P2 14839

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

OLIVERA B. MILOŠEVIĆ

RAZVOJ MIKROSTRUKTURE I KRISTALNIH FAZA TOKOM SINTEROVANJA VIŠEFAZNIH MATERIJALA NA BAZI Zn0 I NJIHOV UTICAJ NA FORMIRANJE NELINEARNIH STRUJNO-NAPONSKIH KARAKTERISTIKA

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

BEOGRAD, 1993.

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
„СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ" - БЕОГРАД
И. Бр. 99006

SADRŽAJ

PREDGOVOR i
UVOD 1

1. TEORIJSKI DEO 5

1.1. Metode sinteze keramičkih materijala 5
1.1.1. Konvencionalne metode sinteze-reakcije u čvrstoj fazi 5
1.1.1.1. Problemi vezani za sintezu keramičkih materijala konvencionalnim metodama 5

1.1.2. Hemijske metode sinteze materijala-reakcije u tečnoj fazi 6
1.1.2.1. Precipitacija iz homogenog rastvora 8
1.1.2.2. Prisilna hidroliza rastvora metalnih soli 8
1.1.2.3. Precipitacija uz kontrolisano oslobadjanje anjona 8
1.1.2.4. Hidrolitičko razlaganje metalnih kompleksa 10
1.1.2.5. Precipitacija u višekomponentnim sistemima 11
1.1.2.6. Sol-gel metoda 12
1.1.2.7. Uparavanje rastvora i suspenzija 15
1.1.2.8. Kontrolisano sušenje rastvora i precipitata 16

1.1.3. Hemijske metode sinteze materijala-homogene reakcije u gasnoj fazi 17
1.1.3.1. Formiranje čestica u gasnoj fazi 17
1.1.3.2. Rast čestica 18

1.1.4. Hemijske metode sinteze materijala-heterogene reakcije u gasnoj fazi 18
1.1.4.1. Reakciono raspršivanje 19
1.1.4.2. Reakcije u fluidizovanom sloju 22
1.1.4.3. Reakcije u aerosolima 22
1.1.4.4. Hidrotermalna oksidacija 22

1.2. Višekomponentni materijali na bazi ZnO koji poseduju nelinearne osobine 23
1.2.1. Progres u tehnologiji ZnO nelinearne keramike 31
1.2.1.1. Model domaćina - gosta 35
1.2.1.2. Hemijske metode sinteze praha nelinearne (varistorske) keramike na bazi ZnO 36

1.2.2. Ispitivanje mikrostrukture i relevantni modeli 40
1.2.2.1. Konstituenti mikrostrukture 41
1.2.2.2. Raspodela konstituenata 42
1.2.2.3. Morfologija intergranularnog sloja 43

1.2.3. Poreklo nelinearnih karakteristika 46
1.2.3.1. Model duple Šotki barijere 47
1.2.3.2. Defektni model granice zrna ZnO 47
1.2.3.3. Difuzija i hemijska interakcija tokom električnog udara 49
1.2.3.4. Difuzija i hemijska interakcija tokom toplotnog tretmana 51

1.2.4. Teorija provodjenja u višekomponentnim sistemima na bazi ZnO 53

2. EKSPERIMENTALNI RAD 55

2.1. Dobijanje praha 55
2.1.1. Dobijanje praha kompleksnog polaznog sastava metodom reakcija u čvrstoj fazi 55

2.1.2. Dobijanje praha metodom reakcija u tečnoj fazi 57
2.1.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija 57
2.1.2.2. Metoda koprecipitacije 58
2.1.2.3. Metoda rastopa kristalohidrata 58

2.1.3. Sinteza praha metodom reakcionog raspršivanja 59
2.1.3.1. Osnovni princip metode reakcionog raspršivanja 59
2.1.3.2. Opis eksperimentalnog postrojenja i tehnike merenja 60
2.1.3.3. Dobijanje praha metodom reakcionog raspršivanja 61

2.1.4. Konverzija do oksida 63

2.1.5. Homogenizacija i mehanička aktivacija praha 63

2.2. Karakterizacija praha 63
2.2.1. DT i TG analize polaznih prahova 64

2.2.2. Rö analiza prahova 64

2.2.3. Analiza raspodele veličina čestica praha i morfologije praha 64

2.3. Konsolidacija praha 65
2.3.1. Presovanje praha 65

2.3.2. Sinterovanje uzoraka 66

2.4. Karakterizacija sinterovanih uzoraka 66
2.4.1. Rö analiza sinterovanih uzoraka 66

2.4.2. Mikrostrukturna analiza 66

2.4.3. Analiza metodom elektronske paramagnetne rezonance (EPR) 66

2.4.4. Energetska disperziona analiza x-zraka (EDAX) 67

2.4.5. Električne karakteristike 67
2.4.5.1. Odredjivanje električnih karakteristika uzoraka malih dimenzija (<8mm) 67
2.4.5.2. Odredjivanje električnih karakteristika uzoraka velikih dimenzija 68

3. REZULTATI 69

3.1. Termijska analiza prahova 69
3.1.1. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi 69

3.1.2. Prahovi dobijeni metodama reakcije u tečnoj fazi 70

3.1.3. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja 71

3.2. Rö analiza prahova 73
3.2.1. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi 73

3.2.2. Prahovi dobijeni metodom reakcije u tečnoj fazi 74
3.2.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija 74
3.2.2.2. Metoda koprecipitacije 77
3.2.2.3. Metoda rastopa kristalohidrata 78
3.2.2.4. Uticaj temperature kalcinacije praha na razvoj faza 79
3.2.2.5. Uticaj mehaničke aktivacije praha na razvoj faza 79

3.2.3. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja 80

3.3. Raspodela veličina čestica praha i analiza morfologije čestica 83
3.3.1. Raspodela veličina čestica oksida 83

3.3.2. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi 85

3.3.3. Prahovi dobijeni metodama reakcije u tečnoj fazi 85
3.3.3.1.Uticaj mehaničke aktivacije praha 1A na raspodelu veličina čestica 85

3.3.4. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja 87

3.4. Mikrostruktura sinterovanih uzoraka 91
3.4.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida 91
3.4.1.1. Slobodne i prelomne površine 91
3.4.1.2. Polirane površine 91
3.4.1.3. Hemijski nagrizane površine 92

3.4.2. Uzorci na bazi praha dobijenog hemijskim postupcima sinteze (reakcijom u tečnoj fazi) 94
3.4.2.1. Uticaj temperature sinterovanja 94
3.4.2.2. Uticaj vremena sinterovanja 98
3.4.2.3. Uticaj koncentracije aditiva 102
3.4.2.4. Uticaj mehaničke aktivacije praha (uzorci na bazi praha 1A) 103

3.5. Kristalografski sastav sinterovanih uzoraka 104
3.5.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida 104

3.5.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 106
3.5.2.1. Uticaj temperature sinterovanja 106
3.5.2.2. Uticaj temperature kalcinacije praha 107
3.5.2.3. Uticaj izotermskog vremena sinterovanja 107
3.5.2.4. Uticaj mehaničke aktivacije praha 108

3.6. Kvalitativna i semikvantitativna analiza sinterovanih uzoraka 109
3.6.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida 109

3.6.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 111
3.6.2.1. Analiza uzoraka na bazi praha 1A-1F 111
3.6.2.2. Analiza uzoraka na bazi praha 1A pri izotermskim uslovima sinterovanja 112
3.6.2.3. Analiza uzoraka na bazi praha 1D pri izotermskim uslovima sinterovanja 114

3.7. Analiza metodom elektronske paramagnetne rezonance (EPR) 115
3.7.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi 115

3.7.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 116

3.8. Električne karakteristike 118
3.8.1. Polje proboja 118
3.8.1.1. Polje proboja uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi 118
3.8.1.2. Polje proboja uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 119

3.8.2. Koeficijenti nelinearnosti 123
3.8.2.1. Koeficijenti nelinearnosti uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi 123
3.8.2.2. Koeficijenti nelinearnosti uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 124

3.8.3. K-J karakteristika 127
3.8.3.1. K-J karakteristika uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi 127
3.8.3.2. K-J karakteristika uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi 129

3.8.4. Električne karakteristike uzoraka dobijenih metodom reakcionog raspršivanja 130

4. DISKUSIJA REZULTATA 131

4.1. Razvoj faznih oblika pri sintezi praha kompleksnog polaznog sastava 131
4.1.1. Sinteza praha reakcijom u čvrstoj fazi mehaničke smeše oksida 131
4.1.1.1. Formiranje faze tipa pirohlora u prahovima 133
4.1.1.2. Formiranje faze tipa spinela u prahovima 136
4.1.1.3. Kristalizacija Bi_2O_3 faze 137

4.1.2. Sinteza praha kompleksnog polaznog sastava reakcijom u tečnoj fazi 138
4.1.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija 138
4.1.2.2. Metoda koprecipitacije 140

4.1.3. Sinteza praha kompleksnog polaznog sastava reakcijom u dispergovanom sistemu (metoda reakcionog raspršivanja) 140

4.2. Razvoj mikrostrukture tokom sinterovanja 142
4.2.1. Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju tokom razvoja mikrostrukture 143

4.2.2. Priroda reakcija izmedju oksida i faza 145

4.2.3. Kristalografija i sastav faze zrna cink oksida 146
4.2.3.1. Rast zrna ZnO 148
4.2.3.2. Uticaj substituenata i koncentracije aditiva na rast zrna ZnO 150
4.2.3.3. Uticaj početne veličine čestice praha 152

4.2.4. Kristalografija i sastav spinelne faze 153

4.2.5. Kristalografija i sastav intergranularne faze 156

4.3. Korelacija mikrostruktura-električne osobine 158
4.3.1. Uticaj uniformnosti strukture na električne osobine ZnO varistorske keramike 160
4.3.1.1. Uticaj raspodele veličine zrna na električne osobine 160

4.4. Korelacija hemijski sastav-električne osobine 161

4.5. Uticaj načina dobijanja praha na oblik strujno-naponske karakteristike 165

ZAKLJUČAK 167

LITERATURA

PRILOG

PREDGOVOR

Savremena dostignuća nauke i tehnologije nametnula su potrebu za razvojem novih materijala specifičnih namena što je neminovno dovelo do razvoja novih metoda sinteze.

Višekomponentni materijali na bazi cink oksida predstavljaju novu klasu materijala u elektronici i energetici koji se odlikuju visokom nelinearnošću strujno-naponske karakteristike. Kontrolisana mikrostruktura, odnosno, fazni sastav ovih materijala predstavlja suštinski problem u dobijanju zahtevanih elekričnih karakteristika, koji je u okviru ovog rada rešavan sa aspekta različitih metoda sinteze praha kompleksnog polaznog sastava reakcijama u čvrstoj i tečnoj fazi i disperznom sistemu.

Ova doktorska disertacija je radjena u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Odeljenju za nauku o materijalima u okviru istraživanja finansiranih od strane Državnih fondova za nauku i tehnologiju, kroz niz projekata realizovanih na proučavanju sinteze novih materijala savremenim metodama procesiranja praha. Tematika ovog rada, kao i niz istraživačkih pravaca obuhvaćenih njime, valorizovani su pod neposrednim rukovodjenjem prof. dr Dragoljuba Uskokovića u čijoj sam nesebičnoj pomoći istovremeno nalazila dragocenu i značajnu ličnu podršku.

Doktorska disertacija je realizovana pri Katedri za materijale Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Andreji Valčiću i prof. dr Ljiljani Kostić-Gvozdenović, koji su kroz korisne savete i sugestije doprineli kompletnijem sagledavanju problema obuhvaćenih ovim radom.

Posebno mesto pripada čoveku koji je u velikoj meri uticao na moje naučno opredeljenje i uvodjenje u naučnoistraživački rad iz oblasti materijala, akademiku Momčilu M. Ristiću. To me obavezuje na izuzetnu zahvalnost i poštovanje.

Kompleksnost problema postavljenog ovim radom, vezano za sintezu praha i analizu strukture sinterovanih materijala uključila je angažovanje većeg broja eminentnih stručnjaka i saradnika čija je pomoć bila od velikog značaja. Zahvalnost dugujem prof. dr Mariji Trontelj iz Instituta "Jožef Štefan", Ljubljana, dr Nikolaju G. Kakazeju i k.t.n. Marini M. Vlasovoj iz Instituta za probleme nauke o materijalima Ukrajinske akademije nauka, Kijev, dr Dejanu Poletiju i mr Dušanki Vasović sa Katedre za opštu i neorgansku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Ljiljani Karanović sa Katedre za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Vladimiru Petroviću sa Pedagoško-tehničkog fakulteta u Čačku.

Veliku pomoć pri realizaciji rada pružili su mi takodje i dr Magdalena Tomašević-Čanović, Institut za ispitivanje nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, dr Petar Kostić, Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu, dipl.ing. Zlatoje Zdravković, Elektrotehnički institut "Nikola Tesla", Beograd i dipl.ing. Rajko Vasiljević, Institut za aluminijum, KAP, Podgorica.

Podršku, razumevanje i nesebičnu pomoć dugujem svojoj porodici i svom suprugu i kolegi dipl. ing. Vladimiru Miloševiću.

Posebna zahvalnost pripada onima koji su ovaj rad doveli do finalnog oblika: Draganu Tasiću, tehničkom saradniku ITN SANU za obradu dijagrama i Mirjani Stojanović, sekretaru organa upravljanja Matematičkog instituta SANU, za računarsku obradu teksta.

Prof. dr Ljubomiru Vulićeviću, mr Čedomiru Jovalekiću, mr Miodragu Zdujiću, dipl. ing. Zorici Milosavljević, kolegama iz Instituta tehničkih nauka SANU i ostalima, koji nisu ovde pomenuti, a koji su na bilo koji način pomogli u radu, najtoplije se zahvaljujem.

U V O D

Rad predstavlja nastavak dosadašnjih istraživanja iz oblasti višekomponentnih materijala na bazi ZnO - Bi_2O_3 - MO, koji poseduju veliku nelinearnost strujno-naponske karakteristike. Nelinearno ponašanje sistema, koje se opisuje izrazom:

$$J=C\cdot K^{\alpha}$$

gde je J-gustina struje,
K-električno polje,
α-koeficijent nelinearnosti definisan kao d(logJ)/d(logK),
C-konstanta,

javlja se dodavanjem cink oksidu jona sa većim jonskim radijusom od radijusa katjona osnovne faze, koji obrazuju intergranularni sloj na granici zrna. Dodavanje oksida prelaznih metala, kao što su oksidi kobalta ili mangana, omogućuje značajan porast koeficijenta nelinearnosti, dok oksidi nikla ili hroma povećavaju stabilnost strujno-naponske karakteristike.

Mikrostruktura višekomponentnih sistema na bazi ZnO sa malim sadržajem aditiva obrazuje se u procesu reakcionog sinterovanja sa tečnom fazom. Na njeno formiranje utiču uslovi sinterovanja: temperatura, obzirom na termički aktivirane procese koji se dešavaju tokom sinterovanja višekomponentnih sistema (difuzija, obrazovanje tečne faze) i termički aktivirane hemijske reakcije izmedju polaznih oksida (obrazovanje pirohlora, spinela, polimorfne transformacije Bi_2O_3, supstitucija rešetke ZnO); zatim vreme sinterovanja i brzina hladjenja, izbor aditiva i sl.

U višekomponentnim sistemima na bazi ZnO razvoj faza, odnosno mikrostrukture, odvija se kroz nekoliko paralelnih procesa koji se interferiraju. Pri tome je proces sinterovanja dominirajući za obrazovanje faze-zrna ZnO, dok je obrazovanje faza intergranularnog sloja rezultat reagovanja polaznih komponenti u čvrstoj i tečnoj fazi. Termički aktivirano difuziono kretanje unutrašnjih defekata cink oksida i katjona aditiva utiču na formiranje čvrstih rastvora na bazi osnovnih konstituenata.

Nelinearnost strujno-naponske karakteristike, koja je evidentna kod višekomponentnih sistema na bazi ZnO sa malim sadržajem aditiva, direktno je korelisana rezultujućom mikrostrukturom. Polazeći od mehanizama formiranja nelinearnog efekta, kao i od mehanizama formiranja mikrostrukture, nestehiometrija faze ZnO i hemija granice zrna ZnO, fazni sastav intergranularnog sloja i homogenost mikrostrukture predstavljaju polazne hipoteze na kojima se baziraju istraživanja u ovoj oblasti i u najvećoj meri oni opredeljuju naredne istraživačke pravce.

Kada je u pitanju nestehiometrija ZnO, poznato je da ZnO predstavlja poluprovodnik n-tipa, kod koga je hemijska veza metal-kiseonik vrlo nestabilna, i narušava se pri neznatnim spoljašnjim uticajima, što dovodi do nestabilnosti specifične električne provodnosti i omogućava kontrolisanje naelektrisanja stehiometrijom. Evidentno je da koncentracija defekata zavisi od tretmana uzorka i delimično je osetljiva na temperaturu i parcijalne pritiske gasova cinka i kiseonika u okolini.

Kontrolisanje defektne strukture može se izvoditi termički ili hemijski, kroz odgovarajuću supstituciju jona. Poznato je da trovalentni supstituenti, kao što su npr. Al^{3+}, Ga^{3+} itd. obrazuju čvrste rastvore sa ZnO i povećavaju provodnost ZnO.

Sa druge strane, supstituenti tipa Co_3O_4 i MnO_2, sa nešto manjom energijom aktivacije eksitacije elektrona, ne utiču samo na povećanje provodnosti ZnO, koliko na obrazovanje i visinu potencijalne barijere na granici zrna u interakciji sa unutrašnjim defektima ZnO. Komponente koje substituišu zrno ZnO imaju efekta i na rast zrna.

Zbog činjenice da je potencijalna barijera u oblasti predproboja veoma osetljiva na prisustvo pokretnih nosilaca naelektrisanja, odredjeni zahtevi pri tome se odnose i na formiranje intergranularnog sloja koji predstavlja dodatne puteve provodjenjnu i onemogućuje slobodnu migraciju jona pod dejstvom dodatog napona. Izvodjenje korelacije električne karakteristike-faze intergranularnog sloja pruža mogućnost razjašnjavanja mehanizma provodjenja u ovim višekomponentnim sistemima na bazi ZnO.

Homogenost strukture u kontekstu višefaznih materijala na bazi ZnO podrazumeva homogenu raspodelu lokalnih parametara mikrostrukture, raspodelu veličina zrna osnovne faze, homogenu raspodelu intergranularnog sloja kao i ostalih faznih oblika koji se ovde mogu javiti. U mikro smislu, to znači homogenu raspodelu substituenata u okviru osnovnih faza. Kao moguće posledice, razmatrane sa aspekta električnih osobina, javljaju se raspodela gustina struja, različita lokalna degradacija ili termički proboj pod dejstvom naizmenične ili impulsne struje.

Klasične metode sinteze keramičkih materijala baziraju se na dobijanju zahtevanog kristalografskog sastava visokotemperaturnim tretmanom kome prethodi dug proces mehaničkog mlevenja u cilju povećanja površinske energije sistema. Osim toga, formiranje polikristalnih materijala podrazumeva medjudifuziju relevantnih jona koja može biti ograničena formiranjem reakcionog ili metastabilnog produkta ili početnom veličinom čestice. Primena hemijskih metoda u formiranju keramičkih mono- i višefaznih sistema bazira se na velikom broju značajnih karakteristika:

(i) mogućnost dobijanja prahova uske raspodele veličina čestica i male srednje veličine čestica. To omogućuje sinterovanje do visokih gustina, a u nekim slučajevima dolazi do potpunog zgušnjavanja na temperaturama koje su nekoliko stotina stepeni niže od temperatura pri konvencionalnom postupku;

(ii) mogućnost dobijanja neaglomerisanog praha čime se sprečavaju neki problemi vezani za klasične postupke, kao što je lokalno zgušnjavanje, odnosno, lokalni rast zrna na nivou agregata, što ima efekta na homogenost sistema.

(iii) mogućnost kontrolisanja veličine zrna, hemije granice zrna i distribucije substituenata koji su kritični uslovi u formiranju osobina materijala.

Imajući ovo u vidu, rad je koncipiran sa sledećim ciljevima:

1. Razvijanje novih metoda sinteze višekomponentnih materijala na bazi ZnO koji omogućuju dobijanje fine strukture i poboljšanje karakteristika sa posebnim osvrtom na metode sinteze u tečnoj fazi i disperznom sistemu;

2. Poredjenje konvencionalnih i hemijskih metoda sinteze sa aspekta osobina rezultujućeg materijala;

3. Analiza razvoja faza i mikrostrukture pri sintezi višekomponentnih materijala na bazi ZnO-Bi_2O_3-MO alternativnim metodama sinteze;

4. Analiza fizičko-hemijskih procesa koji se odigravaju tokom razvoja mikrostrukture i njihov uticaj na formiranje osobina, prirode reakcija izmedju oksida i faza, odnosno, odredjivanje korelacije mikrostruktura-električne osobine i hemijski sastav-električne osobine.

5. Analiza faznih konstituenata sa njihovom specifičnom ulogom u formiranju osobina.

Polazeći od prethodnih razmatranja, u okviru teorijskog dela rada dat je opšti pregled hemijskih metoda sinteze materijala kroz reakcije u čvrstoj, tečnoj i gasovitoj fazi. Obzirom da je rad tematski vezan sa primenom različitih metoda sinteze višekomponentnih sistema na bazi ZnO koji poseduju visoku nelinearnost strujno-naponske karakteristike, teoretska razmatranja su uključila i opšti osvrt na formiranje i osobine višekomponentnih materijala na bazi ZnO i progres u tehnologiji nelinearne varistorske keramike, koji je neminovno doveo do razvoja i primene novih metoda sinteze.

Rezultati istraživanja dati su u okviru posebnog poglavlja, kao i diskusija dobijenih rezultata koja je uključila originalno razmatranje mehanizama formiranja strukture i osobina u kontekstu literaturnih podataka.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Metode sinteze keramičkih materijala

1.1.1. Konvencionalne metode sinteze-reakcije u čvrstoj fazi

Konvencionalne metode sinteze keramičkih materijala baziraju se na dobijanju zahtevanog kristalografskog sastava praha visokotemperaturnim tretmanom, kroz sukcesivne reakcije u čvrstoj fazi polaznih komponenti (sl.1.1)

Sl.1.1. Shematski prikaz dobijanja keramičkih materijala konvencionalnim postupkom sinteze (E.Wu i dr., 1984).

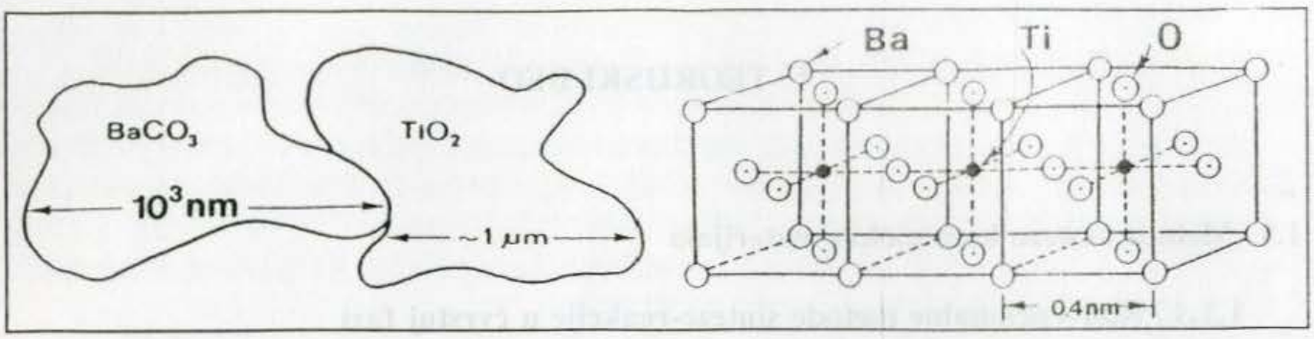
Mlevenje proreagovanog praha, pri tome, predstavlja neophodan korak kojim se dobija prah sa površinskom energijom dovoljnom da obezbedi zahtevanu denzifikaciju posle finalnog tretmana konsolidacije.

Homogenizaciju, odnosno mlevenje prahova moguće je izvoditi nekim od postupaka kojim se u standardnoj tehnologiji keramičkih materijala dobija relativno uniforman sastav, a podrazumeva primenu mlinova sa kuglama, atritora, planetarnih mlinova i sl., u kojima se homogenizacija (mlevenje) izvodi u trajanju od nekoliko časova, do nekoliko desetina časova, u suvom stanju, ili u obliku suspenzije u inertnoj tečnosti (voda, etanol i sl.).

1.1.1.1. Problemi vezani za sintezu keramičkih materijala konvencionalnim metodama

(i) Difuzioni problemi

U velikom broju istraživanja iz oblasti keramičkih materijala razmatrani su oksidi koji medjusobno reaguju na povišenoj temperaturi formirajući polikristalni produkt. Kao polazni materijal, pri tome, se koristi mehanička smeša oksida. Spora difuziona reakcija izmedju oksida i intermedijarnog i/ili metastabilnog produkta može dovesti do odredjenih nehomogenosti strukture. Na sl.1.2. može se videti, na primeru formiranja $BaTiO_3$ konvencionalnim postupkom sinteze reakcijama u čvrstoj fazi koriste se prahovi $BaCO_3$ i TiO_2, reda veličine 1 μm. Oni reaguju na povišenim temperaturama, pri čemu formiranje kristalnog $BaTiO_3$ zahteva medjudifuziju relevantnih jona. Obzirom da su rastojanja jona Ba i Ti u jediničnoj ćeliji $BaTiO_3$ ispod 1nm, početna veličina čestica reda 1 μm otežava difuzionu reakciju formiranja $BaTiO_3$.



Sl.1.2. Formiranje kristalne rešetke $BaTiO_3$ iz prahova $BaCO_3$ i TiO_2 veličine 1 μm (E.Wu i dr, 1984)

(ii) Problem agregata

U realnom prahu tokom prvih stadijuma sinterovanja, oblasti sa većom koncentracijom, ili gušćim pakovanjem agregata vode ka različitom lokalnom zgušnjavanju i lokalnom rastu zrna. Povećana difuzija, koja vodi ka zgušnjavanju i/ili rastu zrna unutar agregata, može da uspori proces sinterovanja.

(iii) Problem nečistoća

Evidentno je da nečistoće utiču na rast zrna i sinterovanje (P.E.D.Morgan, 1984). U oblasti elektronskih materijala, prisustvo nečistoća nastalih u postupku pripreme polaznog praha u velikoj meri može uticati na osobine rezultujućeg materijala i njegovu reproduktivnost. Za slučaj višekomponentne varistorske keramike, limitirajući uslovi u formiranju nelinearnih osobina su hemija granice zrna i stehiometrija ZnO. Prisustvo nečistoća, čak i u veoma malim koncentracijama, utiče na raspodelu elemenata koji substituišu ZnO fazu i utiče na defektnost strukture.

1.1.2. Hemijske metode sinteze materijala-reakcije u tečnoj fazi

Primena hemijskih metoda (sl.1.3) u formiranju keramičkih mono- i višefaznih materijala poseduje niz pogodnosti (D.R.Ulhmann i dr. 1984):

(i) mogućnost dobijanja prahova uske raspodele veličine čestica i male, srednje veličine čestica. To omogućuje sinterovanje do visokih gustina, a u nekim slučajevima do potpunog zgušnjavanja na temperaturama koje su nekoliko stotina stepeni niže od temperatura pri konvencionalnom postupku;

(ii) Mogućnost dobijanja neaglomerisanog praha čime se sprečavaju neki problemi vezani za klasične postupke, kao što je lokalno zgušnjavanje, odnosno, lokalni rast zrna na nivou agregata;

(iii) Mogućnost dobijanja amorfnih prahova koji se zgušnjavaju pre kristalizacije. Ovo omogućuje kompletnu denzifikaciju na niskim temperaturama, u poredjenju sa temperaturama neophodnim za zgušnjavanje kristalnog praha;

(iv) Mogućnost dobijanja materijala nove mikrostrukture i raspodele faza - dobijanje ZnO varistora sa izuzetno sitnim zrnima ZnO (E.Sonder i dr. 1986);

(v) Mogućnost kontrolisanja veličine zrna, hemije granice zrna i koncentracije substituenata, što su kritični uslovi u formiranju osobina elektronske keramike (ZnO varistori, $BaTiO_3$, PZT, termistori, feriti, dielektrici);

(vi) Dobijanje prahova visoke čistoće;

(vii) Mogućnost dobijanja materijala visokog stepena homogenosti;

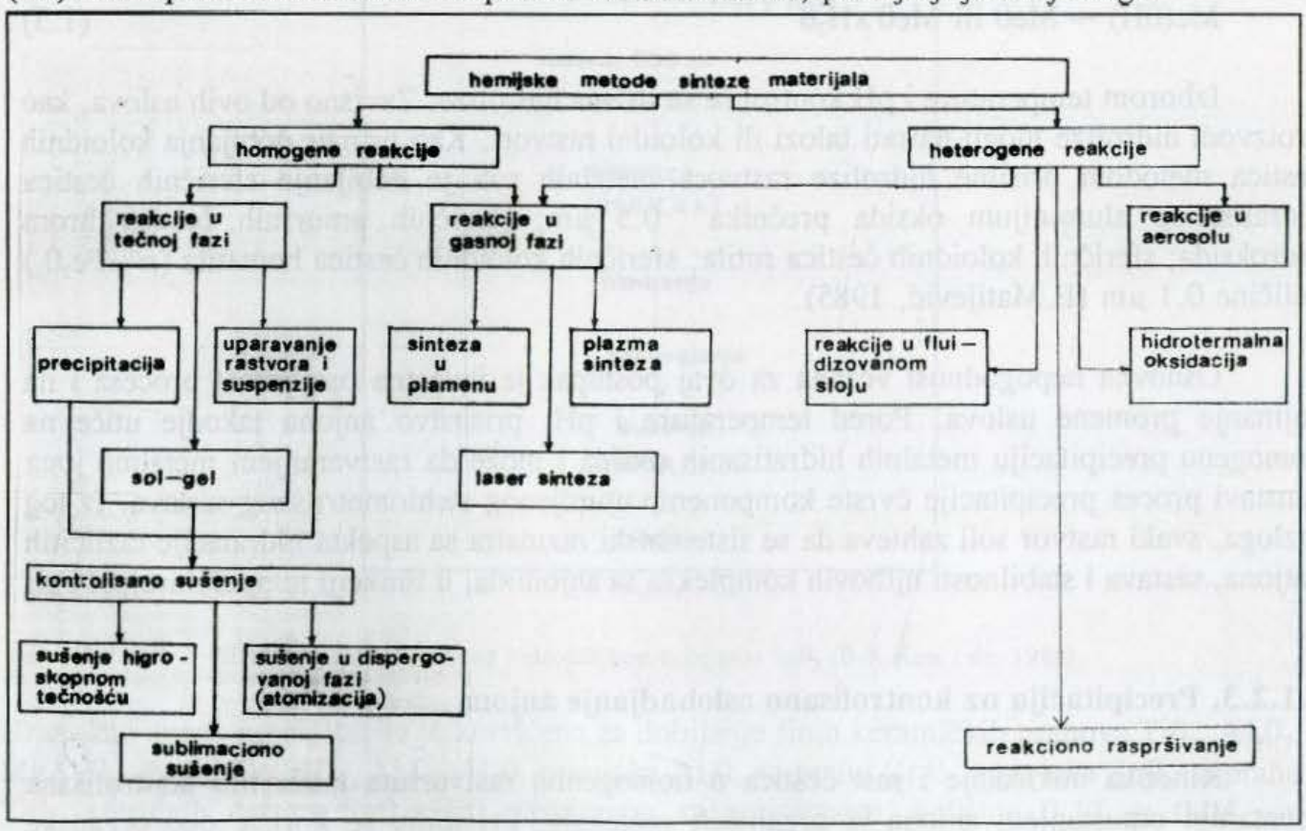
(viii) Mogućnost dobijanja materijala kontrolisanog nivoa visoke poroznosti.

Pored gore pomenutih prednosti, primenom hemijskih postupaka sinteze, moguće je i modifikovanje površine keramičkih ili polimernih materijala, što utiče na njihova adheziona svojstva; dobijanje materijala mešane organske-neorganske funkcionalnosti i slično. Sa ovakvim mogućnostima hemijskih metoda u dobijanju keramičkih materijala, proširen je i opseg njihove tehnološke primene sa aspekta elektronskih, optičkih i mehaničkih osobina.

Osnovni princip sinteze prahova u tečnoj fazi je hemijska reakcija u tečnoj fazi tipa:

$$A_{(l)} + B_{(l)} \rightarrow C_{(č)} \qquad (1.1)$$

Zavisno od veličine dobijenih čestica, rezultat može biti talog ili koloidni rastvor (sol). Sa aspekta uniformnosti raspodele veličina čestica, poželjniji je ovaj drugi.



Sl. 1.3. Shematski prikaz hemijskih metoda dobijanja praha

1.1.2.1. Precipitacija iz homogenog rastvora

Pojam homogene precipitacije najčešće se vezuje za jonske rastvore. Fundamentalni zahtevi za dobijanje monodisperznih čestica u ovakvim rastvorima je kontrolisana kinetika dobijanja čvrstog nukleusa, odnosno postizanja željenog prezasićenja, tako da se dobija samo jedan centar nukleacije.

Pri kontinualnom formiranju kompleksa kontrolisanih precipitacijom bitno je da ne dodje do sekundarne nukleacije, što bi uticalo na proširenje krive raspodele veličine čestica. Ovi uslovi se obezbedjuju primenom sledećih metoda (E.Matijević, 1985):

- Prisilna hidroliza rastvora metalnih soli;
- Precipitacija uz kontrolisano oslobadjanje anjona;
- Hidrolitičko razlaganje metalnih kompleksa.

1.1.2.2. Prisilna hidroliza rastvora metalnih soli

Ovaj metod se koristi u slučajevima rastvora metalnih soli koje lako hidrolizuju. Poznato je da većina viševalentnih katjona brzo hidrolizuje, a proces je intenzivniji sa povećanjem temperature. Kao produkt hidrolize nastaje hidratisani katjon koji se zatim termički razlaže prema shemi:

$$\text{Rastvor soli koja hidrolizuje} + H_2O \rightarrow Me(OH) \quad (1.2)$$

$$Me(OH) \rightarrow MeO \text{ ili } MeO \cdot xH_2O \quad (1.3)$$

Izborom temperature i pH kontroliše se brzina hidrolize. Zavisno od ovih uslova, kao proizvodi hidrolize mogu nastati talozi ili koloidni rastvori. Kao primer dobijanja koloidnih čestica metodom prisilne hidrolize rastvora metalnih soli je dobijanje sferičnih čestica hidratisanog aluminijum oksida prečnika 0.5 μm; sferičnih amorfnih čestica hrom hidroksida; sferičnih koloidnih čestica rutila; sferičnih koloidnih čestica hematita (α - Fe_2O_3) veličine 0.1 μm (E.Matijević, 1985).

Osnovna nepogodnost vezana za ovaj postupak je izuzetna osetljivost procesa i na najmanje promene uslova. Pored temperature i pH, prisustvo anjona takodje utiče na homogenu precipitaciju metalnih hidratisanih oksida i može da rastvaranjem metalnih jona zaustavi proces precipitacije čvrste komponente utvrdjenog stehiometrijskog sastava. Iz tog razloga, svaki rastvor soli zahteva da se sistematski razmatra sa aspekta hidratacije različitih katjona, sastava i stabilnosti njihovih kompleksa sa anjonima, u funkciji temperature,pH i sl.

1.1.2.3. Precipitacija uz kontrolisano oslobadjanje anjona

Kinetika nukleacije i rast čestica u homogenim rastvorima može biti kontrolisana spontanim otpuštanjem anjona iz organskih molekula. Pri tome se koriste one organske komponente koje pri zagrevanju oslobadjaju jone hidroksida kao agensa precipitacije. To omogućuje da je brzina homogene precipitacije mala, jer joj prethodi hidroliza organskog jedinjenja i može se dobro kontrolisati temperaturom i pH. Reakcioni mehanizam je sledeći:

I. Hidroliza organskog jedinjenja uz oslobadjanje OH^- jona.

- Urea:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2\ NH_3 + CO_2 \quad (1.4)$$

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \quad (1.5)$$

- heksametiltetraamin:

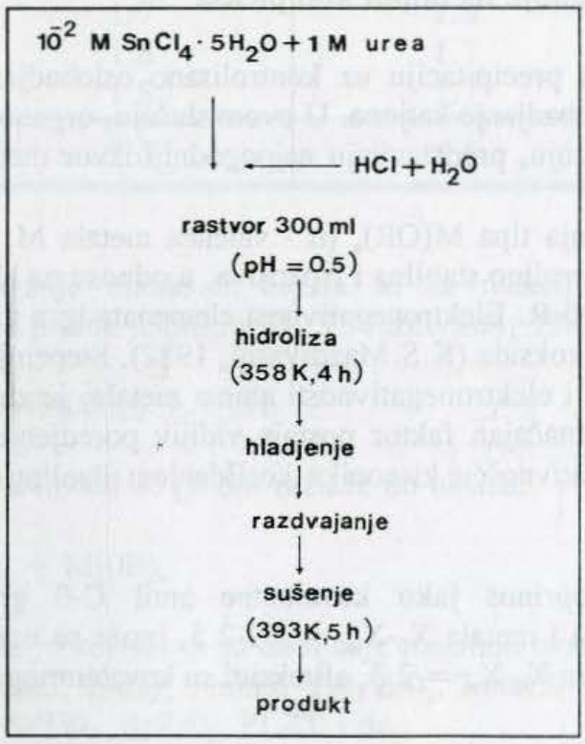
$$(CH)_2\ N_4 + 6H_2O \rightarrow 4\ NH_3 + HCHO \quad (1.6)$$

II. Precipitacija soli metala:

$$\text{Rastvor soli} + OH^- \rightarrow Me(OH) \quad (1.7)$$

Primer precipitacije uz kontrolisano oslobadjanje anjona je dobijanje SnO_2 hidrolitičkim procesom. Shematski prikaz sinteze SnO_2 sa ureom kao reagensom, dat je na sl. 1.4.

Urea je dobar reagens za hidrolitičke procese zbog slabih baznih osobina ($K_b = 1.5 \cdot 10^{-14}$) i velike rastvorljivosti u vodi. Lako hidrolizuje na 353-373K, a hidroliza može biti prekinuta pri željenom pH hladjenjem reakcione smeše. Gasni proizvod CO_2, kao proizvod reakcije hidrolize uree, pospešuje mešanje barbotiranjem.



Sl.1.4. Shematski prikaz hidrolitičkog dobijanja SnO_2 (B.K.Kim i dr. 1988).

Urea, kao agens precipitacije je korišćena za dobijanje finih keramičkih prahova TiO_2, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Fe_3O_4, $Fe(OH)_2$, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, prevlaka Al_2O_3 na prahu Cr_2O_3, prevlaka SnO_2 na prahu TiO_2, sferičnih čestica $SnO_2 \cdot xH_2O$, dopiranog sa antimonom, veličine $0.17 \pm 0.04\ \mu m$ (B.K.Kim i dr., 1988) kao i u sintezi višekomponentne varistorske keramike na bazi ZnO (E.Sonder i dr. 1985; B.S.Chiou i dr., 1988).

Pri sintezi praha ZnO iz vodenog rastvora Zn-nitrata metodom homogene precipitacije korišćen je heksametiltetraamin (HMT) (Y.Sakka i dr., 1988). Čestice su sintetizovane iz 0.01-0.1 mol/l rastvora cink nitrata i 0.01-0.5 mol/l rastvora HMT na 358-368K. Zavisno od koncentracije Zn-nitrata i HMT, moguće je dobijanje kristalnih čestica u obliku igli, štapića ili sfera. Kontrolisanjem mešanja rastvora Zn-nitrata i HMT, odredjene koncentracije, moguće je dobijanje čestica ZnO sa ekvivalentnim sferičnim prečnikom od 100 nm i specifičnom površinom od 9 m^2/g.

Homogena precipitacija vodenim rastvorom amonijaka je korišćena za dobijanje ultrafinih, sferičnih čestica ferita: $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ i $CoFe_2O_4$, koji se sinteruju do teoretskih gustina na temperaturi od 1273K (S.Komarneni i dr., 1988). Prahovi ZrO_2 stabilisani sa Y_2O_3 dobijeni metodom homogene precipitacije vodenim rastvorom amonijaka (N.M.Ghoneim, 1986) imaju izrazito veliku specifičnu površinu (266 $\pm$ 10 m^2/g).

Dietilamin je korišćen kao agens precipitacije u višekomponentnom varistorskom sistemu na bazi ZnO, pri čemu je dobijen fini polazni prah koji omogućuje formiranje uniformne mikrostrukture sa visokom vrednošću koeficijenta nelinearnosti (S.Hishita i dr., 1989).

1.1.2.4. Hidrolitičko razlaganje metalnih kompleksa

Princip, korišćen za precipitaciju uz kontrolisano oslobadjanje anjona, može biti korišćen za kontrolisano oslobadjanje katjona. U ovom slučaju, organometalna jedinjenja tipa alkoksida, koja lako hidrolizuju, predstavljaju najpogodniji izvor metalnih jona.

Alkoksidi su jedinjenja tipa $M(OR)_n$ (n - valenca metala M, R - organska grupa). Organska grupa mora biti dovoljno stabilna i isparljiva, u odnosu na alkoksid, tako da dolazi do cepanja veze M-OR ili MO-R. Elektronegativnost elemenata igra glavnu ulogu u fizičkim karakteristikama metalnih alkoksida (K.S.Mazdiyasni, 1982). Stepen jonskog karaktera veze M-O, koji zavisi od veličine i elektronegativnosti atoma metala, je značajan za odredjivanje karaktera alkoksida. Ovaj značajan faktor postaje vidljiv poredjenjem elektronegativnosti atoma metala sa elektronegativnošću kiseonika korišćenjem Pauling-ove skale (L.Pauling, 1960)(Tabela 1.1.).

Ne razmatrajući doprinos jako kovalentne amil C-O grupe, gde je razlika elektronegativnosti kiseonika i metala X_0-X_m = 3.2-2.5, može se uzeti da za X_0-X_m = 2.4 alkoksidi su jonskog tipa, a za X_0-X_m = 2.3, alkoksidi su kovalentnog tipa (K.S.Mazdiyasni, 1982).

Termičko i hidrolitičko razlaganje metal-alkoksida $M(OR)_n$ može se primeniti za dobijanje mono- i mešanih čestica oksida submikronskih dimenzija < 50 nm, korišćenjem mono- ili smeše alkoksida, kao polaznog materijala. Alkoksidi u alkoholnom rastvoru intimno se mešaju sa vodom i dolazi do precipitiranja. To omogućuje da se primenjuju za dobijanje oksida visoke čistoće u obliku praha, sola, gela i filmova - TiO_2, ZrO_2 (K.Natanishi i dr., 1986); ZrO_2 (K.L.Lin, 1989, T. Ogihara, 1987); $LiAlO_2$ (S.Hirano i dr., 1987); $LiNbO_3$ (Ti, Sn)O_2; (Zr,Sn)TiO_4 (S.Hirano, 1988), $LiNbO_3$ (M.Y.Yanovskaya i dr. 1988), TiO_2 (E.A.Barringer i dr. 1982, 1985), dopiran TiO_2 (B.F.Fegley Jr i dr., 1984); kompozit Al_2O_3-TiO_2 (H.Okamura i dr., 1986).

Tabela 1.1. Jonski karakter alkoksida (K.S.Mazdiyasni, 1982)

metal	elektronegativnost	(X_0-X_m)	agregatno stanje
Li	1.0	2.5	čvrsto
Na	0.9	2.6	čvrsto
K	0.8	2.7	čvrsto
Ca	1.0	2.5	čvrsto
Y	1.2	2.3	uglavnom čvrsto
La	1.1	2.4	
Er	1.1	2.4	
Dy	1.1	2.4	
Yb	1.1	2.4	
Lu	1.2	2.3	
Th	1.2	2.3	
Hf	1.3	2.2	najčešće tečno
Zr	1.4	2.1	
Ti	1.5	2.0	
Al	1.5	2.0	
U	1.7	1.8	
Si	1.8	1.7	
Ge	1.8	1.7	
B	2.0	1.5	tečno ili gasovito

Hidrolitičko razlaganje alkoksida bazira se na reakciji hidrolize alkoksida uz formiranje alkil alkoksida, prema jednačini (K.S.Mazdiyasni, 1982)

$$M(0R)_n + H_20 \rightarrow M0(0R)_{n-2} + 2\ 0H \qquad (1.8)$$

Intermedijar alkil alkoksid se potom razlaže do oksida:

$$2M0(0R)_{n-2} \rightarrow M0_2 + M(0R)_n \qquad (1.9)$$

Hidroliza alkoksida je korišćena za dobijanje metalnih oksida visoke čistoće: $3Al_20_3 \cdot 2Si0_2$ (K.S.Mazdiyasni, 1982), 6 mol% $Y_20_3 \cdot Zr0_2$, 7 mol% $Y_20_3 \cdot Hf0_2$, $HfTi0_4$, $BaTi0_3$ (K.S.Mazdiyasni, 1984), $SrTi0_3$, $SrZr0_3$, PLZT i dr.

1.1.2.5. Precipitacija u višekomponentnim sistemima

Kada su u pitanju vušekomponentni sistemi, precipitacija se izvodi sa osnovnim principom formiranja mešanog visoko rastvorljivog jedinjenja, koje precipitira pri dodavanju reaktanta. Pri tome su moguća tri slučaja (Tabela 1.2):

Tabela 1.2. Osnovni principi precipitacije u višekomponentnim sistemima (Colomban, 1985, J.C.Bernier, 1986)

dodavanje baze	$MCl_2+M'Cl_3+n(0H)^- \rightarrow MM'(0H)_n,yH_20$	katjoni metala formiraju mešani hidroksid
dodavanje agensa kompleksacije	$MM'(ligant)_m+n(0H)^- \rightarrow MM'(0H)_n+yH_20$ kodekompleksacija	razlaganje kompleksnih liganata koji sadrže anjone metala
dodavanje anjona nerastvornih soli	$MCl_2+M'Cl_3+A00^-H'+NH_4 \rightarrow M(NH_4)_x, [M'(A00)_3] \times H_20$ sinkristalizacija	
M,M' - katjoni metala u višekomponentnom sistemu		

U ovim reakcijama prosta piroliza vodi do odgovarajućih oksida gubljenjem vode, za slučaj hidroksida, ili tokom razlaganja ispod 1073K slabo rastvornih soli kao što su oksalati. Ovaj drugi metod je uspešno korišćen za sintezu dopiranog $BaTi0_3$, pri čemu je dobijena velika homogenost čak i na lokalnom nivou (H.Yamamura i dr., 1985). Stehiometrija je kontrolisana, dok je temperatura formiranja faza ispod 1073K. Veličina čestica je oko 0.2μm.

Nepogodnost ove metode je široka raspodela veličine zrna u uzorcima sinterovanim iz ovako dobijenog praha, kao i prisustvo agregata i mikropora, koji onemogućuju kompletnu denzifikaciju. Osim toga, mnogi katjoni (Na^+,K^+), ili anjoni (Cl^-,$S0^{2-}$) mogu da deluju kao agensi sinterovanja i da se zadrže do veoma visokih temperatura.

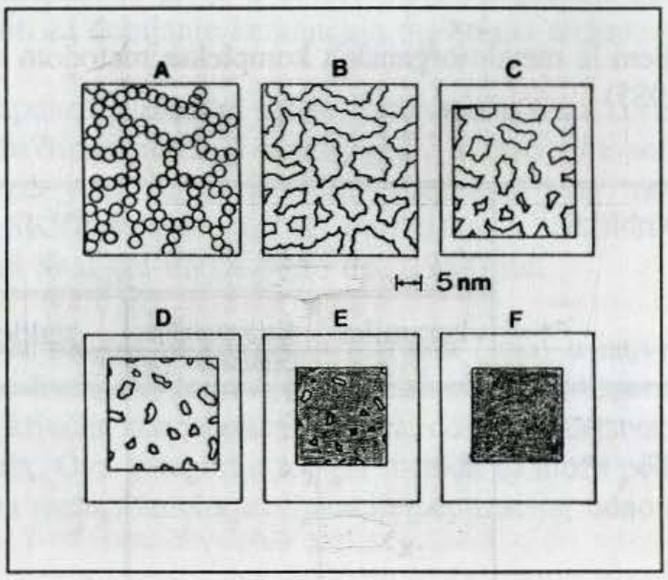
U kontekstu ovoga Dosch (R.G.Dosch, 1986), koristio je metod koprecipitacije za dobijanje varistora koji sadrže >98.4 mol% Zn0 i Bi,Co i/ili Mn kao aditive. U osnovi metode Zn,Co i/ili Mn su koprecipitirani iz rastvora svojih hloridnih, sulfatnih, nitratnih ili acetatnih soli, pri čemu su dobijeni hidroksidi, koji su zatim prevodjeni u oksalate. Koprecipitacija je izvodjena rastvorom Na0H.

1.1.2.6. Sol-gel metoda

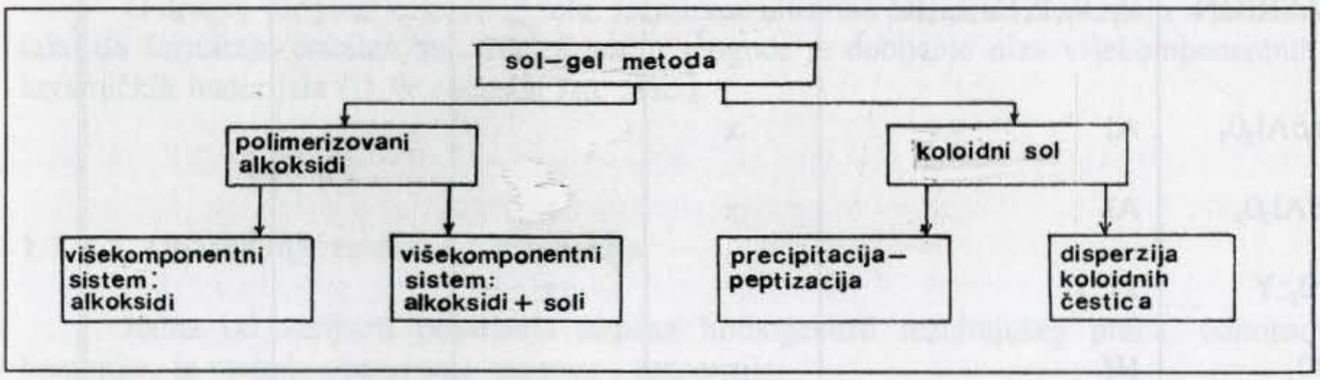
Dobijanje keramike metodom sol-gel u poslednje vreme je postala oblast širokog istraživanja zbog niza prednosti koje pruža ova metoda u poredjenju sa konvencionalnim postupcima sinteze. Visoka specifična površina osušenog gela ima za rezultat veliku reaktivnost, odnosno niže temperature dobijanja keramike, kao i formiranje neravnotežnih faza. Ovom metodom moguće je dobiti izuzetno čist materijal, sa hemijskom homogenošću na molekularnom nivou i od mešanih koloidnih oksida.

Izraz sol se, pri tome, odnosi na smešu čvrstih koloidnih čestica u tečnosti. Zbog prisustva malih čestica, Braunovo kretanje održava koloidni rastvor (sol) stabilnim. U oblasti keramike, ovaj termin se odnosi i na organometalna jedinjenja (alkokside), koji delimično hidrolizuju, a zatim polimerizuju u uniforman gel, bez prethodnog prisustva klasičnog koloidnog rastvora (sola).

U sol-gel metodi prvo dolazi do formiranja koloidnih čestica reda 3-4 nm u rastvoru, i to najčešće hidrolizom polaznog jedinjenja. Sa povećanjem koncentracije, ove čestice se vezuju u lanac, a zatim u trodimenzionalnu mrežu koja popunjava tečnu fazu kao gel (sl.1.5). Sol-gel metoda se odnosi na nekoliko različitih postupaka, zavisno od materijala i njegove primene. Ovi postupci su uglavnom podeljeni na one koji se baziraju na primeni alkoksida, koji hidrolizuju i polimerizuju u gel i na one koji se baziraju na disperznom rastvoru koloidnih čestica (sol) (sl.1.6).



Sl. 1.5. Dvodimenzionalni prikaz sol-gel procesa: A-koloidne čestice 3-4 nm formiraju mrežu gela, B-koalescencija čestica u lance, C-skupljanje gela sušenjem, D, E-dalje skupljanje gela i rastvaranje pora tokom sinterovanja; F-bezporozni produkt (R.K.Iler, 1985).



Sl.1.6. Kategorizacije postupaka sol-gel metode (D.W.Johnson Jr, 1985)

Za dobijanje jednokomponentnih oksidnih materijala potrebna je delimična hidroliza alkoksida:

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + ROH \qquad (1.10)$$

koji se potom polimerizuju prema šemi (H.Perthuis i dr., 1986)

$$M(0H)(0R)_{n-1} + M(0R)_n \rightarrow (R0)_{n-1}M0M(0R)_{n-1} + R0H \quad (1.11)$$

$$2M(0H)(0R)_{n-1} \rightarrow (R0)_{n-1}M0M(0R)_{n-1} + H_20 \quad (1.12)$$

Tabela 1.3. Materijali dobijeni iz metalo-organskih kompleksa metodom sol-gel (Ph.Colomban, 1985)

sastav	elementi u obliku $M(0R)_n$	materijal			
		keramika	transparentna keramika	staklo	ćelije
PLZT	Zr, Ti		x		
	Pb,La,Zr,Ti		x		
$BaTi0_3$	Ba,Ti	x			
mulit	Si,Al	x			
β-eukriptit	Li,Al,Si	x		x	x
$K_2ZrSi_20_7$	Zr,Si	x			
NASICON	Zr,Si,P,Na,Li,K	x		x	x
$Na\beta Al_20_3$	Al	x			
$K\beta Al_20_3$	Al	x			
$Zr0_2$:Y	Zr,Y		x		
$Hf0_2$	Hf	x	x		
$SrTi0_3$, $SrZr0_3$	Sr,Ti,Zr,Sr	x			
$Ti0_2$	Ti	x			
$W0_3$,Nb_20_5	W,Nb	x			
					x

Korišćenjem ovog tipa reakcije, za slučaj višekomponentnih sistema razlikuju se dve kategorije:

(i) Kada su sve komponente alkoksidi u višekomponentnom sol-gel procesu. Pri tome se moraju kompenzovati problemi vezani za različite brzine hidrolize alkoksida (H.Perthusius i dr. 1986, D.W.Johnson, Jr, 1985). I pored odredjenih ograničenja veliki broj elemenata se javlja u obliku metalo-organskih kompleksa tipa $M(OR)_n$ i može se koristiti za dobijanje keramičkih materijala metodom sol-gel (Tabela 1.3).

(ii) Za višekomponentni oksidni sistem, često se alkoksidi koriste kao ona komponenta koja formira trodimenzionalnu mrežu gela, a rastvorne soli metala se koriste za uvodjenje drugih jona. U keramičkim sistemima ovaj metod je često korišćen: dobijanje NASICON keramike (H.Perthusius i dr., 1986); dobijanje Sr-Fe, uvodjenjem soli Sr u gel Fe (X.Fan i dr., 1988) itd.

Primena metode sol-gel iz koloidnih rastvora (sola) u najvećoj meri se odnosi na problematiku koloidne hemije i definiciju sola kao stabilne disperzije koloidnih čestica u tečnosti. Dostizanjem kritične koncentracije čestica, dolazi do dejstva medjučestičnih sila, što vodi ka formiranju gela. Ova kategorija sol-gel metoda se može podeliti na metodu u kojoj se koloidni sol formira mehanizmom precipitacije-peptizacije, odnosno, disperzijom veoma finih čestica.

Precipitacija-peptizacija uključuje homogenu precipitaciju veoma finih čestica iz rastvora, koje, zahvaljujući ili svojoj veoma maloj veličini ili peptizaciji (stabilizacija sola adsorpcijom sa elektrolitom na površini čestica), formira stabilan sol. Ovim procesom dobijaju se sfere uniformnog sastava i kontrolisane veličine čestica (pr. ZnO varistorska keramika (R.J.Lauf i dr., 1984), sfere TiO_2 iz rastvora $TiCl_4$ (E.Matijević i dr., 1977.) i dr).

U drugoj varijanti koloidnog sola, formirane ultrafine čestice se disperguju u tečnosti tako da formiraju stabilan sol. Na taj način moguće je dobijanje niza višekomponentnih keramičkih materijala (D.W.Johnson Jr., 1985).

1.1.2.7. Uparavanje rastvora i suspenzija

Jedna od varijanti povećanja stepena homogenosti rezultujućeg praha, odnosno keramike, je metoda uparavanja rastvora i suspenzija.

Ova metoda je korišćena za dobijanje visokotemperaturnih superprovodnika, pri čemu je korišćen amorfni citratni proces. Nitratne soli visoke čistoće su korišćene kao polazni materijal. Dodatkom limunske kiseline napravljen je uniformni rastvor, koji je potom uparavan (B.Dunn i dr., 1987).

F.C. Pallila (F.C.Pallila, 1986) je koristio različite soli Mn, Co, Bi, Sb, Cr, Pb za dobijanje višekomponentne varistorske keramike primenom ove metode. Pri tome je pravljena homogena suspenzija ZnO u rastvoru ovih aditiva, koja je potom uparavana, a dobijena smeša kalcinisana do oksidnog praha.

1.1.2.8. Kontrolisano sušenje rastvora i precipitata

Postupak izdvajanja vode iz precipitata je jedna od bitnih promenljivih koja, pored pH precipitacije, brzine mešanja, koncentracije rastvora utiče na sinterabilnost prahova dobijenih metodom precipitacije. Konvencionalno se voda izdvaja iz precipitata brzim sušenjem, što utiče na dobijanje aglomerisanog praha, odnosno specifične mikrostrukture rezultujućeg materijala. Kontrolisanjem brzine izdvajanja vode iz precipitata, kroz kontrolisanu vlažnost i temperaturu okoline, iz hidroksida, karbonata ili oksalata moguće je dobijanje visoko sinterabilnih oksidnih prahova, što je pokazano na primeru dobijanja oksida retkih zemalja (G.W.Jordan i dr., 1983). U nastavku će biti prikazane nekonvencionalne metode sušenja:

(i) Sušenje higroskopnom tečnošću

Tehniku dobijanja keramičkih prahova iz vodenih rastvora soli dehidratacijom u higroskopnoj tečnosti opisali su R.E. Jaeger i saradnici (R.E.Jaeger i dr., 1974). Metoda se bazira na raspršivanju ili atomizaciji vodenog rastvora soli u vrtložno kupatilo higroskopne tečnosti. Tečnost za sušenje (npr. aceton, toluol) brzo uklanja vodu iz kapljica rastvora soli, dok zaostala metalna so koprecipitira formirajući suv higroskopni prah. Termičkim razlaganjem osušene soli dobija se fini tečljivi oksidni prah Al_2O_3 (R.E.Jaeger i dr., 1974), oksidi retkih zemalja (G.W.Jordan i dr., 1983).

(ii) Sublimaciono sušenje

Metoda sublimacionog sušenja* može se definisati kao proces u kome se rastvarač izdvaja iz zamrznutog materijala vakuum sublimacijom. Glavne oblasti u kojima se koristi ovaj metod su:

- sublimaciono sušenje zamrznutog rastvora metalnih soli u cilju dobijanja višekomponentne homogene smeše;
- sublimaciono sušenje precipitata u cilju sprečavanja formiranja aglomerata tokom procesa sušenja (F.Dogan i dr., 1988).

Metoda sublimacionog sušenja je metoda koja uključuje sve prednosti tehnike sinteze iz rastvora, ali ujedno izbegava i odredjene nepogodnosti vezane za metodu koprecipitacije (npr. zadržavanje agensa koprecipitacije) i sol-gel (skupe hemikalije, spor proces), tako da se može veoma lako primeniti za komercijalnu proizvodnju prahova. Prednosti ove metode su te da kompletna količina rastvora prelazi u prah i da nema potrebe za agensima precipitacije. Osim toga, kako se rastvor zamrzava praktično trenutno, ne dolazi ni do kakve segregacije, što omogućuje dobijanje praha velike čistoće, homogenosti i specifične površine.

Tokom konvencionalnog sušenja precipitata moguće je formiranje aglomerata. Poznato je da pritisak tečnosti u kapilari zavisi od prečnika kapilara, površinskog napona tečnosti i ugla kvašenja. Precipitati tipa gela imaju veoma mala rastojanja izmedju čestica, tako da se tokom sušenja mogu javiti veoma jake kapilarne sile. To utiče na formiranje čvrstih, gusto pakovanih aglomerata, koji se još više zgušnjavaju tokom procesa kalcinacije. Metodom sublimacionog sušenja, tečnost koja je zamrznuta u kapilari sublimiše, a da pri tome ne

*) Sublimaciono sušenje (engl. freeze-drying)

dolazi do formiranja kapilarnih sila i približavanja čestica. To ima za posledicu formiranje mekih aglomerata, koji bivaju razbijeni tokom konsolidacije praha, što ima za rezultat formiranje malih pora uske raspodele veličine. Ove male pore mogu biti eliminisane na niskim temperaturama sinterovanja (F.Dogan i dr., 1988).

Metodom sublimacionog sušenja dobijen je superprovodni materijal sastava $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (S.M.Johnson i dr., 1987). Kao polazne komponente korišćene su nitratne i acetatne soli. Dobijen rastvor je raspršivan u tečni azot, a zatim je voda uklanjana sublimacionim sušenjem. Veličina dobijenih čestica superprovodnog praha, nakon kalcinacije u struji O_2, kreće se od 0,5-1 μm. Ova metoda korišćena je i za dobijanje višekomponentne varistorske keramike na bazi ZnO iz precipitata (H.Kanai i dr., 1985).

1.1.3. Hemijske metode sinteze materijala-homogene reakcije u gasnoj fazi

Ekstremno uniformne veličine čestica mogu se dobiti sintezom praha kroz prikazane metode (poglavlje 1.1.2.). Medjutim, sve ove tehnike su primenljive za ograničen opseg sastava materijala. Submikronski prahovi Si, SiC, SiN i drugih mnaterijala dobijeni su metodom hemijske reakcije u gasnoj fazi, inicirane laserom (W.R.Cannon i dr., 1982, J.S.Haggerty, 1984). Plazma reaktori su takodje korišćeni za dobijanje širokog spektra keramičkih prahova (P.Fauchias i dr., 1983). Termički indukovana hemijska reakcija je takodje korišćena za dobijanje različitih prahova iz gasne faze. Oksidne čestice su dobijene oksidacijom u gasnoj fazi metalnih halogenida u plamenu (G.D.Ulrich i dr., 1977). Opseg materijala koji se može dobiti sintezom u gasnoj fazi je veoma širok i ekstremno brzo raste, obzirom na niz prednosti koje nudi, a koji se odnosi na dobijanje uske raspodele i kontrolisane veličine čestica.

1.1.3.1. Formiranje čestica u gasnoj fazi

Po dostizanju visokog stepena prezasićenja, formiranje čestica u gasnoj fazi odvija se homogenom nukleacijom. Brzina nukleacije definisana je jednačinom nukleacije tečnih kapi u prezasićenoj vodenoj pari i zavisi od lokalnog prezasićenja pare, lokalne temperature i osobina materijala (R.C.Flagan, 1988).

Pri tome, pojam homogene nukleacije se prevashodno odnosi na paru iz koje nastaju čestice istog sastava. Medjutim, u nizu postupaka sinteze praha dolazi do reakcije jedne ili više komponenti u gasnoj fazi u kojoj nastaje čvrst proizvod:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightarrow cC(č) + dD_{(g)} \qquad (1.13)$$

tako da pojam homogene nukleacije sadrži i homogenu reakciju u gasnoj fazi, kao i površinsku reakciju (formiranje oksidnih prahova MgO (A.Kato, 1987), TiO_2, ZnO (Y.Suyama i dr., 1985,1988) i neoksidnih prahova Si_3N_4, TiN, TiC i dr.(A.Kato i dr.,1984)(Tabela 1.4)).

1.4. Primeri reakcija u gasnoj fazi

reakcija	Ref.
$Mg_{(g)} + 0_{2(g)} \rightarrow MgO_{(č)}$	A. Kato, 1987
$MX_{a,(g)} + b/2\ 0_{2(g)} \rightarrow MO_{b(č)} + a/2\ X_{2(g)}$	Y.Suyama i dr., 1985
$Zn_{(g)} + 0_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(č)}$	Y.Suyama i dr., 1988
$SiCl_4 + 4/3\ NH_3 = 1/3\ Si_3N_4 + 4HCl$	A.Kato i dr. 1984
$SiH_4 + 4/3\ NH_3 = 1/3\ Si_3N_4 + 4H_2$	"
$SiH_4 + CH_4 = SiC + 4H_2$	"
$SiH_4 + CH_4 = SiC + 4H_2$	"
$(CH_3)_4Si = SiC + 3CH_4$	"
$TiCl_4 + NH_3 + 1/2\ H_2 = TiN + 4HCl$	"
$TiI_4 + CH_4 = TiC + 4HI$	"
$TiI_4 + 1/2\ C_2H_4 + H_2 = TiC + 4HI$	"
$ZrCl_4 + NH_3 + 1/2\ H_2 = ZrN + 4HCl$	"
$NbCl_4 + NH_3 + 1/2\ H_2 = NbN + 4HCl$	"
$NbCl_4 + 1/3\ SnCl_4 + 8/3\ H_2 = 1/3\ Nb_3Sn + 16/3HCl$	"
$MoCl_5 + 1/2\ CH_4 + 3/2\ H_2 = 1/2\ Mo_2C + 5HCl$	"
$MoO_3 + 1/2\ CH_4 + 2H_2 = 1/2\ Mo_2C + 3H_2O$	"
$WCl_6 + CH_4 + H_2 = WC + 6HCl$	"

1.1.3.2. Rast čestica

Formirane čestice u gasnoj fazi mogu da rastu nekim od sledećih mehanizama:

(i) depozicijom pare, kroz površinsku reakciju (hemijsku depoziciju pare), ili kondenzaciju (fizičku depoziciju pare);

(ii) koagulacijom, usled Braunovog kretanja čestica.

Rast depozicijom pare može biti izražen preko fluksa molekula koji se deponuju na površinu čestica koja raste. Razmatranjem brzine rasta čestica depozicijom pare, pokazano je da se ovakvim rastom dobija veoma uska raspodela veličina čestica, koja ne zavisi od početne veličine čestica (R.C.Flagan, 1988).

Rast čestica koagulacijom je proizvod kolizije dve čestice usled Braunovog kretanja,pri čemu se formira nova, veća čestica. Ovaj proces se opisuje jednačinom koagulacije (R.C.Flagan, 1988) i vodi ka dobijanju široke raspodele veličina čestica kao i ka formiranju aglomerata čestica.

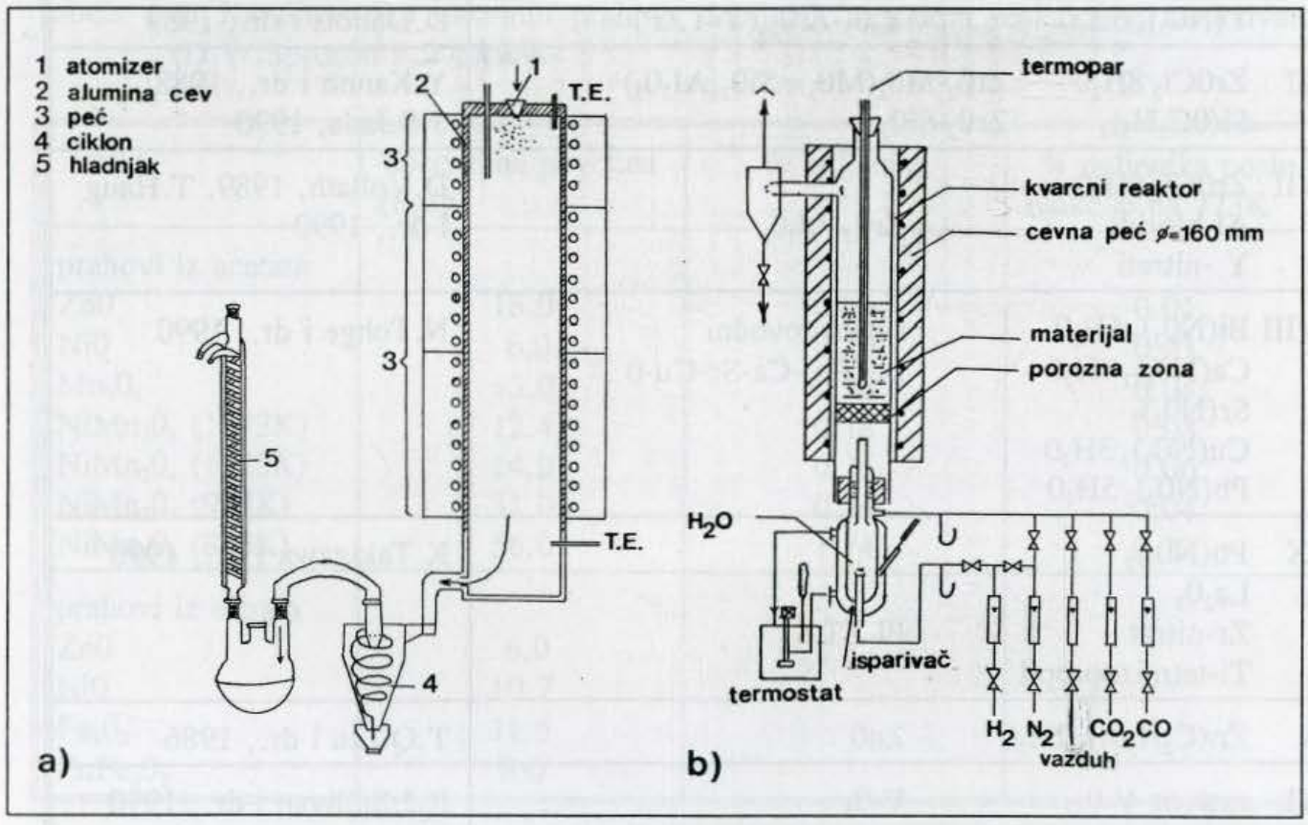
1.1.4. Hemijske metode sinteze materijala - heterogene reakcije u gasnoj fazi

Prevodjenje sistema iz hidroksida ili drugih produkata nastalih metodama opisanim u poglavlju 1.1.2, u odgovarajuće okside, smešu oksida ili do traženog kristalografskog sastava, izvodi se termičkim tretmanom. U procesu kalcinacije (termičkog tretmana) praha

može doći do gubljenja mnogih karakteristika polaznih prahova i stvaranja aglomerata. Iz tog razloga je poželjno izvodjenje ovog procesa u dispergovanom sistemu, čime se povećava reakciona površina i omogućuje kontrolisanje veličine čestica i raspodele veličine čestica rezultujućeg praha odgovarajućom kontrolom parametara procesa heterogene reakcije u gasnoj fazi.

1.1.4.1. Reakciono raspršivanje**

Metoda reakcionog raspršivanja (EDS metoda), koja se bazira na atomizaciji polaznog rastvora soli u reakcionu zonu peći (sl. 1.7a), gde se kapljice suše, a potom prevode do oksida, ima niz prednosti u poredjenju sa drugim metodama dobijanja praha. Kao prvo, to je proces u kome se procesi atomizacije, sušenja i reakcije odvijaju sukcesivno. Obzirom da se rastvor direktno prevodi u oksidni prah, nisu potrebni dodatni koraci kalcinacije i mlevenja. Ovaj proces je veoma atraktivan za sintezu višefazne keramike, jer je moguće dobijanje širokog spektra materijala prostim podešavanjem stehiometrije polaznog rastvora.



Sl.1.7. Shematski prikaz metode reakcionog raspršivanja (E.Ivers-Tiffe i dr., 1986)(a), odnosno, eksperimentalno postrojenje za dobijanje Fe_2O_3 metodom reakcije u fluidizovanom sloju (G.Fagherazzi, 1976) (b)

** EDS: evaporative decomposition of solution; spray pyrolysis

Tabela 1.5. Sistemi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja

	polazni sistem	rezultujući prah	ref.
I	$Al(N0_3)_3$ $Al(N0_3)_3 + Ca(N0_3)_2$	Al_20_3 + oksidi azota $CaAl_20_3$ + oksidi azota	D.M.Roy i dr., 1977
II	nitrati	binarni, ternarni oksisulfidi	D.L.Chess i dr., 1983
III	nitrati, hloridi, sulfati, acetati } Mg, Ni, Zn, Fe	oksidi, $NiMn_20_4$, $NiFe_20_3$	T.J.Gardner i dr., 1984, D.W.Sproson i dr., 1986
IV	$Zn(C_2H_30_2)_2 \cdot 2H_20$ $Co(C_2H_30_2)_2 \cdot 4H_20$ $Mn(C_2H_30_2)_2 \cdot 4H_20$ $Sb(C_2H_30_2)_3$ $Bi0N0_3 \cdot H_20$	$Zn_{0,91}Co_{0,01}Mn_{0,02}Bi_{0,03}Sb_{0,03}0$	E.Ivers-Tiffee i dr., 1987
V	$Zr0Cl_2 \cdot 8H_20$ $Y(N0_3)_3 \cdot 6H_20$	Y_20_3-$Zr0_2$ (Y-TZP)	H.Ishizawa i dr., 1986, D.Dubois i dr., 1989
VI	$Zr0Cl_2 \cdot 8H_20$ $Si(0C_2H_5)_4$	$Zr0_2$-$M0_x$($M0_x$=$Si0_2$,Al_20_3) $Zr0_2$-$Si0_2$	Y.Kanno i dr., 1988; S.S.Jada, 1990
VII	$Zr0Cl_2 \cdot 8H_20$ Al-hloridi Y -nitrati	$Zr0_2$-Al_20_3	D.Vollath, 1989, T.Haug i dr., 1990
VIII	$Bi(N0_3)_2 \cdot 5H_20$ $Ca(N0_3)_2 \cdot 4H_20$ $Sr(N0_3)_2$ $Cu(N0_3)_2 \cdot 3H_20$ $Pb(N0_3)_2 \cdot 5H_20$	superprovodni Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-0	N.Tohge i dr., 1990
IX	$Pb(N0_3)_2$ La_20_3 Zr-nitrat Ti-tetraizopropil	PLZT	K.Takigawa i dr., 1990
X	$Zn(C_2H_30_2)_2 \cdot 2H_20$	Zn0	T.Q.Liu i dr., 1986
XI	rastvor V_20_5	V_20_3	R.J.Sullivan i dr., 1990

Pokazano je da širok opseg materijala može biti dobijen ovim postupkom: homogena smeša $Ca0$-Al_20_3, $Mg0$, Al_20_3, $MgAl_20_4$, $MgCr_20_4$, ultrafini keramički prah $Zn0$, sulfidna keramika tipa AB_2S_4, $Ni0$, Mn_30_4, $NiMn_20_4$, Fe_20_3, $ZnFe_20_3$, PZT keramika, varistorska keramika na bazi $Zn0$, keramika na bazi $Zr0_2$ stabilisana Y_20_3, odnosno $Si0_2$, superprovodni prah u sistemu Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-0 i dr. (Tabela 1.5).

Mayumdar i saradnici (A.J.Mayumdar i dr. 1956) primenili su ovaj metod za

dobijanje homogene smeše finih prahova $CaO-Al_2O_3$. M.J.Ruthner je ostvario dobijanje MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ na industrijskom nivou primenom ove metode (M.J. Ruthner, 1973).

D.M. Roy i saradnici (D.M. Roy i dr., 1977) razvili su laboratorijski postupak za dobijanje ultrafinih prahova Al_2O_3 i $CaAl_2O_4$, veličine čestica < 1 μm, metodom EDS.

Oksidni prahovi za sintezu sulfidne keramike AB_2S_4 su dobijeni metodom EDS (D.L.Chess i dr. 1983). Gardner i saradnici (T.J.Gardner i dr. 1984) ispitivali su uticaj vrste polaznih soli na karakteristike praha MgO dobijenog metodom EDS. U tabeli 1.6. prikazane su karakteristike različitih oksidnih prahova dobijenih ovom metodom.

Dobijanje PZT keramike sa uniformnom raspodelom pora (> 40% poroznosti) takodje je radjeno na bazi praha dobijenog metodom EDS (E. Ivers-Tiffee, 1986), kao i dobijanje višekomponentne varistorske keramike u sistemu $ZnO-CoO-MnO_2-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ (E.Ivers-Tiffee i dr., 1986, 1987).

Tabela 1.6. Karakteristike oksidnih prahova dobijenih metodom reakcionog raspršivanja (D.W.Sproson i dr., 1986

oksid	specifična površina (m_2/g)	% ugljenika	% ugljenika posle reakcije na 773K
prahovi iz acetata			
ZnO	18.0	0.06	0.01
NiO	6.0	0.20	0.03
Mn_3O_4	13.0	0.18	0.04
$NiMn_2O_4$ (1273K)	12.4	0.18	0.08
$NiMn_2O_4$ (1123K)	14.0	0.15	0.06
$NiMn_2O_4$ (973K)	31.0	0.24	0.04
$NiMn_2O_4$ (823K)	56.0	1.74	0.12
prahovi iz nitrata			
ZnO	6.0		
NiO	10.7		
Fe_2O_3	11.5		
$ZnFe_2O_3$	6.0		

Keramiku na bazi ZrO_2 (Y_2O_3) (Y-TZP keramika) sa velikom žilavošću teško je dobiti hemijskim metodama iz rastvora zbog razlike u pH precipitacije komponenti. Metoda reakcionog raspršivanja sprečava kompozicionu segregaciju tokom isparavanja i razlaganja jer se odigrava u veoma kratkom vremenu (1-2s) (T.J. Gardner i dr., 1984) i u dispergovanom sistemu. Zbog kratkog vremena odvijanja procesa, mešanje na atomskom nivou u polaznom rastvoru zadržava se i u rezultujućem prahu, što ovoj metodi daje odredjene prednosti u odnosu na ostale tehnike iz rastvora, obzirom da su razlike u rastvorljivosti komponenti koje vode ka nehomogenosti strukture eliminisane.

1.1.4.2. Reakcije u fluidizovanom sloju

Na sl. 1.7b. prikazano je postrojenje za dobijanje γ - Fe_2O_3 (G. Fagherazzi, 1976) i $SrFe_{12}O_{19}$ (L.Giarda i dr., 1973) metodom reakcije u fluidizovanom sloju. Suštinu ove metode predstavlja heterogena reakcija gas-čvrsto koja se odigrava u koloni sa fluidizovanim slojem. Na taj način povećava se površina kontakta izmedju reaktanata kao i vreme zadržavanja komponenti u reaktoru.

Prednosti metode su te da ona omogućava kontinualno dobijanje finih (~ 1 μm) homogenih prahova na temperaturama znatno nižim u poredjenju sa temperaturama pri konvencionalnom postupku kalcinacije. Takodje omogućuje dobru kontrolu temperature reakcije i raspodelu toplote unutar reaktora.

1.1.4.3. Reakcije u aerosolima

Kao polazni materijal u ovoj heterogenoj reakciji u sistemu gas-tečnost je aerosol, tj. uniformna disperzija kapljica tečne faze u gasu. Reakcija se odvija izmedju aerosola metalnog jedinjenja, koje lako hidrolizuje i vodene pare, koja reaguje sa aerosolom ili inicira reakciju u njemu.

Aerosol se formira nekim od poznatih metoda formiranja magle, tehnikom isparavanje-kondenzacija (P.Cortesi i dr., 1986), ili filmskom kondenzacijom (E.Matijević i dr., 1980). Veličina kapljica odredjena je naponom pare (temperaturom) i protokom nosećeg gasa.

Reakcijom u aerosolu moguće je dobijanje niza mono- i mešanih neorganskih i organskih koloida, a prednosti ove tehnike su mnogobrojne. Rezultujuće čestice su uvek sferične, a veličina im je uslovljena veličinom kapi aerosola. Proizvod je ekstremne čistoće, jer se reakcija odvija u gasnoj fazi; prah je monodisperzan i neaglomerisan, obzirom da je moguća kontrola brzine rasta čestica.

Primenom aerosol tehnike dobijen je submikronski, sferičan, monodisperzan prah TiO_2 reakcijom aerosola Ti-alkoksida sa vodenom parom (E.Matijević i dr., 1977, 1980, P. Cortesi i dr., 1986), sferičan prah Al_2O_3, reakcijom aerosola Al-alkoksida sa vodenom parom (B.J. Ingebrethsen i dr., 1980); sferičan prah ZrO_2, reakcijom Zr-alkoksida sa vodenom parom (P. Cortesi i dr. 1986), kao i čestice mešanih oksida Al/Ti (B.J. Ingebrethsen i dr., 1983; P.Cortesi i dr., 1986).

1.1.4.4. Hidrotermalna oksidacija

Osnovu ove metode predstavlja reakcija tipa:

$$Me_{(č)} + H_2O_{(g)} \rightarrow MeO_{(č)} + MeH_{(č)} \qquad (1.14)$$

Fini monodisperzan prah oksida (ZrO_2, Al_2O_3, HfO_2), halogenida ili mešanih komponenti ZrO_2-Al_2O_3 može se dobiti ovom metodom. Pri tome, polazni prah metala ili smeša metala podvrgava se hidrotermalnoj oksidaciji reakcijom sa vodenom parom pod

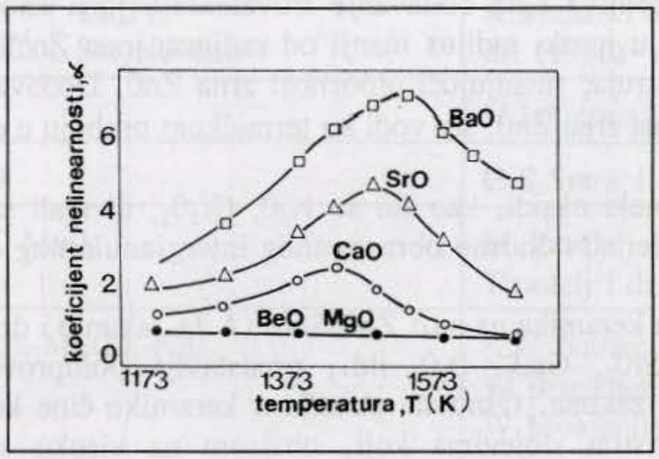
pritiskom i na visokoj temperaturi (S. Somiya 1984).

Pri 100 MPa, na temperaturama od 473-973K, mogu se dobiti fine čestice reda ~ 24 nm (ZrO_2), ~ 33 nm (HfO_2), odnosno, ~ 110 nm (Al_2O_3). Prednosti ove metode su mnogobrojne, izmedju ostalih i zbog toga što se ne unose nečistoće u reakcioni produkt, obzirom da se reakcija odvija izmedju metala visoke čistoće i vodene pare.

1.2. Višekomponentni materijali na bazi ZnO koji poseduju nelinearne osobine

Poznato je da se neomsko ponašanje javlja dodavanjem cink-oksidu jona sa većim jonskim radijusom kao što su Bi, Ba, Sr, Pb, U i Pr (K.Eda, 1982) koji obrazuju intergranularni sloj na granici zrna ZnO. Tako, dodavanje CaO, SrO ili BaO, oksidu cinka izaziva odredjen porast nelinearnosti u poredjenju sa čistim ZnO, koji je na sl. 1.8. prikazan u funkciji temperature sinterovanja. Obrazovanje nelinearnih karakteristika pripisuje se formiranom intergranularnom sloju.

Kada se visokotemperaturni oksid barijuma sa temperaturom topljenja od 2196K doda oksidu cinka (B. Bharat i dr., 1981), obzirom na radijus katjona Ba^{2+} od $1.34 \cdot 10^{-1}$ nm, evidentna je njegova segregacija na granici zrna ZnO uz istovremeno ostvarivanje vrlo visokih vrednosti nelinearnosti (tabela 1.6.)



Sl. 1.8. Efekat oksida alkalnih metala na strujno-naponske karakteristike cink oksida (M.Matsuoka i dr., 1969)

I pored ovako visokih vrednosti nelinearnosti sistema sa BaO, u većini ispitivanih binarnih sistema (tabela 1.7) ostvaruju se relativno niske vrednosti nelinearnosti i tek odgovarajuće dodavanje oksida prelaznih metala, kao što su CoO, ili MnO (K. Eda, 1982) omogućuje značajan porast nelinearnosti. Ovi oksidi su sposobni da se rastvaraju i u zrnu cink-oksida i u intergranularnoj oblasti.

Razmatranjem pojedinačnog uticaja ovih oksida utvrdjeno je da se dodavanjem cink-oksidu 0,5 mol% CoO, ili MnO, obrazuju čvrsti rastvori na bazi ovih komponenti i cink-oksida, dok se neomski efekat ne ostvaruje, o čemu svedoče rezultati prikazani na sl. 1.9a za dvojni sistem ZnO-CoO. Tek istovremeno prisustvo CoO i Bi_2O_3 omogućuje ostvarivanje značajnijih vrednosti nelinearnosti (Sl.1.9b).

Tabela 1.6. Koeficijent nelinearnosti (α) za različite binarne sisteme na bazi ZnO (B.Bharat i dr., 1981)

Aditivi	mol%	T(K)	α
Bi_2O_3	5	1173	13
BaO	3	1523	8
BaO	5	1523	15
BaO	10	1523	50
BaO	50	1523	1

Sa druge strane, samo dodavanje Bi_2O_3 oksidu cinka omogućuje nelinearno ponašanje, a odgovarajuće nelinearne karakteristike ove prototipne varistorske keramike ZnO-Bi_2O_3 (W.G. Moris, 1973, J.Wong, 1974, 1980) su male i prikazane su na sl. 1.10. u opsegu struja 10^{-6}-10^{-12} A, zajedno sa vrednostima za čist ZnO i Bi_2O_3.

Ispitivanja radjena u višekomponentnim sistemima pokazala su da je nelinearna karakteristika takodje osetljiva i na dodavanje trovalentnih jona kao što su Al^{3+} i Ga^{3+} (K.Eda, 1982), koji imaju jonski radijus manji od radijusa jona Zn^{2+} i izazivaju opadanje napona u oblasti malih struja, smanjujući otpornost zrna ZnO. Dodavanjem monovalentnih jona povećava se otpornost zrna ZnO, što vodi ka termičkom proboju u oblasti visokih struja.

Evidentno je da neki oksidi, kao što su NiO, Cr_2O_3, ili mali sadržaj staklene frite, povećavaju stabilnost sistema, odnosno obrazovanog intergranularnog sloja.

Višekomponentna keramika na bazi ZnO-SnO_2 (A.Ja.Jakunin i dr., 1976) sa dodacima koji mogu biti Bi_2O_3, SiO_2, GaO_2, B_2O_3 itd., predstavlja poluprovodnik sa značajnim odstupanjem od omskog zakona. Osnovnu strukturu keramike čine kristali oksida cinka i kalaja, razdvojeni staklastim slojevima koji, obzirom na visoku specifičnu otpornost, uslovljavaju znatan porast nelinearnih karakteristika.

Cink-oksidna keramika koja sadrži metalne okside lantanida (retkih zemalja) i oksid kobalta poseduje odlične nelinearne karakteristike sa vrednošću koeficijenta nelinearnosti iznad 40 za sistem ZnO-oksidi (La, Pr, Co)(K.Mukae i dr., 1977). Pri tome je utvrdjeno da strujno-naponska karakteristika jako zavisi od sadržaja komponenti i uslova dobijanja (tabela 1.8). Raspodela elemenata u zrnu ZnO i u intergranularnoj oblasti prikazana je na sl. 1.11.

Ako se umesto oksida lantana i prozeodijuma koriste oksidi NdO i Sm_2O_3 (P.Williams i dr., 1980), odgovarajuća nelinearna karakteristika izgleda kao na sl. 1.12.

U tabeli 1.9. prikazani su uticaji jednog i kombinacija više aditiva na probojni napon, nelinearni eksponent i srednju veličinu zrna ZnO na temperaturama na kojima se ostvaruju maksimalne vrednosti nelinearnosti.

Tabela 1.7. Varistorski sistemi na bazi ZnO

Dvokomponentni sistemi	Ref.
$ZnO-Bi_2O_3$	M.Matsuoka(1971), W.G. Morris (1973), J.Wong(1974, 1980), J.Wong i dr., (1974)
$ZnO-TiO_2$	H.S.Valejev i dr. (1957)
$ZnO-SiO_2$	H.S.Valejev i dr. (1964)
$ZnO-SnO_2$	H.S.Valejev i dr. (1964)
ZnO-BaO	B.Bharat i dr.(1981)
$ZnO-Sb_2O_3$	S.R.Sainkar i dr. (1981)
Višekomponentni sistemi	
$ZnO-SnO_2-Bi_2O_3$	A.B.Glot i dr. (1974)
$ZnO-SnO_2$-aditivi	A.Ja.Jakunin i dr. (1976)
ZnO-oksidi alkalnih metala	M.Matsuoka (1971)
$ZnO-Co_3O_4$ - oksidi lantanida [La,Pr, Sm,Nd-Bao	K.Mukae i dr.(1977),P.Williams i dr. (1980)
$ZnO-Bi_2O_3$-Zn	N.Ichinose i dr. (1981)
$ZnO-Bi_2O_3$-CoO-PbO	G.S.Snow i dr. (1980)
$ZnO-Bi_2O_3-TiO_2$-CoO-MnO_2	M.Trontelj (1979,1983), M. Trontelj i dr. (1978,1981)
$ZnO-Bi_2O_3-TiO_2-Co_2O_3-MnCO_3$-NiO	K.H.Bather i dr. (1980b), W.Bruckner i dr. (1980), W.Moldenhauer i dr. (1981)
$ZnO-Bi_2O_3-TiO_2-Co_2O_3-Mn_3O_4$-NiO-$Al_2O_3$	W.Bruckner i dr. (1980a)
$ZnO-Bi_2O_3-TiO_2-Co_2O_3-Mn_3O_4$-NiO-frita (PbO, B_2O_3, SiO_2)	W.Bruckner i dr. (1980)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$-CoO-MnO	M.Graciet i dr.(1978,1980),R.Salmon i dr. (1980a)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$-CoO-MnO	B.K.Avdejenko i dr. (1978, 1980,1981b)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$	M.Matsuoka (1971), L.M.Levinson i dr. (1976)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$	M.Inada (1978b)

Nastavak Tabele 1.7.

$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-NiO-Cr_2O_3$	K.H.Bather i dr. (1980a), W. Bruckner i dr. (1980), W.Moldenhauer i dr.(1981),
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3$	O.Milošević i dr., (1985), P.Kostić i dr. (1986)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$	P.Kostić i dr. (1984), O.Milošević i dr. (1983), M.V.Vlasova i dr. (1985)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-NiO-Cr_2O_3-Al(NO_3)_3$	M.A.Seitz i dr. (1982)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO_2-SnO_2$	J.Wong (1975)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO-SnO_2-Al_2O_3$	D.Uskoković i dr.(1984),M.M.Ristić i dr. (1984)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-SiO_2$	A.T.Santhanam i dr. (1979)
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-Al(NO_3)_3-Ga(NO_3)_3-Li_2CO_3$	T.Myoshi i dr., (1981)

Tabela 1.8. Električne karakteristike sistema $ZnO-La_2O_3-Pr_2O_3-CoO$ (K.Mukae i dr., 1977)

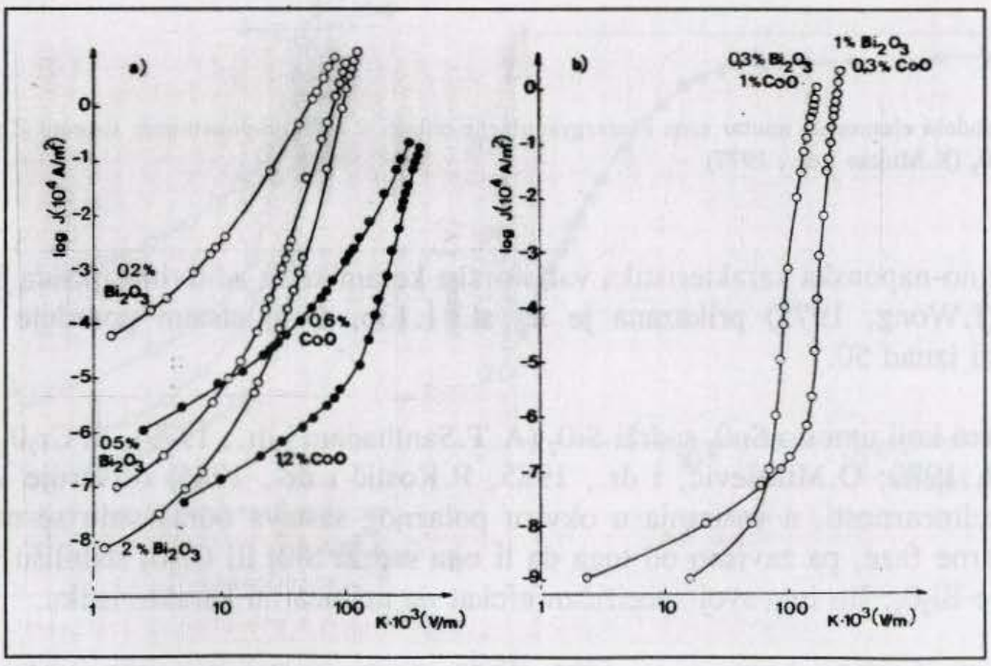
oksidi aditiva (at%)			T(K)	Električna otpornost (Ω)	Koeficijent nelinearnosti	veličina zrna
La	Pr	Co			(1)	(μm)
-	0.1	5.0	1573	$4.2 \cdot 10^9$	40	26
0.5	0.5	1.0	1623	$1.0 \cdot 10^8$	30	57
-	0.1	-	1573	4.5	1	27
0.5	0.5	-	1623	1.7	1	58

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1.9. očigledno je da je uticaj aditiva veoma kompleksan. Pri tome se može videti da se najmanje vrednosti nelinearnosti ostvaruju dodavanjem samo Bi_2O_3, ili Sb_2O_3 oksidu cinka. Dalje povećanje broja aditiva omogućuje i dalji porast nelinearnosti, pa se u sistemu ZnO sa oksidima Bi-Co-Mn-Cr-Sb ostvaruju vrednosti nelinearnosti od oko 50.

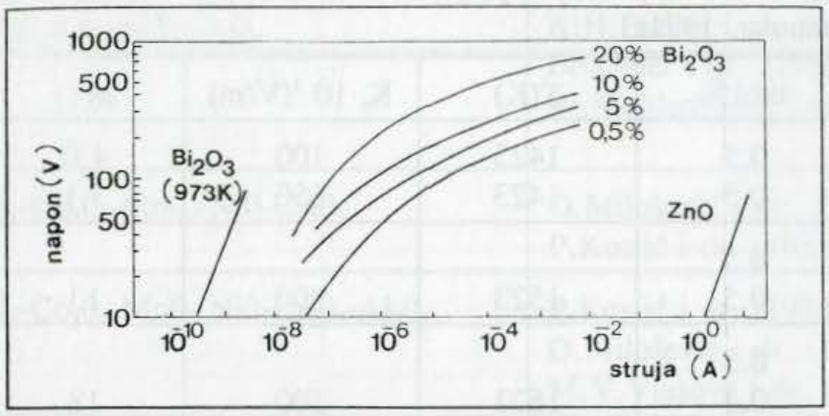
Na sl. 1.13.prikazane su volt-amperne karakteristike jednog višekomponentnog varistorskog sistema na bazi ZnO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, MnO_2 i Co_3O_4 (B.K.Avdejenko i dr., 1980), kao i sistema u kojima nije prisutan po jedan od poslednja četiri oksida. Evidentno je da se najveće promene ostvaruju u sistemu koji ne sadrži oksid bizmuta, što ovom aditivu dodeljuje jedan od suštinskih značaja u formiranju strujno-naponskih karakteristika.

