

Исследование динамической прессуемости наноразмерных порошков на основе оксида титана

А. А. Ноздрин

Исследованы динамическая прессуемость наноразмерных порошков на основе оксида титана, изменение характеристик полученных прессовок, таких как: фазовый состав, микротвердость, площадь удельной поверхности, средний размер частиц. Произведены оценки работы сжатия и адиабатического нагрева порошка.

Ключевые слова: магнитно-импульсное прессование, наноразмерные порошки.

The dynamic compression of titania-based nanopowders, the variation of the obtained compacts's characteristics, such as: phase content, microhardness, specific surface area and average particle size have been investigated. The compression work and adiabatic heating of the powder have been estimated.

Keywords: magnetic-pulsed pressing, nanosized powders.

Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования по получению и изучению свойств наноструктурной керамики TiO_2 . Именно на диоксиде титана было обнаружено сверхпластическое поведение при температурах порядка 700 – 800 °С, вдвое меньших температуры плавления, присущее наноструктурному состоянию керамики [1]. Наноструктурную керамику с размером зерна менее 100 нм в основном получали обычной порошковой технологией с использованием статического прессования наноразмерных порошков и последующего термического спекания без приложения давления [2]. Известным методом горячейковки [3] были получены образцы керамики с размером зерна 50 – 60 нм при относительной плотности около 96%. Достижение столь высоких результатов в работе с оксидом титана объясняется его технологичностью: умеренной твердостью (порядка 10 ГПа) и невысокой температурой плавления (1830 °С).

Несмотря на хорошие результаты в получении плотной керамики TiO_2 с наноразмерным масштабом структуры, следует отметить очевидные недостатки способов, которыми это было достигнуто. Во-первых, в экспериментах использовали нанораз-

мерные порошки, получаемые в лабораторных установках в небольших количествах. Во-вторых, статические способы компактирования производят недостаточную механическую активацию, о чем свидетельствует значительная продолжительность выдержки при спекании прессовок (~ 20 ч). Поэтому мы поставили перед собой задачу исследовать получение наноструктурной керамики TiO_2 с использованием наноразмерных порошков, получаемых высокопроизводительными технологиями, приемлемыми для промышленного производства и импульсного метода компактирования. Последнее позволяет сократить время последующего термического спекания прессовок за счет механической активации и высокой плотности укладки порошка. Также представляет интерес сравнение процессов получения TiO_2 -керамик из порошков разного фазового состава.

Методика эксперимента

Для исследования были выбраны наноразмерные порошки оксида титана двух типов: TiO_2 -P2 и TiO_2 -NT. Первый получен электровзрывом титановой проволоки в кислородсодержащей атмосфере (ИЭФ УрО РАН), второй — методом осаждения из газовой

Таблица 1

Характеристика порошков TiO ₂		
Характеристика	Тип порошка	
	P2	NT
Фазовый состав, вес.%	78 (анатаз) 22 (рутил)	93 (анатаз) 7 (рутил)
Площадь удельной поверхности S _{бет} , м ² /г	69	51
Средний размер частиц, нм:	55 (анатаз)	42 (анатаз)
— рентгеновский метод, d _R	52 (рутил)	56 (рутил)
— из S _{бет} , d _{бет}	21	30
Доля частиц размером более 100 нм, вес.%	2,1	5,8
Насыпная плотность, г/см ³	0,14	0,28
Степень агломерирования	слабая	

фазы (фирма Nanophase Technologies Corp.). Получение и сепарацию порошков обоих типов проводили в газовой атмосфере, и поэтому они оба слабо агломерированы. Сравнительная характеристика порошков приведена в табл. 1. Рентгеновский анализ показал наличие в порошках двух фазовых состояний TiO₂: анатаза и рутила. Причем доля рутила в электровзрывном порошке P2 значительно выше и составляет 22%. Другим важным преимуществом данного типа порошка является более высокая удельная поверхность при слабой степени агломерирования, которая объясняется большей долей наночастиц малого размера, порядка нескольких нанометров. Большая насыпная плотность порошков типа NT позволяет признать, что степень их агломерирования выше в сравнении с порошками типа P2.

