

MEHANOHEMIJSKI TRETMAN  
NEORGANSKIH MATERIJALA

*Pod mehanohemijskim tretmanom podrazumeva se mlevenje jednog ili smeše prahova u različitim tipovima mlinova. U radu je dat kratak pregled osnovnih aspekata ovakvog tretmana i to: (a) najčešće korišćenih mlinova – atricionog, vibracionog, horizontalnog kugličnog i planetarnog, kao i uticaja parametara mlevenja na brzinu i proizvode mehanohemijskog tretmana; (b) mehaničkog legiranja – procesa permanentnog lomljenja i slepljivanja čestica konstitutivnih prahova; (c) strukturnih promena koje dovode do obrazovanja neuređenih, tipično nanokristalnih i amornih metastabilnih struktura, i (d) mehanohemijskih reakcija – mehanički indukovanih reakcija koje se odvijaju u neravnotežnim uslovima.*

Mlevenje je važan postupak u tehnologiji prerade metalnih i keramičkih prahova. Njegova osnovna namena je promena veličine i oblika čestica, kao i homogenizacija praškastih, obično složenih smeša, koje mogu biti naknadno kompaktirane, na primer, presovanjem i sinte-rovanjem. Međutim, mlevenje može dovesti i do različitih fizičkochemijskih i hemijskih promena materijala. U takvom slučaju, mlevenje se može opisati kao *mehanohe-mijski tretman*, promena reaktivnosti praškastog materijala kao *mehanička aktivacija*, a reakcije izazvane unošenjem mehaničke energije kao *mehanohe-mijske reakcije*. Treba odmah reći da termini koji se koriste za označavanje različitih postupaka tretmana prahova još nisu terminološki dovoljno razgraničeni a u literaturi se za jedan isti proces često koriste različiti nazivi. U prilo-gu A, učinjen je pokušaj preliminarnog i provizornog de-finisanja osnovnih termina za mehanohemijski tretman prahova mlevenjem.

Iako je pojava promene fizičkochemijskih osobina materija mehanohemijskim tretmanom prahova (tzv. me-haničkom aktivacijom) poznata više od sto godina, nagli interes za ovu pojavu počinje otkrićem da se mlevenjem smeše kristalnih prahova nikla i niobijuma dobija *amor-fna legura* (Koch i sar. 1983). Ubrzo je na ovaj način do-bijen znatan broj amornih prahova (Schwarz i sar. 1985, Politis 1986, Hellstern i Schultz 1986, Dolgin i sar. 1986). Sinteza amornih legura mlevenjem polazne smeše kris-talnih prahova metala često se u literaturi naziva i *me-haničko legiranje* – prema postupku, prvi put razvijenom krajem šezdesetih godina, za proizvodnju disperzno-ojačanih superlegura sa osnovom nikla (Benjamin 1970). Pod mehaničkim legiranjem podrazumeva se me-hanohe-mijski tretman smeše dva ili više prahova od ko-jih je bar jedan metalan. U prvoj fazi procesa, uzastop-

nim lomljenjem i slepljivanjem čestica konstitutivnih pra-hova, obrazuju se kompozitne čestice veoma fine mi-krostrukture. Daljim mlevenjem, u ovako obrazovanim kompozitima, mogu se odigravati različite mehanohemij-ske reakcije, koje u nekim slučajevima dovode do obra-zovanja amorfne faze.

Pokazano je da se mehaničkim legiranjem, pored amornih, mogu sintetizovati i drugi metastabilni materijali, kao što su *nanokristalne legure* (Shingu i sar. 1988) i *presićeni čvrsti rastvori* (Shingu i sar. 1989). Mlevenje je proces u čvrstom stanju, stoga se postupkom mehanič-kog legiranja mogu dobiti materijali koji se ne mogu ili se teško dobijaju livenjem: legure elemenata visoke tač-ke topljenja, npr. MoSi<sub>2</sub> (Schwarz i sar. 1992), legure ele-mentata čije se tačke topljenja znatno razlikuju, npr. Nb–Sn (Kim i Koch 1987) i legure međusobno nerastvor-nih elemenata, npr. Fe–Cu (Uenishi i sar. 1992)

S druge strane, mlevenjem čistih metala (npr. Fe, Zr, Al, Cu) obrazuju se *nanokristalni metali* (Fecht i sar. 1990, Eckert i sar. 1992), koje karakteriše veoma mala veličina kristalita, tipično 20 do 5 nm, tako da 20 do 50 % zapremine materijala sačinjavaju granice zrna. Pošto je znatan deo atoma smešten u neuređenim oblastima, ovi materijali pokazuju neobične mehaničke, električne, magnetne i katalitičke osobine.

Pored toga pokazano je da mlevenje nekih inter-metalnih jedinjenja (npr. YCo<sub>3</sub>, GdCo<sub>3</sub>, NiTi<sub>2</sub>) dovodi do njihove transformacije u amorfno stanje (Yermakov i sar. 1981, Yermakov i sar. 1982, Schwarz i Koch 1986).

Naravno, mehanohemijski tretman mlevenjem nije ograničen samo na metalne prahove već se primenjuje i na keramičke kao i polimerne materijale. Adolf Tisen (Thiessen 1966) se može smatrati utemeljivačem siste-matskog i naučnog istraživanja fenomena povezanih sa uticajem mehaničke energije na čvrsta tela. Veliki broj re-zultata istraživanja sprovedenih u svetu tokom niza godi-na obrađen je u monografiji "*Tribohemija*" (Heinicke 1984). Do danas se pojavio znatan broj monografija iz mehanohemije (Avvakumov 1986, Tkáčová 1987, Boldyrev 1990, Lü i Lai 1997, Gutman 1997). Pored toga, objavljeni su i brojni pregledni radovi, da navedemo sa-

Adresa autora: M. Zdujić, Institut tehničkih nauka Srpske akade-mije nauka i umetnosti, Knez Mihailova 35, 11000 Beograd, E-pošta: zdujic@itn.sanu.ac.yu  
Rad primljen: Mart 20, 2001.  
Rad prihvaćen: Maj 14, 2001.

mo neke, u kojima su dati prikazi: faznih transformacija i sinteze neorganskih materijala mehaničkim tretmanom (Lin i Nativ 1979), mehanohemijskih metoda (Campbell i Kaczmarek 1996), materijala sintetizovanih mehaničkim legiranjem (Koch 1989), kao i amorfizacije (Weeber i Bakker 1988, Schultz 1988), obrazovanje nanokristalnih struktura (Koch 1993, Yavari 1995) i reakcija zamene (McCormick 1995) indukovane mlevenjem. Godišnje se objavi nekoliko stotina radova iz ove oblasti. Svake godine, počevši od 1990., održava se Međunarodni simpozijum o metastabilnim, mehanički legiranim i nanokristalnim materijalima (*International Symposium on Metastable, Mechanical Alloyed and Nanocrystalline Materials*, ISMANAM), a takođe i Međunarodna konferencija o mehanohemiji i mehaničkom legiranju (*International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, INCOME).

*Mehanohemija* (ili *Tribohemija*, zastareli termin koji se polako napušta) se definiše kao nauka koja proučava fizičko-hemijske promene materije pod uticajem mehaničke energije (Heinicke 1984). S druge strane, termin *tribologija* se koristi za nauku i tehnologiju koja proučava međudejstvo površina u relativnom kretanju i, s tim u vezi, fenomene i mehanizme trenja (frikcije), habanja i podmazivanja (Rigney 1988).

Za mehanohemijski tretman prahova koriste se različiti tipovi mlinova, najčešće vibracioni, atricioni, planetarni, i horizontalni kuglični. Proizvodi mlevenja jako zavise od uslova mlevenja. Korišćenje različitih mlinova ili promena parametara mlevenja često rezultira u uočljivo različitim putevima mehanohemijskih reakcija. Pored toga, za dostizanje određene strukture, potrebna vremena mlevenja u mlinovima različitog tipa se upadljivo razlikuju, nekada deset i više puta. Zbog nedovoljnog poznavanja fenomena tokom mehanohemijskog tretmana, u sadašnjem trenutku nije moguće pouzdano "podešavanje" uslova mlevenja pri prelasku rada sa jednog na drugi tip mlina. Takođe, nije moguće da se sa sigurnošću predvidi krajnji proizvod mehanohemijskog tretmana odabranog materijala.

Tokom mlevenja odigravaju se brojni procesi na makroskopskom, mikroskopskom i atomskom nivou: obrazovanje i kretanje jednodimenzionih defekata u strukturi, plastična deformacija, smicanje i lom čestica, lokalno zagrevanje, emisija elektrona itd. Glavna karakteristika mehanohemijskih procesa je da se odigravaju u izrazito neravnotežnim uslovima. U trenutku udara kuglice o prah, prenos i rasipanje (disipacija) mehaničke energije je skoro trenutno. Pobuđeno (ekscitovano) stanje traje veoma kratko i zaostaje "zamrznuta" – neuređena – metastabilna struktura. Kvantitativno opisivanje mehanohemijskih procesa je izuzetno teško, a mehanizmi mehanohemijskih reakcija su nedovoljno razjašnjeni. Zbog toga još uvek prevladava eksperimentalni pristup istraživanju mehanohemijskih procesa.

U ovom radu dat je kratak prikaz najvažnijih aspekata mehanohemijskog tretmana neorganskih materijala.

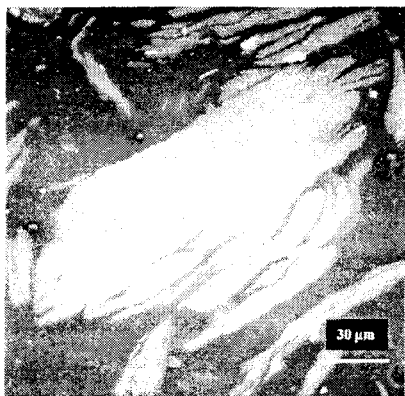
## MEHANIČKO LEGIRANJE

S obzirom da veliki broj sintetizovanih sistema pripada upravo toj klasi mehanohemijskog tretmana prikaz najvažnijih aspekata mehanohemijskog tretmana počemo upoznavanjem procesa mehaničkog legiranja. Mehaničko legiranje je tehnika kojom se mlevenjem smeše prahova dobija kompozitni makroskopski homogen prah, sa izuzetno finom mikrostrukturom. Suština procesa je legiranje u čvrstom stanju uzastopnim *hladnim zavarivanjem* (slepljivanjem) i *lomljenjem* čestica prahova (Benjamin 1976). Danas se on koristi za industrijsku proizvodnju disperzno-ojačanih superlegura sa osnovom nikla ili gvožđa za radne temperature 1000 °C i više (Fisher i Weber 1990). Komercijalna proizvodnja ovih prahova (prema podacima iz 1994. god.) nije velika i iznosi oko 150 tona godišnje. Poslednjih desetak godina pokazano je da se korišćenje procesa mehaničkog legiranja može proširiti i izvan proizvodnje materijala koji sadrže disperzoide sekundarne faze. Tako se procesu mehaničkog legiranja mogu pripisati sledeće mogućnosti: (i) proizvodnja fine disperzije sekundarne faze, (ii) usitnjavanje strukture matrice do nanometarskih veličina, (iii) povećanje granica rastvorljivosti, (iv) sinteza novih kristalnih faza i (v) dobijanje amorfnih faza. Osnovni zahtev za uspešno vođenje procesa je uspostavljanje balansa između lomljenja i hladnog zavarivanja čestica praha. Zbog toga je za svaki sistem potrebno pravilno odabrati radne uslove. Da bi se smanjilo hladno zavarivanje, a intenziviralo lomljenje čestica, ponekad se dodaje pogodan tzv. "procesni kontrolišući agens" tj. "mazivo" koje ometa čist metal-metal kontakt neophodan za hladno zavarivanje. Za ovu svrhu koriste se metanol, etanol, heksanol, toluen, stearinska kiselina, vakuum mast itd. Druga mogućnost je *kriogeno mlevenje* kada se posude hlade tečnim azotom, čime se povećava krutost materijala i podstiče lomljenje (Gilman i Benjamin 1983). Pojedinačna kolizija (sudar) kuglica – prah – kuglica (kao i kuglica – prah – zid posude) može da menja morfologiju praha na dva načina: slepljivanjem i lomljenjem čestica. Kada se metalne čestice dodirnu, atomski čiste metalne površine, tzv. *sveže površine*, dovedene su u neposredan kontakt formirajući hladan var. Na taj način se obrazuje slojevita kompozitna čestica. Istovremeno, deformaciono-ojačana kompozitna čestica može da se slomi. Događaji hladnog zavarivanja i loma odvijaju se istovremeno. Zavarivanje (sa plastičnom deformacijom i aglomeracijom) i lom (smanjenje veličine čestica) "mese" kompozit tako da struktura čestica postepeno postaje finija i homogenija.