Tabela 1.9. Uticaj aditiva na probojno polje, nelinearnost (α) i srednju veličinu zrna (D) (M.Matsuoka, 1971a)

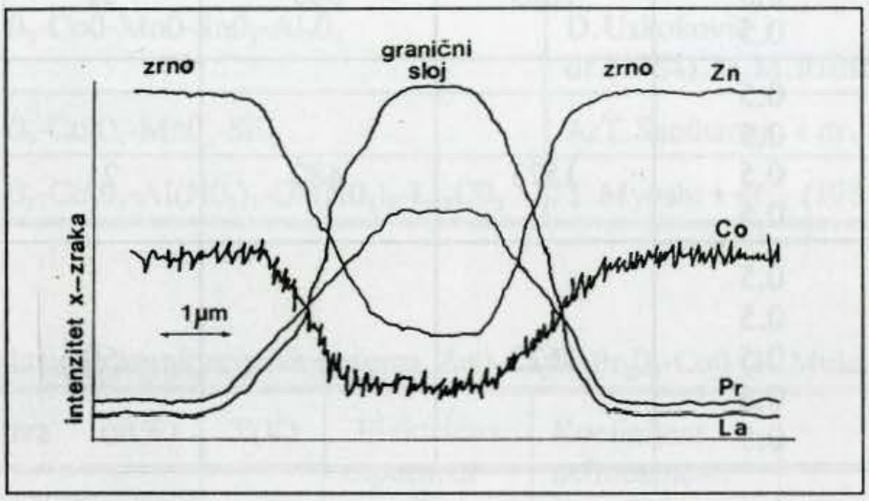
Aditivi	mol%	T(K)	$K_c \cdot 10^{-3}$(V/m)	α(1)	D(μm)
Bi_2O_3 Sb_2O_3	0.5 0.5	1423 1423	100 650	4,0 3,1	20 3
Bi_2O_3 CoO	0.5 0.5	1523	300	13	25
Bi_2O_3 MnO	0.5 0.5	1623	500	18	30
Bi_2O_3 CoO MnO	0.5 0.5 0.5	1623	300	22	30
Bi_2O_3 CoO MnO Cr_2O_3	0.5 0.5 0.5 0.5	1523	480	21	20
Bi_2O_3 CoO MnO Cr_2O_3 Sb_2O_3	0.5 0.5 0.5 0.5 0.5	1623	-	50	10



Sl. 1.9. Strujno-naponska karakteristika sistema ZnO-CoO i ZnO-Bi_2O_3(a) odnosno sistema ZnO-Bi_2O_3-CoO(b) (M.Graciet i dr., 1978)



Sl. 1.10. Strujno-naponska karakteristika binarnog sistema $ZnO-Bi_2O_3$ (J.Wong i dr., 1974)

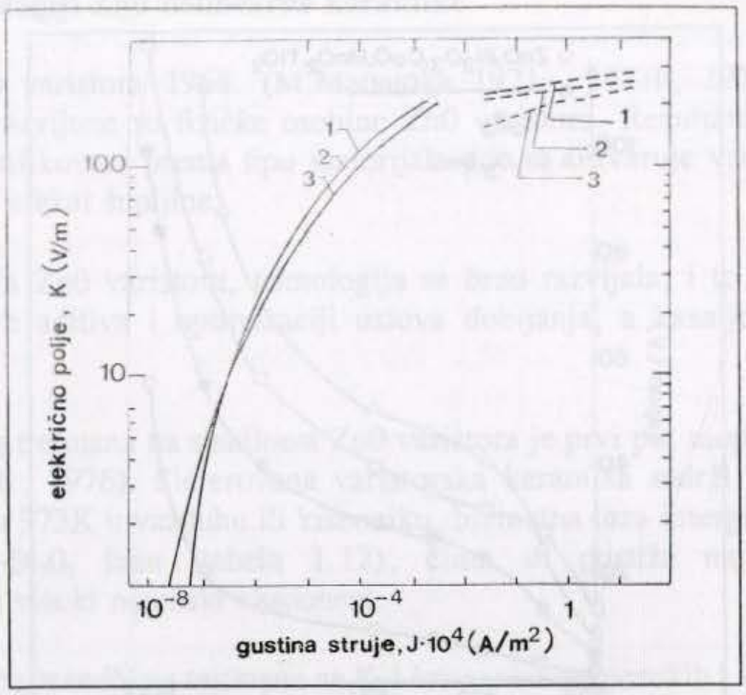


Sl. 1.11. Raspodela elemenata unutar zrna i intergranularne oblasti u višekomponentnom sistemu $ZnO-CoO-La_2O_3-Pr_2O_3$ (K.Mukae i dr., 1977)

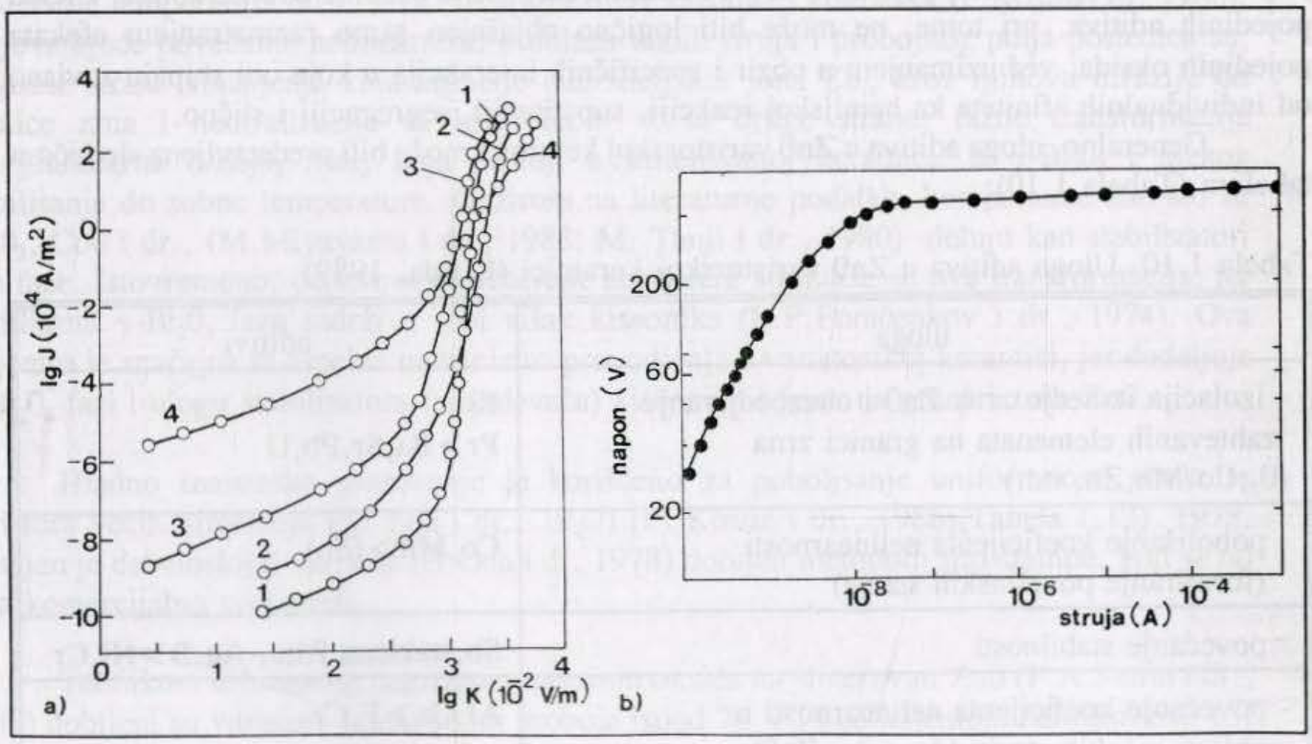
Strujno-naponska karakteristika varistorske keramike sa aditivima oksida Sb, Bi, Co, Mn i Sn (J.Wong, 1975) prikazana je na sl. 1.13b. Ovaj sistem poseduje koeficijent nelinearnosti iznad 50.

Sistem koji umesto SnO_2 sadrži SiO_2 (A.T.Santhanam i dr., 1979), ili Cr_2O_3 (M.Inada, 1978, 1979, 1980; O.Milošević, i dr., 1985, P.Kostić i dr., 1986) ostvaruje vrlo visoke vrednosti nelinearnosti, a variranja u okviru polaznog sastava odražavaju se na strukturu intergranularne faze, pa zavisno od toga da li ona sadrži SiO_2 ili Cr_2O_3 stabilišu se različite modifikacije Bi_2O_3, što ima svoj specifičan efekat na nelinearnu karakteristiku.

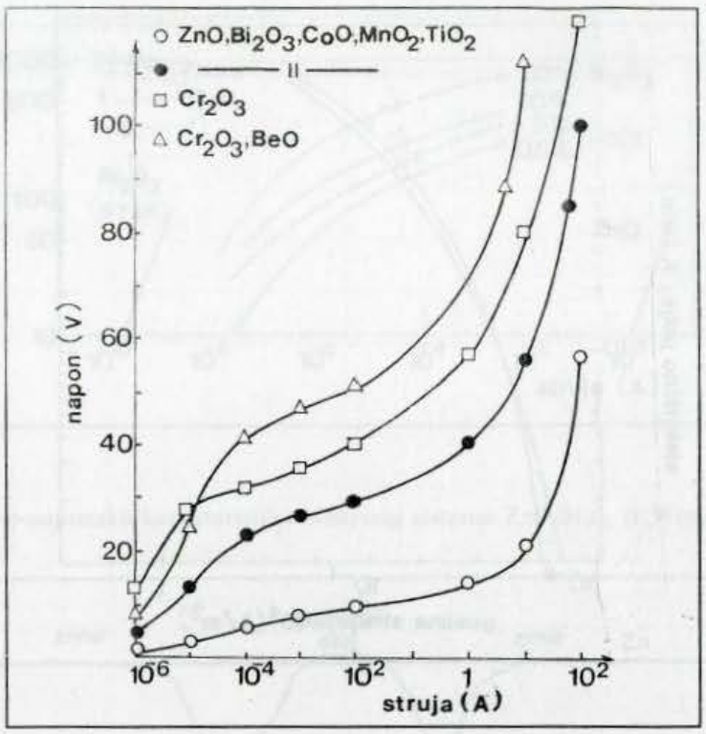
Uvodjenje TiO_2 (M.Trontelj, 1979, 1983; M.Trontelj i dr. 1977, 1981) u ovakav višekomponentni sistem, umesto Sb_2O_3, utiče na promenu mikrostrukture i električne osobine. Veličina zrna u ovom slučaju je reda 100 μm, što ima za posledicu niske vrednosti probojnog napona. Strujno-naponska karakteristika ovog sistema prikazana je na sl. 1.14. u funkciji promene polaznog sastava.



Sl. 1.12. Strujno-naponska karakteristika sistema ZnO-CoO-NdO-Sm_2O_3 (P.Williams i dr., 1980)



Sl. 1.13. Volt-amperne karakteristike sistema ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-MnO_2-Co_3O_4.1 - osnovni sastav, 2 - bez Co_3O_4, 3 - bez Sb_2O_3, 4 - bez Bi_2O_3 (B.K. Avdejenko i dr., 1980)(a), odnosno, sistema ZnO-Sb_2O_3-Bi_2O_3-CoO-MnO_2-SnO_2 (J.Wong, 1975)(b)



Sl. 1.14. Strujno-naponska karakteristika višekomponentnog varistorskog sistema sa TiO_2 kao aditivom (M.Trontelj, 1983)

Da bi se razjasnio mehanizam nelinearne provodnosti u ZnO varistorima, neophodno je poznavati ulogu i uticaj pojedinih komponenti na električne osobine ove keramike. Efekat pojedinih aditiva, pri tome, ne može biti logično objašnjen samo razmatranjem efekata pojedinih oksida, već uzimanjem u obzir i specifičnih interakcija u koje oni stupaju zavisno od individualnih afiniteta ka hemijskoj reakciji, supstituciji, segregaciji i slično.

Generalno, uloga aditiva u ZnO varistorskoj keramici može biti predstavljena sledećom tabelom (Tabela 1.10):

Tabela 1.10. Uloga aditiva u ZnO varistorskoj keramici (K.Eda, 1989)

uloga	aditivi
- izolacija izmedju zrna ZnO i obezbedjivanje zahtevanih elemenata na granici zrna (O_2,Co,Mn,Zn, itd.)	Bi Pr > Ba,Sr,Pb,U
- poboljšanje koeficijenta nelinearnosti (formiranje površinskih stanja)	Co,Mn > (Sb)
- povećanje stabilnosti	Sb,staklena frita, Ag,B > Ni,Cr
- povećanje koeficijenta nelinearnosti u oblasti visokih struja (donori u ZnO)	Al,Ga > F,Cr
- sprečavanje rasta zrna	Sb,Si
- povećanje rasta zrna	Be > Ti > Sn

* znak > označava veći uticaj elementa

1.2.1. Progres u tehnologiji ZnO nelinearne keramike

Od otkrića ZnO varistora 1968. (M.Matsuoka 1971a, 1971b, 1973) uporedo sa razvojem tehnologije, razvijane su fizičke osobine ZnO varistora. Rezultati su prikazani u tabeli 1.11, gde su klasifikovani prema tipu materijala gde se ostvaruje varistorski efekat: površina, zapremina ili efekat šupljine.

Nakon otkrivanja ZnO varistora, tehnologija se brzo razvijala, i to prvih godina u pravcu otkrivanja novih aditiva i optimizaciji uslova dobijanja, a kasnije novih metoda procesiranja.

Efekat toplotnog tretmana na stabilnost ZnO varistora je prvi put saopšten od A.Iga-e i saradnika (A.Iga i dr., 1976). Sinterovana varistorska keramika sadrži α-fazu Bi_2O_3, a toplotnim tretmanom na 973K u vazduhu ili kiseoniku, bizmutna faza intergranularnog sloja se transformiše u γ-Bi_2O_3 fazu (tabela 1.12), čime se postiže najveća otpornost intergranularnog sloja i visoki neomski eksponent.

Uticaji naknadnog termičkog tretmana na K-J krivu niskonaponskih i visokonaponskih varistora, ispitivani od strane M. Trontelj (M.Trontelj, 1983), prikazani su u pretprobojnoj oblasti na sl. 1.15. Odgovarajuće poboljšanje karakteristika, u smislu opadanja struja curenja i ovom prilikom se objašnjava nastajanjem i stabilizacijom γ-Bi_2O_3 faze na odredjenoj temperaturi.

U prilog ovome govore rezultati električnih karakteristika varistora termički tretiranih u intervalu temperatura od 773-1273K u atmosferi vazduha i kiseonika (P.Kostić i dr. 1986). Odgovarajuće povećanje nelinearnosti u oblasti malih struja i probojnog polja posledica su, sa jedne strane smanjenja koncentracije intersticijskih jona Zn_i, kroz njihovu difuziju do granice zrna i neutralizaciju sa kiseonikom, a sa druge strane, fazne transformacije intergranularne δ-Bi_2O_3 faze, koja postoji u sinterovanoj keramici, u γ-Bi_2O_3 i njenog stabilisanja do sobne temperature. Obzirom na literaturne podatke, komponente kao što su Sb_2O_3, CoO i dr., (M.Miyayama i dr., 1983; M. Tanji i dr., 1980) deluju kao stabilizatori ove faze. Istovremeno, dejstvom oksidacione atmosfere stimuliše se ova transformacija, jer stabilisana γ-Bi_2O_3 faza sadrži u sebi višak kiseonika (L.P.Fomčenkov i dr., 1974). Ova činjenica je značajna sa aspekta mehanizma provodjenja u varistorskoj keramici, jer dodeljuje γ-Bi_2O_3 fazi i ulogu stabilizatora (snabdevača) kiseoničnih jona na granici zrna ZnO.

Hladno izostatsko presovanje je korišćeno za poboljšanje uniformnosti strukture varistora većih dimenzija (K. Eda i dr., 1977) (P. Kostić i dr., 1986)(Tabela 1.13). 1978. razvijen je debeloslojni varistor (H.Oda i dr. 1978) dobijen metodom sito štampe, koji se od tada komercijalno proizvodi.

Tehnikom difuzionog nagrizanja metalnih oksida na sinterovan ZnO (F.A.Selim i dr., 1980) dobijeni su varistori sa naponom proboja ispod 70 V i koeficijentom nelinearnosti 15.

Toplo presovanje na temperaturama od 973-1273K (G.S.Snow i dr., 1980) je korišćeno za dobijanje varistora sa visokim vrednostima napona proboja (600KV/m) i koeficijentom nelinearnosti od 20. Ovaj metod se pokazao pogodnim za dobijanje varistora sa malom veličinom zrna ZnO.

Tabela 1.11. Progres u tehnologiji Zn0 varistora (K.Eda, 1989)

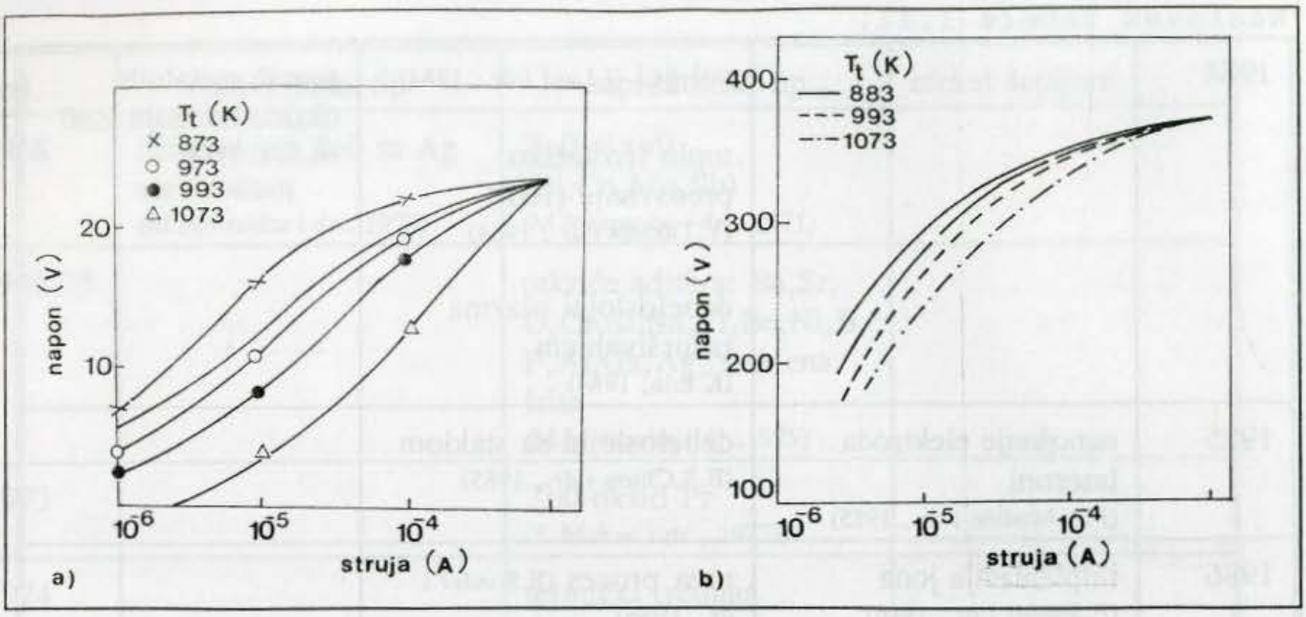
god.	površinski tip	zapreminski tip	efekat šupljine
1968	Sinterovani Zn0 sa Ag elektrodom (M.Matsuoka i dr., 1973)	Zn0-oksidi (Bi,Co,Mn,Sb) (M.Matsuoka i dr., 1971)	
1969-75		otkriće aditiva: Ba,Sr, U,Cr,Si,Sn,Ti,Be,Ni,B, F,Al,Ga,Ag, staklena frita (M.Matsuoka i dr.,1975)	
1973		Zn0-oksid Pr (K.Mukae i dr., 1977)	
1974		termički tretman (A.Iga i dr., 1976)	
1976		metod klica (seed grains) (K.Eda i dr., 1983)	
1977		hladno izostatsko presovanje (CIP) (K.Eda i dr., 1977)	
1978		debeloslojni sa staklom (H.Oda i dr., 1978)	
1979		slojeviti čip varistor (T.Matsumura i dr., 1979)	
1980	površinska difuzija (F.A.Selim i dr., 1980)	toplo presovanje (G.S.Snow i dr., 1980)	metal oksidni senvič izmedju monokristala Zn0 (U.Schwing i dr., 1980)
1981		mikrotalasno sinterovanje (M.H.Brooks i dr., 1981)	
1982		tankoslojni zapreminskog tipa (K.Eda i dr., 1982)	naparavanje metalnih oksida na sinterovan Zn0 (K.Eda, 1982)

Nastavak Tabele 1.11.

1984		sol-gel (J.Lauf i dr., 1984) toplo izostatsko presovanje (HIP) (Y.Takada i dr., 1984) debeloslojni plazma raspršivanjem (K.Eda, 1984)	senvič metalnih oksida izmedju Zn0 (K.Eda, 1984)
1985	nanošenje elektroda laserom (F.A.Modine i dr., 1985)	debeloslojni sa staklom (B.S.Chiou i dr., 1985)	
1986	implantacija jona (E.Sonder i dr., 1986)	urea proces (E.Sonder i dr., 1986) toplo izostatsko presovanje (HIP) (P.Kostić i dr. 1986)	
1987		metod reakcionog raspršivanja (EDS) (E.Ivers-Tiffee i dr., 1987) oksidacija metalnog cinka (Y.Suyama, 1987)	naparavanje Zn0-Bi_2O_3 (Y.Suzuoki i dr. 1987)
1988	implantacija jona (E.Sonder i dr., 1986)	metod domaćina-gosta (host-guest) (K.Eda, 1989)	

Mikrotalasno sinterovanje (M.H.Brooks i dr., 1981) izvodjeno je pri 2.45 GHz, 973-1073K. Metal oksidni senvič, koji se sastojao od smeše Bi_2O_3, MnO_2 i Co_3O_4, dobijen je sinterovanjem na 1223K u vazduhu (U.Schwing i dr., 1980). Pri tome je ostvaren napon barijere od 3.5 V i koeficijent nelinearnosti 12. Ovaj makroskopski model kontakta na granici zrna Zn0 omogućio je razvijanje modela varistorskog provodjenja, koje se bazira na postojanju ispražnjenih slojeva na granici zrna Zn0, razdvojenih kontinualnim slojem intergranularne faze. Toplo izostatsko presovanje sinterovanih varistora je korišćeno kao metod poboljšanja homogenosti strukture i izdržavanja velikih energija (P.Kostić i dr., 1986).

Na osnovu izloženog, očigledno je da je razvoj tehnologije Zn0 varistora išao od razvoja materijala, preko razvijanja pojedinih etapa tehnološkog procesa (Tabela 1.11) do razvoja sinteze varistora. U narednom periodu može se očekivati da će razvoj Zn0 varistora biti fokusiran u pravcu razvoja tipa granice zrna, tj. kontrole sastava na nanometarskom nivou, sa jedne strane, odnosno, ka razvoju idealne rešetke granice zrna.



Sl. 1.15. Predprobojni deo varistorske K-J karakteristike u zavisnosti od temperature termičkog tretmana za slučaj niskonaponskih (a) i visokonaponskih varistora (b) (M.Trontelj, 1983)

Tabela 1.12. Uticaj termičkog tretmana sinterovanih uzoraka varistora na transformaciju faza u intergranularnom sloju (A.Iga i dr., 1976)

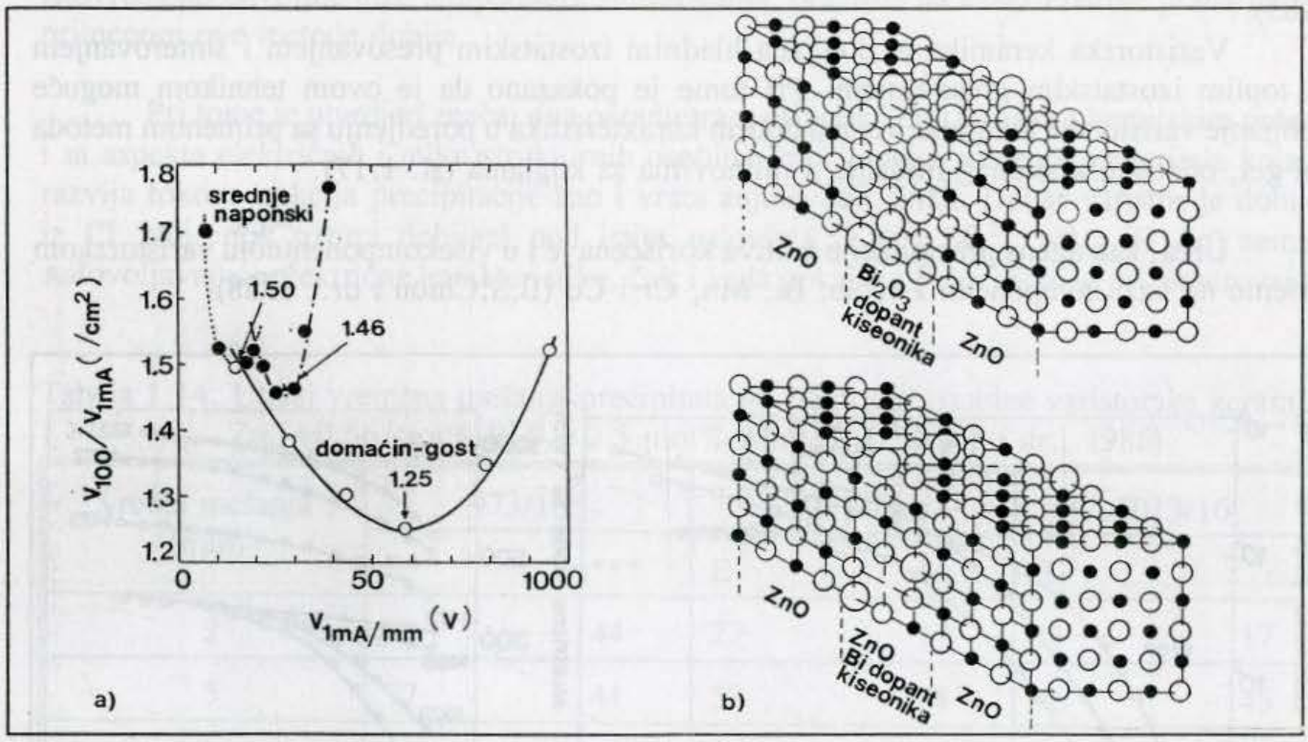
Temperatura toplotnog tretmana (K)	Bi_2O_3-faza	Parametri rešetke a·10(nm)	c·10(nm)
-	α(monoklinična)	-	
873	γ(bcc)	10.19	
973	γ(bcc)	10.19	
1073	γ(bcc)	10.14	
1173	β(tetragonalna)	10.92	5.63

Tabela 1.13. Uticaj različitih metoda u dobijanju Zn0 varistora na mikrostrukturne i električne osobine (K.Eda, 1989)

etapa tehnološkog postupka	metoda	uticaj na
* polazni materijal	- fine čestice, ispod 1μm - krupne čestice	- homogenost - povećanje rasta zrna Zn0
* mešanje/mlevenje (konvencionalno:mehanički)	- hemijske metode (sol-gel,urea,EDS,koprecipitacija)	homogenost
* presovanje	- hladno izostatski	homogenost
* sinterovanje	- toplotni tretman - toplo presovanje - mikrotalasno sinterovanje - toplo izostatsko presovanje	- stabilnost - homogenost - homogenost - homogenost

1.2.1.1. Model domaćina-gosta

Kao primer daljeg razvoja ZnO varistora K.Eda (K.Eda, 1989) je predložio model domaćina-gosta, gde je domaćin osnovni konstituent, tj. zrno ZnO, a gost je komponenta koja se uvodi do granice zrna. Koncept ovog modela je u sledećem: dobijanje različite termičke ravnoteže defekata i substituenata izmedju unutrašnjosti granice zrna ZnO i površine granice, kao i dobijanje optimalnih Bi-bogatih kristalnih faza. Kako bi ovo postigli, autori su kalcinisali domaćina (ZnO) na visokim temperaturama (1373K), a gosta na nižim temperaturama (1173K), da bi na kraju sinterovali ovu smešu na nižim temperaturama (1123K) kako bi se zadržale karakteristike i domaćina i gosta. Rezultujući varistor pokazuje odlične električne karakteristike. Odnos izmedju napona proboja pri struji od 1 mA i odnosa napona pri struji na 100 A/cm^2 i 1mA/cm^2 (V_{100A}/V_{1mA}) prikazan je na sl. 1.16a. Za slučaj komercijalno korišćenog sastava (varistora za srednji napon), najbolji odnos vrednosti (V_{100A}/V_{1mA}) bio je 1.50, što znači da je vrednost koeficijenta nelinearnosti u ovom opsegu koji zahvata pet redova veličine, 28. Za visokonaponske varistore, najbolja vrednost ovog odnosa je 1.46. Medjutim, primenom metode domaćina-gosta dobija se odnos 1.25 što odgovara vrednosti koeficijenta nelinearnosti u ovom intervalu od 52. Ovaj metod je primer uspostavljanja kontrolisanog sastava na nanometarskom nivou.



Sl. 1.16. Odnos izmedju V_{1mA} i V_{100A}/V_{1mA} (a), odnosno, model idealne rešetke granice zrna (b) (K.Eda, 1989).

Idealna struktura granice zrna shematski je prikazana na sl. 1.16b. Pri tome je dat prikaz modela granice zrna koja sadrži kontinualni sloj intergranularne Bi_2O_3 faze izmedju zrna ZnO (tzv."heterospoj"), odnosno, granice zrna koja sadrži samo sloj obogaćen bizmutom (tzv. "homospoj"). Koncentracija defekata, substituenata i kiseonika na granici zrna bi trebalo da bude kontrolisana u ovom idealnom modelu. Autori očekuju da će ova idealna struktura granice zrna omogućiti do kraja razjašnjenje fenomena nelinearnog provodjenja u nastupajućoj dekadi.

1.2.1.2. Hemijske metode sinteze praha nelinearne (varistorske) keramike na bazi ZnO

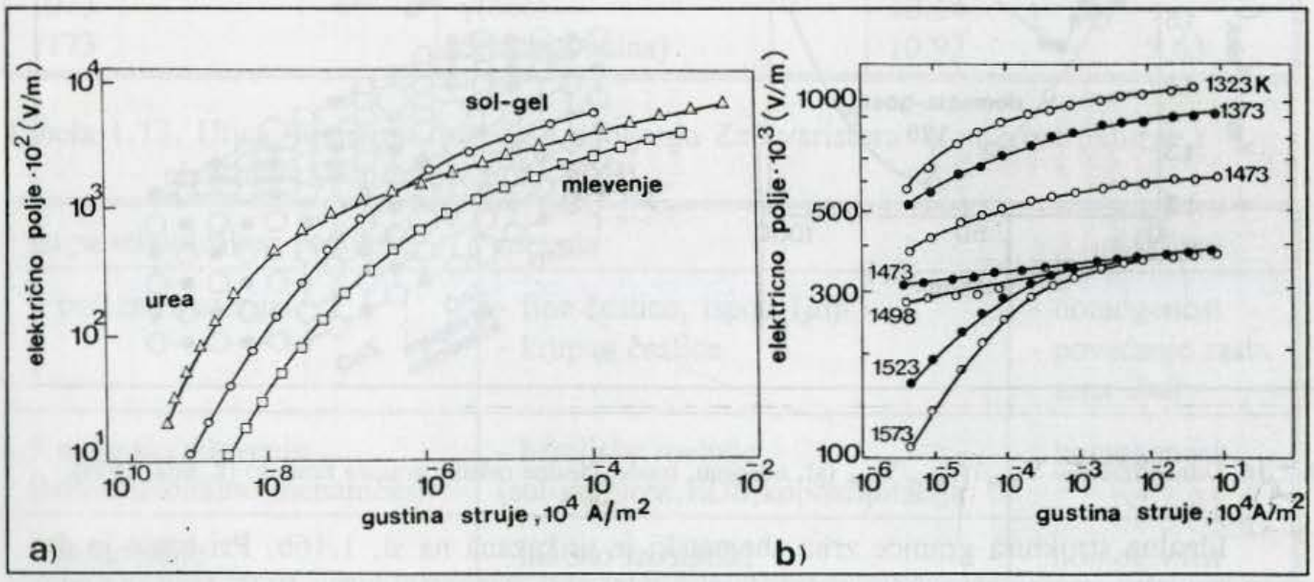
Iz oblasti hemijskih metoda sinteze praha, varistorski prah kompleksnog polaznog sastava pretežno je dobijan metodama reakcije u tečnoj fazi. Pri tome su korišćene metode precipitacije uz kontrolisano oslobadjanje anjona (E.Sonder i dr., 1985; S.Hishita i dr., 1989), precipitacija u višekomponentnim sistemima (R.G.Dosch, 1986), sol-gel postupak (R.J. Lauf i dr., 1984), metoda sublimacionog sušenja (H.Kanai i dr., 1985), uparavanje rastvora i suspenzija (F.C.Pallila, 1986) i EDS metoda (E.Ivers-Tiffee i dr., 1987, K.Seitz i dr., 1986). Ove metode su u poglavlju 1.1.2. pomenute u kontekstu drugih metoda, a ovde će biti razmatrane sa aspekta nelinearnih karakteristika materijala dobijenih njihovom primenom.

(a) precipitacija uz kontrolisano oslobadjanje anjona

Oksidni prah male srednje veličine čestice i uniformnog sastava, koji se koristi za dobijanje ZnO varistora, dobijen je primenom ove metode korišćenjem uree (E.Sonder i dr., 1985).

Varistorska keramika je dobijana hladnim izostatskim presovanjem i sinterovanjem ili toplim izostatskim presovanjem. Pri tome je pokazano da je ovom tehnikom moguće dobijanje varistorske keramike veoma dobrih karakteristika u poredjenju sa primenom metoda sol-gel, odnosno klasičnog mešanja u mlinovima sa kuglama (sl. 1.17).

Urea, kao agens precipitacije aditiva korišćena je i u višekomponentnom varistorskom sistemu na bazi komponenti Zn, Sb, Bi, Mn, Cr i Co (B.S.Chiou i dr., 1988).



Sl. 1.17. Električne karakteristike četvorokomponentnog varistorskog sistema dobijenog primenom jednosmerne struje i postupkom uree, sol-gel i klasičnim mešanjem. T=1373K. (E.Sonder i dr., 1985)(a), odnosno, metodom homogene precipitacije (S.Hishita i dr., 1989)(b)

Metoda koja se bazira na kontrolisanom oslobadjanju anjona, kao agensa precipitacije, takodje je korišćena za dobijanje praha kompleksnog polaznog sastava koji se koristi za dobijanje varistorske keramike. Postupak dobijanja sastojao se u sledećem: rastvor polaznih soli je dodat rastvoru dietilamina pri čemu je došlo do koprecipitacije svih komponenti (S.Hishita i dr., 1989). Visoke vrednosti koeficijenta nelinearnosti ostvarene su u sinterovanoj keramici na bazi ovog praha (α=50), napona proboja $\geq$ 700KV/m, i napona barijere od oko 5,2 V. Na sl. 1.17b je prikazan uticaj temperature sinterovanja na oblik K-J karakteristike varistorske keramike dobijene primenom ove metode.

(b) precipitacija u višekomponentnim sistemima

U tabeli 1.14. prikazane su električne osobine visokonaponskih ZnO varistora dobijenih metodom precipitacije u višekomponentnom sistemu kada se polazi od različitih soli ZnO (R.G.Dosch, 1986). Evidentno je da se ovom hemijskom metodom dobijaju varistori veoma dobrih karakteristika: probojno polje u visini 4000-6000KV/m, koeficijent nelinearnosti α > 30 i zgušnjavanje iznad 90%. Medjutim, osnovni kvalitet ove metode je u mogućnosti kontrole mikrostrukture od koje se zahteva da bude visoko homogena sa uniformnom raspodelom veličine zrna, dok su za postizanje visokih vrednosti gustina istovremeno dovoljne niže temperature sinterovanja, obzirom na karakteristike praha koji se primenom ove metode dobija.

Pri tome je utvrdjen značaj dva parametra u pripremi ZnO varistora hemijskim putem, i sa aspekta električnih i mikrostrukturnih osobina: morfologija polaznog materijala koja se razvija tokom reakcija precipitacije kao i vrsta anjona soli cinka. Dobar varistor je dobijen iz Cl^- soli, dok uzorci dobijeni pod istim uslovima iz soli SO_4^{2-}, NO_3^-, ili Ac^- nemaju zadovoljavajuće električne karakteristike, čak i kada pokazuju bolje osobine pri sinterovanju.

Tabela 1.14. Uticaj vremena mešanja precipitata na električne osobine varistorske keramike ZnO+0.56 mol% Bi_2O_3+0.5 mol% MnO (R.G.Dosch i dr., 1986)

vreme mešanja (min)	973/16*		991/16		1013/16	
	E**	α***	E	α	E	α
2	70	44	27	17	11	17
5	72	41	58	38	46	45
10	72	39	55	37	45	38
20	67	36	55	32	44	37
60	66	39	53	29	-	-
240	63	41	51	27	44	38

* uslovi sinterovanja (temperatura, K/vreme, h)

** električno polje (KV/m) pri struji od $5 \cdot 10^4$ A/m^2

*** koeficijent nelinearnosti u intervalu od 2.5-5.0 $\cdot 10^4$ A/m^2

(c) sol-gel metoda

Metoda sol-gel (tehnika precipitacije-peptizacije) je korišćena za dobijanje varistorske keramike sa veličinama zrna od 3-4 μm (R.J.Lauf i dr., 1984). Postupak dobijanja uključuje sintezu visoko reaktivnog praha tehnikom precipitacije-peptizacije i toplo presovanje u redukcionoj atmosferi na temperaturama ispod 1073K. Termičkim tretmanom na 1273K razvijaju se električne karakteristike, sa vrednošću napona barijere od 5,2 V. Uslovi precipitacije metalnih oksida prikazani su u tabeli 1.15.

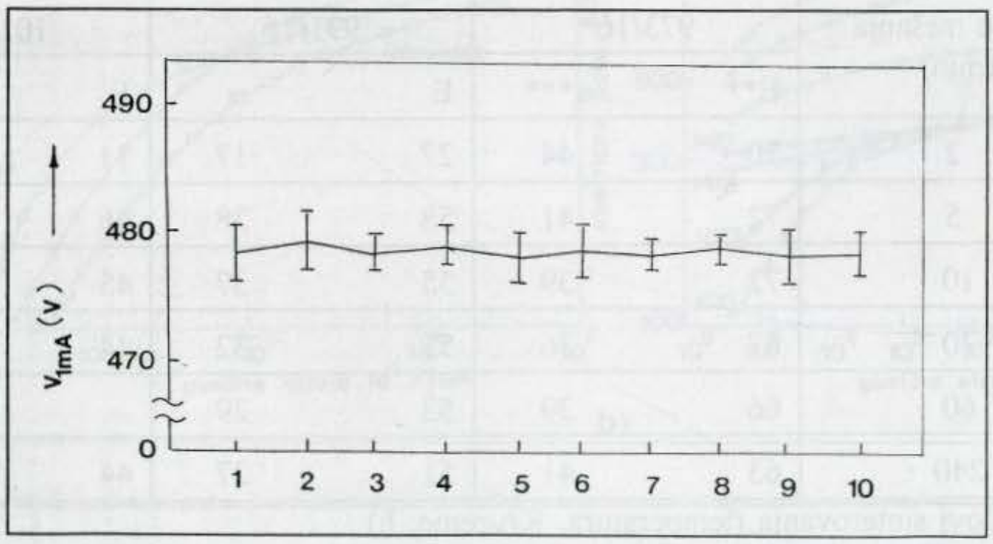
Tabela 1.15. Uslovi precipitacije hidratisanih metalnih oksida koji se koriste u izradi ZnO varistorske keramike (R.J.Lauf i dr., 1984)

hidratisani oksid metala*	koncentracija rastvora soli metala	pH precipitacije
Zn	1 M $Zn(NO_3)_2$	7.5
Sb	0.25 M $SbCl_3$ u 5M HCl	8.0
Co	0.5 M $Co(NO_3)_2$	9.3
Bi	0.1 M $Bi_5(OH)_9(NO_3)_4$ u $2MHNO_3$	8.6
Cr	0.5 M $Cr(C_2H_3O_2)_3$	9.5
Mn	0.5 M $MnCl_2$	11.0

* Sve soli, osim Sb i Bi su rastvorene u vodi

(d) metoda sublimacionog sušenja

Metodom sublimacionog sušenja precipitata dobijena je višekomponentna varistorska keramika na bazi Zn, Sb, Bi, Co, Ni, Mn, Cr i Si (H.Kanai i dr., 1985). Reproduktivnost vrednosti probojnog napona uzoraka dobijenih primenom ove metode prikazana je na sl. 1.18.



Sl. 1.18. Reproduktivnost rezultata vrednosti probojnog napona uzoraka dobijenih metodom sublimacionog sušenja precipitata (H.Kanai i dr., 1985)

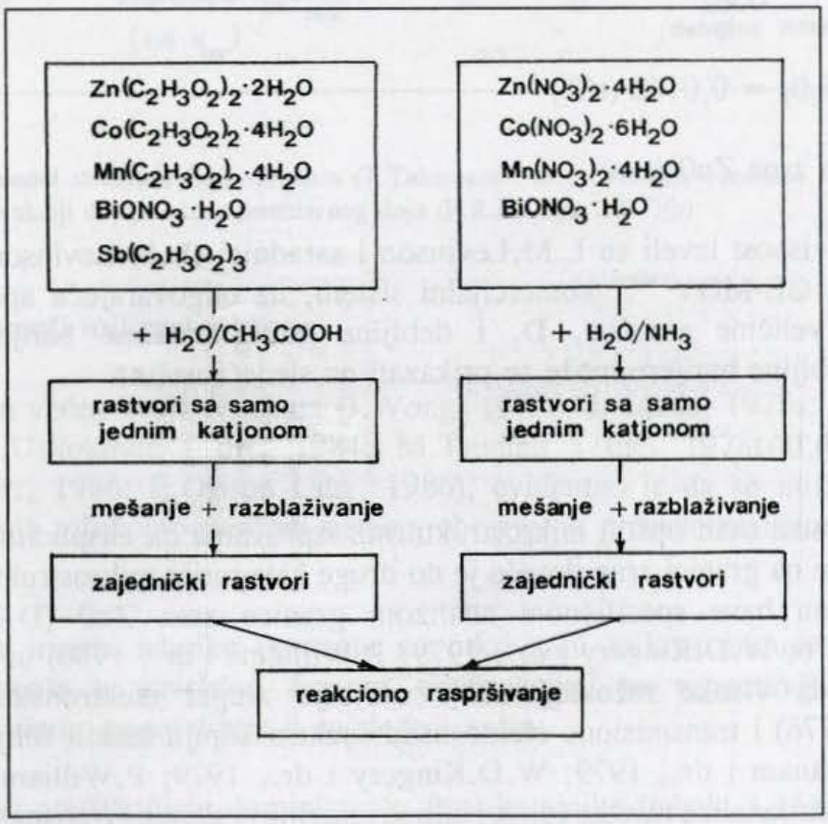
(e) metoda uparavanja rastvora i suspenzija

F.C. Pallilla (F.C. Palilla, 1986) opisao je metod dobijanja homogenog metal oksidnog praha koji se koristi za dobijanje varistorske keramike primenom metode uparavanja suspenzije ZnO u rastvoru aditiva. Na taj način ostvarena je izuzetno uniformna disperzija aditiva, smanjene su temperature kalcinacije praha i temperatura sinterovanja, i ostvarena dobra homogenost mikrostrukture i veličine zrna ZnO.

(f) metoda reakcionog raspršivanja (EDS)

Kao što smo ranije videli, ova metoda se odnosi na dobijanje praha heterogenom reakcijom u disperznom sistemu, kroz sukcesivne procese sušenja (precipitacije soli metala) i konverzije u okside.

Polazeći od soli nitrata i acetata, sinteza varistorskog praha kompleksnog polaznog sastava može se ostvariti primenom ove metode na temperaturama izmedju 773-873K (K. Seitz i dr., 1986. E.Ivers-Tiffee i dr. 1987). Na sl. 1.19. prikazane su etape ovog postupka za sistem koji pored ZnO sadrži katjone sledećih metala: Sb, Bi, Co i Mn.



Sl. 1.19. Shematski prikaz postupka dobijanja praha kompleksnog polaznog sastava na bazi ZnO primenom metode reakcionog raspršivanja (K.Seitz i dr. 1986, E.Ivers-Tifee i dr., 1987)

1.2.2. Ispitivanje mikrostrukture i relevantni modeli

Ispitivanja mikrostrukture višekomponentne varistorske keramike mogu se podeliti na dve opšte kategorije. Prva, koja je dala opštu karakterizaciju mikrostrukturnih konstituenata i hemije faza, kristalografiju i sastav prisutnih faza, morfologiju i raspodelu u masi varistora uključuje rane studije binarnih sistema ZnO-Bi_2O_3 (M.Matsuoka, 1969; J.Wong, 1974; J.Wong i dr., 1974) kao i višekomponentnih varistora (M.Matsuoka, 1969) iz kojih je razvijen polazni koncept prirode intergranularne barijere. Osnovu njega čini mišljenje da su poluprovodna zrna ZnO potpuno izolovana visoko izolacionim filmom druge, intergranularne faze. Na taj način, mikrostruktura se može predstaviti kao trodimenzionalna mreža intergranularne faze koja okružuje i razdvaja zrna ZnO (M.Matsuoka, 1971a; J.Wong, 1974; 1980; K.Mukae i dr., 1977; P.R.Emtage, 1977). Rezultati ovih ispitivanja uglavnom su zasnovani na metodama difrakcije x-zraka, svetlosnoj ili skening elektronskoj mikroskopiji (SEM), metodama mikrosonde, transmisionoj elektronskoj mikroskopiji (TEM) i metodama ekstrakcije iz rastvora (T.K.Gupta i dr., 1979; M.Inada, 1978a).

Polazeći od ovog modela, pod pretpostavkom da su zrna sferičnog oblika i da su uniformno obložena slojem Bi_2O_3, debljine t, minimum količine Bi_2O_3 u binarnoj keramici, neophodan za obrazovanje osnovne mikrostrukture, može se izraziti sledećom jednačinom (J.Wong, 1980):

$$\text{mol \% } Bi_2O_3 = 0.0162\ (t/D) \tag{1.15}$$

gde je D-veličina zrna ZnO (μm).

Sličnu zavisnost izveli su L.M.Levinson i saradnici (L.M.Levinson i dr., 1974) za višekomponentni GE-MOV™*** komercijalni sistem, uz odgovarajuću aproksimaciju zrna ZnO u kocke, veličine stranice, D, i debljine intergranularne barijere, t. Izraz za izračunavanje debljine barijere može se prikazati na sledeći način:

$$3\ t/D = 0.002 \tag{1.16}$$

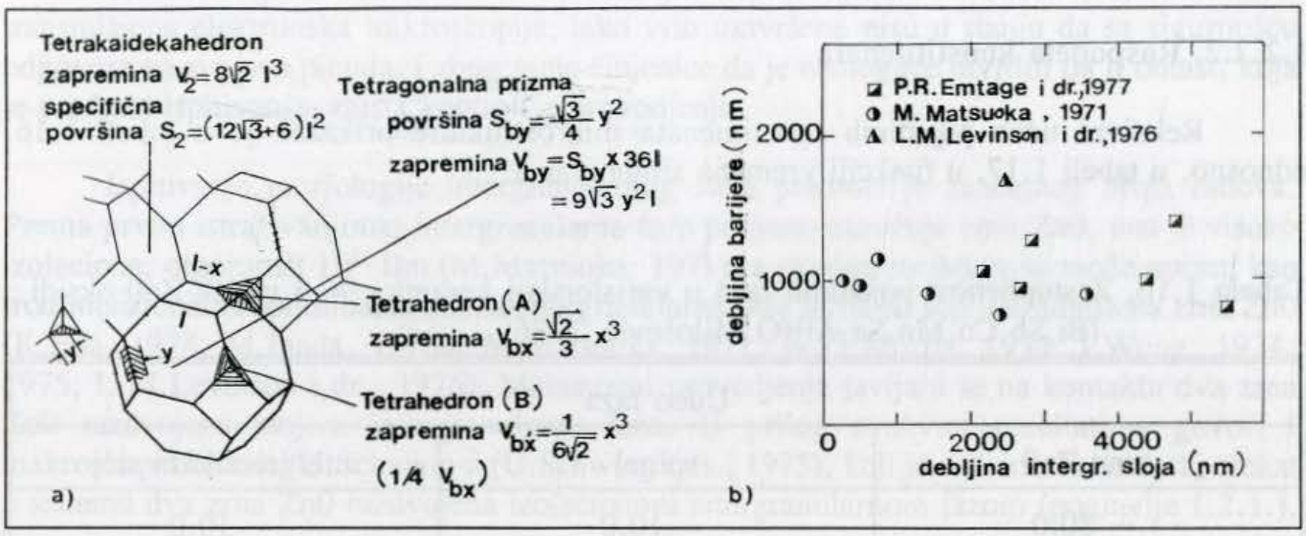
Nemogućnost ovih opštih mikrostrukturnih ispitivanja da eksplicitno odredi prirodu električne barijere na granici zrna dovelo je do druge kategorije mikrostrukturnih ispitivanja koja se uglavnom bave specifičnom analizom granice zrna ZnO (D.R.Clarke, 1978; W.G.Morris, 1976; W.D.Kingery i dr., 1979; P.Williams i dr., 1980) uz primenu mikroanalitičkih metoda visoke rezolucije koja uključje Auger elektronsku spektroskopiju (W.G.Morris, 1976) i transmisionu elektronsku spektroskopiju tankih folija (D.R. Clarke, 1978; A.T.Santhanam i dr., 1979; W.D.Kingery i dr., 1979; P.Williams i dr., 1980) u okviru tehnika mikroanalize rešetke (direct lattice imaging) i skening transmisione elektronske mikroskopije. Iz ovih radova pokazano je da za varistorski efekat nije neophodno prisustvo kontinualnog izolacionog sloja koji okružuje zrna ZnO i da je nelinearno ponašanje posledica fenomena granica zrna koja su u direktnom kontaktu (R. Eizinger, 1978).

Na osnovu ispitivanja T.Takemure i saradnika, (T.Takemura i dr., 1986)

*** GE-MOV™ - General Electric Metal Oxide Varistor (Komercijalni sistem zaštićen patentom)

pretpostavljen je prostorni model varistorske keramike (Sl. 1.20), čiju osnovu čine zrna ZnO oblika tetrakaidekahedrona na čijim su uglovima, odnosno mestima gde se sučeljavaju tri zrna cink oksida, locirane trigonalne prizme intergranularne faze.

Obzirom na mehanizme nelinearnog provodjenja i pretpostavljen model koji opisuje morfologiju intergranularne faze (K.Eda, 1982) ovaj model mikrostrukture je najbliži stvarnoj strukturi varistorske keramike, pri čemu precizno matematičko definisanje prikazano na istoj slici daje mogućnost izračunavanja zapreminskih efekata intergranularne faze.



Sl. 1.20. Prostorni model strukture ZnO varistora (T.Takemura i dr., 1986)(a), odnosno, debljina potencijalne barijere u funkciji debljine intergranularnog sloja (P.R.Emtage, 1977)(b)

1.2.2.1. Konstituenti mikrostrukture

Na osnovu većeg broja rezultata (J.Wong, 1975; M. Inada, 1978a; A.T.Santhanam i dr., 1979; D.Uskoković i dr., 1984; M.Trontelj i dr., 1978; T.K.Gupta, 1985; S.Hampshire i dr., 1986; E.Olsson i dr., 1986), evidentno je da se mikrostruktura ZnO varistora ispitivanih višekomponentnih sistema obrazuje u procesu reakcionog sinterovanja sa tečnom fazom.

Analitičke merne tehnike pomogle su otkrivanju mikrostrukture, tako da njene osnovne konstituente u završnim fazama sinterovanja, po uspostavljanju nelinearnih karakteristika, možemo generalizovati na sledeći način:

- zrna ZnO predstavljaju dominirajuću fazu keramike (tabela 1.16), a sastoje se od poluprovodnih kristala ZnO čija se veličina kreće od 20.0-30.0 μm u završnim stadijumima sinterovanja konvencionalno dobijenih varistora i predstavlja funkciju namene varistora. Zrna su poligonalnog oblika i na njima se uočavaju granice bližnjenja koje razdvajaju kristalne ravni sa različitim osobinama nagrizanja;

- na granicama zrna, ili u prazninama izmedju nekoliko zrna ZnO lokalizovane su čestice spinela u vidu inkluzija veličine 1.0-3.0 μm;

- oblasti koje se nalaze na granicama zrna i razdvajaju susedna zrna ZnO, odgovaraju intergranularnoj fazi. U njenom sastavu otkrivene su različite kristalne strukture (pirohlor, γ-Bi_2O_3), u nekim sistemima identifikovana je faza δ-Bi_2O_3, a postoji i evidencija o prisustvu amorfne faze. Uloga ove faze i njenih konstitutivnih oblika nije do sada u potpunosti razjašnjena, mada već sama činjenica da ona homogeno prožima celu strukturu keramike i delom razdvaja zrna ZnO govori o njenom nesumnjivom značaju.

1.2.2.2. Raspodela konstituenata

Relativni udeo pojedinih konstituenata mikrostrukture prikazan je u tabeli 1.16. odnosno, u tabeli 1.17. u funkciji vremena sinterovanja.

Tabela 1.16. Zastupljenost pojedinih faza u varistorskoj keramici 96.3 mol% ZnO-oksidi (Bi,Sb,Co,Mn,Sn,Al)(O.Milošević, 1986)

Udeo faza		
zrno ZnO	spinel	intergranularni sloj
~ 80.0	~ 10.0	~ 10.0

Tabela 1.17. Relativni udeo konstituenata mikrostrukture u funkciji vremena zadržavanja na temperaturi sinterovanja (E.Olsson i dr., 1986)

Vreme zadržavanja (min)	relativni udeo konstituenata mikrostrukture (%)		
	zrna ZnO	spinel	intergranularni sloj
0	77	9	14
60	78	13	9
120	78	12	10
200	77	14	9

Na osnovu gornjih tabela očigledno je da faza zrna ZnO zauzima najveći deo strukture (~ 80%), pri čemu je ovaj sadržaj u okviru ispitivanih koncentracija relativno nepromenjen. Faze spinela i intergranularnog sloja su ravnopravno zastupljene u keramičkom sistemu i nalaze se na nivou od oko 10%. Iz tabele 1.17 se može videti da tokom sinterovanja ne dolazi do promene zapreminskog udela faze ZnO, dok odredjene hemijske reakcije koje vode razvoju mikrostrukture, kao što su transformacija pirohlor→spinel, zatim razlaganje Bi_2O_3 i druge, utiču na promenu relativnog udela faza spinela i intergranularnog sloja i to u pravcu opadanja sadržaja intergranularnog sloja i povećanja sadržaja spinela.

1.2.2.3. Morfologija intergranularnog sloja

Kada je u pitanju morfologija intergranularnog sloja, osnovne dileme koje se javljaju odnose se, pre svega, na njen kontinualni ili diskontinualni raspored u keramici, odnosno na pitanje stvarne debljine intergranularne faze koja diriguje varistorskim efektom. Korektno definisanje ove faze dalo bi svakako jasniju sliku suštinskih mehanizama provodjenja koji odredjuju nelinearne osobine keramike.

Metode koje su korišćene u dosadašnjim ispitivanjima - svetlosna, elektronska i transmisiona elektronska mikroskopija, iako vrlo usavršene nisu u stanju da sa sigurnošću odgovore na sva ova pitanja, i zbog same činjenice da je nemoguće utvrditi da li oblast, koja je predmet ispitivanja, zaista kontroliše provodjenje.

Ispitivanje morfologije intergranularnog sloja predmet je značajnog broja radova. Prema prvim istraživanjima, intergranularna faza potpuno okružuje zrna ZnO, ona je visoko izolaciona, otpornosti 10^{11} Ωm (M.Matsuoka, 1971), a ukupna struktura se može opisati kao trodimenzionalna kontinualna mreža intergranularne faze u čije su šupljine smeštena zrna ZnO (K.Eda, 1978; M.Inada, 1978b; M.Matsuoka, 1971; W.G.Morris, 1973; J.Wong, 1974, 1975; L.M.Levinson i dr., 1976). Mehanizmi provodjenja javljaju se na kontaktu dva zrna ZnO razdvojena slojem intergranularne faze. U prilog ovakvim rezultatima govori i makroskopski model U.Schwing-a (U.Schwing i dr., 1975), koji je ostvario varistorski efekat u sistemu dva zrna ZnO razdvojena izolacionom intergranularnom fazom (poglavlje 1.2.1.).

Kako je obrazovanje kontinualne intergranularne faze determinisano njenim relativnim površinskim slobodnim energijama, merenjem diedralnih uglova koji obrazuje ova faza u oblasti okruženoj sa nekoliko zrna ZnO moguće je utvrditi njen kontinuitet. Za ovakva ispitivanja korišćeni su principi visokorezolucionog transmisionog mikroskopa, uključujući i metode za odredjivanje faza tankog filma ekstremne debljine oko 1 nm. Tom prilikom je u binarnoj keramici ZnO-Bi_2O_3 na osnovu vrednosti diedralnih uglova različitih od nule utvrdjeno da intergranularna faza ne kvasi potpuno zrna ZnO, pa se retko javlja u obliku kontinualnog filma (D.R.Clarke, 1978). Ukoliko se ipak javi, ona je rezultat eutektičkog toka tečnosti u pukotinu izmedju površina zrna obrazovanu anizotropnim termičkim kontrakcionim silama tokom hladjenja. Usled činjenice da intergranularna faza ne okružuje kompletno zrna ZnO, odnosno da su zrna u direktnom kontaktu, nelinearne osobine i postojanje potencijalne barijere vezuju se za granicu zrna ili oblast koja je u neposrednoj blizini granice. Kao prilog ovome, može se navesti praktična nezavisnost debljine potencijalne barijere i debljine identifikovanog intergranularnog sloja (sl. 1.20b).

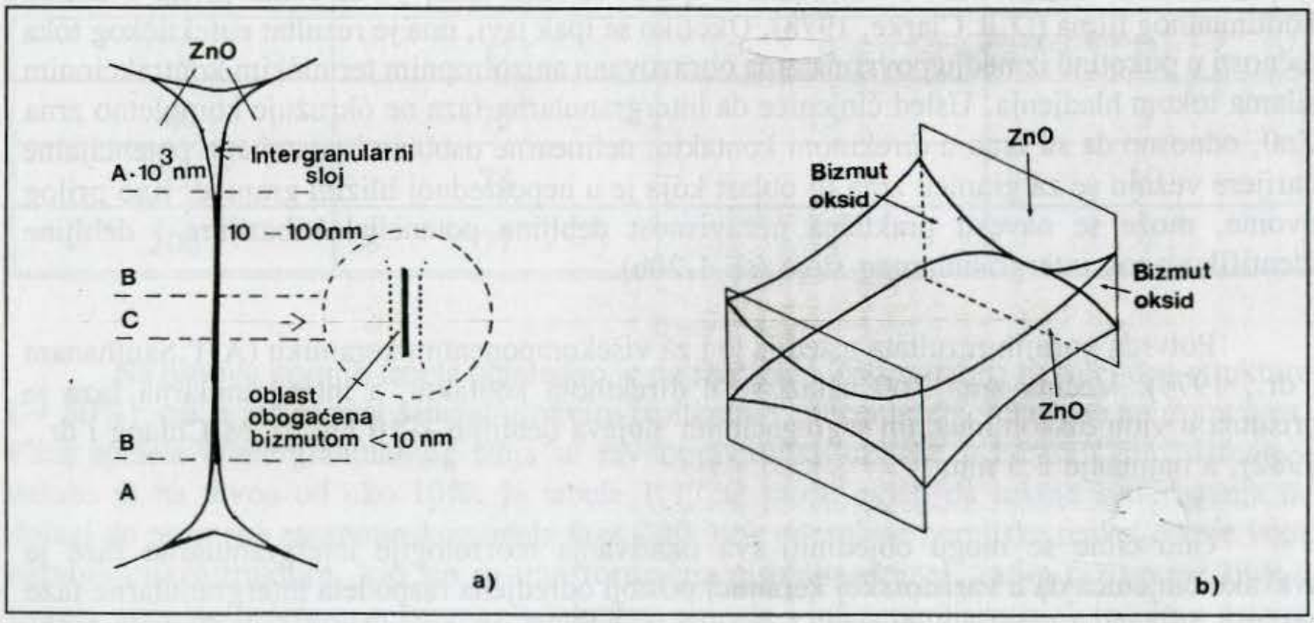
Potvrda gornjih rezultata usledila je i za višekomponentnu keramiku (A.T.Santhanam i dr., 1979). Većina zrna ZnO nalazi se u direktnom kontaktu, a intergranularna faza je prisutna u vidu diskontinualnih segregacionih slojeva debljine <10 nm (Y.M.Chiang i dr., 1982), a najmanje 2.5 nm.

Ono čime se mogu objediniti sva ispitivanja morfologije intergranularne faze je svakako činjenica da u varistorskoj keramici postoji odredjena raspodela intergranularne faze zavisno od načina njenog dobijanja. Variranja u debljini intergranularne faze (Tabela 1.18) mogu biti uslovljena površinskom energijom zrna ZnO i nejednakom raspodelom oksida koji obrazuju intergranularni sloj, što joj dodeljuje ulogu posebno važnog faktora nelinearnog

efekta. Intergranularna faza je u većoj količini smeštena u vidu uključaka na granici nekoliko zrna ZnO i njena debljina je na tim mestima najveća. Ove oblasti, tokom sinterovanja sa tečnom fazom, postaju izvori kretanja duž granice zrna, ukoliko se ostvare povoljni termodinamički uslovi. Na taj način ne mogu se kompletno ni prihvatiti, a ni odbaciti kontradiktorna tumačenja koja barijeru provodjenju vide u intergranularnoj oblasti, odnosno na granici zrna koja ne zahteva postojanje intergranularne faze. Činjenica da su i jedna i druga tumačenja našla svoju eksperimentalnu potvrdu samo je razlog više da verujemo da je stvarno stanje negde izmedju, a možda se najbolje može ilustrovati dvodimenzionalnim modelom K.Eda-e (K.Eda, 1982), odnosno trodimenzionalnim modelom Cerve i Ruswurma (H.Cerva i dr., 1989)(Sl. 1.21)

Tabela 1.18. Debljina intergranularnog sloja u varistorskoj keramici

Ref.	debljina (nm)
M.Matsuoka (1971)	10^3
W.G.Morris (1973)	60
J.Wong i dr., (1974)	≤ 50
J.Wong (1975)	~ 10
L.M.Levinson (1976)	~ 10
K.Eda (1978)	≤ 50
M.Inada (1978b)	≤ 50
A.T.Santhanam i dr., (1979)	< 2.5
Y.M.Chiang i dr., (1982)	< 10



Sl. 1.21. Shematski prikaz dvodimenzionalnog (K.Eda, 1982)(a), odnosno trodimenzionalnog modela granice zrna (H.Cerva i dr., 1989)(b)

Prema ovom modelu, varistorski efekat kontrolisan je granicom zrna ZnO na kojoj postoji raspodela debljine intergranularne faze, pri čemu je njena specifična uloga definisana na sledeći način (K.Eda, 1982):

- oblast granice zrna koja poseduje sloj intergranularne faze debljine oko 1 μm (oblast A), a koju je identifikovao M.Matsuoka (M.Matsuoka, 1971), odgovorna je za degradaciju varistora. Stoga su zahtevi koji se pred njom postavljaju vezani za visoka izolaciona svojstva i malu jonsku provodnost,

- granica zrna, na kojoj je izražen sloj intergranularne faze debljine od 10-100 nm (oblast B), a koja je prema tabeli 1.18. identifikovana u velikom broju varistorskih sistema, odgovorna je za ponašanje varistora u oblasti predproboja,

- granica zrna, koja ne sadrži jasan sloj intergranularne faze (oblast C), ali uključuje oblasti po granicama zrna obogaćene bizmutom (D.R.Clarke, 1978; Y.M.Chiang i dr., 1982) definiše ponašanje varistora pri proboju i konzistentna je sa postojanjem ispražnjene oblasti na granici zrna.

Ispitivanja radjena visoko-rezolucionim transmisionim elektronskim mikroskopom (HR-TEM), optičkom difrakcijom (koja analizira površinu od oko 1 nm) i skening transmisionim elektronskim mikroskopom (STEM)(H.Kanai i dr., 1985) potvrdila su da na granici dva zrna ZnO ne postoji sekundarna faza Bi_2O_3, već samo neuredjen sloj debljine oko 1 nm. Morfologija intergranularne faze, shodno modelu sa Sl. 1.21. može se opisati na sledeći način:

(i) Bi_2O_3 na granici zrna izmedju nekoliko zrna ZnO.

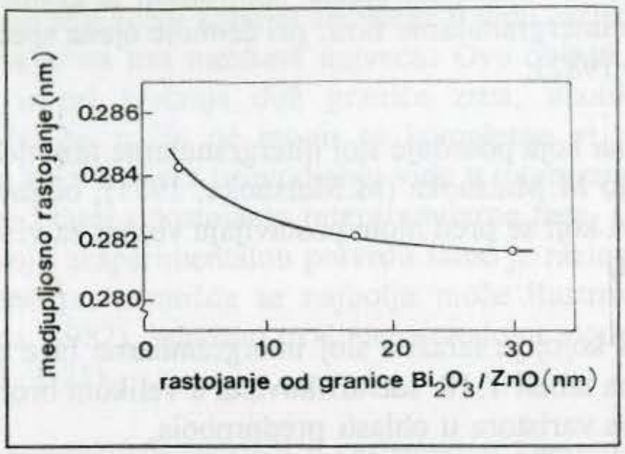
Prema rezultatima H.Kanai i saradnika (H.Kanai i dr., 1985) ova oblast (označena kao oblast (A) prema modelu K.Ede sa sl. 1.21.), sastoji se od malih čestica Bi_2O_3 prečnika oko 0.1 μm. Osnovne faze identifikovane u ovoj oblasti su γ i β-Bi_2O_3, kao i nestehiometrijsko jedinjenje $Bi_2O_{2,33}$ (H.Kanai i dr., 1985, H. Cerva i dr., 1988). Difrakcione analize su pokazale i mogućnost prisustva amorfne faze u ovoj oblasti.

(ii) Granica zrna ZnO/Bi_2O_3.

Granica faza ZnO/Bi_2O_3 sastoji se od amorfne oblasti debljine oko 3 nm, koja može biti delimično kristalne strukture (H.Kanai i dr., 1985). Merenja medjupljosnih rastojanja su pokazala da dolazi do širenja rešetke ZnO u blizini granice faza ZnO/Bi_2O_3 (Sl. 1.22), kao rezultat rastvaranja Bi^{3+} jona u rešetku ZnO.

(iii) Granica zrna ZnO/ZnO.

Ne postoji sekundarna faza na granici dva zrna ZnO, već samo neuredjen sloj debljine manje od 1-2 nm. Joni bizmuta nisu identifikovani na ovoj granici metodama elektronske difrakcije, HR-TEM ili STEM (visokorezolucionog ili skening TEM-a), ni na jednoj granici zrna ZnO/ZnO u ispitivanom višekomponentnom sistemu (H.Kanai i dr., 1985). To ukazuje, da ukoliko postoji odredjena koncentracija bizmuta na ovoj granici, ona mora biti ispod 10^{-19} g.



Sl. 1.22. Variranja medjupljosnog rastojanja ravni (100) u blizini granice faza ZnO/Bi_2O_3 (H.Kanai i dr., 1985)

1.2.3. Poreklo nelinearnih karakteristika

Teoretsko objašnjenje efekta granice zrna i nastanka potencijalne barijere provodjenju grubo se može klasifikovati na dva pretpostavljena modela. Prema prvom, ktzv. "teoriji heterospoja", koju su zastupali Mahan, Levinson, Emtage, Bernasconi i dr., (G.D.Mahan i dr., 1978, 1979, L.M.Levinson i dr., 1976, P.R.Emtage, 1977, J.Bernasconi i dr., 1977) na granici zrna u kontaktu sa intergranularnom fazom dolazi do obrazovanja ispražnjene oblasti, jer intergranularni sloj absorbuje elektrone iz zrna ZnO. Na taj način, nastali film na granici zrna ZnO postaje električno otporniji od susednih oblasti.

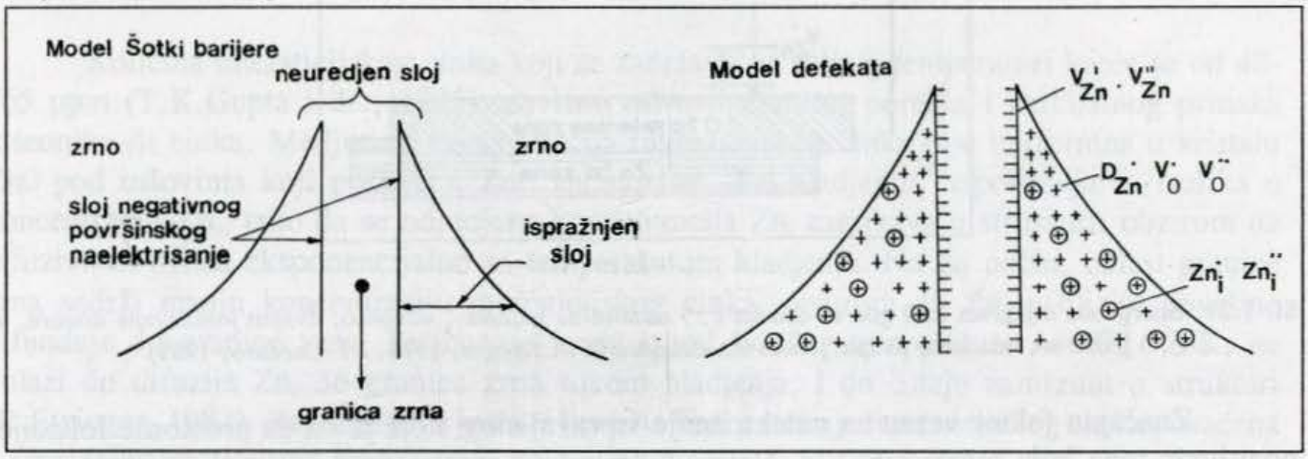
Prema drugom modelu (R.Eizinger, 1982) potencijalna barijera provodjenju obrazuje se na granici dva zrna ZnO koja su u direktnom kontaktu, a nastaje u procesu "površinske oksidacije" tokom hladjenja (teorija "homospoja"). Naime, pri hladjenju uzoraka sa temperature sinterovanja, usled temperaturne i vremenske zavisnosti difuzije defekata dolazi do semiravnoteže defekata u uzorku, tj., do uspostavljanja neuniformne raspodele defekata u kojoj površinske oblasti imaju manju koncentraciju defekata u poredjenju sa zapreminskim. Na taj način u blizini granice zrna ZnO dolazi do obrazovanja ispražnjene oblasti, koja postaje potencijalna barijera provodjenju. Postavljanjem jednačine difuzije defekata i njenim numeričkim rešavanjem dokazano je postojanje ovako oformljene ispražnjene oblasti u blizini granice ZnO. Kao posledica ovoga, u uzorcima varistora hladjenih brzinom 100K/min dolazi do promene visine barijere za oko 0.1 eV. Ova vrednost, je medjutim nedovoljna da objasni eksperimentalne vrednosti visine barijere u ZnO varistorima od 0.7-0.8 eV (G.D.Mahan, 1983), pa je razloge varistorskog efekta potrebno povezati i sa ulogom aditiva i intergranularnog sloja.

Eda (K.Eda, 1982) pri tome ističe, da za obrazovanje potencijalne barijere provodjenju nije neophodno prisustvo debljeg sloja intergranularne faze, već samo sloja jona Bi^{3+} debljine < 1 nm koji će, obzirom na veći jonski radijus u odnosu na radijus jona Zn^{2+}, izobličiti granicu zrna i na taj način uvesti odredjena površinska stanja na njoj.

1.2.3.1. Model duple Šotki barijere

Nelinearno ponašanje varistora vezuje se za granicu zrna ZnO i postojanje Šotki barijere na njoj (A.Kusy i dr., 1983, T.K.Gupta i dr., 1981). Pri tome su negativna površinska stanja na granici zrna uravnotežena pozitivnim naelektrisanjem u ispražnjenoj oblasti. Ovako obrazovana potencijalna barijera provodjenju može pri malim naponima biti premošćena samo termički aktiviranim jonima. Naglo povećanje struje, kada kontaktni napon dostigne napon proboja, izazvano je smanjenjem napona barijere na granicama zrna (D.R.Clarke, 1988, P.R. Emtage, 1977, T.C. Van Kemenade i dr., 1979, L.M. Levinson i dr., 1975, M.Matsuoka, 1971, K.Mukae i dr., 1977), a mehanizam proboja je objašnjen ili kao tunelovanje elektrona kroz visokootpornu fazu koja razdvaja zrna ZnO (L.M.Levinson i dr., 1975, M. Matsuoka, 1971, M.Matsuoka i dr., 1970) ili kao proboj ispražnjenog sloja (K. Mukae i dr., 1977, P.R. Emtage, 1977).

Opšte je prihvaćeno da na granici dva zrna ZnO postoji neuredjen sloj, čije je negativno naelektrisanje u ravnoteži sa pozitivnim naelektrisanjem ispražnjenog sloja, koji se formira simetrično sa obe strane granice zrna ZnO. Neuredjen sloj, $\leq$ 2 nm, ima odredjenu gustinu zahvata elektrona, koji absorbuju elektrone iz ZnO, formirajući ispražnjen sloj sa obe strane granice (Sl. 1.23).



Sl. 1.23. Pretpostavljeni model Šotki barijere na granici zrna ZnO u analogiji sa modelom defekata (T.K.Gupta i dr., 1985)

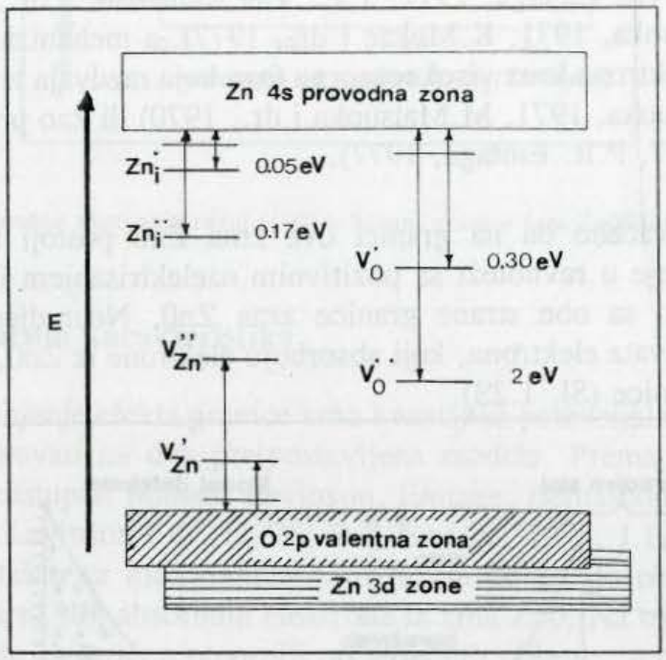
1.2.3.2. Defektni model granice zrna ZnO

(a) Raspodela defekata na barijeri:

Ispražnjen sloj na granici zrna sastoji se od dve vrste komponenti: stabilne komponente prostorno fiksiranih pozitivnih jona i metastabilne komponente koju čine pokretljivi pozitivni intersticijski joni cinka. Stabilnu komponentu čine trovalentni substitucioni joni donora $D^{\cdot}_{Zn}$ (D=Bi,Sb itd.) i unutrašnje vakancije kiseonika ($V^{\cdot}_{0}$, $V^{\cdot\cdot}_{0}$). Metastabilnu komponentu čine jedno- ili dvovalentni joni unutrašnjeg defekta-intersticija $Zn^{\cdot}_{i}$, $Zn^{\cdot\cdot}_{i}$. Analize defektne strukture ZnO su označile vakancije kiseonika sa donorskim nivoima od 0.5 i oko 2 eV ispod provodne zone ZnO, a intersticije cinka sa donorskim nivoima od 0.05 i 0.2 eV (Sl.1.24.).

Ovi pozitivno naelektrisani joni postoje na obe strane granice zrna kod susednih zrna ZnO i kompenzovani su slojem negativno naelektrisanih jona na površini granice zrna (medjupovršini). Negativne jone čine vakancije cinka, V'_{Zn} i V''_{Zn}, čiji su akceptorski nivoi na 0.7 i ~ 2,8 eV iznad granice valentne zone (Sl.1.24).

Električna neutralnost održava se negativnim nabojem na medjupovršini, koje je uravnoteženo pozitivnim prostornim naelektrisanjem ispražnjenog sloja.



Sl. 1.24. Energetski dijagram ZnO gde se oznake (·,··) odnose na jednom-, odnosno, dvaput jonizovane donore, a (',") jednom-, odnosno, dvaput jonizovan akceptor (F.A.Kröger, 1974, J.F.Cordaro, 1989)

Značajan faktor vezan za nalektrisanje ispražnjenog sloja je da su prostorne lokacije pozitivnih jona koje sadrži različite. Naime, joni substituenata i joni vakancija su locirani u čvorovima kristalne rešetke, dok su intersticijski joni locirani u intersticijskim položajima ZnO vircitne strukture. Ovo uslovljava postojanje značajne razlike u relativnoj pokretljivosti jona. Obzirom da su sva oktaedarska i polovina tetraedarskih intersticijskih položaja prazna u strukturi ZnO, intersticijski cink može brzo da se kreće unutar strukture. Sa druge strane, joni substituenata mogu da se kreću putem vakancija kristalne rešetke čija je koncentracija termodinamički odredjena za datu temperaturu. Kao rezultat, migracija ovih jona je smanjena pri radnoj temperaturi varistora, pre svega zbog male koncentracije vakancija na toj temperaturi, a i zbog visoke energije aktivacije za pokretanje jona vakantnim mehanizmom. Na taj način, ovi joni su prostorno vezani pri radnoj temperaturi, dok su intersticijski joni pokretljivi. Energija aktivacije za migraciju intersticijskih jona je ~ 0,55 eV, a za zapreminsku difuziju cinka i kiseonika je 3.2, odnosno 7.2 eV (T.K.Gupta i dr., 1985).

(b) Koncept neuredjenog sloja

Koncept neuredjenog sloja može se identifikovati sa asimetrično pomerenom granicom zrna sa velikom koncentracijom dislokacija (T.K.Gupta i dr., 1985). Osnovne karakteristike neuredjenog sloja su sledeće:

(i) on omogućuje brze difuzione puteve anjona (kiseonika)
(ii) predstavlja izvor i ponor neutralnih vakancija, V^x.

Ove karakteristike su konzistentne sa definicijom granice zrna u keramičkim materijalima (W.D.Kingery i dr., 1960). Neuredjen sloj takodje obezbedjuje neophodne mehanizme za održavanje neutralnosti i održanja rešetke:.

$$n+[V'_{Zn}]+2[V''_{Zn}]=p+[V_O^{\cdot}]+2[V_O^{\cdot\cdot}]+[Zn_i^{\cdot}]+2[Zn_i^{\cdot\cdot}]+[D_{Zn}^{\cdot}] \quad (1.17)$$

$$[Zn_{Zn}^x]+[V_{Zn}^x]+[V'_{Zn}]+[V''_{Zn}]+[D_{Zn}^{\cdot}]=[O_O^x]+[V_O^x]+[V_O^{\cdot}]+[V_O^{\cdot\cdot}] \quad (1.18)$$

gde su:
n i p, koncentracija elektrona i holova, a Zn_{Zn}^x i O_O^x neutralni joni cinka u položajima rešetke koji odgovaraju jonu cinka, odnosno, neutralni joni kiseonika u položajima rešetke koji odgovaraju čvorovima jona kiseonika.

(c) Karakteristike intersticijskog cinka

Količina intersticijskog cinka koji se zadržava na sobnoj temperaturi kreće se od 48-765 ppm (T.K.Gupta i dr., 1985), zavisno od temperature, porekla i parcijalnog pritiska kiseonika ili cinka. Medjutim, koncentracija intersticijskog cinka nije uniformna u kristalu Zn0 pod uslovima koji postoje u Zn0 varistorima. Pri hladjenju, uspostavlja se razlika u koncentraciji Zn_i, tako da se odredjena koncentracija Zn_i zamrzava u strukturi, obzirom da difuzivnost opada eksponencijalno sa temperaturom hladjenja. Na taj način, oblast granice zrna sadrži manju koncentraciju intersticijskog cinka, obzirom da Zn_i u blizini površine difunduje do granice zrna. Izračunato je da ispod kritične temperature od 673-773K, ne dolazi do difuzije Zn_i do granice zrna tokom hladjenja, i on ostaje zamrznut u strukturi (R.Eizinger, 1982). Rezultat toga je da je izvesna koncentracija intersticijskog cinka uhvaćena u ispražnjenom sloju na granici zrna tokom hladjenja.

Druga značajna karakteristika intersticijskog cinka je njegova sposobnost brze migracije kroz kristalnu strukturu. Na kraju, on disosuje u dva koraka sa energijama od 0.05 i 0.2 eV. Ova gore pomenuta tri faktora zajedno čine intersticije cinka najdominantnijim i najpokretljivijim defektima u ispražnjenom sloju. Efekat drugih atomskih defekata je od sekundarnog značaja u odredjivanju stabilnosti varistora.

1.2.3.3. Difuzija i hemijska interakcija tokom električnog udara

Pokazano je da kada se nestabilan varistor podvrgne naizmeničnom naponu u radnim uslovima, postoji kontinualna redukcija napona barijere sa vremenom. Redukcija napona barijere je ubrzana povećanjem polja i/ili temperature. Pojava je povratna po prestanku delovanja polja (T.K. Gupta i dr., 1982). Ova pojava može se izraziti intersticijskom difuzijom i hemijskom interakcijom na granici zrna.

Pretpostavlja se da i električno polje i temperatura obezbedjuju neophodnu pokretačku silu za migraciju intersticijskog cinka u ispražnjenom sloju. Pretpostavljajući da je tipičan

napon barijere oko 3 V/zrnu (P.L. Hower i dr., 1979), a ispražnjen sloj debljine ~ 25 nm na obe strane granice, pokretačka sila po dodatnom naponu je ~ 10^8V/m. Ova pokretačka sila u kombinaciji sa termičkom pokretačkom silom izaziva pokretanje intersticija u pravcu medjupovršine na granici zrna. Tu dolazi do neutralizacije intersticijskog cinka kroz hemijsku reakciju:

$$Zn_i^{\cdot} + V_{Zn}' = Zn_i^x + V_{Zn}^x \qquad (1.19)$$

Zbog jednostavnosti biće razmatrane samo reakcije izmedju jednom-jonizovanih jona. Pri tome,

$$V_{Zn}' = V_{Zn}^x + e' \qquad (1.20)$$

$$Zn_i^{\cdot} + e' = Zn_i^x \qquad (1.21)$$

Kao rezultat gornjih reakcija na medjupovršini, dolazi do nestajanja pozitivno naelektrisanih intersticijskh jona i negativno naelektrisanih vakancija cinka, pri čemu se formiraju dva neutralna defekta. Pri tome V_{Zn}^x nestaju na granici zrna, kao ponoru vakancija, ostavljajući intersticijski cink na medjupovršini. Sa kontinualnim opterećenjem varistora, neutralne intersticije cinka se akumuliraju na medjupovršini, a visina barijere i napon barijere se time kontinualno redukuju (Sl. 1.25.), kako se kontinualno redukuje koncentracija kompenzacionih naelektrisanja u ispražnjenom sloju i na medjupovršini.

Obzirom da postoje dve ispražnjene oblasti na obe strane granice zrna dolazi do simetričnog opadanja visine barijere pod kontinualnim opterećenjem naizmeničnim naponom. Po prestanku dejstva polja, dolazi do oporavljanja visine i napona barijere. Reakcije počinju jonizacijom akumuliranih neutralnih intersticija na medjupovršini:

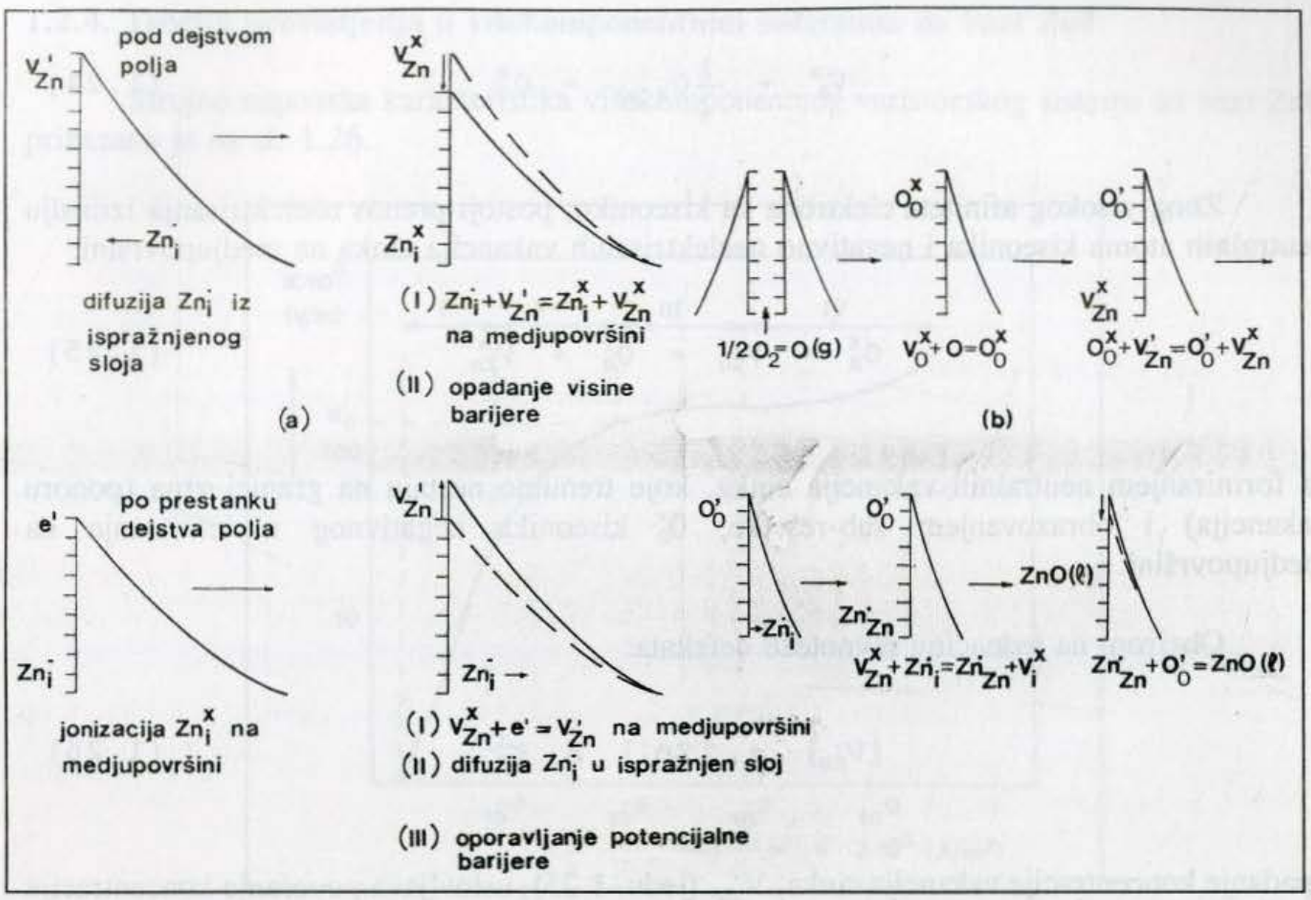
$$Zn_i^x = Zn_i^{\cdot} + e' \qquad (1.22)$$

pri čemu se elektroni zarobljavaju neutralnim vakancijama cinka na medjupovršini, tj. granici zrna, kao izvoru vakancija:

$$V_{Zn}^x + e' = V_{Zn}' \qquad (1.23)$$

Medjupovršina na taj način dobija negativno naelektrisanje, V_{Zn}', a odgovarajuće kompenzaciono pozitivno naelektrisanje, $Zn_i^{\cdot}$, difunduje u ispražnjen sloj, koji na taj način dobija pozitivno naelektrisanje. Temperatura omogućuje neophodnu pokretačku silu za reversnu difuziju intersticija. Proces se nastavlja sve dok se svi neutralni $Zn_i^{\cdot}$ ne osiromaše elektronima i ne iskoriste susedni ispražnjeni slojevi. Polazna konfiguracija naelektrisanja pre opterećenja se obnavlja, što dovodi do oporavljanja visine i napona barijere (Sl. 1.25b).

Na osnovu prethodno izloženog, očigledno je da i difuzija i hemijska reakcija postoje pri delovanju spoljašnjeg napona, kao i po prestanku njegovog dejstva. Obzirom da je difuzija sporiji proces, ona u svakom slučaju kontroliše ukupnu brzinu procesa, pa se pojava nestabilnosti u Zn0 varistorima može direktno povezati sa difuzijom intersticijskog cinka.



Sl. 1.25. Difuzija defekata i hemijska reakcija na granici zrna (medjupovršini) pri delovanju naizmeničnog napona i po prestanku dejstva istog (a), odnosno, tokom termičkog tretmana sinterovanih uzoraka (b) (T.K.Gupta i dr., 1985)

1.2.3.4. Difuzija i hemijska reakcija tokom toplotnog tretmana

Ukoliko je intersticijski cink metastabilna komponenta ispražnjenog sloja odgovorna za nestabilnost varistora, njenim uklanjanjem je moguće povećati stabilnost. To je moguće izvesti hemijskim ili termičkim putem. A.Iga (A.Iga i dr., 1976), pokazao je da se stabilnost varistora može postići i u nestabilnom uzorku kada se on podvrgne naknadnom termičkom tretmanu u oksidacionoj atmosferi. Dosadašnja istraživanja su pokazala da je poboljšanje karakteristika nakon termičkog tretmana konzistentno sa odgovarajućim faznim transformacijama Bi_2O_3 faza u intergranularnom sloju ($\beta,\delta\rightarrow\gamma$)(A.Iga i dr., 1976, M.Inada, 1979), ali i sa uklanjanjem metastabilne komponente ispražnjenog sloja, Zn_i. Mehanizam kvazihemijskih reakcija odgovornih za uklanjanje ovog intersticijskog cinka prikazan je shematski na sl. 1.25b.

Da bi se objasnio mehanizam uklanjanja intersticija, polazi se od koncepta da tokom termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi postoji brza difuzija kiseonika, $0_{(g)}$, sa granice zrna, kroz neuredjen sloj na granici (Sl. 1.25b). Na granici zrna, koja predstavlja izvor vakancija, atomi kiseonika reaguju sa neutralnim vakancijama kiseonika, V_0^x, formirajući subrešetku neutralnog kiseonika:

$$V_O^x + \frac{1}{2}O_{2(g)} = O_O^x \qquad (1.24)$$

Zbog visokog afiniteta elektrona ka kiseoniku, postoji prenos naelektrisanja izmedju neutralnih atoma kiseonika i negativno naelektrisanih vakancija cinka na medjupovršini:

$$O_O^x + V'_{Zn} = O'_O + V_{Zn}^x \qquad (1.25)$$

sa formiranjem neutralnih vakancija cinka, koje trenutno nestaju na granici zrna (ponoru vakancija) i obrazovanjem sub-rešetke, O'_O kiseonika negativnog naelektrisanja na medjupovršini.

Obzirom na jednačinu ravnoteže defekata:

$$[V'_{Zn}] = [Zn_i^{\cdot}] = K_F^{1/2} \qquad (1.26)$$

opadanje koncentracije vakancija cinka, V'_{Zn}, (jedn. 1.25), uslovljava povećanje koncentracije $[Zn_i^{\cdot}]$ na medjupovršini. Tako se uspostavlja gradijent hemijskog potencijala $[Zn_i^{\cdot}]$ izmedju ispražnjenog sloja i medjupovršine, što omogućuje pokretačku silu za difuziju intersticija iz ispražnjenog sloja ka granici zrna. Ova difuzija je intenzivnija na temperaturama od 873-1073K, koje se obično koriste pri termičkom tretmanu uzoraka.

Kako pozitivni joni $Zn_i^{\cdot}$ dostižu granicu zrna (medjupovršinu), oni reaguju sa neutralnim V_{Zn}^x, koji su raspoloživi na granici zrna:

$$V_{Zn}^x + Zn_i^{\cdot} = Zn_{Zn}^{\cdot} + V_i^x \qquad (1.27)$$

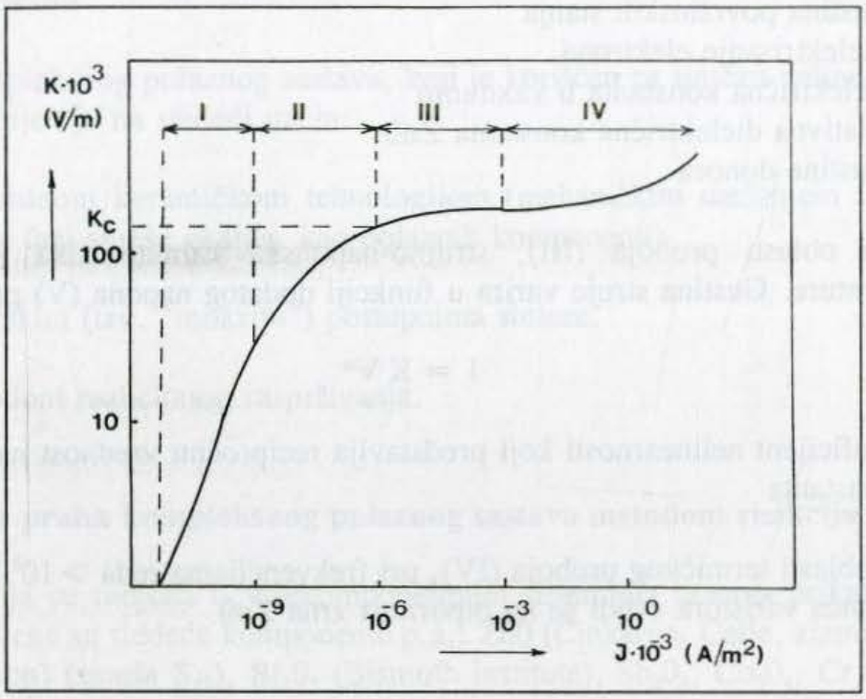
sa obrazovanjem pozitivnih jona cinka u subrešetki cinka, $Zn_{Zn}^{\cdot}$ i neutralnih intersticijskih vakancija V_i^x. Pri tome, granica zrna predstavlja i izvor (za V_{Zn}^x) i ponor (za V_i^x) neutralnih vakancija. Kao rezultat reakcija 1.25 i 1.27, sada postoji suprotno naelektrisanje na medjupovršini: pozitivni joni cinka u podrešetki cinka, $Zn_{Zn}^{\cdot}$ i negativni kiseonični joni u podrešetki kiseonika, O'_O. Oni reaguju i obrazuju neutralnu rešetku ZnO na medjupovršini:

$$Zn_{Zn}^{\cdot} + O'_O = ZnO \qquad (1.28)$$

Sličan niz kvazi-hemijskih reakcija može se izvesti i za dvaput jonizovane jone, a kao rezultat oba slučaja je obrazovanje termodinamički stabilne ZnO rešetke na granici zrna, a na račun nestabilnog intersticijskog cinka u ispražnjenom sloju. Time se može objasniti značaj oksidacione atmosfere za obrazovanje stabilnog varistora.

