

PRIMENA MEHANOHEMIJE U KERAMIČKIM PROCESIMA

Emilija Kostić, Šandor Kib, Slavica Zec.

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Lab.170, P.fah. 522, 11001 Beograd

Sadržaj - Izložene su promene karakteristika koje su pratile intenzivno mlevenje keramičkih prahova u vibracionom mlino. Predloženi su mehanizmi fizičkohemijskih procesa koji se u njemu odvijaju tokom mlevenja. Analizirani su i procesi koji teku tokom naknadnog termičkog tretmana delimično aktiviranih keramičkih prahova.

1. UVOD

Mehanohemijisku aktivaciju prati niz promena na tretiranom materijalu. Na koji način će se uneta mehanička energija manifestovati zavisi od sila koje deluju tokom mehaničkog tretmana praha (za dati uređaj) kao i niza eksperimentalnih uslova rada [1]. Naše iskustvo pri radu sa vibracionim laboratorijskim mlinom, koji udarcem i frikcijom doprinosi mehaničkoj aktivaciji ukazuje na niz promena karakteristika praha tokom mlevenja, o kojima će biti detaljnije govora. Takođe će se analizirati uticaj unete mehaničke energije sistemima koji se melju na odvijanje fazne transformacije i hemijske reakcije. Posebna pažnja biće posvećena procesima koji tokom naknadnog termičkog tretmana delimično aktiviranih prahova doprinose povećanom prinosu reakcionog produkta.

2. AKTIVNOST I REAKTIVNOST AKTIVIRANIH PRAHOVA

Aktivirana čvrsta tela raspolažu i termodinamički i strukturno nestabilnim rasporedom elemenata rešetke kristala što se odražava na povećanje slobodne energije sistema koji je mehanički tretiran. Aktivnost ili aktivno stanje [2] određuje razlika između slobodne energije aktiviranog materijala (G^*) i pomenute veličine za idealni kristal (G), tj.

$$\Delta G = G^* - G$$

Međutim, povećanje entalpije (ΔH), umesto viška slobodne energije, koja se može eksperimentalno odrediti [2], se smatra jednim od najvažnijih svojstava aktiviranog materijala, odnosno merom aktivnosti čvrstih tela. Pri eksperimentalnom radu se pokazalo da ovaj parametar ne može uvek da se dovede u korelaciju sa konstantnom brzinom reakcije, te je uveden dodatni parametar "efektivna specifična površina" koji bolje može, u nekim slučajevima, da definiše reaktivnost aktivnih prahova. Mada pomenuti parametri pružaju velik doprinos uspostavljanju veze između aktivnosti i reaktivnosti aktiviranog materijala,

pokazalo se da su glavni faktori povećane reaktivnosti efikasnost i mogućnost boljeg korišćenja viška slobodne energije. Stepem njenog iskorišćenja se vezuje za vrste i raspodelu strukturalnih defekata u aktiviranim prahovima, koji najviše doprinose razumevanju veze između aktivnosti i odvijanja niza procesa u prahastim sistemima [3].

3. SVOJSTVA PRAHOVA IZLOŽENIH MEHANIČKOJ AKTIVACIJI

Uneta mehanička energija dovodi, pre svega, već pri kraćim vremenima utiranja do sitnjenja čestica praha. Promene polaznih veličina čestica se mogu pratiti mikroskopskom analizom ali i promenom specifične površine (Tablica 1), koji pod uslovom da prahovi ne upu hemijske promene pri mlevenju, daje sa vremenom mlevenja. Predložene su različite jednačine za praćenje promene specifične površine sa vremenom mlevenja [1]. Sitnjenje čestica je često praćeno i aglomeracijom usitnjenih delova čestica, koje može da dovede i do smanjenja ovog parametra sa produženjem vremena mehaničkog utiranja. Brzina sitnjenja se može kontrolisati odabiranjem eksperimentalnih uslova rada, za dati keramički prah, kako se vidi iz priložene Tablice 1. Međutim, pokazalo se da u smešama prahova dolazi do ubrzanog sitnjenja mekše komponente nego u slučaju kada se sitni isključivo pomenuta komponenta. Često se razudnost: mlevenih čestica praha procenjuje računanjem srednje veličine čestica iz vrednosti specifične površine i poređenjem dobijenih vrednosti sa veličinama dobijenim mikroskopskim putem i rendgenskom metodom (koja daje vrednosti kristalita praha). Takođe su na raspolaganju mnogobrojni uređaji koji pružaju podatke o raspodeli veličina čestica u mlevenim prahovima.

