

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Светлана М. Илић

**СОЛ-ГЕЛ СИНТЕЗА И  
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МУЛИТА  
ДОПИРАНОГ ГВОЖЂЕМ**

Докторска дисертација

Београд, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Svetlana M. Ilić

**SOL-GEL SYNTHESIS AND  
CHARACTERIZATION OF IRON  
DOPED MULLITE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2018

## **МЕНТОРИ:**

др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

---

др Бранко Матовић, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

---

## **ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:**

др Снежана Грујић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

---

др Рада Петровић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

---

др Милица Пошарац - Марковић, научни сарадник,  
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

---

Кандидат:

Светлана М. Илић, дипл. инж. технологије

---

Датум одбране докторске дисертације: \_\_\_\_\_

# СОЛ-ГЕЛ СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МУЛИТА ДОПИРАНОГ ГВОЖЂЕМ

## РЕЗИМЕ

Предмет ове докторске дисертације је синтеза мулита допираног гвожђем у опсегу састава од 3–15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  применом колоидног сол-гел поступка у комбинацији са методом сагоревања. Након синтезе, извршена је карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора мулита. Методом диференцијално-скенирајуће калориметрије утврђено је да се процес формирања мулита одвија у два ступња, што указује на двофазну природу синтетисаних прахова прекурсора мулита. У случају недопираног мулита, температура на којој се прекурсор трансформише у мулит износи 1256,5 °C. Са повећањем садржаја гвожђа у реакционој смеси, до 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , уочава се пад температуре на којој се прекурсор трансформише у мулит за око 100 °C (1146,7 °C). Сходно предходно изнетим резултатима, извршена је детаљна кинетичка анализа употребом различитих кинетичких модела за одређивање енергије активације и механизма реакције, односно Аврамијевог параметра. Енергије активације процеса формирања мулита у недопираном мулиту одређена је методом Озава-Флин-Вол и износила је 824 kJ/mol и расте са повећањем садржаја гвожђа, тако да за узорак допираног мулита са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  има вредност 868 kJ/mol, а за узорак допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  964 kJ/mol. Методом рендгенске дифракционе анализе праћен је фазни састав и синтетисаног праха након синтезе и термичког третмана прахова на температурама од значаја (800 °C, 1000 °C и 1200 °C). Гранулометријском анализом и скенирајућом електронском микроскопијом потврђено је да су честице синтетисаних прахова прекурсора мулита агломерисанине. На основу резултата специфичне површине синтетисаних прахова прекурсора мулита утврђено је да специфична површина опада са повећањем садржаја гвожђа у реакционој смеси. Синтетисани прахови прекурсора мулита су мезопорозни материјали са уском расподелом величине пора, што указује да су поре униформних димензија, пречника око 2 nm.

Такође, праћен је и утицај додатка гвожђа на синтерабилност мулита. Синтетисани прахови прекурсора допираног мулита су синтеровани у конвенционалним условима на температури 1550 °С, остваривши густине око 90 % од теоријске густине. Рендгенском дифракционом анализом и Мезбауер спектроскопијом праћен је фазни састав синтерованих узорака. Резултати Мезбауер спектроскопије дали су прецизније податке о фазном саставу синтерованих узорака допираног мулита на 1550 °С. Присуство секундарних фаза, хематита и магнетита, детектовано је при свим саставима на 1550 °С. Међутим, узорак допираног мулита са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтерован на 1300 °С нема присутне оксиде гвожђа као секундарне фазе. Микроструктурна анализа узорака допираних гвожђем показала је присуство штапићастих зрна, док је енергетском дисперзивном анализом потврђен састав мулита. Резултати микротврдоће ових узорака имали су високе вредности за материјал као што је мулит, иако нису остварене високе вредности густине материјала. То се може приписати карактеристичној микроструктури материјала у виду чврсто повезаних испреплетаних штапићастих зрна. Поред тога, синтетисани прах прекурсора недопираног мулита је синтерован у условима високог притиска од 4 GPa у температурном опсегу 1100–1500 °С. Ови узорци су показали високе вредности густине, чак до 99 % од теоријске густине, што доприноси и повећању микротврдоће. Међутим, синтеровани материјал је претрпео фазну трансформацију, односно дошло је до фазног прелаза мулита у кијанит и корунд.

**Кључне речи:** мулит, сол-гел синтеза, допирање, гвожђе, кинетика, микротврдоћа

**Научна област:** Технолошко инжењерство

**Ужа научна област:** Инжењерство материјала

**УДК број:**

# **SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON DOPED MULLITE**

## **ABSTRACT**

The subject of this doctoral dissertation is the synthesis of iron doped mullite in composition range 3 – 15 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  employing colloidal sol-gel technique combined with combustion synthesis method. After synthesis, characterization of synthesized and thermally treated mullite precursor powders was performed. The DSC/TGA analysis reported that the mullitization is two-step process, which reveals the diphasic nature of synthesized precursors. The transformation temperature for undoped mullite was 1256.5 °C. With increasing of iron content the temperature drops for about 100 °C and it is equal to 1146.7 °C for sample with composition of reaction mixture of 12 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . According to previously presented results, the detailed kinetics analysis was performed using different kinetics models for calculating activation energies and coefficient  $n$ . Activation energies of mullite formation process calculated by Ozawa-Flynn-Wall method were 824 kJ/mol for undoped mullite, 868 kJ/mol for doped mullite with 6 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 964 kJ/mol for doped mullite with 6 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The structural characteristics and phase composition of synthesized and thermally treated powders at certain temperatures (800 °C, 1000 °C и 1200 °C) were obtained by XRPD analysis. The particle size analysis (PSA) and scanning electron microscopy (SEM) revealed an agglomeration of powder particles. According to the results of specific surface area, it reduces with the increasing of added iron. The synthesized precursor powders are mesoporous materials with narrow pore size distribution, which indicates that pores are uniform with diameter of 2 nm.

Furthermore, the influence of iron on sinterability of mullite was studied. Synthesized mullite precursor powders were pressed and conventionally sintered at 1550 °C approaching densities of 90 % of theoretical density. The XRPD analysis and Mossbauer spectroscopy were employed for indicating the phase composition of sintered samples. Mossbauer spectroscopy results showed more precisely that all sintered samples at 1550 °C have contained hematite and magnetite as secondary phases. Nevertheless, the presented iron oxides were not detected in the sample of iron doped mullite with 12 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintered at 1300 °C. Microstructural analysis

of sintered iron doped mullite samples showed the rod-like grains, while EDS analysis confirmed the mullite composition. The values of microhardness measurements were high for mullite as a material, although the values of achieved densities were relatively low. Actually, the reason for this is the characteristic microstructure of mullite containing the stiff skeleton of intertwined mullite grains. Besides, synthesized precursor powder of undoped mullite was sintered under high pressure at 4 GPa in the temperature range 1100–1500 °C. These samples have high values of densities, even 99 % of theoretical density which contribute to increasing microhardness. However, the sintered material the phase transformation into corundum and kyanite.

**Key words:** mullite, sol-gel synthesis, doping, iron, kinetics, microhardness

**Scientific field:** Technological Engineering

**Specific discipline:** Materials Engineering

**UDK Number:**

*Ова докторска дисертација је израђена у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ у оквиру пројекта „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“ у оквиру програма Интегралних и интердисциплинарних истраживања, област Нови материјали и нанонауке под евиденционим бројем 45012. Руководиоцу пројекта, др Бранку Матовићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“, који је уједно и руководилац ове докторске дисертације, дугујем искрену захвалност на указаној помоћи и подршци у току израде ове докторске дисертације.*

*Желим да истакнем посебну захвалност др Славици Зеџ, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ на великој помоћи у експерименталом раду, тумачењу резултата и корисним саветима и сугестијама у току тумачења резултата и дискусије. Такође бих хтела да се посебно захвалим др Милицци Пошарац-Марковић, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ на конструктивним саветима и сугестијама при тумачењу резултата у току израде докторске дисертације. Захвалност дугујем и проф др Ђорђу Јанаћковићу, редовном професору Технолошко-металушког факултета, проф др Ради Петровић, редовном професору Технолошко-металушког факултета, као и проф др Снежани Грујић, редовном професору Технолошко-металушког факултета, на корисним саветима, сугестијама и помоћи при изради ове докторске дисертације.*

*Захваљујем се др Владимиру Урбановичу из Центра за примењена истраживања и науку о материјалима, Академије науке Белорусије, Минск, Белорусија, где је изведено синтеровање под високим притиском.*

*Токође, посебно бих хтела да се захвалим др Валентину Ивановском, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, Лабораторија за нуклеарну и плазма физику, који је за потребе ове докторске дисертације извршио мерења Мезбауер спектроскопије и несебично помогао у тумачењу добијених резултата. Такође бих желела да се захвалим др Смиљи Марковић, научном саветнику Института техничких наука Српске академије наука и уметности на могућности да се ураде експерименти диференцијално термијске анализе за потребе прорачуна кинетике анализе. Посебну захвалност дугујем др Александру Девечерском, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, на безграничној помоћи и подршци при прорачуну и тумачењу резултата кинетичке анализе, који је својим сугестијама и саветима допринео вишем квалитету докторске дисертације.*



*Захвалност дугујем свим својим колегама, сарадницима Лабораторије за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“, који су подршком и сугестијама помогли у изради ове докторске дисертације. Пре свега, захвалност дугујем колегама др Јовани Ружић, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ и др Милени Росић, на помоћи у експерименталном раду и тумачењу резултата за потребе ове докторске дисертације. Желела бих да истакнем посебну захвалност др Љиљани Кљајевић, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ на несебичној подршци, помоћи и корисним саветима у току израде докторске дисертације.*

*На крају, желела бих да се захвалим својој породици и пријатељима који су ме свих ових година бодрили и пружали несебичну подршку да ова дисертација угледа светлост дана.*

*Светлана Илић*

## Садржај

Увод .....	1
1 Теоријски део.....	4
1.1 Оксидни керамички материјали .....	4
1.2 Мулит .....	5
1.2.1 Кристална структура мулита .....	6
1.2.2 Допирање мулита јонима прелазних метала.....	10
1.3 Хемијски поступци синтезе прахова прекурсора мулита .....	17
1.3.1 Синтеза прахова прекурсора мулита сол-гел поступком .....	20
1.3.2 Метода сагоревања прекурсора добијених реакцијом из раствора ...	24
1.3.3 Типови прекурсора мулита .....	28
1.4 Кинетика формирања мулита .....	34
1.4.1 Методе за одређивање енергије активације из неизотермских кривих .....	38
1.4.2 Методе за одређивање механизма реакције.....	43
1.5 Процесирање прахова керамичких прекурсора - синтеровање.....	45
1.5.1 Фазе и механизми процеса синтеровања.....	47
1.5.2 Синтеровање мулита – преглед публикованих истраживања.....	51
2 Експериментални део.....	57
2.1 Синтеза прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем колоидним сол-гел поступком .....	57
2.2 Методе карактеризације синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем .....	59
2.3 Денсификација прахова прекурсора мулита – конвенционално синтеровање и синтеровање под високим притиском .....	61
2.4 Методе карактеризације синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем.....	62
3 Резултати и дискусија .....	65
3.1 Избор методе синтезе прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем .....	65
3.2 Карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем .....	67

3.3	Кинетичка анализа података добијених диференцијално-термалном анализом.....	86
3.3.1	Метода Огис-Бенет за одређивање Аврамијевог параметра $n$ .....	92
3.3.2	Метод Озаве за одређивање Аврамијевог параметра $n$ .....	93
3.3.3	Одређивање енергије активације методом Кисинџера .....	96
3.3.4	Одређивање енергије активације методом Озаве.....	99
3.3.5	Одређивање енергије активације методом Огис-Бенета .....	101
3.3.6	Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионом методом Кисинџер-Акахира-Санос (КАС) .....	103
3.3.7	Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионом методом Озава-Флин-Вол (ОФВ) .....	105
3.3.8	Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионом методом Фридмана.....	106
3.3.9	Општи закључци кинетичке анализе .....	108
3.4	Синтеровање прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем синтетисаних колоидним сол-гел поступком.....	111
3.5	Карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем .....	115
3.5.1	Рендгеноструктурна анализа синтерованих узорака мулита допираног гвожђем .....	115
3.5.2	Мезбауер спектроскопија синтерованих узорака мулита допираног гвожђем .....	118
3.5.3	Рендгеноструктурна анализа узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском .....	128
3.5.4	Микроструктурна анализа и микротврдоћа .....	131
4	Закључак .....	143
5	Литература .....	148
	Биографија.....	168
	Изјава о ауторству .....	169
	Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада .....	170
	Изјава о коришћењу .....	171

## Увод

Мулит припада групи структурних, ватросталних материјала и значајан је како у области традиционалне керамике, тако и као савремени керамички материјал. У природи се ретко налази, пре свега због високе температуре формирања, где настаје контактним метаморфизмом седиментних стена богатих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  продором прегрејане магме базалтног састава. Налазишта мулита углавном су везана за области вулканске активности, као што је острво Мул у Шкотској, по коме је и добио назив, и планина Ајфел у Немачкој, где је пронађен унутар малих шупљина у вулканским стенама.

Мулит је захваљујући својој изванредној високотемпературној стабилности постао веома интересантан као керамички материјал средином деведесетих година прошлог века, када је и објављено највише публикација везаних за овај материјал. Примена мулита се заснива на повољним карактеристикама као што су висока температура топљења ( $1890\text{ }^\circ\text{C}$ ), низак коефицијент термичког ширења и мала топлотна проводљивост, висока електрична отпорност, добра отпорност на пузање, корозиона и хемијска стабилност. Као ватростални материјал, мулит се најпре користио као облога у високим пећима у индустрији челика, због мале топлотне проводљивости и високе отпорности на екстремно корозиону средину. Данас се мулит и композити на бази мулита примењују као заштитне превлаке на деловима мотора авиона и гасних турбина, носачи катализатора, облоге у пећима, филтери за гас, адитиви у савременој керамици, супстрати у електроници и друго.

Емпиријска формула мулита је веома једноставна  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , међутим његова кристална структура, фазна стабилност и стехиометрија су сложени, па је потребно сагледати истраживања на овом материјалу из историјске перспективе. Мулит се најчешће посматра као чврсти раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у  $\text{SiO}_2$  и представља једину стабилну фазу у  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  систему на атмосферском притиску.

Највећи недостатак мулита је висока температура формирања и денсификације неопходна за добијање густе мулитне керамике добрих механичких карактеристика. Температуре синтеровања су високе и обично су изнад  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . У последњих неколико деценија, проучавање различитих метода и услова синтезе прахова мулита, који се користе као полазна сировина у

производњи ватросталних материјала на бази мулита, допринело је снижавању температуре формирања и денсификације мулита за неколико стотина степени.

Сол-гел поступак је један од хемијских поступака синтезе, који омогућава ниже температуре формирања захваљујући хомогености на атомском или колоидном нивоу. Сходно томе, постоје полимерни и колоидни сол-гел поступак. Реактивне керамичке прахове могуће је добити, такође, у току методе сагоревања, која се заснива на редокс реакцији смеше нитрата, као оксиданта и органског горива, као редукционог средства. Уреа која у процесу сагоревања служи као гориво, доприноси и бољем мешању Al и Si на атомском нивоу чинећи гел и синтетисани прах прекурсора хомогенијим што је значајно при даљем процесирању прахова прекурсора.

Тема ове докторске дисертације била је синтеза и карактеризација прахова прекурсора мулита допираног гвожђем сол-гел поступком са додатком урее. У оквиру истраживања испитиван је утицај додатка гвожђа, чији је удео износио 3 – 15 мас%  $Fe_2O_3$ , на процесе формирања мулита и денсификације синтетисаног праха прекурсора. Извршена је детаљна карактеризација како полазних прахова, тако и синтерованих узорака. На почетку израде ове докторске дисертације постављено је неколико циљева које је требало остварити:

- да се синтетише прах прекурсора мулита са додатком гвожђа који ће омогућити снижење температуре формирања мулита и денсификације материјала
- да се испита кинетика фазних трансформација синтетисаних прахова прекурсора мулита у неизотермским условима
- да се испита утицај гвожђа на структурне карактеристике мулита и фазни састав синтерованог материјала
- да се испита утицај допирања гвожђа на величину зрна и фазни састав синтерованих узорака, а с тим у вези и на микротврдоћу денсификованог материјала
- да се испита понашање синтетисаног праха кристалног мулита у условима синтеровања под високим притиском, као и да се испита фазни састав, микроструктура и микротврдоћа денсификованих узорака

- да се дају предлози, сугестије и перспективе за даљи рад у области синтезе и процесирања прахова прекурсора керамичких материјала на бази мулита.

Научни допринос ове докторске дисертације огледао се у анализи резултата и дискусији бројних чинилаца везаних за проблематику синтеровања мулита. Конкретно, испитивањем кинетике фазних трансформација одређене су енергије активације процеса формирања мулита допираног гвожђем. Такође, отворена је могућност потпуно новог начина процесирања и денсификације материјала на бази мулита и будућег рада у вези са оптимизацијом параметара синтеровања материјала на бази мулита у условима високог притиска.

Експерименти у оквиру ове докторске дисертације урађени су у Институту за нуклеарне науке Винча Универзитета у Београду, Лабораторија за материјале; на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, Катедра за неорганску хемијску технологију; у Институту техничких наука Српске академије наука и уметности Универзитета у Београду.

# 1 Теоријски део

## 1.1 Оксидни керамички материјали

Сви материјали се могу сврстати у четири основне групе: метали, полимери, керамички материјали и композити. Са историјског становишта, керамички материјали су се употребљавали од човековог настанка и његовог свесног деловања у природи, па се могу поделити на традиционалне и савремене керамичке материјале. Традиционална керамика подразумева силикатну керамику, која се добија прерадом природних сировина, најчешће глине. То су производи попут грнчарије, грађевинских производа (цреп, цигла, опека), индустријских ватросталних материјала, као и порцелан и фина керамика од које се израђује високо квалитено посуђе. Захтеви за већом чистоћом полазних сировина у циљу добијања финалних производа контролисаног састава и карактеристика допринели су развоју савремене керамике. Последњих неколико деценија у области савремене керамике развијен је велики број тзв. функционалних керамичких материјала који имају специфичне намене, захваљујући добрим хемијским, оптичким, електричним и магнетним особинама.

Керамички материјали су неметална неорганска ковалентна или јонска једињења. Уколико садрже кисеоник, онда су то оксидни керамички материјали, а најчешће изучавани су: алуминијум-оксид,  $Al_2O_3$ ; силицијум (IV)-оксид,  $SiO_2$ ; церијум(IV)-оксид,  $CeO_2$ ; цирконијум(IV)-оксид,  $ZrO_2$ ; титан(IV)-оксид,  $TiO_2$ ; итријум-оксид,  $Y_2O_3$  итд. Поред оксидних керамичких материјала постоји и група неоксидних керамичких материјала, коју чине различити карбиди ( $SiC$ ,  $WC$ ,  $B_4C$ ,  $HfC$ ,  $TiC$ ), нитриди ( $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ), силициди ( $MoSi_2$ ), бориди ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ). С друге стране, ако садрже више од два атома у својој структури онда су то тернарни керамички материјали: спинел,  $Al_2MgO_4$ ; олово-титанат,  $PbTiO_3$ ; баријум-титанат,  $BaTiO_3$ ; мулит,  $Al_6Si_2O_{13}$  и други. У последњих неколико година развој једињења са четири и више атома је у све већем порасту, што захтева бољу контролу фазног састава, микроструктуре и карактеристика синтетисаних материјала [1–4].

Како керамички материјали поседују јединствену комбинацију жељених својстава, пре свега високу температуру топљења, механичку чврстоћу, тврдоћу, отпорност на корозију, ниске вредности коефицијента термичког ширења и густине, развој оксидних керамичких материјала је ишао у правцу добијања производа велике хомогености са изузетним механичким, термичким и електричним особинама. У поређењу са другим материјалима, као што су полимери и метали, керамика је значајно отпорнија на високе температуре, односно поседује знатно већу ватросталност. Ватростални материјали се одликују високом температуром топљења и високом отпорношћу на корозију. Оксидни керамички материјали су отпорни на оксидациону атмосферу, као и на водену пару, па се врло често користе као превлаке за неоксидне керамичке материјале, попут силицијум-карбида [5–12].

Један од малобројних недостатака керамичких материјала је мала отпорност на удар, односно мала жилавост. Међутим, то се последњих година превазилази производњом композитних керамичких материјала, керамика – метал, керамика – стакло (стаклокерамика, витрокерамика), керамика ојачана влакнима или укључцима одређене кристалне фазе [13–15].

## 1.2 Мулит

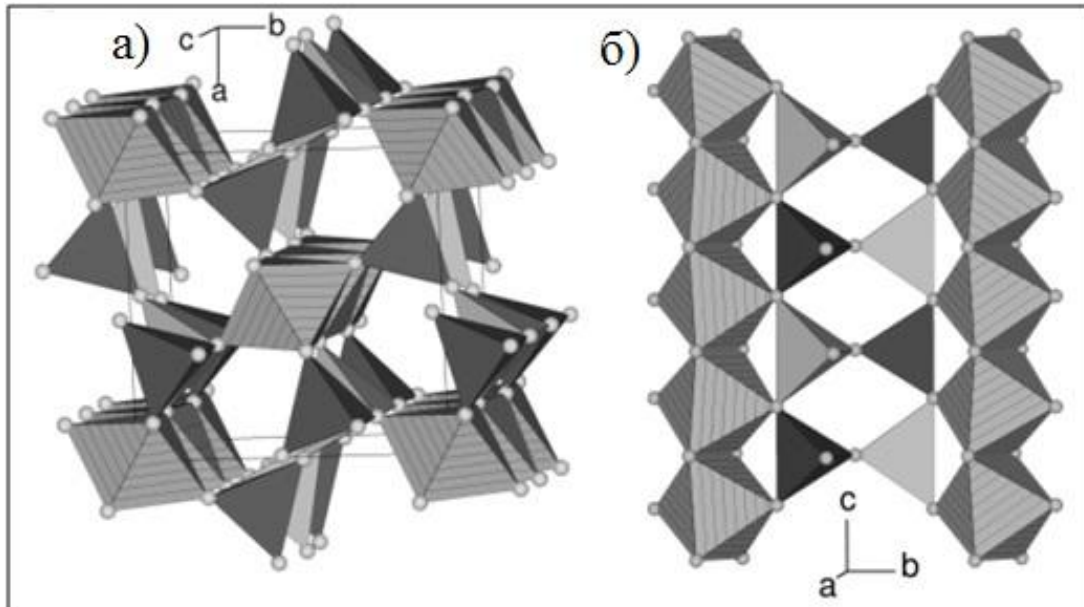
Поред значаја у традиционалној керамици, мулит као материјал налази своје место и у области структурне и функционалне савремене керамике захваљујући изванредним високотемпературним својствима. Висока отпорност на пузање, чврстоћа на високим температурама и стабилност у агресивним хемијским срединама само су нека од својстава која овај материјал убрајају у ред значајних керамичких материјала. Са минеролошког аспекта, мулит представља чврсти раствор  $Al_2O_3$  у  $SiO_2$ , који се ретко среће у природи због високе температуре формирања. Геолози Андерсон (Anderson), Вилсон (Wilson) и Тејт (Tait), чланови шкотског огранка Британског геолошког друштва (The Scottish Branch of His Majesty's Geological Survey), открили су овај минерал пре једног века у древним токовима лаве на острву Мул (Шкотска) и западној обали Шкотске, првим познатим налазиштима овог минерала. Пронађене узорке су најпре идентификовали као минерал силиманит, да би га касније класификовали



као потпуно нови минерал, мулит. Мулит, као једина стабилна фаза у систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  на атмосферском притиску, постао је значајан керамички материјал, захваљујући својој високотемпературној стабилности, па се користи као структурни материјал при веома високим температурама. Како мулит на високим температурама садржи кисеоничне вакансије, постаје потенцијални кандидат за електролите у горивним ћелијама. У току деценија истраживања и употребе мулита, добијени су и транспарентни, прозирни и непрозирни, мат комади, који се могу користити као делови оптичких и електричних уређаја [16,17]. Такође, постоји и велико интересовање за превлаке на бази мулита које штите материјале попут  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  од неповољног утицаја водене паре и кисеоника [6–11]. Деведесетих година прошлог века, када је и објављен највећи број публикација, посебна пажња је била посвећена синтези мулитних прахова прекурсора различитим методама [18,19,28–37,20,38–47,21,48–53,22–27]. Данас се углавном публикације односе на нове начине процесирања, као и на испитивање могућности искоришћења и рециклаже отпадних супстанци из различитих индустрија за производњу мулитне керамике подешавањем полазног сировинског састава мулита [54,55,64–68,56–63].

### 1.2.1 Кристална структура мулита

Кристална структура мулита се може објаснити помоћу знатно једноставније структуре силиманита,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ . Структура се заснива на ланцима  $\text{AlO}_6$  октаедара међусобно повезаних ивицама, који се простиру дуж  $c$ -осе. У структури силиманита, ланце октаедара повезују двоструки ланци наизменично распоређених  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  тетраедара повезаних преко рогљева. Кристална структура силиманита представљена је на слици 1. Мулит и силиманит имају орторомбичну кристалну симерију, међутим, док мулит има просторну групу *Pbam*, просторна група силиманита је *Pnam* [69–71].



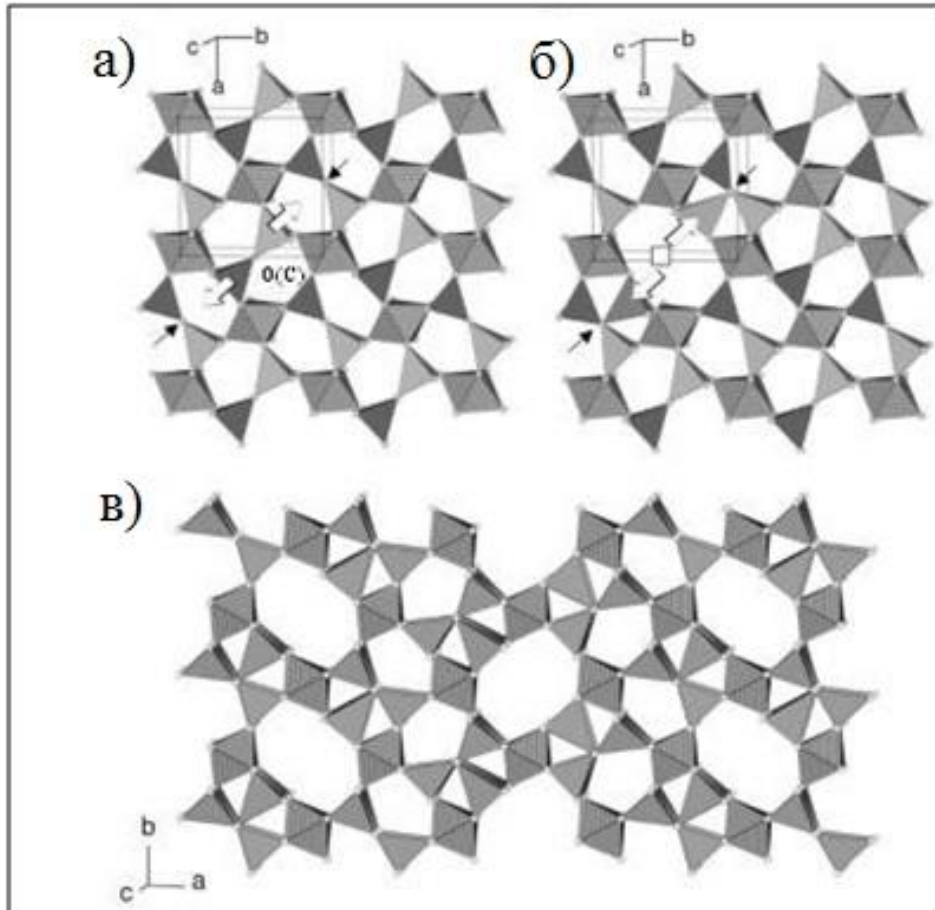
Слика 1. Кристална структура силиманита приказана у правцу а) с-осе и б) а-осе [70]

Сличност структура силиманита и мулита се може уочити на слици Слика 22., на којој су приказане структурне измене које воде мулитној структури. Мулитна структура подразумева већи садржај  $Al_2O_3$  у односу на силиманитну структуру. То конкретно значи да долази до супституције  $Si^{4+}$  јона  $Al^{3+}$  јоном у тетрадарском положају. Како се јон већег наелектрисања замењује јоном мањег наелектрисања, у циљу очувања електронеутралности структуре, долази до уклањања  $O^{2-}$  јона из кристалне решетке и стварања анјонских, кисеоничних вакансија. Ово се може приказати укупном реакцијом, представљеном једначином (1):



где је симболом  $\square$  приказана кисеонична вакансија. Кисеонични атоми који напуштају структуру су атоми који премештају два полиедра у двоструком ланцу тетраедара, означени као  $O(C)$  на слици 2. Ово је праћено истовременим преуређењем структуре. Сваки кисеонични анјон  $O(C)$  у двоструком ланцу у силиманитној структури претходно је био повезан са два тетрадарска катјона. Међутим, услед формирања кисеоничних вакансија, тетрадарски катјон се помера ка наредном кисеоничном атому  $O(C)$  из двоструког ланца тетраедара формирајући тзв. трикластере, групе у којима је сваки кисеонични атом окружен

са три катјона у тетраедарским положајима. Миграција тетраедарског катјона, углавном алуминијума, приказана је белим стрелицама на слици 3. Параметар решетке  $c$  је упола мањи од истог параметра у силиманитној структури због насумичног распореда Al и Si у тетраедарским позицијама [70,71].

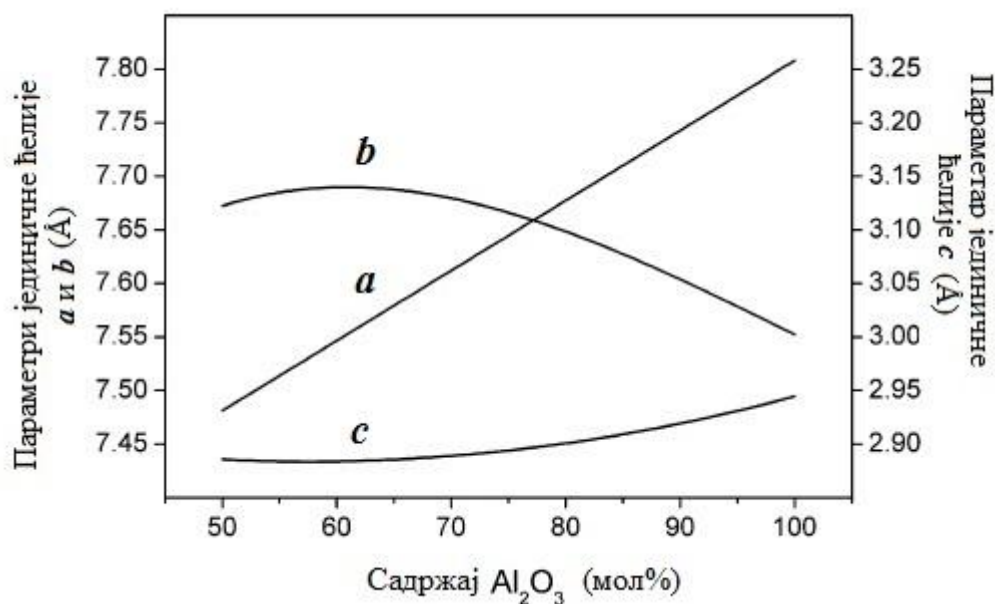


Слика 2. Кристална структура мулита изведеног из структуре силиманита: а) структура силиманита, б) структура мулита и в) хипотетички уређена структура мулита [70]

Ако се мулит посматра као чврсти раствор  $Al_2O_3$  у силиманиту, чији се састав може описати формулом  $Al_2^{VI}[Al_{2+2x}^{IV}Si_{2-2x}]O_{10-x}$  број кисеоничних вакансија зависи од садржаја  $Al_2O_3$  у мулиту. Ознака  $x$  у формули мулита представља број кисеоникових атома који напуштају решетку у току супституције силицијума алуминијумом и може имати вредности од 0,18 до 0,88 што одговара садржају  $Al_2O_3$  55 - 90 мол%. Садржај  $Al_2O_3$  се може одредити на основу линеарне зависности  $a$  параметра јединичне ћелије и молског удела  $Al_2O_3$  ( $\omega$ ) према тзв. Камеруновој зависности [46,72,73].

$$a = 7,2232 + 0,537 \cdot \omega(Al_2O_3) \quad (2)$$

На садржај  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утичу многобројни фактори као што су температура термичког третмана, време трајања процеса, почетни састав смеше, величина честица праха итд. У зависности од услова синтезе могу се добити три врсте мулита са различитим садржајем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Прву групу чине тзв. *синтеровани мулити*, који се добијају у току реакције синтеровања у чврстој фази. Максимални садржај  $\text{Al}_2\text{O}_3$  је око 60 мол% и ови мулити се називају  $3/2$  мулити ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $x=0,25$ ) или стехиометријски мулити. За стехиометријски мулит важи да је  $a < b$ . Параметар  $a$  расте линеарно са повишењем садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , док параметар  $b$  нелинеарно опада, што је приказано на слици 3, тако да за вредност  $x \approx 0,67$  ова два параметра постају једнака ( $a=b$ ) и овакви мулити су тзв. псеудотетрагонални мулити. Њихова структура је приближно орторомбична. С друге стране, мулити са повећаним садржајем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имају  $a > b$ . То су мулити који настају кристализацијом алумосиликатних растопа, тзв. *топљени мулити*. Садржај  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достиже 78 мол%, и одговара саставу  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , па се ови мулити називају и  $2/1$  мулити. *Хемијски мулити*, који се добијају неким од поступака синтезе у течној фази настају процесом полимеризације и фазне трансформације органских и неорганских прекурсора. Састав овако добијеног мулита веома зависи од врсте полазних реагенаса као и од многобројних услова синтезе, али углавном припадају групи синтерованих мулита, с тим што је температура кристализације мулита знатно нижа (900 - 1300 °C) у односу на температуре реакције у чврстој фази (изнад 1600 °C)[69,71,74–77].



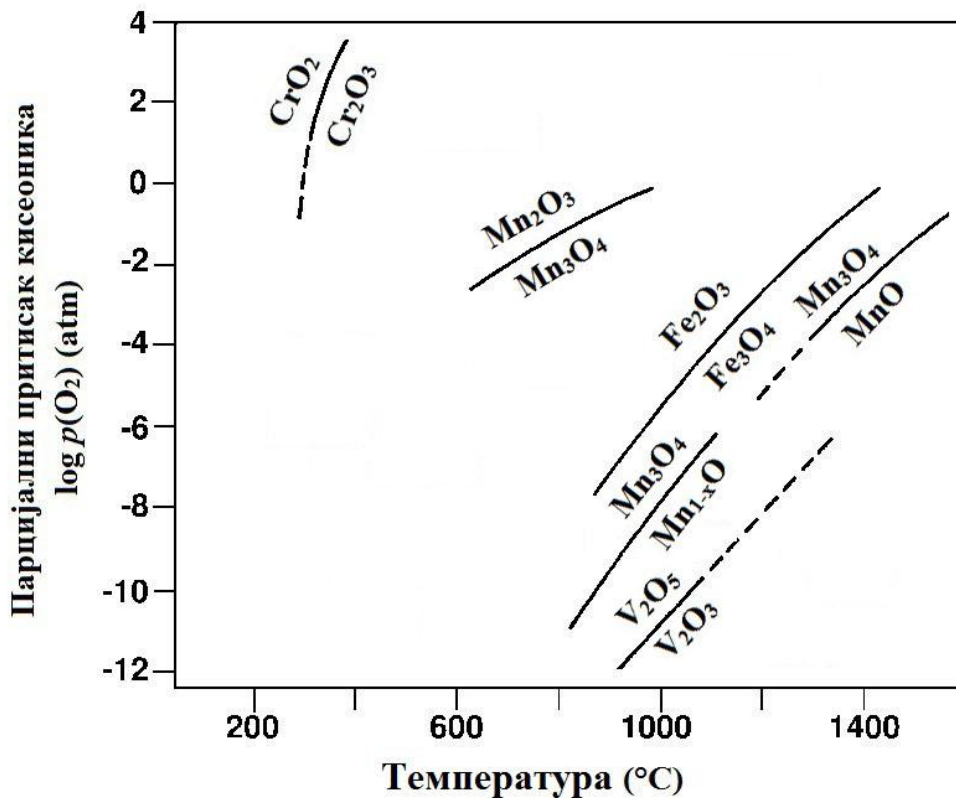
Слика 3. Параметри јединичне ћелије  $a$ ,  $b$  и  $c$  у зависности од садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [70]

Реална структура мулита је прилично сложена и условљена је појавом кисеоничних вакансија и померањем катјона у кристалној решетци која настају као последица појаве вакансија. Узимајући у обзир кристалографска правила о дужини веза, међуатомским растојањима и координационом броју, као и заузетост  $\text{O}(\text{C})$  позиције, постоје 34 просторне групе мулита [78–80].

### 1.2.2 Допирање мулита јонима прелазних метала

Допирањем мулита јонима прелазних метала могуће је утицати на структурне, микроструктурне и физичке карактеристике самог материјала. Најчешће се као допанте користе титан, бор, хром, манган, гвожђе и кобалт. Валентно стање јона зависи од температуре и атмосфере у којој се процес допирања одвија, односно од парцијалног притиска кисеоника на температури процесирања. На слици 4. приказани су односи стабилности оксида јона прелазних метала као зависност парцијалног притиска кисеоника од температуре. Иако се синтеровање одвија на ваздуху, на повишеној температури може доћи до пада парцијалног притиска кисеоника, што може проузроковати појаву оксида другог валентног стања истог елемента. При парцијалном притиску кисеоника  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ atm}$   $\text{Fe}^{3+}$  јон је стабилан до  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Стабилност јона  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  слична је стабилности јона  $\text{Fe}^{3+}$ . Међутим,  $\text{Mn}^{3+}$  јон је стабилан само до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , па допирање овим елементом постаје проблем, јер је за формирање мулита потребно

најмање 1200 °C. Граница растворљивости јона појединих метала у мулиту зависи од јонског радијуса, односно валентног стања, тако да највећу растворљивост имају јони тровалентних елемената ( $B^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), затим  $Ti^{4+}$ , док најмању имају јони двовалентних елемената  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  [81].



Слика 4. Однос стабилности оксида јона прелазних метала [81]

Јони прелазних елемената,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ , углавном заузимају октаедарске положаје замењујући алуминијум, што је условљено јонским радијусом и вишим вредностима параметара цепања октаедарског кристалног поља у односу на тетраедарско. Вредности параметара јединичне ћелије  $a$ ,  $b$  и  $c$ , као и њена запремина, се могу смањивати или повећавати у зависности од врсте јона. Допирањем мулита јонима прелазних метала снижава се енергија активације процеса формирања мулита, као што је случај при допирању мулита церијумом. Бор за разлику од осталих наведених елемената смањује параметре решетке, што је условљено величином овог

елемента [81–83]. Промена параметара јединичне ћелије утиче на одговарајући облик зрна, односно микроструктуру узорака. Допирање мулита гвожђем или титаном даје игличаста зрна. На раст зрна утиче и појава стакласте фазе на границама зрна у току процеса синтеровања, тако да пад вискозности стакласте фазе доприноси лакшој дифузији алуминијума и бржем расту зрна [81]. Метали као што су церијум, титан, гвожђе и бор снижавају вискозност стакласте фазе, дајући структуре за које је карактеристичан анизотропни раст зрна, односно игличасте и вискерс (енг. *whiskers*) микроструктуре. Бор, поред снижавања вискозности стакласте фазе, додатно утиче тако што са алуминијумом формира алуминијум-борат пре процеса мулитизације. Формирањем алуминијум-бората повећава се растворљивост алуминијума, што директно утиче на процес нуклеације [84]. Брзина раста зрна у узорцима који су допирани бором је већа него у узорцима допираним титаном [85]. За потребе развоја материјала са одговарајућим електричним и оптичким карактеристикама, мулит је допиран и елементима ретких земаља [86–88].

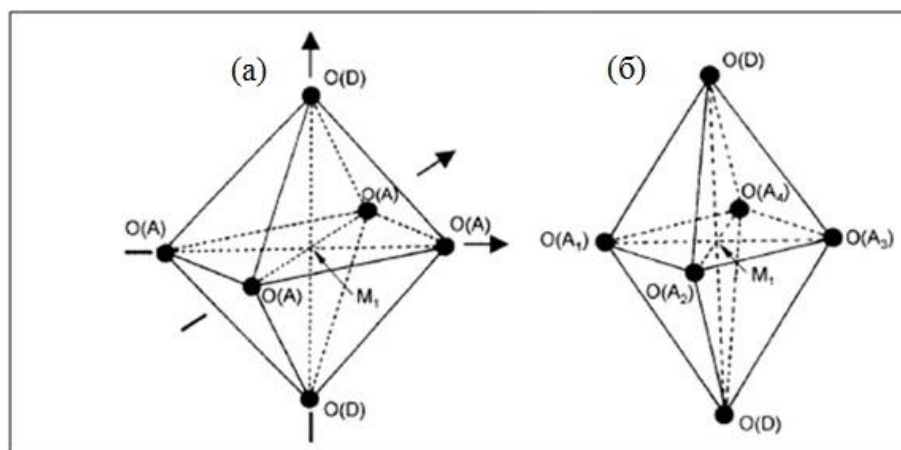
#### **1.2.2.1 Допирање мулита гвожђем**

Заменом атома алуминијума атомом гвожђа долази до деформације кисеоничног октаедра у мулиту, што је приказано на слици 5. Деформација кисеоничног октаедра изазвана је заменом мањег јона ( $Al^{3+}$  - 0,535 Å)<sup>1</sup> већим ( $Fe^{3+}$  - 0,55 Å)<sup>2</sup> [89]. Ширење јединичне ћелије је израженије у правцу *b* и *c* него у правцу *a*. Ово се може објаснити чињеницом да најеластичнија веза у октаедру M(1)-O(D), лежи на око 30 ° у односу на правац *b*, док је положај у односу на правац *a* одређен углом од 60 ° [81]. Као што је претходно напоменуто, гвожђе углавном заузима октаедарске положаје у кристалној структури мулита, што је потврђено методама попут Мезбауер спектроскопије, електрон парамагнетне резонанце и мерењем проширене апсорпције X-зрака fine структуре (EXAFS) [90–98].

---

<sup>1</sup> Полупречник  $Al^{3+}$  јона у октаедарској координацији

<sup>2</sup> Полупречник  $Fe^{3+}$  јона у октаедарској координацији



Слика 5. Деформисани (а) и недеформисани (б) кисеонични октаедар у структури мулита [81]

Према литературним подацима, граница растворљивости гвожђа у мулиту износи око 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [90,99–101]. Температурна зависност растворљивости гвожђа у мулиту изучавана је у термпературном интервалу 1300 – 1670 °C у силикатним растопима. Садржај гвожђа у мулиту опада са повећањем температуре процесирања. Максимални садржај гвожђа у мулиту на 1300 °C износи око 10,5 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , док ова вредност опада на око 2,5 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 1670 °C. У односу на механизам расподеле гвожђа између зрна мулита и силикатног растопа, разликују се две температурне области:

1. У температурном интервалу између 1500 и 1670 °C, расподела гвожђа између зрна мулита и стакласте фазе се разматра помоћу Нерстове расподеле. На температурама изнад 1500 °C, садржај гвожђа линеарно опада са повећањем температуре што указује да се успоставља равнотежа расподеле гвожђа између зрна мулита и постојеће силикатне фазе.

2. Температурна област испод 1500 °C одликује се нелинарном зависношћу садржаја гвожђа у мулиту од температуре, што указује на неравнотежну расподелу гвожђа између зрна мулита и стакласте фазе. Анализа скенирајућом електронском микроскопијом је показала да се гвожђе налази доминантно на ивицама зрна мулита, док унутрашњост зрна садржи мање гвожђа. Брзина дифузије јона на температурама испод 1500 °C превише мала да би обезбедила равнотежну расподелу гвожђа унутар зрна.

Методом Мезбауер спектроскопије су проучаване локалне структуре око атома Fe и одређена је координација гвожђа које улази у кристалну решетку



мулита. Такође, овом методом је могуће идентификовати оксиде гвожђа који се појављују као посебне, секундарне фазе. Неколико студија су пратиле вредности Мезбауерових параметара мулита синтетисаних из смеше оксида [90,91], природних извора, глина богатих гвожђем [92–94], као и синтетисаних прахова прекурсора сол-гел поступком [91,95,96]. Како  $\text{Fe}^{3+}$  јон има стабилну електронску конфигурацију ( $3d^5$ ), нема тенденцију да заузима ни октаедарске ни тетраедарске позиције, већ је заузетост одређена величином катјона у решетци. Код синтерованих мулита  $\text{Fe}^{3+}$  јон заузима углавном октаедарске положаје, док у топљеним мулитима заузима углавном тетраедарске позиције [91,95]. Мезбауер анализа указује на постојање три положаја Fe: два врло слична положаја са изомерним помаком  $\delta=0,32 \text{ mms}^{-1}$  који одговарају октаедарски координисаном Fe и трећи положај са  $\delta=0,10 \text{ mms}^{-1}$  везан је за тетраедарски координисано гвожђе. Две позиције, које имају веома сличне вредности изомерног помака за октаедарску координацију, указују да долази до дисторзије октаедра, а резултати су показали да се у једном октаедарском положају налази око 65 % Fe, док други положај заузима 30 %, тако да се у тетраедарском положају налази само 5 % Fe [81]. Вредности квадруполног цепања ( $\Delta$ ) указују на разлике у позицијама атома гвожђа, па су тако добијени подаци да [94]:

- $\delta=0,28\text{--}0,37$  са  $\Delta=1,17\text{--}1,30 \text{ mms}^{-1}$  одговарају октаедарским позицијама Fe
- $\delta=0,28\text{--}0,38$  са  $\Delta=0,63\text{--}0,92 \text{ mms}^{-1}$  представља гвожђе у нормалним тетраедарским положајима
- $\delta=0,42\text{--}0,76 \text{ mms}^{-1}$  са  $\Delta=2,14\text{--}2,72 \text{ mms}^{-1}$  представља гвожђе у тетраедарским трикластерима.

Сличне резултате су добили и остали аутори [91,95]. Мек и сарадници [91] добијају такође податак да постоје три профилне линије Војтовог типа на добијеном спектру и да се унутар решетке разликују две октаедарске позиције Fe (положај А и В), и једна тетраедарска позиција (положај С). Положај А има вредности  $\delta=0,3 \text{ mms}^{-1}$  и  $\Delta=1,1 \text{ mms}^{-1}$  што одговара октаедарској позицији у чијем се најближем окружењу налазе регуларни тетраедри, који не садрже вакансије. Положај В одговара, такође, октаедарској позицији Fe, али у чијем се непосредном окружењу налазе поред регуларних и тетраедри са кисеоничним ваканцијама што доводи до дисторзије таквих октаедара ( $\delta=0,3 \text{ mms}^{-1}$  и  $\Delta=0,7$

mms<sup>-1</sup>). Положај С одговара тетраедарском положају гвожђа ( $\delta=0,3$  mms<sup>-1</sup> и  $\Delta= 1,3$  mms<sup>-1</sup>), које највероватније одговара положају гвожђа у нарушеним тетраедрима као Fe<sup>3+</sup> јон [91]. Због веома сличних вредности изомерног помака и квадруполног цепања, као и због високе вредности изомерног помака ( $\delta>0,23$  mms<sup>-1</sup>) Fe<sup>3+</sup> јон се налази само у октаедарским позицијама [95].

Код наночестичних материјала који садрже Fe<sup>3+</sup> јон, као што су  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уочава се појава суперпарамагнетизма. Суперпарамагнетизам је феномен карактеристичан за наночестичне магнетне материјале – феромагнетика<sup>3</sup>, феримагнетика<sup>4</sup> и антиферомагнетика<sup>5</sup>, чији је Мезбауеров одзив попут одзива парамагнетика<sup>6</sup> на температури испод Киријеве или Нилове температуре. Основна карактеристика ових материјала је да њихове магнетне особине зависе од величине и облика честица, па се могу контролисано мењати у широком опсегу. Геометријске величине ових честица су најмање у једној димензији редуковане до нанометарских величина, 1–100 nm. Смањујући величину честице повећава се однос њене површине према запремини, тако да код малих честица површински ефекти имају главни утицај на магнетне особине. Величине наночестице постају монодоменске, тако да у овим системима може доћи до тога да изнад температуре блокирања ( $T_B$ ), магнетни момент честице флукутира у свим правцима помоћу термичке активације, слично као код парамагнетика. На температурама испод температуре блокирања магнетни моменти су блокирани у правцу осе лаке магнетизације. Термална енергија није довољна за изменске интеракције, али је довољна да промени правац магнетизације целе честице. Магнетни момент целе наночестице орјентише се у правцу спољашњег магнетног поља. Енергија која је потребна за промену правца магнетизације у кристалитима назива се енергија анизотропије која зависи од величине кристалита  $E_A = KV$ , где је  $K$  – константа

---

<sup>3</sup> Феромагнетици – материјали који поседују стални магнетни диполни момент и карактерише их спонтана магнетизација која је највећа на 0 K; спонтана магнетизација постепено се смањује, долази до одступања од паралелне усмерености и на Киријевој температури ( $T_C$ ) прелазе из феромагнетика у парамагнетике

<sup>4</sup> Феримагнетици – материјали где су магнетни моменти антипаралелни, и као и феромагнетици имају спонтану магнетизацију, која се нарушава изнад Киријеве температуре

<sup>5</sup> Антиферомагнетни материјали – материјали који поседују сталне магнетне моменте али услед супротне орјентације они се компензују и укупан магнетни момент је једнак нули. Спонтана уређеност се нарушава на Ниловој температури ( $T_N$ ) изнад које се понашају као парамагнетици.

<sup>6</sup> Парамагнетици – материјали са сталним магнетним моментом, која је хаотична уколико се не налази у спољашњем магнетном пољу услед термичког кретања.

анизотропије, а  $V$  – величина кристалита. Термална енергија за довољно мале честице ослобађа магнетни моменат од честице, који може слободно да се креће у свим правцима независно од честице. Магнетни момент наночестица може бити велики и по неколико хиљада Борових магнетона. Спољашње магнетно поље тежи да овај велики магнетни моменат усмери у свом правцу, али термална енергија нарушава ово усмерење као код парамагнетика. Уколико се димензије честица смањују испод критичне вредности једнодоменске честице, енергија анизотропије ће постати мања од топлотне енергије магнетног момента, тако да ће момент почети да флукутира, па ће честица почети да се понаша као парамагнетни јон великог магнетног момента. Код великих честица које су мултидоменске, промена магнетизације се одвија померањем доменских зидова, док са смањењем димензија честица оне постају једнодоменске, а магнетизација се одвија преко ротације домена. Испод димензија једнодоменске честице коерцитивно поље се смањује као и енергија анизотропне баријере, па је термална активација преко ове баријере све лакша. Контролисање магнетних особина чини ове материјале погодним за примену у различитим областима попут електронике, оптоелектронике, машинства, хемијског инжењерства и биомедицине [102,103].

Код мулита који су добијени из природних извора гвожђе се углавном налази у октаедарским позицијама. Како је растворљивост гвожђа мања у овим мулитима ( $< 9 \text{ мас\% Fe}_2\text{O}_3$ ) у односу на хемијски синтетисане (око  $14 \text{ мас\% Fe}_2\text{O}_3$ ), гвожђе се распоређује у примарну фазу, мулит и секундарне фазе, хематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и псеудобрукит,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . [92]. У природном окружењу, где се поред гвожђа могу наћи и  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$  као и друге нечистоће, ситуација постаје много комплекснија. Шнајдер (Schneider) је описао температурну зависност растворљивости гвожђа, титана, магнезијума у мулиту са присутном стакластом фазом у комерцијалној ватростално–шамотној керамици. Мулити који су коришћени као полазни материјали имали су висок удео титан(IV)-оксида ( $\text{TiO}_2$ ), нешто ниже уделе гвожђе(III)-оксида ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и веома ниске уделе магнезијум-оксида ( $\text{MgO}$ ). Уочено је да се садржај ових оксида смањује са повишењем температуре и да температуре на којима започиње опадање садржаја страног јона у мулиту опадају у низу  $\text{Ti} > \text{Fe} > \text{Mg}$  [104]. Вишак гвожђа се издваја као хематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) на нижим температурама, док се на вишим температурама поред хематита

може појавити и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) настао услед редукције дела хематита узрокованог падом парцијалног притиска кисеоника на повишеним температурама [105].

### 1.3 Хемијски поступци синтезе прахова прекурсора мулита

У последњих неколико деценија посебна пажња је посвећена поступцима синтезе прахова прекурсора мулита хемијским поступцима синтезе када је и објављен највећи број публикација из ове области. Као што је познато чистоћа, хомогеност, температура формирања, густина и особине финалног производа зависе од избора методе синтезе, као и услова под којима се синтеза одвија. У току хемијских поступака синтезе добијају се чисти аморфни прекурсори чијим се даљим термичким третманом добија кристална фаза, мулит, без присуства или са минималним количинама секундарних фаза. Овако добијени мулити се називају још и *хемијски мулити*. Предност хемијски добијених мулита је снижавање температуре синтеровања и мулитизације прахова прекурсора материјала услед бољег мешања компоненти на атомском или колоидном нивоу у односу на смеше прахова оксида, чије су честице микрометарских димензија. Полазни раствор се добија растварањем органских једињења, соли метала, оксида, оксихидроксида у органским поларним растварачима, најчешће етанолу. Методе синтезе мулита из раствора могу се поделити у три групе: раствор–раствор, раствор–сол, сол–сол поступак [106].