1.2.4. Teorija provodjenja u višekomponentnim sistemima na bazi ZnO

Strujno naponska karakteristika višekomponentnog varistorskog sistema na bazi ZnO prikazana je na sl. 1.26.



Sl. 1.26. Opšti oblik strujno-naponske karakteristike višekomponentnog varistorskog sistema na bazi ZnO (H.R.Phillip, 1987)

Prema mehanizmima koji diriguju provodjenje, strujno-naponska karakteristika je podeljena na četiri karakteristične oblasti:

(i) pri veoma malim naponima (oblast I), usled pojave struje polarizacije, sistem pokazuje Omsko provodjenje;

(ii) po dostizanju stacionarnih uslova, sa vrednošću napona od oko 1/20 U_c (Uc-napon proboja), dolazi do neomskog ponašanja. U ovoj oblasti, označenoj kao oblast predproboja (II), strujno-naponska karakteristika pokazuje izrazitu temperaturnu zavisnost koja se može opisati vrednošću energije aktivacije:

$$I = I_0 \exp(-e\phi/kT) \tag{1.29}$$

gde je: I - gustina struje, I_o - predeksponencijalni faktor, kT - termička energija, a eΦ je visina barijere, koja iznosi od 0.6-0.8 eV na 300K (H.R.Phillipp, 1987).

Pod pretpostavkom postojanja Šotki barijere na granici zrna, ϕ_B se može izraziti preko parametara materijala:

$$\phi_B = e^2 N_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_d \tag{1.30}$$

gde je N_s - gustina površinskih stanja
e - naelektrisanje elektrona
ε - dielektrična konstanta u vakuumu
ε - relativna dielektrična konstanta Zn0
N_d - gustina donora

(iii) u oblasti proboja (III), strujno-naponska karakteristika je nezavisna od temperature. Gustina struje varira u funkciji dodatog napona (V) prema relaciji:

$$I = K \cdot V^{\alpha} \tag{1.31}$$

gde je α - koeficijent nelinearnosti koji predstavlja recipročnu vrednost nagiba krive.
K - konstanta

(iv) u oblasti termičkog proboja (IV), pri frekvencijama reda $> 10^8$ Hz, ekvivalentna impedanca varistora svodi se na otpornost zrna Zn0.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Dobijanje praha

Prah kompleksnog polaznog sastava, koji je korišćen za sintezu nelinearne keramike na bazi ZnO, dobijen je na sledeći način:

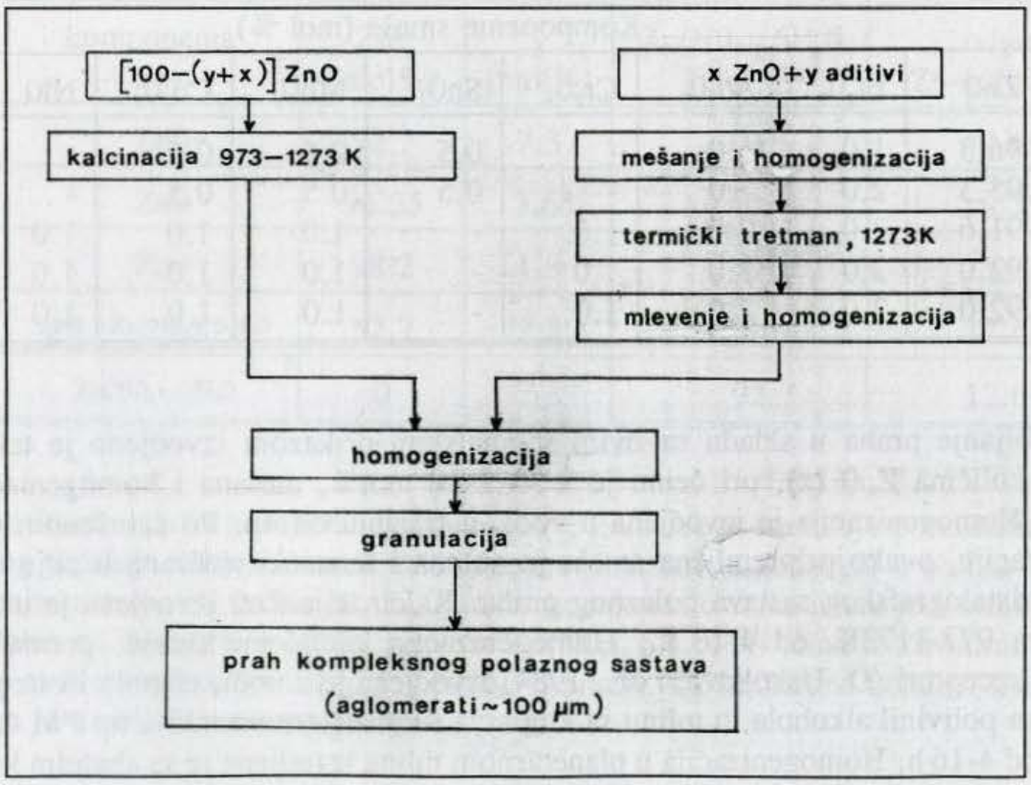
(i) standardnom keramičkom tehnologijom (mehaničkim mešanjem i reakcijama u čvrstoj fazi smeše oksida, kao polaznih komponenti)

(ii) hemijskim (tzv. "mokrim") postupcima sinteze.

(iii) metodom reakcionog raspršivanja.

2.1.1. Dobijanje praha kompleksnog polaznog sastava metodom reakcija u čvrstoj fazi

Istraživanja su radjena u višekomponentnim sistemima sastava prikazanih u Tabeli 2.1. i 2.2. Korišćene su sledeće komponente p.a.: ZnO (Cinkarna, Celje, zlatni pečat) (smeša S_{15}), ZnO (Ventron) (smeša S_{17}), Bi_2O_3 (Bismuth institute), Sb_2O_3, Co_3O_4, Cr_2O_3, NiO, MnO_2 (Merck), Al_2O_3 (Kemika, Zagreb). Shematski prikaz postupka dobijanja nelinearnog varistorskog praha na bazi ZnO dat je na sl. 2.1.



Sl. 2.1. Shematski prikaz dobijanja nelinearnog praha kompleksnog polaznog sastava metodom reakcije u čvrstoj fazi smeše oksida (x = 2-40 mol%, y = 3.7-8 mol%)

Tabela 2.1. Višekomponentni sistemi na bazi ZnO

oznaka smeše	Komponente smeše (molovi)								
	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Cr_2O_3	SnO_2	MnO_2	Co_3O_4	NiO	Al_2O_3
S_1	-	1.0	2.0	-	-	-	1.0	-	-
S_2	-	1.0	2.0	-	-	1.0	1.0	-	-
S_3	-	1.0	2.0	-	1.0	1.0	1.0	-	-
S_4	-	1.0	2.0	1.0	-	1.0	1.0	-	-
S_5	-	1.0	2.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-
S_6	-	1.0	2.0	-	1.0	1.0	1.0	-	0.4
S_7	2.0	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_8	5.0	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_9	5.0	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	-
S_{10}	10.0	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_{11}	20.0	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_{12}	20.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	-	0.4

Tabela 2.2. Višekomponentni varistorski sistemi na bazi ZnO

oznaka smeše	Komponente smeše (mol %)								
	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Cr_2O_3	SnO_2	MnO_2	Co_3O_4	NiO	Al_2O_3
S_{13}	96.3	1.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_{14}	95.3	2.0	1.0	-	0.5	0.5	0.5	-	0.2
S_{15}	91.6	2.0	2.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	0.4
S_{16}	92.0	2.0	2.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-
S_{17}	92.0	2.0	2.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-

Dobijanje praha u skladu sa ovim shematskim prikazom izvodjeno je tako što je odredjena količina ZnO (x), pri čemu je x = 2-40 mol%, mešana i homogenizovana sa aditivima. Homogenizacija je izvodjena u vodi, u trajanju od 4h. Po završenom postupku homogenizacije, ovako pripremljena smeša je sušena i termički tretirana u cilju dobijanja željenog kristalografskog sastava polaznog praha. Kalcinacija ZnO izvodjena je u intervalu temperatura 973-1173K, od 4-16 h., Homogenizacija kompletne smeše, prema unapred odredjenoj recepturi (D. Uskoković i dr., 1984) izvodjena je u vodi, etanolu ili uz prisustvo 1% rastvora polivinil alkohola, u mlinu sa kuglama ili planetarnom mlinu tip PM 4, Retsch, u trajanju od 4-16 h. Homogenizacija u planetarnom mlinu izvodjena je sa ahatnim kuglicama θ = 20 mm, odnosom mase supstance (m_s)/masi kuglica (m_k)=1 i reverzibilnom režimu rada, pri broju obrtaja osnovnog diska od 50 obr/min. Dobijena suspenzija je filtrirana, a talog sušen na 343K. Granulacija je izvodjena prosejavanjem kroz sita 100 μm.

2.1.2. Dobijanje praha metodom reakcija u tečnoj fazi

Sinteze praha su izvodjene sa sledećim komponentama: ZnO ili $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $SbCl_3$ (p.a., Kemika, Zagreb) prema shemi prikazanoj na sl. 2.2. Na bazi ovih komponenti pravljen je rastvor aditiva na sledeći način: odmerene količine soli kobalta, nikla i hroma rastvorene su u vodi, uz dodatak nekoliko kapi 12% HNO_3, kako bi se suzbila hidroliza. Bi-nitrat rastvoren je u 12% HNO_3 i dodat u prethodni rastvor, u kome je zatim rastvorena i potrebna količina $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Odmerena količina $SbCl_3$ je suspendovana u CH_3COOH, a zatim prevedena u rastvor dodatkom desetak kapi 1:1 HCl. Polazeći od ovako dobijenog rastvora aditiva, smeša kompleksnog polaznog sastava pravljena je primenom metoda uparavanja rastvora i suspenzija i koprecipitacijom (D.Vasović i dr., 1989).

2.1.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija

Osnovni princip ove metode bazira se na tome da se rastvor (suspenzija) aditiva, zajedno sa komponentom cinka uparava uz mešanje, a potom suši do maksimalno 423K. Primenom ove metode napravljene su sledeće polazne smeše (Tabela 2.3):

Tabela 2.3. Smeše sastava (100-y)ZnO+y(aditivi) dobijene metodom uparavanja rastvora i suspenzija

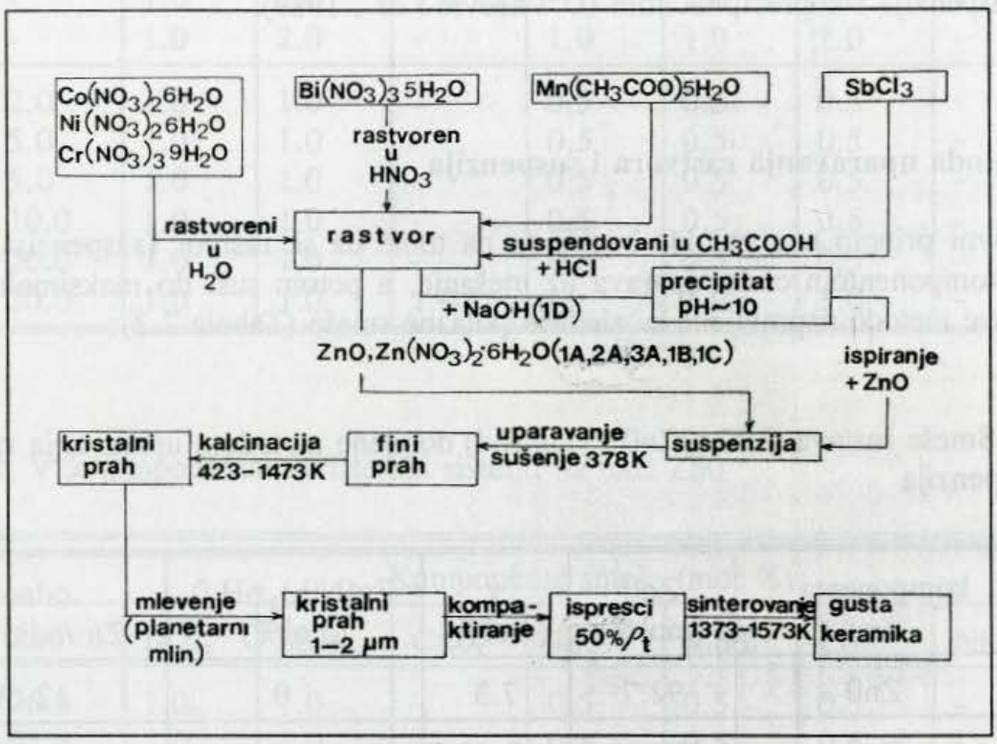
smeša	komponenta Zn-	ZnO (mol%)	y (mol%)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (mol%)	odnos Zn-/aditivima
1A	ZnO	92.7	7.3	0	12.69
2A	ZnO	96.35	3.65	0	6.35
3A	ZnO	98.2	1.8	0	3.17
1B	$ZnO+Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52.7	7.3	40	12.69
1C	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0	7.3	92.7	12.69

Kao što se vidi iz gornje tabele, smeše 1A, 2A i 3A se razlikuju po količini aditiva. Zbog malog sadržaja aditiva u smeši 2A, odnosno, 3A, oni su dodavani u obliku prethodno pripremljenih rastvora. U smeši 1B, 52.7 mol% komponente cinka uneto je u obliku čvrstog ZnO, a ostatak od 40 mol% u obliku rastvora $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Pri tome je Zn-nitrat preveden u rastvor u stehiometrijskoj količini 1:2 HNO_3. U smeši 1C, celokupna količina komponente cinka uneta je u obliku rastvora Zn-nitrata.

2.1.2.2. Metoda koprecipitacije

Ovom metodom napravljene su dve polazne smeše:

(i) smeša 1D, gde je rastvor aditiva, dobijen na prethodno opisan način titrisan rastvorom NaOH ($c=4mol/dm^3$). Koprecipitacija je završena kod pH=10.10 i izvedena je kvantitativno, što je provereno dodatkom kiseline, viška baze i amonijaka u matični lug. Smeša hidroksida je isprana centrifugiranjem do negativne reakcije na Cl^- jone. Zatim je izvršeno suspendovanje ove smeše hidroksida u vodi. Komponenta Zn^- je dodata u obliku oksida ZnO. Dobijena suspenzija je uparavana i sušena.



Sl. 2.2. Shematski prikaz postupka dobijanja praha i rezultujuće keramike metodama uparavanja rastvora i suspenzija i koprecipitacijom.

(ii) smeša 1E, kod koje je izvedena koprecipitacija svih komponenti (uključujući i Zn-). Koprecipitacija je izvodjena tako što je u kiseli vodeni rastvor komponenti (osim Sb^{3+}, koji se nalazio u obliku produkata hidrolize soli $SbCl_3$) dodavana stehiometrijska količina 1:1 amonijaka i mala količina H_20_2 (radi oksidacije Mn^{2+} do $Mn0_2$). Nastala suspenzija je zagrevana do ključanja da bi se otklonio višak NH_3, filtrirana, isprana i potom sušena i uparavana.

2.1.2.3. Metoda rastopa kristalohidrata

Obzirom da soli kristalohidrata koje su korišćene u dobijanju praha kompleksnog polaznog sastava, lako otpuštaju kristalnu vodu pri zagrevanju, smeša 1F je napravljena tako što su soli pomešane u čvrstom stanju. Smeša je potom zagrevana do prelaska u homogen sivi rastvor, a potom uparavana kao u 2.1.2.1.

2.1.3. Dobijanje praha metodom reakcionog raspršivanja

2.1.3.1. Osnovni princip metode reakcionog raspršivanja

Shematski prikaz metode reakcionog raspršivanja prikazan je na sl. 2.3. Rastvor polaznih komponenti (različite metalne soli) se raspršuje u reaktor (vertikalna cevna peć). Temperaturni režim u peći je takav da omogućava sušenje raspršenih kapi rastvora do čvrstih čestica soli i njihovu sukcesivnu konverziju u čestice oksida ili smeše oksida u reakciji gas-čvrsto, u dispergovanom sistemu. Zbog kratkog vremena zadržavanja (1-2 s), odnosno, velike brzine zagrevanja kapi/čestice (300 °/s)(T.J. Gardner i dr., 1984), mešanje na atomskom nivou u polaznom rastvoru zadržava se i u finalnom proizvodu, što ovoj metodi daje prednost u odnosu na ostale tehnike dobijanja praha iz rastvora, obzirom da su razlike u rastvorljivosti komponenti, koje vode ka nehomogenosti, eliminisane.

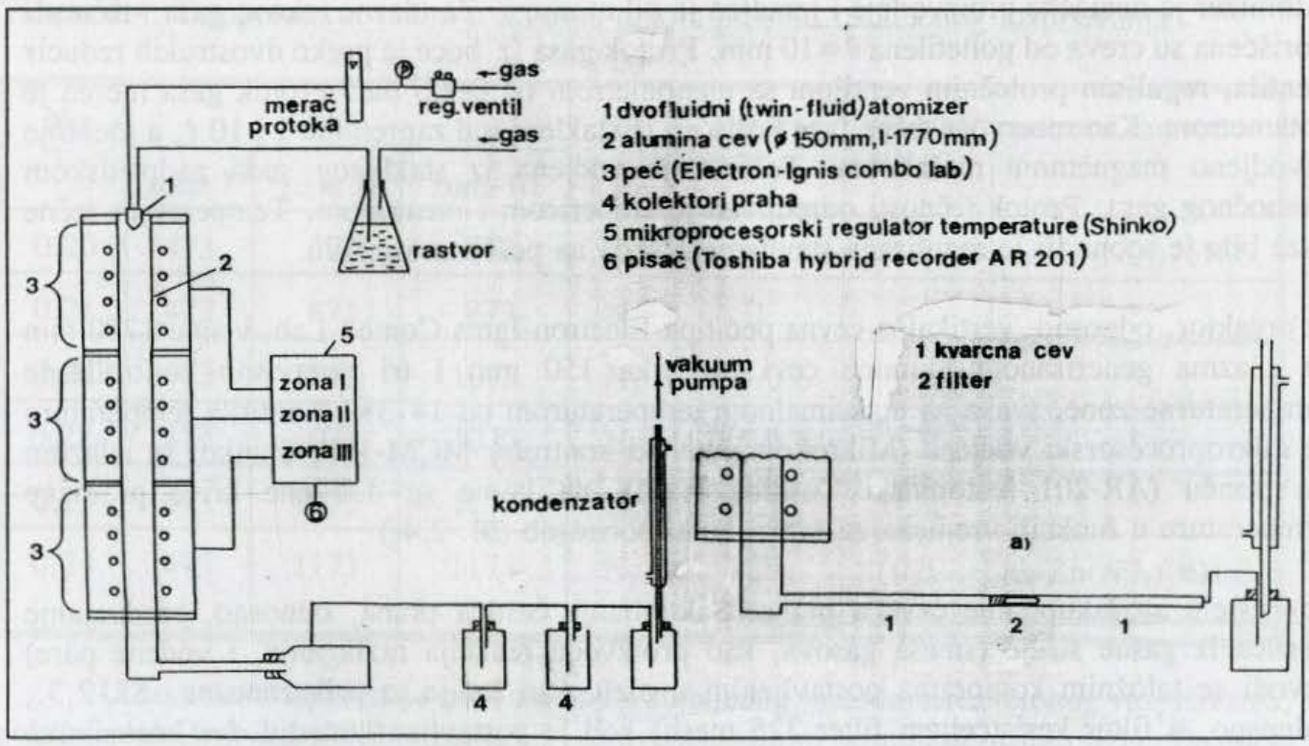
Relevantni parametri procesa koji determinišu karakteristike dobijenog praha su:

(i) koncentracija polaznog rastvora

(ii) način atomizacije (raspršivanja) rastvora, odnosno, veličina kapi

(iii) temperaturni režim u reakcionoj zoni (reaktoru)

(iv) atmosfera u reakcionoj zoni



Sl. 2.3. Shematski prikaz dobijanja praha metodom reakcionog raspršivanja

2.1.3.2. Opis eksperimentalnog postrojenja i tehnike merenja

Osnovni delovi postrojenja su sledeći:

(a) Sistem atomizacije (raspršivanja polaznog rastvora)

Obzirom na zahteve vezane za dobijanje finog praha kontrolisane veličine čestica, postrojenje za dobijanje praha metodom reakcionog raspršivanja konstruisano je tako da raspolaže sledećim tipovima atomizera:

- dvofluidni (twin-fluid) atomizer. Ovaj tip atomizera koristi komprimovan gas za prekidanje struje tečnosti i formiranje magle. Veličina kapi za ovaj tip atomizera kreće se od 50-100 μm i može da varira sa malim podešavanjima protoka gasa i tečnosti, tako da se dobra raspodela veličina kapi može dobiti za veliki opseg protoka.

- ultrasonični atomizer, Gapusol, tip 9001, RBI, 2.5 MHz. Za ovaj tip atomizera, kod koga se tečnost raspršuje dejstvom jakog izvora ultrazvuka, karakteristično je to da su kapi veličine oko 2 μm, da je veličina čestica kod ovako formiranog aerosola konstantna, te da zavisi od karakteristika tečnosti i frekvencije ultrazvuka.

Svi eksperimenti su izvodjeni sa dvofluidnim atomizerom. Dvofluidni atomizer je sa razdvojenim dovodima za gasnu, odnosno, tečnu fazu. Dovod tečne faze postavljen je aksijalno formirajući anulus na izlazu gde dolazi do preseka tečne faze strujom gasa. U dovodu za tečnu fazu aksijalno je postavljen trn kojim se regulišće protok tečne faze. Atomizer je nemačke proizvodnje i izradjen je od mesinga. Za ulazne tokove gasa i tečnosti korišćena su creva od polietilena $\theta = 10$ mm. Protok gasa iz boce je preko dvostrukih reducir ventila, regulisan protočnim ventilom sa manometrom od 0-2.5 bar. Protok gasa meren je rotametrom. Kao rezervoar tečne faze korišćen je stakleni sud zapremine 1 i 10 ℓ, a mešanje izvodjeno magnetnom mešalicom. Tečnost je vodjena iz staklenog suda nadpritiskom pomoćnog gasa. Protok tečnosti odredjivan je štopericom i menzurom. Temperatura tečne faze bila je sobna ili je regulisana stavljanjem suda na peščano kupatilo.

(b) reaktor, odnosno, vertikalna cevna peć tipa Electron-Ignis Combo Lab, visine 1750 mm sa plazma generisanom alumina cevi prečnika 150 mm i tri nezavisno kontrolisane temperaturne zone, svaka sa maksimalnom temperaturom od 1473K. Kontrola temperature je mikroprocesorski vodjena (Mikrokompjuterski kontroler MCM-100, Shinko) sa izlazom na pisaču (AR-201 šestopinski Toshiba pisač), na kome su dobijene krive promene temperature u funkciji vremena za svaku zonu ponaosob (Sl. 2.4.)

(c) sistem za sakupljanje čestica praha. Sakupljanje čestica praha, odnosno, razdvajanje čestica iz gasne struje (smeša gasova, kao proizvoda reakcija razlaganja, i vodene pare) izvodi se taložnim komorama postavljenim u nizu, kao što je to prikazano na Sl. 2.3., odnosno, u filter kesi (čelični filter 325 mesh) koji je postavljen izmedju dve koaksijalno postavljene kvarcne cevi na izlazu iz uredjaja (Sl. 2.3.a). Strujanje (protok) disperznog sistema gas-tečno/čvrsto kroz uredjaj ostvaruje se padom pritiska na izlazu (vakuum pumpa).

Parametri koji su kontrolisani tokom postupka dobijanja praha su sledeći:

- parametri raspršivanja (protok gasa i protok tečnosti)
- temperatura u reakcionim zonama

Drugi relevantni parametri procesa koji utiču na osobine dobijenog praha (koncentracija polaznog rastvora, atmosfera u reakcionoj zoni) održavani su konstantnim.

2.1.3.3. Dobijanje praha metodom reakcionog raspršivanja

Metoda reakcionog raspršivanja je korišćena za dobijanje:
- praha ZnO
- praha kompleksnog polaznog sastava na bazi ZnO kao prekursora varistorske keramike

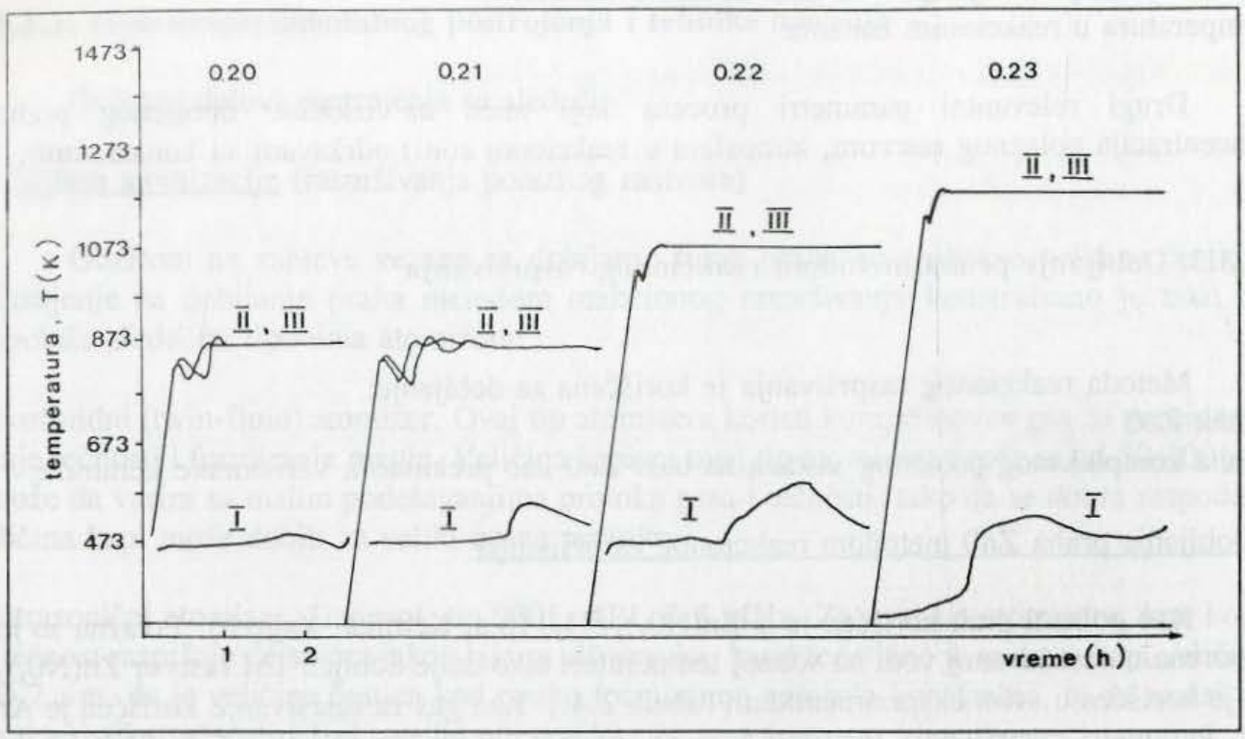
a) Dobijanje praha ZnO metodom reakcionog raspršivanja

Kao polazni prah korišćen je α-$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a. Kemika, Zagreb). Polazna so je rastvorena u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi tako da je dobijen 1M rastvor $Zn(NO_3)_2$ koji je korišćen u svim eksperimentima (Tabela 2.4.). Kao gas za rasršivanje korišćen je Ar i N_2. Parametri raspršivanja (pritisak gasa na ulazu u atomizer i protok tečnosti) dati su u Tabeli 2.4. Raspršivanje rastvora izvodjeno je po dostizanju stacionarnih uslova u peći (reaktoru), a prema temperaturnim režimima prikazanim na sl. 2.4. Po završenom procesu raspršivanja i razlaganja, preko praha 0.22_f prevodjeni su vreli gasovi iz peći u kolektoru za prah.

Tabela 2.4. Temperaturni režim u zonama tokom procesa reakcionog raspršivanja

No	T(K)			gas	p(bar)	Q_t(1/h)	polazni rastvor
	zona I	zona II	zona III				
0.20	473	873	873	Ar			α-$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
0.21	473	873	873	N_2	1		"
0.22	473	1073	1073	N_2	0.5-0.6	1.56	"
0.22_f	473	1073	1073	N_2	0.5-0.6	1.56	"
0.23	473	1173	1173	N_2	0.5	0.32	"
0.24	473	1173	1173	N_2	0.5	0.5	α-$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + aditivi

U kontekstu ispitivanja osobina praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja, polazni prah $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ je razlagan i konvencionalnim postupkom (prah 0.1). Termički tretman je izvodjen u sudu od Al_2O_3 u horizontalnoj cevnoj peći (Heraeus) na 573 $\pm$ 2 K u toku 2 h. Po dostizanju vremena tretmana, sud sa prahom je vadjen iz peći. Ovako dobijen prah je potom analiziran difrakcijom X-zraka i skening elektronskim mikroskopom (prilog 2).



Sl. 2.4. Temperaturni režimi u zonama I, II i III kolone za reakciono raspršivanje tokom procesa raspršivanja prahova 0.20-0.24

b) Dobijanje praha kompleksnog polaznog sastava na bazi ZnO kao prekursora varistorske keramike

U cilju dobijanja praha kompleksnog polaznog sastava (100-y)ZnO + y(aditivi) korišćene su sledeće komponente: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, extra pure), $Bi(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (Kemika, p.a.), $SbCl_3$ (Kemika, 99%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, p.a.), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, extra pure), $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (Merck, p.a.) i $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, p.a.).

Polazne komponente su pomešane na suvo, a potom zagrevane na peščanom kupatilu, pri čemu je formiran homogen sivi rastvor (metoda rastopa kristalohidrata). Dobijen rastvor je razblažen sa destilovanom vodom: na 150 g smeše kristalohidrata dodato 500 ml destilovane vode. Formirana suspenzija je uz intenzivno mešanje magnetnom mešalicom uvodjena u sistem za atomizaciju i raspršena u reakcionu kolonu. Pritisak gasa (N_2) bio je 0.5 bar, protok tečnosti 0.5 l/h, a profil temperatura u zonama reakcione kolone bio je kao u tabeli 2.4. (prah 0.24). Po završenom procesu raspršivanja i razlaganja kompletne količine suspenzije, preko rezultujućeg praha prevodjeni su vreli gasovi iz peći oko 30 min.

Prah 0.24 presovan je u uzorke prečnika 8 mm i visine 1-2 mm, pri pritisku presovanja od 80 MPa. Uzorci su sinterovani u vazduhu u intervalu temperatura od 1373-1573K, u toku 60 min: brzine grejanja i hladjenja su kontrolisane na 5 °/min.

2.1.4. Konverzija do oksida

Prah dobijen primenom hemijskih metoda sinteze (poglavlje 2.1.2.) prevodjen je do zahtevanog kristalografskog sastava postupkom termičkog tretmana u intervalu temperatura od 473-1473K. Prevodjenje polaznog praha radjeno je u skladu sa DT i TG analizom praha.

2.1.5. Homogenizacija i mehanička aktivacija praha

Homogenizacija termički tretiranog praha dobijenog hemijskim metodama sinteze (poglavlje 2.1.2.) izvodjena je u ahatnom planetarnom mlinu (Retsch, tim PM4, ubrzanje 12g), u toku 4h, sa kuglicama θ = 20 mm, odnosom m_s/m_k = 1 i reverzibilnom režimu rada pri broju obrtaja osnovnog diska od 50 obr/min. Homogenizacija je izvodjena u etil alkoholu.

Uzorci praha 1A, kalcinisanog na 973K, mehanički su aktivirani prema uslovima datim u tabeli 2.5. Eksperimenti su izvodjeni pri brojevima obrtaja osnovnog diska od 50 i 250 obr/min, pri ireverzibilnom režimu rada, kuglicama prečnika 10 mm (m_s/m_k = 1/10) i 20 mm (m_s/m_k = 1/20). Vreme aktivacije je odabrano od 10-120 min.

Tabela 2.5. Uslovi mehaničke aktivacije praha 1A

obr min^{-1}	m_s/m_k	t(min)	oznaka šarže
50	1/10	0	A.0
		10	A.1
		60	A.2
		120	A.3
			A.31
	1/20	10	A.32
		60	A.33
		120	
250	1/10	10	A.4
		60	A.5
	1/20	10	A.6
		60	A.7

2.2. Karakterizacija praha

Prah dobijen u skladu sa postupcima označenim u poglavlju 2.1. karakterisan je metodama DT i TG analize, difrakcije x-zraka, skening elektronskom mikroskopijom i analizom raspodele veličine čestica praha.

2.2.1. DT i TG analize polaznih prahova

DT analize polaznih prahova dobijenih reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida (poglavlje 2.1.1.) radjene su na aparaturi "DuPont 1090". Analize su izvodjene na uzorcima smeša oksida (Smeše S_1-S_6 i S_9 sastava (x ZnO+y aditivi) gde je x = 0-84 mol% (Tabela 2.1.), kao i na uzorcima dve smeše sastava [100-(y+x)] ZnO i (xZnO+y aditivi), kod kojih je udeo (xZnO+y aditivi) prethodno termički tretiran na 1208K (smeše S_{13} i S_{14}, tabela 2.2.). Pri analizi smeše su zagrevane do 1373K, brzinom 20 °/min, zatim hladjene do 873K i ponovo zagrevane. DTA dijagrami ispitivanih smeša dati su u prilogu 1.

DT i TG analize polaznih prahova dobijenih hemijskim postupcima sinteze (poglavlje 2.1.2.) radjene su na aparaturi marke "Linseis" (1969), odnosno "Derivatograph-C, MOM (1987). Snimanje je vršeno termoparom Pt-Pt+Rh. Brzina zagrevanja iznosila je 10 °/min. Osetljivost efekata je 0.1 mV. Ispitivanja su radjena sa 200 mg mase uzorka praha.

Termijska analiza $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, koji je korišćen u metodi reakcionog raspršivanja, i rezultujućeg praha dobijenog primenom ove metode, izvodjena je na uredjaju NETZCH 409 EP. Ispitivanja su izvodjena u vazduhu sa brzinom grejanja 10 °/min (prilog 1).

2.2.2. Rö analiza prahova

Ispitivanja su radjena na smešama dobijenim mehaničkim mešanjem oksida (S_7, S_8, S_{10} - S_{12}) termički tretiranim na 1273K, kao i na uzorcima osušenih prahova dobijenim hemijskim postupcima sinteze (poglavlje 2.1.2.), uzorcima prahova 1A-1F, kalcinisanim na 973-1173K, na uzorcima prahova 1A i 1D, kalcinisanim u intervalu temperatura od 473-1273K i uzorcima prahova 1A, mehanički aktiviranim prema uslovima iz tabele 2.5. Uzorci prahova ispitani su na difraktometru za prah Philipps PW 1051. Upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra i grafitni monohromator. Položaji difrakcionih maksimuma mereni su na vrhu svakog pika, a ugaone vrednosti su preračunate na medjupljosna rastojanja **d**. Na osnovu relativnih intenziteta **I** i **d** vrednosti, identifikovane su prisutne faze. Vrednosti **I** i **d** ispitivanih prahova dati su u prilogu (prilog 2).

Fazni sastav polaznog praha $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, koji je korišćen u metodi reakcionog raspršivanja, praha dobijenog konvencionalnim termičkim razlaganjem $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, odnosno, praha dobijenog reakcionim raspršivanjem rastvora/suspenzija na bazi $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ odredjivan je difrakcijom x-zraka (uredjaj Philipps PW 1710). Na osnovu relativnih intenziteta **I** i vrednosti za medjupljosna rastojanja **d** odredjene su prisutne faze.

2.2.3. Analiza raspodele veličina čestica praha i morfologije praha

Analiza raspodele veličina čestica prahova radjena je na uzorcima prahova oksida, korišćenih za dobijanje praha kompleksnog polaznog sastava metodom reakcija u čvrstoj fazi (poglavlje 2.1.1.), i to na sledećim prahovima: ZnO (zlati pečat, Cinkarna, Celje), ZnO (Kemika, Zagreb), ZnO (ultračist, Ventron), Bi_20_3 (Bismuth Institute), $Mn0_2$ (90-95%, Merck), Sb_20_3, Cr_20_3 (Merck), NiO (Kochn-light); na uzorku smeše dobijene metodom reakcija u čvrstoj fazi (smeša S_{16}); na uzorcima smeša 1A-1F, dobijenim hemijskim

metodama sinteze (poglavlje 2.1.2.), kalcinisanim na 973-1173K i na uzorcima smeše 1A, mehanički aktivirane prema uslovima iz tabele 2.5. Raspodela veličina čestica prahova radjena je na laserskom analizatoru tipa Malvern, Laser particle sizer 3600 E. Ispitivanja su radjena u opsegu veličina čestica od 1.2-118.4 μm.

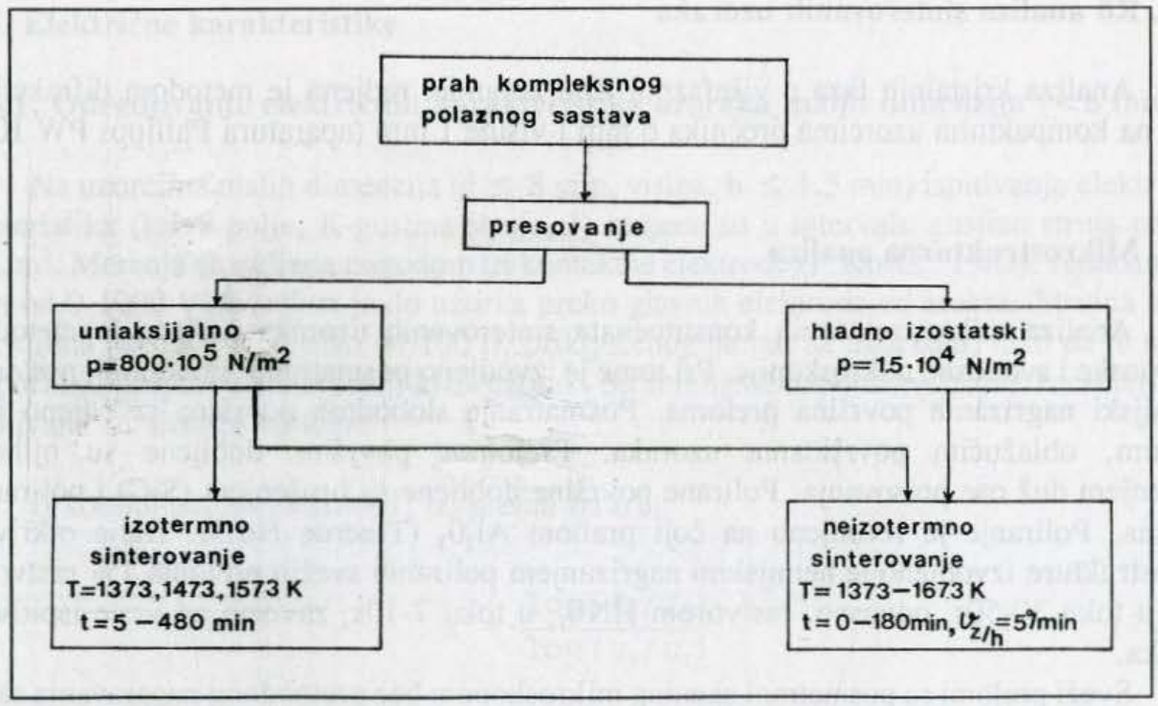
Raspodela veličina čestica praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja radjena je u opsegu 2-14 μm (uredjaj COULTER MULTISIZER)(prilog 2), a na osnovu dobijenih vrednosti izračunate su vrednosti specifične zapremine i specifične površine praha.

Na uzorku rezultujućeg praha 0.23 odredjena je specifična površina BET metodom.

Morfologija rezultujućeg praha (Tabela 2.4.), kao i praha ZnO dobijenog konvencionalnim razlaganjem $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ispitivana je skening elektronskim mikroskopom (AMR-1600 T). Hemijska homogenost prahova odredjivana je metodom EDS (PGT System IV, Princeton Gamma Tech.). Na osnovu rezultata skening mikroskopije uradjena je statistička analiza raspodele veličine čestica prahova 0.22 i 0.23.

2.3. Konsolidacija praha

Konsolidacija praha kompleksnog polaznog sastava, dobijenog prema metodama iz poglavlja 2.1., 2.1.2. i 2.1.3. izvodjena je u skladu sa shematskim prikazom na sl. 2.5.



Sl.2.5. Postupci konsolidacije praha kompleksnog polaznog sastava

2.3.1. Presovanje praha

Prah dobijen na prethodno opisan način, presovan je u uzorke prečnika 8 mm i visine 1.5 mm, odnosno 40 mm i visine 20 mm, pri uniaksijalnom dejstvu sile i pritisku presovanja od $800 \cdot 10^5$ N/m^2, kao i u uzorke prečnika 40 mm i visine 20 mm, hladno izostatski pri pritisku od $1.5 \cdot 10^4$ N/m^2 (uredjaj firme Autoclave engineers).

2.3.2. Sinterovanje uzoraka

Sinterovanje uzoraka prečnika 8, dnosno 40 mm, izvodjeno je neizotermski u intervalu temperatura od 1173-1673 ± 2K, sa kontrolisanim režimom grejanja i hladjenja (v_z = 5K/min, v_h = 5K/min). Uzorci prečnika 8 mm sinterovani su i u izotermskim uslovima, na taj način što su uzorci unošeni u peć pri uspostavljenom stacionarnom režimu temperature i naglo hladjeni vadjenjem iz peći. Sinterovanja ovih uzoraka izvodjena su na temperaturama 1373, 1473 i 1573K, izotermski od 5-480 min, zavisno od vrste uzoraka. Sva sinterovanja izvodjena su u vazduhu, u peći tip Heraeus, ROF 7/50, sa osetljivošću ±2K.

Kod uzoraka sistema S_{16} ispitivan je uticaj načina hladjenja uzoraka sa temperature sinterovanja na razvoj mikrostrukture i električnih osobina. Uzorci su hladjeni brzinom od 1°/min do naglog hladjenja.

Po završenom sinterovanju izvodjen je naknadni termički tretman uzoraka S_{16} i S_{17} u atmosferi vazduha ili protočnoj atmosferi kiseonika (laminarna struja gasa sa protokom od 10-30l/h), u intervalu temperatura od 673-1273K i trajanju od 0-16h.

2.4. Karakterizacija sinterovanih uzoraka

2.4.1. Rö analiza sinterovanih uzoraka

Analiza kristalnih faza u višefaznoj ZnO keramici radjena je metodom difrakcije x-zraka na kompaktnim uzorcima prečnika 6 mm i visine 1 mm (aparatura Philipps PW 1051).

2.4.2. Mikrostrukturna analiza

Analiza mikrostrukturnih konstituenata sinterovanih uzoraka radjena je metodama elektronske i svetlosne mikroskopije. Pri tome je izvodjeno posmatranje slobodnih, prelomnih i hemijski nagrizanih površina preloma. Posmatranje slobodnih površina izvodjeno je na spoljnim, oblažućim površinama uzoraka. Prelomne površine dobijene su njihovim lomljenjem duž ose presovanja. Polirane površine dobijene su brušenjem (SiC) i poliranjem preloma. Poliranje je izvodjeno na čoji prahom Al_2O_3 (Tinerde No.3). Dalje otkrivanje mikrostrukture izvodjeno je hemijskim nagrizanjem poliranih svežih preloma 1% rastvorom HCl, u toku 30-50s, odnosno, rastvorom HNO_3, u toku 7-10s, zavisno od vrste ispitivanih uzoraka.

Sveži prelomi su posmatrani skening mikroskopom bez prethodnog naparavanja sa Au.

2.4.3. Analiza metodom elektronske paramagnetne rezonance (EPR)

Merenje EPR spektara izvodjeno je na 3 cm EPR radiospektrometru PE-1306 na sobnoj i temperaturi tečnog azota (77K). Ispitivanja su izvršena na sprašenim uzorcima dobijenim metodom reakcija u čvrstoj fazi (poglavlje 2.1.1), sinterovanim neizotermski na 1473-1673K, 60-180 min (S_{16}), odnosno, uzorcima smeša dobijenim metodama reakcija u tečnoj fazi (1A-1F) (poglavlje 2.1.2), sinterovanim neizotermski na 1073-1573K, 60 min.

Kao kvantitativna mera unutrašnjih izmena u rešetki ZnO, odnosno, u intergranularnoj fazi, i deformacionih pojava u uzorcima, uziman je odnos amplituda najkarakterističnijih signala odziva (J_3/J_4). Karakter izmene amplitude (I), širine (ΔB) i ugaone zavisnosti (J) signala odziva praćen je u funkciji temperature i vremena sinterovanja uzoraka dobijenih hemijskim postupcima sinteze (poglavlje 2.1.2.).

2.4.4. Energetska disperziona analiza x-zraka (EDAX)

Semikvantitativna analiza sastava prisutnih faza radjena je na uzorcima dobijenim metodom iz poglavlja 2.1.1. (smeše S_{16} i S_{17}), sinterovanim na 1523K, 60 min. Korišćen je elektronski skening mikroskop firme ARL, tip SEMQ (1977) i energetski disperzioni spektometar tip Tracor, TN-2000 (1980). Snimanje spektara obavljeno je pod naponom pobudjivanja 20 kV i energetskim opsegom 0-20 kV. Kvantitativna analiza je izvršena primenom kompjuterskog programa ZAF, korekcijom na računaru PDP 11/03.

Kvalitativna analiza sastava prisutnih faza radjena je na uzorcima smeša dobijenim hemijskim postupcima sinteze (poglavlje 2.1.2.) sinterovanim neizotermski na 1573K, 60 min (smeše 1A, 1B, 1C, 1D, 1F), odnosno, izotermski na 1573K, 30-240 min (smeše 1A i 1D). Analize su uradjene na uredjaju EDS (PGT system IV, Princeton Gamma Tech.).

2.4.5. Električne karakteristike

2.4.5.1. Odredjivanje električnih karakteristika uzoraka malih dimenzija (<8 mm)

Na uzorcima malih dimenzija ($\theta \leq 8$ mm, visina, $h \leq 1.5$ mm) ispitivanja električnih karakteristika (krive polje, K-gustina struje, J) radjena su u intervalu gustina struja od 10-100A/m^2. Merenja su radjena metodom tri kontaktne elektrode (P.Kostić, 1983). Jednosmerni napon od 0-1000 V dovodjen je do uzorka preko glavnih elektroda od srebra. Strujna sonda je ostvarena pomoću otpornika od 100 Ω, priključenog na red sa uzorkom, tako da je napon na otporniku proporcionalan struji kroz uzorak. Sa snimljene naponsko-strujne karakteristike odredjivane su sledeće veličine:

i) koeficijent nelinearnosti, α, prema izrazu:

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(u_2/u_1)} \qquad (2.1)$$

gde su U_1 i U_2 odgovarajuće vrednosti napona za struje I_1 i I_2. Koeficijent nelinearnosti odredjivan je u opsegu 1-10 A/m^2 (α_1) i 10-100 A/m^2 (α_2);

ii) probojno polje, K_c, kao jačina polja pri gustini struje od 10 A/m^2;

iii) gustina struje curenja, J_L, kao gustina struje pri vrednosti polja od 0.8 K_c.

2.4.5.2. Odredjivanje električnih karakteristika uzoraka velikih dimenzija

Na uzorcima $\theta \leq 40$ mm radjena su ispitivanja primenom jednosmerne, naizmenične i impulsne struje. U oblasti malih struja ispitivanja su radjena naizmeničnom strujom učestanosti 50 Hz do aproksimativno 10 A/m^2. U oblasti velikih gustina struja (<4 MA/m^2) snimanje K-J karakteristike izvodjeno je primenom impulsne struje oblika 8/20 μs. Pri tome je korišćen generator udarnih struja 24 KJ, 66 KV i visokonaponski ispitni uredjaj naizmeničnih napona 6KV, 150 mA. Merenja su izvodjena sa nanetim elektrodama i izolacijom.

3. REZULTATI

3.1. Termijska analiza prahova

3.1.1. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi

U prilogu 1 dati su DTA dijagrami smeša iz tabela 2.1 i 2.2. Kod smeša S_1 i S_2 uočava se izraziti egzotermni pik na temperaturi od oko 848K, kao i mali egzotermni pik na 1248K.

Mali endotermni pik evidentan je na 1223 i 1273K. Hladjenjem praha sa 1273K ne uočavaju se nikakve promene entalpije sistema. Oblik DTA krivih smeša S_3, S_4 i S_5 je veoma sličan, sa takodje izraženim pikom na 848K i malim endotermnim pikom na oko 1173K (S_3). Ni kod ovih smeša se pri hladjenju ne uočavaju nikakvi efekti. U smeši S_6, koja je po sastavu slična smeši S_3, sa izuzetkom prisustva komponente Al_2O_3, uočava se samo postojanje egzotermnog pika na 773K. Zagrevanje smeše S_6 do 1373K, hladjenje do 873K, ponovno zagrevanje do 1373K i ponovno hladjenje ne uslovljavaju dalju promenu entalpije sistema.

Sve ove smeše (S_1 - S_6) se mogu posmatrati kao sistemi Bi_2O_3 + Sb_2O_3 + MO, pri čemu je MO = Co_3O_4, MnO_2, Cr_2O_3, SnO_2, NiO, Al_2O_3, sa odnosom Bi_2O_3/Sb_2O_3 = 0.5. Prema Inadi (M. Inada, 1978), one zadovoljavaju uslov formiranja pirohlorne strukture tipa $Co_2Bi_2O_3Sb_3O_{14}$ (za sistem Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO); $MnBiSbO_7$ (za sistem $2MnO_2$ + Sb_2O_3 + Bi_2O_3); $CrBi_2SbO_7$ (za sistem Cr_2O_3 + Sb_2O_3 + $2Bi_2O_3$), za čije se formiranje vezuje endotermni efekat na 1223K. Postojanje endotermnog efekta na ovoj temperaturi u smešama S_1 i S_2 može se, dakle, povezati sa reakcijama formiranja struktura tipa pirohlora. Verovatno se strukture istog tipa formiraju i u sistemima S_3 - S_6, ali je sa povećanjem koncentracije aditiva tipa SnO_2, Al_2O_3, NiO postojanje ovog pika zamaskirano. Obzirom na odnos Bi_2O_3/Sb_2O_3 = 0.5 < 1, sav Bi_2O_3 odlazi u pirohlornu strukturu.

Kada se u smešu sa ekvimolskim količinama komponenti Bi_2O_3 i Sb_2O_3 unese 59, odnosno, 84 mol% komponente ZnO (smeše S_9 i S_{11}), DT dijagrami imaju karakteristične egzotermne pikove na temperaturama od 848, odnosno, 1048K. Mali endotermni efekat evidentan je na oko 1203K. Pri hladjenju se ne uočavaju nikakve promene. Ove dve smeše takodje se mogu posmatrati kao sistemi Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO, za koje je karakteristično formiranje faze tipa pirohlora. Obzirom na prisustvo komponente ZnO, ovde je moguće formiranje pirohlora tipa $Zn_2BiSb_3O_{14}$ (u sistemu 4ZnO + $3Sb_2O_3$ + $3Bi_2O_3$, M. Inada, 1978). Egzotermni efekti pri grejanju mogu se prema Inadi (M. Inada, 1980) povezati sa faznom transformacijom Bi_2O_3 faze. (egzotermni pik na 848K), odnosno reakcijom formiranja polimorfa spinelne faze, izmedju ZnO i Sb_2O_3 (egzotermni pik na 1048K).

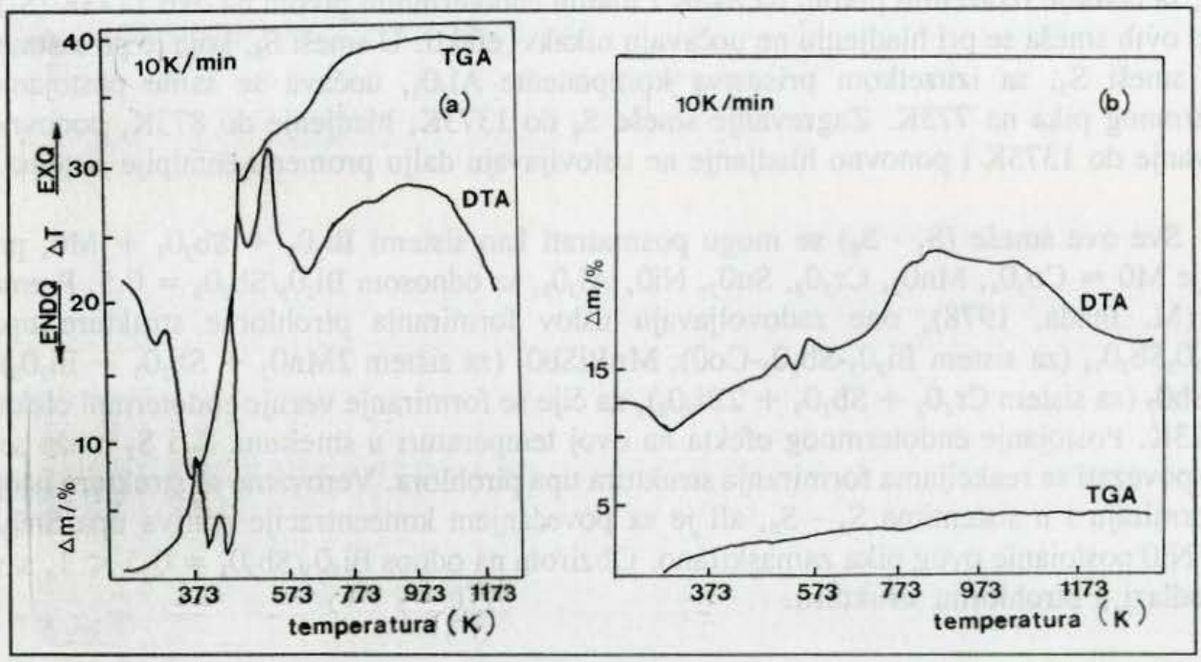
U prilogu su dati i DT dijagrami dve smeše sastava (100-y) ZnO + y aditivi (smeše S_{13} i S_{14}, Tabela 2.2), kod kojih su aditivi prethodno termički tretirani na 1208K. Pri zagrevanju do 1273K, nema promene entalpije sistema u smeši S_{13}. Hladjenjem sa ove temperature uočava se endotermni efekat na 1273K. Egzotermni efekat se uočava na

temperaturi od oko 950K pri ponovnom zagrevanju S_{13} do 1273K. U smeši S_{14} uočava se endotermni efekat na 1423K.

Za slučaj obe ove smeše, gde su aditivi prethodno termički tretirani, pri grejanju dolazi do reakcije izmedju pirohlora, nastalog pri termičkom tretmanu aditiva u sistemu Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO, i ZnO. U sistemu sa ekvimolskom količinom Bi_2O_3/Sb_2O_3 (smeša S_{13}) endotermni efekat ove reakcije nije uhvaćen. Egzotermni efekat u ovom sistemu na oko 950K pri ponovnom zagrevanju može se povezati sa kristalizacijom γ - Bi_2O_3 faze (A. Iga i dr., 1976; S. Ito i dr., 1977 a,b). Endotermni efekti na 1273 i 1223K mogu se povezati sa pojavom tečne faze Bi_2O_3.

3.1.2. Prahovi dobijeni metodama reakcije u tečnoj fazi

Na sl. 3.1. prikazani su dijagrami DT i TG analize prahova dobijenih metodom uparavanja rastvora i suspenzija (smeša 1A), odnosno, metodom koprecipitacije rastvora aditiva (smeša 1D).



Sl. 3.1. Dijagram DT i TG analize praha dobijenog uparavanjem rastvora i suspenzija (smeša 1A)(a), odnosno, metodom koprecipitacije rastvora aditiva (smeša 1D)(b)

Prah 1A se razlaže u intervalu temperatura od 323-1043K. Već posle 373K počinje nagli gubitak mase u ovoj smeši koji na temperaturi od 473K iznosi 30%. Sa daljim porastom temperature evidentan je sporiji porast masenih gubitaka koji dostiže maksimum od 39% na 1043K.

Na krivoj DTA, do aproksimativno 433K, uočava se serija endotermnih pikova na temperaturama od 333, 373, 403 i 433K, koji se mogu povezati sa reakcijama dehidratacije i razlaganja nitrata (D.W. Sproson i dr., 1986). Obzirom da dijagram praha posle sušenja na 363K (Sl. 3.3) pokazuje dominantnu fazu $Zn(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, koja nastaje u reakciji polaznog praha ZnO u rastvoru, na pojavu endotermnih efekata do 433K u najvećoj meri utiče razlaganje ove faze, obzirom da se komponenta Zn - nalazi u koncentraciji >90%.

Napomenimo ovde i to da se čist $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ topi na 318K i razlaže u nekoliko koraka oslobadjajući vodu, azotnu kiselinu i nitrate (K. Seitz i dr., 1986).

Egzotermne pikove iznad 473K teško je objasniti pojedinačno u nedostatku detaljne analize sastava za svaku temperaturu, ali se oni mogu povezati sa reakcijama izmedju komponenti smeše i početkom formiranja faza tipičnih za rezultujuću, nelinearnu keramiku, obzirom da je Rö analiza ostatka posle TG-DT analize potvrdila prisustvo kristalnih struktura Zn0, spinela i β-Bi_20_3.

TG analiza smeše 1D (Sl.3.1b) pokazuje blagi porast masenih gubitaka sa porastom temperature, koji dostiže maksimalno 5% do 1173K, pri čemu je do 973K evidentan skoro linearan porast masenih gubitaka (1% na 200K).

DT analiza smeše 1D, sa istog dijagrama pokazuje slabo izražene endotermne efekte na temperaturama od oko 343, 453 i 603K. Sa daljim porastom temperature i ovde je evidentan širok egzotermni efekat na oko 873K. Kriva DTA iznad 673K je analogna tom delu krive DTA smeše 1A i odgovara početku formiranja konstitutivnih faza rezultujuće keramike. Obzirom na metodu dobijanja praha 1D, endotermni efekti ispod 473K odgovaraju reakcijama dehidratacije hidroksida aditiva. U ostatku posle DT analize identifikovana je dobro iskristalisala faza Zn0, spinel i β-Bi_20_3.

3.1.3. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja

Rezultati termijske analize polaznog $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ i prahova dobijenih metodom reakcionog raspršivanja (Tabela 2.4),grejanih u vazduhu brzinom 10 °/min,prikazani su na Sl. 3.2. i u prilogu 1.

Razlaganje cink nitrata može se podeliti na procese dehidratacije do 473K, o čemu svedoči niz endotermnih reakcija sa temperaturama pikova od 324K i 374K, i na procese razlaganja koji se odigravaju do 623K (B.S. Chiou i dr., 1988). Maksimalni gubitak mase je 76 %. (Sl. 3.2.a.). Iz rezultata termijske analize može se zaključiti da je cink nitrat pogodan polazni materijal za proces reakcionog raspršivanja, obzirom da se kompletno razlaže na relativno niskim temperaturama (do 633K). Obzirom da je tokom procesa reakcionog raspršivanja brzina zagrevanja kapi, odnosno, čestice 300 °/s (T.J. Gardner i dr., 1984), komponente koje se razlažu na nižim temperaturama su poželjne.

Krive razlaganja praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja rastvora cink nitrata na 1073K (prah 0.22) ukazuju na prisustvo neproreagovanih faza do 573K, sa maksimalnim gubitkom mase od 28% (Sl. 3.2.b). Relativni stepen razlaganja (δ), dobijen na osnovu TG analize kao odnos krajnje mase uzorka posle kompletnog razlaganja (W_F) i mase uzorka po gubitku adsorbovane vode (W_A) dobijen je iz relacije (T.J. Gardner i dr., 1984):

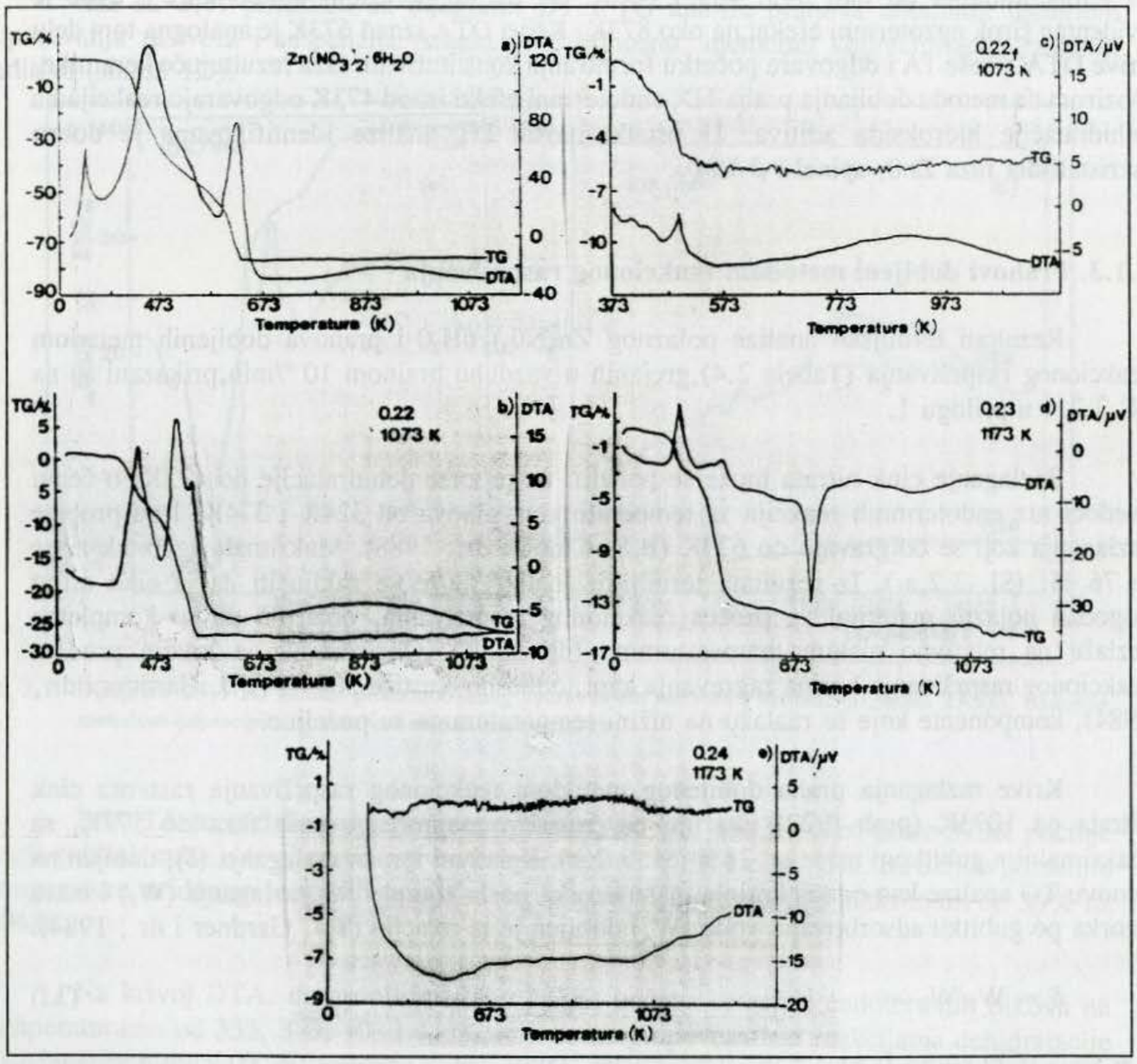
$$\delta = W_F/W_A \tag{3.1}$$

i za prah 0.22 iznosi 0.81.

Kada se preko praha, dobijenog reakcionim raspršivanjem rastvora cink nitrata na 1073K, prevode vreli gasovi iz peći u kolektoru za prah (prah 0.22_f), rezultati termijske

analize, prikazani na Sl. 3.2.c, ukazuju da je razlaganje nitrata kompletno sa stepenom razlaganja $\delta = 0.99$. Ovo ukazuje da nije došlo do adsorpcije vodene pare u kolektoru za prah tokom procesa reakcionog raspršivanja. Pri reakcionom raspršivanju cink nitrata na 1173K (prah 0.23), rezultati termijske analize pokazuju da je razlaganje rezultujućeg praha završeno do 573K, sa maksimalnom promenom mase od 15 % i stepenom razlaganja $\delta = 0.9$. Ovo ukazuje da je mali sadržaj neproreagovane faze prisutan u uzorku praha. Na 673K uočava se egzotermni efekat koji je praćen neznatnom promenom mase (Sl. 3.2.d).

Krive razlaganja praha 0.24 (Sl. 3.2.e), dobijenog reakcionim raspršivanjem vodene suspenzije (cink nitrat+aditivi) na 1173K pokazuju kompletno razlaganje praha sa stepenom razlaganja, $\delta \sim 1$.



Sl. 3.2. Termijska analiza $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ (a), praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja: 0.22 (b,c); 0.23 (d) i 0.24 (e), grejanih brzinom 10 °/min u vazduhu.

3.2. Rö analiza prahova

3.2.1. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi

Analiza kristalnih faza prahova dobijenih reakcijom u čvrstoj fazi mehaničke smeše oksida (poglavlje 2.1.1) radjena je u smešama S_7, S_8, S_{10} i S_{11} (Tabela 2.1), termički tretiranim na 1273K.

U ispitivanim smešama S_8, S_{10} i S_{11} identifikovana je kristalna faza heksagonalnog ZnO. Parametri rešetke sistema S_{11} dati su u Tabeli 3.1.

Obzirom na vrednosti jedinične ćelije analitički čistog ZnO (Tabela 3.1), odstupanja odgovarajućih vrednosti dužina kristalografskih osa ZnO u termički tretiranoj smeši S_{11}, rezultat su ugradnje jona aditiva u rešetku ZnO. Najupadljivije su razlike u dužinama c-ose, koja je za slučaj višekomponentnih sistema na bazi ZnO najčešće kraća od iste vrednosti analitički čistog ZnO (Bernstein i dr., 1969). U smeši S_7 nije identifikovana faza ZnO.

Spinelna faza identifikovana je u svim ispitivanim smešama sa parametrom rešetke koja se kreće od $8.54\text{-}8.59 \cdot 10^{-1}$ nm.

Faze, čije se jedinične ćelije nalaze izmedju vrednosti $10.0\text{-}10.5 \cdot 10^{-1}$ nm, odgovaraju tipičnim pirohlornim strukturama, ali i strukturi kubnog $\gamma\text{-}Bi_2O_3$ (Tabela 3.1).

Rezultati kristalografskih ispitivanja u smeši sa komponentom Cr_2O_3 (S_{11}) prikazani su u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Jedinične ćelije identifikovanih kristalnih faza u smeši S_{11} zajedno sa vrednostima za analitički čist ZnO

kristalne faze				Ref.
ZnO		spinel	PYR+γ-Bi_2O_3	
a·10 (nm)	c·10 (nm)	a·10 (nm)	a·10 (nm)	
3.24985	5.20662	-	-	Bernstein i dr., 1969
3.2507	5.2013	8.5371(10)	10.160(4) 10.440(5)	S_{11} S_{11}

PYR-pirohlor

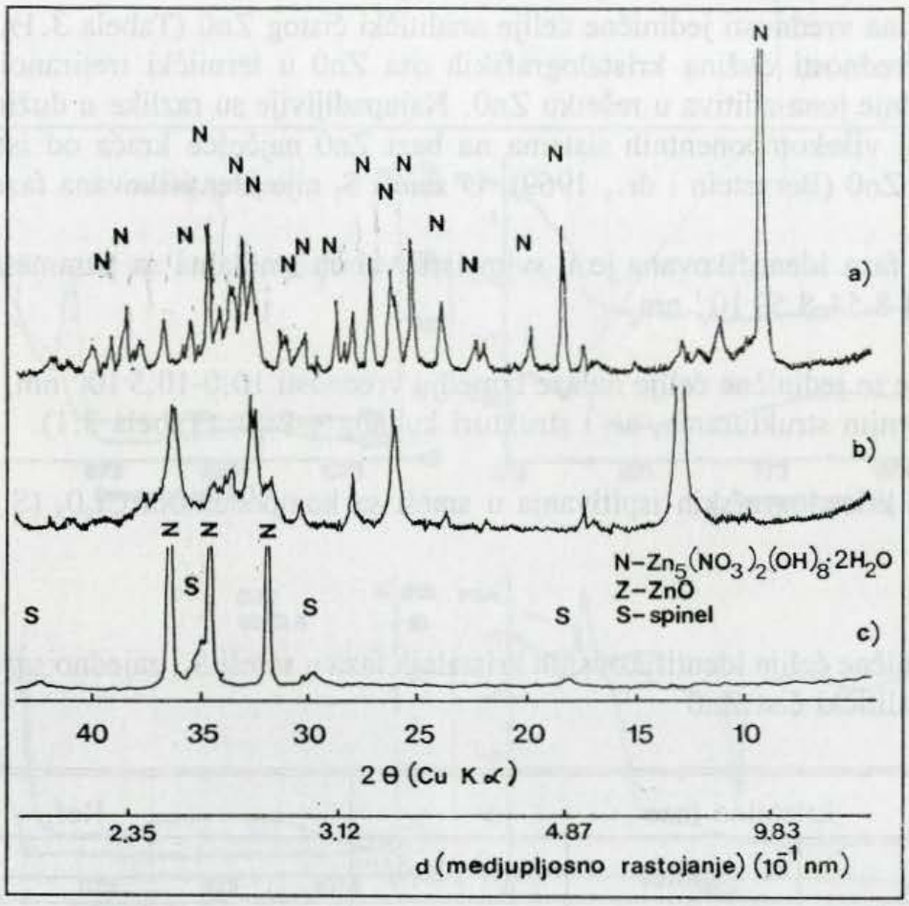
U smešama S_{10} i S_{11} identifikovana je i jedna faza tipa $AlBiO_3$.

3.2.2. Prahovi dobijeni metodom reakcije u tečnoj fazi

3.2.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija

smeša 1A

Rentgenska analiza praha 1A, sušenog 14h na 363K pokazala je prisustvo dominantne faze tipa $Zn_5(N0_3)_2(0H)_8 \cdot 2H_20$ (sl.3.3). Sa produženim sušenjem od 4h na 423K dolazi do razlaganja ove faze.

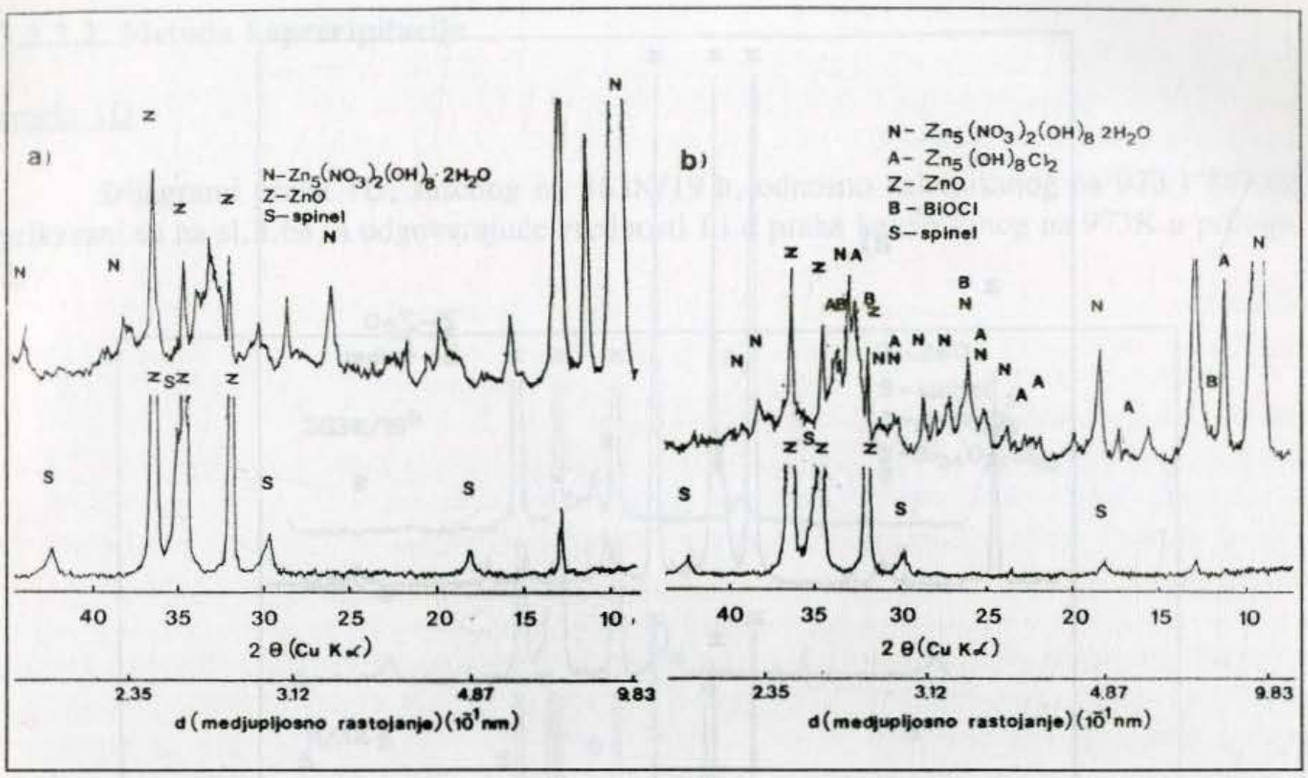


Sl. 3.3. Dijagram praha 1A sušenog 14h/363K (a), odnosno, 14h/363K, a potom 4h/423K (b) i kalcinisanog na 973K(c).

Termičkim tretmanom (kalcinacijom) ove smeše na 973K dobija se fazni sastav kao na sl. 3.3c. Evidentno je prisustvo dobro iskristalisale faze Zn0, slabije iskristalisale faze spinela, kao i jedne faze na 9.15 i $2.95 \cdot 10^{-1}$ nm .

smeša 2A

Dijagrami praha 2A, sušenog na 363K, odnosno, kalcinisanog na 1073K prikazani su na sl.3.4.a, a odgovarajuće vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma I i medjupljosnih rastojanja **d** u tabeli u prilogu 2.



Sl. 3.4. Dijagrami praha 2A (a), odnosno, 3A(b) sušenih na 363K i kalcinisanih, na 1073K.

smeša 3A

Dijagrami praha 3A, sušenog na 363K, odnosno, kalcinisanog na 1073K, prikazani su na sl. 3.4.b, a odgovarajuće vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma I i medjupljosnih rastojanja **d** u tabeli u prilogu 2.

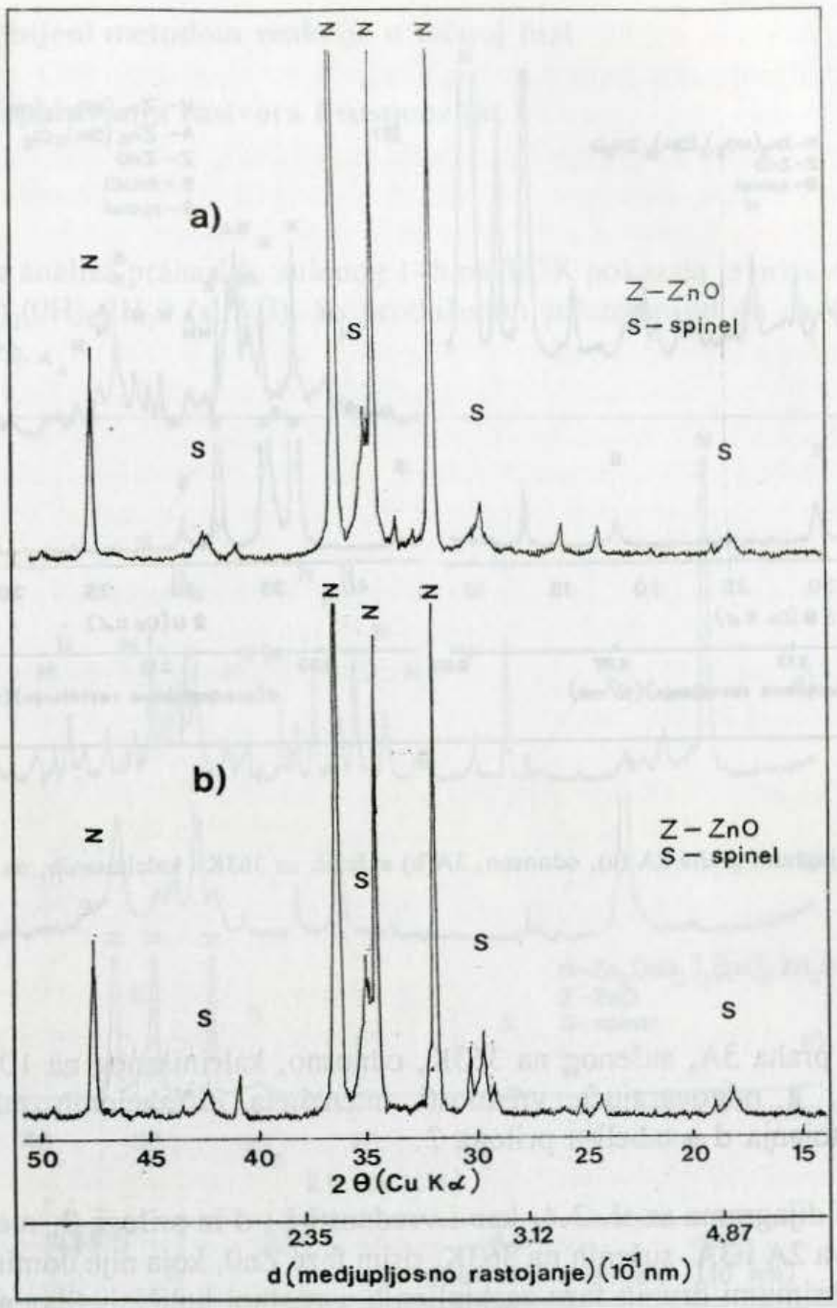
Na osnovu dijagrama sa sl. 3.4, kao i vrednosti **I** i **d** iz priloga 2, može se videti da u uzorcima prahova 2A i 3A, sušenih na 363K, osim faze Zn0, koja nije dominantna, javljaju se difrakcioni maksimumi drugih faza zastupljenih u znatnoj količini. Shodno vrednosti **I** i **d**, to bi mogle biti faze tipa $Zn_5(N0_3)_2(0H)_8 \cdot 2H_20$, $Zn_5(N0_3)_2(0H)_8$ (bazni nitrati cinka), zatim hloridi i oksihloridi tipa $Zn_5(0H)_8Cl_2$ i Bi0Cl, a moguće je i prisustvo baznog karbonata cinka $Zn_4C0_3(0H)_6 \cdot H_20$.

Kalcinisane smeše 2A i 3A na 1073K pokazuju prisustvo iskristalisalih faza Zn0 i spinela, kao i jedne slabije iskristalisale faze na d = $6.9 \cdot 10^{-1}$ nm (prilog 2).

smeša 1B

Dijagram praha 1B posle kalcinacije na 1073K, prikazan je na sl. 3.5.

Evidentno je da je u kalcinisanom prahu najzastupljenija faza Zn0 zatim slabo iskristalisala faza spinela, kao i dve intermedijarne faze.



Sl. 3.5. Dijagram praha 1B (a), odnosno, 1C (b), kalcinisanog na 1073K

smeša 1C

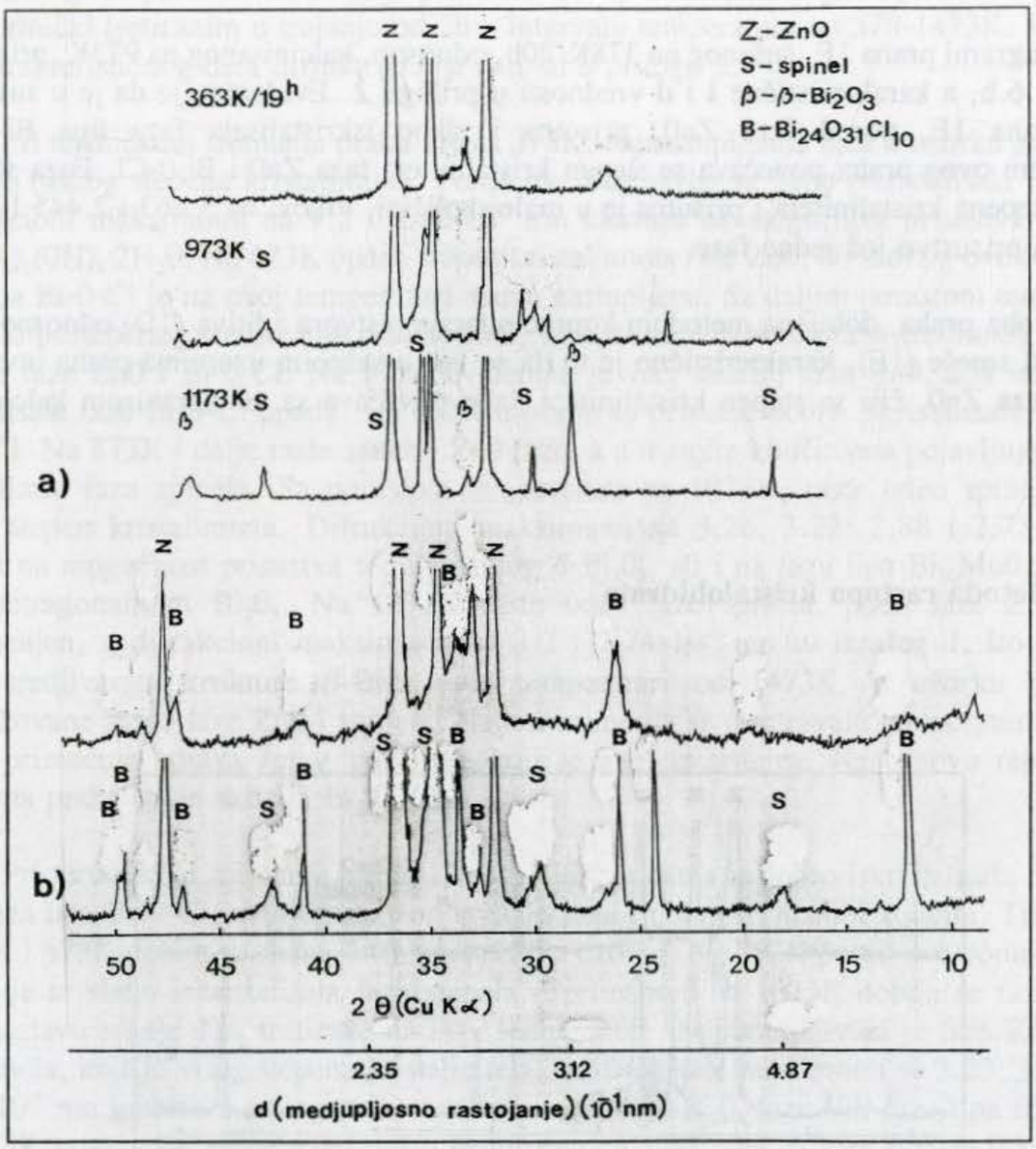
Dijagram praha 1C, kalcinisanog na 1073K prikazan je na sl. 3.5.b. Najzastupljenija faza u kalcinisanom uzorku praha je ZnO, zatim slabo iskristalisali spinel i dve intermedijarne faze. Uzorci kalcinisanih prahova dobijeni metodom uparavanja rastvora i suspenzija (1A, 2A, 3A, 1B i 1C) u pogledu zastupljenosti faza ZnO i spinela daju sličnu difrakcionu sliku.

Nezavisno od toga da li je komponenta Zn unošena u obliku oksida ili soli, za sve smeše dobijene primenom ove metode karakteristično je da ona takodje reaguje u rastvoru, o čemu svedoče dijagrami sušenog praha 1A, 2A i 3A (Sl. 3.3, 3.4).

3.2.2.2. Metoda koprecipitacije

smeša 1D

Dijagrami praha 1D, sušenog na 363K/19 h, odnosno kalcinisanog na 973 i 1173K prikazani su na sl.3.6a, a odgovarajuće vrednosti I i d praha kalcinisanog na 973K u prilogu 2.



Sl. 3.6. Dijagrami praha 1D(a), odnosno, 1E(b) nakon sušenja i kalcinacije

U uzorku praha sušenog na 363K evidentni su dobro izraženi pikovi faze Zn0. Osim toga, nadjena je i jedna slabo uredjena faza u maloj količini, o čemu svedoče difrakcioni maksimumi na 1.922; 2.683; 2.730; 3.247 i $7.56 \cdot 10^{-1}$ nm (prilog 2).

U uzorku praha kalcinisanog na 973K prisutna je dobro iskristalisala faza Zn0, slabije iskristalisala faza spinela, i slično kao i u uzorcima kalcinisanih prahova 1A, 1B i 1C,

intermedijarne faze (prilog 2).U ostatku posle TG-DT analize (kalcinacija do 1173K) evidentirane su faze tipične za rezultujuću keramiku: dobro iskristalisala faza ZnO, takodje dobro iskristalisala faza spinela, a difrakcioni maksimumi na 1.713;1.977;2.738;3.209 10^{-1}nm odgovaraju β-Bi_2O_3 fazi.

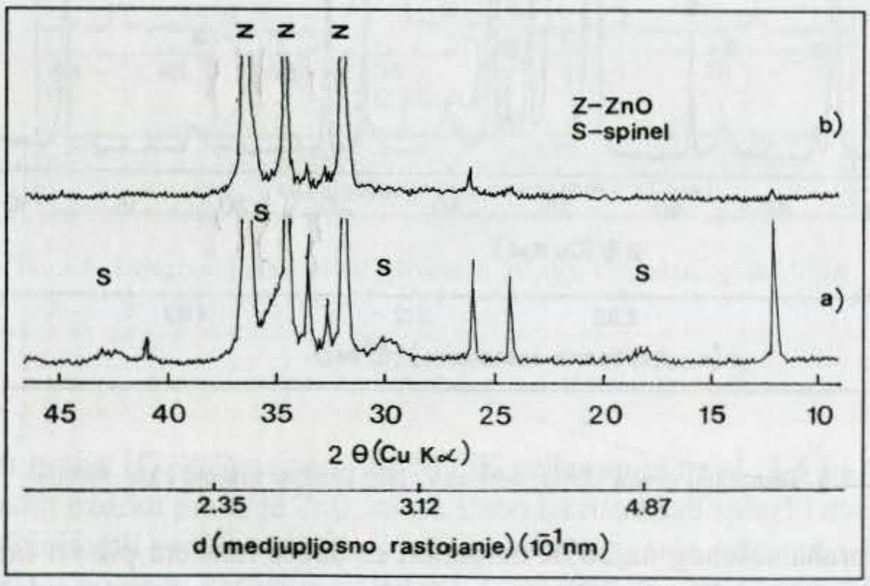
smeša 1E

Dijagrami praha 1E, sušenog na 378K/20h, odnosno, kalcinisanog na 973K, prikazani su na sl. 3.6.b, a karakteristične I i d vrednosti u prilogu 2. Evidentno je da je u sušenom uzorku praha 1E, pored faze ZnO, prisutna i slabo iskristalisala faza tipa Bi-O-Cl. Kalcinacijom ovog praha povećava se stepen kristaliniteta faza ZnO i Bi-O-Cl. Faza spinela je malog stepena kristaliniteta i prisutna je u maloj količini. Pikovi na 3.663 i 2.445 10^{-1} nm ukazuju na prisustvo još jedne faze.

Za oba praha, dobijena metodom koprecipitacije rastvora aditiva (1D) odnosno, svih komponenti smeše (1E), karakteristično je to da se već u sušenim uzorcima praha utvrdjuje kristalna faza ZnO, čiji se stepen kristaliniteta dalje povećava sa temperaturom kalcinacije praha.

3.2.2.3. Metoda rastopa kristalohidrata

smeša 1F



Sl. 3.7. Dijagrami praha 1F, nakon žarenja na peščanom kupatilu (a), odnosno, nakon kalcinacije na 973K (b).

Na sl.3.7. prikazani su dijagrami praha 1F, žarenog na peščanom kupatilu, odnosno, kalcinisanog na 973K. U uzorku praha posle žarenja evidentno je prisustvo slabije

iskristalisale faze ZnO, čija se struktura sredjuje sa povećanjem temperature tretmana (kalcinacijom). Osim ZnO, u uzorku kalcinisanog praha prisutne su faze spinela, kao i dve intermedijarne faze.

3.2.2.4. Uticaj temperature kalcinacije praha na razvoj faza

Uticaj temperature kalcinacije praha na razvoj faza ispitivan je na uzorcima praha 1A i 1D, termički tretiranim u trajanju od 2h u intervalu temperatura od 378-1473K. Vrednosti I i d karakterističnog dela difraktograma dati su u prilogu 2.

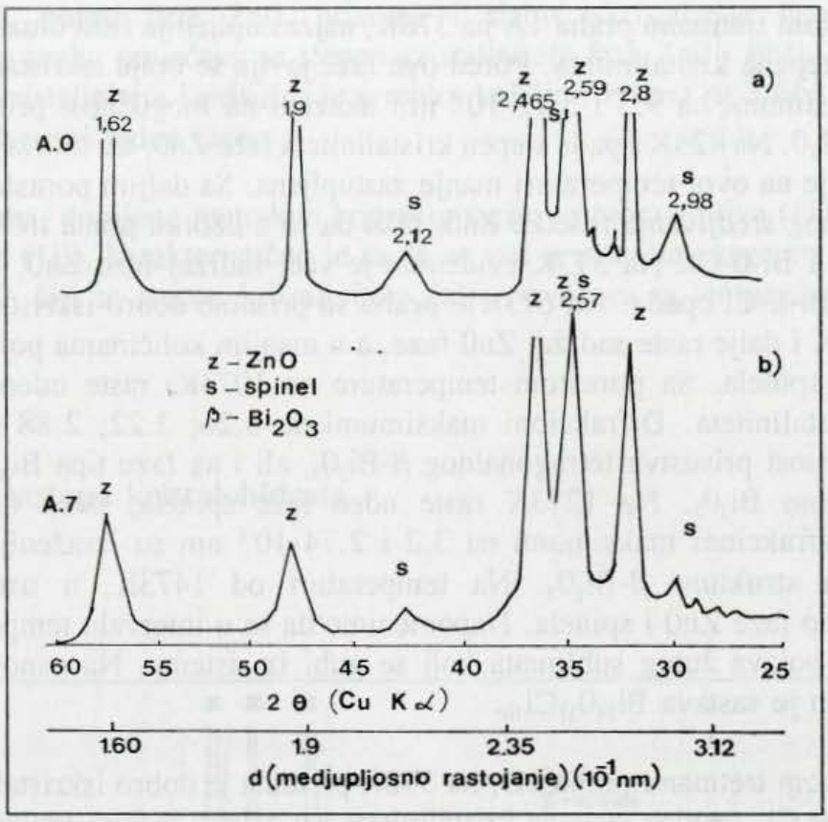
Pri termičkom tretmanu praha 1A na 378K, najzastupljenija faza u uzorku je Bi-0-Cl, relativno niskog stepena kristaliniteta. Pored ove faze javlja se bolje iskristalisala faza ZnO, a difrakcioni maksimumi na 9.5 i $3.12 \cdot 10^{-1}$ nm ukazuju na mogućnost prisustva faze tipa $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$. Na 423K opada stepen kristaliniteta faze ZnO, ali sadržaj ove faze raste. Faza tipa Bi-0-Cl je na ovoj temperaturi manje zastupljena. Sa daljim porastom temperature dolazi do postepenog sredjivanja rešetke ZnO, tako da su u uzorku praha tretiranog na 473K prisutne faze ZnO i Bi-0-Cl. Na 573K evidentan je veći sadržaj faze ZnO, dok udeo slabo iskristalisale faze Bi-0-Cl opada. Na 673K u prahu su prisutne dobro iskristalisale faze ZnO i Bi-0-Cl. Na 873K i dalje raste sadržaj ZnO faze, a u manjim količinama pojavljuje se slabo iskristalisala faza spinela. Sa porastom temperature na 1073K, raste udeo spinela, kao i njegov stepen kristaliniteta. Difrakcioni maksimumi na 3.26; 3.22; 2.88 i $2.78 \cdot 10^{-1}$ nm ukazuju na mogućnost prisustva tetragonalnog β-Bi_2O_3, ali i na fazu tipa $Bi_{20}MoO_{31}$, koja je slična tetragonalnom Bi_2O_3. Na 1273K raste udeo faze spinela, udeo faze ZnO ostaje nepromenjen, a difrakcioni maksimumi na 3.2 i $2.74 \cdot 10^{-1}$ nm su izraženiji, što govori u prilog sredjivanju strukture β-Bi_2O_3. Na temperaturi od 1473K, u uzorku praha su identifikovane samo faze ZnO i spinela. Napomenimo da se u intervalu temperatura od 673-1073K primećuje pojava žutog sublimata koji se gubi iz sistema. Na osnovu rentgenskog dijagrama praha on je sastava $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$.

Pri termičkom tretmanu praha 1D, na 378K prisutna je dobro iskristalisala faza ZnO, kao i faza tipa Bi-0-Cl, manjeg stepena kristaliniteta i u daleko manjoj količini. Tretmanom na 473K i 673K dobija se slična difrakciona slika uzorka. Na 873K pored dve pomenute faze pojavljuje se slabo iskristalisala faza spinela. Tretmanom na 1073K dobija se fazni sastav sličan sastavu smeše 1A, tretirane na istoj temperaturi. Najzastupljenija je faza ZnO, zatim faza spinela, koja je višeg stepena kristaliniteta, a difrakcioni maksimumi na 3.23; 3.21; 2.87 i $2.77 \cdot 10^{-1}$ nm govore u prilog prisustvu tetragonalne β-Bi_2O_3 faze i/ili faze tipa $Bi_{20}MoO_{31}$. Na 1273K raste udeo spinela, uz nešto manji sadržaj ZnO. Sve tri faze (i β-Bi_2O_3) su dobro iskristalisale. U uzorku praha tretiranom na 1473K najzastupljenije su faze ZnO i spinela. I kod ovog praha je u intervalu od 673-1073K identifikovana pojava žutog sublimata sastava $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$.

