

06

## Полиморфные превращения наноструктурированного анатаза ( $\text{TiO}_2$ ) при воздействии высоких давлений ударного сжатия

© А.М. Молодец, А.А. Голышев, Ю.М. Шульга

Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия  
e-mail: molodets@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 3 октября 2012 г.)

Исследован эффект воздействия динамических давлений и температур на полиморфные превращения наноструктурированного (размер частиц 8–20 нм) анатаза ( $\text{TiO}_2$ ). Динамические давления нагружающего импульса (10–45 ГПа) измерены манганиновым датчиком. Температура ударносжатых образцов варьировалась за счет начальной температуры, а также начальной пористости образцов и составляла 500–2500 К. Показано, что по мере увеличения температур и давлений ударного сжатия наноструктурированный анатаз превращается в смеси наноанатаз-наноколумбит, колумбит-рутил, а также практически беспримесный наноколумбит или беспримесный микрокристаллический рутил.

### Введение

Фазовая диаграмма кристаллического диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в диапазоне давлений 0–100 ГПа насчитывает несколько модификаций — анатаз, рутил, брукит, колумбит (орторомбическая структура типа  $\alpha\text{-PbO}_2$ ), бадделит, котунит (см., например, [1]). Наноструктурированный диоксид титана под давлением также испытывает полиморфные переходы (см., например, [2]). Однако поведение его нанофазных модификаций при сжатии существенно отличается от поведения макрообразцов (см. [2–5]). При этом следует отметить, что полиморфизм наноанатаза исследован в диапазоне статических давлений до 30 ГПа при комнатных температурах. При повышенных (до 1200 К) температурах максимальные давления в наноанатазе не превышали 10 ГПа [5]. Эти ограничения обусловлены как методическими осложнениями (трудность существенного повышения температуры при одновременно высоком гидростатическом давлении в камерах современных прессов), так и физическими процессами (высокие температуры в течение длительного времени приводят к укрупнению, спеканию наночастиц частиц, т.е. к разрушению наноструктуры образца).

Что же касается исследований превращений наноструктурированного анатаза в условиях высоких давлений и температур ударного сжатия, то такие работы немногочисленны. Между тем в отличие от статических методов при ударном нагружении высокие давления и температуры возникают лишь на короткие (порядка микросекунд) времена. Эти времена оказываются достаточными для протекания полиморфных превращений, но слишком малыми для диффузионных процессов, к которым относится спекание. Такое сочетание давлений, температур и времен при динамическом нагружении позволяет достигать труднодоступные области высоких давлений и температур наноструктурированных материалов. В этом направлении выполнена работа [6], в кото-

рой сравнивались спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исходных образцов наноанатаза и спектров КРС-образцов, сохраненных после ударного сжатия.

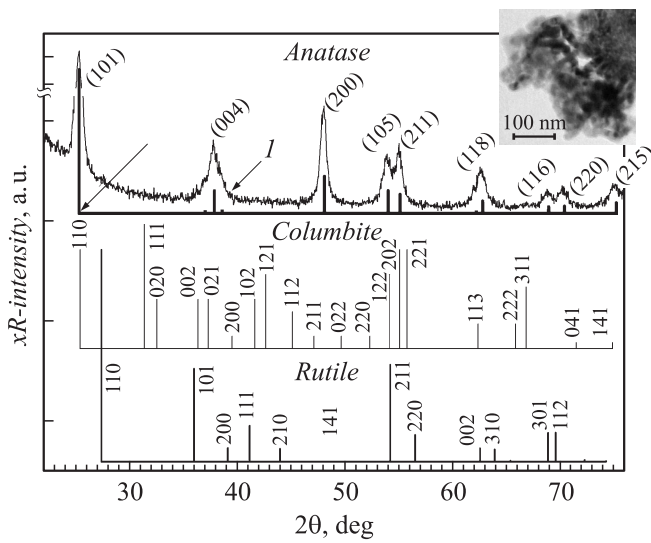
В работе [6] показано, что в результате ударного сжатия до 40–45 ГПа изначально более плотные образцы наноанатаза испытывают полиморфный переход в колумбит, а менее плотные превращались в смесь рутила с аморфным диоксидом титана. Различие продуктов превращения в зависимости от начальной пористости образцов было истолковано в [6] повышением температуры ударного сжатия при увеличении начальной пористости образцов.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании влияния температуры на полиморфный переход в ударно-сжатом наноанатазе. При этом температуры ударного сжатия варьировались за счет трех факторов — начальной температуры, начальной пористости образцов и амплитуды ударного сжатия. В результате был охвачен диапазон давлений 10–45 ГПа и температур 500–2500 К. Об изменениях кристаллической структуры образцов судили по данным рентгеноструктурного анализа образцов до и после их ударного нагружения. О размерах наночастиц в образцах после ударного сжатия судили по данным просвечивающей электронной микроскопии или по ширине дифракционных пиков.

