

FRI-LCR-1-CT(R)-03

**SIMULATING THE PROCESS OF OBTAINING CORUNDUM CERAMICS WITH
INCORPORATED GRAPHENE NANOSTRUCTURES**

Eng. Margarita Georgieva, PhD student

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Burgas
E-mail: margaritageorgieva727@gmail.com

Assoc. Prof. Stancho Pavlov, PhD

Department of Natural Sciences,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Burgas
E-mail: stancho_pavlov@yahoo.com

Prof. Irena Markovska, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Burgas
E-mail: imarkovska@btu.bg

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Burgas
E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

***Abstract:** The present article presents the preparation of corundum ceramics by the method of solid-phase sintering at relatively low for corundum materials temperatures of 1450°C, by adding graphene in an amount of 20 wt.% and 3 wt. % TiO₂. The methods of infrared spectroscopy and X-ray phase analysis were mainly used to characterize the ceramic samples. Based on the obtained experimental results, simulation procedures were carried out to study the process of obtaining corundum ceramics with included graphene nanostructures. A mathematical algorithm was created for the assumed stages of the solid phase firing.*

***Keywords:** corundum ceramics, graphene nanoplates, solid phase sintering, mathematical algorithm*

ВЪВЕДЕНИЕ

Твърдите вещества могат да претърпят разлагане или да се свържат с други компоненти под влияние на висока температура, в резултат на което се образува продукт или продукти също в твърда фаза, със структура, напълно различна от тази на реагентите. В много случаи термичното разлагане на твърдите вещества е съпроводено с отделяне на газообразни продукти (Шарапова, В.А., 2020).

Такива реакции са предшествани или последвани от физични трансформации като топене, сублимация, рекристализация и др. Физичните трансформации оказват значително влияние върху кинетиката на реакции с участието на твърда фаза, като тези явления могат да бъдат съпроводени с поглъщане или отделяне на топлина. Възникването на нова фаза, се състои от два процеса: зараждане на центрове на кристализация (зародишообразуване) и растеж на кристалите от новата фаза. Скоростта на превръщане е функция от тези два фактора, които се изменят различно в зависимост от температурата, налягането, наличието на примеси и добавки и др. (Герасимов, Е. и др., 2003).

В най-общ смисъл моделирането е процес на изследване на реален (оригинален) обект с помощта на неговия модел. Процедурата на моделиране трябва да отговаря на най-малко две изисквания: ефективност и производителност. От икономическа гледна точка се предполага, че изследването на модел е свързано с по-ниски разходи (пари, време, физически и химически ресурси и др.), отколкото изследването на реален обект. Трудуктивността (от лат.

traductio - прехвърляне, превод) предполага възможността за количествено пренасяне на резултатите от моделирането върху реален обект (Богомазова, Н.В., 2018).

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата статия е да се представи получаването на корундова керамика по метода на твърдофазно спичане при относително ниски за корундовите материали температури от 1450°C. Също така, въз основа на получените експериментални резултати да се проведат симулационни процедури за изследване процеса на получаване на корундовата керамика с нановключения.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Синтеза на корундовите керамични образци с включени графенови наноструктури в количество 20 мас. % и 3 мас. % TiO_2 , е осъществен по метода на твърдофазно спичане. Като изходни суровини са използвани: високодисперсен прах от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma Aldrich, чистота 99,9 %), графен G3 - синтезиран в У-т «Проф. д-р Асен Златаров - Бургас (Марковска, И., Йовкова, Ф., Георгиев, Д., Миткова, М., 2019 г.)), и TiO_2 , въведен като добавка, силно понижаваща температурата на спичане. Съставите на подготвените шихти и синтезираните керамични образци са представени в табл.1.

