



# КЕРАМИКА ИЗ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА: СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ SPS И СВОЙСТВА

## TITAN DIOXIDE NANOPOWDER CERAMICS: SPS PRODUCTION METHOD AND PROPERTIES

В.И.Лысенко, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., (ORCID: 0000-0003-0209-6299),  
Институт теоретической и прикладной механики, г. Новосибирск / vl@itam.nsc.ru  
V.I. Lysenko, Leading Researcher, Doctor of Sc. (Physics and Mathematics),  
Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk

DOI: 10.22184/1993-8578.2019.12.5.246.249

Получено: 27.05.2019 г.

**С помощью метода электроискрового спекания (SPS) на основе наноразмерного порошка диоксида титана создана мелкозернистая (порядка 1 мкм), плотная и твердая керамика (с микротвердостью 16 ГПа).**

**Dense and solid fine-grained ceramics (microhardness of 16 GPa and grain size of 1 $\mu$ ) based on nanoscale titan dioxide powder was prepared by spark plasma sintering (SPS) method.**

### ВВЕДЕНИЕ

Отличия между нанокристаллическими и крупнозернистыми материалами в различных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них [1].

Одним из направлений развития нанотехнологий является создание керамики, получаемой из наноразмерных порошков, в которой удастся сохранить очень малые размеры зерна. Предполагается, что нанокерамика будет обладать некоторыми особыми свойствами (например, сверхпластичностью [2]) по сравнению с керамикой, полученной из крупнозернистых материалов.

Известно, что чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее и тверже керамика. В то же время в нанопорошках, используемых для получения керамики, существуют устойчивые трудноразрушаемые агломераты наночастиц [3], что требует применения нестандартных методов компактирования (например, метода горячего прессования).

Современное состояние исследований по нанокерамике, созданной из различных нанопорошков, достаточно хорошо отображено в работах [4-6] и автора [7-16].

В данной работе исследуется керамика, созданная из нанопорошка диоксида титана.

Диоксид титана используется в основном в обрабатывающей промышленности для производства красок, защитных покрытий, абразивов и полировки, этот материал играет важную роль в оптике как фотокатализатор и покрытие для линз, задерживающее ультрафиолетовое излучение. Диоксид титана все больше и больше применяется в области экологии, например, при очистке сточных вод и в воздушных фильтрах. Кроме того, он используется при производстве строительных материалов, стекла и зеркал, а также для уничтожения боеголовок химических ракет. Это вещество применяется также при производстве волоконной оптики и радио-керамики, используется в качестве наполнителя в полимерных материалах для авиационной и автомобильной промышленности, при создании химических волокон, пластмасс, печатных красок, в косметической отрасли – в качестве солнцезащитных, отбеливающих и влагозащитных кремов, и в бумажной промышленности.

Целью настоящей работы было создание с помощью метода SPS из нанодисперсного порошка диоксида титана плотной и твердой

керамики с мелкозернистой (порядка микрона) структурой.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данных исследованиях использовался нанопорошок диоксида титана  $\text{TiO}_2$ , созданный российской фирмой "ПлазмоТерм" (здесь порошки синтезируются в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде). На рис.1 приведена фотография нанопорошка диоксида титана, полученная методами электронной микроскопии.

Средний размер частиц исходного порошка составлял  $d \approx 90$  нм, а удельная поверхность –  $S \approx 16$  м<sup>2</sup>/г.

Порошок обладал следующими свойствами: CAS номер 13463-67-7, чистота 99,5%, соотношение фаз анатаз / рутил 50 : 50, цвет – белый, форма частиц сферическая, порошок полидисперсный. Функция распределения частиц по размерам близка к логарифмически нормальной.

Для этого порошка спекание проводилось на установке Labox Sinter Land ИГиЛ СО РАН методом электроискрового спекания (горячего прессования с использованием спекающей искровой

