

УДК 546.824-31:543.45

**Б.П. Мишинов, С.Е. Порозова**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА  
В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ НАНОПОРОШКА  
ДИОКСИДА ТИТАНА**

Методом гелевого литья получен пористый материал на основе нанопорошка диоксида титана. Показано, что при осуществлении представленного в работе варианта золь-гель технологии полученный материал является результатом сложного процесса иерархического структурирования.

**Ключевые слова:** гелевое литье, диоксид титана, нанопорошок, структура, структурирование.

**B.P. Mischinov, S.E. Porozova**

Perm National Research Polytechnic University

**FORMATION OF STRUCTURE OF THE MATERIAL  
IN THE PROCESS OF GEL-CASTING  
OF NANOPOWDER TITANIA**

A porous material based on nanopowder of titania was formed with use of gel-casting. It is shown that at realization of presented variant of sol-gel technology the received material grows out as a result of difficult process of hierarchical structurization.

**Keywords:** gel-casting, titania, nanopowder, structure, structurization.

В настоящее время, когда нанопорошки металлов и керамики перестали быть экзотикой, особенно остро встает проблема получения объемных изделий из нанопорошков [1]. Одним из перспективных методов изготовления таких изделий является гелевое литье – процесс формирования керамики через стадию образования биконтинуальной структуры (геля) [2]. Обычно в качестве гелеобразователей используют растворы природных или синтетических водорастворимых полимеров, способных к застудневанию [2, 3].

Из однородной суспензии нанопорошка в водном растворе полимера при охлаждении образуется биконтинуальная структура, состоящая из полимерного каркаса и воды (рис. 1). Частицы порошка включены в полимерный каркас или находятся на его поверхности, что позволяет при необходимости удалить часть воды в процессе формования вакуумированием. Укладка порошка происходит в условиях относительной свободы ориентации агломератов [4, 5]. При этом, в отличие от образцов, полученных одноосным прессованием порошка (рис. 2) [6], структура образующихся компактов одинакова по всему объему и распределение наноразмерных пор носит закономерный характер. Несмотря на наличие статей, посвященных формированию материалов методом гелевого литья, процесс еще недостаточно изучен.

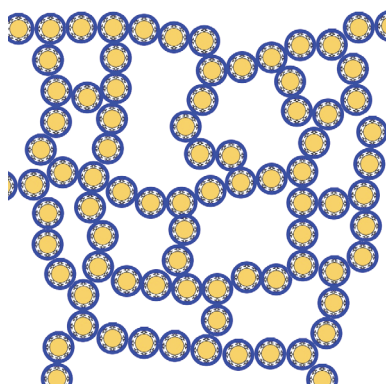


Рис. 1. Схема биконтинуальной структуры

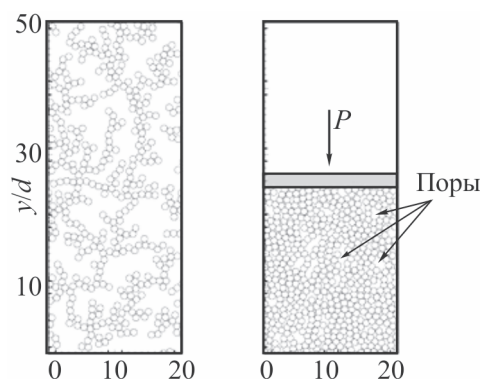


Рис. 2. Пример сжатия расчетной ячейки для частиц диаметром  $d = 10$  нм [6]: слева – начальная засыпка; справа – после прессования (стрелками отмечены хаотично расположенные поры)

Цель представленной работы – получение объемного материала из нанопорошка диоксида титана методом гелевого литья и изучение его структуры.

Порошок получали из водно-этанольного раствора хлорида титана с полимерными добавками обратным осаждением аммиаком [7]. Температура прокаливания коагулята 500 °С. Порошок представляет собой хорошо окристаллизованный анатаз с удельной поверхностью 70 м<sup>2</sup>/г (метод БЭТ) и средним размером частиц 20–22 нм (метод БЭТ). По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц порошка в среднем составляет 41–47 нм.

