

MILAN PETROV, MIROSLAV SOKIĆ,
ZVONKO GULIŠIJA, VLADISLAV MATKOVIĆ,
LJUBIŠA ANDRIĆ, JOVICA STOJANOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:620.197.6:667.636.1

Mehanohemijsko-termički postupak dobijanja maskirnog pigmenta

U ovom radu je ispitivana mogućnost dobijanja maskirnog pigmenta mehanohemijsko termičkim postupkom kao i energetske učešće mehanohemijskog tretmana u dobijanju maskirnog pigmenta stehiometrijske formule $\text{Co}_{0,51}\text{Zn}_{0,29}\text{Mg}_{0,41}\text{Cr}_{1,24}\text{Al}_{0,24}\text{Ti}_{0,31}\text{O}_4$. Mehanohemijski i termički tretirani uzorci smeše oksida radi dobijanja kompleksnog spinela su eksperimentalno istraživani u više serija opita, pri čemu su menjani parametri vezani za rad visokoenergetskog vibracionog mehaoaktivatora. Mehanohemijskom aktivacijom smeše oksida (Cr_2O_3 , C-oksida, ZnO, TiO_2 , MgO i Al_2O_3), u vibracionom mehaoaktivatoru sa prstenovima od 30; 60 i 90 min, a zatim termičkim tretiranjem u elektrootpornoj peći, pri vremenu zadržavanja uzorka od 1h, dobija se materijal spinelne strukture koji je pogodan kao maskirni pigment u vojnoj industriji.

Ključne reči: spinel, mehanohemijaska aktivacija, vibracioni mehaoaktivator, žarenje

1. UVOD

U procesu dobijanja pigmenta veoma je važna homogenizacija polaznih komponenata pre procesa termičkog tretmana. Nakon termičkog tretmana oksidnih komponenti dobijaju se spineli koji predstavljaju novu kompozitnu fazu. Spineli čine veliku grupu kristalnih jedinjenja karakteristične strukture (MgAl_2O_4) [1]. Najčešći primeri ove grupe su: MAl_2O_4 , MCr_2O_4 , M_2TiO_4 i M_2GeO_4 , gde je M dvovalentni katjon, kao na primer Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ili Co^{2+} . Dakle, metoda koja se najčešće koristi za sintezu spinela je termička reakcija u čvrstom stanju između čvrstih polaznih komponenti. Poznato je da su veličina zrna i homogenost reakcione smeše najvažniji kriterijumi preko kojih se može uticati na temperaturu i vreme žarenja. Mehanohemijskim (MH) tretiranjem polaznih komponenata energetski bilans smeše postaje povoljniji, dolazi do povećanja reaktivnosti, što naročito ima za posledicu snižavanja temperature i vremena žarenja potrebnog za sintezu.

2. PIGMENTI

Neorganski pigmenti za izradu bojenih premaza koriste se za zaštitu metala, betona, drveta od korozije, habanja, erozije i dr. [2]. Specijalni neorganski pigmenti su pigmenti za keramiku i staklo, koji se od ostalih pigmenta razlikuju visokom toplotnom i hemijskom otpornošću. Po ovoj klasifikaciji pigmenti su svrstani u četrnaest grupa, gde pigmenti svake grupe imaju iste osobine, koje su odlika date kristalne rešetke (olivina, rutila, cirkona,

spinela, borata i dr.). Optička svojstva kristalnih materija se sastoje u tome da selektivno adsorbuju zračenja u vidljivom delu spektra, pri čemu se javlja obojenje. Nastajanje boje je rezultat ugradnje jona prelaznih metala u osnovnu kristalnu rešetku, bez menjanja njene strukture. Da bi se neka materija koristila kao pigment, ona mora biti nerastvorna u rastvaraču u kome je dispergovana pri izradi organskih premaza, otporna na agense kojima je izložena i imati veliku moć pokrivanja.

3. MEHANOHEMIJSKI TRETMAN

Predmet ovog rada je određivanje kvantitativnog udela MH tretmana u procesu dobijanja maskirnog pigmenta i procesa ispitivanja mogućnosti dobijanja spinela, stehiometrijske formule $\text{Co}_{0,51}\text{Zn}_{0,29}\text{Mg}_{0,41}\text{Cr}_{1,24}\text{Al}_{0,24}\text{Ti}_{0,31}\text{O}_4$, i definisanje potrebne energije u optimizaciji novog mehanohemijsko-termičkog (MHT) postupka. Tokom MH tretmana smanjenje veličine kristala je praćeno povećanjem mehaničke energije uskladištene u materijalu. Za čiste metale vrednosti dopunske entalpije izmerene diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom iznose od 1,0 do 7,4 kJ mol⁻¹ tj. od 6 do 43% entalpije topljenja [3].