Раствор-раствор поступак се заснива на мешању раствора соли алуминијума (нитрати, хлориди, ацетати, сулфати) и/или алкоксида алуминијума (алуминијум-изопророксид) и раствора једињења која садрже силицијум, као што су натријум-силикат, тетраетилортосиликат (ТЕОС) и тетраметилортосиликат (ТМОС). Један од најпознатијих поступака је свакако сол-гел посупак. У току самог поступка одвијају се хидролиза и кондензација алкоксида силицијума (ТЕОС, ТМОС) под дејством воде. Како су реакције хидролизе и кондензације међусобно конкурентне, киселост средине (рН вредност) у којој се одвијају битно утиче на хомогеност касније добијеног гела, а затим и прекурсора. Уколико се реакције одвијају у киселој средини фаворизује се кондензација и настају хомогенији гелови формирањем Al–O–Si веза, што је потврђено и инфрацрвеном

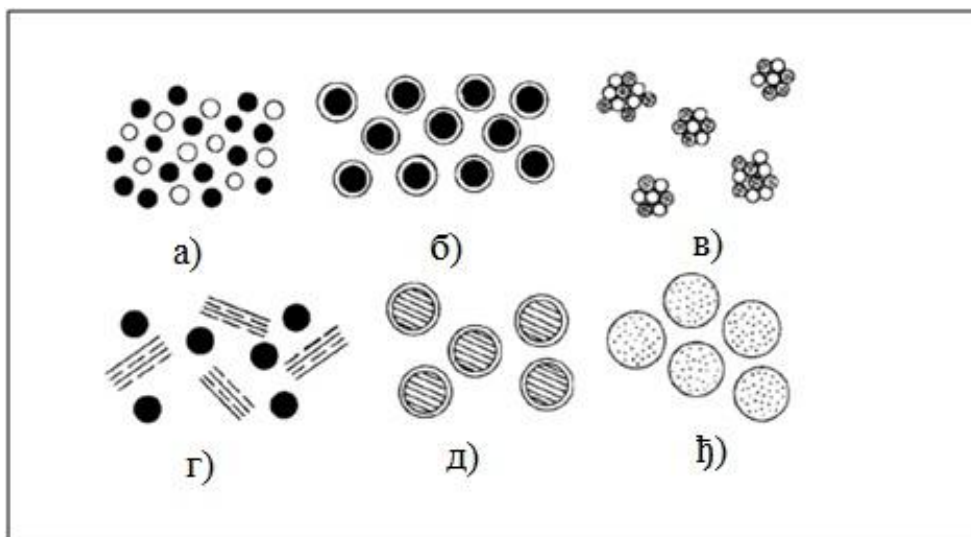
спектроскопијом прахова прекурсора мулита. С друге стране, количином додате воде (однос ТЕОС/ $\text{H}_2\text{O}$ ) се може утицати на киселост средине, с тим што су раствори са великим садржајем воде слабо базни, па за последицу имају мање хомоген састав прекурсора. Уколико се као извори Al и Si користе алкоксиди оба метала истовремено, потребно је ускладити брзине хидролизе употребљених алкоксида. Алкоксиди алуминијума имају већу брзину хидролизе од алкоксида силицијума, па се брзина хидролизе може контролисати избором алкокси групе. Алкоксиди се растварају у органским раставрачима како би се избегао вишак воде, који може изазвати хидролизу локално. У овим условима након сушења настају тзв. ксерогелови (енг. *xerogels*, грч. *xērós* – сув) [19,48,106–111].

Поступак раствор-сол користи се за припрему тзв. композитних честица. Основа овог поступка је преципитација соли алуминијума на честицама сола силицијума, које представљају места хетерогене нуклеације. Композитне честице настају адсорпцијом, хидролизом и преципитацијом компоненти соли на честицама сола. Унутрашњост честице се састоји од  $\text{SiO}_2$ , док се на спољашњој површини честице налази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Гел се затим добија подешавањем рН вредности у опсегу 5–7, чиме се изазива флокулација, или упаравањем растварача при чему се повећава концентрација сола који прелази у гел. Компакти који се добијају синтеровањем композитних честица достижу скоро теоријску густину на температурама око  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  захваљујући преуређењу честица помоћу механизма вискозног синтеровања (енг. *transient viscous sintering*) [111].

Сол-сол поступак се заснива на мешању честица сола  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  величине неколико десетина нанометара. Солови  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се добијају преципитацијом соли алуминијума и хидролизом алкоксида алуминијума. Сол  $\text{Al}_2\text{O}_3$  је стабилан у широком опсегу рН вредности за разлику од солова  $\text{SiO}_2$ . Област стабилности  $\text{SiO}_2$  сола је комплексна: стабилност је максимална на рН = 2, и опада како рН расте, док не достигне вредност 5 – 6 када је стабилност сола минимална и када се флокулација лако одвија. Стабилност сола  $\text{SiO}_2$  расте поново изнад рН = 7, и  $\text{SiO}_2$  се лако раствара у јако базним условима (рН > 12). Оптимална рН вредност смеше ових солова је око 2 или 9 – 10 јер уколико је рН између 10 и 13 може доћи до формирања области богатих  $\text{SiO}_2$  што спречава стварање мулита. У опсегу рН вредности 6 – 7, честице  $\text{SiO}_2$  сола су негативно

наелектрисане, док су честице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сола позитивно наелектрисане. Њиховим мешањем долази до хетерофлокулације, што убрзава мешање. Након сушења гелови који се добијају су двофазни, колоидни гелови [111].

Морфологија честица прекурсора мулита који се добијају различитим поступцима синтезе шематски је приказана на слици 6 [106].



Слика 6. Шематски приказ морфологије честица прекурсора мулита добијених различитим поступцима синтезе: а) мешање солова, б) композитне честице, в) хидролиза алкоксида, г) конвенционална метода мешања глинених минерала и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , д) копреципитација и њ) спреј-пиролиза [106]

Хомогеност мулитних прекурсора је условљена степеном полимеризације компоненте која садржи  $\text{SiO}_2$ . Потребно је спречити полимеризацију ове компоненте, што затим одређује структурни распоред  $\text{SiO}_4$  тетраедара у структури мулита. Уколико су ови тетраедри мономери лакше ће се преко рогљева повезати са  $\text{AlO}_4$  тетраедрима, што ће олакшати формирање мулита. Овај услов се може постићи на више начина, нижом концентрацијом компоненти у раствору, одговарајућом комбинацијом соли и растварача као би се повећала растворљивост соли, хидролизом у киселој средини, хидролизом у присуству одговарајуће количине воде. Микроструктура мулитних узорака се такође разликује у зависности од услова синтезе. У киселој средини добијају се игличаста зрна, док се при рН већим од 8 добијају штапићаста зрна. Утицај услова синтезе на морфологију честица прекурсора мулита приказана је на слици 7 [111].



Слика 7. Шематски приказ утицаја услова синтезе на морфологију честица прекурсора мулита [106]

### 1.3.1 Синтеза прахова прекурсора мулита сол-гел поступком

Сол-гел поступак започиње реакцијом хидролизе, приказаном једначином (3), која подразумева замену алкоксидне групе ( $-OR$ ) хидроксидном групом ( $-OH$ ). Затим следе реакције кондензације, у којој се ослобађа молекул алкохола (једначина (4)) или молекул воде (једначина (5)) при чему настају силоксанске групе ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ).



Како се алкоксиди силицијума брзо реагују са водом потребно их је најпре растворити у алкохолу, најчешће етанолу, а затим додати одговарајућу количину воде како би се одиграла најпре реакција хидролизе. Однос количина воде и ТЕОС варира од 1 до 50. Како се вода ослобађа у току реакције кондензације, теоријски је потребно да однос вода/ТЕОС буде 2 како би дошло до потпуне хидролизе и кондензације овог алкоксида, према једначини (6).



Међутим, ова количина воде није довољна да би се реакција одиграла до краја [112]. Вода која се додаје у вишку омогућава потпуну хидролизу ТЕОС. У овим условима хидролиза се одвија брзо, при чему настаје  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , који су још реактивнији и подлежу кондензацији стварајући димере, а затим и олигомере, чија величина зависи од количине присутне воде. Како би се добили узорци хомогени по хемијском саставу потребно је оптимизовати овај однос [15]. Уколико не дође до хидролизе ТЕОС, могуће је изгубити га на око  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , јер је лако испарљив [16].

Хидролиза се одиграва као нуклеофилни напад кисеоника из молекула воде на атом силицијума. Ова реакција се брже одвија у киселој или базној средини, које делују као катализатори. Најчешће се додају  $\text{HCl}$  и амонијум хидроксид, међутим, могу се додати и други нуклеофилни реагенси,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{HF}$ , сирћетна киселина. Флуоридни јон ( $-\text{F}$ ), који је сличне величине као  $-\text{OH}$  јон, напада силицијум везујући се за њега чиме слаби везе  $\text{Si}-\text{OR}$ , па у следећем ступњу вода може лакше везати за силицијум чиме се убрзава реакција хидролизе. Флуоридни јон ( $\text{F}^-$ ) одвлачи јаче електронску густину са  $\text{Si}$  атома у односу на  $\text{OH}^-$  јон чинећи га погоднијим за нуклеофилни напад. У киселој средини долази до протоновања алкокси групе, при чему се електронска густина повлачи са силицијума према кисеонику алкокси групе, што чини силицијум електрофилним и подложнијим за одговарајући напад молекула воде. Алкил групе ( $\text{R}$ ) дају електроне и на тај начин смањују киселост силанола што помера изоелектричну тачку према вишим  $\text{pH}$  вредностима. Изоелектрична тачка  $\text{SiO}_2$  је при  $\text{pH} \sim 2$ . На  $\text{pH} < 2$  долази до протоновања површинских силанолних група, док на  $\text{pH} > 2$  долази до њиховог депротоновања. Интермедијер у овој реакцији се разлаже отпуштањем молекула алкохола и инверзијом тетраедра силицијума. С друге стране, у базној средини вода дисосује како би настао хидроксилни јон, који као нуклеофилни агенс напада атом силицијума. У наредном ступњу се формира интермедијар који је негативно наелектрисан и који затим отпушта алкоксидни ањон  $-\text{OR}$ . Базно катализована кондензација подразумева нуклеофилни напад депротонованог силанола  $\text{SiO}^-$  на неутралну силикатну врсту. У зависности од вредности изоелектричне тачке која зависи од степена кондензације силикатних врста, механизам базне катализе преовладава при  $\text{pH}$  вредностима 2 – 4,5. Групе



које одвлаче негативно наелектрисање,  $-OH$  и  $-OSi$ , стабилизују прелазно стање, међутим то смањује брзину хидролизе [112].

Реакције хидролизе и кондензације су конкурентне у пракси. У областима ниских рН вредности ( $pH < 2$ ) оба процеса одвијају се по моделу нуклеофилне супституције која започиње протоновањем алкоксидних група. У овим условима брзина реакције хидролизе је већа у односу на брзину реакције кондензације. Процес који ограничава реакцију кондензације је кластер–кластер агрегација која води стварању мање разгранатих структура. У области рН вредности 3 – 8 настаје низ прелазних структура. Брзина реакције кондензације расте како се повећава рН вредност, док брзина реакције хидролизе опада, док се не достигне минимум када је средина неутрална. У неутралној средини, базно катализована хидролиза се одвија између киселих, депротонваних врста и слабо киселих протонваних врста. Ове хидролизоване врсте се међусобно повезују у веће кластере. Деполимеризацијом настају мономерни који реагују са кластерима. При рН вредностима већим од 7, хидролиза и кондензација представљају нуклеофилну супституцију које укључују  $OH^-$  и  $SiO^-$  јоне. Како се кондензација одвија између слабо базних врста, које се теже протонују, и јако киселих, депротонваних врста, раст се одвија мономер–кластер моделом. Примарне честице које су формиране у процесима нуклеације и раста, подлежу процесу агрегације дајући сферене честице истих величина. Поред индуктивног ефекта, на реакцију кондензације утиче и стерни ефекат. Супституенти на атому силицијума, који су мањи, повећавају брзину кондензације, док групе које привлаче електроне са силицијума стабилизују негативно наелектрисање анјонског нуклеофила и на тај начин убрзавају реакцију кондензације механизмом базне кондензације [112].

У зависности од тога да ли је хидролиза ограничена или не, ланци који се формирају могу бити дводимензионални или тродимензионални. Уколико је мање воде доступно за хидролизу настају дводимензионални ланци услед ограничене хидролизе ТЕОС. У базним условима и при већим количинама воде хидролиза ТЕОС није ограничена и настају тродимензионални ланци, а честице синтетисаног праха су агломерисане [113]. Синтеза прекурсора мулита полазећи од алкоксида алуминијума и силицијума, у присуству вишка воде и базним условима настају мање хомогени прекурсорни, јер долази до формирања области

богатих алуминијумом, услед веће реактивности алкокси група на атому Al и брзе хидролизе [18].

Након реакције хидролизе и кондензације, макромолекули настали у реакцији полимеризације могу се међусобно повезивати формирајући сложене структуре у раствору, означеном као *сол*. На комплексност структуре насталих полимера утиче структура употребљеног алкоксида. Тако, алкоксиди силицијума, који садрже четири алкоксидне групе, имају склоност гранању и стварању тродимензионалне структуре. Макромолекул достиже макроскопске димензије ширећи се кроз раствор и формирајући мрежу, при чему настаје *гел*. Гел представља континуалну чврсту структуру у којој је заробљена течна фаза. Старењем гела долази до структурних промена унутар гела. Упаравањем растварача у току процеса сушења повећава се капиларни притисак унутар пора који изазива скупљање мреже и настајање ксерогела. Сушењем у суперкритичним условима, у аутоклаву, могу настати тзв. аерогелови, које карактерише мало скупљање, јер не постоји капиларни притисак услед недостатка границе течне и гасне фазе. Ови гелови су углавном аморфне структуре, а да би се добила густа керамика потребно је добијени прах термички третирати [111,112,114].

Као извор алуминијума најчешће се користи алуминијум нитрат наонахидрат ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), јер је веза у комплексу са водом слабија него у алкоксиду. Као извор силицијума, у највећем броју случајева се користи тетраетилортосиликат (ТЕОС), јер подлеже брзој хидролизи у присуству молекула воде. Из тог разлога, потребно је увек припремити свеже растворе ТЕОС у води како не би дошло до стварања кластера који воде нехомогености сола, а потом и добијеног праха прекурсора [114]. Поред врсте полазних сировина које се користе за синтезу мулита, на поступак синтезе, састав и хомогеност прекурсора мулита утичу и други фактори као што је количина додате воде потребне за хидролизу ТЕОС, рН вредност раствора, температура на којој се изводи синтеза. Студије су показале да већи садржај воде у реакционој смеси, повећава температуру кристализације и води формирању спинелне фазе. Нехомогени прахови захтевају веће температуре кристализације и већи удео стакласте фазе у процесирани узорцима [114,115]. У киселим условима настају ситне честице праха, па је

финални производ мање порозан. Контрола хомогености прекурсора мулита на нивоу сола могућа је додатком органских адитива као што су уреа, ЕДТА, лимунска киселина и други [116,117].

Предност сол-гел поступка је у мешању полазних материјала на атомском и нивоу што омогућава хомогенију расподелу компоненти. То доводи до знатног снижења температуре формирања керамичких материјала, као што је мулит, у току процеса реакционог синтеровања. Температура мулитизације, односно формирања мулита, зависи од услова синтезе, а креће се у опсегу 1000 – 1350 °C што је знатно ниже у поређењу са традиционалном методом (1500 – 1700 °C) [111,114].

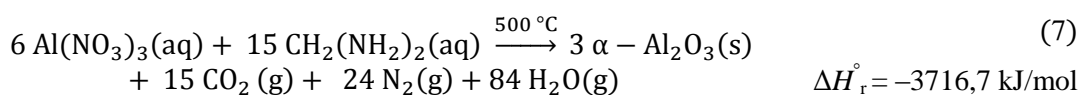
### 1.3.2 Метода сагоревања прекурсора добијених реакцијом из раствора

Метода сагоревања прекурсора добијених реакцијом из раствора (енг. *solution combustion synthesis*), у даљем тексту метода сагоревања, се заснива на реакцији оксидоредукције, која започиње паљењем реакционе смеше при довођењу одговарајуће количине топлоте из спољашњег извора. Паљење реакционе смеше се одвија на температури око 1500 °C, док је сагоревање реакционе смеше веома егзотермна реакција [118–120]. Овом методом се добија велики број прекурсора оксидних и неоксидних керамичких материјала, као што су полупроводници, катализатори, сензори и ватростални материјали [121–125]. Синтеза оксидних керамичких материјала методом сагоревања прекурсора представља редокс реакцију оксидационог средства, најчешће нитрата одговарајућег метала и погодног горива, које представља редукционо средство [126–132]. За синтезу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и мулита користи се реакциона смеша алуминијум-нитрата нонахидрата,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и урее,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Ова реакциона смеша се брзо загрева на 500 °C у пећи, при чему растварач отпарава, а затим долази до паљења и сагоревања на температури  $T_{ad} \sim 1500$  °C, при чему настаје бели волуминозни прах [118,133–135].

Најважнија улога горива је да обезбеди довољну количину топлоте за формирање одговарајућег оксида. Молекули горива углавном садрже угљеник и водоник, који у току термичке разградње дају молекуле  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Пожељно је да молекули горива садрже N–N везу, која се егзотермно разлаже до  $\text{N}_2$  ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ), што

чини горива запаљивим. Такође, сложени молекули горива се могу разложити на низ једињења, која затим формирају смешу гасова одговорних за паљење реакционе смеше, као у случају урее. Веома чест случај је да молекули горива имају улогу и комплексирајућег агенса. Са јонима метала у раствору могу формирати комплексе, што доприноси бољем мешању и већој хомогености реакционе смеше. Да би неко једињење могло да се користи као гориво, потребно је да испуни неке од захтева: мора бити растворно у води, ниске температуре паљења ( $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), да ослобађа велику количину гасова, да реакција са нитратима не буде експлозивна, да нема органског остатка после реакције сагоревања, итд. Природа реакције сагоревања одређена је врстом горива и јона метала укључених у реакцију и може варирати од сагоревања са пламеном до сагоревања без пламена, тзв. „тињање“ (енг. *smouldering*). Најзаступљенија горива у синтези материјала овим поступком су уреа и глицин. Избор горива је специфичан за сваки оксид и као што је претходно наведено за синтезу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  препоручује се уреа као најпогодније гориво пре свега због тога што реакција између алуминијум-нитрата и урее није експлозивна иако је јако егзотермна, захваљујући ниској топлотној проводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Реакције нитрата других прелазних метала са уреом углавном су интензивније, па се бира друго гориво, глицин или карбохидразид. На тај начин реакција сагоревања је контролисана. Након сагоревања добија се прах (енг. *ash*)[118,133,134].

Потребне количине оксиданса и горива се могу израчунати на основу укупних оксидационих и редукционих валенци учесника реакције оксидоредукције. У овим прорачунима кисеоник је једини оксидациони елемент. Угљеник, водоник и катјони метала су редукциони елементи, а азот је неутралан. Оксидациони елементи имају негативне валенце, док редукциони имају позитивне валенце према концепту оксидационих бројева. Валенце угљеника, алуминијума и водоника су редом +4, +3 и +1, оксидациона валенца кисеоника је -2, а валенца азота је 0. Оксидациона валенца алуминијум-нитрата и редукциона валенца урее су -15 и +6, редом. Како би се редокс реакција одиграла до краја молски однос алуминијум-нитрата и урее треба да буде 15/6. На основу тога, реакција између алуминијум-нитрата и урее представљена је једначином (7).



Са друге стране, реакција формирања мулита у чврстој фази је ендотермна реакција, дата једначином (8):



Енталпије реакције сагоревања алуминијум нитрата нонахидрата и урее као и реакције формирања мулита из оксида израчунате су према енталпијама формирања реактаната и продуката реакције сагоревања и реакције формирања мулита, датих у Табели 1. Када смеша гасова, која настаје разградњом урее HNCO, CO<sub>2</sub> и оксида азота достигне критичну густину и одговарајућу температуру, пали се и гори чак и на амбијенталном притиску. Међутим, у отвореним системима, када гасови који су одговорни за сагоревање напуштају реакциони суд, није могуће постићи критичну густину и температуру паљења смеше гасова. Сагоревање реакционе смеше се тада одвија без пламена. Спорим загревањем реакционе смеше, такође, неће доћи до појаве пламена и потребно је дуже време за достизање температуре паљења [118]. Као што је претходно наведено, мулит је такође синтетисан овом методом и показало се да је процес термодинамички повољан. Међутим, као и код других метода синтезе мулит се не добија директно, већ се формира термичким третманом на температурама изнад 1200 °C [118,133–135].

Табела 1. Стандардне енталпије стварања реактаната и продуката реакције сагоревања и реакције формирања мулита [118]

Једињење	$\Delta H_f^\theta$ (25 °C) (kJ/ mol)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (c)$	-3751,8
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (c)$	-333,1
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (c)$	-1675,7
$\text{CO}_2 (g)$	-393,5
$\text{H}_2\text{O} (g)$	-241,6
$\text{SiO}_2 (c)$	-910,7
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (c)$	-112,0

Метода сагоревања прекурсора добијених из раствора је брза и ефикасна метода за добијање прекурсора керамичких материјала. Основна предност ове методе је могућност да се у току реакције сагоревања органског горива ослободи довољна количина топлоте потребна за формирање керамичког материјала. Механизам реакције сагоревања је веома сложен. Особине синтетисаних прахова, као што су величина кристалита, чистоћа, величина површине честица, агломерација, зависе од услова синтезе као што су врста полазних материјала, рН раствора, врсте растварача [136–138].

### 1.3.3 Типови прекурсора мулита

Познато је да природа прекурсора мулита утиче на микроструктуру и карактеристике мулитних керамичких производа који треба да испуне различите захтеве. У условима средњих температура потребно је да микроструктура буде ситнозрна са минималним садржајем пора и малом количином стакласте фазе, док високотемпературни производи не смеју садржати стакласту фазу и пожељно је да имају већа зрна. Због тога се употребом синтетисаних прекурсора мулита насупрот природних сировина (боксита, андалузита, силиманита) добија мулитна керамика задовољавајуће чистоће и контролисаних карактеристика.

Разликују се две основне врсте хемјских прекурсора мулита. Једну групу представљају тзв. *полимерни, једнофазни прекурсори* или *прекурсори типа I*, који директно прелазе из аморфног стања у мулит на температурама око 950 °C. *Прекурсори типа II, двофазни, колоидни прекурсори* мулита подлежу мулитизацији на температурама изнад 1200 °C, где се реакција одвија преко прелазне спинелне алумосиликатне фазе, која се формира на око 950 °C. Како врсту прекурсора мулита одређују полазни материјали и услови синтезе, тако да из колоидних суспензија настају двофазни прекурсори, док из раствора соли или органометалних једињења настају једнофазни, полимерни прекурсори. Посебну групу прекурсора представљају тзв. *прекурсори типа III* или *хибридни прекурсори*, који представљају смешу колоидних и полимерних прекурсора. Ови прекурсори, као и прекурсори типа II, кристалишу у два ступња – остају аморфни до 950 °C, када прелазе у спинелну фазу, а затим у мулит на температурама изнад 1200 °C. Код прекурсора типа III не долази до формирања колоида, већ раствор остаје бистар пре формирања гела [51,114].

#### 1.3.3.1 Прекурсори типа I – монофазни гелови

Монофазни гелови се добијају мешањем једињења алуминијума и силицијума на атомском нивоу [114]. Као полазни материјали у хемијским поступцима за добијање прекурсора мулита типа I користе се раствори соли алуминијума и алкоксида силицијума, као и смеша алкоксида обе компоненте [18,20,23,24]. Прекурсори се формирају тако што се силицијум замењује алуминијумом у тродимензионалној мрежи SiO<sub>2</sub>, која води стварању Al–O–Si веза

у току процеса формирања мулита [114,138,139]. Поступак синтезе најпре подразумева растварање полазних реагенса у етанолу, а затим додавањем одговарајуће количине воде долази до хидролизе алкоксида силицијума. Спора хидролиза, полимеризација и гелирање се истовремено одвијају у току неколико дана на 60 °C и настају гелови који дају мулит без прелазне фазе. Ови ксерогелови директно прелазе у мулит на температурама испод 1000 °C [138,139]. Повишена температура (60 °C) погодује и растварању алуминијум-нитрата, чија је растворљивост седам пута већа него на 25 °C, што утиче на хомогеност прекурсора [114]. Уколико се при синтези прекурсора користе алкоксиди оба елемента, мора се водити рачуна о усклађености брзина хидролизе и поликондензације алкоксида алуминијума и силицијума. У супротном, прекурсор мулита ће бити мање хомогени. Усклађеност брзина хидролизе и поликондензације алкоксида се постиже прехидролизом алкоксида силицијума или успоравањем хидролизе алуминијума одговарајућим хелатним агенсима [139]. Такође, један од начина да се добију хомогени прекурсор је и спреј пиролиза [140,141]. Према  $^{27}\text{Al}$  NMR спектроскопији, алуминијум се налази у октаедарском окружењу у алуминосиликатним соловима и геловима прекурсора типа I. На СЕМ микрографијама сушених и калцинисаних алумосиликатних гелова се могу уочити субмикрометарске честице величине 20 – 50 nm. Сушењем гелова на температурама до 600 °C губи се сва вода са површине гелова и из отворених пора. За уклањање структурно везане воде и воде из нанопора потребне су више температуре да би дошло до дифузије молекула воде кроз гел, око 800 °C, док органска једињења заостају до 900 °C [139]. Као што је претходно наведено, кристализација мулита се одвија на 1000 °C [44,46,48,52,53,142].

Проучавајући енергије активације реакције мулитизације, Окада (Okada) предлаже механизам формирања мулита из аморфних прекурсора, који се састоје од три ступња [143,144]. У првом ступњу, који подразумева температурну област испод 1000 °C, доминантан је процес нуклеације мулита. Енергије активације процеса мулитизације за гелове са већим садржајем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  је већа у односу на гелове који су богатији  $\text{SiO}_2$ , иако вискозност алуминосиликатне фазе опада са повећањем садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Други ступањ обухвата температурни опсег од 1000 до 1200 °C у којем оба процеса, нуклеација и раст зрна контролишу механизам



реакције мултитизације. Брзина реакције је контролисана дифузијом, тако да високе вредности енергија активације у овом температурном опсегу указују на мале брзине дифузије појединих врста. У систему  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , дифузија Si је спорија у односу на Al и O и представља ограничавајући ступањ реакције. На температурама изнад  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  доминира механизам раста срастањем зрна, који је контролисан реакцијом на граници зрна. Међутим, неки аутори разматрају стварање мулита са аспекта фазног раздвајања (енг. *immisibility*) и предлажу да је реакција мултитизације контролисана фазним раздвајањем, а не нуклеацијом и растом зрна мулита. Загревањем на  $950\text{ }^\circ\text{C}$  долази до брзе кристализације мулита, који нарушава метастабилну област фазног раздвајања [139,143]. Енергија активације у монофазним геловима је већа у односу на енергију активације у двофазним геловима [144].

### **1.3.3.2 Прекурсори типа II – двофазни гелови**

За прекурсоре овог типа је карактеристично да се мешање компоненти алуминијума и силицијума одвија на нивоу  $1 - 100\text{ nm}$ . Методом преципитације или сол-гел поступком настају сол-гелови обе компоненте, а затим се упаравањем добијају прекурсори који унутар матрикса једне компоненте садрже честице друге. Формирање мулита се не одвија директно, већ се на нижим температурама формира прелазна фаза,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , који затим на температурама изнад  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  са аморфним  $\text{SiO}_2$  даје мулит. У основи процеса формирања мулита је реакција на међуповршини зрна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , па је механизам раста контролисан дифузијом врста Al и Si на овој међуповршини. Ови прекурсори се могу сматрати микрокомполитима, чије се језгро састоји од  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а околно се налази аморфни слој  $\text{SiO}_2$ . У раствор субмикрометарских честица  $\text{Al}_2\text{O}_3$  додаје се ТЕОС који хидролизује у базној средини тако да се  $\text{SiO}_2$  таложи на честицама  $\text{Al}_2\text{O}_3$  додатком амонијум-хидроксида или стварањем базне средине додатком урее [29,114,139,145].

Сандерсен и Аксај (Sundaresan, Aksay) дошли су до закључка да је механизам стварања мулита заснован на растварању и преципитацији  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у аморфној фази  $\text{SiO}_2$ . Честице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се растварају у  $\text{SiO}_2$  фази и када се достигне критична концентрација почињу да се формирају нуклеуси мулита. Ступањ који

контролише раст зрна је растварање  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у  $\text{SiO}_2$  фази. Уколико би дифузија јона алуминијума била ограничавајући ступањ раста нуклеуса мулита то би значило да је брзина формирања на граници  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  била већа од оне унутар  $\text{SiO}_2$  фазе, међутим, брзина раста је константна [139,146].

Мулитизација у двофазним геловима се одвија услед хетерогене нуклеације на местима контакта нехомогених области унутар самог гела, честица прекурсора. То су области које се незнатно разликују по саставу и као такве су енергетски активне, па долази до епитаксијалне нуклеације спинела која се одвија на  $980\text{ }^\circ\text{C}$ . Мулитизација почиње већ на  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , али је количина мулита мала, јер се реакција одвија само на границама области нехомогених по саставу. Мулит који настаје на око  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  садржи већу количину  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у односу на тзв. стехиометријски мулит ( $> 60$  мол%) па се назива прелазни, примарни псеудо–тетрагонални мулит. Са порастом температуре састав се приближава стехиометријском, а структура постаје орторомбична [20–22].

Двофазни гелови се добијају брзом хидролизом раствора соли и алкоксида, па настају прекурсори који се састоје углавном од смеше псеудо–бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) и аморфног  $\text{SiO}_2$ . Дехидратацијом на око  $500\text{ }^\circ\text{C}$  псеудо–бемит прелази у  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , који на вишим температурама прелази у  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . У литератури се појављују опречни ставови који се односе на састав прелазне фазе. Неки аутори сматају да је прелазна спинелна фаза чист  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , док други на основу ТЕМ и НМР анализе потврђују да састав спинелне фазе одговара алуминосиликатном спинелу састава блиског мулиту [114,139]. Шнајдер (Schneider) је 1994. године поново извршио анализу састава прелазне спинелне фазе и дошао до закључка да састав осушених прахова прекурсора одговара алуминосиликатном спинелу који садржи 12 мол%  $\text{SiO}_2$ , док са порастом температуре садржај  $\text{SiO}_2$  достиже 18 мол% на  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  [22], као и Чакраборти (Chakraborty) који потврђује ову чињеницу 2005. године [147]. Рендгенска анализа ових прекурсора је показала да идентификовани пикови припадају  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [148,149].

### **1.3.3.3 Прекурсори типа III – хибридни гелови**

Разлика између прекурсора типа I и III огледа се у величини честица. Гелови чије су честице величине од неколико десетина нанометара имају тенденцију да директно прелазе у мулит, док код гелова са величином честица од неколико нанометара долази најпре до формирања прелазне спинелне фазе, а на вишим температурама прелазе у мулит. Ово се може објаснити чињеницом да је критична величина нуклеуса мулита око 10 nm, при којој је кристалит мулита стабилан, док је критична величина нуклеуса  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> око 3 nm. Према томе, гелови типа I, величине честица око 40 nm, директно дају мулит, док гелови типа III, величине честица око 7 nm, најпре прелазе у  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48,139].

Кристализација мулита из прекурсора мулита типа III, одвија се кроз два ступња. Први ступањ је сличан као код прекурсора типа II, када долази до формирања прелазне спинелне фазе на температурама испод 1000 °C, док у другом ступњу долази до реакције између Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> на око 1200 °C. Ови гелови за разлику од прекурсора типа I настају брзом хидролизом на повишеним температурама (изнад 60 °C) или спором хидролизом на собној температури. Механизам формирања мулита на температури изнад 1200 °C је сличан оном код прекурсора типа II [139].

### **1.3.3.4 Мулитизација прекурсора – преглед публикованих истраживања**

Мулитизација прекурсора типа I на температурама испод 1000 °C је резултат брзе нуклеације и дифузије кратког домета, при чему се кристализација мулита може описати као структурно преуређење на растојању од неколико нанометара захваљујући структурној сличности мулита и алуминосиликатне фазе. Код двофазних мулитних прекурсора услед њихове нехомогености мора доћи до растварања Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и дифузије јона алуминијума кроз фазу SiO<sub>2</sub> пре нуклеације мулита. У зависности од температуре термичког третмана, нуклеација може бити контролисана дифузијом (изнад 1600 °C) или растварањем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (испод 1600 °C) што води стварању силикатног растопа, како унутар SiO<sub>2</sub> фазе тако и на граници фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Раст зрна мулита из двофазних прекурсора подразумева дифузију јона алуминијума на великим растојањима кроз силикатни растоп или интердифузију алуминијума и силицијума кроз површински слој формираног

мулита. Како су на вишим температурама растојања која јони прелазе већа, неколико фактора утиче на процес мулитизације двофазних прекурсора. То је пре свега растворљивост  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , која зависи од величине честица, тако да мање честице (више закривљене) се боље растварају у  $\text{SiO}_2$  фази од крупнијих. Такође,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  се боље раствара од  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [139]. Иако се кристализација мулита из монофазних гелова одвија на нижим температурама, потпуна денсификација ове врсте керамике постиже се синтерованем на вишим температурама. За монофазне гелове захтеване температуре су изнад  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , док се за двофазне крећу у опсегу  $1250 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Ово се објашњава малом брзином дифузије мулита, односно време потребно за денсификацију мулита је много веће од времена мулитизације. Међутим, код двофазних гелова време кристализације је довољно дуго, формира се вискозна силика фаза која потпомаже и процес денсификације. Ипак,  $\text{SiO}_2$  фаза може заостати у финалном производу, што значајно утиче на механичке особине материјала [114]. Хибридни гелови, који представљају смешу колоидних и полимерних гелова, кристалишу по механизму епитаксијалне нуклеације. Најпре, загревањем на  $980\text{ }^\circ\text{C}$  долази до формирања мулита из полимерних прекурсора, који потом служи као место нуклеације колоидног прекурсора. Уколико су путање дифузије до границе зрна реагујућих врста краће, настају мања зрна. При томе се интрагрануларна порозност, унутар честица праха, која је карактеристична за колоидне прекурсоре, лако елиминише. Претпоставља се да полимерна и колоидна фаза у хибридном гелу независно кристалишу. Док полимерни прекурсор на  $980\text{ }^\circ\text{C}$  даје тетрагонални мулит, колоидни прекурсор даје смешу спинелне фазе и аморфног  $\text{SiO}_2$ . Међутим, у хибридном прекурзору, полимерна компонента такође кристалише као спинелна фаза, јер као изоструктурна основа служи  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  у процесу епитаксијалне нуклеације, која настаје трансформацијом  $\gamma\text{-AlOОН}$  из колоидне компоненте. На овај начин се може смањити контактна међуповршина полимерне и колоидне компоненте. Како би се повећала хомогеност прекурсора, алкоксиди алуминијума замењују се хидратисаним солима алуминијума и повећањем температуре са  $25\text{ }^\circ\text{C}$  на  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , чиме се се повећава растворљивост алуминијум нитрата [24].

## 1.4 Кинетика формирања мулита

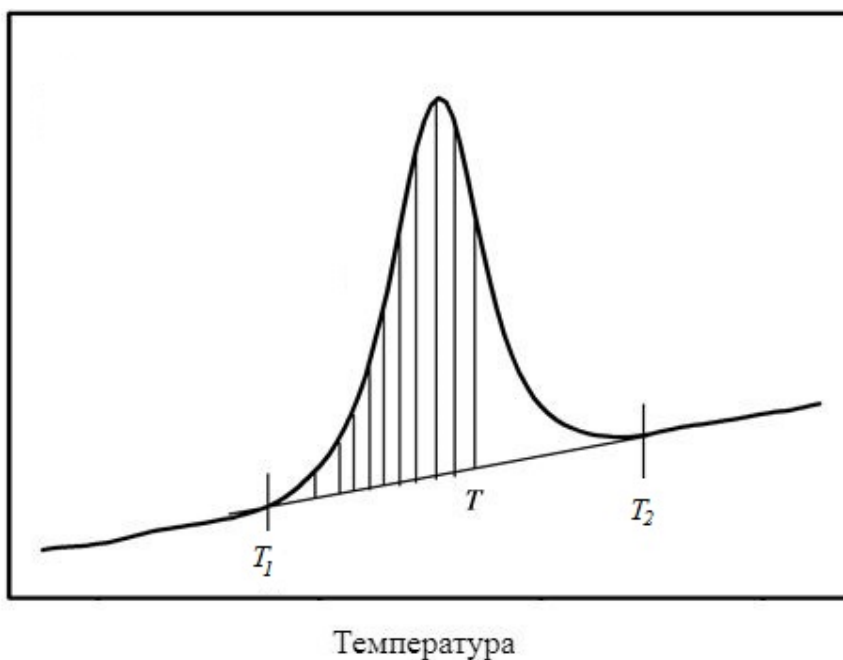
Методама термалне анализе могу се добити подаци који су од суштинског значаја како за карактеризацију самог материјала, тако и за спознавање механизма реакције које доводе до њиховог формирања. Термогравиметријском анализом (ТГА) се посматрају реакције коју су праћене променом масе узорка. Са друге стране, диференцијално-термијском анализом (ДТА) и диференцијално-скенирајућом калориметријом (ДСЦ) се прате топлотне промене у узорку, односно процеси који нису праћени променом масе као што су фазне трансформације. Као што је познато, подаци који се добијају методама термалне анализе могу бити снимани при изотермском и неизотермском режиму рада. Изотермски режим подразумева да се посматрана особина узорка прати у функцији од времена ( $t$ ) при константној температури, док неизотермски режим подразумева праћење промене особине узорка у функцији од температуре. Уколико је промена температуре линеарна функција времена, брзина загревања ( $\beta$ ) је константна,  $\beta = dT/dt = \text{const.}$  У новије време постоје и уређаји који могу радити и у нелинеарном режиму загревања ( $\beta \neq \text{const.}$ ).

Паралелно са развојем метода термалне анализе, развијале су се и рачунске методе, односно кинетички модели, за одређивање механизма реакције и њихови кинетичких параметара на основу анализе података добијених методама термалне анализе. И ове методе се, такође, могу поделити на оне које се баве анализом података добијених у изотермским условима и оне које се баве анализом података добијених у неизотермском условима. У наставку ће бити изнети постулати најчешће коришћених рачунских метода које се баве анализом података добијених у неизотермским условима са линеарном променом брзине загревања ( $\beta = \text{const.}$ ). Све ове методе се базирају на праћењу промена које се дешавају услед промене вредности  $\beta$ , односно за различите брзине загревања узорка. Уобичајена је пракса да се узорак анализира на минимално три различите брзине загревања, како би се уочила линеарност промене. С обзиром да све ове методе базирају на истим полазним једначинама, ради прегледности и јасноће излагања, биће приказани само финални облици једначина представљеног модела.

Пре навођења једначина кинетичких модела биће дефинисани основни појмови заједнички за све рачунске методе:

1.  $\alpha$  – степен комплетности реакције, у даљем тексту степен конверзије ( $0 < \alpha < 1$ ). Степен конверзије се из ДТА/ДСЦ кривих одређује на основу односа површине дела пика до дате температуре  $T$  ( $S_i$ ) и укупне површине испод пика ( $S_{uk}$ ) за интервал од  $T_1$  до  $T_2$ , што је дато једначином (9) и шематски приказано на слици 8.

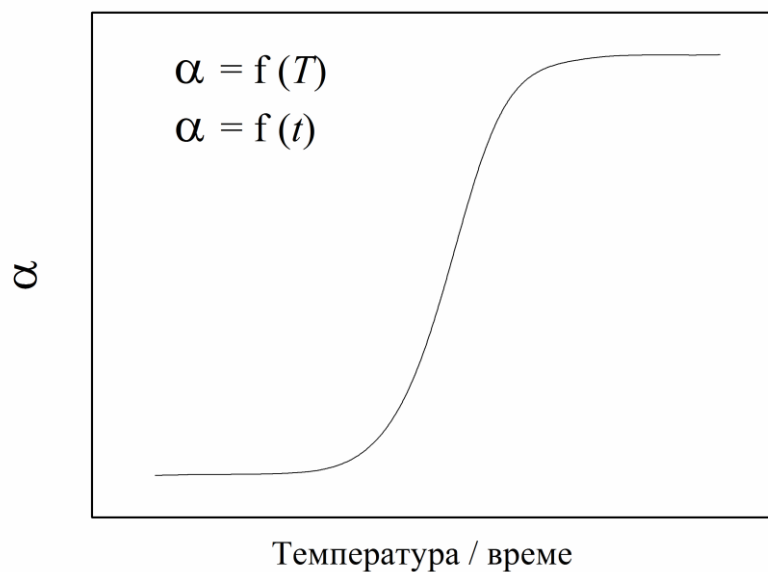
$$\alpha = \frac{S_i}{S_{uk}} \quad (9)$$



Слика 8. Шематски приказ одређивања степена конверзије из кривих термалне анализе

Степен конверзије се представља у функцији температуре или времена.

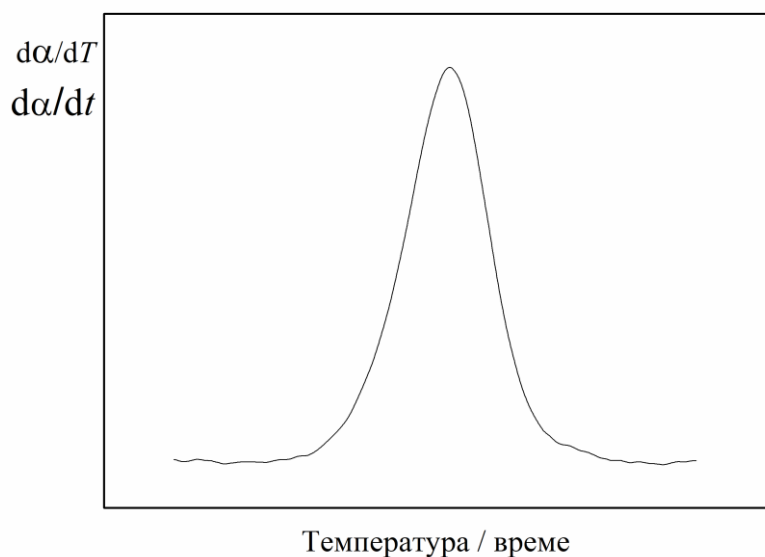
Ова зависност је дата на слици 9.



Слика 9. Илустрација степена конверзије у функцији од времена (температуре)

2. Брзина реакције ( $\frac{d\alpha}{dt}$  или  $\frac{d\alpha}{dT}$ ) - добија се диференцирањем криве  $\alpha=f(T, t)$ .

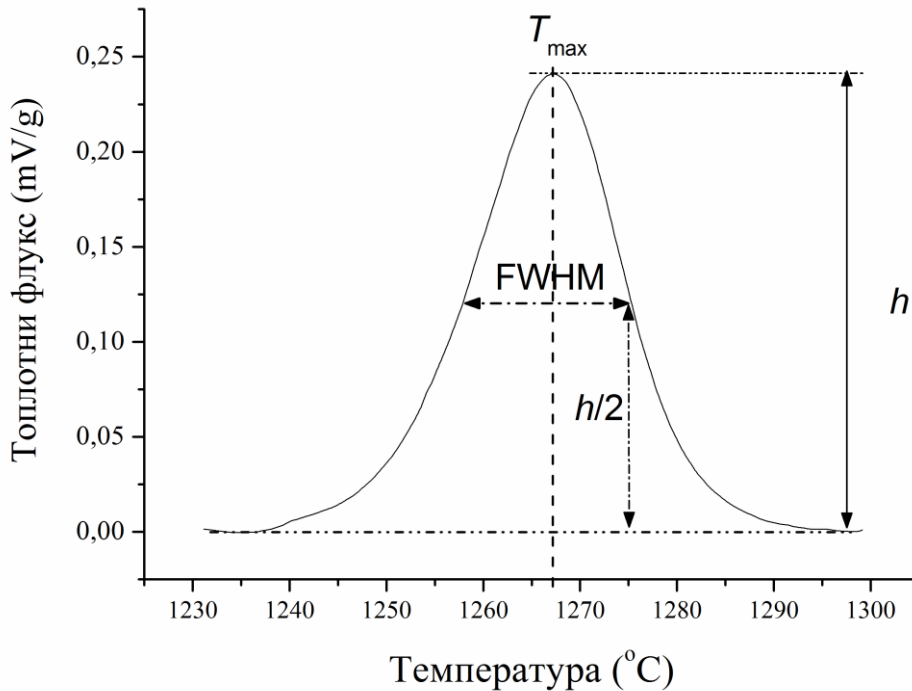
Графички приказ зависности брзине реакције од времена, односно температуре дат је на слици 10.



Слика 10. Зависност брзине реакције од температуре (времена)

У пракси се често могу срести и варијације Борхард-Данијелсове апроксимације, које кажу да је вредност ординате ДТА/ДСЦ криве - пропорционална брзини реакције [150,151].

3.  $T_{max}$  - температура максимума на ДТА/ДСЦ кривој; FWHM – ширина пика на половини његове висине



Слика 11. Шематски приказ одређивања  $T_{max}$  и FWHM са диференцијалних кривих термалне анализе

Опште претпоставке кинетичке анализе:

1. Брзина реакције ( $d\alpha/dt$ ) се може изразити као производ константе брзине ( $K$ ) и кинетичког модела ( $f(x)$ ), функције која описује механизам реакције, једначина (10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(x) \quad (10)$$

2. Зависност константе брзине од температуре, се може изразити Аренијусовом једначином (11):



$$K = A_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (11)$$

где је:  $A_0$  – преекспоненцијални фактор;  $E_a$  – енергија активације.

3.  $E_a$  и  $A_0$  су константни, тј. независни од температуре и степена конверзије,  $(E_a; A_0) \neq f(\alpha; T)$
4. Механизам реакције се не мења са температуром и брзином загревања,  $f(x) \neq f(\beta; T)$

### 1.4.1 Методе за одређивање енергије активације из неизотермских кривих

#### 1.4.1.1 Метода Кисинџера

Метода Кисинџера (Kissinger) је базирана на следећим претпоставкама:

- брзина реакције ( $d\alpha/dT$ ) је максимална на температури која одговара максимуму ДТА криве,  $T_{\max}$
- степен конверзије  $\alpha_{\max}$  који одговара  $T_{\max}$  је константан и не зависи од брзине загревања ( $\beta$ )
- Положај пика тј.  $T_{\max}$  зависи од брзине загревања

Кисинџер је предложио следећу једначину за одређивање енергије активације на основу више термалних кривих снимљених при различитим брзинама загревања, једначина (12):

$$\log\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T_{\max}} \quad (12)$$

где је:  $\beta$  – брзина загревања узорка;  $R$  - универзална гасна константа;  $E_a$  – енергија активације реакције

Цртањем зависности  $\log\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  у функцији  $1/T_{\max}$ , из нагиба праве може се одредити енергија активације [152]. Једначина је стриктно применљива на реакције првог реда ( $n=1$ ), а апроксимативно применљива на реакције  $n$ -тог реда ( $n>1$ ) [153].

### 1.4.1.2 Метода Озаве

Метода Озаве (Ozawa) је изведена за било коју вредност  $\alpha$ , а не само за  $\alpha_{\max}$  и  $(d\alpha/dT)_{\max}$  као што је то случај код Кисинцерове једначине. Једначина Озаве представља једну од претеча савремених изоконверзионих метода. Међутим, до појаве савремених изоконверзионих метода и концепта који их прати, у пракси се најчешће користила на исти начин као и Кисинцорова једначина, само за  $\alpha_{\max}$  и  $T_{\max}$  и представљена је једначином (13) [154].

$$\log \beta = \text{const.} - 0,457 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T_{\max}} \quad (13)$$

Као и код претходно наведене методе, из нагиба праве зависности  $\log \beta - 1/T_{\max}$  може се одредити енергија активације,  $E_a$ .

### 1.4.1.3 Метода Матусите

Полазећи од једначина за брзину нуклеације и раста кристалита, Матусита (Matusita) је дошао до следеће једначине (14):

$$\log \left( \frac{\beta^n}{T_{\max}^2} \right) = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{m \cdot E_a}{R \cdot T_{\max}} \quad (14)$$

где је  $n$  Аврамијев параметар, а  $m$  параметар који зависи од димензионалности раста кристалита.

У случају када је  $n=m=1$ , једначина се своди на класичну Кисинцерову једначину.

Цртањем леве стране једначине у функцији  $1/T_{\max}$ , из нагиба праве може се одредити енергија активације уколико је познат параметар  $m$  [155]. Вредности параметра  $n$  и  $m$  за различите механизме нуклеације и раста кристалита су дате дате су у Табели 2. [156].

Табела 2. Вредности параметара  $n$  и  $m$  за различите механизме формирања [156]

	Раст кристалита контролисан фазним границама		Раст кристалита контролисан дифузијом	
	$n$	$m$	$n$	$m$
Запреминска нуклеација са поменљивим бројем нуклеуса				
Тродимензиони раст	4	3	2,5	1,5
Дводимензиони раст	3	2	2	1
Једнодимензиони раст	2	1	1,5	0,5
Запреминска нуклеација са константним бројем нуклеуса				
Тродимензиони раст	3	3	1,5	1,5
Дводимензиони раст	2	2	1	1
Једнодимензиони раст	1	1	0,5	0,5
Површинска нуклеација				
	1	1	0,5	0,5

Матусита такође закључује да је потребно најпре поуздано одредити механизам формирања неком другом методом, па тек онда приступити кинетичкој анализи механизма кристализације на основу резултата добијених ДТА анализом. Један од услова за примену Матуситине методе је и да се механизам формирања не мења са променом  $\beta$  [156].

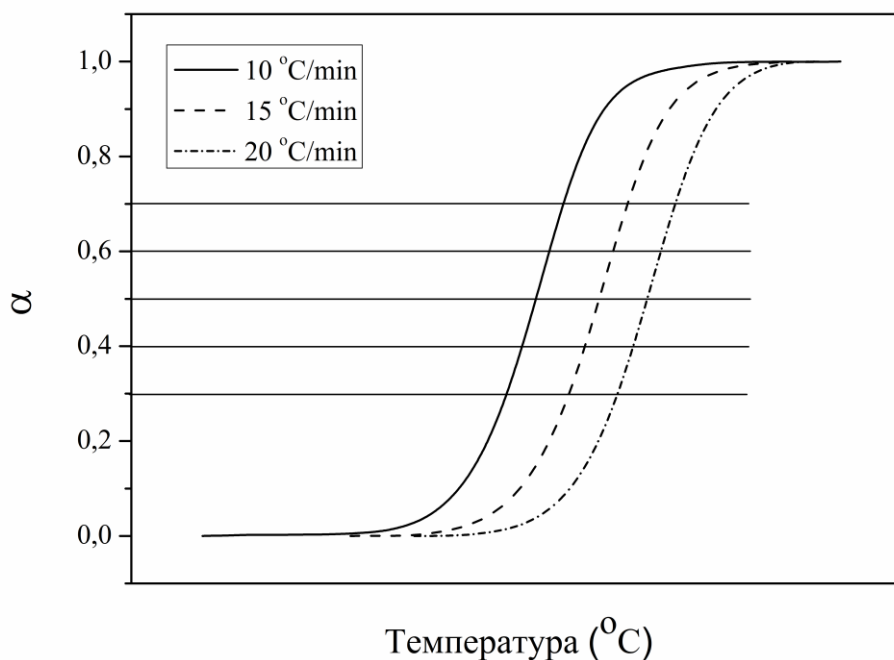
#### 1.4.1.4 Метода Огис-Бенет

Метода Огис-Бенет (Augis-Bennett) представља модификацију Кисинцерове једначине, односно проширење њене примене и на реакције у чврстој фази које су описане Аврамијевом једначином, а који се односи на прелаз из аморфног у кристално стање [157]. Једначина Огис-Бенета дата је релацијом (15):

$$\log \frac{\beta}{T_{max}} = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T_{max}} \quad (15)$$

### 1.4.1.5 Изоконверзионе методе

Као што је познато из литературе вредности  $\alpha_{\max}$  најчешће нису независне од брзине загревања,  $\beta$ . То значи да различитим вредностима  $T_{\max}$  одговарају различите вредности  $\alpha_{\max}$ . Ова чињеница је условила појаву и развој цавремених изоконверзионих метода, које за фиксну вредност  $\alpha$  посматрају промену вредности температуре  $T_{\alpha}$  на различитим вредностима  $\beta$ , што је илустровано сликом 12. На овај начин се добија да је за фиксну вредност  $\alpha$ , брзина реакције је функција само температуре. Вредности  $E_a$  би требало да буду константне у области где су криве  $\alpha = f(t)$  тј.  $\alpha = f(T)$  линеарне, а то је опсег  $\alpha = 0,3-0,7$ . С обзиром да је једна од основних претпоставки кинетичке анализе да енергија активације не зависи од степена конверзије  $\alpha$ , изоконверзионе методе се користе и као тест метод за проверу важења ове претпоставке. У областима  $\alpha=0-0,3$  и  $\alpha=0,7-1,0$ , грешка одређивања вредности  $\alpha$ , односно површине испод термалне криве, је већа услед утицаја позиционирања базне линије. Тачност одређивања енергије активације је утолико већа уколико је снимљено више термалних кривих при различитим брзинама загревања.



