

MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA SISTEMA $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$

Sinterovanjem sistema $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ dobija se kordijerit, koji zbog svojih svojstava predstavlja izuzetno atraktivan keramički materijal. U cilju ispitivanja mogućnosti sniženja temperature formiranja kordijerita tokom procesa sinterovanja, izvršena su preliminarna ispitivanja mehanohemijske aktivacije stehiometrijske smeše polaznih komponenti. Efekti mehanohemijske aktivacije su praćeni termogravimetrijskom i diferencijalnom termijskom analizom. Specifična površina mehanički aktivirane smeše prahova je određivana BET i Coulter metodom. Kinetika povećanja specifične površine je analizirana tzv. Boltzmann-ovim modelom. Utvrđeno je da se sa povećanjem vremena aktivacije, temperature na kojima se uočavaju fazne promene pomeraju ka nižim vrednostima. FFT IR analiza mehanohemijski aktiviranog praha nakon 24 meseci je pokazala da nije došlo do bitnih promena tokom "starenja" materijala. Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj studiji može se zaključiti da je mehanohemijska aktivacija imala uticaja na tretiranu praškastu smešu, pa se očekuje da se ovaj uticaj odrazi i na sniženje temperature formiranja kordijerita tokom procesa sinterovanja.

Kordijerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ima veoma nizak koeficijent toplotnog širenja ($20 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$), nisku dielektričnu konstantu (~ 5), a takođe je poznat po dobrim mehaničkim osobinama [1]. Zbog ovakvih svojstava može se koristiti u proizvodima koji se podvrgavaju visokim temperaturama [2–6] i u semikonduktorskim nosačima [7,8].

Temperaturni opseg sinterovanja kordijerita je veoma uzak (1300–1400 °C). Mnoga istraživanja su imala za cilj da snize temperaturu sinterovanja ovog materijala. Osnovnim komponentama kordijeritne smeše se često dodaju različiti aditivi koji imaju nižu tačku topljenja od komponenata koje sadrži kordijeritna smeša, kako bi prisutna tečna faza omogućila bolji kontakt među reaktantima. Tako se kordijeritu dodaju oksidi bora, fosfora, titanijuma, bizmuta i drugih metala čiji je atomski radijus dovoljno veliki da se ne ugrađuje u kristalnu rešetku kordijerita [9].

Preliminarna istraživanja su pokazala značajan uticaj mehanohemijske aktivacije na sniženje temperature sinterovanja polaznih komponenata (kaolin, kvarc, bazni magnezijum karbonat) [10]. Mehanohemijski aktiviran uzorak sadrži više energije u odnosu na neaktivirane polazne komponente. Tokom mehanohemijske aktivacije dolazi do usitnjavanja materijala, narušavanja kristalne rešetke i pojave defekata, što povećava mogućnost da se prilikom zagrevanja fazne promene uoče na nižim temperaturama od uobičajenih [11]. Pored toga, mehanohemijska aktivacija može imati uticaja i na krajnja, naročito električna,

svojstva sinterovanog materijala, pa je od izuzetnog značaja upoznati se sa promenama do kojih dolazi prilikom mehanohemijske aktivacije sistema $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

EKSPERIMENTALNI RAD

Za pripremu polazne kordijeritne smeše korišćeni su prahovi magnezijum oksida (Euro-hemija, Beograd), aluminijum oksida (Aluminijumski kombinat, Podgorica) i silicijum oksida (Bela Reka). Hemijski sastav polaznih komponenata dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav polaznih komponenti
Table 1. Chemical composition of starting components

	Gubitak žarenj- em %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
Al ₂ O ₃	0,18	0,17	99,19	0,089	0,07	0,049	0,236	0,012
MgO	–	–	–	–	1,40	98,60	–	–
SiO ₂	2,22	96,10	0,14	0,243	0,112	–	0,047	1,16

Smeša prahova stehiometrijskog sastava $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ je homogenizovana i mehanohemijski aktivirana mlevenjem u laboratorijskom cilindričnom keramičkom mlinu sa kuglama na sopstveni pogon proizvođača VEB.