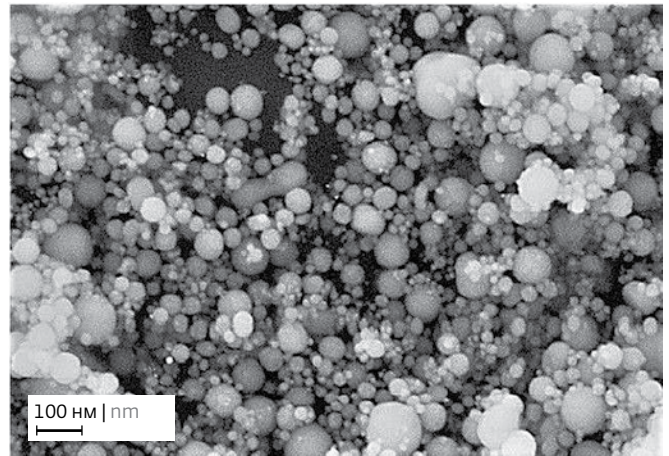


Рис.1. Электронная микроскопия исходного нанопорошка диоксида титана

Fig.1. Electron microscopy of the initial titan dioxide nanopowder

плазмы) (Spark Plasma Sintering, SPS), когда импульсы электрического тока проходят через ранее спрессованный порошок (в данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при поданном напряжении 3–4 В). Основным отличием SPS от традиционного прессования (при последовательных операциях прессования и спекания)

### INTRODUCTION

Different properties of the nanocrystalline and coarse-grained materials depend not only on small size grains of nanocrystalline material but also on the special state of their surface or grain boundaries [1].

Manufacturing of small grain size ceramics made of nanoscale powder is one of the ways to develop modern nanotechnologies. It is assumed that such nanoceramics will have some special properties (e.g., superplasticity [2]) as compared with the ceramics made of coarse-grained material.

It is well known that the smaller the ceramics grains are and the more developed their grain structure is, the harder

and more solid the ceramics is. At the same time the stable and hard-to-break agglomerates of nanoparticles used for ceramics manufacturing [3] are present in nanopowders, and it is necessary to apply non-standard methods for their compaction (for example, the hot-pressing method).

The current state of research in nanoceramics made of different nanopowders is sufficiently well described in [4–6] and in the author's works [7–16].

In this paper we present the research in ceramics prepared of titanium dioxide nanopowder.

Usually, titanium dioxide is used in the manufacturing industry for production of paints, protective coatings,

abrasives and polishing. It plays an important role in optics as a photocatalyst and lens coating that retains ultraviolet radiation.

Titanium dioxide is increasingly used for environmental protection, e.g., in sewage water treatment and in air filters. Besides, it is applied in construction materials, glass and mirrors manufacturing and disposal of the chemical rocket warheads.

This substance is also used in fiber optics and radioceramics production, as a filler in polymer materials for aircraft and automobile industries, when producing chemical fibers, plastics, printing paints, in cosmetics (sun-protection, bleaching



является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при максимальной температуре 1100 °С и давлении 40 МПа. Скорость нагрева была 100 °/мин, выдержки при максимальной температуре не было.

На электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU ИТПМ СО РАН исследовались сколы керамики после напыления на них слоя золота.

Микротвердость всех образцов керамики исследовалась с помощью микротвердомера ПМТ-3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Диаметр и толщина полученных образцов керамики составляли 9,6 и 3,2 мм.

Как показала электронная сканирующая микроскопия скола керамики, размер зерен полученной керамики составляет величину порядка 1 мкм, то есть с помощью метода SPS создана мелкозернистая плотная керамика.

Микротвердость полученной керамики оказалась весьма высокой –  $H_v = 16$  ГПа. Для сравнения: микротвердость керамики, полученной нами в работе [17] традиционным способом (при последовательных прессовании и спекании)

из нанодисперсного порошка  $TiO_2$  с размером частиц 78 нм при максимальной температуре спекания 1600 °С, была 9 ГПа, а микротвердость крупнодисперсной керамики, полученной традиционным методом из крупнодисперсного порошка  $TiO_2$  с размером частиц более 4000 нм, оказалась равной лишь 4 ГПа.

Таким образом, с помощью метода электроскорового спекания (SPS) на основе наноразмерного порошка диоксида титана создана мелкозернистая (порядка 1 мкм), плотная, прочная керамика с микротвердостью 16 ГПа.

*Автор выражает благодарность А.Г.Анисимову, В.И.Мали и В.А.Емелькину за помощь в работе.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев И.И., Климов Д.М., Спицын Б.В., Котов Ю.А., Русанов А.И., Микаэлян А.Л., Алфимов М.В., Раховский В.И. Обсуждение проблем нанотехнологии // Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. № 7. С. 429–449.
2. Zhou Xinzhang, Hulbert Dustin M., Kuntz Joshua D., Sadangi Rajendra K., Shukla Vijay, Kear Bernard H., Mukherjee Amiya K. Superplasticity of zirconia-alumina-spinel nanoceramic composite by spark plasma sintering of plasma sprayed powders // Materials Science and Engineering A. 2005. V. 39. P. 353–359.

and moisture-protective creams and in paper industry).

This work is aimed at production of dense and solid ceramics with fine grain (about 1 $\mu$ ) structure made of nanodisperse titanium dioxide powder by SPS method.

