chemistry*. Lancaster, PA Lancaster Press; 1967.
- [35] Filipovic S, Obradovic N, Pavlović V, Markovic S, Mitrić M, Ristic M. Influence of Mechanical Activation on Microstructure and Crystal Structure of Sintered MgO-TiO₂ System. *Sci Sinter.* 2010; 42(2): 143-151.
- [36] Filipovic S, Obradovic N, Kosanovic D, Pavlovica V, Djordjevic A. Sintering of the mechanically activated MgO-TiO₂ system. *J Ceram Process Res.* 2013; 14(1): 31-34.
- [37] Nikzad L, Ghofrani S, Majidian H, Ebadzadeh T. Effect of Ball Milling on Reactive Microwave Sintering of MgO-TiO₂ System. *ACERP.* 2016; 2(3): 25-28.
- [38] Khalajabadi S, Rafiq M, Kadir A, Izman S, Bakhsheshi-Rad H, Farahany S. Effect of mechanical alloying on the phase evolution, microstructure and bio-corrosion properties of a Mg/HA/TiO₂/MgO nanocomposite. *Ceram Int.* 2014; 40(10): 16743-16759.
- [39] Bhuyan R, Sahoo P, Basanta K, Sarangi A. Structural and Thermal Study of Mg₂TiO₄ Nanoparticles Synthesized by Mechanical Alloying Method. *Micro Nanosyst.* 2020; 12(2): 87-91.
- [40] Yang H, Zhihong L, Yumei Z. Effect of MgO–TiO₂–SiO₂ additions on in-situ anisotropic grains growth and mechanical properties of corundum abrasive using pseudo-boehmite as raw material. *Ceram Int.* 2020; 46 (2): 1934-1939.
- [41] Khalajabadi S, Kadir M, Izman S, Yusop M. Facile fabrication of hydrophobic surfaces on mechanically alloyed-Mg/HA/TiO₂/MgO bionanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 2015; 324: 380-392.
- [42] Vidojković V. *Proučavanje mehanizma i kinetike mehanohemijske sinteze neorganskih soli kod reakcija neutralizacije*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu; 2001.
- [43] Filipović S, Obradović N, Pavlović V, Marković S, Mitrić M, Mitrović N. Sintezna magnezijum titanata mehanohemijomskom metodom. *Tehnika.* 2014; 23 (5): 727-731.

ABSTRACT**Investigation of the impact of mechanical activation on synthesis of the MgO-TiO₂ system**

Nataša G. Đorđević^{1*}, Milica M. Vlahović², Sanja D. Martinović², Slavica R. Mihajlović¹, Nenad M. Vušović³ and Miroslav D. Sokić¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

³*University in Belgrade, Technical Faculty in Bor, Bor, Serbia*

(Technical paper)

In this study, a mixture of magnesium oxide and titanium dioxide was mechanically activated in order to investigate the possibility of mechanochemical synthesis of magnesium titanate. Mechanical activation was performed for 1000 min in a high-energy vibro mill (type MH954/3, KHD Humboldt Wedag AG, Germany). The mill is equipped with housing having a horizontally placed shutter. The cylindrical stainless steel working vessel, with inner dimensions of 40 mm in height and 170 mm in diameter, has working elements consisting of two free concentric stainless steel rings with a total weight of 3 kg. The engine power is 0.8 kW. Respecting the optimal amount of powder to be activated of 50-150 g and the stoichiometric ratio of the reactants in the equation presenting the chemical reaction of magnesium titanate synthesis, the starting amounts were 20.2 g (0.5 mol) of MgO and 39.9 g (0.5 mol) TiO₂. During the experiments, X-ray diffraction analysis of the samples taken from the reaction system after 60, 180, 330, and 1000 min of mechanical activation was performed. Atomic absorption spectrophotometry was used for chemical composition analysis of samples taken at different activation times. Based on the X-ray diffraction analysis results, it can be concluded that the greatest changes in the system took place at the very beginning of the mechanical activation due to the disturbance of the crystal structure of the initial components. X-ray diffraction analysis of the sample after 1000 min of activation showed complete amorphization of the mixture, but diffraction maxima characteristic for magnesium titanate were not identified. Therefore, the mechanical activation experiments were stopped. Evidently, the energy input was not sufficient to overcome the energy barrier to form a new chemical compound - magnesium titanate. The failure to synthesize magnesium titanate is explained by the low negative Gibbs energy value of -25.8 kJ/mol (despite the theoretical possibility that the reaction will happen), as well as by the amount of mechanical energy entered into the system during activation which was insufficient to obtain the reaction product. Although the synthesis of MgTiO₃ was not achieved, significant results were obtained which identify models for further investigations of the possibility of mechanochemical reactions of alkaline earth metals and titanium dioxide.

Keywords: high energy vibrating mill; magnesium titanate; amorphization; X-ray structural analysis