Определение адиабат мягкого импульсного сжатия наноразмерных порошков TiO₂ обоих типов проводили в близких экспериментальных условиях. Плотность и высота засыпки порошков в канале матрицы диаметром 15 мм составляли γ₀ = 1,1 – 1,2 г/см³ и h₀ = 8 – 10 мм. Импульсное сжатие каждого порошка осуществляли в двух режимах работы пресса при напряжениях 2,2 и 2,5 кВ. Причем положение каждой адиабаты получено путем усреднения результатов численной обработки по трем воспроизводимым экспериментам [5].

Результаты и обсуждение

Адиабаты сжатия в координатах текущая плотность – давление и рассчитанные из адиабат зависимости работы внешней силы от давления w(P), представлены на рис. 1. Как видно, в пределах погрешности определения давления и плотности положение адиабат при разных режимах нагружения совпадает в общих диапазонах давлений для каждого из порошков. В процессах сжатия каждого порошка

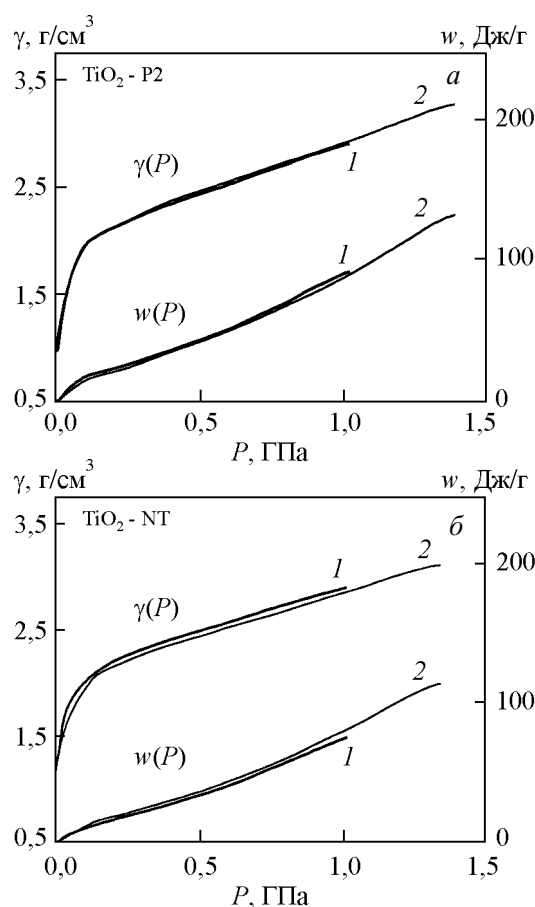


Рис. 1. Адиабаты сжатия γ(P) и работа сжатия w(P) наноразмерных порошков TiO₂ типов P2 (а) и NT (б), при напряжениях заряда накопителя МИ пресса 2,2 кВ (1) и 2,5 кВ (2).

можно выделить две стадии, отличающиеся уровнем сжимаемости. Высокую сжимаемость порошки проявляют при давлениях менее 0,1 ГПа и низкую — в широком диапазоне давлений от 0,1 до 1,4 ГПа. Переход между этими стадиями является плавным и соответствует высокой относительной текущей плотности прессовок, порядка 50%. В процессах сжатия прессовок до максимального давления 1,4 ГПа их относительная плотность достигает 80%.