3.2.2.5. Uticaj mehaničke aktivacije praha na razvoj faza

Analiza faznih oblika u funkciji mehaničke aktivacije praha 1A radjena je na prahovima čiji su sastavi prikazani u tabeli 2.5.

Dijagram praha referentne netretirane smeše 1A (šarža A.0 iz tabele 2.5), pokazao je prisustvo dobro iskristalisale faze ZnO i nešto slabije iskristalisale faze spinela (Sl. 3.8a). Pri uslovima mehaničkog tretmana na 50 obr/min osnovnog diska, sa odnosom m_s/m_k = 1/10 i 1/20 (prahovi A.1-A.33) nije uočena promena faznog sastava, pa su odgovarajući dijagrami smeša identični sa referentnim. Pri broju obrta osnovnog diska od 250 obr/min, odnosom m_s/m_k = 1/20 i vremenom tretmana od 60 min (šarža A.7), dolazi do promene dijagrama praha, pa su karakteristični pikovi faza ZnO i spinela manjeg intenziteta i uočava se njihovo širenje (Sl. 3.8b). To govori u prilog opadanja veličine kristalita i narušavanja kristalne rešetke osnovnih faza pri ovim uslovima mehaničkog tretmana.

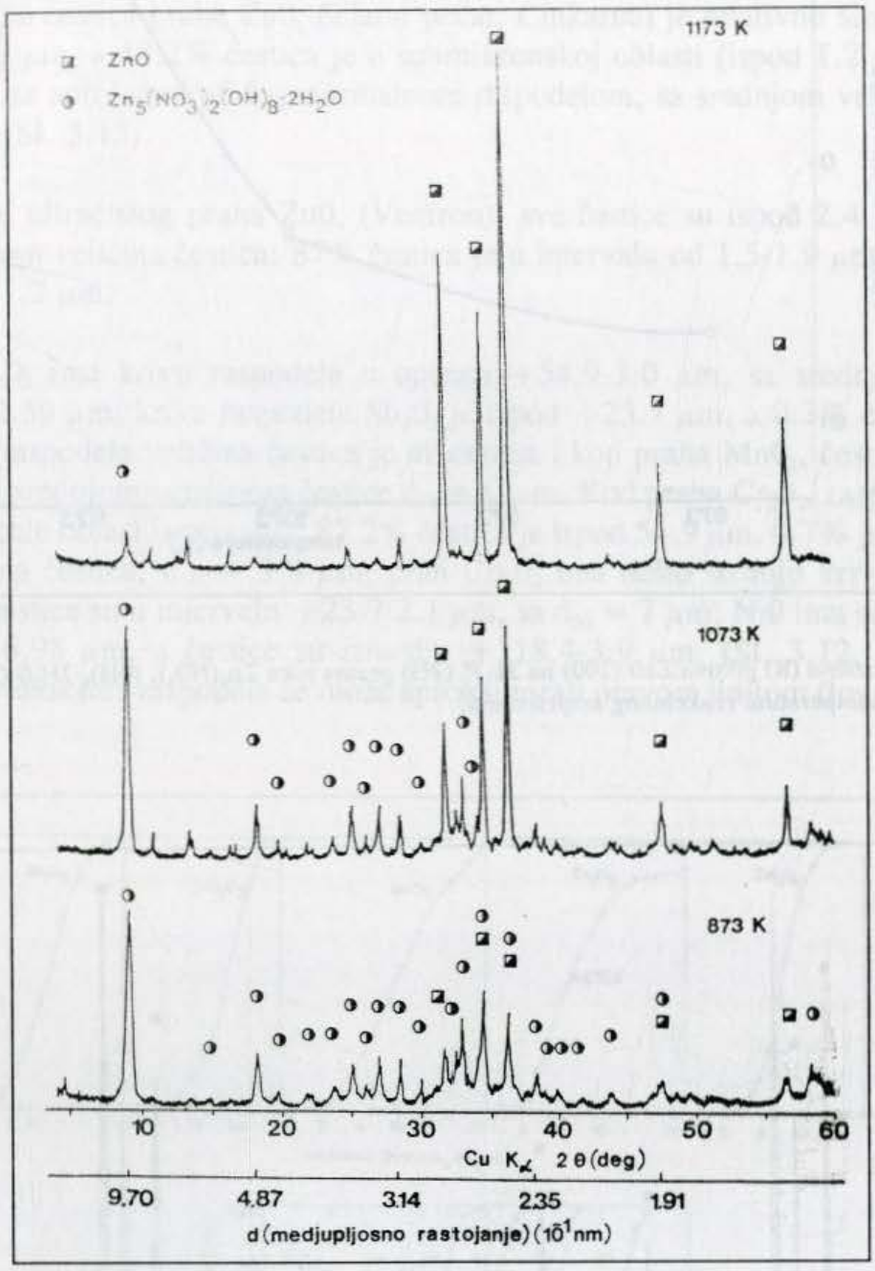


Sl. 3.8. Dijagrami praha 1A: referentne netretirane šarže (A.0)(a), odnosno šarže A.7 iz Tabele 2.5 (b)

3.2.3. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja

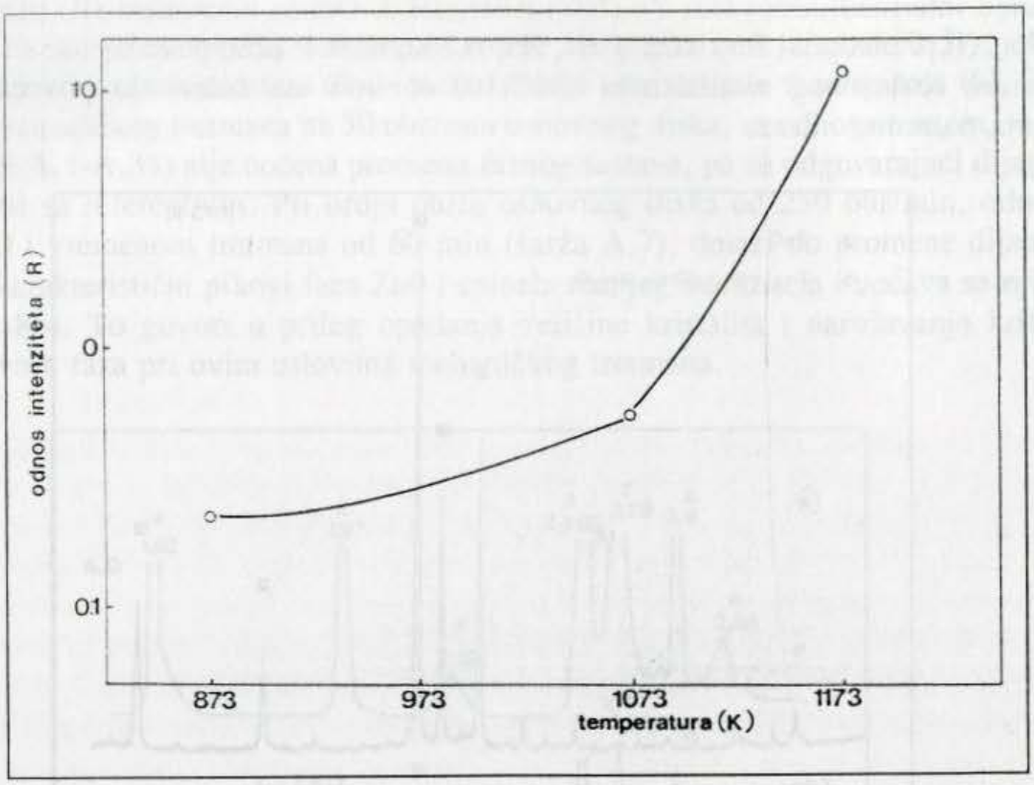
Uticaj temperature reakcionog raspršivanja na kristalni sastav praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja rastvora Zn-nitrata prikazan je na sl. 3.9. Pri temperaturi reakcionog raspršivanja od 873K (prah 0.21) razlaganje nije kompletno, a uzorak praha sadrži slabo iskristalisalu fazu ZnO i intermedijarnu fazu $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$, kao dominantnu fazu u uzorku. Formiranje intermedijarne faze $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ je rezultat rehidratacije adsorpcijom vodene pare u kolektoru za prah na delimično razloženu anhidrovanu so (T.J. Gardner i dr., 1984). Sa povećanjem temperature reakcionog raspršivanja na 1073K (prah 0.22) dolazi do povećanja udela faze ZnO u odnosu na neproreagovane faze. Pri reakcionom raspršivanju na 1173K (prah 0.23) uočava se prisustvo kristalne faze ZnO, kao dominantne faze u uzorku, ali i nekoliko slabih pikova koji

odgovaraju intermedijarnoj fazi $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$. Odnos intenziteta (R) pika ZnO (100) na 31.7° (2Θ) prema piku $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (200) na 9.1° (2Θ) povećava se sa povećanjem temperature reakcionog raspršivanja (Sl.3.10) obzirom da dolazi do povećanja stepena razlaganja polaznog nitrata.

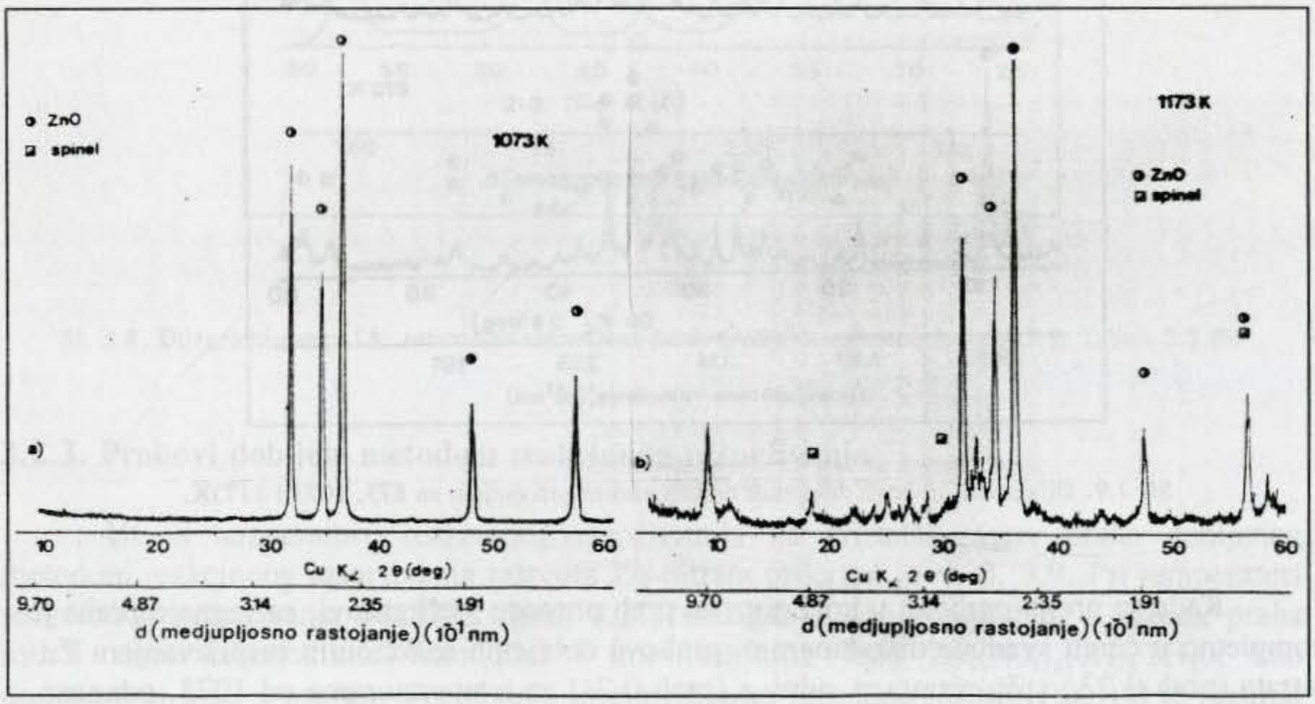


Sl. 3.9. Dijagrami prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem na 873, 1073 i 1173K.

Kada se preko prahova u kolektoru za prah prevode vreli gasovi, razlaganje praha je kompletno o čemu svedoče difraktogrami prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem Zn-nitrata (prah 0.22_f) i Zn-nitrata + aditiva (prah 0.24) na temperaturama od 1073, odnosno, 1173K (sl.3.11). Kod praha 0.22_f uočava se prisustvo dobro iskristalisale ZnO faze (sl.3.11.a), dok se kod praha 0.24 uočava prisustvo dobro iskristalisale faze ZnO, kao i slabo iskristalisale faze spinela. Difrakcioni maksimumi na 3.75; 2.27; 2.55 i $2.031 \cdot 10^{-1}$ nm nisu u potpunosti razjašnjeni (sl. 3.11b).



Sl. 3.10. Odnos intenziteta (R) pikova ZnO (100) na 31.7° (2Θ) prema piku $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (200) na 9.1° (2Θ) u funkciji temperature reakcionog raspršivanja.



Sl. 3.11. Dijagrami prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem rastvora Zn-nitrata (a) i suspenzije Zn-nitrat+aditivi (b) preko kojih su prevodjeni vreli gasovi u kolektoru za prah oko 30 min po završenom procesu raspršivanja.

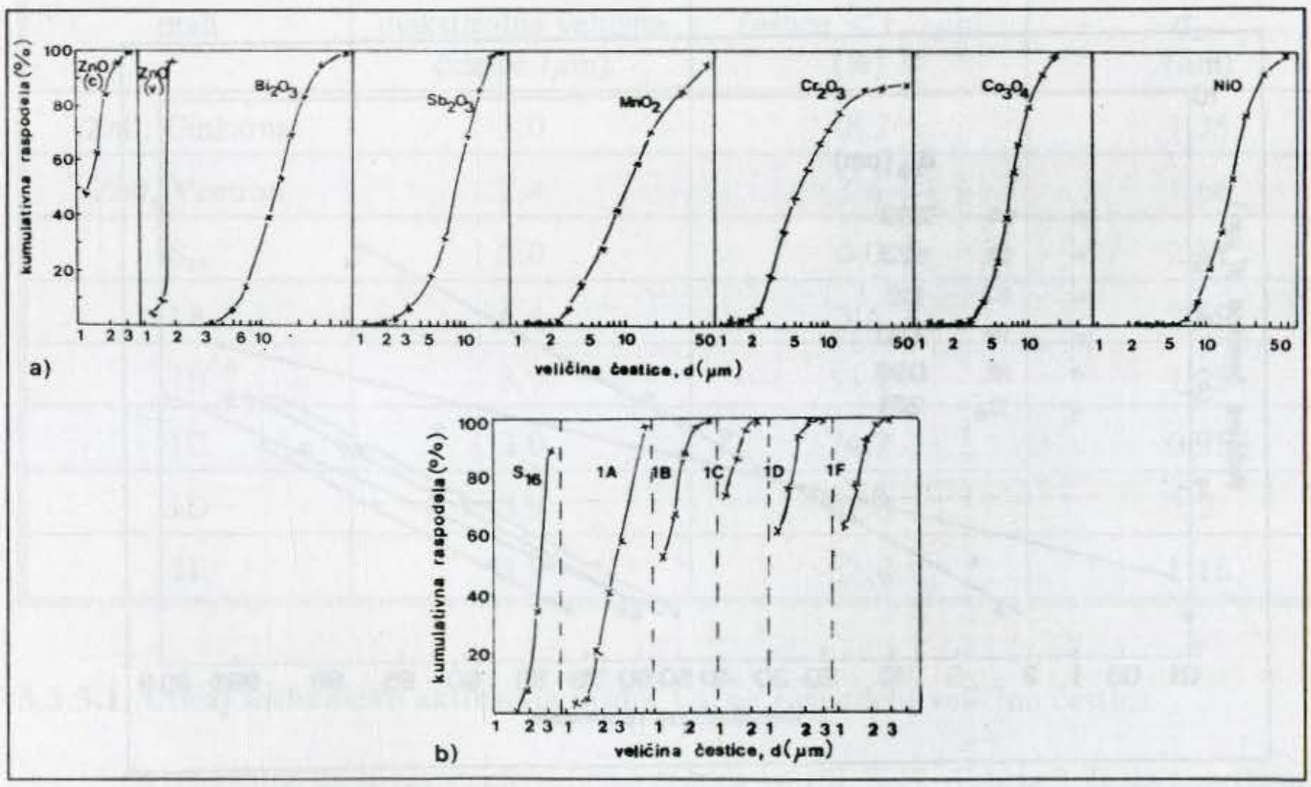
3.3. Raspodela veličina čestica praha i analiza morfologije čestica

3.3.1. Raspodela veličina čestica oksida

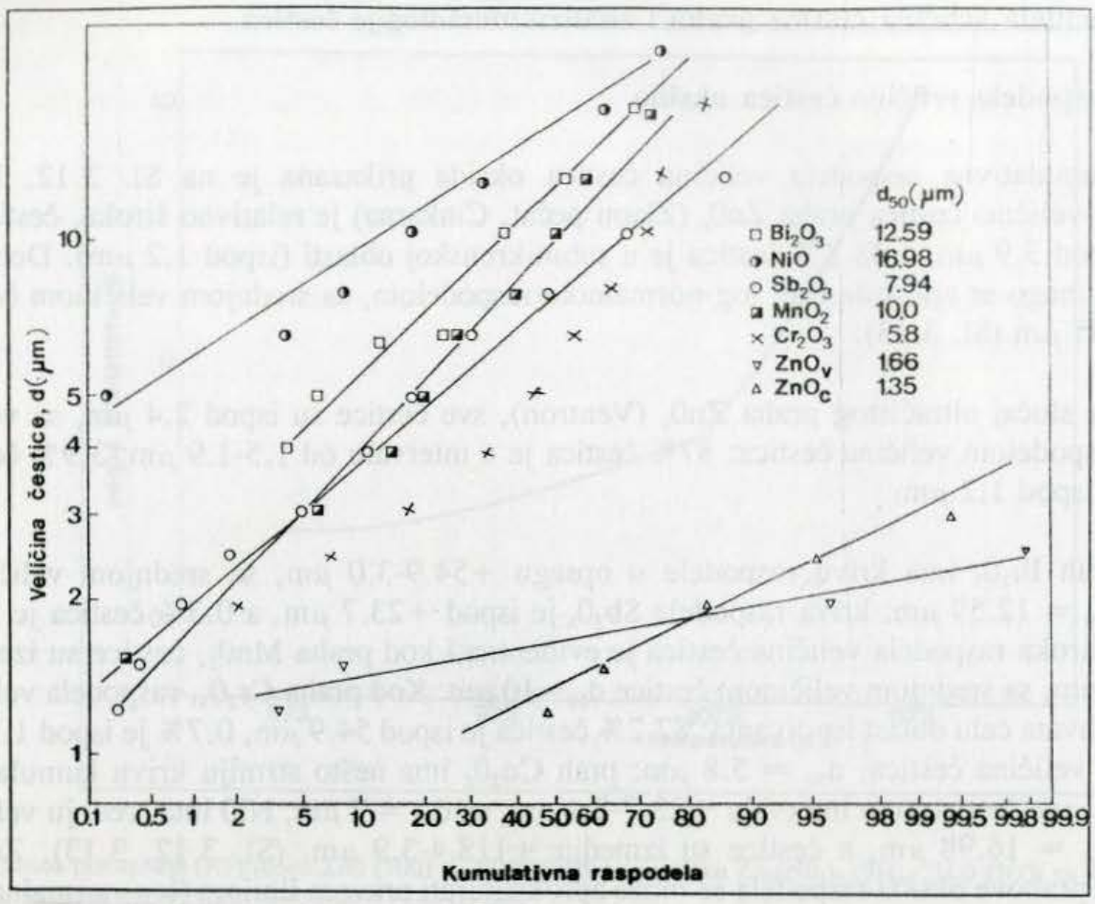
Kumulativna raspodela veličina čestica oksida prikazana je na Sl. 3.12. Kriva raspodele veličina čestica praha ZnO_c (Zlatni pečat, Cinkarna) je relativno široka, čestice se nalaze ispod 3.9 μm, a 48.2% čestica je u submikronskoj oblasti (ispod 1.2 μm). Dobijene vrednosti mogu se aproksimirati log-normalnom raspodelom, sa srednjom veličinom čestice d_{50} = 1.35 μm (Sl. 3.13).

Za slučaj ultračistog praha ZnO_v (Ventron), sve čestice su ispod 2.4 μm, sa veoma uskom raspodelom veličina čestica: 87% čestica je u intervalu od 1.5-1.9 μm; 3.9% čestica se nalazi ispod 1.2 μm.

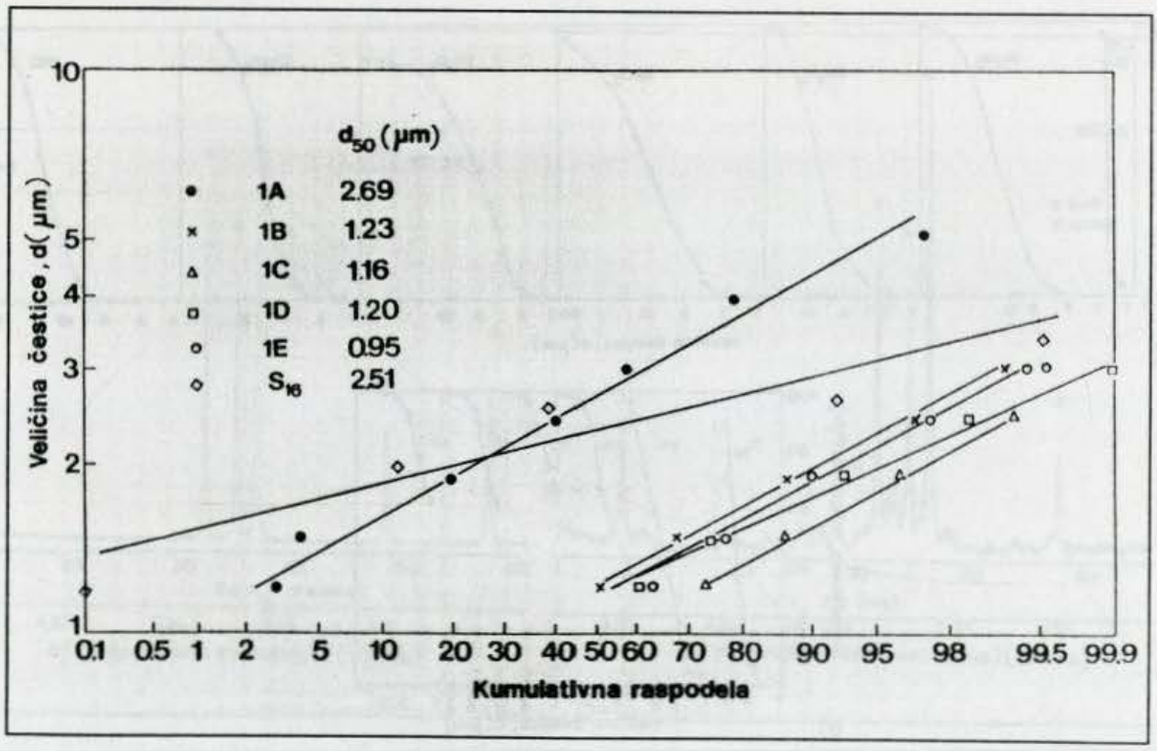
Prah Bi_2O_3 ima krivu raspodele u opsegu +54.9-3.0 μm, sa srednjom veličinom čestice d_{50} = 12.59 μm; kriva raspodele Sb_2O_3 je ispod +23.7 μm, a 0.3% čestica je ispod 1.2 μm; široka raspodela veličina čestica je evidentna i kod praha MnO_2, čestice su izmedju 54.9-1.9 μm, sa srednjom veličinom čestice d_{50}=10 μm. Kod praha Cr_2O_3, raspodela veličina čestica zahvata celu oblast ispitivanja: 87.2% čestica je ispod 54.9 μm, 0.7% je ispod 1.2μm, a srednja veličina čestica, d_{50} = 5.8 μm; prah Co_3O_4 ima nešto strmiju krivu kumulativne raspodele, sve čestice su u intervalu +23.7-2.1 μm, sa d_{50} = 7 μm; NiO ima srednju veličinu čestica d_{50} = 16.98 μm, a čestice su izmedju +118.4-3.9 μm. (Sl. 3.12, 3.13). Za sve ispitivane prahove oksida raspodela se može aproksimirati pravom linijom (log-normalna)(Sl. 3.13).



Sl. 3.12. Krive kumulativne raspodele veličina čestica praha polaznih oksida (a), odnosno, smeša kompleksnog polaznog sastava dobijenih reakcijama u čvrstoj i tečnoj fazi (b)



Sl. 3.13. Raspodela veličina čestica polaznih prahova ZnO i oksida aditiva zajedno sa srednjom veličinom čestice, d_{50}, označenom na dijagramu.



Sl. 3.14. Raspodela veličina čestica prahova dobijenih metodama reakcije u čvrstoj i tečnoj fazi, zajedno sa srednjim veličinama čestice d_{50}.

3.3.2. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi

Kumulativna raspodela veličina čestica praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida (sl. 2.1) mlevenog i homogenizovanog, prikazana je na sl. 3.12b. Evidentno je da se kod ove smeše (S_{16}) sve čestice nalaze zmedju +5-1.2 μm. Raspodela veličina čestica je log-normalna sa srednjom veličinom čestice, d_{50} = 2.5 μm (sl. 3.14).

3.3.3. Prahovi dobijeni metodama reakcije u tečnoj fazi

Analiza raspodele veličina čestica je radjena na prahovima dobijenim metodom uparavanja rastvora i suspenzija (1A, 1B i 1C), metodom koprecipitacije (1D) i metodom rastopa kristalohidrata (1F), koji su kalcinisani u uslovima 973-1173K i mleveni u planetarnom mlinu. Krive kumulativne raspodele prahova prikazane su na Sl. 3.12b. Raspodela veličina čestica za sve prahove može se prikazati log-normalnom raspodelom, o čemu svedoče prave linije sa dijagrama 3.14. Maksimalna veličina čestica, srednja veličina čestica, odredjena sa dijagrama 3.14 kao d_{50}, i procenat submikronske granulacije (< 1.2 μm) prahova dobijenih metodama sinteze u tečnoj fazi, prikazan je u tabeli 3.2, zajedno sa odgovarajućim vrednostima praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (S_{16}) i praha Zn0.

Tabela 3.2. Raspodela veličina čestica prahova Zn0, praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (S_{16}) i metodama reakcije u tečnoj fazi (1A, 1B, 1C, 1D, 1F)

prah	maksimalna veličina čestice (μm)	čestice < 1.2 μm (%)	d_{50} (μm)
Zn0, Cinkarna	3.0	48.2	1.35
Zn0, Ventron	2.4	3.6	1.66
S_{16}	5.0	0.0	2.51
1A	6.4	3.4	2.69
1B	3.9	53.2	1.23
1C	3.0	74.2	0.95
1D	3.9	61.0	1.2
1F	3.9	62.6	1.16

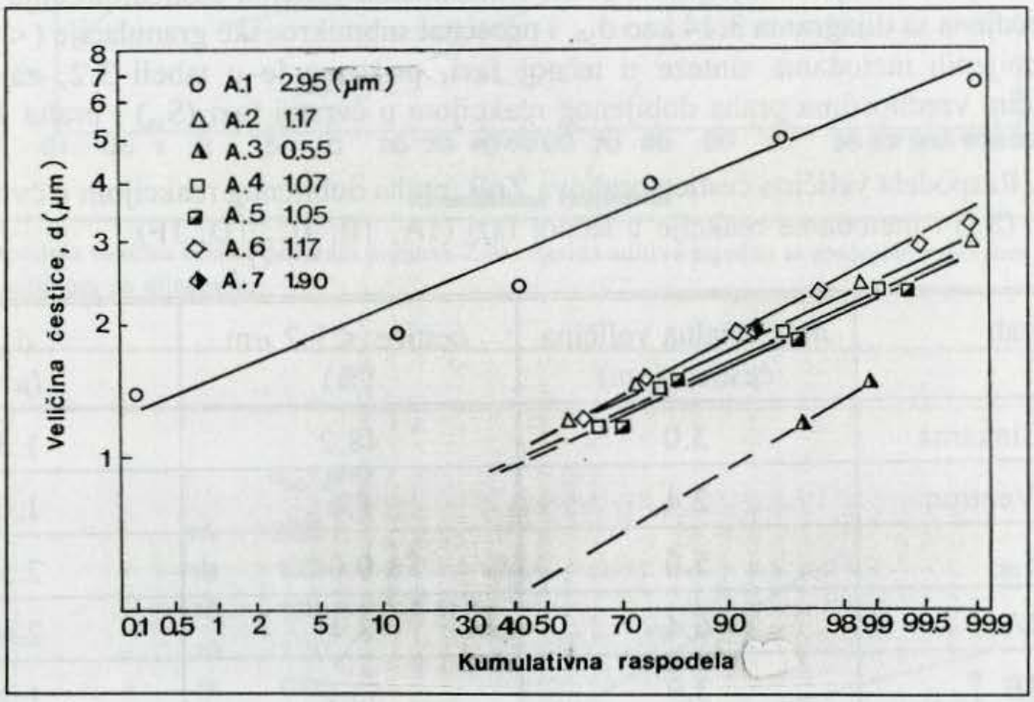
3.3.3.1. Uticaj mehaničke aktivacije praha 1A na raspodelu veličina čestica

Sa referentne krive raspodele veličina čestica 1A (Sl. 3.12, Tabela 3.2), za t_{akt}=0min, evidentno je da se sve čestice nalaze ispod 6.4 μm, sa srednjom veličinom čestica od 2.69μm. Posle mehaničkog tretmana ovog praha od t = 10 min (šarža A.1, Tabela 2.5), kriva raspodele je skoro identična sa referentnom krivom sa d_{50} = 2.95 μm. Posle tretmana

od 60 min (A.2), dolazi do opadanja srednje veličine čestica praha i pomeranja krive raspodele u pravcu nižih vrednosti veličina čestica. Sve čestice se nalaze ispod 3.9 μm, a 57.7% čestica je ispod 1.2 μm. Sa vremenom aktivacije od 120 min (A.3), 96.5% čestica je u submikronskoj oblasti (ispod 1.2 μm). Pri uslovima broja obrtaja koji odgovaraju šaržama A.1-A.3 (50 obr/min) i odnosom m_s/m_k = 1/10, evidentno je da sa povećanjem vremena tretmana od 10-120 min, dolazi do opadanja srednje veličine čestica praha.

Kada je odnos m_s/m_k=1/20, sa kuglama Θ = 20 mm, pri istom broju obrta osnovnog diska, kriva kumulativne raspodele za t = 10 min (šarža A.31) pomera se u pravcu viših vrednosti veličina čestica, pa srednja veličina čestica za ove uslove iznosi, d_{50} = 4.62 μm. (Sl. 3.15).

Sa daljim porastom vremena tretmana (A.32), kriva raspodele je veoma strma sa srednjom veličinom čestice, d_{50} = 2.29 μm. Posle 120 min (A.33) srednja veličina čestice je d_{50} = 1.34 μm, sve čestice su ispod 3.9 μm, a 44.6% čestica nalazi se ispod 1.2 μm.



Sl. 3.15. Raspodela veličina čestica praha 1A, mehanički aktiviranog prema uslovima iz tabele 2.5, zajedno sa srednjim veličinama čestica, d_{50}

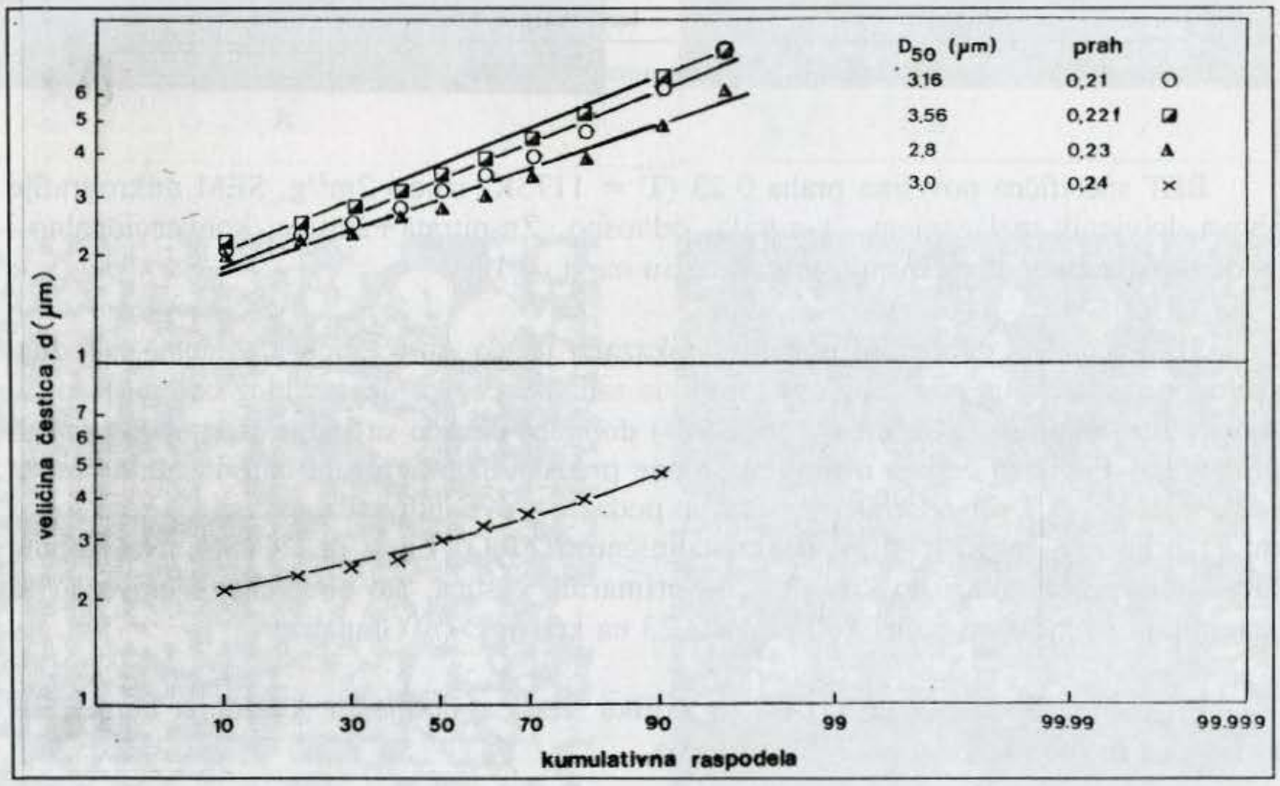
Kada se poveća broj obrtaja osnovnog diska na 250 obr/min, pri odnosu m_s/m_k=1/10, dolazi do opadanja srednje veličine čestica praha već posle tretmana od 10 min (A.4), pa se 99% čestica nalazi ispod 2.4 μm, a čak 63.6% ispod 1.2 μm. Srednja veličina čestica za ove uslove tretmana iznosi d_{50} = 1.07 μm (Sl. 3.15). Povećanjem vremena tretmana (A.5) ne dolazi do značajne promene raspodele veličina čestica praha. Za ove uslove, d_{50} = 1.05 μm.

Pri odnosu m_s/m_k = 1/20, i broju obrta osnovnog diska od 250 obr/min, za vreme aktivacije od 10 min (A.6) povećava se procenat submikronske granulacije (oko 58.4%), a srednja veličina čestica iznosi d_{50} = 1.15 μm. Posle tretmana od 60 min (A.7) dobija se izuzetno uska raspodela veličina čestica praha, pri čemu je 92.5% čestica sa veličinom od 1.9 μm.

Kada se krive kumulativne raspodele prahova iz tabele 2.5 prikažu na dijagramu log-verovatnoća (sl. 3.15) uočava se da se za skoro sve uslove tretmana dobijaju prahovi sa log-normalnom raspodelom, pri čemu je srednja veličina čestica, odredjena kao d_{50}, prikazana na dijagramu.

3.3.4. Prahovi dobijeni metodom reakcionog raspršivanja

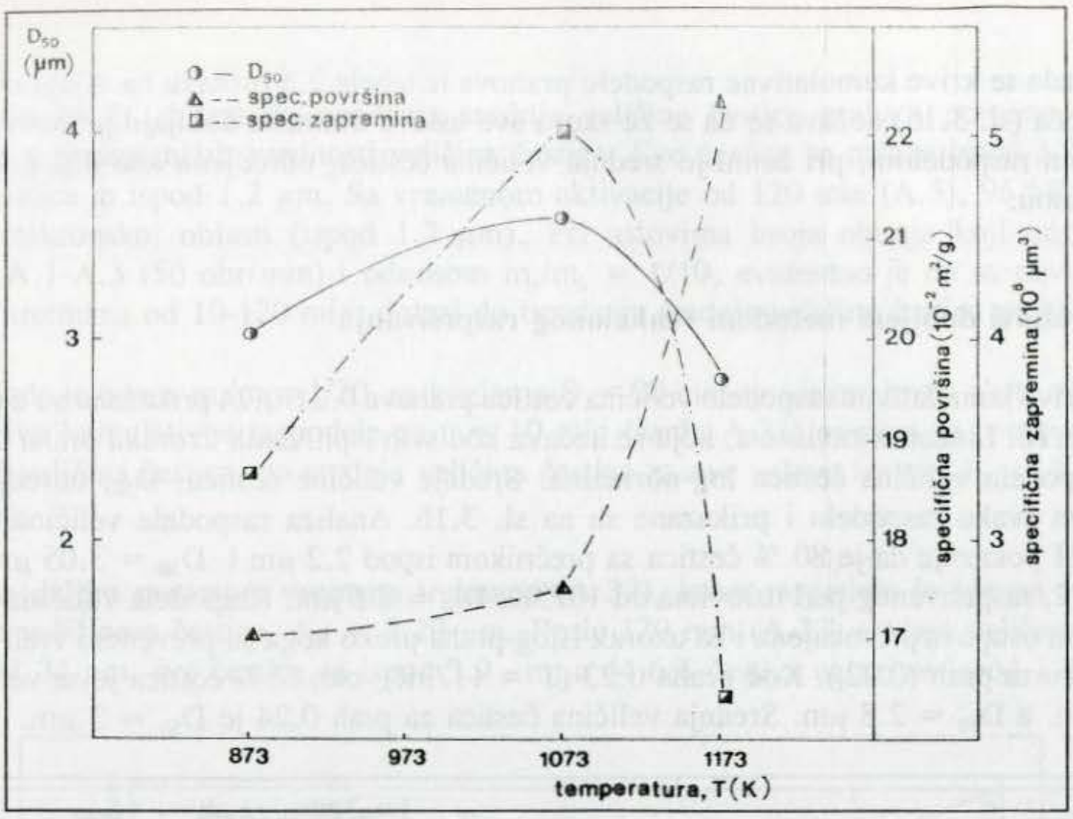
Krive kumulativne raspodele veličina čestica prahova 0.21-0.24 prikazane su u prilogu 2 i na sl.3.16. Linearna zavisnost, koja se uočava kod svih ispitivanih uzoraka praha ukazuje da je raspodela veličina čestica log-normalna. Srednje veličine čestica, D_{50}, odredjene su grafički za svaku raspodelu i prikazane su na sl. 3.16. Analiza raspodele veličina čestica praha 0.21 pokazuje da je 80 % čestica sa prečnikom ispod 2.2 μm i D_{50} = 3.05 μm. Kod praha 0.22, raspršivanog pod uslovima od 1073K, D_{50} = 3.6 μm. Raspodela veličina čestica ovog praha ostaje nepromenjena i za uzorak istog praha preko koga su prevedeni vreli gasovi u kolektoru za prah (0.22_f). Kod praha 0.23 (T = 1173K), oko 65% čestica je sa veličinom od 2.2 μm, a D_{50} = 2.8 μm. Srednja veličina čestica za prah 0.24 je D_{50} = 3 μm.



Sl. 3.16. Raspodela veličina čestica prahova dobijenih metodom reakcionog raspršivanja.

Na sl. 3.17 prikazane su vrednosti D_{50}, specifične zapremine i specifične površine praha 0.21-0.24 dobijene na osnovu vrednosti raspodele veličina čestica.

Pri tome se uočava da se veličina čestice D_{50} neznatno menja sa temperaturom reakcionog raspršivanja. Specifična površina raste sa temperaturom reakcionog raspršivanja, odnosno, stepenom razlaganja.



Sl. 3.17. D_{50}, specifična zapremina i specifična površina prahova u funkciji temperature reakcionog raspršivanja

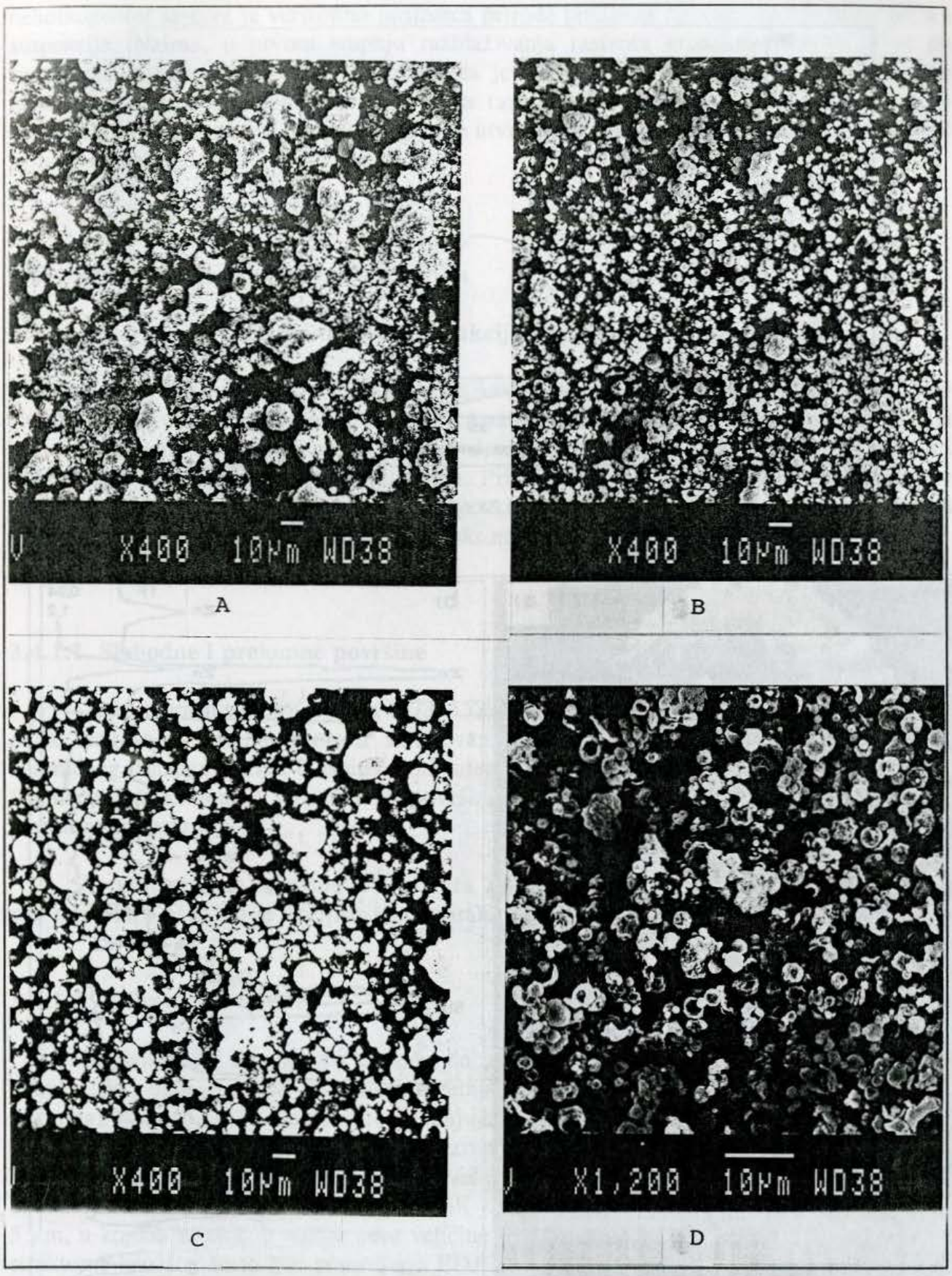
BET specifična površina praha 0.23 (T = 1173K) iznosi $2m^2/g$. SEM mikrografije prahova dobijenih razlaganjem Zn-nitrata, odnosno, Zn-nitrata+aditiva, konvencionalno i metodom reakcionog raspršivanja prikazane su na sl. 3.18.

SEM analiza dobijenih prahova pokazala je da su čestice dobijene metodom reakcionog raspršivanja sferičnog oblika, ali da sadrže i čestice nepravilnog oblika. Kao što je i pretpostavljeno (T.J. Gardner i dr., 1984) dobijene čestice su šuplje sfere ili fragmenti šupljih sfera. Površine čestica nisu glatke i one predstavljaju agregate individualnih čestica koje su veličine ≤ 1 μm. Prema literaturnim podacima ove individualne čestice, koje se još zovu i "primarne čestice", su slabe kristaliničnosti (T.Q. Liu i dr., 1986). Naknadnim zagrevanjem praha dolazi do kristalizacije primarnih čestica, što bi se moglo povezati sa egzotermnim efektom na 673K kod praha 0.23 na krivoj DT/TG analize.

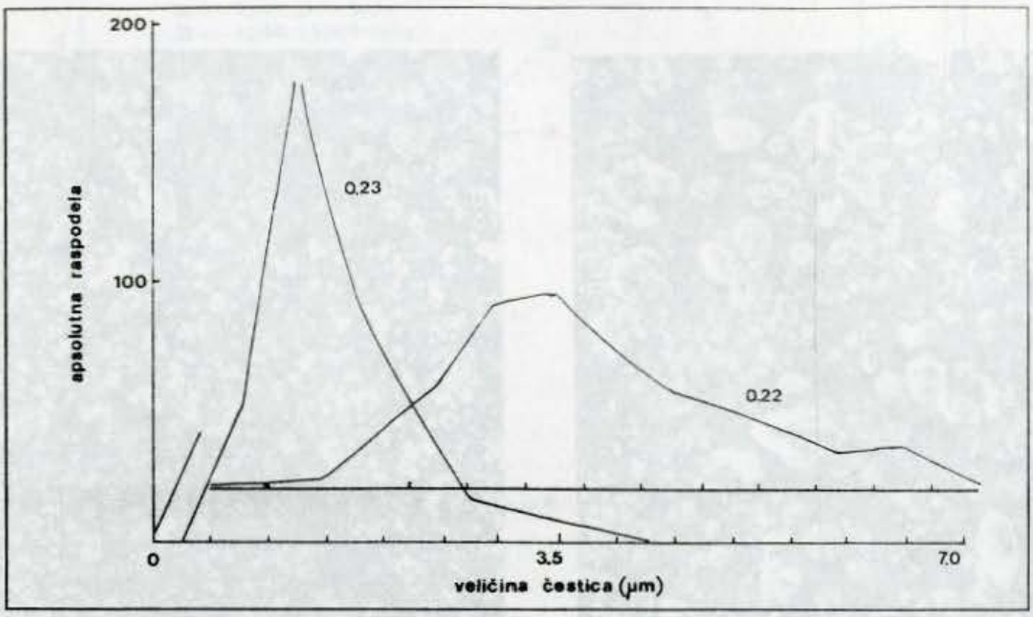
Pri tome je očigledna razlika u obliku čestica dobijenih klasičnim termičkim tretmanom i metodom reakcionog raspršivanja.

Sa rezultata SEM analize uradjena je statistička analiza raspodele veličina čestica praha Zn0 dobijenog reakcionim raspršivanjem na 1073K (prah 0.22) i 1173K (prah 0.23). Krive raspodele veličina čestica praha, dobijene statističkom analizom rezultata skening mikroskopije, prikazane su na sl. 3.19. Pri tome je dobijena srednja veličina čestica za prah 0.22, D_{50} = 3.78 μm, a za prah 0.23, D_{50} = 1.61 μm.

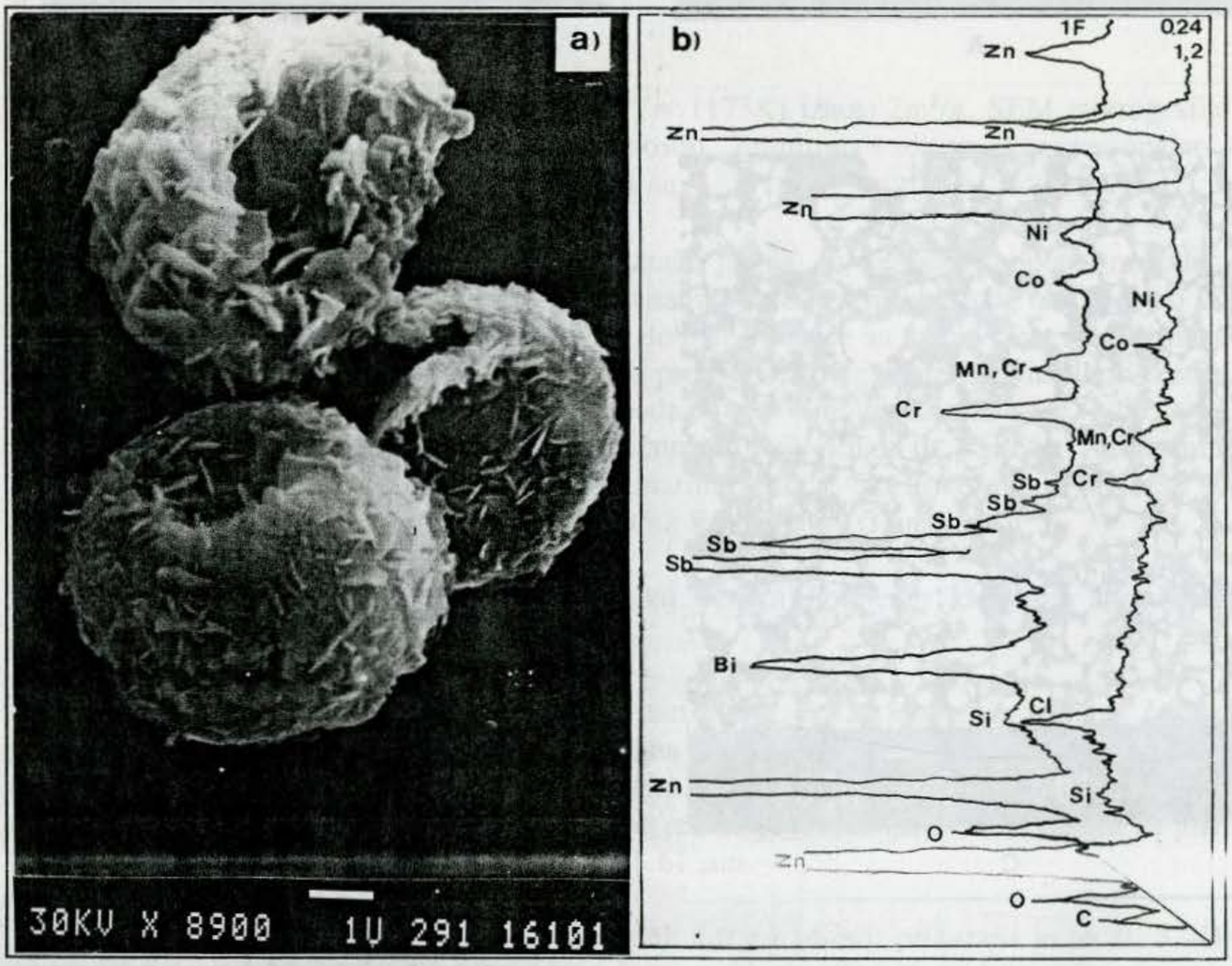
Kvalitativna EDS analiza praha 0.24 (cink nitrat+aditivi) prikazana je na sl. 3.20b za površinu, odnosno, zapreminu ispitivane čestice. U oba slučaja evidentno je prisustvo komponente cinka, kao dominantne, zajedno sa elementima: hromom, manganom, kobaltom i niklom. Bizmut i antimon, koji postoje u polaznom rastvoru, nisu identifikovani. Ova



Sl. 3.18. SEM mikrografija praha $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ termički tretiranog na 573K/2h, u statičnim uslovima (a), odnosno dobijenog reakcionim raspršivanjem na 873K (b), 1073K (c) i 1173K (d).



Sl. 3.19. Krive raspodele veličina čestica prahova 0.22 i 0.23 dobijene metodom statističke analize raspodele veličina čestica praha



Sl. 3.20. SEM mikrografija praha 0.24 (a) i EDS analiza površine čestica (1) i zapremine (2) praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja, (0.24) odnosno metodom rastopa kristalobilanta (1, F)(b)

nehomogenost sastava je verovatno posledica prirode polaznog rastvora koji je bio u obliku suspenzije. Naime, u prvom stupnju razblaživanja rastvora kristalohidrata došlo je do zamućenja rastvora (hidrolize), što znači da je u polaznom rastvoru dobijena delimično nehomogena raspodela komponenti. Ovakva raspodela se logično, zadržala i u finalnom prahu. Ova nehomogenost čestica praha nije utvrdjena za uzorak praha dobijenog metodom rastopa kristalohidrata.

3.4. Mikrostruktura sinterovanih uzoraka

3.4.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida

Mikrostrukturna ispitivanja radjena su u velikom broju višekomponentnih sistema na bazi ZnO-Bi_2O_3-aditivi (O. Milošević, 1986). Analiza mikrostrukture biće prikazana na primeru uzoraka na bazi smeša S_{16} i S_{17}, sinterovanim u uslovima od 1473-1673K, pri kontrolisanim brzinama grejanja i hladjenja. Pri tome su metodom svetlosne mikroskopije posmatrane slobodne, prelomne i polirane površine uzoraka, a kombinovanjem svetlosne i elektronske mikroskopije prelomne i hemijski nagrizane površine uzoraka.

3.4.1.1. Slobodne i prelomne površine

Zrna uzoraka sinterovanih na 1473, 1523, 1573 i 1623K imaju poligonalan ili zaobljen oblik, dok se na zrnima uzoraka sinterovanim na višim temperaturama uočava proces delimičnog rastapanja zrna. U ispitivanom intervalu temperatura preovladjuje lom kroz zrna. Posmatranjem slobodnih i prelomnih površina uočava se porast srednje veličine zrna sa porastom temperature.

U posmatranom intervalu temperatura u granicama zrna zapaža se tečna faza. Pojava ove tečne faze naročito je uočljiva kod uzoraka hladjenih većom brzinom.

3.4.1.2. Polirane površine

Na poliranim površinama uzoraka na bazi smeše S_{16}, sinterovanim u datom opsegu temperatura, uočava se da sa porastom temperature sinterovanja rastu i veličine pora (i praznina), dok se njihov ukupan broj smanjuje. Uporedo sa porastom veličine i promenom raspodele pora, dolazi i do porasta veličine zrna ZnO i obrazovanja novih faza u sinterovanim uzorcima. Za dati interval temperature, evidentna je pojava svetlo sive faze, koja se kod uzoraka sinterovanih na 1473, 1523 i 1573K javlja i u obliku nepravilnih zona, veličine do 5 μm, u kojima se obično nalaze pore veličine 0.5 μm. Ova faza, koja predstavlja spinelnu strukturu, kao što će to biti potvrdjeno EDAX-om, na višim temperaturama sinterovanja ($>$ 1623K) delimično se rastvara i rasporedjuje u fazi ZnO, u obliku bezporoznih ostrvaca-zrna veličine oko 10 μm. Obzirom na reakcije koje su moguće izmedju faznih oblika (M. Inada, 1980) ovo bi moglo ukazati na reakciju spinela sa tečnom fazom, koja se dešava pri sporom hladjenju, a u kojoj se reprodukuje odredjena količina faze pirohlora i ZnO.

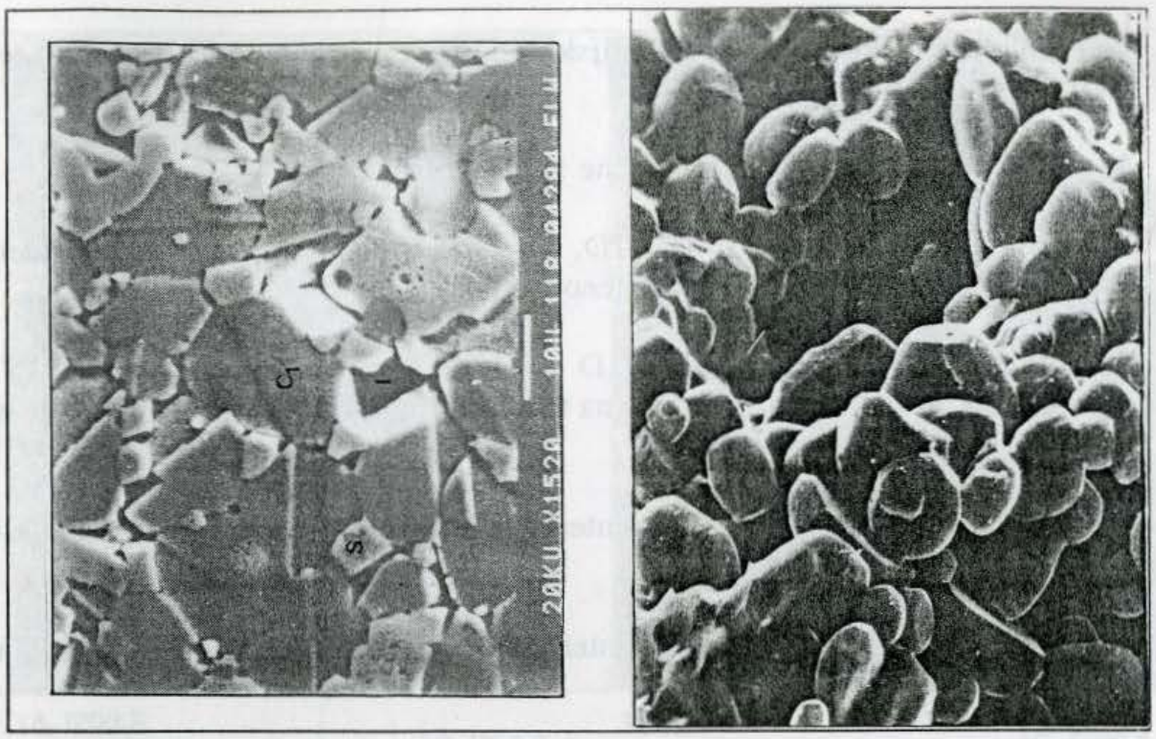
Pri promeni brzine hladjenja (O. Milošević, 1986) uočava se da je kod uzoraka hladjenih brzinom 10K/min i kaljenih u vazduhu manji sadržaj poroznosti, u poredjenju sa uzorcima hladjenih brzinom ispod 5K/min. Nije uočen efekat brzine hladjenja na sadržaj svetlo sive faze (spinela), pa zaključujemo da je temperatura dominirajući parametar njenog formiranja.

3.4.1.3. Hemijski nagrizane površine

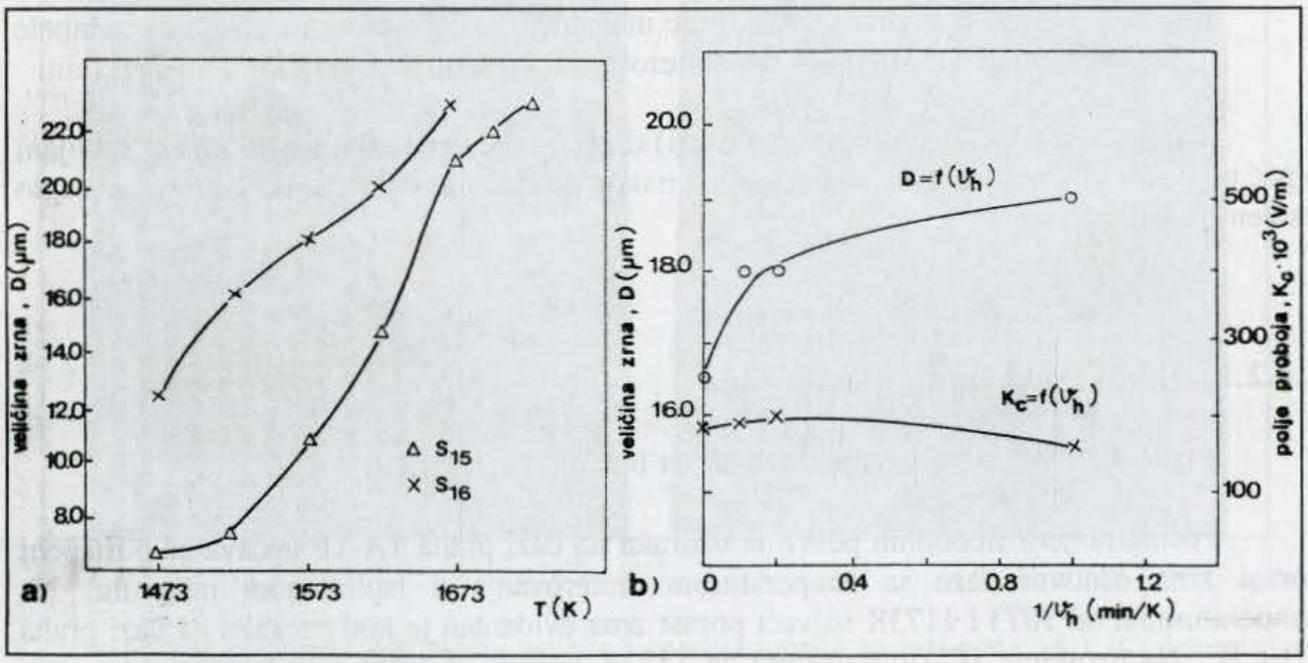
Posmatranjem hemijski nagrizanih površina svetlosnim mikroskopom uočavaju se zrna ZnO, granice zrna i svetlo-siva faza spinela (Sl. 3.21). Na 1473 i 1523K ova svetlo siva faza smeštena je uglavnom u oblasti zrna ZnO. Sa porastom temperature sinterovanja povećava se rastvorljivost ove faze, što uslovljava veći sadržaj faze ZnO na 1573K, smanjivanje oblasti svetlo-sive faze (spinela), zatim povećanje veličina pora, uz smanjenje broja pora (koalescencija pora). Na 1623K svetlo siva faza je smeštena pretežno u oblasti granice zrna ZnO.

Sl. 3.21. Svetlosni mikrosnimak hemijski nagrizane površine uzoraka na bazi smeše S_{16}.

Pojava oblasti svetlo-sive faze spinela, kao i prisustvo manjih zona ove faze u zrnima ZnO, evidentna je i pri ispitivanju uticaja načina hladjenja na formiranje mikrostrukture. Pri tome se zapaža da su kod uzoraka sporo hladjenih (<5K/min) oblasti svetlo sive faze smeštene uglavnom u granice zrna ZnO. Prisustvo većih zona ove faze manje je istaknuto, dok je procenat ove faze koja se smešta unutar zrna ZnO veći nego kod uzoraka hladjenih većim brzinama. Posmatranjem hemijski nagrizanih površina uočava se prisustvo blizanaca u zrnima osnovne faze - ZnO. Oblik zrna na preseku ravni pripreme je izrazito poligonalan.



Sl. 3.22. Skening elektronski mikrosnimak hemijski nagrizane (a) i prelomne površine uzorka (b)(uvećanje 1520 X)



Sl. 3.23. Srednje veličine zrna ZnO u funkciji temperature sinterovanja (a), odnosno, brzine hladjenja (S_{16}) (b)

Analiza skening elektronskim mikroskopom (Sl. 3.22) pokazala je prisustvo osnovne faze, zrna ZnO, poligonalne strukture sa velikim sadržajem blizanaca. U oblasti granica zrna utvrdjena su zrna spinelne faze. Intergranularna oblast evidentna je izmedju zrna osnovne faze (O. Milošević, 1986; O. Milošević i dr., 1988). Srednje veličine zrna odredjene su sa hemijski nagrizanih površina i prikazane su na sl. 3.23 za nekoliko ispitivanih sistema u funkciji temperature sinterovanja i brzine hladjenja.

3.4.2. Uzorci na bazi praha dobijenog hemijskim postupcima sinteze (reakcijom u tečnoj fazi)

Analize razvoja mikrostrukture radjene su na sledećim uzorcima:

(i) uzorcima smeša 1A, 1B, 1C, 1D, 1F, sinterovanim neizotermno u intervalu temperatura od 1073-1573K sa vremenom zadržavanja 1h.

(ii) uzorcima na bazi praha 1A i 1D koji su neizotermno zagrevani do 1573K, V_z=10K/min, izotermno sinterovani na toj temperaturi od 0-480 min, a potom naglo hladjeni.

(iii) uzorcima na bazi praha 1A, sinterovanim izotermski na 1473K, 8-240 min, odnosno, na 1573K, 5-480 min.

(iv) uzorcima na bazi praha 1D, sinterovanim izotermski na 1473K, 8-240 min, odnosno, na 1573K, 5-480 min.

(v) uzorcima na bazi praha 2A, odnosno, 3A, sinterovanim izotermski na 1473K, 5-60 min, odnosno, na 1573K, 10-120 min.

(vi) uzorcima na bazi praha 1A, koji je mehanički aktiviran prema uslovima iz tabele 2.5. (šarže A.3, A.33, A.4-A.7), sinterovanim izotermski na 1473K, 15-240 min.

Napomenimo da su sinterovanja od (iii) do (vi) izvodjena tako što su uzorci stavljani u peć po dostizanju temperature sinterovanja i nakon dostizanja odgovarajućeg vremena naglo vadjeni iz peći.

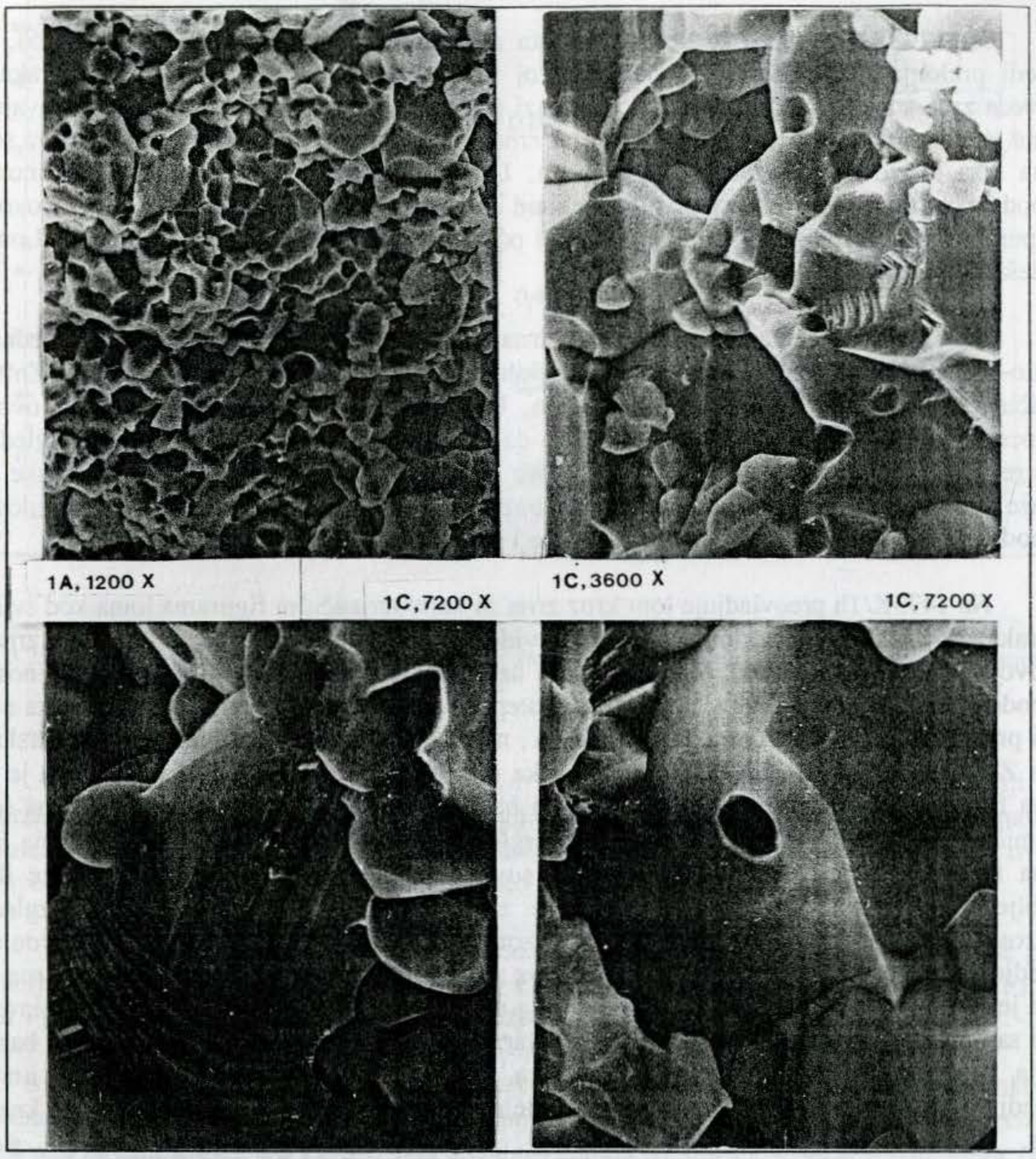
3.4.2.1. Uticaj temperature sinterovanja

- neizotermsko sinterovanje uzoraka na bazi praha 1A-1F (i)

Posmatranjem slobodnih površina uzoraka na bazi praha 1A-1F uočava se postepeni porast zrna osnovne faze sa temperaturom sinterovanja u ispitivanom intervalu. Na temperaturama od 1073 i 1173K najveći porast zrna evidentan je kod uzoraka na bazi praha 1D i 1F. Na uzorcima 1C sinterovanim na 1473K uočava se tečna faza u granicama zrna (Sl.3.24).

Pri sinterovanju na 1073K/1h, polazne čestice kod uzoraka na bazi praha 1A-1F su nepravilne, blago zaobljene, veličine oko 1 μm. Opažaju se i zone sive faze koja je sastavljena od sitnozrnih čestica. Sastav uzoraka 1F je najuniformniji na ovoj temperaturi, a stepen reagovanja najveći.

Kod preloma svih uzoraka na 1073K uočavaju se nepravilne pore, povezane u duge kanale, koje se nalaze izmedju čestica ili aglomerata. Lom se izvodi izmedju čestica/aglomerata.



Sl. 3.24. Skening elektronski mikrosnimci prelomnih površina uzoraka na bazi praha 1A i 1C. Temperatura sinterovanja 1473K, vreme zadržavanja 1h.

Pri sinterovanju na 1173K/1h, uočavaju se poliedarska zrna ZnO. Na prelomima se uočavaju čestice poliedarskog oblika neproreagovanog dodatka, koje intimno opkoljavaju zrna ZnO. Poseban izgled preloma na ovoj temperaturi evidentan je kod uzoraka na bazi praha 1D. Uočavaju se zrna poliedarskog oblika i uniformne raspodele veličina. Dodaci intimno opkoljavaju zrna ZnO u obliku formirane tečne faze. Kod svih uzoraka 1A-1F lom se na ovoj temperaturi izvodi pretežno izmedju zrna ZnO i dodataka. Pore su nepravilnog ili poliedarskog oblika, kada su izmedju zrna ZnO.

Na 1273K/1h, pored neznatnog porasta zrna ZnO u odnosu na 1073K (Sl. 3.25), i izgledi preloma su veoma slični kao na ovoj temperaturi kod svih ispitivanih uzoraka. Najveća zrna su evidentna kod uzoraka na bazi praha 1F. Na ovoj temperaturi se uočavaju i zrna veličine oko 1 μm, koja se nalaze oko zrna ZnO. U predelima granica zrna uočava se tečna faza u uzorcima na bazi svih prahova. I na ovoj temperaturi najveća uniformnost raspodele veličina zrna i pora prisutna je kod uzoraka dobijenih metodom 1D. Na ovoj temperaturi prisutne su pretežno nepravilne ili poliedarske pore, veličine od 0.1-2 μm. Lom se dešava izmedju zrna.

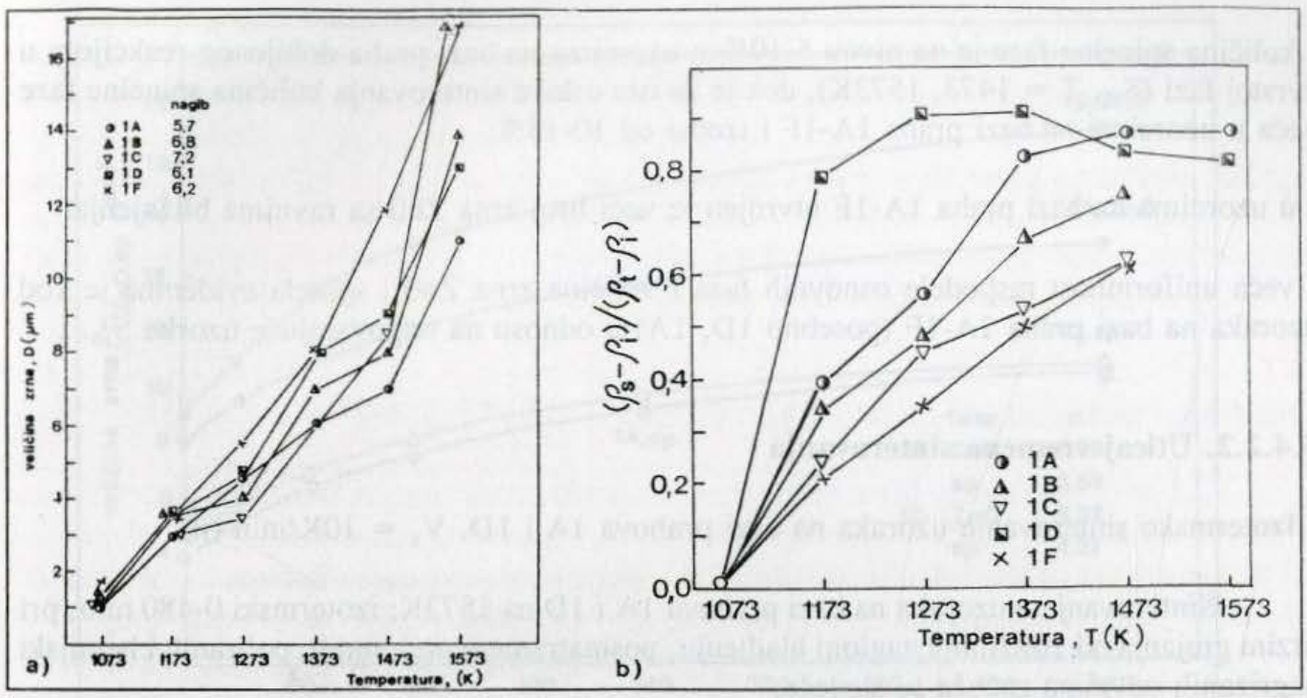
Na 1373K evidentan je veći porast zrna ZnO. Pored ove faze, prisutna je i jedna svetlo-siva sitnozrnasta faza u obliku poliedarskih zrna smeštenih u okolini osnovne faze ZnO. Veličina zrna ove svetlo-sive faze je 1-3 μm. Uočava se i prisustvo tečne faze. Na ovoj temperaturi evidentan je lom kroz zrna, tako da se teško uočava njihov poliedarski izgled. Figure loma kroz zrna su često prisutne. Pore su nepravilne, zaobljene i/ili poliedarske i nalaze se u granicama zrna. Kod uzoraka na bazi praha 1D i 1F najizrazitija je homogenost raspodele osnovnih faza. Kod ovih uzoraka je i najveći procenat loma kroz zrna.

Na 1473K/1h preovladjuje lom kroz zrna sa karakterističnim figurama loma kod svih uzoraka. Najmanji procenat loma kroz zrna evidentan je u smeši 1A, gde su i veličine zrna na ovoj temperaturi najmanje. Medjutim, kod uzoraka 1A uočava se i izuzetna homogenost raspodele veličina zrna i pora i ona odgovara stepenu homogenosti uočenom kod uzoraka na bazi praha 1D. Kod uzoraka na bazi praha 1A, na ovoj temperaturi uočavaju se poliedarska zrna ZnO veličine do 10 μm, kao i poliedarska zrna spinela veličine 2-5 μm. Prisutna je i tečna faza u granicama zrna. Kod uzoraka na bazi praha 1B, na ovoj temperaturi, zrna su delimično zaobljena i gube svoj poliedarski izgled, a veličine su oko 10 μm. Evidentna je tečna faza u granicama zrna. Zrna spinela su veličine 2-5 μm. Pore su poliedarske ili zaobljene i smeštene su u predele granice zrna, a retko unutar zrna. Sličan izgled mikrostrukture na ovoj temperaturi je i kod uzoraka na bazi praha 1C, s time što je ovde u poredjenju sa 1A i 1D veći procenat loma kroz zrna. Najveća uniformnost raspodele zrna i pora je u sistemu 1D. Veličine zrna su oko 10 μm, a spinela 3-7 μm. Preovladjuje lom kroz zrna sa tipičnim figurama loma. Pore su poliedarske, veličine oko 1 μm. U uzorcima na bazi praha 1F, zrna ZnO, koja su delom zaobljena, veličine su 10-15 μm, a spinela 5-8 μm. Izmedju ovih zrna se pojavljuju nepravilne ili delom poliedarske pore. Preovladjuje lom kroz zrna.

Na 1573K, i dalje se uočava da porast veličine zrna ZnO prati porast veličine zrna svetlo-sive faze (spinela). Pri tome, spinelna faza, sa napredovanjem procesa sinterovanja, prelazi iz izduženih u jednakoosne, zrnaste strukture.

Promena poroznosti uzoraka na bazi praha 1A-1F praćena je posmatranjem poliranih površina uzoraka u funkciji temperature sinterovanja.

Kod uzoraka 1A-1F, sinterovanih na 1073K, na poliranim površinama se uočava otvorena poroznost, čiji sadržaj opada, zavisno od vrste polaznog praha, na sledeći način: 1A > 1B > 1D > 1C > 1F. Na temperaturi od 1173K kod uzoraka 1A, 1B, 1C i 1F uočene su duge, kanalne pore, sa ukupnim sadržajem poroznosti od 45-50%. Kod uzoraka 1D, na ovoj temperaturi uočavaju se nepravilne, jednakoosne pore, u ukupnom sadržaju od 10-15%. Sa daljim povećanjem temperature sinterovanja, sadržaj poroznosti opada.



Sl. 3.25. Prosečne veličine zrna ZnO (a) i denzifikacioni parametar (b) u funkciji temperature sinterovanja uzoraka na bazi prahova 1A-1F. Vreme zadržavanja 1h.

Na 1273K, u uzorcima 1A, 1B, 1C i 1F prisutne su krupne kanalne pore čiji je sadržaj ~ 28% u uzorcima 1A, ~ 35% (1B), ~ 30% (1C), ~ 25% (1F). Najmanja poroznost je utvrdjena kod uzoraka 1D, sa sadržajem od ~ 5%. Ukupan broj pora se na ovoj temperaturi smanjuje, ali im raste veličina, što svedoči o koalescenciji pora.

Smanjivanje ukupnog sadržaja poroznosti i visoka poliranost uzoraka zapaža se pri sinterovanju na 1373K/1h: ona iznosi 8-10% (1A), 12% (1B), 15% (1C), 15-20% (1F), a kao i pre, najmanji udeo poroznosti je kod uzoraka 1D (5%).

Denzifikacioni parametar sistema 1A-1F prikazan je na sl. 3.25b. u funkciji temperature sinterovanja. Najveće zgušnjavanje je evidentno u uzorcima 1D i ono prelazi 80% već na temperaturi od 1173K, dok su odgovarajuće vrednosti < 40% u sistemima 1A, 1B, 1C i 1F. Sa daljim porastom temperature sinterovanja, zgušnjavanje u uzorcima 1D raste do 90% na temperaturama 1273-1373K, posle čega blago opada. U sistemu 1A denzifikacioni parametar dostiže 90% tek sinterovanjem na 1473K. U uzorcima na bazi ostalih smeša, odgovarajuće vrednosti su niže.

Poredjenjem uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (poglavlje 3.4.1.) i uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi, za sve ispitivane smeše 1A-1F, generalno se može prihvatiti sledeće:

- za iste uslove sinterovanja veća zrna ZnO utvrdjena su u uzorcima na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (S_{16}) i ona su u proseku veća za 2-5 μm. I veličine pora su veće kod ovog sistema;

- količina spinelne faze je na nivou 5-10% u uzorcima na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (S_{16}, T = 1473, 1573K), dok je za iste uslove sinterovanja količina spinelne faze veća u uzorcima na bazi praha 1A-1F i iznosi od 10-15%;

- u uzorcima na bazi praha 1A-1F utvrdjen je veći broj zrna ZnO sa ravnima bližnjenja;

- veća uniformnost raspodele osnovnih faza i veličina zrna ZnO i spinela evidentna je kod uzoraka na bazi praha 1A-1F (posebno 1D, 1A) u odnosu na odgovarajuće uzorke S_{16}.

3.4.2.2. Uticaj vremena sinterovanja

- Izotermsko sinterovanje uzoraka na bazi prahova 1A i 1D, V_z = 10K/min (ii)

Sinterovanjem uzoraka na bazi prahova 1A i 1D na 1573K, izotermski 0-480 min, pri brzini grejanja od 10K/min i naglom hladjenju, posmatranjem prelomnih, poliranih i hemijski nagrizanih površina zapaža se sledeće:

- sa produženim vremenom sinterovanja od 0-480 min dolazi do postepenog rasta zrna ZnO, i to kod uzoraka 1A od 8-15 μm, a kod uzoraka 1D od 9-19 μm (Sl. 3.26).

Veličine zrna su korelisane regresionom jednačinom oblika:

$$D = kt^{1/n} \tag{3.1}$$

gde je

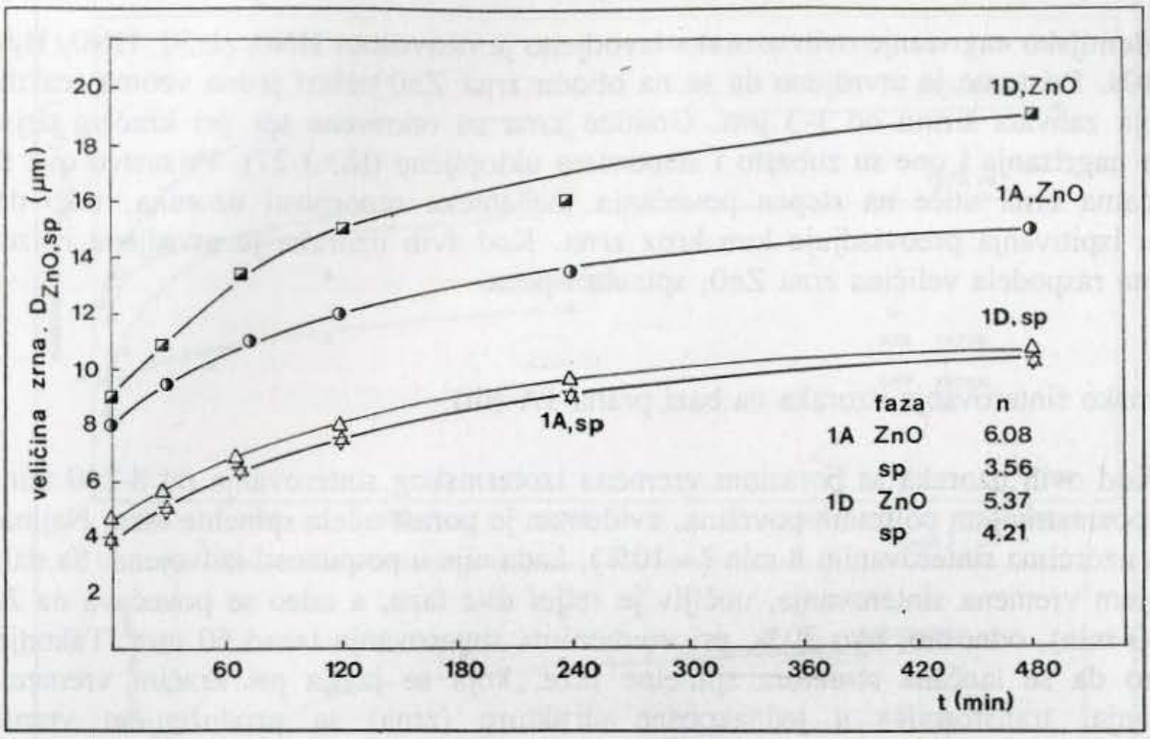
D – veličina zrna posle vremena t.t(=)min
k – konstanta

Uporedo sa porastom veličine zrna ZnO dolazi i do porasta veličine zrna spinela (Sl. 3.26), i to od 4 do 9 μm, kod uzoraka 1A, odnosno, od 4.5-10.5 μm, kod uzoraka 1D.

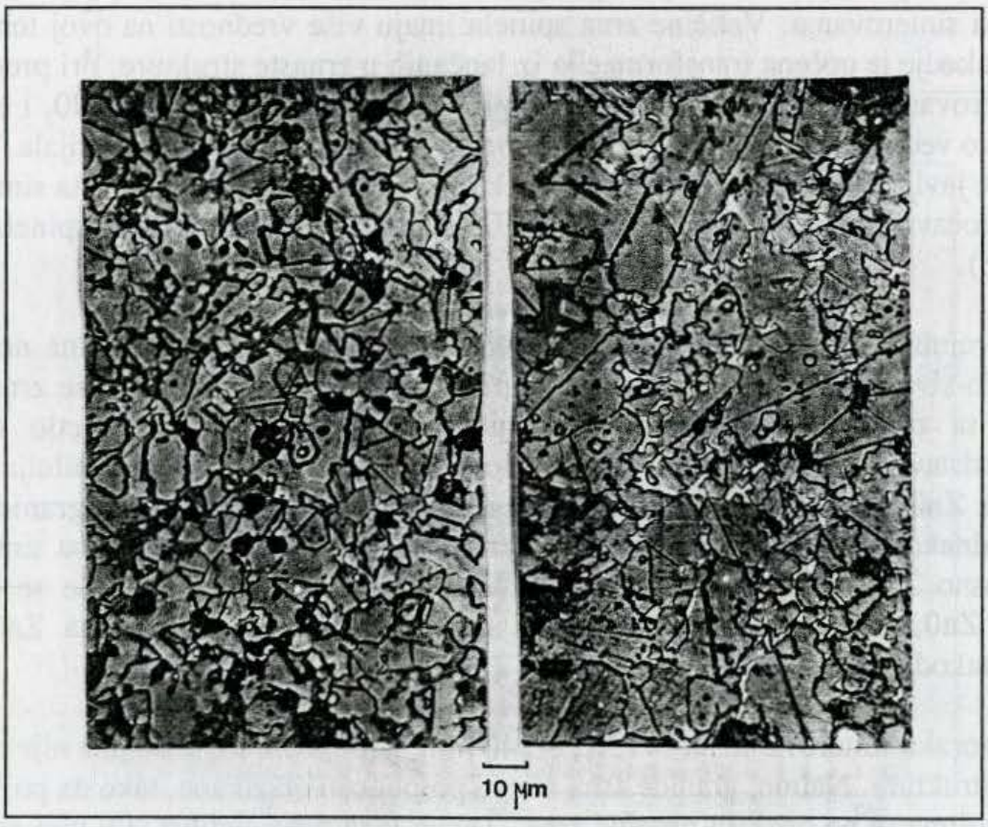
Posmatranjem poliranih površina uzoraka, utvrdjeno je da je svetlo siva faza spinela faza veće tvrdoće, koja se javlja u obliku zrna izrazito homogene raspodele. Kod uzoraka 1A, ova faza je pri kraćim vremenima sinterovanja (0-120 min) u obliku neprekinutih lanaca i nizova. Sa porastom vremena iznad 240 min dolazi do njenog izdvajanja u obliku izolovanih zrna.

Kod uzoraka 1D spinelna faza se javlja u obliku izolovanih zrna i pri kraćim vremenima sinterovanja, što ukazuje na razlike u brzini formiranja spinelne faze kod ova dva sistema i veći stepen reagovanja kod uzoraka 1D. Osim toga, sadržaj ove faze je veći u sistemu 1D i on se kreće od 13-18%, za razliku od 1A, gde je od 10-15%. Obzirom da su zrna spinelne faze smeštena pretežno izmedju zrna ZnO, ona su poliedarskog oblika. Izvestan broj zrna spinela smešten je unutar zrna ZnO.

Veličine pora, u ovom intervalu ispitivanja su od 1.5-4 μm, pravilnog-jednakoosnog oblika. Sa produženim vremenom sinterovanja evidentna je koalescencija pora (smanjenje broja pora po jedinici površine, uz istovremeno povećanje veličina pora), pri čemu se ukupna poroznost bitno ne menja u intervalu ispitivanja.



Sl. 3.26. Prosečne veličine zrna ZnO i faze spinela uzoraka na bazi prahova 1A i 1D u funkciji vremena izotermskog sinterovanja (v_z = 10K/min, T = 1573K), zajedno sa vrednostima eksponenta regresione jednačine 3.1.



Sl. 3.27. Svetlosno mikroskopski snimci hemijski nagrizanih površina uzoraka na bazi praha 1A (a) i 1D (b), sinterovanih izotermski na 1573K, v_z = 10K/min

Hemijsko nagrizanje ovih uzoraka izvodjeno je rastvorom HNO_3 (1:50, HNO_3:H_2O) u toku 7-10s. Pri tome je utvrdjeno da se na obodu zrna ZnO nalazi jedna veoma reaktivna faza, koja zahvata širinu od 1-3 μm. Granice zrna su otkrivene tek pri kraćem dejstvu reagensa nagrizanja i one su zubasto i stepenasto uklopljene (Sl. 3.27). Prisustvo ove faze u granicama zrna utiče na stepen povećanja mehaničke otpornosti uzoraka, tako da u intervalu ispitivanja preovladjuje lom kroz zrna. Kod svih uzoraka je utvrdjena izuzetno uniformna raspodela veličina zrna ZnO, spinela i pora.

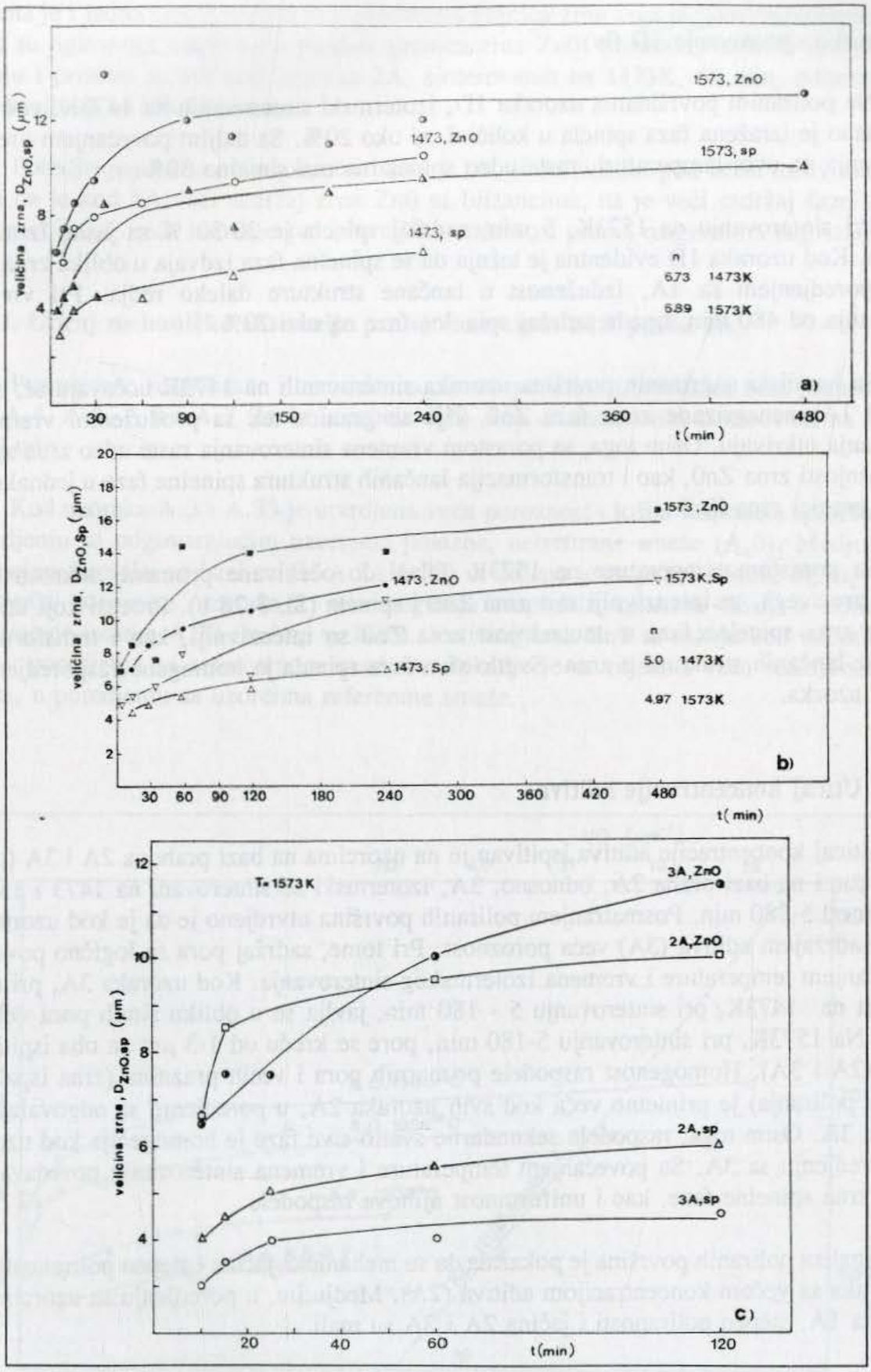
- Izotermsko sinterovanje uzoraka na bazi praha 1A (iii)

Kod ovih uzoraka sa porastom vremena izotermskog sinterovanja od 8-240 min na 1473K, posmatranjem poliranih površina, evidentan je porast udela spinelne faze. Najmanje je ima u uzorcima sinterovanim 8 min (~ 10%), kada nije u potpunosti izdvojena. Sa daljim povećanjem vremena sinterovanja, uočljiv je reljef ove faze, a udeo se povećava na 20% (posle 30 min), odnosno, oko 30%, pri vremenima sinterovanja iznad 60 min. Takodje je evidentno da se lančana struktura spinelne faze, koja se javlja pri kraćim vremenima sinterovanja, transformiše u jednakoosne strukture (zrna) sa produženjem vremena sinterovanja.

Sa povećanjem temperature sinterovanja, na 1573K se pri vremenu sinterovanja od oko 5 min uočava jasno izražen reljef spinelne faze, a udeo ove faze iznosi oko 30% pri ovim uslovima sinterovanja. Veličine zrna spinela imaju više vrednosti na ovoj temperaturi (Sl. 3.28), a takodje je uočena transformacija iz lančanih u zrnaste strukture, pri produženom vremenu sinterovanja. Hemijsko nagrizanje, koje je izvodjeno rastvorom HNO_3 i toku 10s, pokazalo se kao veoma intenzivno, što govori u prilog velike reaktivnosti materijala. Osnovna faza zrna ZnO, javlja se u obliku svetlo-sive strukture. Sa produženjem vremena sinterovanja na $<$1573K uočava se porast veličina zrna od 9.5-18 μm, i svetlo sive faze spinela od 4.5-9μm (Sl. 3.28).