Proces mehaničke aktivacije je praćen, često, i sunanjenjem kristalita polaznih prahova. Ovaj proces je izraženiji ukoliko polazni prah čine veći kristaliti bez većeg broja defekata. Mada se ovaj proces može kontrolisati eksperimentalnim uslovima rada, kod tvrdih prahova teče sporije. Usled intenzivnog dejstva sila trenja i udara od surane tela za mlevenje kristaliti koji se sune često apsorbuju znatnu količinu energije koje izaziva naprezanja u rešetki tokom mehaničke aktivacije (Tablica 2). Rendgenskom metodom se mogu pratiti kako sitnjenje kristalita, deformacija rešetke [4] tako i amorfizacija prahova izloženih intenzivnom mehaničkom tretmanu.

 Tablica 1. Specifična površina tokom mlevenja (m^2/g)

Prah	Vreme mlevenja (min)												
	0	2	5	7	15	30	60	90	120	300	420	600	1444
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10g	60.5	69.2	62.0	61.0	48.2	34.5	30.2	-	26.1			
	20g	60.5	71.8	71.5	70.5	61.1	61.0	51.6	-	43.0			
	50g	60.5	68.8	69.1	72.0	73.5	75.7	-	76.6	75.5	55.8		
TiO ₂	50g	9.5	-	11.5	-	12.4	15.3	16.8	17.5	19.2	21.8	22.5	23.6
b. MgCO ₃													
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50g	8.3	-	9.9	-	10.6	11.3	10.5	9.8	8.9	-	-	7.9
(spinel)													
b. MgCO ₃													
am. SiO ₂	10g	10.8	11.0	11.3	10.8	9.5	8.8	7.8	6.6	5.8			
(forsterit)													

Naime, u svim ispitivanim sistemima, nezavisno da li su jedno- ili višekomponentni, sa produženjem vremena mlevenja je primećeno podizanje bazne linije na difraktoogramima, što može da bude izazvano i amorfizacijom izvesnog dela čestica [5]. Pomenuto povećanje fona je brže raslo kod manjih količina mlevenog praha. Pri mlevenju $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ova veličina (pri $2\Theta = 54^\circ$) iznosi posle 120 minuta mlevenja 10g, 20g i 50g praha, 226 impulsa, 167 impulsa i 136 impulsa. Kod TiO_2 mlevenjem 50g praha fon je (pri $2\Theta = 26^\circ$) rastao od 180 impulsa, za polazni prah do 600 impulsa posle 10h mlevenja. U dvokomponentnim sistemima (bazni MgCO_3 i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) je pored porasta fona (pri $2\Theta = 26^\circ$) od 169 na 273 impulsa pri mlevenju od 0-10h (10g praha) dolazilo do potpunog iščezavanja difrakcionih linija baznog MgCO_3 (gde je moglo doći i do razgradnje), dok su korundne linije još egzistirale ali znatno slabijeg intenziteta. Prema tome, tokom mehaničkog tretmana je udeo vrlo sitnih čestica praha rastao sa porastom količine mehaničke energije predate prahu koji se melje. Podizanje bazne linije na difraktoogramima se može prihvatiti za relativno porođenje udela vrlo sitnih čestica praha koji se melje, dok tek radikalna distribuciona analiza može da ukaže na postojanje srodnosti kratkog dometa [5].

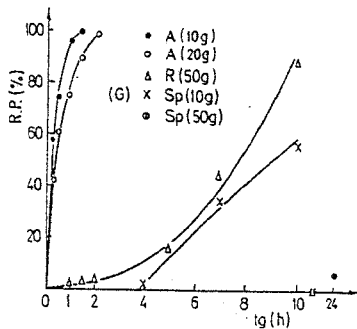
Pored smanjenja čestica praha i smanjenja kristalita (što je praćeno povećanjem defornacije rešetke) praha koji se melje, u slučaju smeša prahova izloženih intenzivnom mlevenju se postize njihova izuzetno dobra homogenizacija. Ono je efikasan postupak mešanja jer se može postići za kratko vreme sitnjenje svih komponenti smeše, ukoliko su slične tvrdoće, i njihova homogena raspodela usled intenzivnog vibriranja, ili pak oblaganje tvrde komponente mekšom.