В качестве гелеобразующего компонента использовали природный водорастворимый полисахарид агар (агар-агар). В 1%-ный раствор агара в воде при температуре 50–70 °С и постоянном перемешивании вводили порошок диоксида титана при массовом соотношении порошка : агара 3 : 1. Охлаждение до комнатной температуры приводило к формированию белой студнеобразной массы. Массу выдерживали в морозильной камере в течение недели [8], удаляли оставшуюся воду и спекали при температуре 1350 °С в течение 2 ч на воздухе. В результате получен пористый диоксид титана (кажущаяся плотность 1,42 г/см<sup>3</sup>, общая пористость 65 %, открытая пористость 25 %).

Микроструктура материала исследована на изломе с помощью сканирующего электронного микроскопа ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия). На рис. 3 представлены изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе. При увеличении 1000 хорошо видно, что материал представляет собой биконтинуальную структуру, образованную спеченным диоксидом титана и порами. Диоксид титана и поры образуют трехмерные сетчатые каркасы, толщина образующих их элементов 5–10 мкм. Поверхность диоксида титана, контактирующая с порами, гладкая, округлая. Может быть выделена плотная корка на спеченной поверхности, препятствующая контакту с внутренними структурами материала, плотность которых, очевидно, меньше. Поверхность излома отличается ярко выраженной слоистой структурой. Слои не имеют четкой направленности. При увеличении 5000–10 000 слои представляются однородными.

При увеличении 21 000 (рис. 3, д) хорошо различаются отдельные параллельно расположенные элементы, из которых состоят слои. Элементы похожи на нанотубулярные структуры диаметром 45–50 нм и длиной 250–500 нм (рис. 3, 4). Расстояние между ними также примерно