U uzorcima sinterovanim 30 min na ovoj temperaturi uočava se jedna neprekidna prelazna svetlo-siva faza koja nije posebno nagrižena. U takvoj fazi se nalaze zrna ZnO sa blizancima i sa zrnima (ili izduženim lančanim zonama) spinela. Ta svetlo siva faza verovatno predstavlja neko prelazno stanje ka spinelnoj fazi, ili su to stabilnija i manje rastvorna zrna ZnO. Spinel je smešten u obliku izduženih lančanih formi na granici zrna, a manji udeo jednakoosnih zrna se nalazi unutar zrna ZnO. Sa porastom vremena sinterovanja na 120, odnosno 240 min, pored porasta veličine zrna ZnO i spinela, lakše se otkrivaju granice zrna ZnO, koje su nazubljene, kao i prisustvo blizanaca u zrnima ZnO. Ravni bližnjenja su takodje nazubljene.

Kod uzoraka sinterovanih na 1473K, 8-240 min, hemijskim nagrizanjem nije otkrivena tipična mikrostruktura. Naime, granice zrna nisu u potpunosti otkrivene, tako da postoje zone faze ZnO na kojima se ne opažaju granice zrna. Takva faza preovladjuje, i u njoj se opažaju tamnija zrna ZnO sa blizancima, kao i faza spinela u obliku jednakoosnih zrna ili lančanih, medjusobno povezanih struktura. Tek produženim vremenom sinterovanja na ovoj temperaturi ($>$240 min) otkrivaju se granice zrna. Kod uzoraka sinterovanih 240 min, ravni bližnjenja su nazubljene. Uočava se veoma homogena raspodela spinelne faze.



Sl. 3.28. Prosečne veličine zrna ZnO i faze spinela uzoraka na bazi praha 1A (a), 1D (b), odnosno, 2A i 3A (c) izotermski sinterovanih na 1473 i 1573K. Eksponent vremena iz jednačine 3.1. dat je na slici.

- Izotermsko sinterovanje 1D (iv)

Na poliranim površinama uzoraka 1D, izotermski sinterovanih na 1473K, već posle 8 min jasno je izražena faza spinela u količini od oko 20%. Sa daljim povećanjem vremena sinterovanja na ovoj temperaturi, raste udeo spinela na maksimalno 30%.

Pri sinterovanju na 1573K, 5 min, sadržaj spinela je 20-30 % sa jasno izraženim reljefom. Kod uzoraka 1D evidentna je težnja da se spinelna faza izdvaja u obliku zrna, tako da je, poredjenjem sa 1A, izduženost u lančane strukture daleko redja. Pri vremenu sinterovanja od 480 min, opada sadržaj spinelne faze na oko 20%.

Sa hemijski nagrizanih površina uzoraka sinterovanih na 1473K uočavaju se, slično kao kod 1A, nenagrizane zone faze ZnO, čije se granice tek sa produženim vremenom sinterovanja otkrivaju. Osim toga, sa porastom vremena sinterovanja raste udeo zrna spinela u unutrašnjosti zrna ZnO, kao i transformacija lančanih struktura spinelne faze u jednakoosna zrna na granici zrna ZnO.

Sa porastom temperature na 1573K dolazi do očekivane promene mikrostrukture vezane, pre svega, za intenzivniji rast zrna ZnO i spinela (Sl. 3.28 b). Procesi koji utiču na lociranje zrna spinelne faze u unutrašnjost zrna ZnO su intenzivniji, kao i transformacija spinela iz lančanih struktura u zrna. Svetlo-siva faza spinela je homogeno rasporedjena po površini uzorka.

3.4.2.3. Uticaj koncentracije aditiva

Uticaj koncentracije aditiva ispitivan je na uzorcima na bazi prahova 2A i 3A (tabela 2.3.). Uzorci na bazi praha 2A, odnosno, 3A, izotermski su sinterovani na 1473 i 1573K, u trajanju od 5-180 min. Posmatranjem poliranih površina utvrdjeno je da je kod uzoraka sa manjim sadržajem aditiva (3A) veća poroznost. Pri tome, sadržaj pora se logično povećava sa povećanjem temperature i vremena izotermskog sinterovanja. Kod uzoraka 3A, primarna poroznost na 1473K, pri sinterovanju 5 - 180 min, javlja se u obliku sitnih pora veličine 1-2 μm. Na 1573K, pri sinterovanju 5-180 min, pore se kreću od 1-3 μm za oba ispitivana sistema (2A i 3A). Homogenost raspodele primarnih pora i većih praznina (zrna ispala pri postupku poliranja) je primetno veća kod svih uzoraka 2A, u poredjenju sa odgovarajućim uzorcima 3A. Osim toga, raspodela sekundarne svetlo-sive faze je homogenija kod uzoraka 2A u poredjenju sa 3A. Sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja povećavaju se veličine zrna spinelne faze, kao i uniformnost njihove raspodele.

Analiza poliranih površina je pokazala da su mehanička jačina i stepen poliranosti veći kod uzoraka sa većom koncentracijom aditiva (2A). Medjutim, u poredjenju sa uzorcima na bazi praha 1A, stepen poliranosti i jačina 2A i 3A su mali.

Posmatranjem hemijski nagrizanih površina uzoraka 2A i 3A, utvrdjeno je da sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja dolazi do porasta srednje veličine zrna ZnO i spinela (Sl. 3.28c).

Kod uzoraka obe smeše, sinterovanih na 1573K, 10-60 min, pored zrna spinelne faze

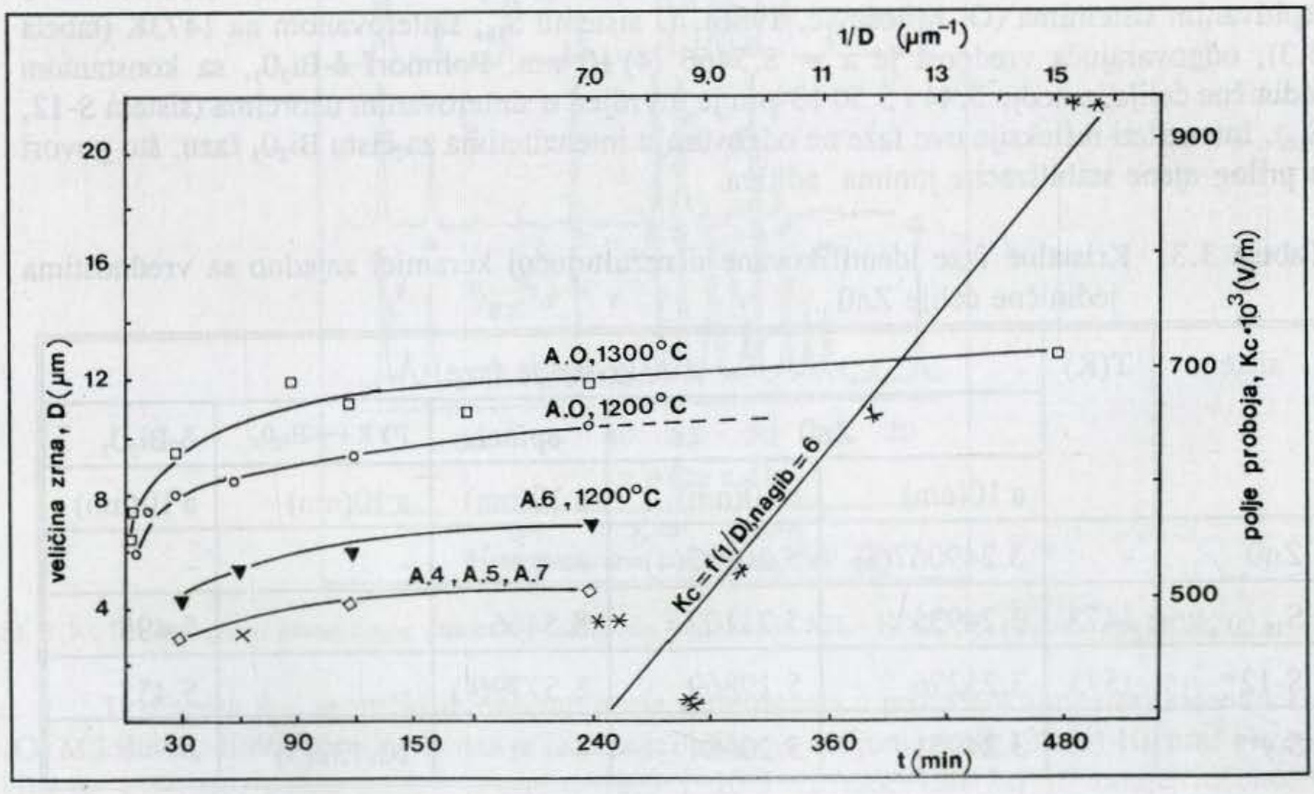
utvrdjena je i jedna tamno siva faza u predelima granica zrna koja je jako rastvorljiva. Zrna spinela su uglavnom smeštena u predele granica zrna ZnO. Blizanci u zrnima ZnO se retko zapažaju i prisutni su tek kod uzoraka 2A, sinterovanih na 1473K, 60 min, odnosno, 3A, sinterovanih na 1573K, 120 min.

Poredjenjem sa uzorcima na bazi praha 1A, sinterovanim pod istim uslovima, može se reći da je kod 1A veći sadržaj zrna ZnO sa blizancima, da je veći sadržaj faze spinela, manja poroznost, veća homogenost i hemijska stabilnost prema reagensima nagrizanja.

3.4.2.4. Uticaj mehaničke aktivacije praha (uzorci na bazi praha 1A)

Posmatrane su polirane i hemijski nagrizane površine uzoraka na bazi prahova A.3, A.33, A.4, A.5, A.6 i A.7 (šarže iz tabele 2.5), koji su izotermski sinterovani na 1473K, 15-240 min.

Kod uzoraka A.3 i A.33 je utvrdjena veća poroznost i lošija raspodela spinelne faze, u poredjenju sa odgovarajućim uzorcima polazne, netretirane smeše (A.0). Medjusobnim poredjenjem uzoraka na bazi smeša A.3 i A.33, utvrdjeno je da je pri odnosu $m_s/m_k = 1/10$ (A.3) veća poroznost uzoraka i nehomogenija raspodela spinelne faze, u odnosu na odgovarajuće uzorke A.33 ($m_s/m_k = 1/20$). Veličine zrna ZnO su manje kod uzoraka ovih smeša u poredjenju sa referentnom smešom. Takodje je utvrdjena i veća reaktivnost ovih uzoraka, u poredjenju sa uzorcima referentne smeše.



Sl. 3.29. Prosečna veličina zrna ZnO u uzorcima na bazi smeša A.4-A.7,izotermski sinterovanih na 1473K,15-24min.

Analiza poliranih uzoraka A.4-A.7 pokazala je sledeće:

- kod uzoraka A.4 i A.5 evidentno je da se sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije uspostavlja homogenija struktura. Kod uzoraka A.6 i A.7, utvrdjeno je da je spinelna faza bolje rasporedjena pri vremenu aktivacije od 10 min (A.6). Mikrostruktura uzoraka A.6 je najsličnija referentnoj smeši.

Hemijska stabilnost mehanički aktiviranih sistema je manja u odnosu na uzorke referentne smeše. Veličine zrna su manje (Sl. 3.29) i manji je udeo zrna ZnO sa blizancima. Kod uzoraka na bazi smeše A.7 evidentna je dobra homogenost mikrostrukture. Raspodela veličine zrna spinelne faze je uža u poredjenju sa referentnom smešom.

3.5. Kristalografski sastav sinterovanih uzoraka

3.5.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida

Kristalne faze, izolovane u rezultujućoj, sinterovanoj keramici prikazane su u tabeli 3.3, zajedno sa podacima o jediničnim ćelijama ovih faza i analitički čistog ZnO. U svim ispitivanim sistemima, sinterovanim u uslovima u kojima se formiraju nelinearne osobine, prisutna je kristalna faza heksagonalnog ZnO. Obzirom na vrednosti jedinične ćelije, odstupanja od odgovarajućih vrednosti analitički čistog ZnO, i ovde se mogu objasniti ugradnjom jona aditiva u rešetku ZnO.

Spinelna faza je sa parametrom rešetke, koji se kreće od $8.54\text{-}8.59 \cdot 10^{-1}$nm u ispitivanim sistemima (O. Milošević, 1986). U sistemu S_{16}, sinterovanom na 1473K (tabela 3.3), odgovarajuća vrednost je a = 8.5466 (4)$\cdot 10^{-1}$nm. Polimorf δ-Bi_2O_3, sa konstantom jedinične ćelije izmedju 5.44 i $5.50 \cdot 10^{-1}$nm je utvrdjen u sinterovanim uzorcima (sistem S-12, S_{16}). Intenziteti refleksije ove faze ne odgovaraju intenzitetima za čistu Bi_2O_3 fazu, što govori u prilog njene stabilizacije jonima aditiva.

Tabela 3.3. Kristalne faze identifikovane u rezultujućoj keramici zajedno sa vrednostima jedinične ćelije ZnO

sistem	T(K)	kristalne faze				
		ZnO		spinel	PYR+γ-Bi_2O_3	δ-Bi_2O_3
		a·10(nm)	c·10(nm)	a·10(nm)	a·10(nm)	a·10(nm)
ZnO	-	3.249067(5)	5.20697(4)	-	-	-
S_{16}	1473	3.24935	5.21107	8.5466	-	5.495
S-12*	1573	3.25276	5.19869	8.5779(4)	-	5.455
S_{17}**		3.24951	5.20684	-	10.132(5)	-

*) S-12: (mol%) 96.3 ZnO+3.7(Bi_2O_3, Sb_2O_3, CoO, MnO_2, SnO_2, Al_2O_3)(O. Milošević, 1986)
**) termički tretiran u O_2 posle sinterovanja (O. Milošević, 1986)

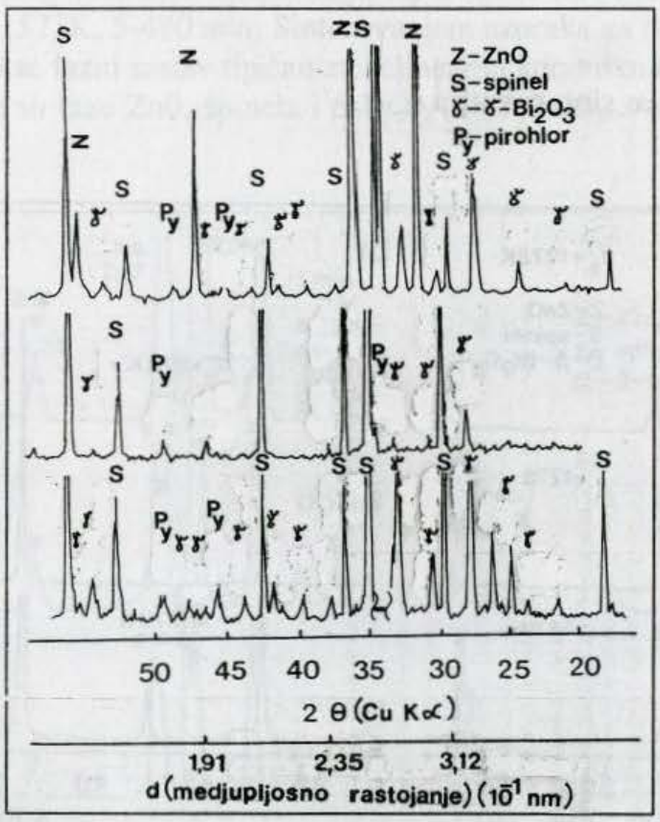
Tabela 3.4. Fazni sastav sinterovanih uzoraka S_{16}. Selektivno razlaganje uzoraka izvodjeno je rastvorom NH_3+NH_4Cl

sistem	masa ostatka (%)	faze ostatka
S_{16}*	29	spinel, γ-Bi_2O_3
S_{16}**	23	spinel, β-Bi_2O_3

*) uzorak θ < 8mm, sinterovan na 1473K, 6h, termički tretiran u atmosferi O_2
**) uzorak θ < 40 mm, sinterovan na 1473K.

Tabela 3.5. Kvantitativni udeo faza u sinterovanoj keramici sistema S_{16}

sistem	udeo faza (%)				
	ZnO	spinel	γ-Bi_2O_3	β-Bi_2O_3	pirohlor
S_{16}*	71	22	7,0	-	-
S_{16}**	77	15	-	8,0	-



Sl. 3.30. Difraktogrami netretiranog uzorka S_{16}* (a),posle tretmana sa NH_3+HClO_4 (b), odnosno, sa $HClO_4$ (c)

U sistemu S_{17}, termički tretiranom posle sinterovanja u protočnoj atmosferi kiseonika (O. Milošević, 1986) identifikovana je faza sa jediničnom ćelijom od 10.132 (5)·10^{-1}nm. Faze čije se jedinične ćelije nalaze izmedju 10.0 i 10.5·10^{-1}nm, kao što je ranije rečeno, odgovaraju pirohlornim strukturama, ali i strukturama tipa γ-Bi_2O_3. Kombinacijom rentgenske difraktometrijske analize praha sinterovanih uzoraka i hemijske metode za selektivno

razlaganje faza ispitivani su uzorci sistema S_{16}, a rezultati su prikazani u tabeli 3.4, odnosno na Sl. 3.30.

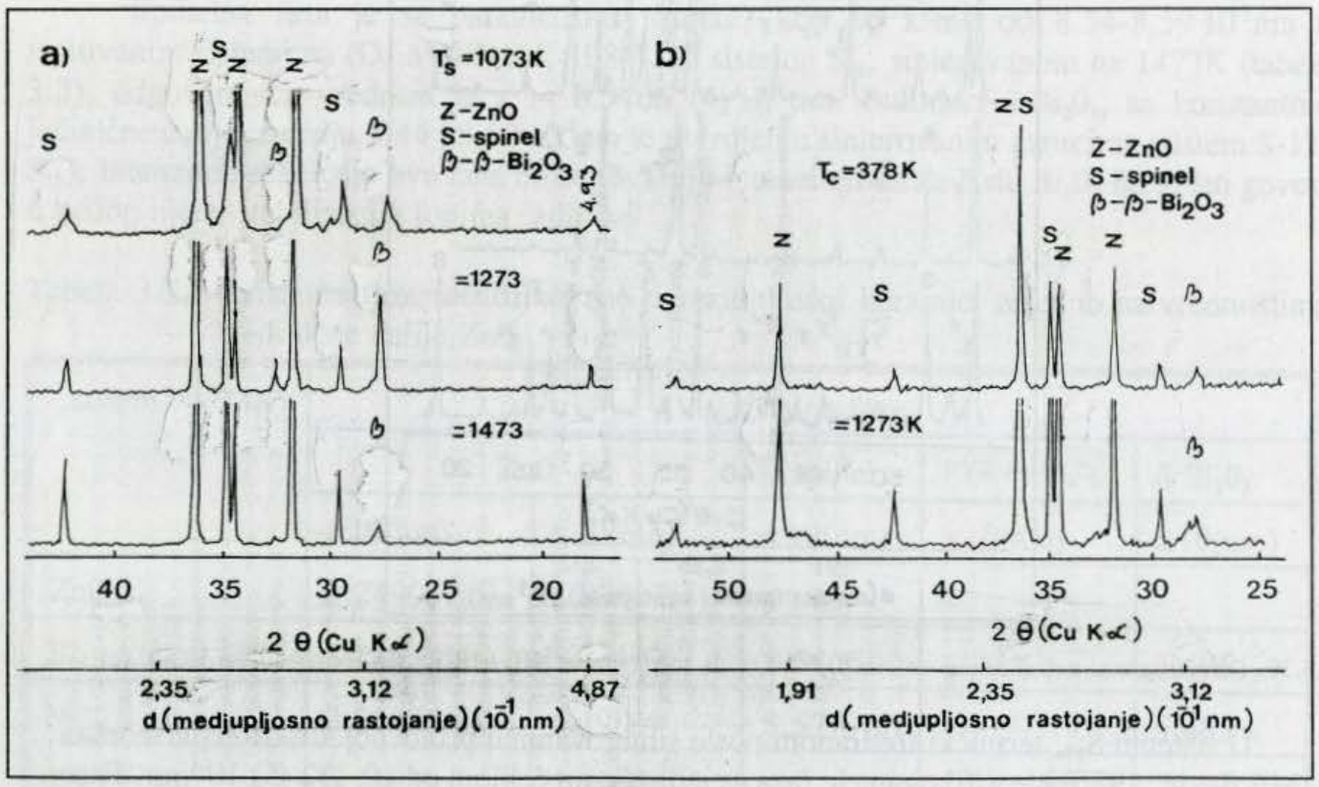
Obzirom da se tretmanom sa $HClO_4$ uklanjaju faze ZnO i Bi_2O_3, a sa NH_3 samo ZnO, selektivnim rastvaranjem moguće je utvrditi kvantitativni udeo pojedinih faza u sinterovanoj keramici (Tabela 3.5). Na Sl. 3.30 prikazani su difraktogrami sprašenog netretiranog uzorka S_{16}, odnosno, posle tretmana sa NH_3 i $HClO_4$.

3.5.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

Rentgenska analiza sinterovanih uzoraka na bazi praha dobijenog metodama uparavanja rastvora i suspenzija (1A, 1B, 1C), koprecipitacijom (1D) i rastopa kristalohidrata (1F) pokazala je slične difrakcione slike. Najzastupljenija je faza heksagonalnog ZnO, u svim ispitivanim sistemima, zatim sledi faza spinela i β-Bi_2O_3. Najveći stepen kristaliniteta identifikovanih faza evidentan je kod uzoraka na bazi smeše 1D i on opada sledećim redosledom:

1D > 1A > 1B > 1C = 1F

3.5.2.1. Uticaj temperature sinterovanja



Sl. 3.31. Dijagrami uzoraka na bazi praha 1D, sinterovanih u opsegu temperatura od 1073-1473K; vreme sinterovanja 1h (a), odnosno, 1A u funkciji temperature kalcinacije praha; T_s=1473K/1h (b).

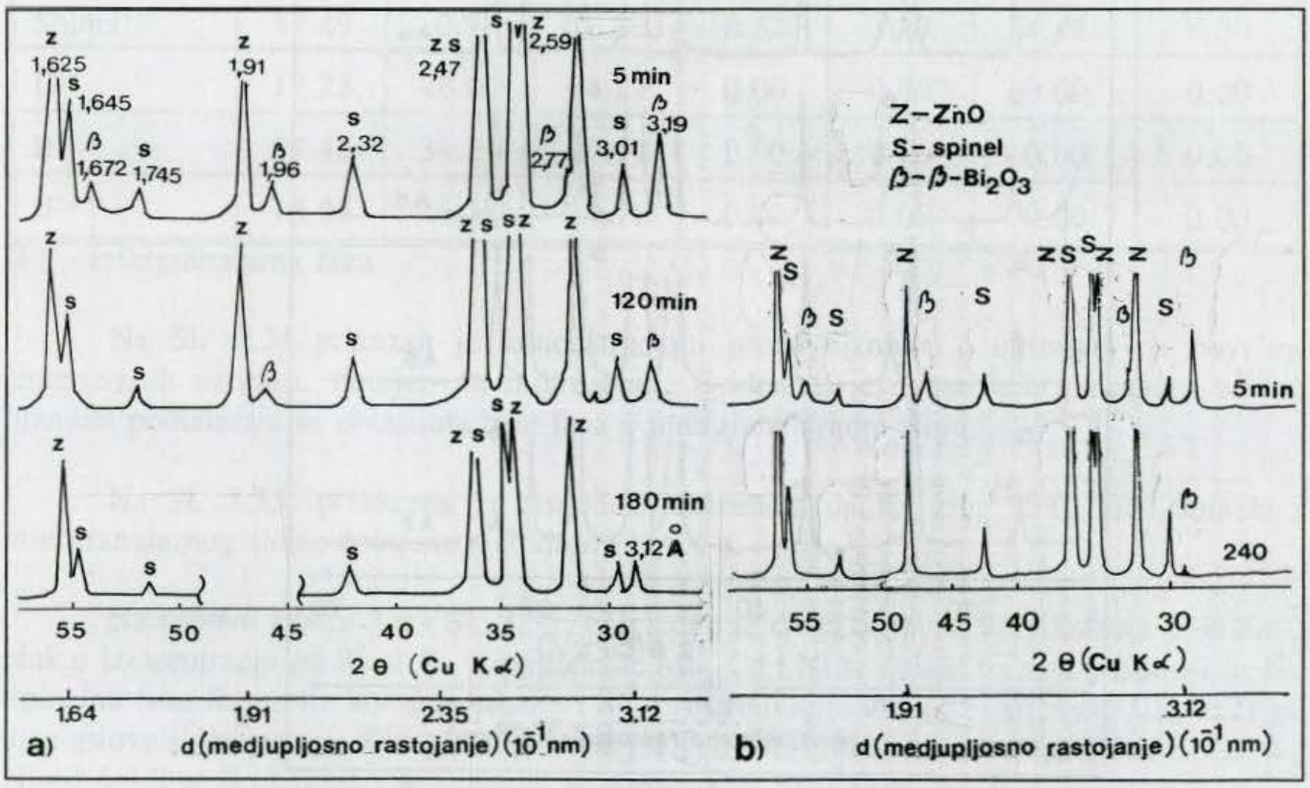
Sa porastom temperature sinterovanja uzoraka, u intervalu od 1073-1523K, utvrdjeno je da kod većine ispitivanih uzoraka do oko 1523K, dolazi do postepenog sredjivanja strukture ZnO i spinela (Sl. 3.31). Isti efekat se ne zapaža kod faze β-Bi_2O_3.

3.5.2.2. Uticaj temperature kalcinacije praha

Uticaj temperature kalcinacije praha na razvoj faznih oblika u rezultujućoj keramici, ispitivan je na uzorcima na bazi praha 1A i 1D, sinterovanim na 1473K/1h. Pri tome je utvrdjeno, da za ispitivan opseg temperatura kalcinacije praha, od 378 do 1473K, rezultujuća keramika, sinterovana na 1473K sadrži fazu ZnO, kao najzastupljeniju, zatim spinel i β-Bi_2O_3 ($d = 3.20 \cdot 10^{-1}$nm). Pri tome je odnos relativnih intenziteta karakterističnih pikova faza ZnO/spinela veći na višim temperaturama kalcinacije praha. To znači da je u uzorcima kalcinisanim na nižim temperaturama (oko 378K) karakteristična veća zastupljenost spinela u odnosu na fazu ZnO (Sl. 3.31b).

3.5.2.3. Uticaj izotermskog vremena sinterovanja

Uticaj izotermskog vremena sinterovanja ispitivan je na uzorcima na bazi praha 1A i 1D, sinterovanim na 1573K, 5-480 min. Sinterovanjem uzoraka na bazi praha 1A, već posle 5 min na 1573K dobija se fazni sastav tipičan za nelinearnu keramiku (Sl. 3.32) (O.Milošević i dr., 1988b). Prisutne su faze ZnO, spinela i β-Bi_2O_3 ($a=7.7425$, $c=5.6313 \cdot 10^{-1}$nm, JCPDS 22-515).



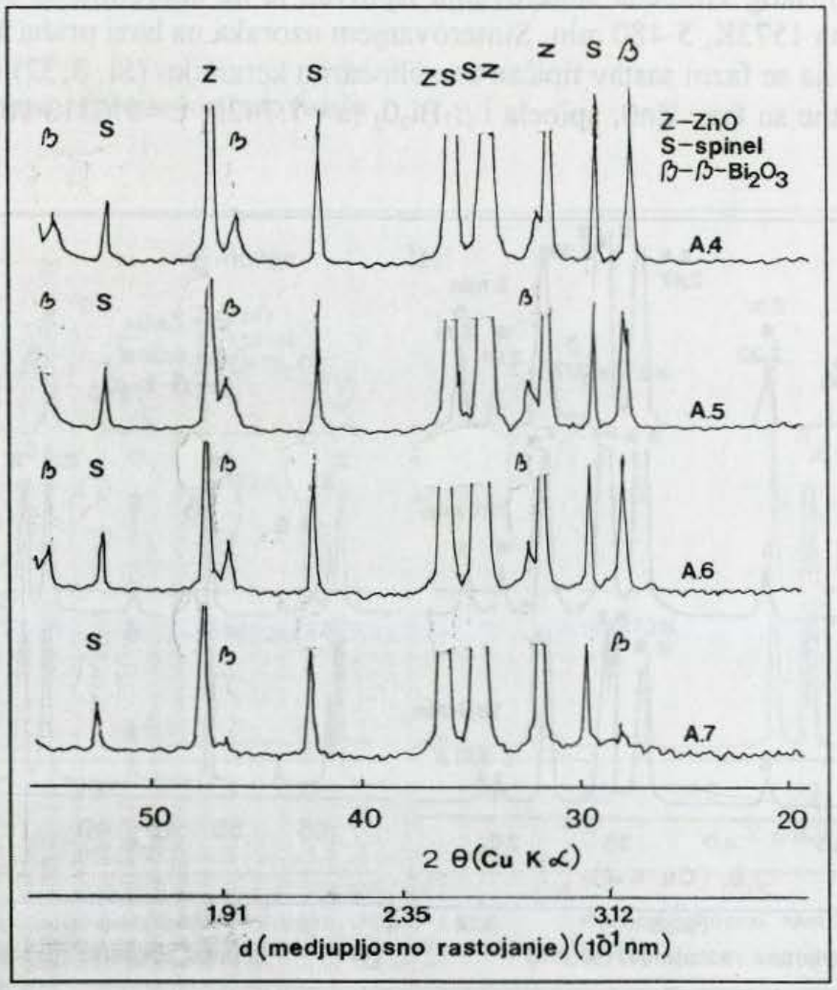
Sl. 3.32. Difraktogrami uzoraka na bazi praha 1A (a), odnosno, 1D (b), sinterovani izotermski na 1573K, 5-240 min.

U svim ispitivanim uzorcima (na bazi prahova 1A i 1D), sinterovanim u intervalu ispitivanja, utvrdjeno je da je najzastupljenija faza ZnO. Spinel, druga faza po redu zastupljenosti, javlja se u nešto većim količinama u uzorcima dobijenim metodom 1D. Ovo je naročito izraženo kod uzoraka sinterovanih 15 i 120 min/1573K.

β-Bi_2O_3 faza je najzastupljenija u uzorcima 1D, sinterovanim 5 i 15 min na 1573K. Sa produženim vremenom sinterovanja na ovoj temperaturi (>120 min) ona nestaje ili je zastupljena u veoma malim količinama. U uzorcima na bazi 1D, sinterovanim 240 min na 1573K ne javlja se karakteristični pik za ovu fazu na $3.2 \cdot 10^{-1}$nm, ali je zato evidentan novi pik na $3.12 \cdot 10^{-1}$nm.

U uzorcima na bazi praha 1A nije zapaženo nestajanje β-Bi_2O_3 faze, ali se sinterovanjem posle 180 min na 1573K javlja takodje difrakcioni maksimum na $3.12 \cdot 10^{-1}$nm. Ovo ukazuje da sa povećanjem vremena zadržavanja u uslovima ispitivanja uzoraka na bazi praha 1A, odnosno, 1D, dolazi do transformacije ili nestajanja β-Bi_2O_3 faze.

3.5.2.4. Uticaj mehaničke aktivacije praha



Sl. 3.33. Difraktogrami uzoraka na bazi praha A.4, A.5, A.6 i A.7 izotermski sinterovanih na 1473K/60 min.

Analiza sastava kristalnih faza uzoraka sinterovanih izotermski na 1473K/60 min, na bazi prahova A.4; A.5 i A.6 (Sl. 3.33)(tabela 2.5) je slična sastavu uzoraka dobijenih na bazi

netretiranog praha 1A (referentna smeša A.0) izotermski sinterovanih na 1573K.

Medjutim u uzorku na bazi praha A.7 sinterovanom prema gornjim uslovima, utvrdjena je slabija kristaliničnost identifikovanih faza ZnO i spinela i mali sadržaj β-Bi_2O_3 faze (O. Milošević i dr., 1989_b). To govori o uticaju polazne kristalne strukture praha na formiranje faznih oblika u rezultujućoj keramici.

3.6. Kvalitativna i semikvantitativna analiza sinterovanih uzoraka

3.6.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida

Konstituenti mikrostrukture ispitivani su mikrosondom i energetskom disperzionom analizom X-zraka (EDAX) na konstitutivne elemente. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Semikvantitativna EDAX analiza sinterovanih uzoraka smeše S_{16} (T=1573K)(O. Milošević, 1986).

Konstituenti mikrostrukture	elementi (at. %)						
	Zn	Bi	Sb	Mn	Co	Ni	Cr
faza ZnO	98.39	0.08	0.00	0.02	0.64	0.64	0.00
Spinel	58.43	0.00	26.41	0.35	1.61	4.05	8.86
Spinel	57.49	0.71	26.92	0.52	1.47	4.42	8.30
IF*	19.23	46.00	34.29	0.00	0.00	0.00	0.00
IF*	37.46	34.55	27.97	0.00	0.00	0.00	0.00
IF*	18.88	46.38	34.71	0.00	0.00	0.00	0.00

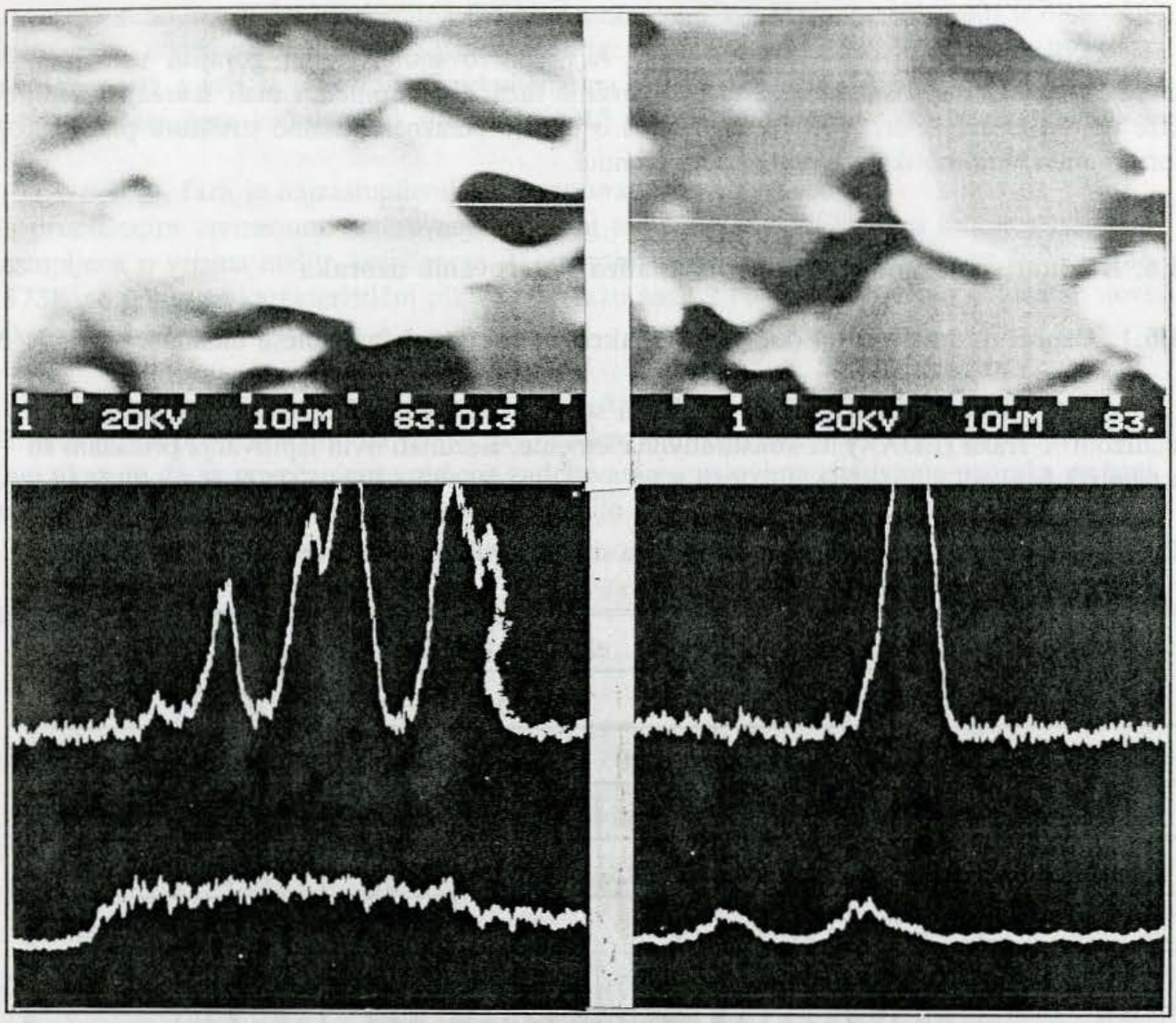
IF* - intergranularna faza

Na Sl. 3.34 prikazan je koncentracioni profil bizmuta i antimona na površini sinterovanih uzoraka, dobijen na mikrosondi. Evidentno je da se koncentracioni pikovi bizmuta podudaraju sa oblastima bele faze u intergranularnom sloju.

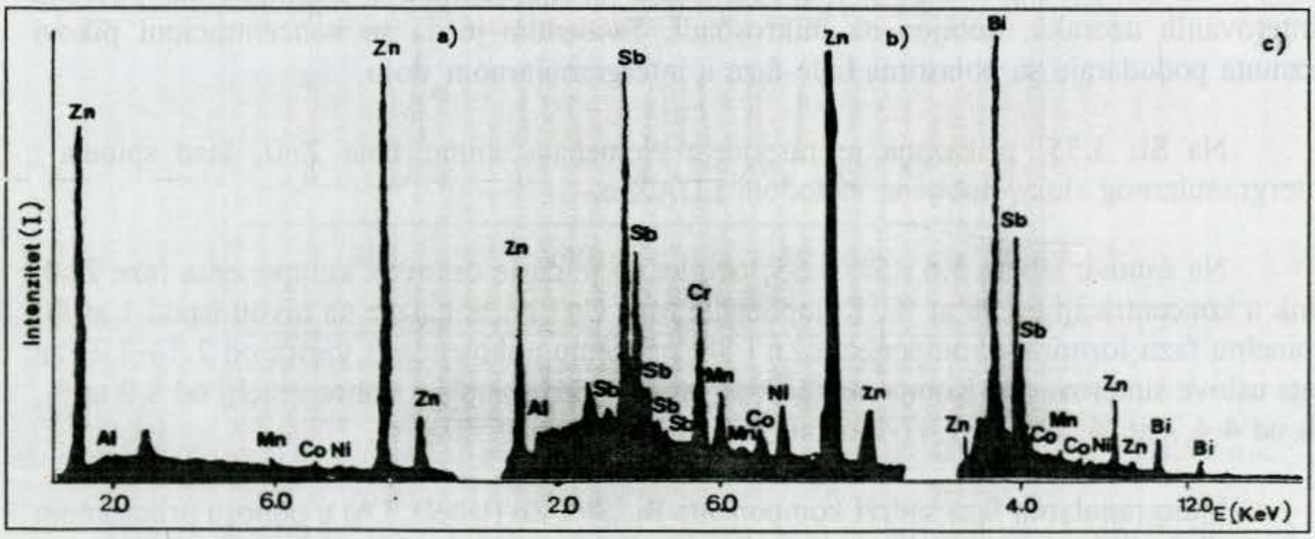
Na Sl. 3.35. prikazana je raspodela elemenata unutar zrna ZnO, faze spinela i intergranularnog sloja, dobijena metodom EDAX-a.

Na osnovu tabele 3.6 i Sl. 3.35, očigledno je da je osnovna komponenta faze ZnO, cink u koncentraciji od 98 at %. Komponente Mn, Co i Ni se nalaze na nivou ispod 1 at %. Spinelnu fazu formiraju komponente Zn i Sb, pri čemu njihov odnos varira od 2.14-2.21 za date uslove sinterovanja. Komponenta Cr se javlja u fazi spinela u koncentraciji od 8-9 at %, Ni od 4-4.2 at %, Co od 1.47-1.61 at %, a Mn od 0.35-0.52 at %.

Intergranularna faza sadrži komponente Bi, Sb i Zn (tabela 3.6) u odnosu prikazanom u tabeli 3.7.



Sl. 3.34. Skening elektronski mikrosnimak hemijski nagrizane površine uzorka sistema S_{16}, zajedno sa koncentracionim profilom Bi i Sb (T=1623K)



Sl. 3.35. Sastav zrna ZnO (a),spinela (b) i intergranularne faze (c) dobijen metodom EDAX-a.Sistem S_{16}, T=1523K.

Tabela 3.7. Odnos komponenti u intergranularnoj fazi

sistem	T(K)	Zn:Bi:Sb	Bi:Zn
S_{16}	1473	1.34:1.2:1	0.92
	1523	0.56:1.3:1	2.42

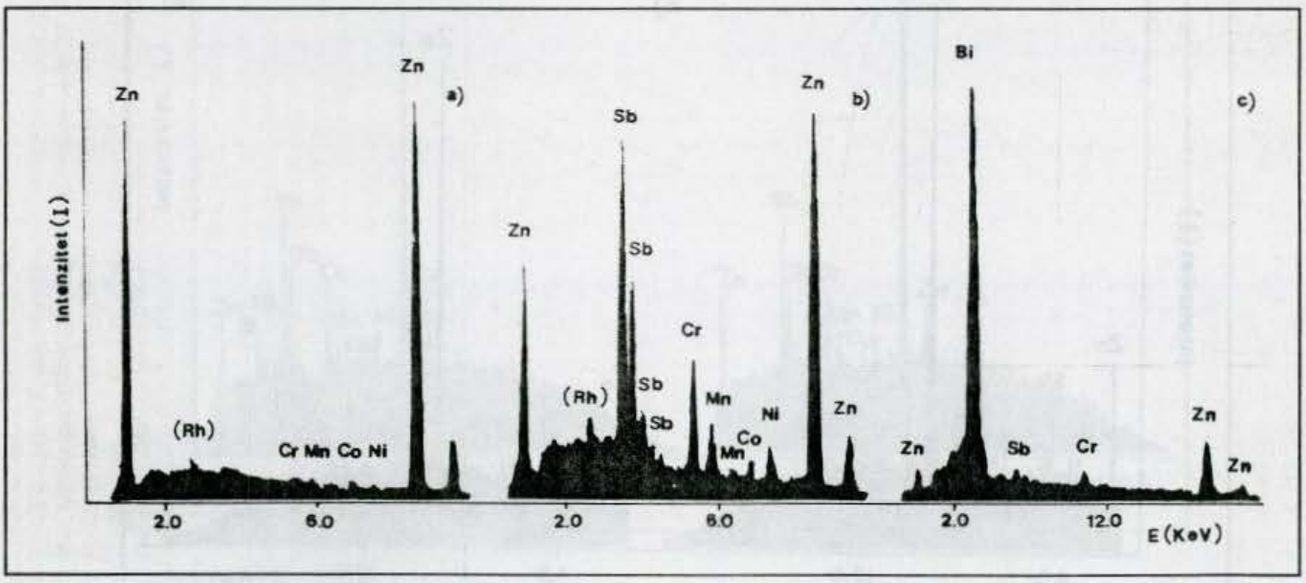
3.6.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

EDAX kvalitativna analiza radjena je na poliranim i hemijski nagrizanim uzorcima na bazi sledećih smeša:

(i) 1A, 1B, 1C, 1D i 1F, sinterovanih neizotermski na 1573K, 1h
(ii) 1A, sinterovanih u izotermskim uslovima na 1573K, 30-240 min
(iii) 1D, sinterovanih u izotermskim uslovima na 1573K, 35-240 min

3.6.2.1. Analiza uzoraka na bazi praha 1A-1F

Kvalitativna analiza konstitutivnih faza u uzorcima na bazi praha 1A, sinterovanih na 1573K/1h, sa kontrolisanim uslovima grejanja i hladjenja prikazana je na Sl. 3.36. U uzorcima na bazi praha 1A, u zrnu ZnO, pored osnovne komponente cinka, identifikovani su koncentracioni pikovi mangana, kobalta i nikla, kao dopirajućih komponenti ove faze (O.Milošević i dr., 1989). U uzorcima na bazi prahova 1B, 1C i 1F nisu uočeni pikovi dopirajućih komponenti u osnovnoj fazi, zrnu ZnO. Za slučaj uzoraka na bazi 1D, evidentno je prisustvo kobalta u fazi ZnO.

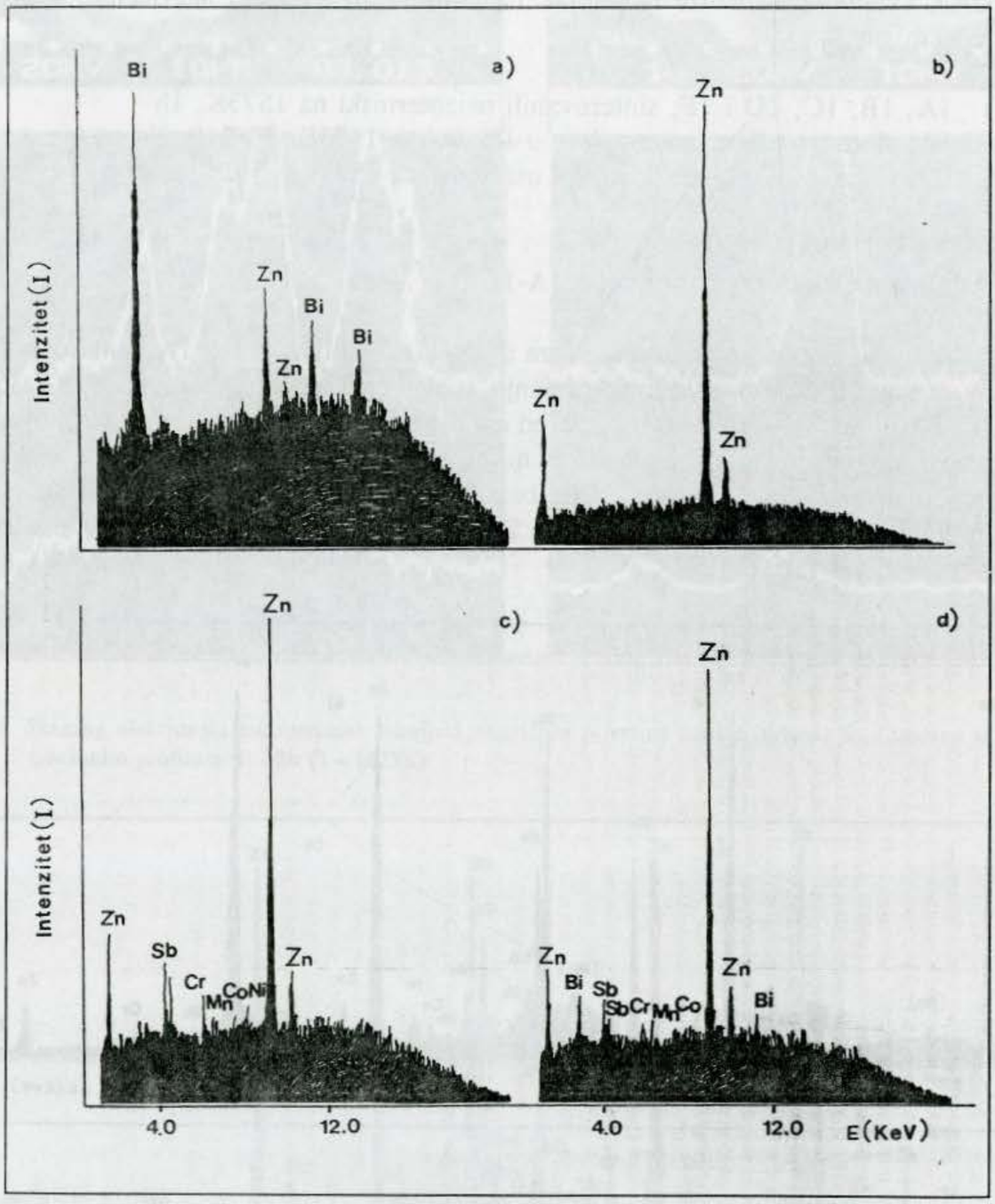


Sl. 3.36. EDAX analiza uzoraka na bazi praha 1A, neizotermno sinterovanih na 1573K/60 min a) sastav zrna ZnO, b) sastav spinelne faze, c) sastav intergranularne faze

Sastav spinelne faze svih ispitivanih uzoraka je veoma sličan i nju formiraju komponente cink i antimon, sa hromom, manganom, kobaltom i niklom, koji substituišu ovu fazu.

Osim komponente bizmuta, u intergranularnoj fazi identifikovani su koncentracioni pikovi antimona, cinka i hroma. Za slučaj uzoraka na bazi praha 1B, evidentno je prisustvo manje količine kobalta i nikla u intergranularnoj fazi.

3.6.2.2. Analiza uzoraka na bazi praha 1A pri izotermskim uslovima sinterovanja

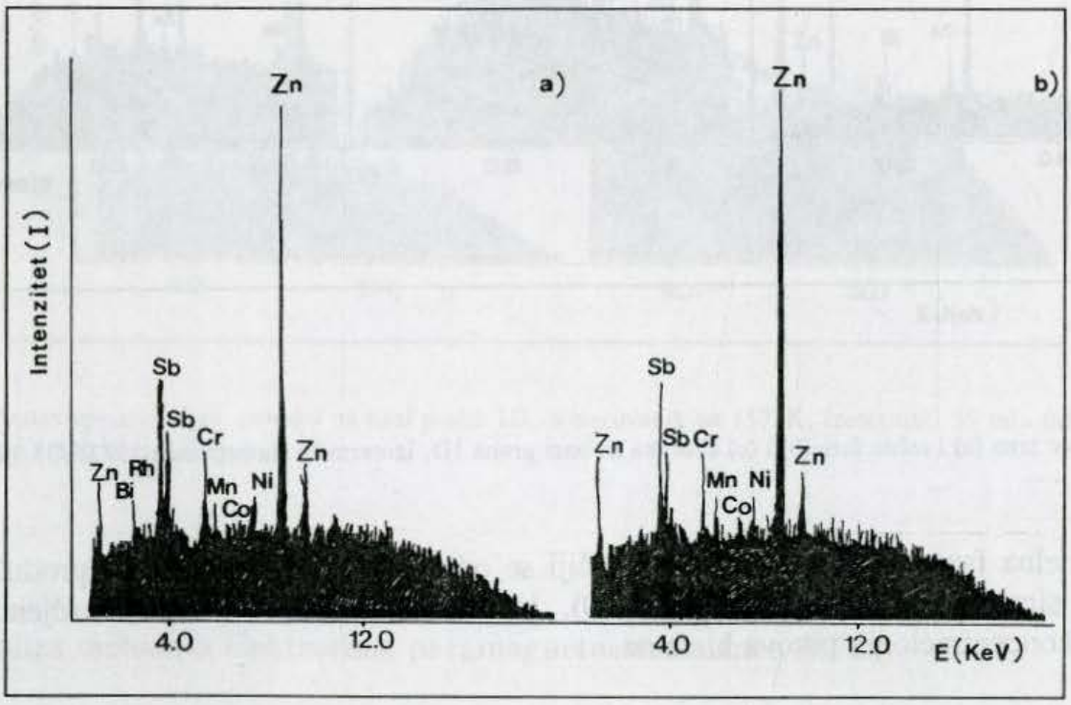


Sl. 3.37. EDAX analiza uzoraka na bazi praha 1A:sastav tečne faze (a), sastav zrna ZnO (b),sastav spinelne faze (c), sastav čestice sa komponentom Bi (d), Ts = 1573K, 30 min.

Kod uzoraka na bazi 1A, sinterovanih u izotermskim uslovima na 1573K/30 min, sastav tečne faze je utvrdjen posmatranjem poliranog uzorka (Sl. 3.37). Tečna faza je kod ovog uzorka debljine od oko 1 μm i sadrži, kao osnovnu komponentu bizmut, sa nešto cinka. Sa povećanjem vremena sinterovanja na 120 min, ne uočava se bitna razlika u sastavu tečne faze, dok posle 240 min, na istoj temperaturi sinterovanja, tečna faza nije više identifikovana.

Na hemijski nagrizanim površinama (nagrizanje sa rastvorom HCl), identifikovana su zrna ZnO u kojima je utvrdjena samo komponenta cinka. Sa povećanjem vremena sinterovanja na 120, odnosno, 240 min, ne uočava se promena sastava faze zrna ZnO.

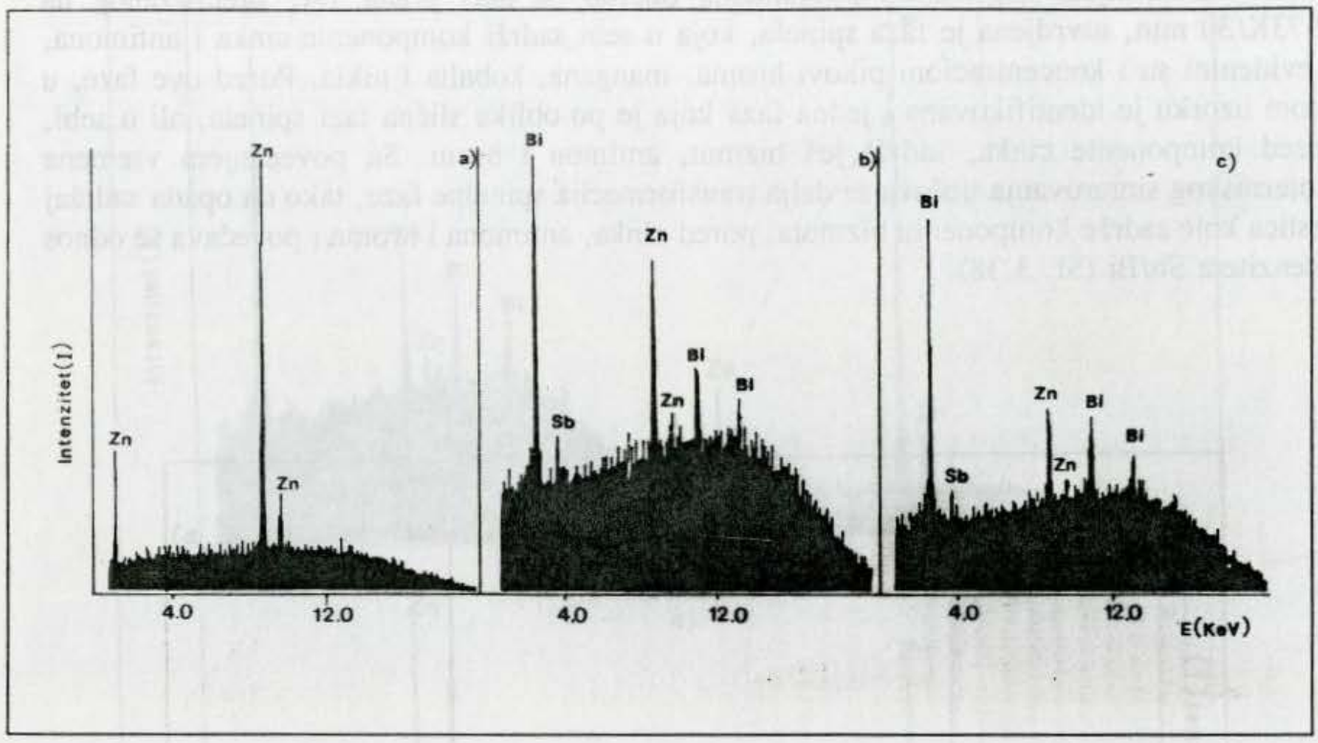
Na hemijski nagrizanim površinama uzorka na bazi praha 1A, sinterovanog na 1573K/30 min, utvrdjena je faza spinela, koja u sebi sadrži komponente cinka i antimona, a evidentni su i koncentracioni pikovi hroma, mangana, kobalta i nikla. Pored ove faze, u istom uzorku je identifikovana i jedna faza koja je po obliku slična fazi spinela, ali u sebi, pored komponente cinka, sadrži još bizmut, antimon i hrom. Sa povećanjem vremena izotermskog sinterovanja uočava se dalja transformacija spinelne faze, tako da opada sadržaj čestica koje sadrže komponentu bizmuta, pored cinka, antimona i hroma i povećava se odnos intenziteta Sb/Bi (Sl. 3.38).



Sl. 3.38. Sastav spinelne faze uzoraka na bazi praha 1A izotermski sinterovanih na 1573K, 120 min (a), odnosno 240 min (b)

3.6.2.3. Analiza uzoraka na bazi praha 1D pri izotermskim uslovima sinterovanja

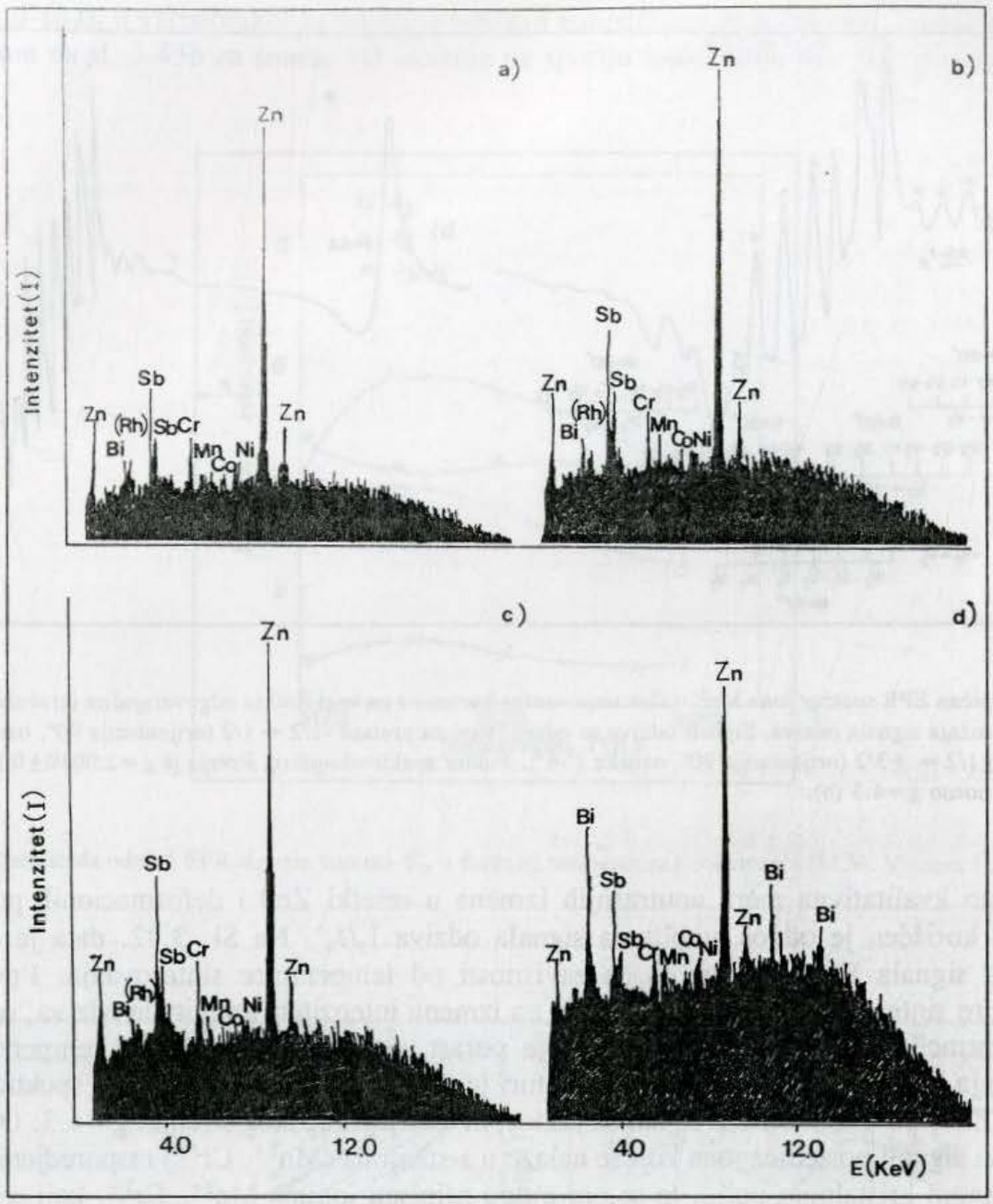
Osnovnu komponentu tečne faze ovog sistema, sinterovanog na 1573K/35-120 min čini komponenta bizmuta, dok su cink i antimon zastupljeni u manjoj količini (Sl. 3.39). Pri tome se na osnovu intenziteta koncentracionih pikova, uočava da odnos Bi/Zn raste sa vremenom sinterovanja. Posle sinterovanja na 240 min u uzorku nije više identifikovana tečna faza. Kao i za slučaj uzoraka na bazi praha 1A, analiza sastava tečne faze radjena je na poliranim površinama uzoraka. U zrnu ZnO odredjeni su samo koncentracioni pikovi cinka. Sastav zrna ZnO se ni ovde ne menja sa povećanjem vremena sinterovanja od 35-240 min. (Sl. 3.39).



Sl. 3.39. Sastav zrna (a) i tečne faze (b) i (c) uzoraka na bazi praha 1D, izotermski sinterovanih 1573K/35-120 min.

Spinelna faza sadrži cink i antimon, čiji se odnos (Zn/Sb) umanjuje sa produženim vremenom sinterovanja na 1573K (Sl. 3.40). U nekim česticama spinela utvrdjeno je i postojanje koncentracionih pikova bizmuta.

Kao i kod uzoraka na bazi 1A, u sastavu spinelne faze utvrdjeni su koncentracioni pikovi hroma, kao i manji sadržaji mangana, kobalta i nikla. Za razliku od uzoraka 1A, gde je spinelna faza uglavnom locirana na granicama zrna ZnO, ovde je primećena veća koncentracija čestica spinela u zrnu ZnO.

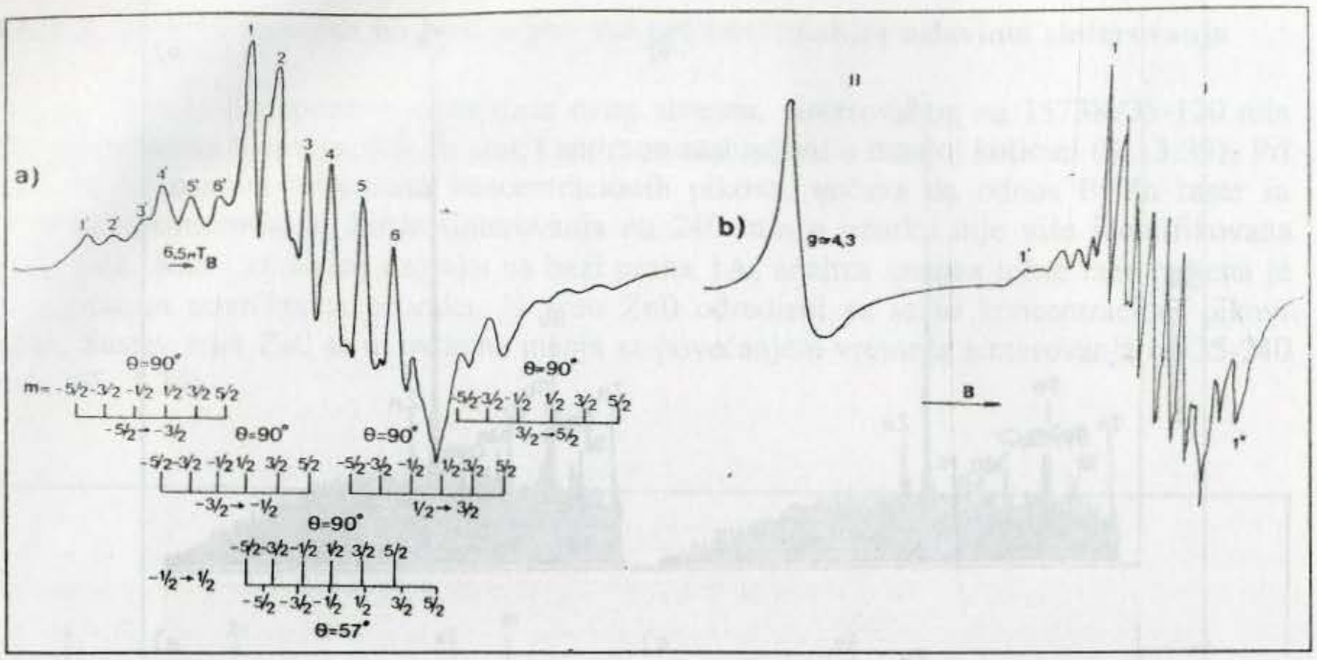


Sl. 3.40. Sastav spinelne faze uzoraka na bazi praha 1D, sinterovanih na 1573K, izotermski 35 min (a), 120 min (b) i 240 min (c i d).

3.7. Analiza metodom elektronske paramagnetne rezonance (EPR)

3.7.1. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi

Ispitivanja metodom EPR radjena su na uzorcima S_{16}, sinterovanim u intervalu od 1473-1673K (M.V. Vlasova i dr., 1985). Na svim uzorcima dobijen je karaktrističan EPR spektar (Sl. 3.41) koji se može pripisati spektru jona Mn^{2+}, koji se nalazi u kristalnom polju aksijalne simetrije.



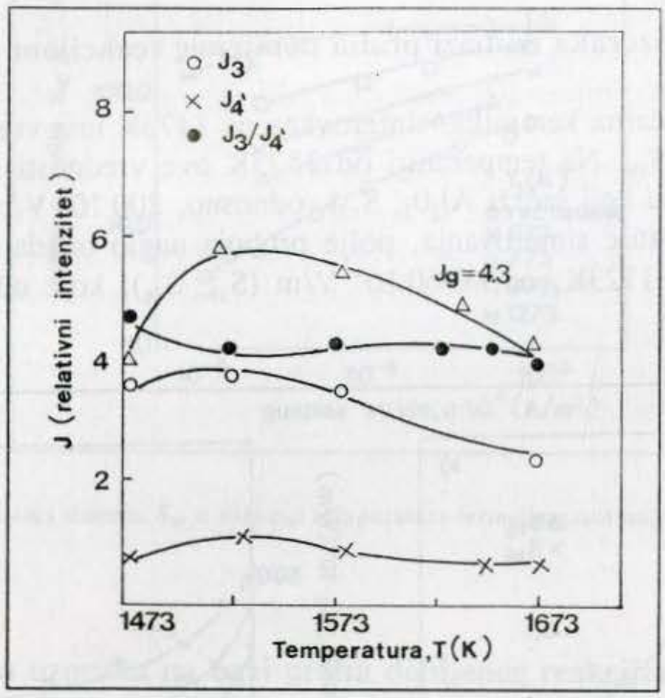
Sl. 3.41. Tipičan EPR spektar jona Mn^{2+} višekomponentne keramike na bazi ZnO sa odgovarajućim izračunavanjima položaja signala odziva. Signali odziva su odredjivani za prelaze -1/2 ↔ 1/2 (orijentacija 90°, oznake 1-6) i ±1/2 ↔ ±3/2 (orijentacija 90°, oznake 1'-6'). Faktor spektroskopskog širenja je g=2.0010±0.0005 (a), odnosno g=4.3 (b).

Kao kvalitativna mera unutrašnjih izmena u rešetki ZnO i deformacionih pojava u uzorcima korišćen je odnos amplituda signala odziva J_3/J_4'. Na Sl. 3.42. data je izmena amplituda signala EPR sistema S_{16} u zavisnosti od temperature sinterovanja. Povećanje temperature sinterovanja praktično ne utiče na izmenu intenziteta amplitude odziva, odnosno na koncentraciju Mn^{2+} u ZnO. Evidentan je porast stepena defektnosti pri temperaturama sinterovanja iznad 1523K. Na ovoj temperaturi je primećen, pored pomenutog spektra Mn^{2+} u rešetki ZnO, novi asimetrični signal sa faktorom spektroskopskog širenja, g=4.3. Obzirom da su takvi signali posledica jona koji se nalaze u s-stanjima (Mn^{2+}, Cr^{3+}) rasporedjeni u jako deformisanom kristalnom polju, to se oni mogu pripisati jonima Mn^{2+}, Cr^{3+}, koji se nalaze u rešetki nekog od obrazovanih jedinjenja intergranularne faze.

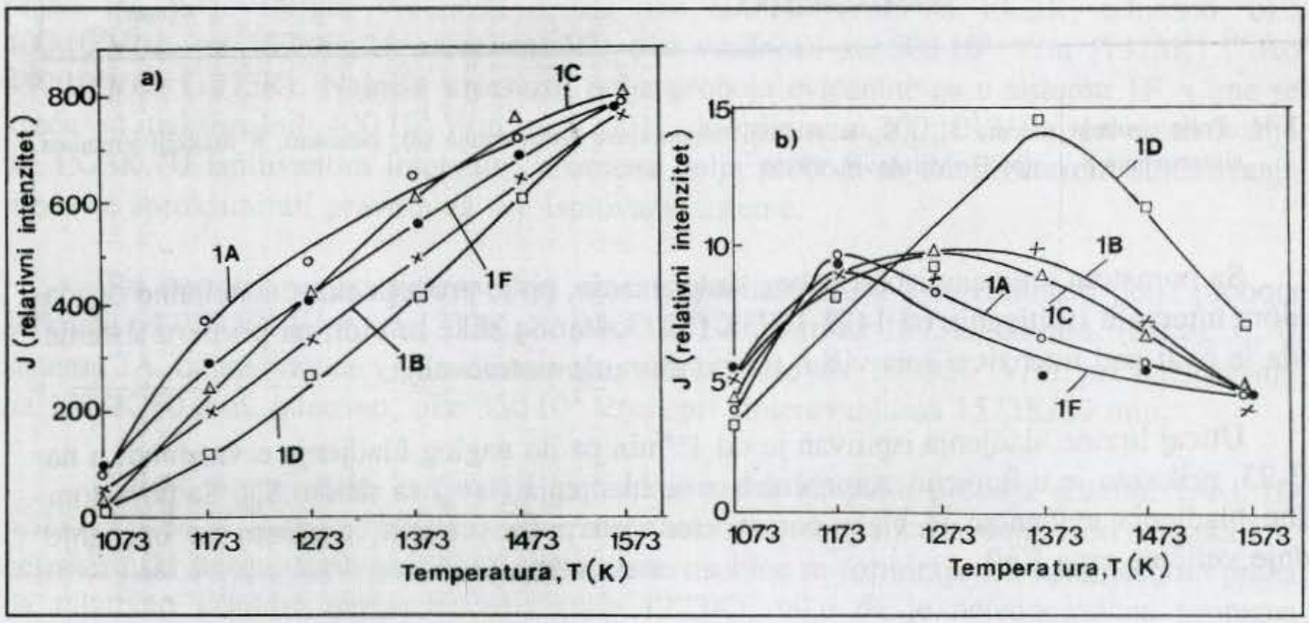
3.7.2. Uzorci na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

Kod svih ispitivanih uzoraka na sobnoj temperaturi registrovan je EPR signal Mn^{2+} u fazi ZnO (Sl. 3.41b), koji je identifikovan i u istraživanjima sistema dobijenih mehaničkim mešanjem oksida. Promena intenzivnosti signala Mn^{2+} u ZnO u zavisnosti od temperature dobijanja uzoraka prikazana je na sl. 3.43. Na temperaturi od 77K utvrdjen je signal sa faktorom spektroskopskog razlaganja g = 4.27. Ovaj signal se može pripisati jonima u paramagnetnom stanju (Mn^{2+}, Cr^{3+}) koji su prisutni u fazi sa malom električnom provodnošću na 77K, a velikom na sobnoj temperaturi (M.V. Vlasova i dr., 1990). Najniži intenziteti signala Mn^{2+} evidentni su u smeši 1D. Sa povećanjem temperature sinterovanja ove razlike nestaju. Ekstremni karakter izmene amplitude signala sa g = 4.27 od temperature sinterovanja (Sl. 3.43b) odražava proces formiranja ove faze i može se povezati sa promenom

sadržaja β-Bi_2O_3 u varistorskoj keramici u funkciji temperature sinterovanja. Fazno pomeren maksimum na sl. 3.43b za smešu 1D ukazuje na sporiju supstituciju ove faze jonima Mn^{2+}.



Sl. 3.42. Amplituda odziva EPR signala sistema S_{16} u funkciji temperature sinterovanja (M.V. Vlasova i dr., 1985)



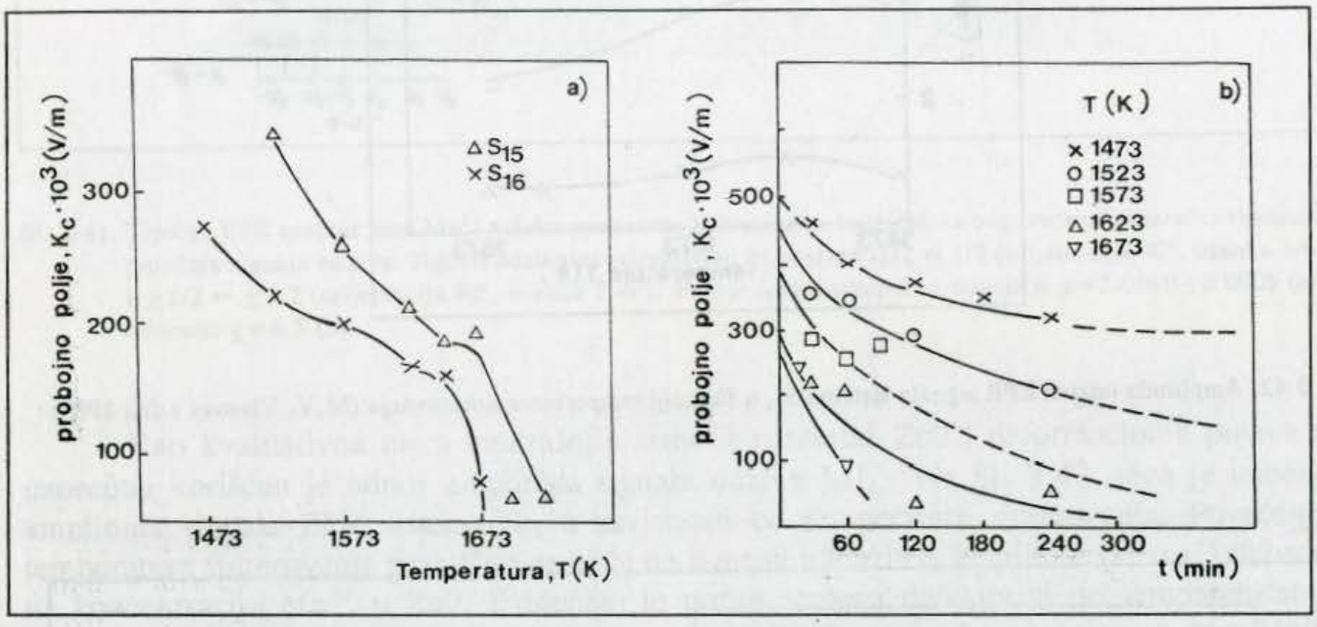
Sl. 3.43. Intenziteti EPR signala jona Mn^{2+} u rešetki ZnO (a) i signala g = 4.27 (b) u funkciji temperature sinterovanja smeša 1A-1F

3.8. Električne karakteristike

3.8.1. Polje proboja

3.8.1.1. Polje proboja uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi

Rezultujuća nelinearna keramika, sinterovana na 1473K ima vrednosti polja proboja $275 \cdot 10^3$ V/m u sistemu S_{16}. Na temperaturi od 1573K ove vrednosti su još niže i iznose $\sim 210 \cdot 10^3$ V/m (u sistemu koji sadrži Al_2O_3, S_{15}), odnosno, $200 \cdot 10^3$ V/m (S_{16})(Sl. 3.44). Sa daljim porastom temperature sinterovanja, polje proboja naglo opada i dostiže ekstremno niske vrednosti na 1673-1723K, od $40\text{-}60 \cdot 10^3$ V/m (S_{15}, S_{16}), koje odgovaraju linearnom otporniku.

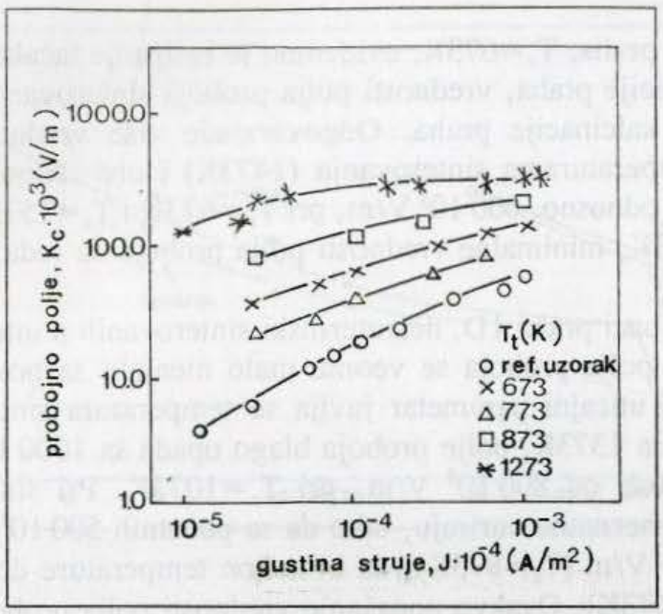


Sl. 3.44. Polje proboja sistema S_{15} i S_{16} u funkciji temperature sinterovanja (a), odnosno, u funkciji vremena sinterovanja S_{15} (b)(O. Milošević, 1986)

Sa porastom vremena izotermskog sinterovanja, polje proboja eksponencijalno opada u celom intervalu ispitivanja od 1473-1673K (Sl. 3.44). Sa slike se vidi, na primeru sistema S_{15} da je ovaj pad intenzivniji na višim temperaturama sinterovanja.

Uticaj brzine hladjenja ispitivan je od 1°/min pa do naglog hladjenja u vazduhu, a na sl. 3.23. prikazan je u funkciji recipročne brzine hladjenja ($1/v_h$) za sistem S_{16}. Sa porastom brzine hladjenja evidentan je blagi porast vrednosti polja proboja, obzirom na opadanje srednje veličine zrna ZnO.

Na sl. 3.45, prikazan je uticaj temperature termičkog tretmana sinterovanih uzoraka S_{17} (θ uzorka < 40 mm) na polje proboja. Obzirom da pri ovim temperaturama (do 1273K) ne dolazi do izmene srednje veličine zrna ZnO, porast vrednosti polja proboja, K_c, sa porastom temperature tretmana je posledica izmene sastava intergranularne faze (O. Milošević, 1986).



Sl. 3.45. K-J karakteristika sistema S_{17} u funkciji temperature termičkog tretmana za uzorak $\theta < 40$ mm.

3.8.1.2. Polje proboja uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

Vrednosti polja proboja uzoraka na bazi praha 1A-1F, pri sinterovanju u intervalu temperatura od 1373-1573K, 60 min, sa kontrolisanom brzinom grejanja i hladjenja dati su u prilogu (prilog 3). Očigledno je da se najviše vrednosti, pri ovim uslovima sinterovanja, dobijaju u uzorcima na bazi prahova 1A, odnosno, 1D, i one se kreću od $800 \cdot 10^3$ V/m, na 1373K, do minimum $500 \cdot 10^3$ V/m (1A), odnosno, $400 \cdot 10^3$ V/m (1D). Kod uzoraka na bazi praha 1B, odgovarajuće vrednosti iznose oko $600 \cdot 10^3$ V/m, na 1373K, odnosno, oko $400 \cdot 10^3$V/m, na 1573K. U uzorcima 1C, ove vrednosti su $500 \cdot 10^3$ V/m (1373K) i oko $450 \cdot 10^3$V/m (1573K). Najniže vrednosti polja proboja evidentne su u sistemu 1F, i one se kreću od maksimalnih $400 \cdot 10^3$ V/m, na 1373K, do minimum $300 \cdot 10^3$ V/m, pri sinterovanju na 1573K. U ispitivanom intervalu, promena polja proboja sa temperaturom sinterovanja može se aproksimirati pravom za sve ispitivane sisteme.

Pri neizotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 2A, vrednosti polja proboja se kreću od $720 \cdot 10^3$ V/m, na 1373K, do oko $310 \cdot 10^3$ V/m, na 1573K, 60 min. (Prilog 3). U sistemu 3A, odgovarajuće vrednosti su nešto više i iznose oko $1000 \cdot 10^3$ V/m, pri sinterovanju na 1373K/60 min, odnosno, oko $350 \cdot 10^3$ V/m, pri sinterovanju na 1573K/60 min.

Uticaj temperature kalcinacije polaznog praha na polje proboja sistema 1A i 1D prikazan je na Sl. 3.46 za različite temperature neizotermskog sinterovanja. Kod uzoraka 1A, neizotermski sinterovanih na 1373K, nelinearne osobine se formiraju tek kalcinacijom praha na relativno visokim temperaturama (oko 1273K), tako da je nejednoznačna promena vrednosti K_c sa temperaturom kalcinacije praha do 1273K posledica neformiranih neomskih karakteristika. Na ovoj temperaturi vrednost polja proboja iznosi $550 \cdot 10^3$ V/m.

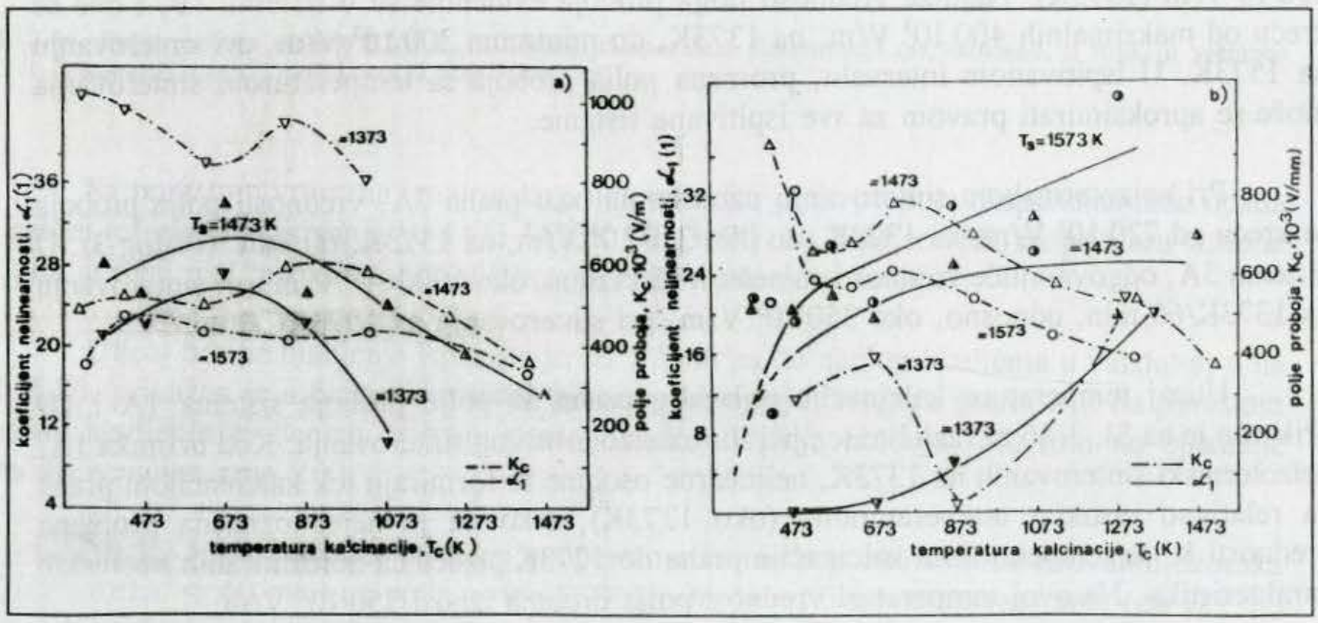
Sa porastom temperature sinterovanja uzoraka na 1473, odnosno, 1573K, sve do

temperature kalcinacije praha, T_c=673K, evidentno je rasipanje tačaka polja proboja. Iznad ove temperature kalcinacije praha, vrednosti polja proboja sinterovanih uzoraka opadaju sa porastom temperature kalcinacije praha. Odgovarajuće više vrednosti polja proboja se ostvaruju na nižim temperaturama sinterovanja (1473K) i one iznose ~ $800 \cdot 10^3$ V/m, pri T_c=673K i T_s=1473K, odnosno, $600 \cdot 10^3$ V/m, pri T_c=673K i T_s=1573K. U ovom intervalu ispitivanja, do T_c=1473K, minimalne vrednosti polja proboja su reda $300 \cdot 10^3$ V/m.

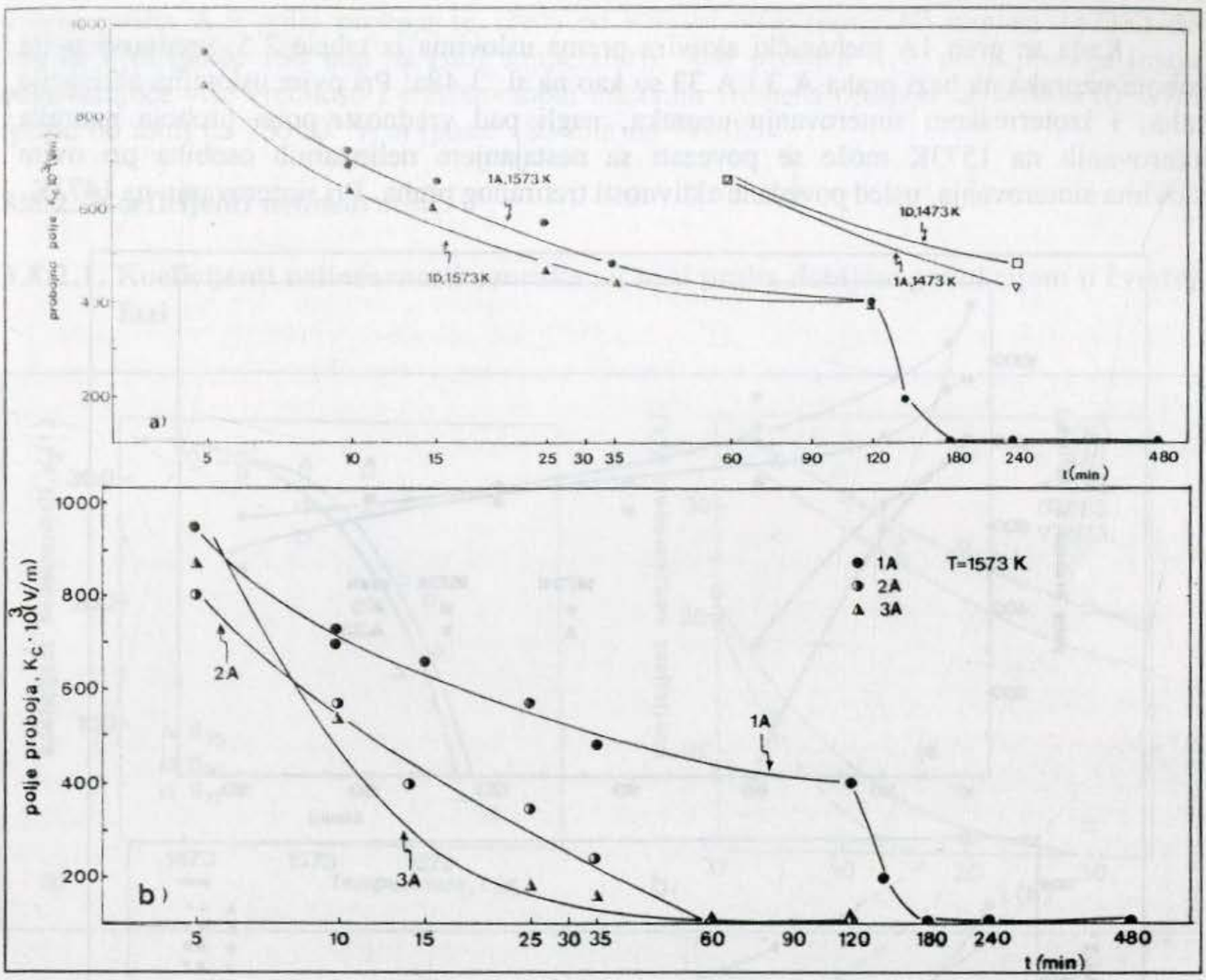
Kod uzoraka na bazi praha 1D, neizotermski sinterovanih u intervalu temperatura od 1373-1573K, vrednosti polja proboja se veoma malo menjaju sa povećanjem temperature kalcinacije praha i kao uticajni parametar javlja se temperatura sinterovanja (Sl. 3.46b). Tako, pri sinterovanju na 1373K, polje proboja blago opada sa $1000 \cdot 10^3$ V/m, koje ima pri T_c = 373K, do vrednosti od $800 \cdot 10^3$ V/m, pri T_c=1073K. Pri sinterovanju na 1473K, vrednosti polja proboja neznatno variraju, tako da sa početnih $500 \cdot 10^3$ V/m (na T_c=373K), polako rastu na $600 \cdot 10^3$ V/m (T_c=873K), da bi nakon temperature do 1073K, opadale sve do $350 \cdot 10^3$ V/m (T_c=1473K). Ovakvo ponašanje vrednosti polja proboja može se dovesti u vezu sa uspostavljanjem nelinearnih osobina, a verovatno je posledica faznog sastava praha za određenu temperaturu kalcinacije. Na T_s=1573K, vrednosti polja proboja se praktično ne menjaju sa temperaturom kalcinacije praha i kreću se od $350\text{-}400 \cdot 10^3$ V/m u celom intervalu ispitivanja.

Sa promenom vremena od 60-90 min, pri izotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 1A (uzorci su naglo hladjeni sa temperature sinterovanja), na 1473K vrednosti polja proboja opadaju sa $600 \cdot 10^3$ V/m do $450 \cdot 10^3$ V/m.

Podizanjem temperature sinterovanja na 1573K, dobijaju se niže vrednosti polja proboja, ali je i pregibna tačka (tačka na kojoj dolazi do naglog opadanja vrednosti polja proboja), pomerena ka kraćem vremenu sinterovanja (Sl. 3.47). Tako, pri sinterovanju na



Sl. 3.46. Polje proboja i koeficijenti nelinearnosti u funkciji temperature kalcinacije praha 1A (a) i 1D (b). Temperature sinterovanja su 1373, 1473 i 1573K/60 min.



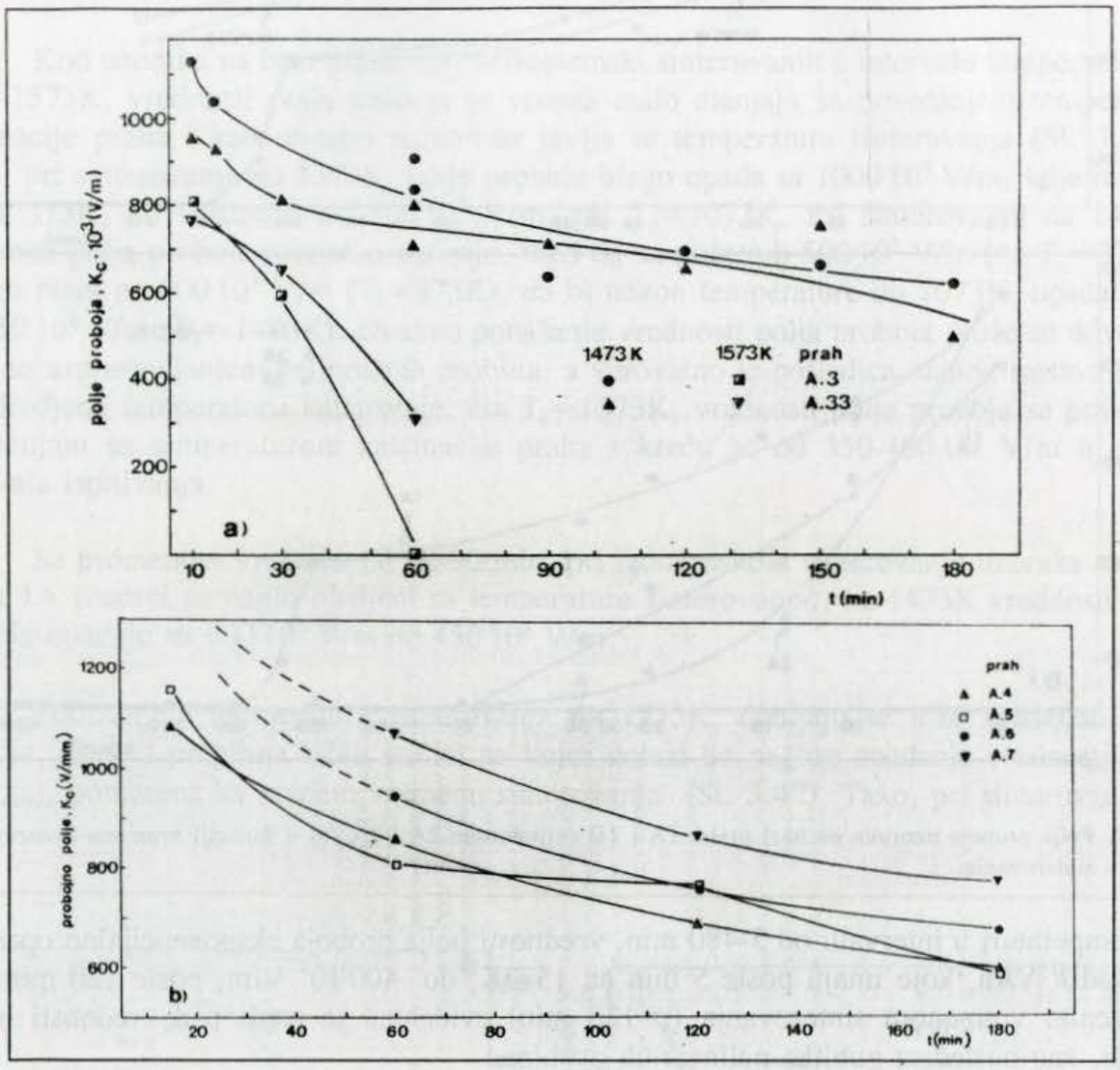
Sl. 3.47. Polja proboja uzoraka na bazi praha 1A i 1D (a),odnosno,2A i 3A (b) u funkciji vremena izotermskog sinterovanja.

ovoj temperaturi u intervalu od 5-480 min, vrednosti polja proboja eksponencijalno opadaju sa $950 \cdot 10^3$ V/m, koje imaju posle 5 min na 1573K, do $400 \cdot 10^3$ V/m, posle 120 min. Sa produženim vremenom sinterovanja (>120 min) evidentan je nagli pad vrednosti polja proboja, kao posledica gubitka nelinearnih osobina.

Pri izotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 1D na 1573K, vrednosti polja proboja su nešto niže u ispitivanom intervalu od 5-480 min i eksponencijalno opadaju sa početnih $850 \cdot 10^3$ V/m, posle 5 min na $400 \cdot 10^3$ V/m, posle 120 min. I kod uzoraka na bazi praha 1D, evidentan je nagli pad vrednosti polja proboja sa daljim porastom vremena izotermskog sinterovanja (Sl. 3.47a).