3.1. Reakcije u čvrsto fazi

Česta metoda za početnu sintezu polikristalnih čvrstih materijala je direktna reakcija u čvrstom stanju, polazeći od smeše čvrstih polaznih komponenti (prahova). Makroskopski prikaz granulometrijskog sastava prahova koji se koriste za sintezu prikazan je na slici 1 u Rosin Ramlerovom dijagramu krupnoće zrna.

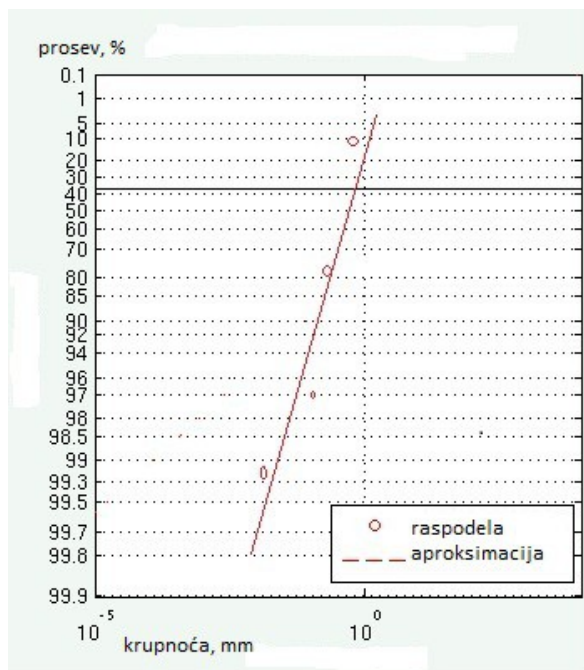
Najvažniji faktori koji utiču na brzinu odigravanja reakcija u čvrstoj fazi su kontaktna površina između reagujućih faza, temperatura i vreme termičkog tretiranja reakcione smeše, strukturni fak-

Adresa autora: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

Primljeno za publikovanje: 16. 04. 2014.

Prihvaćeno za publikovanje: 25. 06. 2014.

tor, koncentracija defekata i dr. [4]. Površinska energija između reagujućih komponenti raste sa povećanjem temperature. Opažanje da se MH tretmanom veći kristalita ne može smanjivati do atomskog nivoa je objašnjeno primenom modela ojačavanja materijala smanjenjem veličine zrna. Defekti rešetke obrazovani velikim plastičnim deformacijama, kao i kratkotrajan porast temperature u trenutku udara kuglica olakšavaju difuziju dovodeći do formiranja amornog kompozita reakcijom amorfizacije u čvrstom stanju. Kod MH tretmana smeše kristalnih prahova smatra se da se amorfizacija odvija reakcijama u čvrstom stanju na sličan način kao kod difuzionih parova. U početku MH tretmana, uzastopnim slepljivanjem i lomljenjem čestica konstitutivnih prahova obrazuje se vrlo fini kompozitni prah sa veoma velikom međufaznom površinom između konstitutivnih elemenata. U ovako formiranim difuzionim parovima, reakcija amorfizacije se odigrava difuzijom.



Slika 1 - Rosin Ramlerov dijagram polaznih prahova

3.2. Uticaj temperature

Na brzinu reakcije u čvrstoj fazi uticaj temperature je značajan i može se predstaviti Arenijusovom (Arrhenius) jednačinom [5]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

gde je:

- k konstanta brzine reakcije,
- A predeksponencijalni faktor,
- E_a energija aktivacije.