Na osnovu mikrostrukturnih karakteristika praha posle različitih vremena mlevenja metalnih sistema od kojih je jedan konstituent duktilan, proces mehaničkog legiranja se može podeliti u nekoliko odvojenih stupnjeva (Benjamin 1974, Gilman i Benjamin 1983): (i) početni stupanj – intenzivno hladno zavarivanje, (ii) srednji stupanj – izraženo lomljenje, (iii) krajnji stupanj – umereno hladno zavarivanje. Na kraju procesa materijal se nalazi

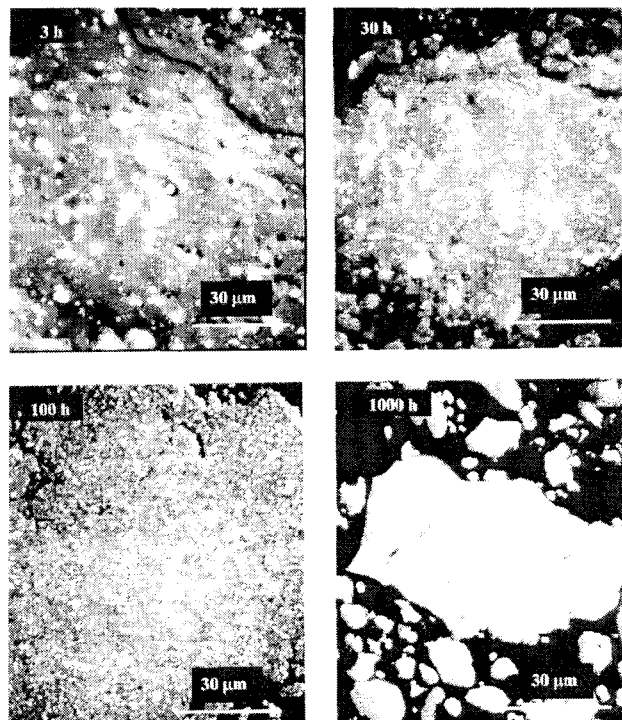
u stacionarnom stanju sa izuzetno deformisanom strukturom. U početnim stupnjevima procesa, čestice su slojeviti kompoziti polaznih konstituenata. Krtiji konstituent je utrapljen u kompozit i teži da bude okružen (okludovan) duktilnijim konstituentom. Tipična lamelarna, višeslojna struktura, karakteristična za početne stupnjeve mehaničkog legiranja, prikazana je na slici 1. Disperzoidi (svetle tačke različitih veličina) su međusobno blisko smešteni duž vara, dok su rastojanja između varova (jednaka lamelarnoj debljini) velika. Kompozitne čestice se znatno razlikuju po veličini (od nekoliko do nekoliko stotina mikrometara). U ovom stupnju, takođe mogu biti prisutni fragmentirani polazni prahovi koji nisu hladno zavareni (slika 1). Hemijski sastav ovakvih čestica znatno varira unutar samih čestica, kao i od čestice do čestice. Nastavljanjem lomljenja i hladnog zavarivanja struktura kompozitnih čestica se dalje usitnjava. Tipičan razvoj strukture prikazan je na slici 2. Sa povećanjem vremena mlevenja, veličina disperzoida se postepeno smanjuje, a njihova raspodela postaje uniformnija. Kao što se na slici 2, može videti, nakon 1000 h mlevenja disperzoidi Mo se ne mogu uočiti (njihova veličina je ispod rezolucije skanirajućeg elektronskog mikroskopa). Transmission elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da je u Al-Mo prahovima mehanički legiranim 1000 h veličina disperzoida od 5 do 50 nm (Zdujić 1991). Zbog zagrevanja, defekata rešetke i malih difuzionih rastojanja, moguće je međusobno rastvaranje elemenata i obrazovanje čvrstog rastvora. Unutar čestica, može se javiti precipitacija ili se mogu obrazovati metastabilne faze. U završnom stupnju, u kome se proces privodi kraju, sastav pojedinačnih čestica se približava ukupnom sastavu početne smeše prahova.

Pogodna metoda za mikroskopsko praćenje mehaničkog legiranja je merenje mikrotvrdoće koja je odraz mnogobrojnih strukturnih promena. Tako je mikrotvrdoća mera unesenog hladnog rada (plastične deformacije)



Slika 1. SEM mikrograf poliranog uzorka Al-3 at.%Mo praha mehanički legiranog 3 h u horizontalnom kugličnom mlinu (svetla faza - molibden)

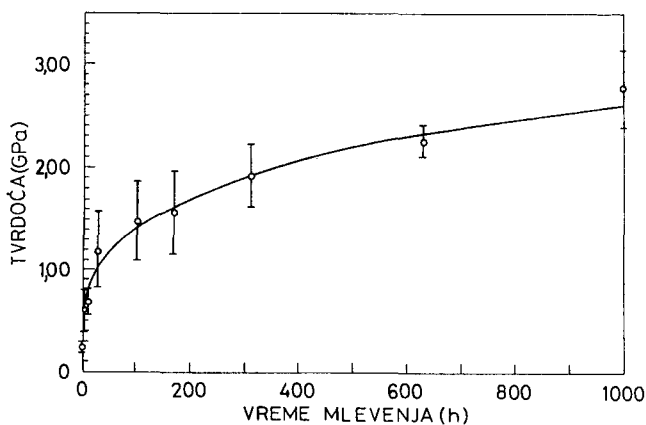
Figure 1. SEM micrographs of polished sample of Al-3 at.%Mo powder mechanically alloyed for 3 h in a horizontal ball mill (-bright phase - molybdenum)



Slika 2. SEM mikrografi poliranih uzoraka Al-10 at.%Mo prahova mehanički legiranih različito vreme u horizontalnom kugličnom mlinu

Figure 2. SEM micrographs of polished samples of Al-10 at.%Mo powders mechanically alloyed for various milling times in a horizontal ball mill

tokom mlevenja (Kuhn 1984). Hladan rad rezultira u povećanju mikrotvrdoće individualnih čestica. Eventualno dostizanje konstantne vrednosti mikrotvrdoće ukazuje da je mehaničko legiranje došlo u stacionarno stanje (oporavljanje je u ravnoteži sa daljim ojačanjem) i dalje produžavanje mlevenja neće imati bitnijeg uticaja na strukturu praha. Zavisnost mikrotvrdoće od vremena mlevenja za Al-3at.%Mo prah data je na slika 3 (Zdujić i



Slika 3. Tvrdoća Al-3 at.%Mo prahova u zavisnosti od vremena mlevenja u horizontalnom kugličnom mlinu

Figure 3. Hardness of mechanically alloyed Al-3 at.%Mo powders as a function of milling time

sar. 1990). Kao što se vidi, promena mikrotvrdoće je izrazita u vremenu do oko 300 h, dalje lagano raste, ali ne dostiže konstantnu vrednost do 1000 h mlevenja.

Treba voditi računa da tokom mlevenja može doći do zaprljanja praha, koje potiče od medijuma za mlevenje (kuglice i posuda), atmosfere i maziva. *Zaprljanost praha* je jedna od najozbiljnijih ograničenja mehanohemijskog tretmana, zato što može da utiče na osobine dobijenog materijala, kao i na mehanohemijsku reakciju. Da bi se izbegla oksidacija praha mlevenje se često izvodi u inertnoj atmosferi. Međutim, utvrđeno je da sadržaj kiseonika u mehanički legiranim Ni-Zr prahovima iznosi 2 do 3 at.%, iako je mlevenje rađeno u inertnoj atmosferi argona. Posledično, menja se kinetika naknadne termijske kristalizacije (Brüning i sar. 1988). Mazivo, takođe, može da bude izvor zaprljanja praha tako što se ono inkorporira u prah tokom mlevenja (Öveçoglu i Nix 1986, Schwarz i sar. 1989). Svakako, glavno zaprljanje je habanje kuglica i zidova posude a ono se akumulira tokom mlevenja. U datom medijumu za mlevenje stepen zaprljanja će zavistiti od intenziteta i dužine mlevenja, kao i od tvrdoće praškastog materijala. Kada se kao materijal za izradu kuglica i posuda koristi čelik sadržaj gvožđa (i ostalih legirajućih elemenata kao što su Cr i Ni) u mehanohemijski tretiranim prahovima, obično iznosi nekoliko atomskih procenata a samo izuzetno je veći od 10 at.%. Sistematskim praćenjem zaprljanosti praha tokom mehaničkog legiranja Ni-Zr sistema utvrđeno je da akumulacija Fe i Cr iznad kritične koncentracije "gura" koncentraciju Zr izvan oblasti obrazovanja amorfne faze i dovodi do kristalizacije amornog praha (Mizutani i Lee 1990). Da bi se eliminisala kontaminacija praha gvožđem, mlevenje se izvodi u posudama od volfram-karbiida (WC, tzv. tvrdi metal), cirkonijum-oksida ( $ZrO_2$ ), korunda ( $\alpha-Al_2O_3$ ) i ahata ( $SiO_2$ ). U prahovima Mo-Si mehanički legiranim u čeličnim posudama prevučeni volfram-karbidom i sa kuglom od volfram-karbiida nije detektovana zaprljanost volframom (Schwarz i sar. 1992). S druge strane, naša iskustva pokazuju da posude i kuglice od korunda ili ahata nisu pogodne za intenzivno suvo mlevenje zbog izraženog habanja. Jedan primer mehanohemijskog tretmana u posudi od korunda biće opisan u poglavlju o mehanohemijskim reakcijama.

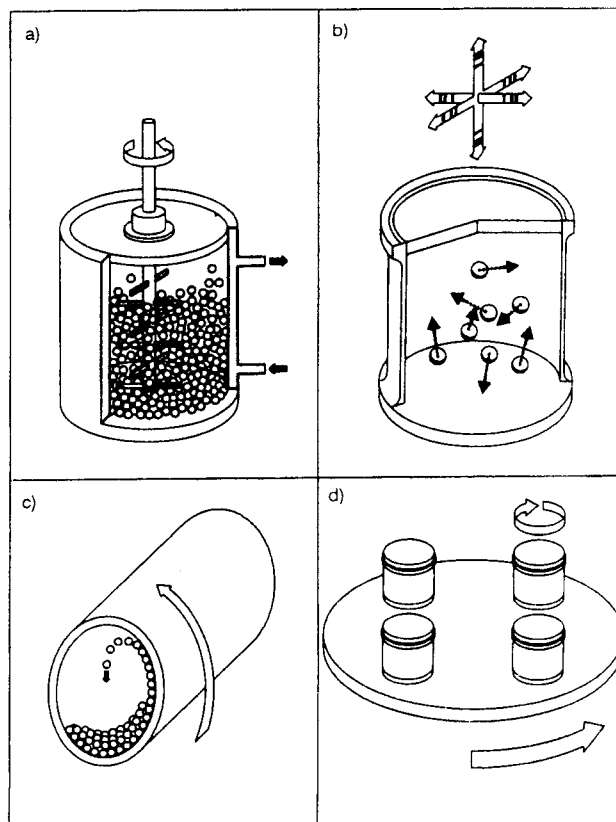
#### MLINOV I UTICAJ USLOVA MLEVENJA NA MEHANOHEMIJSKI TRETMAN

Mlevenje se koristi za smanjenje ili povećanje veličine čestica, promenu oblika čestica, aglomeraciju, promenu osobina praškastog materijala (gustina, tečljivost, ojačavanje), i homogenizaciju dva praškasta materijala ili više njih. Pored toga, mlevenje se koristi i za mehaničko legiranje, kao i za hemijske reakcije u čvrstom stanju. Ako je mlin namenjen za izvođenje mehanohemijske (mehanički indukovane) reakcije, on se naziva *mehano-reaktor* (ili triboreaktor). (Heinicke 1984).

U zavisnosti od namene, postoje mlinovi kapaciteta nekoliko miligrama do industrijskih od nekoliko stotina

kilograma po šarži. Bez obzira na tip mlina, proces mlevenja karakteriše dejstvo alata (tipično kuglica) na praškasti materijal koje rezultira u fragmentaciji i koalescenciji praha. Tokom mlevenja na praškasti materijal deluju četiri vrste sila (Kuhn 1984): udar, trenje, smicanje i sabijanje. Udar je sudar dva tela s promenom brzine jednog ili oba od njih. Trenje je rezultat trljanja dva tela. Smicanje se sastoji od sečenja ili cepanja čestica. Sabijanje je sporo delovanje sila koje lome ili gnječe praškasti materijal.

Šematski prikaz najčešće korišćenih tipova mlino-va za mehanohemijski tretman dat je na slici 4. U *atricionom mlinu* (atritoru) (slika 4a) kuglice i praškasti materijal su smešteni u nepokretnoj vertikalnoj posudi (koja može da se hladi nekim rashladnim fluidom) i mešaju se vertikalnom osovinom sa nekoliko horizontalnih nastavaka. Obrtanje osovine prouzrokuje raznovrsno, složeno kretanje kuglica i praha. Mlevenje se ostvaruje udarnim i smicajnim silama. Brzina rotacije osovine kreće se od  $6,3 \text{ s}^{-1}$  ( $60 \text{ obrt. min}^{-1}$ ) za industrijske do  $31 \text{ s}^{-1}$  ( $300 \text{ obrt. min}^{-1}$ ) za laboratorijske mlinove ovog tipa. Obično se koriste kuglice prečnika od 3 do 6 mm. Tipične brzine kuglica su oko  $0,5 \text{ m s}^{-1}$ . Analiza rada ovog



Slika 4. Šematski prikaz najčešće korišćenih mlino-va za mehanohemijski tretman: (a) atricioni mlin; (b) vibracioni mlin; (c) horizontalni kuglični mlin; (d) planetarni mlin

Figure 4. Schematic view of common mills used for mechanochemical treatment: (a) attrition mill; (b) vibratory mill; (c) horizontal ball mill; (d) planetary ball mill

mlina data je u radovima Maurice i Courtney (1990) i Rydin i sar. (1993). Prva komercijalna proizvodnja mehanički legiranih prahova je izvedena u atricionim mlinovima kapaciteta 34 kg po šarži. Kasnije, do 1 t praha je tretirana u atricionim mlinovima prečnika 2 m sa više od milion kuglica ukupne težine 10 t (Fleetwood 1986).

U *vibracionom mlinu* (slika 4b) kuglice i prah smešteni su u posudi koja osciluje u sva tri ortogonalna pravca, a oscilatorno kretanje kuglica je komplikovano. Kretanje kuglica i praha zavise od mnogo faktora kao što je frekvencija, amplituda, zakrivljenost i veličina posude, putanja kretanja posude itd. Potrebno vreme mlevenja je obično kratko. Masa tretiranog praha se kreće od nekoliko miligrama do oko 4,5 kg. Brzina udara zajedno sa frekvencijom udara najvažniji su parametri koji određuju prenos mehaničke energije praškastoj šarži i sledstveno ukupnoj kinetici mehanohemijskog tretmana. Najčešće korišćen komercijalni mlin za laboratorijska istraživanja je SPEX 8000 sa tipičnom količinom praha 10 – 20 g i masom kuglica 150 g, prečnika 9,4 mm i frekvencijom  $17 \text{ s}^{-1}$ . Brzina kuglice zavisi od njene veličine i eksperimentalno određena za pomenuti mlin ona iznosi  $1,8 - 3,3 \text{ m s}^{-1}$ , dok je za posebno konstruisan mlin  $2,6 - 3,8 \text{ m s}^{-1}$  (Basset i sar. 1994). Rezultati matematičkog opisivanja rada ovog tipa mlina saopšteni su u brojnim radovima (Maurice i sar. 1990, Hashimoto i Watanabe 1990, Watanabe i sar. 1995). Vibracioni mlin koji je autor koristio sastojao se iz posude zapremine  $150 \text{ cm}^3$  i cilindričnog alata mase 600 g. Masa praha je bila 10 g. Pomenimo da postoje mlinovi kod kojih se umesto kuglica koriste disk i prstenovi, na primer komercijalni mlin Fritch pulverisette 9.

