

УДК 666.1.002.34.35

**А.В. Носенко**, Ю.С. Гордеев, В.И. Голеус**ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСИДА ТИТАНА(III)**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

Целью настоящей работы было получение и исследование тепловых свойств оксида титана(III), как возможного компонента припоечных порошковых композиций. Оксид титана(III) был получен твердофазным спеканием порошков оксида титана(IV) и металлического титана. Установлено, что образцы оксида титана(III), полученные обжигом в атмосфере высокого вакуума при температуре 1450°C, характеризуются отрицательным тепловым расширением в интервале температур 20–425°C. В температурном интервале 125–225°C материал характеризуется наибольшими отрицательными значениями коэффициента линейного расширения, равным минус  $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . По данным рентгенофазового анализа в полученном материале, помимо основной кристаллической фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , присутствуют примеси  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Методом дифференциально-термического анализа установлено, что порошок оксида титана(III) достаточно устойчивый к окислению при нагревании до 620°C, при более высокой температуре наблюдается интенсивное окисление  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  до  $\text{TiO}_2$ . При термической обработке исследуемых образцов в интервале температур 350–620°C, визуально установлено изменение их окраски от темно-фиолетового до насыщенного синего цвета. Полученные в настоящей работе результаты показывают возможность применения оксида титана(III) в качестве добавки регулирующей тепловое расширение композиционных припоечных материалов. Изменяя количество  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , можно создавать композиционные материалы с положительным, отрицательным и почти нулевым коэффициентом теплового расширения.

**Ключевые слова:** отрицательное тепловое расширение, оксид титана(III), припоечные материалы, композиционные материалы.

**Введение**

В электротехнике и микроэлектронике для соединения конструкций из различных металлов и керамики широко используются в качестве припоев легкоплавкие стекла с повышенным содержанием оксида свинца. Многосвинцовые стекла характеризуются высоким значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в пределах  $(90-120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что не позволяет получать согласованные спаи с материалами имеющие более низкие значения ТКЛР (керамика ВК-95, сплавы 29НК, 42Н и другие).

Для снижения значения ТКЛР легкоплавких стеклоприпоев в состав порошковых композиций на их основе вводят кристаллические соединения с низким положительным или отрицательным значением ТКЛР. В связи с этим в последнее время уделяется большое внимание поиску и исследованию таких веществ. В табл. 1

приведены свойства и структура известные кристаллических веществ с отрицательными значениями ТКЛР [1–3].

Однако не все из указанных веществ могут быть использованы в качестве композиционных наполнителей, перечень таких соединений весьма ограничен ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$ ,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ). В большинстве случаев это связано со сложностью и дороговизной их синтеза, а также ограниченным интервалом температур, в котором они проявляют отрицательное значение ТКЛР. Кроме того, возможность применения указанных веществ в качестве композиционных наполнителей существенно зависит также от их устойчивости к агрессивному действию расплава стекла. Учитывая данные [4] перспективным наполнителем для легкоплавких стеклоприпоев может быть кристаллический оксид титана(III), который по данным [5,6] можно

Таблица 1

## Кристаллические вещества с отрицательным значением ТКЛР

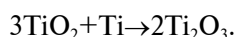
№ п/п	Химическое соединение	Сингония	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	Температура, $^{\circ}C$
1	$NaZr_2(PO_4)_3$	Гексагональная	-4	20–750
2	$KZr_2(PO_4)_3$	Гексагональная	-17	20–750
3	$BaAl_2B_2O_7$	Гексагональная	-16	20–600
4	$Sc_2W_3O_{12}$	Ромбическая	-22	20–800
5	$Y_2W_3O_{12}$	Ромбическая	-42	20–830
6	$Lu_2W_3O_{12}$	Ромбическая	-68	120–630
7	$NbOPO_4$	Тетрагональная	-37	400–700
8	$PbTiO_3$	Тетрагональная	-33	20–400
9	$LiAlSiO_4$	Тригональная	-86	20–1000
10	$ZrMo_2O_8$	Кубическая	-50	20–300
11	$ZrV_2O_7$	Кубическая	-71	120–230
12	$ZrW_2O_8$	Кубическая	-87	20–160
13	$Zn(CN)_2$	Кубическая	-181	0–32

получить восстановлением оксида титана(IV) углем, водородом, кальцием, магнием или титаном.