### 1. Материал для исследований

Наноструктурированный анатаз в виде порошка был приобретен по каталогу фирмы Aldrich (№ 637254).

Измеренные местоположения дифракционных пиков образцов наноанатаза методом порошковой рентгенографии совпадают с пиками анатаза № 86-1157 из рентгеновской базы данных JCPDS-ICDD 1999 (рис. 1). Ширина пиков (101) и (215) на их полувысоте для исходных образцов наноанатаза составляет величины  $\delta \approx 0.7^\circ$  и  $\approx 2^\circ$  соответственно. На рис. 1 показаны



**Рис. 1.** Дифрактограммы нанопорошка анатаза и справочные данные колумбита и рутила. Наклонным шрифтом указаны индексы плоскостей анатаза, вертикальным шрифтом — других модификаций диоксида титана-рутила и колумбита.

также местоположения пиков колумбита № 23-1446 и рутила № 77-0443 из этой же базы данных.

Согласно описанию в каталоге Aldrich, нанопорошок анатаза состоит из частиц, размер которых менее 25 nm. Анализ исходного порошка методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что размер частиц приобретенного наноанатаза находится в пределах  $d_0 = 8-20$  nm (см. вставку на рис. 1).

Исходный порошок наноанатаза уплотнялся до различных плотностей в стальной пресс-форме при комнатной температуре. Таким образом, взрывному нагружению подверглись таблетки диаметром 10–20 mm и толщиной примерно 1 mm. Плотности таблеток  $\rho_{00}$  приведены в таблице.

Характеристики образцов, параметры ударного нагружения и синтезированные фазы диоксида титана

№ образца	$d_0$ , nm	$\rho_{00}$ , g/cm <sup>3</sup>	$T_0$ , К	$P_{max}$ , GPa	$T_{max}$ , К	$T_r$ , К	$d_r$ , nm	Превращение
1	8–20	1.47	77.0	15(1)	0.8	0.7(1)	13	A + C
2	8–20	1.69	77.0	45(3)	1.4	1.1(1)	9–25	nC
3	8–20	1.39	300.0	47(3)	2.6	2.0(2)	20–50	mR
4	~ 20	1.77	300.0	46(3)	1.6	1.2(2)	~ 20	nC+mR

Примечание:  $T_0$  — начальная температура образцов непосредственно перед взрывом,  $P_{max}$ ,  $T_{max}$  — максимальные динамические давления и температуры соответственно, имевшие место в образцах,  $T_r$  — остаточные температуры образцов,  $d_r$  — размер частиц после ударно-волнового воздействия. Результат воздействия ударного сжатия: A + C смесь анатаза (A) с колумбитом (C), nC — наноколумбит, nC + mR — смесь наноколумбита с микрорутилом (mR) и рутил, приставка n означает наноматериал, приставка m означает микроматериал.

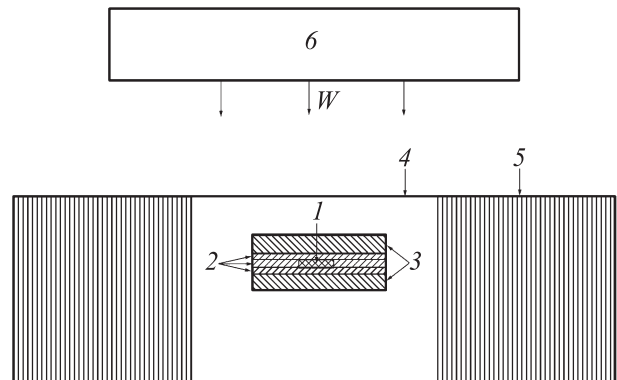
## 2. Ступенчатое ударно-волновое нагружение и параметры ударного сжатия образцов

