

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

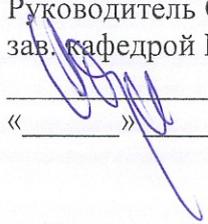
Физико-технический факультет

Кафедра прочности и проектирования

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

зав. кафедрой МДТТ, д.ф.-м.н., профессор

 В.А. Скрипняк

« _____ » _____ 2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА Al_2O_3
ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

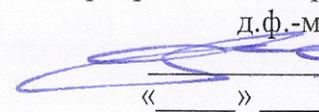
по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 15.03.03 – Прикладная механика

Поповичев Кирилл Евгеньевич

Руководитель ВКР

зав. каф. прочности и проектирования

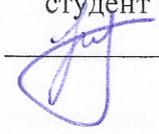
д.ф.-м.н., профессор.

 С.Н. Кульков

« _____ » _____ 2020 г.

Автор работы:

студент группы № 10602

 К.Е. Поповичев

Томск 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физико-технический факультет
Кафедра прочности и проектирования

Зав. кафедрой прочности и проектирования
д-р физ.-мат. наук, профессор
С.Н. Кульков
« ____ » _____ 2020 г.

Задание

На выпускную квалификационную работу бакалавра по направлению 15.03.03 –
прикладная механика Поповичев К.Е.

1. Тема: «Кристаллическая структура и химические свойства порошка Al_2O_3 после плазменной обработки».
2. Цель: изучение влияния низкотемпературной плазмы (НТП) на порошок Al_2O_3 .
3. Руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор ИФПМ СО РАН Кульков Сергей Николаевич.
4. Название организации, её адрес, точные координаты, место работы руководителя:
5. (ФГБУ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4)
6. Срок сдачи отчета на кафедре «9» июня 2020 г.,
7. Календарный план выполнения ВКР.

№	Название раздела	Срок проведения
1	Обзор и систематизация литературных и патентных данных	01.09.20-01.12.18
2	Получение образцов Al_2O_3	10.12.18-30.04.19
3	Плазменная обработка и её влияние на физ-хим свойства образцов Al_2O_3	21.09.19-20.12.19
4	Написание ВКР	10.01.20-25.06.20

Руководитель дипломной работы _____ Кульков С.Н.
Консультант дипломной работы _____ Каспарян С.О.
Задание принял к исполнению _____ Поповичев К.Е.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа бакалавра на тему «Кристаллическая структура и химические свойства порошка Al_2O_3 после плазменной обработки», 37 страниц, 9 рисунков, 4 таблицы, 53 источника литературы.

Исполнитель: студент Национального Исследовательского Томского Государственного Университета Поповичев К.Е.

Руководитель ВКР: Д-р. физ.-мат. наук, проф. ИФПМ СО РАН Кульков Сергей Николаевич.

Работа посвящена исследованию влияния обработки высокочастотной низкотемпературной плазмой на кислотные свойства порошка оксида алюминия, полученного плазменно-химическим методом. Обработка осуществлялась в плазме диэлектрического барьерного разряда при одновременном перемешивании порошка, в нормальных условиях в атмосфере воздуха. Частота импульсов разряда составляла 1000 Гц, длительность импульса – 20000 нс, а энергия – 0,32 кДж. Длительность плазменной обработки менялась от 1 до 15 минут.

Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературных источников.

Рассмотрено влияние низкотемпературной плазмы (НТП) на порошок Al_2O_3 . Проведен обзор научных публикаций, связанных с получением ваших образцов и композиционных материалов на его основе. В работе приведены результаты морфологического анализа и результаты плазменной обработки.

В ходе работы установлено, что полученный образец после плазменной обработки меняет уровень кислотности рН в зависимости от времени обработки

ABSTRACT

The graduate qualification work of the bachelor on the topic "Crystal structure and chemical properties of Al_2O_3 after plasma treatment", 37 pages, 9 pictures, 4 tables, 53 references.

Author: K.E. Popovichev, student of National Research Tomsk State University.

Supervisor: S.N. Kulkov, r.. Dr of phys.-math. sciences, prof. of IFPM SB RAS.

The work is devoted to the study of influence of high-frequency low-temperature plasma treatment on the acid properties of alumina powder obtained by the plasma-chemical method. The processing has been carried out in a plasma dielectric barrier discharge with simultaneous mixing of the powder, under normal conditions in an air atmosphere. The frequency of discharge pulses has been 1000 Hz, the pulse duration has been 20,000 ns, and the energy has been 0.32 kJ. The duration of plasma treatment has varied from 1 to 15 minutes.

The work includes an introduction, 3 chapters, a conclusion, references.

The effect of low-temperature plasma (NTP) on Al_2O_3 powder has been studied. A review of scientific publications related to the receipt of your samples and composite materials based on it has been conducted. The paper presents the results of morphological analysis and the results of plasma treatment.

In the process of work, it has been found that the obtained sample after plasma treatment changes the pH level depending on the processing time

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ПОРОШКИ, КЕРАМИКА ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	7
1.1 Применение порошков и керамики на основе Al_2O_3	7
1.2 Свойства порошков и керамики на основе Al_2O_3	8
1.3 Химико-минералогические и физические свойства порошков и керамики	8
1.4 Методы получения конструкционной и функциональной оксидной керамики	15
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА И СПЕЧЕННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ Al_2O_3	
1.5 Кристаллическая структура и химические свойства $\alpha-Al_2O_3$	15
1.6 Плазменная обработка и напыление порошков оксидов металлов	18
1.7 Спеченная керамика на основе Al_2O_3	19
1.8 Традиционное использование керамики	21
1.9 Строительная керамика	22
1.10 Тонкая Керамика	23
1.11 Огнеупоры	23
1.12 Технология традиционной керамики	24
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	27
2.1 Исходные материалы	27
2.2 Методы исследования	27
2.3 Измерение уровня кислотности (рН)	28
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА Al_2O_3 . ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ	30
3.1 Изменение кислотности оксида алюминия после обработки плазмой	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	33
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	34

Введение

Весь мир в настоящее время концентрируется на обработке тканей высокочастотной плазмой. Плазменная модификация относится к сухим, экологически чистым процессам, которые не требуют химических растворов. Уникальное сочетание различных физико-химических свойств и керамических материалов обуславливает их широкое применение во многих областях промышленности. Тем не менее, последние десятилетия были посвящены исследованию и изменению свойств керамических материалов не только на микро- и микроуровне, но и в нанодиапазоне. В отечественной и зарубежной литературе ведется большая работа по производству микро- и наноструктурированных материалов.

Оксид алюминия (Al_2O_3) часто используется в керамической и огнеупорной промышленности или в самом широком смысле как полировачный абразив материала полировки. Кроме того, спеченный Al_2O_3 α - Al_2O_3 применяется как огнеупорный материал для футеровки печей и изготовления лабораторной посуды. Исследования показывают, что на свойства всего материала сильно влияют свойства и обработка его поверхности. Благодаря плазменной обработке изменяется химическая активность порошка из-за формирования на его поверхности активных центров. Это может быть легко зафиксировано в ходе их взаимодействия с молекулами воды когда выделяются продукты реакции H^+ или OH^- , которые соответственно изменяют уровень кислотности водно-порошковой суспензии. При этом известно, что увеличение уровня кислотности свидетельствует об улучшении смачиваемости порошков, т.е. увеличении их гидрофильных свойств.

Цель данной работы – изучение изменений кристаллической структуры и химических свойств порошка Al_2O_3 после плазменной обработки.

ГЛАВА 1. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ПОРОШКИ, КЕРАМИКА ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

1.1 Применение порошков и керамики на основе Al_2O_3

Оксид алюминия, широко известный как глинозем (Al_2O_3), является инертным белым аморфным материалом без запаха, который широко используется в промышленной керамике. Благодаря своим превосходным свойствам оксид алюминия способствует значительному увеличению продолжительности жизни и улучшению жизни общества. Он широко используется в медицине и современной войне [1]. Оксид алюминия является термически нестабильным и нерастворимым соединением, которое встречается в природе в различных минералах, таких как Al_2O_3 , кристаллический вариант оксида и боксит, который считается его основной алюминиевой рудой [1]. Сапфир и рубин — монокристаллический Al_2O_3 с примесями (Ti, Fe и Cr), которые дают окрашивание (синий, красный цвет), известны в ювелирном деле. Синтетические бесцветные лейкосапфиры применяют для производства высокопрочных оптических элементов в иллюминаторах, в качестве активных элементов в лазерах и т. п. Поликристаллический Al_2O_3 , является относительно недорогим, одним из наиболее распространенных керамических материалов и используются в качестве огнеупорного материала, в качестве изолятора в электротехнике, для износостойких деталей механизмов, как абразивный материал для механической обработки и т. п. В электронике применяют диэлектрические подложки как из поликристаллического Al_2O_3 , так и из монокристаллического. Большая часть производимого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ идет как промежуточный продукт на получение алюминия путем электролиза в расплаве. Оксид алюминия используется в некоторых композиционных материалах как наполнитель (волокна Al_2O_3) или как матрица. Помимо прочего, Al_2O_3 обладает биосовместимостью и используется в медицине для имплантатов, в том числе для синтетических хрусталиков глаза. Благодаря высоким механическим показателям, малой плотности и доступности Al_2O_3 является самым распространенным материалом керамической броневой защиты. Разнообразие применения обусловлено многообразием полезных характеристик Al_2O_3 . По пределам прочности при изгибе σ_f и растяжении σ_t , а также трещиностойкости он уступает некоторым оксидам, например, ZrO_2 . Поликристаллический Al_2O_3 (плотная керамика Al_2O_3) превосходит монокристалл по износостойкости. Керамика Al_2O_3 , которая является наиболее эффективным изолятором из всех оксидов, исключает SiO_2 , который имеет значительно более высокую напряженность электрического пробоя (электрическую прочность).