4. MATERIJAL I METODE

Ispitivanje je vršeno u vibro mlinu sa prstenovima Humbolt Wedag sa karakteristikama šarže [6-9] koja omogućavaju intenzivni MH tretman potrebnih komponenta; Cr_2O_3 , Co -oksida, ZnO , TiO_2 , MgO i Al_2O_3 . Korišćena su tri različita vremena MH tretmana: $t_1=30$, $t_2=60$ i $t_3=90$ minuta. Komponentni materijal pre tretiranja u mlinu zagrevan je na 363 K, 333 K i 303 K. Tek nakon MH tretmana uočeno je da je došlo do reakcije termo difuzije čiji je vizuelni efekat svetlozelena boja. Na bazi prikazanih podataka ustanovili smo temperaturnu zavisnost od brzine MH reakcije. Nakon MH tretmana termičkim tretiranjem u elektrootpornoj peći na 1100 °C pri vremenu zadržavanja uzorka od 1h dobija se materijal spinelne strukture po čitavoj zapremini koji je pogodan kao maskirni pigment u vojnoj industriji. Nakon dobijanja spinelne strukture u maskirnom pigmentu vršena je dezintegracija u strujnom mlinu da bi se dobila disperzna faza pigmenta. Karakterizacija uzoraka maskirnog pigmenta vršena je primenom metoda rendgenske difrakcije, elektronske mikroskopije i EDX analize i IC refleksije. Takođe je makroskopski snimljena boja kompozitnog praha nakon MH i MHT tretmana i granulometrijska analiza istog kompozitnog praha.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Na samom početku prezentacije rezultata treba reći da se reakcija stvaranja pigmenta može dogoditi i bez kinetičke energije mlina, što je eksperimentalno potvrđeno [10]. Termički postupak zahteva utrošak više energije za postizanje potrebnog kvaliteta pigmenta u odnosu na MHT postupak koji smo primenili u radu. Kao što je poznato, većina reakcija i procesa odvija se brže pri višim temperaturama. Konstanta brzine reakcije je izražena Arenijusovom jednačinom i zavisi od temperature. U više preliminarnih opita je uočeno da kraće vreme mehanoheмиjskog tretmana odgovara višim temperaturama i obrnuto, duže vreme tretmana nižim temperaturama.

Jednačinu (1) koja opisuje proces mehanoheмиjskog tretmana logaritmovanjem prevodimo u linearni oblik:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2)$$

Eksperimentalnom tehnikom mehanoheмиjskog tretmana u vibro mlinu sa prstenovima [11] proveravali smo linearnost jednadžine 2 u koordinatama ($\ln k = f(1/T)$).

Tabela 1 - Zavisnost konstante brzine reakcije MH tretmana od temperature

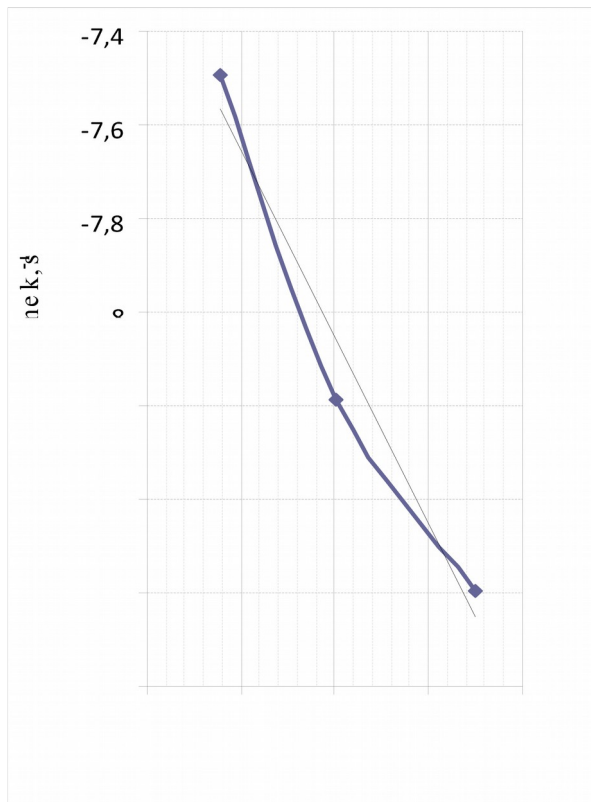
Temperatura (K)	303	333	363
Konstanta brzine reakcije (s ⁻¹)	0.000185	0.000277	0.000555