В связи с этим, целью настоящей работы было синтез и исследование тепловых свойств оксида титана(III) как возможного компонента припоечных порошковых композиций на основе легкоплавких стекол.

**Экспериментальная часть**

В работе  $Ti_2O_3$  был получен восстановлением оксида титана(IV) металлическим титаном. Смесь порошков диоксида титана и металлического титана смешивали в количествах соответствующих следующей реакции:



Формовочную массу получали увлажнением смеси указанных порошков 3% раствором поливинилового спирта с последующим усреднением ее в фарфоровой ступке. Из полученной массы методом полусухого прессования формовали образцы для последующей их термической обработки. Образцы прессовали в две стадии на гидравлическом прессе ПСУ-10, максимальное удельное давление прессования составляло 50 МПа. Для придания сформованным образцам прочности и удаления временной технологической связки их подвергали предварительному обжигу в лабораторной муфельной печи при температуре  $550^{\circ}C$  в течение 1 ч.

Высокотемпературный обжиг образцов проводили в условиях отдела конструкционной керамики и керметов института проблем материаловедения НАН Украины. Образцы помещали в вакуумную печь СШВЛ-01, в которой вакуум

( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) достигали при помощи форвакуумного и диффузионного насосов, а затем нагревали их до  $1450^{\circ}C$  и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Полученный спек имел насыщенный темно-фиолетовый цвет, свойственный для  $Ti_2O_3$  [7,8].

Для проведения рентгенофазового и дифференциально-термического анализов порошковым методом, спеченные образцы предварительно измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито № 01. Рентгенофазовый анализ порошков осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в  $CuK_{\alpha}$  излучении. Идентификацию кристаллических фаз на основе дифрактограмм проводили с помощью рентгенометрической картотеки ASTM. Исследование фазовых превращений осуществляли методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Q-1500Д в интервале температур 20– $1000^{\circ}C$  при скорости подъема температуры  $5^{\circ}C/мин$ . Изменение линейных размеров, спеченных образцов при нагревании оценивали на кварцевом dilatометре ДКВ-5А в соответствии с ГОСТ 10978-83.

**Результаты и их обсуждение**

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) в материале, который получен спеканием при  $1450^{\circ}C$  в атмосфере высокого вакуума, основной кристаллической фазой является  $Ti_2O_3$ , однако кроме этой фазы в небольших количествах присутствует также  $Ti_3O_5$ . Наличие примеси  $Ti_3O_5$  в составе спеченной композиции может быть обусловлено недостаточно высокой температурой спекания и малым периодом термической обработки при данной температуре. Согласно данных литературы [5] для полного восстановления диоксида титана до полутора-

оксида титана независимо от времени выдержки, температура спекания должна быть не ниже 1550°C.

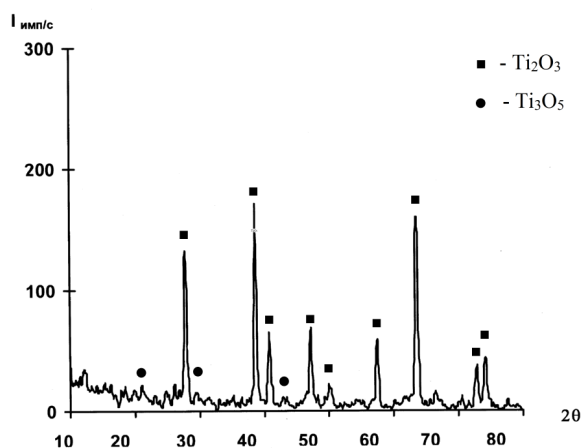


Рис. 1. Рентгенограмма порошка  $Ti_2O_3$

Результаты дериватографических исследований порошка  $Ti_2O_3$  представлены на рис. 2.