Таблица 1. Състави на шихтите и синтезираните керамични образци

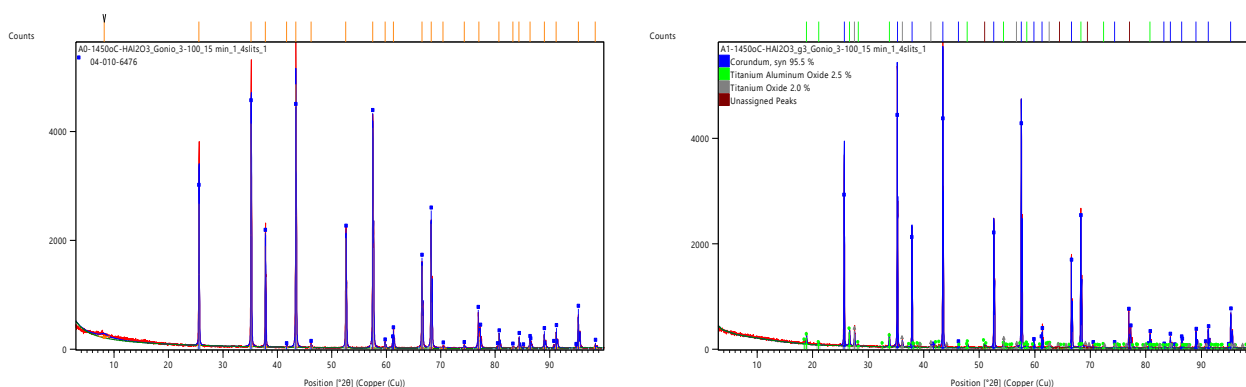
№ на пробата	Състав на шихтите, мас. %			Температура на спичане на образците, °C
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	G3	TiO_2	
A ₀	97	-	3	1450
A ₁	77	20	3	

Шихтите се приготвят като се претеглят съответните количества от изходните високодисперсни компоненти, смесват се и се хомогенизират. В качеството на пластификатор се прибавя 4 %-ен воден разтвор на поливинилов алкохол (ПВА). Формуването на пробите е полусухо, с помощта на ръчна хидравлична преса при налягане 40МРа. Образците се сушат в сушилня: при 120°C - 70 min, при 180°C - 50 min. Високотемпературното изпичане е при температура 1450°C, като се правят няколко задръжки, за да не се напукат изделията при изгарянето на ПВА. Температурният режим е както следва: при 200°C - задръжка 20 min, при 300°C - задръжка 20 min, при 400°C - задръжка 20 min, при 500°C - задръжка 30 min, при 800°C - задръжка 30 min, при 1100°C - задръжка 30 min, при 1300°C - задръжка 30 min, а при максималната температура 1450°C - задръжка от 60 min.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

За охарактеризиране на изходните шихти и получените керамични образци на база корунд са използвани основно методите на РФА и ИЧС.

Рентгенопрахов анализ. Измерването на рентгеновата прахова дифракционна картина е извършено с помощта на автоматизирана рентгенова дифракционна система с компютърно управление D500 Siemens (Германия) при следния режим: 40 kV, 30 mA, монохроматично медно лъчение. Чрез рентгенофазовия анализ са определени основните кристални фази в синтезираната керамика. За образците със състави A₀ и A₁ резултатите са показани на фиг. 1 и свидетелстват, че в анализираната проба A₀ се съдържа 100% корунд. Керамичните образци със състав A₁ съдържат: корунд - 95,5%, титано-алуминиев оксид - 2,5% и титанов оксид - 2,0 %. Понижената температура на синтез на керамиката се дължи основно на въведената в изходните шихти добавка от TiO_2 (3 mass%). Тя образува твърд разтвор с корунда и така спомага за дефектиране на решетката му и респективно за по-лесното спичане на керамиката при по-ниска температура.