Различия в динамической прессуемости нанопорошков исследуемых типов наглядно видны на рис. 2, где сравниваются кривые γ(P) и w(P) для наиболее интенсивных режимов сжатия (2,5 кВ). Видно, что при высоких давлениях электровзрывной порошок характеризуется более высокой уплотняемостью и большей работой сжатия, чем порошок NT. Удельная работа внешней силы, затрачиваемая на сжатие до давления 1,4 ГПа, составляет порядка 130 и 115 Дж/г для нанопорошков TiO₂-P2 и TiO₂-NT, соответственно. Лучшая уплотняемость нанопорошка TiO₂-P2

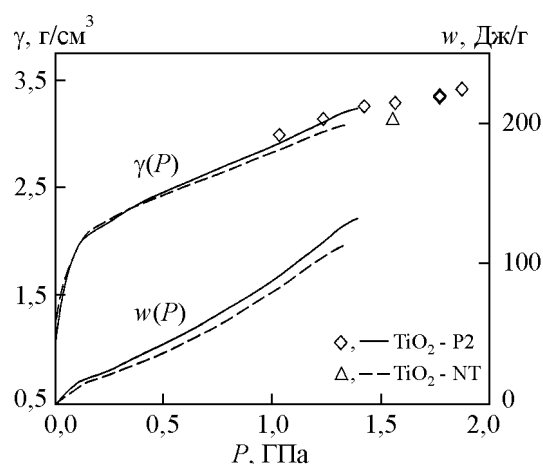


Рис. 2. Адиабаты сжатия $\gamma(P)$ и работа сжатия $w(P)$ наноразмерных порошков TiO_2 типов P2 и NT. Символами даны плотности прессовок в зависимости от амплитуды давления прессования.

подтверждается измерениями плотности получаемых прессовок в зависимости от амплитуды прессующего давления. Эти данные представлены наряду с динамическими адиабатами сжатия на рис. 2 разными символами. Каждому символу соответствует средняя плотность большого числа прессовок (от 10 до 30 штук), полученных в одинаковых режимах прессования. Заметим, что погрешность определения плотности прессовок в этих экспериментах не превышала 0,4%, что значительно ниже наблюдаемого различия в плотностях прессовок из исследуемых порошков, достигающего 4%. Максимальная относительная плотность прессовок, около 85%, получена при магнитно-импульсном сжатии нанопорошка TiO_2 при амплитуде давления 1,9 ГПа. При давлении 1,4 ГПа она составила 80 %. Эти значения несколько выше, чем упоминаемые в литературе данные об относительных плотностях прессовок, получаемых одноосным холодным сжатием нанопорошков TiO_2 статическим прессованием до 2 ГПа [1].

Выводы

Динамическое сжатие нанопорошков TiO_2 наряду с достижением высокой плотности сопровождается значительным изменением других характеристик их состояния. В табл. 2 представлены результаты сравнительного исследования параметров сжатия и характеристик прессовок из исследованных порошков, полученных в одинаковых условиях нагружения. В обоих случаях имеет место значительное снижение площади открытой удельной поверхности $\Delta S_{\text{бет}}$ и увеличение относительной доли более плотной фазы рутила $\epsilon_{\text{рут}}$. Количество рутила

Таблица 2

Характеристики прессовок из нанопорошков TiO_2		
Характеристики прессовок	Тип порошка	
	P 2	NT
Максимальное давление, P , ГПа	1,4	
Максимальная работа сжатия, w , Дж/г	130	115
Плотность прессовки, γ , г/см ³	3,25	3,10
Уменьшение площади удельной поверхности, $\Delta S_{\text{бет}}$, м ² /г	50 (71 %)	19 (40 %)
Увеличение доли рутила, $\epsilon_{\text{рут}}$	0,06	0,03
Средний размер частиц, d_R , нм	48 (анатаз)	36 (анатаз)
	52 (рутил)	51,5 (рутил)
Упругое микроискажение решетки в прессовке	<0,001	
Микротвердость, H_v , ГПа	4,1 ± 0,3	4,2 ± 0,3
Уменьшение поверхностной энергии, E_n , Дж/г	145	55
Адиабатический нагрев прессовки, ΔT , °C	400	250

возрастает на 6 и 3 % с одновременным снижением доли анатаза в прессовках из порошков типов P2 и NT, соответственно. В обоих случаях уровень упругих микроискажений решетки незначителен, что в совокупности с высокой плотностью прессовок и большим изменением $\Delta S_{\text{бет}}$ свидетельствует о существенной роли пластической деформации при формировании прессовок. Средний размер частиц по рентгеновским данным оказывается в прессовках несколько ниже, чем в исходных порошках, за исключением фазы рутила в прессовке и исходном порошке TiO_2 -P2, где он не изменился. Подобное поведение среднего размера частиц можно объяснить трансформацией формы частиц от квазисферической в порошке к ограненной в прессовке. Микротвердости прессовок из порошков обоих типов имеют высокие и близкие друг к другу значения.