Слика 12. Илустрација одређивања  $T_{\alpha}$  при различитим брзинама загревања

Најчешће коришћене изоконверзионе методе су Фридман, Озава-Флин-Вол (ОФВ) и Кисинџер-Акахира-Санос (КАС).

### ***Метода Фридмана***

Фридман (Friedman) је предложио следећу једначину за одређивање  $E_a$  из термалних кривих снимљених при различитим брзинама загревања, дату једначином (16)

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{E_a^\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (16)$$

Фридманова метода се сматра поузданијом од ОФВ и КАС метода, јер за разлику од њих, не претопставља да је енергија активације константна нити уводи апроксимативна решења температурског интеграла [158,159].

### ***Метода Озава-Флин-Вол (ОФВ)***

Једначина Озава-Флин-Вол (Ozawa-Flynn-Wall) се базира на једначини Озаве и дата је једначином (17):

$$\log \beta = \text{const.} - 0,457 \cdot \frac{E_a^\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (17)$$

Генерално се сматра да ОФВ метода даје поузданије резултате него КАС метода [159,160].

### ***Метода Кисинџер-Акахира-Санос (КАС)***

Метода Кисинџер-Акахира-Санос (Kissinger-Akahira-Sunose) је базирана на једначини Кисинџера и представњена је једначином (18):

$$\log\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{E_a^\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (18)$$

## 1.4.2 Методе за одређивање механизма реакције

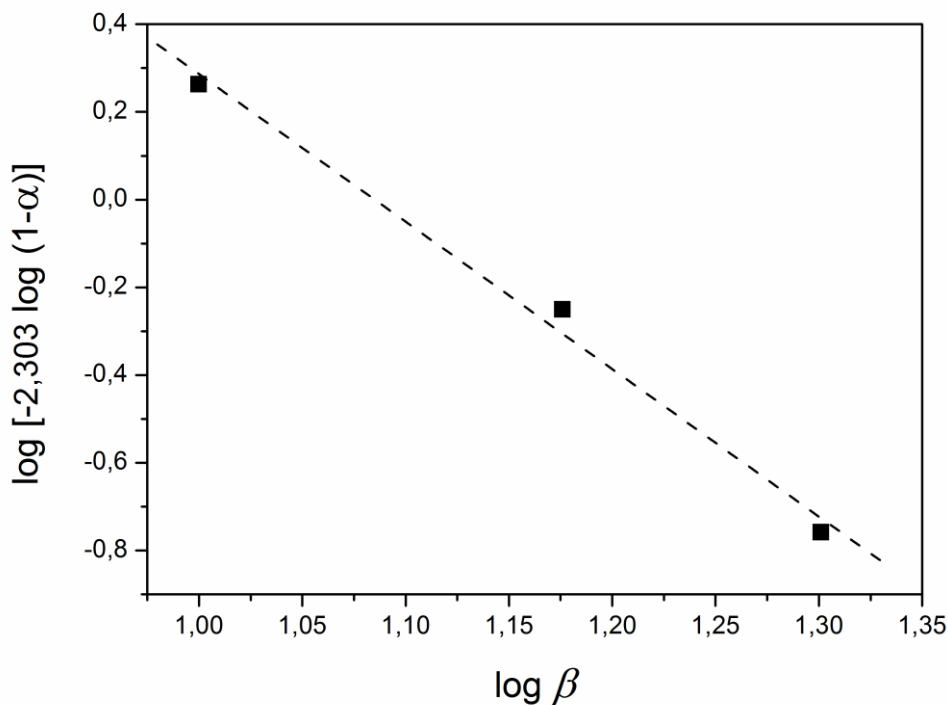
### 1.4.2.1 Метод Озава за одређивање Аврамијевог параметра $n$

Озава [161] је предложио следећу једначину (19) за одређивање параметра  $n$ :

$$\begin{aligned} \log[-2,303 \cdot \log(1 - \alpha)] & \quad (19) \\ & = n \cdot \log[K \cdot (T - T_0)] - n \cdot \log \beta \end{aligned}$$

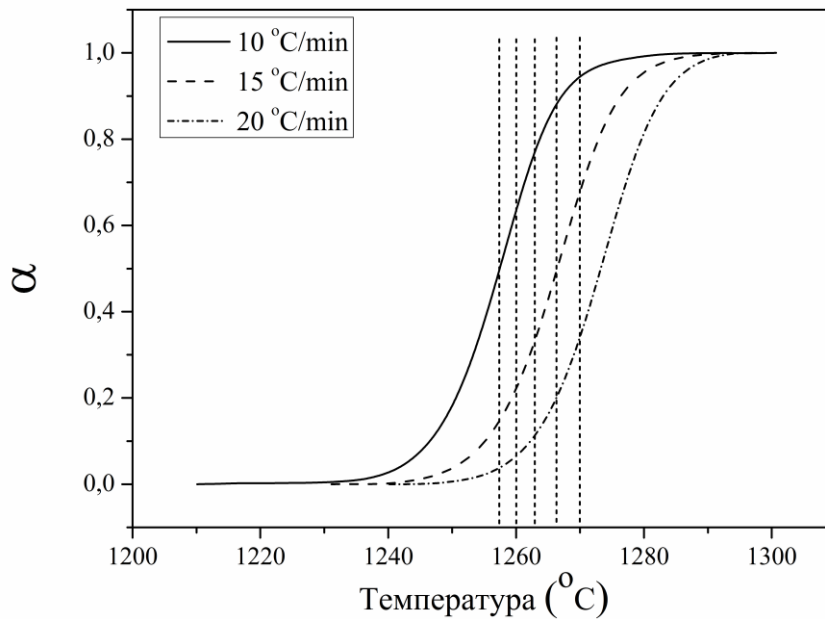
где је:  $K$ - константа;  $T_0$  – полазна температура;  $T$  – температура након времена  $t$ .

Цртањем леве стране једначине у функцији од  $\log \beta$ , из нагиба праве може се одредити вредност параметра  $n$ . Другим речима, за неку одређену вредност температуре читавају се вредности  $\alpha$  са кривих  $\alpha=f(T)$  добијених за различите брзине грејања (слика 13.).



Слика 13. Илустрација одређивања Аврамијевог параметра  $n$  методом Озава

Недостатак ове методе је што је понекад немогуће наћи одговарајућу температуру  $T_\alpha$  такву да се на свим кривама  $\alpha=f(T)$  добијеним при различитим брзинама грејања, иста налази у њиховом линеарном делу (слика 14.).



Слика 14. Илустрација одређивања  $\alpha$  при различитим брзинама загревања

#### 1.4.2.2 Метода Огис-Бенет за одређивање Аврамијевог параметра $n$

Огис и Бенет су предложили следећу једначину за одређивање Аврамијевог параметра  $n$ , представљену једначином (20):

$$n = 2,5 \cdot \frac{R}{E_a} \cdot \frac{T_{max}^2}{FWHM} \quad (20)$$

На основу параметара пика одређених са једне ДТА/ДСЦ криве (слика 10.) и уз претходно одређену вредност  $E_a$  методом коју су исти аутори такође предложили (једначина (16)) Метода је изведена наменски за кристализацију аморфних материјала [157].

## 1.5 Процесирање прахова керамичких прекурсора - синтеровање

Познато је да се поступци формирања мулита могу поделити на три групе. Прву групу чине реакције у чврстој фази којима се добијају се тзв. синтеровани мулити. Реакција у чврстој фази подразумева загревање смеше сировина које садрже  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до температуре која је нижа од температуре топљења материјала при чему долази до формирања и денсификације материјала у присуству малих количина течне фазе, која омогућава лакшу дифузију врста потребних за формирање мулита. На овај начин се процесирају различите смеше једињења алуминијума и силицијума, као што су глинене минерали, минерали силиманитне групе (силиманит, кијанит и андалузит), топаз, кварц и гипсит [106]. Формирање мулита реакцијама у чврстој фази се одвија и код прекурсора мулита добијених хемијским поступцима из раствора. Као што је већ наведено, упаравањем растварача и сушењем на атмосферском притиску добијају ксерогелови. Имајући у виду да је покретачка сила процеса синтеровања тежња да се смањи слободна површинска енергија елиминацијом међуповршина између зрна, ксерогелови спонтано теже смањењу специфичне површине и осталих неравнотежних стања која доприносе повећању слободне енергије гела. Денсификација гелова који се добијају у току хидролизе-кондензације алкоксида прате следећа три механизма: реакција поликондензације које доводи до додатног умрежавања, структурна релаксација и вискозно синтеровање. У случају колоидних гелова денсификација се одиграва на вишим температурама механизмом вискозног тока, јер је скелет чврсте фазе изграђен од густопакованих колоидних честица [112]. Поред прекурсора насталих сол-гел поступком, механизам формирања мулита реакцијама у чврстој фази прате и прекурсори добијени методама спреј пиролизе и хидротермалног поступка, при чему се формирање мулита из прекурсора добијених хемијским поступцима одвија на око  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [140,141,162–168].

Другу групу реакција представљају реакције из растопа. Кристализацијом растопа добијају се тзв. *топљени мулити*. За разлику од претходно наведене групе мулита, топљени мулити настају кристализацијом из растопа смеше сировина које садрже  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  која се загрева на температуру изнад температуре топљења, а затим хлађењем кристалише мулит. Кључну улогу за величину зрна имају услови



хлађења растопа. Седамдесетих година прошлог века, методом по Чохралском успешно је добијен и монокристал мулита [169,170]. Поликристални комерцијални топљени мулити се такође могу добити кристализацијом растопа смеше природних материјала као што су боксит, кварцни песак, кварцно стакло, итд [171–173].

Иако се мулит најчешће добија у реакцијама у чврстој фази, мулитне превлаке на неоксидној керамици добијају се реакцијама из гасне фазе, од којих је најпознатија метода хемијског депоновања из парне фазе. Смеша силицијум-хлорида и алуминијум-хлорида се уводи струјом азота у зону мешања, где се у току кратког временског интервала врши сагоревање на температури приближно 1900 °C. Температура постепено опада кроз реакциону зону и на крају достиже 900 °C. Процес траје укупно око 65 ms. На овај начин се добија прах прекурсора са величином честица 40–70 nm, који се састоји од мале количине мулита и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При наношењу мулитних превлака на неоксидној керамици може доћи до појаве нехомогеност самих превлака. У циљу проналажења оптималних услова за наношење хомогених мулитних превлака на неоксидној керамици објављено је неколико радова који су се бавили овим проблемом [174–180].

Последњих година актуелна тема је оптимизација услова рециклаже и коришћења отпадног материјала из различитих индустрија као полазног сировинског материјала за процесирање и производњу керамичких материјала. Један од проблема услед сагоревања угља у термоелектранама је летећи пепео (енг. *flyash*). Десиликацијом летећег пепела може се подесити сировински састав тако са се довије материјал одговарајућих физичких и механичких карактеристика [58–60,62–66]. Како честице летећег пепела садрже мулит и гвожђе-оксид, финални производ се формира секундарном кристализацијом мулита из стакласте фазе у присуству гвожђа, па се у узорцима са већим садржајем гвожђа могу запазити штапићаста зрна, док узорци са мањим садржајем гвожђа имају игличаста зрна [181].

### 1.5.1 Фазе и механизми процеса синтеровања

Почетна фаза синтеровања се одликује стварањем слабог међусобног контакта између честица праха, које са повећањем температуре услед кохезионих сила и тежње да се смањи слободна површинска енергија стварају веома изражене конкавне вратове на додирној површини две појединачне честице. У овој фази линеарно скупљање је мало, око 5%, а денсификација узорка је минимална. Интермедијарна, прелазна фаза је фаза у којој се достиже 70 – 92 % теоријске густине узорка. У току ове фазе настаје тродимензионална мрежа пора цилиндричног облика (капиларе) која спречава неконтролисани раст зрна. Када мрежа отворених пора постане нестабилна у односу на дијаметар скупљања (ако се површина која се скупља апроксимира сфером), цилиндрична мрежа пора се прекида при чему настају изоловане поре. Изоловане, затворене поре покрећу убрзани раст зрна. Порозност материјала на почетку завршне фазе синтеровања је око 8 %. Раст зрна може бити толико интензиван да спречи елиминацију заостале порозности материјала. Синтеровање у завршној фази је много спорије него у претходним фазама, јер су градијент кривине и површинска енергија смањени. Транспорт масе се одвија дуж границе зрна. Међутим, брзи раст зрна и велика мобилност границе зрна у односу на мобилност пора, одваја поре од границе зрна, тако да поре остају заробљене унутар зрна што доводи до смањене денсификације и заостале порозности у материјалу [182,183].

У зависности од врсте транспорта масе који се одвија у току процеса синтеровања, постоји неколико механизма синтеровања. То су пре свега површинска дифузија, испаравање – кондензација, запреминска дифузија, дифузија по границама зрна, вискозни ток и пластични ток. Као што је претходно наведено, у почетном ступњу синтеровања не долази до повећања густине материјала. Тада се одвијају механизми као што су испаравање – кондензација, површинска дифузија и запреминска дифузија са површине честице у врат честице што доводи до раста врата и укрупњавању честица без повећања густине. Дифузија дуж границе зрна и запреминска дифузија са границе зрна у врат честице су два најзначајнија механизма за повећање густине материјала. Пластични ток је карактеристичан за металне материјале који услед омекшавања фаза кретањем дислокација омогућавају повећање густине кроз деформацију, тзв.

„пузање“. Вискозни ток је карактеристичан за стакласте материјале, односно материјале који немају границе фаза, већ се деформацијом честица постиже раст врата честице као и већа густина [182–184].

Разликују се три основне категорије синтеровања:

1. *Синтеровање у чврстој фази* подразумева да се формирани компакт загрева на температуру  $0,5 - 0,9 T_m$  ( $T_m$  – температура топљења) Како није присутна течна фаза, транспорт материје се одвија атомском дифузијом што резултира спајањем појединачних честица и елиминацијом порозности.
2. *Синтеровање у присуству течне фазе* подразумева присуство малих количина течне фазе, неколико процената у односу на чврсту фазу. Ова количина течне фазе није довољна да попуни присутне поре, већ се течна фаза налази на границама зрна у виду течног филма.
3. *Вискозно синтеровање* подразумева синтеровање када су присутне велике количине течне фазе у односу на чврсту фазу (око 25 %). Ова фаза попуњава поре и олакшава дифузију компоненти, али хлађењем даје стакласту фазу у материјалу, што погоршава механичка својства.

У зависности од врсте спољашњег физичког поља које се користи да би се додатно поспешило процес денсификације материјала и спречио неконтролисани раст зрна примењују се технике као што су топло пресовање, топло изостатско пресовање, синтеровање пулсирајућом електричном струјом, микроталасно синтеровање, синтеровање под високим притиском, итд. Применом притиска у току процеса загревања остварује се додатно компресија, истезање и смицање на међучестичним површинама. Такође, применом електричне струје у процесу тзв. синтеровања пулсном електричном струјом (енг. *spark plasma sintering*) могуће је обезбедити синтеровање керамичких прахова великом брзином применом униаксијалног притиска и пулсирајуће једносмерне електричне струје у атмосфери ниског притиска. Механизам ове методе синтеровања није у потпуности разјашњен, али се претпоставља да долази до електричног пражњења

у порама између суседних честица праха. Како је електрично пражњење у порама између честица локално и униформно кроз целу запремину узорка, настала Џулова топлота убрзава дифузију компоненти материјала. У врату честице настаје пластична деформација услед омекшавања материјла. Сви ови кораци воде брзој и потпуној денсификацији материјала, али је потребно процес оптимизовати у зависности од врсте материјала [185]. Микроталасно синтеровање је још једна од техника која се користи за брзо и ефикасно синтеровање керамичких материјала. Предности ове методе је у томе што се узорак не загрева применом спољашњег извора већ се топлота генерише у самом узорку као и код синтеровања пулсирајућом електричном струјом. Краће време и нижа температура процесирања воде финијим микроструктурама са побољшаним механичким карактеристикама [186]. Међутим, иако је метода микроталасног синтеровања нашла индустријску примену, обе наведене методе имају ограничења пре свега због немогућности добијања предмета сложенијих геометрија.

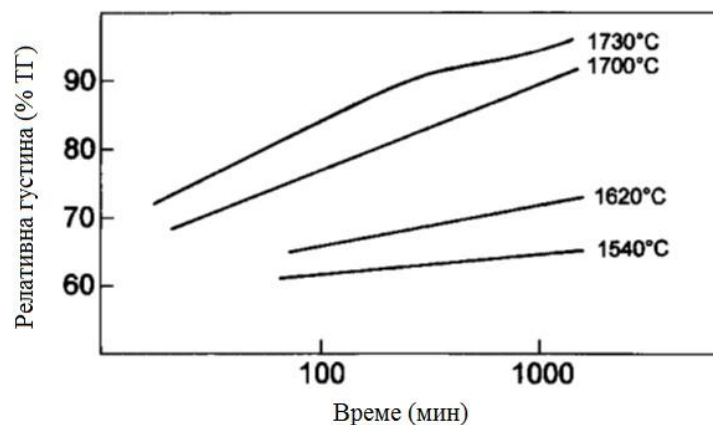
Синтеровање под високим притиском се користи углавном за синтеровање неоксидне керамике, односно керамике са великим уделом ковалентних веза. Примена високог притиска при синтеровању смањује температуру синтеровања и време синтеровања узорка, што омогућава задржавање fine микроструктуре и постизање високе густине узорка [182]. Примењени притисак не утиче директно на раст зрна, али снижавање температуре синтеровања и скраћивање времена задржавања утиче на кинетику процеса синтеровања. У току овог процеса синтеровања одвија се упоредо неколико механизма синтеровања, као и код конвенционалног синтеровања без притиска. Механизам пластичног тока (деформација) и пузања су доминантни при примени притиска на високим температурама поред процеса запреминске дифузије и дифузије по границама зрна. Вучна сила процеса је сам ефективни притисак, који је неколико пута већи од примењеног притиска, јер је површина на коју делује мала, одређена величином честице и контакт зоном између честица. Основни механизам синтеровања под притиском је пластични ток – пластична деформација. Поред овог механизма, упоредо се одигравају и запреминска дифузија, дифузија по граници зрна, дислокацијско пузање. У пракси, транспорт материје у току процеса синтеровања под високим притиском се одвија комбинацијом свих претходно

наведених механизма. Имајући у виду сложени механизам синтеровања под утицајем притиска, за сваки материјал се формирају тзв. денсификационе мапе које пружају помоћ при предвиђању понашања материјала у условима високих температура и притисака. Ове мапе дају податке о брзинама сваког од механизма, као и промене у величини врата честице, скупљања, величине пора, величине зрна и осталих параметара [183]. Недостатак примене високог притиска при синтеровању би била висока цена овог процеса у индустријским условима. Овом техником синтеровања је такође веома тешко добити неке комплексне облике због градијента температуре који се јавља у узорку због неједнаког загревања спољашње површине узорка и његове унутрашњости услед слабе топлотне проводљивости керамичких материјала. Применом притиска на узорку који се загрева долази до брже денсификације спољашњих слојева у односу на унутрашње што на површини ствара гушћи слој кроз који је кондукција бржа у односу на унутрашњост узорка. То ствара већу разлику између температуре у унутрашњости и температуре на површини узорка, при чему настаје тзв. денсификациони фронт који продире у унутрашњост. То доводи до промене облика узорка, па је потребно ускладити брзине денсификације са брзином преноса топлоте. Ако је овај однос мањи од 1, денсификација је униформна. У супротном долази до деформације облика узорка. Ово се делимично може предупредити постизањем температурне равнотеже пре примене максималног притиска [182].

### 1.5.2 Синтеровање мулита – преглед публикованих истраживања

Основне карактеристике процеса синтеровања мулита изучаване су годинама уназад. Синтеровање узорака који већ садрже формиран кристални мулит се одвија по механизму синтеровања у чврстој фази и захтева високе температуре, изнад 1600 °C. Као што је претходно наведено код других керамичких материјала, најзначајнији ступањ процеса је завршна фаза синтеровања, коју карактерише интензивни раст зрна и затварање пора из мреже отворених пора [187]. Како синтерабилност материјала зависи од састава праха прекурсора разликују се три области састава [188]:

- Састав 60 – 65 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – постиже се висока густина финалних производа услед синтеровања у присуству течне фазе
- Састав 71,8 – 74 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – постиже се висока густина финалних производа, али су брзине синтеровања ниже услед мање количине течне фазе
- Састав изнад 75 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ниске вредности густине услед недостатка течне фазе и синтеровања у чврстој фази. На слици 15. приказана је зависност остварене густине узорка састава 75 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  од времена за различите температуре синтеровања.



Слика 15. Зависност густине од времена и температуре синтеровања за узорак мулита састава 75 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [188]

Примарни механизам денсификације је транспорт масе дуж границе зрна и запреминска дифузија, па је појава течног филма на границама зрна од пресудног

значаја при постизању високих вредности густина мулита. У присуству течне вискозне фазе настају призматична зрна. Међутим, при вишим вредностима удела  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , када је присутна мала количина течне фазе, настају еквиаксијална зрна [187].

У зависности од врсте полазних сировина – прекурсора синтеровање се одвија:

- **Реакцијом у чврстој фази полазних материјала који садрже  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$**

– Смеше  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  захтевају високе температуре процесирања ради постизања високих вредности густина материјала. Након хлађења, у узорку се задржавају мање или веће количине стакласте фазе у зависности од природе полазних сировина. У системима који као полазне сировине садрже  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и као  $\text{SiO}_2$  фазу кварц, односно силика стакло и кристобалит процес формирања мулита се састоји од више ступњева. Прву фазу представља област нуклеације мулита, затим следи друга фаза велике брзине мулитизације, која нагло опада у трећој фази и поново расте у четвртој фази. Механизам формирања мулита је веома сличан код свих система. Код система са кварцом, нуклеација започиње испод  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  периферним топљењем честица кварца. Парцијално топљење кварца омогућава дифузију алуминијума у кварц, а течна  $\text{SiO}_2$  фаза продире у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  агрегате. У току трећег ступња долази до фазне трансформације кварца у кристобалит, што нагло смањује брзину формирања мулита. Новонастале фазе могу представљати дифузионе баријере за реакцију мулитизације. Даљим растом температуре ( $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ) брзина мулитизације поново расте. Нечистоће као што су алкални елементи снижавају температуру формирања течне вискозне фазе. Криве синтеровања показују највеће скупљање узорка у температурној области  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , која обухвата прву и другу фазу мулитизације. Изнад  $1520\text{ }^\circ\text{C}$ не долази до скупљања захваљујући повећању запремине услед формирања мулита насупрот смањењу порозности. Поново изнад  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  покреће се денсификација помоћу механизма синтеровања у присуству течне фазе, захваљујући топљењу кристобалита. Код система  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  + кристобалит скупљање је најмање и почиње тек на вишим температурама ( $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ), а

одвија се по механизму дифузије у чврстој фази, па поново настаје застој на 1520 °C. Код система  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + силика стакло, скупљање је изражено на нижим температурама захваљујући механизму вискозног тока. Свим овим механизмима је заједничко да се денсификација одвија пре мулитизације, осим у случају дифузије у чврстој фази када се најпре денсификација одвија пре мулитизације, а потом делимично упоредо са процесом мулитизације [187]. Синтеровањем комерцијалних прахова стакласта фаза се задржава у тројној тачки (спој три зрна, енг. *triple junction*) и постаје значајна на повишеним температурама за термомеханичке карактеристике материјала, као што је пузање. Брзина пузања керамике која после синтеровања задржава одређену количину стакласте фазе је два реда величине већа у односу на брзину пузања керамике без стакласте фазе. Присуство стакласте фазе се може контролисати повећањем садржаја Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, која се такође може издвојити као секундарна фаза на границама зрна [189,190]. С друге стране, повећање удела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и смањење садржаја стакласте фазе у финалном узорку се огледа у повећању чврстоће узорака. Међутим, за појаву стакласте фазе у финалном узорку се не може поуздано тврдити да је узрок томе непотпуна реакција, јер се и у узорцима који су процесирани у току 100 сати појављује стакласта фаза. Ово се може приписати формирању метастабилне фазе мулита који има већи садржај Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, док присуство силикатне фазе на границама зрна снижава енергију на међуповршинама [188].

- **Механизмом вискозног тока** – Овај тип синтеровања (енг. *transient viscous sintering*) је карактеристичан за тзв. композитне керамичке прахове. Композитни керамички прахови представљају структуре које се састоје од језгра једне компоненте, најчешће Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, док се друга компонента налази нанета као превлака на језгру – SiO<sub>2</sub> слој. SiO<sub>2</sub> се пре процеса мулитизације топи и дифундује у материјал Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при чему се потом одвија процес мулитизације на нижој температури, што их чини атрактивним сировинама за производњу мулитне монолитне керамике и композита. Погодни су и за процесирање у условима пластичног тока изазваног применом спољашњег притиска [145,187].



### *Синтеровање хемијски синтетисаних прахова прекурсора –*

Процесирање хемијски синтетисаних прахова прекурсора мулита, наведених у претходном поглављу, зависи од односа  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . На нижим температурама, око  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , прекурсори мулита кристалишу најпре као 2/1 мулит (78 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), док на повишеним температурама, око  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , састав мулита се приближава стехиометријском, 3/2 мулиту. Бољу синтерабионост и финију микроструктуру показују узорци чији је састав близак стехиометријском саставу,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [191]. Присуство или недостатак течне вискозне фазе, са високим садржајем  $\text{SiO}_2$ , је од пресудног значаја за синтеровање ових прахова. Са повећањем температуре или времена синтеровања развија се мрежа међусобно испреплетаних издужених, призматичних зрна мулита формирајући чврст скелет који спречава даље скупљање и повећање густине узорка. То даље значајно утиче и на механичке карактеристике финалног производа. Механичке особине материјала се, такође, разликују у зависности од састава реакционе смеше. Материјали са већим садржајем  $\text{SiO}_2$  имају боље механичке карактеристике у односу на материјал са већим садржајем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Узрок томе је управо наведена скелетна микроструктура, која доприноси и већој густини ових материјала, око 96 % теоријске густине материјала на  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ . Међутим, ови материјали имају веће количине резидуалне стакласте фазе, која се задржава у тројној тачки [187]. С друге стране, синтеровање прахова са већим садржајем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се одвија по механизму синтеровања у чврстој фази са микроструктуром еквиаксијалних зрна, где су за постизање високих вредности потребне високе температуре, око  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ . Уколико постоји вишак  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фазе, кристалисаће као корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [189,191,192].

Код узорака који се добијају из мање хомогених прекурсора стакласта фаза се појављује у тројној тачки и на границама зрна као последица непрореаговале  $\text{SiO}_2$  фазе [193]. Како еутектичка тачка за систем  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  износи  $1587\text{ }^\circ\text{C}$  [194], два су начина да се добије монолитна мулитна керамика без стакласте фазе. Први подразумева да се као полазни материјали користе прахови са већим садржајем алуминијума, као би се остало у области чврстих раствора мулитног састава. Други начин је да се као полазни материјали користе прахови који су добијени неким од хемијских поступака, као што је сол-гел поступак, који

омогућава да се мулит формира на знатно нижој температури од еутектичке тачке, око 1200 °C [189].

Синтеровање мулитних прекурсора има неколико недоумица и понекад је веома тешко прецизно тврдити који од мулитних прекурсора даје боље резултате при синтеровању. Очекује се да колоидни прекурсори имају лошије особине при синтеровању, као што су неке студије и показале, јер су поре које настају у току процеса синтезе затворене унутар великих зрна мулита и елиминишу се дифузијом у току синтеровања у чврстој фази [43]. Међутим, проучавајући кинетику и процес синтеровања неки аутори су дошли до сазнања да се код хомогенијих гелова добијају лошији резултати. Овај резултат се објашњава преклапањем температуре денсификације и температуре кристализације мулита [195]. Денсификација узорка почиње на око 800 °C, кондензацијом и полимеризацијом, при чему долази до елиминације ОН група. Процес денсификације је контролисан брзином вискозног тока аморфне стакласте SiO<sub>2</sub> фазе, док су нуклеација и кристализација мулита контролисане брзином растварања Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мулитизација започиње на 1250 °C и помера се ка вишим вредностима са повећањем брзине загревања. Мулитизација, као конкурентан процес, успорава или зауставља процес денсификације [196]. Код хибридни прекурсора, који представљају смешу полимерних и колоидних прекурсора, температурни опсег кристализације и денсификације мулита се преклапају што за поселдицу има микроструктуру издужених зрна која се налазе у матриксу еквиаксијалних зрна. Настанак еквиаксијалних зрна није нужно последица високог садржаја Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, већ и померања температуре кристализације мулита изнад температуре денсификације [197].

Због високе вредности специфичне површине, прахови који су термички третирани у температурном опсегу 600-950 °C имају највећу активност за синтеровање у поређењу са праховима који су термички третирани на вишим температурама. Смањење специфичне површине може бити условљено растом честица и формирањем агломерата, на температурама изнад 1200 °C [192]. С друге стране, фазна трансформација такође може бити узрок смањења специфичне површине. Специфична површина термички третираних прахова прекурсора мулита на 800 °C може бити веома висока, око 400 m<sup>2</sup>/g, док са

повећањем температуре термичког третмана на 1100 °C нагло опада на око 35 m<sup>2</sup>/g услед формирања  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Si-Al спинела [198]. У колоидним геловима може доћи и до сегрегације Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе, услед фазних прелаза бемит (AlOOH)→ корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на температурама изнад 1200 °C и даљег раста зрна корунда, што утиче на промену специфичне површине [199].

На побољшање синтерабилности мулита се може утицати на неколико начина, као што је адекватна припрема узорка, додаток адитива или допирање. Примена високог притиска при формирању полазног компакта утиче на полазну густину узорка омогућавајући боље паковање честица и тиме доприноси повећању густине финалних производа, као и финијој микроструктури [200]. Додатком различитих адитива, као што је AlF<sub>3</sub>, може се остварити вискерс микроструктура и повећати жилавост материјала без опадања савојне чврстоће [201]. Мале количине оксида MgO (0,1 – 0,5 мас%) као допанта доприносе повећању густине до 98% теоријске густине, мада постоје потешкоће при одржавању хомогене микроструктуре [202]. Иако доприноси повећању густине, MgO у већим количинама доводи до појаве Mg-Al спинела као секундарне фазе [203,204]. При већим концентрацијама од 0,5 мас% MgO нема утицаја на промену густине [205]. Титан као допант снижава вискозност постојеће стакласте фазе и смањује анизотропни раст зрна чиме повећава густину узорака који се добијају синтеровањем двофазних прахова. На температурама изнад 1500 °C долази до формирања секундарне фазе Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> [206]. Додатак SrO побољшава денсификацију мулита што се објашњава снижавањем вискозности течне вискозне фазе, па је густина синтерованог узорка са 0,5 мас% SrO износила 98 % теоријске густине [207,208]. Присуство тровалентног гвожђа фаворизује анизотропни раст зрна и даје игличасту микроструктуру. Појава секундарне фазе, хематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, је могућа уколико је садржај гвожђа већи од границе растворљивости гвожђа у мулиту. Међутим, уколико дође до пада парцијалног притиска кисеоника, може доћи до редукције хематита, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у магнетит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, као нове секундарне фазе [105].

## 2 Експериментални део

### 2.1 Синтеза прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

На основу прегледа публикованих литературних података, сол-гел поступак и метода сагоревања прекурсора добијених из раствора су коришћене појединачно за синтезу прахова прекурсора мулита. Комбинацијом ових поступака није било могуће добити задовољавајуће резултате услед испаравања реагенса који је извор силицијума и његовог губитака из реакционог система [134]. Међутим, у току израде ове докторске дисертације наведени проблем је успешно превазиђен увођењем знатно веће количине воде у реакциони систем од стехиометријски потребне за реакцију хидролизе и кондензације тетраетилортосиликата. Сходно томе, прахови прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтетисани су комбинацијом сол-гел поступка и методе сагоревања прекурсора добијених из раствора [209,210].

Реагенси који су коришћени у синтези:

- Алуминијум(III)-нитрат нонахидрат,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Fluka Chemical, Швајцарска, >98%)
- Гвожђе(III)-нитрат нонахидрат,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Superlab, Србија, р.а.)
- Тетраетилортосиликат (ТЕОС),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (VWR International S.A.S., Француска, 99%)
- Уреа,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (MERCK, Немачка, р.а.)
- Етанол,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (РЕАНЕМ, Србија, 96%)
- Дестилована вода,  $\text{H}_2\text{O}$

Полазни раствор за синтезу праха недопираног мулита припремљен је растварањем  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  у етанолу. Потпуно растварање нитрата у етанолу завршено је после 30 минута мешања на магнетној мешалици уз загревање на 60 °С. Тако добијеном раствору додат је ТЕОС, као извор силицијума и мешање је настављено наредних 30 минута. Однос алуминијум-нитрата и тетраетил ортосиликата одговарао је стехиометријском односу алуминијума и силицијума

у мулиту, који износи 3/1 (6/2). Мешање на магнетној мешалици настављено је у току наредних 30 минута, након чега је у алкохолни раствор алуминијум-нитрата и тетретилортосиликата додата вода у молском односу  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:20:40$ , како би се обезбедила добра хомогенизација полазних реагенаса. На крају припреме раствора додата је уреа уз константно мешање наредних 30 минута. Однос урее и алуминијум-нитрата одговара стехиометријском односу израчунатом према оксидационим и редукционим валенцама елемената учесника реакције сагоревања, а износи 15/6. Након 30 минута мешања по додатку урее, раствор прекурсора мулита постепеним упаравањем на 60 °C преведен је у гел. Након сушења гела, даљим загревањем почиње паљење осушеног гела, а затим и разградња нитрата при чему се издвајају мрке паре, оксиди азота. Када је реакција сагоревања завршена, добијен је аморфни прах беле боје прекурсора недопираног мулита, који је даље термички третиран на 800 °C у току 4 сата, како би се потпуно уклонили органски остаци и вода.

Истим поступком су синтетисани и прахови прекурсора допираног мулита. За разлику од прахова прекурсора недопираног мулита, у припреми полазног раствора део  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  замењен је са  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  у односу Al/Fe који одговара масеном уделу 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Одговарајући теоријски састави прахова прекурсора допираног мулита дати су у Табели 3. Остали кораци у поступку синтезе били су идентични као при синтези праха прекурсора недопираног мулита. Након реакције сагоревања добијени су прахови прекурсора допираног мулита жуте до мрко-црвене боје у зависности од масеног удела додатог гвожђа. Такође, након синтезе прахова прекурсора допираног мулита су термички третирани на 800 °C у току 4 сата ради уклањања органског остатка и воде.

Табела 3. Теоријски састав узорака мулита допираног гвожђем

Садржај Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мас%)	Састав допираног мулита
0	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
3	Al <sub>5.82</sub> Fe <sub>0.18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
6	Al <sub>5.64</sub> Fe <sub>0.36</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
9	Al <sub>5.46</sub> Fe <sub>0.54</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
12	Al <sub>5.28</sub> Fe <sub>0.72</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
15	Al <sub>5.10</sub> Fe <sub>0.90</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>

## 2.2 Методе карактеризације синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

Синтетисани прахови прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем су најпре окарактерисани диференцијално-скенирајућом калориметријом и термогравиметријском анализом помоћу уређаја SDT Q600 V7.0 Build 84. Диференцијално-скенирајућом калориметријом одређене су температуре фазних прелаза праха прекурсора мулита праћењем разлике топлотног флукса ка узорку и еталону приликом њиховог истовременог загревања, односно праћењем промене енталпије процеса фазне трансформације праха прекурсора мулита непосредно након синтезе. Термогравиметријском анализом праћен је губитак масе у циљу одређивања температуре након које губитак масе постаје безначајан и након кога долази до структурног преуређења синтетисаног праха прекурсора мулита.

Фазни састав праха прекурсора мулита одређен је рендгенском дифракционом анализом на дифрактометру типа Rigaku Ultima IV користећи CuK $\alpha$  зрачење при напону 40 kV и јачини струје 40 mA. Дифрактограми су снимани у опсегу углава  $2\theta$  10 – 70 ° са кораком 0,02 ° и брзином 5 °/min.

Расподела величина честица прахова прекурсора недопираног и допираног мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата одређена је помоћу уређаја Analysette 22 Nano Tec plus који покрива опсег 0,01 – 2000  $\mu$ m. Примећена је

метода ласерске дифракције при чему је коришћено Фраунхоферово расејање. Пре мерења прахови су дисперговани у води и третирану у ултразвучном купатилу. Расподела величине честица материјала је одређена на воденој суспензији 10 mg испитиваног материјала у 5 ml воде.

Специфична површина и расподела величина пора анализирани су помоћу уређаја Surfer (Thermo Fisher Scientific). Специфична површина прахова одређена је на основу количине адсорбованог гасовитог азота, мерена на температури течног азота  $T = -196$  °C, по јединици масе праха у зависности од релативног притиска азота. Из добијених изотерми испитиваних прахова израчуната је специфична површина прахова прекурсора мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата,  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Расподела величина пора одређена је применом ВЈН методе [211], док је површина мезопора,  $S_{\text{meso}}$  одређена методом  $t$ -графика [212]. Узорак састава 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  није анализиран ВЕТ методом.

Морфологије честица прахова прекурсора мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата анализирана је скеирајућом електронском микроскопијом, која је изведена на уређају MIRA3 TESCAN напону 20 kV. Пре снимања прахови прекурсора мулита су напарени златом.

Подаци диференцијално термијске анализе за порорачун кинетичких параметара кристализације мулита добијени су на уређају SETSYS (SETARAM Instrumentation). Криве диференцијално-термијске анализе снимане су у температурном опсегу 30-1300 °C у струји ваздуха протока 20 ml/min у посудама од  $\text{Al}_2\text{O}_3$  са три различите брзине загревања 10, 15 и 20 °C/min.

Релативно линеарно скупљање синтетисаних прахова прекурсора мулита након термичког третмана на 800 °C мерено је на термомикроскопу E.LEITZ до 1400 °C, при брзини загревања 10 °C/min.

### 2.3 Денсификација прахова прекурсора мулита – конвенционално синтеровање и синтеровање под високим притиском

Након синтезе и термичког третмана на 800 °C, прахови прекурсора су уситљени у авану и униаксијално пресовани на притиску 400 МПа у калупу пречника 8 mm. Конвенционално синтеровање униаксијано пресованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем изведено је на 1550 °C у трајању од 4 сата у атмосфери ваздуха. Синтеровање праха прекурора недопираног мулита под високим притиском изведено је у Брицмановом типу апаратуре за синтеровање под високим притиском [213,214] на притиску  $4,0\pm 0,2$  GPa у температурном опсегу 1100 – 1500 °C са кораком 100 °C у току 60 s. Узорци су означени M1–M5, где M1 представља узорак синтерован на 1100 °C. Пречник калупа износио је 8 mm. Пречници узорака након синтеровања под високим притиском дате су у Табели 4.

Табела 4. Пречници узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском (4 GPa) у температурном опсегу 1100 – 1500 °C са кораком 100 °C у току 60 s

Узорак	Температура синтеровања (°C)	Пречник узорка, d (mm)
M1	1100	7,69
M2	1200	7,34
M3	1300	7,19
M4	1400	7,12
M5	1500	7,09

Густине и отворена порозност свих синтерованих узорака одређене су Архимедовом методом.



## 2.4 Карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

Карактеризација синтерованих узорака недопираног и допираног мулита у изведена је методама рендгеноструктурне дифракционе анализе, скенирајуће електронске микроскопије, Мезбауерове спектроскопије и методом микроиндентације. Рендгенском дифракционом анализом праћен је фазни састав синтерованих узорака, док је фазни састав узорака мулита допираних гвожђем детаљније анализиран методом Мезбауер спектроскопије. Микроструктура синтерованих узорака мулита праћена је методом скенирајуће електронске микроскопије. Методом микроиндентације одређена је микротврдоћа по Викерсу за узорке недопираног и допираног мулита, као и за узорке недопираног мулита синтерованог под високим притиском.

Рендгенска дифракциона анализа синтерованих узорака изведена је на дифрактометру типа Rigaku Ultima IV користећи  $\text{CuK}\alpha$  зрачење при напону 40 kV и јачини струје 40 mA. Дифрактограми су снимани у опсегу углава  $2\theta$  10 – 70 ° са кораком 0,02 ° и брзином 5 °/min. Параметри и запремина јединичне ћелије, као и величина кристалита одређени су помоћу програма PowderCell [215].

Дифрактограми узорака денсификованих под високим притиском (M1–M5) снимњени су на Bruker (D8 Advance) дифрактометру у опсегу  $2\theta$  10–90 ° са кораком 0,15 ° и брзином 0,05 °/min. Параметри јединичне ћелије, просечна величина зрна и удео фаза израчунате су помоћу програмског пакета PowderCell [215]. ТСН pseudo-Voigt профилна линија дала је најбоље слагање са експерименталним подацима. Структурни модел (cif датотеке) мулита, кијанита и корунда су преузети из базе American Mineralogist Crystal Data Structure Base (AMCDSB). Мулит кристалише у *Pbam* (no. 55), корунд у *R3c* (no. 167) и кијанит у *PI* (no. 2) просторној групи.

Мерења Мезбауеровог ефекта урађена су на синтерованим узорцима допираног мулита, који су претходно спрашени, у трансмисионој геометрији у опсегу брзина од 11,5  $\text{mms}^{-1}$  на собној температури помоћу WissElTM-овог спектрометра са извором  $\gamma$ -зрака  $^{57}\text{Co}$  у Rh–матрици. Спектри су калибрисани коришћењем стандардне  $\alpha$ -Fe металне фолије. Испитивани спектри су обрађени

WinNormos-Site рачунарским пакетом базираним на методи најмањих квадрата или WinNormos-Dist/Xls пакетом који омогућава комбиновање дистрибуције Lorentz-ових линија хистограмском методом и подспектара на основу методе најмањих квадрата [216]. Добијени изомерни помаци дати су у релативном односу на изомерни помак калибрационе фолије ( $\delta=0$ ).

Мезбауер спектроскопија је експериментална метода за проучавање локалних проба јона  $^{57}\text{Fe}$ . Овом методом могу врло прецизно одредити валентност и координација на основу вредности параметара изомерног помака ( $\delta$ ) и квадруполног цепања ( $\Delta$ ). Остали хиперфини параметри су јачина хиперфиног магнетног поља ( $B_{hf}$ ) и у случају комбиноване интеракције квадруполни помак ( $2\epsilon$ ). *Изомерни помак* ( $\delta$ ) описује помак резонантне енергије језгра услед прелаза електрона унутар његове  $s$  орбитале. Ова промена настаје услед електростатичког одговора између ненулта вероватноће прелаза и ненулта запремине језгра око кога се електрони крећу. Само електрони у  $s$  орбиталама имају ненулту вероватноћу прелаза и њихови сферни облици укључују и запремину језгра. Орбитале  $p$  и  $d$  утичу на електронску густину у  $s$  орбиталама преко ефекта екранирања. На густину електрона у  $s$  орбиталама утиче и оксидационо стање атома, као и хемијско окружење. Цео спектар се помера у позитивном или негативном смеру у зависности од густине електронског наелектрисања у  $s$  орбитали. Када електронска густина у  $s$  орбитали расте тада спектар  $^{57}\text{Fe}$  има негативан помак јер је промена ефективног наелектрисања у  $s$  орбитали негативна, док на пример  $^{119}\text{Sn}$  има позитиван помак. Јон  $\text{Fe}^{3+}$  има мањи изомерни помак у односу на  $\text{Fe}^{2+}$  јер је електронска густина у  $s$  орбитали на површини језгра  $\text{Fe}^{3+}$  јона већа него код  $\text{Fe}^{2+}$  јона услед слабијег ефекта екранирања од стране  $d$  електрона. Изомерни помак у трансмисионом спектру представља помак у односу на тачку којој одговара брзина извора једнака нули. Добија се методом усредњавања свих линија спектра. *Квадруполно цепање* ( $\Delta$ ) се манифестује кроз интеракцију нуклеарних енергетских нивоа и градијента спољашњег електричног поља. Језгра за која је карактеристична несферна расподела наелектрисања, тј. језгра са угаоним квантним бројем ( $I$ ) већим од 1 и која производе асиметрично електрично поље условљавају појаву квадруполног момента. У случају изотопа са побуђеним стањем  $I=3/2$  ( $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ), прелаз  $I=3/2 \rightarrow I=1/2$  условљава цепање стања у два

подстања којима одговарају квантни бројеви  $m_I = \pm 1/2$  и  $m_I = \pm 3/2$  због чега се ова два пика појављују као дублет у спектру. Квадруполно цепање се мери степеном раздвајања између дублета и одражава карактер електричног поља језгра. Квадруполно цепање се одређује преко помака спољашње две линије у односу на унутрашње две линије. *Хиперфино цепање* ( $B_{hf}$ ) је резултат интеракције између језгра и магнетног поља. Језгро са спином  $I$  цепа се на  $2I+1$  енергетских поднивоа у присуству магнетног поља. Језгро са спинским магнетним бројем  $I=3/2$  цепа се на 4 недегенеративна енергетска поднивоа са  $m_I$  вредностима  $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ . Како се прелаз између побуђеног и основног стања дешава само када је промена  $m_I$  једнака 0 или 1, онда се на Мезбауеровим спектрима могу уочити шест пикова, шест могућих прелаза за промену вредности  $I$  ( $3/2 \rightarrow 1/2$ ). Ово је метода високе резолуције ( $10^{-12} - 10^{-13}$ ) и фреквенције за детекцију атома жељеног елемента, ако је присутан само један његов атом у  $10^{11}$  атома узорка [217].

Микроструктурна анализа синтерованих узорака недопираног и допираног мулита изведена је методом скенирајуће електронске микроскопије на уређају MIRA3 TESCAN при напону 20 kV. Пре снимања синтеровани узорци су напарени златом. Енергетски дисперзивна анализе садржаја елемената синтерованих узорака изведена је на електронском скенирајућем микроскопу типа JEOL 5800.

Тврдоћа по Викерсу одређена је на конвенционално синтерованим узорцима недопираног и допираног мулита, као и узорцима недопираног мулита који су синтеровани под високим притиском (M1–M5) на уређају MicroMet Vickers Microindentation Hardness Tester (Buehler, модел 5101). На узорцима конвенционално синтерованог мулита оптерећење је износило 1 kg (HV0.1), док је за узорке синтероване под високим притиском мерење вршено под оптерећењем 2 kg (HV0.2) са утискивачем облика пирамиде квадратне основе. Време задржавања износило је 10 s. Приказане вредности микротврдоће представљају средњу вредност шест мерења.

### 3 Резултати и дискусија

#### 3.1 Избор методе синтезе прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

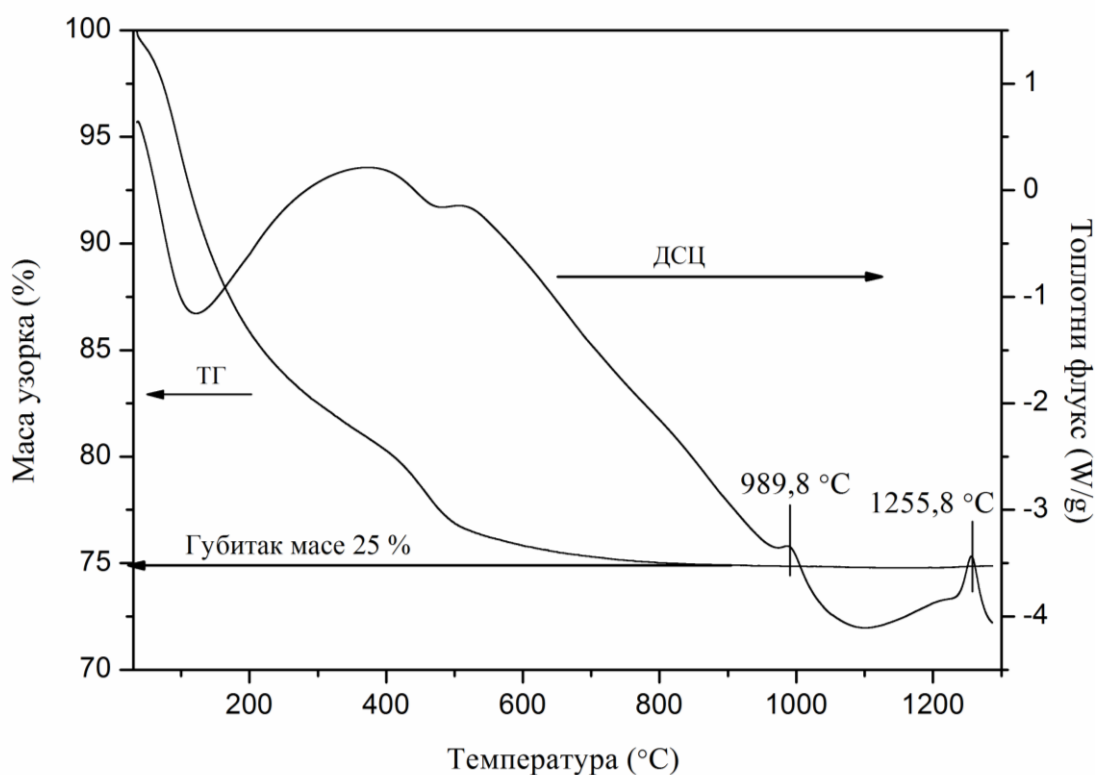
У *Теоријском делу* докторске дисертације наведени су поступци синтезе и процесирања мулита у циљу постизања високе густине и задовољавајућих механичких карактеристика синтетисаног материјала. Такође, напоменуто је да се при процесирању мулитних прахова јављају одређене потешкоће, које се, пре свега, односе на мешање компоненти које улазе у састав мулита,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , а затим и на денсификацију самог материјала. Вођени овим искуствима, приступило се синтези аморфних прахова прекурсора недопираног мулита колоидним сол-гел поступком са додатком урее,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , као комплексирајућег агенса, који се затим уклања из реакционог система у току реакције сагоревања иницираном загревањем реакционе смеше. Избор урее као комплексирајућих агенса био је оправдан узимајући у обзир претходно објављене резултате анализе кинетике реакције формирања мулита – мулитизације. Резултати ових истраживања показали су да уреа доприноси бољој хомогености синтетисаних прекурсора, што доприноси нижим температурама формирања мулита [117]. Са аспекта реакције сагоревања и истраживања која се односе на услове и избор најпогоднијег горива за дати оксид,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уреа представља најбољи избор, јер у односу на друга горива, као што је глицин, даје мање бурну реакцију и мању количину органског остатка [126,127,130,132,218].

Припрема реакционе смеше, описана у *Експерименталном делу* докторске дисертације, подразумевала је загревање реакционе смеше у току мешања полазних реагенаса на  $60\text{ }^\circ\text{C}$  са циљем повећања растворљивости алуминијум-нитрата наонахидрата,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Однос  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  одговарао је односу ових компоненти у мулиту, док је количина воде додата у вишку, у молском односу  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:20:40$ , како би се реакције хидролизе и кондензације алкоксида силицијума извршиле у потпуности и избегао губитак материјала услед испаравања непрореаговалог алкоксида ( $T_b = 165\text{ }^\circ\text{C}$ ) [133]. Додатаком урее формира се комплекс  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  којим се смањује сегрегација компоненте алуминијума, успоравањем процеса кондензације и формирања  $\text{Al}$ –

O–Al веза [219]. Уреа, такође, смањује брзину формирања Si–O–Si веза спречавајући сегрегацију SiO<sub>2</sub>, док се загревањем раствора урее повећава рН раствора ослобађањем амонијака и поспешује поликондензација алуминијума и силицијума у колоидном гелу [117]. На овај начин је омогућено боље мешање компоненте алуминијума са компонентом силицијума на локалном нивоу на шта указују и више вредности енергије активације у реакционим системима у којима је присутна уреа [117]. Осим комплексирајућег ефекта при растварању, уреа је допринела и бољем гелирању припремљеног раствора, а потом је имала улогу редукционог средства у реакцији сагоревања реагујући са нитратима алуминијума и гвожђа. На основу стехиометрије реакције сагоревања одређен је однос уреа/нитрати, који је износио 15/6. Након реакције оксидо-редукције, у току које су се ослободиле мрке паре, највероватније оксиди азота, и добијен је прах беле боје у случају недопираног мулита, и жути до светлосмеђи прахови узорака допираног мулита. Сви синтетисани прахови су након синтезе термички третирани на 800 °C у току 4 сата како би се уклонила површински везана вода и заостале органске супстанце. Комбинацијом наведених метода синтетисани су прахови прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у циљу испитивања утицаја додатог гвожђа на синтерабилност синтетисаних материјала и кинетику формирања мулита.