Za proveru linearnosti jednačine 2, upotrebljena su sledeća vremena MH tretmana: 90 min na temperaturi 303 K, 60 min na temperaturi 333 K i 30 min na temperaturi 363 K, odakle se izračunava koeficijent brzine reakcije i iznosi $1/5400 \text{ s} = 0.000185 \text{ s}^{-1}$ na 303 K, $1/3600 \text{ s} = 0.000277 \text{ s}^{-1}$ na 333 K, i $1/1800 \text{ s} = 0.000555 \text{ s}^{-1}$ na 363 K. Rezultati merenja konstante brzine u funkciji temperature prikazani su u tabeli 1 i grafički na slici 2, da bi se uočila linerna zavisnost. Koeficijent pravca eksperimentalno dobijene prave je $-E_a/R$, odnosno:

$$E_a = \text{nagib} \cdot R = 1992,7 \cdot 8,314 = 16567,3 \text{ J/mol}$$

U prikazanom proračunu odredili smo energiju aktivacije u vibro mlinu i iznosi $E_a = 16,5 \text{ kJmol}^{-1}$. Na semilogaritamskom dijagramu je data linearna jednačina u kojoj vrednost slobodnog člana predstavlja $\ln A$. Predeksponencijalni faktor prilagođene jednačine ima vrednost $A = 0,125 \text{ s}^{-1}$.

Mehanohemijski tretman bilo koje sirovine u vibro mlinu izaziva prirast temperature od oko $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Prirast temperature od $65 \text{ }^\circ\text{C}$ utrostručuje brzinu reakcije ($1,64 + 1,78 = 3,42$), ali to nije dovoljno da energija aktivacije prouzrokuje nastanak spinela. Količnici koeficijentata brzine pri MH tretmanu pokazuju koliko puta se povećava brzina reakcije za određenu razliku temperatura (ΔT), što je prikazano računski.



Slika 2 - Dijagram zavisnosti konstante brzine MH reakcije i temperature

$$\frac{k(90^\circ\text{C})}{k(60^\circ\text{C})} = \frac{e^{-5,49}}{e^{-5,98}} = \frac{0,0041}{0,0025} = 1,64 \text{ i}$$

$$\frac{k(60^\circ\text{C})}{k(30^\circ\text{C})} = \frac{e^{-5,98}}{e^{-6,58}} = \frac{0,0025}{0,0014} = 1,78$$

$$\frac{E_a}{R \cdot T} = \frac{16567,3}{8,314 \cdot 363} = 5,49$$

$$\frac{E_a}{R \cdot T} = \frac{16567,3}{8,314 \cdot 333} = 5,98 \text{ i}$$

$$\frac{E_a}{R \cdot T} = \frac{16567,3}{8,314 \cdot 303} = 6,58$$

Potrebna energija za nastanak spinela može se izračunati tako što se izračuna promena energije do koje dolazi kada molekul emituje fonon u vidljivom području $\lambda = 540 \text{ nm}$, što je talasna dužina zelene boje. Upotrebom jednačine

$$E_{\text{vise}} - E_{\text{nize}} = h \cdot \nu \quad (3)$$

gde je h - Plankova konstanta i iznosi $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, i uzajamne veze talasne dužine mikrotalasa sa frekvencijom koja je prikazana jednačinom

$$(4)$$

gde je brzina svetlosti $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$, dobija se tražena promena energije:

$$E_{\text{vise}} - E_{\text{nize}} = h \cdot \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 5,56 \cdot 10^{14} = 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Ako se dobijena energija izrazi po jednom molu, dobija se molarna energija:

$$\Delta E = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 221853,85 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

MHT tretman neorganskih materijala je energetski doprinos hemijskim i fizičko-hemijskim promenama materije za nastanak spinela. MH tretman dovodi do povećanja mehaničke energije u materijalu [12], a mera aktiviranog stanja A_k termičkog postupka jednaka je razlici slobodnih entalpija MHT aktiviranog i MH aktiviranog materijala [13].

$$A_k = \Delta H = H^* - H \quad (5)$$

gde je:

H - slobodna entalpija MH aktiviranog materijala

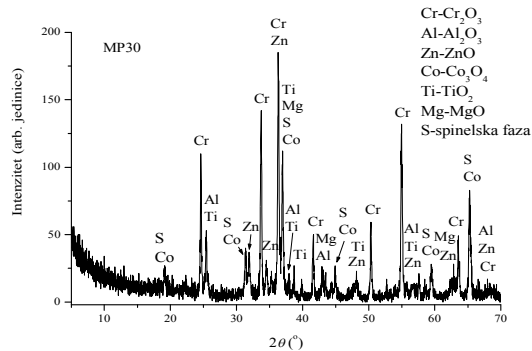
H^* - slobodna entalpija MHT aktiviranog materijala

$$A_k = 221853,85 - 16567,3 \approx 205286 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (6)$$