Mlevenje je vršeno u trajanju od 5, 15, 30, 60, 120 i 240 minuta (tabela 2). Uzorci A1, A3, A5 i A6 su podvrgnuti termogravimetrijskoj i diferencijalnoj termijskoj analizi u temperaturnom opsegu 20–1500 °C, sa brzinom zagrevanja 10 °C/min.

Adresa autora: N. Đorđević, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd
E-mail: n.djordjevic@itnms.ac.yu
Rad primljen: Novembar 23, 2006.
Rad prihvaćen: Mart 05, 2007.

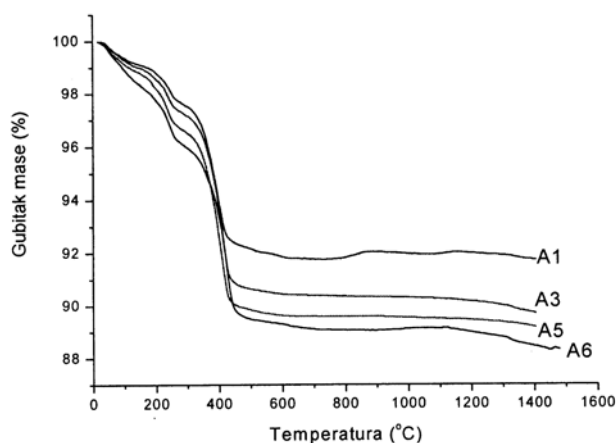
Tabela 2. Oznake uzoraka polazne smeše prahova sastava $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ koji su mehanohemijski (tribofizički) aktivirani u vibro-mlinu

Table 2. The sample labels of the starting $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ powder mixture mechanochemically activated for various milling times

Oznaka uzorka	Vreme mlevenja (min)
A1	5
A2	15
A3	30
A4	60
A5	120
A6	240

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati TG analize kordijeritne smeše mehanohemijski aktivirane različito vreme koja je stajala na vazduhu u trajanju od 24 meseci prikazani su na slici 1. U tom vremenskom periodu moglo je da dođe do apsorpcije vlage i ugljen dioksida iz atmosfere od strane magnezijum oksida i stvaranja magnezijum hidroksi karbonata. Ako bi se pokazalo da stajanjem na vazduhu dolazi do promena na mehanohemijski aktiviranim prahovima, tj. dolazi do tzv. "starenja" materijala, onda je neophodno proces sinterovanja raditi neposredno nakon mehanohemijske aktivacije, a eventualno skadištenje prahova raditi u inertnoj atmosferi. Međutim, ako vreme odlaganja prahova nema uticaja na sinterovanje, onda je procedura jednostavnija, odnosno proces sinteze – koji utiču na strukturu, a potom i na svojstva materijala dobijenog naknadnim sinterovanjem.



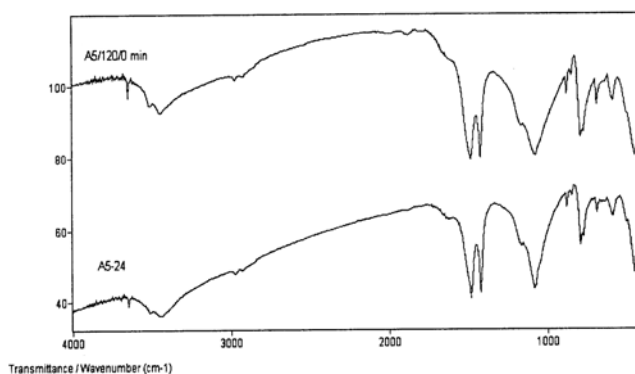
Slika 1. TG krive uzoraka A1, A3, A5 i A6 mehanohemijski aktiviranih 5, 30, 120 i 240 min, nakon "starenja" u trajanju od 24 meseci

Figure 1. TG curves of the samples A1, A3, A5 and A6 mechanochemically activated for 5, 30, 120 and 240 min, and after "aging" for 24 months

Proučavanjem TG dijagrama uočena su tri karakteristična smanjenja mase. Prvi se uočava na temperaturama do 100 °C i predstavlja izdvajanje vlage, pri čemu promena mase za sve ispitivane uzorke iznosi oko 1%, bez obzira na vreme aktivacije. Drugi gubitak se uočava u opsegu temperature od 230 do 300 °C i iznosi od 1 do 3% u zavisnosti od vremena aktivacije uzorka. Treći gubitak koji je jako izražen i predstavlja najveće promene u sistemu, uočava se na temperaturi od 390 do 420 °C, i iznosi od 4% za uzorak A1, do 6% za uzorak A6. Gubitak mase povećava sa povećanjem vremena aktivacije, tako da je ukupan gubitak mase od 8 do 12 % za uzorke aktivirane od 5 min do 240 min.