### 3.2 Карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

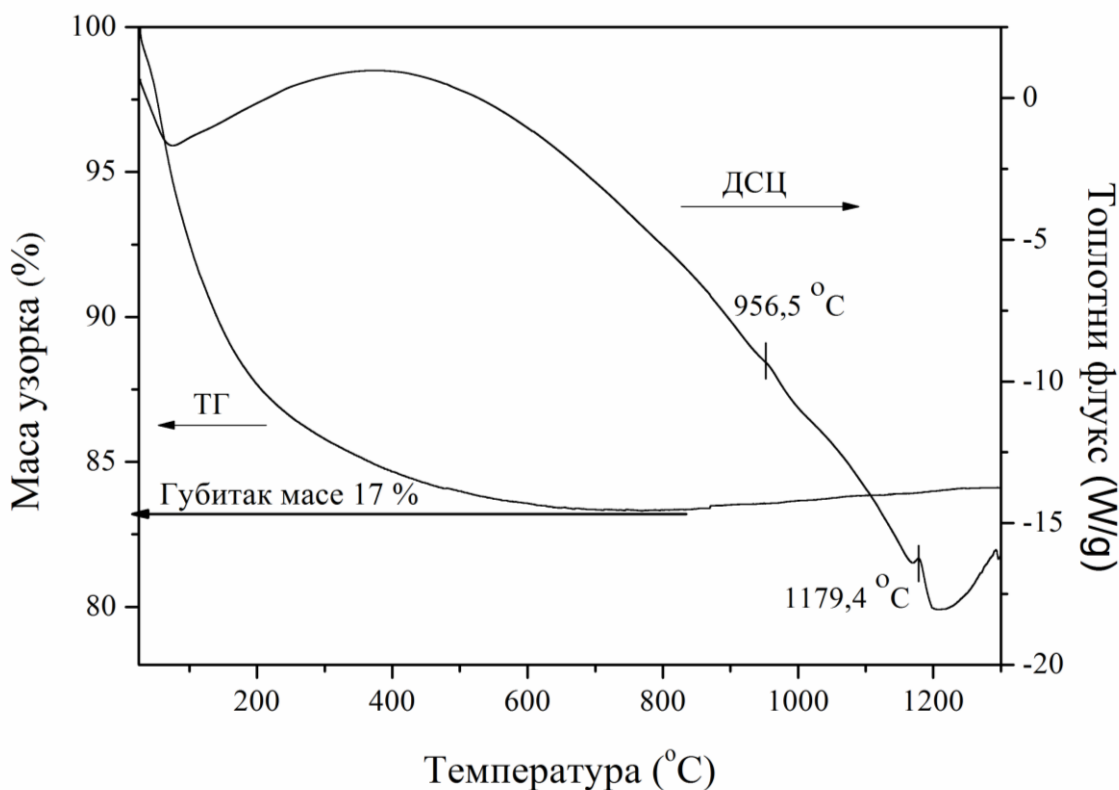
Након синтезе прахова прекурора испитиваних материјала извршена је њихова карактеризација. Најпре је у циљу одређивања врсте прекурсора мулита урађена диференцијално-скенирајућа калориметрија (ДСЦ) прахова прекурсора недопираног мулита, мулита допираног гвожђем са 6 и 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , док је методом термогравиметријске анализе (ТГ) симултано праћена промена масе синтетисаних прахова непосредно након синтезе до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .



Слика 16. Диференцијално-скенирајућа калориметрија и термогравиметријска анализа праха прекурсора недопираног мулита

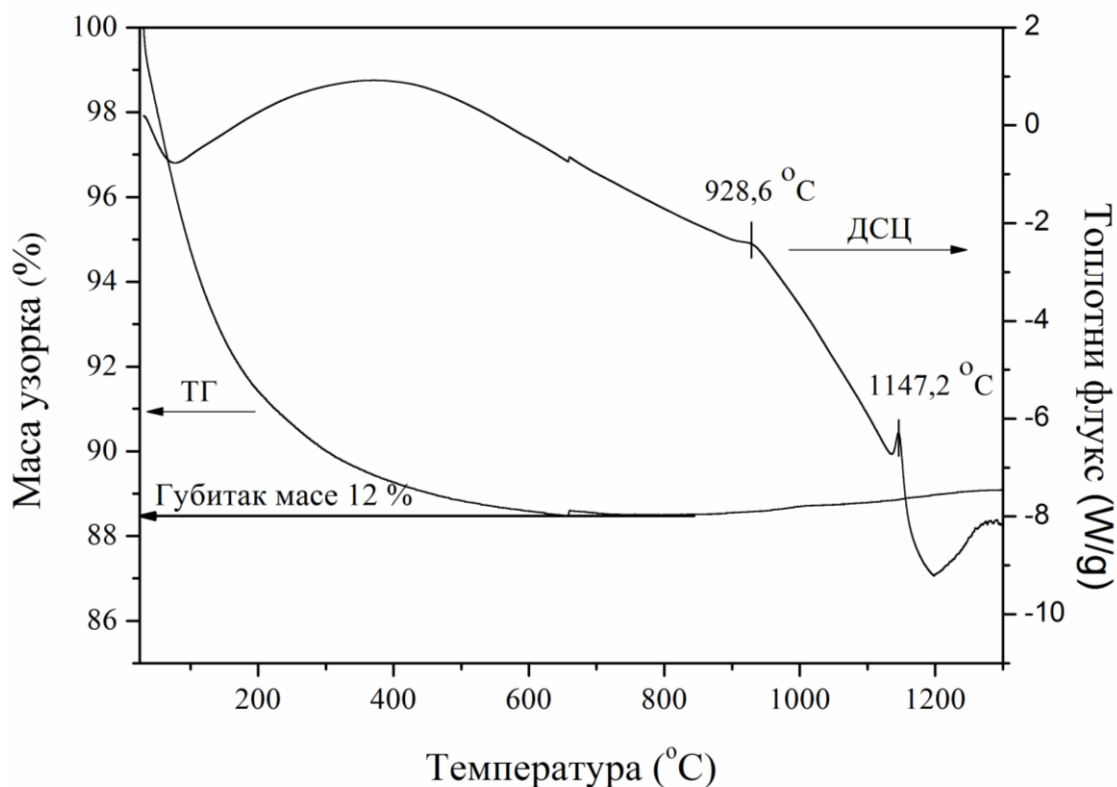
На слици 16. упоредно су приказани резултати термогравиметријске анализе и диференцијално-скенирајуће калориметрије за узорак праха прекурсора недопираног мулита. Губитак масе од 25 % у односу на полазну масу праха прекурсора у нискотемпературној области до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  везан је за губитак воде (на  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), разградњу заостале урее, нитрата и органских компоненти (на  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Са становишта фазних трансформација, важна област је изнад  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Након  $800\text{ }^\circ\text{C}$

нема значајне промене масе, на основу чега се може закључити да изнад ове температуре егзотермне промене на кривој диференцијално-скенирајуће калориметрије представљају фазне трансформације полазног материјала. Постојање два егзотермна пика на 989,8 °C и 1256,5 °C указује да се мулитизација одвија у два ступња. То, такође, указује на двофазну природу прекурсора мулита. Прекурсори који настају у току процеса синтезе представљају хибридни тип прекурсора мулита (прекурсори типа III). Први ступањ мулитизације на 950-1000 °C подразумева трансформацију прекурсора из аморфне у спинелну, тетрагоналну фазу, која је по својој природи највероватније  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> са ниским садржајем SiO<sub>2</sub>, кога неки аутори сматрају и алумосиликатним спинелом, тзв. псеудотетрагонални мулит [35,147,149]. Са порастом температуре процесирања повећава се садржај Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у SiO<sub>2</sub>, тако да се у зависности од степена хомогености праха прекурсора у температурном опсегу 1200–1300 °C формира мулит састава приближног стехиометријском мулиту (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), што одговара другом егзотермом пику на 1256,5 °C.



Слика 17. Диференцијално-скенирајућа калориметрија и термогравиметријска анализа праха прекурсора допираног мулита са 6 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Код узорка праха прекурсора допираног мулита са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (слика 17.) температуре обе фазне трансформације су ниже у односу на узорак недопираног мулита. Према слици 17. формирање псеудотетрагоналног мулита одвија се на  $956,5\text{ }^\circ\text{C}$ , док стехиометријски мулт настаје на  $1179,4\text{ }^\circ\text{C}$  за узорак праха прекурсора са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Губитак масе је, такође, нижи и износи око 17 %.



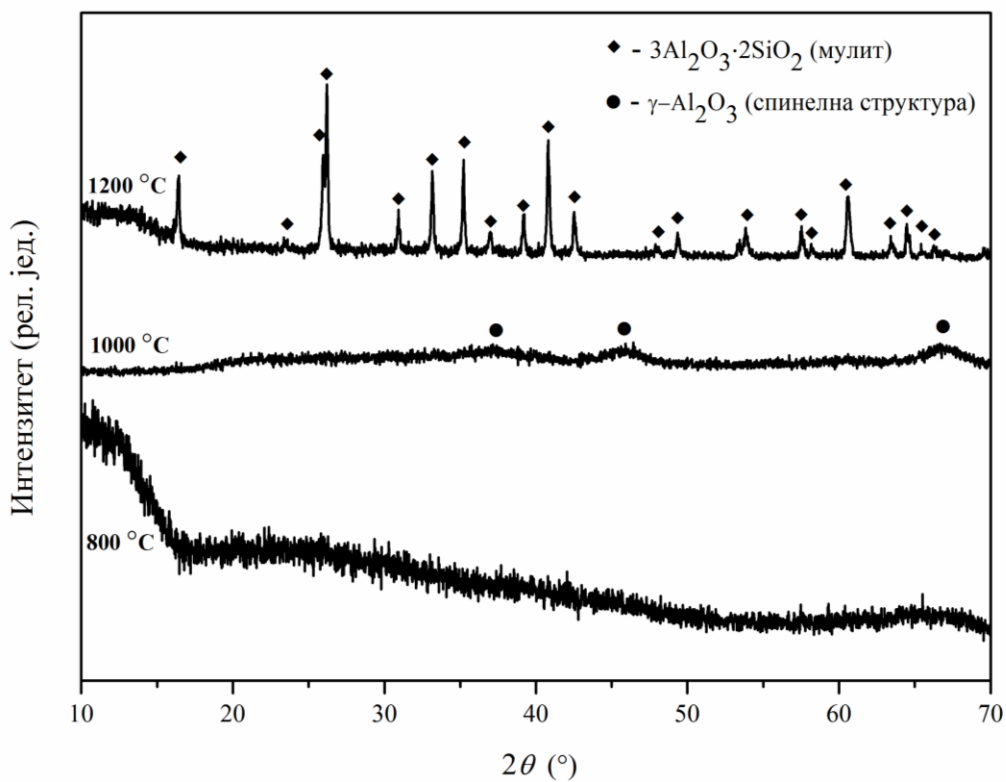
Слика 18. Диференцијално-скенирајућа калориметрија и термогравиметријска анализа праха прекурсора допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Тенденција опадања температуре фазних трансформација се наставља и код узорка праха прекурсора допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  што се може видети на слици 18. Температура првог фазног прелаза износи  $928,6\text{ }^\circ\text{C}$ , док је други егзотемни пик на температури која је  $110\text{ }^\circ\text{C}$  нижа у односу на температуру истог фазног прелаза недопираног мулита и износи  $1147,2\text{ }^\circ\text{C}$ .

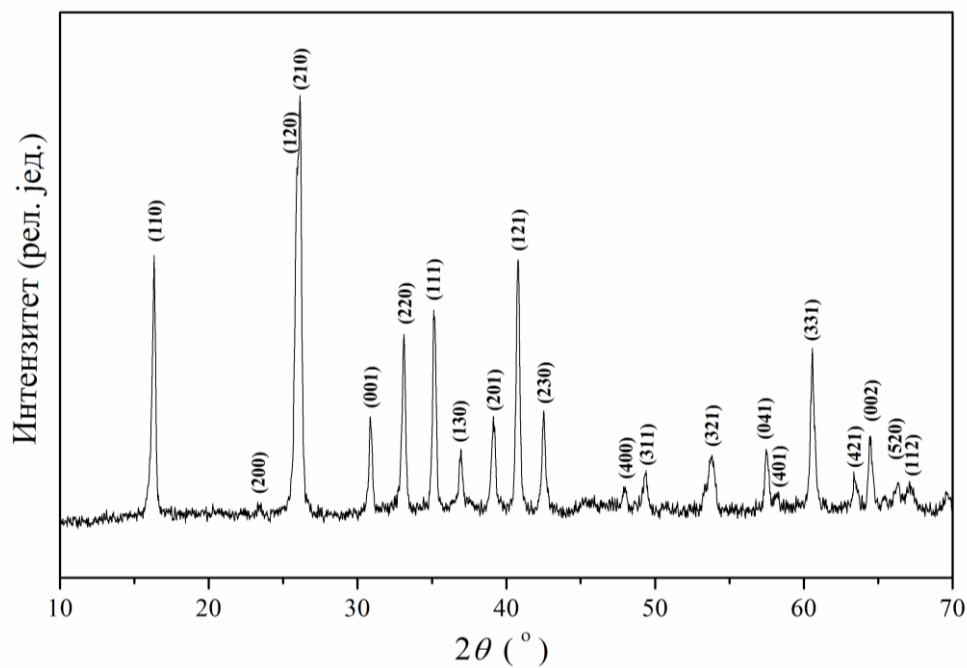
Након диференцијално-скенирајуће калориметрије и термогравиметријске анализе, употребом рендгенске дифракције праха изведена је карактеризација фазног састава термички третираних прахова прекурсора мулита на  $800$ ,  $1000$  и



1200 °C. Наведене три температуре су изабране на основу резултата диференцијално-скенирајуће калориметрије и термогравиметријске анализе. Изнад температуре 800 °C није запажена промена масе синтетисаног праха, а температуре око 1000 °C и 1200 °C су значајне због уочених фазних трансформација. На слици 19. упоредно су приказани дифрактограми термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита на наведеним температурама. Као што је и очекивано, термички третиран прах недопираног мулита на 800 °C је аморфан, док се на дифрактограму праха прекурсора термички третираног недопираног мулита на 1000 °C могу уочити широки пикови који одговарају  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-0063), спинелној фази. Анализом дифрактограма праха прекурсора недопираног мулита термички третираног на 1200 °C узимајући у обзир најинтензивније рефлексије мулита (JCPDS 15-0776) утврђено је да је испитивани материјал мулит. Израчунате вредности параметара јединичне ћелије калцинисаног недопираног праха мулита на 1200 °C износе  $a=7,5655 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,6788 \text{ \AA}$  и  $c = 2,8835 \text{ \AA}$ , док величина кристалита износи 51 nm. На слици 20. означене су карактеристичне рефлексије представљене Милеровим индексима одговарајућих равни. Детаљнијом анализом карактеристичне рефлексије 120/210 на око  $2\theta 26^\circ$  (JCPDS 15-0776), структура калцинисаног праха се може означити као приближно орторомбична, на шта указује слабо раздвајање поменутог пика [210].

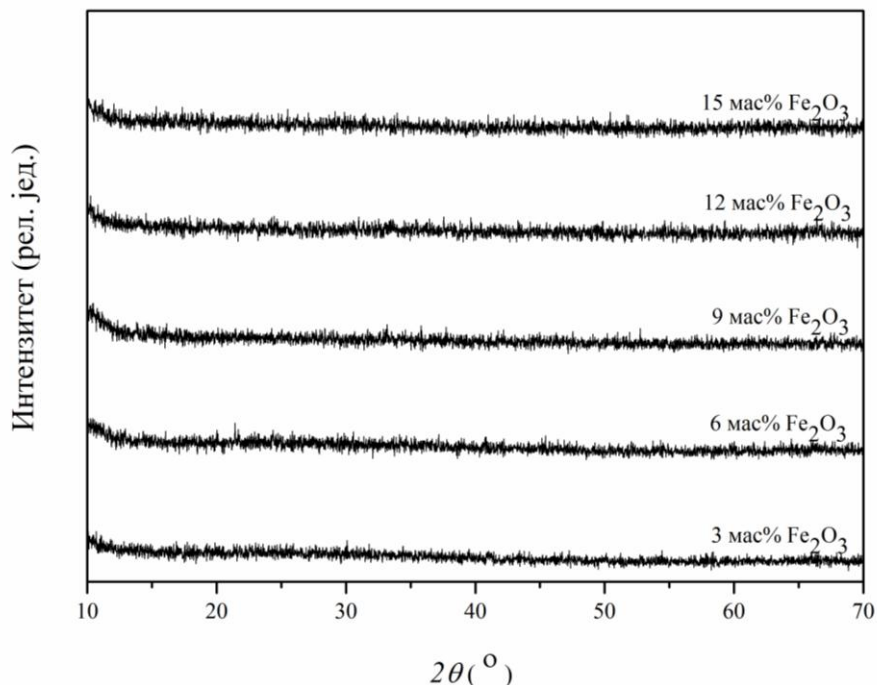


Слика 19. Рендгенски дифрактограми термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита на 800 °C, 1000 °C и 1200 °C у току 4 сата

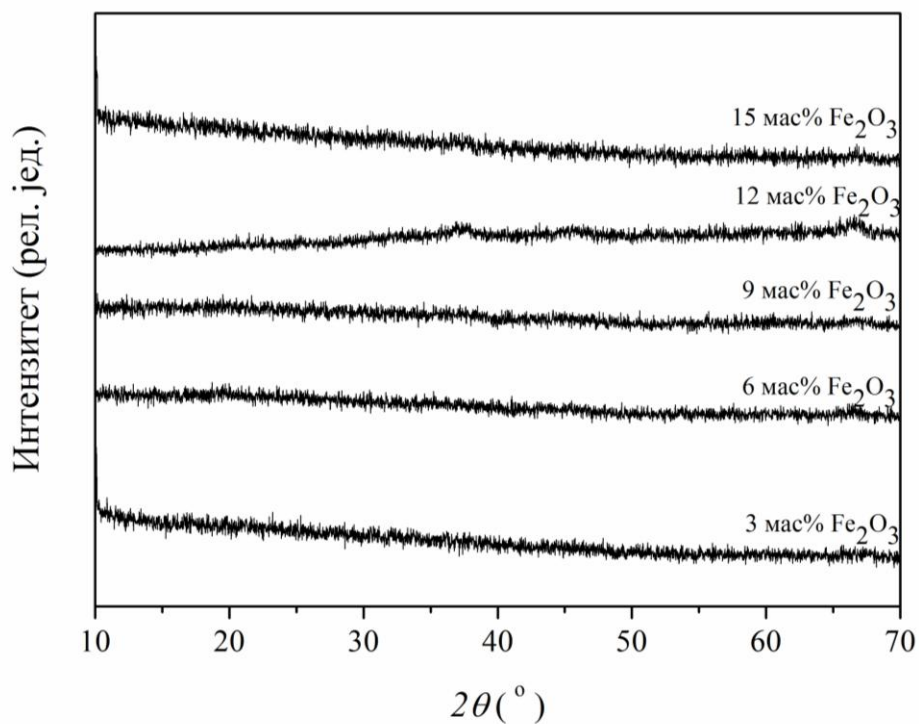


Слика 20. Рендгенски дифрактограм праха прекурсора недопираног мулита калцинисаног на 1200 °C у току 4 сата

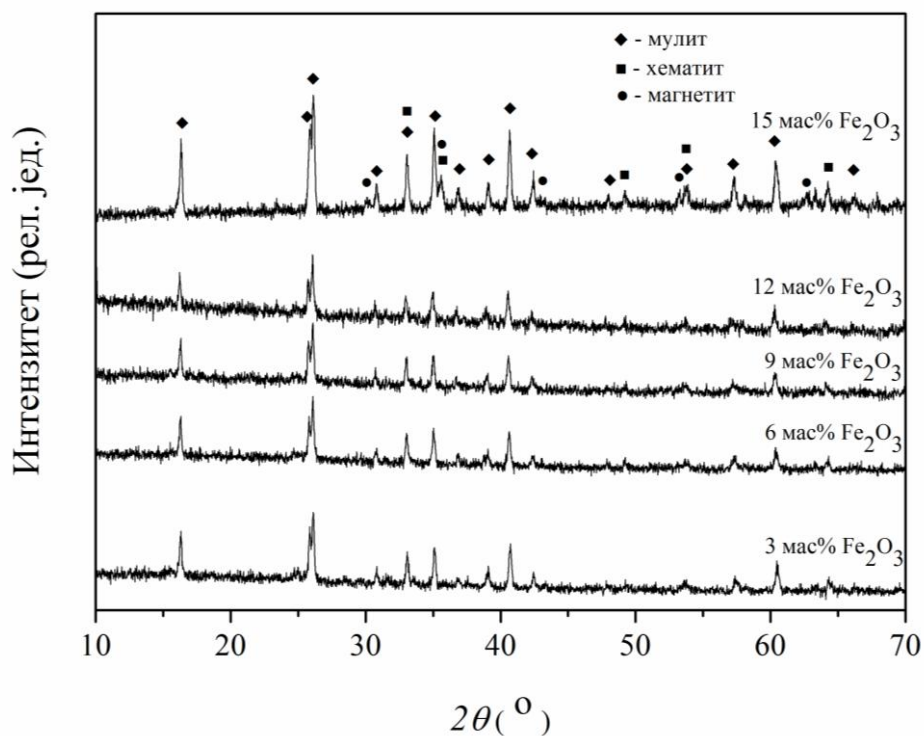
На сликама 21. и 22. дати су дифрактограми термички третираних прахова прекурсора мулита допираног гвожђем састава са 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на температурама 800 и 1000 °С, редом. На основу приказаних дифрактограма се може уочити да не постоји значајнија разлика у односу на дифрактограм праха прекурсора недопираног мулита термички третираног на истој температури. На слици 23. приказани су дифрактограми прахова прекурсора допираног мулита термички третираних на 1200°С, на основу којих су израчунате вредности параметара решетке и величине кристалита, представљених у Табели 5. Параметри решетке расту са повећањем садржаја гвожђа, при чему је нарочито изражен утицај садржаја гвожђа на вредност параметра  $b$ . Величина кристалита ( $D$ ) се такође мења, и већа је у односу на недопирани мулит, али се не може уочити правилна зависност у односу на повећање садржаја гвожђа. вредности величине кристалита се крећу од 53-60 nm. У узорку који садржи 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  може се уочити присуство оксида гвожђа, хематита и магнетита, као секундарних фаза, што указује да је састав овог узорка такав да је концентрација гвожђа у мулиту изнад границе растворљивости (слика 23.).



Слика 21. Рендгенски дифрактограми термички третираних прахова прекурсора мулита допираног гвожђем са 3 - 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 800 °С у току 4 сата



Слика 22. Рендгенски дифрактограми термички третираних прахова прекурсора мулита допираног гвожђем са 3 – 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1000 °С у току 4 сата



Слика 23. Рендгенски дифрактограми термички третираних прахова прекурсора мулита допираног гвожђем са 3 – 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1200 °С у току 4 сата

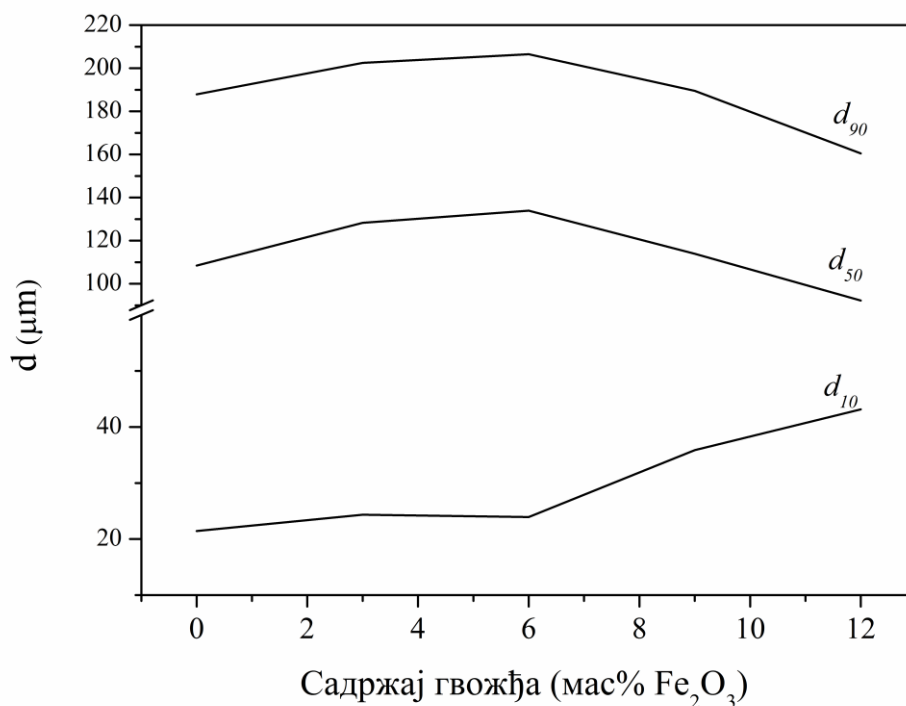
Табела 5. Параметри ћелије ( $a, b, c$ ) и величина кристалита ( $D$ ) калцинисаних прахова прекурсора мулита на 1200 °C у току 4 сата

Узорак	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$D$ (nm)
M3Fe	7,6085	7,7223	2,8980	53
M6Fe	7,6148	7,7379	2,9028	58
M9Fe	7,6113	7,7559	2,9052	54
M12Fe	7,6171	7,7616	2,9090	59
M15Fe	7,6125	7,7594	2,9090	60

Резултати одређивања расподеле величина честица расејањем ласерске светлости на суспензији испитиваног материјала представњени су са три параметра  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$ . Број у индексу одговара проценту честица праха који има величину мању од одговарајуће вредности параметра  $d$ , тако да  $d_{10}$  одговара најситнијој фракцији честица материјала, док  $d_{90}$  представља најкрупнију фракцију честица материјала. Параметар  $d_{50}$  је средњи масени пречник запреминске расподеле [220]. Резултати анализе расподеле величине честица термички третираних прахова прекурсора мулита на 800 °C указују на агломерисане честице праха прекурсора мулита (Табела 6.). Као што је претходно напоменуто, узорак мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  одговара саставу који се налази изнад границе растворљивости гвожђа у мулиту, па није праћен утицај гвожђа на расподелу величина честица овог узорка. На слици 24. приказана је зависност карактеристичних параметара расподеле величина честица прахова прекурсора мулита у функцији садржаја  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Средњи масени пречник запреминске расподеле величине честица ( $d_{50}$ ) се повећава са повећањем садржаја гвожђа до концентрације 6,0 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после кога почиње да опада. Исти тренд прати и пречник  $d_{90}$ , док  $d_{10}$  расте са повећањем садржаја гвожђа у узорку. Повећањем садржаја  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смањује се садржај финијих честица ( $d_{10}$  расте), због чега се смањује степен агломерације, па  $d_{50}$  и  $d_{90}$  опадају.

Табела 6. Параметри расподеле величине честица  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$  узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 - 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  након термичког третмана на 800 °C

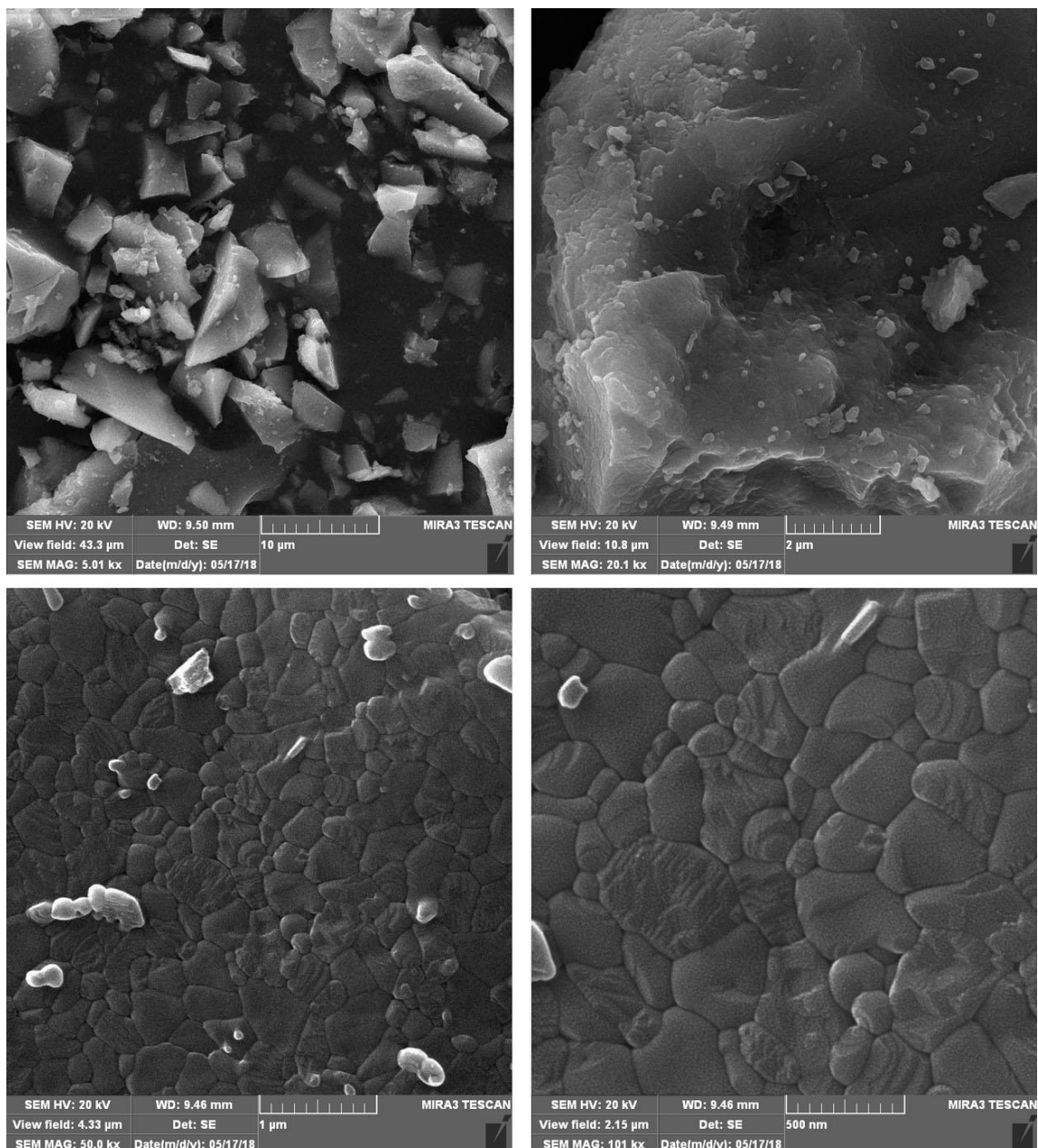
Садржај $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас%)	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
0	21,4	108,4	187,9
3,0	24,3	128,2	202,4
6,0	23,9	133,9	206,5
9,0	35,9	113,9	189,5
12,0	43,1	92,2	160,5



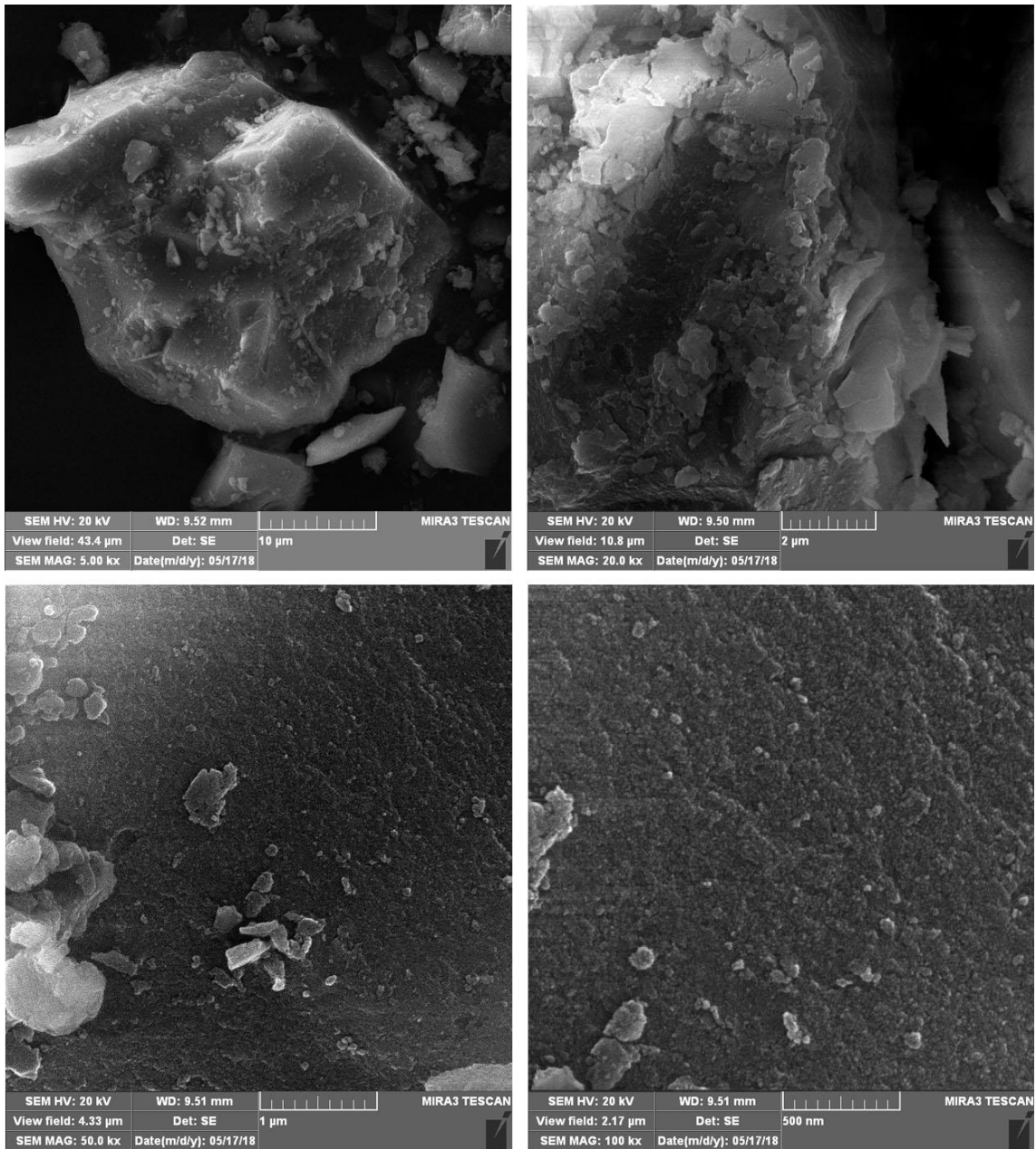
Слика 24. Зависност величине честица прахова прекурсора мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата од садржаја  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Морфологија синтетисаних прахова прекурсора недопираног и допираног мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата приказана је на СЕМ сликама 25. – 30. На приказаним микрографијама се може уочити да за већи садржај гвожђа, изнад 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , долази до срастања честица унутар агломерата, које највероватније одвија при сагоревању уреје. Са порастом садржаја гвожђа, честице

унутар агломерата се повећавају. Ово може указати да се услед повећања садржаја гвожђа долази до снижења температуре појаве течне вискозне фазе, па се одиграва синтеровање унутар агломерата и долази до „срастања“ честица. Агломерација честица праха нанометарских величина може представљати један од проблема при синтеровању материјала, због појаве „тврдих“ агломерата који отежавају процес денсификације материјала [221,222].

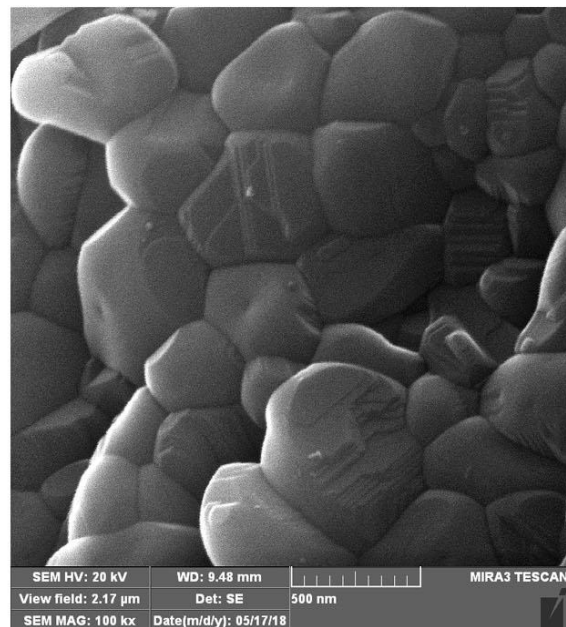
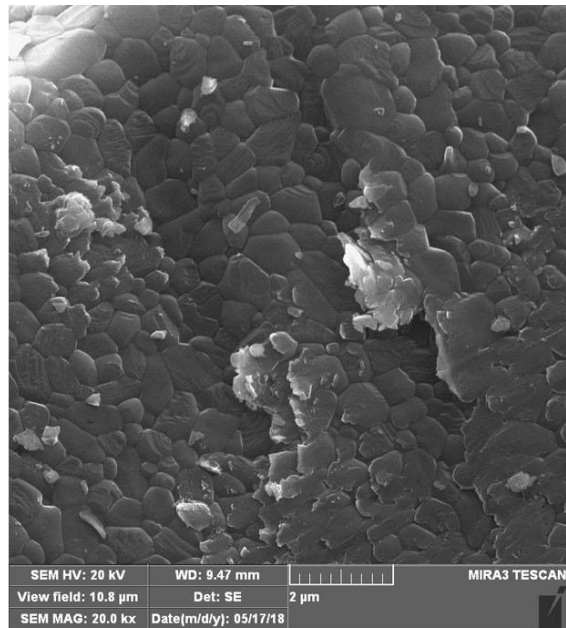
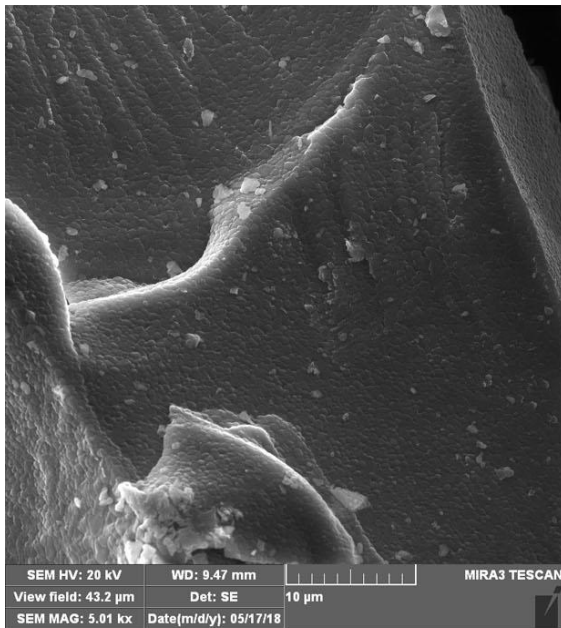


Слика 25. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора недопитраног мулита термички третираног на 800 °C у току 4 сата

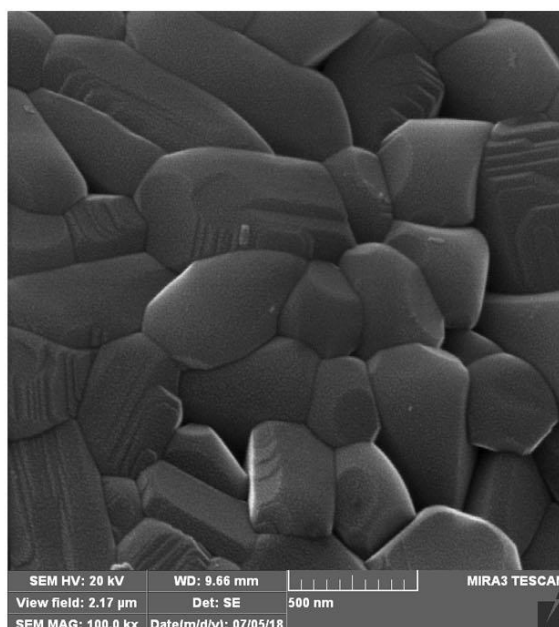
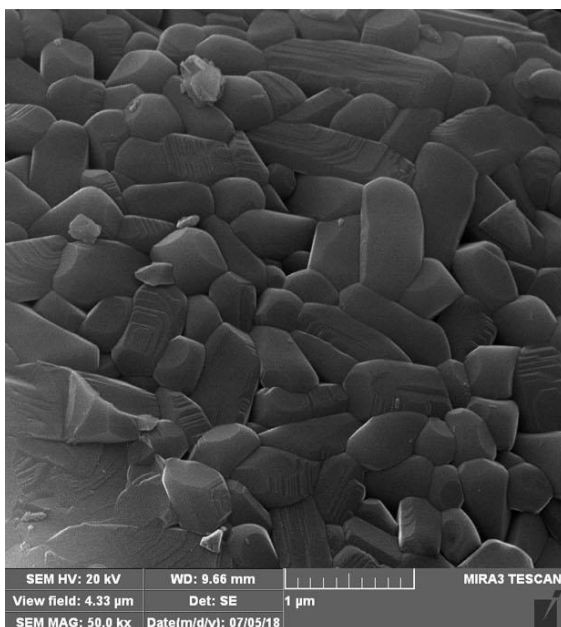
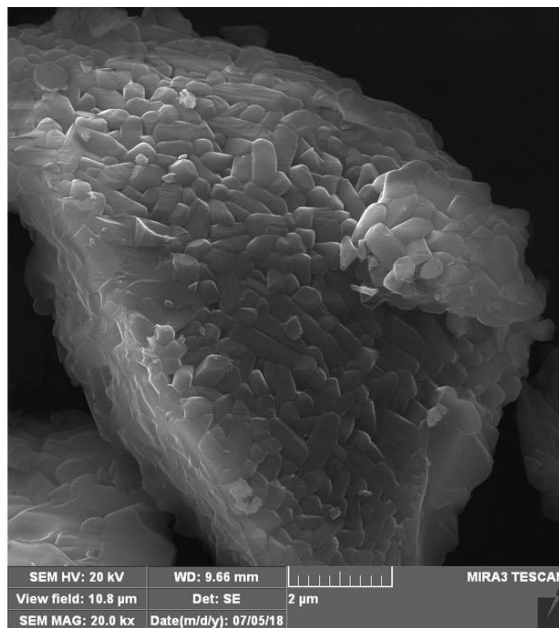
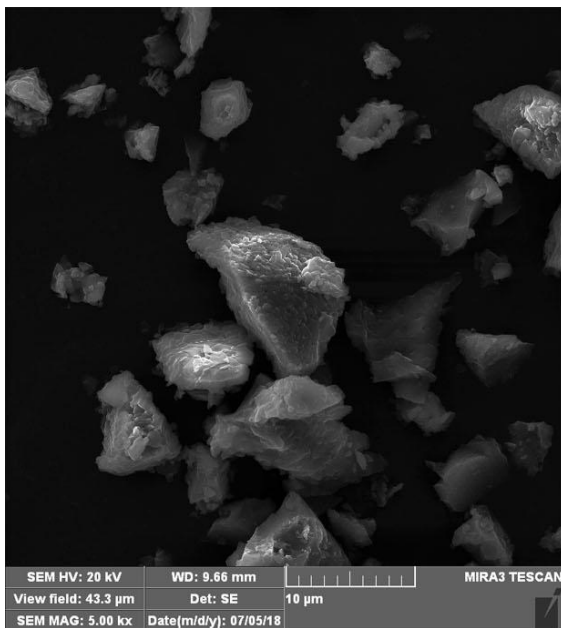


Слика 26. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора допитраног мулита са 3 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термички третираног на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата

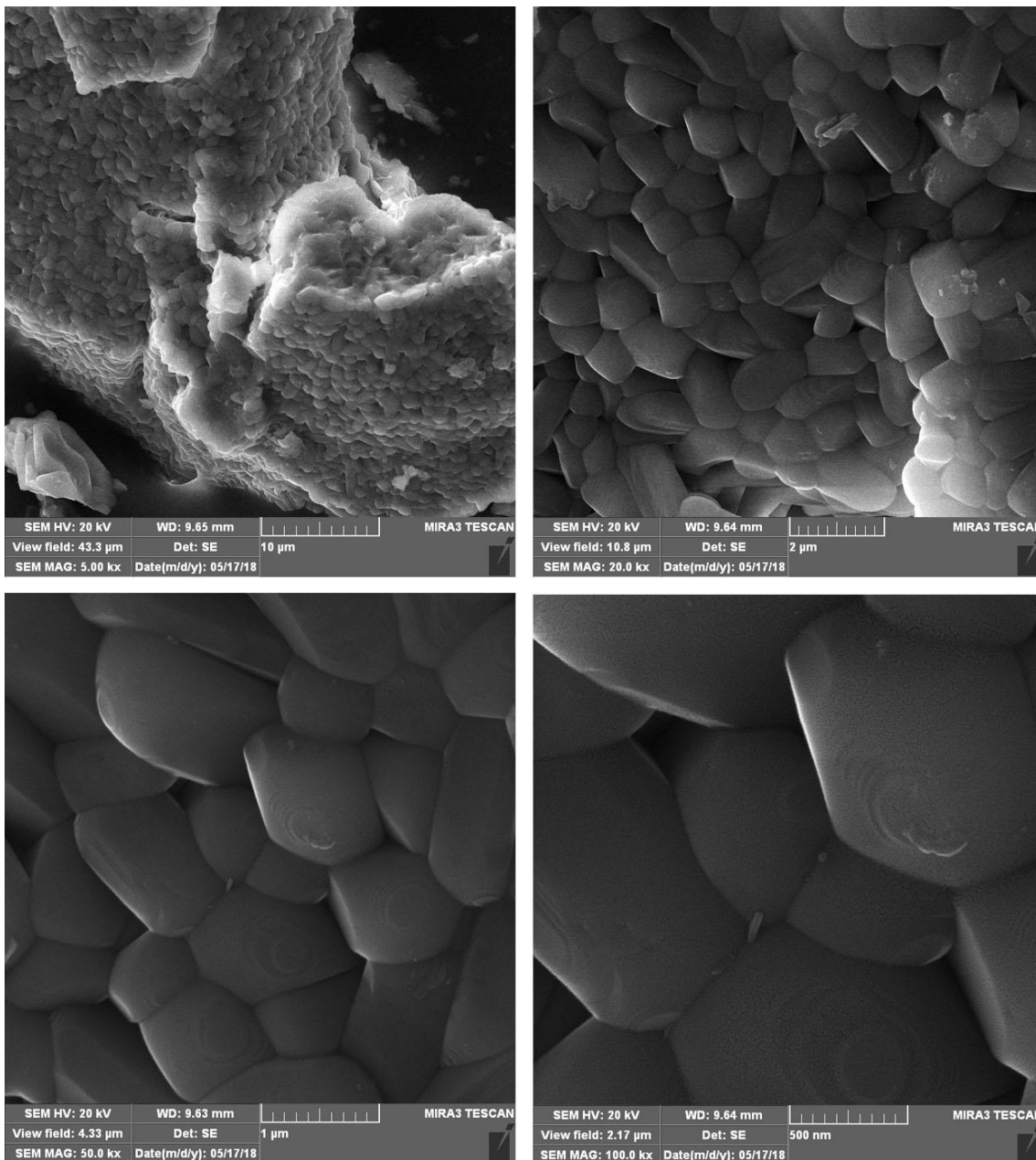




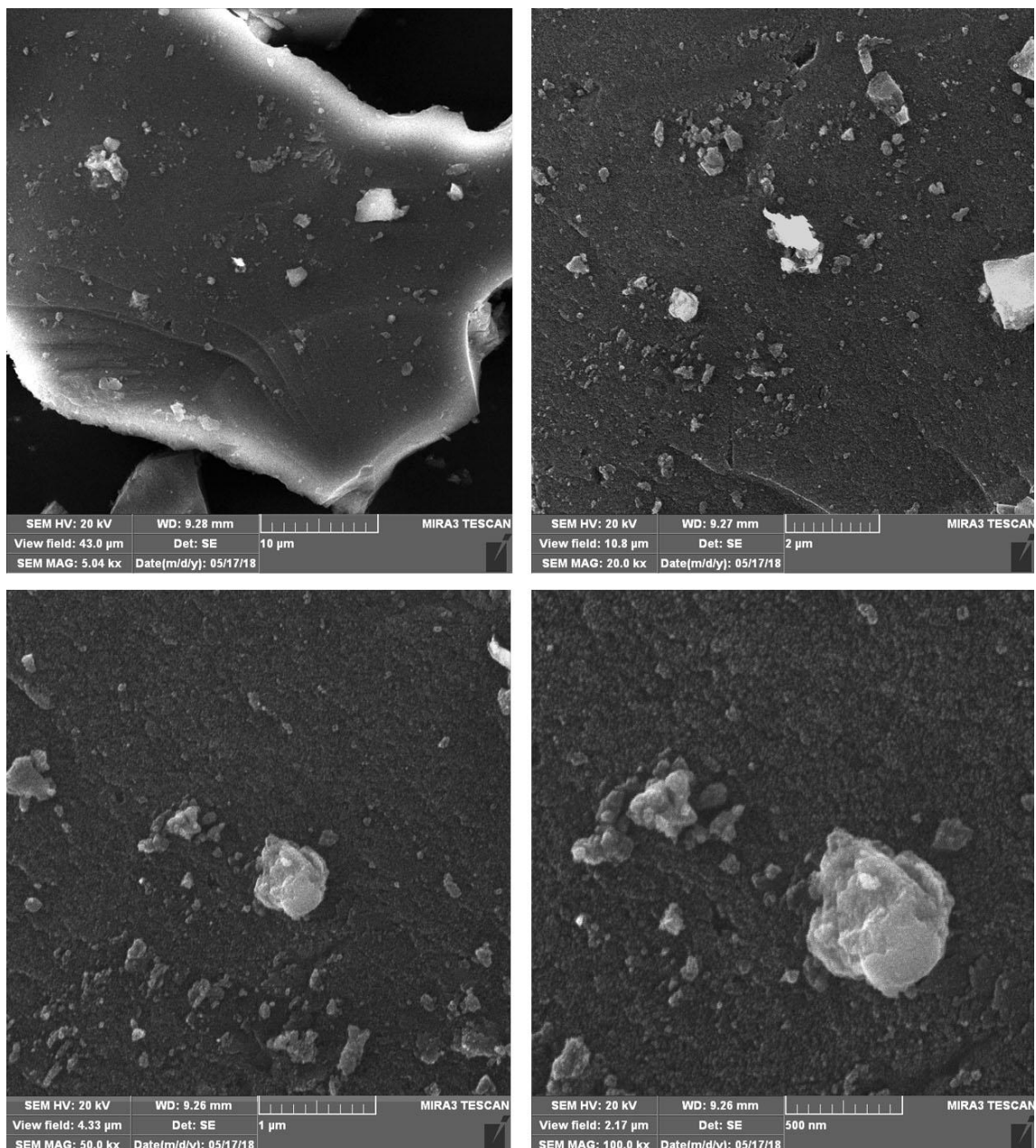
Слика 27. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора допитраног мулита са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термички третираног на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата



Слика 28. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора допитраног мулита са 9 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термички третираног на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата



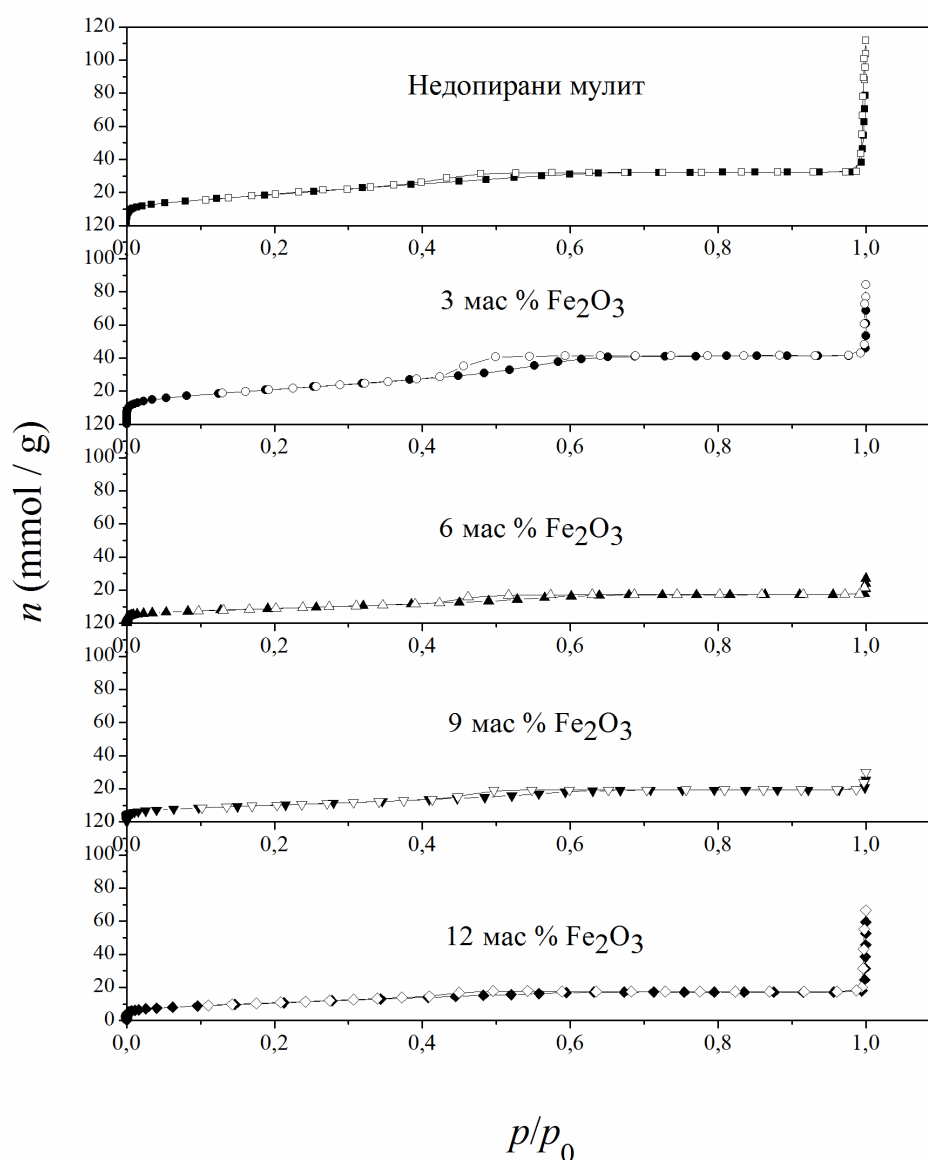
Слика 29. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора допитраног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термички третираног на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата



Слика 30. Скенирајуће електронске микрографије прахова прекурсора допитраног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термички третираног на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата

Адсорпционо–десорпционе изотерме прахова прекурсора недопираног мулита и допираног мулита у опсегу састава 3 – 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  термички третираних на  $800\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата, снимане су на температури  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  и приказане на слици 31. Према IUPAC класификацији изотерме припадају типу IV са хистерезисом типа H2, који одговара мезопорозним материјалима [223]. На основу литературних података адсорпционе изотерме типа IV одговарају мезопорозним материјалима код којих се јавља капиларна кондензација у

мезопорама [224]. При ниским вредностима релативног равнотежног притиска, материјал се понаша као макропорозни, док се са повећањем притиска попуњавају мезопоре, адсорпција је вишеслојна и долази до кондензације унутар пора, са наглим повећањем запремине при достигању релативног равнотежног притиска  $p/p_0 = 1$  услед адсорпције на спољашњој површини [224,225]. Хистерезис типа H2 указује најчешће на цилиндричне поре неуниформне по величини и облику. Наведени тип изотерме и хистерезиса је карактеристичан за агломерисане прехове неорганских оксида [224].