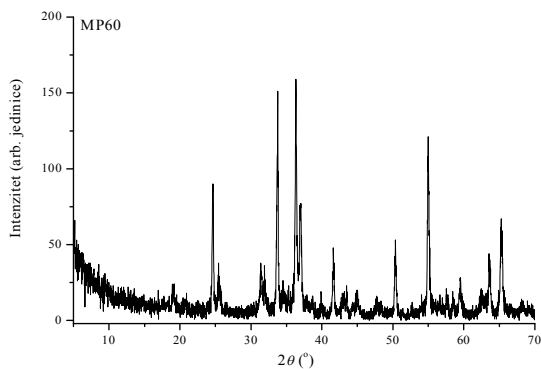
Smanjenje potrebne toplotne energije za nastanak spinelske faze u procesu žarenja komponenti je posledica aktiviranog stanja nastalog MH tretmanom. U procesu mehanohemijskog aktiviranja čvrstih neorganskih materijala sa kristalnom strukturom nastaju materijali sa termodinamičkim i strukturno nestabilnim rasporedom elemenata kristalne rešetke, koji u poređenju sa idealnim ili malo narušenim kristalnim stanjem imaju povećanu slobodnu entalpiju i povećanu hemijsku reaktivnost. Aktivira-

no stanje neorganskog materijala nastaje kao posledica povećanja površinske termo difuzije i veoma visoke koncentracije dislokacija.

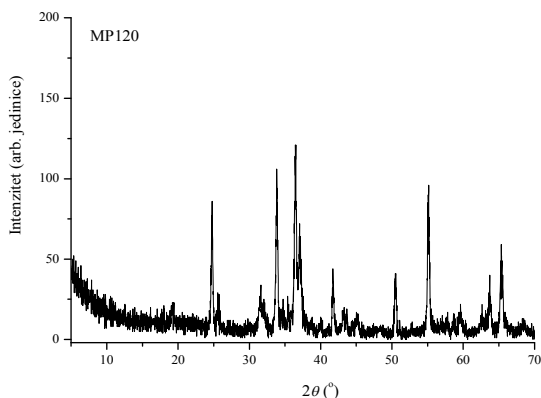
MH tretman iz tih razloga prouzrokuje nastanak amorfne faze [14 - 17]. Na osnovu ovih podataka o energiji aktivacije izračunavamo uticaj temperature i vremena na stepen amorfizacije praha koji je prikazan na slici 3.



a)



b)



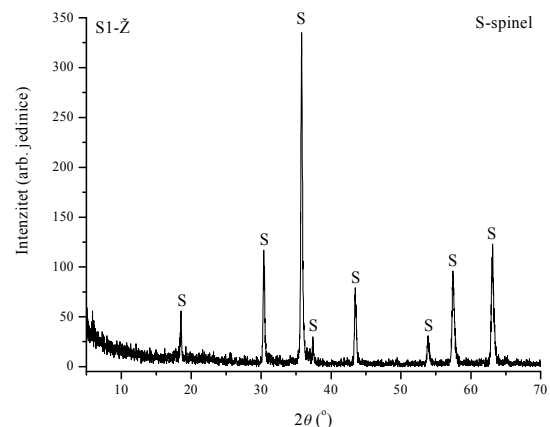
c)

Slika 3 – Difraktogrami praha posle mehanohemijskog tretmana: a) 30 min, b) 60 min, c) 90min

Količnici koeficijenta brzine reakcije pokazuju stepen amorfizacije. Najveći intenzitet MH aktiviranih komponenti ima pik Cr, slika 3a i iznosi 180 arb jedinica, a odgovara vremenu MH tretmana od 30 min. Sledeći intenzitet Cr pika, slika 3b ima 154 arb jedinica i odgovara vremenu MH tretmana od 60 min. Na kraju intenzitet Cr pika (slika 3c) ima 120 arb jedinica i odgovara vremenu MH tretmana od 90 min. Količnik 1,78 pokazuje da je pik na slici 3b za 22% manji od istog pika prikazanog na slici 3a.