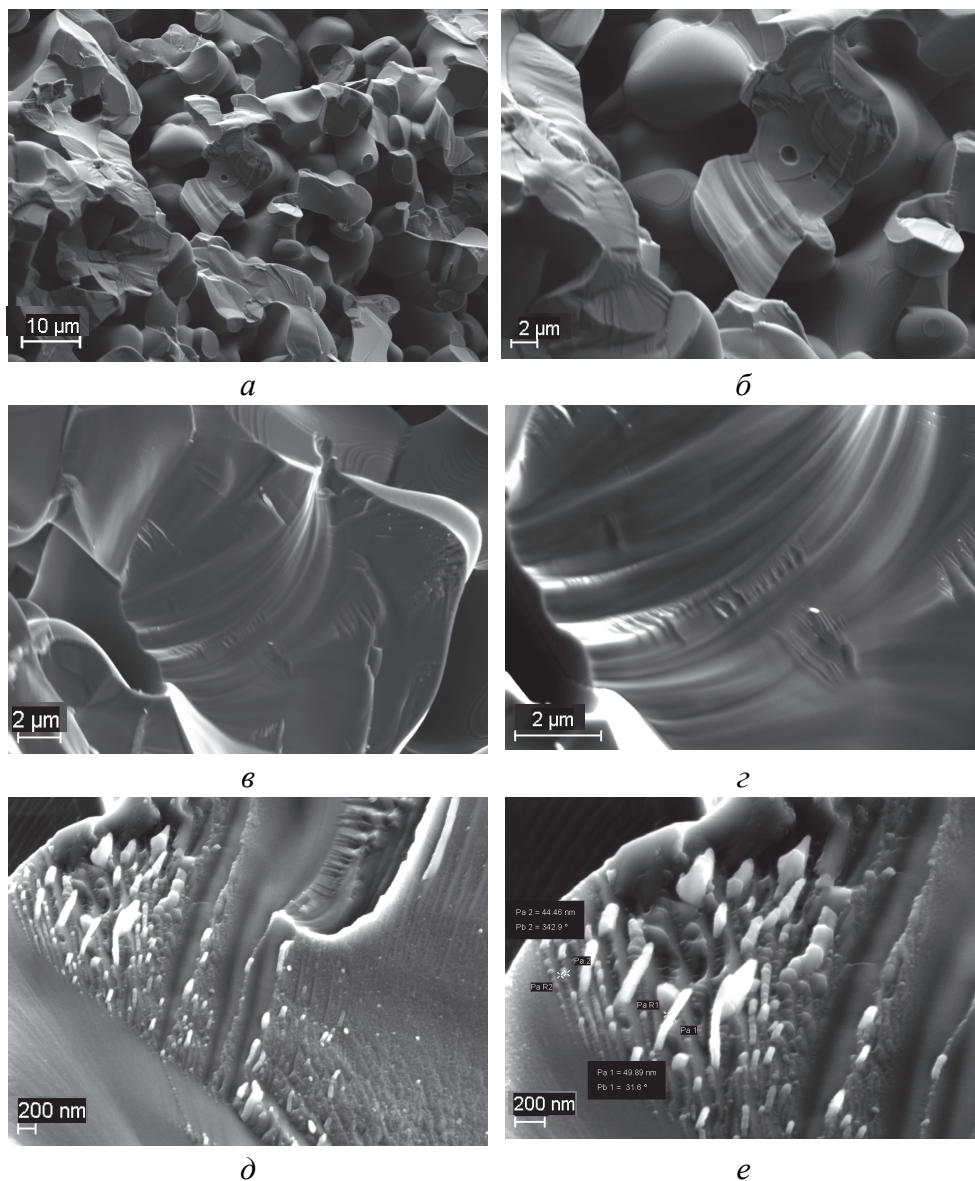


Рис. 3. Изломы пористого диоксида титана при различном увеличении:  
*a* –  $\times 1000$ ; *б* –  $\times 3000$ ; *в* –  $\times 5000$ ; *г* –  $\times 10\ 000$ ; *д* –  $\times 21\ 000$ ; *е* –  $\times 35\ 000$

50 нм. Поскольку ранее отмечалось, что по данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц порошка, использованного в эксперименте, 41–47 нм, то, по-видимому, структурные элементы представляют собой частицы, упакованные, как в дискотических жидких кристаллах, в «столбики», образующие в дальнейшем плоскости

(ламели) и различные ламеллярные структуры. Расстояние между столбчатыми структурами затрудняет спекание, характерными особенностями которого является диффузия атомов и отсутствие возможности идентифицировать частицы исходного порошка. Таким образом, при формировании диоксида титана методом гелевого литья нанопорошка получен пористый материал, представляющий собой трехмерный сетчатый каркас с толщиной образующих элементов 5–10 мкм. Поверхность излома материала отличается ярко выраженной слоистой структурой. Слои, в свою очередь, состоят из столбчатых элементов, диаметр которых соответствует размеру частиц исходного порошка. При осуществлении представленного в работе варианта золь-гель технологии полученный материал является результатом сложного и требующего дальнейших исследований процесса иерархического структурирования.

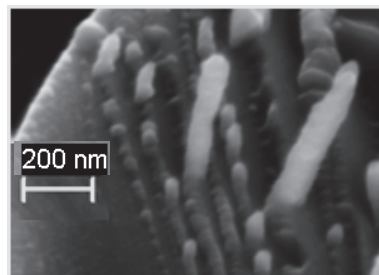


Рис. 4. Столбчатые структуры на изломе диоксида титана

### Список литературы

1. Галахов А.В. Агломераты в нанопорошках и технология керамики // Новые огнеупоры. – 2009. – № 9. – С. 20–25.
2. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate / Yu Jiaa, Yoshinori Kannoa, Zhi-peng Xieb // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – P. 1911–1916.
3. Preparation of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> green bodies through the gel-casting process / Xiaogang Xu, Zhaoyin Wen, Xiangwei Wu, Jiu Lin // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. – P. 1429–1434.
4. Porozova S.Ye., Kulmetyeva V.B., Ziganshin I.R. Molding of zirconia-based heat-resistant materials with nanoporosity and microporosity // Nanomaterials Yearbook-2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry. – N. Y.: Nova Science Publishers, 2009. – P. 145–152.
5. Гелевое литье порошковых композиций при получении пористых материалов / И.Р. Зиганьшин, С.Е. Порозова, Д.С. Вохмянин, А.А. Гуров // Научно-технологические химические технологии – 2012: XIV Междунар. науч.-техн. конф., 21–24 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Кули-

ково поле / Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. – М., 2012. – С. 303.

6. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 7. – С. 18–29.

7. Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов / А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 23–29.

8. Порозова С.Е., Вохмянин Д.С., Кульметьева В.Б. О некоторых особенностях компактирования нанопорошков диоксида циркония при получении объемных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 9. – С. 10–14.

Получено 17.07.2014

**Мицинов Борис Павлович** – студент Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: maggothate@mail.ru

**Порозова Светлана Евгеньевна** – доктор технических наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: sw.porozova@yandex.ru

**Mischinov Boris Pavlovich** – Student, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: maggothate@mail.ru

**Porozova Svetlana Eugenyevna** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department “Materials, Technologies and Design of Machines”, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: sw.porozova@yandex.ru