Tablica 2. Veličina kristalita i naprezanje rešetke TiO_2 tokom mlevenja

	Vreme mlevenja			
	0	30	120	300
D (Å)	1550	1050	670	460
$\Delta \alpha$ (%)	0.095	0.05	0.07	0.15

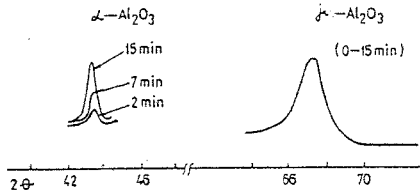
4. FIZIČKOHEMIJSKI PROCESI TOKOM MEHANIČKE AKTIVACIJE

Tokom intenzivnog mlevenja keramičkih sistema primećeni su razni fizikohemijski procesi zavisi od li su u pitanju termodinamički stabilne ili metastabilne faze, odnosno faze koje podleže i hemijskim promenama (sl. 1). Intenzivno mlevenje jednodimenzionalnih sistema kao što su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kvarc ili bazni MgCO_3 je pri kraćim vremenima tretiranja uslovljavalo porast specifične površine praha a pri dužem mlevenju - sitnjenje kristalita i defornaciju rešetke. Kod prva dva sistema je konstatovan kontinualni porast specifične površine, dok je kod baznog MgCO_3 posle 30 minuta mehaničkog tretiranja primećeno smanjenje ove karakteristike kao posledica njegove postepene razgradnje praćene aglomeracijom. Međutim, izlaganje $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ intenzivnom mlevenju, čije su polazne čestice bile 5 μm a kristaliti 58Å, je pri eksperimentalnom radu sa većom količinom praha (50g) dovelo samo do sitnjenja čestica bez znatnih hemijskih promena. Pri mlevenju manjih količina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sl.1) sitnjenje čestica praha je proicalo znatno brže i usled intenzivnog delovanja sila trenja i udara usitnjene čestice su gubile kristalnu vodu, prelazeći kroz δ - i Θ - Al_2O_3 u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, već posle 2 min. mlevenja. Veličina kristalita nastale nove faze



Sl.1. Prinos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), rutila R i spinela (Sp) tokom mlevenja

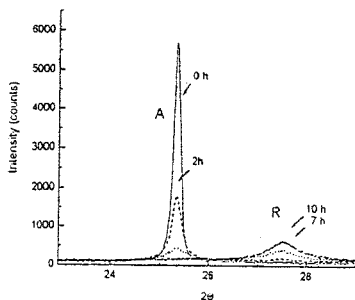
bila je iznad 200 Å (sl.2) iz čega proističe da su nukleusi novonastale faze rasli u okviru čestica praha [obzirom da su veličine čestica dobijene iz BET specifične površine (Tablica 1) približno ovih dimenzija]. Smanjenje specifične površine prahova sa porastom količine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ukazuje na odsustvo mikroporoznosti unutar čestica $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Sl.2. Promena profila difrakcionih linija pri mlevenju 10g praha $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Prah TiO_2 , u formi anatasa, izložen mlevenju je prelazio u rutil. Veličina čestica polaznog praha se mlevenjem smanjivala, što je praćeno smanjivanjem i kristalita anatasa kao i defornacijom rešetke (Tablica 1 i 2). Kristaliti anatasa smanjeni ispod 400 Å i visokog stepena defornacije su tokom udara trpeli fazni prelaz u rutil. Obzirom na veličine kristalita rutila, najsitnije čestice anatasa su trpele faznu transformaciju (sl.3). U oba slučaja, za odvijanje fazne transformacije je prethodno bilo potrebno da se usine čestice (kristaliti) polaznog praha do određene veličine. Dalje unošenje mehaničke energije u rešetku usitnjenih prvobitnih kristala je dovelo do kidanja postojećih veza između izgrađivačkih elemenata i stvorilo uslove za nastajanje kristalita stabilnije faze čiji je broj rastao sa produženjem mlevenja. Kinetika nastajanja rutila i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne podleže postojećim kinetičkim relacijama za odvijanje procesa na

povišenim temperaturama [6] nego teče brzinom zavisnom od ogromnog broja parametara određenim eksperimentalnim uslovnima mla.