U *horizontalnom kugličnom mlinu* koji bi se mogao nazvati i *kotrljajući kuglični mlin* (prema engleskom terminu tumbling ball mill), (slika 4c) brzina rotacije posude treba da bude manja od kritične brzine koja "slepljuje" kuglice o zid posude ( $\omega < \sqrt{g/(R-r)}$ ), gde je  $\omega$  – brzina rotacije posude,  $\text{s}^{-1}$ ;  $R$  – poluprečnik posude, m;  $r$  – poluprečnik kuglice, m; i  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ ; ubrzanje zemljine teže. Zbog jednostavne konstrukcije ovaj tip mlina je u širokoj upotrebi – od laboratorija gde se koriste mali mlinovi prečnika 10 – 40 cm, do procesiranja velikih količina praha (135 – 180 kg/dan) u mlinovima prečnika 1 – 2 m. Najčešće se koriste kuglice prečnika 6 – 25 mm. Brzina kuglica se može proceniti iz relacije  $v = 2 \sqrt{2gR}$ ,  $\text{m s}^{-1}$ , tako da ona za komercijalne mlinove iznosi  $4,4 - 6,3 \text{ m s}^{-1}$  (Maurice i Courtney 1990). Mlin koji je autor koristio bio je prečnika 130 mm napunjen kuglicama prečnika 9,4 mm ukupne težine 4 kg (broj kuglica 1168) sa brzinom obrtanja  $9,4 \text{ s}^{-1}$  (90 obrt.  $\text{min}^{-1}$ ). Tipična masa praha bila je oko 44 g.

*Planetarni mlin* je prikazan na slici 4d. Posude sa kuglicama i prahom postavljene su na noseći disk koji rotira, dok se posude istovremeno, slično kretanju planeta, okreću oko svoje ose. Otuda naziv planetarni mlin. Kod komercijalnih mlinova odnos brzine rotacije posude i nosećeg diska je fiksna. U zavisnosti od odnosa centri-

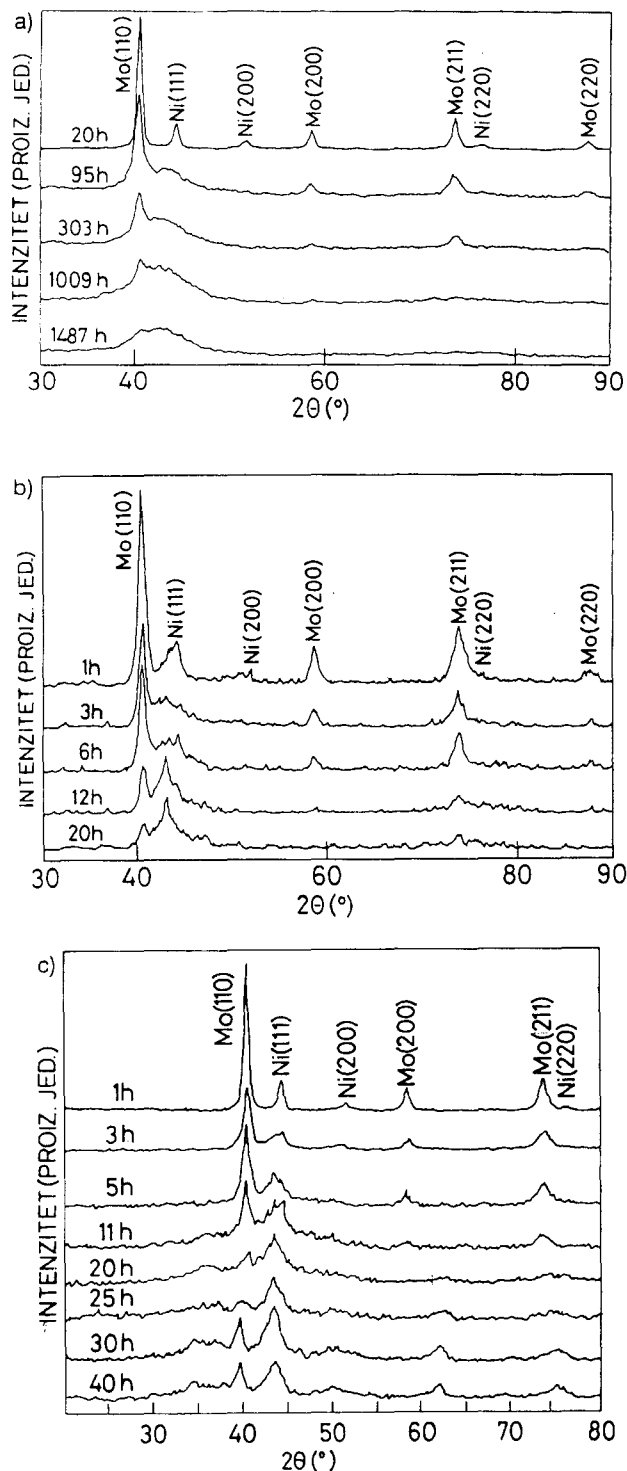
fugalnih sila, kuglica se u određenom trenutku "odlepjuje" od zida posude i velikom brzinom udara u suprotnu stranu. Intenzitet mlevenja se može kontinualno menjati promenom broja obrtaja nosećeg diska. U tipičnom komercijalnom planetarnom mlinu, Fritch Pulverisette 5, koji je autor koristio, maksimalna ugaona brzina nosećeg diska je  $33,2 \text{ s}^{-1}$  (396 obrt.  $\text{min}^{-1}$ ) dok je ugaona brzina posude data relacijom  $\omega_p = -1,25 \omega_n$ , gde je  $\omega_p$  i  $\omega_n$  – ugaona brzina posude odnosno nosećeg diska,  $\text{s}^{-1}$ . Tipične brzine kuglica su  $2,5 - 4 \text{ m s}^{-1}$ . Postoji i posebno konstruisan planetarni mlin na kome se može nezavisno menjati brzina nosećeg diska do  $73 \text{ s}^{-1}$  (700 obrt.  $\text{min}^{-1}$ ) i brzina posuda do  $126 \text{ s}^{-1}$  (1200 obrt.  $\text{min}^{-1}$ ) (Martin i Gaffet 1990). Publikovano je dosta radova koji se odnose na problematiku matematičkog opisivanja rada ovog tipa mlina (Burgio i sar. 1991, Le Brun i sar. 1993, Abdellaoui i Gaffet 1995, Watanabe i sar. 1995, Iasonna i Magini 1996, Dallimore i McCormick 1996, Magini i sar. 1998).

Tip mlina, kao i parametri mlevenja (amplituda i frekvencija kod vibracionog mlina, brzina rotacije kod planetarnog mlina, maseni odnos kuglica prema prahu, veličina kuglica, stepen punjenja itd.) imaju bitan uticaj na efikasnost i prirodu prenosa mehaničke energije sa medijuma za mlevenje na prah. Kao posledica rasipanja (disipacije) mehaničke energije na čvrsto telo odvijaju se brojni paralelni procesi kao što su, plastična deformacija, lom i posledično, obrazovanje "svežih površina" i lokalni skok temperature, tj. pojava tzv. "vrelih tačaka". Ovi procesi zavise od vrste i veličine primenjene energije, osobina čvrstog tela, kao i od spoljnih uslova (temperatura, pritisak, atmosfera itd.). Jedan od osnovnih problema istraživanja mehanohemijskih procesa je kvantitativan pristup procesima prenosa i rasipanja mehaničke energije (Heinicke 1984). U sadašnjem trenutku, zbog velikog broja faktora koji utiču na mehanohemijske reakcije, uticaj uslova mlevenja je još nedovoljno razjašnjen i ova istraživanja su još uvek pretežno eksperimentalna, a uslovi mlevenja se odabiraju empirijski za konkretan sistem. Zato je od fundamentalnog značaja pitanje da li je moguće unapred odabrati uslove mlevenja za postizanje željene strukture ili proizvoda mehanohemijskog tretmana?

Energija predata praškastom materijalu tokom mlevenja odražava se na brzinu i put mehanohemijske reakcije kao i na krajnji proizvod mehanohemijskog tretmana. Na primer, kada se niobium-pentoksid,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , melje u vibracionom mlinu sa amplitudom 20 mm, dolazi do potpune amorfizacije početne monoklinične strukture. Sa produženjem vremena mlevenja, amorfna faza prelazi u stabilniju pseudoheksagonalnu fazu. S druge strane, kada se mlevenje radi sa većom amplitudom (50 mm), monoklinična struktura se direktno transformiše u pseudoheksagonalnu fazu, kao posledica, pretpostavlja se, manjeg broja udara većeg intenziteta (Ikeya i Senna 1987).

Veći broj eksperimentalnih istraživanja pokazao je da se potpuna amorfizacija metalnih sistema može posti-

ći samo za određene uslove mlevenja (Eckert i sar. 1988, Martin i Gaffet 1990, Park i sar. 1991, Padella i sar. 1991, Magini i sar. 1993, Chen i sar. 1993, Abdeilaoui i



Slika 5. Rendgenogrami Ni-50 at.%Mo prahova mehanički legiranih različito vreme u (a) horizontalnom kugličnom mlinu; (b) vibracionom mlinu i (c) planetarnom mlinu

Figure 5. XRD patterns of Ni-50 at.%Mo powders mechanically alloyed for various milling times in (a) horizontal ball mill; (b) vibratory mill and (c) planetary ball mill

Gaffet 1995). Na slici 5, prikazan je uticaj uslova mlevenja u tri različita mlina na mehanohemijjski tretman Ni-50 at.%Mo smeše prahova. U horizontalnom kugličnom mlinu reakcija ide u pravcu obrazovanja amorfnе faze (koju karakteriše široki, difuzan "breg" na  $2\theta \approx 43^\circ$ ). Kristalna faza nikla se razara u periodu mlevenja do ~95 h, a nakon toga se kristaliti Mo postepeno rastvaraju u amorfnoj matrici. Ovo rastvaranje je veoma sporo i potrebna su veoma duga vremena mlevenja za obrazovanje skoro potpuno amorfne faze (Zdujić i sar. 1992). Nasuprot tome, u vibracionom i planetarnom mlinu reakcija je znatno brža (Zdujić 1996). Rešetka Ni se razara već nakon 3 odnosno 5 h. Međutim, u vibracionom mlinu u uzorcima praha mlevenim 12 i 20 h uočava se nov oštar pik što ukazuje na prisustvo nove kristalne faze pored kristalnog Mo. Slično se dešava i u planetarnom mlinu s time što se nova kristalna faza pojavljuje nakon 20 h mlevenja. Kristalni Mo nije prisutan za vremena duža od 25 h. Znači da mehanohemijjska reakcija ide u pravcu obrazovanja neuređenog intermetalnog jedinjenja.

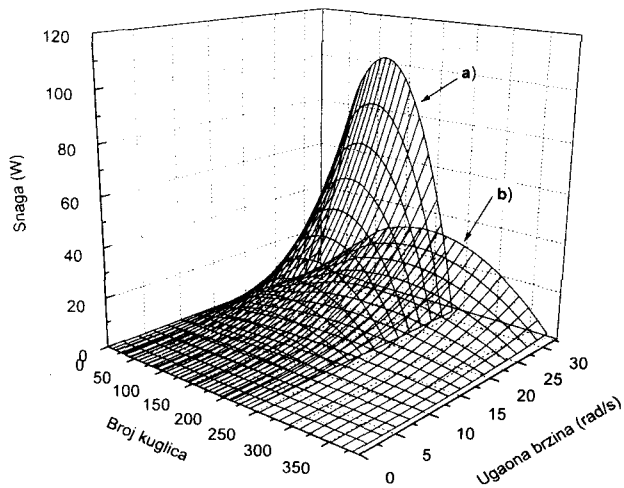
Smatra se da se amorfizacija odvija ispod izvesne predate snage a iznad minimalne energije po udaru. Ako je unesena energija suviše velika dešava se preterano zagrevanje, dok je minimalna energija po udaru određena zateznim naprežanjem čestica (Martin i Gaffet 1990). Izgleda da je predata mehanička snaga, definisana proizvodom energije i frekvencije sudara kuglice, karakterističan parametar odgovoran za faznu transformaciju indukovanu mlevenjem i stoga se predlaže da je treba navoditi uvek kada je to moguće u cilju poređenja različitih istraživanja (Gaffet i sar. 1995).

Za procenu snage predate praškastom materijalu u planetarnom mlinu predložen je sledeći izraz (Iasonna i Magini 1996):

$$P = P^* \frac{1}{2} m_k \omega_n^3 r_n^2 n_k, W;$$

gde je  $P^*$  – bezdimenzioni faktor efikasnosti koji zavisi od stepena punjenja posude kuglicama,  $m_k$ , i  $n_k$  – masa, kg, i broj kuglica i  $\omega_n$ , i  $r_n$  – ugaona brzina,  $s^{-1}$  i poluprečnik nosećeg diska, m. Primenjujući ovaj izraz za uslove ispitivanja u Institutu tehničkih nauka SANU (zapremina posude i prečnik kuglice:  $500 \text{ cm}^3$  i 13,4 mm, odnosno:  $220 \text{ cm}^3$  i 8 mm) dobijena je zavisnost predate snage od broja kuglica i brzine rotacije nosećeg diska tzv. "mapa mlevenja" (slika 6).

Ako istraživanja pokazuju da je predata snaga najvažniji parametar koji utiče na kinetiku i proizvod mehanohemijjskog tretmana, to pravljenje mape mlevenja za svaki konkretan tip mlina omogućava unifikaciju eksperimentalnih rezultata dobijenih nezavisno u različitim mlinovima. Predloženo je da se, kao alternativa komplikovanim modelovanjima različitih mlinova, konstruišu mlinovi koji omogućavaju neposredno merenje predate snage tokom mlevenja (Magini i sar. 1998). Čini se izvesnim da će komplementarni eksperimentalni i teorijski rad dovesti do zadovoljavajuće teorije mehanohemijjskih reaktora.