1.2 Свойства порошков и керамики на основе Al_2O_3

Керамика на основе Al_2O_3 , полученная с использованием традиционных технологий порошковой металлургии (свободное спекание, горячее прессование, спекание в вакууме и т. д.), во многих случаях имеет неоднородную крупнозернистую структуру. Это приводит к низким значениям твердости и трещиностойкости, высокой чувствительности к абразивному износу, что ограничивает использование этой керамики в качестве материалов пар трения, работающих при высоких нагрузках. В связи с этим встает задача повышения эксплуатационных характеристик керамик за счет: (1) создания композиционной структуры путем добавления в порошок Al_2O_3 порошков керамик с более высокими прочностными характеристиками (SiC , TiC , TiN , ZrO_2 и т.д.); (2) оптимизации режимов компактирования, обеспечивающих получение плотной, однородной и мелкозернистой структуры. В направлении создания композиционных керамик на основе оксида алюминия ведется множество исследований [2-16]. В частности, в работе [1] впервые было отмечено повышение трещиностойкости оксида алюминия от $3.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $4.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ за счет добавления в исходный порошок Al_2O_3 5 об.% нанодисперсных частиц карбида кремния β - SiC . Данная публикация дала толчок развитию исследований в области спекания Al_2O_3/SiC - композитов с повышенными механическими и трибологическими свойствами [3-6].

1.3 Химико-минералогические и физические свойства порошков и керамики

Химико-минералогические составы технического глинозема, выпускаемого промышленностью, регламентированы ГОСТ 6912-74. В зависимости от степени чистоты существует 11 марок глинозема, отличающихся различной степенью чистоты и минералогическим составом. Содержание глинозема определяется как разность между 100%-ным и суммарным содержанием примесей должно быть не менее 98%. В отрасли выделяют два основных типа оксида алюминия: нормальный и оксид алюминия - белый. Нормальный (черный) получается в результате электрического плавления бокситов, а белый электрический корунд получается в результате плавления технического глинозема в электродуговых печах. Количество Al_2O_3 в черном электрокорунде в связи с тем, что в бокситах содержится много различных примесей, особенно SiO_2 и Fe_2O_3 – от 91 до 95%, а в белом электрокорунде составляет более 98%. В зависимости от минералогического состава электрокорунд состоит из α - Al_2O_3 . В качестве примеси в электрическом корунде

оксид щелочного β - алюминия часто обнаруживается в небольших количествах, содержание которых зависит от чистоты исходного материала, подлежащего расплавлению. Хорошо изучены и определены методы формирования структуры и свойства Al_2O_3 керамики. Методы формирования структуры и свойств керамики Al_2O_3 хорошо изучены и определены. Средние значения механической прочности характерны для затвердевания керамики Al_2O_3 без введения активирующих добавок практически без пористости (3,78-3,85 г / см², относительная плотность 0,94-0,96) и типичной кристаллизации зерен Al_2O_3 характерны средние значения механической прочности (таблица 1).

Мелкозернистая структура Al_2O_3 , имеет более высокие и механические свойства. Крупнокристаллическая структура, вызванная введением некоторых добавок, характерна понижением прочностных свойств Al_2O_3

Прочность Al_2O_3 при высоких температурах объясняется крепкой связью между ионами в его кристаллической решетке, при этом тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах (таблица 2).

Таблица 1 – Механическая прочность спеченного Al_2O_3 различной кристаллизации (средние значения) [17]

Al_2O_3	Предел прочности, МПа		
	При сжатии	При изгибе	При растяжении
Крупной кристаллизации, 200-250 мкм	500-1000	150-200	80-120
Средней кристаллизации, 40-50 мкм	1000-1500	200-300	150-200
Мелкой кристаллизации, <10мкм	3000-5000	350-600	250-300

Таблица 2 – Влияние температуры на прочностные свойства Al_2O_3 [17].

Температура	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура	Предел прочности при сжатии, МПа
20	3000	1200	500
400	1500	1400	250
600	1400	1500	100
800	1300	1600	50
1000	900		

При длительном воздействии керамики Al_2O_3 при высоких температурах (выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при постоянной нагрузке происходит необратимая ползучесть, которая зависит от ее плотности и пористости, количества и типа добавок. Это также зависит от температуры, напряжения и размера кристалла [17].

В связи с тем, что не происходит высокотемпературных превращений полимеров при повышении температуры, равномерно происходит термическое расширение. Температура начала деформации при нагрузке $0,2\text{ МПа}$ керамики Al_2O_3 без примесей составляет $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплопроводность с нулевой пористостью Al_2O_3 при комнатной температуре составляет $28\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. С возрастанием температуры значительно уменьшается теплопроводность, что характерно для всех кристаллических материалов. С повышением температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ теплопроводность падает до $5,8\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

Теплоемкость Al_2O_3 при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,8\text{ Дж}/\text{г}$ и увеличивается линейно при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1,08\text{ Дж}/\text{г}$. Термостойкость Al_2O_3 материалов низкая. Al_2O_3 с мелкой кристаллизацией в 3-4 раза менее термостойкий, чем Al_2O_3 с крупной кристаллизацией. Испаряемость керамики при спекании в вакуумной печи и в среде инертных газов незначительна. При более длительном нагреве до температуры $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме потери составляют $0,4 - 0,5\%$. Низкая испаряемость обеспечивает длительную работу при высоких температурах. Однако, при более длительном использовании происходит рекристаллизация и свойства снижаются. Этот процесс называется

«старением» керамики: увеличивается размер кристаллов, изменяется пористость, уменьшается прочность и понижаются электрофизические свойства керамики.

1.4 Методы получения конструкционной и функциональной оксидной керамики

Исходными материалами для получения высокопрочных керамических материалов с помощью процессов порошковой металлургии служат нанодисперсные порошки – нанопорошки (НМ), представляющие собой макроскопические ансамбли наночастиц (НЧ), размер которых менее 100 нм. До настоящего времени были разработаны различные способы получения НП. Их условно можно разделить на две группы: «снизу вверх» и «сверху вниз» [18]. Первая группа включает в себя методы синтеза НЧ из атомов, а вторая – методы измельчения крупных частиц размером 1-1000 мкм. Методы первой группы основаны главным образом на химическом подходе, а второй – на физическом.

Газофазный синтез является наиболее известным методом получения НП, его суть заключается в испарении металлов, сплавов и других материалов и последующей конденсации атомов (кластеров) в среде с контролируемой температурой и газом, который был предложен еще в 1912 г [19]. Для получения НЧ предпочтительной является среда инертного газа, в которой можно увеличить (по сравнению с вакуумом) скорость охлаждения частиц. Образующиеся частицы имеют сферическую или ограниченную форму. При размерах менее 5 нм частицы склонны к образованию агрегатов, а при размерах частиц более 25 нм почти всегда образуются одиночные частицы. Распределение частиц по размерам (от 5 до 100 нм) обычно широкое (логарифмически- нормальное), обусловленное их коалесценцией, и зависит от давления газа и паров металла (способа и температуры нагревания). Методом газофазного синтеза получены аморфные (Al_2O_3 , SiO_2) и кристаллические (Fe_2O_3 , MgO , Y_2O_3 ,) оксидные НП, а также НП металлов (Ag и Pd) со средним размером частиц от 10 до 100 нм [20-21]. Результаты экспериментов по осаждению сплавов $Fe-Cr$, $Fe-Ni$, $Fe-Co$, $Fe-V$, $Fe-Mn-Co$, $Co-Ni$ в аргоне при давлении 400 Па показали, что осажденные частицы имеют двухфазную структуру (с ОЦК и ГЦК-решетками), сферическую форму, их средний размер составляет 20-30 нм [21].

Плазмохимический метод. Это один из наиболее распространенных методов получения ультрадисперсных и нанодисперсных порошков, используемых в промышленности [15-21]. Простейшим способом плазмохимического синтеза (ПХС) оксидных НП заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Zr , Al , Y , Ce) в

сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли и одновременное испарение воды через кристаллизирующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер (частично шаров, если капля очень маленькая), состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы. Размер сфер зависит от давления подачи раствора через форсунку в плазму и от температуры и варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм. Следует отметить высокую гомогенность твердых растворов ZrO_2 , а также почти 100%-ю аморфизацию плазмохимических порошков Al_2O_3 [24]. Существенным недостатком оксидных УДП и НП, полученных этим способом является характерная сферическая форма частиц, которая обуславливает их крайне низкие технологические свойства. Авторы работы [25] рассмотрели возможность эффективного применения плазменного реактора с вихревой стабилизацией плазмы для переконденсации вещества с целью получения НП. Показано, что в настоящее время наиболее перспективной технологией при создании опытно-промышленных производств НП является плазменная обработка, использующая электродуговой способ переконденсации вещества.

Перспективным химическим процессом синтеза керамических порошков является термическое разложение водных растворов в плазме высокочастотного разряда (далее - плазмохимический синтез). Этот процесс имеет высокую производительность, и синтез таких плазмохимических порошков приводит к более равномерному распределению частиц, по сравнению с обычными производственными процессами, и сохраняется значительный избыток поверхностной энергии (по сравнению с порошками микронных размеров), обусловленная формированием разветвленной системы межзеренных границ, что, в свою очередь, влияет на температуру спекания порошков, которая может быть на несколько сотен градусов ниже, чем у крупнозернистых порошков.

