

Универзитет у Крагујевцу

Факултет техничких наука у Чачку

ПРИМЉЕНО			
Сред.	Срп.	Поштом	Вредност
07	269		

**НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ
ФАКУЛТЕТА ТЕХНИЧКИХ НАУКА У ЧАЧКУ**

Предмет: Извештај Комисије за оцену писаног дела и усмену одбрану докторске дисертације
Дарка Косановића, дипл. физико-хемичара

Одлуком Наставно-научног Већа Факултета техничких наука у Чачку, бр.112-1984/12 од 12.12.2012. год. именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата **Дарка Косановића**, дипл. физ. хем. под насловом:

**"УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА
СВОЈСТВА $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ КЕРАМИКЕ"**

На основу увида у приложену докторску дисертацију и Извештаја о подобности кандидата и теме за докторску дисертацију, која је одобрена за израду Одлуком Техничког факултета у Чачку бр. 108-1539/9 од 17.10.2012. год., на основу Правилника о пријави, изради и одбрани докторске дисертације Универзитета у Крагујевцу, Комисија подноси Наставно – научном већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

1. Значај и допринос докторске дисертације са становишта актуелног стања у одређеној научној области

Докторска дисертација кандидата Дарка Косановића, дипломираног физико-хемичара под насловом "УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ КЕРАМИКЕ" представља резултат научно-истраживачког рада кандидата у области савремених електротехничких материјала, тј. развоја електронских керамичких компоненти (електрооптичка, пиезоелектрична и термисторска керамика).

Многи савремени електронски уређаји раде при високим фреквенцијама што захтева електронске компоненте специфичних својстава. При њиховој експлоатацији потребна је стабилност карактеристика у широком опсегу фреквенција и температурских промена. Електронске компоненте на бази баријум-стронцијум-титанатне (BST) керамике испуњавају

напред наведене захтеве. BST керамике се добијају синтеровањем на веома високим температурама (изнад 1000°C), што захтева велики утрошак енергије. Једна од метода које омогућавају снижавање температуре и времена синтеровања је механичка активација полазних прахова. Варирањем параметара процеса механичке активације полазног праха и његовог хемијског састава може се обезбедити оптимална структура активираниог праха, која обезбеђује захтевани квалитет синтерованих електронских компоненти.

2. Оцена да је урађена докторска дисертација резултат оригиналног научног рада кандидата у одговарајућој научној области

Комисија сматра да докторска дисертација кандидата Дарка Косановића, дипл. физико-хемичара под насловом "УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ КЕРАМИКЕ" представља резултат оригиналног научног и стручног рада. Тема дисертације је веома актуелна а нарочито је значајна за развој науке у области нових синтерованих материјала.

У оквиру ове докторске дисертације извршено је испитивање утицаја механичке активације на синтезу, структуру и својства BST керамике добијене синтеровањем. У том смислу, изложени су резултати истраживања микроструктурних и структурних својстава, и њихове промене настале током процеса механичке активације BST праха. С обзиром на очекиване примене као електрокерамичког материјала испитан је утицај механичке активације на електрична својства израђених кондензатора при фреквенцијама 1 kHz и 10 kHz.

Баријум-стронцијум-титанат, $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$, је припремљен од почетних материјала BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 кроз реакције чврстог стања. Мешавине ових оксида механички су активирани у високоенергетском планетарном млину, у трајању од: 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута.

Карактеристике микроструктуре и морфологије честица како полазних оксида тако и активираних смеша, најпре су испитиване скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Анализом ових резултата добијене су веома корисне информације о морфологији праха. Утврђено је да са повећањем времена активације до 80 минута долази до све интензивнијег уситњавања и ојачавања агломерата који су неправилног полигоналног облика. Истовремено долази до реаранжирања постојеће и формирања нове фазе на површини честица, која је настала транспортом масе између контактних површина честица.