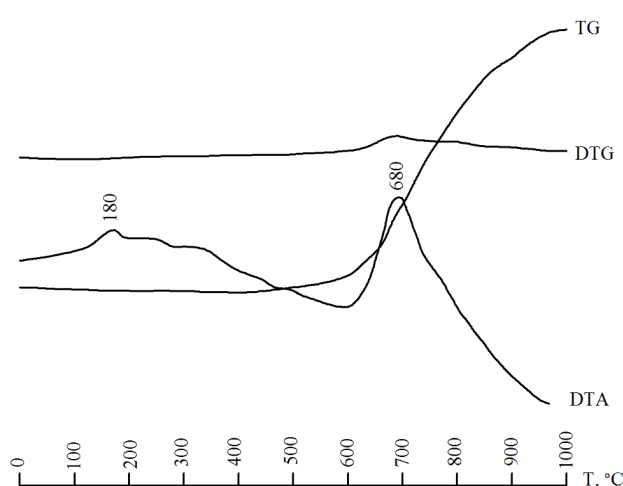


Рис. 2. Изменение TG, DTG и DTA при нагревании порошка  $Ti_2O_3$

Ход кривой DTA показывает, что при нагревании порошка  $Ti_2O_3$  до температуры 1000°C в нем протекают две экзотермические реакции. Небольшой экзоэффект при температуре 180°C обусловлен вероятными модификационными превращениями  $\alpha-Ti_2O_3 \leftrightarrow \beta-Ti_2O_3$  [5,6]. Экзотермический эффект, который наблюдается в температурном интервале 600–1000°C, характеризуется максимумом при температуре 680°C и сопровождается приростом массы образца. Дан-

ные TG и DTG показывают, что прирост массы начинается при температуре свыше 620°C и при температуре 1000°C достигает 10,9 мас. %.

Рентгенофазовый анализ порошка, обработанного при 680–700°C (рис. 3) показал, что он состоит в основном из рутила, а прирост массы исследуемых образцов связан с окислением  $Ti_2O_3$  до  $TiO_2$ , которое наиболее интенсивно протекает при температуре 680°C.

Следовательно, порошок оксид титана(III) при нагревании до 600–620°C является достаточно устойчивым к окислению. В тоже время, после дополнительной термической обработки исследуемых спеков в интервале температур 350–620°C визуально установлено изменение их окраски от темно-фиолетового до насыщенного синего цвета. По данным авторов работ [7,9], это может быть вызвано образованием на поверхности исследуемых спеков соединения  $Ti_3O_5$ , как промежуточного продукта реакции окисления  $Ti_2O_3$  до  $TiO_2$ .

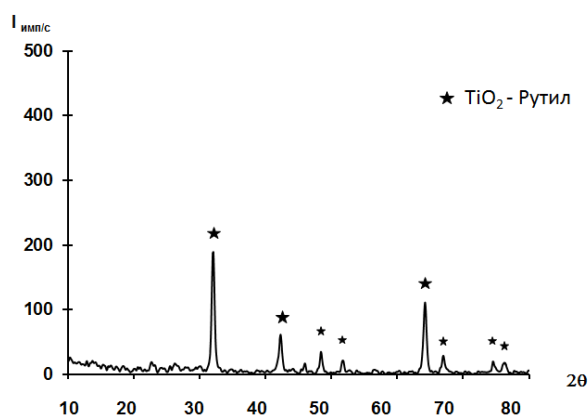


Рис. 3. Рентгенограмма порошка  $Ti_2O_3$ , нагретого до 700°C

Дилатометрические исследования в температурном интервале от 20 до 520°C показали, что полученный спеченный образец  $Ti_2O_3$  в отличие от большинства стекловидных и керамических материалов при нагревании до 400–425°C не расширяется, а сжимается (рис. 4). При этом необходимо отметить, что изменения относительных линейных размеров исследуемого образца, как при нагревании, так и при охлаждении описываются S-образной кривой.

Результаты расчета значений ТКЛР, которые получены с использованием указанной кривой, приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что значения ТКЛР при нагревании спека до температуры

425°C являются отрицательными и в температурном интервале 125–225°C имеют наибольшие значения. Такое обратимое сжатие-расширение полученного материала, по-видимому, связано с вероятным модификационным превращением  $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$  при температуре 180°C и последующим поверхностным окислением  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$  свыше 350°C, что подтверждается изменением хода дилатометрической и дифференциально термической кривых при данной температуре, а также изменением окраски образца от темно-фиолетового до насыщенного синего цвета.