Осаждение из растворов. Химическое осаждение обычно используется среди наиболее изученных методов получения нанопорошков. Способ заключается в приготовлении растворов солей соответствующих металлов, создании подходящих термодинамических условий для осаждения, добавлении осадителя и отделении осадка гидроксида. Процесс позволяет получать НП из оксидов или после термообработки в восстановительной среде НП металлов. Основными недостатками метода являются использование больших объемов, значительное содержание примесей, заметный рост

частиц в процессе синтеза, значительный разброс частиц по размерам. В [26] отмечается неомогенность порошков в случае получения систем $ZrO_2 - Y_2O_3$, которую объясняют тем, что совместно осаждаемые гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях рН. Выливание раствора аммиака в смешанный раствор сульфата не приводит к одновременному выпадению, но приводит частично к их последовательному выпадению. Вместе с тем, однако, в литературе указывается [27], что оксидная керамика, полученная из осажденных порошков, обладает очень высокими прочностными свойствами. В [28] описан технологический процесс получения порошка диоксида циркония, основанный на методе химического осаждения, который включает три основные стадии :

- получение гелеобразного осадка гидроксида циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ за счет взаимодействия азотнокислых солей циркония с водным раствором аммиака;

- обезвоживание осадка и дегидроксилизация (удаление OH -групп) гидроксида циркония нагревом до температур $120-350^\circ C$ с превращением гидроксида в аморфный ZrO_2 ;

- кристаллизация частиц ZrO_2 при температуре $400-800^\circ C$. Были получены НП с размерами частиц от 5 до 50 нм, удельной поверхностью в диапазоне 50 до 200 м² /г, высоким уровнем монодисперсности и мягкими агломератами (рисунок 3).

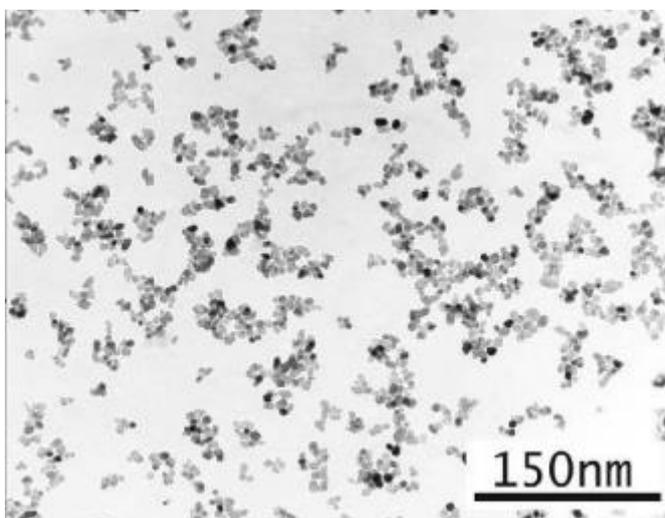


Рисунок 1 – Наноразмерные кристаллиты диоксида циркония.

Механическое измельчение порошка и механосинтез. Механическое измельчение основано на механической обработке порошков или их смесей в мельницах. В результате

механического воздействия в области контакта частиц происходит значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициированием твердофазных химических реакций [39-41]. Когда реакционная способность веществ изменяется во время механического измельчения порошков, а химические реакции стимулируются с образованием новых соединений, то такой процесс называется механохимическим синтезом или механосинтезом. Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рисунок 5); средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 5 до 200 нм. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур.

На производительность измельчения влияет соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1. Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки.

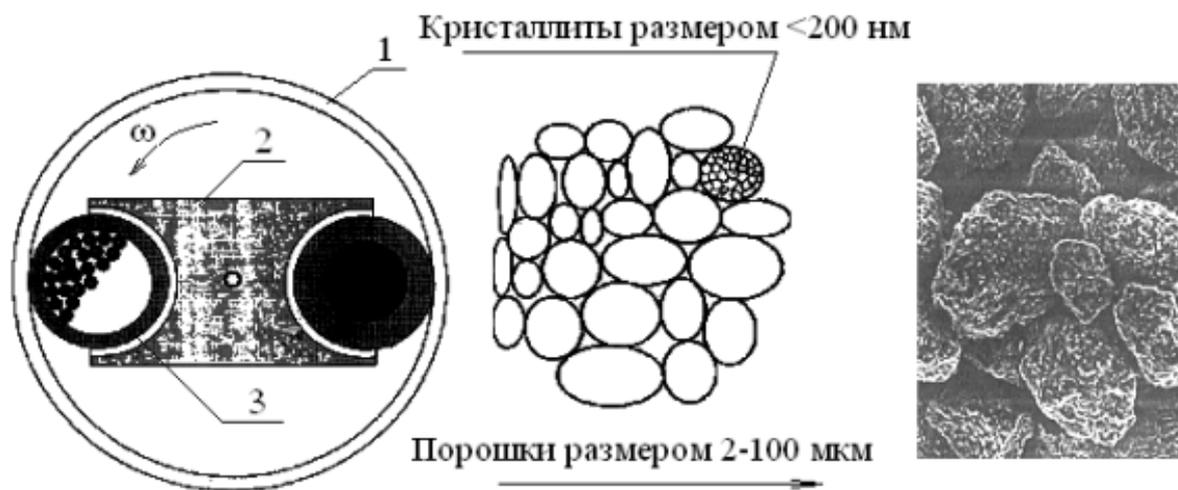


Рисунок 2 – Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – размольные стаканы с мелющими телами

Минимально возможный размер зерна, получаемый при помоле можно оценить выражением:

$$d_{кр} = 3Gb / (1 - \nu)H, (1)$$

где G – модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, b – вектор Бюргерса, H – твердость материала.

1.5 Кристаллическая структура и химические свойства α - Al_2O_3

Оксид алюминия часто получают с помощью процесса Байера, что означает очистку боксита для получения глинозема. Следующее обратимое химическое уравнение описывает основы процесса Байера: $Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \leftrightarrow NaAl(OH)_{4(aq)}$. Этот процесс начинается с сушки измельченного и отмытого боксита, который обычно составляет 30–55% Al_2O_3 [4]. Боксит растворяется в каустической соде и образует суспензию, которая нагревается до температуры 230–520 ° F (110–270 ° C). Затем эту смесь фильтруют для удаления остатков, называемых примесями «красного шлама». Отфильтрованный раствор оксида алюминия (гидроксид алюминия) затем переносится или закачивается в резервуары осадителя, где он охлаждается и начинает затравливать. Эти семена стимулируют процесс осаждения, позволяющий формироваться твердым кристаллам гидроксида алюминия. Весь гидроксид алюминия, который оседает на дне резервуара, удаляется. Оставшаяся каустическая сода вымывается из гидроксида алюминия, который подвергается различным уровням фильтрации. Наконец, он нагревается, чтобы полностью удалить лишнюю воду. После прохождения стадии охлаждения получается тонкий белый порошок. Процесс Байера суммирован на рисунке 3, показывая все этапы и то, что происходит на каждом этапе.

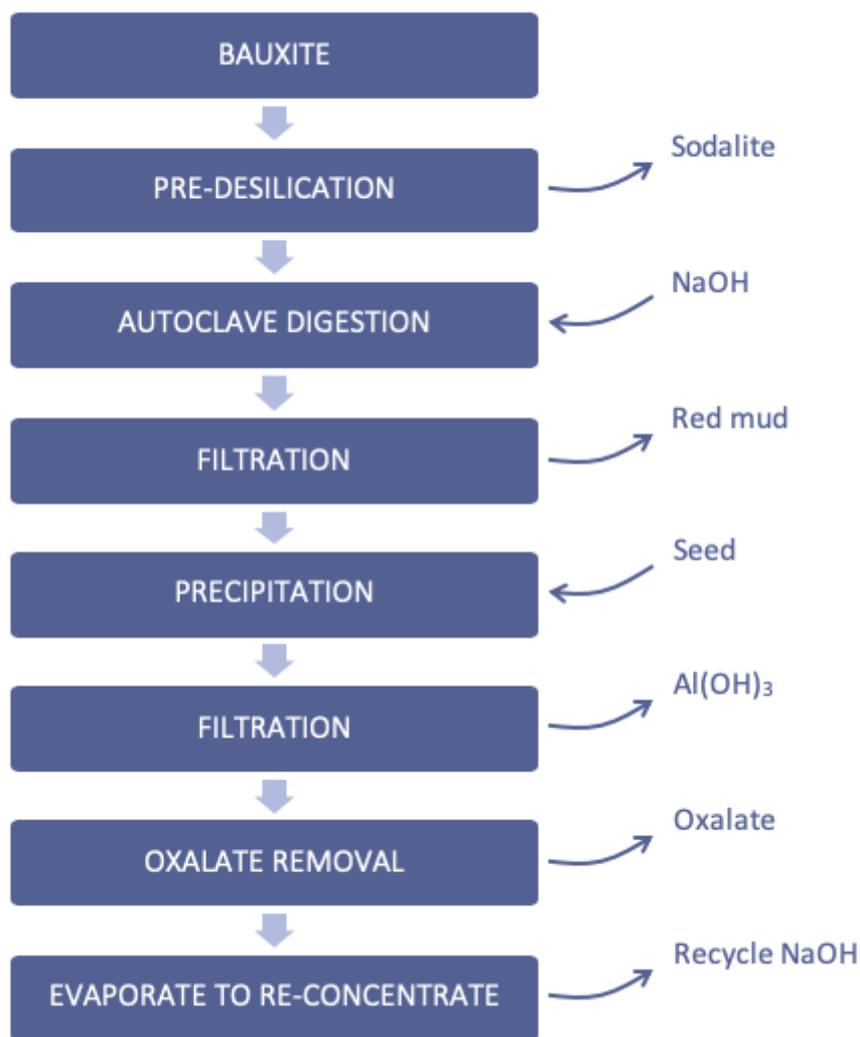


Рисунок 3 - Процесс Байера в его современном виде (2017), когда стадии удаления кремнезема и оксалата добавляются к первоначальному процессу Байера 1892 года.