Рендгено-структурном анализом идентификован је фазни састав полазних прахова и различито временски активираних прахова. Формирање фазе баријум титаната уочено је код узорака после 40 минута механичке активације. Нова фаза $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ еволуирала је код узорака после 80 минута млевења. Анализом рендгенограма неактивираних прахова и

прахова механички активираних 5, 10 и 20 минута, одређене су вредности за густину дислокација, микронапрезања и просечну димензију кристалита за BaO , SrCO_3 и TiO_2 -а. На основу добијених резултата, закључено је да са повећањем времена механичке активације просечна димензија кристалита опада, док величине микронапрезања и минималне густине дислокација расту. Такође, предложено је и механизам настанка $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ преко интермедијарног једињења $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Обзиром на малу количину интермедијарне фазе $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ на рендгенограмима није детектована та фаза. Диференцијалном термијском анализом у интервалу од 25°C до 1100°C одређе не су карактеристичне температуре процеса који се дешавају у чврстом стању.

Микроструктурна анализа почетних прахова BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 као и активираних смеша прахова показује да између њих постоје разлике у хомогености, порозности, величини и облику честица. Детаљна микроструктурна карактеризација полазних прахова и смеша омогућила је суштинску анализу резултата и проучавање реакционог синтеровања. Анализа расподеле величина честица је потврдила резултате добијене дифракцијом X-зрачења, указујући на уситњавање честица почетног праха, настајање нове фазе и агломерацију ситнијих честица у крупније.

Промена густине испресованих узорака праћена је у изотермским условима на температурама 1100°C , 1200°C , 1300°C и 1400°C два сата у пећи. Реакционо синтеровање активираних смеша проучавано је у изотермским условима при температури од 1300°C два сата у дилатометру. Утицај механичке активације на фазни састав и кристалну структуру синтерованих узорака је испитиван дифракцијом X-зрачења, док је ефекат активације и процеса синтеровања на микроструктуру анализиран помоћу СЕМ микрографија. Утврђено је да је температура од 1100°C била исувише ниска да се подстакне завршна фаза синтеровања за овај систем. Електрична мерења су спроведена за узорке синтероване на 1400°C два сата, чија је густина највећа.

На основу мерења релативних густина свих синтерованих (BST-S) узорака установљено је да се највећа промена густине одиграва до 20 минута механичке активације за прахове синтероване на 1100°C и 1200°C . Уочено је да густине свих BST-S узорака расту са температуром и временом синтеровања. Максималну густину 86,2 % од теоријске густине имају узорци добијени од праха активираних 120 минута и синтерованих на температури од 1400°C .

Анализом рендгенограма утврђено је да фазни састав синтерованих узорака чине четири фазе: $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$, који је детектован у свим синтерованим узорцима, затим витерит (BaCO_3), стронцијум-карбонат (SrCO_3) и анатас (TiO_2). Рендгенограми садрже оштре и интензивне рефлексије баријум-стронцијум-титаната. Дакле, током синтеровања одиграо

се процес рекристализације, што наводи на закључак да се ради о реакционом синтеровању. Са порастом времена активације полазног праха долази до сужавања пикова што је узроковано повећањем кристаличности синтерованих узорака. На основу овога се може закључити да је у испитиваном систему дошло до формирања чврстог раствора, састава $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$.

Микроструктурном анализом BST-S узорака утврђено је да долази до равномерног згушњавања материјала са порастом времена механичке активације. Уочено је доминантно присуство затворене порозности код које је констатована појава сфероидизације пора. Ова појава показује да је систем ушао у завршну фазу синтеровања. Генерално се може рећи да је са повећањем времена активације, дошло до промена у величини и облику честица, као и типу порозности.

Проучавањем електричних својстава синтерованих $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ узорака, закључено је да се као доминантан утицај механичке активације извршене од 5 до 80 минута, може издвојити смањење вредности тангенса угла губитака $tg\delta$. Такође се може закључити да активација полазних прахова узрокује смањење Кири-температуре (T_C) синтерованих узорака. Истовремено на дијаграмима температурске зависности релативне диелектричне константе ($\epsilon_r = f(t)$) уочено је ширење пикова у односу на синтероване узорке добијене од неактивираних праха. Дакле, активацијом полазног праха знатно се смањује зависност диелектричне пропустљивости синтерованих узорака од температуре. Овај резултат је најизраженији код синтерованих узорака добијених од праха активираних 80 минута.