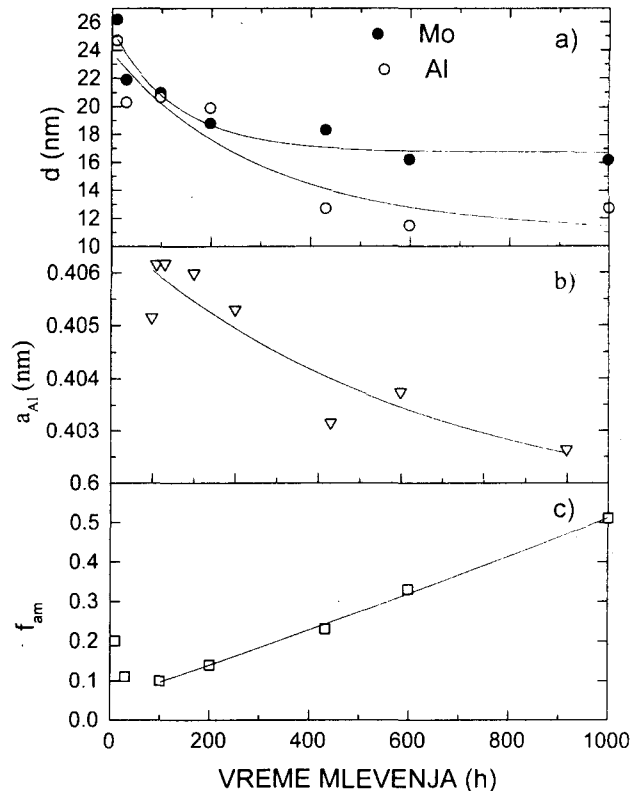
Slika 6. Predata snaga u planetarnom mlinu u zavisnosti od broja kuglica i ugaone brzine obrtanja nosećeg diska: (a) veličina posude 500 cm<sup>3</sup>, prečnik kuglica 13,4 mm; (b) veličina posude 220 cm<sup>3</sup>, prečnik kuglica 8 mm

Figure 6. Power absorption in a planetary ball mill as a function of ball number and rotation speed; (a) vial volume 500 ml, ball diameter 13.4 mm; (b) vial volume 220 ml, ball diameter 8 mm

### STRUKTURNE PROMENE TOKOM MEHANOHEMIJSKOG TRETMANA

U prethodnom poglavlju pokazano je da tokom mlevenja dolazi do strukturnih promena koje dovode do obrazovanja neuređene kristalne ili amorfne faze (slika 5). Strukturne promene se mogu kvantitativno pratiti na osnovu detaljne analize prahova posle različitih vremena mlevenja. Ilustrativan primer je mehaničko legiranje smeše prahova Al i Mo. Sa slike 7 vidi se da tokom mlevenja dolazi do (i) smanjenja veličine kristalita i Al i Mo, (ii) promene parametra rešetke Al (parametar rešetke Mo se ne menja) kao i do (iii) obrazovanja amorfne faze. Promena parametra rešetke Al je posledica rastvaranja Mo u Al rešetki i sledstveno obrazovanju presičenog čvrstog rastvora Al(Mo). Utvrđeno je da je ravnotežna rastvorljivost Mo u Al manja od 0,05 %, dok je ona kod mehanohemijski tretiranog praha Al-17 at.%Mo približno 2,4 at.%Mo (Zdujić i sar. 1991). Ovakvo povećanje rastvorljivosti karakteristično je za sve metalne sisteme podvrgnute mehanohemijskom tretmanu, čak i za metale koji se međusobno ne rastvaraju ni u tečnoj ni u čvrstoj fazi, npr. za sistem Fe-Cu (Uenishi i sar. 1992, Eckert i sar. 1993).

Posle 1000 h mlevenja struktura sistema Al-17 at.%Mo može se shvatiti kao nanokristalna: sastoji se iz kristalita Al veličine oko 13 nm, kristalita Mo veličine oko 16 nm i neuređene amorfne faze koja sačinjava oko 50% celokupne zapremine datog materijala. Za sastave praha sa nominalno većim sadržajem Mo, kristalna rešetka Al se, sa postupnim rastvaranjem Mo u njoj, posle određenog vremena mlevenja razara, tj. dolazi do kolapsa presičenog čvrstog rastvora (Zdujić i sar. 1994). Slična opažanja važe i za sistem Ni-Mo, (Zdujić i sar. 1993), s tom razlikom što je obrazovanje amorfne faze termodi-

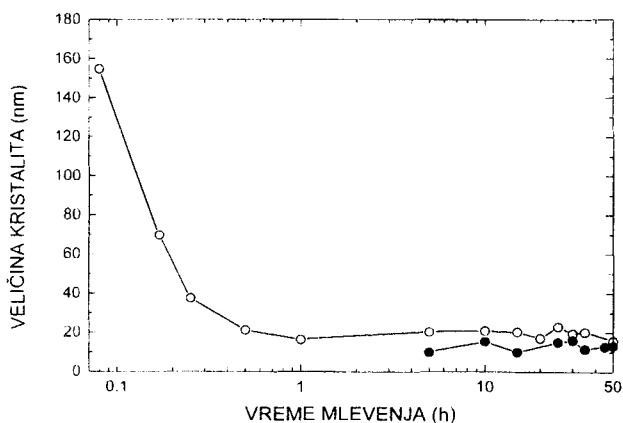


Slika 7. Strukturne promene tokom mehaničkog legiranja smeše Al-17 at.%Mo prahova: (a) veličina kristalita,  $d$ ; (b) parametar rešetke aluminijuma,  $a_{Al}$  i (c) zapreminski udeo amorfne faze,  $f_{am}$   
Figure 7. Structural changes during the mechanical alloying of Al-17 at.%Mo powder in a horizontal ball mill: (a) crystallite size,  $d$ ; (b) lattice parameter of aluminium,  $a_{Al}$ ; (c) amorphous volume fraction,  $f_{am}$

namički nešto pogodnije (entalpija mešanja za Al-Mo i Ni-Mo sistem su  $-4,9$  odnosno  $-7,3$  kJ mol<sup>-1</sup>).

Uopšteno, entalpija mešanja je jedan od najvažnijih kriterijuma za predviđanje težnje ka obrazovanju amorfne faze. Za sisteme koji brzo i lako stvaraju amorfne strukture, na primer, Cu-Zr, Co-Zr i Ni-Zr entalpija mešanja je  $-29$ ,  $-42$  odnosno  $-51$  kJ mol<sup>-1</sup>. Opširnije o amorfnim sistemima sintetizovanim mehaničkim legiranjem zainteresovani čitalac može naći u doktorskom radu autora ovog preglednog rada (Zdujić 1996). Čini se da se amorfizacija mehaničkim legiranjem, polazeći od smeše kristalnih prahova odvija u četiri stupnja: (i) obrazovanje veoma finog kompozitnog praha sa česticama koje se mogu shvatiti kao difuzioni parovi; (ii) obrazovanje čvrstih rastvora; (iii) kolaps presičenog čvrstog rastvora u amorfnu fazu i (iv) postepeno rastvaranje zaostalih kristalita u amorfnoj matrici.

Generalno, struktura materijala posle mehanohemijskog tretmana uvek je veoma narušena i neuređena bilo da je amorfna ili nanokristalna. Smanjenje veličine kristalita je možda najprepoznatljivija osobina mehanohemijskog tretmana. Brojni istraživači su opazili da srednja veličina kristalita bilo metala ili keramike opada tokom mlevenja (Cocco i sar. 1988, Enzo i sar. 1989,



Slika 8. Veličina kristalita u zavisnosti od vremena mlevenja  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha u planetarnom mlinu; (o)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (•) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 Figure 8. Crystallite size as a function of milling time of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder milled in a planetary ball mill; (o)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (•) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Hellstern i sar. 1989, Zdujić i sar. 1991, Zdujić i sar. 1992a, Šepelak i Buchal 1997, Tian i Atzmon 1999). Čini se da je zajedničko svim materijalima kod kojih ne dolazi do amorfizacije da se veličina kristalita smanjuje sa vremenom mlevenja dostižući neku minimalnu vrednost karakterističnu za dati materijal. Sa produženjem vremena mlevenja veličina kristalita ostaje nepromenjena i dalje smanjenje je, izgleda, teško ostvarljivo. Tipične veličine kristalita kod mehanohemijski dobijenih nanokristalnih materijala su 5 – 20 nm. Pored toga, pre otpočinjanja

mehanohemijske reakcije konstituenti po pravilu prvo smanjuju svoje kristalite do nanokristalnih veličina. Na slici 8 data je promena veličine kristalita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) praha sa vremenom mlevenja (Zdujić i sar. 1998). Početna procenjena veličina kristalita od oko 223 nm opada do približno 20 nm u periodu mlavenja –1 h. Tek sa produženjem mlevenja dolazi do hemijske reakcije o kojoj će biti reči u narednom poglavlju.

## MEHANOHEMIJSKE REAKCIJE

Tokom mehanohemijskog tretmana mogu se javiti različite hemijske reakcije čvrsto–čvrsto, čvrsto–tečno i čvrsto–gas. Prikaz brojnih mehanohemijskih reakcija – mehanički indukovanih reakcija dat je u literaturi (Lin i Nativ 1979, Heinicke 1984). Većina reakcija se može klasifikovati u jedan od sledećih tipova: (i) polimorfna transformacija, npr.  $\alpha$ -PbO (rombičan)  $\leftrightarrow$   $\beta$ -PbO (tetragonalan) (Senna 1985); (ii) reakcija sinteze, npr. ZnO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Zdujić i sar. 1992a); (iii) reakcija dekompozicije, npr. razlaganje karbonata MCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  MO + CO<sub>2</sub> (Lin i Nativ 1979) i (iv) reakcija zamene, npr. CuO + Ni  $\rightarrow$  Cu + NiO (McCormick 1995). Neki primeri reakcija dati su u tabeli 1.

Mehanohemijske reakcije su izuzetno složene i nedovoljno razjašnjene. Razlog verovatno leži u činjenici da se mehanička energija rasipa (disipira) preko brojnih elementarnih procesa, kao što su lokalni porast temperature, plastična deformacija i lom (fraktura). Smatra

Tabela 1. Materijali dobijeni mehanohemijskim tretmanom  
 Table 1. Materials prepared by mechanochemical treatment

No.	Polazni materijal	Proizvod	Tip mlina	Atmosfera	Mazivo	Reference
1	smeša Al sa 0, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75, 100 at.%Mo	nanokristalne/amorfne legure Al–Mo	horizontalni	argon	metanol	Zdujić i sar. 1991, Zdujić i sar. 1994
2	smeša Cu sa 50 at.%Zr	amorfna legura CuZr	planetarni	vazduh	–	Zdujić i Karanović 1992
3	smeša Ni sa 50 at.%Ti	amorfna legura NiTi	planetarni	argon	etanol	Krstajić i sar. 1997
4	smeša Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sa 60 mol.%TiO <sub>2</sub> ili Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	jedinjenje "amorfne" strukture Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	planetarni	vazduh	–	Jovalekić i sar. 1999
5	smeša ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , NiO i Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	kompleksan spinel formule Zn <sub>1,99</sub> Ni <sub>0,99</sub> Co <sub>0,03</sub> Cr <sub>0,25</sub> Mn <sub>0,09</sub> Sb <sub>0,55</sub> O <sub>4</sub>	planetarni	vazduh	–	Branković i sar. 1998 Zdujić i sar. 2000
6	smeša Ti (ili V, Cr, Mn) i C	nanokristalni TiC (ili VC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> C)	planetarni ili vibracioni	argon ili azot	–	Matteazzi i Caër 1991
7	smeša Mo i Si	nanokristalni kompozit Mo–Si	planetarni	argon	–	Gras i sar. 1999
8	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> (ili NiZr, NiZr <sub>2</sub> , Ni <sub>5</sub> Zr <sub>2</sub> )	amorfno/kristalno jedinjenje Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> (ili NiZr, NiZr <sub>2</sub> , Ni <sub>5</sub> Zr <sub>2</sub> )	vibracioni	argon	–	Chen i sar. 1993
9	CuCo <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	CuO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	vibracioni	vakuum	–	Castricum i sar. 1999
10	smeša CuO i Ti	nanokristalni Cu i TiO <sub>2</sub>	vibracioni	argon	toluen	Schaffer i McCormick 1990
11	Ti (ili Zr)	TiN (ili ZrN)	vibracioni	azot	–	Senna i Okamoto 1989
12	Ti (ili Zr)	nanokristalni TiO <sub>2</sub> (ili ZrO <sub>2</sub> )	vibracioni	kiseonik	–	Tausimi i sar. 1999

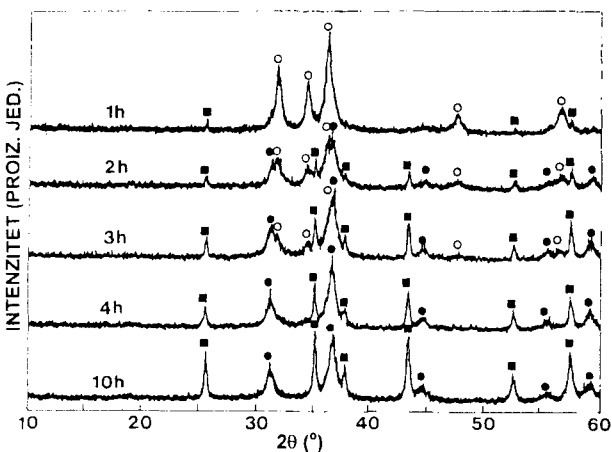


se da mehanohemijske reakcije pokazuju dražičije termodinamičko i kinetičko ponašanje u poređenju sa toplotnim reakcijama (Heinicke 1984). Glavna teškoća u matematičkom opisivanju mehanohemijskih reakcija je činjenica da se mnogi fenomeni odigravaju istovremeno i da povratno utiču jedan na drugi.