Pri izotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 2A, evidentan je skoro pravolinijski pad vrednosti polja proboja na 1573K, sa vrednosti od $800 \cdot 10^3$ V/mm, posle 5 min, do 0, posle 60 min na ovoj temperaturi. U sistemu 3A, polje proboja eksponencijalno opada sa vrednosti $\sim 900 \cdot 10^3$ V/m posle 5 min na 1573K, do $550 \cdot 10^3$ V/m, posle 10 min. (Sl. 3.47b).

Kada se prah 1A mehanički aktivira prema uslovima iz tabele 2.5, vrednosti polja proboja uzoraka na bazi praha A.3 i A.33 su kao na sl. 3.48a. Pri ovim uslovima aktivacije praha, i izotermskom sinterovanju uzoraka, nagli pad vrednosti polja proboja uzoraka sinterovanih na 1573K može se povezati sa nestajanjem nelinearnih osobina pri ovim uslovima sinterovanja, usled povećane aktivnosti tretiranog praha. Pri sinterovanju na 1473K,



Sl. 3.48. Polja proboja u funkciji vremena izotermskog sinterovanja na 1473K za uzorke na bazi praha A.3 i A.33 (a), odnosno, A.4-A.7 (b)

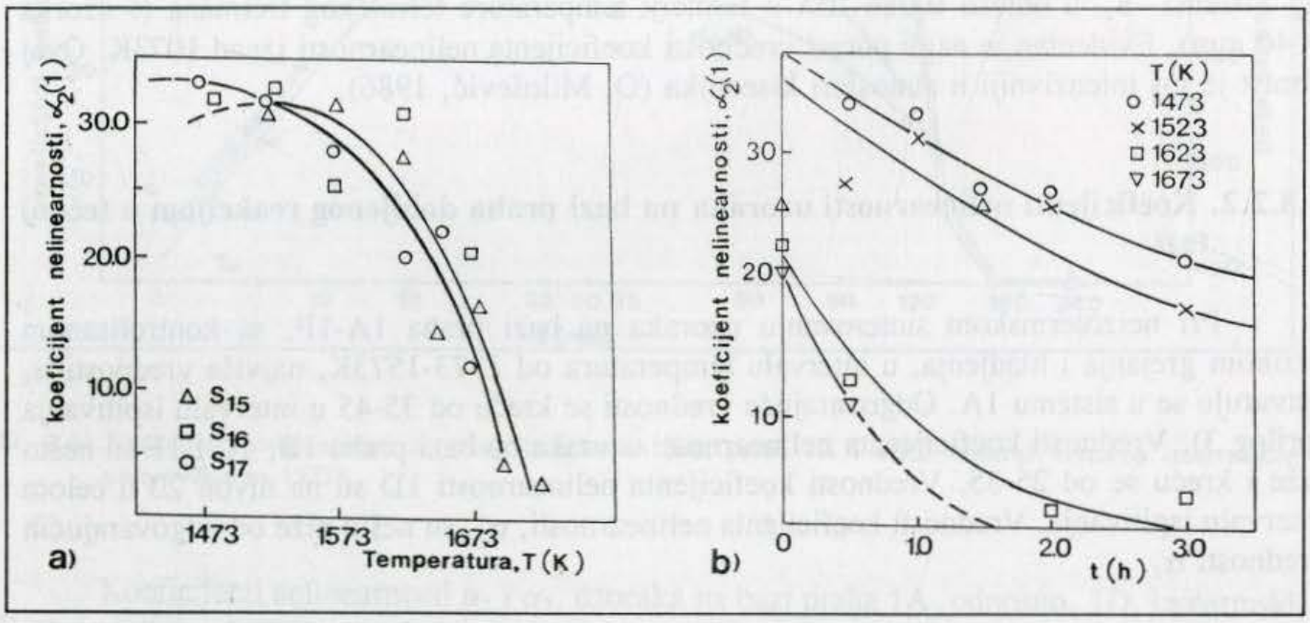
evidentne su nešto više vrednosti polja proboja kod uzoraka na bazi praha A.3, koje blago opadaju sa početnih $1000 \cdot 10^3$ V/m, posle 10 min do $650 \cdot 10^3$ V/m, posle 180 min na ovoj temperaturi. Za prah A.33, odgovarajuće vrednosti se kreću od $950\text{-}550 \cdot 10^3$ V/m, posle sinterovanja na 10, odnosno 180 min.

Pri uslovima aktivacije praha A.4-A.7, vrednosti polja proboja uzoraka na bazi ovog praha prikazane su na sl. 3.48b.Kod praha A.4, vrednosti polja proboja sinterovanih uzoraka na 1473K eksponencijalno opadaju sa $1000 \cdot 10^3$ V/m (posle 15 min na 1473K) do $600 \cdot 10^3$V/m (posle 180 min). Kod uzoraka na bazi praha A.5, vrednosti polja proboja su slične. Za

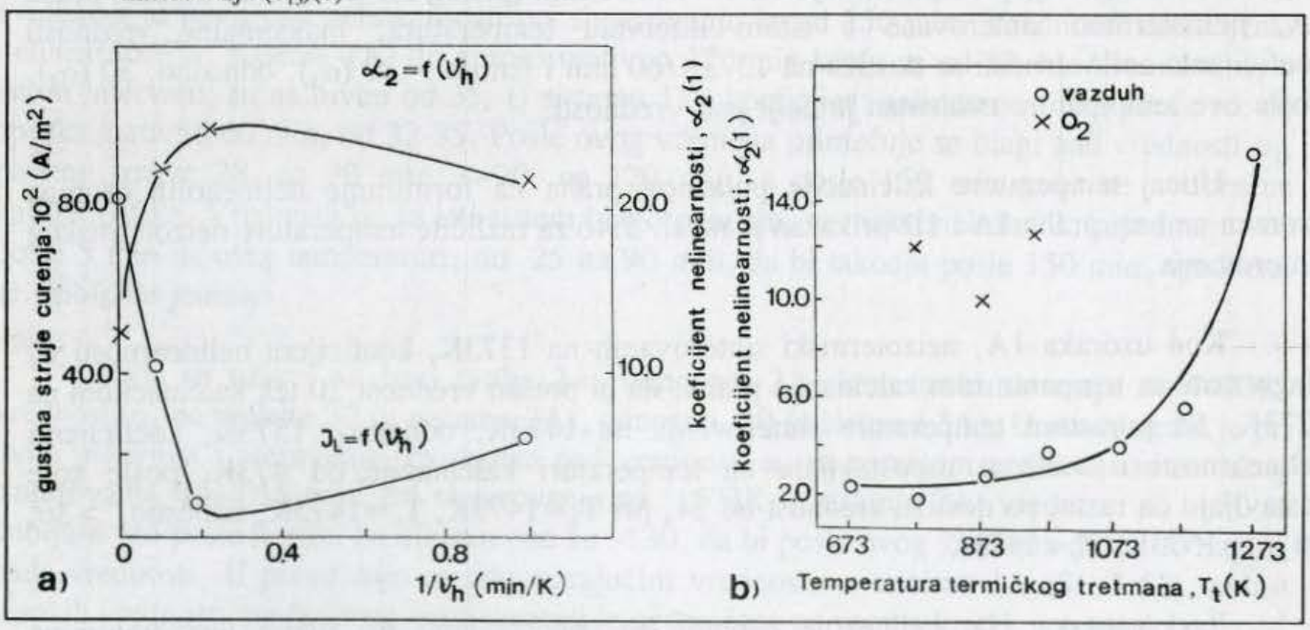
uzorke praha A.6 polje proboja se kreće od 950·10³ V/m (posle 60 min na 1473K) do 680·10³V/m (posle 180 min na istoj temperaturi). Kod uzoraka A.7, polja proboja imaju odgovarajuće više vrednosti i u ispitivanom intervalu vremena opadaju sa >1000·10³ V/m (posle 60 min) na 780·10³ V/m (posle 180 min na 1473K).

3.8.2. Koeficijenti nelinearnosti

3.8.2.1. Koeficijenti nelinearnosti uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi



Sl. 3.49. Koeficijent nelinearnosti, α_2, u funkciji temperature sinterovanja (S_{15}, S_{16}, S_{17})(a), odnosno, vremena sinterovanja (S_{15})(b)



Sl. 3.50. Koeficijent nelinearnosti, α_2, i struja curenja, J_L, u funkciji brzine hladjenja (S_{16}, T = 1573K)(a), odnosno, u funkciji temperature termičkog tretmana (sistema S_{16})(b)

Promena koeficijenta nelinearnosti, α_2, sistema S_{15}, S_{16} i S_{17} u funkciji temperature izotermskog sinterovanja, prikazana je na sl. 3.49a. Visoke vrednosti koeficijenta nelinearnosti u sva tri ispitivana sistema evidentne su do temperature od 1623K, posle koje je prisutan pad nelinearnih karakteristika. Sa promenom vremena sinterovanja u intervalu od 0-3h (Sl. 3.49b), vrednosti koeficijenta nelinearnosti sistema S_{15} eksponencijalno opadaju.

Kriva promene vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_2 sa brzinom hladjenja, ima maksimum od 25, pri brzini hladjenja 5°/min. Najniže vrednosti dobijaju se naglim hladjenjem uzoraka u vazduhu (Sl. 3.50a). Na Sl. 3.50b prikazan je koeficijent nelinearnosti α_2 sistema S_{17} u oblasti 0.286-10A u funkciji temperature termičkog tretmana (θ uzorka <40 mm). Evidentan je nagli porast vrednosti koeficijenta nelinearnosti iznad 1073K. Ovaj porast je još intenzivniji u atmosferi kiseonika (O. Milošević, 1986).

3.8.2.2. Koeficijenti nelinearnosti uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

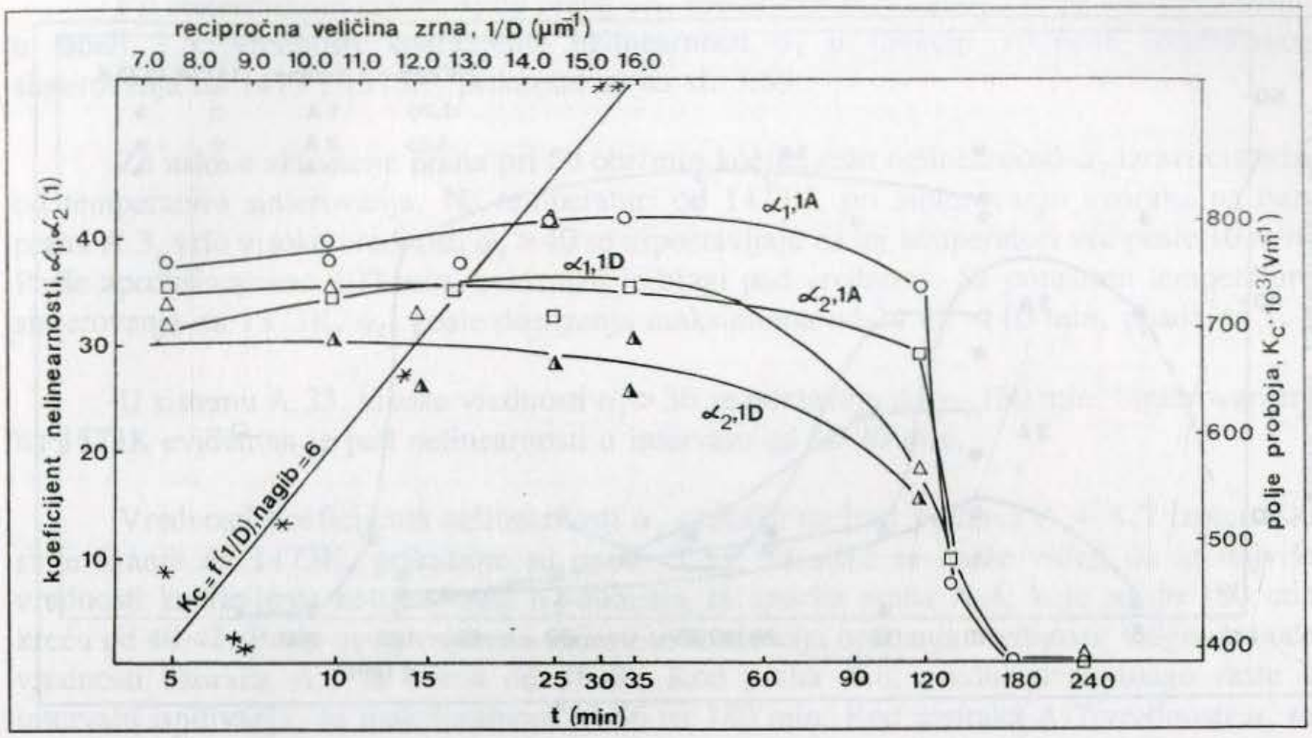
Pri neizotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 1A-1F, sa kontrolisanom brzinom grejanja i hladjenja, u intervalu temperatura od 1373-1573K, najviše vrednosti α_1 ostvaruju se u sistemu 1A. Odgovarajuće vrednosti se kreću od 35-45 u intervalu ispitivanja (prilog 3). Vrednosti koeficijenata nelinearnosti uzoraka na bazi praha 1B, 1C i 1F su nešto niže i kreću se od 25-35. Vrednosti koeficijenta nelinearnosti 1D su na nivou 20 u celom intervalu ispitivanja. Vrednosti koeficijenta nelinearnosti, α_2, su nešto niže od odgovarajućih vrednosti α_1.

Pri neizotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 2A u intervalu temperatura 1373-1573K, vrednosti koeficijenata nelinearnosti α_1 i α_2 su relativno male i dostižu maksimum 23 (za α_2) pri sinterovanju na 1473K/60 min (prilog 3). Za uzorke na bazi praha 3A, neizotermno sinterovane u istom intervalu temperatura, maksimalne vrednosti koeficijenta nelinearnosti se dostižu na 1373K/60 min i iznose ~ 20 (α_1), odnosno, 30 (α_2). Posle ove temperature evidentan je dalji pad vrednosti.

Uticaj temperature kalcinacije polaznog praha na formiranje nelinearnih osobina uzoraka na bazi praha 1A i 1D prikazan je na sl. 3.46 za različite temperature neizotermskog sinterovanja.

Kod uzoraka 1A, neizotermski sinterovanih na 1373K, koeficijent nelinearnosti α_1 blago raste sa temperaturom kalcinacije praha, da bi prešao vrednost 20 tek kalcinacijom na 1273K. Sa porastom temperature sinterovanja na 1473K, odnosno, 1573K, koeficijenti nelinearnosti $\alpha_1 > 20$ se uspostavljaju na temperaturi kalcinacije od 473K, posle koje nastavljaju da rastu, pa dostižu vrednost od 24, pri $T_s = 1473K$, $T_c = 1473K$, odnosno, >36, pri $T_s = 1573K$, $T_c = 1473K$.

Kod uzoraka 1D, nelinearne osobine se uspostavljaju pri nižim temperaturama kalcinacije i nižim temperaturama sinterovanja. Oblik promene vrednosti α_1 sa temperaturom kalcinacije je paraboličan za temperature sinterovanja od 1373 i 1473K, sa maksimumom na $T_c = 673K$ ($\alpha_1 = 24$), pri $T_s = 1373K$, odnosno $\alpha_1 = 32$, pri $T_s = 1473K$.

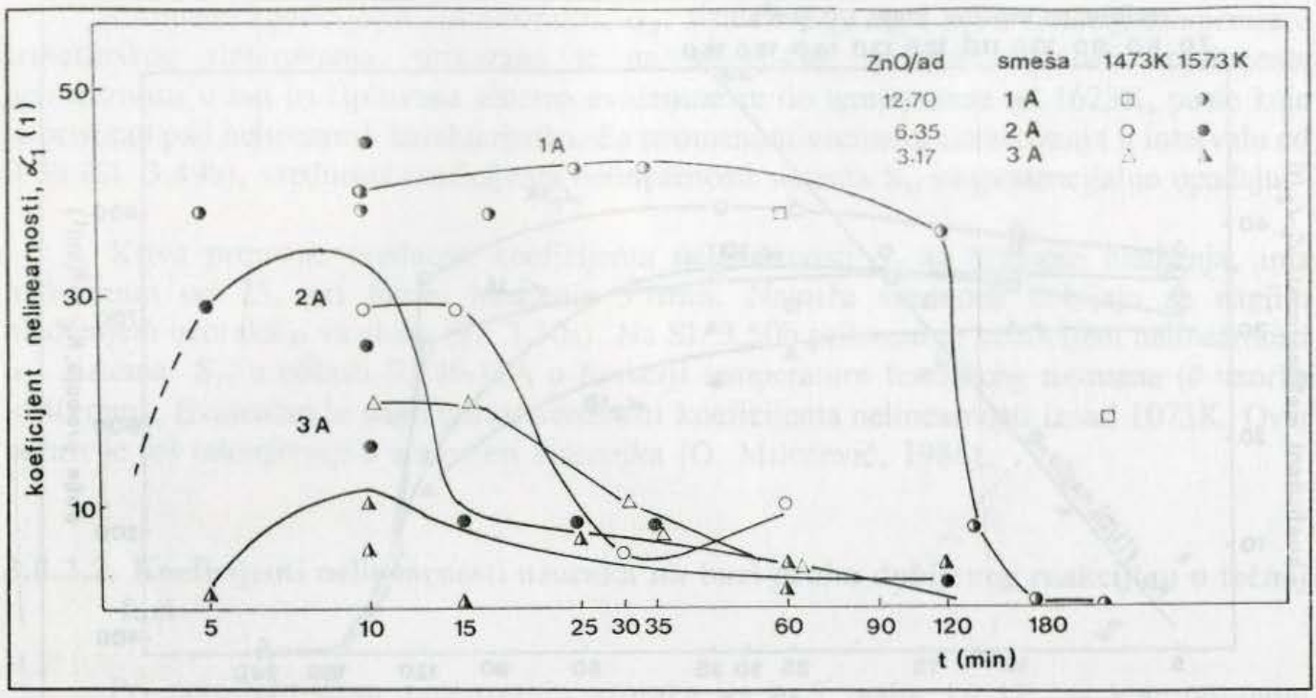


Sl. 3.51.Koeficijenti nelinearnosti α_1 i α_2 uzoraka na bazi praha 1A i 1D,u funkciji vremena izotermskog sinterovanja na 1573K.

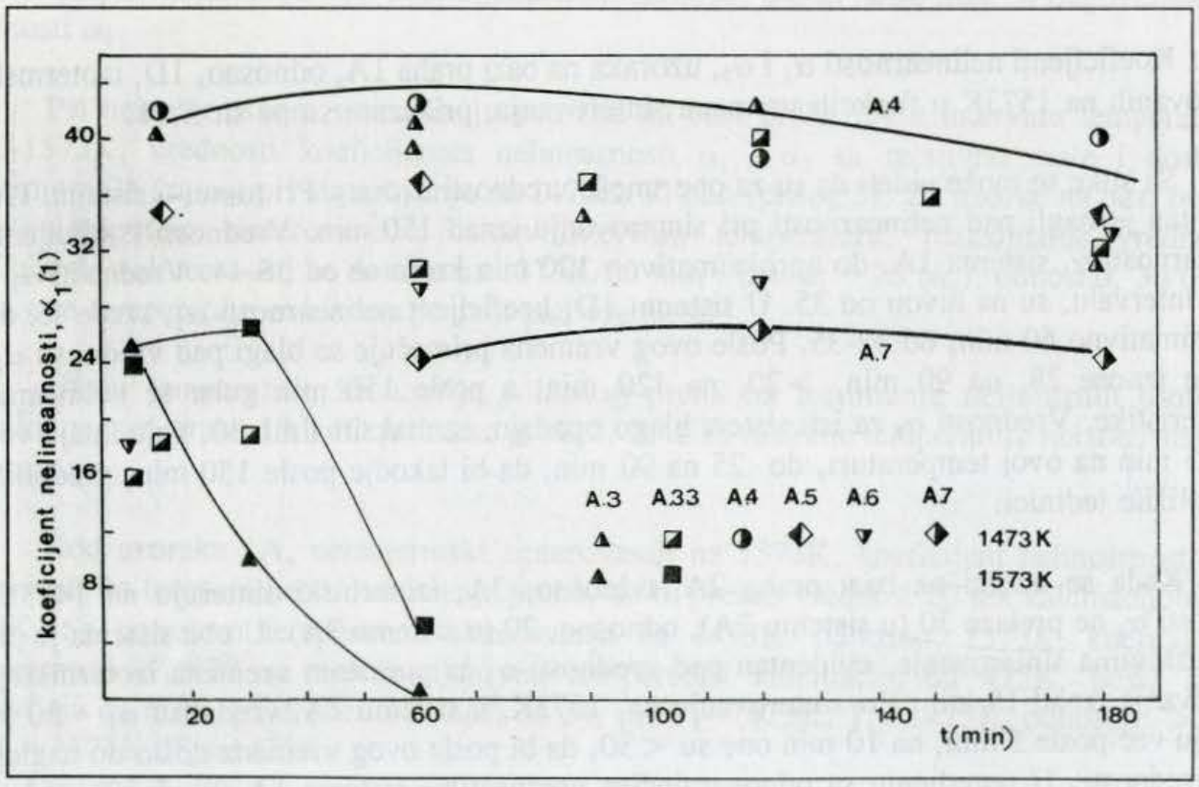
Koeficijenti nelinearnosti α_1 i α_2, uzoraka na bazi praha 1A, odnosno, 1D, izotermski sinterovanih na 1573K u funkciji vremena sinterovanja, prikazani su na sl. 3.51.

Sa slike se može videti da su za obe smeše vrednosti $\alpha_1 > \alpha_2$. Pri tome, u sistemu 1A, evidentan je nagli pad nelinearnosti pri sinterovanju iznad 150 min. Vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_1 sistema 1A, do aproksimativno 120 min kreću se od 38-44. Vrednosti α_2 u istom intervalu, su na nivou od 35. U sistemu 1D, koeficijent nelinearnosti α_1, kreće se, do aproksimativno 60 min, od 32-35. Posle ovog vremena primećuje se blagi pad vrednosti α_1, pa one iznose 28, na 90 min, >20, na 120 min, a posle 150 min gube se nelinearne karakteristike. Vrednosti α_2 za isti sistem blago opadaju, sa maksimalnih 30, koje imaju već posle 5 min na ovoj temperaturi, do 25 na 90 min, da bi takodje posle 150 min, vrednosti se približile jedinici.

Kada se uzorci na bazi praha 2A, odnosno, 3A, izotermski sinteruju na 1473K, vrednosti α_1 ne prelaze 30 (u sistemu 2A), odnosno, 20 (u sistemu 3A). U oba sistema je pri ovim uslovima sinterovanja, evidentan pad vrednosti α_1 sa porastom vremena izotermskog sinterovanja iznad 15 min. Pri sinterovanju na 1573K, u sistemu 2A, vrednosti $\alpha_1 \sim 30$ se dobijaju već posle 5 min, na 10 min one su <30, da bi posle ovog vremena došlo do naglog pada vrednosti. U poredjenju sa odgovarajućim vrednostima sistema 1A (Sl. 3.52), oblast visokih vrednosti koeficijenta nelinearnosti je ograničena na veoma kratak vremenski interval (svega 10 min), za razliku od sistema 1A, gde se visoke vrednosti $\alpha_1 \sim 40$ zadržavaju sve do 150 min. U sistemu 3A, pri izotermskom sinterovanju na 1473K, uspostavljaju se slabe nelinearne osobine, sa maksimalnom vrednošću za $\alpha_1 = 10$ za 10 min.



Sl. 3.52. Koeficijent nelinearnosti α_1 uzoraka na bazi praha 2A i 3A u funkciji vremena izotermskog sinterovanja



Sl. 3.53. Koeficijenti nelinearnosti α_1 uzoraka na bazi prahova A.3 i A.33, izotermski sinterovanih na 1473 i 1573K (a), odnosno, A.4-A.7, izotermski sinterovanih na 1473K (b).

Pri izotermskom sinterovanju praha 1A, mehanički aktiviranog prema uslovima datim u tabeli 2.5, vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_1 u funkciji vremena izotermskog sinterovanja na 1473 i 1573K, prikazani su na sl. 3.53.

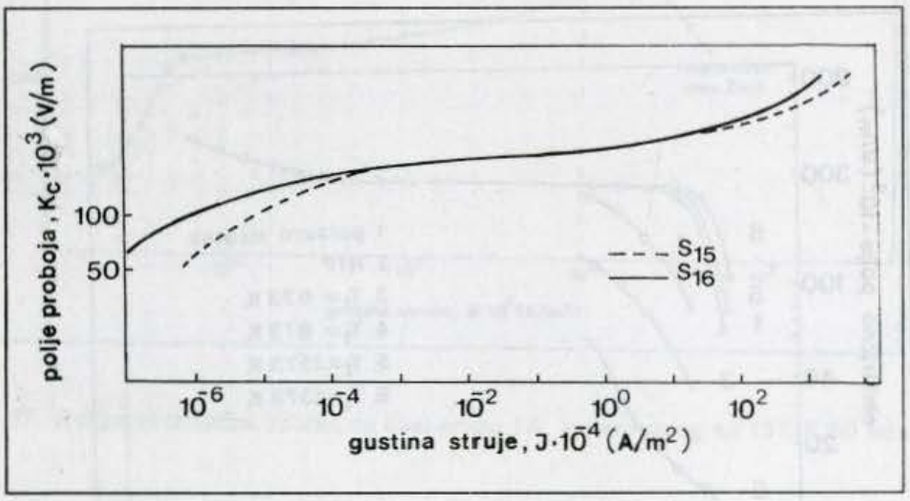
Za uslove aktivacije praha pri 50 obr/min koeficijenat nelinearnosti α_1 izrazito zavisi od temperature sinterovanja. Na temperaturi od 1473K, pri sinterovanju uzoraka na bazi praha A.3, vrlo visoke vrednosti $\alpha_1 > 40$ se uspostavljaju na toj temperaturi već posle 10 min. Posle aproksimativno 100 min, evidentan je blagi pad vrednosti. Sa porastom temperature sinterovanja na 1573K, α_1, posle dostizanja maksimuma od 24 na < 10 min, opada na 1.

U sistemu A.33, visoke vrednosti $\alpha_1 > 36$ se održavaju do ~ 150 min. Sinterovanjem na 1573K evidentan je pad nelinearnosti u intervalu od 10-30 min.

Vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_1 uzoraka na bazi prahova A.4-A.7 izotermski sinterovanih na 1473K, prikazane su na sl. 3.53. Sa slike se može videti da se najviše vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_1 dobijaju za uzorke praha A.4, koje se do 180 min kreću od 40-42. Posle ovog vremena uočava se tendencija opadanja vrednosti. Odgovarajuće vrednosti uzoraka A.5 se kreću od 36-40. Kod praha A.6, vrednosti α_1 blago rastu u intervalu ispitivanja, sa maksimumom od 36 na 180 min. Kod uzoraka A.7 vrednosti α_1 su najniže (<24), pri izotermskom sinterovanju od 60-180 min.

3.8.3. K-J karakteristika

3.8.3.1. K-J karakteristika uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi



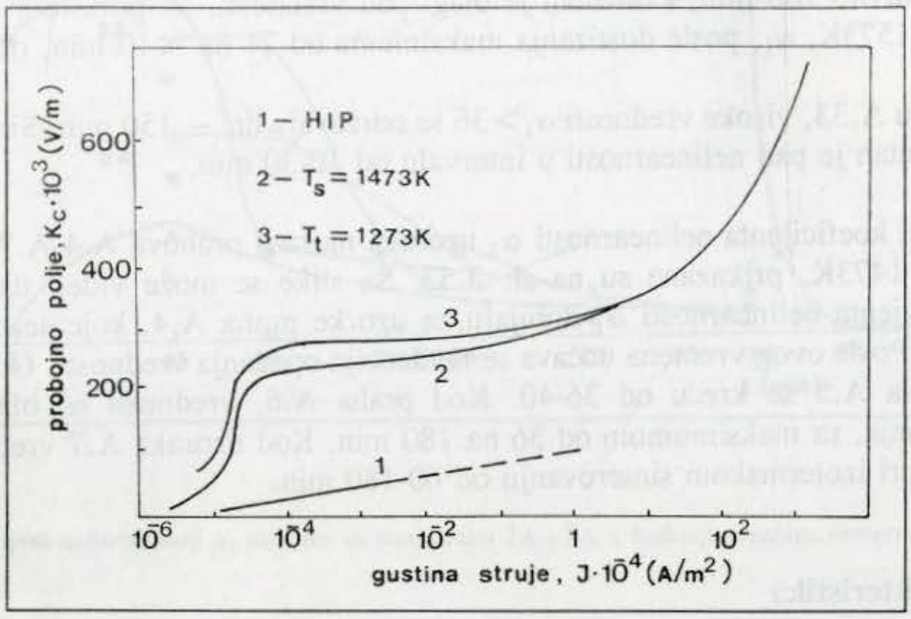
Sl. 3.54. K-J karakteristika sistema S_{15} i S_{16} (uzorci $\theta < 40$ mm)

K-J karakteristika varistorske keramike sistema S_{15} i S_{16} prikazana je na sl. 3.54, odnosno u Tabeli 3.8. u celoj strujnoj oblasti.

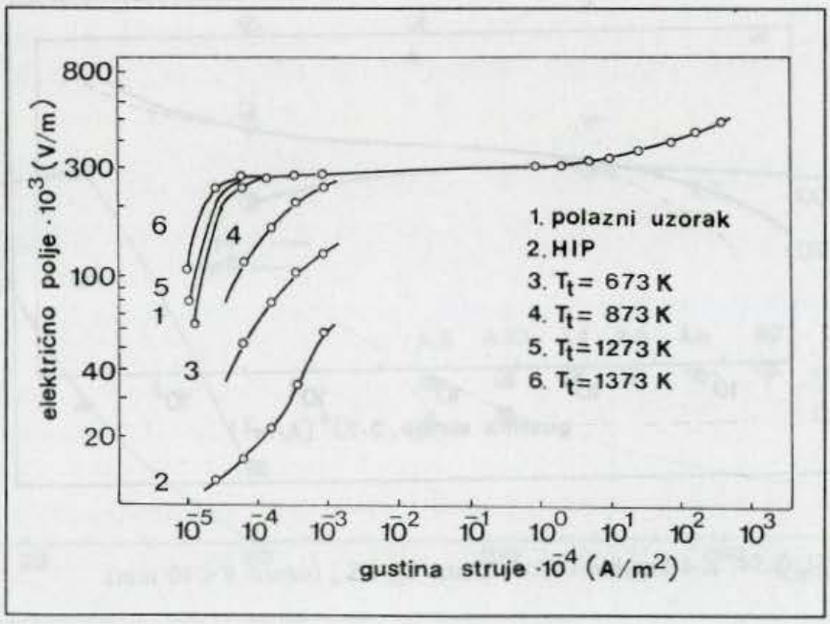
Uticaj naknadnog termičkog tretmana na K-J karakteristiku uzorka sistema S_{17} ($\theta < 40$mm), sinterovanog na 1473 K/6h prikazan je na sl. 3.55, u oblasti struja do 2500 A,

zajedno sa karakteristikama ostvarenim nakon dejstva redukcione atmosfere, odnosno, odgovarajućeg termičkog tretmana.

Polazeći od karakteristike (1), izvodjenje sukcesivnog termičkog tretmana u intervalu temperatura od 673-1273K u vazduhu, uslovljava odgovarajuća poboljšanja karakteristika u oblasti malih struja (Sl. 3.56) (P. Kostić i dr, 1986).



Sl. 3.55. K-J karakteristika sistema S_{17} nakon sinterovanja (2), tretmana u redukcionoj atmosferi (1) i naknadnog termičkog tretmana (3) (uzorci $\theta < 40$ mm).



Sl. 3.56. Promena K-J karakteristike sistema S_{17} u oblasti malih struja pri izvodjenju sukcesivnog termičkog tretmana (uzorci $\theta < 40$ mm).

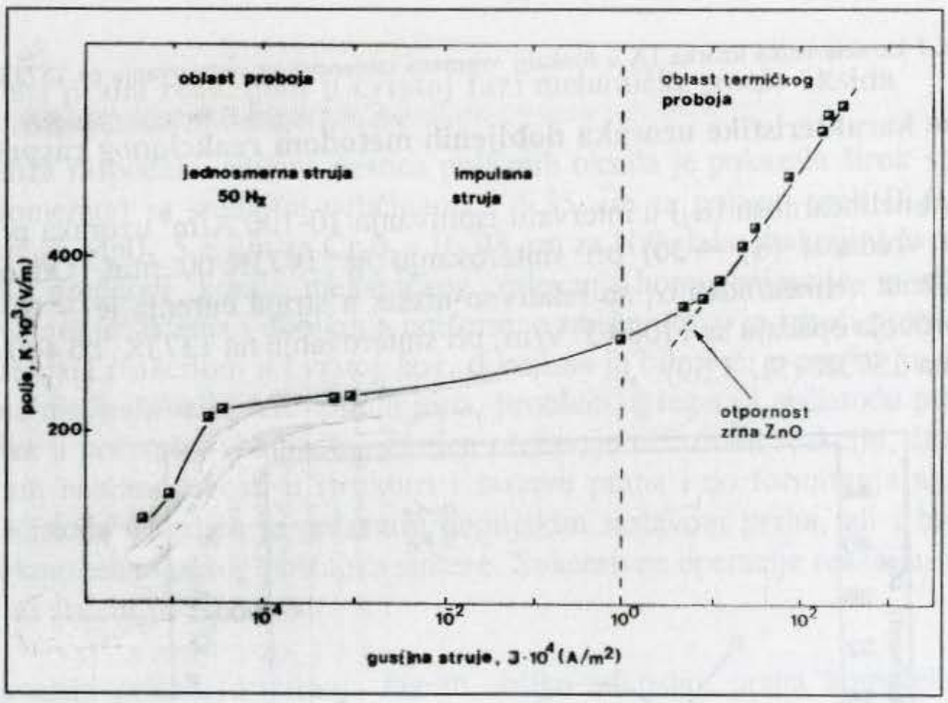
3.8.3.2. K-J karakteristika uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi

Na sl. 3.57 prikazana je K-J karakteristika uzoraka 1A ($\theta < 40$ mm) u celoj oblasti ispitivanja, a u tabeli 3.8 odgovarajuće vrednosti koeficijenata nelinearnosti.

Tabela 3.8. Karakteristike sistema 1A i S_{16} u oblasti malih struja i nakon dejstva impulsne struje

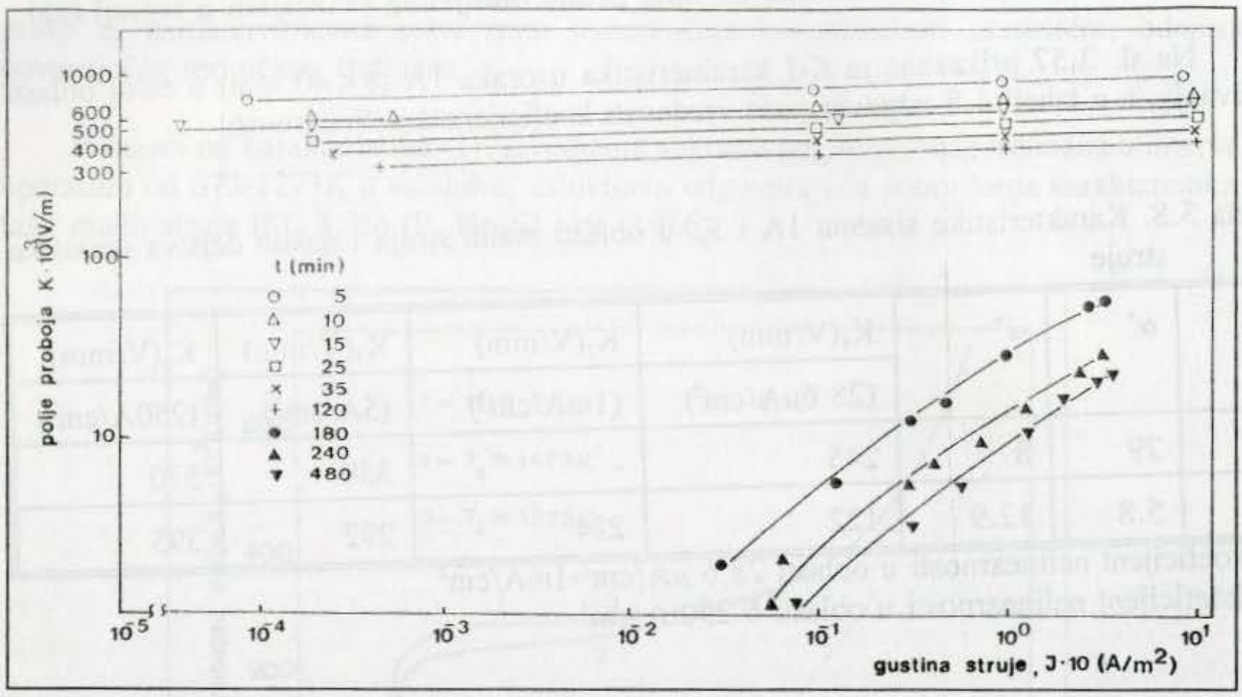
	α'	α''	K_1(V/mm)	K_2(V/mm)	K_3(V/mm)	K_4(V/mm)
			(28.6μA/cm^2)	(1mA/cm^2)	(5A/cm^2)	(250A/cm^2)
1A	29	8	245	-	350	570
S_{16}	5.8	12.9	122	224	292	395

α' - koeficijent nelinearnosti u oblasti 28.6 μA/cm^2-1mA/cm^2
α'' - koeficijent nelinearnosti u oblasti 5-250 A/cm^2



Sl. 3.57. K-J karakteristika uzorka na bazi praha 1A, sinterovanog na 1573K/60 min.

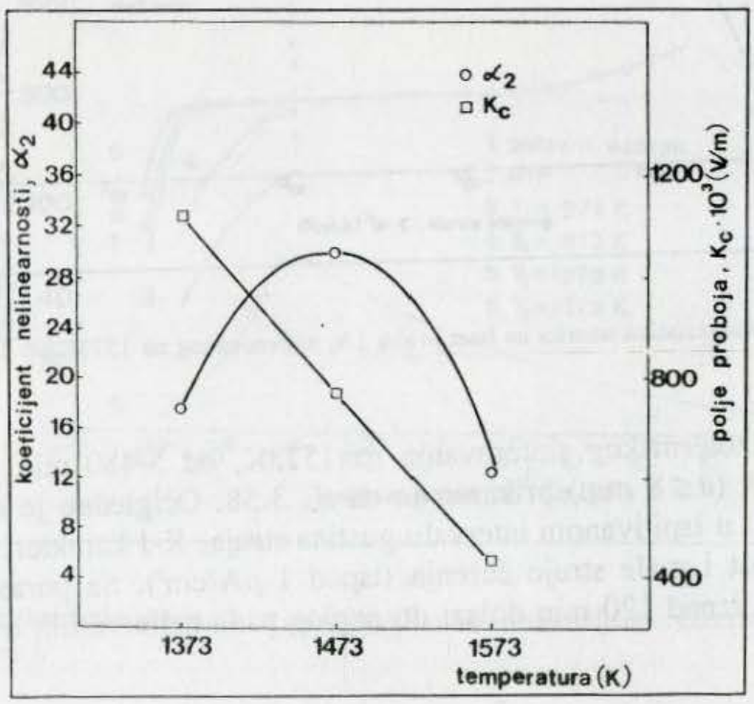
Uticaj vremena izotermskog sinterovanja na 1573K, od 5-480 min, na oblik K-J karakteristike sistema 1A ($\theta \leq 8$ mm) prikazan je na sl. 3.58. Očigledno je da u uslovima sinterovanja do 120 min i u ispitivanom intervalu gustina struja, K-J karakteristika poseduje veoma veliku nelinearnost i male struje curenja (ispod 1 μA/cm^2). Sa porastom vremena izotermskog sinterovanja iznad 120 min dolazi do naglog pada nelinerarnih osobina.



Sl. 3.58. K-J karakteristika uzorka 1A u funkciji vremena izotermskog sinterovanja na 1573K.

3.8.4. Električne karakteristike uzoraka dobijenih metodom reakcionog raspršivanja

Koeficijent nelinearnosti (α_2) u intervalu ispitivanja 10-100 A/m^2 uzoraka praha 0.24 ima maksimalnu vrednost (α_2 ~30) pri sinterovanju na 1473K/60 min. Odgovarajuće vrednosti koeficijenta nelinearnosti α_1 su relativno niske, a struja curenja je ~40 μA/cm^2. Vrednosti polja proboja opadaju sa 1100·10^3 V/m, pri sinterovanju na 1373K, do 400·10^{3}V/m, pri sinterovanju na 1573K (Sl. 3.59).



Sl. 3.59. Električne karakteristike uzoraka sistema 0.24 dobijenog metodom reakcionog raspršivanja

4. DISKUSIJA REZULTATA

4.1. Razvoj faznih oblika pri sintezi praha kompleksnog polaznog sastava

Dosadašnja istraživanja iz oblasti višekomponentnih sistema na bazi ZnO, koji poseduju visoku nelinearnost strujno-naponske karakteristike (O.Milošević, 1986) su pokazala da za dobijanje zahtevanih karakteristika materijala, polazni prah ne može biti samo mehanička smeša polaznih komponenti (oksida), već mora posedovati odredjenu kristalografsku strukturu. Dobijanje praha kompleksnog kristalografskog polaznog sastava ostvaruje se visokotemperaturnim tretmanom kroz reakcije u čvrstoj fazi smeše polaznih komponenti-oksida ili soli.

4.1.1. Sinteza praha reakcijom u čvrstoj fazi mehaničke smeše oksida

Analiza raspodele veličina čestica polaznih oksida je pokazala širok spektar veličina čestica (aglomerata) sa srednjim veličinama : 1.35 μm za polazni prah Bi_2O_3, 7.94 μm za Sb_2O_3, 10 μm za MnO_2, 5.8 μm za Cr_2O_3 i 16.98 μm za NiO. Iako reakciji u čvrstoj fazi smeše ovih oksida predhodi korak mehaničkog mlevenja-homogenizacije u cilju povećanja površinske energije sistema i dobijanja uniformne smeše, teško je izbeći probleme vezane za sintezu materijala reakcijom u čvrstoj fazi, o kojima je bilo reči u poglavlju 1. Ti problemi se odnose na medjudifuziju relevantnih jona, problem agregata i nečistoću praha. Pri tome, velike razlike u početnim veličinama čestica otežavaju difuzionu reakciju, što može dovesti do odredjenih nehomogenosti u strukturi i sastavu praha i do formiranja agregata čestica. Problem nečistoća odredjen je polaznim hemijskim sastavom praha, ali i brojem i vrstom operacija tokom tehnološkog postupka sinteze. Sukcesivne operacije reakcija-mlevenje mogu kontaminirati sistem.

Shematski prikaz formiranja faznih oblika odnosno, praha kompleksnog polaznog kristalografskog sastava, pri konvencionalnoj sintezi reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida, prikazan je na sl. 4.1., a odgovarajući fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju tokom ove sinteze, u tabeli 4.1.

Kao što se može videti sa sl. 4.1. i iz tabele 4.1., pri reakciji u čvrstoj fazi mehaničke smeše oksida ZnO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, Co_3O_4, MnO_2, NiO, Cr_2O_3,(Al_2O_3) formiraju se sledeće kristalne strukture:

(i) faza ZnO sa parametrima rešetke $a=3.2507\cdot10^{-1}$nm,$c=5.2013\cdot10^{-1}$nm (odredjeni u sistemu S_{11}). Obzirom na vrednosti analitički čistog ZnO (Bernstein i dr.,1969) odstupanja dobijenih odgovarajućih vrednosti u dužini kristalografskih osa ZnO u termički tretiranoj smeši, rezultat su ugradnje jona aditiva u rešetku ZnO. Na to

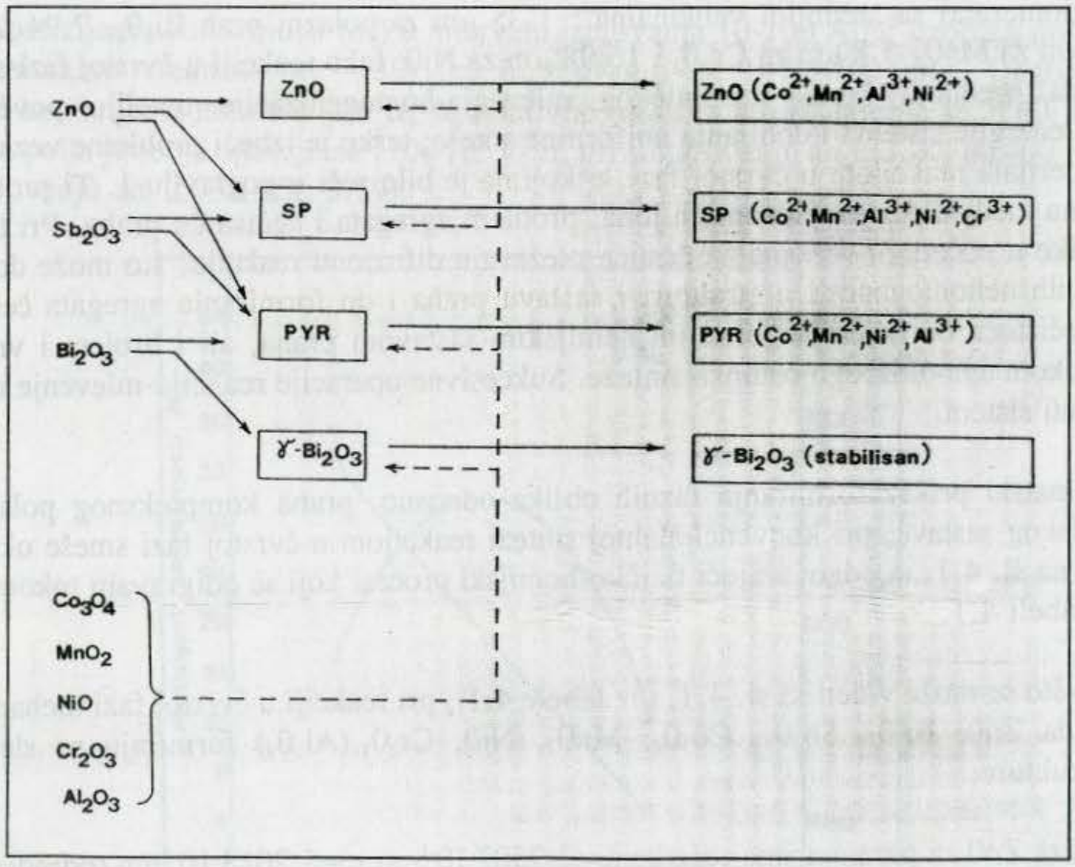
posebno ukazuju odstupanja u dužini c-ose, koja je za slučaj višekomponentnih sistema na bazi ZnO najčešće kraća od iste vrednosti analitički čistog ZnO.

(ii) faza spinela, sa parametrom rešetke (S_{11}) $a=8.5372(10)\cdot10^{-1}$nm

(iii) faze bogate komponentom Bi_2O_3 (pirohlor, odnosno γ-Bi_2O_3) sa parametrom rešetke $a=10.160(4)\cdot10^{-1}$nm

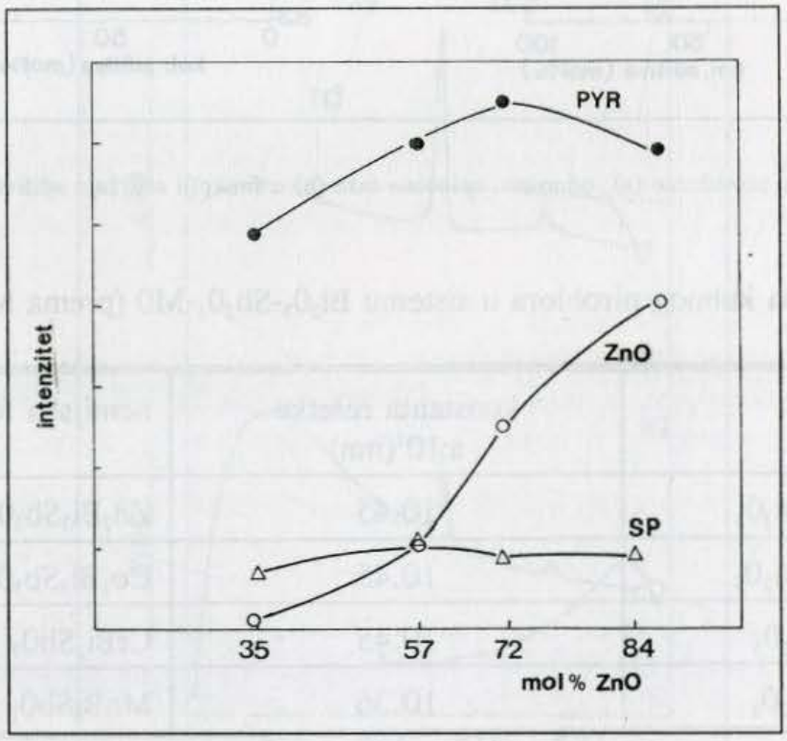
Tabela 4.1. Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju pri sintezi praha kompleksnog polaznog sastava metodom reakcije u čvrstoj fazi smeše oksida

T=1273K
- formiranje kristalne faze ZnO - reakcija obrazovanja spinela izmedju Sb_2O_3 i ZnO - reakcija obrazovanja pirohlora u sistemu Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO, MO=ZnO, Co_3O_4,Cr_2O_3,MnO_2 - fazna transformacija Bi_2O_3 faze pri zagrevanju - fazna transformacija tečne faze Bi_2O_3 pri hladjenju (kristalizacija γ-Bi_2O_3) - delimična difuzija jona aditiva (Mn^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Al^{3+}) u faze ZnO, pirohlora i spinela



Sl. 4.1. Shematski prikaz razvoja faza u prahovima, pri konvencionalnoj sintezi praha reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida u višekomponentnom sistemu ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO (MO = Co_3O_4, MnO_2, NiO, Cr_2O_3, Al_2O_3)

Razvoj faznih oblika pri reakciji u čvrstoj fazi sistema S_7, S_8, S_{10}, S_{11} prikazan je na sl. 4.2. preko intenziteta karakterističnih difrakcionih maksimuma u funkciji sadržaja polazne komponente ZnO. Pri tome se može videti da u ispitivanim sistemima, pri koncentraciji polaznog ZnO od 35-84 mol%, intenziteti difrakcionih maksimuma spinelne faze su nezavisni od koncentracije polaznog ZnO. Sadržaj ZnO faze raste sa povećanjem početne koncentracije ZnO komponente u smeši. Napomenimo, pri tome, da u sistemu sa 35 mol% ZnO (S_7) nije identifikovana kristalna faza ZnO u rezultujućem prahu, obzirom da je sva stehiometrijski raspoloživa količina komponente ZnO iskorišćena u reakcijama formiranja pirohlora i spinela (O.Milošević, 1986). Faza tipa pirohlora prisutna je u celom intervalu ispitivanja, obzirom da se ona formira u trojnom sistemu Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO, pri čemu je MO=ZnO, Co_3O_4, MnO_2, Cr_2O_3, (M. Inada, 1978).



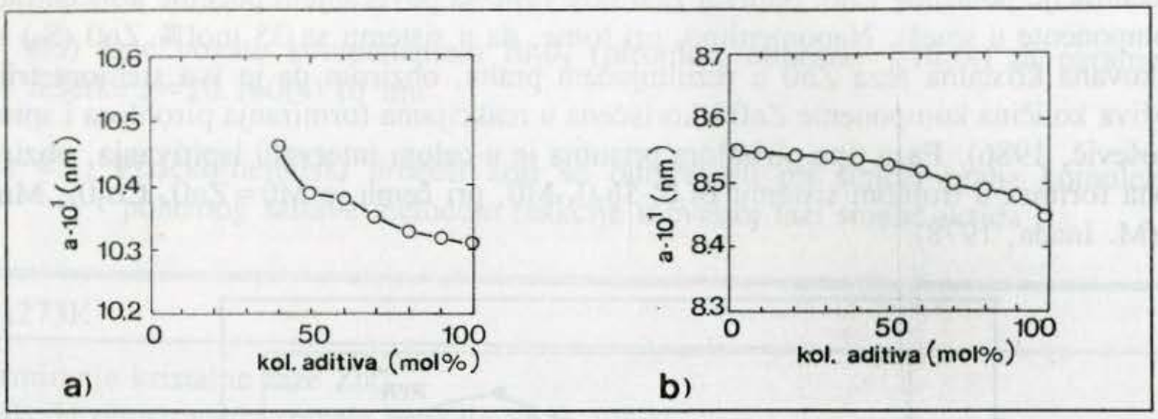
Sl. 4.2. Relativni intenziteti karakterističnih difrakcionih maksimuma faza sistema S_7, S_8, S_{10} i S_{11} u funkciji sadržaja polaznog ZnO

4.1.1.1. Formiranje faze tipa pirohlora u prahovima

Rezultati difrakcije x-zraka u prahovima sintetizovanim na 1273K, pokazali su prisustvo faze sa jediničnom ćelijom koja se kreće od $10.0\text{-}10.5 \cdot 10^{-1}$nm, identifikovane u smešama iz tabele 2.1. i 2.2. Evidentno je da ove vrednosti odgovaraju tipičnim pirohlornim strukturama, ali i strukturi kubnog γ-Bi_2O_3.

Konstanta rešetke faze pirohlora, koja se može naći u sličnim sistemima na bazi ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3, varira sa sadržajem aditiva, kao što je to prikazano na sl. 4.3a.

Poznato je da se pirihlorna faza formira uvek u trojnom sistemu koji sadrži komponente Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO(MO=ZnO, CoO, Cr_2O_3, MnO_2), pri čemu je moguće formiranje sledećih struktura pirohlornog tipa (Tabela 4.2.):



Sl. 4.3. Konstanta rešetke pirohlorne (a), odnosno, spinelne faze (b) u funkciji sadržaja aditiva (M.Inada, 1978a)

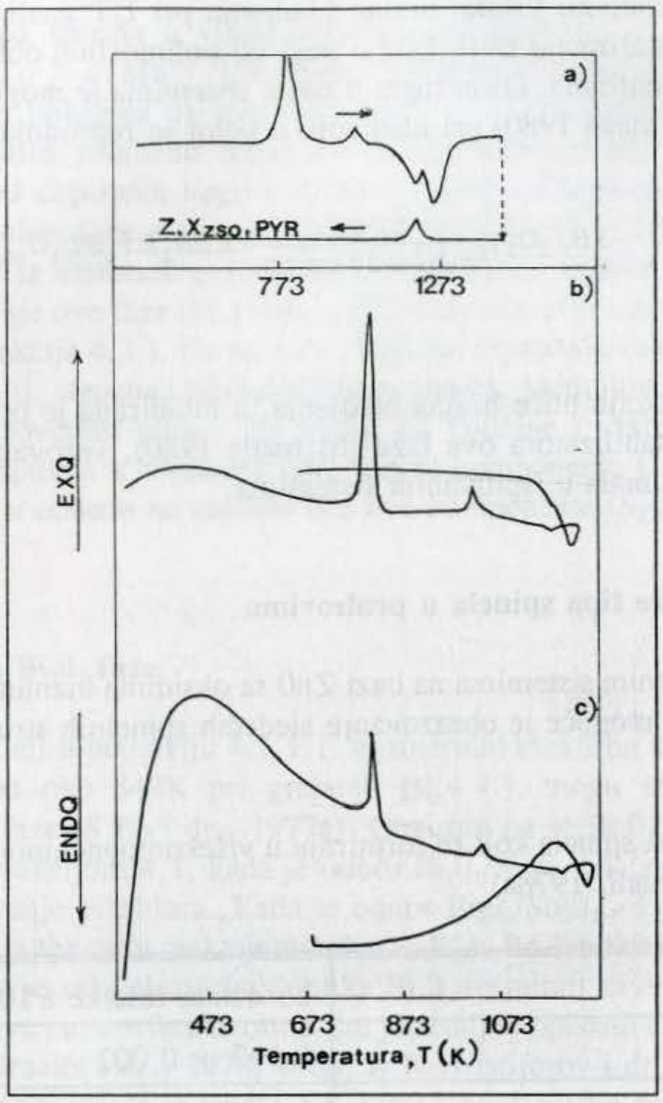
Tabela 4.2. Faze tipa kubnog pirohlora u sistemu Bi_2O_3-Sb_2O_3-MO (prema M.Inadi, 1978a)

sistem	konstanta rešetke $a \cdot 10^1$(nm)	hemijska formula
$4ZnO+3Sb_2O_3+3Bi_2O_3$	10.45	$Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$
$4CoO+3Sb_2O_3+3Bi_2O_3$	10.45	$Co_2Bi_3Sb_3O_{14}$
$Cr_2O_3+Sb_2O_3+2Bi_2O_3$	10.45	$CrBi_2SbO_7$
$2MnO_2+Sb_2O_3+Bi_2O_3$	10.36	$MnBiSbO_7$

Obzirom na vrednosti - a - iz Tabele 4.2. i Sl. 4.3, faze identifikovane u ispitivanim sistemima (Tabela 2.1. i 2.2.) mogu biti pirohlornog tipa. Pored toga, smeše iz tabele 2.1. i 2.2. (S_1-S_6) mogu se posmatrati kao sistemi $Bi_2O_3+Sb_2O_3+MO$, pri čemu je $MO=Co_3O_4$, Cr_2O_3, SnO_2, NiO, Al_2O_3, sa odnosom $Bi_2O_3/Sb_2O_3=0.5$. Prema rezultatima iz tabele 4.2, one zadovoljavaju uslov formiranja pirohlornih struktura, pa se endotermni efekti na 1223K, posebno izraženi u smešama S_1 i S_2, mogu povezati sa reakcijama formiranja strukture tipa pirohlora u ovim sistemima. Sličan efekat poznat je u literaturi (M.Inada, 1980). Obzirom da je u ispitivanim sistemima odnos $Bi_2O_3/Sb_2O_3=0.5<1$, verovatno se u smešama S_1-S_6 sav Bi_2O_3 koristi za formiranje strukture tipa pirohlora prema reakcijama iz tabele 4.2.

U sistemu koji sadrži komponentu ZnO i ekvimolske količine Bi_2O_3 i Sb_2O_3, (smeše S_9 i S_{11}), takodje su zadovoljeni uslovi iz tabele 4.2, pri čemu je, obzirom na veliku koncentraciju ZnO (59, odnosno 84 mol%) moguće formiranje pirohlora na bazi ZnO tipa $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ (M.Inada, 1978a). Medjutim, u sistemima sa ZnO, prema M.Inadi (M.Inada, 1980) takodje je moguća reakcija izmedju formiranog pirohlora i viška ZnO, u kojoj se formira polimorf spinela i tečna faza Bi_2O_3 prema sledećoj stehiometriji:

$$2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14} + 17ZnO \xrightarrow[zagrevanje]{1223-1323K} 3Zn_7Sb_2O_{12} + 3Bi_2O_{3(t)} \quad (4.1)$$



Sl. 4.4. DTA dijagrami sistema (mol%) 92.5 ZnO + 2.5 Bi_2O_3 + 5.0 Sb_2O_3(M.Inada,1980)(a),smeše S_9 (b) i S_{11} (c)

Endotermni efekti na temperaturi od 1223K, na krivama DTA sistema S_9 i S_{11}, mogu se povezati sa ovom reakcijom. Na sl.4.4. prikazani su DTA dijagrami sistema ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-aditivi, na kojima se uočava ovaj endotermni efekat na 1223K.

Egzotermni efekti pri grejanju na 848K i 1048K mogu se povezati sa faznom transformacijom Bi_2O_3 faze pri grejanju (S.Ito i dr., 1977a), odnosno, sa reakcijom formiranja polimorfa spinela izmedju ZnO i Sb_2O_3 (M.Inada, 1980):

$$7ZnO + Sb_2O_3 + O_2 \xrightarrow{>973K} Zn_7Sb_2O_{12} \quad (4.2)$$

Obzirom na redosled odigravanja reakcija pri grejanju: fazna transformacija Bi_2O_3 faze, formiranje spinelne faze reakcijom 4.2, formiranje pirohlora reakcijama iz tabele 4.2, reakcija pirohlora sa ZnO (reakcija 4.1), tečna faza se u smešama S_9 i S_{11} verovatno formira topljenjem Bi_2O_3 (obzirom da je u ovim smešama ekvimolski odnos Bi_2O_3/Sb_2O_3), a potom reakcijom 4.1. Zbog relativno visoke brzine hladjenja pri DT analizi (20 °/min) i malog sadržaja tečne faze, kristalizacija Bi_2O_3 faze u neki od polimorfnih oblika (γ-Bi_2O_3, obzirom na Rö analizu) nije evidentirana. Osim toga, u ovim sistemima je moguća i reakcija izmedju spinela i tečne faze (M.Inada 1980) pri hladjenju u kojoj se reprodukuje odredjena količina pirohlora:

$$3Zn_7Sb_2O_{12} + 3Bi_2O_{3(t)} \xrightarrow[hladjenje]{sporo} 2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14} + 17ZnO \quad (4.3)$$

Kako na ovu reakciju utiče brzina hladjenja, a inhibirana je prisustvom jona aditiva u rešetki spinela, kao stabilizatora ove faze (M.Inada 1980), verovatnoća odigravanja ove reakcije pri hladjenju je mala u ispitivanim sistemima.

4.1.1.2. Formiranje faze tipa spinela u prahovima

U višekomponentnim sistemima na bazi ZnO sa oksidima bizmuta, antimona, kobalta, mangana, nikla i hroma moguće je obrazovanje sledećih spinelnih struktura (Tabela 4.3):

Tabela 4.3. Strukture tipa spinela koji se formiraju u višekomponentnom sistemu ZnO-aditivi (prema M.Inadi, 1978a)

formula	konstanta rešetke $a \cdot 10^1$(nm)
$Zn_7Sb_2O_{12}$	8.597 ± 0.002
$Co_7Sb_2O_{12}$	8.55
$ZnCr_2O_4$	8.32
$MnCr_2O_4$	8.436
$CoCr_2O_4$	8.32

Koji će se od navedenih spinela formirati zavisi od odnosa ZnO i aditiva. Za sadržaj aditiva < 30 mol%, što je slučaj kod sistema S_{10} i S_{11} obrazuje se spinel tipa $Zn_7Sb_2O_{12}$ ili inverzna struktura oblika $Zn_{4/3}Sb_{2/3}O_3$ (A.F.Wells, 1975). Za sadržaj aditiva > 30 mol% moguće je formiranje spinela oblika $Co_7Sb_2O_{12}$ (M.Inada, 1978a).

Spinel se u ispitivanim višekomponentnim sistemima na bazi ZnO formira reakcijom 4.2, koja se dešava na temperaturi iznad 973K. Kao što smo ranije videli, egzotermni efekti na 1048K na krivama DTA (Sl. 4.4.) mogu se povezati sa reakcijom formiranja spinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ (u sistemu koji sadrži Cr_2O_3), odnosno, njegovog polimorfa (u sistemu bez Cr_2O_3).

Medjutim,spinelna faza se može formirati i reakcijom 4.1. na temperaturama od 1223-1323K, pri grejanju, o čemu takodje imamo evidenciju preko endotermnih pikova na 1223K na krivama DTA (Sl. 4.4.).

Rešetka faze tipa spinela u višekomponentnim sistemima na bazi ZnO može biti substituisana jonima Co^{2+} i Mn^{2+} (M.Inada, 1978a), a naša dosadašnja istraživanja (O.Milošević, 1986) su pokazala da joni Ni^{2+}, Al^{3+} i Cr^{3+} substituišu fazu spinela. Ova supstitucija ima za rezultat promenu konstante rešetke spinelne faze (Sl. 4.3), koja je po pravilu nešto manja kod dopiranih nego kod čistih spinela. Obzirom na vrednost dobijene konstante rešetke spinelne faze sistema S_{11} ($a=8.5371(10)\cdot10^{-1}$nm) verovatno se radi o substituisanom spinelu. Iz literature je poznato da supstitucija rešetke spinela jonima aditiva ima za rezultat stabilisanje ove faze (M.Inada, 1980) i sprečavanje reakcije spinela sa tečnom fazom pri hladjenju (reakcija 4.3.). Na taj način količina reprodukovanog pirohlora zavisi od količine i vrste aditiva, tj, stepena stabilisanja faze spinela. Medjutim, to znači da i količina spinelne faze u sintetizovanim prahovima zavisi od količine i vrste aditiva, pa možemo očekivati veći sadržaj spinela u smešama koje sadrže komponentu Cr_2O_3 (S_{12}), obzirom na njen stabilišući efekat, u odnosu na sisteme bez ove komponente (S_7-S_{11})(Tabela 2.1).

4.1.1.3. Kristalizacija Bi_2O_3 faze

Kao što smo videli u poglavlju 4.1.1.1. egzotermni efekti na krivama DTA iz tabele 2.1. na temperaturi od oko 848K pri grejanju (sl.4.4.), mogu se povezati sa faznom transformacijom Bi_2O_3 faze (S.Ito i dr., 1977a). Obzirom da se Bi_2O_3 topi na 1093K izoluje se kao tečna faza tek reakcijom 4.1, kada je odnos $Bi_2O_3/Sb_2O_3 < 1$ (smeše S_1-S_6), jer se sav Bi_2O_3 utroši za obrazovanje pirohlora. Kada je odnos $Bi_2O_3/Sb_2O_3 > 1$, tečna faza se formira topljenjem viška Bi_2O_3, a tek tada reakcijom 4.1. (S_9,S_{11}). Pri hladjenju tečna faza bogata sa Bi_2O_3 kristališe. Koji će se od polimorfnih oblika Bi_2O_3 formirati zavisi od uslova hladjenja, stabilišućeg efekta aditiva i atmosfere okoline, što je detaljno opisano u ranijim istraživanjima (M.Inada, 1978a, M.Graciet i dr., 1978, 1980, K.K.Hristiforov i dr., 1980, O.Milošević i dr., 1988). Sa krivih DTA smeša iz tabele 2.1. i 2.2., ne uočavaju se promene entalpije pri hladjenju u sistemima S_1-S_6, S_9,S_{11}, S_{14}, koje bi ukazivale na kristalizaciju Bi_2O_3 faze, iako rezultati Rö analize ukazuju na prisustvo kubnog γ-polimorfa. Osnovni problem zašto ovaj pik pri hladjenju nije detektovan može se povezati sa malim sadržajem tečne faze i istovremeno velikom brzinom hladjenja pri DT analizi. Endotermni efekti na 1273 (S_{13}) i 1423K (S_{14}) mogu se povezati sa pojavom tečne faze Bi_2O_3. Osim toga, egzotermni efekat na 950K, pri ponovnom zagrevanju smeše S_{13} može ukazati na faznu transformaciju Bi_2O_3 faze. Bez detaljne Rö analize u tačkama faznih promena ne može se sa sigurnošću utvrditi o kojim je faznim transformacijama reč, kada je u pitanju Bi_2O_3 faza. Rezultati kristalografskih ispitivanja su u smešama na sobnoj temperaturi identifikovali faze sa konstantom jedinične ćelije od $10.150(4)$-$10.440(5)\cdot10^{-1}$nm (Tabela 3.1), koja ukazuje na prisustvo γ-polimorfa Bi_2O_3 (O.Milošević i dr., 1988).

4.1.2. Sinteza praha kompleksnog polaznog sastava reakcijom u tečnoj fazi

Kod prahova dobijenih hemijskim postupcima sinteze (reakcijom u tečnoj fazi), traženje zahtevanog kristalografskog sastava takodje se odigrava visokotemperaturnim tretmanom polaznog praha. Medjutim, obzirom da se sinteza praha kompleksnog polaznog sastava odigrava u tečnoj fazi, rastojanje izmedju jona (čestica) je daleko manje od 1 μm (E.Wu i dr., 1984), nezavisno da li se prah dobija metodom uparavanja rastvora i suspenzija, koprecipitacijom ili iz rastopa kristalohidrata. Iz tog razloga, reakcije traženja željenog kristalografskog sastava visokotemperaturnim tretmanom odigravaju se na nivou homogene smeše visoko disperznih čestica, obzirom na procese dehidratacije i razlaganja soli tokom termičkog tretmana. To utiče na stepen izvodjenja reakcije izmedju čestica, brzinu reakcije i uniformnost dobijenih kristalografskih struktura. Razvoj faznih oblika u prahovima dobijenim metodama uparavanja rastvora i suspenzija (prah 1A) i koprecipitacije (1D) praćen je kombinovanim metodama DTA/TGA i difrakcije X-zraka.

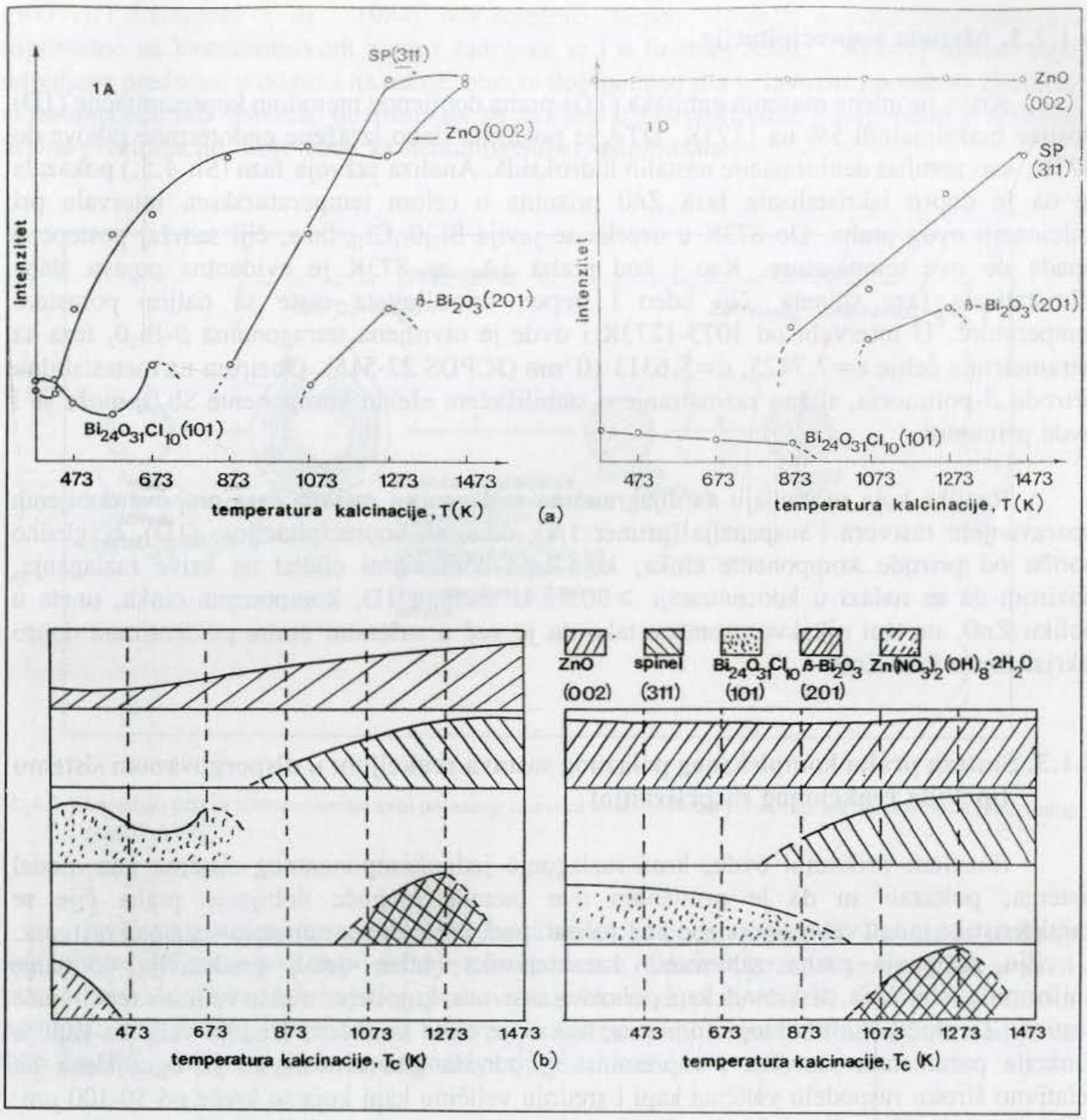
4.1.2.1. Metoda uparavanja rastvora i suspenzija

Kod svih prahova dobijenih ovom metodom (1A, 2A, 3A, 1B, 1C), zajedničko je to da komponenta Zn-, nezavisno od toga da li se unosi u obliku ZnO (1A, 2A, 3A) ili u obliku rastvora $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1B, 1C), takodje prelazi u rastvor, što utiče na stepen reagovanja ove komponente sa drugim komponentama sistema. O tome svedoče dijagrami sušenog praha dobijenog ovom metodom, gde se javljaju faze baznih nitratnih soli tipa $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8\ 2H_2O$, $Zn_5(NO_3)_2\ (OH)_8$ (1A, 2A, 3A, 1B, 1C)$_2$ hloridnih soli tipa $Zn_5(OH)_8Cl_2$, a moguće je prisustvo i baznih karbonata cinka $Zn_4CO_3(OH) \cdot 6H_2O$ (smeša 2A, 3A).

Uzorci kalcinisanih prahova dobijenih metodom uparavanja rastvora i suspenzija u pogledu zastupljenosti faza ZnO i spinela daju sličnu difrakcionu sliku. Poredjenjem smeša 1A, 1B i 1C, najveći stepen kristaliniteta ovih faza evidentan je u smeši 1A.

Na primeru praha 1A pokazano je da se smeše dobijene ovom metodom razlažu u intervalu temperatura od 323-1043K, sa maksimalnim gubitkom mase u smeši 1A od oko 40%. DT analiza je pokazala da je ovo razlaganje do 473K endotermno i da se može povezati sa reakcijama dehidratacije i razlaganja nitrata (D.W.Sproson i dr., 1986, K. Seitz i dr., 1986). Egzotermni pikovi iznad 473K ukazuju na formiranje kristalnih faza tipičnih za sinterovanu višekomponentnu keramiku na bazi ZnO (O.Milošević i dr., 1985, 1988).

Sa dijagrama zavisnosti promene intenziteta karakterističnih difrakcionih maksimuma od temperature termičkog tretmana (kalcinacije) praha 1A (sl. 4.5.) (Lj. Karanović i dr., 1988, O.Milošević i dr., 1989c) očigledno je da sadržaj faze ZnO u ovom sistemu raste sa porastom temperature kalcinacije praha do 1473K. Do 473K prisutna je faza $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$, a na temperaturama do 673K u uzorku praha je prisutna faza $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$. Na 873K počinje formiranje spinelne faze, čiji udeo i stepen kristaliniteta raste sa daljim porastom temperature. Na 1073K u uzorku praha se pojavljuje tetragonalna β-Bi_2O_3 faza, sa parametrima ćelije a=7.7425, c=5.6313 $\cdot 10^{-1}$nm (JCPDS 22-515), čija se struktura sredjuje sa porastom temperature do 1273K. Iznad ove temperature, faza Bi_2O_3 nije više identifikovana u prahu. Shematski prikaz razvoja faza pri termičkom tretmanu praha 1A prikazan je na sl. 4.5b.



Sl. 4.5. Promena intenziteta karakterističnih difrakcionih maksimuma faza pri termičkom tretmanu praha 1A i 1D (Lj.Karanović i dr., 1988)(a), odnosno, shematski prikaz razvoja faza pri termičkom tretmanu praha 1A i 1D (O.Milošević i dr., 1989c)(b)

Promena sadržaja ZnO faze u uslovima termičkog tretmana praha 1A, je, kao što je već pokazano, rezultat transformacije Zn-komponente u bazne soli, koje se sa produženim temperaturnim tretmanom razlažu. Ovakav reakcioni mehanizam omogućava da komponenta Zn- bude u aktivnijem obliku i utiče na stepen reagovanja ZnO sa aditivima. β-Bi_2O_3 faza, koja je identifikovana u prahu, je verovatno stabilisana aditivima, obzirom da ona predstavlja metastabilni polimorf Bi_2O_3 (G.Gattow i dr., 1964, J.W.Medernach i dr., 1978, 1979). Prema literaturnim podacima stabilišuća komponenta može biti Sb_2O_3 (H.Tanji i dr., 1980, M.Miyayama i dr. 1981).

4.1.2.2. Metoda koprecipitacije

Kriva promene masenih gubitaka (TG) praha dobijenog metodom koprecipitacije (1D) dostiže maksimalnih 5% na 1173K. DTA je pokazala slabo izražene endotermne pikove do 573K, kao rezultat dehidratacije nastalih hidroksida. Analiza razvoja faza (Sl. 4.5.) pokazala je da je dobro iskristalisala faza ZnO prisutna u celom temperaturskom intervalu pri kalcinaciji ovog praha. Do 873K u uzorku se javlja $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ faza, čiji sadržaj postepeno opada do ove temperature. Kao i kod praha 1A, na 873K je evidentna pojava slabo iskristalisale faze spinela, čiji udeo i stepen kristaliniteta raste sa daljim porastom temperature. U intervalu od 1073-1273K i ovde je utvrdjena tetragonalna β-Bi_2O_3 faza sa parametrima ćelije a=7.7425, c=5.6313·10^{-1}nm (JCPDS 22-515). Obzirom na metastabilnu prirodu β-polimorfa, slično razmatranje o stabilišućem efektu komponente Sb_2O_3 može se i ovde primeniti.

Razlike koje se javljaju na dijagramima razlaganja i razvoja faza prahova dobijenih uparavanjem rastvora i suspenzija (primer 1A), odnosno koprecipitacijom (1D), očigledno potiču od prirode komponente cinka, koja ima dominantni efekat na krive razlaganja, obzirom da se nalazi u koncentraciji >90%. U sistemu 1D, komponenta cinka, uneta u obliku ZnO, ne trpi nikakve promene tako da je već u sušenom prahu evidentirana dobro iskristalisala faza ZnO.

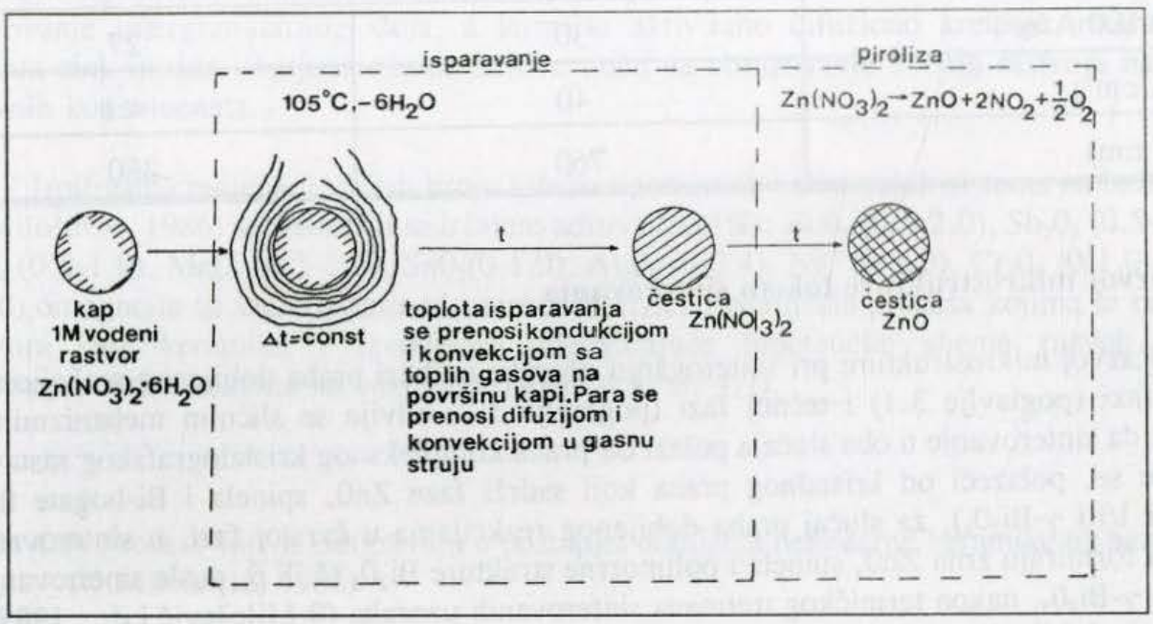
4.1.3. Sinteza praha kompleksnog polaznog sastava reakcijom u dispergovanom sistemu (metoda reakcionog raspršivanja)

Rezultati prikazani ovde, kroz razlaganje jednokomponentnog sistema kao model sistema, pokazali su da je primenom ove metode moguće dobijanje praha čije se karakteristike mogu veoma precizno kontrolisati podešavanjem parametara sistema i rastvora. U cilju dobijanja praha zahtevanih karakteristika, bitan detalj predstavlja dobijanje uniformnih, sferičnih, diskretnih kapi polaznog rastvora, koje determinišu veličinu rezultujuće čestice. Za slučaj dvofluidnog atomizera, kakav je ovde korišćen, srednja veličina kapi je funkcija parametara rastvora i zapreminskog odnosa gas/tečnost, ali je ograničena na relativno široku raspodelu veličina kapi i srednju veličinu kapi koja se kreće od 50-100 μm. Obzirom da veličina kapi iz raspršivača u velikoj meri determiniše veličinu rezultujuće čestice, dobijanje prahova u submikronskoj oblasti bilo bi moguće primenom ultrasoničnog raspršivanja.

Koncentracija polaznog rastvora takodje predstavlja parametar koji utiče na veličinu dobijene čestice.

Mehanizam transformacije kapi polaznog rastvora Zn-nitrata tokom procesa reakcionog raspršivanja prikazan je na sl. 4.6. Isparavanje rastvarača sa površine kapi ostavlja prezasićen rastvor, tako da dolazi do kristalizacije soli na nivou svake čestice. Temperaturni režim u peći (reaktoru) je takav da omogućava isparavanje rastvarača, odnosno, kristalizaciju soli, i sukcesivnu konverziju do oksida ili smeše oksida reakcijom gas-čvrsto u dispergovanom sistemu. Time se povećava reakciona površina i omogućuje kontrolisanje veličine čestica i njihove raspodele kontrolom parametara raspršivanja. Zbog kratkog vremena zadržavanja (1-2s), odnosno, velike brzine zagrevanja kapi/čestice

(300°/s)(T.J.Gardner i dr., 1984) odgovarajući stepen mešanja u polaznom rastvoru (optimalno na kvaziatomskom nivou) zadržava se i u finalnoj čestici. To ovoj metodi daje odredjene prednosti u odnosu na ostale tehnike dobijanja praha iz rastvora, posebno za slučaj višekomponentnih sistema, obzirom da su razlike u rastvorljivosti komponenti i različite brzine precipitacije, koje vode ka nehomogenosti, eliminisane.



Sl. 4.6. Shematski prikaz transformacije kapi polaznog rastvora model sistema Zn-nitrata tokom postupka reakcionog raspršivanja

Ispitivan je uticaj temperature na fazni sastav i stepen razlaganja. Pokazano je da se sadržaj faze Zn0 povećava sa povećanjem temperature reakcionog raspršivanja. Kada se vreli gasovi prevode preko rezultujućeg praha u kolektoru za prah oko 30 min po završenom postupku raspršivanja, sprečava se adsorpcija vodene pare i smanjuje udeo intermedijarne faze $Zn_5(N0_3)_2(0H)_8 \cdot 2H_20$, a stepen razlaganja, δ, dostiže 1.

Dobijene čestice su šuplje sfere i fragmenti šupljih sfera. Pokazano je da površine čestica nisu glatke, i da predstavljaju agregate primarnih čestica. Raspodela veličina čestica je log-normalna sa srednjom veličinom čestica koja se javlja u funkciji parametara raspršivanja-protoka gasa i protoka tečnosti (O.Milošević i dr., 1992).

Kod višekomponentnog sistema Zn-nitrat+aditivi očekivana uniformnost praha nije ostvarena, što je pokazano rezultatima kvalitativne analize na nivou čestice. Ovo, medjutim, nije posledica metode, već prirode polaznog rastvora i nehomogenosti koje on unosi u sistem, obzirom da je bio u obliku suspenzije. To je imalo za posledicu i relativno visoke vrednosti struja curenja i male vrednosti koeficijenta nelinearnosti u oblasti 1-10 A/m^2, kod nelinearnih otpornika dobijenih sinterovanjem ovog praha (O.Milošević i dr., 1993)(Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Električne karakteristike uzoraka na bazi praha dobijenog metodom reakcionog raspršivanja, odnosno, metodom rastopa kristalohidrata

električne osobine	metoda reakcionog raspršivanja	metoda rastopa kristalohidrata
α_1(1-10 A/m^2)	13	32
α_2(10-100 A/m^2)	30	27
J_L(μA/cm^2)	40	<1
K_c(V/mm)	760	380

4.2. Razvoj mikrostrukture tokom sinterovanja

Razvoj mikrostrukture pri sinterovanju uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (poglavlje 3.1) i tečnoj fazi (poglavlje 3.2) odvija se sličnim mehanizmima, obzirom da sinterovanje u oba slučaja polazi od praha kompleksnog kristalografskog sastava. Pri tome se, polazeći od kristalnog praha koji sadrži faze ZnO, spinela i Bi-bogate faze (pirohlor i/ili γ-Bi_2O_3), za slučaj praha dobijenog reakcijama u čvrstoj fazi, u sinterovanoj keramici formiraju zrna ZnO, spinela i polimorfne strukture Bi_2O_3 (δ ili β, posle sinterovanja, odnosno γ-Bi_2O_3, nakon termičkog tretmana sinterovanih uzoraka (O.Milošević i dr., 1988)). Za slučaj dobijanja praha reakcijama u tečnoj fazi, polazeći od praha kompleksnog kristalografskog sastava, koji sadrži u najvećoj koncentraciji faze ZnO i spinela, rezultujuća mikrostruktura sinterovanih uzoraka sadrži takodje fazu(zrna) ZnO, spinela i polimorfni oblik β-Bi_2O_3. Pri tome, variranje u okviru metoda dobijanja praha reakcijom u tečnoj fazi, može uticati na stepen kristaliničnosti faza u sinterovanim uzorcima i na njihov fazni sastav (O.Milošević i dr., 1989a).

Generalno se može usvojiti, posmatranjem mikrostrukture uzoraka na bazi jednih, odnosno drugih prahova, da se, kada se polazi od praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida, dobijaju veća zrna ZnO (u proseku za 2-5 μm, pri istim uslovima sinterovanja) i manja količina spinelne faze (od 5-10%), za razliku od sistema na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi, gde je sadržaj spinela od 10-15%. Pored toga, mikrostrukture sistema dobijenih reakcijom u tečnoj fazi imaju uniformniju raspodelu veličina zrna ZnO i spinela, kao i uniformnu raspodelu konstituenata po površini uzorka. To je posebno naglašeno kod uzoraka na bazi praha 1D i 1A. Iz razvoja faznih oblika u prahovima (poglavlje 4.1) moglo se videti, da, za slučaj prahova dobijenih reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida, reakcija oksida počinje na temperaturama od oko 1173K (V.F.Katkov i dr., 1988) i odvija se na nivou čestica širokog spektra veličina. Za slučaj dobijanja prahova metodama reakcije u tečnoj fazi, mešanje komponenti sistema odvija se u rastvoru, a reakcije medju njima počinju na daleko nižim temperaturama (ispod 473K) i odigravaju se, na nivou visokodisperznih polaznih čestica. To utiče na stepen reagovanja medju komponentama sistema i ima za rezultat uniformniju raspodelu konstituenata mikrostrukture u sinterovanim uzorcima. Obzirom na mehanizme formiranja čestice metodom reakcionog raspršivanja, može se očekivati da je primenom ove metode moguće još više poboljšati osobine rezultujućeg višekomponentnog praha.

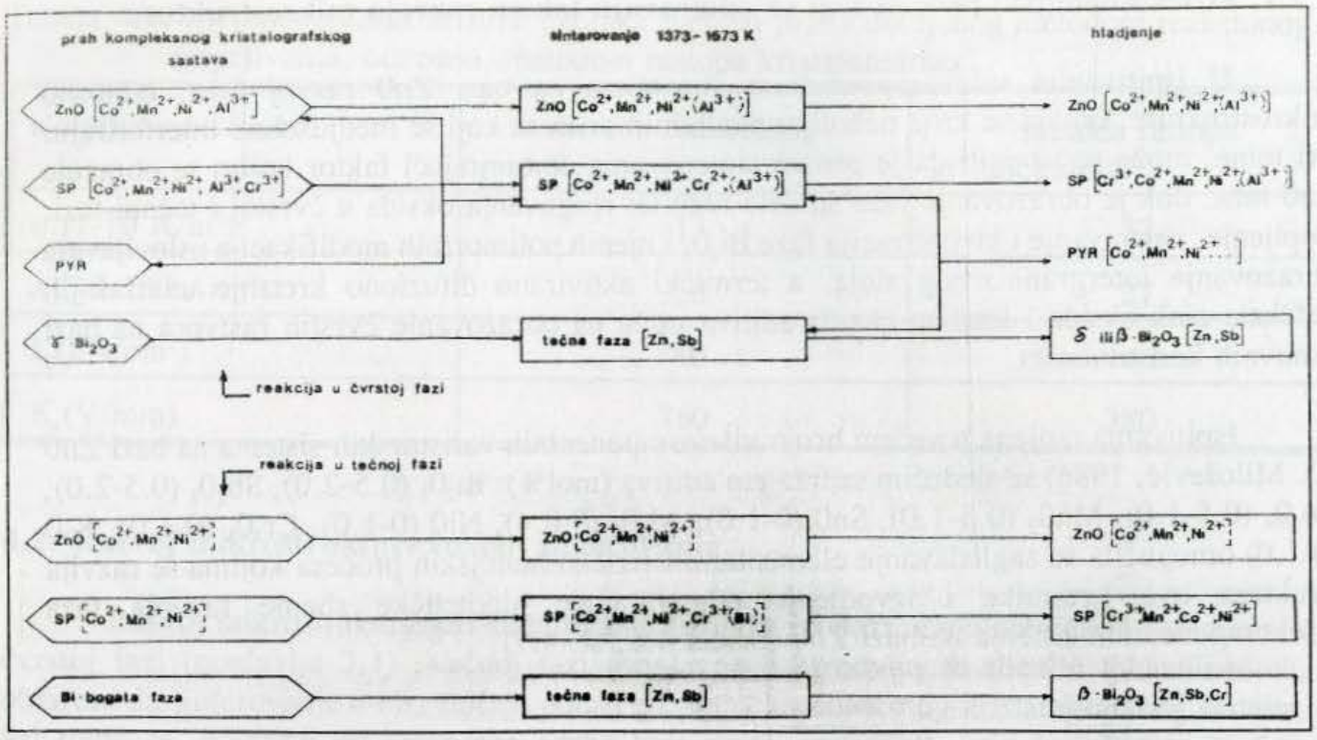
4.2.1. Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju tokom razvoja mikrostrukture

U ispitivanim višekomponentnim sistemima na bazi ZnO razvoj faza, odnosno mikrostrukture, odvija se kroz nekoliko paralelnih procesa koji se medjusobno interferiraju. Pri tome, može se usvojiti da je proces sinterovanja dominirajući faktor kojim se obrazuje ZnO faza, dok je obrazovanje faze spinela rezultat reagovanja oksida u čvrstoj i tečnoj fazi. Topljenje, isparavanje i kristalizacija faze Bi_2O_3 i njenih polimorfnih modifikacija uslovljavaju obrazovanje intergranularnog sloja, a termički aktivirano difuziono kretanje unutrašnjih defekata cink oksida i katjona oksida aditiva utiču na obrazovanje čvrstih rastvora na bazi osnovnih konstituenata.

Ispitivanja radjena u većem broju višekomponentnih varistorskih sistema na bazi ZnO (O. Milošević, 1986) sa sledećim sadržajem aditiva (mol%): Bi_2O_3 (0.5-2.0), Sb_2O_3 (0.5-2.0), Co_3O_4 (0.5-1.0), MnO_2 (0.5-1.0), SnO_2(0-1.0), Al_2O_3 (0-0.4), NiO (0-1.0), Cr_2O_3 (0-1.0), K_2O (0-1.0) omogućila su sagledavanje elementarnih fizičko-hemijskih procesa kojima se razvija struktura ove keramike i izvodjenje odgovarajuće hipotetičke sheme razvoja faza višekomponentnih sistema na bazi ZnO (tabela 4.5, sl. 4.7).

Tabela 4.5. Procesi koji se odigravaju u postupku dobijanja nelinearne keramike na bazi ZnO (O.Milošević, 1986)

Etape tehnološkog postupka	Fizičko-hemijski procesi
Sinterovanje (1323 - 1723K)	- fazna transformacija Bi_2O_3 u tečnu fazu - reakcija obrazovanja spinela izmedju faza pirohlora i ZnO (u sistemima na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi) - reakcija obrazovanja spinela (reakcija 4.2) - transformacija i rast zrna spinelne faze - difuzija jona Co^{2+},Mn^{2+},Al^{3+},Ni^{2+},Cr^{3+} u spinel - isparavanje (ili termičko razlaganje) Bi_2O_3 - sinterovanje ZnO (rast zrna) - difuzija Co^{2+}, Mn^{2+}, (Al^{3+}) i Ni^{2+} u zrno ZnO - kristalizacija Bi-faza tokom procesa hladjenja
Termički tretman nakon sinterovanja (673 - 1273K)	- fazna transformacija δ, $\beta \rightarrow \gamma$ - difuzija Zn_i do granice zrna i neutralizacija sa kiseonikom



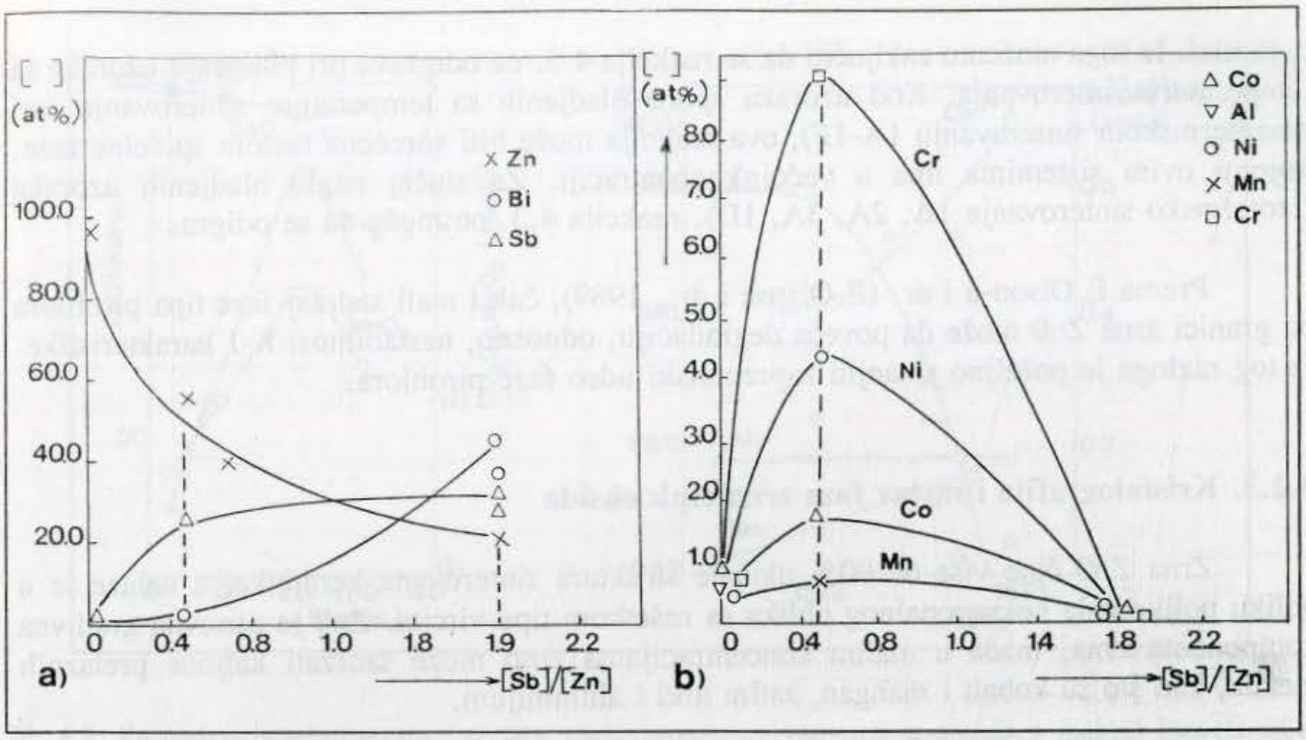
Sl. 4.7. Shema razvoja faza (mikrostrukture) u višekomponentnim varistorskim sistemima na bazi ZnO

Na osnovu prikazane sheme evidentno je da osnovnu mikrostrukturu obrazuju komponente ZnO, Bi_2O_3 i Sb_2O_3, koje ulaze u sastav konstituišućih faza (sl. 4.8). Sve ostale komponente koje se sreću u ispitivanim sistemima alternativnog sastava, a koje mogu biti kobalt, mangan, aluminijum, hrom, kalijum ili kalaj formiraju čvrste rastvore u okviru pomenutih faza ili odgovarajuća jedinjenja i na taj način više ili manje utiču na rezultujuće osobine nelinearne keramike. One pri tome u najvećoj meri supstituišu fazu spinela, o čemu svedoče maksimumi koncentracionih parabola aditiva za sastav koji odgovara fazi spinela.