Isto tako vidimo da pik na slici 3c odgovara količniku 1,64 jer je on za 12% manji od pika na slici 3b. Ukupno je za 34% ($180 \cdot 0,34 = 61$ i $180 - 61 = 119$) pik na slici 3c manji od pika na slici 3a. Ostali pikovi prate ovakav trend. Metodom rendgenske difrakcije utvrđeno je da su prisutne sledeće faze Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , spinelska faza, Co_3O_4 , TiO_2 , MgO . Najznačajnije su prisutni Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , dok su TiO_2 u formi anatasa i MgO znatno manje zastupljeni. Co_3O_4 pripada grupi spinela. Veoma su oprečna mišljenja o procesu nastajanja amorfne faze u zavisnosti od temperature na kojoj se vrši MH tretman. Amorfizacija tokom mešanja podrazumeva formiranje mikro-difuzionih parova od čestica prahova koji interaguju po reakciji amorfizacije čvrstog stanja. Shodno tome, sa porastom temperature mlevenja dolazi i do povećanja kinetike amorfizacionog procesa [18, 19]. Difraktogrami praha uzorka MP60 i MP90 (slika 3b i 3c) imaju iste faze ali su intenziteti pikova manji za pomenute iznose, što potvrđuje da je došlo do amorfizacije praha. S obzirom da je sadržaj faza isti, za termički tretman u cilju dobijanja spinela odabrani su prahovi koji su tretirani 30 i 60 minuta. Nakon termičkog tretmana uzorka MP30 na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ i $1180\text{ }^\circ\text{C}$ i uzorka MP60 na $1100\text{ }^\circ\text{C}$, metodom rendgenske difrakcije u sva tri analizirana uzorka, utvrđeno je prisustvo samo spinelske faze.

Difraktogram praha MP30 nakon žarenja na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ prikazan je na slici 4.

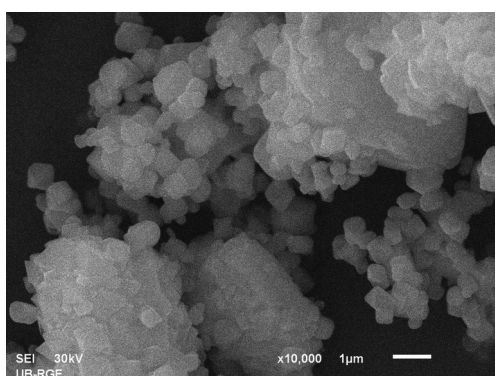


Slika 4 - Difraktogram praha MP30 nakon žarenja

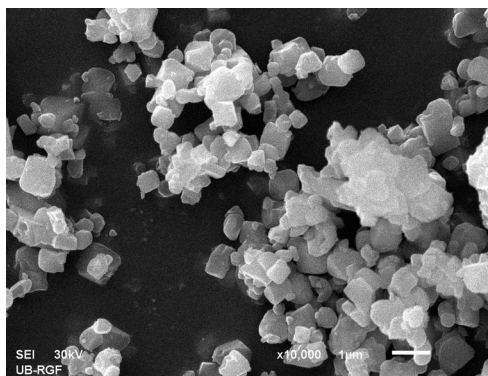
U cilju ispitivanja oblika i veličine čestica pigmanta nakon žarenja, izvršena je analiza na skenirajućem elektronskom mikroskopu sa detektorom tipa SE (Secondary Electron).

Na slici 5 prikazan je izgled praha MP30 nakon žarenja, a na slici 6 nakon žarenja i dezintegracije od 1 minuta u turbopleks mlinu.

Na slici 5 je uočljivo prisustvo velikih aglomerata, pa je stoga bila neophodna dezintegracija čestica nakon žarenja. Nakon dezintegracije izvršena je disperzija praha i prisustvo aglomeriranih čestica svedeno je na minimum, slika 6. EDX kvantitativna analiza u tački poslužila je da se utvrdi odnos hemijskih elemenata u šestokomponentnom spinelu.

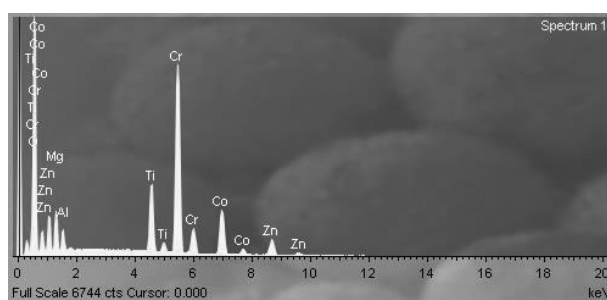


Slika 5 - SEM praha MP30 posle žarenja



Slika 6 - SEM praha MP30 posle žarenja i dezintegracije

Na slici 7 prikazan je EDX spektar praha MP30 posle žarenja na 1100 °C.