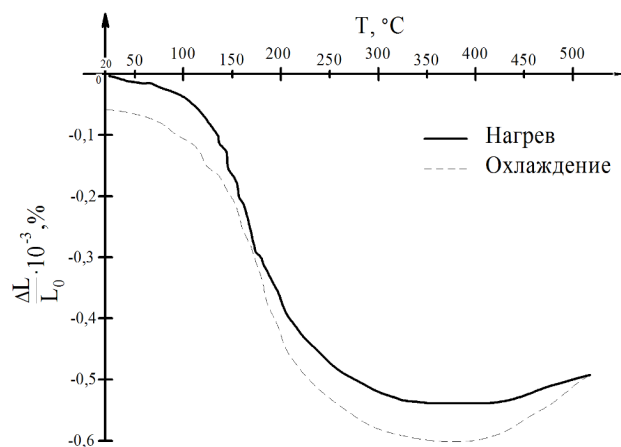


Рис. 4. Влияние температуры на изменение относительных линейных размеров спеченного образца  $\text{Ti}_2\text{O}_3$

Таблица 2

Средние значения ТКЛР спеченого  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  в различных температурных интервалах

№ п/п	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	Температурный интервал, °C
1	-65	25–125
2	-340	125–225
3	-93	225–325
4	-1	325–425
5	57	425–520

Для установления возможности использования оксида титана(III) в качестве компонента припоечных порошковых композиций в работе было исследовано влияние его на ТКЛР стеклоприпоя, полученного в оксидной системе  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Указанное стекло характеризуется низкой температурой начала размягчения (310°C) и относительно высоким значением ТКЛР  $\alpha_{20-200} = 98 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , что не позволяет

получать согласованный спай с керамикой ВК-95, ТКЛР которой составляет  $\alpha_{20-200} = 58 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Как показали результаты экспериментов введение в состав порошковой композиции оксида титана (III) в количестве 4 мас.% способствовало снижению ТКЛР стеклоприпоя с  $98 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  до  $55 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , при сохранении его легкоплавкости. В зависимости от содержания наполнителя температура начала размягчения припоя составила 300–315°C, а температура спайвания 390–410°C.

### Выводы

Установлено, что в спеке, полученном обжигом при температуре 1450°C смеси диоксида титана и порошка металлического титана в атмосфере высокого вакуума, помимо основной кристаллической фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , присутствует также небольшое количество  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . При этом отмечено, что порошок оксида титана(III), который получен измельчением указанного спека, является достаточно устойчивым к окислению при нагревании его до 620°C, при более высокой температуре наблюдается интенсивное окисление  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  до  $\text{TiO}_2$ . Результаты дилатометрических исследований показали, что исследуемый спек характеризуется отрицательным тепловым расширением в интервале температур 20–425°C и в связи с этим может быть использован в качестве компонента припоечных порошковых композиций на основе легкоплавких стекол.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takenaka K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2012. – Vol.88. – P.1-11.
2. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  / Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. // *Science*. – 1996. – Vol.272. – P.90-92.
3. Sleight A.W. Isotropic negative thermal expansion // *Annual Review of Materials Science*. – 1998, – Vol.28. – P.29-43.
4. Пушкарёва Т.М., Носенко О.В., Рижова О.П. Дослідження умов відновлення  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  до  $\text{Ti}^{\text{III}}$  в потрійних системах типу  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-M}_2\text{O}$  // *Актуальні дослідження прикладних наук: Тези міжнар. науково-практ. конф.* – 2015. – С.58-61.
5. Луцинский Г.П. Химия Титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 472 с.
6. Cardarelli F. *Materials handbook: a concise desktop reference*, 2nd ed. – London: Springer, 2000. – 591 p.
7. Ma A.-Q., Jiang M.-X. The thermodynamic analysis on the system of  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$  // *Bulletin of the Chinese Ceramic*

Society. – 2008. – Vol.27. – No. 5. – P.952-957.

8. Chandra S. *Comprehensive inorganic chemistry*, 2nd ed. – New Delhi: New Age International Publishers, 2006. – 257 p.

9. Yoneyama T., Miyazaki S. *Shape memory alloys for biomedical applications*. – England: Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009. – 337 p.