Оксид алюминия обладает такими химическими свойствами, как высокие температура плавления (2072 ° C (3762 ° F; 2345 K) [22], твердость (15 - 19 ГПа (9 по шкале Мооса)) [22] и прочность на сжатие (2000 - 4000 МПа) [22] , точка кипения (2977 ° C (5 391 ° F; 3250 K)) [22], электрическое сопротивление (10¹² - 10¹³ Ом) [22], теплопроводность (20 - 30 Вт / мК) [22], молекулярная масса (101,96 г / моль) [22], износоустойчивость, химическая стойкость.

Кристаллическая структура α -Al₂O₃, которая называется структура Al₂O₃, идеально состоит из плотно упакованных плоскости (плоскости А и В) больших анионов кислорода (радиус 0,14 нм) укладываются в последовательности³⁰), как показано на рисунке 4.

Катионы алюминия (радиус 0,053 нм) имеют валентность +3 и анионы кислорода имеют валентность -2. Там может быть только двумя ионами Al^{3+} на каждые три иона O^{2-} поддерживать электрическую нейтральность.

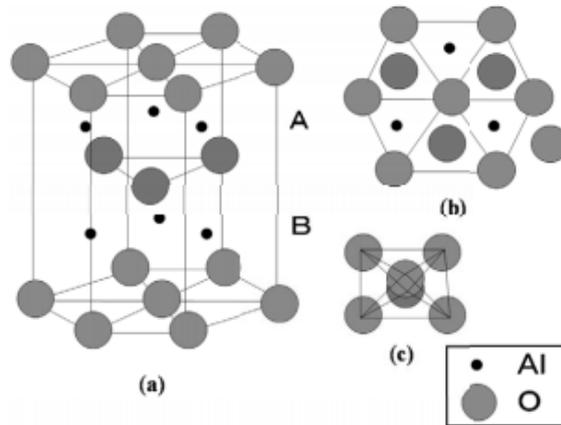


Рисунок 4 - (а) Al_2O_3 овая структура в $\alpha-Al_2O_3$, (б) вид сверху структура Al_2O_3 и (с) октаэдрическая структура $\alpha-Al_2O_3$ ³⁰

Таким образом, катионы занимают только две трети октаэдрических участков основного массива. Это размещение формирует три типа алюминий катионные слои названные a, b, c. На рисунке 5 полная последовательность укладки кислорода и алюминиевые слои сформируют A-a-B-b-A-c-B-a-A-b- Bc-A... Один период в этой последовательности, то есть от c-A до B-c, образует гексагональную элементарную ячейку $\alpha-Al_2O_3$

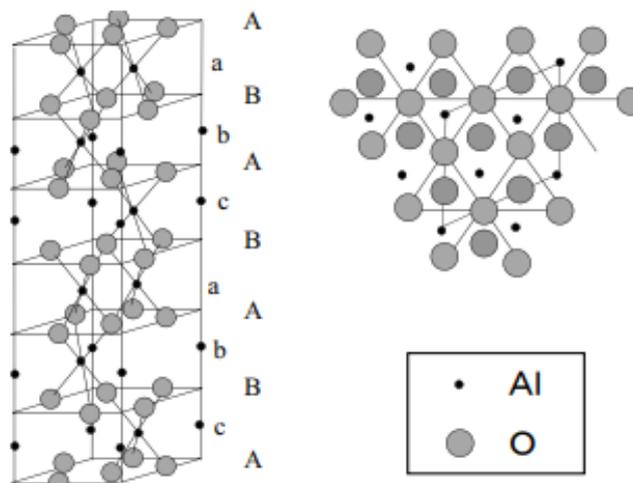


Рисунок 5 - Структура $\alpha-Al_2O_3$ ³²⁾

1.6 Плазменная обработка и напыление порошков оксидов металлов

Методы плазменной модификации материала на сегодняшний день представляют собой перспективную ветвь не только науки, но и производства. Одним из основных преимуществ плазменных модификаций является экологичность этой технологии. Без жидкой фазы, опасных химических веществ метод органично вписывается в так называемую «зеленую химию». Благодаря возможности варьировать режимы плазменной обработки, полученные результаты могут быть самыми разнообразными. Так, не применяя грубые режимы травления, мы добиваемся поверхностной обработки катализатора, что и требуется для увеличения удельной поверхности образца, а не деструкции его внутренней структуры, сохраняя при этом прочностные свойства и долговечность.

Неравновесная низкотемпературная плазма (ННТП) может применяться для активирования катализаторов, их регенерации и для синтеза каталитически активных порошков. Существует три основных направления в применении плазменных технологий в обработке и изготовлении катализаторов: 1) химический синтез сверхтонких частиц катализаторов; 2) плазменное осаждение каталитически активных соединений на различные подложки, а именно плазменное напыление для получения катализаторов на носителе; 3) плазменная модификация катализаторов. Ультрадисперсные катализаторы, полученные с использованием плазменных технологий, обладают повышенной каталитической активностью, благодаря их высокой удельной поверхности и кристаллической решетке с большим количеством свободных вакансий. Плазменная термообработка может служить заменой традиционному термическому отжигу катализаторов, так как способна сочетать в себе возможность и химической обработки активными частицами. Также можно отметить разработку простых способов подготовки бифункциональных катализаторов с использованием плазмы низкого давления тлеющего разряда [23]. Плазменная технология полезна не только для подготовки катализаторов, но и для их регенерации. Было обнаружено, что дезактивированные катализаторы обработанные плазмой показывают меньшее снижения свойств, чем необработанные. Кроме того, активность регенерированных катализаторов даже выше, чем у новых [24].

Плазменное напыление является одним из эффективных электрофизических методов целенаправленного получения тонкого поверхностного слоя напыляемого материала различного функционального назначения на поверхности другого материала, а также «залечивания» поверхностных дефектов. Этот метод широко используется в самых

различных отраслях промышленности – от аэрокосмической промышленности до радио-, приборостроения и медицины [25-28]. Плазменное напыление создает износостойкие, термостойкие, антифрикционные, коррозионностойкие и др. покрытия. Суть процесса плазменного напыления заключается в создании направленного потока частиц порошкового материала нагретых с помощью высокотемпературной плазмы на поверхность подлежащей модификации. Для получения напыляемого слоя применяется широкий спектр порошковых материалов (металлы, сплавы, тугоплавкие соединения, оксиды и др). В последнее время в качестве напыляемого покрытия широко используются полимерные материалы (фторпласты, полиэтилен, полиуретан, поликарбонат и т.п.) [29-31] Плазменное напыление можно проводить при атмосферном давлении и в вакууме. Изменяя параметры электрического разряда, тип плазмообразующего газа и продолжительность процесса, можно управлять характером воздействия низкотемпературной плазмы на поверхность обрабатываемого материала. Вакуумная плазменная технология обеспечивает минимальную возможность нагрева поверхности недостаточно термостойких полимерных материалов, выполняющие роль подложки, и превосходит по физико-механическим свойствам покрытия основанные на других технологических процессах. Нанесение полимерных покрытий с использованием вакуумно-плазменного метода на сегодняшний день является актуальной задачей. Чтобы контролировать качество напыляемого покрытия в технологических процессах необходимо оптимизировать газоразрядную среду, технологические параметры плазменной установки, режим нанесения покрытия, дисперсность частиц и их расход. Прочность сцепления получаемого покрытия с подложкой (адгезия и когезия) зависит от химической природы порошка и основы и определяется действием ряда сил: механического сцепления, ковалентных и химических связей [32].

1.7 Спеченная керамика на основе Al_2O_3

Керамика – это поликристаллические материалы и изделия из них, которые состоят из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Сырьем могут быть как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и искусственно полученные (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.). Это определение устанавливает две характерные особенности керамики: химический состав и технология. Основное различие между керамической технологией и технологией других

материалов, таких как технология получения металлов, заключается в том, что основной компонент материала не доводится до плавления. В этом отношении керамическая технология приближается к порошковой металлургии. Керамические материалы классифицируются в зависимости от их химического состава и предполагаемого использования. Классификация керамики по химическому составу:

1. Оксидная керамика. Данные материалы состоят из чистых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ($ZrO_2-Al_2O_3$ и др.), твердых растворов ($ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-MgO и др.), химических соединений (муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др.)