Uticaj vremena odlaganja tj. "starenja" (relaksacije) na hemijski sastav aktiviranih komponenata je raden FFT IR analizom. Ova analiza je pokazala da prisutne nečistoće ne pripadaju karbonatima, odnosno hidroksidima magnezijuma, već su posledica vezane vlage, odnosno karbonatne nečistoće (slika 2). Pošto se radi o polaznim komponentama, pretpostavlja se da se radi o površinskoj adsorpciji vlage i CO_2 iz atmosfere, pri čemu se stvaraju relativno nestabilna jedinjenja hidromagnezita. Prema tome, "starenje" (relaksacija), odnosno vreme stajanja aktiviranih uzoraka ne bi trebalo da ima bitnog uticaja na proces sinterovanja. S obzirom na dobijene rezultate IR analize, može se zaključiti da bez obzira na dužinu vremena relaksacije, odnosno vremena koje prođe od momenta aktivacije, aktiviran uzorak ne trpi bitne promene do momenta korišćenja datog uzorka za sinterovanje. Ovim je eliminisan neželjeni faktor u procesu sinteze, a time i eventualne promene strukture i svojstava.

Uparedo sa TG analizom radena je i diferencijalna termijska analiza, pri čemu je namera bila da se ispituju promene u aktiviranom sistemu u temperaturnom opsegu sinterovanja, tj. do 1500 °C. U ovim

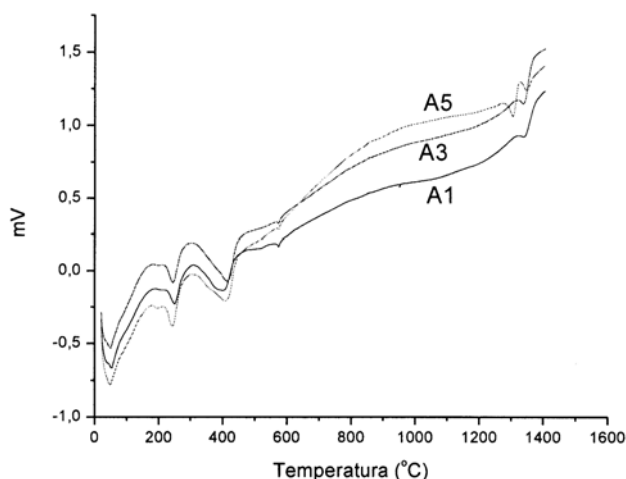


Slika 2. Uparedni FFT IR dijagram uzorka aktiviranog 120 min nakon "starenja" (relaksiranja) u trajanju od 24h i 24 meseca

Figure 2. FFT IR diagram of the samples activated 120 min, after "aging" ("relaxing") for 24 h and 24 months

ispitivanjima su korišćeni uzorci A1, A3, A5 i A6, tj. prahovi aktivirani 5, 60, 120 i 240 min.

Zbirni dijagram DTA za uzorke A1, A3 i A5 dat je na slici 3. Uočava se da se svi ispitivani uzorci ponašaju slično, odnosno da ne postoje bitnije razlike u temperaturnom opsegu do 600 °C. U temperaturnom opsegu od 1200 do 1400 °C, uočava se blago pomeraње endotermnih pikova prema nižim temperaturama.