3. Преглед остварених резултата рада кандидата у одређеној научној области

Дарко Косановић је дипломирао на Факултету за физичку хемију у Београду 2009. године одбраном дипломског рада под називом "Промена параметара згушњавања и микроструктуре током синтеровања цинк-оксида".

Од 2010. године ради као истраживач приправник у Институту техничких наука САНУ у Београду. Докторске академске студије уписао је школске 2009/10 године на Факултету техничких наука у Чачку, студијски програм Електротехничко и рачунарско инжењерство, модул Савремени материјали и технологије у електротехници. Положио је све испите у складу са акредитованим студијским програмом са просечном оценом 8,87. Члан је Српског керамичког друштва од оснивања 2011. год.

У досадашњем раду, као аутор или коаутор објавио је 6 научних радова у међународним часописима, 1 рад у часопису националног значаја и 2 монографије националног значаја:

- [1] N. Obradović, N. Đorđević, S. Filipović, N. Nikolić, **D. Kosanović**, M. Mitrić, S. Marković, V. Pavlović, "Influence of Mechanochemical Activation on the Sintering of Cordierite Ceramics in the Presence of Bi₂O₃ as a Functional Additive", *Powder Technology*, Vol. 218, (2012) p. 157-161; (ISSN 0032-5910) **M21**
- [2] **D. Kosanović**, A. Maričić, N. Mitrović, M. M. Ristić, "Interdependence of fundamental and applied research in material science", *Science of Sintering*, Vol. 43, (2011) p. 119-126; (ISSN 0350-820X) **M23**
- [3] N. Obradović, S. Filipović, M. Mitrić, V. Pavlović, V. Paunović, **D. Kosanović**, I. Balac, M. Ristić, "Influence of mechanical activation on electrical properties of barium–zinc–titanate ceramics sintered at 1100 °C", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 11-12, (2012) p. 714–718; (ISSN 1068-1302) **M23**
- [4] **D. Kosanović**, N. Obradović, J. Živojinović, S. Filipović, A. Maričić, V. Pavlović, Y. Tang, M. M. Ristić, "*Mechanical-Chemical Synthesis Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃*", *Science of Sintering*, Vol. 44(1), (2012) p 47-55; (ISSN 0350-820X) **M23**
- [5] **D. Kosanović**, N. Obradović, J. Živojinović, A. Maričić, V. P. Pavlović, V. B. Pavlović, M. M. Ristić, "*The Influence of Mechanical Activation on Sintering Process of BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ System*", *Science of Sintering*, Vol . 44(3), (2012) p. 271-280; (ISSN 0350-820X) **M23**
- [6] A. Kalezić-Glišović, V. A. Maričić, **D. A. Kosanović**, S. R. Đukić, R. Lj. Simeunović, "*Correlation Between Isothermal Expansion and Functional Properties Change of the Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ Amorphous Alloys*", *Science of Sintering*, Vol . 41(3), (2009) p 283-291; (ISSN 0350-820X) **M23**
- [7] **Д. Косановић**, С. Филиповић, Н. Обрадовић, В. Павловић, М. Ристић, , "Еволуција микроструктуре и кинетике синтеровања ZnO", *Истраживања и пројектовања за привреду*, **9**, стр. 317-22 (2011); (ISSN 1451-4117) **M52**
- [8] М. М. Ристић, А. Маричић, **Д. Косановић**, *Кинетика и механизам реакција у чврстом стању*, ИТН САНУ, ТФ Чачак, Чачак, Београд, 2009, ISBN 978-86-80321-19-6, COBISS.SR-ID 169827596. **M42**
- [9] М. М. Ристић, А. Маричић, **Д. Косановић**, *Рекристализација и раст зрна*, ИТН САНУ, ТФ Чачак, Чачак, Београд, 2009, ISBN 978-86-80321-20-2, COBISS.SR-ID 169840652. **M42**

4. Оцена о испуњености обима и квалитета у односу на пријављену тему

Докторска дисертација кандидата Дарка Косановића, дипл. физико-хемичара под насловом "УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃ КЕРАМИКЕ" одговара по садржају прихваћеној теми од стране Наставно-научног већа Техничког факултета у Чачку и Стручног већа за техничко-

технолошке науке Универзитета у Крагујевцу. По квалитету и обиму истраживања у потпуности задовољава све научне, стручне и законске услове за докторску дисертацију.