РФА на керамичен образец със състав A_0

РФА на корундова керамика - състав A_1

Фиг. 1. РФА на корундови керамични образци, спечени при 1450°C

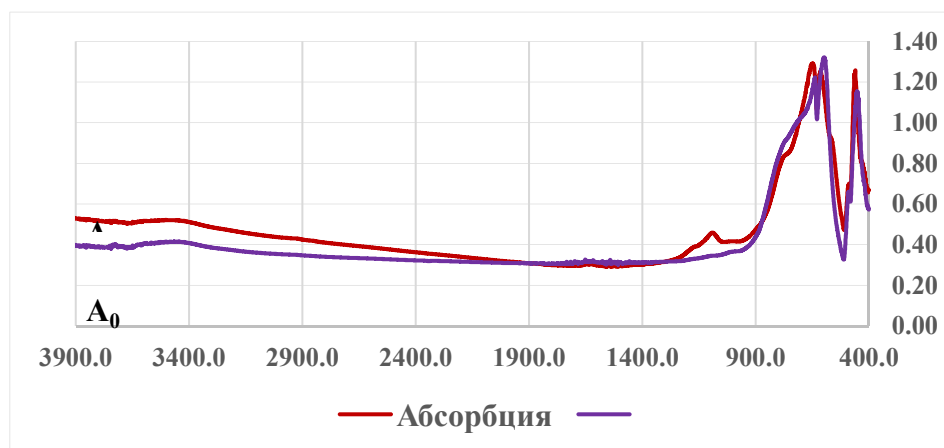
Инфракчервена спектроскопия. FT-IR - изследванията бяха извършени на инфракчервен спектрофотометър Tensor 27 Fourier FT-IR (Bruker, Германия) в интервала 400 - 4000 cm^{-1} с разделителна способност 1 cm^{-1} . Измерванията са извършени при стайна температура. Пробата (0,3 mg) е таблетирена с KBr (100 mg) при налягане от 2 - 4 atm. С помощта на инфракчервената спектроскопия са установени основните функционални групи в състава на керамичните образци - табл. 2. На фиг. 2 са представени ИЧ-спектрите на изходните шихти и изпечената керамика със съответните състави.

Таблица 2. Ивици на поглъщане и функционални групи в състава на изходните шихти и изпечените керамичните образци

Вълновисла, cm^{-1}	Изследвани проби със съответните състави			Връзка
	Изходна шихта - A_1	Спечен образец - A_0 (1450°C)	Спечен образец - A_1 (1450°C)	
3450.98	-	-	-	C-H
1637.12	-	-	-	C=C
1070.71	-	-	1089.22	C-O
734.10	-	-	-	Al-O
-	637.85	648.95	-	Al-O
614.18	594.98	614.21	-	Al-O
-	487.29	460.02	-	Ti-O
-	452.17	-	-	Ti-O

Изследването на обекти с помощта на статистически модели включва получаване на определен набор от експериментални данни и извършване на тяхната математическа обработка с помощта на методи на математическата теория на експеримента. Тази теория се основава на две концепции: концепцията за случайна грешка и концепцията за модел, които трябва да бъдат взети като решение в началото на изследването (Йорджев, К., 2018).

В разглеждания от нас случай, въз основа на получените експериментални резултати са проведени симулационни процедури за изследвания процес. Разработен е математически модел за описание процеса на получаване на корундовата керамика с нановключения от графен и TiO_2 . Той се основава на уравнения, които отразяват зависимостта на входните и изходните променливи, избрани за дадения процес, като се вземат в предвид параметрите на обекта на моделиране, които математически представляват крайните коефициенти на уравненията на модела. Като цяло входните (независими) променливи влияят и определят състоянието на процеса, а изходните променливи характеризират състоянието на процеса и зависят от входните променливи.



Фиг. 2. FT-IR спектри на синтеровани керамични проби със специално въведени добавки: състави А0 и А1

Факторът x се определя от температурата на изпичане на керамичните образци - T . Отговорът е ИЧ спектърът, представен като графика на амплитудата спрямо честотата $A = A(\varphi)$. Предполагаме, че са получени спектрите A_i , където $i = 1 \dots n$, при съответните температури на изпичане на керамиката - T_i .