2. Безоксидная керамика. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Керамика, несомненно, занимает важное место среди других конструкционных материалов, поскольку обладает высокопрочными показателями и выдерживает их при значительных температурах, что определяет их применение во многих отраслях промышленности. Керамика на основе α -модификации оксида алюминия (далее корунд) широко распространена и детально изучена на сегодняшний день. Разработано и опубликовано большое количество работ по получению плотной керамики как иностранными, так и российскими коллегами, например [33-34]. С помощью метода искрового плазменного спекания зарубежными исследователями были получены материалы с достаточно высокими значениями коэффициента трещиностойкости, на уровне $6,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [34]. Кроме того, российские коллеги синтезировали материал с коэффициентом трещиностойкости близкого к $9,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [35]. В дополнение к этому методу, материалы в системе «корунд – УНТ» могут быть получены путем обжига в вакууме. Такой метод дешевле чем процесс высокоэнергетического искрового плазменного спекания. Исследователи в настоящее время ищут пористые проницаемые материалы, особенно керамику. Это связано с широкими возможностями их применения в качестве биоимплантов, фильтров, носителей катализаторов и др. [36-37]. Одним из перспективных материалов для производства пористых структур является глинозем, который характеризуется высокой прочностью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к химически активным средам и биоинертностью [36-40].

Классификация керамики по назначению:

1. Строительная керамика.
2. Тонкая керамика.
3. Химически стойкая керамика.
4. Огнеупорная керамика.
5. Техническая керамика.

Техническая керамика объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:

1. Конструкционная керамика.
2. Инструментальная керамика.
3. Электрорадиотехническая керамика.
4. Керамика с особыми свойствами.

Керамические материалы традиционно делятся на «традиционные» и «новые». Традиционная керамика используется в давно установившихся областях применения: строительстве, металлургии и химической промышленности. Термин «новая керамика» отражает использование керамики в машиностроении, авиационной, космической промышленности в качестве конструкционного и инструментального материала, а также в электронике. Следует отметить, что традиционная и электротехническая керамика в основном является оксидной, в то время, как новая керамика и некоторые виды специальной керамики, могут относиться к обеим группам в соответствии с классификацией химического состава.

1.8 Традиционное использование керамики

Традиционные керамические материалы включают в себя строительную керамику, огнеупорные и химически стойкие материалы и тонкую керамику. Исходными материалами для производства этой керамики являются пластичные глинистые материалы – глины и каолины, а также непластичные материалы – кварц, полевой шпат, мел и др. Глина представляет собой смесь глинистых минералов, каолина – мономинеральной глины. Наиболее распространенными глинистыми минералами являются каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидрослюда (иллит) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно увидеть что глинистые минералы являются алюмосиликатами, которые в некоторых случаях содержат оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Все глинистые минералы имеют слоистую структуру, похожую

структурно на слюду. Когда глина и вода смешивается, последняя входит в промежуточные слои глинистого минерала, и его слои могут перемещаться относительно друг друга вдоль водяной пленки и закрепляться в новом положении. Эта способность минералов объясняет самое важное свойство глины – ее пластичность. Непластичные материалы разделяются на так называемые отощители, плавни, органические и специальные добавки. Отощители предназначены для снижения пластичности глин. Они могут быть природными – кварц, кварцевый песок и искусственными – шамот (обожженная раз- молотая глина). Плавни применяются для уменьшения температуры спекания и увеличения плотности спеченного материала. Наиболее распространенными плавнями являются полевые шпаты, представляющие собой алюмосиликаты, которые содержат оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Органические добавки используются для активации процесса спекания и достижения пористой структуры. Специальные добавки применяются для достижения указанных физико-химических свойств материала. Именно так традиционная керамика изготавливается из натурального минерального сырья – глины, представляющие собой слоистые алюмосиликаты, и непластичных добавок.

1.9 Строительная керамика

Строительная керамика подразделяется на стеновую и фасадную керамику, керамику для изделий для подземных коммуникаций и керамические заполнители. К стеновым материалам, в основном, относят кирпичи. Для их производства используются легкоплавкие глины: гидрослюды с примесями каолинита, монтмориллонита, гематита и др. Фасадная керамика – лицевые кирпичи, фасадные плитки в основном состоят из тугоплавких глин (с преобладанием каолинита) и некоторых легкоплавких глин. Высокая коррозионная стойкость керамики позволяет использовать изделия из нее для прокладки подземных коммуникаций. К таким изделиям относятся дренажные и канализационные трубы. Дренажные трубы применяют для устройства водоотводных сетей. Для их производства используются легкоплавкие глины, аналогичные применяемым в производстве кирпича. Канализационные керамические трубы должны быть плотными и химически стойкими. Основным сырьем для их производства являются тугоплавкие или огнеупорные глины, а также смеси различных глин. Керамзит классифицируется как керамический заполнитель – гранулированный вспученный материал, имеющий в изломе структуру застывшей пены. Керамзит производится из гидрослюды с добавками железной

руды, каменного угля, торфа и мазута. Основное назначение добавок заключается в повышении вспучиваемости глины при обжиге.

1.10 Тонкая керамика

Технология производства тонких изделий из керамики характеризуется повышенными требованиями к сырью, их обогащению и тонкому помолу по сравнению с другими традиционными видами керамики. Изделия из тонкой керамики структурно делятся на плотные – фарфор и мелкопористые – фаянс. Фарфор является одним из важнейших керамических материалов. Он состоит из тонкой смеси каолина и огнеупорной глины (20–65%), кварца (9–40%) и полевого шпата (18–52%). Спеченный фарфор состоит из стеклянной фазы (до 60%), возникающей в результате взаимодействия полевого шпата с продуктами разложения глин и каолинов, и кристаллической фазы, состоящей в большей части из муллита $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (до 25%). Пористость спеченного фарфора составляет 3–5%. Фарфоровые изделия, обычно, глазуруют, т.е. покрывают слоем сырой тугоплавкой глазури, которая образует стекловидную пленку на поверхности продукта на финальной стадии спекания поверхности изделия. Фарфор используется при изготовлении химически стойкой посуды, электрических изоляторов различного назначения (электрофарфор). Фаянс, в отличие от фарфора, обладает большей пористостью (до 14%), низкими физико-механическими свойствами, поэтому его применение в технике ограничено. Структура фаянса представлена зернами глинистого дегидратированного вещества и кварца, которые цементируются небольшим количеством стекловидной фазы, которая образуется при взаимодействии плавней с глиной, каолином, кварцем. Товары хозяйственного, санитарно-технического назначения, а также облицовочные плитки сделаны из фаянса.

1.11 Огнеупоры

Огнеупоры - материалы и изделия, которые могут выдерживать механические и физико-химические воздействия при высоких температурах и используются для кладки различных теплотехнических установок. Наиболее часто используются кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры. Кремнеземистые огнеупоры включают в себя диоксид кремния и кварцевую керамику. Основным компонентом в них является кремнезем. Диоксид кремния представляет собой огнеупорный материал, содержащий не менее 93% SiO_2 в

форме тридимита (до 70%) или кристобалита. Динас производится из кварцитов, реже из кварцевого песка. Он обладает высокой огнестойкостью (1710–1730°C), жаропрочностью, стойкостью к кислым расплавам. Именно по этому, динас используется для кладки сводов и стен мартеновских и стекловаренных печей. Алюмосиликатные огнеупоры получены на основе двухкомпонентной системы $Al_2O_3-SiO_2$. Наиболее распространены шамотные и высокоглиноземистые огнеупоры. Шамотные огнеупоры содержат 28– 45% Al_2O_3 . Они состоят из огнеупорных глин, каолинов и шамота. Процентное содержание шамота составляет 40–85%. Шамотные материалы имеют огнеупорность 1580–1750°C и используются для кладки большинства теплотехнических агрегатов. Огнеупоры с высоким содержанием глинозема содержат более 45% Al_2O_3 . В результате, эти материалы имеют улучшенные физико-механические свойства и огнеупорность до 2000°C. Продукты с высоким содержанием глинозема используются для кладки доменных печей.

Магнезиальные огнеупоры делятся на магнезитовые и доломитовые. Магнезитовые огнеупоры состоят из минерала периклаза MgO . Их огнеупорность превышает 2000°C. Магнезитовые изделия используются в сталеплавильной промышленности. Сырьем для их производства является магнезит $MgCO_3$. Доломитовые огнеупоры получают путем спекания смеси доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и кварцитов. Они имеют огнеупорность до 1780°C, характеризуются длительностью службы и применяются для кладки мартеновских и вращающихся печей.

1.12 Технология традиционной керамики

Общая схема технологии керамики состоит из 4-х основных этапов:

1. Получение исходного сырья.
2. Формование изделия.
3. Сушка.
4. Обжиг (спекание).

В зависимости от назначения керамики используются различные методы получения формования и обжига исходного сырья. В технологии традиционной керамики используется природное сырье (глины, полевой шпат, пески), подвергнутое соответствующей обработке. Эта обработка включает в себя измельчение и смешивание компонентов. Глинистые материалы сначала обрабатываются в машинах для резки глины, затем подсушиваются и измельчаются в дезинтеграторах. Для измельчения непластичных добавок – отощителей, плавней используются различные дробилки, шаровые,

вибрационные мельницы. После измельчения порошки просеиваются через сита для получения желаемых фракций. Перед формованием ингредиенты шихты должны быть тщательно перемешаны и иметь необходимую степень влажности.

Для формования изделий используют метод полусухого прессования и метод формования пластичных масс. Процесс прессования осуществляется на прессах различных типов в металлических прессформах или на установках для гидростатического прессования. В первом случае достигается высокая производительность процесса, во втором – возможность получения равноплотных изделий сложной конфигурации. Полусухое прессование используется в технологии огнеупоров, стеновой керамики, электрофарфора.