### RESEARCH METHODS

For this research chosen was the titanium dioxide ( $TiO_2$ ) nanopowder produced by "PlazmoTherm", a Russian company (they synthesize powders in the thermal plasma flow generated in electrical discharge). Fig.1 shows an image of titanium dioxide nanopowder obtained by electron microscopy.

The average size of particles equals  $d \approx 90$  nm, and their specific surface is  $S \approx 16$  m<sup>2</sup>/g.

The powder has had following properties: CAS number – 13463-67-7, purity – 99,5%, phase ratio anatase/rutile 50 : 50, white colour, spherical form of particles, polydisperse powder. Distribution of particles by sizes is close to logarithmically normal function.

Agglomeration of the powder was accomplished with the aid of Labox "Sinter Land" installation in Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS using the SPS method (hot-pressing together

with the spark plasma sintering) when electrical pulses were applied to the previously hot-pressed powder (in these experiments strength of electrical current reached 2 kA at applied voltage of 3–4 V).

The SPS method differs from the traditional pressing (when pressing and sintering are carried out sequentially) by applying pulsed electric current directly to a sample in order to heat the powder rapidly and preserve, to a considerable extent, its micro-structural parameters in the consolidated material. Hot-pressing was accomplished at the maximum temperature of 1,100 °С and

3. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. – М., 2001. С. 175–202.
4. Физикохимия ультрадисперсных систем / Под ред. В.Ф.Петрунина // Тезисы V Всерос. конференции, 9–13 октября 2000 г., Екатеринбург – МИФИ. – М., 2000. 420 с.
5. Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites, Topical meeting of the European Ceramics Society, July 5–7, 2004, St. Peterburg. Book of Abstracts – VVM. St. Peterburg, 2004, 216 p.
6. Nanostructures: Physics and Technology. Proceedings of 16<sup>th</sup> International Symposium, June 25–29, 2007, Novosibirsk – Ioffe Institute, St. Peterburg, 2007, 370 p.
7. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка оксида цинка. Получение, структура, свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2013. № 1. С. 38–40.
8. Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И., Емелькин В.А. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков оксида алюминия, полученной разными методами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 577–580.
9. Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И. Микротвердость керамики из нанопорошков оксидов, полученной традиционным и SPS методами // Стекло и керамика. 2014. № 12. С. 15–17.
10. Лысенко В.И., Мали В.И., Анисимов А.Г., Труфанов Д.Ю. Сравнение характеристик нанопористой керамики, созданной по методу SPS и традиционным способом // НАНОИНДУСТРИЯ. 2015. № 2. С. 70–76.
11. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка диоксида олова: создание и свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2015. № 4. С. 68–71.
12. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида ниобия // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 109–112.
13. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка оксида магния: создание и свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2016. № 4. С. 94–97.
14. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида вольфрама // НАНОИНДУСТРИЯ. 2017. № 3. С. 68–71.
15. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида кобальта // Стекло и керамика. 2017. № 4. С. 15–16.
16. Лысенко В.И. Керамики из нанопорошка оксида хрома: создание и свойства // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 3. С. 263–266.
17. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 379–384.

40 MPa pressure. The heat rate was equal to 100 °C/min without any exposure at the maximum temperature. Ceramic chippings were studied with ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU electron scanning microscope in the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS, after spraying a gold layer on them. The micro-hardness of all ceramic samples was studied with PMT-3 micro-hardness tester.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The diameter and thickness of the obtained samples are 9.6 mm and 3.2 mm, correspondingly.

Electron scanning microscopy of the ceramic chippings shows that grain sizes of the obtained ceramics is about 1 μm, in other words, the SPS method enabled to obtain the fine-grain solid ceramics.

The micro-hardness of the obtained ceramics appears to be very high (Hv = 16 GPa).

For the sake of comparison: the microhardness of the ceramics prepared by the traditional method [17] (by sequential pressing and sintering) from the nanodispersed TiO<sub>2</sub> powder with particle size of 78 nm when sintering at maximum

temperature of 1600 °C was 9 GPa while the microhardness of coarse ceramics prepared by the traditional method from coarse TiO<sub>2</sub> powder (particle size exceeds 4000 nm) was equal to 4 GPa only.

Thus, the fine-grained (grain size is about 1 μm) dense and solid ceramics with micro-hardness of 16 GPa made of nanoscale titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was prepared by SPS method.

*The author is grateful to A.G. Anisimov, V.I. Mali and V.A. Emelkin for their assistance in the presented work.*