Воздействие ударных волн на образцы осуществлялось в устройстве для ступенчатого ударного нагружения и последующего сохранения [7] (рис. 2). Образец 1 представлял собой, как отмечалось, спрессованную до плотности  $\rho_{00}$  таблетку первоначально порошкообразного наноструктурированного анатаза. Эта таблетка вставлялась в тефлоновую шайбу толщиной 0.9–1.1 mm. Добавочные тефлоновые пленки толщиной 0.32 mm в виде дисков диаметром 24 mm располагались сверху и снизу образца, изолируя образец 1 от прямого контакта с окружающими металлами.

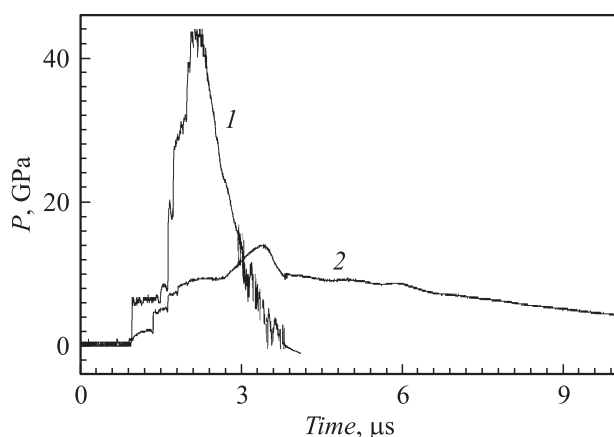
Для повышения давления ударного сжатия в ряде экспериментов образец в окружении тефлона помещался между двумя вольфрамовыми дисками диаметром 24 mm и толщиной ~ 1.5 mm. Полученная „слойка“, состоящая из образца 1, тефлона 2 и вольфрамовых дисков 3, вставлялась в специальное углубление в ампуле сохранения 4 так, чтобы толщина закрывающего слоя (крышки) медной ампулы составляла 5 mm. При этом толщина дна и диаметр ампулы сохранения равнялись соответственно ~ 35 и 50 mm. Ампула сохранения вставлялась в стальное охрannое кольцо 5.

В постановке рис. 2 выполнены эксперименты при двух начальных температурах. В первом случае все детали устройства сохранения и образец имели комнатную температуру. Во втором случае устройство сохранения, содержащее образец, помещалось в кювету с жидким азотом. Нагружение устройства сохранения в этом случае осуществлялось после достижения температуры сборки величины 77 K.

Для достижения давлений 45 GPa по крышке ампулы наносился удар плоским ударником 6, имевшим в момент соударения скорость  $W = 2.3(1)$  km/s. Ударник представлял собой алюминиевый диск диаметром 90 mm



**Рис. 2.** Устройство для ступенчатого ударного нагружения и последующего сохранения образцов: 1 — образец, 2 — тефлон, 3 — вольфрамовые диски диаметром 24 mm, 4 — медная ампула сохранения, 5 — охрannое стальное кольцо, 6 — алюминиевый ударник.



**Рис. 3.** Нагружающие профили (зависимости от времени  $t$ ) давления  $P$ , зарегистрированные манганиновым датчиком, расположенным в тефлоновом окружении между двумя медными нагружениями по схеме рис. 2: 1 — профиль давления при нагружении ударником, 2 — профиль давления при нагружении продуктами взрыва.

и толщиной 7 mm. Диаметр его плоского участка в момент соударения составлял  $D \approx 70$  mm. Разгон ударника осуществлялся с помощью взрывного устройства аналогично [7].

Для достижения давлений 15 GPa над поверхностью ампулы (на расстоянии 8 mm) располагался заряд взрывчатого вещества (таблетка тринитротолуола (ТНТ) диаметром 100 mm и высотой 20 mm) вместе с генератором плоской ударной волны (взрывной линзой диаметром 100 mm). При этом в ампуле сохранения отсутствовали вольфрамовые диски. Диаметр плоского участка фронта ударной волны, нагружающей образец, составлял  $D \approx 80$  mm.