Докторска дисертација је написана на 158 страна. Рад има 5 поглавља и садржи 88 слика. У раду је цитиран 131 библиографски наслов. Резултати истраживања изнети су у оквиру следећих поглавља:

1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО
3. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА
4. ЗАКЉУЧАК
5. ЛИТЕРАТУРА

У **уводу** је приказан преглед стања науке у области електронске керамике које у највећој мери директно зависе од познавања процеса консолидације (пресовања и синтерована) керамичких прахова. Поред прегледа стања науке, приказане су и технологије које су коришћене у докторској дисертацији.

У поглављима **прве** главе, говори се најпре о техници добијања нових материјала задатих својства са гледишта зависности фундаменталних и примењених истраживања у науци, значају фероелектричних материјала као и о структури и својствима баријум-стронцијум-титаната. Затим су презентовани детаљи механичке активације и синтерована материјала као и њихова веза.

У **другој** глави приказани су експериментални резултати истраживања. Најпре је објашњен принцип механичке активације BST праха и хладно обликовање истог а затим и механохемијска синтеза BST праха. Затим су приказани резултати микроструктурне анализе, одређивање средње величине честица и расподела величине честица, дифракција X-зрачења и термијска анализа. Потом су приказани резултати изотермског синтерована испресака механички активаног BST праха. Такође, приказани су и резултати дилатометријских испитивања неизотермског синтерована испресака механички активаног BST. На крају ове главе су дати резултати електричних својства синтерованих узорака BST.

Трећа глава, приказује дискусију утицаја параметара синтезе и структуре на електрична својства BST керамике. Приказан је утицај механичке активације на морфолошке промене BST праха, затим дискусија термијске анализе, рендгенске дифракционе анализе BST прахова као и синтерованих BST-S узорака. На крају главе су приказани резултати анализе утицаја механичке активације на електрична својства BST керамике.

У **закључку** су сумирани резултати докторске дисертације и показане перспективе даљег развоја BST керамике.

5. Научни резултати докторске дисертације

Реализацијом студиозног теоријско-експерименталног истраживачког рада на докторској дисертацији, кандидат Дарко Косановић је дошао до низа значајних научних резултата.

Рендгеноструктурном анализом активираних прахова утврђено је да се нова фаза $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ формира тек у праховима активираним 80 и 120 минута.

Утврђено је да се повећањем времена млевења значајно повећава количина унутрашње енергије, постиже делимична аморфизацији праха и готовост за кристализацију праха. На овај начин је обезбеђено побољшање кристаличности синтерованих узорака.

Ефекти активације су најинтензивније изражени код узорака праха активираних 120 минута и изотермски синтерованих на $1400^{\circ}C$ у току 2 сата.

Са порастом времена активације праха пораст еволуирале кристалне фазе $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ код синтерованих узорака је равномернији; садржај преосталих кристалних фаза се смањује а границе између зрна су додатно ојачане.

Утврђено је да са гледишта диелектричних губитака оптимално време трајања механичке активације почетног праха износи 80 минута. У односу на узорак добијен од полазног неактивираниог праха синтерованог при истим условима ($1400^{\circ}C$ у току 2 сата) узорак од активираниог праха има за 36 % мање диелектричне губитке при фреквенцији 1 kHz и за 57 % при фреквенцији од 10 kHz. Ови резултати су су у потпуној корелацији са резултатима рендгеноструктурне анализе. Активацијом полазног праха знатно је смањена температурска зависност диелектричне пропустљивости синтерованих узорака, а ефекат је најизраженији код синтерованих узорака добијених од праха активираниог 80 минута.

Утврђено је да се механичком активацијом полазног праха у трајању од 120 минута може снизити температура синтеровања за око $100^{\circ}C$, чиме се постиже значајна уштеда енергије.

6. Применљивост и корисност резултата у теорији и пракси

Докторска дисертација кандидата Дарка Косановића, дипломираног физико-хемичара под насловом "УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ КЕРАМИКЕ" даје низ резултата који се односе на пројектовање и развој нових електронских керамичких компоненти које се користе за израду електрооптичких компоненти, пиезоелектричних сензора, термистора и сл.