Slika 3. DTA krive uzoraka A1, A3 i A5 mehanohemijski aktiviranih 5, 30 i 120 min

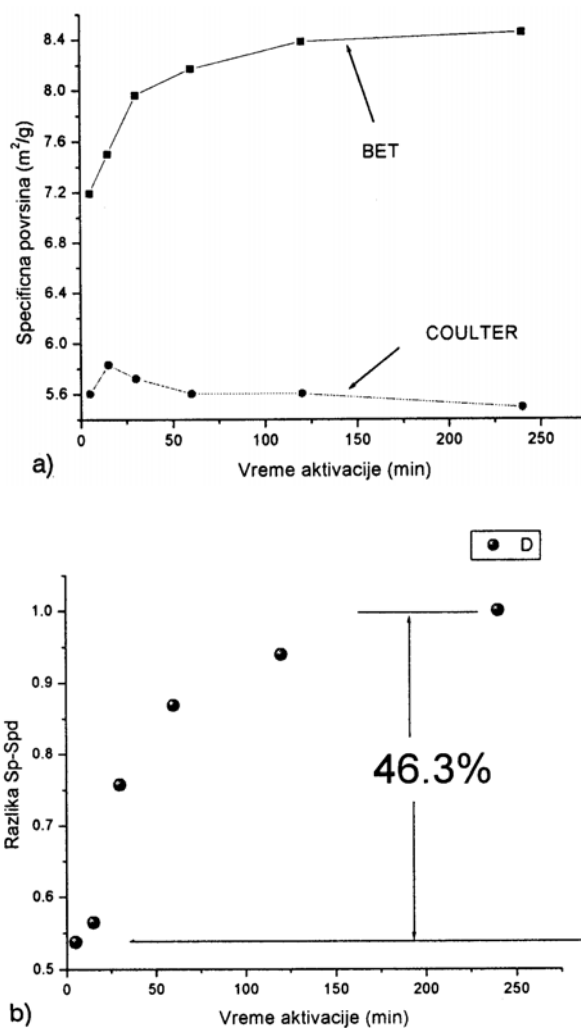
Figure 3. DTA curves of the samples A1, A3 and A5 mechanochemically activated for 5, 30 and 120 min

Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da će tokom procesa sinterovanja aktiviranog sistema doći do snižavanja temperature formiranja kordijerita u sistema $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ sa povećanjem vremena aktivacije.

Rezultati analize BET metodom su pokazali da specifična površina uzorka A1, aktiviranog 5 min iznosi $7,19 \text{ m}^2/\text{g}$, i da vrednosti specifične površine rastu da bi uzorak A6, aktiviran 240 min imao specifičnu površinu $8,45 \text{ m}^2/\text{g}$. Ovo ukazuje na činjenicu da mlevenjem dolazi do povećava reakcionih površina oksida smeše.

Rezultati merenja specifične površine prahova BET metodom (slika 4) pokazuju da je pod uticajem mehanohemijske aktivacije došlo do povećanja specifične površine, tretiranih prahova (slika 4a). Povećanje specifične površine iznosi 17,5%. Zapaža se da BET metoda daje vrednosti specifične površine veće i do 46% od onih određenih Coulter metodom (slika 4b).

Ova razlika u skladu je sa predviđanjima, s obzirom da se za izračunavanje specifične površine Coulter metodom koristi srednji prečnik sfere, pa dobijeni rezultati predstavljaju idealnu spoljašnju površinu sfere čiji je prečnik jednak srednjem prečniku čestice.

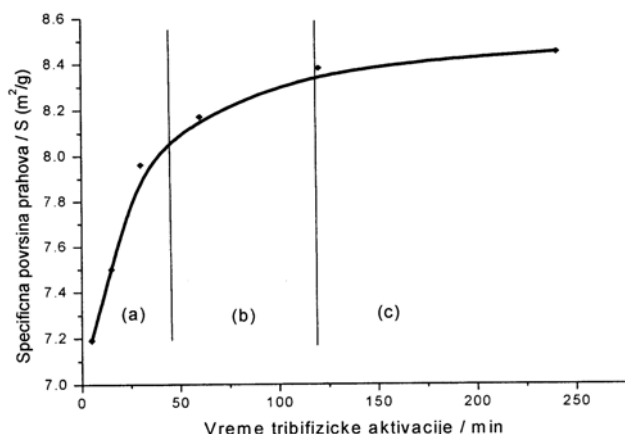


Slika 4. Poređenje BET i Coulter metode određivanja specifične površine prahova mehanohemijski aktiviranih različito vreme (a) i razlika između vrednosti određenih BET i Coulter metodom (b)

Figure 4. Specific surface as a function of mechanochemical activation time determined by BET and Coulter Counter method (a) and differences between the values obtained by BET and Coulter Counter method (b)

Nadalje, rezultati određivanja specifične površine ovim dvema nezavisnim metodama sugerišu da u periodu mlevenja do 15 min dolazi do usitnjavanja čestica praha. Sa produženjem mlevenja, veličina čestica se bitno ne menja (Coulter metoda pokazuje čak neznatno smanjenje vrednosti specifične površine), a povećanje specifične površine je prvenstveno posledica povećanja "rapavosti" površine čestica.