Слика 31. Адсорпционо-десорпционе изотерме прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (● – адсорпција; ○ – десорпција)

Специфична површина израчуната BET (Brunauer-Emmett-Teller) једначином,  $S_{BET}$ , је дата у Табели 7. Према наведеним резултатима у Табели 7., специфична површина прахова прекурсора допираног мулита опада са повећањем садржаја гвожђа у мулиту, осим за узорак 3 мас%  $Fe_2O_3$ , код кога је нешто виша у односу на узорак недопираног мулита. Величина примарних честица,  $d_{BET}$ , које граде агрегате израчуната је на основу једначине (21) и дата у Табели 7:

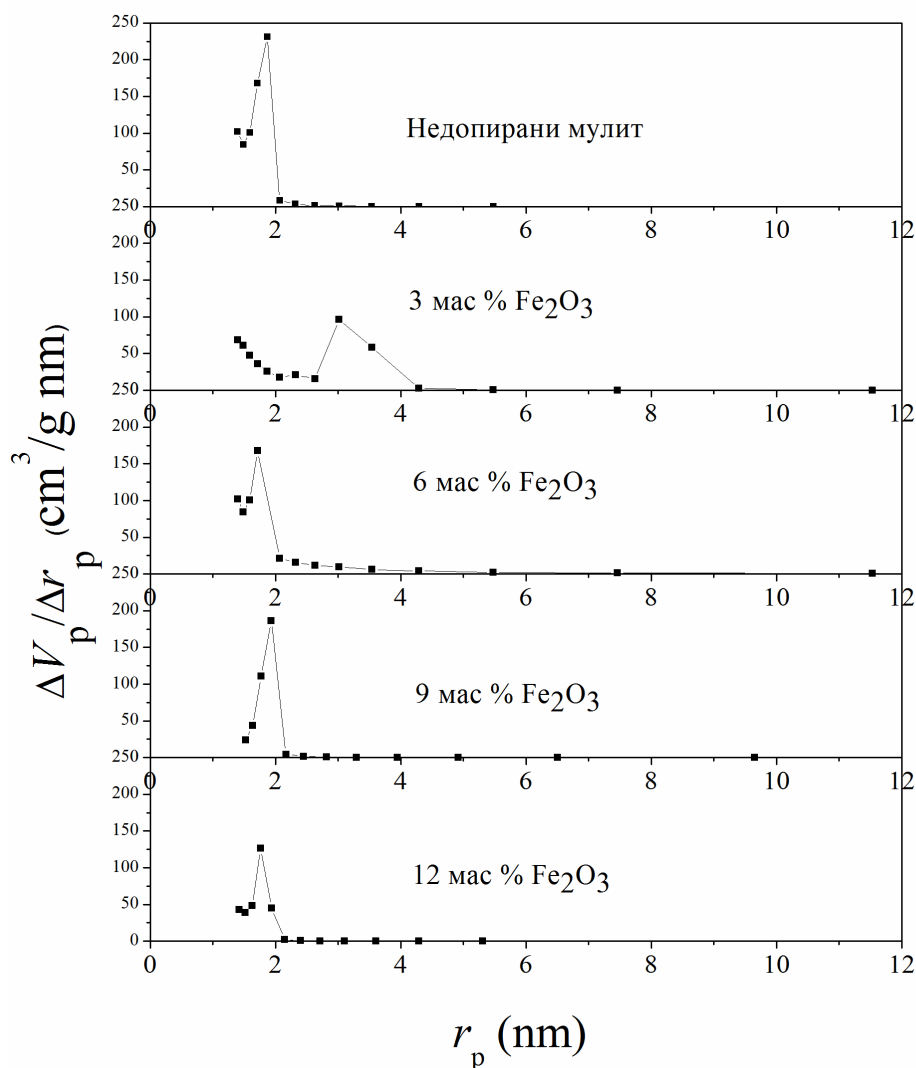
$$d_{BET} = \frac{6000}{S_{BET} * \rho} \quad (23)$$

где  $\rho$  представља теоријску густину испитиваног материјала мулита која износи  $3,17 \text{ g/cm}^3$ . Са повећањем садржаја гвожђа повећавају се величине примарних честица, као и спепен њихове агрегације што директно утиче на смањење специфичне површине прахова прекурсора. Срастање честица се може уочити и на СЕМ сликама 25.-30.

Табела 7. Специфична површина мезопора,  $S_{BET}$  и величина примарних честица,  $d_{BET}$  прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 12 мас%  $Fe_2O_3$

Узорак	$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)}$	$d_{BET} \text{ (nm)}$
Недопирани мулит	262	7,22
3 мас% $Fe_2O_3$	278	6,81
6 мас% $Fe_2O_3$	174	10,8
9 мас% $Fe_2O_3$	159	11,9
12 мас% $Fe_2O_3$	144	13,1

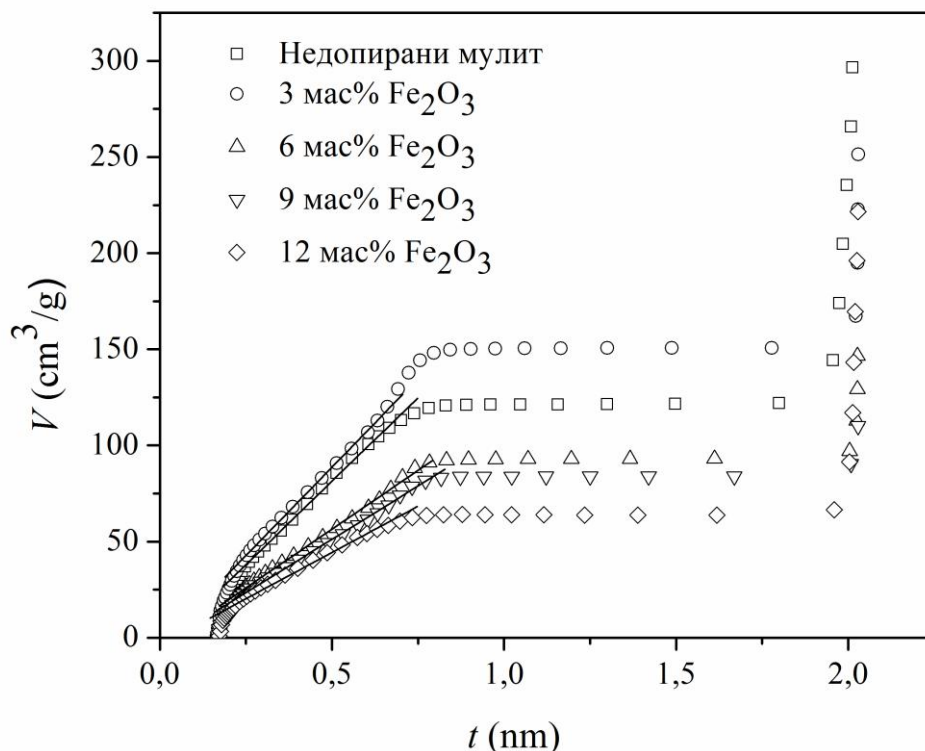
На основу дијаграма расподеле величине пора приказаним на слици 32. потврђено је да су прахови прекурсора мулита мезопрозни материјали са ширином пора око 2 nm, осим у случају узорка са 3 мас%  $Fe_2O_3$ , где је радијус пора нешто већи и износи око 3 nm.



Слика 32. Расподела величине пора прахова прекурсора недопираниог мулита и мулита допираниог гвожђем у опсегу састава 3 – 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

У складу са претходно наведеним резултатима, Де Боеровим (de Boer) методом т-криве је могуће одредити запремину мезопора. Т-крива представља зависност адсорбоване количине гаса ( $V_{ads}$ ) од дебљине адсорбованог слоја ( $t$ ). Т-криве прахова прекурсора мулита термички третираних на 800 °C у току 4 сата приказане су на слици 33. Ова метода се углавном користи за одређивање запремине микропора, па се из нагиба криве добија специфична површина, док се екстраполацијом праволинијског дела криве и њеним пресеком са ординатом добија запремина микропора,  $V_{mic}$  [225]. Међутим, овај метод се може користи и за одређивање запремине мезопора код мезопорозних материјала. У случају праха прекурсора мулита, који је како је претходно наведено мезопорозан,

екстраполацијом праволинијског дела и пресеком са ординатом добија запремина мезопора [224]. Запремина мезопора се смањује повећањем садржаја гвожђа, осим за узорак 3 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Као што је претходно наведено, услед већег степена срастања честица долази до смањења специфичне површине, а самим тим и запремине мезопора.

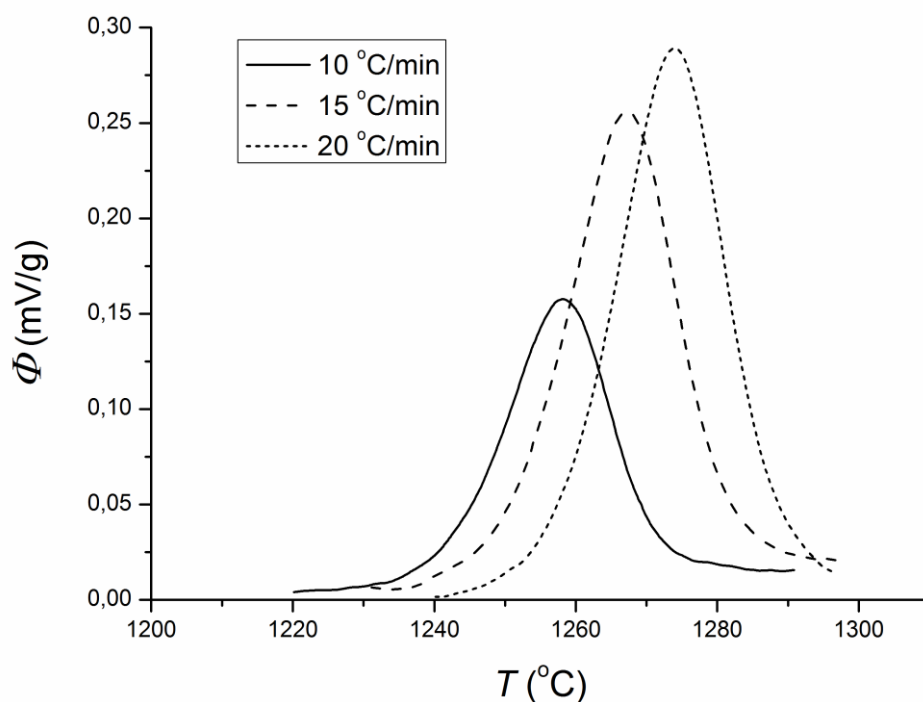


Слика 33. Т-криве адсорпционо-десорпционих изотерми прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

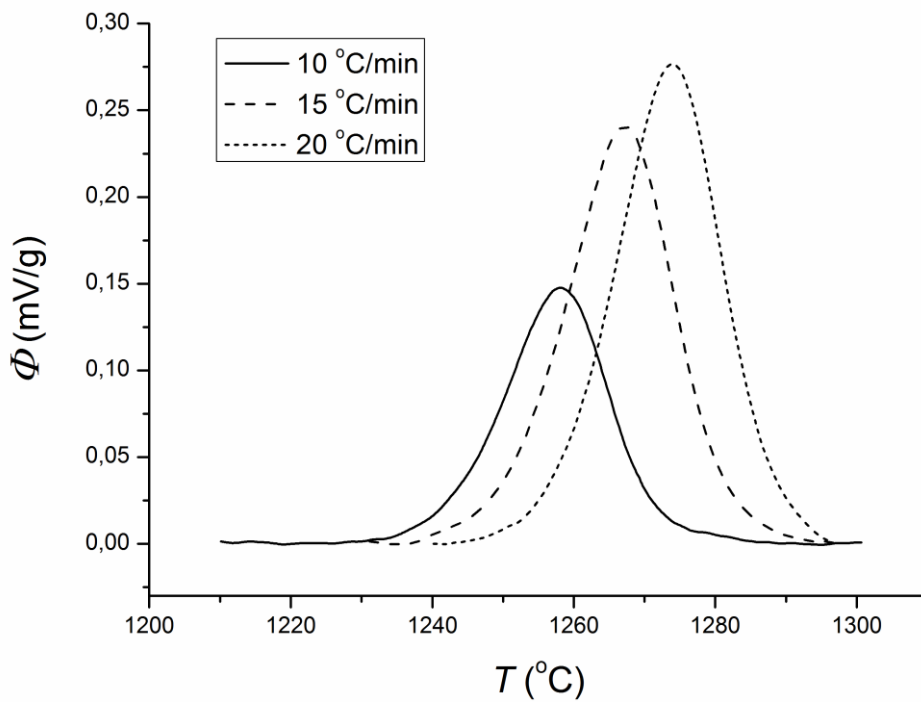


### 3.3 Кинетичка анализа података добијених диференцијално-термалном анализом

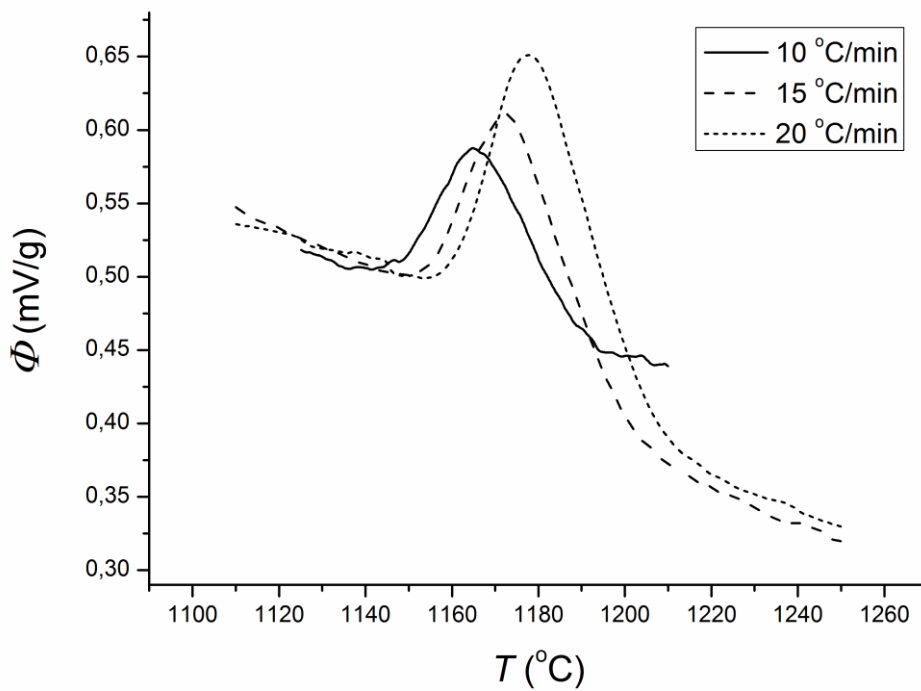
На основу снимљених ДТА кривих за процес формирања мулита узорка недопираног мулита и узорака допираног мулита са 6 мас% и 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при брзинама 10, 15 и 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , извршена је детаљна кинетичка анализа процеса формирања мулита. Оригинални пикови добијени из ДТА кривих приказани су на сликама 34., 36. и 38, док су на сликама 35., 37. и 39. приказани су и пикови након екстраполације базне линије, што је неопходан корак у процесу кинетичке анализе података.



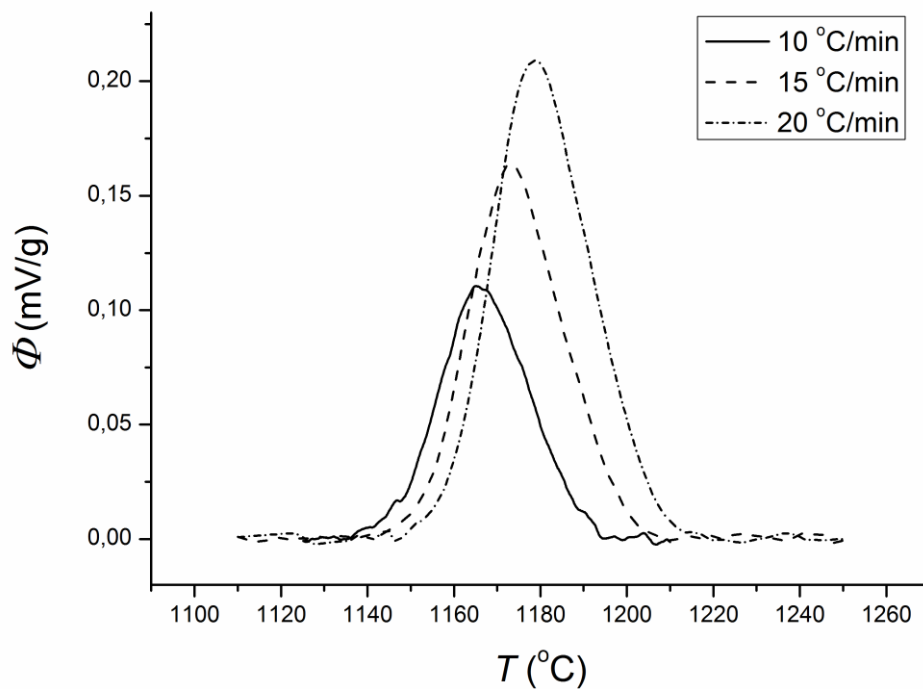
Слика 34. Изглед ДТА пикова без базне линије узорка недопираног мулита



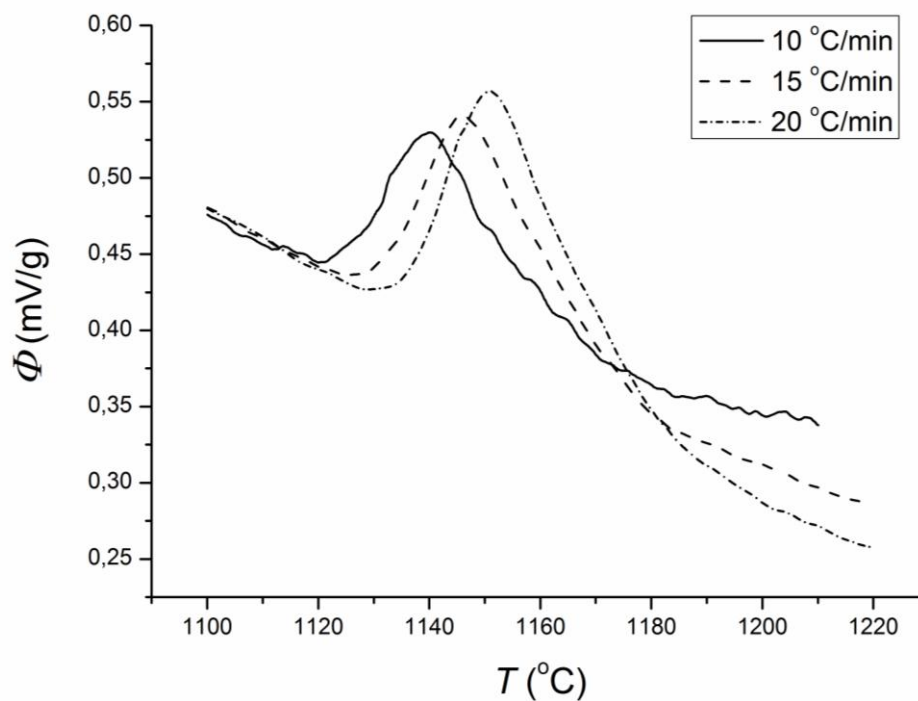
Слика 35. Изглед ДТА пикова са базном линијом узорка недопираног мулита



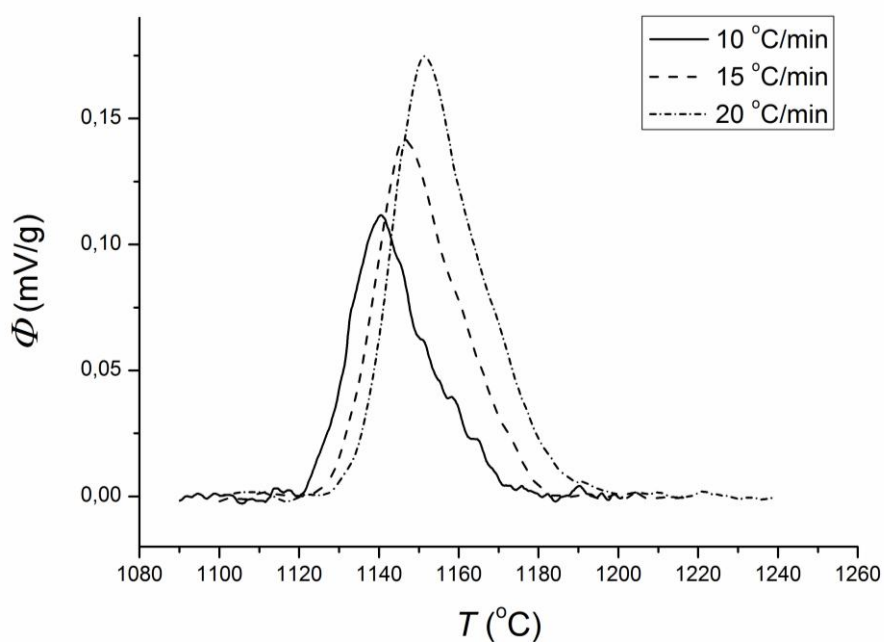
Слика 36. Изглед ДТА пикова без базне линије узорка допираног мулита са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Слика 37. Изглед ДТА пикова са базном линијом узорка допираног мулита са 6 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Слика 38. Изглед ДТА пикова без базне линије узорка допираног мулита са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



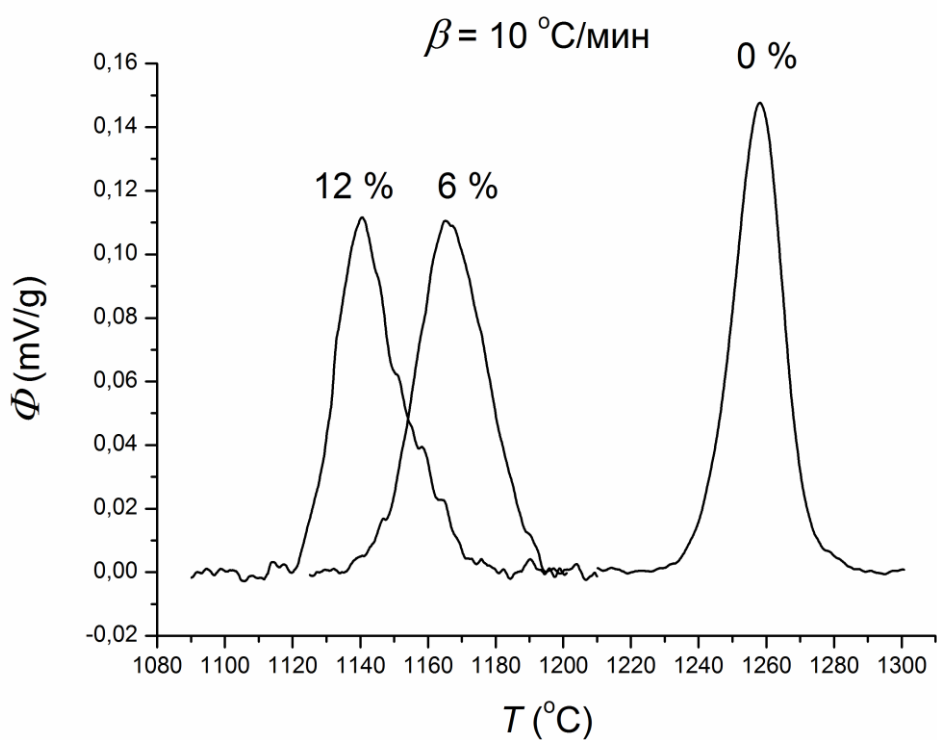
Слика 39. Изглед ДТА пикова са базном линијом узорка допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Подаци неопходни за прорачун кинетичких параметара процеса кристализације мулита очитани су са пикова ДТА кривих и приказани у Табели 8.

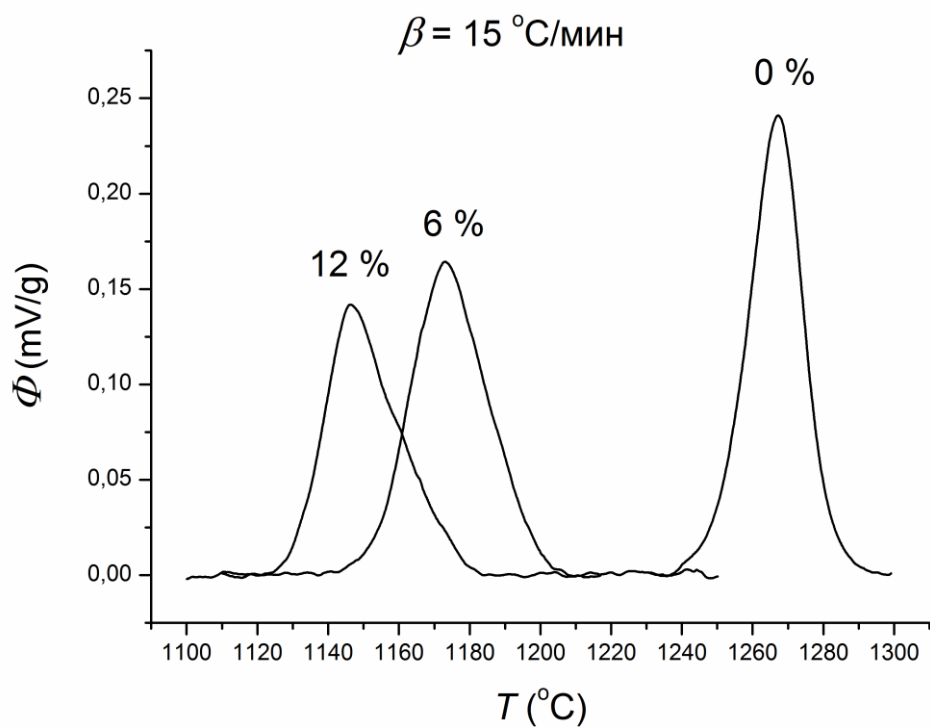
Табела 8. Подаци коришћени за прорачун кинетичких параметара

	$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha_{\text{max}}$	FWHM ( $^{\circ}\text{C}$ )
Недопирани мулит	10	1258,18	0,539	16,8
	15	1267,26	0,543	17,4
	20	1273,95	0,537	17,3
Мулит 6 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10	1165,02	0,426	24,1
	15	1173,99	0,450	25,1
	20	1178,88	0,453	26,1
Мулит 12 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10	1140,57	0,407	20,75
	15	1146,33	0,369	23,82
	20	1151,44	0,382	23,92

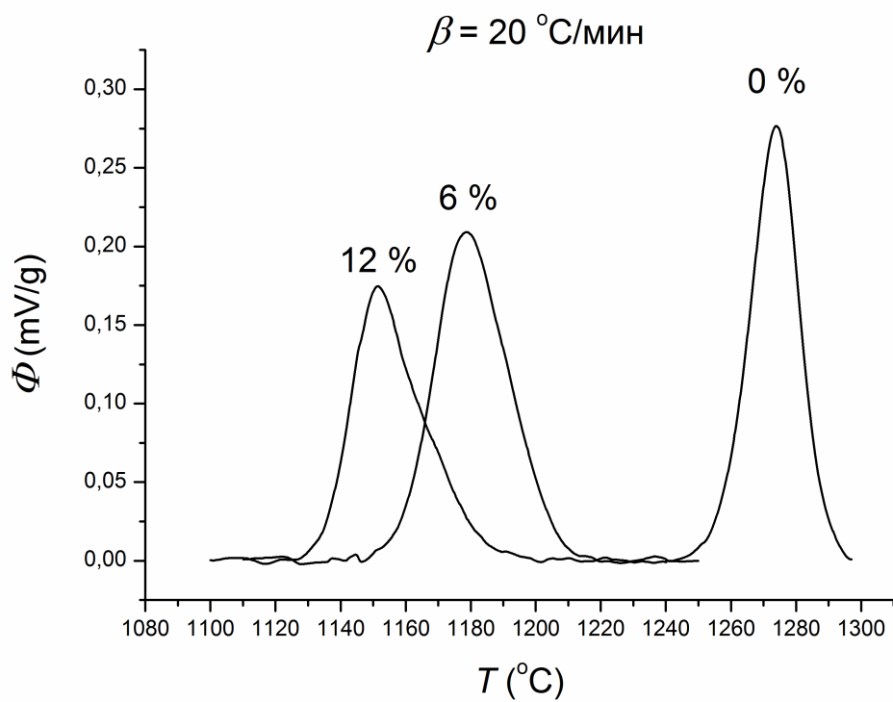
Утицај додатка гвожђа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на изглед ДТА пикова кристализације мулита и њихов померај по температурској оси, може се јасно уочити на сликама 40.-42. за различите вредности брзине загревања.



Слика 40. Утицај додатка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на изглед пика кристализације и његов померај при брзини загревања  $\beta=10$  °C/min



Слика 41. Утицај додатка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на изглед пика кристализације и његов померај при брзини загревања  $\beta=15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$



Слика 42. Утицај додатка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на изглед пика кристализације и његов померај при брзини загревања  $\beta=20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

На основу података представљених на сликама 34.-42. и Табеле 8., може се закључити следеће:

- пикови се померају ка вишим температурама са порастом  $\beta$
- пикови недопираног мулита су скоро савршено симетрични, док асиметричност пикова постаје све израженија како расте садржај додатог гвожђа
- висина, односно интензитет пикова расте са порастом  $\beta$
- додатком гвожђа, вредност  $T_{\max}$  се снижава
- $\alpha_{\max}$  се смањује како расте садржај додатог гвожђа.
- пикови недопираног мулита су знатно оштрији од пикова узорака са додатим  $Fe_2O_3$ .
- код узорка недопираног мулита,  $\alpha_{\max}$  је константно тј. не мења се са порастом  $\beta$ .
- код узорка мулита са додатком 6 мас%  $Fe_2O_3$ , вредност  $\alpha_{\max}$  за  $\beta=10$  °C/мин је нешто мања него вредности  $\alpha_{\max}$  за  $\beta=15$  °C/мин и  $\beta=20$  °C/мин.
- код узорка мулита са додатком 12 мас%  $Fe_2O_3$ , вредности  $\alpha_{\max}$  су различите за све три вредности  $\beta$ .

### 3.3.1 Метода Огис-Бенет за одређивање Аврамијевог параметра $n$

На основу методе Огис-Бенет (једначина (20)) израчунате су вредности Аврамијевог параметра  $n$ . Средње вредности Аврамијевог параметра  $n$  износе:

- 3,35 – за узорак недопираног мулита
- 2,0 – за узорак са 6 мас%  $Fe_2O_3$  ;
- 1,7 – за узорак са 12 мас%  $Fe_2O_3$ .

Како вредност параметра  $n$  није цео број то указује да се формирање мулита највероватније одвија у више ступњева, односно да није у питању једностепена реакција. Код узорка недопираног мулита, у складу са табелом механизма реакција које су предложили Матусита и МекФарлан (Табела 2.), може се претпоставити да је у питању комбинација реакција ( $n=4$ ;  $m=3$ ) и ( $n=3$ ;  $m=2$ ).

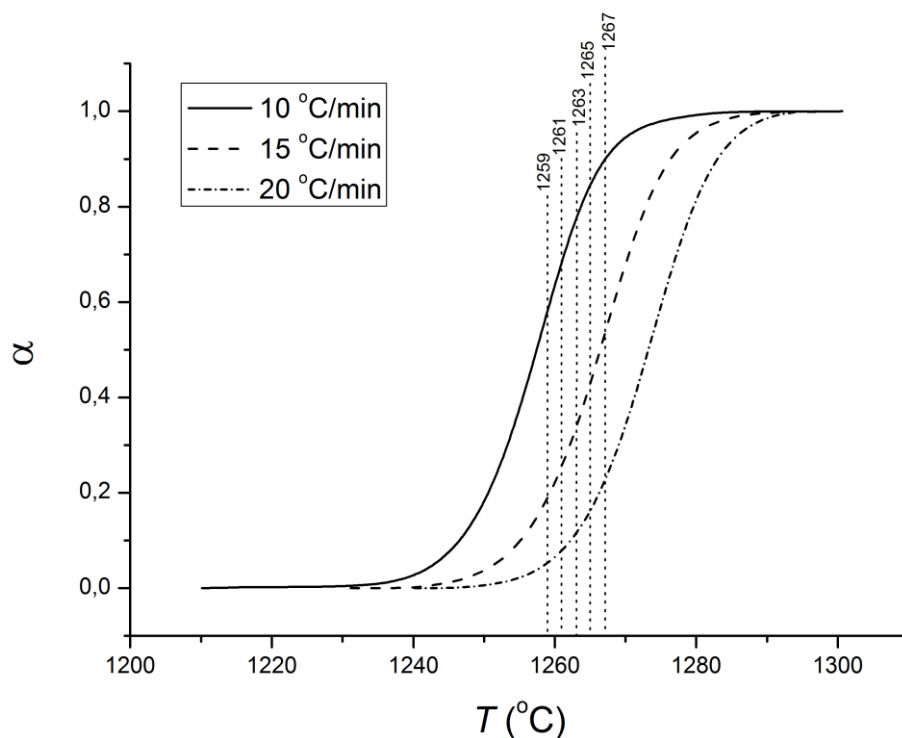
Вредност параметра  $n=2,0$  за узорак са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  указује на два могућа механизма:  $(n=2; m=2)$  и  $(n=2; m=1)$ .

Вредност параметра  $n=1,7$  за узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  указује на више могућих механизма тј. на могућност одигравања више од једне реакције. С обзиром да је вредност блиска 2, могуће је да је у питању преклапање механизма чија је вредност  $n=2$ , са неким од механизма чија је вредност  $n<2$ . С обзиром на постојање мноштва механизма са вредношћу  $n<2$ , немогуће је само на основу кинетичке анализе претпоставити стварни механизам реакције. Ове претпоставке ће бити проверене касније путем метода Матусите, односно израчунавањем вредности  $E_a$  за претпостављене вредности  $n$  и  $m$ .

### **3.3.2   Метод Озаве за одређивање Аврамијевог параметра $n$**

За узорак недопираног мулита, Аврамијев параметар  $n$  је одређен за 5 различитих температура, што је приказано на слици 43. Услед великог померања пикова са порастом  $\beta$ , немогуће је наћи температуру заједничку за све криве, такву да вредности  $\alpha$  буду у распону од 0,3-0,7, тј. у линеарним деловима све три криве  $\alpha=f(T)$ . У Табели 9. су дате очитане вредности  $\alpha$  и  $T$  и израчунате вредности Аврамијевог параметра,  $n$ .



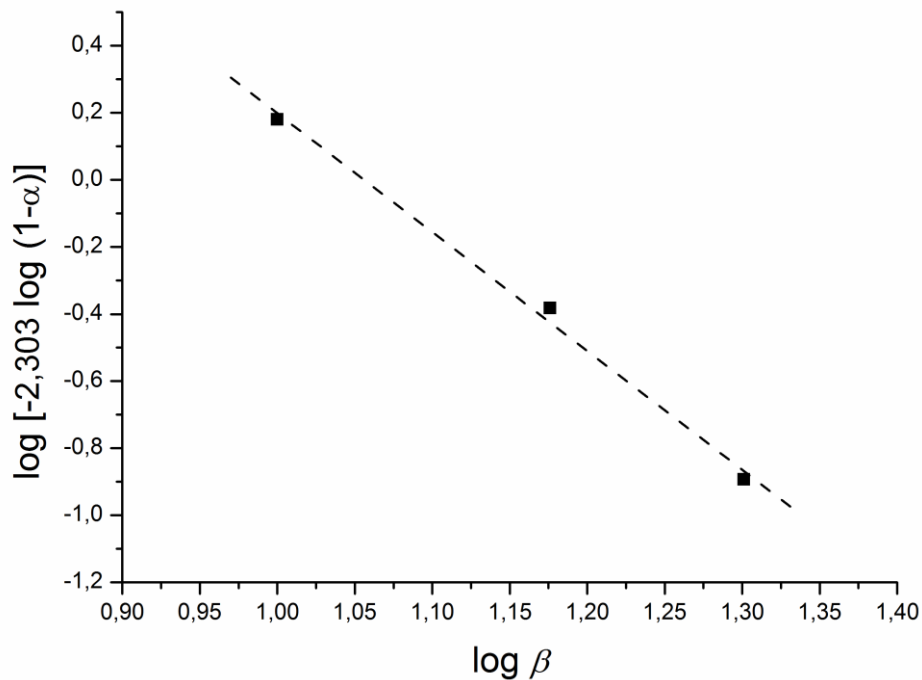


Слика 43. Очитавање вредности  $\alpha$  за различите температуреза узорак недопираног мулита

Табела 9. Вредности  $\alpha$  очитане са кривих  $\alpha=f(T)$  за дату температуру за недопирани мулит и вредности Аврамијевог параметра

$T$ (°C)	$\alpha$ (10 °C/min)	$\alpha$ (15 °C/min)	$\alpha$ (20 °C/min)	$n$
1259	0,58	0,19	0,05	<b>4,0</b>
1261	0,68	0,25	0,08	<b>3,8</b>
1263	0,78	0,34	0,12	<b>3,5</b>
1265	0,84	0,43	0,16	<b>3,4</b>
1267	0,90	0,53	0,23	<b>3,1</b>

На основу слике 43. и Табеле 9., може се видети да најбољи избор представља вредност очитана за  $T=1263$  °C, иако и у овом случају вредност  $\alpha$  за  $\beta=20$  °C/min пада у нелинеарни део криве. Линеарност графика је и поред тога задовољавајућа (Слика 44.), те ће се добијена вредност  $n=3,5$  користити у даљој дискусији.



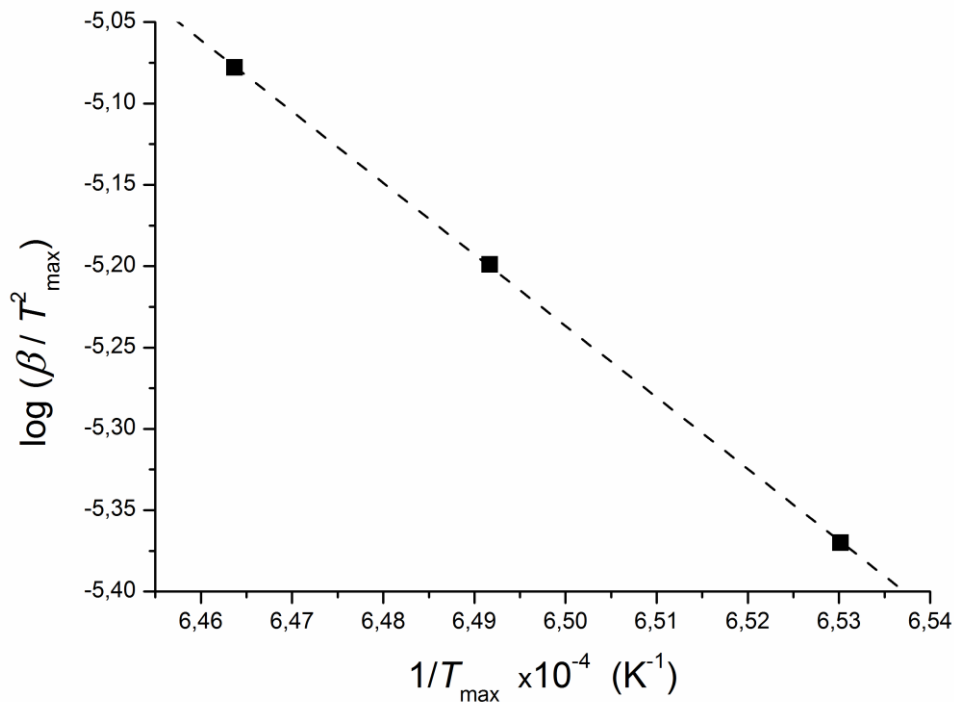
Слика 44. Графички приказ одређивања параметра  $n$  методом Озаве за узорак недопираног мулита ( $T = 1263 \text{ }^\circ\text{C}$ )

На исти начин израчунате су вредности параметра  $n$  за узорке са 6 мас% и 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . За узорак са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вредности  $n$  се крећу од 2,0-2,8 али се напоузданијом сматра вредност  $n=2,2$  добијена за  $T=1171 \text{ }^\circ\text{C}$ . За узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вредности  $n$  се крећу од 1,8-2,8 али се напоузданијом сматра вредност  $n=2,0$  добијена за  $T=1146,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

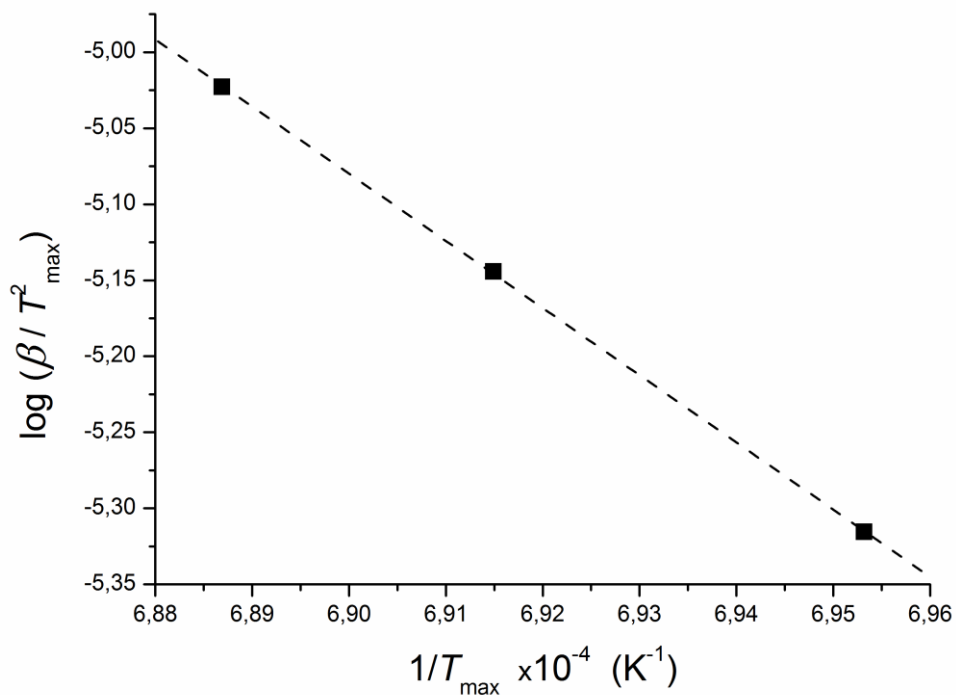
Из наведеног, може се закључити да се вредности параметра  $n$ , добијене методом Озаве, веома добро поклапају са вредностима  $n$  добијеним методом Аугис-Бенета.

### 3.3.3 Одређивање енергије активације методом Кисинцера

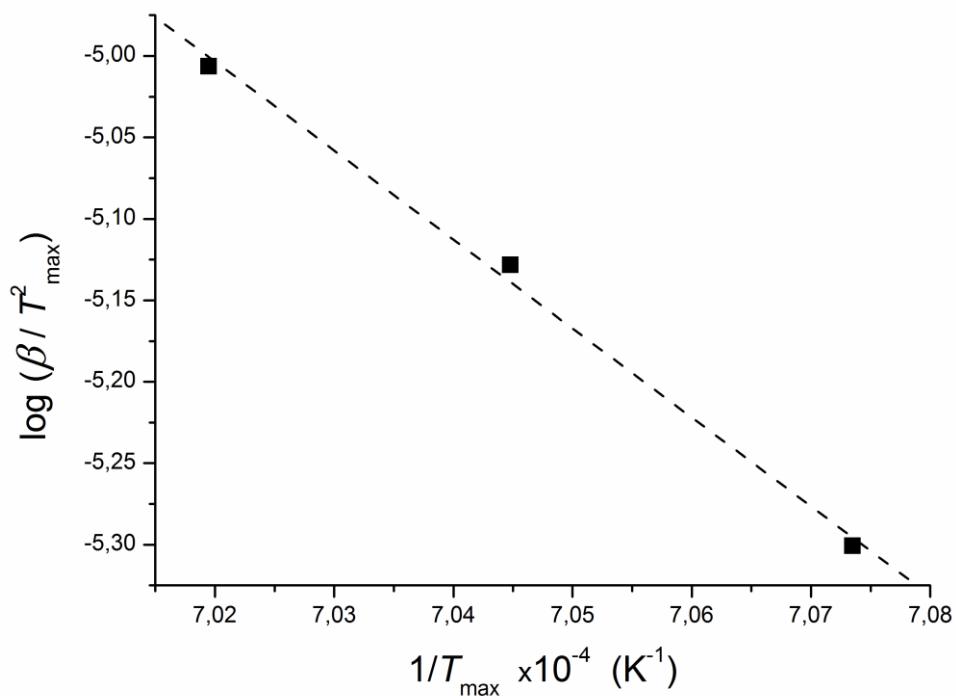
Једна од основних претпоставки Кисинцерове методе да је  $\alpha_{\max} \neq f(\beta)$ , испуњена је само у случају недопираног мулита, док у случају узорка са додатим  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  то и није случај (Табела 8.). На сликама 45.- 47., на којима је приказано графичко одређивање енергије активације методом Кисинцера, може се видети да у случају недопираног мулита, постоји савршена линеарност тачака, а што се и могло очекивати с обзиром да  $\alpha_{\max} \neq f(\beta)$  за овај узорак. Практично савршена линеарност постоји и код узорка са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а сасвим задовољавајућа линеарност у случају узорка са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Слика 45. Одређивање  $E_a$  методом Кисинцера за недопитрани мулит



Слика 46. Одређивање  $E_a$  методом Кисинџера за допирани мулит са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Слика 47. Одређивање  $E_a$  методом Кисинџера за допирани мулит са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

У Табели 10. дате су израчунате вредности енергије активације испитиваних узорака. Иако додаток  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижава  $T_{\max}$  кристализације мулита, може се видети да  $E_a$  расте са додатком гвожђа, при чему је вредност  $E_a$  за узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  значајно већа од вредности за узорак са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и недопирани мулит. Овако велику разлику у вредностима  $E_a$ , за сада може бити приписана чињеници да за узорке са додатком  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  није испуњен услов  $\alpha_{\max} \neq f(\beta)$ .

Табела 10. Вредности енергије активације израчунате методом Кисинцера

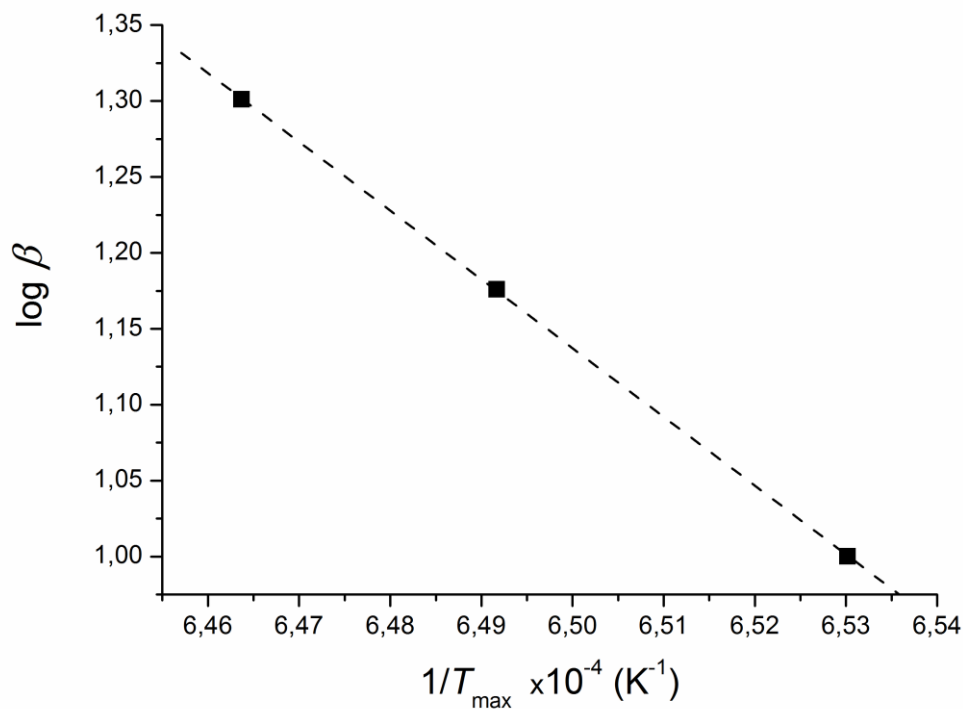
Узорак	$E_a$ (kJ/mol)
Недопирани мулит	842
Мулит са 6 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	846
Мулит са 12 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1046

### 3.3.4 Одређивање енергије активације методом Озаве

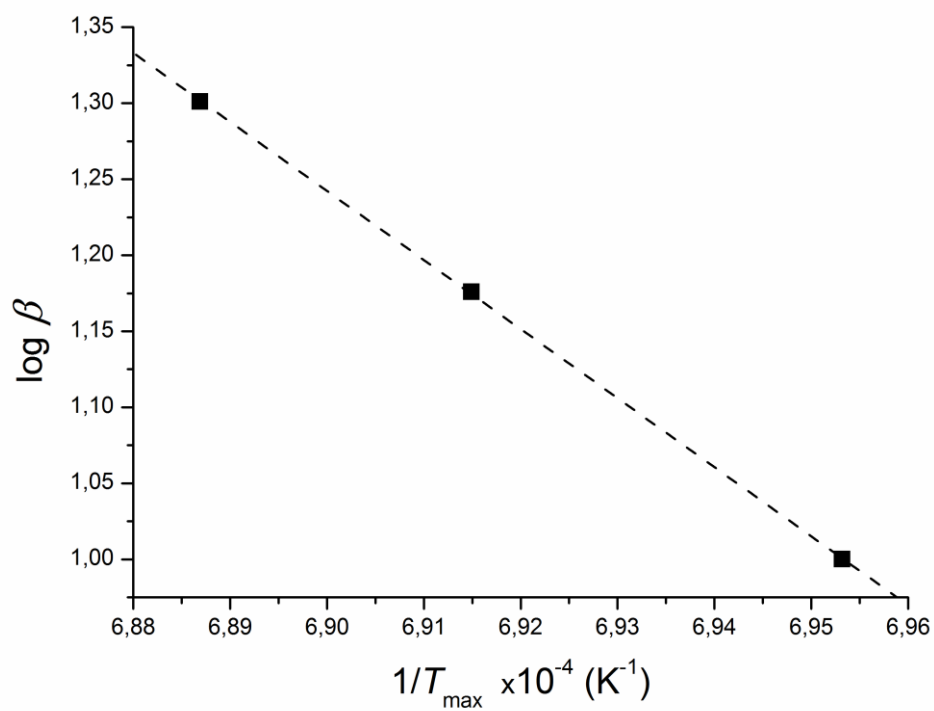
За израчунавање енергије активације применом Озавине једначине (једначина (13)) важе потпуно исте претходно изнете напомене и примедбе као при израчунавању вредности  $E_a$  израчунате из Кисинцерове једначине. На сликама 48.-50. приказано је графичко одређивање енергије активације методом Озаве, чије су вредности дате у Табели 11.