Из таблицы 2 видно, что более высокая плотность прессовок из порошка типа P2 коррелирует с более значительными изменениями в фазовом составе и $S_{\text{бет}}$ в результате импульсного сжатия. Различия в характеристиках прессовок из исследованных порошков согласуются с оценкой адиабатического нагрева порошков в процессе сжатия. Оценка выполнена в соответствии с уравнением баланса энергии. При импульсном сжатии нанопорошков TiO_2 существенный вклад в их адиабатический нагрев наряду с работой внешней силы вносит уменьшение поверхностной энергии $E_n = \sigma_n \cdot \Delta S_{\text{бет}}$, освобождаемое в результате уменьшения свободной поверхности наночастиц и объединения их границ. Для ее оценки полагали удельную свободную поверхность равной измеряемой удельной поверхности $S_{\text{бет}}$, то есть фактически несколько завышали результат, пренебрегая

закрытой пористостью прессовок. Для поверхностной энергии наночастиц TiO_2 использовано значение $\sigma_{\text{п}} = 2,9 \text{ Дж/м}^2$, полученное в калориметрическом эксперименте с нанопорошком TiO_2 [6].

Компактирование холодных нанопорошков TiO_2 при импульсных давлениях амплитудой до 2 ГПа имеет некоторые особенности. Мягкое импульсное сжатие порошков сопровождается значительным разогревом, в частности, с ростом температуры на 200 – 400 °С при амплитуде прессующего давления 1,4 ГПа. Основной вклад в разогрев в порядке убывания значимости вносят: работа внешней силы, выделение энергии за счет уменьшения свободной поверхности частиц и освобождение энергии за счет частичного фазового перехода анатаз – рутил. Высокая относительная плотность прессовок порядка 80 – 85% от теоретической достигается благодаря пластической деформации частиц на заключительной стадии сжатия, что дополнительно интенсифицируется разогревом порошка. При одинаковых условиях импульсного нагружения лучшую пресуемость проявил электровзрывной нанопорошок $\text{TiO}_2\text{-P2}$ в сравнении с нанопорошком $\text{TiO}_2\text{-NT}$, полученным газовым осаждением.

Литература

1. Hahn H., Logas J., Hoefler H.J., Kurath P., Averbach R.S. Low temperature sintering and deformation of nanocrystalline TiO_2 . Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, v. 196, p. 71 – 76.
2. Siegel R.W. Cluster-assembled nanophase materials. Anni. Rev. Mater. Sci., 1991, v. 21, p. 559 – 578.
3. Uchic M., Hoefler H.J., Flick W.J., Tao R., Kurath P., Averbach R.S. Sinter-forging of nanophase TiO_2 . Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, v. 26, p. 791 – 796.
4. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. Материаловедение, 1997, № 5, с. 49 – 55.
5. Ноздрин А.А., Иванов В.В. Динамические адиабаты мягкого импульсного сжатия наноразмерных керамических порошков. Тез. Докл. IV Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных систем”, Обнинск, 29 июня – 3 июля, 1998, с. 285 – 286.
6. Chiang Y.-M., Smyth I.P., Terwillger C.D., Petuskey W.T., Eastman J.A. Measurements of grain boundary properties in nanocrystalline ceramics. Nanostructured Materials, 1992, v. 1, p. 235 – 240.

Ноздрин Андрей Александрович — Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области магнитно-импульсной технологии обработки материалов. E-mail: nozdrin@iep.uran.ru