На рис. 3 показаны профили давления, зарегистрированные манганиновым датчиком, расположенным в тефлоновом окружении между двумя медными пластинами 5 и 15 mm.

В обоих случаях соотношение геометрических размеров плоского участка ударной волны и образца обеспечивало одномерные условия нагружения. Соответственно однократная ударная волна, генерируемая ударником или продуктами взрыва ТНТ в крышке ампулы сохранения, в дальнейшем превращалась в серию ступеней — последовательных ударных одномерных волн небольшой амплитуды. Такой режим ступенчатого ударного сжатия обусловлен реверберацией волн сжатия между границами раздела материалов с различными динамическими жесткостями, каковыми являются медь, вольфрам, тефлон и образец. Режим ступенчатого ударного нагружения снижает температуру ударного сжатия и остаточную температуру образцов по сравнению с режимом однократной ударной волны.

Температуру и давление ударно-сжатых образцов наноструктурированного диоксида титана рассчитывали. Для расчета профилей (зависимостей от времени) дав-

ления и температуры ударно-сжимаемого образца использовались результаты расчета плоского одномерного нагружения устройства рис. 2 с заданными геометрическими размерами, материалами и измеренным нагружающим профилем давления. Численный расчет соударения ударника с мишенью и последующего распространения ударных волн и волн разрежения производился модифицированным методом „индивидуальных частиц в ячейке“ [8]. Уравнения состояния материалов сборки, необходимые для замыкания системы уравнений движения, строились согласно полуэмпирической методике [9].

Данные об уравнении состояния наноструктурированных модификаций диоксида титана в доступной литературе не обнаружены. Поэтому для оценки температур ударного сжатия наноструктурированного диоксида титана использовали уравнение состояния обычного (макроскопического) анатаза. Рассчитанные профили давления и температуры в середине образца представляют собой импульсы сжатия с длительностью около  $2 \mu\text{s}$  при максимальном давлении 45 GPa и около  $10 \mu\text{s}$  при максимальном давлении 15 GPa. Аналогично измеренному нагружающим профилям давления рассчитанные импульсы состоят из фазы сжатия в виде серии сравнительно небольших скачков до  $P_{\text{max}}$  и  $T_{\text{max}}$  и последующей изоэнтропической разгрузки до нулевого давления и остаточной температуры  $T_r$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Извлеченные из ампулы сохранения образцы представляли собой порошок от белого до желто-серого цвета. При этом порошок содержал примесные частицы размером 0.1–1 mm материалов ампулы сохранения (медь, вольфрам, тефлон). Удаление наиболее крупных примесных частиц производилось механически и никакая дополнительная химическая или физическая обработка не применялась. То есть образцы для исследований представляли собой смесь порошка диоксида титана с небольшим количеством мелких примесных частиц.

Подготовленные таким способом образцы исследовались методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеновские дифрактограммы исходного и сохраненного после ударного сжатия образцов записывали с помощью дифрактометра ДРОН-4 ( $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, длина волны составляла 1.54178 Å).

На рис. 4 представлена дифрактограмма образца № 1 (в соответствии с нумерацией таблицы), сохраненного после ударного сжатия. На этом рисунке видно, что дифрактограммы сохраненного образца № 1 и исходного наноанатаза различны. Вместе с этим полученную дифрактограмму можно интерпретировать как дифрактограмму смеси анатаза и колумбита. Действительно, местоположение новых пиков совпадает с пиками 111, 102, 121 и 311 колумбита № 23-1446 из базы данных JCPDS-ICDD-1999. Остальные пики практически

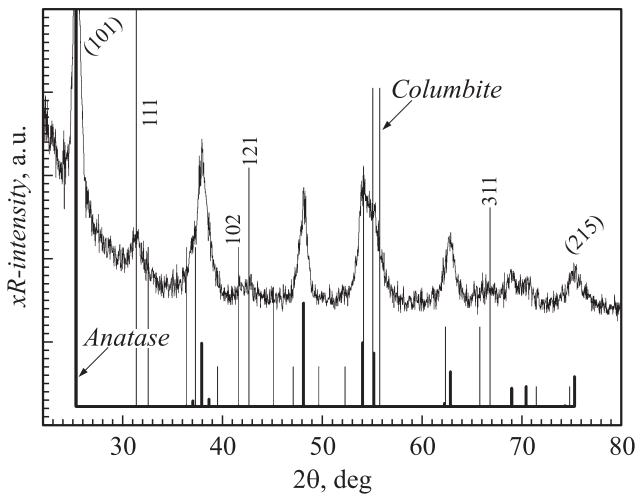


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1, сохраненного после ударного сжатия.