Поступила в редакцію 09.11.2017

## НЕГАТИВНЕ ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ ОКСИДУ ТИТАНУ(III)

О.В. Носенко, Ю.С. Гордєєв, В.І. Голєус

Метою цієї роботи було отримання і дослідження теплових властивостей оксиду титану(III), як можливого компонента порошкових композицій для спаювання. Оксид титану(III) був одержаний твердофазним спіканням порошоків оксиду титану(IV) і металевого титану. Встановлено, що зразки оксиду титану(III), отримані випалом в атмосфері високого вакууму при температурі 1450°C, характеризуються негативним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425°C. В температурному інтервалі 125–225°C матеріал характеризується найбільш негативним значенням коефіцієнта теплового розширення, рівним мінус  $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . За даними рентгенофазового аналізу в одержаному матеріалі крім основної кристалічної фази  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  присутні домішки  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Методом диференційно-термічного аналізу встановлено, що порошок оксиду титану(III) досить стійкий до окислення при нагріванні до 620°C, при більш високій температурі спостерігається інтенсивне окислення  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  до  $\text{TiO}_2$ . При термічній обробці досліджуваних зразків в інтервалі температур 350–620°C, візуально встановлено зміна їх забарвлення від темно-фіолетового до насиченого синього кольору. Отримані в даній роботі результати показують можливість застосування оксид титану(III) в якості добавки регулюючої теплове розширенням композиційних матеріалів для спаювання. Змінюючи кількість  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , можна створювати композиційні матеріали з позитивним, негативним і майже нульовим коефіцієнтом теплового розширення.

**Ключові слова:** негативне теплове розширення, оксид титану(III), матеріали для спаювання, композиційні матеріали.

## NEGATIVE THERMAL EXPANSION OF TITANIUM (III) OXIDE

A.V. Nosenko, Y.S. Hordieiev, V.I. Goleus

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The aim of the present work was to determine the thermal properties of titanium (III) oxide as a possible component of solder powder compositions. Titanium (III) oxide was obtained by solid-phase sintering of titanium (IV) oxide powders and metallic titanium. It has been established that the samples of titanium (III) oxide, which were obtained by roasting in a high vacuum atmosphere at 1450°C, have an anomalous negative thermal expansion in the temperature range of 20 to 425°C. The material exhibits the highest negative thermal expansion coefficient, equal to minus  $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  in the temperature range of 125 to 225°C. According to the results of X-ray diffraction analysis,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  is present in the obtained material together with the main  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  crystalline phase. The data of differential thermal analysis showed that the powder of titanium (III) oxide is sufficiently resistant to oxidation upon heating to 620°C, an intense oxidation of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  with the formation of  $\text{TiO}_2$  is observed at higher temperatures. The thermal treatment of the samples in the temperature range of 350–620°C results in the change in their color: from dark purple to deep blue. The results obtained in this work showed that titanium (III) oxide can be used as an additive allowing tuning the thermal expansion of composite soldering materials. By changing the amount of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , it is possible to create composite materials with positive, negative and near-zero coefficients of thermal expansion.

**Keywords:** negative thermal expansion; titanium (III) oxide; soldering materials; composite materials.

## REFERENCES

1. Takenaka K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2012, vol. 13, article no. 013001. Available at: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/1/013001>.
2. Sleight A.W. Isotropic negative thermal expansion. *Annual Review of Materials Science*, 1998, vol. 28, pp. 29–43.
3. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Science*, 1996, vol. 272, no. 5258, pp. 90–92.
4. Pushkar'ova T.M., Nosenko O.V., Rizhova O.P. Doslidzhennya umov vidnovlenn'ya  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  do  $\text{Ti}^{\text{III}}$  v potriynikh sistemakh tipu  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--M}_2\text{O}$  [The investigation of conditions of the reduction of  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  to  $\text{Ti}^{\text{III}}$  in ternary systems  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--M}_2\text{O}$ ]. *Recent Studies of Applied Sciences*, 2015, pp. 58–61. (in Ukrainian).
5. Luchinskiy G.P., *Khimiya titana* [Chemistry of titanium]. Khimiya, Moscow, 1971. 472 p. (in Russian).
6. Cardarelli F., *Materials handbook: a concise desktop reference*. 2nd ed., Springer, London, 2000. 591 p.
7. Ma A.-Q., Jiang M.-X. The thermodynamic analysis on the system of  $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--C}$ . *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, vol. 27, no. 5, pp. 952–957.
8. Chandra S., *Comprehensive inorganic chemistry*. 2nd ed., New Age International Publishers, New Delhi, 2006. 257 p.
9. Yoneyama T., Miyazaki S., *Shape memory alloys for biomedical applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2009. 337 p.