Ipak, veliki broj sakupljenih rezultata, po mišljenju autora ovog rada, omogućava nekoliko generalizacija za većinu mehanohemijskih reakcija: (i) reakcije indukovane mlevenjem odvijaju se u neravnotežnim uslovima, pri čemu krajnji proizvod zadržava neravnotežno stanje, tj. struktura je veoma narušena i to nanokristalna ili amorfna; (ii) potrebno vreme za dostizanje krajnjeg proizvoda jako zavisi od uslova mlevenja i (iii) pre otpočinjanja hemijske reakcije veličina kristalita konstituenata se smanjuje do nanokristalnih veličina.

Izvesno je da nekoliko fenomena ima važnu ulogu u odvijanju mehanohemijskih reakcija. To su: (i) permanentno lomljenje čestica i posledično obrazovanje atomski čistih ("svežih") površina koje su veoma reaktivne; (ii) permanentno slepljivanje i lomljenje čestica koje dovodi do obrazovanje veoma fine kompozitne strukture (za slučaj smeše prahova) u kojima se odigrava proces koji zavisi samo od brzine hemijske reakcije; (iii) generisanje velikog broja strukturnih defekata kao što su vakancije, intersticije i dislokacije i (iv) pojava visokoenergizovanih, lokalizovanih i kratkotrajnih mesta, tzv. "vrelih tačaka" u trenutku udara kuglice o prah.

Tipična mehanohemijska reakcija je sinteza, na primer, spinela:  $ZnO + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$ . Mehanohemijski tretman smeše prahova u ekvimolarnom stehiometrijskom odnosu rađen je u planetarnom mlinu u posudama od korunda zapremine  $500\text{ cm}^3$  sa sedamnaest kuglica od korunda prečnika 20 mm (Zdujić i sar. 1992a). Karakteristični rendgenogrami prahova posle različitih vremena mlevenja dati su na slici 9. Za smešu pre



Slika 9. Rendgenogrami smeše ZnO – 50 mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prahova posle različitih vremena mehanohemijskog tretmana u planetarnom mlinu; (O) ZnO; (●) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (■) korund

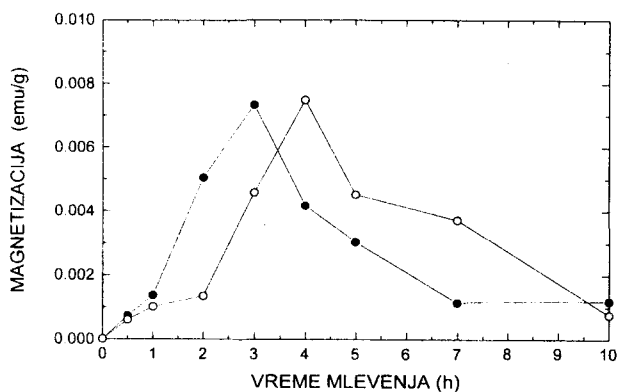
Figure 9. XRD patterns of a ZnO–50 mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder mixture for various times of mechanochemical treatment in a planetary ball mill; (O) ZnO; (●) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (■) korund

mehanohemijskog tretmana (rendgenogram nije prikazan) identifikovani su samo oštri pikovi dobro iskristalisane faze ZnO (prah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je amorfan). Posle 1 h mlevenja, ZnO pikovi se šire i njihovi intenziteti se smanjuju. Slabo izraženi pikovi se mogu pripisati korundu ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) koji, kao posledica habanja, potiče iz posude i kuglica. Posle 2 h, pored pikova ZnO i korunda pojavljuju se novi pikovi koji su pripisani fazi spinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Daljim mlevenjem intenziteti pikova ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao i korunda rastu, dok pikovi ZnO opadaju, a kao posledica odvijanja mehanohemijske reakcije i akumulacije zaprljanosti. U uzorku mlevenom 4 h, ZnO nije identifikovan i prisutne su samo faze ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i korund. S toga se može zaključiti da je reakcija obrazovanja spinela završena. Rendgenogrami uzoraka tretiranih duže vreme su suštinski isti kao uzorak 4 h, tj. nije identifikovana neka nova faza. Jedina uočena razlika je povećanje količine korunda sa porastom vremena mlevenja Tako, u uzorku mlevenom 10 h, intenziteti pikova ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i korunda su približno isti.

Mehanizam mehanohemijske reakcije obrazovanja spinela mogao bi grubo da se objasni na sledeći način. Intenzivno mlevenje generiše velika naprezanja u česticama praškastih konstituenata koje se lome obražujući sveže površine. Usitnjavanje i mešanje omogućava neposredan kontakt i slepljivanje ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jako neuređene međupovršine, obrazovane na ovaj način, mogu biti pogodna mesta nukleacije nove faze. Reakcija se odvija tako što se permanentnim lomljenjem uklanja novonastala faza omogućavajući, tako, ponovni kontakt između čvrstih reaktanata. Na taj način reakcija nije inhibirana i nastavlja se sve dok se potpuno ne utroše reaktanti. Izgleda moguće da je rast nove faze iniciran u trenutku udara kuglice. Međutim, velika zaprljanost praha sugerise da posude i kuglice od korunda nisu pogodne za intenzivno suvo mlevenje.

Na sličan način je realizovana mehanohemijska reakcija sinteze:  $NiO + Fe_2O_3 \rightarrow NiFe_2O_4$ , s tom razlikom što je mlevenje rađeno u posudama i sa kuglicama od čelika. Potpuna sinteza ferita, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, važnog feroelektričnog jedinjenja, ostvarena je mlevenjem do 35 h (Jovalekić i sar. 1995).

Interesantan primer mehanohemijske reakcije je mlevenje  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) praha. Ova reakcija je pobudila znatan interes zbog važnosti oksida gvožđa kao magnetnih materijala; da navedemo samo neke reference (Kaczmarek i Ninham 1994, Jiang i sar. 1996, Linderoth i sar. 1997, Wu i sar. 1999). Autor ovog preglednog rada i saradnici, su mehanohemijski tretman  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizovali u atmosferi vazduha i kiseonika korišćenjem planetarnog mlina. Ispitivan je uticaj vremena mlevenja i mase-nog odnosa kuglica prema prahu na transformaciju  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prethodni mehanohemijski tretman u vazduhu (Zdujić i sar. 1998) pokazao je da je parcijalni pritisak kiseonika dominantni parametar koji kontroliše reakciju:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Naime, čestim otvaranjem posude, tj. obnavljanjem atmosfere u posudi "svežom vazduhom",



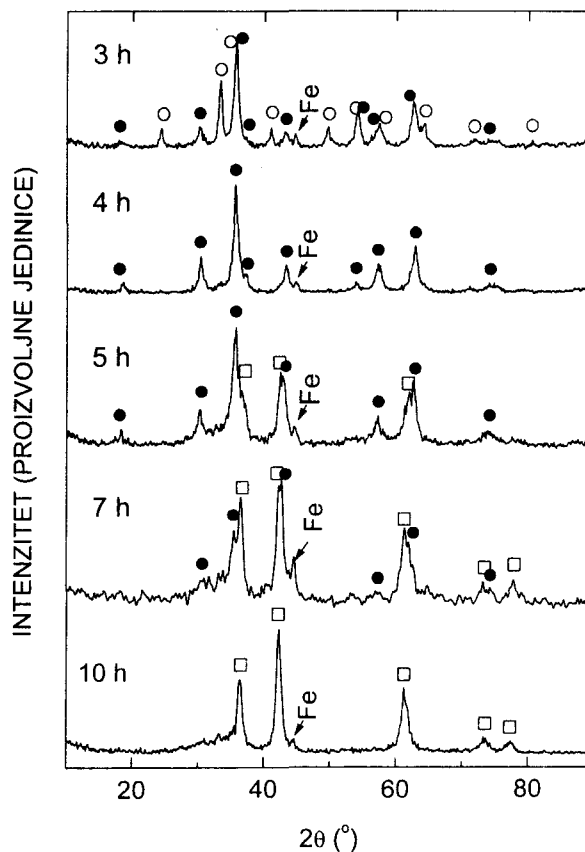
Slika 10. Magnetizacija u zavisnosti od vremena mlevenja  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  praha u planetarnom mlinu u (•) vazduhu i (o) kiseoniku (maseni odnos kuglica prema prahu = 40)

Figure 10. Magnetization of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder milled for various times in a planetary ball mill in (•) air and (o) oxygen (ball-to-powder mass ratio = 40)

reakcija se ne odigrava, dok je, s druge strane, mlevenjem u zatvorenoj posudi reakcija potpuna. Daljim radom (Zdujić i sar. 1999), utvrđeno je da se i u vazduhu i u kiseoniku pod odgovarajućim uslovima  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  potpuno transformiše u  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) i sa produženim mlevenjem u  $\text{FeO}$  (vistit). Zavisnost magnetizacije od dužine mlevenja prikazana je na slici 10, a rendgenogrami prahova na slici 11. Treba napomenuti da je mlevenje realizovano u tzv. "zatvorenim" uslovima, tj. posude nisu otvarane tokom naznačenih perioda mlevenja (svaka eksperimentalna vrednost predstavlja mlevenje početnog, netretiranog  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do naznačenog vremena). Za prah mleven u vazduhu magnetizacija raste do 3 h a za duža vremena opada (slika 10). Za prah mleven u kiseoniku kriva je slična, osim što je kao posledica većeg pritiska kiseonika, pomerena za oko 1 h. Izražen rast magnetizacije je posledica transformacije antiferomagnetske  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u feromagnetsku  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fazu, dok je smanjenje magnetizacije rezultat transformacije  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u  $\text{FeO}$  fazu (slika 11), koja je kao i  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  antiferomagnetska. Ovakvo dobijen  $\text{FeO}$  prah može se ponovo potpuno vratiti u  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ako se mlevenje radi u kiseoniku a atmosfera u posudi obnavlja na svakih 30 minuta (Zdujić i sar. 1999).

Ova istraživanja su pokazala da je za mehanohemijsku reakciju, pored atmosfere, važan *maseni odnos kuglica prema prahu*. Naime, ispod određenog masenog odnosa tj. ispod "praga snage" (predpostavljajući da predata snaga mlina po jedinici mase praha direktno zavisi od masenog odnosa) ne dolazi do transformacije  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Za mehanohemijski tretman rađen u atmosferi kiseonika sa masenim odnosima kuglica prema prahu 20 i 25,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ostaje netransformisan, dok za masene odnose 30 i 35, posle 5 h mlevenja, konverzija iznosi oko 40 odnosno 70%.

Pretpostavljeno je da se reakcije odvijaju po sledećoj jednačini:  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 12\text{FeO} + 3\text{O}_2$ . U pokušaju da se objasni ova mehanohemijska reakcija postavljena je hipotezu da se reakcija odvija u trenutku

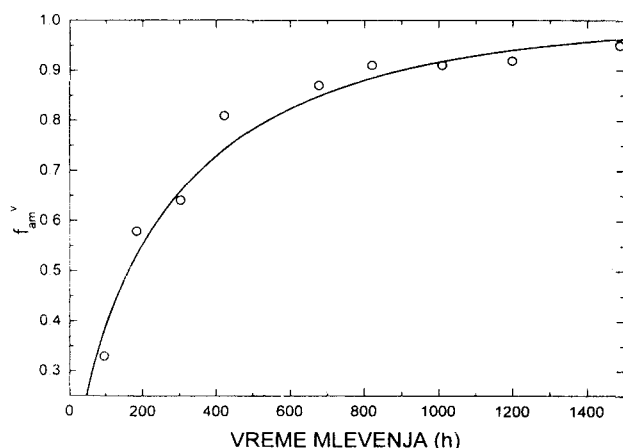


Slika 11. Rendgenogrami  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  praha mlevenog u planetarnom mlinu u kiseoniku; (o)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (•)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (■)  $\text{FeO}$  (maseni odnos kuglica prema prahu = 40)

Figure 11. XRD patterns of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders milled in oxygen for various times in a planetary ball mill; (o)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (•)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (■)  $\text{FeO}$  (ball-to-powder mass ratio = 40)

udara kuglice o prah preko pobuđenih (ekscitovanih) lokalizovanih mesta: u zapremini praha od oko  $10^{-11} \text{ m}^3$  oslobađa se toplota koja podiže temperaturu do oko  $10^3 \text{ K}$ . Ovako pobuđeno stanje se brzo gasi sa srednjom brzinom hlađenja većom od  $10^6 \text{ K s}^{-1}$ . Pored toga pretpostavljeno je da se adsorpcija kiseonika dešava na atomski čistim površinama, na taj način snižavajući parcijalni pritisak kiseonika (u posudama je uočen podpritisak), a da nanokristalna struktura povećava aktivnost konstitutivnih faza. Stabilnost faza se može pratiti u hipotetičkom faznom dijagramu  $p_{\text{O}_2} - T - a$ , gde je  $p_{\text{O}_2}$ , parcijalni pritisak kiseonika,  $T$  temperatura i  $a$  aktivnost (Zdujić i sar. 1999).

Istaživanja kinetike mehanohemijskih reakcija su malobrojna a, takođe, nisu sistematska. Međutim, iako mehanizam mehanohemijskih reakcija uglavnom nije poznat, (na primer, događanja na lokalnom nivou u trenutku udara kuglice o prah), ukupna kinetika može se pratiti u slučajevima kada reakcije nisu trenutne (eksplozivne). Na slici 12, prikazana je zavisnost udela amorfne faze od vremena mlevenja za Ni-Mo prah. Pokazano je da se kinetika obrazovanja amorfne faze može analizirati



Slika 12. Zapreminski udeo amorfne faze,  $f_{am}^v$  u Ni-50 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mehaničkog legiranja u horizontalnom kugličnom mlinu; puna linija: Džonson-Mel-Avrarijeva jednačina

Figure 12. Amorphous volume fraction,  $f_{am}^v$  in Ni-50 at.%Mo powders mechanically alloyed in a horizontal ball mill as a function of milling time; solid line is the Johnson-Mehl-Avrami equation

formalizmom koji se primenjuje za termijske reakcije u čvrstom stanju, tj. Džonson-Mel-Avrarijevom jednačinom:

$$X = 1 - e^{-kt^n}$$

gde je  $X$  – zapreminski udeo transformisan u vremenu  $t$ ,  $k$  – konstanta brzine reakcije,  $s^{-n}$ , i  $n$  – tzv. Avramijev eksponent koji zavisi od kinetike nukleacije i morfologije rasta nove faze. Korelisanjem eksperimentalnih podataka navedenom jednačinom određeni su kinetički parametri  $n = 0,70$  i  $k = 6,37 \cdot 10^{-5} s^{-0,7}$ .