Пластическое формование наиболее распространено в технологии традиционной керамики. Различают следующие методы пластического формования: экструзия (выдавливание), штампование и вытачивание. Во всех методах сырье (глина, добавки) содержит воду в количестве 30– 50% об. Экструзия осуществляется на непрерывных прессах через профильные мундштуки. Этот метод используется при приготовлении кирпича, труб, а также некоторых изделий технической керамики (стержни, трубки). Штампование применяется для получения изделий с более точными размерами, хорошей поверхностью. Таким способом формуют огнеупоры, кислотоупорные кирпичи. Метод вытачивания используется при производстве фарфора и фаянса.

В технологии керамики как традиционной, так и технической для формования изделий широко используется метод шликерного литья. Шликер получается при добавлении в исходное сырье жидкой связки в количестве 30–70% об. и специальных добавок – разжижителей. Используются три метода литья – литье водных шликеров в пористые формы, в которых материал уплотняется за счет удаления воды в поры формы; горячее литье с использованием термопластичных связующих; литье пленок из шликеров на полимерных связках – пленка образуется в результате быстрого испарения растворителя связки. Литьем водных шликеров изготавливаются разнообразные резервуары, посуда и т.д. Литье термопластичных шликеров является более прогрессивным способом. Его используют в технологии изготовления керамических лопаток газовых турбин, деталей ракетных двигателей.

При производстве традиционной керамики сушка отформованных изделий является важным процессом, поскольку они содержат значительное количество временной связки (до 25%). Процесс сушки происходит в туннельных сушилках с воздушным, газовым или паровоздушным теплоносителем. Процент содержания влаги

после сушки не больше 1–3%. Время сушки может варьироваться от 6 минут до нескольких дней, в зависимости от типа продукта.

Обжиг является определяющим процессом в керамической технологии. При обжиге керамики происходят следующие процессы: изменение объема отформованного изделия (усадка или рост), полиморфные превращения, химические реакции, стеклообразование или кристаллизация. Движущей силой при спекании является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз порошковой системы. Различают следующие виды спекания: жидкофазное и твердофазное. При жидкофазном спекании компактирование происходит за счет сил поверхностного натяжения образующейся жидкой фазы. При твердофазном спекании перенос вещества происходит за счет диффузии дефектов кристаллической решетки, в основном, вакансий. Контур места контакта частиц является источником вакансий вследствие их повышенной концентрации, а сама поверхность контакта и выпуклые поверхности частиц – стоком. Основными особенностями керамического спекания является увеличение плотности и механической прочности изделия.

Процесс обжига состоит из трех периодов – нагрева, выдержки при требуемой температуре и охлаждения. Для обжига керамики применяются печи различных типов и конструкций. Чаще всего используют туннельные печи непрерывного действия, в которых спечены большинство традиционных керамических изделий.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных компонентов были использованы: порошок оксида алюминия Al_2O_3 . Дифрактограмма порошка оксида алюминия содержит пики, которые можно отнести к α -фазе Al_2O_3 . Измеренная удельная площадь поверхности составляет $30 \text{ м}^2 / \text{г}$. Средний размер частиц составляет 23 нм . На диаграмме указаны значения параметры $h k l$, для выбранных пиков.

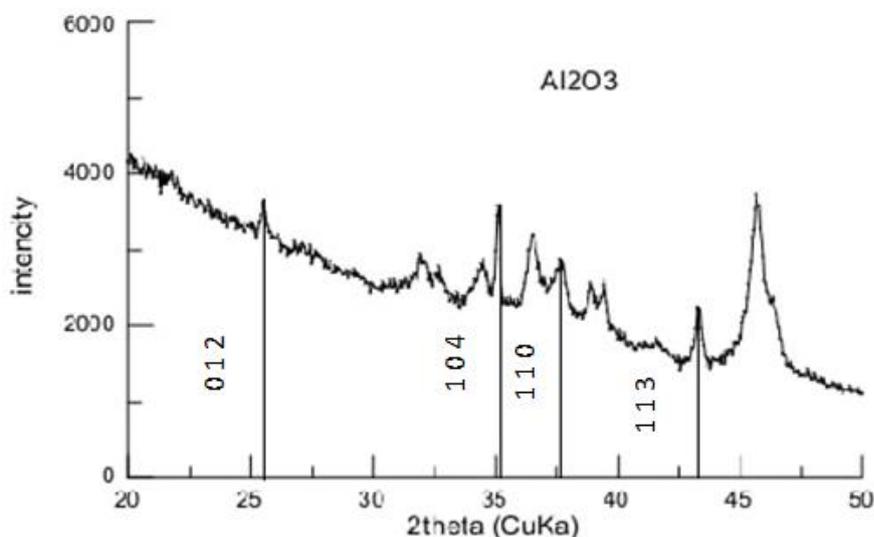


Рисунок 6 - Дифракция рентгеновских лучей порошка оксида алюминия

2.2 Методы исследования

Плазменная обработка порошка производилась в генераторе диэлектрического барьерного разряда, установке «Гермес-М». На рисунке 7 представлена рабочая зона. Она имеет вид полого цилиндра изготовленного из кварцевого стекла. Внутри помещается порошок и электроды (4 катода). На внешней стенке камеры размещается стальная сетка, которая служила анодом. Таким образом, при подаче напряжения порошок оказывается в области плазменного облака. Для равномерной обработки порошок перемешивается посредством вращения камеры. Скорость вращения устанавливается в соответствии с

необходимыми требованиями. В данной работе скорость вращения составляла 60 оборотов в минуту. Плазма зажигалась в воздушной среде при атмосферном давлении. Частота и длительность импульсов составляли 1000 Гц и 20000 нс соответственно, а энергия каждого импульса равнялась 0,32 кДж. Морфологические исследования порошка до и после плазменной обработки производились на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA 3SBH.

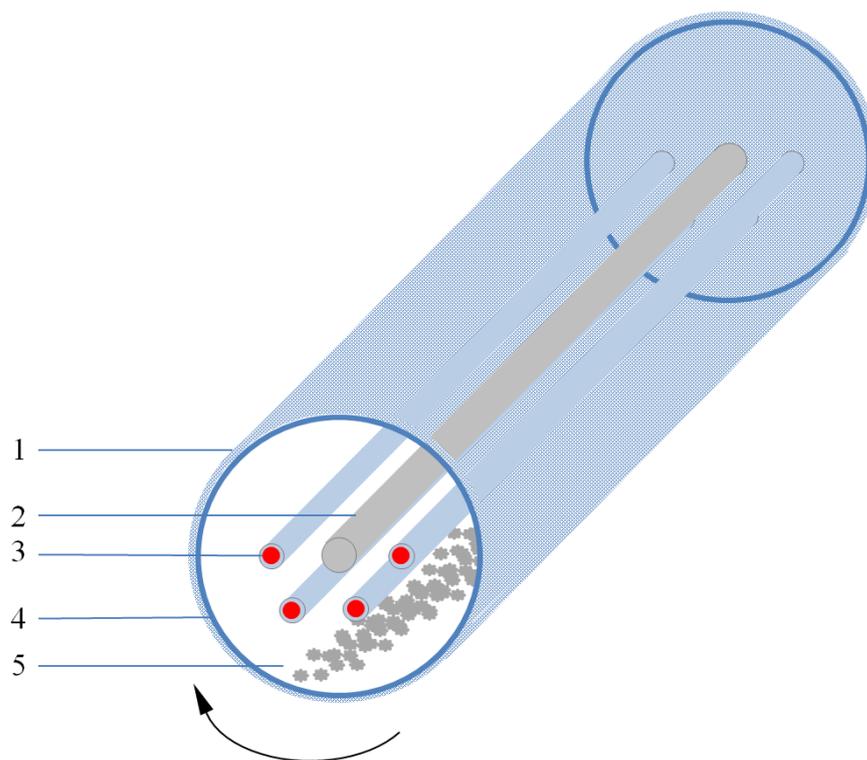


Рисунок 7 - Схема зоны обработки установки «Гермес-М»: 1 – анод, стальная сетка; 2 – ось вращения; 3 – катод (4 шт), стальной стержень; 4 – диэлектрик, кварцевое стекло; 5 – обрабатываемый порошок

2.3 Измерение уровня кислотности

Уровень кислотности водно-порошковых суспензий измеряли прибором рН-150МИ, точность измерений составила 0,01.

Изучено изменение рН водной суспензии, которая готовилась из 50 мл дистиллированной воды и 1,1г порошка. Перемешивание проводилось с помощью магнитной мешалки.

Существует два основных метода измерения кислотности: метод титрования и электропроводности, в нашем случае был использован метод титрования. Кислотно-

основное титрование является традиционным методом при определении концентрации той или иной кислот и прописан во многих стандартах.

Титрование может осуществляться вручную, либо с помощью автоматических титровальных машин, которые представляют из себя дорогостоящие профессиональные системы.

Суть данного метода заключается в том, что в кислотный раствор постепенно добавляется раствор щелочи (основания), приводя его к точке нейтрализации ($pH=7$). Необходимо тщательно контролировать количество щелочного раствора, чтобы не перейти точку нейтрализации. В этом случае весь раствор из кислотного перейдет в щелочной.