Povećanje specifične površine prahova određene BET metodom u funkciji od vremena mehanohemijske aktivacije prikazano je na slici 5. Najveći stepen usitnjavanja i povećanja slobodne površine praha postignut je u prvih 50 min aktivacije (segment a, slika 5). U periodu od 50 do 120 min aktivacije (segment b, slika 5) specifična površina se i dalje povećava, da bi se nakon ovog perioda, daljim produženjem

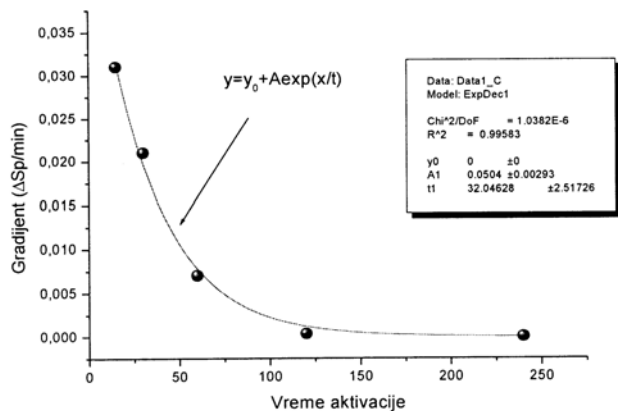


Slika 5. Specifična površina prahova (BET) u funkciji od vremena mehanohemijske (tribofizičke) aktivacije

Figure 5. Specific surface (BET) as a function of mechanochemical activation time

mlevenja, specifična površina neznatno povećala, (segment c, slika 5), pa se može smatrati da se maksimalna vrednost specifične površine dostiže nakon 120 min mlevenja.

Kinetika procesa povećanja specifične površine tokom mehanohemijske aktivacije može se pratiti promenom gradijenata (brzine) obrazovanja površine tokom unošenja energije u sistem (slika 6).



Slika 6. Gradijent promene specifične površine u zavisnosti od vremena mehanohemijske aktivacije

Figure 6. Gradient of specific surface as a function of mechanochemical activation time

Promena gradijenata može da ukaže i na odgovarajući otpor sistema unošenju energije mehanohemijskom aktivacijom. Na taj način analiziranjem modela moguće je dobiti i specifična svojstva korišćenih prahova, odnosno granične vrednosti promena, u ovom slučaju specifične površine usled aktivacije.

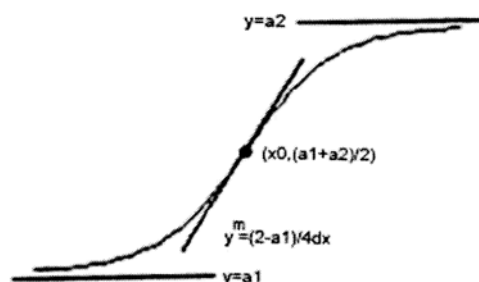
Brzina promene slobodne površine aktivirane polazne smeše prahova može se opisati sledećom kinetičkom jednačinom:

$$y = y_0 - A \exp(-kt)$$

gde je: y – gradijent, y_0 – polazni gradijent, k – konstanta brzine procesa, A – konstanta, t – vreme aktivacije.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata dobija se da je konstanta brzine procesa, $k = 0,0312 \text{ min}^{-1}$ što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [12]. Dobijena vrednost za konstantu $A = 0,05 \text{ m}^2/\text{gmin}$, bi trebala da ukaže na maksimalno moguću brzinu promene specifične površine u ispitivanom sistemu a koja se dešava u periodu između 0 i 5 minuta aktivacije. Analizom podataka prikazanih na slici 6, radi definisanja najveće moguće generisane specifične površine za istraživani sistem tokom aktivacije, nadeo je da se najbolji rezultati dobijaju korišćenjem tzv. Boltzmann–ovog modela [13].