Sl.3. *Prostena profila difrakcionih linija anatasa (A) i rutila R pri mlevenju*

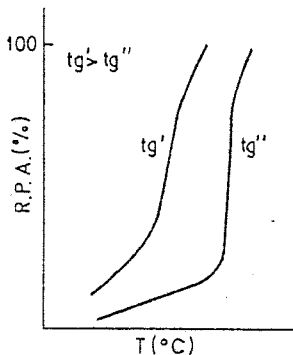
Praćene su fizičko-hemijske promene i u smešama prahova (dvokomponentni sistemima) tokom mehanohemijske aktivacije. U slučaju smeše baznog $MgCO_3$ i $\alpha-Al_2O_3$ (smeša za spinel) primenjeno je brže sitnjenje MgO komponente (naročito kada se radilo sa smešama od 10g), imada je dolazilo i do izvesnog sitnjenja kristalita Al_2O_3 . Praćenje vrednosti specifične površine spinelne smeše nam je ukazalo na njeno smanjenje posle 30 min. što govori o aglomeraciji sitnih čestica baznog $MgCO_3$ oko većih čestica Al_2O_3 . Spinelna faza je u smešama sa 50g detektovana posle znatno dužeg mlevenja, što takođe potvrđuje značaj eksperimentalnih uslova rada na kinetiku odvijanja ispitivane hemijske reakcije. Obzirom na uslove rada i korišćene sirovine smatramo da se hemijska veza javlja na dodiru većih čestica Al_2O_3 i baznog $MgCO_3$ usled inkorporacije Mg jona u površnu čestica Al_2O_3 , imajući u vidu brzinu sitnjenja obe komponente kao i uslove za delimičnu razgradnju baznog karbonata. Izvor potrebne energije za nastajanje kristalita sa rasporedom katjona i anjona spinelne strukture se može pripisati defonuciji rešetke Al_2O_3 [7]. Pri korišćenim uslovnima mehaničke aktivacije udeo spinelne faze je rastao sa produženjem vremena mlevenja, preko 7h, usled nastajanja sve većeg broja dovoljno sitnih čestica Al_2O_3 defonuisane rešetke [7].

U smešama baznog $MgCO_3$ i amorfno SiO_2 pri mehaničkoj aktivaciji (10g) do 4h nismo detektovali forsteritnu fazu. Konstatovano je usinjavanje kristalita baznog $MgCO_3$ čije difrakcione linije iščezavaju posle 1h mlevenja. Specifična površina se smanjuje posle 5 min. tretiranja ukazujući na mogućnost aglomeracije čestica prisutnih komponenti, iako rendgenska analiza ukazuje na njihovo sitnjenje koje uslovljava podizanje bazne linije difraktograma mlevenih smeša. Očekuje se dobra homogenizacija čestica komponenti smeše za forsterit kao i formiranje nukleusa reakcionog produkta, čiji broj treba da raste sa produženjem mehaničkog tretmana.

5. FIZIČKOHEMIJSKI PROCESI TOKOM ZAGREVANJA PRETHODNO AKTIVIRANIH PRAHOVA

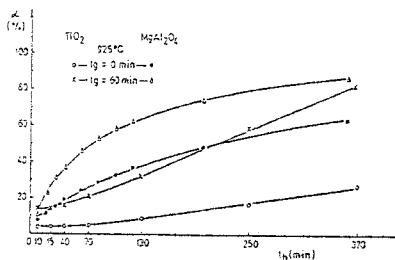
Pokazalo se da delimično aktivirani prahovi zahtevaju znatno manju termičku energiju za odvijanje već diskutovanih procesa

faznog prelaza ili hemijske reakcije. Ovi procesi i otpočinju na nižim temperaturama a i zahtevaju dovođenje manje toplotne energije da bi se odigrali do km^2 (sl.4). Formiranje forsterita, na primer, teče intenzivno na 600°C. Kinetička analiza ispitivanja