Slika 7 - EDX spektar praha MP30 nakon žarenja i dezintegracije

Tabela 2 - EDX analiza praha MP30 nakon žarenja i dezintegracije

Element	O	Mg	Al	Ti	Cr	Co	Zn	Total
Sadržaj, mas. %	53.13	5.37	1.52	6.91	23.21	7.14	2.74	100.00

U tabeli 2 su prikazani rezultati kvantitativne EDX analize. Uočava se da je odnos elemenata O i Mg u skladu sa formulom za spinel, što je i potvrđeno Ro analizom.

U cilju određivanja karakteristika maskirnog pigmenta u pogledu refleksije, uzorci su ispitani na infracrvenom spektrometru i rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3 - Uporedni rezultati IC refleksije uzoraka ispitivanog maskirnog pigmenta

Talasna dužina (nm)	650	675	700	750	800	1000
Zahtev R (%)	0-15	0-15	0-40	30-53	40-65	40-65
MP30 žaren na 1100 °C, R (%)	9,80	9,33	12,06	49,78	57,88	61,10
MP30 žaren na 1180 °C, R (%)	9,81	9,31	12,00	48,20	56,91	62,28
MP60 žaren na 1100 °C, R (%)	9,77	9,36	12,27	43,60	50,91	61,09

6. ZAKLJUČAK

Mehanohemijski proces se može vršiti mehanoaktivatorom, prelaskom radnog tela od jednog hemijskog potencijala ka drugom. Nakon aktivacije smeše oksida u vibro mlinu:

- Ne dolazi do pojave difrakcionih maksimuma novih faza;
- Difrakcioni maksimumi oksida u aktiviranim smešama su širi u odnosu na difrakcione maksimume čistih oksida što ukazuje na delimično ruseenje kristalne strukture (do pojave amorfizacije);

- Vreme aktivacije nema vidljivog uticaja nego ima svoju optimalnu vrednost.

U cilju dobijanja maskirnog pigmenta određenih karakteristika primenjen je mehanohemijski tretman radi uspostavljanja optimalnih uslova za sintrovanje višekomponentnog sistema oksida. Zavisnost definisana Arenijusovom jednačinom (1) potiče od Bolcmanove raspodele po energijama, gde eksponentijalni faktor ukazuje na deo molekula koji ima dovoljnu slobodnu energiju za ostvarenje reakcije. Iz prikazanih rezultata istraživanja uočava se da je

neophodno prilikom dobijanja maskirnog pigmenta uvrstiti tri tehnološke operacije.

- Mehanohemijski tretman komponenti iz razloga dobre homogenizacije
- Žarenje homogenizovanog praha
- Dezintegracija nakon žarenja

Mehanohemijском aktivacijom smeše Cr_2O_3 , C_o -oksida, ZnO , TiO_2 , MgO i Al_2O_3 odgovarajućeg stehiometrijskog odnosa u vibracionom mehanooaktivatoru sa prstenovima 30; 60 i 90 min, a zatim termičkim tretiranjem u elektrotopornoj peći na 1100°C , pri vremenu zadržavanja uzorka od 1h, dobija se materijal spinelne strukture koji je pogodan kao maskirni pigment u vojnoj industriji.