совпадают с пиками 101, 004, 200, 118, 116, 220, 215 исходного наноанатаза. Судя по отсутствию иных пиков, содержание примесных частиц меди или вольфрама пренебрежимо мало.

Следует также отметить, что дифрактограмма сохраненного образца № 1 состоит из широких пиков, характерных для наноматериалов. Как известно, ширина этих пиков позволяет судить о размере частиц наноматериала. Оценка среднего размера частиц производилась по формуле Шеррера

$$d_{101} = \kappa\lambda/\beta_{101} \cos \theta_{101},$$

где  $\kappa$  — константа, которая для кубической решетки близка к единице,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\theta_{101}$  — дифракционный угол наиболее интенсивного пика анатаза ( $2\theta = 25.3^\circ$ ), и  $\beta$  — полуширина дифракционного пика (в радианах).

Для рентгенограммы образца № 1 формула Шерера дает значения  $d_{101} \approx 18$  и  $d_{111} \approx 13$  nm для исходного порошка № 1 и порошка после ударного сжатия. Для колумбита при  $2\theta = 31.4^\circ$  средний размер частиц  $d$ , оцененный по пику 111, оказался равным  $d_{111} \approx 10$  nm.

Таким образом, анализ дифрактограммы образца № 1 позволяет заключить, что в результате ударно-волнового нагружения до давлений 10 GPa и температур 700 K наноразмерные частицы анатаза превращаются в наноразмерные частицы колумбита. При этом образец порошка наноанатаза превращается в смесь, содержащую наноколумбит.

На рис. 5 представлена дифрактограмма образца № 2, сохраненного после ударного сжатия. На этом рисунке видно, что дифрактограммы сохраненного образца № 2 отличаются как от дифрактограмм исходного наноанатаза, так и образца № 1. Однако можно заметить, что ряд пиков этой дифрактограммы совпадает с общеизвестными пиками меди и вольфрама, взятыми из базы данных

JCPDS-ICDD-1999. Если же эти посторонние пики не принимать во внимание, то оказывается, что местоположение остальных пиков дифрактограммы образца № 2 совпадает с пиками дифрактограммы колумбита № 23-1446 из базы данных JCPDS-ICDD-1999.

Следует отметить, что ширина пиков колумбита оказывается значительной. Так, ширина пиков 110 и 111 (рис. 5) на их полувысоте составляет величину  $\delta \approx 1^\circ$ , что в 2 раза меньше ширины пика 111 колумбита на рис. 4. Это позволяет предполагать, что размер частиц колумбита в опыте № 2 больше, чем в опыте № 1, но тем не менее продукт превращения по-прежнему представляет собой наноколумбит. Этот вывод подтверждается анализом сохраненного образца методом просвечивающей электронной микроскопии. Так, на вставке рис. 5 видно, что размер частиц  $d$  здесь составляет величину  $d \approx 10-20$  nm.

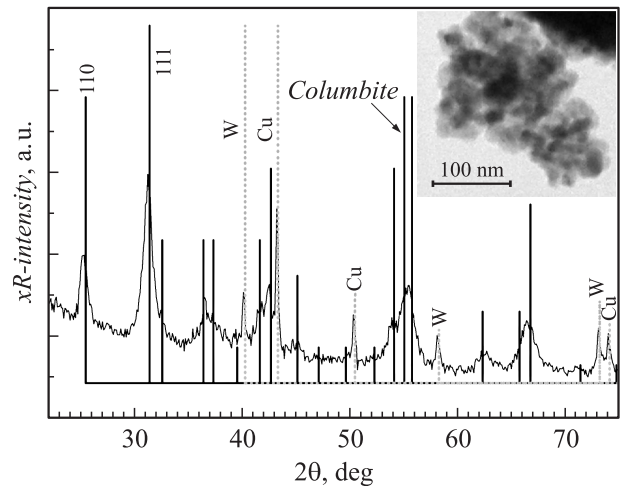


Рис. 5. Дифрактограмма образца № 2, сохраненного после ударного сжатия.

