

MEHANIČKA AKTIVACIJA PROCESA NASTAJANJA BaTiO<sub>3</sub>

Dejan Đurović, Šandor Kiš, Slavica Zec, Institut za nuklearne nauke "Vinča",

Laboratorija za materijale, P. fah 522, 11001 Beograd

Sadržaj - U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije na proces nastajanja BaTiO<sub>3</sub> iz BaCO<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>. Pokazano je da intenzivna aktivacija smeše reaktanata ubrzava proces nastajanja BaTiO<sub>3</sub>, što omogućava odvijanje procesa na nižoj temperaturi. Takođe je utvrđeno da tokom aktivacije, pored mikronizacije i amorfizacije, nastaju i značajnije strukturne promene koje su posebno izražene kod TiO<sub>2</sub>.

1. UVOD

Mehanička aktivacija praškastih sistema uzrokuje niz promena u tretiranom materijalu [1]. Ovako aktivirana čvrsta tela raspolažu termodinamički nestabilnim rasporedom elemenata rešetke kristala, što se odražava na povećanje G funkcije sistema, a samim tim može povoljno delovati i na hemijske promene tokom naknadnog termičkog tretmana [2]. U ovom radu su prikazani rezultati koji su postignuti pri termičkom tretmanu mehanički aktiviranih smeša BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, u cilju bližeg sagledavanja uticaja mehaničke aktivacije na proces formiranja BaTiO<sub>3</sub> pri naknadnom termičkom tretmanu.

2. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

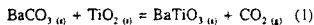
Polazni reaktanti su BaCO<sub>3</sub>, proizvod firme Zorka Š-bac (pro analysi), specifične površine 0.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> i TiO<sub>2</sub> (anatas) proizvod firme Merck (pro analysi), specifične površine 9.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Smeše u molskom odnosu BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> = 1 aktivirane su u vibracionom mlinu (Pulversette, Fritsch 9, sa WC telima) 30, 60 i 120 minuta. Punjenje mlina iznosilo je 10 g smeše.

Aktivirani prahovi karakterisani su termogravimetrijskom (TG), rendgensko-difrakcionom (XRD) analizom, merenjem specifične površine BET metodom i skening elektronskom mikroskopijom (SEM).

Ispresci smeše (25 MPa) sa različitim stepenima aktivacije u osnovnim eksperimentima su tretirani na 800 °C uz variranje vremena izotermnog žarenja. Dobijeni reakcioni produkti su karakterisani XRD analizom.

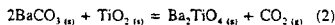
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Reakcija formiranja BaTiO<sub>3</sub> pri termičkom tretmanu ekvimolarne smeše prahova BaTiO<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> može se prikazati sledećom hemijskom jednačinom:

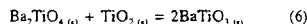
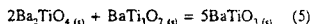
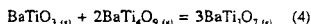
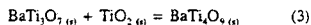


Mala količina BaTiO<sub>3</sub> se formira prvo reakcijom (1) na graničnoj površini između reaktanata. Posle ovog stupnja reakcija postaje difuziono kontrolisana, i dolazi do formiranja svih jedinjenja prikazanih na faznom dijagramu BaO-TiO<sub>2</sub>. Sva od tih jedinjenja

prisutna su istovremeno posle početnog stupnja reakcije, pri čemu se Ba<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub> formira u najvećoj količini po reakciji:



i sadržaj Ba<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub> raste sa produženjem vremena zagrevanja dok sav BaCO<sub>3</sub> ne proraguje. Tada počinje intenzivno formiranje BaTiO<sub>3</sub> dok ostala jedinjenja ne isčeznu iz sistema [3], što se može prikazati sledećim hemijskim jednačinama [3,4]:



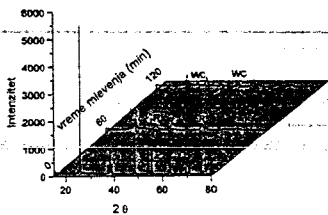
Osnovni eksperimenti, koji su na aktivnim prahovima izvedeni na 800°C uz brzo zagrevanje (uzorci su ubacivani u već temperiranu peć), potvrđuju očekivano povoljno dejstvo mehaničke aktivacije na kinetiku procesa formiranja BaTiO<sub>3</sub> (tabela 1). U cilju bližeg definisanja stanja reaktanata nakon aktivacije urađeni su i dodatni eksperimenti.

Tabela 1. Zavisnost masenog uдела BaTiO<sub>3</sub> od vremena izotermnog žarenja na 800°C kod različito aktiviranih smeša

| Vreme (min) | Maseni udeo BaTiO <sub>3</sub> (%) |                    |                    |                     |
|-------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|             | 0 min. aktivacije                  | 30 min. aktivacije | 60 min. aktivacije | 120 min. aktivacije |
| 0           | 0                                  | 0                  | 0                  | 0                   |
| 30          | 39.6                               | 81.0               | 81.4               | 94.6                |
| 60          | 54.4                               | 100                | 100                | 96.8                |

Oslanjajući se na definisani mehanizam reakcije uticaj mehaničke aktivacije na kinetiku procesa možemo analizirati na osnovu onih promena koje se dešavaju sa reaktantima kako u toku intenzivne aktivacije, tako i za vreme zagrevanja uzorka do temperature izotermnog žarenja.