Obzirom da su osnovne gradivne komponente ove faze cink i antimon, katjoni ostalih oksida koji ulaze u njen sastav (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) utiču na stabilizaciju ove faze, koja se u nelinearnoj keramici pomenutog sastava pojavljuje kao moderator rasta zrna, a obzirom na visoka izolaciona svojstva, utiče i na povećanje nelinearnosti u oblasti predproboja.

Komponente koje supstituišu zrno crnk-oksida - kobalt, mangan, aluminijum i nikal, pored toga što značajno utiču na provodnost cink-oksida (Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), imaju uticaj na visinu potencijalne barijere (Mn^{2+}) i rast zrna ZnO (Al^{3+}) kroz interakciju sa unutrašnjim defektima cink-oksida. Uslove i način pod kojima se odvija ova supstitucija moguće je kontrolisati (O.Milošević, 1986).

Komponenta bizmut-oksida obrazuje intergranularni sloj i odredjene kristalne strukture u njemu: β i δ-Bi_2O_3, tokom procesa sinterovanja, odnosno, γ-Bi_2O_3, nakon termičkog tretmana sinterovanih uzoraka.



Sl. 4.8. Osnovne gradivne komponente zrna ZnO, spinela i intergranularne faze (a), odnosno, koncentracioni profili aditiva u sistemima dobijenim reakcijom u čvrstoj fazi (b) (O.Milošević, 1986).

Zbog izuzetne složenosti ispitivanih varistorskih sistema, pre svega broja i vrste aditiva, njihove koncentracije, zatim čitavog niza uticajnih parametara, kao što su temperatura, vreme, brzine grejanja i hladjenja, atmosfera okoline i sl., sagledavanje elementarnih procesa koji se odigravaju tokom pojedinih etapa tehnološkog postupka dobijanja cink-oksidnih varistora, kao i njihovo egzaktno poznavanje, pruža mogućnost kontrole rezultujuće mikrostrukture, što sa aspekta električnih karakteristika znači dobijanje nelinearnih otpornika zahtevanih osobina.

4.2.2. Priroda reakcija izmedju oksida i faza

U reakcije, koje se odigravaju u čvrstoj i tečnoj fazi, eksplicitno se mogu izdvojiti reakcije obrazovanja spinela i pirohlora sa stehiometrijom prikazanom u Tabeli 4.2, za obrazovanje pirohlora na bazi Bi-Zn-Sb, odnosno reakcijom 4.2. za obrazovanje spinela.

Ovako obrazovana pirohlorna faza lako reaguje sa fazom ZnO pri čemu se obrazuje spinel i tečan Bi_2O_3. U sistemu koji ne sadrži Cr_2O_3, na visokim temperaturama može doći do reakcije 4.1. (J.Wong 1975, M. Inada, 1980), u kojoj Bi_2O_3 iz pirohlora biva potpuno zamenjen ekvivalentnom količinom ZnO iz matrice ZnO. Pri sporom hladjenju može doći do reakcije spinela sa tečnom fazom Bi_2O_3, pri čemu se reprodukuje pirohlor (reakcija 4.3.). Pri tome, čista spinelna faza lako reaguje sa tečnom fazom Bi_2O_3 uz obrazovanje reakcionih produkata reakcije 4.3, medjutim, spinel koji sadrži rastvorene komponente samo delimično reaguje sa tečnom fazom, pa otuda količina reprodukovanog pirohlora zavisi od vrste aditiva. Ova reakcija je takodje kontrolisana i rastom zrna spinelne faze. U sistemima na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi, faza tipa pirohlora nije identifikovana u rezultujućoj

keramici. Iz toga možemo zaključiti da se reakcija 4.3. ne odigrava pri hladjenju uzoraka sa temperature sinterovanja. Kod uzoraka sporo hladjenih sa temperature sinterovanja (pri neizotermskom sinterovanju 1A-1F), ova reakcija može biti sprečena rastom spinelne faze, koje u ovim sistemima ima u većoj koncentraciji. Za slučaj naglo hladjenih uzoraka (izotermsko sinterovanje 1A, 2A, 3A, 1D), reakcija 4.3. ne može da se odigra.

Prema E.Olson-u i dr. (E.Olsson i dr., 1989), čak i mali sadržaj faze tipa pirohlora na granici zrna ZnO može da poveća degradaciju, odnosno, nestabilnost K-J karakteristike. Iz tog razloga je poželjno smanjiti zapreminski udeo faze pirohlora.

4.2.3. Kristalografija i sastav faze zrna cink oksida

Zrna ZnO čine više od 90% ukupne strukture sinterovane keramike, a nalaze se u obliku polikristala heksagonalnog oblika sa rešetkom tipa vircita. ZnO je osnovna gradivna komponenta zrna, mada u malim koncentracijama zrno može sadržati katjone prelaznih metala, kao što su kobalt i mangan, zatim nikl i aluminijum.

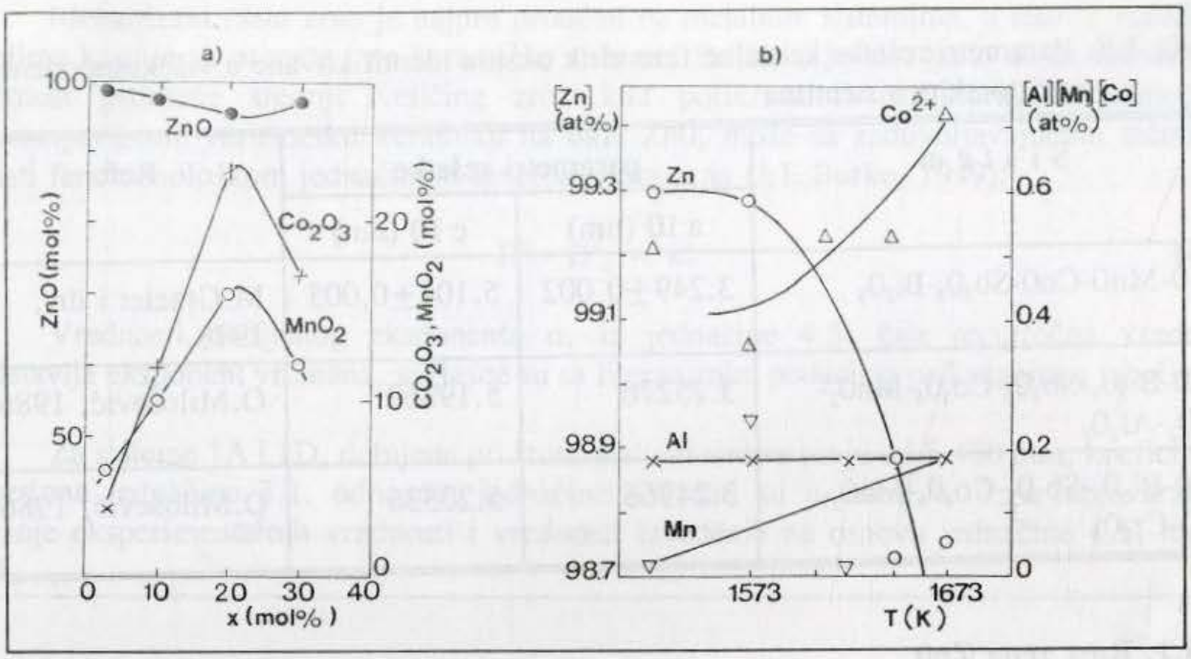
Koncentracija ovih oksida, odnosno njihovih katjona, u rešetki ZnO zavisi od količine aditiva polaznog praha, rastvorljivosti pojedinih oksida i uslova pod kojima se odvija ova supstitucija.

Obzirom na radijus jona Zn^{2+} (tabela 4.6), komponente kobalta, mangana, aluminijuma i nikla su sposobne da supstituišu rešetku ZnO, pa se ovo utvrdjuje u literaturi u širokom opsegu polaznog sastava (P.Williams i dr., 1980, Y.M. Chiang i dr., 1982, L.J.Bowen i dr., 1983).

Tabela 4.6. Jonski radijusi elemenata (10^{-1} nm)

Al^{3+}	0.56
Li^{+}	0.60
Ga^{3+}	0.63
Co^{2+}	0.72
Zn^{2+}	0.74
Mn^{2+}	0.80
In^{3+}	0.88
Bi^{3+}	0.95

Na sl. 4.9. prikazani su rezultati ispitivanja sastava zrna ZnO u sinterovanoj varistorskoj keramici u sistemima $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO_2-Cr_2O_3$ (M.Inada, 1978(a)), odnosno $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-Cr_2O_3-NiO-Al_2O_3$ (O.Milošević, 1986) u funkciji sadržaja aditiva i temperature sinterovanja. Očigledno je da komponenta cink oksida predstavlja više od 98 mol% strukture zrna, dok su ostale komponente na nivou od svega nekoliko atomskih procenata, zavisno od polaznog sastava i uslova dobijanja.



Sl. 4.9. Koncentracija substituenata ZnO faze višekomponentnog varistorskog sistema u funkciji koncentracije aditiva (M.Inada, 1978)(a), odnosno temperature sinterovanja (O.Milošević, 1986) (b).

U tabeli 4.7. prikazani su rezultati kvalitativne analize sastava zrna ZnO, faze spinela i intergranularnog sloja za uzorke na bazi prahova 1A-1F. Iako rezultati EPR analize ukazuju na prisustvo jona Mn^{2+} u rešetki zrna ZnO sistema 1A-1F, stepen supstitucije ZnO faze u ovim sistemima očigledno nije isti, pa pored komponente mangana, zrno ZnO sistema 1A supstituišu joni Co^{2+} i Ni^{2+} a, 1D-Co^{2+}. EDAX analiza uzoraka na bazi smeša 1B, 1C i 1F nije utvrdila prisustvo substituenata u rešetki ZnO.

Tabela 4.7. Komponente kristalnih faza u sinterovanoj keramici (T=1573K/60min) (O.Milošević i dr., 1989a)

kristalna faza		sistem				
		1A	1B	1C	1D	1F
zrna ZnO	osnovna	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	substituent	Mn,Co,Ni	-	-	Co	-
spinel	osnovna	Zn,Sb	Zn,Sb	Zn,Sb	Zn,Sb	Zn,Sb
	substituent	Cr,Mn,Co, Ni	Cr,Mn,Co,Ni	Cr,Mn,Co, Ni	Cr,Mn, Co,Ni	Cr,Mn, Co,Ni
tečna faza	osnovna	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
	substituent	Zn,Sb,Cr	Zn,Sb,Cr, Co,Ni	Zn,Sb,Cr	Zn,Sb, Cr	Zn,Sb, Cr

Konstante rešetki identifikovanog cink oksida prikazane su u tabeli 4.8, u kontekstu literaturnih podataka.

Tabela 4.8. Parametri rešetke kristalne faze cink oksida identifikovane u višekomponentnim varistorskim sistemima

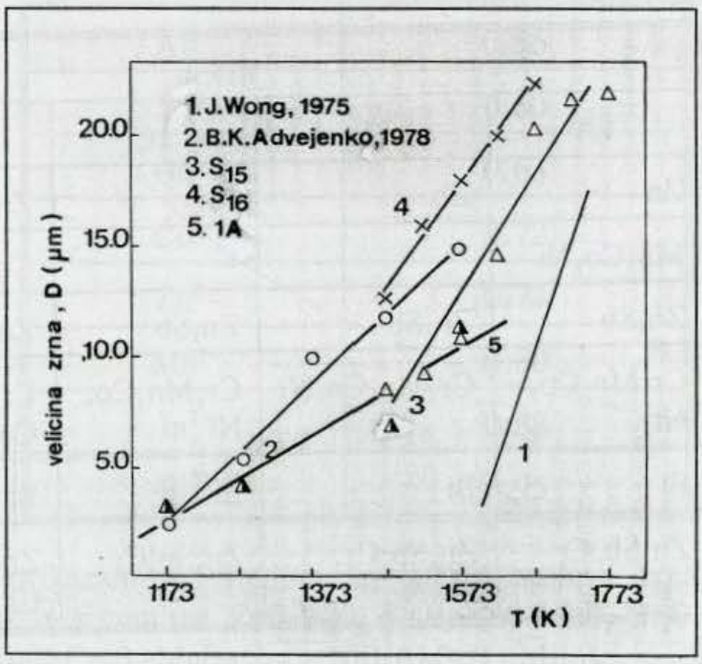
S i s t e m	parametri rešetke		Ref.
	a·10 (nm)	c·10 (nm)	
$ZnO-MnO-CoO-Sb_2O_3-Bi_2O_3$	3.249±0.002	5.104±0,005	M.Graciet i dr., 1978.
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-SnO_2-Al_2O_3$	3.25276	5.19869	O.Milošević, 1986
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3$	3.24966	5.20336	O.Milošević, 1986

4.2.3.1. Rast zrna ZnO

U višekomponentnim sistemima, na bazi ZnO, veličina zrna se može smatrati funkcijom početne veličine čestica, temperature i vremena sinterovanja, kao i udela faza koje utiču na rast zrna, a koje su takodje funkcije parametara procesa - temperature i vremena. Za konstantnu početnu veličinu čestica ova zavisnost se može izraziti na sledeći način:

$$D = \theta\,(T, t) \tag{4.4}$$

Posmatrano u funkciji temperature sinterovanja (kao dominirajućeg parametra u procesu rasta zrna), za interval temperatura u kome se ostvaruje značajna nelinearnost ova promena je skoro linearna, a koeficijent pravca linearne zavisnosti je funkcija sastava sistema (sl. 4.10).



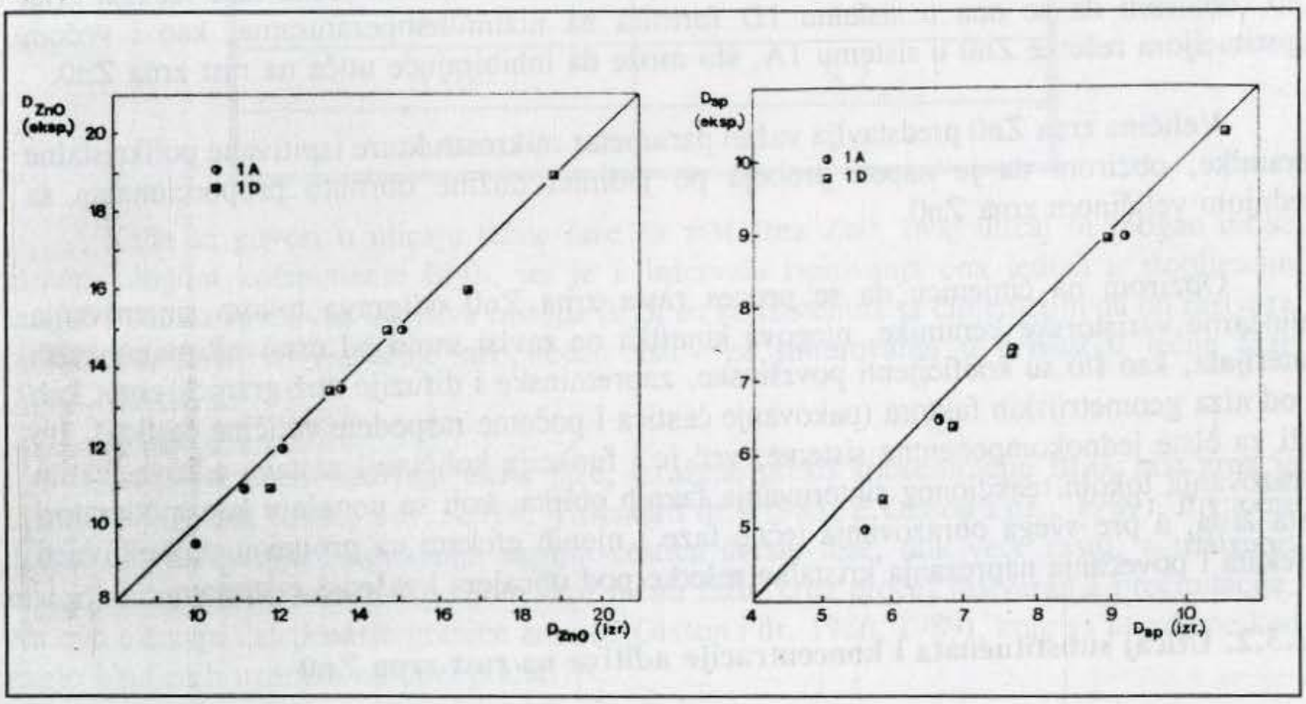
Sl. 4.10. Veličina zrna ZnO varistora prikazana u funkciji temperature sinterovanja

Mehanizam rasta zrna je najpre proučen na metalnim sistemima, a teorije razvijene na njima kasnije su prenete i na keramičke sisteme. Pri tome je utvrdjeno da se vremenska zavisnost promene srednje veličine zrna kod polikristalnih struktura, uključujući i višekomponentnu varistorsku keramiku na bazi ZnO, može sa zadovoljavajućom tačnošću opisati fenomenološkom jednačinom kinetike rasta zrna (J.E.Burke, 1949):

$$D^n - D^n_o = kt \qquad (4.5)$$

Vrednosti dobijenog eksponenta n, iz jednačine 4.5. čija recipročna vrednost predstavlja eksponent vremena, saglasne su sa literaturnim podacima prikazanim u tabeli 4.9.

Za sisteme 1A i 1D, dobijene pri izotermskom sinterovanju od 5-480 min, koeficijenti regresione jednačine 3.1. odnosno, jednačine 4.5 dati su u tabeli 4.10, a odgovarajuće slaganje eksperimentalnih vrednosti i vrednosti izvedenih na osnovu jednačine 4.5, na sl. 4.11.



Sl. 4.11. Poredjenje eksperimentalnih vrednosti i vrednosti veličina zrna ZnO (a) i spinela (b) izvedenih na osnovu korelacione jednačine 4.5.

Tabela 4.9. Vrednosti eksponenta n iz korelacione jednačine 4.5.

Sistem	n	Ref.
ZnO	3.00	T.K.Gupta i dr., 1968
ZnO+aditivi	6.00	J.Wong, 1976
ZnO+aditivi	2.8-5.58	O.Milošević i dr., 1983
Polikristalni materijali	2.67	D.J.Srolovitz i dr., 1983
ZnO+(0-75mol%Bi_2O_3)	5	T.Senda i dr., 1990

Tabela 4.10. Koeficijenti regresionih jednačina 3.1 i 4.5.

smeša	regr.jedn.	T_s(K)	n	uslovi sinterovanja
1A	3.1	1573	6.08	v_z=5K/min,kaljeni
	4.5	1573	6.89	v_z=0 ,kaljeni
	4.5	1473	6.73	" "
1D	3.1	1573	5.37	v_z=5K/min, kaljeni
	4.5	1573	4.97	v_z=0 , kaljeni
	4.5	1473	5.00	" "

Obzirom na vrednosti iz gornje tabele, veći rast zrna evidentan je u sistemu dobijenom koprecipitacijom aditiva (1D), u poredjenju sa sistemom dobijenim uparavanjem rastvora i suspenzija. Ovu činjenicu možemo povezati sa efektom tečne faze na rast zrna ZnO, obzirom da se ona u sistemu 1D formira na nižim temperaturama, kao i većom supstitucijom rešetke ZnO u sistemu 1A, što može da inhibirajuće utiče na rast zrna ZnO.

Veličina zrna ZnO predstavlja važan parametar mikrostrukture ispitivane polikristalne keramike, obzirom da je napon proboja po jedinici dužine obrnuto proporcionalan sa srednjom veličinom zrna ZnO.

Obzirom na činjenicu da se proces rasta zrna ZnO odigrava tokom sinterovanja nelinearne varistorske keramike, njegova kinetika ne zavisi samo od osnovnih parametara materijala, kao što su koeficijenti površinske, zapreminske i difuzije duž granice zrna, kao ni od niza geometrijskih faktora (pakovanje čestica i početne raspodele veličine čestica), što važi za čiste jednokomponentne sisteme, već je i funkcija količine i sastava aditiva, zatim obrazovanja tokom reakcionog sinterovanja faznih oblika, koji se ponašaju kao moderatori rasta zrna, a pre svega obrazovanja tečne faze i njenih efekata na promenu pokretljivosti defekata i povećanja naprezanja kristalne rešetke pod uticajem kvašenja rastopom.

4.2.3.2. Uticaj substituenata i koncentracije aditiva na rast zrna ZnO

Obzirom da se transport materijala tokom procesa sinterovanja ZnO izvodi mehanizmom difuzionog prenosa vakancija kiseonika i intersticijskih jona Zn_i (M.Takata i dr., 1976), za proces rasta zrna je od značaja proučiti uslove pod kojima je moguće uticati na koncentraciju defekata u ZnO. Ranije smo utvrdili da se na defektnu strukturu može uticati odgovarajućom supstitucijom jonima aditivnih oksida i kalcinacijom praha ZnO (O.Milošević 1986). Uticaj atmosfere, odnosno parcijalnog pritiska kiseonika ni u ovom slučaju ne treba zanemariti, obzirom da je sinterovanje ZnO intenzivnije u redukcionoj atmosferi (Lj.Kostić-Gvozdenović i dr., 1976; E.Djordjević, 1977).

Od ispitivanih uticaja substituenata, evidentno je da komponenta NiO ne utiče na rast zrna ZnO u intervalu temperatura sinterovanja do 1623K. Iznad ove temperature NiO se javlja kao inhibirajuća komponenta rasta zrna (O.Milošević i dr., 1983), pri čemu se odgovarajuće vrednosti veličine zrna u sistemu sa i bez NiO razlikuju za oko 4 μm. Obzirom da se na ovim temperaturama obrazuje faza spinela, uticaj komponente NiO bi se mogao povezati sa njegovim stabilišućim efektom na spinel.

Komponenta Al_2O_3 inhibirajuće utiče na rast zrna ZnO, što je pokazano na primeru sistema S_{15} i S_{16}. Pri tome se pretpostavlja da se formira čvrst rastvor aluminijuma u rešetki ZnO i da povećanje sadržaja Al_{Zn} u rešetki cink oksida ima za posledicu opadanje koncentracije Zn_i, odnosno kočenje rasta zrna mehanizmom difuzije intersticijskih jona cinka (M.Takata i dr., 1976). Ovakav efekat Al_2O_3 na rast zrna cink oksida kao viševalentnog substituenta je očekivan (W.G.Morris, 1973; M.Takata i dr., 1976), (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. Uticaj sadržaja Al_2O_3 na rast zrna cink oksida (T.K.Gupta, 1985)

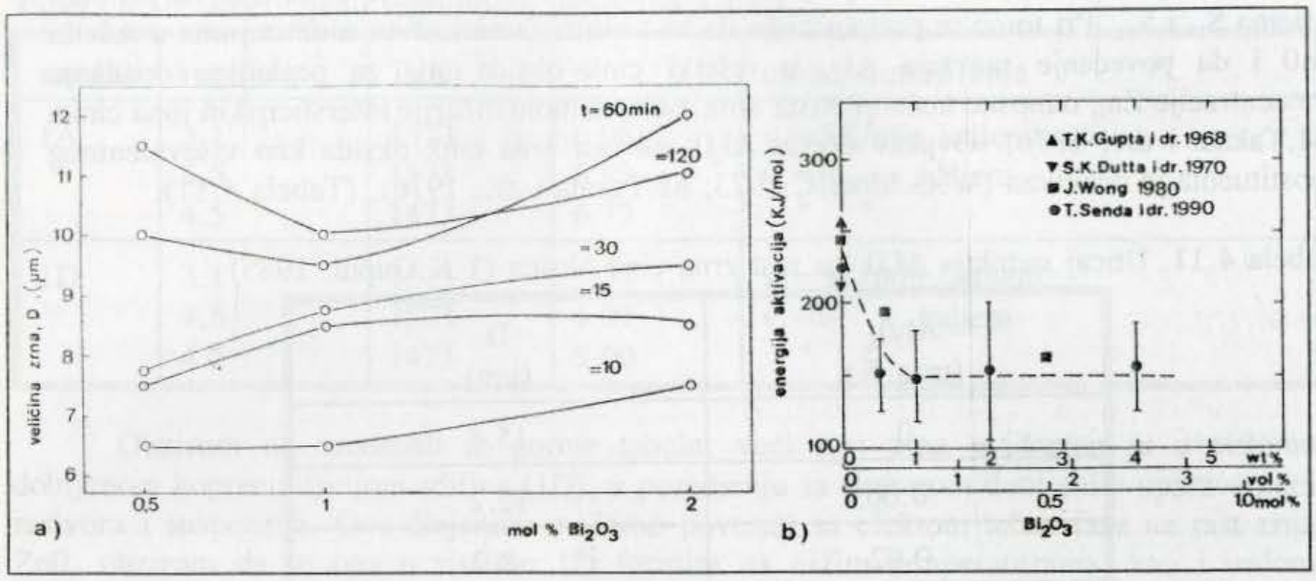
Al_2O_3 (mas.%)	D (μm)
0	15.4
0.005	12.2
0.02	8.7
0.10	8.2
1.0	7.0

Kada se govori o uticaju tečne faze na rast zrna ZnO, ovaj uticaj bi mogao da se zameni ulogom komponente Bi_2O_3, jer je u intervalu ispitivanja ona jedina u stopljenom stanju. Poznata agresivna svojstva rastopa Bi_2O_3 su konzistentna sa činjenicom da on rastvara cink-oksid, čime se ostvaruje neophodan uslov za sinterovanje u prisustvu tečne faze (W.G.Morris, 1973).

Sa povećanjem sadržaja tečne faze, izražene preko koncentracije Bi_2O_3 rast zrna je intenzivniji (M.M.Ristić, i dr., 1984, T.Senda i dr., 1985, E.Olsson i dr., 1989). Pri tome dolazi do rastvaranja i nestajanja manjih čestica čvrste faze, dok veće rastu, a transport materijala se odvija brzom difuzijom kroz tečnu fazu, kroz proces rastvaranja-precipitacija. Na ovo ukazuju i stepenaste granice zrna (E.Olsson i dr. 1986, 1989), koje su utvrdjene kod naglo hladjenih uzoraka na bazi praha 1A.

Ako se, medjutim, podje od činjenice da je rast zrna intenzivniji u prisustvu tečne faze, samo povećanjem koncentracije Bi_2O_3 u sistemu ne može se uticati na rast zrna ZnO na prethodno opisan način, obzirom da povećana koncentracija Bi_2O_3 utiče i na obrazovanje drugih konstituenata mikrostrukture - poroznosti, koja je sa aspekta električnih karakteristika nepoželjna. Odgovarajuće povećanje teorijske poroznosti sa povećanjem sadržaja tečne faze direktno je povezano sa visokim naponom pare oksida bizmuta već na temperaturama iznad 1273K.

Uticaj koncentracije Bi_2O_3 na rast zrna ZnO u sistemima na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi (1A, 2A i 3A)(Sl. 4.12) nije izrazit i sa porastom koncentracije Bi_2O_3 dolazi do neznatnog porasta srednje veličine zrna. Pri tome, razlike u veličini zrna ZnO su uočljivije pri kraćem vremenu sinterovanja. Sa produženim vremenom sinterovanja, veća koncentracije Bi_2O_3 utiče i na povećanje poroznosti (T.Senda i dr., 1990) što bi trebalo da inhibira dalji rast zrna. Za slučaj ispitivanih sistema 1A, 2A i 3A, sa povećanjem sadržaja Bi_2O_3 raste udeo spinelne faze u višefaznoj ZnO keramici, čiji udeo raste i sa povećanjem vremena sinterovanja, tako da je ona dominirajući faktor koji reguliše rast zrna.



Sl. 4.12. Veličina zrna ZnO u funkciji koncentracije Bi_2O_3(a), odnosno, energija aktivacije rasta zrna ZnO u funkciji koncentracije Bi_2O_3 (T.Senda i dr., 1990)(b)

Sa dijagrama zavisnosti energije aktivacije od sadržaja Bi_2O_3 u sistemima na bazi ZnO (sl. 4.12b), može se videti da veoma mali dodatak Bi_2O_3 oksidu cinka utiče na opadanje vrednosti energije aktivacije rasta zrna ZnO, posle čega ova vrednost postaje konstantna i nezavisna od količine Bi_2O_3 u ispitivanom intervalu do aproksimativno 1 mol%. To ukazuje na činjenicu, da pored difuzije u tečnoj fazi i drugi mehanizmi, kao što je reakcija na granici zrna, utiču na rast zrna ZnO (T.Senda i dr., 1990). U slučaju ispitivanih sistema, to bi bila reakcija formiranja i transformacije spinelne faze.

4.2.3.3. Uticaj početne veličine čestica praha

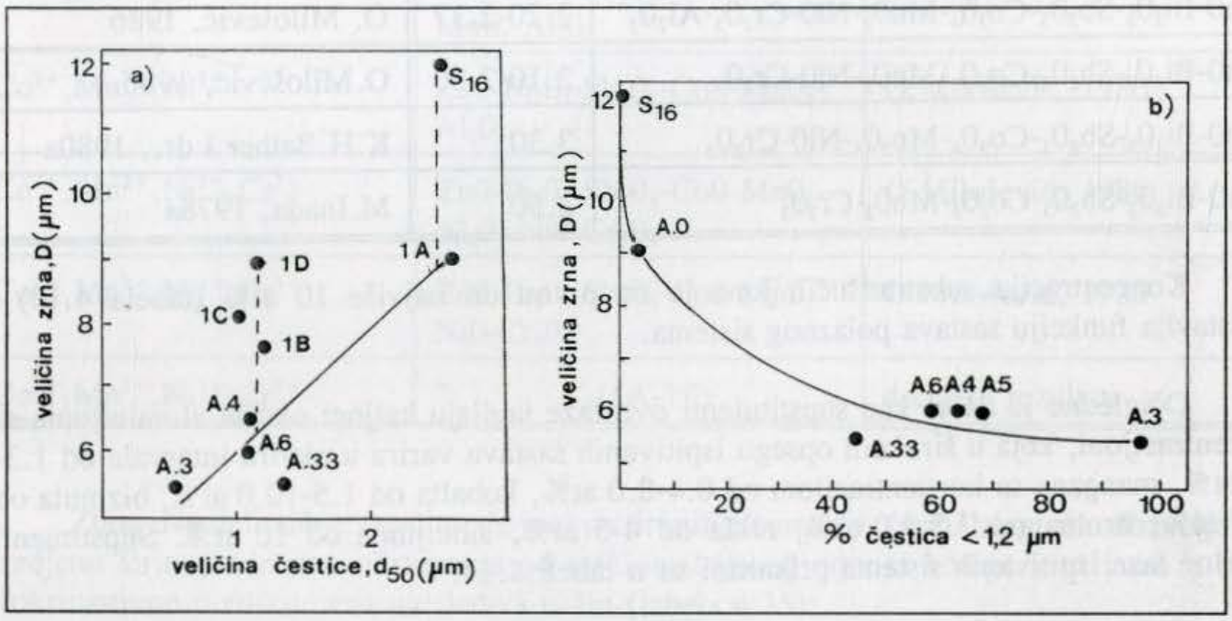
Dobijeni rezultati su pokazali da uslovi mehaničke aktivacije praha 1A, prema uslovima iz tabele 2.5. utiču na raspodelu veličina čestica u prahu i srednju veličinu čestice.

Rezultati mikrostrukturnih ispitivanja su pokazali da sa opadanjem srednje veličine čestice praha, opada i srednja veličina zrna ZnO. Na sl. 4.13 prikazana je zavisnost veličine zrna ZnO od srednje veličine čestice polaznog praha, odnosno, zavisnost srednje veličine zrna ZnO od procenta submikronske granulacije analiziranih prahova. Pri tome se može primetiti da za sistem 1A, sa opadanjem srednje veličine čestice praha, veličina zrna ZnO opada skoro pravolinijski. U ovom sistemu, pri mehaničkom tretmanu praha koji vodi ka dobijanju čestica reda 1 μm, veličine zrna su oko 6 μm. To ukazuje na činjenicu da mehanička aktivacija praha utiče na povećanje reaktivnosti sistema unošenjem velike koncentracije defekata pri mehaničkom tretmanu, ali se ova reaktivnost prevashodno odnosi na stepen reagovanja izmedju komponenti i ubrzava reakcije na granici čestica (formiranje spinela, reakcije u tečnoj fazi).

To što se, za istu početnu veličinu čestice sistema 1A (A.0) i praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi (S_{16}) dobijaju zrna ZnO u sinterovanoj keramici od 9, odnosno 12μm,

može se objasniti različitim mehanizmima rasta zrna u jednom, odnosno, drugom sistemu usled prisustva faze na granici zrna. Naime, veća koncentracija spinela, evidentna kod uzoraka 1A utiče na kočenje rasta zrna ZnO, ali i na uniformniju raspodelu veličina zrna.

U uzorcima na bazi praha 1D, kao što smo videli ranije, niža je temperatura pojave tečne faze, pa veličine zrna od oko 9 μm (na 1473K), pri početnoj veličini čestica od 1.2 μm, mogu se povezati sa efektom tečne faze na rast zrna. Prisustvo tečne faze, pored toga, ima uticaja i na dobijanje izuzetno uniformne raspodele veličina zrna ZnO i spinela u ovom sistemu.



Sl. 4.13. Zavisnost srednje veličine zrna ZnO od srednje veličine čestica praha (a), odnosno od udela submikronske granulacije u prahovima (b)(T_s = 1473K)

4.2.4. Kristalografija i sastav spinelne faze

Kombinovanjem eksperimentalnih tehnika odredjivanja sastava i faznog oblika sistema, utvrdjeno je da čestice veličine nekoliko mikrona, koje su pretežno locirane u oblasti granica zrna, predstavljaju spinelnu fazu. Rezultati ispitivanja svetlosnim i skening elektronskim mikroskopom utvrdili su veliku gustinu spinela diskontinualno rasporedjenih na granicama zrna. Ovo ukazuje na verovatno stapanje čestica spinela sa granicom zrna tokom procesa sinterovanja, što, sa aspekta ukupne površinske energije sistema, sprečava dalju migraciju granice. Na taj način, spinelna faza predstavlja inhibitor rasta zrna, odnosno sprečava njegov diskontinualni rast i utiče na homogenu raspodelu mikrostrukture.

Rezultati ispitivanja su pokazali veću koncentraciju spinelne faze u uzorcima na bazi praha dobijenog reakcijama u tečnoj fazi (1A, 1D). Pri tome je evidentno da sa porastom vremena sinterovanja u ispitivanim sistemima dolazi do transformacije spinelne faze, iz lančanih oblika u zrna, homogeno rasporedjena na granicama zrna ZnO.

Kvalitativna analiza je pokazala da su osnovne gradivne komponente ove faze cink i antimon u koncentraciji do 80%, pri čemu njihov medjusobni odnos varira (tabela 4.12) i predstavlja funkciju sastava sistema i načina obrazovanja spinelne faze.

Tabela 4.12. Sastav spinelne faze prikazan preko odnosa osnovnih gradivnih komponenti

Sistem	Zn/Sb	Ref.
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$	2.20-2.37	O. Milošević, 1986
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-NiO-Cr_2O_3$	2.10-2.20	O.Milošević, 1986
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-Mn_2O_3-NiO-Cr_2O_3$	3.30	K.H.Bather i dr., 1980a
$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$	3.50	M.Inada, 1978a

Koncentracija substituišućih jona je na nivou do najviše 10 at% (tabela 4.13) i predstavlja funkciju sastava polaznog sistema.

Očigledno je da se kao supstituienti ove faze javljaju katjoni oksida aluminijuma sa koncentracijom, koja u širokom opsegu ispitivanih sastava varira u okviru intervala od 1.3-4.3 at%, mangana sa koncentracijom od 0.4-8.0 at%, kobalta od 1.5-10.0 at%, bizmuta od 0.07 at%, hroma od 7.5-9.0 at%, nikla od 4-5 at%, silicijuma od 10 at%. Supstituenti spinelne faze ispitivanih sistema prikazani su u tabeli 4.14.

Tabela 4.13. Semikvantitativna EDAX analiza spinelne faze u sinterovanoj varistorskoj keramici

Ref. / at%	A.T.Santhanam i dr., 1979	K.H.Bather i dr., 1980a	O.Milošević, 1986
Zn	54	63.5	56-58
Sb	17	19.1	24-26
Mn	8	2.2	0.3-2.0
Co	10	2.6	1.4-1.8
Si	10	-	-
Cr	-	7.5	8.0-9.0
Ni	-	5.1	4.0-4.5
Al	-	-	1.3-4.3
Bi	-	-	0-0.7

Tabela 4.14. Supstitucija spinelne faze

Supstituenti	Sistem	Ref.
Co^{2+}	$ZnO-MnO-CoO-Sb_2O_3-Bi_2O_3$	M.Graciet i dr., 1978,1980
$Co^{2+},Mn^{2+},Mn^{3+},Ni^{2+},Cr^{3+}$		K.H.Bather i dr., 1980a
Co^{3+},Mn^{2+},Cr^{3+}	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$	M.Inada, 1978a
$Co^{2+},Mn^{2+},Al^{3+},Ni^{2+}$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-Al_2O_3$	O.Milošević, 1986
Co^{2+},Mn^{2+},Al^{3+}	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO_2-Al_2O_3$	O.Milošević, 1986
$Co^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Cr^{3+}$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO_2-Al_2O_3-NiO-Cr_2O_3$	O.Milošević, 1986
$Co^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Cr^{3+}$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-CoO-MnO_2-NiO-Cr_2O_3$	O.Milošević, 1986
$Co^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Cr^{3+}$	" " (1A-1F)	dobijeni rezultati

Zbog ove delimične supstitucije jonima drugih elemenata, formula spinela dozvoljava odredjenu širinu, odnosno odstupanje od stehiometrijskog odnosa komponenti i može biti aproksimativno predstavljena na sledeći način (tabela 4.15):

Tabela 4.15. Aproksimativna formula spinelne faze u nekoliko ispitivanih sistema

formula	sistem	ref.
$Zn_{2,1}Co_{0,02}Sb_{0,7}O_4$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-MnO-CoO$	M.Graciet i dr., 1978, 1980
$Zn_{1,91}Ni_{0,15}Co_{0,08}Mn_{0,07}Cr_{0,23}Bi_0Sb_{0,57}O_4$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnCO_3-NiO-Cr_2O_3$	K.H.Bather i dr., 1980
$Zn_{1,6}Ni_{0,12}Co_{0,04}Mn_{0,08}Cr_{0,24}Bi_{0,01}Sb_{0,75}O_4$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3$	O.Milošević, 1986
$Zn_{1,58}Ni_{0,12}Co_{0,05}Mn_{0,06}Cr_{0,24}Bi_{0,005}Sb_{0,7}Sl_{0,052}O_4$	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$	O.Milošević, 1986

Konstante rešetki identifikovanih spinelnih struktura kreću se u intervalu od 8.54-8.60·10^{-1}nm, što je sa aspekta varistorskih sistema alternativnog sastava (tabela 4.16) u okviru literaturnih podataka.

Tabela 4.16. Konstante rešetki spinelne faze u varistorskoj keramici

$a \cdot 10^{-1}$(nm)	ref.
8.601±0.001	J.Wong, 1975
8.56	A.T.Santhanam i dr., 1979
8.56±0.01	K.H.Bather i dr., 1980a
8.58	M.Graciet i dr., 1978, 1980
8.60	K.K.Hristiforov i dr., 1980
8.5716 (15)	O.Milošević, 1986
8.5779 (4)	O.Milošević, 1986
8.5371 (10)	S_{11} (dobijeni rezultati)
8.5466	S_{16} (dobijeni rezultati)
8.58	Teorijski (M.Inada, 1978a)

4.2.5. Kristalografija i sastav intergranularne faze

U intergranularnoj oblasti identifikovane su faze tipa pirohlora i δ, odnosno β-Bi_2O_3, za uzorke na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi, odnosno β-Bi_2O_3, za uzorke na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi. Evidentno je da je sastav tečne faze funkcija polaznog sastava i uslova dobijanja, pa se identifikovane faze mogu posmatrati u kontekstu literaturnih podataka:

(i) Pirohlorna faza je utvrdjena u širokom opsegu sastava varistorskih sistema, što se može videti iz tabele 4.17.

Rezultati ispitivanja strukture (J.D.Hardner i dr., 1972) indiciraju da pirohlorna faza izolovana u varistorskoj keramici odgovara tipu pirohlora sa deficitom anjona kiseonika, stehiometrije $Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6$.

(ii) U višekomponentnom varistorskom sistemu sa osnovnim sastavom ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2 identifikovana je modifikacija δ-Bi_2O_3 sa konstantama rešetke koje variraju zavisno od prisutnih aditiva i iznose $a = 5.455 \cdot 10^{-1}$ nm, kada se osnovnom sastavu pridodaju komponente SnO_2 i Al_2O_3 (O.Milošević, 1986), odnosno $a = 5.495 \cdot 10^{-1}$ nm, kada se osnovnom sastavu dodaju komponente NiO i Cr_2O_3(S_{16}).

(iii) Tetragonalna faza β-Bi_2O_3 (M.Graciet i dr., 1978, M.Inada, 1978a) sa parametrima rešetke $a = 10.93 \cdot 10^{-1}$ nm i $c = 5.63 \cdot 10^{-1}$ nm, formira se u širokom opsegu sastava u trojnom sistemu Bi_2O_3-ZnO-Sb_2O_3. Način hladjenja i dodavanje Sb_2O_3 jako utiče na obrazovanje ove faze. Sadržaj rastvorene komponente ZnO, koji iznosi do 5 mol% u čistom β-Bi_2O_3, povećava se sa dodatkom male količine Sb_2O_3. Na sadržaj rastvorenih

komponenti može se uticati i načinom hladjenja. Obrazovanje ove faze je znatno olakšano u atmosferi Bi_2O_3 kao posledica nestehiometrije β-oblika (čist oblik je stehiometrije Bi_2O_{3-x} (J.W. Medernach i dr., 1978)). Obzirom da je intergranularna oblast obogaćena atmosferom Bi_2O_3 tokom sinterovanja, ova faza se, iako metastabilna, lako obrazuje u keramici (S_{16},1A,1B,1C,1D,1F).

Kvalitativna analiza intergranularne faze uzoraka na bazi smeša 1A,1B,1C,1D,1F pokazala je, pored bizmuta, i koncentracione pikove cinka, antimona i hroma (Tabela 4.7). To je u saglasnosti sa literaturnim podacima o stabilišućem efektu aditiva na formiranje β-polimorfa.

(iv) kubni oblik γ-Bi_2O_3. Prema literaturnim podacima ova faza je oblika Bi_2O_{3+x} (L.P.Fomčenkov i dr., 1974) i smatra se da ima višak kiseonika x = 0.04-0.37. Rentgenska ispitivanja ukazuju na moguće prisustvo ove faze u sistemu S_{11}, a dosadašnja ispitivanja su potvrdila prisustvo ove faze u uzorcima termički tretiranim u atmosferi kiseonika (O.Milošević, 1988).

Tabela 4.17. Faze tipa pirohlora identifikovane u sinterovanoj varistorskoj keramici

Sistem ZnO + oksidi elemenata	Formula pirohlora	Parametar rešetke a·10 nm	Ref.
Bi,Sb	idealan pirohlor	10.5	J.Wong, 1975
Bi,Sb,Co,Mn,Sn	$Bi_2Zn_{1.33}Sb_{0.67}O_6$	10.48±0.002	J.Wong, 1975
Bi,Sb,Co,Mn,Cr	$Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$	10.45	M.Inada, 1978, 1980
	$Bi_{1.4}Mn_{0.4}Zn_{0.7}Sb_{1.5}O_7$ $Bi_{0.6}Mn_{0.4}Zn_{1.2}Sb_{1.8}O_7$	10.46±0.01	M.Graciet i dr., 1978, 1980
Bi,Sb,Co,Mn,Si	$Bi_2Zn_{1.33}Sb_{0.67}O_6$	10.42	A.T.Santhanam i dr., 1979
Bi,Sb,Co,Mn	-	10.40	K.K.Hristiforov i dr., 1980
Bi,Sb,Co,Mn,Ni, Cr,Al	$Bi_{1.16}Zn_{0.51-1.16}$ $Sb_{0.87-0.94}O_6$		O.Milošević, 1986
Bi,Sb,Co,Mn,Ni,Cr	$Bi_{1.26-1.38}Zn_{0.52}$ $Sb_{0.81-0.9306}O_6$		O.Milošević, 1986
		10.160(4) 10.440	S_{11} S_{11}

4.3. Korelacija mikrostruktura - električne osobine

Zahtev za korektnim definisanjem mikrostrukture ZnO varistora potiče od njene izrazite korelacije sa strujno-naponskim karakteristikama. Pri tome, napon proboja je obrnuto proporcionalan srednjoj veličini zrna ZnO, dok su nelinearnost, napon po barijeri i struja curenja posledice specifične interakcije intergranularne oblasti odredjenog sastava i fenomena granice zrna. Stabilnost varistora, odnosno njegov stepen iskorišćenja i vek trajanja, zavise od homogenosti strukture i raspodele konstituenata unutar keramike, uključujući prisustvo pora i fazni sastav.

Pri tome, tzv, funkcionalna mikrostruktura, tj. konsituenti mikrostrukture koji imaju direktan uticaj na mehanizme provodjenja su sledeći (E.Olsson i dr., 1989):

(i) zrna ZnO supstituisana katjonima aditiva, koja su odgovorna za provodnost materijala u oblasti termičkog proboja;

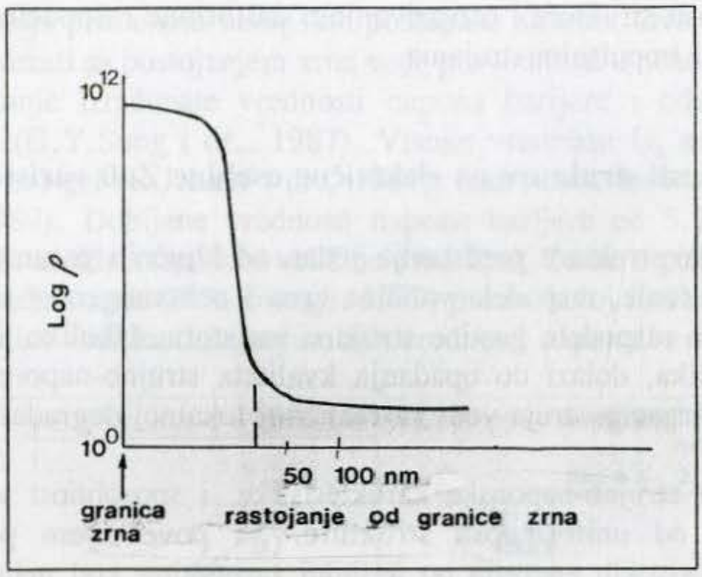
(ii) medjupovršina zrna ZnO/granica zrna, koja obezbedjuje barijeru provodjenju i utiče na povećanje nelinearnih karakteristika. Napon proboja svake individualne granice zrna (medjupovršine) zavisi od strukture te površine (J.Wong, 1975). Na taj način, tip medjupovršine (granice zrna) utiče na električne karakteristike, ali isto tako utiče i veličina zrna ZnO, kao i raspodela veličina zrna, obzirom da ona determiniše broj prisutnih barijera;

(iii) trodimenzionalna mreža Bi-bogatih faza, koja je smeštena u oblasti izmedju nekoliko granica zrna ZnO. Ova mreža Bi-bogatih faza omogućuje dodatne puteve provodjenju, koji izbegavaju barijere na granici zrna ZnO, i na taj način utiču na provodjenje u oblasti predproboja. Provodnost ove mreže je determinisana faznim sastavom, tj, prisustvom odredjenih polimorfa Bi_2O_3 faze u njoj (O.Milošević, 1986). Spinelna faza, takodje, svojim visoko izolacionim osobinama doprinosi povećanju otpornosti intergranularnog sloja, te tako indirektno utiče na električne karakteristike. Prema nekim autorima (T.Takemura i dr., 1986) ona kompenzuje naprezanja na granici zrna izazvana faznim transformacijama Bi_2O_3 faze i na taj način utiče na povećanje nelinearnih karakteristika. Dobijanje malih vrednosti struja curenja u uzorcima na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi (1A) (<1 $\mu A/cm^2$, prilog 3) mogu se povezati sa povećanjem otpornosti intergranularne faze usled veće koncentracije čestica spinela, što utiče na povećanje koeficijenta nelinearnosti u oblasti pretproboja.

Poznato je da osnovu mikrostrukture čine zrna ZnO nastala u procesu sinterovanja. Tokom ovog procesa, termički aktivirana difuzija dovodi do takvog rasporeda unutrašnjih defekata i substituenata cink oksida da oblast u blizini granice postaje visoko izolaciona, $\rho_{gr} \sim 10^{10}$ Ωm, dok unutrašnjost zrna postaje visokoprovodna, $\rho_u \sim 10^{-2}$ - 10^{-1} Ωm, što rezultira u naglom padu otpornosti (M.Matsuoka, 1971a; W.G.Morris, 1973; L.M.Levinson i dr., 1975; P.R.Emtage, 1977; K.Eda, 1978; P.L.Hower i dr., 1979; T.K.Gupta, 1985) kada se ide od granice zrna ka unutrašnjosti na rastojanju od $5\text{-}10 \cdot 10^{-8}$ m (Sl. 4.14).

Ova oblast visoke otpornosti je poznata kao ispražnjen sloj, koji postoji na obe granice susednih zrna cink-oksida (P.R.Emtage, 1977; P.L.Hower i dr., 1979) i bogat je jonima bizmuta i antimona, dok je unutrašnjost zrna bogata jonima kobalta, mangana, nikla i sl.

Aktivnost varistora, kao što je to već ranije prikazano, nastaje kao rezultat prisustva ovih ispražnjenih slojeva na susednim granicama zrna, a pad napona koji se javlja pri dodavanju spoljnjeg napona poznat je kao napon barijere, U_b, i reda je 2-4 V/granici zrna (D.Uskoković i dr., 1984).



Sl. 4.14. Promena otpornosti zrna cink-oksida prikazana u funkciji rastojanja od granice zrna (T.K.Gupta, 1985)

Polazeći od strujno-naponske karakteristike i mehanizama obrazovanja potencijalne barijere, kao i od mehanizama formiranja mikrostrukture (poglavlje 4.2), pri projektovanju cink-oksidnih varistora uočava se nekoliko karakterističnih tačaka kojima je moguće uz odgovarajuće uslove upravljati.

U oblasti označenoj kao oblast predproboja strujno-naponska karakteristika je funkcija temperature. Prisustvo pokretnih nosilaca naelektrisanja sposobnih da ekscituju i pri veoma malim energijama aktivacije, utiče na visinu obrazovane potencijalne barijere, porast struje curenja i opadanje koeficijenta nelinearnosti u ovoj oblasti. To nameće potrebu kontrole sastava mikrostrukturnih konstituenata i korišćenje polaznog praha visoke čistoće i male koncentracije defekata. Sa aspekta zrna ZnO, prethodna kalcinacija praha cink-oksida, namenska supstitucija rešetke, kontrolisana brzina hladjenja sa temperature sinterovanja, kao i naknadni termički tretman sinterovanih uzoraka omogućuje kontrolu defekata u zrnu ZnO. Sa aspekta intergranularne faze, zahtevi za dobijanjem visokootpornog intergranularnog sloja postižu se kroz kontrolu polimorfnih transformacija Bi_2O_3 u intergranularnoj fazi i namensku sintezu i stabilizaciju γ-oblika. (O.Milošević i dr., 1988).

Visok stepen nelinearnosti u oblasti proboja javlja se kao posledica homogenosti granica zrna i homogene raspodele potencijalnih barijera u pravcu delovanja polja. Zbog ovoga, kao i sa aspekta degradacionih pojava, veoma je značajno ostvarivanje homogene strukture. Primenom tehnologija reakcija iz rastvora, umesto konvencionalne metode mehaničkog mešanja može se ostvariti homogena raspodela faza, odnosno substituenata unutar faza, kao i odgovarajuća kontrola faznog sastava, pre svega sadržaja i raspodele spinelne faze kao moderatora rasta zrna. Tehnikom hladnog i toplog izostatskog presovanja ostvaruje se ravnomerna raspodela pritiska presovanja, što se takodje odražava na homogenost sinterovanih uzoraka (P.Kostić i dr. 1986).

Kontrolisanje defektne strukture i provodnosti ZnO značajna je činjenica koja utiče na oblik strujno-naponske karakteristike u oblasti termičkog proboja. Osim toga, zbog same prirode efekata termičkog proboja kao i zbog korelacije koja postoji izmedju energije destrukcije varistora i uniformnosti sistema (K.Eda, 1984), i u ovoj oblasti se nameće potreba za kontrolom homogenosti strukture i ostvarivanjem uniformne raspodele termalne energije izazvane naizmeničnim i impulsnim strujama.

4.3.1. Uticaj uniformnosti strukture na električne osobine ZnO varistorske keramike

Uniformnost mikrostrukture predstavlja jedan od ključnih parametara koji utiče na stabilnost varistora. Pri tome, raspodela veličina zrna i nehomogenost električnih barijera imaju drastičan uticaj na raspodelu gustine struje u varistoru. Ukoliko je distribucija ovih lokalnih parametara velika, dolazi do opadanja kvaliteta strujno-naponske karakteristike, odnosno, ova lokalna varijacija struja vodi ka različitoj lokalnoj degradaciji.

Pored stabilnosti strujno-naponske karakteristike, i sposobnost varistora da izdrži visoke energije zavisi od uniformnosti strukture. Sa povećanjem površine elektrode sposobnost izdržavanja visokih energija po jedinici zapremine kod nehomogenih uzoraka opada (K.Eda, 1984).

4.3.1.1. Uticaj raspodele veličina zrna na električne osobine

Obzirom da se na temperaturama iznad 1173K rast zrna odvija sa tečnom fazom, raspodela veličina zrna može se prikazati log-normalnom raspodelom (J.Wong, 1976; K.H.Bather i dr., 1980 b). Ovakva raspodela javlja se sa malim devijacijama za sadržaj $Bi_2O_3 < 1$ mol% i uslove sinterovanja ispod 1600K.

Ako se prihvati činjenica da je napon barijere najznačajniji pad napona u strukturi, tada napon proboja može biti definisan iz mikrostruktrue kroz relaciju (J.Wong, 1976):

$$U = U_b \circ \bar{b} \qquad (4.6)$$

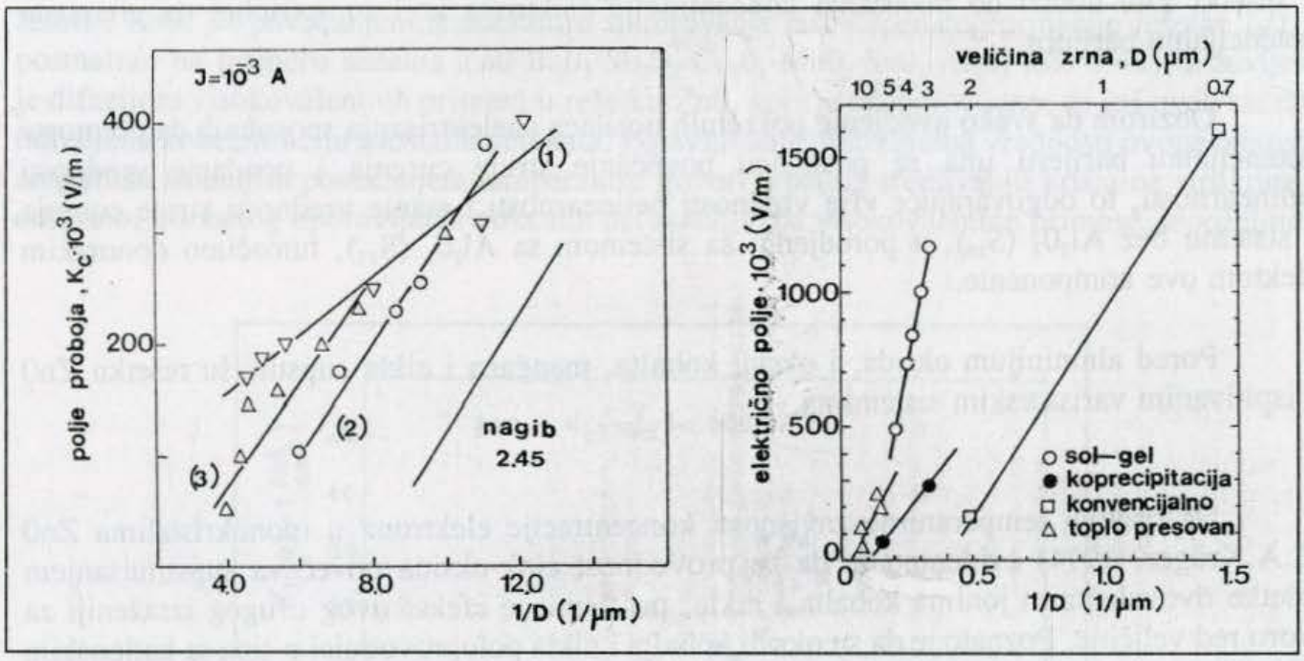
gde je $\bar{b}$ prosečan broj intergranularnih barijera po jedinici dužine (1 mm). Kako je veličina zrna polikristalne matrice ZnO veća od debljine granice zrna sa faktorom 10^3, tada je $\bar{b} \sim 1/D$, pa imamo:

$$U = U_b/D \qquad (4.7)$$

Na taj način veličina zrna manifestuje svoj efekat na napon proboja. Kako je pri konvencionalnom sinterovanju veličina zrna kontrolisana promenom temperature i vremena, to omogućuje kontrolu napona proboja kroz praćenje fenomena rasta zrna tokom sinterovanja. Za ograničen opseg veličina zrna ZnO, zavisnost $U = f(1/D)$ predstavlja pravu liniju (Sl. 4.15) sa nagibom U_b.

Vrednosti napona barijere u sistemima dobijenim reakcijom u čvrstoj fazi kreću se od 3.2-3.6V (S_{15}, S_{16}). Kod sistema dobijenih hemijskom sintezom praha evidentne su više vrednosti napona barijere koje se u nekoliko ispitivanih sistema kreću od 4-7V(1A), odnosno,

3-6V(1D) (prilog 3). Prosečna vrednost napona barijere po granici zrna, prikazana na sl. 3.51 kao nagib prave K=f(1/D)(J.Wong, 1976), je 5-6V, za uzorke dobijene na bazi praha A.0, sinterovane na 1473 i 1573K i za uzorke dobijene iz prahova A.3-A.5 sinterovane na 1473K. Mnogo veće vrednosti napona barijere u sistemima dobijenim reakcijom u tečnoj fazi mogu se povezati sa većom homogenošću mikrostrukture i užom raspodelom veličina zrna ZnO, kada se materijal dobija primenom hemijskih postupaka sinteze. Ove više vrednosti napona barijere mogu se povezati sa postojanjem zrna veće provodnosti u nehomogenim strukturama koje utiču na opadanje izračunate vrednosti napona barijere i odstupanje izračunatih i izmerenih vrednosti (G.Y.Sung i dr., 1987). Visoke vrednosti U_b evidentne su u sistemu dobijenog metodom sol-gel (R.J.Lauf i dr., 1984), kao i metodom homogene precipitacije (S.Hishita i dr., 1989). Dobijene vrednosti napona barijere od 5.2V, za oba ispitivana sistema, autori vezuju za užu raspodelu veličine zrna ZnO. Tome u prilog govori i statistička analiza raspodele veličina zrna (P.R.Emtage, 1979) prema kojoj šira raspodela veličina zrna u sinterovanoj keramici vodi ka dobijanju nižih vrednosti napona barijere.



Sl. 4.15. Zavisnost probojnog polja, K_c, od veličine zrna, D, u sistemu $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-NiO$ koji sadrži male količine drugih komponenti (mol%): (1) 1.0 SnO_2, (2) 1.0 Cr_2O_3, (3) 0.5 Cr_2O_3 (O.Milošević, 1986) (a), zajedno sa literaturnim podacima (R.J.Lauf i dr., 1984)(b)

4.4. Korelacija hemijski sastav-električne osobine

Kako bi ilustrovali uticaj hemijskog sastava na električne osobine, razmotrićemo ponaosob oblast predproboja i termičkog proboja, gde je ovaj uticaj najočigledniji.

(i) Oblast predproboja

Da bi se opisalo nelinearno provodjenje u ZnO keramici pri veoma malim strujama (oblast predproboja) može se primeniti prost model prema kome je provodjenje rezultat kretanja termički aktiviranih elektrona sposobnih da premoste potencijalnu Šotki barijeru na

granici zrna. Temperaturna zavisnost struje može se izraziti relacijom 1.29 pri čemu se visina barijere kreće od 0.6-0.8 eV i može se izraziti gustinom donora i akceptora. Na osnovu jednačine za visinu barijere (jedn. 1.30) očigledno je da visina barijere opada sa povećanjem koncentracije donora elektrona, ili sa opadanjem koncentracije akceptora.

Kao donori elektrona javljaju se unutrašnji donori nastali usled defektne strukture ZnO: vakancije kiseonika, V^x_o, i intersticijski cink, Zn^x_i (R.Eizinger i dr., 1982; G.D.Mahan, 1983; A.P.Roth i dr., 1981; M.Takata i dr., 1976), čija je koncentracija funkcija temperature i parcijalnog pritiska kiseonika (G.D.Mahan, 1983), i spoljašnji donori, joni supstituenata, koji lako otpuštaju elektrone.

Obzirom da Al_2O_3 predstavlja donor elektrona sa energijom aktivacije, E_a = 0.05 eV, koja je energetski gledano, u blizini provodne zone ZnO, njihovo termičko pobudjivanje (ekscitacija) moguće je i na sobnoj temperaturi. Na taj način, sa povećanjem sadržaja Al^{3+} u rešetki ZnO dolazi do povećanja koncentracije elektrona koji su sposobni da premoste potencijalnu barijeru.

Obzirom da svako uvodjenje pokretnih nosilaca naelektrisanja sposobnih da premoste potencijalnu barijeru ima za posledicu povećanje struje curenja i opadanje vrednosti nelinearnosti, to odgovarajuće više vrednosti nelinearnosti i manje vrednosti struje curenja u sistemu bez Al_2O_3 (S_{16}), u poredjenju sa sistemom sa Al_2O_3 (S_{15}), tumačimo donorskim efektom ove komponente.

Pored aluminijum oksida, i oksidi kobalta, mangana i nikla supstituišu rešetku ZnO u ispitivanim varistorskim sistemima.

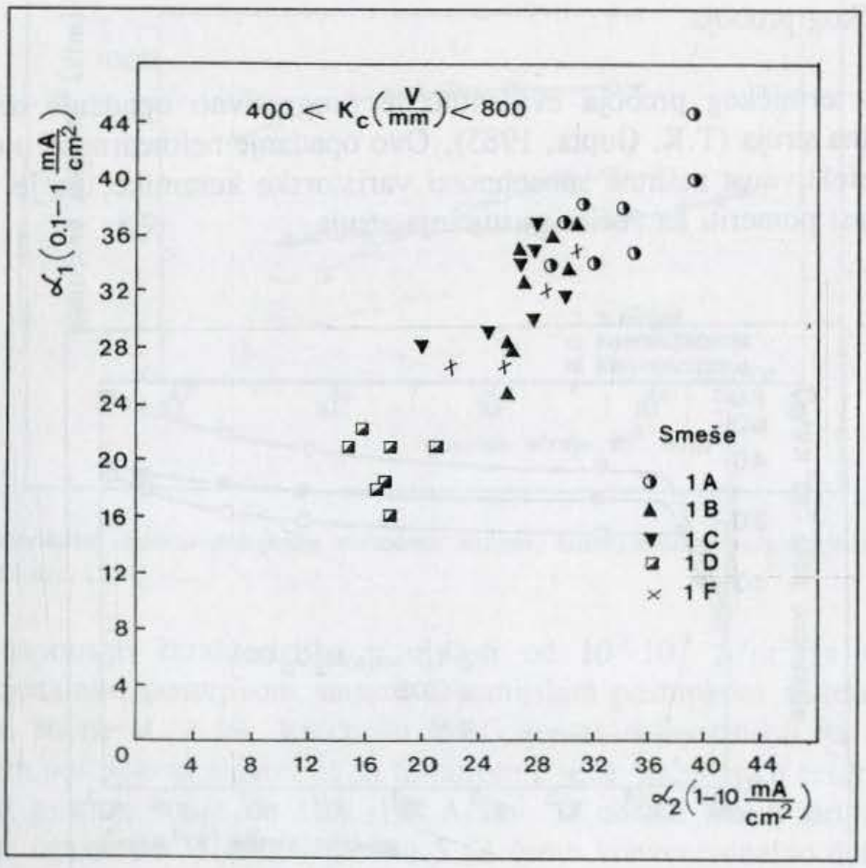
Na osnovu temperaturne zavisnosti koncentracije elektrona u monokristalima ZnO (F.A.Kröger, 1974) evidentno je da se provodnost cink-oksida povećava supstituisanjem rešetke dvovalentnim jonima kobalta i nikla, pri čemu je efekat ovog drugog izraženiji za skoro red veličine. Poznato je da su oksidi kobalta i nikla poluprovodnici p-tipa sa katjonskim vakancijama i poznatom defektnom strukturom oblika $Me_{1-x}O$. Dodavanje donora koji su u sredini provodne zone ZnO (kao što je npr. kobalt), može da utiče na smanjenje koncentracije elektrona u rešetki ZnO, u interakciji sa unutrašnjim donorima ZnO (G.D.Mahan, 1983). Na taj način, prisustvo jona kobalta u rešetki ZnO može da utiče na povećanje otpornosti ZnO faze.

Naša dosadašnja istraživanja su pokazala opadanje vrednosti koeficijenta nelinearnosti sa porastom koncentracije jona kobalta u zrnu ZnO (P.Kostić, 1984). Relativno visoke vrednosti struja curenja i niske vrednosti nelinearnosti neizotermski sinterovanih uzoraka na bazi praha 1D možemo povezati sa sastavom osnovne faze ZnO (Tabela 4.7) i prisustvom odredjene koncentracije kobalta u njoj (O.Milošević i dr., 1989).

Kada je reč o oksidu mangana, izvesno je da ZnO dopiran ovim oksidom ima otpornost $\rho = 5 \cdot 10^6$ Ωm na 298K i energiju aktivacije E_a = 0.7 eV (R.Eizinger, 1982). Obzirom da se ova vrednost nalazi duboko u energetskom dijagramu ZnO, pobudjivanje (ekscitacija) elektrona na sobnoj temperaturi je zanemarljiva, ali postaje značajna na

temperaturi sinterovanja. Kako se potencijalna barijera obrazuje na preseku profila vakancija cinka i kiseonika (R.Eizinger, 1982), pretpostavlja se da Šotkijevi defekti u cink oksidu omogućavaju porast potencijalne barijere u blizini granice zrna, ukoliko je ravnoteža zapreminskih defekata pomerena ka manjoj gustini vakancija kiseonika. Ovakav efekat može se ostvariti pod uticajem visokotemperaturnog donora elektrona, mangan oksida, koji ekscitacijom na temperaturama sinterovanja povećava koncentraciju elektrona u provodnoj zoni ZnO, čime utiče na smanjenje koncentracije unutrašnjeg donora, vakancija kiseonika, i na povećanje koncentracije vakancija cinka. Na taj način, uloga MnO_2 u formiranju nelinearnih karakteristika je od suštinskog značaja, a njegovo prisustvo u zrnu veoma poželjno.

Na osnovu rezultata elektronske paramagnetne rezonance (EPR) (M.V.Vlasova i dr., 1985), evidentno je da se koncentracija ovog oksida u zrnu, merena kao deformacija okruženja jona Mn^{2+} preko odnosa amplituda J_3/J_4 povećava se sredjivanjem defektne strukture ZnO, odnosno smanjenjem mogućnosti difundovanja visokovalentnih primesa u rešetku ZnO. Sa povećanjem temperature sinterovanja rast stepena deformacije rešetke J_3/J_4, posmatran na primeru sistema ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_3O_4-MnO_2-SnO_2-Al_2O_3 (Sl. 3.42), uslovljen je difuzijom visokovalentnih primesa u rešetku ZnO, koja je neoporavljena, tj. još uvek sadrži odredjenu koncentraciju zaostalih defekata. Pojavljivanje ekstremuma vrednosti ovoga odnosa amplituda sa daljim povećanjem temperature govori u prilog sredjivanju kristalne strukture, odnosno, ubrzanog oporavljanja polaznih defekata, kada visokovalentne primese nepoželjne



Sl. 4.16. Koeficijenti nelinearnosti, α_1 i α_2, uzoraka na bazi praha 1A,1B,1C,1D i 1F, sinterovanih na 1423-1573K, 0-180 min.

u zrnu ZnO, mogu ulaziti samo u tanki površinski sloj. To omogućava da se difuzija komponente MnO_2 u zrno odvija neometano,što se odražava na ostvarivanje maksimalne vrednosti koeficijenta nelinearnosti (O.Milošević, 1986).

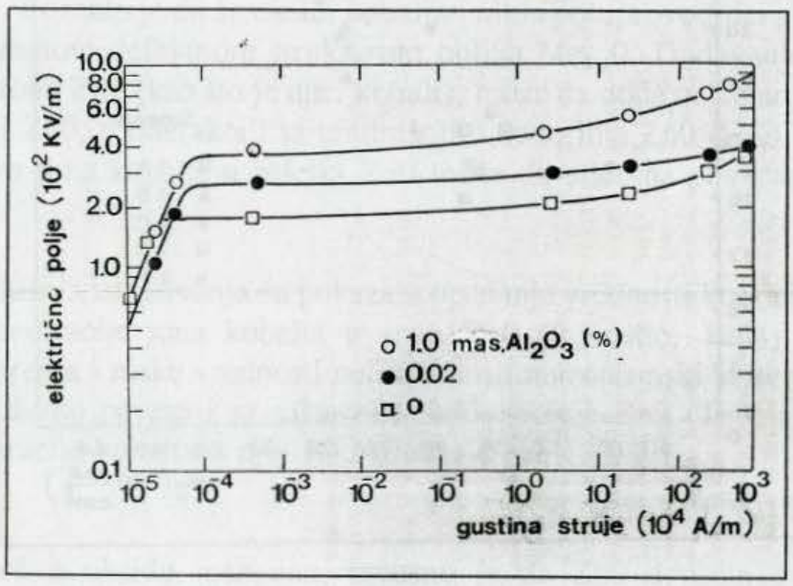
Pored temperature sinterovanja, kao uticajni faktori difuzije visokovalentnih primesa u rešetku ZnO i deformacije okruženja Mn^{2+}, su vreme sinterovanja, temperatura kalcinacije praha ZnO, brzina hladjenja, kao i pojedine primese sposobne da onemoguće difuziju MnO_2 u zrno cink oksida.

Smanjena difuzija Mn^{2+} evidentna je pri neizotermskom sinterovanju uzoraka na bazi praha 1D,o čemu svedoče karakteristični dijagrami EPR spektra Mn^{2+} u rešetki ZnO, koji za ovu smešu imaju najniže vrednosti. Inhibirajuću ulogu u procesu supstitucije rešetke jonima Mn^{2+} mogu imati joni Na^{+}, korišćeni za precipitaciju (M.V.Vlasova i dr., 1990).

U smeši 1A, medjutim, transformacija ZnO u bazne soli u postupku pripreme praha, utiče na povećanje stepena reagovanja ove komponente. Na taj način se uspostavljaju uslovi za intenzivniju difuziju jona Mn^{2+}, o čemu svedoče rezultati EPR i EDAX analize sinterovanih uzoraka. Visoke vrednosti koeficijenata nelinearnosti (Sl. 4.16) i male struje curenja u ovoj smeši determinisane su sastavom osnovne faze-zrna ZnO, odnosno prisustvom jona mangana u njoj.

(ii) Oblast termičkog proboja

U oblasti termičkog proboja evidentno je progresivno opadanje nelinearnosti sa povećanjem gustina struja (T.K. Gupta, 1985). Ovo opadanje nelinearnosti u oblasti visokih struja smanjuje efektivnost zaštitne sposobnosti varistorske keramike, pa je iz tog razloga poželjno ovu oblast pomeriti ka većim gustinama struja.



Sl. 4.17. Uticaj Al_2O_3 na oblik K-J karakteristike u oblasti termičkog proboja (W.G.Carlson i dr., 1982)

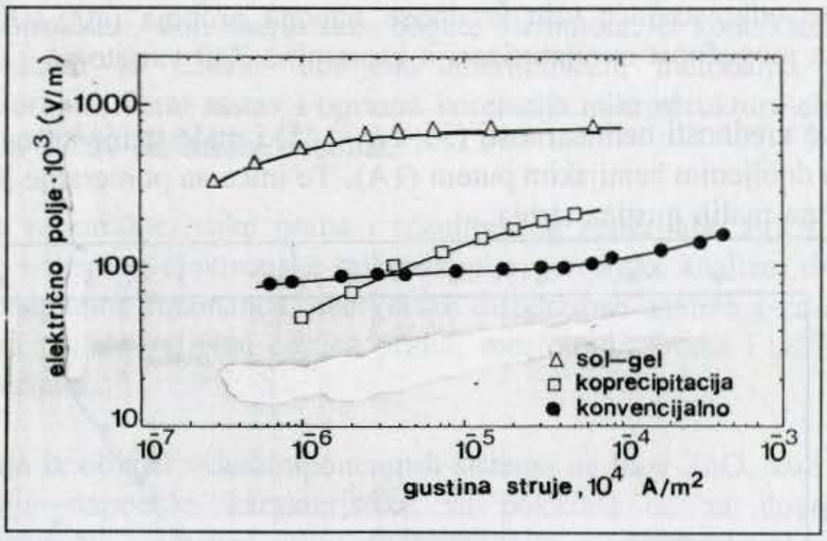
Kako je oblast termičkog proboja ograničena otpornošću zrna ZnO (W.G.Carlson i dr., 1982), odgovarajućim supstituisanjem ZnO faze, moguće je povećati provodnost zrna ZnO. Poznato je, a pokazano je ranije, da su viševalentni joni donori elektrona i da tako utiču na povećanje provodnosti ZnO faze. Efekat donora u oblasti visokih struja je ispitivan i pri tome je pokazano da donori tipa Al^{3+}, Ga^{3+} pomeraju oblast termičkog proboja ka višim gustinama struja (W.G.Carlson i dr., 1982; T.Miyoshi i dr., 1981) (Sl.4.17).

Dobijeni rezultati na uzorcima praha S_{15} i S_{16} u saglasnosti su sa gornjim razmatranjima i efektom komponente Al_2O_3 na oblik strujno naponske karakteristike u oblasti termičkog proboja (Sl.3.54).

4.5. Uticaj načina dobijanja praha na oblik strujno-naponske karakteristike

Rezultati dobijeni za uzorke na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida (konvencionalni postupak sinteze ZnO varistora) i oni na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi (hemijski postupci sinteze), mogu se generalizovati na sledeći način:

(i) primenom hemijskih metoda sinteze polaznog praha, obzirom na daleko niže temperature formiranja osnovnih faza, moguće je dobijanje keramike sa uniformnom raspodelom osnovnih konstituenata mikrostrukture. To utiče na dobijanje viših vrednosti nelinearnosti u oblasti proboja (Sl.4.18).



Sl. 4.18.K-J karakteristika sistema dobijenog metodom sol-gel, homogenom precipitacijom i konvencionalno (R.J.Lauf i dr., 1984)

Strujno-naponske karakteristike u oblasti od 10^{-2}-10^{-7} A/m^2 za uzorak dobijen konvencionalnim postupkom sinteze i hemijskim postupkom sinteze metodom 1A prikazani su na sl. 4.19. Vrednosti koeficijenata nelinearnosti za uzorak dobijen hemijskim postupkom sinteze su sa faktorom 2 veće, računato u celoj oblasti proboja za opseg gustina struja od 10^{-5} -10^{0} A/cm^2. U oblasti malih struja odgovarajuće vrednosti iznose 30.3 (1A), odnosno 5.84 (prah konvencionalno dobijen) u oblasti gustina struja od 28.6·10^{-6} A/cm^2-10^{-3} A/cm^2; odnosno, 38.9 (1A) i 24.6 (prah konvencionalno dobijen; u oblasti gustina struja od 0.1-1.0 mA/cm^2). Obzirom da je u oblasti proboja oblik strujno-naponske karakteristike funkcija uniformnosti granica

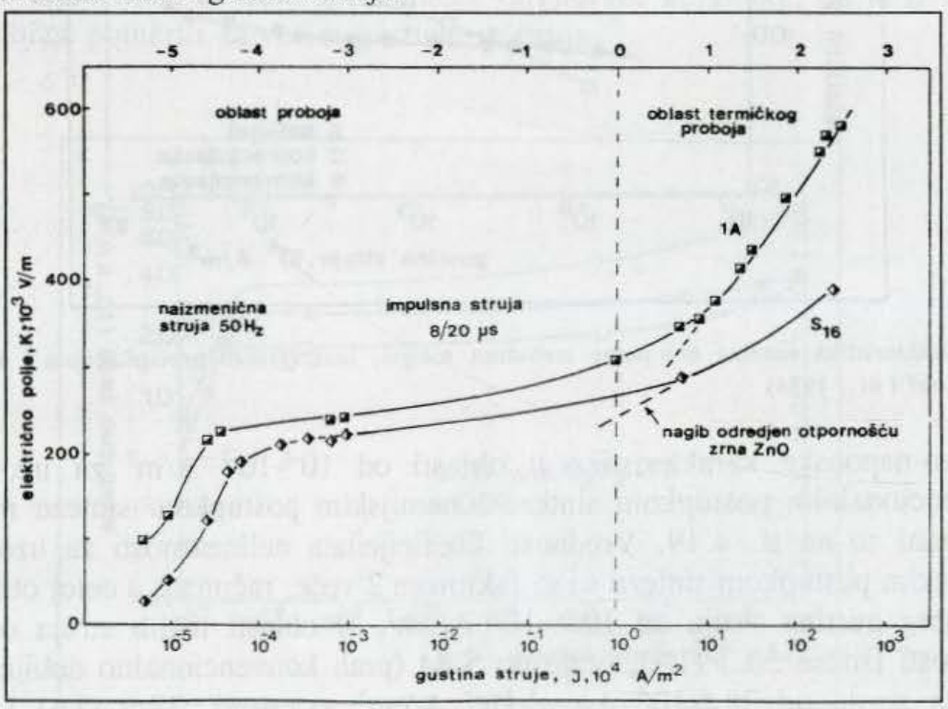
zrna, daleko više vrednosti koeficijenata nelinearnosti dobijene u sistemu dobijenom hemijskim postupkom sinteze posledica je veće uniformnosti raspodele osnovnih faza strukture, a što je potvrdjeno i mikrostrukturnim analizama.

U oblasti termičkog proboja, veći nagib je evidentan kod uzorka dobijenog hemijskim postupkom sinteze, što utiče na opadanje propusne moći ovog uzorka u oblasti velikih gustina struja. U ovoj oblasti pri frekvencijama reda $> 10^8$ Hz, ekvivalentna impedanca varistora se svodi na otpornost zrna ZnO, pa je nagib K-J krive u ovoj oblasti ograničen otpornošću ZnO faze, odnosno koncentracijom donorskih atoma. Ovo ukazuje na potrebu kontrole nosilaca naelektrisanja za slučaj uzorka dobijenog hemijskim postupkom sinteze.

(ii) odgovarajuće vrednosti napona barijere, kod uzoraka dobijenih hemijskom sintezom, kreću se od 5-7 V, što je znatno veće od uzoraka dobijenih konvencionalnim postupcima sinteze. Ovako visoke vrednosti U_b ukazuju na usku raspodelu veličina zrna ZnO.

(iii) veličine zrna ZnO su za iste uslove sinterovanja, manje u sistemima na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi. Kao moderator veličine zrna i raspodele veličina zrna javlja se faza spinela, koje u ovim sistemima ima u većoj koncentraciji. Obzirom na obrnutu proporcionalnost veličine zrna i napona proboja, za slučaj ovih sistema dobijaju se odgovarajuće više vrednosti napona proboja ($400\text{-}1000 \cdot 10^3$ V/m). To dozvoljava mogućnost minijaturizacije zapremine ZnO varistora.

(iv) vrlo visoke vrednosti nelinearnosti ($35 < \alpha_1 < 45$) i male struje curenja se ostvaruju u sistemima dobijenim hemijskim putem (1A). To utiče na pomeranje K-J karakteristike ka oblastima malih gustina struja.



Sl. 4.19. K-J karakteristika uzorka dobijenog hemijskim postupkom sinteze (1A) i konvencionalno (S_{16}) (O.Milošević i dr., 1989 c)

ZAKLJUČAK

Izvršena je sinteza praha kompleksnog polaznog sastava na bazi $ZnO-Bi_2O_3-MO$ sledećim metodama:

(i) konvencionalnom sintezom metodama reakcije u čvrstoj fazi smeše oksida kao polaznih komponenti;

(ii) hemijskom metodom sinteze reakcijama u tečnoj fazi, koje su obuhvatile metode uparavanja rastvora i suspenzija, koprecipitaciju i metodu rastopa kristalohidrata;

(iii) hemijskom metodom sinteze reakcijama u disperznom sistemu - metoda reakcionog raspršivanja.

Na bazi praha dobijenog alternativnim metodama sinteze vršena je sinteza materijala i ispitivani uslovi pod kojima se ova sinteza odvija. Kao metode konsolidacije materijala korišćeno je aksijalno i hladno izostatsko presovanje i sinterovanje. Pri tome su obuhvaćene završne faze sinterovanja u kojima dolazi do formiranja rezultujuće mikrostrukture, koju čine zrna ZnO, homogeno dopirana jonima kobalta i mangana, faza spinela, locirana na granicama zrna i intergranularni sloj, koji sadrži faze bogate bizmutom. U kontekstu ovoga praćen je razvoj mikrostrukture za uzorke dobijene alternativnim metodama sinteze praha i konsolidacije materijala, fazni sastav i opisana korelacija mikrostruktura-električne osobine, odnosno, hemijski sastav-električne osobine.

Ispitivane su karakteristike praha i rezultujućeg materijala. Pri tome su korišćene metode svetlosne i skening elektronske mikroskopije, termijske analize, difrakcije x-zraka, elektronske paramagnetne rezonance, energetske disperzione analize x-zraka, kao i metode za odredjivanje raspodele veličina čestica praha, morfologije praha i odredjivanje osobina sinterovanih materijala.

Istraživanja iz oblasti višekomponentnih sistema na bazi ZnO, koji poseduju visoku nelinearnost strujno-naponske karakteristike su pokazala da za dobijanje zahtevanih karakteristika materijala, polazni prah ne može biti samo mehanička smeša polaznih komponenti (oksida), već mora posedovati odredjenu kristalografsku strukturu. Dobijanje praha kompleksnog kristalografskog sastava ostvaruje se visokotemperaturnim tretmanom kroz reakcije u čvrstoj i tečnoj fazi smeše polaznih komponenti-oksida ili soli.

Analiza raspodele veličina čestica polaznih oksida je pokazala širok spektar veličina čestica (aglomerata). Iako reakciji u čvrstoj fazi smeše ovih oksida prethodi korak mehaničkog mlevenja-homogenizacije u cilju povećanja površinske, energije sistema i dobijanja uniformne smeše, teško je izbeći probleme vezane za sintezu materijala reakcijom u čvrstoj fazi. Ti problemi se odnose na medjudifuziju relevantnih jona, problem agregata i nečistoću praha. Pri tome, velike razlike u početnim veličinama čestica otežavaju difuzionu reakciju, što može dovesti do nehomogenosti u strukturi i sastavu praha i do formiranja agregata čestica.

Kod prahova dobijenih hemijskim postupcima sinteze (reakcijom u tečnoj fazi) dobijanje zahtevanog kristalografskog sastava takodje se odigrava visokotemperaturnim tretmanom polaznog praha. Medjutim, obzirom da se sinteza praha kompleksnog polaznog sastava odigrava u tečnoj fazi, rastojanje izmedju jona (čestica) je daleko manje, nezavisno da li se prah dobija metodom uparavanja rastvora i suspenzija, koprecipitacijom ili iz rastopa kristalohidrata. Iz tog razloga reakcije dobijanja željenog kristalografskog sastava visokotemperaturnim tretmanom odigravaju se na nivou homogene smeše visoko disperznih čestica, obzirom na procese dehidratacije i razlaganja soli tokom termičkog tretmana. To utiče na stepen izvodjenja reakcije izmedju čestica, brzinu reakcije i uniformnost dobijenih kristalografskih struktura.

Razvoj mikrostrukture pri sinterovanju uzoraka na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj, odnosno, tečnoj fazi odvija se sličnim mehanizmima, obzirom da sinterovanje u oba slučaja polazi od praha kompleksnog kristalografskog sastava. Pri tome, variranje u okviru metoda dobijanja praha reakcijom u tečnoj fazi može uticati na stepen kristaliničnosti faza u sinterovanim uzorcima i na njihov fazni sastav. Kada se polazi od praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida, dobijaju se veća zrna ZnO i manja količina spinelne faze, za razliku od sistema na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi, kod koga se uočava uniformnija raspodela veličina zrna i spinela.

Rezultati dobijeni za uzorke na bazi praha dobijenog reakcijom u čvrstoj fazi smeše oksida (konvencionalni postupak sinteze ZnO varistora) i oni na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi (hemijski postupci sinteze), mogu se generalizovati na sledeći način:

i) primenom hemijskih metoda sinteze polaznog praha, obzirom na daleko niže temperature formiranja osnovnih faza, moguće je dobijanje keramike sa uniformnom raspodelom osnovnih konstituenata mikrostrukture. To utiče na dobijanje viših vrednosti nelinearnosti u oblasti proboja.

U oblasti termičkog proboja, veći nagib je evidentan pri primeni hemijskih postupaka sinteze (metoda uparavanja rastvora i suspenzija), što utiče na opadanje propusne moći u oblasti velikih gustina struja. Ovo ukazuje na potrebu kontrole donorskih atoma u rešetki ZnO za slučaj dobijanja praha reakcijom u tečnoj fazi.

ii) odgovarajuće vrednosti napona barijere se kreću od 5-7V, kod uzoraka dobijenih hemijskim metodama sinteze, što je znatno veće od vrednosti dobijenih pri konvencionalnoj sintezi (oko 3V). Ovako visoke vrednosti ukazuju na usku raspodelu veličina zrna ZnO.

iii) veličine zrna ZnO su za iste uslove sinterovanja manje u sistemima na bazi praha dobijenog reakcijom u tečnoj fazi. Kao moderator veličine zrna ZnO i raspodele veličina zrna javlja se faza spinela, koje u ovim sistemima ima u većoj koncentraciji. Obzirom na obrnutu proporcionalnost veličine zrna i napona proboja, za slučaj ovih sistema dobijaju se odgovarajuće više vrednosti napona proboja ($400\text{-}1000 \cdot 10^3$ V/m). To dozvoljava mogućnost minijaturizacije zapremine ZnO varistora.

iv) vrlo visoke vrednosti nelinearnosti ($35 < 7\alpha_1 < 45$) i male struje curenja se ostvaruju u sistemima dobijenim hemijskim putem (metodom uparavanja rastvora i

suspenzija-1A). To utiče na pomeranje K-J karakteristike ka oblastima malih gustina struja.

Pokazano je da se u ispitivanim višekomponentnim sistemima na bazi ZnO razvoj faza, odnosno, mikrostrukture, odvija kroz nekoliko paralelnih procesa koji se medjusobno interferiraju. Pri tome, može se usvojiti da je proces sinterovanja dominirajući za obrazovanje faze zrna cink oksida, dok je obrazovanje faze spinela rezultat reagovanja oksida u čvrstoj i tečnoj fazi. Topljenje, isparavanje i kristalizacija faze Bi_2O_3 i njenih polimorfnih modifikacija uslovljavaju obrazovanje intergranularnog sloja, a termički aktivirano difuziono kretanje unutrašnjih defekata cink oksida i katjona oksida aditiva utiču na obrazovanje čvrstih rastvora na bazi osnovnih konstituenata.

Ispitivanja radjena u većem broju višekomponentnih varistorskih sistema na bazi ZnO sa malim sadržajem aditiva omogućila su sagledavanje elementarnih fizičko-hemijskih procesa kojima se razvija struktura ovih materijala.

Evidentno je da osnovnu mikrostrukturu obrazuju komponente ZnO, Bi_2O_3 i Sb_2O_3, koje ulaze u sastav konstituišućih faza. Sve ostale komponente koje se sreću u ispitivanim sistemima alternativnog sastava formiraju čvrste rastvore u okviru pomenutih faza ili odgovarajuća jedinjenja. Komponente koje dopiraju zrna cink oksida, pored toga što značajno utiču na provodnost cink oksida (Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), imaju uticaja na visinu potencijalne barijere (Mn^{2+}) i rast zrna ZnO (Al^{3+}) kroz interakciju sa unutrašnjim defektima cink-oksida. Uslove i način pod kojima se odvija ova supstitucija moguće je kontrolisati.

Polazeći od funkcionalne mikrostrukture, t.j., konstituenata mikrostrukture koji imaju direktan uticaj na mehanizme provodjenja, kao i od oblika strujno-naponske karakteristike, pri formiranju cink-oksidnih varistora uočava se nekoliko karakterističnih tačaka kojima je moguće uz odgovarajuće uslove upravljati. U oblasti označenoj kao oblast predproboja strujno-naponska karakteristika je funkcija temperature. Prisustvo pokretnih nosilaca naelektrisanja sposobnih da ekscituju i pri veoma malim energijama aktivacije, utiče na visinu obrazovane potencijalne barijere, porast struje curenja i opadanje koeficijenta nelinearnosti u ovoj oblasti. To nameće potrebu kontrole sastava mikrostrukturnih konstituenata i korišćenje polaznog praha visoke čistoće i male koncentracije defekata. Sa aspekta zrna ZnO, prethodna kalcinacija praha cink oksida, namenska supstitucija rešetke, kontrolisana brzina hladjenja sa temperature sinterovanja, kao i naknadni termički tretman sinterovanih uzoraka omogućuje kontrolu defekata u zrnu ZnO. Sa aspekta intergranularne faze, zahtevi za dobijanjem visokootpornog intergranularnog sloja postižu se kroz kontrolu polimorfnih transformacija bizmut oksida u intergranularnoj fazi i namensku sintezu i stabilizaciju γ-oblika.

Visok stepen nelinearnosti u oblasti proboja javlja se kao posledica homogenosti granica zrna i homogene raspodele potencijalnih barijera u pravcu delovanja polja. Zbog ovoga, kao i sa aspekta degradacije varistora, veoma je značajno ostvarivanje homogene strukture. Primenom tehnologija iz rastvora, umesto konvencionalne metode reakcijama u čvrstoj fazi, može se ostvariti homogena raspodela faza, odnosno substituenata unutar faza, kao i odgovarajuća kontrola faznog sastava.

Kontrolisanje defektne strukture i provodnosti cink oksidne faze značajna je činjenica

koja utiče na oblik strujno-naponske karakteristike u oblasti termičkog proboja.

Poseban aspekt u ovom radu dat je novoj metodi sinteze praha u disperznom sistemu-metodi reakcionog raspršivanja, pre svega zbog niza pogodnosti koje ona pruža u postupku sinteze praha. Razvijen je uredjaj za dobijanje prahova metodom reakcionog raspršivanja, koji se bazira na raspršivanju rastvora polaznih komponenti u reakcionu zonu, pri čemu dolazi sukcesivno do sušenja i pirolize u disperznom sistemu. Pokazano je da na morfologiju čestice utiče izbor polaznih soli i uslovi razlaganja. Veličina čestice i raspodela veličina čestica determinisane su koncentracijom rastvora i vrstom atomizera. Zavisno od načina razlaganja pojedinih soli i temperature reakcije moguće je uticati na kristalografski sastav praha. Izborom stehiometrije polaznog rastvora moguće je dobijanje praha kompleksnog kristalografskog sastava.

Rezultati prikazani u ovom radu, kroz razlaganje jednokomponentnog rastvora model sistema Zn-nitrata pokazali su da je primenom ove metode moguće dobijanje čistog, finog keramičkog praha na bazi ZnO čije se karakteristike mogu precizno kontrolisati podešavanjem parametara sistema i rastvora. Obzirom da veličina kapi iz raspršivača u velikoj meri determiniše veličinu rezultujuće čestice, dobijanje prahova kompleksnog kristalografskog sastava u submikronskoj oblasti primenom ultrasoničnog raspršivanja opredeljuje naredne istraživačke pravce vezane za ovu metodu.

Ispitivan je uticaj temperature na fazni sastav i stepen razlaganja. Pokazano je da se sadržaj faze ZnO povećava sa povećanjem temperature reakcionog raspršivanja. Kada se vreli gasovi prevode preko rezultujućeg praha u kolektoru za prah po završenom postupku raspršivanja, sprečava se adsorpcija vodene pare i smanjuje udeo intermedijarne faze, a stepen razlaganja dostiže 1.

Dobijene čestice su šuplje sfere i fragmenti šupljih sfera. Pokazano je da površine čestica nisu glatke i da predstavljaju agregate primarnih čestica. Raspodela veličina čestica je log-normalna sa srednjom veličinom čestice koja se javlja u funkciji parametara raspršivanja-protoka gasa i protoka tečnosti.