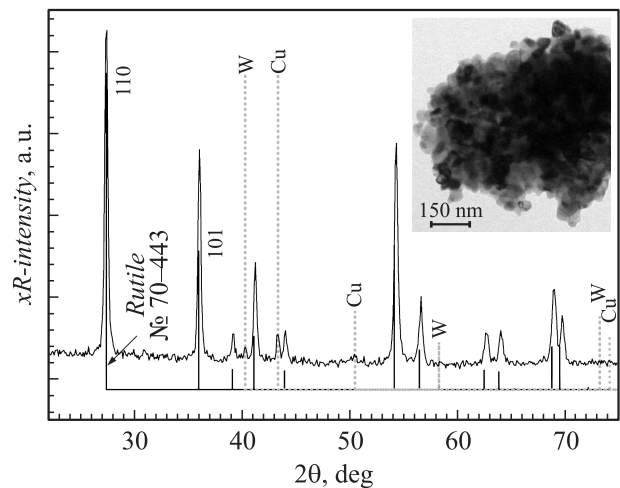


Рис. 6. Дифрактограмма образца № 3, сохраненного после ударного сжатия.

На рис. 6 представлена дифрактограмма образца № 3, сохраненного после ударного сжатия. На этом рисунке видно, что дифрактограмма сохраненного образца № 3 отличается как от дифрактограмм исходного наноанатаза, так и дифрактограмм образцов № 1 и 2. Во-первых, после исключения, как и выше, пиков, принадлежащих меди и вольфраму, оказывается, что оставшиеся пики совпадают с пиками рутила № 77-0443 из базы данных JCPDS-ICDD-1999. Во-вторых, ширина всех пиков оказывается существенно меньше, чем в предыдущих случаях. Так, величина  $\delta$  для пиков рутила 110 и 101 составляет  $\delta \approx 0.35^\circ$  и  $\approx 0.30^\circ$  соответственно.

Наличие крупных частиц в этом опыте с образцом № 3 подтверждается и просвечивающей электронной микроскопией. Так, на вставке рис. 6 видно, что размер частиц сохраненного образца составляет величину  $d \approx 30-50$  nm. Таким образом, сохраненный порошок диоксида титана в опыте № 3 представляет собой фактически монофракцию микрокристаллического порошка рутила.

Сопоставляя продукты превращения в образцах № 2 и 3 с оценкой температур и давлений в этих опытах, можно отметить, что при незначительном различии максимальных давлений  $P_{\max}$  максимальные  $T_{\max}$  и остаточные  $T_r$  температуры отличались существенно (см. таблицу). Поэтому можно предположить, что если подобрать начальную пористость и начальную температуру так, чтобы температуры  $T_{\max}$  и  $T_r$  были средними между этими значениями в образцах № 2 и 3, то можно получить и средний результат по продуктам превращения. С этой целью был выполнен опыт с образцом № 4 (см. таблицу).

Дифрактограмма образца № 4, сохраненного после ударного сжатия, представлена на рис. 7. После исключения, как и выше, примесных пиков меди и вольфрама все оставшиеся пики принадлежат либо пикам колумбита, либо пикам рутила. Видно также, что пики дифрак-

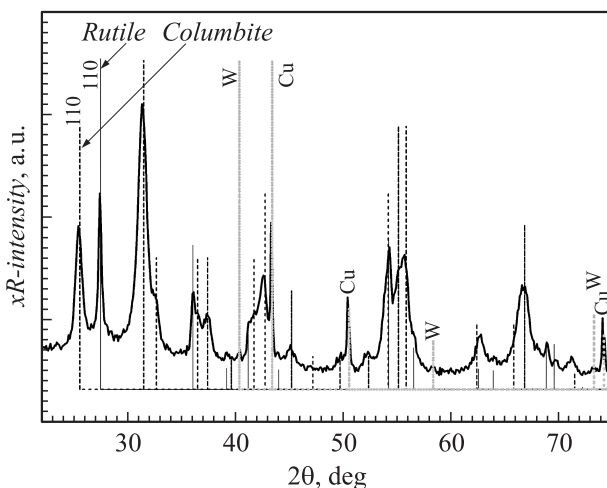


Рис. 7. Дифрактограмма образца № 4, сохраненного после ударного сжатия.