U cilju dobijanja polaznih parametara izvršeno je ispitivanje procesa aktivacije 10 g čistih reaktanata. Pri tome je XRD analizom utvrđeno, da intenzitet difrakcionih linija anatas opada sa vremenom aktivacije i da se pojavljuju istovremeno difrakcione linije ortorombičnog TiO<sub>2</sub> (X-faza) i rutila (tetragonalna faza TiO<sub>2</sub>). Deformacija kristalne rešetke TiO<sub>2</sub> nije izračunata usled eksperimentalnih poteškoća, ali uočeni fazni prelazi su indirektan dokaz deformacije kristalita sve tri faze. Posle 120 minuta aktivacije u sistemu ostaje samo rutil (slika 1). Prisustvo osetne količine WC u smešama koje su aktivirane duže vreme je posledica trošenja delova mlina na bazi WC.



Slika 1. Difraktogrami polaznog  $TiO_2$  i aktiviranog 60 i 120 minuta

Aktivacijom  $BaCO_3$  nastaje značajnije naprezanje rešetke (tabela 2), dok njegova fazna transformacija nije uočena.

Tabela 2. Zavisnost naprezanja u rešetki  $BaCO_3$  od vremena aktivacije 10 g uzorka

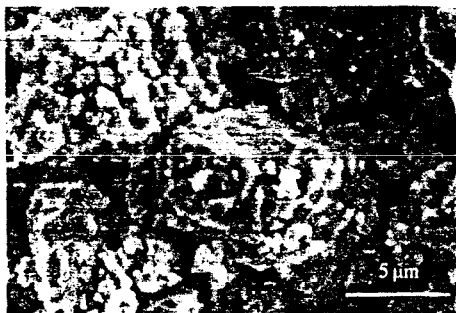
| Vreme aktivacije (min) | 0    | 30   | 60   | 120  |
|------------------------|------|------|------|------|
| Naprezanje (%)         | 0.29 | 0.38 | 0.69 | 0.17 |

TG analiza  $BaCO_3$  pokazuje razgradnju koja počinje na oko  $1130^\circ C$  uz formiranje  $BaO$ . Poređenjem rezultata TG analize aktiviranog i neaktiviranog  $BaCO_3$  je utvrđeno da pri aktivaciji ne dolazi do njegove razgradnje. XRD analizom aktiviranih smeša uočeno je da se intenzitet difrakcionih linija anatasa smanjuje tokom produženja vremena aktivacije uz istovremenu pojavu difrakcionih linija ortorombičnog  $TiO_2$ . Prisustvo difrakcionih linija rutila i  $BaTiO_3$  nije detektovano. Vrednosti specifične površine aktivirane smeše pokazuju da je došlo do aglomeracije sitnih čestica (tabela 3), što je potvrđeno SEM analizom (slika 2).

Tabela 3. Zavisnost specifične površine od vremena aktivacije

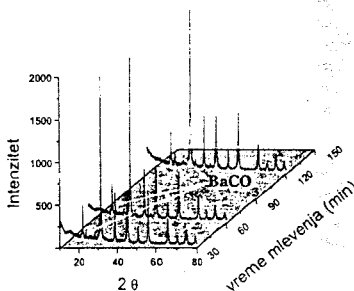
| Vreme aktivacije (min)          | 0    | 30  | 60  | 120 |
|---------------------------------|------|-----|-----|-----|
| Specifična površina ( $m^2/g$ ) | 5.24 | 2.2 | 2.3 | 2.5 |

Ovakvo stanje komponenta reakcije smeše nakon aktivacije može da utiče na brzine pojedinih reakcija na više načina. Smanjenje čestica u toku intenzivnog mlevenja dovodi do povećanja granične površine između reaktanata kao i do promene energetskog stanja te površine što će pri zagrevanju usloviti povećanje brzine početnog stupnja reakcije i formiranje znatno veće količine  $BaTiO_3$  u ovom stupnju. Pojava deformacije rešetke reaktanata ubrzava difuzione procese u sistemu tokom zagrevanja što utiče na brzinu drugog stupnja reakcije. Na osnovu ovoga možemo očekivati da će se proces formiranja  $BaTiO_3$  odigravati na nižim temperaturama kod aktiviranih reaktanata.