Для определения точки нейтрализации в раствор добавляют 1-2 капли индикатора (фенолфталеина). И когда раствор переходит в щелочной, в фенолфталеине происходит реакция, которая заставляет цвет изменяться. Концентрацию кислоты определяют по количеству щелочного раствора, которое понадобилось для изменения цвета индикатора (достижения точки нейтрализации).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА Al_2O_3 . ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

3.1 Изменение кислотности оксида алюминия после обработки плазмой

Были сделаны замеры уровня pH порошка до и после плазмообработки, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – таблица измерений уровня pH Al_2O_3 после плазмообработки

Время/мин	0	5	10	15
0	9,06	6,16	4,51	3,43
5	8,79	5,45	4,46	3,5
10	8,7	5,46	4,53	3,57
15	8,58	5,47	4,56	3,61
20	8,43	5,48	4,57	3,65
25	8,37	5,46	4,58	3,68
30	8,28	5,42	4,58	3,71

Данная таблица с результатами, полученными, в ходе эксперимента. Проводились замеры уровня кислотности у суспензии. По горизонтали время обработки порошка плазмой, по вертикали время нахождения порошка в жидкости. Видно, что начальный уровень pH порошка, не обработанного плазмой, равен 9,06, а после пяти минут обработки виден ярко-выраженный процесс снижения уровня кислотности до 6,16 и с увеличением времени обработки до 10 и 15 минут, pH падает до 4,51 и 3,43 соответственно. Это в свою очередь и является доказательством зависимости уровня кислотности порошка от плазмообработки. Если рассмотреть зависимости уровня pH от времени выдержки порошка в растворе, то видно что у порошка который не обрабатывали плазмой, начальный уровень pH равен 9,06 а после выдержки в растворе 30 минут, уровень pH снижается до 8,28, что, в свою очередь, говорит о том что и без плазмообработки будет происходить процесс понижения уровня кислотности порошка, вымачиваемого в растворе с течением времени. Однако у порошков которые подверглись обработке 10 и 15 минут уровень pH со временем растет в зависимости от времени вымачивания порошка. У порошка обрабатываемого 10 минут pH изменяется с 4,51 до 4,58. У порошка обрабатываемого 15 минут, pH меняется с 3,43 до 3,71.

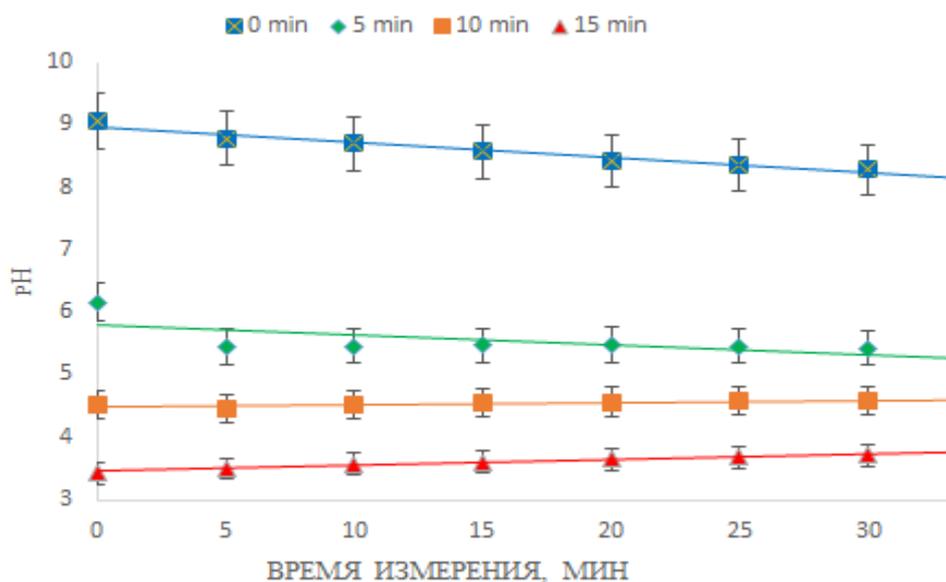


Рисунок 8 - Зависимость уровня кислотности водно-порошковой суспензии Al_2O_3 от времени выдержки порошка в растворе.

Данная диаграмма показывает, что уменьшение значения pH зависит от времени обработки порошка, а именно, при увеличении времени обработки, уменьшается pH. На диаграмме виден процесс понижения кислотности у необработанного порошка, видно, что уровень pH у необработанного порошка и порошка подвергнувшегося обработке в течении 5 минут понижается линейно, пропорционально времени нахождения порошка в растворе. У порошков, которые обрабатывали 10 и 15 минут увеличивается уровень pH со временем вымачивания.

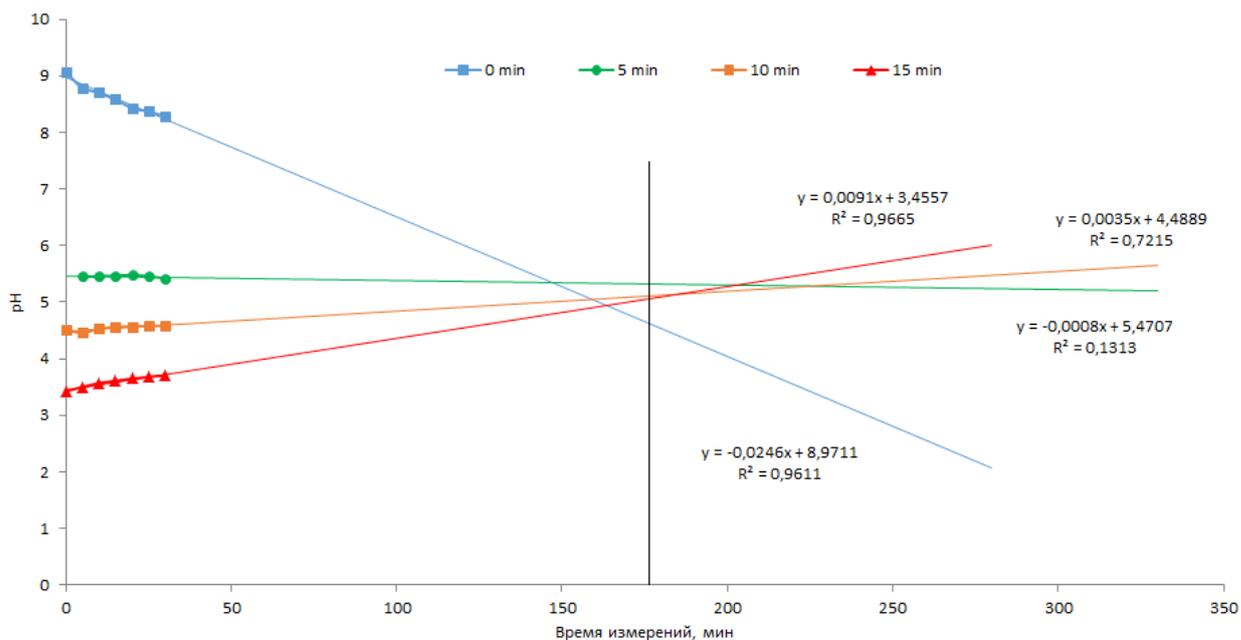


Рисунок 9 Экстраполяция зависимости уровня кислотности водно-порошковой суспензии Al_2O_3 от времени измерения.

Сделав экстраполяцию, можно сделать прогноз на дальнейшее поведение уровня кислотности образцов. Экстраполяция этих зависимостей приводит к тому, что при 175 мин все прямые пересекаются, данная точка является состоянием выхода в равновесие. Уровень pH необработанного образца просто будет уменьшаться со временем, у порошков обработанных 5 и 10 минут разница в изменении уровня кислотности небольшая. У образца обрабатываемого 15 минут наблюдается увеличение уровня pH.

Таблица 4 – функции зависимости поведения порошков и R^2

	$y = kx + b$	R^2
0 min	$y = -0,0246x + 8,9711$	0,9611
5 min	$y = -0,0021x + 5,4953$	0,6343
10 min	$y = 0,0035x + 4,4889$	0,7215
15 min	$y = 0,0091x + 3,4557$	0,9665

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменная обработка приводит к увеличению гидрофильных свойств порошка оксида алюминия, что является следствием повышения химической активности.

В ходе работы было выявлено, что уровень кислотности рН порошка обрабатываемого плазмой резко меняется с 9,06 до 3,43.

Показано, что уровень кислотности со временем выдержки порошка в суспензии у необработанного порошка уровень кислотности понижается, у обработанного увеличивается.

Экстраполяция изменения уровня кислотности суспензий сравнивается через 175 минут на уровне 5,02.

Полученные результаты принципиально важны для создания материалов биомедицинского назначения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. AJ Riuz, глиноземная керамика: биомедицинские и клинические применения, Великобритания: Woodhead Publishing, 2018.
2. Niihara K. // J. Jpn. Ceram. Soc. 1991. V. 99. P. 974–982.
3. Sedlacek J., Galusek D., Svancarek P., et al. // J. European Ceram. Soc. 2008. 28. P. 2983–2993.
4. Rodriguez J., Martin A., Ygnacio Pastor J., Lorca J. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. 82. P. 2252–2254.
5. Belmonte M., Nieto M.I., Osendi M.I., Miranzo P. // J. European Ceram. Soc. 2006. 26. P. 1273–1279.
6. Limpichaipanit A., Todd R.I. // J. European Ceram. Soc. 2009. 29. P. 2841–2848.
7. Ko Y.M., Kwon W.T., Kim Y.W. // Ceramics International. 2004. 30. P. 2081–2086.
8. Garnier V., Fantozzi G., Nguyen D., et al. // J. European Ceram. Soc. 2005. 25. P. 3485–3493.
9. Tiegs T. // Handbook of Ceramic Composites. 2005. Part III. P. 307–323.
10. Rani D.A., Yoshizawa Y., Hyuga H., et al. // J. European Ceram. Soc. 2004. 24. P. 3279–3284.
11. Blomberg A., Olsson M., Hogmark S. // Wear. 1994. V. 171. P. 77–89.
12. Wang S.W., Chen L.D., Hirai T. // J. Mater. Res. 2000. V. 15, N. 4. P. 982–987.
13. Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H. // J. European Ceram. Soc. 2009. 29. P. 323–327.
14. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. // Scripta Materialia. 2003. 48. P. 1631–1636.
15. Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. 94[1]. P. 1–19.
16. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E.; et al. // Inorganic Materials. 2012. V. 48. I. 3. P. 313–317.
17. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т., Бужкова С.П., Кульков С.Н. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления // Хирургия позвоночника. 2013. № 4. С. 52–62.
18. Wang F., Lee J., Ha J., Song I. Surface modification of alumina membranes via a sol–gel process for antifouling properties. // Materials Letters. 2017. Vol. 191. P. 200–202.
19. Moriya R., Iguchi M., Sasaki S., Yan J. Surface Property Modification of Alumina Sprayed Coatings Using Nd:YAG Laser // Procedia CIRP. 2016. Vol. 42. P. 464–469.