Табела 11. Вредности енергије активације израчунате методом Озаве

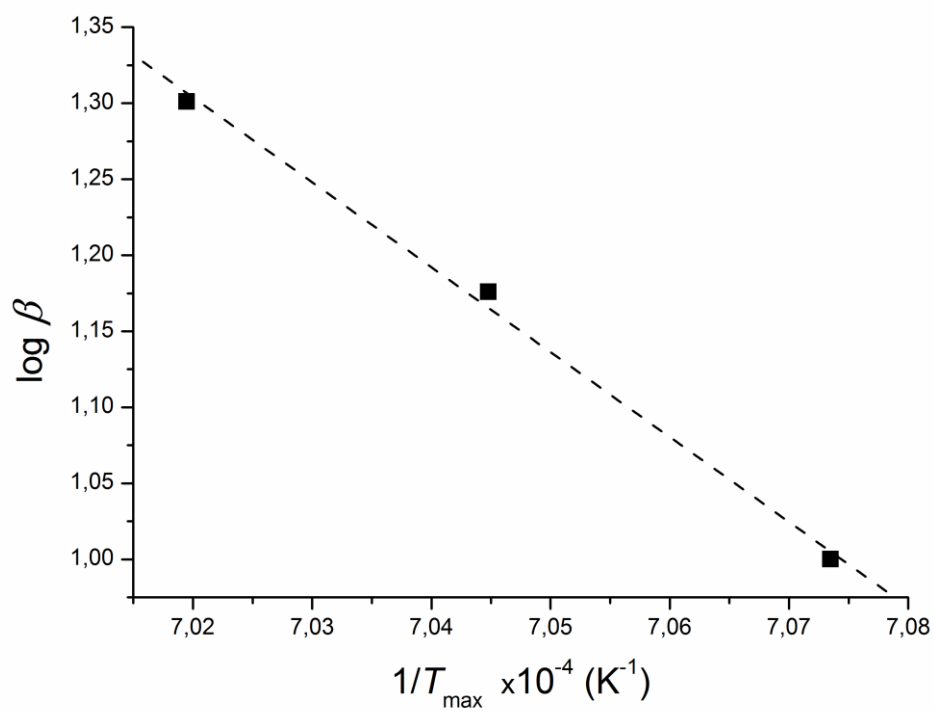
Узорак	$E_a$ (kJ/mol)
Недопирани мулит	824
Мулит са 6 мас% $Fe_2O_3$	827
Мулит са 12 мас% $Fe_2O_3$	1016



Слика 48. Одређивање  $E_a$  методом Озаве за недопирани мулит



Слика 49. Одређивање  $E_a$  методом Озаве за допирани мулит са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



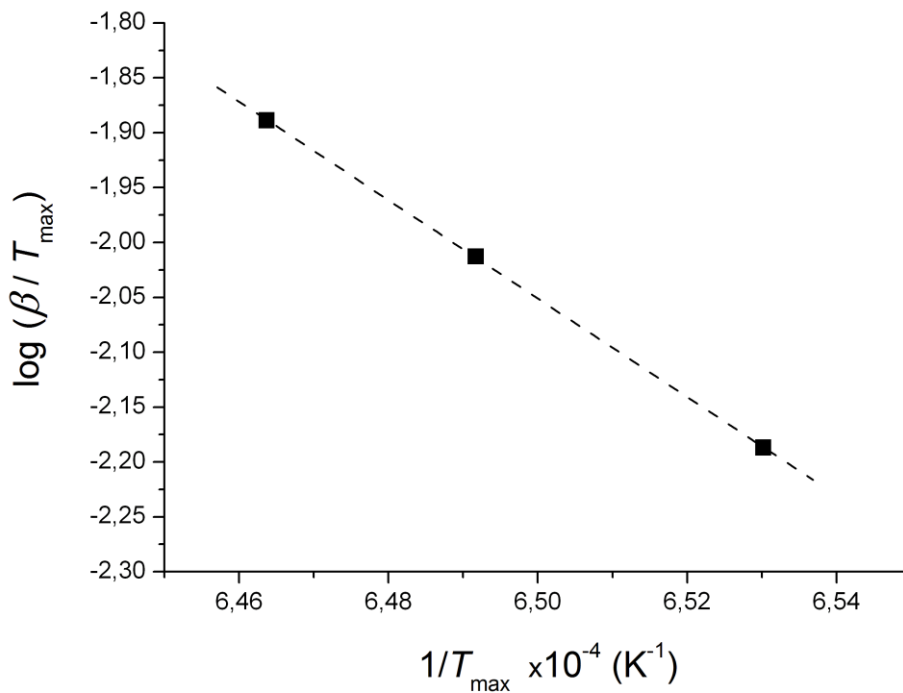
Слика 50. Одређивање  $E_a$  методом Озаве за допирани мулит са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 3.3.5 Одређивање енергије активације методом Огис-Бенета

Метода Огис-Бенета се такође заснива на потпуно истим претпоставкама као и методе Кисинџера и Озаве. У Табели 12., дате су вредности енергије активације израчунате помоћу Огис-Бенетове једначине (једначина (15)), док је графички приказ дат на сликама 51.-53.

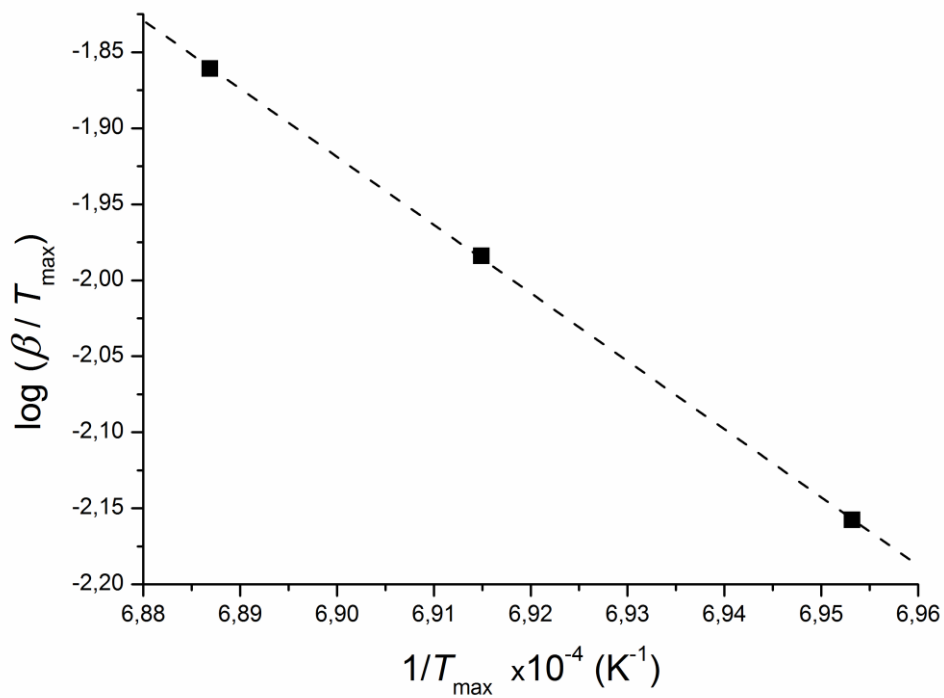
Табела 12. Вредности енергије активације израчунате методом Огис-Бенета

Узорак	$E_a$ (kJ/mol)
Недопирани мулит	858
Мулит са 6 мас% $Fe_2O_3$	858
Мулит са 12 мас% $Fe_2O_3$	1059

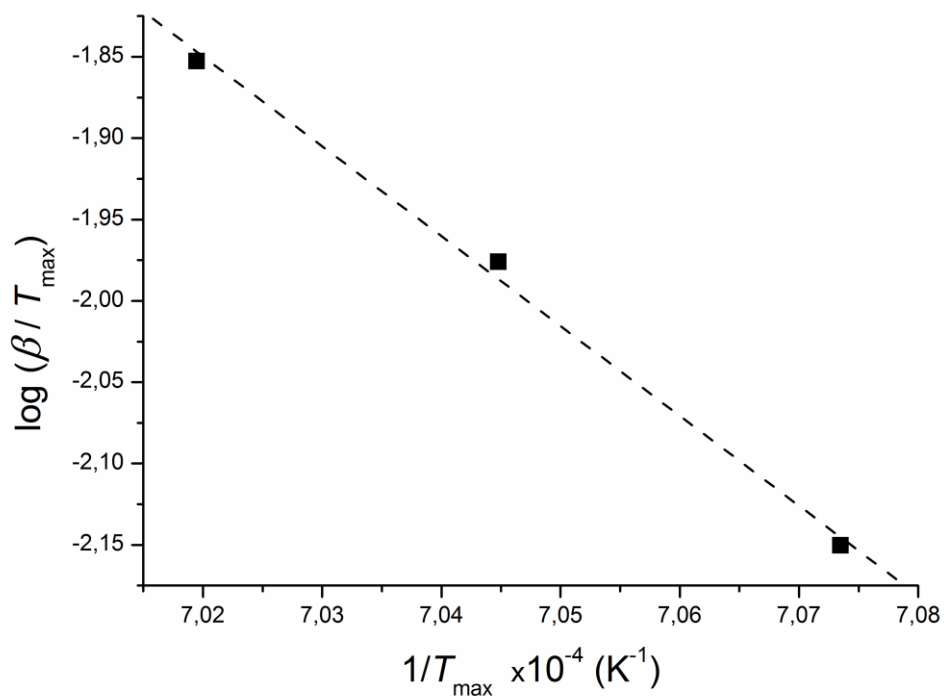


Слика 51. Одређивање  $E_a$  методом Огис-Бенет за недопирани мулит





Слика 52. Одређивање  $E_a$  методом Огис-Бенет за допирани мулит са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

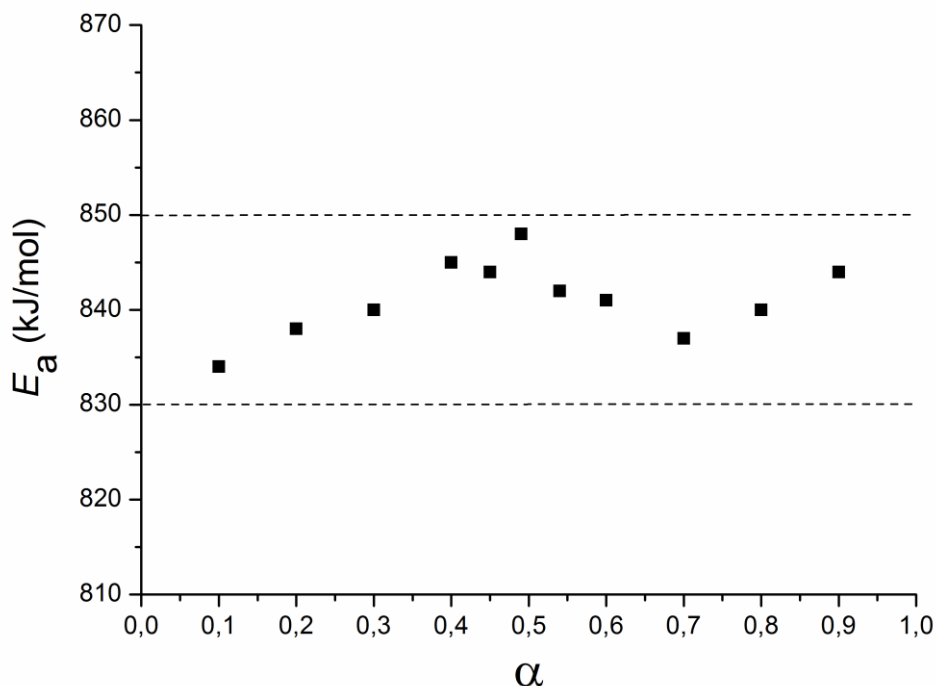


Слика 53. Одређивање  $E_a$  методом Огис-Бенет за допирани мулит са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Међутим, ако вредности  $E_a$  израчунају једначином Матусите (једначина (14)) из комбинацију вредности параметара  $n = m$  добијају се вредности енергије активације које су блиске вредностима добијеним класичним тј. историјски гледано најстаријим методама, као што су Кисинцера, Озавина и Фридманова метода. Познато да Озавина метода увек даје нешто ниже вредности  $E_a$  него Кисинцера, а Фридманова нешто више вредности  $E_a$  него Кисинцера [153]. Уколико се претпостави да је  $m=n-1$ , израчунате вредности енергије активације имају нереално високе вредности, па се на основу табеле коју је предложио Матусита [156] може претпоставити да је у случају формирања мулита из аморфних прекурсора одвија нуклеација са константним бројем нуклеуса ( $n = m$ ). Ову претпоставку је потребно проверити неким другим методама, као што је и сам Матусита закључио у свом раду [155].

### 3.3.6 Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионом методом Кисинџер-Акахира-Санос (КАС)

У складу са поставкама изоконверзионе анализе, КАС метода је употребљена за анализу ДТА пикова недопираног мулита, а добијени резултати су представљени на слици 54. и Табели 13.



Слика 54. Зависност  $E_a=f(\alpha)$  за узорак недопираног мулита одређена КАС методом

Табела 13. Вредности  $E_a$  за различите вредности  $\alpha$  за узорак недопираног мулита одређене КАС методом

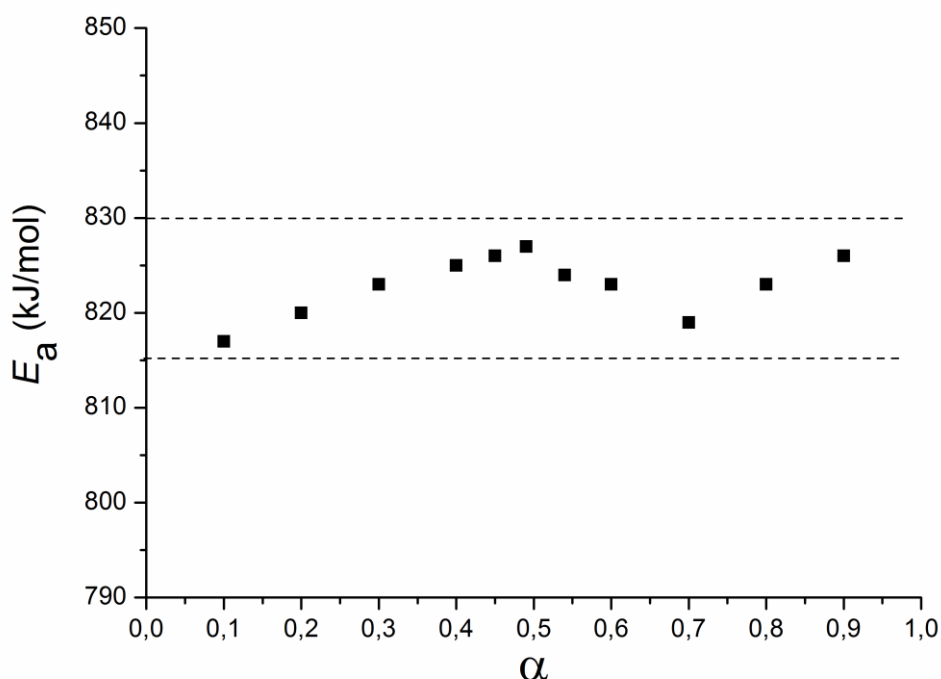
$\alpha$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,49	<b>0,54</b>	0,6	0,7	0,8	0,9
$E_a$ (kJ/mol)	834	838	840	845	844	848	<b>842</b>	841	837	840	844

Са слике 54. се може уочити да се  $E_a$  мења са степеном конверзије  $\alpha$ . Крива показује максимум око  $\alpha=0,5$  где се налазе и максимуми пикова ДТА кривих ( $\alpha_{\max} = 0,54$ ), снимљених при различитим брзинама загревања ( $\beta = 10, 15, 20$  °C/min).

Линеарност прaviх са којих су одређиване  $E_a$  је врло добра. Промена  $E_a$  у функцији од  $\alpha$  указује да процес кристализације мулита није једноступен, тј. да обухвата више од једне реакције/механизма.

### 3.3.7 Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионим методом Озава-Флин-Вол (ОФВ)

Резултати добијени анализом ДТА кривих недопираног мулита методом ОФВ, приказани су на слици 55. и Табели 14.



Слика 55. Зависност  $E_a=f(\alpha)$  за узорак недопираног мулита одређена ОФВ методом

Табела 14. Вредности  $E_a$  за различите вредности  $\alpha$  за узорак недопираног мулита одређене ОФВ методом

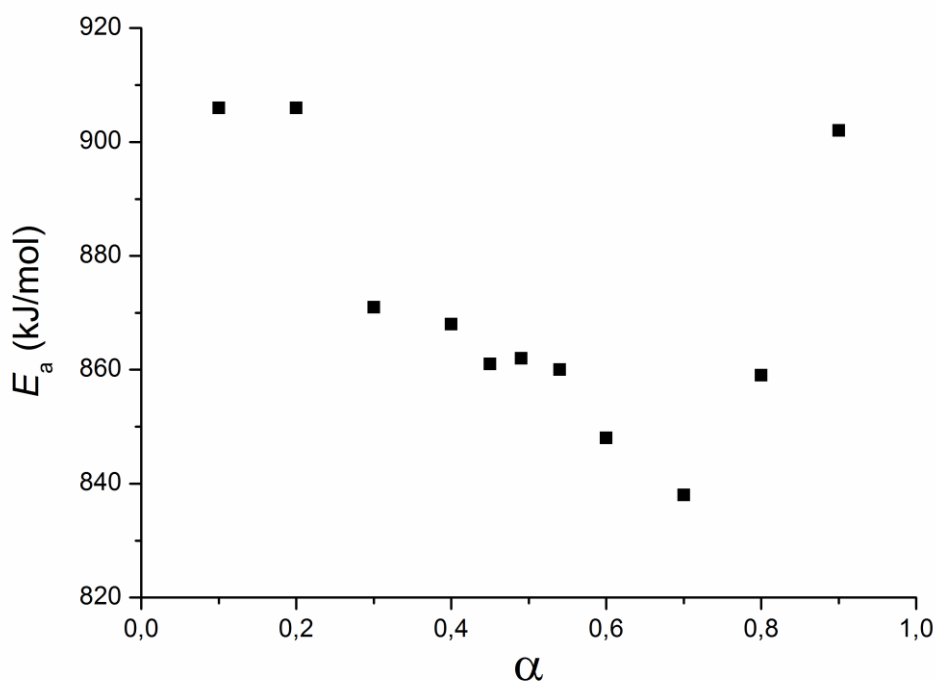
$\alpha$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,49	<b>0,54</b>	0,6	0,7	0,8	0,9
$E_a$ (kJ/mol)	817	820	823	825	826	827	<b>824</b>	823	819	823	826

Са слике 55. се може уочити да се енергије активације израчунате ОФВ методом мењају са степеном конверзије  $\alpha$  на идентичан начин као и енергије активације израчунате КАС методом. Крива показује максимум око  $\alpha=0,5$  где се

налазе и максимуми пикова ДТА кривих ( $\alpha_{\max} = 0,54$ ). Линеарност правих са којих су одређиване  $E_a$  је врло добра. Расипање тачака је нешто мање него код КАС методе, и последица је чињенице да је лева страна ОФВ једначине константна вредност ( $\log\beta$ ) и промене се одвијају само на апсциси ( $1/T$ ), док се код КАС методе промене одвијају и на апсциси ( $1/T$ ) и на ординати ( $\log\beta/T^2$ ).

### 3.3.8 Одређивање енергије активације и испитивање зависности $E_a$ од $\alpha$ изоконверзионом методом Фридмана

Резултати добијени анализом ДТА пикова недопираног мулита Фридмановом методом, приказани су на слици 56. и Табели 15.



Слика 56. Зависност  $E_a=f(\alpha)$  за узорак недопираног мулита одређена Фридмановом методом

Табела 15. Вредности  $E_a$  за различите вредности  $\alpha$  за узорак недопираног мулита одређене Фридмановом методом

$\alpha$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,49	<b>0,54</b>	0,6	0,7	0,8	0,9
$E_a$ (kJ/mol)	906	906	871	868	861	862	<b>860</b>	848	838	859	902

Премда се сматра најпоузданијом од свих овде представљених изоконверзионих метода, зависност  $E_a=f(\alpha)$  одређена Фридмановом методом се потпуно разликује од зависности  $E_a=f(\alpha)$  код КАС и ОФВ методе. Расипање тачака је далеко веће, док крива има изражен минимум. Једино су вредности  $E_a$  у непосредној близини  $\alpha_{\max} = 0,54$  донекле константне. Вредности  $E_a$  су нешто веће него код КАС и ОФВ методе. Линеарност правих са којих су одређиване вредности  $E_a$  је врло добра и није узрок овако великог расипања тачака. Овако велико расипање тачака указује да се Фридманова метода по свему судећи не може користити за анализу процеса формирања мулита.

С обзиром да је већ на узорку чистог мулита утврђено да  $E_a$  није константно тј. независно од  $\alpha$ , нису цртане криве  $E_a=f(\alpha)$  за узорке са  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , јер би услед њихове изразите асиметрије (у поређењу са скоро савршено симетричним пиком недопираног мулита) расипање тачака било још веће. Стога су за узорке са  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вредности  $E_a$  израчунате само помоћу КАС и ОФВ методе, за вредност  $\alpha$  такву да пролази најближе могуће максимуму сваке од ДТА кривих снимљених при различитим брзинама. Вредности енергија активације кристализације допираног мулита одређених КАС и ОФВ методом дати су у Табели 16.

Табела 16. Вредности енергија активације допираног мулита одређене КАС и ОФВ методом

Узорак	$\alpha_{\max}$	$E_a$ (КАС) (kJ/mol)	$E_a$ (ОФВ) (kJ/mol)
Мулит са 6 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,45	890	868
Мулит са 12 мас% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,39	992	964

Као општи закључак за наведене изоконверзионе методе, може се приметити да су вредности  $E_a$  добијене изоконверзионим методама, приближно једнаке вредностима  $E_a$  добијеним класичним методама.

### 3.3.9 Општи закључци кинетичке анализе

Вредности енергије активације које су приказане у овом раду се крећу у опсегу 820-860 kJ/mol када је у питању недопирани мулит, и у опсегу 820-890 kJ/mol за узорак допираног мулита са 6 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, односно 960-1060 kJ/mol за узорак са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На основу приказаних резултата, уочава се помало парадоксалан феномен: додаток Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижава температуру формирања мулита – али повећава енергију активације процеса формирања мулита. Сличан феномен запазио је и Сивиданес (Cividanes) [117] у свом раду, у којем је ДСЦ методом испитивао ефекат уреје на процес формирања мулита добијеног сол-гел поступком. Вредности  $E_a$  је одредио ОФВ методом, и констатовао да су вредности  $E_a$  за узорке са додатом уреом 920 и 1050 kJ/mol драстично веће од вредности  $E_a$  за узорак без додатка уреје 610 kJ/mol. Каталитички утицај уреје се огледао у значајном снижавању температуре формирања мулита. Разлике у енергији активације за узорке са додатом уреом и узорак без уреје у овом раду објашњене су различитим саставом насталог мулита. Мулит орторомбичне структуре (3/2 мулит) настаје из ксерогелова са додатом уреом, док је мулит који настаје из керогела без уреје приближан саставу 2/1 мулита, чије су вредности енергије активације ниже и износе око 650 kJ/mol [117].

У случају испитиваних узорака у оквиру ове докторске дисертације, вредности FWHM узорака са додатком Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> су веће од оних за недопирани мулит, што указује да је и време потребно да се процес формирања мулита заврши веће него код узорка недопираног мулита.

Такође, може се приметити да и вредности  $\alpha_{max}$  опадају са порастом процента додатог Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, односно да се максимална брзина реакције достиже при нижем степену конверзије.

Окада (Okada) [226] је методом ДТА испитивао процес кристализације мулита добијеног сол-гел поступком, Al/Si=3/1. Аврамијев параметар је одредио Огис-Бенетовом методом, користећи за рачунање  $E_a$  добијену Кисинцеровом методом. Вредности које је добио су:  $E_a$  - 1200 kJ/mol;  $n=4,9-6,0$ ; FWHM = 5 °C (за све брзине загревања). Окада сматра да високе вредности параметра  $n$  указују на дифузионо контролисан процес са растућом брзином нуклеације.

Оливеира (Oliveira) [115] је ДТА методом испитивао процес формирања мулита добијеног сол-гел поступком, Al/Si=3/1. Енергију активације је одредио ОФВ методом (900 kJ/mol), а за зависност  $E_a=f(\alpha)$  наводи да су вредности практично константне иако варирају од 800-1100 kJ/mol.

Кампос (Campos) [227,228] је у својим радовима испитивао процес формирања мулита добијених разним сол-гел поступцима, и утврдио да лимитирајући ступањ формирања мулита може бити дифузија (транспорт масе) али и нуклеација. Тренутно, на глобалном нивоу, не постоји општа сагласност који ступањ је лимитирајући за процес формирања мулита, и обично се приписује неком од следећих ступњева: нуклеација, транспорт масе на кратким растојањима дуж мулитне границе фаза, расту зрна или растварању  $Al_2O_3$  честица у аморфној матрици.

На основу изнетих резултата али и литературних сазнања, може се закључити да је веома тешко поуздано одредити механизам реакције процеса формирања мулита, на бази кинетичке анализе ДТА података путем „класичних“ рачунских метода, тј. метода које не захтевају употребу специјализованих математичких софтвера, односно софтвера специјализованих за кинетичку анализу података добијених методама термалне анализе [229]. Углавном су у питању лиценцирани софтвери који користе најсавременије рачунске методе и моделе.

Енергије активације одређене „класичним“ методама у овој тези у складу су са литературним подацима добијеним за узорке мулита прекурсора мулита добијених у сличним условима – двофазни гелови добијени сол-гел поступком полазећи од ТЕОС и  $Al(NO_3)_3$ , а које се крећу у опсегу 800-1100 kJ/mol.

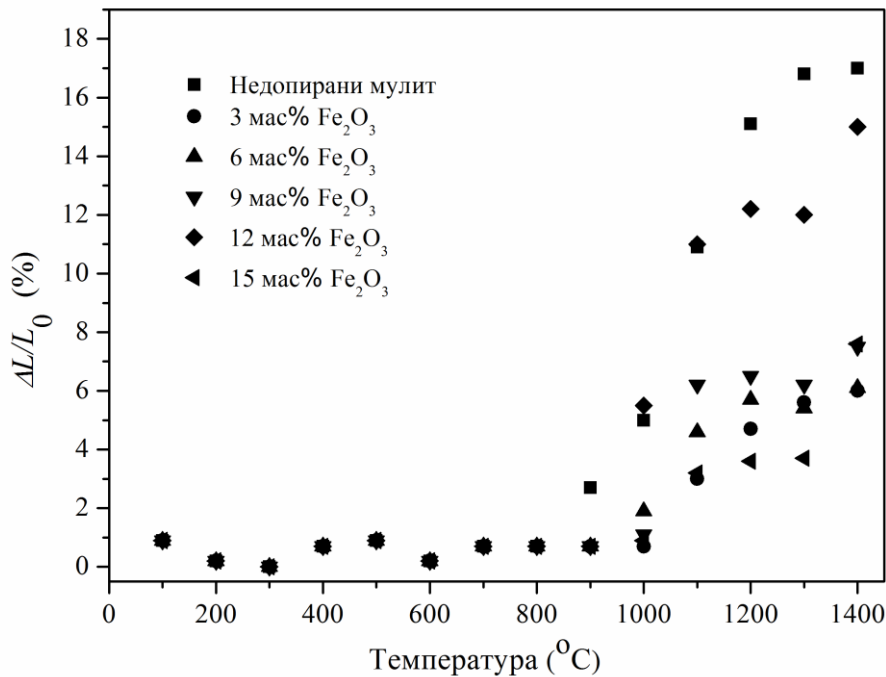
Како у досадашњој истраживањима није праћен утицај гвожђа на кинетику формирања мулита, не може се поуздано тврдити који процеси су укључени у исти. Како енергија активације расте са порастом садржаја гвожђа, претпоставља се да је сам процес уградње гвожђа у кристалну решетку мулита један од ограничавајућих ступњева процеса формирања мулита. На основу доступних литературних података, у мулиту који се добија из природних сировина, као што су каолинит или метакаолинит, додатком гвожђа олакшава се настајање мулита.



Формирање мулита из каолинита који је слабо кристалан је брзо и одиграва се са истовременом уградњом гвожђа у решетку мулита. Ово се објашњава олакшаном дифузијом гвожђа који се уграђују у алуминосиликатну структуру на повишеним температурама пре процеса формирања мулита чинећи насталу структуру несатабилном [105,230]. Сходно томе, како су температуре максимума пикова ДТА кривих који су представњени у овом раду померене ка нижим вредностима, нуклеација и раст зрна су спорији. С друге стране на основу литературних података, спорија нуклеација и раст зрна омогућавају већи садржај гвожђа у кристалној решетки мулита у односу на брзу нуклеацију и раст зрна [230]. Претпоставке које су изнете у овој докторској дисертацији о механизму формирања мулита у присуству гвожђа биће тема будућих истраживања.

### 3.4 Синтеровање прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

Након синтезе и термичког третмана прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем на 800 °C у току 4 сата испитивано је понашање прахова термомикроскопом загревањем до 1400 °C. На слици 57. приказано је релативно линеарно скупљање,  $\Delta L/L_0$ , прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Као што се може уочити са дијаграма, скупљање започиње на 900 °C, након чега се наставља интензивно скупљање. Скупљање се завршава у температурном интервалу 1000 – 1200 °C када започиње формирање мулита. Како су процеси кристализације и денсификације вискозним током конкурентни, на нижим температурама процес денсификације је често заустављен процесом кристализације. Стога се процес денсификације наставља на вишим температурама по завршеној кристализацији материјала, као што је случај и са праховима прекурсора мулита који су синтетисани колоидним сол-гел поступком [231,232]. Сходно томе, релативно линеарно скупљање након кристализације мулита је знатно мање што је највероватније последица фомирања игличастих и/или штапићастих зрна, која образују кругу скелетну микроструктуру и на тај начин онемогућавају даљу денсификацију материјала [196]. Прахови прекурсора допираног мулита показују ниже вредности релативног скупљања у односу на прах прекурсора недопираног узорка. Са порастом садржаја гвожђа вредности релативног линеарног скупљања расту приближавајући се вредностима недопираног узорка. Са друге стране, код узорка са 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> релативно линеарно скупљање се драстично смањује што ће бити објашњено касније у поглављу које се односи на микроструктуру синтерованих узорака.



Слика 57. Релативно линеарно скупљање при загревању прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

Процесирање прахова прекурсора мулита је настављено униаксијалним пресовањем при притиску 400 МПа, а потом конвенционалним синтеровањем на 1550 °C у току 4 сата. Полазне густине свих испресованих узорака износиле су око 50 %ТГ. У Табели 17. су дате вредности густине конвенционално синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем на 1550 °C у току 4 сата. Услед недостатка литературних података за теоријске густине допираних узорака одговарајућих састава, било је неопходно израчунати вредности на основу кристалографски података, запремине јединичне ћелије и укупног броја атома по јединичној ћелији карактеристичне структуре мулита, и вредности моларне масе за појединачне саставе. Стога су теоријске густине узорака допираних гвожђем израчунате на основу једначине (22):

$$\rho = \frac{Z * A}{N_0 * V} \quad (22)$$

где променљиве у наведеној једначини представљају:

$Z$  – укупан број атома по јединичној ћелији ( $Z_{\text{мулита}}=0,75$ ; JCPDS 15-0776)

$A$  – молска маса материјала

$V$  – запремина јединичне ћелије материјала

$N_0$  – Авогадров број

Табела 17. Густина и отворена порозност конвенционално синтерованих недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованих на 1550 °C у току 4 сата

Садржај $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас%)	Теоријска густина узорка ( $\text{g/cm}^3$ )	Густина синтерованог узорка ( $\text{g/cm}^3$ )	Релативна густина (%ТГ)	Отворена порозност (%)
0,0	3,17	2,50	78,9	19,0
3,0	3,20	2,53	79,1	18,72
6,0	3,23	2,56	79,2	18,72
9,0	3,27	2,83	86,5	11,27
12,0	3,30	2,94	89,1	6,51
15,0	3,31	2,95	89,1	6,51

На основу приказаних података у Табели 8., може се уочити да гвожђе има позитиван утицај на повећање густине синтерованих узорка. Густина синтерованих узорка повећава се од 80 %ТГ за недопирани мулит на 90 %ТГ за узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Како је познато да се синтеровање мулита одвија у присуству течне вискозне фазе [114], додатак гвожђа снижава вискозност течне фазе чиме се побољшава синтерабилност мулита [181]. Са друге стране, додатак гвожђа утиче на раст зрна мулита, која доводе до формирања круте скелетне микроструктуре, која ограничава даљу денсификацију материјала [187]. Ово је потврђено и претходно изложеним резултатима релативног лиеарног скупљања, када је након кристализације мулита, изнад 1300 °C скупљање узорка занемарљиво.

С друге стране, у циљу повећања густине синтерованих узорка прехови прекурсора мулита су синтеровани применом високог притиска од 4 GPa, у

температурном опсегу 1100 – 1500 °C са временом задржавања од 1 минута. Због кратког времена процесирања (60 s) било је неопходно да прах прекурсора недопираног мулита буде претходно калцинисан на 1200 °C. Остварене вредности густине узорка недопираног мулита синтерованог под наведеним условима дате су у Табели 18. Вредности теоријске густине узорка дате у Табели 9. су израчунате на основу правила смеше због појаве секундарних фаза, кијанита и корунда након синтеровања, о чему ће бити речи у наредном поглављу које се односи на рендгено-структурну анализу испитиваних узорка. На основу изнетих резултата се може видети да су постигнуте веома високе вредности густине, посебно за узорак који је синтерован на температури 1400 °C (99,7 %ТГ). Са порастом температуре вредност густине опада и на 1500 °C износи 91,4 %ТГ [210].

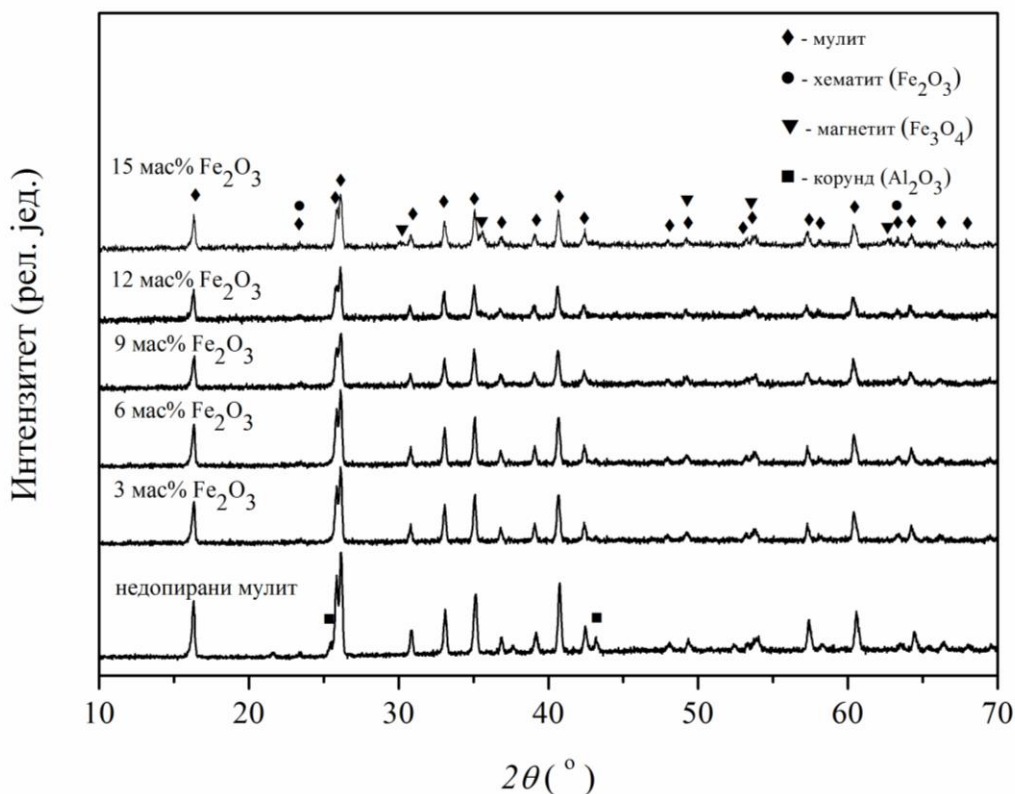
Табела 18. Густина и отворена порозност узорка недопираног мулита синтерованих под високим притиском 4 GPa у температурном опсегу 1100-1500 °C у току 60 секунди

Температура (°C)	Теоријска густина узорка (g/cm <sup>3</sup> )	Густина синтерованог узорка (g/cm <sup>3</sup> )	Релативна густина (%ТГ)	Отворена порозност (%)
1100	3,21	3,07	95,6	3,39
1200	3,21	2,86	89,1	6,52
1300	3,35	3,32	99,1	2,53
1400	3,66	3,65	99,7	0,05
1500	3,38	3,09	91,4	3,45

### 3.5 Карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

#### 3.5.1 Рендгеноструктурна анализа синтерованих узорака мулита допираног гвожђем

Анализа фазног састава синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата извршена је рендгенском дифракцијом, а резултати су приказанани су на слици 58. Дифрактограми указују да је састав кристалне фазе готово идентичан до 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , односно да се не могу уочити секундарне фазе, корунд и/или оксиди гвожђа, хематит и магнетит. Тек при саставу од 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (M15Fe) појављују се као секундарне фазе хематит (JCPDS 33-0664) и магнетит (JCPDS 11-0614). Магнетит, као мешовити оксид ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), настаје редукцијом дела тровалентног гвожђа до  $\text{Fe}^{2+}$  услед смањеног парцијалног притиска кисеоника на повишеним температурама, изнад  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  [90].



Слика 58. Рендгенски дифрактограми синтерованих узорака мулита на  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 h

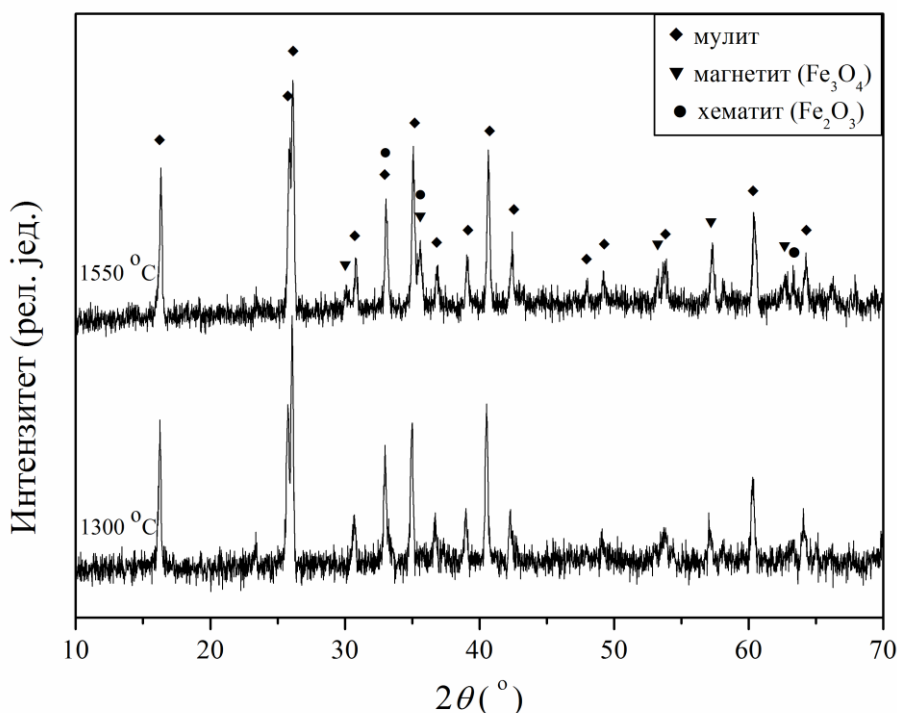
Параметри и запремина јединичне ћелије недопитраног мулита и мулита допираног гвожђем синтерованих на 1550 °C приказани су у Табели 19. Параметар јединичне ћелије  $a$  расте са повећањем садржаја гвожђа, док се параметри  $b$  и  $c$  могу сматрати константним. Сходно томе, запремина јединичне ћелије расте што је последица супституције атома алумијума атомима гвожђа. Код узорка са највишом вредношћу садржаја гвожђа, 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вредности параметара решетке су готово идентични као и параметри решетке узорка са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> што може указати да је постигнута граница растворљивости док ће се вишак допанта појавити као секундарна фаза. Према литературним подацима, смањена растворљивост гвожђа у мулиту на повишеним температурама условљена је настајањем течне фазе на 1460 °C у којој се раствара присутно гвожђе [90]. Поред овога на смањену растворљивост гвожђа утиче и редукција Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> на вишим температурама услед пада парцијалног притиска кисеоника. Јон Fe<sup>2+</sup> због своје величине има много мању растворљивост у мулиту него Fe<sup>3+</sup> јон [89,90].

Табела 19. Параметри и запремина јединичне ћелије мулита синтерованих на 1550 °C у току 4 h

Узорак	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Недопирани мулит	7,542(3)	7,694(2)	2,884(1)	167,35
M3Fe	7,551(7)	7,688(5)	2,886(1)	167,50
M6Fe	7,568(1)	7,710(2)	2,894(1)	168,85
M9Fe	7,575(3)	7,717(2)	2,898(1)	169,38
M12Fe	7,581(3)	7,719(3)	2,898(1)	169,59
M15Fe	7,582(4)	7,717(3)	2,896(1)	168,44

Како се према наведеним тврдњама из литературе на нижим температурама може очекивати повећана растворљивост гвожђа у мулиту, упоређени су дифрактограми узорка мулита са 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтерованих на 1300 °C и 1550 °C у току 4 сата (слика 59.). Поређењем ова два дифрактограма, у узорку који је термички третиран на 1300 °C не појављује се магнетит као секундарна фаза, што се може потврдити одсуством најјачих рефлексија магнетита на  $2\theta$  од 30,12 °; 35,46 ° и 62,58° (JCPDS 11-0614). За узорак са 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> термички третираног на 1300 °C параметри јединичне ћелије износе  $a = 7,5456$  Å,  $b = 7,7622$

$\text{\AA}$  и  $c = 2,9072 \text{ \AA}$ , док је запремина јединичне ћелије  $170,28 \text{ \AA}^3$ . Повећање вредности параметара јединичне ћелије  $b$  и  $c$  узорка са повећањем садржаја гвожђа у реакционој смеси указују на већу растворљивост гвожђа у мулиту [97]. Тако да се може закључити да је код узорка допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  који је термички третиран на  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  повећана је растворљивост гвожђа у мулиту у односу на узорак са истим садржајем гвожђа који је термички третиран на  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Слика 59. Дифрактограми синтерованих узорака допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 h

Међутим, на основу резултата рендгенске дифракције не може се једнозначно тврдити да се у узоцима допираних мулита не појављују секундарне фазе, хематит и магнетит. Најјаче рефлексије ових фаза у великој мери прате рефлексије мулита, тако да се рефлексије хематита на око  $2\theta 24^\circ$  и  $64^\circ$  поклапају са рефлексијама мулита за равни (200) и (421) редом, док се рефлексије магнетита поклапају са равнима (311) и (321) на око  $2\theta 49^\circ$  и  $54^\circ$  редом (Слика 20.). Имајући у виду да рендгенска дифракција није довољна како би се у потпуности анализирао фазни састав допираних узорка, било је потребно урадити додатне



анализе Мезбауер спектроскопије како би се утврдило да ли у синтерованим узорцима на повишеним температурама долази до издвајања секундарних фаза и извршити квантитативну и квалитативну анализу ових узорака о чему ће бити речи у наредном поглављу.

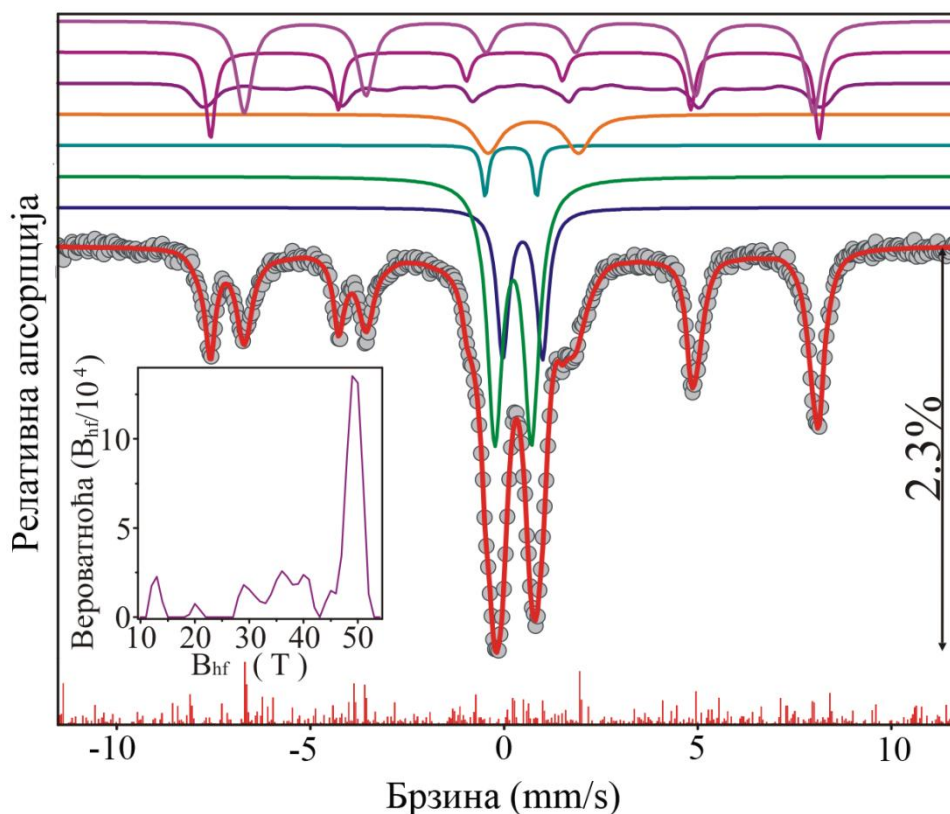
### **3.5.2 Мезбауер спектроскопија синтерованих узорака мулита допираног гвожђем**

Детаљнија идентификација фазног састава синтерованих узорака мулита допираних гвожђем изведена је методом Мезбауер спектроскопије, која даје значајне информације о локалној структури атома гвожђа, односно његовој координацији, на основу чега се могу идентификовати оксиди гвожђа присутни у узорку, као и координација гвожђа у кристалној решетки мулита. У току израде докторске дисертације изабрана су 4 најзначајнија узорка:

- узорак са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1550 °C у току 4 сата
- узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1300 °C у току 4 сата
- узорак са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1550 °C у току 4 сата
- узорак са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1300 °C у току 4 сата

Полазећи од Мезбауеровог спектра за узорак допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на 1550 °C, математичка анализа експерименталних података дала је комплексну криву, која је добијена збиром седам подспектарских кривих, приказаних на слици 63. Подспектарске криве су приказане изнад експерименталних података (сиви кругови) и теоријске криве (црвена линија). Величина релативне трансмисије износи 2,3 %, док је стандардна девијација одступања теоријске криве од експерименталних података мања од 0,016 %. Прва крива је Лоренцов (Lorentz) дублет. Ширина Лоренцових линија које је сачињавају дублет износи  $\Gamma = 0,48 \pm 0,02 \text{ mms}^{-1}$ . Ова ширина је нешто већа од уобичајене, што се може објаснити изостанком идеалног локалног уређења у посматраном узорку. На хиперфине интеракције електромагнетних момента језгра посматраног атома са електричним и магнетним пољима из његове околине највише утиче сопствена електронска структура самог посматраног атома. Због тога, при разматрању хиперфиних интеракција на неком језгру највећа пажња се посвећује првој координационој сфери датог атома, односно његовог окружујућег

полиедра. Уколико се ти полиедри међусобно мало разликују узроковаће низ различитих вредности хиперфиних параметара расутих око неке најчешће вредности. Ширина Мезбауерове линије, односно њено одступање од  $0,21 \text{ mms}^{-1}$ , је мера добијене дистрибуције вредности хиперфиних параметара. Други фактор који може утицати на ширину Мезбауерове линије је дебљина припремљеног узорка за мерење. Како су мерени узорци прахови са занемарљивом дебљином, овај фактор не утиче значајно на ширину линије, па је при анализи експерименталних података изостављена корекција ширине линије трансмисионим интегралом. Расподела магнетног хиперфиног поља приказана је у уметку на слици 60. Изомерним помак измереног дублета износио је  $0,24 \text{ mms}^{-1}$ . Ова вредност је карактеристична за тровалентно гвожђе, које је окружено са четири јона кисеоника. Такође, овај дублет има вредност квадруполног цепања  $0,947 \text{ mms}^{-1}$ . Вредности параметара овог дублета су сличне претходно објављеним вредностима параметара [233]. Његова површина чини 30% у односу на збир површина свих Мезбауерових линија у спектру. Како одређена Мезбауерова линија настаје као одзив једне нееквивалентне позиције гвожђа у узорку и под претпоставком да све нееквивалентне позиције Fe имају исти безумачни фактор, могуће је добити релативни однос фаза гвожђа у узорку из релативног односа површина.