Autor ovog rada je kinetiku nekoliko mehanohemijskih reakcija navedenih u literaturi takođe opisao Džonson-Mel-Avrarijevom jednačinom (neobjavljeni rezultati). Tako je za reakciju  $Ni + CuO \rightarrow Cu + NiO$  (Dallimore i McCormick 1996), koja je rađena u planetarnom mlinu sa različitim brzinama obrtanja nosećeg diska: 240; 270; 300; 330 obr  $min^{-1}$  određen Avramijev eksponent,  $n = 3,57, 2,25, 2,13$  i  $2,14$  i konstanta brzine reakcije,  $k = 7,5 \cdot 10^{-16}; 0,5 \cdot 10^{-9}; 3,1 \cdot 10^{-9}$  i  $6,8 \cdot 10^{-9} s^{-n}$ .

Za reakciju:  $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  (Mitov i sar. 1997) kinetički parametri su:  $n = 1,44$  i  $k = 1,21 \cdot 10^{-8} s^{-1,44}$  a za  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  (Mitov i sar. 1997):  $n = 0,83$  i  $k = 9,9 \cdot 10^{-5} s^{-0,83}$ .

Iz ovih primera vidi se da kinetički parametri zavise od konkretne mehanohemijske reakcije rađene sa datim parametrima mlina (mehanohemijskog reaktora). Iz teorije kinetike (termijskih!) reakcija u čvrstom stanju, poznato je da vrednost Avramijevog eksponenta može da ukaže na mehanizam date reakcije (Christian 1965). Tako bi vrednosti  $n = 0,70$  i  $0,83$  sugerisale da se nukleacija nove faze (amorfna NiMo odnosno  $\alpha-Fe_2O_3$  faza) dešava na granici kristalita dok bi  $n = 1,83$  ukazivao da nova faza, ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) raste iz kristalita  $Fe_3O_4$ , sa konstantnom brzinom nukleacije. Za reakciju  $Ni + CuO \rightarrow Cu + NiO$ , koja je rađena sa različitim brzinama obrta-

nja, posledično, različitim predatim snagama, bliske vrednosti  $n$  (osim za najmanji broj obrtaja) ukazuju na istovetan mehanizam reakcije: dvo-dimenzionalni rast nove faze sa opadajućom brzinom nukleacije. S druge strane, očigledan je porast konstante brzine reakcije sa povećanjem predate snage. S tim u vezi, postavlja se interesantno pitanje: kakva je zavisnost konstante brzine reakcije od predate mehaničke snage?

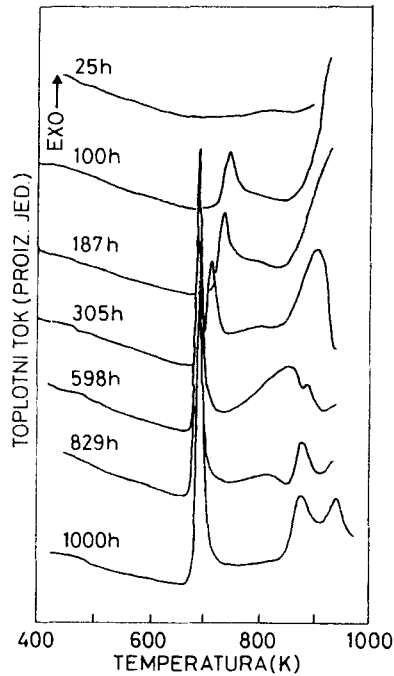
Zaključujući ovo poglavlje, autor je mišljenja da bi kinetička istraživanja mehanohemijskih reakcija mogla da budu jedan od mogućih pristupa rasvetljavanju fenomena koji se dešavaju tokom mehanohemijskog tretmana.

## NAKNADNI TERMIJSKI TRETMAN MEHANOHEMIJSKI DOBIJENIH PRAHOVA

Mehanohemijski tretman, kao što je već nekoliko puta istaknuto, proizvodi nanokristalne i/ili amorfne faze. Ovakva izrazito metastabilna stanja lako reaguju na povišenim temperaturama stoga se odgovarajuće ravnotežne faze mogu dobiti relativno jednostavno. Na primer, visokotemperaturno intermetalno jedinjenje  $Al_3Mo_3$  (tačka topljenja: 2123 K), koje se inače teško dobija konvencionalnim tehnikama livenja zbog izrazite razlike temperatura topljenja konstituenata Al i Mo, dobijeno je kontinualnim zagrevanjem mehanički legiranog Al-Mo praha do 1400 K (Zdujić i sar. 1991).

Brojni rezultati istraživanja pokazuju da mehanohemijski tretman može da služi kao *prekursorska tehnika* termijskim reakcijama u čvrstom stanju. Naknadni termijski tretman koristi se za (i) kompletiranje reakcije, npr. Mo-Si prah koji se posle mehaničkog legiranja sastoji iz faza Mo i  $MoSi_2$  je transformisan u jednofazni ( $MoSi_2$ ) materijal kontinualnim zagrevanjem do 900 °C (Schwarz i sar. 1992); (ii) prevođenje neuređene u dobro iskristalisanu fazu, npr. materijal  $La(NiCoAlMn)_5$ , koji se koristi za nikal-hidridne baterije, sintetizovan je mehaničkim legiranjem u amorfnom obliku, a žarenjem je iskristalisan u cilju poboljšanja elektrohemijskih osobina (Lenain i sar. 1997) i (iii) termijske reakcije, npr. mehanohemijski dobijen  $Fe_3O_4$  preveden je u  $\gamma-Fe_2O_3$  žarenjem u atmosferi vazduha na temperaturi 230 °C (Zdujić i sar. 1998), ili npr. termijska reakcija  $2FeCl_3 + 3CaO \rightarrow Fe_2O_3 + 3CaCl_2$  realizovana je u vakuumu na temperaturi 200 °C iz mehanohemijskog prekursora  $FeCl_3/CaO$  dobijenog mlevenjem u vibracionom mlinu smeše prahova  $FeCl_3$  i CaO u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu (Ding i sar. 1997).

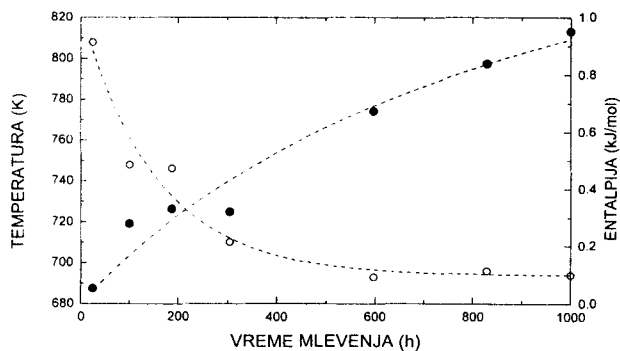
Struktura dostignuta mehanohemijskim tretmanom utiče na termijsko ponašanje prahova kao i na kinetičke parametre naknadne termijske reakcije (Zdujić i sar. 1993, Zdujić i sar. 1994). Ilustrativan primer promena termijskih osobina se vremenom mlevenja su neizotermne DSC krive Al-10 at.%Mo prahova mehanički legiranih različito vreme prikazane na slici 13. Za prah mleven 25 h, može se uočiti slabo izraženi egzotermni pik na oko 808 K koji ukazuje da su aluminijum i molibden u bliskom



Slika 13. DSC krive Al-10 at.%Mo prahova mehanički legiranih različito vreme u horizontalnom kugličnom mlinu (kontinualno zagrevanje uzoraka sa brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ )

Figure 13. DSC traces of Al-10 at.%Mo powders mechanically alloyed for various milling times continuously heated at a heating rate of  $20 \text{ K min}^{-1}$

kontakta tako da mogu da reaguju obrazujući jedinjenje  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ . Reakcija se najverovatnije odigrava na međupovršinama Al/Mo obrazovanim uzastopnim slepljivanjem čestica. Sa povećanjem vremena mlevenja pik postaje oštiji i pomera se ka nižim temperaturama (uzorci 187, 305 i 598 h). Na višim temperaturama mogu se uočiti drugi toplotni efekti koji odgovaraju reakciji obrazovanja jedinjenja  $\text{Al}_5\text{Mo}$  (Zdujić i sar. 1994). Zavisnost temperature reakcije (položaj pika) i entalpije obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  od vremena mlevenja data je na slici 14. Kao što se vidi, posle 600 h, temperatura na kojoj



Slika 14. Temperatura (o) i entalpija (•) obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  intermetalnog jedinjenja u DSC ćeliji za Al-10 at.%Mo prahove u zavisnosti od vremena mlevenja

Figure 14. Temperature (o) and enthalpy (•) of the formation of  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  intermetallic compound in mechanically alloyed Al-10 at.%Mo powders as a function of milling time

se odigrava reakcija obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  se ne menja, dok entalpija nastavlja da se uvećava ukazujući da se ukupna količina proizvoda reakcije, tj.  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  uvećava. Toplotno ponašanje je u neposrednoj vezi sa strukturnim promenama koje se dešavaju tokom mehaničkog legiranja. Razmatranjem difuzije molibdena u aluminijumu može se pokazati (Zdujić 1996) da je difuziono rastojanje Mo za temperature  $< 800 \text{ K}$ , oko  $1 \text{ nm}$ . Ovako mala difuziona rastojanja ukazuju da je najverovatnija reakcija obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  polimorfna transformacija amorfne faze. Procenjeni udeo amorfne faze u prahu mlevenom 1000 h iznosi oko 34% (Zdujić i sar. 1994).

### PRIMERI MATERIJALA DOBIJENIH MEHANOHEMIJSKIM TRETMANOM

U tabeli 1, dati su primeri različitih materijala sintetizovanih mehanohemijskim tretmanom zajedno sa odgovarajućom literaturom. Sledi kratak prikaz najvažnijih dobijenih rezultata i zapažanja.

**Primer 1: Mehaničko legiranje dva metala izrazito različitih temperatura topljenja** – Smeša prahova Al i Mo (temperature topljenja Al i Mo su  $660$  odnosno  $2623 \text{ }^\circ\text{C}$ ) u širokom opsegu polaznog sastava tretirana je sa izuzetno dugim vremenima mlevenja do 1000 h. Ravnotežne faze, tj. intermetalna jedinjenja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_6\text{Mo}_3$  i  $\text{AlMo}_3$  formirana su naknadnim termijskim tretmanom na znatno nižim temperaturama od njihovih temperatura topljenja. Zaprjlanost prahova je bila manja od 2 at.%Fe.

**Primer 2: Uticaj početne veličine čestica praha na proces mehaničkog legiranja** – Sistem Cu-Zr je karakterističan primer tzv. "lako amorfizujućih" legura, koji je dosta mehanohemijski tretiran. Analizirana su dva uporedna načina mlevenja sa istom početnom veličinom čestica praha Zr ( $d < 50 \text{ }\mu\text{m}$ ), a pri različitim početnim veličinama čestica praha Cu ( $d < 50 \text{ }\mu\text{m}$  odnosno  $315 < d < 500 \text{ }\mu\text{m}$ ). Pokazano je da veličina čestica praha ima mali uticaj na proces mehaničkog legiranja: pod uticajem intenzivnog mlevenja izrazito krupan, sferan prah Cu brzo se usitnjava u početnim vremenima mlevenja i dalji proces obrazovanja amorfne faze se odvija istovetno u obe smeše.

**Primer 3: Uticaj količine maziva na proces mehaničkog legiranja** – Mehaničko legiranje Ni i Ti rađeno je u cilju sinteze legure pogodne za nikal-hidridne baterije. Korišćene su posude od nerđajućeg čelika zapremine  $\sim 220 \text{ cm}^3$  sa 25 čeličnih kuglica prečnika  $8 \text{ mm}$ . Ispitivanja ovog sistema su pokazala važnost maziva kao tzv. "procesnog kontrolišućeg agensa". Pokazalo se da iznad određene količine maziva ne dolazi do mehaničkog legiranja dok, s druge strane, pri suviše maloj količini, prevladuje slepljivanje i dolazi do potpunog hladnog zavarivanja praha po kuglicama i zidovima posude. Obrnuti proces, "odlepljivanje" praha je moguće izvesti "pranjem" posude sa etanolom. Tokom ovakvog mlevenja, dobijene "prevlake" postepeno se otiru i prevode u alkoholnu suspenziju. Sušenjem suspenzije prah se "regeneriše". Za uspostavljanje balansa između lomljenja i slepljivanja čestica za date radne uslove, optimal-

na količina etanola bila je oko 15 kapi za 10 g praha. Dobljen je amorfni prah, koji je naknadnim žarenjem preveden u intermetalno jedinjenje.

Pod gotovo identičnim uslovima rađeno je i legiranje šestokomponentnog sistema nominalnog sastava  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{1.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ , koji se, takođe, koristi za Ni-hidridne baterije, s tom razlikom što je umesto etanola korišćen heksanol kao mazivo (Simičić i sar. 2001). Amorfna legura dobijena mehaničkim legiranjem je naknadno termijski tretirana u cilju dobijanja kristalnog intermetalnog jedinjenja na bazi  $\text{LaNi}_5$ . Zaprljanost praha je bila oko 1 at.%Fe. Dobijeno jedinjenje poseduje dobre elektrohemijske karakteristike što omogućava njegovu potencijalnu primenu za proizvodnju metal hidridnih baterija.

**Primer 4: Neravnotežno stacionarno stanje kao karakteristika mehanohemijskog tretmana** – Analizirana su dva uporedna mlevenja: u prvom, polazni materijal bila je smeša prahova  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu a u drugom, prethodno termijski sintetizovan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Pokazano je da se nakon nekog vremena, u oba slučaja: reakcijom sinteze:  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ili reakcijom polimorfne amorfizacije:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (kristalno)  $\rightarrow \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (amorfno), dobija gotovo identična veoma neuređena, skoro potpuno amorfna struktura (uzorak mleven 10 h). Ovo opažanje navodi na zaključak da bez obzira što sistem pre mlevenja može biti u različitom termodinamičkom stanju, tokom mlevenja prelazi u stacionarno neravnotežno stanje.