За независимата величина приемаме означенията:

$$x_i = \frac{T_{i+1} - T_1}{c + T_n - T_1}; i = 1 \dots n-1$$

Константата $c = 20^\circ\text{C}$ е използвана във формулата с цел да е изпълнено условието: $0 < x_i < 1$; $i = 1 \dots n-1$.

За зависимата величина приемаме:

$$y_i = \int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} |A_{i+1}(\varphi) - A_i(\varphi)| d\varphi \quad i = 1 \dots n-1$$

Предполагаме функционалната зависимост: $y = x^m(1-x)^n[-\ln(1-x)]^p$,

където m , n и p са неизвестни параметри, чиито оценки подлежат на определяне чрез линейна регресия.



Лицето на червената област е y_i .

Съобразявайки се с дифузионния механизъм на твърдофазното изпичане, приемаме, че функцията f е от вида:

$$f(m, n, p; x) = x^m(1-x)^n[-\ln(1-x)]^p.$$

Логаритмувайки, получаваме:

$$\ln(y_i) = m \ln(x_i) + n \ln(1-x_i) + p \ln(-\ln(1-x_i)).$$

Означаваме стойностите след неизвестните параметри m , n и p с x_{i1} , x_{i2} , x_{i3} , а стойността отляво на равенството с $\ln y_i$.

Резултатите от експеримента са представени, както следва:

X_1	X_2	X_3	Y
x_{11}	x_{12}	x_{13}	y_1
...	...	...	...
x_{n1}	x_{n2}	x_{n3}	y_n

Чрез стандартната процедура на линейна регресия намираме оценките за неизвестните параметри.

Целевата функция е:

$$F = \sum_{i=1}^n (y_i - mx_{i1} - nx_{i2} - px_{i3})^2 \rightarrow \min$$

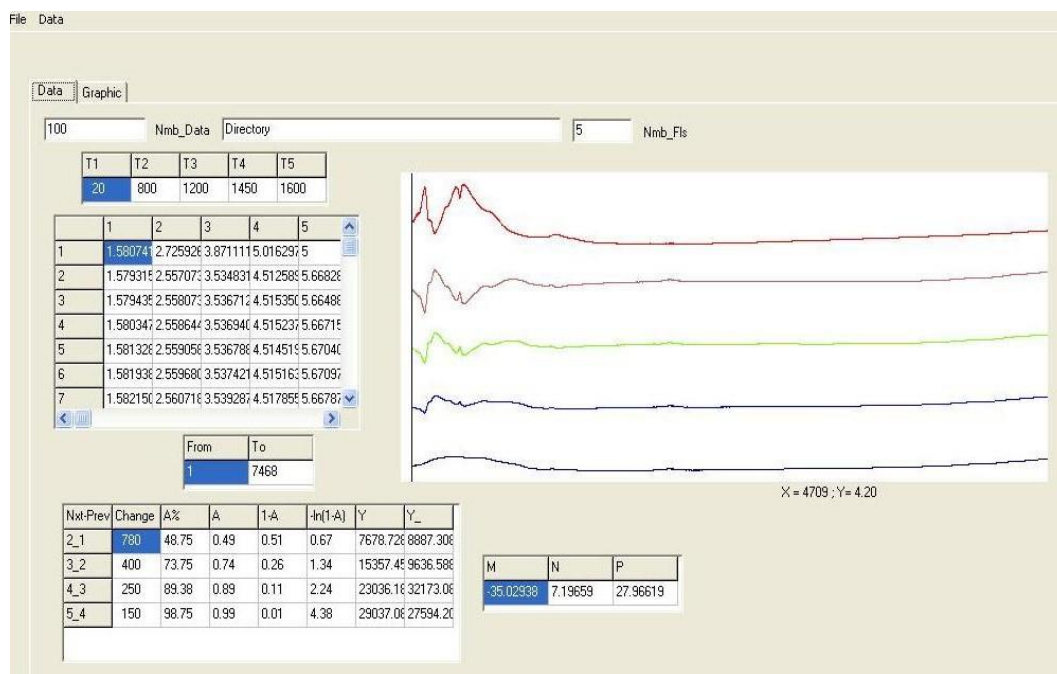
Приравняваме на нула частните производни на F спрямо неизвестните параметри:

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0; \frac{\partial F}{\partial n} = 0; \frac{\partial F}{\partial p} = 0.$$

Получаваме системата:

$$\begin{cases} m \sum x_{i1}^2 + n \sum x_{i1}x_{i2} + p \sum x_{i1}x_{i3} = \sum x_{i1}y_i \\ m \sum x_{i2}x_{i1} + n \sum x_{i2}^2 + p \sum x_{i2}x_{i3} = \sum x_{i2}y_i \\ m \sum x_{i3}x_{i1} + n \sum x_{i3}x_{i2} + p \sum x_{i3}^2 = \sum x_{i3}y_i \end{cases}$$

която решаваме по стандартния начин.



Фиг. 3. Визуализация на определянето на зависимия фактор y_i чрез симулираните ИЧ спектри

Въз основа на резултатите от извършения анализ посредством ИЧ спектроскопия, с цел да се моделира процеса при различни температурни режими на изпичане, са симулирани 5 на брой спектри, плавно преминаващи от 20 C° към максималната температура от 1450 C° на реално проведеното високотемпературното изпичане (фиг. 3). При допускане адекватност на предложения в статията математически модел, числено са определени неизвесните параметри в него.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящата статия отразява получаването на корундова керамика по метода на твърдофазно спичане при относително ниски за корундовите материали температури от 1450°C, със специално въведени добавки от графен в количество от 20 мас.% и 3 мас. % TiO₂. В повечето случаи този подход се използва за получаването на специална керамика и протича достатъчно пълно, когато изходните материали са във вид на високодисперсните прахове. За охарактеризиране на керамичните образци са използвани основно методите на инфрачервената спектроскопия и рентгено-фазовия анализ. На база получените

експериментални резултати и извършени анализи са проведени симулитвни процедури за изследвания процес. С цел да се моделира процеса при различни температурни режими на изпичане, са симулирани 5 на брой спектри, плавно преминаващи от 20 С° към максималната температура от 1450 С° на реално проведеното високотемпературното изпичане. Разработен е математически модел за описание на предполагаемите етапи на синтез на корундовата керамика с нановключения от графен и TiO₂. Той се основава на уравнения, отразяващи зависимостта на входните и изходните променливи, избрани за изследвания процес, като се вземат в предвид параметрите на обекта на моделиране, които математически представляват крайните коефициенти на уравненията на модела. За усъвършенстване на създадената програмата и проверката на адекватността на предложениия модел, е наложителна допълнителна експериментална работа, която да бъде реализирана.

Благодарност: Авторите изказват своята благодарност към Научноизследователския институт към Университет „Проф. д-р Асен Златаров” - гр. Бургас (договор № НИХ-498/2024) за оказаната помощ за реализиране на настоящото изследване.

REFERENCES

Sharapova, V.A., (2020). Composite materials special purpose, Ekaterinburg: Ural University Publishing House (Оригинално заглавие: Шарапова, В.А., 2020. Композиционные материалы специального назначения. Екатеринбург: Издательство Уральского университета.).

Bogomazova, N.V., (2018). Modeling and optimization of chemical and technological processes in the industry (Оригинално заглавие: Богомазова, Н.В., 2018. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов в отрасли. Белорусский Государственный технологический университет.).

Gerasimov, E., et al., (2003). Technology of ceramic wares and materials. Sofia: Sarasvati Publishing House (Оригинално заглавие: Герасимов, Е., и колектив, 2003. Технология на керамичните изделия и материали. София: ИК „Сарасвати“.).

Yordzhev, K., (2018). The Bitwise Operations in Relation to the Concept of Set. Asian Journal of Research in Computer Science, 1 (4), 1-8, 2581-8260.