LITERATURA

- [1] J. Lemić, Mehanohemijско termički postupak dobijanja šestkomponentnog spinela (Cr_2O_3 , TiO_2 , CoO , ZnO , Al_2O_3 i MgO), Magistarska teza, TMF Beograd 2001.
- [2] L. Pomenić, Zaštita Materijala, TFR Zavod za materijale Katedra za strukturu i svojstva materijala [koro-zija](https://www.pfst.hr/old/data/materijali/skripta(zasmtr).pdf) [https://www.pfst.hr/old/data/materijali/skripta\(zasmtr\).pdf](https://www.pfst.hr/old/data/materijali/skripta(zasmtr).pdf)
- [3] M. Zduić, Struktura i termijske karakteristike mehanohemijski tretiranih metalnih prahova, Doktorska disertacija, TMF Beograd 1996.
- [4] S. Milošević, M.T. Čanović, M. Petrov, M. Djuričić, R. Dimitrijević, B. Živanović (1992) Amorphization of Aluminosilicate Minerals during Micronization Process. American Ceramic Bulletin, 71(5), p. 771-775.
- [5] P.W. Atkins, M.J. Clugston, Principles of Physical Chemistry, London: Pitman, 1982.
- [6] M. Petrov, Lj. Andrić, Ž. Sekulić, Energy Conversion Occuring in Mineral Grains Mixture During Mechanical Activation, 10th European Symposium on Comminution, 2-5 September, 2002., Heidelberg, Germany, www. Comminution 2002.de. Editor: Dr. D. Redeker, D-Walsrode (Chairman), Publisher: GVC-VDI – Society of Chemical and Process Engineering, p. P 07.
- [7] M. Petrov, Lj. Andrić, Ž. Sekulić Thermo kinetics of Mineral Powder Coating, 10th European Symposium on Comminution, 2-5 September, 2002. Heidelberg, Germany www.Comminution 2002.de. Editor: Dr. D. Redeker, D-Walsrode (Chairman), Publisher: GVC-VDI–Society of Chemical and Process Engineering, p. B 2.5.
- [8] M. Petrov, S. Milošević (1997) The Change of Enthalpy During Mechanical Activation of Ionic Crystals, Science of. Suntering Vol.29 No 3. P. 163-170.
- [9] M. Petrov, S. Milošević, (1999) Physical properties of mechanically activated grains, Science and Technology of Sintering, p.193-198. [Advanced Science and Technology of Sintering](#) 1999, pp 193-198.
- [10] G. Heinicke, Tribochemistry Munich, Carl Hanser verlag, 1985.
- [11] V.V. Boldyrev, Ann.Chim. Fr., 6 (1981) 359
- [12] V.V. Boldyrev, Journal de chimie physique, 83 (1986) 821.
- [13] T.E. Fisher, Ann.Rev.Mater.Sci.,18(1988) 303
- [14] S. Milošević, Mehanohemijски procesi u nauci o materijalima, CMS, Beograd, 1992.
- [15] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar (1999) Definitions Of Terms For Diffusion In The Solid State, Pure Appl. Chem. Vol. 71, No. 7, pp. 1307–1325. Printed in Great Britain. ©1999 IUPAC.
- [16] E.A. Olevisky, L. Froyen, Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS, Journal of the American Ceramic Society Special Issue: Ceramic Processing Science, [Volume 92, Issue Supplement s1](#), pages S122–S132, January 2009.
- [17] N.N. Obradović, Uticaj aditiva na sinterovanje sistema ZnO-TiO_2 saglasno trijadi sinteza struktura svojstva doktorska disertacija, Faculty of physical chemistry, Beograd 2007.
- [18] Kimura, H., Kimura, M., (1990) Solid State Amorphization of NiTi by Reaction Ball Milling. In Solid State Powder Processing, Clauer, A. H.; De Bardillo, J. J., Eds. TMS-AIME: Warrendale, PA, pp 365-377.
- [19] Lee, C.H., Mori, M., Fukunaga, T., Mizutani, U. (1990) Effect of ambient temperature on the MA and MG processes in nickel-zirconium alloy system. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers 29, (3), 540-544.

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL-THERMAL PROCESS OF OBTAINING MASKING PIGMENT

In this paper the possibility of obtaining masking pigment mechanochemically thermal process and the energy share of mechanochemical treatment in obtaining masking pigment by stoichiometric formula ($\text{Co}_{0.51} \text{Zn}_{0.29} \text{Mg}_{0.41} \text{Cr}_{1.24} \text{Al}_{0.24} \text{Ti}_{0.31} \text{O}_4$). Mechanochemical and heat treated samples to obtain a mixture oxide spinel complex were experimentally investigated in a series of experiments wherein the altered parameters related to the operation of high energy vibratory mechanoactivator. Mechanochemical activation mixture oxide (Cr_2O_3 , C_o oxide, ZnO , TiO_2 , MgO and Al_2O_3), in vibration mechanoactivator with rings of 30; 60 and 90 min, and then, heat treatment in an electric furnace, with the sample retention time of 1 hour, the material is obtained, which spinel structure is suitable as the pigment in the masking military industry.

Keywords: spinel, mechanochemical activation, vibrating mechanoactivator.

Scientific paper

Received for Publication: 16. 04. 2014.

Accepted for Publication: 25. 06. 2014.