20. Hadjicharalambous C., Migdali E., Prymak O., Buyakov A., Kukov S., Chatzinikolaidou M. Proliferation and osteogenic response of MC3T3–E1 pre-osteoblastic cells on porous zirconia ceramics stabilized with magnesia or yttria. // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2015. Vol.103. № 11. P. 3612–3624.
21. Egesz A., Buyakova S.P., Kulkov S.N., Gomze L.A. Optimization of ceramic manufacturing process using Plackett–Burman design of experiment // Journal of Silicate Based and Composite materials. 2014. Vol. 2. P. 52-55.
22. Оксид алюминия: свойства, производство и применение [Электронный ресурс]. URL: <https://matmatch.com/ru/learn/material/aluminium-oxide>
23. Liua, C., Vissokovb, G. P., Jangc, B. W.-L. Catalyst preparation using plasma technologies / Chang-jun Liua , Gheorghi P. Vissokovb, Ben W.-L. Jangc // Catalysis Today. - 15 March 2002. - V. 72, I. 3–4. - p. 173–184.
24. Tyczkowski, J., Kapica, R. Cold plasma in the nanotechnology of catalysts / Jacek Tyczkowski, Ryszard Kapica // Polish Journal of Chemical Technology. - July 2007. – V. 9, I. 1. – p. 36–42.
25. Кудинов В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, оборудование. Машиностроение, Москва, 1993. 488с.
26. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов//[Металлизация]/ Химический сервер HimHelp.ru [2006]. URL. <http://www.himhelp.ru/section30/section122/section152/558.html> (дата обращения: 20.06.2020)
27. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамантов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А. Рос.хим.ж.(Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), LV, 3, 7-23, (2011)
28. М.Х.Саидов: Автореф. Дис. канд. тех. наук, Душамбе,2009. 18 с.
29. Высоко структурированный полимер «ПОЛИНИТ» на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). <http://futterovka.ru/company/svmpre-polinit.php>.
30. Гаврилова В.А., Кашапов Н.Ф., Кашапов Р.Н. Медицинская техника, 5, 43-46 (2011).
31. Ляхович А.М. Автореферат дис. док. тех. наук, Физ.-тех. инст-т УрО РАН, Ижевск, 2013. 32 с.
32. Схема процесса пламенного напыления. <http://plasma.megamir.ru/pn/shema-processa-pn>
33. Зараменских К.С. Получение углеродных нанотрубок и армированных керамических композитов: дис. ... к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 166 с.
34. Yamamoto G. Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials // Composites and Their Properties. 2012. V. 5. № 23. P. 483 – 502.

35. Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., Кольцова Э.М., Жариков Е.В. Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания // *Стекло и керамика*. 2015. № 1. С. 14 – 17.
36. Лукин Е. С. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Н. А. Попова // *Стекло и керамика*. – 2003. – №3. – С. 17–18.
37. Лукин Е. С. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов и др. // *Стекло и керамика*. – 2008. – №10. – С. 27–31.
38. Красный Б.Л. Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный, А.Л. Кутейникова // *Стекло и керамика*. – 2009. – №6. – С. 18–21.
39. Салихов Т.П. Корундовая фильтрующая керамика на фосфатных связках / Т.П. Салихов, В.В. Кан, Э.М. Уразаева и др. // *Стекло и керамика*. – 2008. – №8. – С. 28–31.
40. Томилина Е. М. Пористая керамика на основе оксида алюминия / Е. М. Томилина, О. В. Пронина, Е. С. Лукин, Г. Г. Каграманов // *Стекло и керамика*. – 2000. – №6. – С. 23–24.
41. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
42. Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000, – 304 с.
43. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
44. Кульков С.Н., Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Буякова С.П. Механические свойства поликристаллических объёмных нанокристаллических керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 328 с.
45. Кульков С.Н. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием / С.Н. Кульков, В.И. Масловский, С.П. Буякова, Д.С. Никитин // *Журнал технической физики*. – 2002. –Т. 72, №3. – С. 38–42.
46. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д. т. н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 394 с.
47. Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В. Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного

- оксидом иттрия. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 68-75.
48. Ильиных С.А., Кирнос И.В., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р. Физико-химические свойства покрытий, получаемых дозвуковым и сверхзвуковым плазменным напылением порошков металлов и их композиций. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 49-54.
49. Lamas D.G., Bianchetti M.F., Cabezas M.D., Walsöede Reca N.E. Nanostructured ceramic materials: Applications in gas sensors and solid–oxide fuel cells // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 495. № 2. P. 548-551.
50. Koleva M.E., Nedyalkov N.N., Fukata N., Jevasuwan W., Amoruso S., Koutzarova T., Avdeev G.V., Georgieva B., Karashanova D. Laser–assisted approach for synthesis of plasmonic Ag/ZnO nanostructures // Superlattices and Microstructures. 2017. Vol. 109. P. 886-896.
51. Баринов С. М. Трещиностойкость машиностроительной керамики // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ. 1988. Т. 1. С. 72 – 132.
52. Эванс А. Г., Лэнгдон Т. Г. Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
53. Keiji H., Kotoji A., Koji T. Crack-healing behavior of ZrO₂/SiC composite ceramics // International Journal of Structural Integrity. – 2010. – 1;1. – P.73-84.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: popovichev.kirill@bk.ru / ID: 8177165
 Проверяющий: (popovichev.kirill@bk.ru / ID: 8177165)

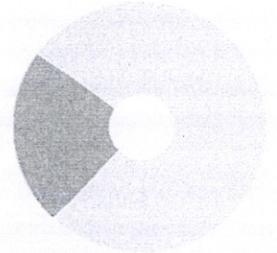
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: **18**
 Начало загрузки: **28.06.2020 10:41:38**
 Длительность загрузки: **00:00:02**
 Имя исходного файла:
Diplom_Popovichev_itog (1).pdf
 Название документа: **Diplom_Popovichev_itog (1)**
 Размер текста: **1 кБ**
 Символов в тексте: **79236**
 Слов в тексте: **9354**
 Число предложений: **813**

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
 Начало проверки: **28.06.2020 10:41:41**
 Длительность проверки: **00:00:03**
 Комментарии: не указано
 Модули поиска: Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ	САМОЦИТИРОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
23,17%	0%	0%	76,83%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадавший или почти совпадавший с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают **100%**, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	0,32%	http://window.edu.ru/resource/551/75551/files/mechanical_engineering.pdf	http://window.edu.ru	22 Июн 2019	Модуль поиска Интернет
[02]	0%	http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MSV/educational/method_materials/aids/m...	http://portal.tpu.ru	25 Июн 2019	Модуль поиска Интернет
[03]	4,95%	Техническая керамика	http://portal.tpu.ru:7777	21 Окт 2019	Модуль поиска Интернет

Еще источников: **17**

Еще заимствований: **17,88%**

Руководитель ООП: Скрипняк В. А.

Научный руководитель: Кузьков С. Н.

Студент группы 10602: Поповичев К. Е.

ОТЗЫВ

на выпускную квалификационную работу Поповичева Кирилла Евгеньевича

«КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА Al_2O_3 ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ»

Исследованию различного рода керамик в настоящее время уделяется большое внимание. Это обусловлено уникальными свойствами керамических композитов. При этом особое внимание уделяется получению и переработке исходных порошков, свойства которых во многом определяют конечные характеристики спеченных керамик. Одним из методов обработки порошков является метод плазменной активации.

Работа Поповичева К.Е. посвящена исследованию влияния обработки высокочастотной низкотемпературной плазмой на кислотные свойства порошка оксида алюминия, полученного плазменно-химическим методом. Обработка осуществлялась в плазме диэлектрического барьерного разряда при одновременном перемешивании порошка, в нормальных условиях в атмосфере воздуха. В ней рассмотрено влияние низкотемпературной плазмы на порошок оксида алюминия, который является наиболее применяемым в технологиях тонкой технической керамики. Проведен обзор научных публикаций, связанных с получением образцов и композиционных материалов на его основе. В работе приведены результаты морфологического анализа и результаты плазменной обработки и показано, что такая обработка приводит к существенному изменению химических свойств порошка – резко изменяется кислотность водной суспензии.

Полученные результаты важны для применения оксида алюминия в био- и медицинских приложениях, т.к. этот материал один из немногих разрешенных для создания искусственных имплантов.

В целом работа К.Поповичевым выполнена на достаточно хорошем уровне и заслуживает оценки «отлично» а сам студент присвоения квалификации «бакалавр».

Руководитель ВКР
зав. каф. прочности и проектирования



С.Н. Кульков