Слика 60. Мезбауеров спектар допираниог мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата сниман на собној температури

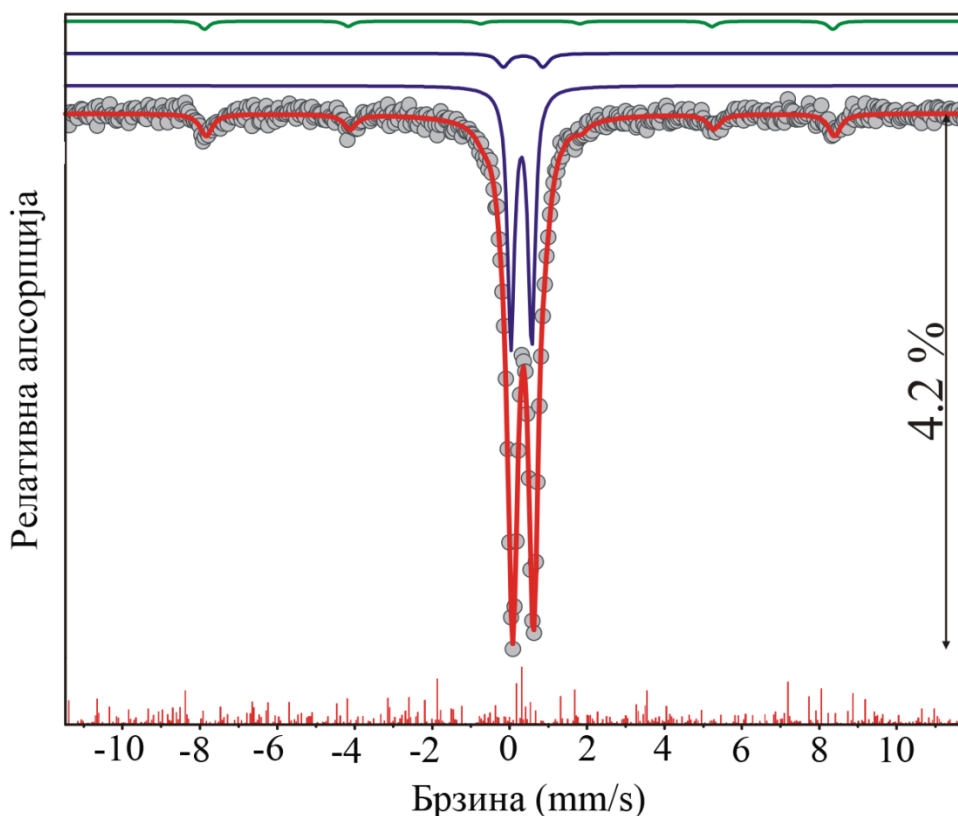
Други дублет има вредности изомерног помака  $0,18\text{ mm s}^{-1}$  и квадруполног цепања од  $1,33\text{ mm s}^{-1}$ . Наведена вредност изомерног помака карактерише  $\text{Fe}^{3+}$  са координационим бројем 4, док је вредност квадруполног цепања нешто већа него код претходног дублета. Ово указује да је симетрија наелектрисања додатно нарушена, односно да је посматрани јон у тетраедарском окружењу које је нарушено [94]. За разлику од претходног седишта, ова позиција посматраног јона  $\text{Fe}$  има у другој координационој сфери кисеоничну вакансију која мења дистрибуцију наелектрисања тако да долази до додатне девијације посматраног тетраедра, тако што у посматраној примарној координационој сфери настаје значајно одступање угла од  $109,46\text{ }^\circ$ , док су везе у посматраном тетраедру издуженије. На основу квантитативне анализе заступљеност ових атома гвожђа око 3% од укупне количине атома  $\text{Fe}$  присутних у узорку. Наредни дублет је окарактерисан изомерним помаком од  $0,48\text{ mm s}^{-1}$  и квадруполним цепањем од  $1,021\text{ mm s}^{-1}$ . У раду Шнајдера (Schneider) се појављују вредности сличних

параметара који је он приписао  $\text{Fe}^{3+}$  у октаедарском окружењу [234], док Парментијер и сарадници (Parmentier et al.) дају објашњење да је појава одступања хиперфиних параметара последица начина синтезе и процесирања узорка [90,96]. И последњи, четврти дублет, са релативном заступљеношћу од 7% има вредности изомерног помака и квадруполног цепања  $0,75 \text{ mms}^{-1}$  и  $2,33 \text{ mms}^{-1}$ , редом, што указује да се  $\text{Fe}^{2+}$  јон може наћи у тетраедарском окружењу. Висока вредност ширине линије од  $0,78 \text{ mms}^{-1}$  указује да се атом гвожђа налази у веома неуређеном окружењу. Прегледом литературе дошло се до закључка да је порекло овог дублета одговара фајалиту,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$  (*fayalite eng.*). У овој орторомбичној структури јони  $\text{Fe}^{2+}$  налазе се на две октаедарске позиције M1 и M2 са ниским тачкастим групама симетрије, 1 и m, редом [235]. На собној температури у монокристалу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ , Лотермосер (Lottermoser) и сарадници су измерили од око 2 и  $2,5 \text{ mms}^{-1}$  [236]. Измерени параметри на узорцима ове докторске дисертације указују да Мезбауерова линија настаје суперпозицијом два дублета цитираних вредности. Процењује се да би релативна заступљеност фајалита била око 3,5%, што је на граници детекције методе рендгенске дифракције. Осим тога, вредност изомерног помака не одговара  $\text{Fe}^{2+}$  са координационим бројем 6. Међутим, Кардил и сарадници (Cardile et al.), као и Парментијер са сарадницима (Parmentier et al.) измерили су мало заступљене дублете сличних параметара [94,96] који несумњиво припадају  $\text{Fe}^{3+}$  у октаедарском окружењу. Вредно је поменути да је хемијски помак један члан у изомерном помаку, те нарушавање хемијске везе утиче на његову вредност. Са друге стране,  $\text{Fe}^{2+}$  у структури мулита може да се појави у малим количинама услед редукције на високим температурама [90]. Стога, дати дублет је приписан јонима  $\text{Fe}^{2+}$  у јако нарушеном тетраедарском окружењу, насталом губитком јона кисеоника у околним октаедрима. На слици 63. се могу уочити и два секстета чије измерене вредности јачине хиперфиног поља износе 48,71 Т и 45,56 Т. Изомерни помаци ових секстета су  $0,275 \text{ mms}^{-1}$  и  $0,667 \text{ mms}^{-1}$ , редом, док су релативне заступљености имале вредности 12% и 23%. Квадруполни помак ( $2\epsilon$ ) има занемарљиво мале вредности, што указује да су јони гвожђа на позицијама високе тачкасте симетрије, односно кубне симетрије, што упућује да се ради о  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , магнетиту [237]. Познато је да се код ове потпуно инверзне спинелне структуре мери

такозвано  $\text{Fe}^{2,5+}$  стање, као последица брзог прескакања електрона између јона гвожђа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Последица брзе размене електрона између јона гвожђа, са временом релаксације електронских прескока на собној температури од 1,1 ns [238]. У експерименту се види и по знатно ширим Лоренцовим линијама,  $0,49 \text{ mms}^{-1}$  у поређењу са ширином линија од  $0,29 \text{ mms}^{-1}$  које су добијене од тетраедарског  $\text{Fe}^{3+}$  јона. С обзиром да однос фактора безумачне апсорпције за октаедарску и тетраедарску позицију код  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на 300 К износи 0,94 [239], измерене површине секстета 12% и 23% одговарају односу  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$  као код магнетита. Такође, у узорку се може уочити полимодална дистрибуција хиперфиног поља. Хистограмском методом коришћени су секстети код којих је  $2\epsilon = -0,21(4) \text{ mms}^{-1}$ . Средња вредност изомерног помака износи  $0,32(9) \text{ mms}^{-1}$ , док хиперфино магнетно поље има средњу вредност од 42,4 Т и стандардну девијацију од 10,4 Т. Хиперфини параметри упућују да је у питању  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Смањење запремине наночестице даје умањену измерену јачину поља као последица промена времена спинске релаксације решетке [240]. Релативна заступљеност ове оксидне фазе износи 11%.

Мезбауеров спектар синтерованог узорка допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 1300 °С у току 4 сата дат је на слици 61. Величина релативне трансмисије износи 4,2 %, док је стандардна девијација одступања теоријске криве од експерименталних података мања од 0,04 %. Подспектралне линије приказане су изнад експерименталне и теоријске криве које су приказане сивим круговима и црвеном линијом, редом. У овом узорку најзаступљенији удео у Мезбауеровом спектру потиче од парамагнетних дублета јона гвожђа смештених у октаедарском окружењу. Издвајају се два различита локална окружења јона  $\text{Fe}^{3+}$ . Прва октаедарска позиција гвожђа са релативном заступљеношћу од 80% настала је заменом јона алуминијума јонима гвожђа у регуларном октаедру. Овај координациони полиеадар окружен је регуларним  $\text{AlO}_4$  тетраедрима. Потврда доброг локалног уређења је и вредност ширине лоренцове линије,  $\Gamma = 0,215 \text{ mms}^{-1}$ , са којом је урађено математичко подешавање теоријске криве и добијени параметар квадруполног цепања који износи  $0.534 \text{ mms}^{-1}$ . Друго локално окружење потиче од  $\text{Fe}^{3+}$  у октаедарској координацији, при чему нису сви окружујући  $\text{AlO}_4$  или  $\text{SiO}_4$  тетраедри регуларни, већ у једном бар постоји

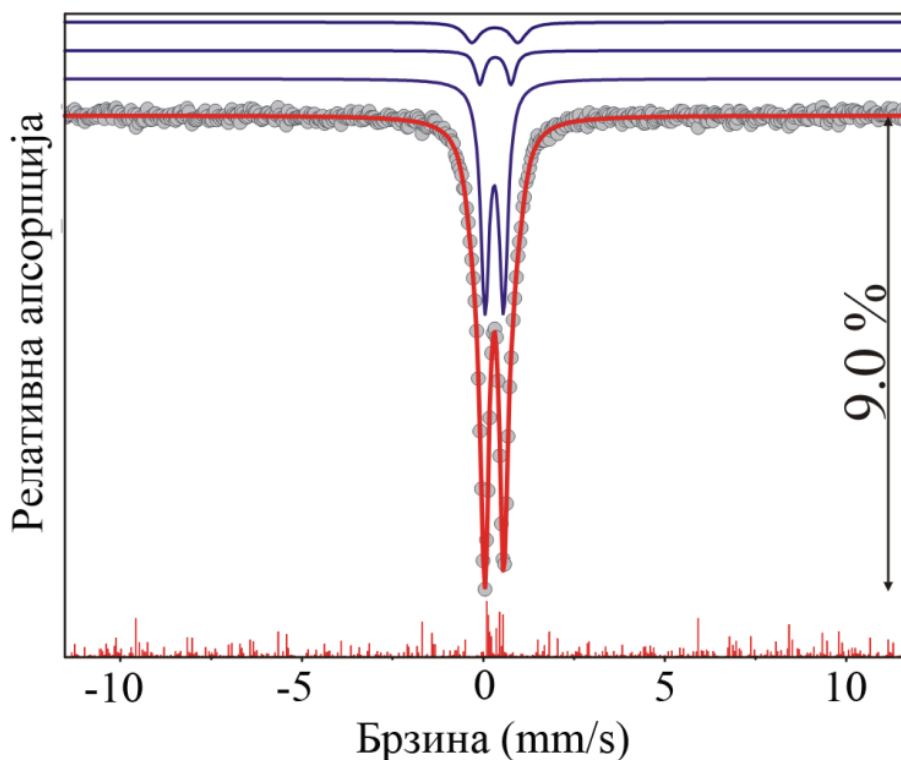
кисеонична ваканција [91]. Нарушени тетраедри, и поред тога што се налазе у другој координационој сфери, утичу на прерасподеле електронског наелектрисања око језгра јона  $\text{Fe}^{3+}$ . Нарушење симетрије електронског омотача проузрукује веће вредности параметра квадруполног цепања. Због тога дублет који је релативно заступљен са 11% има порекло од  $\text{Fe}^{3+}$  нарушеном октаедарском окружењу. Мезбауерова анализа показује да у узорку постоје зрна хематита са величине  $> 15 \text{ nm}$ , јер измерени хиперфини параметри скоро да одговарају параметрима добијеним из крупнозрног хематита [237,240]. Зрна су сличне величине на шта указује и ширина Лоренцове линије,  $\Gamma = 0,29 \pm 0,05 \text{ mms}^{-1}$ . Ова појава се назива суперпарамагнетизам.



Слика 61. Мезбауеров спектар допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата сниман на собној температури

За разлику од узорка допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , у коме је Мезбауеровом методом пронађено 9% хематита, у узорку допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованом на истој температури нису детектовани оксиди гвожђа (слика 62.). Сви јони  $\text{Fe}^{3+}$  се налазе у октаедарском

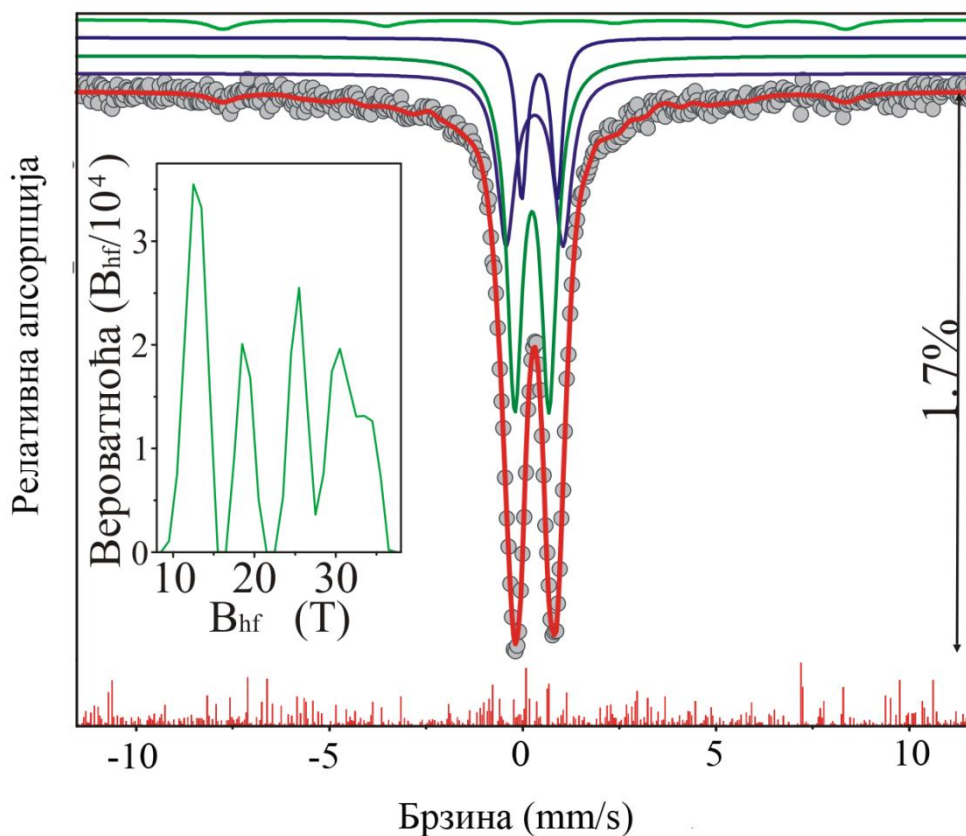
окружењу. Међутим, у овом узорку је запажена већа количина кисеоничних ваканција, која је показује локалне октаедре окружене са једним или два нарушена тетраедра [241]. Параметри се благо разликују, односно имају нешто мање вредности, од оних добијених на узорку са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Разлог томе је осетљивост тензора градијента електричног поља на растојање исказаног са  $\langle r^{-3} \rangle$  [242]. Величина релативне трансмисије износи 9 %, док је стандардна девијација одступања теоријске криве од експерименталних података мања од 0,06 %.



Слика 62. Мезбауеров спектар допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата сниман на собној температури

Анализа Мезбауерових хиперфиних параметара на узорку мулита синтерованог на  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (слика 63.), потврђује присуство  $\text{Fe}^{3+}$  јона у тетраедарском окружењу са релативном заступљеношћу 46%, док је релативна заступљеност октаедарских положаја  $\text{Fe}^{3+}$  у регуларном и нарушеном октаедру 15% и 26%, редом. У овом узорку се, такође, уочава секстет са релативном заступљеношћу 4%, који по свим параметрима указује да се ради о  $\text{Fe}^{2+}$  у магнетиту. Како је брзо прескакање електрона блокирано услед присуства  $\text{Fe}^{3+}$  на октаедарској позицији, електрони остају неспарени у  $\text{Fe}^{2+}$ . Параметар  $\Gamma$

указује да је настали секстет суперпозиција неспарених електрона из  $\text{Fe}^{2+}$  тако и из октаедарских парова неспарени  $\text{Fe}^{2+}$  - неспареном  $\text{Fe}^{3+}$  [238]. Одзив из тетраедарског  $\text{Fe}^{3+}$  је покривен расподелом хиперфиног поља, коју је по приказаним параметрима приписан наночестичном хематиту. Величина релативне трансмисије износи 1,7 %, док је стандардна девијација одступања теоријске криве од експерименталних података мања од 0,012 %.



Слика 63. Мезбауеров спектар допираног мулита са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата сниман на собној температури



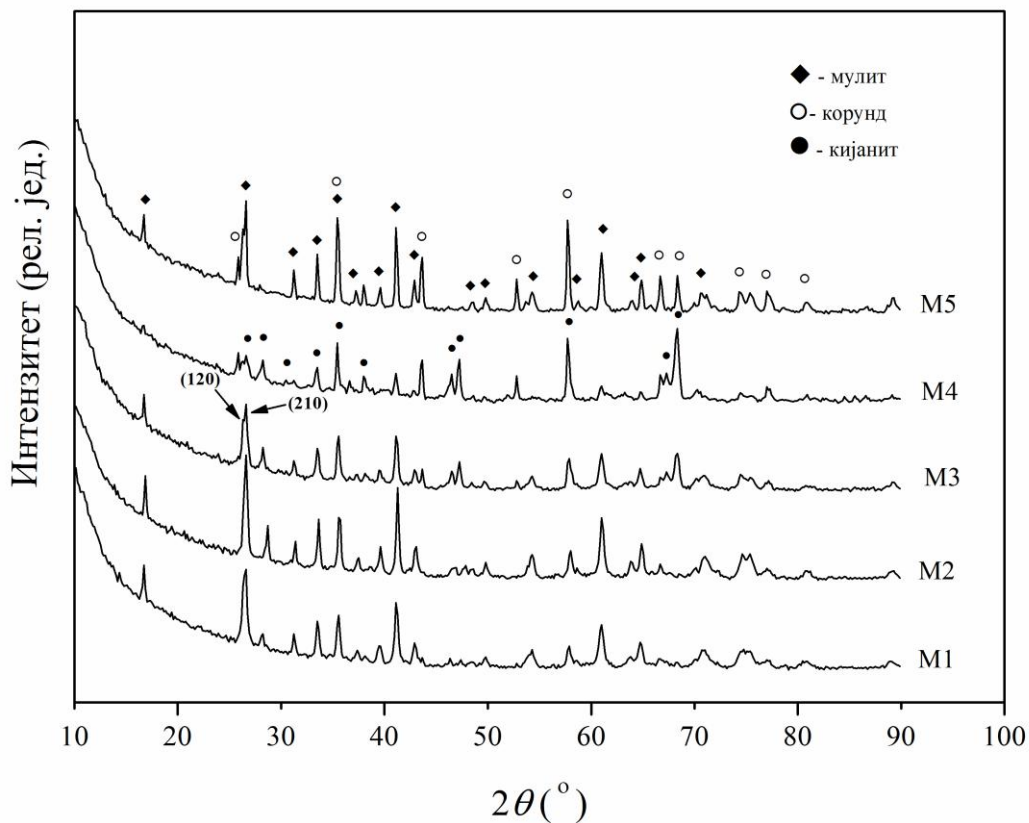
У Табели 20. збирно су приказане вредности изомерног помака, квадруполног цепања, квадруполног помераја, као и јачина хиперфиног магнетног поља анализирних узорака мулита допираног гвожђем методом Мезбауер спектроскопије. Ознака  $\text{Fe}^{3+}_{\text{Al(VI)}}$  се односи на атом тровалентног гвожђа у октаедарском окружењу, који је заменио атом алуминијума. Аналогнио томе, остале ознаке у табели одговарају позицијама тровалентног и двовалентног гвожђа у тетраедарској и октаедарској координацији. Сумирајући резултате Мезбауер спектроскопије може се закључити да је на нижим температурама координација атома гвожђа искључиво октаедарска, док се на повишеним температурама гвожђе појављује и у октаедарској и у тетраедарској координацији. Са друге стране, детектоване су веома ниске вредности садржаја секундарних фаза. Узорак са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1550 °C садржи укупно око 5 мас% магнетита и око 1,6 мас% хематита, док узорак допираног мулита са истим уделом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерован на 1300 °C садржи само хематит, око 1,4 мас%. Мезбауер спектроскопијом није детектовано присуство секундарних фаза у узорку са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  који је синтерован на 1300 °C, док је у узорку са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованом на 1550 °C присутно 0,24 мас% магнетита и око 0,6 мас% фазе која није у потпуности јасно одређена (хематит + магнетит). Имајући у виду да је Мезбауер спектроскопија метода веома високе резолуције и да може детектовати веома ниске количине присутне фазе, синтеровани узорак допираног мулита на 1300 °C са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не показује присуство оксида гвожђа. На основу изнетих резултата се може закључити да без обзира на садржај гвожђа, температура синтеровања има веома важан утицај на појаву секундарних фаза, хематита и магнетита.

Табела 20. Мезбауерови параметри узорака допираних гвожђем:  $A$  – релативна површина подспектра,  $\Gamma$  – ширина линије,  $\delta$  – изомерни помак,  $\Delta/2\epsilon$  – квадруполно цепање,  $2\epsilon$  – квадруполни померај,  $B_{hf}$  – јачина магнетног хиперфиног поља. Грешке утачњавања приказане су у заграда, док су симболом \* означени полиедри нарушене структуре.

Узорак	Једињење	Позиција	$A$ [%]	$\Gamma$ [mms <sup>-1</sup> ]	$\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	$\Delta/2\epsilon$ [mms <sup>-1</sup> ]	$B_{hf}$ [T]
15 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1550 °C	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(iv)</sub>	30(3)	0,48(2)	0,24 (1)	0,947(9)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(iv)</sub> *	3(1)	0,21(4)	0,18(1)	1,33(2)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub>	13(3)	0,37(3)	0,48(1)	1,021(8)	
	мулит	Fe <sup>2+</sup> <sub>Al(iv)</sub>	7(1)	0,78(9)	0,75(3)	2,33(8)	
	магнетит	Fe <sup>3+</sup>	12(1)	0,29(2)	0,275(49)	0,009(9)	48,71(3)
	магнетит	Fe <sup>2,5+</sup>	23(1)	0,49(2)	0,667(6)	-0,049(8)	45,56(4)
	хематит	Fe <sup>2+</sup>	11	0,312	0,32	-0,21(4)	42,4/10,4
15 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1300 °C	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub>	80(8)	0,215	0,304(1)	0,534(2)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub> *	11(2)	0,34(4)	0,35(1)	1,03(4)	
	хематит	Fe <sup>3+</sup>	9(1)	0,29(5)	0,38(2)	-0,30(2)	50,3(1)
12 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1300 °C	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub>	70(2)	0,288(4)	0,302(1)	0,510(4)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub> *	11(6)	0,29(8)	0,333(5)	0,86(2)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub> *	19(2)	0,51(3)	0,320(6)	1,27(6)	
6 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1550 °C	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(iv)</sub>	46(8)	0,49(2)	0,24(2)	0,89(3)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub>	15(7)	0,33(6)	0,43(1)	0,91(3)	
	мулит	Fe <sup>3+</sup> <sub>Al(vi)</sub> *	26(8)	0,56(4)	0,306(6)	1,47(8)	
	магнетит	Fe <sup>2+</sup>	4(1)	0,9(3)	0,7(1)	-0,8(2)	49,9(6)
	магнетит + хематит	Fe <sup>3+</sup>	10	0,3	0,18(6)	-0,19(5)	22,2/8,1

### 3.5.3 Рендгеноструктурна анализа узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском

Као што је већ напоменуто у *Експерименталном делу*, полазни прах прекурсора недопираног мулита, који је процесан применом високог притиска (4 GPa) је калцинисан на 1200 °C због кратког времена процесирања, које је износило 60 секунди. Како је синтеровање мулита овом методом изведено у температурном опсегу 1100 до 1500 °C, узорци су обележени ознакама M1 – M5, где се M1 односи на узорак синтерован на 1100 °C, а M5 на 1500 °C. Дифрактограми синтерованих узорака M1 – M5 приказани су на слици 64. [210].



Слика 64. Дифрактограм синтерованих узорака мулита под високим притиском (4 GPa) на 1100 °C (M1), 1200 °C (M2), 1300 °C (M3), 1400 °C (M4) и 1500 °C (M5)

Анализом полазног калцинисаног праха прекурсора мулита, што је наведено у Поглављу 3.2., утврђено је да је структура приближно орторомбична, на шта је указивало слабо раздвајање карактеристичне рефлексије 120/210. Са порастом температуре структура постаје богатија  $Al_2O_3$  и приближава се орторомбичној, за стехиометријски 3/2 мулит, када је  $a < b$  и рефлексија 120/210 постаје јасно раздвојена. Међутим, примењени високи притисак утиче на

смањење растојања између атома у кристалној решетци мулита што спречава повећање садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и долази до појаве секундарне фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , која кристалише као корунд ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Са друге стране, смањена количина  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у мулитној решетки доводи до кристализације кијанита, полиморфа силиманитне групе минерала на високом притиску, који одговара саставу  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). У природи, кијанит се налази у метаморфним стенама које се формирају у тектонским условима (0,3 – 0,6 GPa) [243,244]. Количина кијанита расте са повишењем температуре, и достиже свој максимум на 1400 °C. Поред тога, узорак који је синтерован на 1500 °C има већи садржај мулита, док се кијанит појављује у траговима. Овај резултат је повезан са чињеницом да се кијанит трансформише у мулит на 1420 °C [245].

У Табели 21. приказане су вредности параметара јединичне ћелије ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ), молски удео  $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$  у недопираном мулиту, као и запремински удео идентификованих фаза ( $\varphi$ ) у синтерованим узорцима. Израчунате вредности параметара ћелије денсификованих узорака указују на одступања од вредности параметара ћелије полазног праха. Према литературним подацима, промена параметара ћелије  $a$  и  $c$  код мулита везана је за варирање састава у зависности од садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у кристалном мулиту, док се параметар  $b$  мења услед промене распореда Al и Si. Смањење параметра  $a$  је последица смањења садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у мулитној решетки услед раста температуре [46,47,73,246]. Употребом Камерунове једначине, која је дата једначином (2) у поглављу 1.2.1., израчунат је садржај  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у мулиту,  $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$  на основу вредности параметра  $a$  [73]. Смањењем садржаја  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у мулиту, састав мулита се приближава саставу силиманита,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . С друге стране, под утицајем високог притиска може делимично доћи до аморфизације, односно до нарушавања кристалне структуре већ формираног мулита, а потом под утицајем температуре до рекристализације мулита, кијанита и корунда. Применом високог притиска такође долази до компресије тродимензионалне структуре, тако што најпре долази до компресије октаедара и дисторзије углова између њих, док двоструки ланац крутих тетраедара остаје отпоран на компресију [247]. Утицај притиска је значајан и на величину кристалита мулитне фазе у денсификованим узорцима. Величина кристалита за узорак денсификован на 1100 °C износила је 31 nm, док је за узорак денсификован

на 1500 °C имала вредност 48 nm. Величине кристалита денсификованих узорака су мање у односу на вредност величине кристалита полазног калцинисаног праха, која је износила 51 nm.

Табела 21. Параметри јединичне ћелије ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ), моларни удео ( $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ), величина кристалита ( $D$ ) и запремински удео идентификованих фаза ( $\phi$ ) у узорцима синтерованим на 4 GPa у температурном опсегу 1100-1500 °C

Узорак	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)	$D$ (nm)	$\phi_{\text{мулит}}$ (vol%)	$\phi_{\text{корунд}}$ (vol%)	$\phi_{\text{кијанит}}$ (vol%)
M1	7,5659	7,6756	2,8891	63,8	31	91,19	0,43	8,38
M2	7,5776	7,6923	2,8893	66,0	61	92,69	1,21	6,10
M3	7,5501	7,6824	2,8870	60,9	31	65,63	2,88	31,48
M4	7,5481	7,7280	2,8875	60,5	30	16,65	23,16	60,19
M5	7,5410	7,6948	2,8827	59,2	48	74,05	25,44	0,51

### 3.5.4 Микроструктурна анализа и микротврдоћа

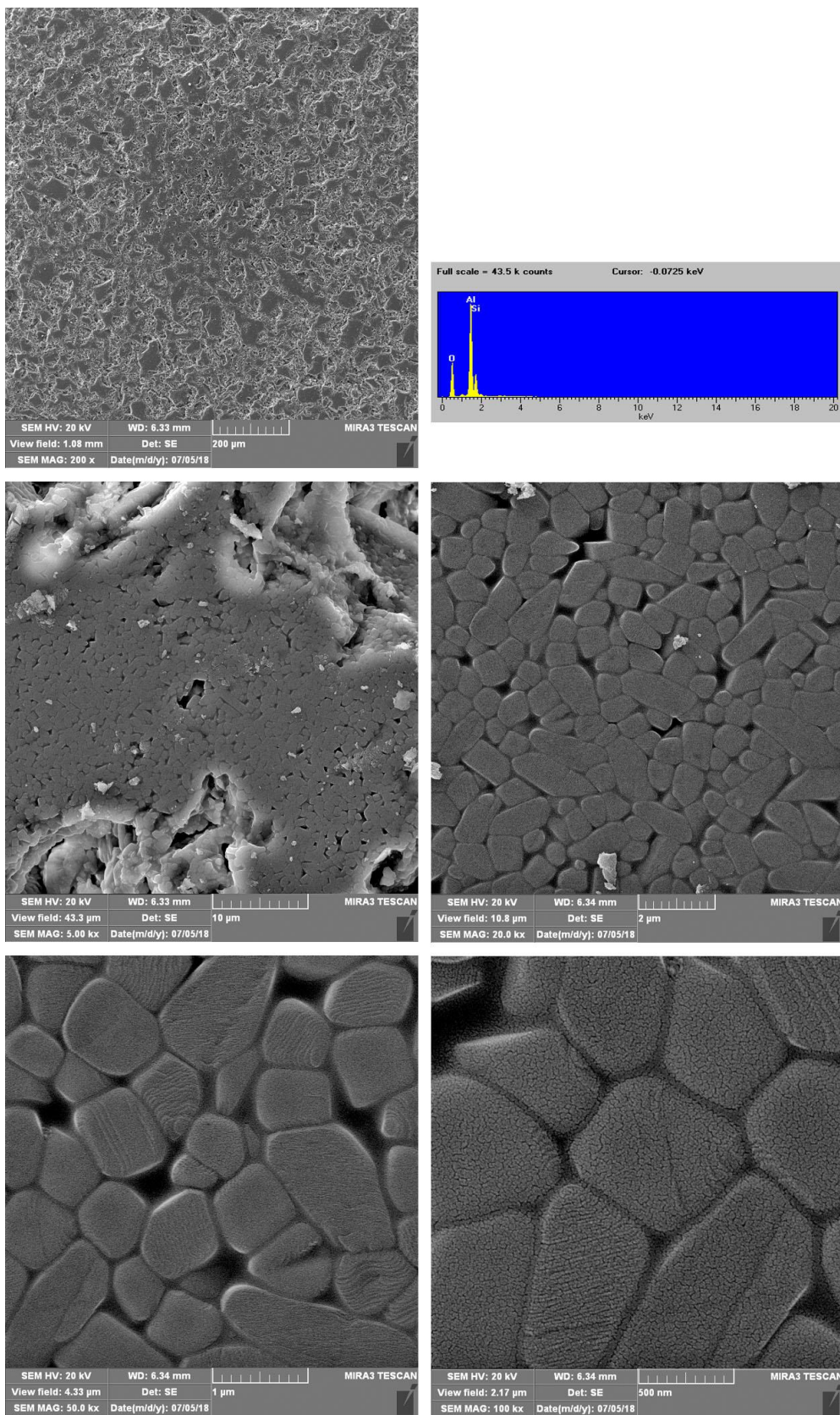
#### 3.5.4.1 Микроструктурна анализа синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем

У току процеса синтеровања и денсификације мулита могу се јавити одређени проблеми везани за смањење густине. Међутим, на основу претходно изнетих вредности густина (Табела 7.), може се закључити да гвожђе има позитиван утицај повећавајући густину синтерованих узорака. Микроструктура узорка недопираног мулита синтерованог на 1550 °C у току 4 сата приказана је на слици 65. Овај узорак је прилично порозан што је у складу са вредности густине која износи око 80 %ТГ. На микрографијама се могу уочити две групе зрна, еквиаксијална величине око 1  $\mu\text{m}$  и издужена, дужине око 2  $\mu\text{m}$  и ширине око 1  $\mu\text{m}$ . У узорку са 3 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , чија је микроструктура слична микроструктури недопираног мулита, зрна постају издуженија, дужине око 3  $\mu\text{m}$ , док су еквиаксијална зрна ситнија, са величином око 500 nm (слика 66.). Микрографије узорка 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на 1550 °C (слика 67.) показују да је узорак мање порозан. Томе доприноси позитиван утицај гвожђа, које смањује вискозност течне стакласте фазе у чијем се присуству одвија синтеровање мулита [114]. С друге стране, то доприноси анизотропном расту зрна мулита, која постају издуженија са величином изнад 10  $\mu\text{m}$ . Микроструктура синтерованог узорака са 9 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приказана на слици 68., је нешто другачија у односу на претходно поменуте узорке. Са датих микрографија се може уочити различита оријентација зрна која су боље повезана. За разлику од штапићастих зрна код претходно анализираних узорака, зрна код мулита допираног гвожђем са 9 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  су призматична са готово правилним ивицама. На микрографијама се такође може уочити крути скелет међусобно испреплетаних призматичних зрна. Код синтерованог узорка са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  остварена је максимална вредност густине, око 90 %ТГ. Микроструктура овог узорка приказана на слици 69. указује на наусумично оријентисана зрна чија се величина не може прецизно утврдити. Слична тенденција је уочена и на слици 70., на којој је приказана микроструктура узорка са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с тим што се код овог узорка могу уочити веће количине очврсле течне фазе која се налази између испреплетаних зрна. Поред микроструктуре на наведеним сликама су представљени и резултати енергетске

дисперзивне анализе садржаја елемената, који су сумирани у Табели 22. У загради је дат теоријски атомски удео сваког елемената (ат%) израчунат према формулама допираних мулита из Табеле 2. Резлтати ЕДС анализе показују да је садржај појединих елемената нешто нижи у односу на очекиване теоријске вредности, тако да се не може поуздано на основу ове методе одредити састав појединих фаза у узорку.

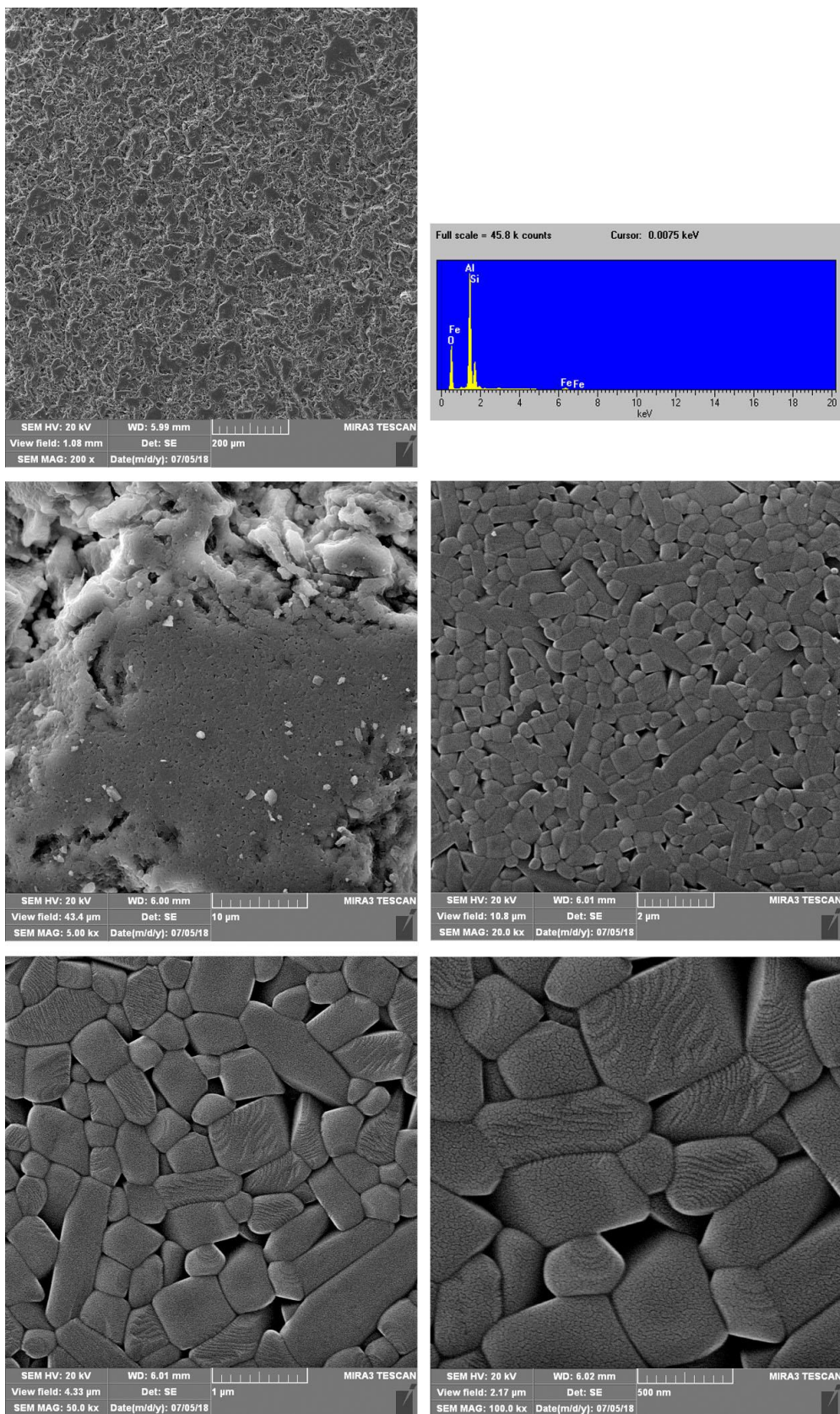
Табела 22. Атомски удели елемената алумнијума, гвожђа, силицијума и кисеоника у мулиту добијени енергетски дисперзивном анализом

Узорак	$x_{Al}$ (ат%)	$x_{Fe}$ (ат%)	$x_{Si}$ (ат%)	$x_{O}$ (ат%)
Недопиран мулит	22,7 (28,6)	0	7,30(9,5)	70,0 (61,9)
3 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,4 (27,7)	0,71 (0,86)	7,08 (9,5)	69,8 (61,9)
6 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0 (26,9)	1,06 (1,71)	5,37 (9,5)	73,5 (61,9)
9 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0 (26,0)	3,01 (2,57)	5,29 (9,5)	75,7 (61,9)
12 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,3(25,1)	2,70 (3,40)	4,13 (9,5)	79,6 (61,9)
15 мас% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5 (24,2)	3,47 (4,29)	4,31 (9,5)	78,7 (61,9)

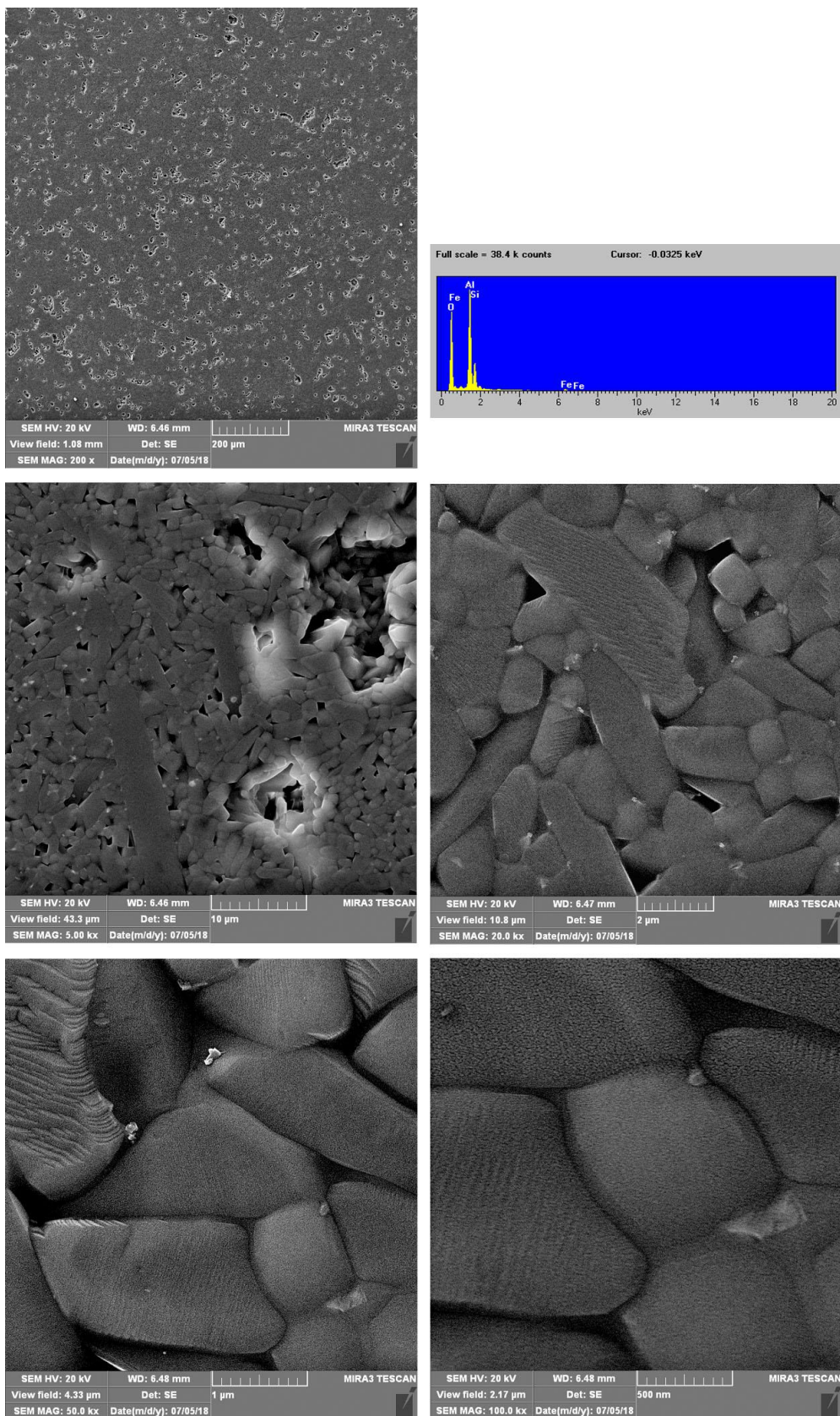


Слика 65. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка недопираног мулита синтерованог на 1550 °C у току 4 сата

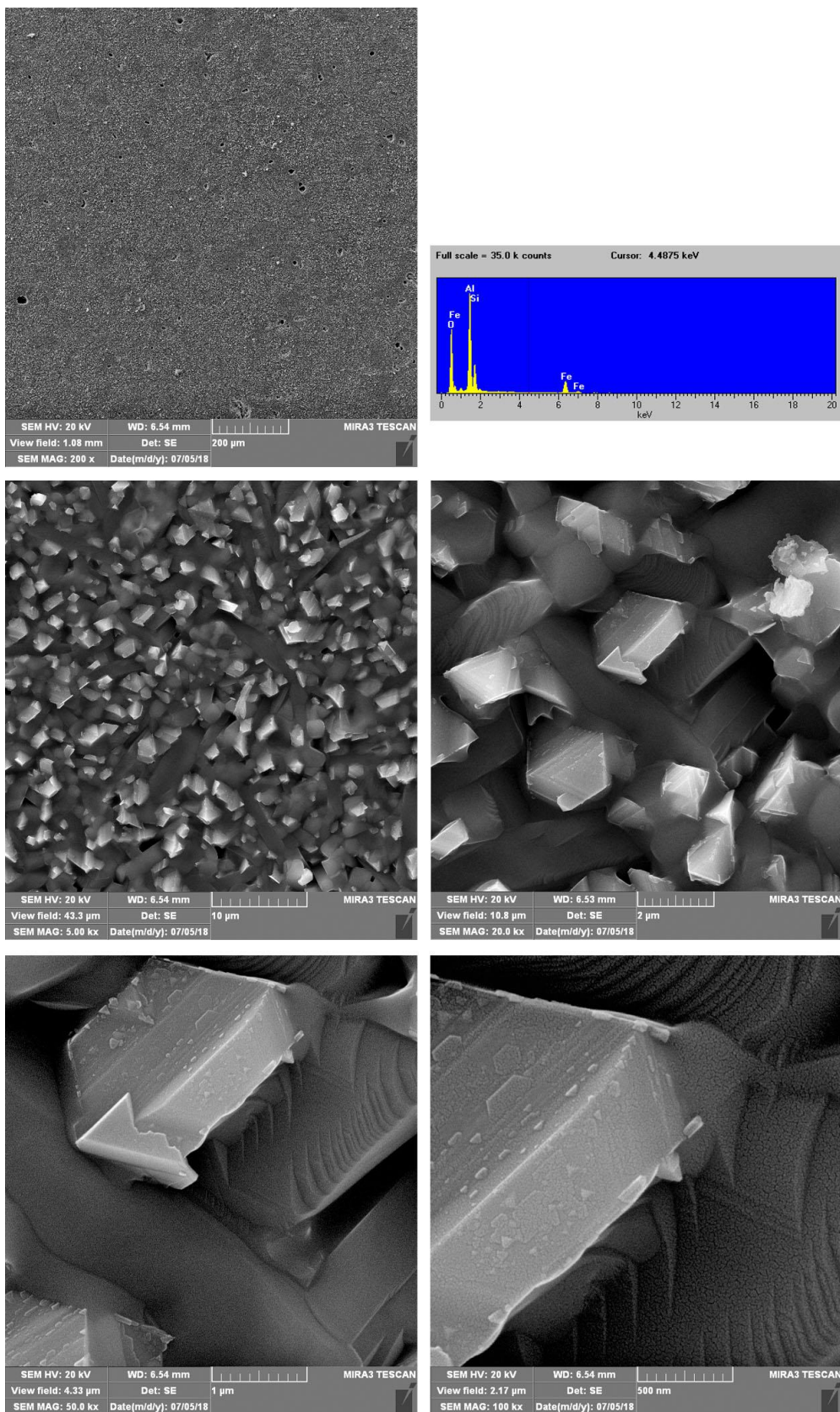




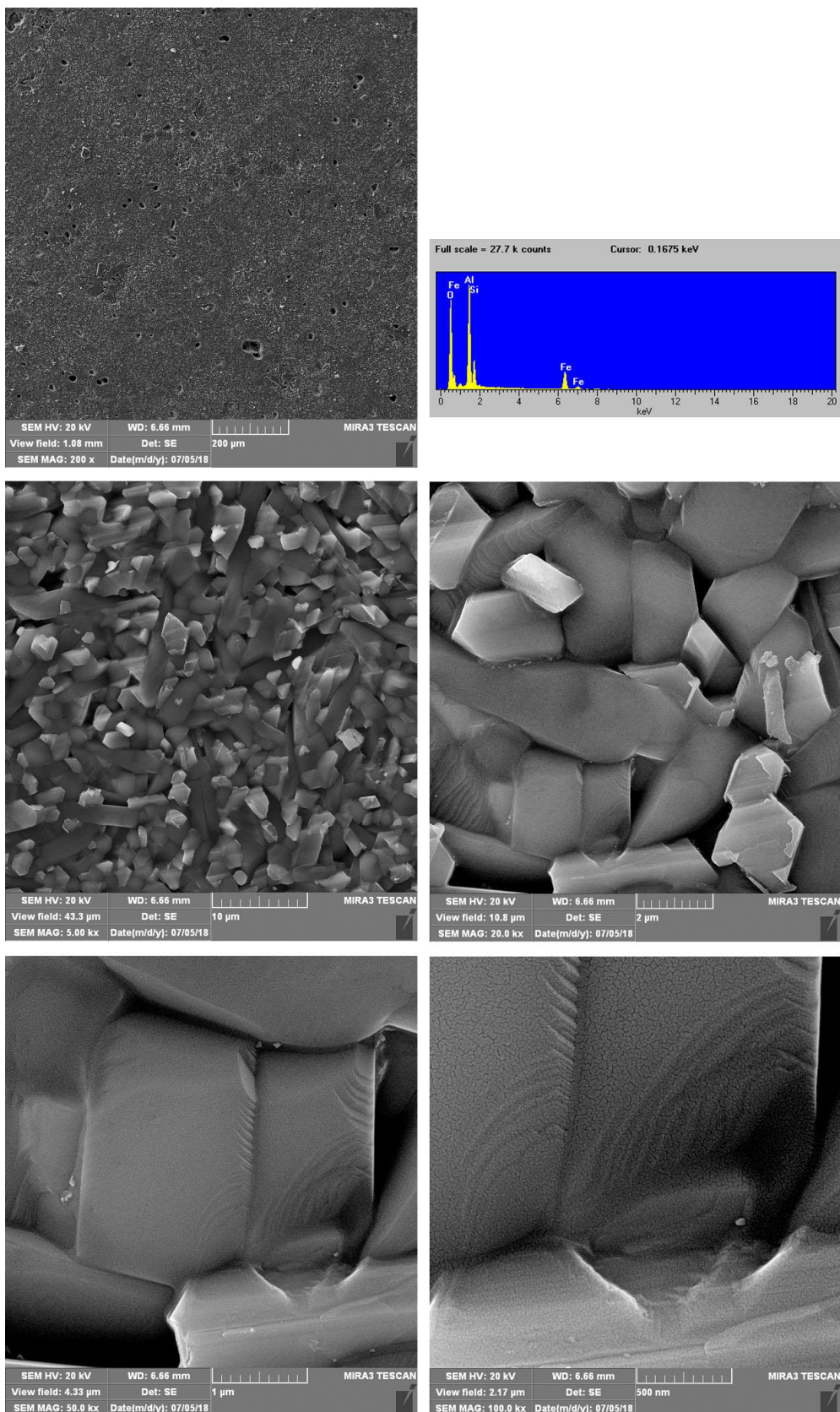
Слика бб. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка допираног мулита са 3 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтерованог на 1550 °C у току 4 сата



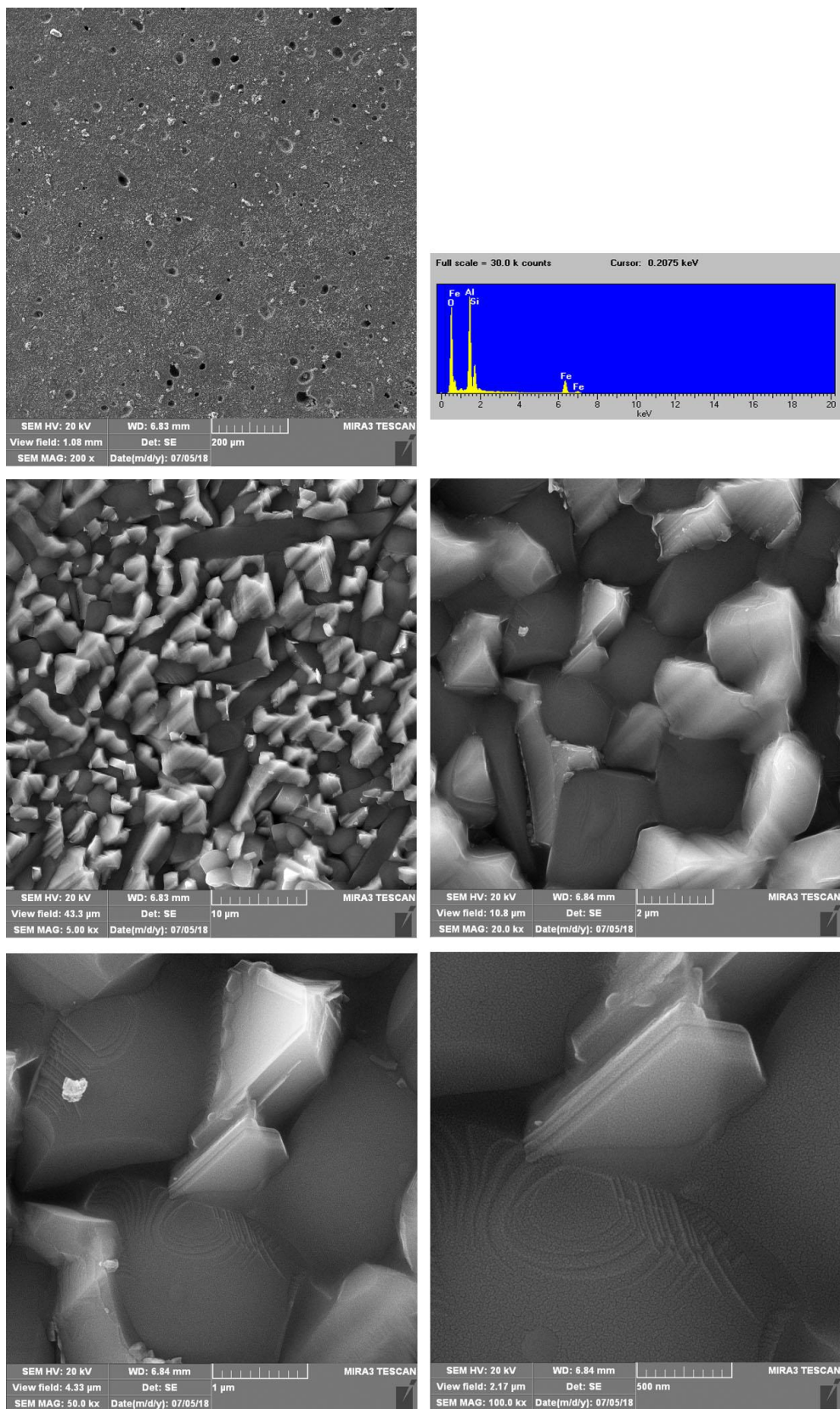
Слика 67. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка допираног мулита са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на 1550  $^\circ\text{C}$  у току 4 сата



Слика 68. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка допираног мулита са 9 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтерованог на  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  у току 4 сата

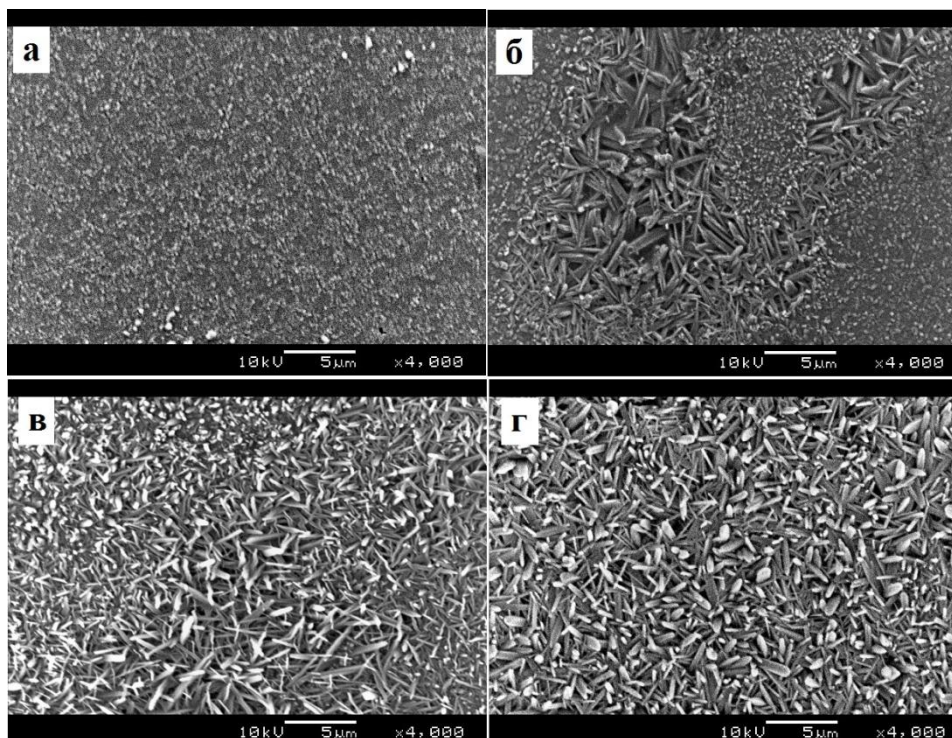


Слика 69. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка допираног мулита са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтерованог на 1550 °C у току 4 сата



Слика 70. Микроструктура са енергетски дисперзивном анализом садржаја елемената (FE SEM/EDS) узорка допираног мулита са 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтерованог на 1550 °C у току 4 сата

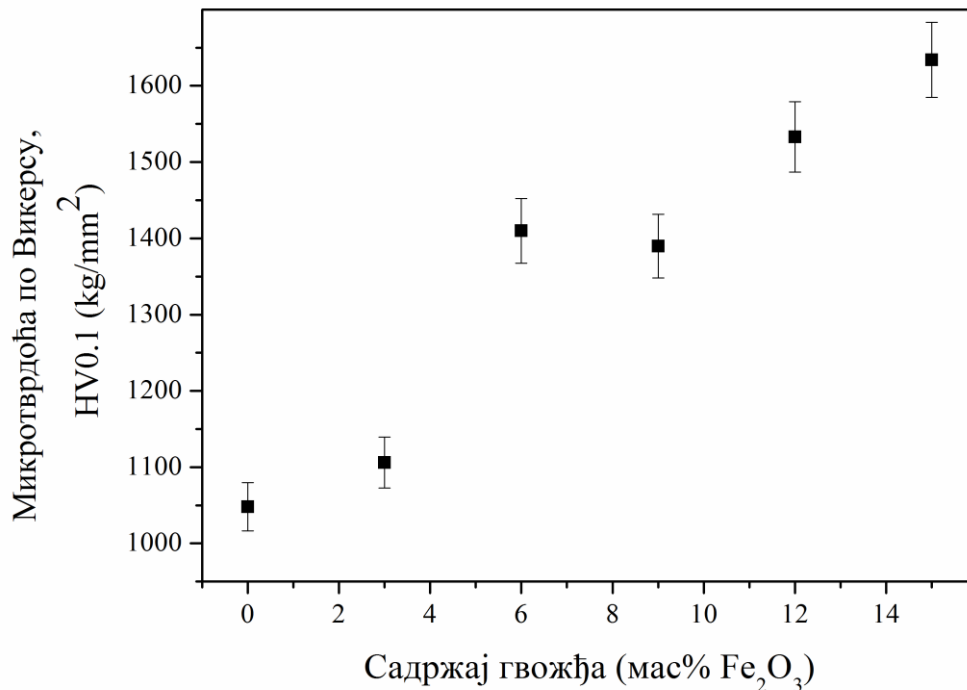
Синтеровање мулита применом притиска од 4 GPa, у температурном опсегу 1100 – 1500 °C, довело је до стварања потпуно другачије микроструктуре, које су приказане на слици 71. Са порастом температуре може се уочити развој игличасте микроструктуре мулита и кијанита, који се појављује као секундарна фаза услед дејства високог притиска на материјал алумосиликатног састава. У узорку M1, који је денсификован на 1100 °C (Слика 71а.), се могу уочити еквиаксијална зрна. Сличну микроструктуру има и узорак који је денсификован на 1200 °C, па из тог разлога није приказан у овој докторској дисертацији. Значајније разлике у микроструктури се могу уочити у узорку денсификованом на 1300 °C, када се појављују области игличастих зрна (слика 71б.). Иако је микроструктура узорака M4 хомогенија преко целе површине узорка, овај узорак садржи око 60 вол% кијанита (Табела 21.). Према подацима из литературе зрна кијанита су, такође, издужена и игличаста [248], тако да испреплетана мрежа игличастих зрна на слици 71в. представља мулит и кијанит. Просечна дужина зрна износи око 5  $\mu\text{m}$ . На 1500 °C зрна више не расту у дужину, већ постају шира захваљујући блокирајућем ефекту издужених зрна која спречавају раст и настаје мрежа кратких испреплетаних вискерса (слика 71г.). У складу са овим, чврсти скелет испреплетаних зрна спречава даље скупљање и укупну денсификацију узорака. Пад густине је евидентан код узорка денсификованог на 1500 °C, који је узрокован поновном доминацијом мулитне фазе [210].