Kod višekomponentnog sistema Zn-nitrat+aditivi očekivana uniformnost sastava praha nije ostvarena, što je pokazano rezultatima kvalitativne analize na nivou čestice. Ovo, medjutim, nije posledica metode, već prirode polaznog rastvora i nehomogenosti koje on unosi u sistem, obzirom da je bio u obliku suspenzije. To je imalo za posledicu i relativno visoke vrednosti struja curenja i male vrednosti koeficijenta nelinearnosti u oblasti 1-10 A/m^2, kod nelinearnih otpornika dobijenih sinterovanjem ovog praha. I pored toga, potencijali metode su takvi da opravdavaju nastavak istraživanja.

LITERATURA

koje dođe na čelik stroge napomene karakteristike oblasti rentgenskog pobuđenja.

Posebni zahtjev u ovom radu bio je novog metod, sintezu praha u superkritičnim uslovima reaktivnog rastvaranja, jer svega drugog nisu pojedinosti koje ima prilikom pisanja ovog rada. Razvijen je uređaj za dobijanje praha metodom reaktivnog rastvaranja, koji se bazira na rastvaranju rastvora polaznih komponenti u reaktivnoj sredi, pri čemu dolazi sukcesivno do taloženja i pirolize u dispergovanom stanju. Pokazano je da na mikrofizičke i fizičke osobe finih polaznih soli i uslovi taloženja. Veličina čestica i raspodela veličina čestica determinisane su kristalografskim sastavom i veličinom zrna praha. Zavisno od načina taloženja pojedinih soli i temperature reakcije moguće je istaći na kristalografski sastav praha. Izbornom stehiometrijom polaznog rastvora moguće je dobijanje praha kompleksnog kristalografskog sastava.

Rezultati prikazani u ovom radu, kroz razlaganje jednofaznog rastvora model slučaja. Za ostale polazni su dalekosežni zaključci koji se mogu u objasnjenja finog kristalitnog praha na bazi ZnO koje se karakterišu mogu u velikoj mjeri kontrolisati podešavanjem parametara sistema i rastvora. Otvoreno da veličina zrna je zavisna u velikoj mjeri, osim veličine razlagajuće čestice, dobijanje prahova kompleksnog kristalografskog sastava je uže kroz oblasti primjenom ultrazvučnog raspršivanja omogućuje nerdne kinetičke prirode vezane za ovu metodu.

Ispitivan je uticaj temperature na fazni sastav i stepen razlaganja, rezultat je da se sadržaj faze ZnO povećava u povećanjem temperature reakcionog raspršivanja. Ka je sa veći gasovi prevode prahu nanobujnog praha u kristalitni, za plin po savršenom postupku raspršivanja, upotrebom se adsorpcija vodene pare i obrazuje tanko adsorbirajuće film, a stepen razlaganja dostiže 1.

Dobijene čestice su lepe sfere i imaju glatku sferu. Pokazano je da veličine čestica imaju glatke i čini predstavljaju zgrupne primarnih kristala. Raspodela veličina čestica je log-normalna, a veličina veličina čestica ugrubo se mijenja u funkciji parametara raspršivanja protoka gasa i prahova tečnosti.

Kod visoko-uređenog sistema Zn-HMM i ostalih sistema uniformnosti veličina praha nije ostvarena. Ako je pokazano rezultirana je aktivna [illegible] na novu depozit. Ovaj modelirani, nije podešena metode, već pomoću primjenjuje [illegible] nehomogenitet koje se javlja u sistemu, obvinuo da je bio u čišćenju [illegible]. To je [illegible] za podešenje i relativno veličine veličinu [illegible] [illegible] i [illegible] [illegible], koje mi [illegible] o [illegible] dobijenih [illegible] [illegible] praha. [illegible] [illegible] metode su takvi da zgrađivanje [illegible] [illegible].

A.

Avdejenko B.K., Ivon A.I.,Ščelokov A.I., "Električeskie svoistva oksidno-cinkovoi keramiki, polučenoi pri raznih temperaturah obžiga", Neorganičeskie materiali, 14(6), 1978, 1162-63

Avdejenko B.K., Glot A.B., Ivon A.I., Černenko I.M.,Ščelokov A.I.,"Termostimulirovanaja provodimost keramiki različnogo sastava na osnove okisi cinka", Neorganičeskie materiali, 16(7), 1980, 1310-11

Avdejenko B. K., Glot A.B., Černenko I.M., Ščelokov A.I., "Vlijanie električeskogo polja i termičeskoi obrabotki na provodimost oksidno-cinkovoi keramiki", Neorganičeskie materiali, 17(2), 1981a, 378-79

Avdejenko B.K., Ivon A.I., Černenko I.M.,Ščelokov A.I., "Vlijanie sastava na dielektričeskie poteri oksidno-cinkovoi keramiki", Neorganičeskie materiali, 17(6), 1981b, 1098-101

B.

Barringer E.A., Bowen H.K., "Formation, packing and sintering of monodisperse TiO_2 powders", Commun.Am.Ceram.Soc., 1982, C199-201

Barringer E.A., Bowen H.K., "High-purity, monodisperse TiO_2 powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide: 1. Synthesis and physical properties", Langmuir 1, 1985, 414-28

Barringer E.A., Fegley M.B.Jr, Bowen H.K., "Synthesis and processing of monosized oxide powders", U.S.Patent, 4,543,341, Sept. 24, 1985

Bather K.H., Hinz D., Mattern N., Bitterlich M., Brückner W., "Spinel phases in ZnO varistors", Phys.stat.sol. (a), 61, 1980a, K9-12

Bather K.H., Brückner W., Moldenhauer W., Wolf M., "Homogeneity of ZnO varistors", Phys.stat.sol. (a), 74, 1980b, 559

Bernasconi J., Strassler S., Knecht B., Klein H.P.,Menth A., "Zinc oxide based varistors: a possible mechanism", Solid State commun., 21, 1977, 867

Bernier J.C., "Sol-gel processing for the synthesis of powders for dielectrics", Powder Metall.Int., 18(3), 1986, 164-68

Bernstein, Abrahams, "Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO", Acta Crystall., B25, 1969, 1233

Bharat B., Subhash E., Kashyap, Chopra K.L., "Novel nonohmic binary composite", Phys.Lett., 38(3), 1981, 160

Bowen L.J., Avella F.J., "Microstructure, electrical properties, and failure prediction in low clamping voltage zinc oxide varistors" J.Appl.Phys., 54(5), 1983, 2764-72

Brooks M.H.,Luna J.R., "Microwave sintering of ZnO varistors", Am.Ceram.Soc., Fall Meeting Abstracts (2-E-81), 1981

Brückner W., Bather K.H., Moldenhauer W., Wolf M., Lange F., "Inhomogeneites and single barriers in ZnO varistor ceramics", Phys.stat.sol. (a), 59, 1980a, K1-4

Brückner W., Moldenhauer W., Hinz D., "Thermal breakdown in ZnO varistor ceramics", Phys.stat.sol. (a), 59, 1980b, 713-18

Burke J.E., Trans. AIME, 180(3), 1949

C.

Cannon W.R., Danforth S.C., Flint J.H., Haggerty J.S., Marra R.A., "Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: I, process description and modelling", J.Am.Ceram.Soc., 65, 1982, 324-30

Carlson W.G., Gupta T.K., "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping", J.Appl.Phys., 53, 1982, 5746-753

Cerva H., Ruswurm W., "Analysis of bismuth oxide grain junctions in ZnO varistors by transmission electron microscopy", in "Ceramic Transactions: Advances in varistor technology", ed .Levinson L.M., The American Ceramic Society, Ohio, 1989, 93-100

Chess D.L., Chess C.A., White W.B., "Precursor powders for sulfide ceramics prepared by the evaporative decomposition of solutions", J.Amer.Ceram.Soc., 66(11), 1983, C205-C207

Chiang Y.M., Kingery W.D., "Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistors", J.Appl.Phys., 53(3), 1982, 1765

Chiou B.S., Jih F.W., "Studies in oxide-doped ZnO varistors with conventional pellet form and thick film form", Br.Ceram.Proc., 36, 1985, 129-41

Chiou B.S., Tsai Y.J., Duh J.G., "Thermal evolution in synthesized ZnO varistors by the urea process", J.Mat.Sci.Lett., 7, 1988, 785-6

Clarke D.R., "The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a ZnO varistor", J.Appl.Phys., 49(4), 1978, 2407

Colomban Ph., "Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders", L'Industrie ceramique No 792, 3/85, 186-96

Cordaro J.F., "Deep levels in zinc oxide materials", in "Ceramic Transactions: Advances in varistor technology",ed.Levinson L.M.,The American Ceramic Society,Ohio,1989, 125-34

Cortesi P., Donati G., Saggese G., "Process and apparatus for preparing monodispersed spherical non-aglomerated metal oxide particles having a size below one micron", U.S.Patent 4,574,078, Mar.4, 1986

D.

Dogan F., Hausner H., "The role of freeze-drying in ceramic powder processing", in "Ceramic Transactions", Vol.1, Ceramic Powder Science, ed. Messing G.L. Fuller E.D.Jr, Hausner H., 1988, 127-34

Dosch R.G., "The effects of processing chemistry on electrical properties of high-field ZnO varistors", in "Science of ceramic chemical processing", ed.by Hench L.L., Ulrich D.R., John Wiley & Sons, New York, 1986, 311-19

Driear J.M., Guertin J.P., Sokoly T.O., Hackney L.B., "Effect of dopant valence state on the microstructure of ZnO varistors", in "Grain boundary phenomena in electronic ceramics", Advance in ceramics, Vol.1, ed. Levinson L.M., Columbus, Ohio, 1981, 316-30

Dubois B., Ruffier D., Odier P., "Preparation of fine spherical yttria-stabilized zirconia by the spray-pyrolysis method", J.Amer.Ceram.Soc., 72(4), 1989, 713-15

Dunn B., Chu C.T., Zhou L.W., Cooper J.R., Gruner G., "Properties of superconducting oxides prepared by the amorphous citrate process", in "Advanced Ceramic Materials", Vol.2, No 3B, Special issue, 1987, 343-52

Dutta S.K., Spriggs R.M., "Grain growth in fully dense ZnO", J.Am.Ceram.Soc., 53(1), 1970, 61-2

Dj.

Djordjević E., "Kinetika sinterovanja cink oksida", Magistarski rad, Elektronski fakultet Univerziteta u Nišu, 1977

E.

Eda K., Okada S., Kajita H., Matsuoka M., "High energy surge absorbers", inst. E.E.Jpn.Ann.Meeting Preprint, 1977, 1861-62

Eda K., "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics", 49(5), 1978, 2964

Eda K., "Destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents", J.Appl.Phys., 56, 1984, 2948

Eda K., "Electrical properties of ZnO-Bi_2O_3 metal oxide heterojunction-a clue of a role of intergranular layers in ZnO varistors", in "Materials Research Symposia Proceedings: Grain Boundaries in Semiconductors", ed. by Leamy H.J.,Pike G.E., Seager C.H., Elsevier, New York, 1982, 381-92

Eda K., Eguchi H., Okinaka H., Matsuoka M., "Thin film bulk-type ZnO varistor fabricated by sputtering", Jpn.J.Appl.Phys., 22, 1982, 202

Eda. K., Inada M., Matsuoka M., "Grain growth control in ZnO varistors using seed grains", J.Appl.Phys., 54, 1983, 1095-99

Eda K., "Novel fabrication techniques of ZnO varistors", 4th Electronic Materials Research Forum Preprint, 1984, 12-3

Eda K., "Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades-progress in fabrication technology of ZnO varistors", in "Ceramic Transactions: Advances in varistor technology", ed. Levinson L.M., The American Ceramic Society, Ohio, 1989, 10-21

Eizinger R., "Metal oxide varistor action - a homojunction breakdown mechanism", Appl.Surf.Sci., 1, 1978, 329-41

Eizinger R., "Grain boundary phenomena in ZnO varistors", in "Grain boundaries in semiconductors", ed. Leamy H.J., Pike G.E., Seager C.H., Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1982, 343-55

Emtage P.R., "The physics of zinc oxide varistors", J.Appl.Phys., 48(10), 1977, 4372

F.

Fan X.J., Matijević E., "Preparation of uniform colloidal strontium ferrite particles", J.Am.Ceram.Soc., 71(1), 1988, C60-62

Fagherazzi G., "Magnetic and microstructural properties of SiO_2 modified γ-Fe_2O_3 prepared in a fluid bed furnace", Ceram. Int., 2(1), 1976, 33-7

Fauchias P., Bourdin E., Coudert J.F., Mc Pherson R., "High pressure plasmas and their application to ceramic technology", Topics in Current Chemistry, Vol.107: "Plasma Technology", Veprek S., Venurgopalan M., ed. Springer Verlag, 1983, 59-183

Fegley Jr.B., Barringer E.A., Bowen H.K., "Synthesis and characterisation of monosized doped TiO_2 powders", Commun.Am.Ceram.Soc., 1984, C113-116

Flagan R.C., "Aerosol routes for powder synthesis", in "Ceramic Transactions", Vol.1, "Ceramic powder science", ed. Messing G.L., Fuller E.R.Jr., Hausner H., 1988, 229-43

Fomčenkov L.P., Majer A.A., Gračeva N.A., "Polimorfizm okisi vizmuta", Neorganičeskie materiali, 10(11), 1974, 2020

G.

Gattow G., Schutze D., "Überrein wismut(III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β-modifikation)", Z.Anorg.Allg.Chem., 328 (1-2), 1964, 44

Gardner T.J., Messing G.L., "Preparation of MgO powder by evaporative decomposition of solutions", Ceram.Bull., 63(12), 1984, 1498-504

Ghoneim N.M., Hanna S.B., "Characterization of yttria-stabilized zirconia powders prepared by high temperature hydrolysis", cfi/Ber. DKG3/86, 96-9

Giarda L.,Bottoni G.,Candolfo D.,Cecchetti A.,Masoli F.,Ceramurgia Int., 4(2), 1973,79-81

Glot A.B., Čak A.M., Čornij B.K., Jakunin A.Ja., "Zavisimost elektroprovodnosti poluprovodnikov $ZnO-SnO_2-Bi_2O_3$ ot temperaturi i dopolnitelnoi obrabotki", Neorganičeskie materiali, 10(12), 1974, 2177

Graciet M., Salmon R., Le Flem G., Hagenmuller P., Buchy F., "Evolution et roles des constituants chimiques au cours du processus de fabrication des varistances a base d'oxyde de zinc", Revue de Physique Applique, 13, 1978, 67

Graciet M., Salmon R., Le Flem G., Hagenmuller P., Buchy F., "Physico-chemical properties and conduction mechanisms in ZnO-based ceramic varistors", Nouveau J.de Chimie, 4, 1980, 29

Gupta T.K., Coble R.L., "Sintering of ZnO:I, Densification and grain growth", J.Am.Ceram.Soc., 51(9), 1968, 521-25

Gupta T.K., Hower P.L., J.Appl.Phys., 50, 1979, 4847

Gupta T.K., Carlson W.G., Hower P.L., "Current instability phenomena in ZnO varistors under a continious ac-stress", J.Appl.Phys., 52(6), 1981, 4104

Gupta T.K., Carlson W.G., in "Grain boundaries in semiconductors", ed. Leamy H.J., Pike G.E., Seager C.H., Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1982, 393-98

Gupta T.K., Carlson W.G., "A grain boundary defect model for instability of a ZnO varistor", J.Mat.Sci.,20, 1985, 3487

Gupta T.K., "Influence of microstructure and chemistry on the electric characteristic of ZnO varistor", manuscript prepared for submission to the Twenty-first University Conference on Ceramic Science at Pennsylvania State University on the "Tailoring multiphase and composite ceramics", 1985, july 17-19

H.

Haggerty J.S., "Synthesis of powders and thin films by laser induced gas phase reactions", in "Emergent process methods for high-technology ceramics", Materials science research, Vol.17, ed.R.F.Davis, H.Palmour III, R.L.Polter, Plenum Press, New York and London, 1984, 137-54

Hamshire S., Coolican I.J., "Microstructural characterization of zinc oxide varistors", The VI World Conf.on High Techn.Ceramics, Milano, 1986

Handbook of chemistry and physics, 56th Edition, 1975-76

Hardner J.D., Marzloff F.D., Morris W.G., "Metal oxide varistor: a new way to suppress transients", Electronics, 45, 1972, 91-5

Haug T., Fandel M., Staneff T., "Transformation-toughened alumina obtained by the reaction spray process", Powd.Met.Int., 22(5), 32-34, 1990

Hirano S.I., Hayashi T., Kageyama T., "Synthesis of $LiAlO_2$ powder by hydrolysis of metal alkoxides", J.Am.Ceram.Soc., 70(3), 1987, 171-74

Hirano S.I., "Chemical synthesis of ceramic powders by organometallic routes", in "Ceramic Transactions", Vol.1, "Ceramic powder science",ed. Messing G.L., Fuller E.R.Jr., Hausner H., 1988, 171-81

Hishita S., Yao Y., Shirasaki S.I., "Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing", J.Am.Ceram.Soc., 72(2), 1989, 338-40

Hower P.L., Gupta T.K., "A barrier model for ZnO varistors", J.Appl.Phys.,50, 1979, 4847

Hristiforov K.K., Portnova I.G., Omelčenko Ju.A., Avdejenko B.K., Ščelokov A.I., "Isledovanie meždkristaličeskoi prosloiki v keramiki na osnove ZnO", Steklo i keramika, 1, 1980, 21

I.

Ichinose N., Tanno Y., Yokozimo Y., Sudo S., Minami K., "Electrical properties of ZnO varistors containing metallic zinc", in "Advance in ceramics", Vol.1, ed. by Levinson L.M.,Columbus, Ohio, 1981, 375

Iga A., Matsuoka M., Masuyama T., "Effect of heat-treatment on current creep phenomena in nonohmic ZnO ceramics", J.J.Appl.Phys., 15, 1976, 1847-48

Iler R.K., "Inorganic colloids for forming ultrastructures", in "Science of ceramic chemical processing", ed. Hench L.L., Ulrich D.R., John Wiley & Sons, 1986

Inada M.,"Crystal phases of nonohmic zinc oxide ceramics",J.J.Appl.Phys.,17(1),1978a,1-10

Inada M., "Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics", J.J.Appl.Phys., 17(4), 1978b, 673-77

Inada M., "Effects of heat-treatment on crystal phases, microstructure and electrical properties of nonohmic zinc oxide ceramics", J.J.Appl.Phys., 18, 1979, 1439

Inada M., "Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics", J.J.Appl.Phys., 19(3), 1980, 409

Ingebrethsen B.J., Matijević E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols: spherical particles of aluminium hydrous oxide", J.Aerosol Sci., 11, 1980, 271-80

Ingebrethsen B.J., Matijević E., Partch R.E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols: mixed titania/alumina colloidal spheres", J.Coll.Interf.Sci., 95(1), 1983, 228-39

Ito S., Kokubo T., Tashiro M., "Formation of metastable δ-form of $6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ from its melt", Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 55(5), 1977a, 447-56

Ito S., Kokubo T., Tashiro M., "Transformation of metastable δ-form of $6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ and its melt into stable γ-form induced by mechanical tapping", Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 55(5), 1977b, 457-65

Ishizawa, Sakurai O., Mizutani N., Kato M., "Homogeneous Y_3O_2-stabilized ZrO_2 powder by spray pyrolysis method", Am.Ceram.Soc.Bull., 65(10), 1986, 1399-404

Ivers-Tiffee E., Seitz K., "Characterization of varistor-type raw materials prepared by the evaporative decomposition of solutions technique", Am.Ceram.Soc.Bull., 66, 1987, 1384-88

J.

Jada S.S., "Preparation of hollow zircon ($ZrSiO_4$) microspheres by the spray-pyrolysis method", J.Mat.Sci.Lett., 9, 1990, 565-68

Jaeger R.E., Miller T.J., "Preparation of ceramic oxide powders by liquid drying", Ceram.Bull., 53(12), 1974, 855-59

Jakunin A.Ja., Čornij B.K., Čak A.M., Glot A.B., "Vlijanie procesov stekloobrazovanija i kristalizacii na volt-ampernie harakteristiki poluprovodnikovoi keramiki $ZnO-SnO_2$ s dobavkami", Neorganičeskie materiali, 112(5), 1976, 955

Johnson D.W.Jr., "Sol-gel processing of ceramics and glass", Ceram.Bull., 64(12), 1985, 1597-601

Johnson S.M., Gusman M.I., Rowcliffe D.J., "Preparation of superconducting powders by freeze-drying", Advanced ceramic materials, 2(3B), 1987, 337-42

K.

Kanai H., Takahashi T., Imai M., Furukawa O., Endo N., Hirao O., Hayashi M., "Metal oxide varistor made by a co-precipitation process and freeze-dried", U.S.Patent 4,540,971, Sep.10, 1985

Kanno Y., Suzuki T., "Synthesis of fine spherical ZrO_2-SiO_2 particles by ultrasonic spray-pyrolysis", J.Mat.Sci.Lett., 7, 1988, 386-88

Karanović Lj., Poleti D., Vasović D., Milošević O., Uskoković D., "Development of crystal phases during preparation of varistor ceramic", God.Jugosl.cent.kristalogr., Vol 23, 1-102, Zagreb 1988

Katkov V.F., Ivon A.I., Makarov V.O., Černenko I.M., "Formirovanije strukturi oksidno-cinkovoi keramiki", Neorganičeskie materiali, 24(8), 1988, 1358-63

Kato A., Hojo J.,Watari T., "Some common aspects of the formation of nonoxide powders by the vapor reaction method", in "Emergent process methods for high-technology ceramics", Materials science research, Vol.17, ed. R.F.Davis, H.Palmour III, R.L.Polter, Plenum Press, New York and London, 1984, 137-54

Kato A., "Study on powder preparation in Japan", Ceram Bull., 66(4), 1987, 647-50

Van Kemenade J.T.C., Eijnthoven R.K., "Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors", J.Appl.Phys.,50(2), 1979, 938-41

Kim B.K., "Synthesis of hydrous SnO_2 and SnO_2 coated TiO_2 powders by the homogeneous precipitation method and their characterization", J.Mat.Sci., 23, 1988, 637-42

Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1960

Kingery W.D.,Van der Sande J.B., Mitamura T., "A scanning transmission electron microscopy investigation of grain boundary segregation in a $ZnO-Bi_2O_3$ varistor", J.Am.Ceram Soc., 62(3-4), 1979, 221

Komarneni S., Fregeau E., Breval E., Roy R., "Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering", J.Am.Ceram.Soc., 71(1), 1988, C26-28

Kostić-GvozdenoviĆ Lj., Tecilazić-Stevanović M., Stišović M., "Uticaj atmosfere i prirode dodataka na sinterovanje ZnO", Jug. komitet za ETAN, Savremeni neorganski materijali, Beograd, 1976, 141

Kostić-GvozdenoviĆ Lj.,"Reakciono sinterovanje ortotitanata cinka", Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1979

Kostić P., "Proučavanje medjuzavisnosti strukturnih i električnih osobina višefazne keramike na bazi cink oksida", Magistarski rad, Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogadu, Beograd 1983

Kostić P., Milošević O., Uskoković D., "The influence of doping on electrical properties of ZnO varistors",J.Sci.Sintering, 16, 1984, 127 ; Silicate Industriels 3-4, 1985, 47

Kostić P., Milošević O., Zdravković Z., Uskoković D., "Hot isostatic pressing of sintered ZnO varistor ceramics", in World Congress on High Techn.Ceram., Milan, Italy, 1986

Kröger F.A.,"The chemistry of imperfect crystals",North-Holland, Amsterdam, 2,1974, 743

Kusy A., Kleinpenning T.G.M., "Conduction mechanism and 1/f noise in ZnO varistors", J.Appl.Phys., 54(6), 1983, 2900-906

L.

Lauf J., Bond W.D., "Fabrication of high-field zinc-oxide varistors by sol-gel processing", Ceram.Bull., 63, 1984, 278-81

Levinson L.M., Phillip H.R., "Metal oxide varistor-a multijunction thin film device", Appl. Phys. Lett., 24(2), 1974, 75

Levinson L.M., Phillip H.R.," The physics of metal oxide varistors", J.Appl.Phys., 46(3), 1975, 1332

Levinson L.M., Phillip H.R., "ac properties of metal-oxide varistors", J.Appl.Phys., 47(3), 1976, 1117

Levinson L.M., Phillip H.R., "Zinc oxide varistors-a review", Ceram. Bull., 65(4), 1986, 639-46

Lin K.L., Wang H.C., "Dispersion of alkoxide-hydrolised zirconia powders in aqueous suspensions", J.Mat.Sci.Lett., 8, 1988, 49-51

Liu T.Q., Sakurai O., Mizutani N., Kato,"Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques", J.Mat.Sci., 21, 1986, 3698-702

M.

Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R., "Single grain junction studies of ZnO varistors-theory and experiment", Appl.Phys.Lett., 33(9), 1978, 830

Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R., "Theory of conduction in ZnO varistors", J.Appl.Phys., 50(4), 1979, 2799

Mahan G.D., "Intrinsic defects in ZnO varistors", J.Appl.Phys., 54(7), 1983, 3825

Matijević E., Budnik M., Meites L., "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", J.Coll.Interf.Sci., 61, 1977, 302-11

Matijević E., Visca M., "Spherical titanium dioxide particles and process of manufacture", U.S.Patent No 4,241,042, dec.23, 1980

Matijević E., "Production of monodispersed colloidal particles", Ann.Rev.Mat.Sci., 15, 1985, 483-516

Matsumura T., Utsumi K., Shohata N., "Stacked-type chip varistor", National Convention Record, Jpn.Inst.Electronics and Communications Engineers, I-163, 1979

Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y., J.J.Appl.Phys., 8, 1969, 1275

Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y., J.J.Soc.Appl.Phys.Suppl., 39, 1970, 94,

Matsuoka M., "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics",J.J.Appl.Phys.,10(6),1971,736

Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y., "Nonlinear electrical properties of ZnO ceramics", J.J.Appl.Phys.Suppl., 39, 1971, 94-101

Matsuoka M., Masuyama T., Nishi T., "Sintered type voltage nonlinear resistors", Jpn.Patent No 679748, 1973

Matsuoka M., Hamamoto K., Masuyama T., Iida Y., "Voltage nonlinear resistors", Jpn.Patent No 768494, 1975

Mazdiyasni K.S., "Powder synthesis from metal organic precursors", Ceram. Int., 8(2), 1982, 42-56

Mazdiyasni K.S., "Fine particle perovskite processing", Ceram.Bull., 63(4), 1984, 591-94

Mazdiyasni K.S., Brown L.M., "Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminium silicate (mullite)", J.Am.Ceram.Soc., 55, 1972, 548

Medernach J.W., Snyder R.L., "Powder diffraction patterns and structure of the bismuth oxides", J.Am.Ceram.Soc., 61(11-12), 1978, 494

Milošević O., Kostić P., Petrović V., Uskoković D., "The study of the grain growth and electrical properties of ZnO varistor ceramics", J.Sci.Sintering., 15, 1983, 121

Milošević O., Kostić P., Petrović V., Trontelj M., Uskoković D., "Crystal phases and electrical properties in non-ohmic ZnO ceramics", Proceedings of the 14th Conf.on Silicate Industry and Silicate Science, Budapest, Hungary, 6-10 may 1985

Milošević O., "Promena kristalnih faza i rast zrna tokom završnih stadijuma sinterovanja cink-oksidnih varistora",magistarski rad,Univerzitet u Beogradu, Centar za multidisciplinarne studije, Beograd, maj 1986

Milošević O., Kostić P., Karanović Lj., Petrović V., Uskoković D., "Microstructure and phase development in multicomponent ZnO based varistor ceramics", VIII German-Yugoslav meeting on materials sciences and development, ed. Kolar D., Kosec M., Krawczynski J., KFA Julich, 1988, 323-30

Milošević O., Vasović D., Poleti D., Karanović Lj., Petrović V., Uskoković D., "Microstructural and electrical properties of ZnO varistors prepared by coprecipitation and evaporation of suspensions and solutions", in "Ceramic Transactions: Advances in varistor technology", Vol.3,ed.Levinson L.M., The American Ceramic Society,Ohio,1989a, 395-405

Milošević O., Vasović D., Poleti D., Karanović Lj., Petrović V., Uskoković D., "Development of crystal phases and nonlinear properties in chemically prepared varistor ceramics", Euro-Ceramics, Vol. 2, ed. G.de With, Terpstra R.A., Metselaar R., Elsevier, 1989b, 2382-387

Milošević O., Vasović D., Poleti D., Karanović Lj., Petrović V., Uskoković D., "Progress in preparation of ZnO based varistor ceramics", in "Science of Sintering: New Directions for Materials Processing and Microstructural Control", ed. Uskoković D.P., Palmour III H., Spriggs R.M., Plenum Press, New York and London, 1989c, 117-26

Milošević O., Karanović Lj., Tomašević-Čanović M., Uskoković D., "Sinteza prahova ZnO reakcionim raspršivanjem", XXXV Jug.Konf.ETAN-a, Ohrid, 3-7 juna, 1991

Milošević O., Karanović Lj., Tomašević-Čanović M., Trontelj M., Uskoković D., "Synthesis of ZnO-based varistor precursor powders by means of the reaction spray process", J.Mat.Sci., prihvaćeno za publikovanje, 1992

Milošević O., Uskoković D., "Synthesis of $BaTi0_3$ and Zn0 varistor precursor powders by means of the reaction spray pyrolysis", European Materials Research Society, Symposium C: Nanomaterials, Strasbourg, France, November 3-6, 1992. The book of abstract, p.C 20, Mater. Sci. & Engin., 1993 (u štampi)

Miyayama M., Terada H., Yanagida H., "Stabilization of β-Bi_2O_3 by Sb_2O_3 doping", J.Am.Ceram.Soc., 64(1), 1981, C-19

Miyayama M., Katsuta S., Suenaga Y., Yanagida H., "Electrical conduction of β-Bi_2O_3 doped with Sb_2O_3", J.Amer.Ceram.Soc., 66(8), 1983, 585

Miyoshi T., Maeda K., Takahashi K., Yamazaki T., "Effects of dopants on the characteristics of ZnO varistors", in "Grain boundary phenomena in electronic ceramics", Advances in Ceramics, Vol.1, ed. by Levinson L.M., Columbus, Ohio, 1981, 309-15

Modine F.A., Lowndes D.H., Martinelli J.R., Sonder E., "Laser fabrication of electrodes on zinc oxide varistors", J.Appl.Phys., 57, 1985, 129-41

Moldenhauer W., Bather K.H., Brückner, Hinz D., Bühling D., "Degradation phenomena of ZnO varistors", Phys.stat. sol.(a), 67, 1981, 533

Morgan P.E.D., "Avoiding ceramic problems by the use of chemical techniques", in "Better Ceramics Through Chemistry", ed. C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich, North-Holland, Elsevier, 1984, 213-26

Morris W.G., "Electrical properties of ZnO-Bi_2O_3 ceramics", J.Am.Ceram.Soc., 156(7), 1973, 360

Morris W.G., J. Am. Ceram. Soc., 57, 1974, 357

Morris W.G., "Physical properties of the electrical barriers in varistors", J.Vac.Sci.Technol., 13(4), 1976, 926

Mukae K., Tsuda K., Nagasawa U., "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co_3O_4 ceramics", J.J.Appl.Phys., 16, 1977, 1361-68

N.

Nakanishi K., Takamiya Y., Shimohira T., "Preparation of monodispersed spherical $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ particles with controlled size", Yogyo-Kyokai-shi, 194(10), 1986, 1023-28

O.

Oda H., Aoki M., Otani M., Kasakawa N., "Glaze varistor", National Tech.Rept., 1978, 15-22

Ogihara T., Mizutani N., Kato M., "Processing of monodispersed ZrO_2 powders", Ceram. Int., 13, 1987, 35-40

Okamura H., Barringer E.A., Bowen H.K., "Preparation and sintering of monosized Al_2O_3 -TiO_2 composite powder", J.Am.Ceram.Soc., 69(2), 1986, C22-24

Olsson E., Dunlop G.L., "Development of intergranular microstructure in ZnO varistor materials", proceeding of the VI World Conf. on High Tech.Ceramics, Milano, 1986

Olsson E., Dunlop G.L., "Development of functional microstructure in ZnO varistor materials" in "Ceramic Transactions: Advances in varistor technology", ed.Levinson L.M., The American Ceramic Society, Ohio, 1989, 57-64

P.

Pallila F.C., "Process for the preparation of homogeneous metal oxide varistors", U.S.Patent, 4,575,440, Mar.11, 1986

Pauling L., The nature of chemical bond 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, 65-105

Perthuis H., Ph Colomban, " Sol-gel routes leading to NASICON ceramics", Ceram.Int., 12, 1986, 39-52

Philipp H.R., "Grain resistivity and conduction in metal oxide varistors", in "Tailoring multiphase and composite ceramics", ed. Tressler, Messing, Plenum Press, 1987

R.

Ristić M.M., Uskoković D., Petrović V., Kostić P., Milošević O., "The influence of Bi_2O_3 content on the microstructure and electrical properties of varistor ceramics based on ZnO", Bull.Acad.Serbe des Sciences et des Arts, 85 (21), 1984, 11

Roth A.P., Webb J.B., Williams D.F., "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities", Solid State Commun., 39(12), 1981, 1269

Roy D.M., Neurgaonkar R.R., O'Holleran T.P., Roy R., "Preparation of fine oxide powders by evaporative decomposition of solutions", Am.Ceram.Soc.Bull., 56(11), 1977, 1023-24

Ruthner M.J., "Preparation and sintering characteristics of MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ and $MgCr_2O_4$", presented at the Third Round Table Meeting, International Team for Styding Sintering, Herceg Novi, Yugoslavia, sept. 3-8, 1973

S.

Sainkar S.R., Badrinarayanan S., Sinka A.P.B., "X-ray photoelectron spectroscopic studies on ZnO-Sb_2O_3 varistors", Appl.Phys.Lett., 39(1), 1981, 165

Sakka Y., Halada K., Ozawa E., "Synthesis of ZnO particles by the homogeneous precipitation method", in "Ceramic Transactions", Vol.1, "Ceramic powder science", ed. Messing G.L., Fuller E.R., Hausner H., 1988, 31-8

Salmon R., Bonnet J.P., Graciet M., Onillon M., Hagenmuller P., "Evolution de la caracteristique courant-tension des varistances a base d'oxyde de zinc avec la pression partielle d'oxygene de l'atmosphere de frittage", Solid State Commun., 34, 1980, 301-3

Salmon R., Graciet M., Le Flem G., Hagenmuller P., "Influence des varietes allotropiques de Bi_2O_3 sur les caracteristiques electriques des varistances a base d'oxyde de zinc", J.Solid.State Chem., 34, 1980, 377

Santhanam A.T., Gupta T.K., Carlson W.G., "Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics", J.Appl.Phys., 50(2), 1979, 852

Schwing U., Hoffmann B., "ZnO single crystals with an intermediate layer of metal oxides-a macroscopic varistor model", J.Appl.Phys., 51, 1980, 4558-60

Schwing U., Hoffmann B., "Model experiments describing the microcontact of ZnO varistors", J.Appl.Phys., 57(12), 1985, 5372-79

Seitz K., Ivers-Tiffee E., Thomann H., Weiss A., "Influence of zinc acetate and nitrate salts on the characteristics of undoped ZnO powders", proceeding of the VI World Conf. on High Tech. Ceramics, Milano, ed. Vincenzini P., Elsevier, Amsterdam 1987

Seitz M.A., Hirthe R.W., "Thermal runaway in metal oxide varistors", in "Grain boundaries in semiconductors", North-Holland, Amsterdam, 1982, 405

Selim F.A., Gupta T.K., Hower P.L., Carlson W.G., "Low voltage ZnO varistor: device, process and defect model", J.Appl.Phys., 51, 1980, 765-68

Senda T., Bradt R.C., "Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi_2O_3 ceramics", J.Am.Ceram.Soc., 73(1), 1990, 106-14

Snow G.S., White S.S., Cooper R.A., Armijio J.R., "Characterization of high field varistors in the system ZnO-CoO-PbO-Bi_2O_3", Am.Ceram.Soc.Bull., 59, 1980, 617-22

Somiya S., Yoshimura M., Kikugawa S., "Preparation of zirconia-alumina fine powders by hydrothermal oxidation of Zr-Al alloys", in "Emergent process methods for high technology ceramic", Materials science research, Vol.17, ed.R.F.Davis, H.Palmour III, R.L.Polter, Plenum Press, New york and London, 1984, 155-66

Sonder E., Quinby T.C., Kinser D.L., "ZnO varistors made from powders produced using a urea process", Am.Ceram.Soc.Bull., 64(4), 1985, 665-68, Ceram.Bull., 65(4), 1986

Sonder E., Zuhr R.A., Martinelli J.R., "Electronic barriers produced at ZnO surfaces by ion implantation and annealing", Mat.Res.Soc.Symp., 60, 1986, 365-71

Sproson D.W., Messing G.L., Gardner T.J., "Powder synthesis for electronic ceramics by evaporative decomposition of solutions", Ceram.Intern., 12, 1986, 3-7

Srolovitz D.J., Anderson M.P., Grest G.S., Sahni P.S., Scripta Metallurgica, 17, 1983, 241

Sullivan R.J., Sinivasan T.T., Newnharn R.E., "Synthesis of V_2O_3 powder by evaporative decomposition of solutions and H_2 reduction", J.Am.Ceram.Soc., 173(12), 1990, 3715-17

Sung G.Y., Kim C.H., Oh M.H., "Effect of grain-size distribution on the barrier voltage of ZnO varistors", Adv.Ceram.Mater., 2(4), 1987, 841-47

Suzuoki Y., Ohki A., Mizutani T., Ieda T., "Electrical properties of ZnO-Bi_2O_3 thin film varistors", J.Phys.D., 20, 1987, 511-17

Suyama Y., Kato A., "Effect of additives on the formation of TiO_2 particles by vapor phase reaction", J.Am.Ceram.Soc., 68(6), 1985, C154-156

Suyama Y., "Microstructure and property of ZnO varistors fabricated from fine powders", proceeding of the VI World Conf. on High Tech.Ceramics, Milano, ed. Vincenzini P., Elsevier, Amsterdam 1987, 1775-80

T.

Takada Y., Sato K., "Effect of HIP-treatment and annealing on ZnO varistors", 14th Electronic Materials Research Forum Preprint", 1984, 14-15

Takata M., Tsubone D., Yanagida H., "Dependence of electrical conductivity of ZnO on degree of sintering", J.Am.Ceram.Soc., 59(1-2), 1976, 4

Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., Sato K., "Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors", J.Am.Ceram.Soc., 69(5), 1986, 430

Takigawa K., Nonaka K., Okada K., Otsuka N., "Preparation of PLZT fine powders by the spray pyrolysis method", Br.Ceram.Trans.J., 89, 1990, 82-6

Tanji H., Bradt R.C., "Thermal expansion of Sb_2O_3-stabilized Bi_2O_3 polymorphs", J. Am. Ceram. Soc., 63(11-12), 1980, 715

Tohge N., Tatsumisago M., Minami T., Okuyama K., Arai K., Inada Y., Kousaka Y., "Preparation of superconducting fine particles in the Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-O system using the spray-pyrolysis method", J.Mat.Sci.: Materials in Electronics, 1, 1990, 46-8

Trontelj M., Rožaj-Brvar A., "Mikrostruktura in električne lastnosti varistorjev na osnovi ZnO", V Jug.Savetovanje Savremeni Neorganski Materijali, Zadar, 1978, 11

Trontelj M., "Analiza faz in sintranja v materialu za niskovoltni varistor", XXIII Jug.Konf.ETAN-a, Maribor, 1979

Trontelj M., Kolar D., Kraševec V., "The microstructure of non-ohmic zinc oxide ceramics", J.Microscopy, 124(3), 1981, 285

Trontelj M., "Električne karakteristike ZnO varistora", XXVII Jug.Konf.ETAN-a, Struga, 1983

Trontelj M., Kolar D., "Sintering of ZnO in the presence of a liquid phase", Sci.Ceram., 9, 1977, 127

U.

Ulhman D.R., Zelinski B.J.J., Wnek G.E., "The ceramist as chemist-opportunities for new materials", in "Better Ceramics Through Chemistry", ed. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., North-Holland, Elsevier, 1984, 59-70

Ulrich G.D., Subramanian N.A., "Particle growth in flames. III:Coalescence as a rate controlling process", Combust.Sci.Technol., 17, 1977, 119-26

Uskoković D., Kostić P., Milošević O., Petrović V., "Postupak za dobijanje sinterovanih cink-oksidnih nelinearnih otpornika", Patentna prijava br.29507, 19.12.1984, Savezni zavod za patente

Uskoković D., Kostić P., Milošević O., Petrović V., Ristić M.M., "The study of electrical properties and microstructure of non-ohmic ZnO ceramics", Third International School Metal Ceramic Composites, New Delhi, 1983, and First International Conference on Powder Metallurgy and Related High Temperature Materials, Bombay, Dec. 1983, Elsevier, Amsterdam, 1984

V.

Valejev H.S., Maškovič M.D.,"Nelinejnije poluprovodniki na osnove ZnO-TiO_2", Žurnal tehničeskoj fiziki, 27(8), 1957, 1649

Valejev H.S.,Knjazev V.A., Drozdov N.G., "Nelinejnije poluprovodnikovje soprotivlenija na osnove okislov kremnija i olova", Električestvo, 4, 1964, 72

Vlasova M.V., Kakazey N.G., Kostić P., Milošević O., Uskoković D., "EPR study of the influence of defect structure on electrical properties of ZnO varistors", J.Mat.Sci., 20, 1985, 1660

Vlasova M.V., Kakazey N.G., Milošević O., Poleti D., Vasović D., Uskoković D.P., "Electronic paramagnetic resonance (EPR) study of the structure of ZnO varistors prepared by various chemical methods", J.Mat.Sci., 25, 1990, 4324-30

Vasović D., Karanović Lj., Milošević O., Petrović V., Poleti D., Uskoković D., "Postupak za dobijanje homogenih ZnO varistora metodama uparavanja vodenih rastvora i suspenzija i koprecipitacijom", Patentna prijava br.349, 16.02.1969, Savezni zavod za patente

Valejev H.S., Kvaskov V.B., "Nelineinie metaloksidni poluprovodniki", Moskva, Energoizdat, 1983

Vollath D., "Pyrolytic preparation of ceramic powders", Euro-Ceramics, Vol.2, ed.G.de With, Terpstra R.A., Metselaar R., Elsevier, 1989, 2382-87

W.

Wells A.F., "Structural Inorganic Chemistry", 4 Edition, Oxford, 1975

Williams P., Krivanek O.V., Thomas G., "Microstructure-property relationships of rare-earth-zinc oxide varistors", J.Appl.Phys., 51(7), 1980, 3930-934

Wong J., "Microstructure and phase transformation in a highly non-ohmic metal oxide varistor ceramic", J.Appl.Phys., 46(4), 1975, 1653

Wong J., Morris W.G., "Microstructure and phase in non-ohmic $ZnO-Bi_2O_3$ ceramics", Ceram Bull., 53(11), 1974, 816

Wong J., "Nature of intergranular phase in non-ohmic ZnO ceramics containing 0.5 mol% Bi_2O_3", J.Amer.Ceram.Soc., 57(8), 1974, 357

Wong J., "Barrier voltage measurement in metal oxide varistors", J.Appl.Phys., 47(11), 1976, 4971-974

Wong J., "Sintering and varistor charasteristics of $ZnO-Bi_2O_3$ ceramics", J.Appl.Phys., 51(8), 1980, 4453

Wu E., Chen K.C., Mackenzie J.D., "Ferroelectric ceramics-the sol gel method versus conventional processing", in "Better Ceramics Through Chemistry", ed. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., North-Holland, Elsevier, 1984, 169-174

Y.

Yamamura H., Watanabe A., Shirasaki S., Moriyoshi Y., Tanada M., "Preparation of barium titanate by oxalate method in ethanol solution", Ceram.Int., 11(1), 1985, 17-22

Yanovskaya M.I., Turevskaya E.P., Leonov A.P., Ivanov S.A., Kolganova N.V., Stefanovich S.Ju., Turova N.Ja., Venevtsev Ju.N., "Formation of $LiNbO_3$ powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides", J.Mat.Sci.,23, 1988, 395-99

PRILOG

Tikhonov P.S., Kvashov V.D., "Неплавкие неорганические полимеры", Moskva, Khimiya, 1983

Vollath D., "Pyrolytic preparation of ceramic powders", Ceramics, Vol 2, ed.G.de With, Terpstra R.A., Metselaar R., Elsevier, 1989, 218-247

W.

Wells A.F., "Structural Inorganic Chemistry", 4 Edition, Oxford, 1975

Williams P., Krivanek O.V., Thomas G., "Microstructure-property relationships of rare-earth-zinc oxide varistors", J.Appl.Phys., 51(7), 1980, 3950-954

Wong J., "Microstructure and phase transformation of a highly non-ohmic metal oxide varistor ceramic", J.Appl.Phys., 46(4), 1975, 1653

Wong J., Morris W.G., "Microstructural and phase in non-ohmic $ZnO-Bi_2O_3$ ceramics", Ceram.Bull., 53(10), 1974, 816

Wong J., "Nature of intergranular phase in non-ohmic ZnO ceramics containing 0.5 mol% Bi_2O_3", J.Amer.Ceram.Soc., 57(8), 1974, 357

Wong J., "Barrier voltage measurement in metal oxide varistors", J.Appl.Phys., 47(11), 1976, 4971-974

Wong J., "Sintering and varistor characteristics of $ZnO-Bi_2O_3$ ceramics", J.Appl.Phys., 51(8), 1980, 4453

Wu E., Chen S.C., Mackenzie J.D., "Ferroelectric ceramics-the sol gel method versus conventional processing", in "Better Ceramics Through Chemistry", ed. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., North Holland, Elsevier, 1984, 164-174

Y.

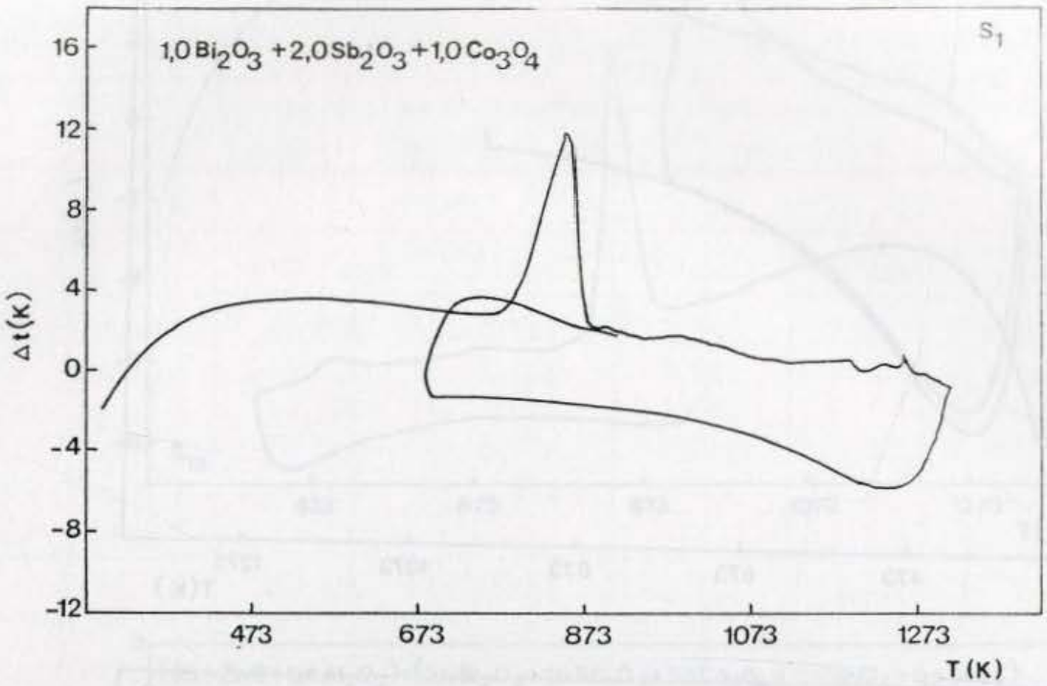
Yamamura H., Watanabe A., Shirasaki S., Moriyoshi Y., Tanada M., "Preparation of barium titanate by oxalate method in alcohol solution", Ceram.Int., 11(1), 1985, 17-22

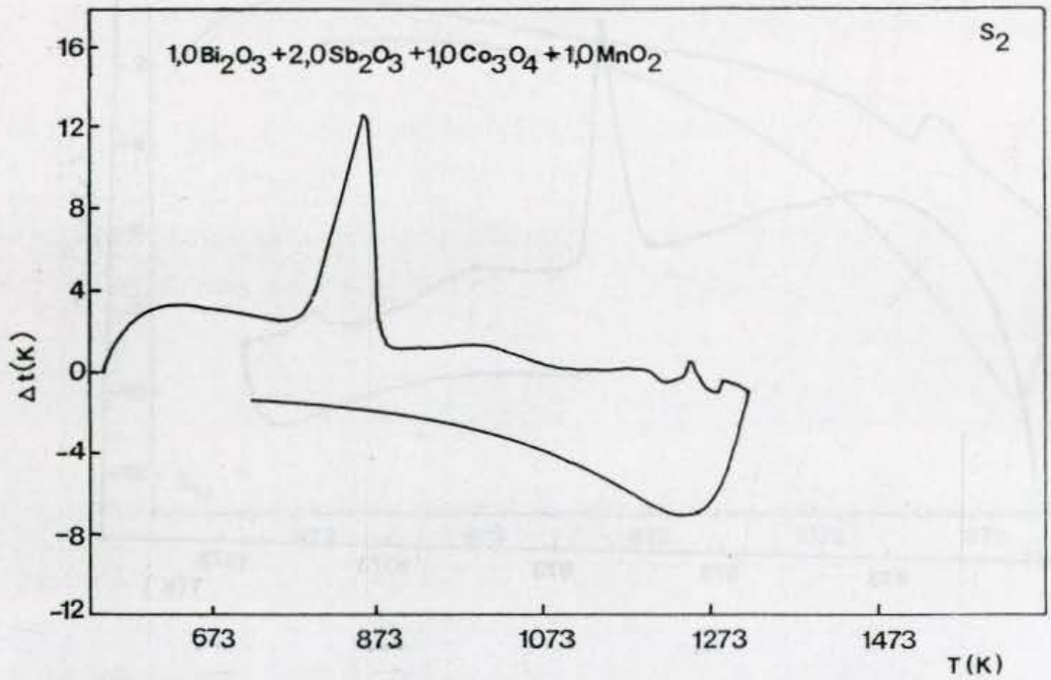
Yanovskaya M.I., Turevskaya E.P., Lozanov A.V., Ivanov S.A., Kolganova N.V., Stefanovich S.Yu., Tikonov N.A., Venevtsev Ju.N., "Formation of $LiNbO_3$ powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides", J.Mat.Sci., 23, 1988, 295-99

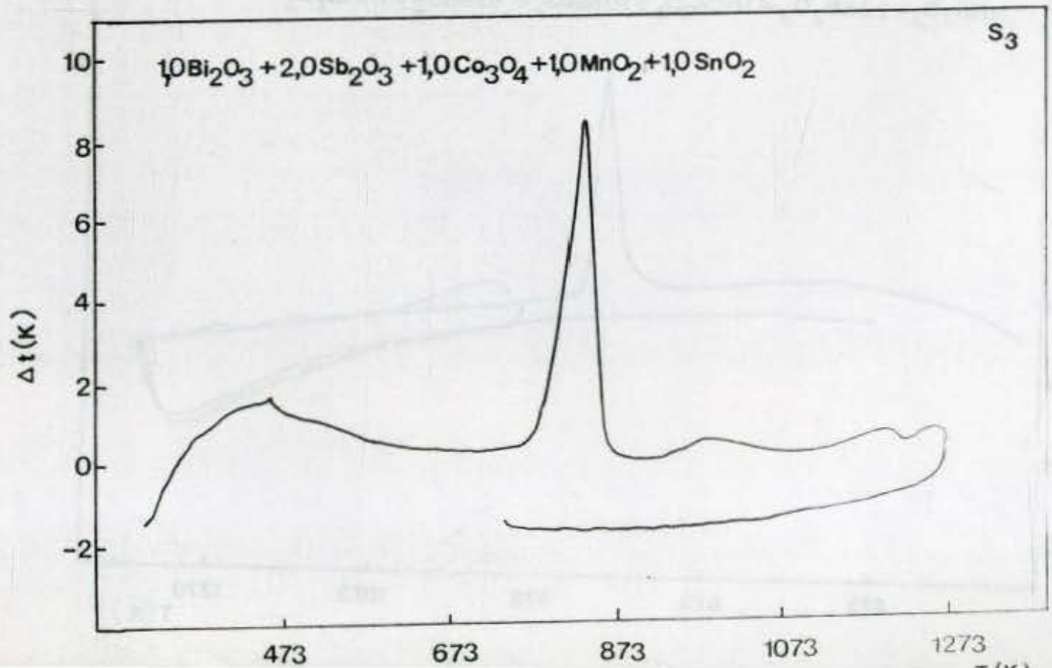
PRILOG I

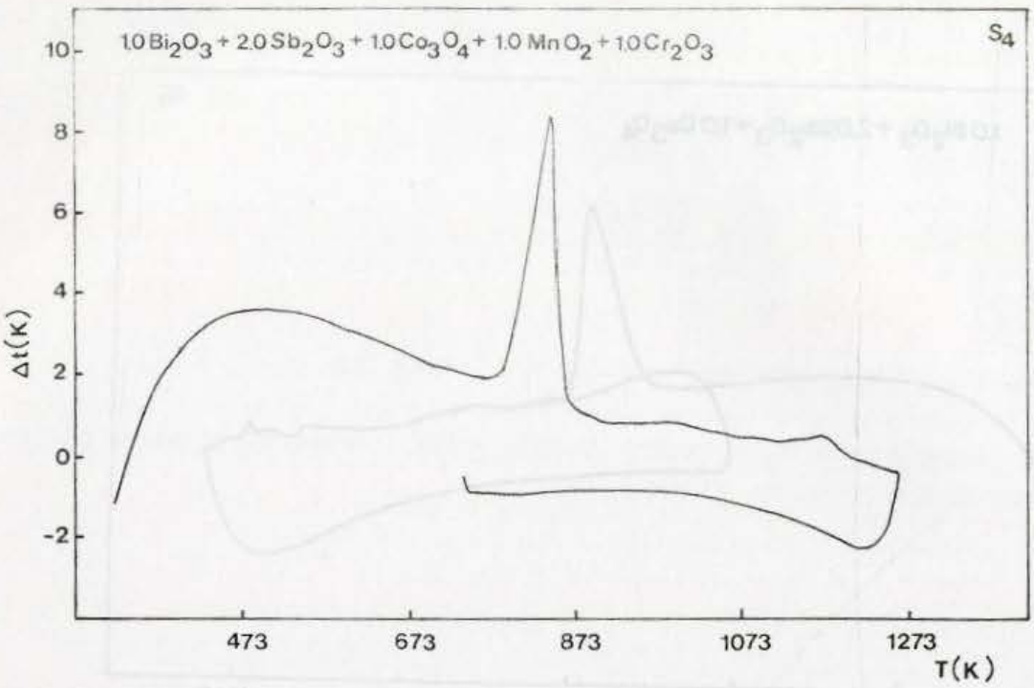
I DTA dijagrami prahova dobijenih reakcijom u čvrstoj fazi: S_1-S_6, S_{13}, S_{14}

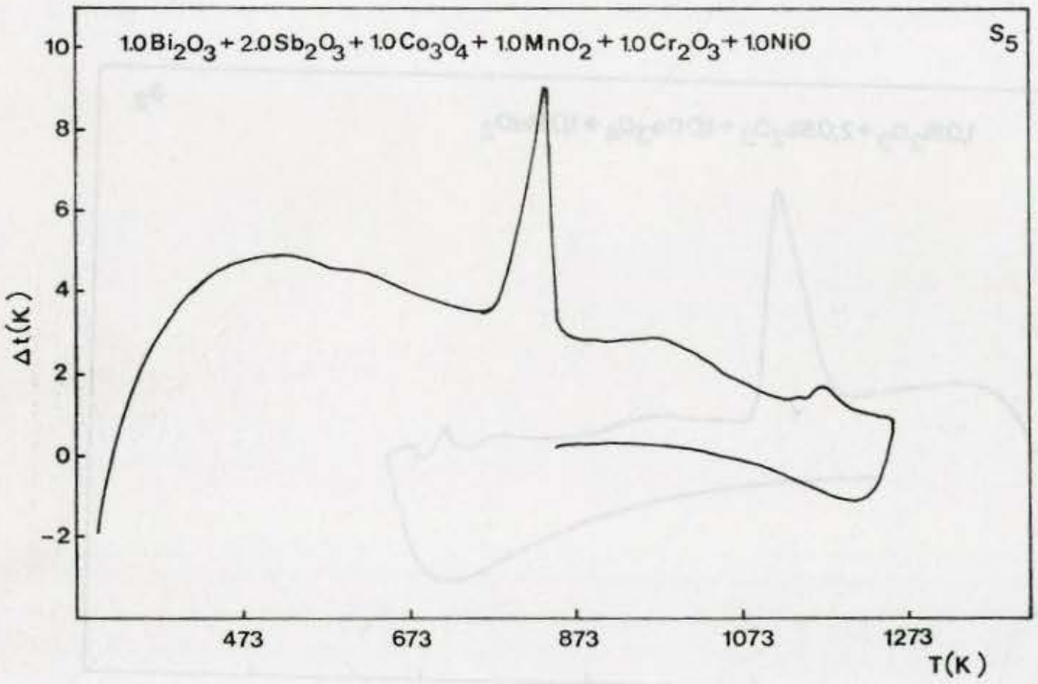
II Tabela I: Termijska analiza praha $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, odnosno prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem na 1073 i 1173K.

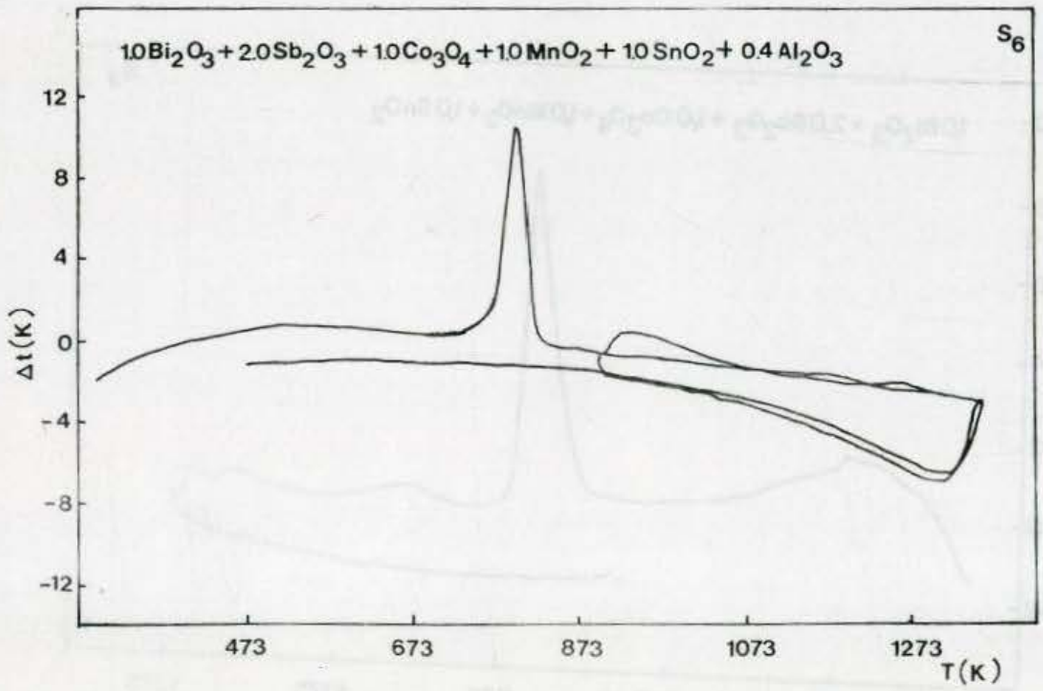

1,0 Bi_2O_3 + 2,0 Sb_2O_3 + 1,0 Co_3O_4
S_1
16
12
8
4
0
-4
-8
-12
Δt(K)
473
673
873
1073
1273
T (K)

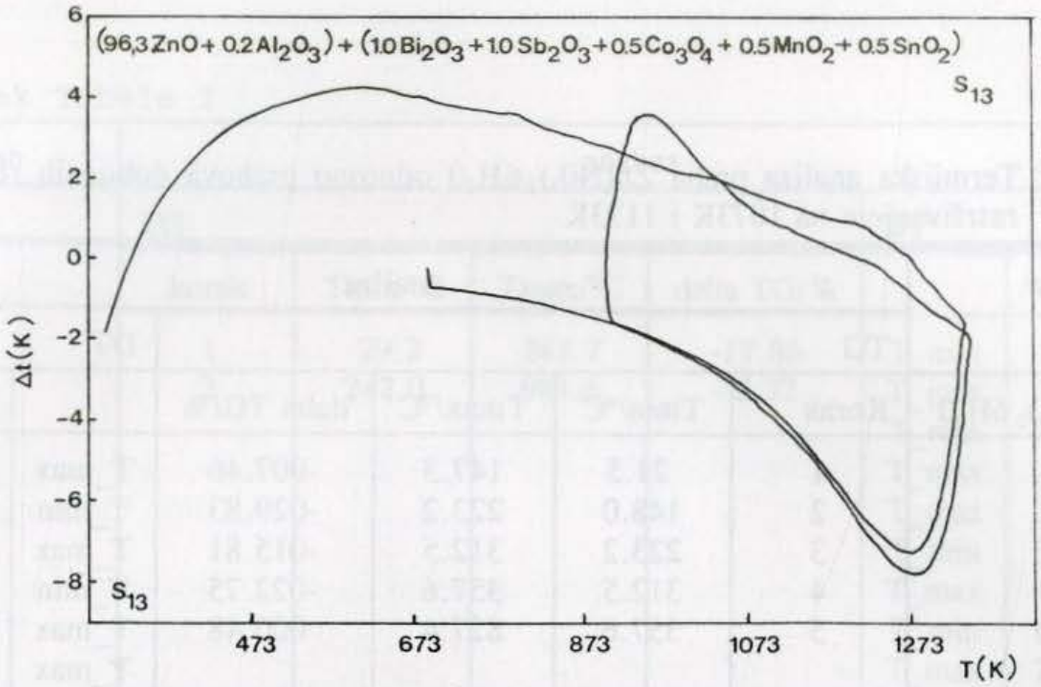

1,0 Bi_2O_3 + 2,0 Sb_2O_3 + 1,0 Co_3O_4 + 1,0 MnO_2
S_2
16
12
8
4
0
-4
-8
-12
Δt(K)
673
873
1073
1273
1473
T (K)


1,0 Bi_2O_3 + 2,0 Sb_2O_3 + 1,0 Co_3O_4 + 1,0 MnO_2 + 1,0 SnO_2
S_3
10
8
6
4
2
0
-2
Δt(K)
473
673
873
1073
1273


1.0 Bi_2O_3 + 2.0 Sb_2O_3 + 1.0 Co_3O_4 + 1.0 MnO_2 + 1.0 Cr_2O_3
S_4
10
8
6
4
2
0
-2
Δt(K)
473
673
873
1073
1273
T(K)


1.0 Bi_2O_3 + 2.0 Sb_2O_3 + 1.0 Co_3O_4 + 1.0 MnO_2 + 1.0 Cr_2O_3 + 1.0 NiO
S_5
10
8
6
4
2
0
-2
Δt(K)
473
673
873
1073
1273
T(K)


1.0 Bi_2O_3 + 2.0 Sb_2O_3 + 1.0 Co_3O_4 + 1.0 MnO_2 + 1.0 SnO_2 + 0.4 Al_2O_3
S_6
12
8
4
0
-4
-8
-12
Δt(K)
473
673
873
1073
1273
T(K)


(96,3ZnO+0.2Al2O3)+(1.0Bi2O3+1.0Sb2O3+0.5Co3O4+0.5MnO2+0.5SnO2)
S13
Δt(K)
T(K)
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
473
673
873
1073
1273

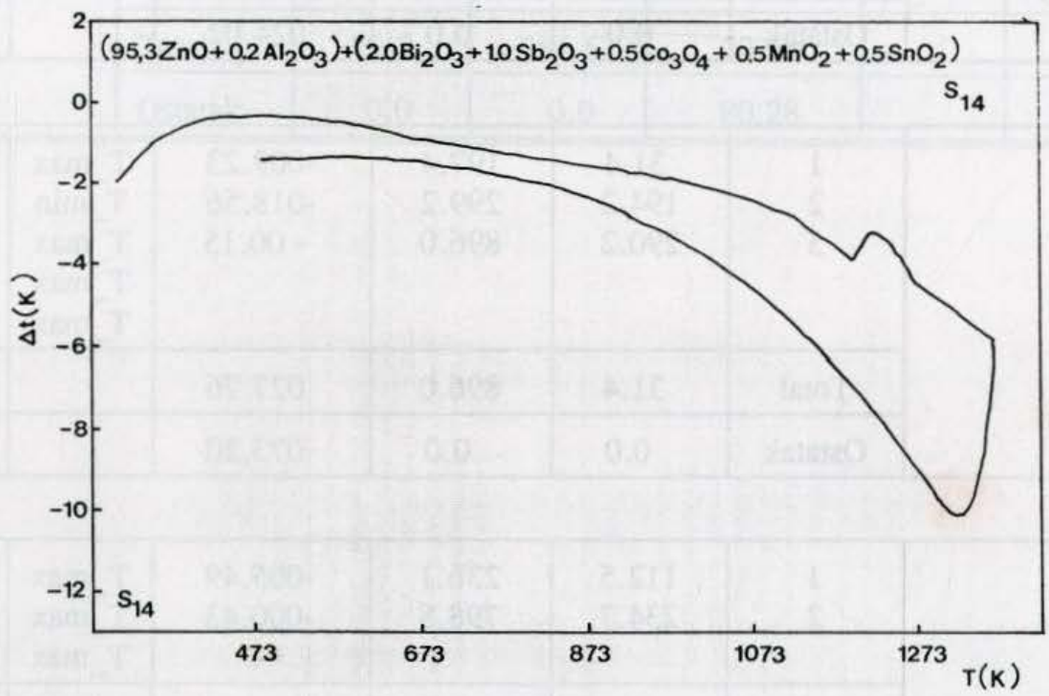

(95,3ZnO+0.2Al2O3)+(2.0Bi2O3+1.0Sb2O3+0.5Co3O4+0.5MnO2+0.5SnO2)
S14
Δt(K)
T(K)
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
473
673
873
1073
1273

Tabela I: Termijska analiza praha $Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ odnosno prahova dobijenih reakcionim rasršivanjem na 1073K i 1173K

Prah	analiza					
	TG				DT	
$Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$	Korak	Tmin/°C	Tmax/°C	delta TG/%		°C
	1	21.5	147.3	-007.46	T_max	51.4
	2	148.0	223.2	-029.83	T_min	82.8
	3	223.2	312.5	-015.81	T_max	180.6
	4	312.5	357.6	-022.75	T_min	312.5
	5	357.6	827.4	000.48	T_max	350.6
					T_max	634.5
	Total	21.5	357.6	076.19		
	Ostatak	0.0	0.0	024.02		
0.22	1	31.4	197.4	-009.23	T_max	164.0
	2	194.2	299.2	-018.56	T_min	208.5
	3	290.2	896.0	- 00.15	T_max	237.0
					T_max	271.6
					T_max	623.3
	Total	31.4	896.0	027.76		
	Ostatak	0.0	0.0	073.20		
0.22_f	1	112.5	236.1	-005.49	T_max	133.3
	2	234.7	798.8	-000.43	T_max	218.9
					T_max	626.1
	Total	112.5	798.8	005.88		
	Ostatak	0.0	0.0	094.78		
0.23	1	24.8	113.5	-000.58	T_max	142.6
	2	112.8	177.4	-003.13	T_min	185.3
	3	178.2	268.4	-009.44	T_max	236.4
	4	269.2	439.8	-001.82	T-min	437.8
	5	440.6	797.9	000.03	T_max	551.5
	6	797.9	918.1	-000.74	T_min	670.7
	Total	24.8	918.1	015.71		
	Ostatak	0.0	0.0	084.54		

Nastavak Tabele I

prah	analiza					
0.24	TG				DT	
	korak	Tmin/°C	Tmax/°C	delta TG/ %		°C
	1	29.2	242.7	-17.86	T_min	119.0
	2	242.0	981.6	- 2.72	T_max	167.6
					T_min	204.0
					T_max	224.2
					T_max	272.1
					T_min	308.9
					T_max	406.3
					T_min	636.6
					T_max	717.9
					T_max	798.6
					T_min	890.4
	Total	29.2	981.6	20.58		
	Ostatak	0.0	0.0	80.28		

Hasayaxx tabela 1

PRILOG II

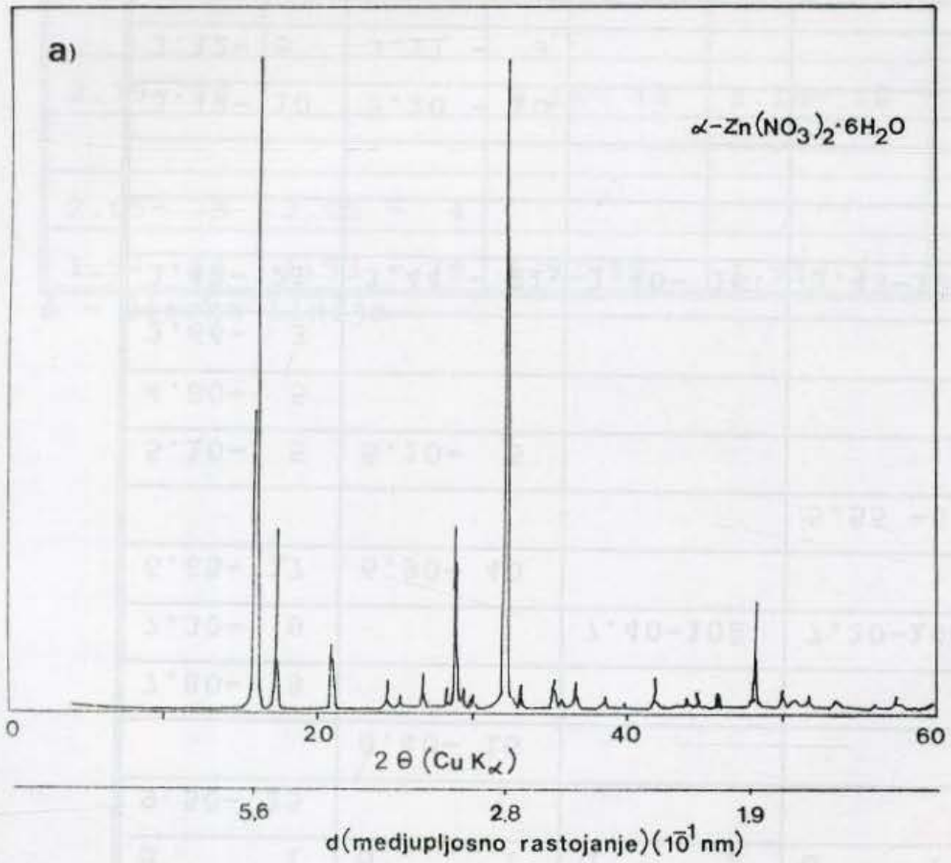
I Dijagrami polaznog praha α-$Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$ i praha α-$Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, koji je termički tretiran na 573K/2h

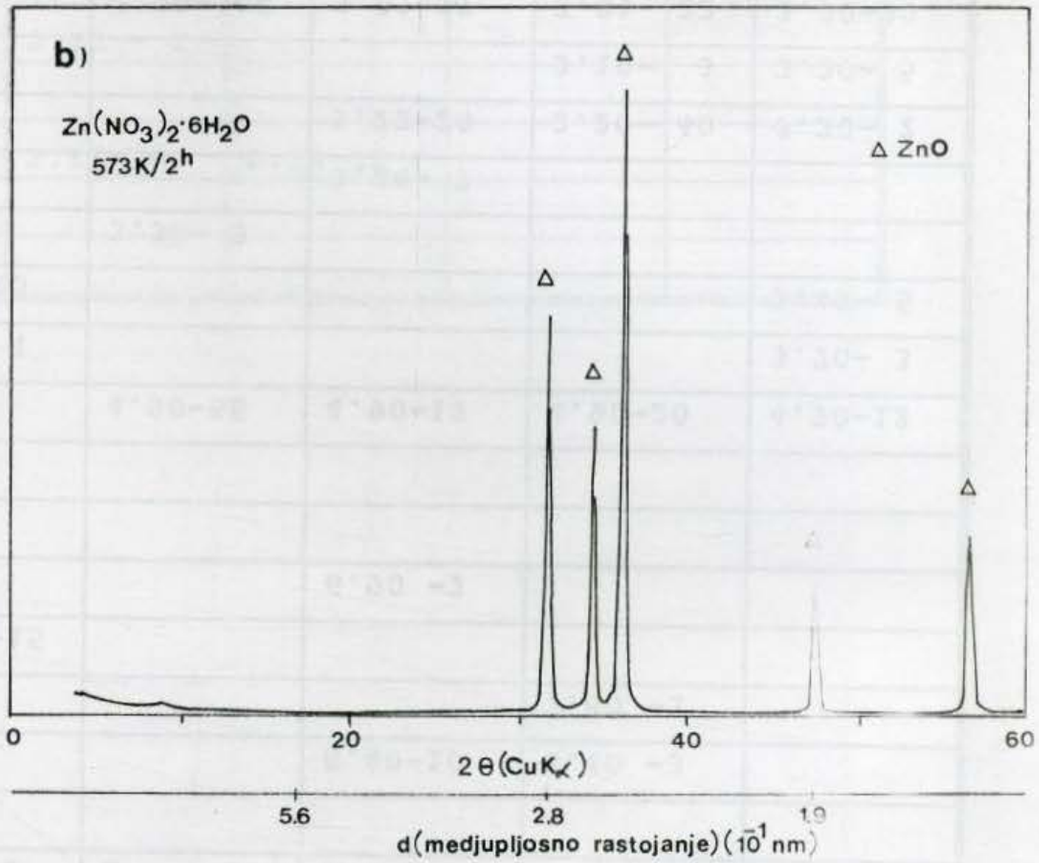
II Tabela I: Intenziteti I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeše 1A kalcinisane 2h u intervalu temperatura 378-1473K

III Tabela II: Intenziteti I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeše 1D kalcinisane 2h u intervalu temperatura 378-1473K

IV Tabela III: Intenziteti I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeša 2A i 3A sušenih na 363K i kalcinisanih na 1073K, odnosno, smeše 1E sušene na 378K/2h i kalcinisane na 973K

V Raspodela veličina čestica prahova dobijenih metodom reakcionog raspršivanja: 0.21(a), 0.22(b), 0.22f(c) i 0.23(d).





Dijagrami praha α-$Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$(a), odnosno, praha α-$Zn(N0_3)_2 \cdot 6H_20$, koji je termički tretiran na 573K/2h(b)

Tabela I: Intenziteti I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeše 1A kalcinisane 2h u intervalu temperatura 378-1473 K (poglavlje 3.2.2.4)

T(K) 378	423	473	573	673	873	1073	1273	1473
d I	d I	d I	d I	d I	d I	d I	d I	d I
9.50- 25								
	8.40- 15					8.40-10	8.40 -3	
7.80- 8							7.80 -3	
7.30- 9		7.40-10š	7.30-10š	7.25 -15				
6.85- 17	6.90- 40					6.90 -3		
			5.55 -5					
5.10- 5	5.10- 5							
4.80- 5					4.90-5š	4.90-12	4.90-20	4.90-12
3.66- 3				3.66- 4				3.70- 3
3.42- 21	3.44 - 21	3.40- 15	3.43-12	3.43-25				3.49- 5
					3.35- 3			
						3.26- 7		
3.19- 10	3.20 - 10					3.22-20	3.20- 40	3.20- 2
3.12- 5	3.11 - 3						3.10- 3	3.20- 5
					3.00-10š	3.01-17	3.01- 22	3.00-20
2.95- 5								
						2.88-3	2.88- 5	
2.82- 18	2.83 - 19	2.80-52	2.80-74	2.81-80	2.81-100	2.81-100	2.81-100	2.80-100
2.74- 30	2.74 - 25	2.72-20	2.72-15	2.74-25		2.78- 5	2.74- 12	

Nastavak Tabele I

2.67- 23	2.68 - 16	2.65-15	2.66-16	2.67-30				
2.60- 19	2.61 - 18	2.58-40	2.58-60	2.59-65	2.60- 80	2.60- 83	2.59- 80	2.59-100
					2.56- 25	2.57- 60	2.57-100	2.56-100
2.47-31	2.48 - 32	2.47-90	2.47-100	2.47-100	2.47-100	2.47-100	2.47-100	2.46-100
					2.35- 2			
					2.22 - 2			
2.19- 3š		2.18- 4š	2.18- 4š	2.20- 6				
					2.13-7š	2.14-12		
2.05- 3š	2.05 - 4							
1.94- 6š	1.93 - 7š	1.92-5š	1.93- 5	1.94- 8				

š - široka linija

Tabela II: Intenzitet I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeše 1D kalcinisane 2h u intervalu temperatura 378-1473K (poglavlje 3.2.2.4.)

T(K) 378	473	673	873	1073	1273	1473
d I	d I	d I	d I	d I	d I	d I
			7.3 - 5			
			4.89 - 5	4.90 - 9	4.90 - 14	4.90 - 14
						3.99 - 3
			3.66 - 10	3.68 - 3		
						3.46 -12
3.40 - 8 š	3.40 - 7š	3.41 - 6	3.43 - 5			
			3.33 - 6š			
				3.23 - 13		
				3.21 - 32	3.20 - 40	
						3.18 -5
						3.12 -7
			3.00 - 8š	3.02 - 17	3.01 - 20	3.00 - 21
			2.94 - 5			
				2.87 - 4	2.86 - 5	2.86 - 3
2.79 - 100	2.80 - 100	2.80 - 100	2.80 - 100	2.80 - 100	2.80 - 100	2.80 - 100
2.70 - 16	2.72 - 17	2.72 - 13	2.74 - 7	2.77 - 9	2.74 - 15	2.74 - 3
2.67 - 11	2.66 - 8	2.67 - 8	2.67 - 11			
						2.62 - 16

Nastavak Tabele II

2.58 - 100	2.59 - 100	2.59 - 100	2.59 - 100	2.59 - 100	2.59 - 100	2.59 - 100
			2.56 - 35	2.57 - 45	2.57 - 70	2.57 - 80
			2.52 - 12			
2.46 - 100	2.47 - 100	2.46 - 100	2.47 - 100	2.46 - 100	2.47 - 100	2.47 - 100
						2.35 - 5
			2.21 - 3š			
			2.14 - 4š	2.13 - 10š	2.14 - 16	2.13 - 15
					1.99 - 10	
		1.94 - 3	1.94 - 3		1.94 - 10	
1.89 - 55	1.90 - 55	1.90 - 48	1.90 - 51		1.91 - 47	1.90 - 52

š - široka linija

Tabela III: Intenziteti I i vrednosti za medjupljosna rastojanja d smeša 2A i 3A sušenih na 363K i kalcinisanih na 1073K, odnosno, smeše 1E sušene na 378K/2h i kalcinisane na 973K.

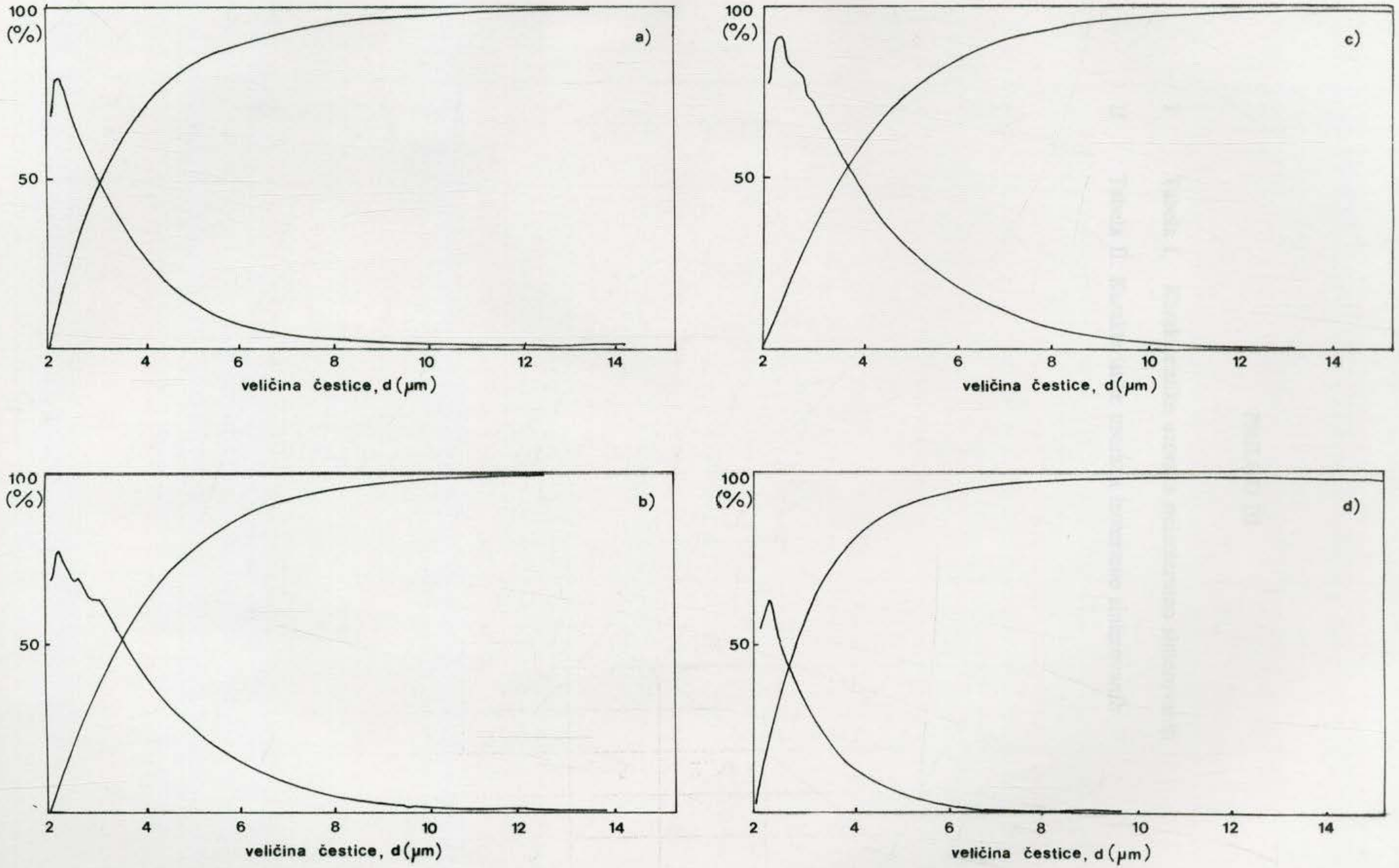
SUŠENE						KALCINISANE						
2A		3A		1E		2A		3A		1E		
I	d	I	d	I	d	I	D	I	d	I	d	faza
				10	10.05							
100	9.80	100	9.50	5	9.83							
		40	9.00									
60	7.80	45	7.80									
				5	7.38					100	7.31	
90	6.85	60	6.85			15	6.90	4	6.90			
18	5.65	8	5.65									
		4	5.30									
		8	5.10									
						6	4.85	4	4.85	3	4.93	Spinel
9	4.70	27	4.80									
				2	4.55							
15	4.47	7	4.47									
9	4.35											
10	4.08	6	4.08									
6	3.95	6	3.90									

Nastavak Tabele III

		7	3.75									
										55	3.66	
		10	3.56									
20	3.43	21	3.43	20	3.41					28	3.43	
										3	3.35	
		15	3.29									
4	3.20	12	3.20									
17	3.13	15	3.13									
10	3.00					9	3.00	6	3.00	10	3.01	
		10	2.95							5	2.96	
		9	2.87									
26	2.81	25	2.81	100	2.81	100	2.81	100	2.81	100	2.81	Zn0
20	2.76	30	2.75							13	2.75	
		40	2.73	35	2.73							
32	2.71	42	2.71									
		25	2.68	20	2.68							
20	2.66	28	2.66	20	2.65					30	2.67	
26	2.60	33	2.60	77	2.60	100	2.60	100	2.60	10	2.60	Zn0
						33	2.56	20	2.56	30	2.57	Spinel
45	2.48	47	2.48	100	2.47	100	2.47	100	2.47	100	2.48	Zn0
										70	2.46	Spinel

Nastavak Tabele III

15	2.38	10	2.38									
16	2.36	14	2.36									
9	2.30	6	2.30									
				5	2.20					15	2.20	
						7	2.13	4	2.13	5	2.13	Spinel
6	2.06	9	2.06									
8	1.91	10	1.94	10	1.93					10	1.95	
		11	1.91	31	1.91	100	1.91	100	1.91	40	1.91	Zn0
				5	1.87					2	1.88	
		7	1.84	5	1.83					5	1.84	
						4	1.74					
		10	1.68	10	1.68					4	1.69	
										13	1.66	
						10	1.64	4	1.64	10	1.64	Spinel
		16	1.62	55	1.63	100	1.63	100	1.63	73	1.63	Zn0
		12	1.60									
		19	1.58	10	1.57							
								6	1.51			Spinel
				40	1.48			100	1.48			Zn0



Raspodela veličina čestica prahova dobijenih metodom reakcionog raspršivanja: 0.21(a), 0.22(b), 0.22_f(c) i 0.23(d)

PRILOG III

I Tabela I. Karakteristike uzoraka neizotermno sinterovanih

II Tabela II. Karakteristike uzoraka izotermno sinterovanih

Tabela I. Karakteristike uzoraka neizotermno sinterovanih

Sistem	Uslovi sinterovanja	Karakteristike varistora						
	T(K)/t(min)/Vh(o/min)	$\rho_s \cdot 10^{-3}$ (kg/m^3	D (μm)	Kc$\cdot 10^3$ (V/m)	J_L (μA/cm^2)	α_1 (1)	α_2 (1)	Ub (V)
S_{15}	1473/60	5.59	6.0	-	-	-	-	-
	1523/60	5.39	7.5	348	-	31	-	2.61
	1573/60	5.32	11.0	260	-	31	-	2.86
	1623/60	5.34	14.5	212	-	27	-	3.07
	1673/60	5.10	19.5	85	-	5	-	1.66
	1723/60	5.08	23.0	33	-	3	-	0.76
S_{16}	1573/60/5	5.28	18.0	201	-	25	-	0.95
	1573/60/2	5.39	17.0	196	-	34	-	3.33
	1573/60/10	5.34	19.0	196	-	23	-	3.53
	1573/60/1	5.12	19.0	183	-	22	-	3.23
	1573/60/naglo	5.35	16.5	184	-	17	-	2.92
S_{17}	1473/60	5.52	7.0	380	-	29	-	-
	1523/60	5.50	9.0	320	-	30	-	-
	1623/60	5.34	10.5	270	-	30	-	-
	1673/60	5.12	11.24	180	-	15	-	-
2A	1373/60	4.94	762.0	34.6	12.3	12.3	12.3	-
	1473/60	5.29	626.3	11.4	23.9	21.4	23.9	-
	1573/60	5.28	320.9	189.1	5.7	8.2	5.7	-
3A	1373/60	4.74	939.7	5.6	13.2	18.2	18.2	-
	1473/60	4.86	627.5	55.6	11.9	17.5	17.5	-
	1573/60	5.29	402.3	104.5	9.6	16.2	16.2	-

Nastavak Tabele I

1A		5.227		-	-	-	-	-
	1573/60/5	-		500.04	0.18	38.68	34,43	-
	1523/60/5	-		589.49	0.2	33.87	29,39	-
	1473/60/5	-		578.92	3.68	44.68	39,23	-
	1573/60/5	5.156		442.2	0.96	40.45	39,42	-
	1423/60/5	4.355		808.21	0.12	34.05	31,79	-
	1573/60/5	3.760		541.69	0.04	34.69	35,97	-
	1573/60/5	5.209		616.17	0.08	36.92	30,96	-
	1473/60/5	4.409		543.13	0.08	38.46	31,11	-
	1473/60/5	-		890.04	12.04	25.78	27,19	-
	1573/60/5	5.243		371.1	7.92	30.4	26,9	-
1B	1523/60/5	-		468.06	0.16	34.75	27,43	-
	1473/60/5	-		498.81	1.72	36.95	33,42	-
	1573/60/5	-		391.33	0.12	35.62	29,37	-
	1573/120/5	-		-	-	-	-	-
	1423/60/5	4.816		627.62	4.52	27.81	24,32	-
	1573/30/5	4.908		432.02	0.16	24.78	25,72	-
	1573/0/5	4.920		462.46	0.16	34.50	30,16	-
	1473/120/5	4.848		458.86	0.04	33.54	27,15	-
	1473/0/5	-		741.44	1.32	28.27	26,92	-
	1573/180/5	4.901		311.53	19.08	17.68	20,09	-
1C	1523/60/5	-		342.58	98.84	7.59	18,90	-
	1473/60/5	-		443.89	1.04	32.38	30,56	-
	1573/60/5	-		315.48	0.16	35.08	28,51	-
	1573/120/5	4.772		-	-	1.82	7,07	-
	1423/60/5	4.546		495.58	2.44	28.85	24,84	-
	1573/30/5	4.262		314.72	-	5.93	1,15	-
	1573/0/5	4.717		439.26	0.2	34.64	16,89	-
	1473/120/5	4.565		379.90	0.68	36.83	28,39	-
	1473/0/5	-		625.35	1.0	30.14	27,69	-
	1573/180/5	4.700		334.87	0.04	28.19	20,66	-

Nastavak Tabele I

1D	1573/60/5	5.268		415.45	1.613	21.09	21,27	-
		-		590.82	4.72	21.27	15,28	-
	1523/60/5	-		585.08	1.16	22.46	16,03	-
	1473/60/5	-		-	-	-	-	-
	1573/120/5	5.221		425.05	9.16	21.48	18,07	-
	1423/60/5	5.105		503.96	6.44	15.79	18,41	-
	1573/30/5	5.227		619.75	5.24	17.91	17,21	-
	1573/0/5	5.168		572.58	7.72	18.22	17,63	-
	1473/120/5	5.039		960.4	49.72	22.28	-	-
	1473/0/5	-		-	-	-	-	-
	1573/180/5	5.207						-
1F	1523/60/5	-		282.3	78.64	7.36	20,87	-
	1473/60/5	-		335.16	3.84	26.91	21,89	-
	1573/60/5	-		279.11	2.4	35.11	31,02	-
	1573/120/5	4.640		241.5	157.16	6.73	15,98	-
	1423/60/5	4.389		401.76	3.8	31.57	26,71	-
	1573/30/5	4.650		272.62	164.2	3.72	14,27	-
	1573/0/5	4.538		357.24	1.4	16.78	22,38	-
	1473/120/5	4.761		301.68	84.16	17.35	20,54	-
	1473/0/5	-		480.37	4.44	25.93	24,39	-
	1573/180/5	4.704		296.17	4.48	24.52	23,35	-

Tabela II. Karakteristike uzoraka izotermno sinterovanih

Sistem	uslovi sinterovanja	Karakteristike varistora						
	T(K)/t(min)	$\rho_s \cdot 10^{-3}$ (kg/m^3)	D (μm)	$K_c - 10^3$ (V/m)	J_L (μA/cm^2)	α_1 (1)	α_2 (1)	U_b (v)
1A	1573/5	-	6.1	944,8	0.32	38.0	36.1	6.14
	1573/10	5.139	7.5	695.7	0.84	37.8	34.5	5.2
	1573/15	5.162	8.5	659.2	0.04	38.4	35.7	
	1573/25	4.870	-	570.5	0.2	41.8	32.5	-
	1573/30	5.24	9.5	-	-	-	-	-
	1573/35	5.26	14.0	480.6	0.24	42	35.7	6.73
	1573/60	5.169	-	-	-	-	-	-
	1573/138	4.849	-	296.9	122.7	7.1	10.05	
	1573/240	5.05	12.0			1		
	1473/8	4.807	6.0	-	-	-	-	-
	1473/15	4.955	7.5	-	-	-	-	
	1473/30	5.244	8.0	-	-	-	-	
	1473/60	5.306	8.5	659.8	0.04	38.0	32.2	
	1473/120	5.361	9.5	-	-	-	-	
	1473/240	5.321	10.5	520.4	17.3	17.3	24.3	
1D	1573/5	-	7.0	875.6	0.36	34.4	33.8	6.13
	1573/10	-	-	638.6	0.71	35.0	30.9	-
	1573/15	5.104	8.5	603.5	0.22	33.0	26.7	-
	1573/25	5.260	-	468.4	0.36	41.98	28.3	-
	1573/35	-	13.3	446.9	0.56	30.2	26.3	-
	1573/60	-	14.5	-	-	-	-	-
	1573/120	-	14.0	400.9	6.82	18.2	16.2	5.61
	1573/240	-	14.0	-	-	1	-	-
	1473/15	-	7.0	-	-	-	-	-
	1473/30	-	8.5	-	-	-	-	-
	1473/60	-	9.5	664.0	1.04	27.8	26.7	6.31
	1473/120	-	10.5	-	-	-	-	-
	1473/240	4.715	12.0	481.7	1.04	31.23	26.8	5.79

Nastavak Tabele II

2A	1573/5	5.071	-	801.1	2.48	28.8	28.9	-
	1573/10	5.207	6.5	570.9	1.44	44.5	26.7	3.42
	1573/15	5.267	8.5	388.2	126.6	8.4	10.5	3.29
	1573/25	5.296	8.5	344.0	176.2	8.4	11.3	3.1
	1573/35	5.263	-	235.0	151.8	7.9	8.6	-
	1573/60	5.286	9.5	-	-	1.0	-	-
	1573/120	-	10.0	-	-	-	-	-
	1473/5	-	4.5	-	-	-	-	-
	1473/10	4.974	-	622.6	3.48	27.1	28.9	-
	1473/15	5.075	6.0	714.7	5.28	27.2	28.2	4.29
	1473/30	5.076	6.5	380.5	288.8	4.7	7.4	2.47
	1473/60	-	8.5	-	-	-	-	-
3A	1573/5	4.62	-	871.9	69.4	7.7	33.3	-
	1573/10	5.189	6.5	541.8	32.5	16.2	21.9	3.5
	1573/15	-	7.5	-	-	-	-	-
	1573/25	4.951	7.5	147.4	206.3	6.9	6.9	1.1
	1573/60	5.016	10.0	-	-	1.0	-	-
	1573/120	-	11.5	-	-	-	-	-

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Оливера Милошевић

број индекса теза је одбрањена 1993. године

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој микрострктуре и кристалних фаза током синтеровања вишефазних материјала на бази ZnO и њихов утицај на формирање нелинеарних струјно-напонских карактеристика

- 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

У Београду, 9. 12. 2013.

_____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Развој микрострктуре и кристалних фаза током синтеровања вишефазних материјала на бази ZnO и њихов утицај на формирање нелинеарних струјно-напонских карактеристика

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

У Београду, 9. 12. 2013.