**Primer 5: Sinteza višekomponentnih kompleksnih jedinjenja** – Mlevenje smeše šest oksida, u cilju sinteze spinela, jedne od komponenata nelinearne varitorske keramike, izvedeno je u posudama zapremine  $500 \text{ cm}^3$  sa 40 ili 100 kuglica prečnika 13,4 mm, čime se predata snaga menja. Povećanjem broja kuglica predata snaga se približno dva puta povećava (slika 6). Na taj način reakcija je ubrzana približno dva puta. Međutim, u oba slučaja, u prahovima mlevenim 10 h se pored spinela nalazi u malim količinama i neproreagovani  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kao i Fe nastao otiranjem kuglica. Naknadni termijski tretman dovodi do kompletiranja reakcije i sređivanja kristalne rešetke već na temperaturi od  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nasuprot tome, polazeći od smeše nemlevenih oksida spinel se obrazuje tek na  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na sličan način je rađena sinteze katalizatora (jedinjenje perovskitske strukture  $\text{LaTi}_{0.5}\text{Mg}_{0.4}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ ) za reakciju sagorevanja metana (Petrović i sar. 2000). Katalitička aktivnost mehanohemijski dobijenog katalizatora je slična onome dobijenom termijskim tretmanom do temperatura  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Primer 6: Sinteze karbida** – Uopšteno, karbidi metala, dobijaju se na visokim temperaturama, tipično, u opsegu od  $1400$  do  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ , a u nekim slučajevima uz istovremenu primenu visokih pritisaka. Mlevenjem sledećih elemenata: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zr, Mo, Hf, Ta, W, Re, As i Si sa grafitom u određenom stehiometrijskom odnosu u atmosferi argona ili azota dobijeni su njihovi karbidi: TiC, VC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  itd. Mlevenje je rađeno u posu-

dama od volfram karbida ili čelika sa tipičnim vremenima mlevenja 24 h.

**Primer 7: Mehanička aktivacija kao prekursor naknadnoj reakciji** – Zbog svoje relativno male gustine,  $6,23 \text{ g cm}^{-3}$  i korozione postojanosti na visokim temperaturama,  $\text{MoSi}_2$  (tačka topljenja  $2293 \text{ K}$ ) je važan konstrukcioni materijal. Mlevenjem prahova Mo i Si dobijen je prekursor – veoma fini kompozitni prah. Mehanička aktivacija se ostvaruje smanjenjem veličine kristalita do:  $d_{\text{Mo}} \approx 54 \text{ nm}$  i  $d_{\text{Si}} \approx 34 \text{ nm}$ , kao i povećanjem površine kontakta reaktanata. Naknadnim postupkom samorasprostrućeg sagorevanja (o sintezi materijala ovom metodom zainteresivani čitalac se može upoznati u literaturi (Munir 1988)) dobijen je  $\text{MoSi}_2$ .

**Primer 8: Polimorfna transformacija kristalne u amorfnu fazu** – Mehanohemijski tretman intermetalnih jedinjenja  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ , NiZr, NiZr<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub> rađen je u posudi od volfram karbida sa kuglom od čelika čija je masa varirana od 0,1 do 1,0 kg i sa različitim amplitudama i frekvencijama oscilovanja. Temperatura posude je varirana od  $-190$  do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pokazano je da se potpuna amorfizacija – amorfno stacionarno stanje, ostvaruje samo za tačno definisane radne uslove: intenzitet mlevenja (definisano predatom količinom kretanja jedinici mase praha) i temperatura. Udeo amorfne faze raste sa povećanjem intenziteta mlevenja a opada sa povećanjem temperature.

**Primer 9: Reakcija dekompozicije** – Mlevenje  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  (malahit) rađeno je u vakuumu pod pritiskom  $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$  (posuda je bila povezana sa vakuum pumpom tokom mlevenja) do 200 h. Reakcija dekompozicije  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  praćena je rendgenskom strukturnom i termogravimetrijskom analizom. U početku mlevenja dolazi do smanjenja veličine kristalita, posle toga materijal se amorfizuje (uzorak 150 h) da bi uzorak mleven 200 h, sadržavao oko 66 % iskristalisane CuO faze.

**Primer 10: Reakcija zamene** – Nađeno je da se reakcija  $2\text{CuO} + \text{Ti} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{TiO}_2$  odvija postepeno kada se mlevenje radi sa toluenom kao mazivom, dok se pri suvom mlevenju, posle određenog vremena mlevenja (inkubacionog perioda) u toku koga se sistem prevodi u nanokristalno stanje, dešava trenutna reakcija samorasprostrućim sagorevanjem.

**Primer 11: Reakcija nitrogenovanja** – Mehanohemijski tretmanom Ti ili Zr u mehanoreaktoru sa kontrolisanom atmosferom  $\text{N}_2$  uz istovremenu kontrolu temperature do  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  realizovana je reakcija  $2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$  (ili  $2\text{Zr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{ZrN}$ ). Posle 6 h mlevenja stepen konverzije je oko 60 %.

**Primer 12: Reakcija oksidacije** – Kada se Ti ili Zr prah melje u mehanoreaktoru u kontrolisanoj atmosferi  $\text{O}_2$ , (neposredno merenje pritiska u posudi tokom mlevenja) posle nekoliko sati mlevenja detektovan je nagli pad pritiska kao posledica trenutne reakcije sagorevanja praha:  $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$  (ili  $\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$ ). Izražena deformacija i smanjenje veličine kristalita prethodi reakciji oksidacije. Mlevenje je produženo i posle reakcije oksidacije u cilju dobijanja nanokristalnog oksida.

## ZAKLJUČAK

Mehanohemija je danas predmet velikog interesovanja u svetu. Nagli interes za mehanohemiju počinje početkom osamdesetih godina XX veka, i podstaknut je otkrićem da se mlevenjem mogu sintetizovati amorfn i nanokristalni materijali. Čini se da je osnovni razlog velike znatiželje istraživača za ovu tehniku – jednostavnost sinteze novih materijala neobičnih, još nedovoljno proizvedenih, struktura. Drugi razlog je, svakako, saznanje da je mehanohemijskim putem moguće sintetizovati materijale koje je inače teško dobiti drugim metodama, npr. materijale visoke temperature topljenja kao što su karbidi i silicidi. Brojni radovi objavljeni u literaturi pokazali su da mehanohemijski postupci omogućavaju sintezu u čvrstom stanju najrazličitijih materijala kao npr. intermetalnih jedinjenja, legura međusobno nerastvornih elemenata i višekomponentnih složenih keramičkih jedinjenja. Pored toga, mehanohemijski tretman se koristi za dobijanje "prekursora" – materijala, koji je mehanički aktivan, tako da je naknadni termijski tretman znatno olakšan, tj. potrebne temperature za termijske reakcije se značajno snižavaju. Fenomeni koji se pojavljuju tokom mehanohemijskog tretmana su mnogobrojni i složeni. Zbog toga su mehanizmi mehanički indukovanih reakcija i s time u vezi, uticaj radnih parametara mlinova na njih još nedovoljno poznati. To zasada ograničava veću primenu mehanohemijskih metoda u komercijalnoj proizvodnji. Još jedan važan ograničavajući razlog je i zaprljanost prahova, koja može da bude bitna kod materijala gde se zahteva izuzetna čistoća i tačno definisana stehiometrija konstituenata. Matematička interpretacija procesa prenosa mehaničke energije, konstruisanje namenskih mlinova i rigorozna kontrola habanja medijuma za mlevenje možda su najvažniji pravci istraživanja u budućnosti.

## ZAHVALNOST

Istraživanja prikazana u ovome radu finansirana su od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije u periodu 1990.–2000. godine. Autor zahvaljuje prof. D. Poletiju i prof. D. Skali, obojici sa Tehnološko-metalurškog fakulteta, na korisnim primedbama i sugestijama tokom pisanja rada kao i M. Gavriloviću iz Instituta tehničkih nauka SANU, za pomoć pri izradi slika.

## LITERATURA

- [1] Abdellaoui M., Gaffet E., 1995, *Acta Metall. Mater.* 43, 1087
- [2] Avakumov E. G., 1986, *Mechanicheskie metody himicheskikh processov*, Nauka, Novosibirsk
- [3] Basset D., Mateazzi P., Miani F., 1994, *Mater. Sci. Eng.* A174, 71.
- [4] Benjamin J. S., 1970, *Metall. Trans.* 1, 2943.
- [5] Benjamin J. S., Volin T. E., 1974, *Metall. Trans.* 5, 1929.
- [6] Benjamin J. S., 1976, *Sci. Am.* 234, no. 5, 40.
- [7] Boldyrev V. V., 1990, *Mehanohimiya i mehanicheskaya aktivaciya tverdyh veshchestv*, SO AN SSSR, Novosibirsk.
- [8] Branković Z., Poletić D., Karanović Lj., Zdujić M., Jovalekić Č., 1998, VII konferencija srpskog kristalografskog društva, izvodi radova, Vrnjačka Banja, 10–12. Septembar, 50.
- [9] Brüning R., Altounian Z., Strom-Olson J. O., Schultz L., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 317.
- [10] Burgio N., Iasonna A., Magini M., Martelli S., Padella F., 1991, *Nuovo Cimento* 13, 459.
- [11] Castricum H. L., Bakker H., Poels E. K., 1999, *Mater. Sci. Forum* 312–314, 209.
- [12] Campbell S. J., Kaczmarek W. A., 1996, in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, vol. 2, G. J. Long and F. Grandjean (eds.), Plenum Press, New York, p. 273.
- [13] Chen Y., Bibole M., Le Hazif R., Martin G., 1993, *Phys. Rev. B* 48, 14.
- [14] Cocco G., Enzo S., Schiffrini L., Battezzati L., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 43.
- [15] Christian J. M., 1965, *The Transformation in Metals and Alloys*, 1st edn., Pergamon, Oxford.
- [16] Dallimore M. P., McCormick P. G., 1996, *Mater. Trans. JIM* 37, 1091.
- [17] Ding J., Tsuzuki T., McCormick P. G., 1997, *Nanostr. Mater.* 8, 739.
- [18] Dolgin B. P., Vanek M. A., McGory T., Ham D. J., 1986, *J. Non-Cryst. Solids* 87, 281.
- [19] Eckert J., Schultz L., Hellstern E., 1988, *J. Appl. Phys.* 64, 3224.
- [20] Eckert J., Holzer J. C., Krill III C. E., Johnson W. L., 1992, *J. Mater. Res.* 7, 1751.
- [21] Eckert J., Holzer J. C., Krill III C. E., Johnson W. L., 1993, *J. Appl. Phys.* 73, 2794.
- [22] Enzo S., Sampoli M., Cocco G., Schiffrini L., Battezzati L., 1989, *Phil. Mag.* B 59, 169.
- [23] Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z., Johnson W. L., 1990, *Metal Trans. A* 21A, 2333.
- [24] Fischer J. J., Weber J. H., 1990, *Adv. Mater. Proc.* no.10, 43.
- [25] Fleetwood M. J., 1986, *Mater. Sci. Technol.* 2, 1176.
- [26] Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N., 1995, *Mater. Trans. JIM* 36, 198.
- [27] Gilman P. S., Benjamin J. S., 1983, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13, 279.
- [28] Gras Ch., Gaffet E., Bernard F., Charlot F., Niepce J. C., 1999, *Mater. Sci. Forum* 312–314, 281.
- [29] Gutman E., 1997, *Mechanochemistry of Materials*, Cambridge International Science, Cambridge.
- [30] Hashimoto H., Watanabe R., 1990, *Mater. Trans. JIM* 31, 219.
- [31] Heinicke G., 1984, *Tribochemistry*, Akademie, Berlin.
- [32] Hellstern E., Schultz L., 1986, *Appl. Phys. Lett.* 48, 124.
- [33] Hellstern E., Fecht H. J., Fu Z., Johnson W. L., 1989, *J. Appl. Phys.* 65, 305.
- [34] Iasona A., Magini M., 1996, *Acta Mater.* 44, 1109.
- [35] Ikeya T., Senna M., 1987, *J. Mater. Sci.* 22, 2497.
- [36] Jiang J. Z., Zhon Y. X., Mrup S., Koch C. B., 1996, *Nanostruct. Mater.* 7, 401
- [37] Jovalekić Č., Zdujić M., Radaković A., Mitrić M., 1995, *Mater. Lett.* 24, 365.
- [38] Jovalekić Č., Zdujić M., Vulićević Lj., 1999, nepublikovani rezultati.
- [39] Kaczmarek W. A., Ninham B. W., 1994, *IEEE Trans. Magn.* 30, 732.
- [40] Kim M. S., Koch C. C., 1987, *J. Appl. Phys.* 62, 3450.
- [41] Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J. O., 1983, *Appl. Phys. Lett.* 43, 1983.
- [42] Koch C. C., 1989, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 19, 121.
- [43] Koch C. C., 1993, *Nanostruct. Mater.* 2, 109.
- [44] Krstajić N. V., Grgur B. N., Zdujić M., Vojnović M. V., Jakšić M. M., 1997, *J. Alloy. Comp.* 257, 245.
- [45] Kuhn W. E., 1984, in: *Metals Handbook*, vol. 7, 9th edn., American Society of Metals, Metals Park, Ohio, p. 56.
- [46] Le Brun P., Froyen L., Delaey L., 1993, *Mater. Sci. Eng.* A161, 75.
- [47] Lenain C., Aymard L., Salver-Disma F., Leriche J. B., Chabre Y., Tarascon J. M., 1997, *Solid State Ionics* 104, 237.
- [48] Lin I. J., Nadiv S., 1979, *Mater. Sci. Eng.* 39, 193.
- [49] Linderth S., Jiang J. Z., Mrup S., 1997, *Mater. Sci. Forum* 235, 205.
- [50] Lü L., Lai M. O., 1997, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic, Boston.