Кандидат је систематски радио на дефинисању оптималних параметара механичке активације полазних прахова и режима синтеровања. Детаљно је извршио анализу утицаја

температуре и фреквенције на диелектрична својства синтерованих узорака. С обзиром на очекиване примене BST као електрокерамичког материјала испитана су електрична својства израђених кондензатора на радним температурама до 120°C и при фреквенцијама од 1 kHz и 10 kHz.

7. Начин презентирања резултата научној јавности

Део резултата ове дисертације је већ верификован објављивањем радова у међународним и домаћим научним часописима.

Комисија сматра да истраживања и резултати докторске дисертације пружају обиман и користан материјал за даљу презентацију на међународним и домаћим научним скуповима и објављивање радова у научним часописима који се баве проблемима развоја савремених електрокерамичких материјала.

На основу увида у резултате истраживања презентираних у докторској дисертацији, Комисија доноси следећи

ЗАКЉУЧАК

1. Докторска дисертација кандидата Дарка Косановића, дипломираног физико-хемичара под насловом "УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ КЕРАМИКЕ" одговара прихваћеној теми од стране Наставно-научног већа Техничког факултета у Чачку.

2. У овој дисертацији кандидат је кроз обимна теоријско-експериментална истраживања дошао до оригиналних научних резултата који се односе на међусобну зависност синтезе, структуре и електричних својства BST керамике.

3. Докторска дисертација је резултат самосталног рада и по квалитету, обиму и резултатима истраживања у потпуности задовољава законске услове и универзитетске норме прописане за израду докторске дисертације.

Дакле, докторант Дарко Косановић, дипл. физ. хем., и поднета докторска дисертација испуњавају све потребне услове, који се у поступку оцене писаног дела докторске дисертације захтевају Законом о високом образовању, Статутом Универзитета у Крагујевцу и Статутом Факултета техничких наука у Чачку.

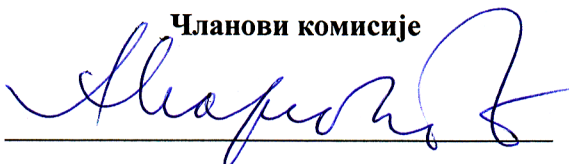
На основу претходно изнетог предлажемо Наставно-научном већу Факултета техничких наука у Чачку и Стручном већу за техничко–технолошке науке Универзитета у Крагујевцу да прихвати докторску дисертацију кандидата Дарка Косановића, дипл. физ. хем. под насловом

**"УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И СТРУКТУРЕ НА ЕЛЕКТРИЧНА
СВОЈСТВА $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ КЕРАМИКЕ"**

као успешно урађену и да кандидата позове на усмену јавну одбрану дисертације.

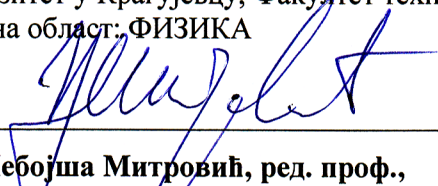
У Чачку и Београду, јануара 2013. године

Чланови комисије



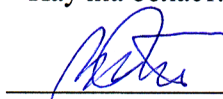
1. Др Алекса Маричић, проф. емеритус, ментор,

Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука, Чачак
Научна област: ФИЗИКА



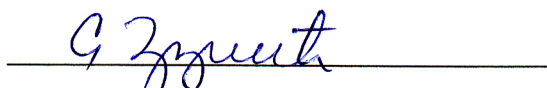
2. Др Небојша Митровић, ред. проф.,

Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука, Чачак
Научна област: ФИЗИКА



3. Др Владимир Павловић, научни саветник,

Институт техничких наука САНУ, Београд
Научна област: МАТЕРИЈАЛИ



4. Др Слободан Ђукић, ред. проф.,

Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука, Чачак
Научна област: ЕЛЕКТРОНИКА



5. Др Нина Обрадовић, виши научни сарадник,

Институт техничких наука САНУ, Београд
Научна област: МАТЕРИЈАЛИ