$$y = \frac{a_1 + a_2}{1 + \exp\left(\frac{x-x_0}{dx}\right)} + a_2$$



Slika 7. Grafički prikaz parametara za Boltzmann–ov model

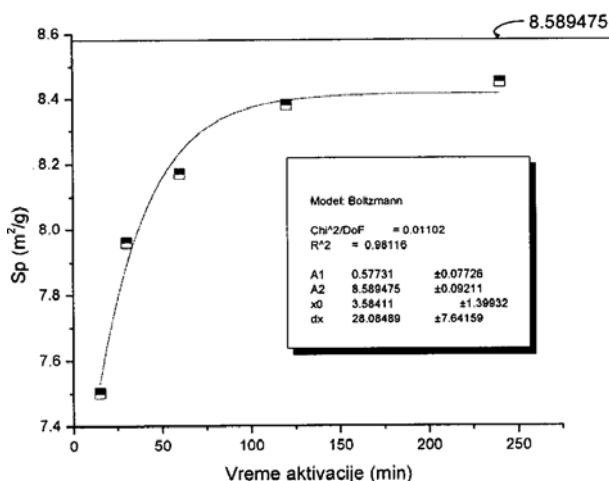
Figure 7. The parameter definition of Boltzmann model

Konstante a_1 i a_2 su asimptotske vrednosti koje treba da pokažu granice u kojima se kreću odgovarajuće promene, u konkretnom slučaju minimalna i maksimalna veličina specifične površine za ispitivani trokomponentni sistem. Rezultati analize prikazani su na slici 8, a vrednosti parametara u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti parametara Boltzmann–ovog modela

Parametar	Vrednost
a_1	$0,57 \pm 0,08$
a_2	$8,59 \pm 0,09$
x_0	$3,58 \pm 1,40$
dx	$28,08 \pm 7,64$
R^2	0,9812

Vrednost dobijena za granične vrednosti specifične površine pokazuju da maksimalna vrednost specifične površine koja se može dobiti mehanohemijskom aktivacijom iznosi $8,589 \text{ m}^2/\text{g}$. Ako se uzme u obzir da su vrednosti specifične površine posle 120 min aktivacije iznosile preko $8 \text{ m}^2/\text{g}$, može se smatrati da je time i dobijena objektivna praktična



Slika 8. Zavisnosti specifične površine od vremena mekanohe-mijske aktivacije; kvadratići – ekperimentalne vrednosti; puna linija – Boltzmann–ov model

Figure 8. The dependence of specific surface on mechanochemical activation time: agreement between experimental values and fitting by Boltzmann model

mera vremena aktivacije posle koga dodavanje energije ima minimalan uticaj na promene u sistemu.

Vrednost parametra a_1 predstavljala bi inicijalnu teoretsku vrednost specifične površine polaznih prahova koja za analizu prikazanu u ovom radu nije od značaja. Vrednost parametra x_0 označava vreme za koje se dostiže polovina vrednosti opsega specifičnih površina definisanih modelom (od 0,5 do 8,58 m^2/g). Znajući da je eksperimentalna vrednost specifična površina nakon 5 min aktivacije 7,19 m^2/g , to se vrednost x_0 , čini realna.

ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem je utvrđeno da mekanohe-mijska aktivacija ima evidentan uticaj na promene koje se uočavaju prilikom zagrevanja sistema $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ do temperatura koje odgovaraju temperaturama sinterovanja kordijerita. TG analizom je utvrđeno da je za vremena aktivacije od 5 do 240 minuta pad mase od 8 do 12% a kao posledica desorbovanja vlage i ugljen dioksida sa površine aktiviranih uzoraka, što je potvrđeno i FFT IR analizom.