- [51] Magini M., Burgio N., Iasonna A., Martelli S., Padella F., Paradiso E., 1993, *J. Mater. Synth. Proc.* 1, 135.
- [52] Magini M., Calella C., Iasonna A., Padella F., 1998, *Acta Mater.* 46, 2841.
- [53] Martin G., Gaffet E., 1990, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 51, C4-71.
- [54] Matteazzi P., Caer G. L., 1991, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1382.
- [55] Maurice D. R., Courtney T. H., 1990, *Metall. Trans. A* 21A, 289.
- [56] McCormick P. G., 1995, *Mater. Trans. JIM* 36, 161.
- [57] Mitov I., Cherkazova-Zheleva Z., Mitrov V., 1997, *Phys. Stat. Sol. A* 161, 475.
- [58] Mizutani U., Lee C. H., 1990, *J. Mater. Sci.* 25, 399.
- [59] Munir Z. A., 1988, *Ceram. Bull.* 67, 342.
- [60] Öveçoglu M. L., Nix W. D., 1986, *Int. J. Powder Metall.* 22, 17.
- [61] Padella F., Paradiso E., Burgio N., Magini M., Martelli S., Iasonna A., 1991, *J. Less-Common Met.* 175, 79.
- [62] Park Y. H., Yamauchi K., Hashimoto H., Watanabe R., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Metall.* 38, 914.
- [63] Petrović S., Karanović Lj., Zdujić M., Terlecki-Baričević A., 2000, in: 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development, Book of Abstracts, vol. I, Halkidiki, Greece, June 6-9, p. 269.
- [64] Politis C., 1985, *Phys. B* 135B, 286.
- [65] Rigney D. A., 1988, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 18, 141.
- [66] Rydin R., Maurice D., Courtney T. H., 1993, *Metall. Trans. A* 21A, 175.
- [67] Schaffer G. B., McCormick P. G., 1990, *Metall. Trans. A* 21A, 2789.
- [68] Schultz L., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 15.
- [69] Schwarz R. B., Petrich R. R., Saw C. K., 1985, *J. Non-Cryst. Solids* 76, 281.
- [70] Schwarz R. B., Koch C. C., 1986, *Appl. Phys. Lett.* 49, 146.
- [71] Schwarz R. B., Hannigan J. W., Sheinberg H., Tiainen T., 1989, in: *Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Federation, Princeton*, vol. 21, p. 415.
- [72] Schwarz R. B., Srinivasan S. R., Petrovic J. J., Maggiore C. J., 1992, *Mater. Sci. Eng. A* 155, 75.
- [73] Shingu P. H., Huang B., Nishitani S. R., Nasu S., 1988, *Suppl. Trans. JIM* 29, 3.
- [74] Shingu P. H., Huang B., Kuyama J., Nishitani S. R., Nasu S., 1989, in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, E. Arzt and L. Schultz (eds.), *Deutsche Gesellschaft für Metallkunde*, p. 319.
- [75] Senna M., 1985, *Crystal Res. Technol.* 20, 209.
- [76] Senna M., Okamoto K., 1989, *Solid State Ionics* 32-34, 453.
- [77] Simić M., V., Zdujić M., Jelovac D. M., Rakin P. M., 2001, *J. Power. Sources* 92, 250.
- [78] Šepelak V., Buchal A., 1997, *Mater. Struct.* 4, 60.
- [79] Tausimi K., Botta W. J., Yavari A. R., 1999, *Mater. Sci. Forum* 312-314, 73.
- [80] Thiessen P. A., Mayer K., Heinicke G., 1966, *Grundlagen der Tribochemie*, Abh. Dtsch. Akad. Wiess, Berlin.
- [81] Tian H. H., Atzmon M., 1999, *Acta Mater.* 47, 1255.
- [82] Tkáčová K., 1989, *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier, Amsterdam.
- [83] Uenishi K., Kobayashi K. F., Nasu S., Hatano H., Ishihara K. N., Shingu P. H., 1992, *Z. Metallkd.* 83, 132.
- [84] Watanabe R., Hashimoto H., Lee G. G., 1995, *Mat. Trans. JIM*, 36, 102.
- [85] Weeber A. W., Bakker H., 1988, *Phys. B*, 153, 93.
- [86] Wu E., Campbell S. J., Kaczmarek W. A., Hofmann M., Kennedy S. J., Studer A. J., 1999, 312, 121.
- [87] Yavari A. R., 1995, *Mat. Trans. JIM* 36, 228.
- [88] Yermakov A. Ye., Yurchikov Ye. Ye., Barinov V. A., 1981, *Fiz. metal. metalloved.* 52, 1184.
- [89] Yermakov A. Ye., Barinov V. A., Yurchikov Ye. Ye., 1982, *Fiz. metal. metalloved.* 54, 935.
- [90] Zdujić M., Kobayashi K. F., Shingu P. H., 1990, *Z. Metallkd.* 81, 380.
- [91] Zdujić M., Kobayashi K. F., Shingu P. H., 1991, *J. Mater. Sci.* 26, 5502.
- [92] Zdujić M. V., Kobayashi K. F., Shingu P. H., 1992, *Z. Metallkd.* 83, 136.
- [93] Zdujić M. V., Milošević O. B., Karanović Lj. Č., 1992a, *Mater. Lett.* 13, 25.
- [94] Zdujić M. V., Karanović Lj., 1992, *V Jugoslovenski simpozijum o metalurgiji*, Beograd, s. 657.
- [95] Zdujić M., Skala D., Karanović Lj., Krstanović I., Kobayashi K. F., Shingu P. H., 1993, *Mater. Sci. Eng. A* 161, 237.
- [96] Zdujić M., Polet D., Karanović Lj., Kobayashi K. F., Shingu P. H., 1994, *Mater. Sci. Eng. A* 185, 77.
- [97] Zdujić M., 1996, *Doktorska disertacija: Strukturne i termijske karakteristike mehanochemijskog tretiranih metalnih prahova*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [98] Zdujić M., Jovalekić Č., Karanović Lj., Mitrić M., Polet D., Skala D., 1998, *Mater. Sci. Eng. A* 245, 109.
- [99] Zdujić M., Jovalekić Č., Karanović Lj., Mitrić M., 1999, *Mater. Sci. Eng. A* 262, 204.
- [100] Zdujić M., Polet D., Karanović Lj., Jovalekić Č., Branković Z., 2000, *VIII konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, Kragujevac*, 12 - 16. septembar, s. 74.

## PRILOG A: REČNIK POJMOVA ZA MEHANOHEMIJSKI TRETMAN PRAHOVA MLEVENJEM

Svrha ovog pojmovnika prevashodno je da istakne i objasni osnovne stručne termine korišćene u ovom radu, imajući u vidu priličnu terminološku "šarolikost" i nedoslednosti u literaturi o mehanochemijskom tretmanu prahova. U literaturi na engleskom jeziku za imenovanje različitih procesa mlevenja koriste se termini: mechanical alloying (u prevodu mehaničko legiranje) koji označava proces mlevenja smeše metalnih prahova (ponekad mada retko i keramičkih!); mechanical grinding (u prevodu mehaničko mrvljenje) za mlevenje jednod Komponentnog praha, najčešće intermetalnog jedinjenja, a da bi se istakla razlika od mlevenja smeše prahova; mechanical attrition (koji bi se mogao prevesti kao mehaničko otiranje), kada se govori o procesu smanjenja kristalita. U upotrebi je i termin comminution (u prevodu usitnjavanje, sprašivanje) umesto milling

(mlevenje). Smatramo da bi se svi ovi termini mogli svesti pod pojam - mehanochemijski tretman. Ruski i istočno evropski autori radije koriste termin mehanička aktivacija nego mehanochemijski tretman (mlevenjem).

Prema opštosti, možda bi se mogao uspostaviti sledeći poredak: mehanochemijski tretman ↓ mlevenje ↓ mehanička aktivacija ↓ mehanochemijska reakcija. Usvajajući ovu šemu, učinjen je pokušaj okvirnog razgraničenja i definisanja ovih pojmova. Svakako, sveobuhvatni i kritički pristup terminologiji za mehanochemijski tretman (mlevenjem) prahova zahteva novu studiju posvećenu ovoj problematici.

**AMORFNA STRUKTURA** (engl. amorphous structure) - nekristalna struktura, kod koje ne postoji uređenje na dugim rastojanjima.

**ČESTICA** (engl. particle) - (sitan) komadić materijala. Čestica se može sastojati iz jednog ili više kristala.

**DISPERZOID** (engl. dispersoid) - sitne i fino raspoređene čestice (uključici) relativno narastvornih konstituenata, vidljive u mikrostrukтури izvesnih legura.

**HLADAN RAD** (engl. cold working) – plastična deformacija ispod temperature rekristalizacije.

**HLADNO ZAVARIVANJE** (engl. cold welding) – vezivanje površina dva metala, uopšteno dejstvom spoljašnjeg pritiska uglavnom na sobnoj temperaturi.

**KRISTALIT** (engl. crystallite) – deo kristalnog zrna (kristala) sa koga se rendgenski zraci koherentno rasipaju. Između kristalita nema međuprostora.

**KOMPOZIT** (engl. composite) – uniformni materijal dobijen kombinacijom dva ili više materijala.

**MAZIVO** (engl. lubricant) – agens koji se u malim količinama dodaje prahu da bi se omelo (smanjio intenzitet) slepljivanje i hladno zavarivanje i na taj način uspostavio balans između lomljenja i slepljivanja čestica praha tokom mehaničkog legiranja.

**MEDIJUM ZA MLEVENJE** (engl. milling medium) – posuda i alat (kuglice ili valjak ili disk i prstenovi).

**MEHANIČKA AKTIVACIJA** (engl. mechanical activation) – mehanohemijski tretman praha ili smeše prahova s namerom da se izazvanim promenama u materijalu olakša ili pospeši kasniji proces, npr. da se snizi temperatura i/ili poveća brzina hemijske reakcije tokom naknadnog termijskog tretmana.

**MEHANIČKI INDUKOVANA REAKCIJA** (mechanically induced reaction) – videti mehanohemijska reakcija

**MEHANIČKO LEGIRANJE** (engl. mechanical alloying) – mlevenje smeše prahova, od kojih je bar jedan metalan, koje posle nekog vremena dovodi do obrazovanja kompozitnih čestica čiji sastav odgovara polaznom sastavu smeše prahova.

**MEHANOHEMIJSKA REAKCIJA** (engl. mechanochemical reaction) – reakcija koja se odvija pod uticajem mehaničke energije (mehanički indukovana reakcija) uz moguće sadejstvo temperature, tipično između konstituentna praha ili/i praha i gasne atmosfere.

**MEHANOHEMIJSKI TRETMAN** (engl. mechanochemical treatment) – fizičko-hemijske i hemijske promene (materijala) pod uticajem mehaničke energije.

**MEHANOPLAZMA** (engl. mechanoplasma) – hipotetičko, energetski najviše pobuđeno stanje u rasipanju (disipaciji) mehaničke energije tokom mehanohemijskog tretmana, čija je temperatura veća od  $10^4$  K.

**MEHANOREAKTOR** (engl. mechanoreactor) – aparatura, tj. mlin, u kojoj se hemijska reakcija izvodi pod uticajem mehaničke energije uz moguće sadejstvo toplote.

**MLEVENJE** (engl. milling) – mehanohemijski tretman jednog ili više prahova u mlinu.

**NANOKRISTALNA STRUKTURA** (engl. nanocrystalline structure) – sačinjena od kristalita koji su manji od 1000 nm.

**MLIN** (engl. mill) – aparatura za mehanohemijski tretman praha.

**POBUĐENO STANJE** (engl. excited state) – visoko-energetsko stanje, kratkog veka trajanja, kao što su. "vrela tačka" (videti)", sveža površina" (videti), migracija defekata kristalne rešetke, emisija elektrona, oslobađanje komponenti kristalne rešetke.

**PRAH** (engl. powder) – skup pojedinačnih čestica čija je veličina obično od 1 do 1000  $\mu$ m.

**REAKCIONO MLEVENJE** (engl. reactive milling) – mlevenje jednog ili više prahova tokom koga dolazi do hemijske reakcije; videti mehanohemijska reakcija.

**SVEŽA POVRŠINA** (engl. fresh surface) – veoma reaktivna površina kratkog veka trajanja, koja nastaje u trenutku lomljenja čestica praha. Uglavnom, čista površina bez adsorbovanog gasa.

**VRELA TAČKA** (engl. hot spot) – visokotemperaturno, lokalizovano mesto kratkog veka trajanja, uglavnom, kao posledica udara alata u prah.

**ZRNO** (engl. grain) – pojedinačni kristal u polikristalnoj mikrostrukтури, uključujući, ako su prisutni, dvojnike i subzrna.

#### KONSULTOVANA LITERATURA ZA PRILOG A:

- [1] Heinicke G., 1984, Tribochemistry, Academic, Berlin.
- [2] Karanović Lj., 1996, Primenjena kristalografija. Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- [3] Metals Handbook, 1984, vol. 7, Powder Metallurgy: Terms and Definitions, 9th ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- [4] Metals Handbook, 1984, vol. 9, Metallography and Microstructures: Terms and Definitions, 9th ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- [5] Parker S. P., (ed-in-chief), 1984, Dictionary of Scientific and Technical Terms, 3th ed., McGraw-Hill, New York.
- [6] Van Vlack L. H., 1985, Elements of Materials Science and Engineering, 5th. ed., Addison-Wesley, Reading.

## SUMMARY

### MECHANO-CHEMICAL TREATMENT OF INORGANIC MATERIALS

(Review paper)

Miodrag V. Zdujić

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade

Mechanochemical treatment implies as the milling of one or more powders in various types of mills. This paper reviews the main aspects of mechanochemical treatment such as: (a) commonly used milling units – attrition mills, vibrating mills, horizontal ball mills and planetary mills as well as the influence of milling parameters on the rate and products of mechanochemical treatment; (b) mechanical alloying, the process of permanent fracture and coalescence of powder particles; (c) structural changes leading to the formation of very disordered, typically nanocrystalline and amorphous metastable structures, and (d) mechanochemical reactions – mechanically induced reactions which take place under non-equilibrium conditions.

Key words: Mechanochemical treatment • Milling • Mechanical alloying • Mechanochemical reactions • Nanocrystalline materials • Ključne reči: Mehanohemijski tretman • Mlevenje • Mehaničko legiranje • Mehanohemijske reakcije • Nanokristalni materijali •