Slika 2. SEM mikrofotografija uzorka aktiviranog 30 minuta u vibracionom mlinu

U cilju praćenja faznih promena tokom termičkog tretmana aktiviranih smeša urađena je XRD analiza ispresaka smeše zagrevanih različito vreme na  $800^\circ C$ . Tipičan difraktogram je prikazan na slici 3.



Slika 3. Difraktogrami uzoraka aktiviranih 30, 60, i 120 minuta posle zagrevanja na  $800^\circ C$ , 1h

A analizom dobijenih difraktograma možemo zapaziti, da već nakon 30 minuta izotermnog žarenja u uzorku zaostaje samo neznatan udeo  $BaCO_3$  i dominiraju jake difrakcione linije  $BaTiO_3$ . Interesantno je istaći odsustvo  $Ba_2TiO_5$  pod uslovima ispitivanja, koji se u literaturi [3,4] navodi kao među produkt u procesu nastajanja  $BaTiO_3$ . Prisustvo neproreagovanog  $BaCO_3$  pored osnovne  $BaTiO_3$  faze nagoveštava, da kod aktiviranih smeša  $BaTiO_3$  se prvenstveno formira reakcijom između osnovnih komponenta bez značajnog udela  $Ba_2TiO_5$ , kao međuprodukta. Takva promena mehanizma reakcije može biti posledica granulometrijskog sastava (sitne čestice unutar aglomerata zbog intenzivnog mlevenja) i uticaja relaksacionih procesa na tok reakcije. Moguće je, da se relaksacioni procesi usled naglog zagrevanja odigravaju u malom intervalu vremena paralelno sa

reakcijom nastajanja titanatne faze i povoljno utiču na brzinu reakcije.

U oksidnim sistemima titanatne keramike poznato je da oblik u kome se javlja  $TiO_2$  utiče na brzinu hemijske reakcije [5]. Imajući to u vidu urađeni su eksperimenti u kojima je kao reaktant korišćen rutil (dobijen žarenjem polaznog  $TiO_2$  na  $1000^\circ C$  24h) umesto anatasa. XRD analizom ovako pripremljenog uzorka utvrđeno je da je reakcija sporija u odnosu na smeše sa anatasom. Odsustvo rutilne faze u smešama sa anatasom nagoveštava, da u reakciji sa  $BaCO_3$  prvenstveno učestvuje ortorombična faza  $TiO_2$ .

Ne ulazeći u detaljniju analizu kinetike reakcije formiranja  $BaTiO_3$  iz aktiviranih reaktanata, možemo istaći da tokom mehaničke aktivacije nastaje mikronizacija i naprezanje rešetke  $BaCO_3$ , dok  $TiO_2$  trpi i značajnije strukturne promene. Ovakvo stanje reaktanata povoljno utiče na brzinu reakcije, što omogućuje sintezu  $BaTiO_3$  na znatno nižoj temperaturi.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije na proces formiranja  $BaTiO_3$  iz  $BaCO_3$  i  $TiO_2$  možemo zaključiti:

1. Pri mehaničkoj aktivaciji nastaje mikronizacija i naprezanje  $BaCO_3$ , dok  $TiO_2$  trpi faznu transformaciju.
2. U reakciji sinteze  $BaTiO_3$  pri naknadnom termičkom tretmanu aktiviranih smeša prvenstveno učestvuje ortorombična faza  $TiO_2$ .
3. Mehanička aktivacija reaktanata ubrzava formiranje  $BaTiO_3$  pri naknadnom termičkom tretmanu bez značajnijeg prisustva  $BaTiO_4$ .

#### LITERATURA

- [1] G. Hainike, Tribohimiya, Moskva, Mir, 1987.
- [2] K. Meier, Fizičko-himicheskaya kristalografija, Moskva, Metallurgiya, 1972.
- [3] L. K. Templeton and J. A. Pask, "Formation of  $BaTiO_3$  from  $BaCO_3$  and  $TiO_2$  in Air and  $CO_2$ ," J. Amer. Ceram. Soc., vol. 42, 212, 1959.
- [4] G. Aliprandi, P. Nanni, M. Leoni, "Comparison of Different Techniques for the Preparation of Barium Titanate," Cer. Acta, vol. 6, n. 6, pp. 43-51, 1994.
- [5] M. J. Popović, Proc. Symposium on Ceramic, Alfred univ. Alfred N. Y. juna 1976, str. 422.

Abstract - In This paper the results on influence of mechanochemical activation on  $BaTiO_3$  formation from  $BaCO_3$  and  $TiO_2$  are presented. It was shown that intensive mixture activation make the  $BaTiO_3$  formation process faster, which enable the process to take place at the low temperatures. During activation, besides micronisation and amorphisation, remarkable structural changes were deduced, too, which were particularly outlined with  $TiO_2$ .

#### MECHANICAL ACTIVATION OF $BaTiO_3$ FORMATION PROCESSES

Dejan Đurović, Šandor Kiš, Slavica Zec