BET metodom je utvrđeno da dolazi do značajnog povećanja specifične površine uzoraka sa vremenom aktivacije. Kinetika promene specifične površine je analizirana Boltzmann–ovim modelom. Konstanta brzine procesa izračunata iz ovog modela iznosi $0,0356 \text{ min}^{-1}$, što je nešto veća vrednost od one date u literaturi.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se pretpostaviti da je unošenjem energije u sistem mekanohe-mijskom aktivacijom, došlo prvobitno do usit-

njavanja makročestica na sitnije sisteme, da bi se, nakon ovog perioda uneta energija koristila za promene unutar kristalnog sistema, što dovodi do pojave defekata, prvo na površini kristalne rešetke, a zatim i u zapremini. Dislokacije i ostali defekti kristalne rešetke predstavljaju centre inicijacije daljih promena u sistemu.

Pretpostavljajući da se primenom mekanohe-mijske aktivacije stvaraju potencijalni centri za dalje transformacije, onda se sa razlogom mogu očekivati niže temperature sinterovanja za dobijanje željenog proizvoda. Sa aspekta trijade sinteza–struktura–svojstva treba analizirati dalje parametre sinteze i njihov uticaj na svojstva ispitivanog materijala. Samo kombinacijom parametara sinteze uz poznavanje strukture poznatog materijala mogu se dobiti materijali poznatih svojstava.

ZAHVALNICA

Rad je urađen u okviru projekata, 142023 i 142011 Ministarstva nauku i zaštite životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] A.I. Kingon, R.F. Davis, Engineer Materials Handbook, vol. 2. "Ceramics" edited by S. J. Schneider, Jr., ASM International Metals Park, OH, p. 1191.
- [2] V.J. Powers, C.H. Drummond, Ceram. Eng. Sci. Proc. **7** (1986) 969.
- [3] I. Warsworth, R. Stevens, J. Eur. Ceram. Soc. **9** (1992) 153.
- [5] M. Pinero, M. Atik, J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids **147–148** (1992) 1523.
- [6] D. Kervadec, M. Coster, J.L. Chermant, Mater. Res. Bull. **27** (1992) 967.
- [7] N. Clausen, G. Petzow, J. Phys. (Paris) **47** (1986) 693.
- [8] R.R. Tumulala, J. Am. Ceram. Soc. **74** (1991) 895.
- [9] S.H. Knickerbocker, A.H. Kumar, L.W. Herron Am. Ceram. Soc. Bull. **72** (1993) 90.
- [10] R.D. Murer, J. Appl. Phys. **33** (1962) 2132.
- [11] N. Đorđević, M.M. Ristić, Lj. Pavlović, M. Lazić, J. Stojanović, TEOTES, IV konferencija "Teorija i tehnologija sinterovanja" 2001., str. 25.
- [12] N. Đorđević, Uticaj sinteze i strukture elektronske keramike na funkcionalna svojstva elektronskih komponenti, doktorska disertacija, Tehnički fakultet, Čačak, 2006.
- [13] Y. Sung, J. Mater. Sci. **31** (1996) 5421.
- [14] M. Stojanović, Statistička obrada odataka, Naučna knjiga, Beograd, 1992.

SUMMARY**MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ SYSTEM**

(Scientific paper)

Nataša Djordjević¹, Predrag Jovanić²

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

²Institut za zaštitu bilja i životnu sredinu, Beograd

Cordierite, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, due to its properties is very attractive material, particularly as an electronic ceramics. However, synthesis of cordierite by sintering required fairly high and narrow temperature range of 1300–1400 °C. In this work, preliminary investigation on the mechanochemical activation of powder mixture of starting components in stoichiometric ratio i.e. $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ have been carried out in an attempt to decrease formation temperature of cordierite during the sintering process. The effects of mechanochemical activation have been followed by TG and DTA analysis. Specific surface of mechanochemically activated powder mixture up to 240 min of milling, have been measured by BET and Coulter Counter method. The kinetics of BET specific surface increase was analyzed by Boltzmann model. The effect of "aging" of mechanochemically activated powders has been investigated by FFT IR spectroscopy on the samples, storage in air for 24 h and 24 months, and it was revealed that samples did not show any significant changes after 24 months. From the results obtained in this study it may be expected that subsequent sintering process will be promoted whereby the formation temperature of cordierite will be decreased by such pretreatment of the starting cordierite mixture.

Key words: Cordierite • Mechanochemical activation • BET specific surface • Coulter Counter Method •

Ključne reči: Kordijerit • Mehanohemijaska aktivacija • BET specifična površina • Coulter metoda •