тограммы, соответствующие колумбиту, существенно шире пиков, принадлежащих рутилу. Так, ширина пика  $\delta_{110}$  для колумбита составляет  $\delta_{110} \approx 0.8^\circ$ , а для рутила  $\delta_{110} \approx 0.35^\circ$ . Сравнивая эти величины с результатами для образцов № 2 и 3, можно отметить, что повышение  $T_{\max}$  и  $T_r$  почти не изменяет величину  $\delta_{110}$  для колумбита и, следовательно, размер частиц колумбита. Однако повышение  $T_{\max}$  и  $T_r$  приводит к появлению крупных (микрокристаллических) частиц рутила. Таким образом, сохраненный образец № 4, как и ожидалось, представляет собой смесь наноколумбита с микрокристаллическим рутилом. В этой связи можно предположить, что образование микрокристаллического рутила происходит после собственно микросекундного ударно-волнового нагружения. Это превращение наноколумбита в микрокристаллический рутил происходит уже при нулевых давлениях и высоких остаточных температурах. На основании таблицы температуры превращения наноколумбита в микрокристаллический рутил при нулевом давлении можно оценить величиной 1300 (200) К.

## Заключение

Подытоживая полученные результаты, можно сказать, что при воздействии ударных волн амплитудой 15–45 GPa частицы нанопорошка анатаза превращаются в наночастицы колумбита. При этом процентное соотношение этих фаз в обработанном нанопорошке зависит от максимальных давлений ударного сжатия и температуры. Появление наноколумбита в сохраненных образцах происходит при 15 GPa и температурах 700 К. С увеличением давления до 46 GPa и температур 1100 К происходит полное превращение порошкообразного образца наноанатаза в порошкообразный образец наноколумбита. При дальнейшем повышении максимальных температур ударного сжатия и соответственно остаточных температур начиная с 1200 К сохраненные образцы представляют собой смесь наноколумбита с микрокристаллическим рутилом. При максимальных и остаточных температурах ударно-волнового нагружения в районе 2000 К первоначально порошок наноанатаза превращается в порошок микрокристаллического рутила. Высказано предположение, что микрокристаллический рутил образуется из наноколумбита после прохождения ударных волн в результате воздействия остаточных температур. Температура превращения наноколумбита в микрокристаллический рутил при нулевом давлении оценена величиной 1300 (200) К.

Авторы выражают благодарность С.А. Писареву, выполнившему снимки образцов в просвечивающем электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке программы президенту РАН „Вещество при высоких плотностях энергии“, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-31383) и МНТЦ (проект Т-1882).

**Список литературы**

- [1] *Muscat J., Swamy V., Harrison N.M.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 224 112.
- [2] *Varghese Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., Caruso R.A., Shchukin D.G., Muddle B.C.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 184 302.
- [3] *Pischedda V., Hearne G.R., Dawe A.M., Lowther J.E.* // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 035 509.
- [4] *Machon D., Daniel M., Pischedda V., Daniele S., Bouvier P., LeFloch S.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 140 102(R).
- [5] *Wang Y., Zhao Y., Zhang J., Xu H., Wang L., Luo S.N., Daemen L.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 125 224.
- [6] *Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Гольшев А.А., Шахрай Д.В., Молодец А.М., Кабачков Е.Н., Куркин Е.Н., Домашнев И.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 26–31.
- [7] *Молодец А.М., Лобач А.С., Жуков А.Н., Шульга Ю.М., Фортвов В.Е.* // ДАН. 2008. Т. 423. № 2. С. 181.
- [8] Автореф. канд. дис. Ким В.В. Черноголовка, 2005. 131 с.
- [9] *Molodets A.M.* // High Pressure Research. 2010. Vol. 30. № 2. P. 325–331.