Слика 71. Микроструктура узорка недопираног мулита синтерованог на 4 GPa у току 60 s на температурама: а) 1100 °C, б) 1300 °C, в) 1400 °C и г) 1500 °C

### 3.5.4.2 *Микротврдоћа синтерованих узорка недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*

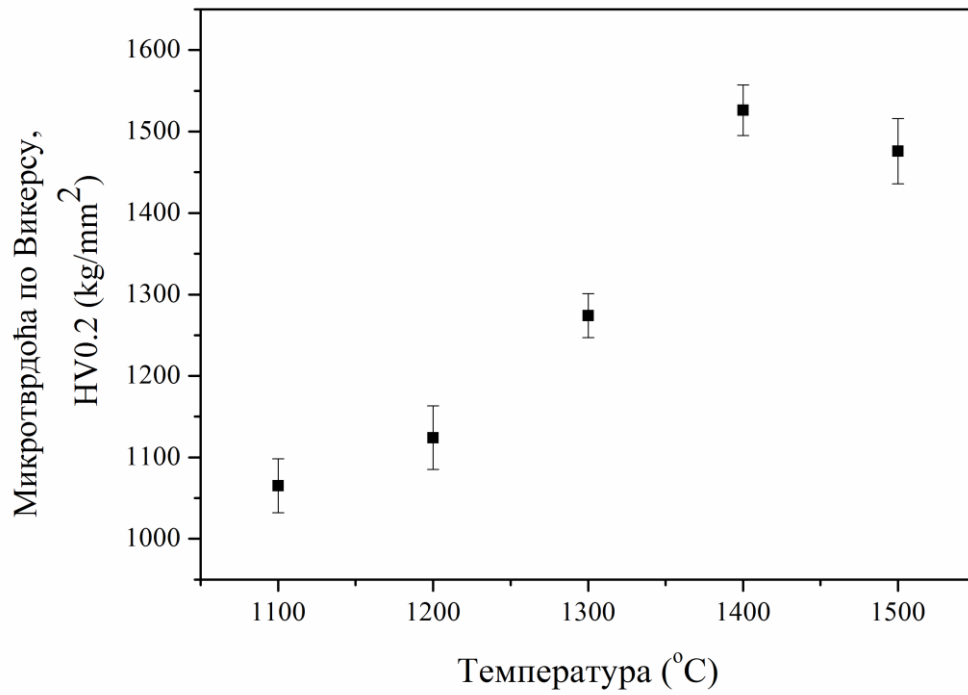
Измерене вредности микротврдоће по Викерсу (HV0.1) при оптерећењу 1 kg за конвенционално синтероване узорке недопираног и допираног мулита приказане су на слици 72. Измерена вредност микротврдоће по Викерсу за узорак недопираног мулита износила је  $1048 \text{ kg/mm}^2$ , што је ниже у односу литературни податак, који износи  $1120 \text{ kg/mm}^2$  [249]. Са повећањем садржаја гвожђа повећава се микротврдоћа ових узорка, па се су узорци са највишим вредностима густине показали и највише вредности микротврдоће, што се посебно односи на узорак са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наведени узорак је имао највишу вредност микротврдоће (HV0.1= $1634 \text{ kg/mm}^2$ ) иако је микроструктурна анализа показала да су у овом узорку заостале значајне количине стакласте фазе након хлађења, која значајно може утицати на механичке карактеристике узорка. Међутим, то доводи до закључка да чврсто повезани скелет испрепратних зрна мулита значајно утиче на микротврдоћу испитиваног узорка.



Слика 72. Микротврдоћа по Викерсу синтерованих узорака допираног мулита на температури 1550 °C у току 4 сата

Анализирајући измерене вредности Викерсове тврдоће узорака синтерованих под високим притиском, који су приказани на слици 73., максимална вредност тврдоће по Викерсу (HV0.2) измерена је за узорак који је термички третиран на 1400 °C и износи 1571 kg/mm<sup>2</sup> [210]. Како је рендгенском анализом утврђено да су у овом узорку поред мулита присутни кијанит и корунд, ова две фазе доприносе повећању микротврдоће материјала. Фазна трансформација мулита у кијанит и корунд додатно доприноси повећању вредности тврдоће по Викерсу, која за чист корунд износи 2085 kg/mm<sup>2</sup> [250]. У складу са наведеним тврдњама, узорак синтерован на 1500 °C (M5) услед доминантне фазе мулита и смањене количине корунда има нижу вредност микротврдоће. Поред тога, вишим вредностима микротврдоће узорка синтерованог на 1400 °C доприноси и хомогенија микроструктура, која се на слици 74. може уочити као развијена мрежа вискерса мулита и кијанита.





Слика 73. Микротврдоћа по Викерсу узорака синтерованих под високим притиском од 4 ГПа у температурином опсегу 1100 – 1500 °C у току 60 s

## 4 Закључак

Комбинацијом поступака сол–гел синтезе и методе сагоревања синтетисани су прахови прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У току процеса синтезе додата је уреа,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , која је имала двојаку улогу: комплексирајућег агенса и горива у реакцији сагоревања. Однос уреа/нитрати одређен је на основу стехиометрије реакције оксидо-редукције (сагоревања) и износио је 15/6. Након синтезе извршена је карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног и мулита допираног гвожђем, из које су изведени следећи закључци:

- ❖ Дифернцијално-скенирајућа калориметрија показала је да је природа синтетисаних прекурсора двофазна, односно да се поступак мулитизације одвија у два ступња. Најпре долази до формирања прелазне спинелне фазе на температурама око 1000 °С, а затим до формирања мулита у температурном опсегу 1200 – 1300 °С. У случају недопираног мулита, температура трансформације аморфног праха у спинелну фазу износи  $T_{a-c} = 989,6$  °С, док је температура формирања мулита  $T_{c-m} = 1256,5$  °С. Обе температуре значајно опадају са порастом садржаја гвожђа, тако да је за узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $T_{a-c} = 931,2$  °С и  $T_{c-m} = 1146,7$  °С. Резултати термогравиметријске анализе за узорак недопираног мулита показали су да је губитак масе износио око 25 % од масе полазног синтетисаног материјала до 800 °С, што се приписује уклањању непрореагованих нитрата, органских компоненти и воде. Након 800 °С нема значајне промене масе, већ долази до структурног преуређења услед настајања спинелне фазе и мулита.
- ❖ Анализа фазног састава праха прекурсора недопираног мулита термички третираног на 800 °С показала је аморфну природу праха прекурсора. Након термичког третмана на 1000 °С, прах прекурсора мулита је спинелне структуре која је идентификована као  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На температури изнад 1200 °С спинелна фаза реагује са  $\text{SiO}_2$  и формира се мулит што је у складу са

результатима диференцијално-скенирајуће калориметрије. Исти пут кристализације се одвија и у случају прахова прекурсора допираног мулита за опсег састава 3 – 15 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Параметри и запремина јединичне ћелије расту са повећањем садржаја гвожђа услед супституције атома алуминијума атомима гвожђа. Величина кристалита недопираног мулита износила је 51 nm, док су величине кристалита допираног мулита варирале 53 – 60 nm.

- ❖ Резултати скенирајуће електронске микроскопије, одређивања расподеле величине честица као и резултати одређивања специфичне површине праха прекурсора недопираног и допираног мулита показали су да су честице праха агломерисане. Гранулометријском анализом је установљено да се величина агломерата креће од 100 – 130 μm (*d*<sub>50</sub>). Детаљнијом морфолошком анализом утврђено је да се агломерати састоје од плочастих честица које су међусобно срасле највероватније смањењем температуре настајања течне вискозне фазе услед присуства гвожђа. Резултати мерења специфичне површине указали су да су испитивани материјали мезопорозни материјали са цилиндричним порима ширине око 2 nm.
- ❖ На основу резултата кинетичке анализе може се закључити да се енергија активације повећава са додатком гвожђа. Израчунате вредности *E*<sub>a</sub> за недопирани мулит различитим методама крећу се у опсегу 820-860 kJ/mol, док за допирани мулит са 6 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вредности износе 820-890 kJ/mol, а за допирани мулит са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 960-1060 kJ/mol. Добијени резултати су у складу са до сада објављеним литературним подацима. Ова чињеница је највероватније повезана са могућношћу одигравања паралелних реакција, што значи да се са реакцијом формирања мулита одиграва и супституција гвожђа у кристалној решетци мулита. Како се температура формирања мулита (*T*<sub>max</sub>) смањује са додатком гвожђа, гвожђе са једне стране повољно утиче на формирање малих количина течне фазе у току реакције у чврстој фази. Међутим, супституција гвожђа у кристалној решетци мулита и дифузија гвожђа у мулиту су највероватније ограничавајући ступањеви реакције формирања мулита. Како није могуће одвојити ове ступњеве, јер се процеси одвијају паралелно, свеукупан

ефекат се уочава као пораст енергије активације. Додатак гвожђа такође утиче и на промену механизма формирања мулита што се може видети на основу израчунатих вредности Аврамијевог параметра  $n$  методама Озаве и Огис-Бенета, а које су износиле: за недопирани мулит 3,5 (3,35), за допирани мулит са 6 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,2 (2,0) и за допирани мулит са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,0 (1,7). Само на основу Аврамијевог параметра није могуће поуздано утврдити механизам кристализације мулита, већ је потребно употребом и других метода утврдити механизам формирања како би се поуздано могла одредити енергија активације процеса.

- ❖ Резултати одређивања релативног линеарног скупљања синтетисаних прахова прекурсора мулита указују да скупљање материјала започиње на 900 °C и настаља се интензивно до 1100 °C када започиње формирање мулита, која представља процес који је конкурентан процесу денсификације. Стога се процес денсификације наставља на вишим температурама по завршеном формирању материјала. Највише вредности релативног линеарног скупљања имају узорци недопираног мулита. Узорци допираног мулита имају ниже вредности, које се са порастом садржаја гвожђа у мулиту расту приближавајући се вредностима недопираног узорка.

Након конвенционалног синтеровања прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 1550 °C у току 4 сата, извршена је карактеризација синтерованих узорака. Такође, извршена је карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита у условима високог притиска од 4 GPa и температурном опсегу 1100-1500 °C са временом задржавања 60 s. На основу резултата карактеризације ових узорака изд+ведени су следећи закључци:

- Допирање мулита гвожђем имало је позитиван утицај на повећања густине узорака од 80 %ТГ за синтероване узорке недопираног мулита до 90 %ТГ за узорке допираног мулита.
- Рендгеноструктурна анализа узорака допираног мулита синтерованог на 1550 °C показала је да су у узорку са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  присутне секундарне

фазе хематит и магнетит, које настају услед смањене растворљивости гвожђа на повишеним температурама и редукције гвожђа услед смањења парцијалног притиска кисеоника. Иако резултати рендгеноструктурне анализе за исти садржај гвожђа синтерован на 1300 °С, не показују присуство секундарних фаза, Мезбауер спектроскопијом је утврђено да у испитиваном узорку ипак постоји мала количина хематита, око 9 % од укупне количине гвожђа, односно око 1,5 % хематита у узорку мулита, што је испод границе детекције рендгеноструктурне анализе. Резултати Мезбауер спектроскопије за узорак са 6 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтерован на 1550 °С такође потврђују да узорак садржи веома мале количине магнетита услед редукције дела гвожђа на 1550 °С. За узорак са 12 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> који је термички третиран на 1300 °С Мезбауерова спектроскопија није потврдила присуство секундарних фаза.

- Микроструктурна анализа потврдила је присуство игличастих зрна у узорцима чистог мулита који су синтеровани под високим притиском, док су зрна у узорцима допираним гвожђем штапићаста, односно призматична за већи садржај гвожђа, изнад 9 мас% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Са друге стране, постигнуте су високе вредности густине узорака синтерованих на високом притиску, до 99,7 %ТГ за узорак синтерован на 1400 °С у току 60 секунди. Међутим, на основу резултата рендгенске дифракционе анализе, у току денсификације узорка дошло је до фазне трансформације мулита у кијанит и кристализације Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> као корунда - α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Овај узорак је показао присуство кијанита од 60 вол%.
- Микроструктурна анализа потврдила је присуство игличастих зрна у узорцима чистог мулита који су синтеровани под високим притиском, односно штапићаста зрна код узорака допираних гвожђем. Синтеровањем узорака допираних гвожђем остварује се микроструктура испреплетаних призматичних зрна међусобно повезаних у чврсти скелет. У односу на узорак недопираног мулита, узорци који су допирани гвожђем показали су ниже вредности релативног линеарног скупљања. Релативно линеарно скупљање за узорке који су допирани гвожђем расте са порастом садржаја

гвожђа, осим за узорак допираног мулита са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вредности за густине узорака са 12 и 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  су готово идентичне, иако је скупљање узорка са 15 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  мање у односу на узорак са 12 мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . То се може објаснити формирањем чврстог скелета испреплетаних зрна који онемогућавају даљу денсификацију, док је простор између испреплетаних зрна испуњен течном фазом очврслом након хлађења.

- Остварене су веће вредности микротврдоће по Викерсу у односу на литературне податке за недопирани мулит, тако да се може закључити да допирање мулита гвожђем позитивно утиче на побољшање механичких карактеристика мулита, пре свега микротврдоће.

## 5 Литература

- [1] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer International Publishing AG, New York, 2013.
- [2] P. Boch, J.C. Niepce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Chippenham, 2010.
- [3] R. Riedel, I.W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Materials and Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [4] R.B. Heimann, *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons, Wienheim, 2010.
- [5] S. Schaafhausen, E. Yazhenskikh, S. Heidenreich, M. Muller, Corrosion of silicon carbide hot gas filter candles in gasification environment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 575–588.
- [6] S. Schaafhausen, E. Yazhenskikh, A. Walch, S. Heidenreich, M. Muller, M. Müller, Corrosion of alumina and mullite hot gas filter candles in gasification environment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3301–3312.  
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.024.
- [7] S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin, Corrosion and recession of mullite in water vapor environment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 431–435.
- [8] N.S. Jacobson, K.N. Lee, T. Yoshio, Corrosion of mullite by molten salts, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2161–2167.
- [9] C.A. Botero, E. Jimenez-Piqué, R. Martín, T. Kulkarni, V.K. Sarin, L. Llanes, Influence of temperature and hot corrosion on the micro–nanomechanical behavior of protective mullite EBCs, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 49 (2015) 383–391.
- [10] S. Ramasamy, S. Tewari, K. Lee, R. Bhatt, D. Fox, Environmental durability of slurry based mullite–gadolinium silicate EBCs on silicon carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1123–1130.
- [11] N. Wu, Z. Chen, S.X. Mao, Hot corrosion mechanism of composite alumina/yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 675–682.
- [12] Z.S. Khan, B. Zou, X. Cao, Hot corrosion behavior of  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$

- based coatings prepared by plasma spraying and exposed to molten salts at 1050 °C in air, *Mater. Corros.* 67 (2016) 1195–1203.
- [13] J. Roesler, H. Harders, M. Baeker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [14] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, Wiley, 2009.
- [15] R.W. Davidge, *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge University Press, London, 1980.
- [16] S. Komarneni and H. Schneider, ed., Schneider, H. and Komarneni, S., in: *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [17] J. Shackelford, R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, in: J. Shackelford, R.H. Doremus (Eds.), Springer US, New York, 2008.
- [18] Y.F. Chen, S. Vilminot, Characterization of sol-gel mullite powders, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 291–298.
- [19] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Characterization of aluminosilicate (mullite) precursors prepared by a mechanochemical process, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2184–2189.
- [20] T. Ban, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, Characterization of low temperature mullitization, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 127–132.
- [21] J. Huling, G.L. Messing, Chemistry-crystallization relations in molecular mullite gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 147–148 (1992) 213–221.
- [22] H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, M. Schmucker, T. Schaller, A. Sebald, Constitution of the  $\gamma$ -alumina phase in chemically produced mullite precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 13 (1994) 441–448.
- [23] I. Jaymes, A. Douy, M. Gervais, J.P. Coutures, Crystallization in the SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system from amorphous powders, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 415–418.
- [24] K. Okada, C. Aoki, T. Ban, S. Hayashi, A. Yasumori, Effect of aging temperature on the structure of mullite precursor prepared from tetraethoxysilane and aluminum nitrate in ethanol solution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 149–153.



- [25] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behaviour of diphasic mullite gel, *Ceram. Int.* 25 (1999) 85–90.
- [26] F. Mizukami, K. Maeda, M. Toba, T. Sano, S. Niwa, M. Miyazaki, et al., Effect of organic ligands used in sol-gel process on the formation of mullite, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 101–106.
- [27] G.M. Anilkumar, P. Mukundan, A.D. Damodaran, K.G.K. Warriar, Effect of precursor pH on the formation characteristics of sol-gel mullite, *Mater. Lett.* 33 (1997) 117–122.
- [28] G.M. Anilkumar, U.S. Hareesh, A.D. Damodaran, K.G.K. Warriar, Effect of seeds on the formation of sol-gel mullite, *Ceram. Int.* 23 (1997) 537–543.
- [29] S.S. Sueyoshi, C.A.C. Soto, Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1145–1152.
- [30] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Formation of mullite from mechanochemically activated oxides and hydroxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 831–835.
- [31] G.D. Semchenko, I.N. Opryshko, Y.N. Goncharenko, N.S. Chopenko, L.A. Angolenko, Mechanochemical synthesis of mullite, *Glas. Ans Ceram.* 56 (1999) 393–396.
- [32] M. Schmücker, W. Albers, H. Schneider, Mullite formation by reaction sintering of quartz and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - a TEM study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 14 (1994) 511–515.
- [33] A.R. Boccaccini, P.A. Trusty, R. Telle, Mullite fabrication from fumed silica and boehmite sol precursors, *Mater. Lett.* 29 (1996) 171–176.
- [34] V. V Volkhin, I.L. Kazakova, P. Pongratz, E. Halwax, Mullite formation from highly homogeneous mixtures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Inorg. Mater.* 36 (2000) 375–379.
- [35] H. Schneider, B. Saruhan, D. Voll, L. Merwin, A. Sebald, Mullite precursor phases, *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 (1993) 87–94.
- [36] D.R. Treadwell, D.M. Dabbs, I.A. Aksay, Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>) synthesis with aluminosiloxanes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2056–2060.
- [37] I. Jaymes, A.A. Douy, New aqueous mullite precursor synthesis. Structural study by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 155–160.

- [38] M. Bartsch, B. Saruhan, M. Schmucker, H. Schneider, Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO<sub>2</sub>-coated -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1388–1392.
- [39] M. Imose, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Novel synthesis of mullite powder with high surface area, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1537–1540.
- [40] M.J. Hyatt, N.P. Bansal, Phase transformations in xerogels of mullite composition, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2815–2821.
- [41] S. Komarneni, C. Rutiser, Single-phase and diphasic aerogels and xerogels of mullite: Preparation and characterization, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 143–147.
- [42] R. Gopi Chandran, B.K. Chandrashekar, C. Ganguly, K.C. Patil, Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 843–849.
- [43] F. Kara, J.A. Little, Sintering behaviour of precursor mullite powders and resultant microstructures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 627–635.
- [44] M. Schmucker, H. Schneider, Structural development of single phase (type I) mullite gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 15 (1999) 191–199.
- [45] K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, J.E. Patterson, H. Schneider, M. Schmücker, D. Voll, Structural Evolution in Gel-Derived Mullite Precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 1299–1308.
- [46] C. Gerardin, S. Sundaresan, J. Benziger, A. Navrotsky, Structural investigation and energetics of mullite formation from sol-gel precursors, *Chem. Mater.* 6 (1994) 160–170.
- [47] M. Sales, J. Alarcon, Synthesis and phase transformations of mullite obtained from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gels, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 781–789.
- [48] H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, J. Sanz, G. Schrader, C. Rüscher, et al., Synthesis and structural characterization of non-crystalline mullite precursors, *J. Non. Cryst. Solids.* 178 (1994) 262–271.
- [49] M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai, K. Minegishi, S. Somiya, Synthesis of mullite powder and its characteristics, *Int. J. High Technol. Ceram.* 2 (1986) 123–134.
- [50] D. Janackovic, A. Orlovic, D. Skala, S. Drmanic, L. Kostic-Gvozdenovic, V.

- Jokanovic, et al., Synthesis of nanostructured mullite from xerogel and aerogel obtained by the non-hydrolytic sol-gel method, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 147–150.
- [51] M. Schmücker, Synthetic mullite precursors: preparation, structure, and transformation behaviour, Ph.D. Thesis, TU Clausthal, 2003.
- [52] D.J. Cassidy, J.L. Woolfrey, J.R. Bartlett, B. Ben-Nissan, The effect of precursor chemistry on the crystallisation and densification of sol-gel derived mullite gels and powders, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 10 (1997) 19–30.
- [53] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, Thermal decomposition of alkoxides in an inert organic solvent - novel method for the synthesis of homogeneous mullite precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 793–795.
- [54] H.P.A. Alves, R.A. Junior, L.F.A. Campos, R.P.S. Dutra, J.P.F. Grilo, F.J.A. Loureiro, et al., Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3919–3922.
- [55] H.P.A. Alves, J.B. Silva, L.F.A. Campos, S.M. Torres, R.P.S. Dutra, D.A. Macedo, Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19086–19090.
- [56] V.J. da Silva, M.F. da Silva, W.P. Gonsalves, R.R. de Menezes, G. de Araujo Neves, H. de Lucena Lira, et al., Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15471–15478. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.06.199.
- [57] C.Y. Bai, Y. Li, Z.M. Liu, P.W. Liu, X.Y. Deng, J.B. Li, et al., Fabrication and properties of mullite-bonded porous SiC membrane supports using bauxite as aluminum source, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4391–4400.
- [58] L.N.L. Santana, J. Gomes, G.A. Neves, H.L. Lira, R.R. Menezes, A.M. Segadães, Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 28–33.
- [59] K. Hua, X. Xi, L. Xu, K. Zhao, J. Wu, A. Shui, Effects of AlF<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> on properties of Mullite whisker reinforced porous ceramics fabricated from construction waste, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17179–17184.
- [60] S. Sembiring, W. Simanjuntak, P. Manurung, D. Asmi, I.M. Low, Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica, *Ceram.*

- Int. 40 (2014) 7067–7072.
- [61] S.C. Vieira, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes, *Ceram. Int.* 33 (2007) 59–66.
- [62] Z. Wang, P. Feng, X. Wang, P. Geng, F. Akhtar, H. Zhang, Fabrication and properties of freeze-cast mullite foams derived from coal-series kaolin, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12414–12421.
- [63] L. Zhu, Y. Dong, S. Hampshire, S. Cerneaux, L. Winnubst, Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 711–721.
- [64] J. Cao, X. Dong, L. Li, Y. Dong, S. Hampshire, Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3181–3194.
- [65] H. Aripin, S. Mitsudo, E.S. Prima, I.N. Sudiana, H. Kikuchi, S. Sano, et al., Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material - Silica xerogel converted from sago waste ash, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6488–6497.
- [66] K. Hua, A. Shui, L. Xu, K. Zhao, Q. Zhou, X. Xi, Fabrication and characterization of anorthite-mullite-corundum porous ceramics from construction waste, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6080–6087.
- [67] X. Chen, T. Li, Q. Ren, X. Wu, H. Li, A. Dang, et al., Mullite whisker network reinforced ceramic with high strength and lightweight, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 37–42.
- [68] D. Bučevac, A. Dapčević, V. Maksimović, Porous acicular mullite obtained by controlled oxidation of waste molybdenum disilicide, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 155–160.
- [69] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 329–344.
- [70] Fischer R.X., Schneider H., The mullite-type family of crystal structures, in: H. Schneider, S. Komarneni (Eds.), *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005: pp. 1–46.
- [71] R.J. Angel, C.T. Prewitt, Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure., *Am. Mineral.* 71 (1986) 1476–1482.

- [72] W.E. Cameron, Composition and cell dimensions of mullite, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56 (1977) 1003–1007.
- [73] W.E. Cameron, Mullite: a substituted alumina, *Am. Mineral.* 62 (1977) 747–755.
- [74] R.X. Fischer, H. Schneider, D. Voll, Formation of aluminum rich 9 : 1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 109–113.
- [75] H. Schneider, R.X. Fischer, D. Voll, Mullite with lattice constants  $a > b$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1879–1881.
- [76] H. Schneider, T. Rymon-Lipinski, Occurrence of pseudotetragonal mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C-162-C-164.
- [77] R.X. Fischer, H. Schneider, M. Schmucker, Crystal structure of Al-rich mullite, *Am. Mineral.* 79 (1994) 983–990.
- [78] S. Freimann, S. Rahman, Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2453–2461.
- [79] S.H. Rahman, The videographic method: a new procedure for the simulation and reconstruction of real structures, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 49 (1993) 56–68.
- [80] S.H. Rahman, S. Strothenk, C. Paulmann, U. Feustel, Interpretation of mullite real structure via inter-vacancy correlation vectors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 177–186.
- [81] H. Schneider, Foreign Cation Incorporation in Mullite, in: S. Komarneni and H. Schneider (Ed.), *Mullite*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005: pp. 70–93.
- [82] S.P. Chaudhuri, S.K. Patra, A.K. Chakraborty, Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2941–2950.
- [83] G. Zhang, Z. Fu, Y. Wang, H. Wang, W. Wang, J. Zhang, et al., Boron-doped mullite derived from single-phase gels, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2435–2441.
- [84] S.H. Hong, G.L. Messing, Mullite transformation kinetics in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -, TiO<sub>2</sub> -, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -doped aluminosilicate gels, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1551–1559.
- [85] S.H. Hong, W. Cermignani, G.L. Messing, Anisotropic grain growth in seeded and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped diphasic mullite gels, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 133–141.
- [86] M.M.S. Sanad, M.M. Rashad, E.A. Abdel-Aal, M.F. El-Shahat, K. Powers, Effect of Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup> dopant ions on structural, optical and electrical

- properties of o-mullite nanoparticles, *J. Rare Earths*. 32 (2014) 37–42.
- [87] S. Islam, N. Bidin, S. Riaz, S. Naseem, M.M. Sanagi, Low temperature sol-gel based erbium doped mullite nanoparticles: Structural and optical properties, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 366–373.
- [88] S. Kurajica, E. Tkalcec, V. Mandic, J. Schmauch, Mullite crystallization kinetics of lanthanum doped sol-gel derived precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 377–383.
- [89] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767.
- [90] H. Schneider, H. Rager, Iron incorporation in mullite, *Ceram. Int.* 12 (1986) 117–125.
- [91] D.E. Mack, K.D. Becker, H. Schneider, High-temperature Mössbauer study of Fe-substituted mullite, *Am. Mineral.* 90 (2005) 1078–1083.
- [92] N. Soro, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, J.P. Laval, P. Blanchart, Role of iron in mullite formation from kaolins by Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 129–134.
- [93] K.J.D. Mackenzie, A Mossbauer study of the role of iron impurities in the high temperature reactions of kaolinite minerals, *Clay Miner.* 8 (1969) 151–160.
- [94] C.M. Cardile, I.W.M. Brown, K.J.D. Mackenzie, Mossbauer spectra and lattice parameters of iron-substituted mullites, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 357–362.
- [95] S.P. Chaudhuri, S.K. Patra, Electron paramagnetic resonance and Mossbauer spectroscopy of transition metal ion doped mullite, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4735–4741.
- [96] J. Parmentier, S. Vilminot, J.-L. Dormann, Fe- and Cr-substituted mullites: Mössbauer spectroscopy and Rietveld structure refinement, *Solid State Sci.* 1 (1999) 257–265.
- [97] M. Ocaña, A. Caballero, T. González-Carreño, C.J. Serna, Preparation by pyrolysis of aerosols and structural characterization of Fe-doped mullite powders, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 775–788.
- [98] A. Djemai, G. Calas, J.P. Muller, Role of Structural Fe(III) and Iron Oxide Nanophases in Mullite Coloration, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1627–1631.

- [99] W.E. Brownell, Subsolidus Relations Between Mullite and Iron Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 226–230.
- [100] M.K. Murthy, F.A. Hummel, X-Ray Study of the solid solution of TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 267–273.
- [101] A. Muan, Phase equilibrium relationships at liquidus temperatures in the system FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 420–431.
- [102] N. Paunović, Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [103] M. Tadic, Sinteza i magnetne osobine nanočestičnih feri-oksida, Univerzitet u Novom Sadu, 2006.
- [104] H. Schneider, Solubility of TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO in mullite, *Ceram. Int.* 13 (1987) 77–82.
- [105] G. Lecomte-Nana, J.P. Bonnet, N. Soro, Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: A semi-quantitative X-ray diffraction study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 669–677.
- [106] S. Komarneni, H. Schneider, K. Okada, Mullite synthesis, in: H. Schneider, S. Komarneni (Eds.), *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005: pp. 251–286.
- [107] B.T. Poe, P.F. McMillan, C.A. Angell, R.K. Sato, Al and Si coordination in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations, *Chem. Geol.* 96 (1992) 333–349.
- [108] A. Beran, D. Voll, H. Schneider, Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2479–2485.
- [109] P. Padmaja, G.. Anilkumar, P. Mukundan, G. Aruldas, K.G.. Warriar, Characterisation of stoichiometric sol–gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 693–698.
- [110] K. Okada, N. Otsuka, Characterization of the spinel phase from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels and the formation process of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 652–656.
- [111] S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology*. 1. Sol-gel processing, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2005.
- [112] J.C. Brinker, G.W.G.W. Scherer, C.J. Brinker, G.W.G.W. Scherer, *Sol-gel*

- science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [113] A.K. Chakraborty, Aluminosilicate formation in various mixtures of tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate (ANN), *Thermochim. Acta.* 427 (2005) 109–116.
- [114] L. Cividanes, T. Campos, L. Rodrigues, D. Brunelli, G. Thim, Review of mullite synthesis routes by sol–gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 55 (2010) 111–125.
- [115] T.C. De Oliveira, C.A. Ribeiro, D.D. Brunelli, L.A. Rodrigues, G.P. Thim, The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 2980–2985.
- [116] L.S. Cividanes, T.M.B. Campos, C.A. Bertran, D.D. Brunelli, G.P. Thim, Effect of urea on the mullite crystallization, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 3013–3018.
- [117] L.S. Cividanes, D.D. Brunelli, C.A. Bertran, T.M.B. Campos, G.P. Thim, Urea effect on the mechanism of mullite crystallization, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7384–7392.
- [118] K.C. Patil, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, World Scientific, 2008.
- [119] K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram, Combustion synthesis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 158–165.
- [120] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 44–50.
- [121] R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2711–2721.
- [122] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze, Influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, *Displays.* 19 (1999) 169–172.
- [123] T. Mimani, K.C. Patil, Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, *Mater. Phys. Mech.* 4 (2001) 134–137.
- [124] T. Mimani, Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates, *J. Alloys Compd.* 315 (2001) 123–128.
- [125] K. Singh, S. Acharya, S. Bhoga, Glycine-nitrates combustion synthesis and



- properties of nano-sized  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  solid solution for solid oxide fuel cell viewpoint, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 13 (2006) 525–530.
- [126] R. Ianoú, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi, The use of fuel mixtures in the  $MgAl_2O_4$  low-temperature combustion synthesis, in: J.G. Heinrich, C. Aneziris (Eds.), *Proc. 10th ECerS Conf., Baden-Baden, 2007*: pp. 368–374.
- [127] R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi, Solution combustion synthesis of  $MgAl_2O_4$  using fuel mixtures, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3408–3415.
- [128] F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen, Combustion synthesis of  $\gamma$ -lithium aluminate by using various fuels, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 82–88.
- [129] K.C. Stella, A.S. Nesaraj, Effect of fuels on the combustion synthesis of  $NiAl_2O_4$  spinel particles, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 7 (2010) 36–44.
- [130] R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi, Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of  $Ca_3Al_2O_6$  powders, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 566–572.
- [131] S.T. Aruna, K.S. Rajam, Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$  nanocomposite, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 157–167.
- [132] C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean, New synthesis methods of  $MgAl_2O_4$  spinel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 707–710.
- [133] O. Burgos-Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Farinas, Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 484–489.
- [134] O. Burgos-Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Fariñas, Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3365–3372.
- [135] O. Burgos-Montes, R. Moreno, Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4751–4757.
- [136] V. Rathod, A.V. Anupama, V.M. Jali, V.A. Hiremath, B. Sahoo, Combustion synthesis, structure and magnetic properties of Li-Zn ferrite ceramic powders, *Ceram. Int.* 43 (2017) 14431–14440.
- [137] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, J. Wan, J.-S. Tsai, Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *Mater. Sci. Eng. B.* 111 (2004) 49–56. doi:10.1016/j.mseb.2004.03.023.

- [138] J. Lee, J. Kim, Y. Jung, C. Jo, U. Paik, Effects of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol-gel processed mullite, *Ceram. Int.* 28 (2002) 935–940.
- [139] M. Schmücker, H. Schneider, Mullite-type gels and glasses, in: H. Schneider, S. Komarneni (Eds.), *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005: pp. 93–141.
- [140] V. Jokanović, Đ. Janačković, P. Spasić, D. Uskoković, Modeling of nanostructural design of ultrafine mullite powder particles obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 349–352.
- [141] Đ. Janačković, V. Jokanovic, L. Kostic-Gvozdenovic, D. Uskokovic, Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Nanostructured Mater.* 10 (1998) 341–348.
- [142] J. Leivo, M. Lindén, C. Teixeira, J. Puputti, J. Rosenholm, E. Levänen, et al., Sol-gel synthesis of a nanoparticulate aluminosilicate precursor for homogeneous mullite ceramics, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 1279–1285.
- [143] K. Okada, Activation energy of mullitization from various starting materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 377–382.
- [144] E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1465–1475.
- [145] Y. Tang, A. Li, H. Ling, Y. Wang, Q. Shao, Y. Lu, et al., Fabrication of ultrafine mullite powders, 75 (2002) 301–304.
- [146] S. Sundaresan, I.A. Aksay, Mullitization of Diphasic Aluminosilicate Gels, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2388–2392.
- [147] A.K. Chakraborty, Reinvestigation of Al-Si spinel phase in diphasic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 134–140.
- [148] A.K. Chakraborty, S. Das, Al-Si spinel phase formation in diphasic mullite gels, *Ceram. Int.* 29 (2003) 27–33.
- [149] A.K. Chakraborty, Si-incorporated alumina phases formed out of diphasic mullite gels, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5313–5324.
- [150] H.J. Borchardt, F. Daniels, The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics 1, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 41–46.
- [151] J. Malek, Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials,

- Thermochim. Acta. 355 (2000) 239–253.
- [152] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [153] T. Ozawa, Estimation of activation energy by isoconversion methods, *Thermochim. Acta.* 203 (1992) 159–165.
- [154] T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881–1886.
- [155] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot, *J. Non. Cryst. Solids.* 38–39 (1980) 741–746.
- [156] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses, *Thermochim. Acta.* 88 (1985) 283–288.
- [157] J.A. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283–292.
- [158] H. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 6 (1964) 183–195. 1.
- [159] A. Ortega, A simple and precise linear integral method for isoconversional data, *Thermochim. Acta.* 474 (2008) 81–86.
- [160] A. Khawam, D.R. Flanagan, Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies, *Thermochim. Acta.* 436 (2005) 101–112.
- [161] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer (Guildf).* 12 (1971) 150–158.
- [162] O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, Preparation of mullite powders from metal alkoxides by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 96 (1988) 639–645.
- [163] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa, Sintering and mechanical properties of mullite derived via spray pyrolysis, *Ceram. Trans.* 6 (1990) 339–351.
- [164] K.A. Moore, J. Cesarano, D.M. Smith, T.T. Kodas, Synthesis of submicrometer mullite powder via high-temperature aerosol decomposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 213–215. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05469.x.

- [165] R. Baranwal, M.P. Villar, R. Garcia, R.M. Laine, Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: Powder characterization and sintering behavior, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 951–961.
- [166] S. Komarneni, R. Roy, E. Breval, M. Ollmen, Y. Suwa, Hydrothermal route to ultrafine powders utilizing single and diphasic gels, *Adv. Ceram. Mater.* 1 (1986) 87–92.
- [167] C. Kaya, J. He, X. Gu, E. Butler, Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 54 (2002) 37–49.
- [168] T.R.N. Kutty, M. Nayak, Photoluminescence of Eu<sup>2+</sup>-doped mullite ( $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ ;  $x/y=3/2$  and  $2/1$ ) prepared by a hydrothermal method, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 158–165.
- [169] W. Guse, Compositional analysis of Czochralski grown mullite single crystals, *J. Cryst. Growth.* 26 (1974) 151–152.
- [170] W. Guse, D. Mateika, Growth of mullite single crystals ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth.* 22 (1974) 237–240.
- [171] W.M. Kriven, J.A. Pask, Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 649–654.
- [172] W.H. Bauer, I. Gordon, Flame-fusion synthesis of several types silicate structures, *J. Am. Ceram. Soc.* 34 (1951) 250–254.
- [173] W.H. Bauer, I. Gordon, C.H. Moore, Flame fusion synthesis of mullite single crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 33 (1950) 140–143.
- [174] S. Hori, R. Kurita, Characterization and sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powders formed by chemical vapour deposition, *Ceram. Trans.* 6 (1990) 311–322.
- [175] K. Itatani, T. Kubozono, F.S. Howell, A. Kishioka, M. Kinoshita, Some properties of mullite powders prepared by chemical vapour deposition, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1158–1165.
- [176] O.R. Monteiro, Z. Wang, I.G. Brown, Deposition of mullite and mullite-like coatings on silicon carbide by dual-source metal plasma immersion, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2401–2410.
- [177] R. Mulpuri, V. Sarin, Synthesis of mullite coatings by chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1315–1324.

- [178] P. Hou, S.N. Basu, V.K. Sarin, Nucleation mechanisms in chemically vapor-deposited mullite coatings on SiC, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2952–2958.
- [179] B. Armas, F. Sibieude, A. Mazel, R. Fourmeaux, M. de Icaza Herrera, Low-pressure chemical vapour deposition of mullite layers using a cold-wall reactor, *Surf. Coatings Technol.* 141 (2001) 88–95.
- [180] S. V. Sotirchos, S.F. Nitodas, Factors influencing the preparation of mullite coatings from metal chloride mixtures in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, *J. Cryst. Growth.* 234 (2002) 569–583.
- [181] A. Guo, J. Liu, R. Xu, H. Xu, C. Wang, Preparation of mullite from desilication-flyash, *Fuel.* 89 (2010) 3630–3636.
- [182] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, New York, 2003.
- [183] R. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier Science, Waltham, 2014.
- [184] L.C. De Jonghe, M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, in: S. Somiya (Ed.), *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.*, Elsevier Science & Technology Books, 2003: pp. 187–264.
- [185] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763–777.
- [186] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 480–485.
- [187] S. Komarneni and H. Schneider, *Processing of Mullite Ceramics*, in: H. Schneider and S. Komarneni (Ed.), *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005: pp. 286–307.
- [188] M.D. Sacks, J.A. Pask, Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 65–70.
- [189] R. Torrecillas, J.M. Calderón, J.S. Moya, M.J. Reece, C.K.L.L. Davies, C. Olagnon, et al., Suitability of mullite for high temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2519–2527.
- [190] A.P. Hynes, R.H. Doremus, High-temperature compressive creep of polycrystalline mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2469–2475.
- [191] P.D.D. Rodrigo, P. Boch, High purity mullite ceramics by reaction sintering, *Int.*

- J. High Technol. Ceram. 1 (1985) 3–30.
- [192] B. Kanka, H. Schneider, Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1239–1249.
- [193] J.A. Little, K.M. Knowles, Microstructural Characterization of Reactively Sintered Mullites, 76 (2000) 369–376.
- [194] F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus, Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 750–759.
- [195] Y. Wang, H. Liu, H. Cheng, J. Wang, Densification behavior and microstructure of mullite obtained from diphasic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> gels, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12789–12796.
- [196] F. Orgaz, Densification and crystallization kinetics of mullite diphasic gels from nonisothermal dilatometry experiments, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 47 (2008) 358–365.
- [197] H. Ivankovic, E. Tkalcec, R. Nass, H. Schmidt, Correlation of the precursor type with densification behavior and microstructure of sintered mullite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 283–292. doi:10.1016/S0955-2219(02)00176-0.
- [198] X. Guo, W. Li, K. Nakanishi, K. Kanamori, Y. Zhu, H. Yang, Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1967–1974.
- [199] M.I. Osendi, C. Baudin, S. De Aza, Mullite materials from a 3 : 2 alumina-silica gel Part II : Microstructural evolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 399–403.
- [200] H. Kamiya, H. Suzuki, T. Ichikawa, Y.I. Cho, M. Horio, Densification of sol – gel-derived mullite ceramics after cold isostatic pressing up to 1 GPa, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 173–179.
- [201] J. Meng, S. Cai, Z. Yang, Q. Yuan, Y. Chen, Microstructure and mechanical properties of mullite ceramics containing rodlike particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1707–1114.
- [202] P.M. Souto, R.R. Menezes, R.H.G.A. Kiminami, Sintering of commercial mullite powder: Effect of MgO dopant, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 548–553.
- [203] L. Montanaro, C. Perrot, C. Esnouf, G. Thollet, G. Fantozzi, A. Negro, Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid, *J. Am.*

- Ceram. Soc. 83 (2000) 189–196.
- [204] L. Montanaro, J.M. Tulliani, C. Perrot, A. Negro, Sintering of industrial mullites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1715–1723.
- [205] M.G.M.U. Ismail, H. Tsunatori, Z. Nakai, Preparation of MgO-doped mullite by sol-gel method, powder characteristics and sintering, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2619–2625.
- [206] C. Baudin, J.S. Moya, Influence of titanium dioxide on the sintering and microstructural evolution of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (2006) C-134-C-136.
- [207] D.A. Rani, D.D. Jayaseelan, F.D. Gnanam, Densification behaviour and microstructure of gel-derived phase-pure mullite in the presence of sinter additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2253–2257.
- [208] W.G. Fahrenholtz, D.M. Smith, J.C. III, Effect of precursor particle size on the densification and crystallization behavior of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 433–437.
- [209] S. Ilić, S. Zec, M. Miljković, D. Poleti, M. Pošarac-Marković, D. Janačković, et al., Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite, *J. Alloys Compd.* 612 (2014) 259–264.
- [210] S. Ilić, S. Zec, M. Rosić, V. Maksimović, J. Ružić, V. Urbanovich, et al., High pressure densification of nanocrystalline mullite powder, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5319–5325.
- [211] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [212] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. Boer de, Studies on Pore Systems in Catalysts VIII. The Adsorption of Krypton and Nitrogen on Graphitized Carbon, *J. Catal.* 3 (1964) 32–37.
- [213] A.M. Mazurenko, V.S. Urbanovich, V.M. Kuchinski, High pressure apparatus for sintering ceramics based on high melting point compounds, *Proc. Acad. Sci. Belarus. Ser. Phys.-Tech. Sci.* 1 (1994) 42–46.
- [214] V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo, Computerized system for the sintering of nanoceramics at high pressures, *Powder Metall. Met. Ceram.* 42 (2003) 19–23.
- [215] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL - a program for the representation and

- manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 301–303.
- [216] R. Brand, Winnormos Mossbauer Fitting Program, (2008).
- [217] V. Jokanović, Instrumentalne metode: Ključ razumevanja nanomedicine i nanotehnologije, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 2016.
- [218] K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2008.
- [219] G.P. Thim, C.A. Bertran, V.E. Barlette, M.I.F. Macedo, M.A.S. Oliveira, Experimental and Monte Carlo simulation: the role of urea in mullite synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 759–763.
- [220] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, *Novi Mater.* 19 (2010) 1–15.
- [221] G. Nichols, S. Byard, M.J. Bloxham, J. Botterill, N.J. Dawson, A. Dennis, et al., A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization, *J. Pharm. Sci.* 91 (2002) 2103–2109.
- [222] A. Balakrishnan, P. Pizette, C.L. Martin, S. V Joshi, B.P. Saha, Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders, *Acta Mater.* 58 (2010) 802–812.
- [223] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [224] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, 188 (2001) 3–9.
- [225] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, 41 (1998) 207–219.
- [226] K. Okada, J.I. Kaneda, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Takei, Crystallization kinetics of mullite from polymeric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3155–3159.
- [227] A.L. Campos, N.T. Silva, F.C.L. Melo, M.A.S. Oliveira, G.P. Thim, Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels, *J. Non.*



- Cryst. Solids. 304 (2002) 19–24.
- [228] A.L. Campos, E.Y. Kawachi, T.C. Oliveira, G.P. Thim, Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seeded and non-seeded gel, *Mater. Sci. Eng. B.* 122 (2005) 169–173.
- [229] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19.
- [230] G. Lecomte-Nana, J.P. Bonnet, N. Soro, Influence of iron onto the structural reorganization process during the sintering of kaolins, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 661–668. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.024.
- [231] T. Ebadzadeh, Formation of mullite from precursor powders : sintering , microstructure and mechanical properties, 355 (2003) 56–61.
- [232] F. Kara, J.A. Little, Sintering of pre-mullite powder obtained by chemical processing, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1323–1326.
- [233] H. Schneider, M. Schmäker, K.J.D. MacKenzie, Basic Properties of Mullite, in: *Mullite*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005: pp. 141–225.
- [234] H. Schneider, Transition metal distribution in mullite, *Ceram. Trans.* 6 (1990) 135–157.
- [235] G. Amthauer, W. Lottermoser, G. Redhammer, G. Tippelt, Mössbauer studies of selected synthetic silicates, *Hyperfine Interact.* 113 (1998) 219–248.
- [236] W. Lottermoser, K. Steiner, M. Grodzicki, K. Jiang, G. Scharfetter, J.W. Bats, et al., The electric field gradient in synthetic fayalite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at moderate temperatures, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 112–121.
- [237] E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Springer Science+Business Media, Springer US, New York, 2004.
- [238] N.N. Greenwood, *Mossbauer Spectroscopy*, Springer Netherlands, 1971.
- [239] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, Mossbauer study of several ferrimagnetic spinels, *Phys. Rev.* 187 (1969) 747–757.
- [240] F.B. and S. Mørup, Size dependence of the properties of hematite nanoparticles, *Europhys. Lett.* 52 (2000) 217.

- [241] B.L. Dickson, K.K.P. Srivastava, A Mössbauer study of the relaxation behavior of dilute Fe<sup>3+</sup> in LiScO<sub>2</sub> and mullite, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 117–123.
- [242] Y.-L. Chen, D.-P. Yang, *Mossbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications*, John Wiley & Sons, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
- [243] R.C. Bradt, *The Sillimanite Minerals: Andalusite, Kyanite, and Sillimanite BT - Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, in: J.F. Shackelford, R.H. Doremus (Eds.), Springer US, Boston, MA, 2008: pp. 41–48.
- [244] T. Irifune, K. Kuroda, T. Minagawa, M. Unemoto, M. Umemoto, T. Yukutake, Experimental study of the decomposition of kyanite at high pressure and high temperature, *Earth's Cent. Part Its Struct. Dyn.* (1995) 35–44.
- [245] J. Aguilar-Santillan, H. Balmori-Ramirez, R.C. Bradt, Processing research dense mullite from attrition milled kyanite and  $\alpha$ -alumina, *J. Ceram. Process. Res.* 8 (2007) 1–11.
- [246] A.K. Chakraborty, Structural parameters of mullite formed during heating of diphasic mullite gels, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2424–2428.
- [247] P.E. Kalita, H. Schneider, K. Lipinska, S. Sinogeikin, O.A. Hemmers, A. Cornelius, High-pressure behavior of mullite: An X-ray diffraction investigation, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1635–1642.
- [248] A.B. Till, S.M. Roeske, D.C. Bradley, R. Friedman, P.W. Layer, Early Tertiary transtension-related deformation and magmatism along the Tintina fault system, Alaska, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 434 (2007) 233–264.
- [249] J.F. Shackelford, Y.H. Han, S. Kim, S.H. Kwon, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- [250] E.W. Taylor, Correlation of the Mohs's scale of hardness with the Vickers's hardness numbers, *Mineral. Mag.* 28 (1949) 718–721.

## Биографија

Светлана М. Илић рођена је 28.05. 1981. године у Београду. После завршене основне школе уписује XV београдску гимназију, коју завршава 2000. године када уписује Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Дипломирала је 2008. Године на смеру Неорганске хемијске технологије одбранивши дипломски рад са темом „Предвиђање растворњивости у систему  $KCl + NaCl + MgCl_2 + H_2O$  на температури 298.15 K“. Године 2010. уписује докторске студије на истом факултету смера Инжењерство материјала. Од фебруара 2011. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Лабораторији за материјале где је ангажована на пројекту интегралних и интердисциплинарних истраживања „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (број пројекта 45012) под руководством др Бранка Матовића. На пројекту је ангажована на истраживањима везаним за добијање густих керамичких материјала поступцима сол-гел синтезе. Аутор је осам радова објављених у часописима од међународног значаја, од којих су два резултат докторске дисертације.

**Прилог 1.**

**Изјава о ауторству**

Потписана: Светлана Илић

број индекса: 4086/2010

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

**Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног  
гвожђем**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора: Светлана Илић

Број индекса: 4086/2010

Студијски програм: докторске студије

Наслов рада: Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем

Ментор: Проф. др Ђорђе Јанаћковић

Потписана: Светлана Илић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### **Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.