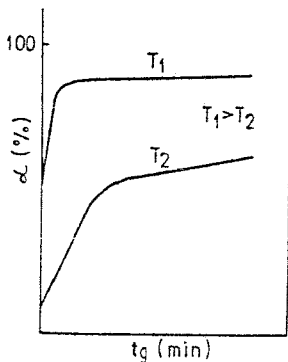
Sl.4. *Zavisnost količine reakcionog produkta od temperature*

procesa kod delimično aktiviranih prahova je potvrdila povoljan uticaj prethodne mehaničke aktivacije na brzinu ispitivanih procesa. Dobijeni podaci ukazuju da kod faznih transformacija najpre rastu nukleusi stvoreni mehaničkim putem, dok kod hemijskih reakcija formiranja spinela i forsterita kinetička analiza ukazuje na mehanizam difuzije jona kroz kristalnu rešetku [6] koji je takođe intenzivniji kod duže mlevenih prahova (sl.5).



Sl.5. *Udeo reakcionog produkta (α) - rutila i spinela - sa vremenom izotermnog žarenja (t₀)*

Očigledno je da se u svim ispitivanim sistemima već pri kraćim vremenima mlevenja, od nekoliko minuta, formiraju nukleusi nove faze, čiji broj raste sa produženjem trajanja mehaničke aktivacije. Nastali nukleusi ovih faza prerastaju u kristalite koji rastu na temperaturama na kojima se termička nukleacija ili difuzija jona u neaktiviranoj smeši znatno sporije odvija (kako ukazuju podaci dobijeni za mehanički netretirane prahove). Porastom temperature žarenja smanjuje se čekat dužine mlevenja na količinu nastalog reakcionog produkta (sl.6).



Sl.6. Udeo reakcionog produkta sa vremenom zmljevanja pri zagrevanju

6. REZIME

Procesi koji se odvijaju tokom mehaničke aktivacije podležu posebnim zakonitostima, zavisno od eksperimentalnih uslova rada i ne mogu se razmatrati kao termički aktivirane reakcije. I kinetika i mehanizmi razmatranih procesa su u tesnoj vezi sa delovanjem uvedene mehaničke energije koje uslovljava mikronizaciju čestica i fizičko-hemijsku promenu prvobitnih kristalita prahova, uključujući i amorfizaciju. Kod višekomponentnih sistema pomenuti procesi su praćeni homogenizacijom prisutnih prahova. Navedene promene su neophodan predušlov za stvaranje nukleusa nove faze ili novih hemijskih veza u sistemu.

Povoljan uticaj delimične mehaničke aktivacije ispitivanih jednokomponentnih i dvekomponentnih sistema na odvijanje razmatranih procesa pri naknadnom zagrevanju se prvenstveno

može pripisati rastu kristala mehaničkim putem nukleisane nove faze ili formirane nove hemijske veze. Ovaj proces je izrazitiji pri uslovima neznatnog uticaja termičke nukleacije ili difuzije jona. Sa pomalom temperature žarenja efekat prethodne mehaničke aktivacije se postepeno smanjuje.

LITERATURA

- [1] G.Hainike, Tribolohimija, Moskva, Mir, 1987.
- [2] K.Meier, Fizičko-himicheskaya kristalografija, Moskva, Metallurgiya, 1972.
- [3] M.Senna, The Evolution of Activity and Reactivity of Mechanically Treated Fine Powdered Materials, KONA, No.5 (1987) pp.76-81.
- [4] G.H.Williamson and W.H.Hall, X-Ray Line Broadening from Filled Al and W, Acta Met., 1 (1953) 22-31.
- [5] H.Klug, L.Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, N.York, John Wiley and Sons, 1954.
- [6] S.F.Hulbert, Models for Solid-State Reactions in Powdered Compacts, J.Brit.Cer.Soc., 6 (1969) 11-19.
- [7] P.Bar-On et al., Formation of Partially Inverse Mg-Al Spinel by Grinding MgO with γ -Al₂O₃, J.Therm.Anal., Vol.42 (1994) 207-217.

Abstract - Changes of ceramic powders characteristics proceeding intense grinding in vibratory mill were followed. Mechanisms of physicochemical processes developing in the powders during the grinding were suggested. Evolution of the processes during subsequent thermal treatment in partially activated ceramic powders was analyzed.

CERAMIC PROCESSES DURING MECHANICAL ACTIVATION

Emilija Kostić, Šandor KJš, Slavica Zec