文章编号：1000-5773(2012)04-0421-05

高能球磨条件下 TiO_2 相变的实验研究*

高　翔[1,2]，陈鹏万[1]，刘建军[3]，熊光源[1]

（1.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室，北京　100081；
2.中国运载火箭技术研究院北京航天长征科技信息研究所，北京　100076；
3.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室，北京　100029）

摘要：采用高能球磨法处理二氧化钛（TiO_2）与双氰胺粉末混合物，对不同球磨时间和球磨转速条件下 TiO_2 的相变进行了研究。利用 X 射线衍射仪对回收产物的相组成进行表征。结果表明，在 700 r/min 的高速球磨条件下，TiO_2 发生了由锐钛矿相向金红石相和 Srilankite 高压相的转变，随着球磨时间的增加，Srilankite 高压相和金红石相的含量逐步增加并逐渐趋于平衡；进一步提高球磨转速至 1 000 r/min，锐钛矿相向 Srilankite 高压相的转变占主导，更易于形成 Srilankite 高压相，Srilankite 高压相的质量分数可增加至 47.8%。

关键词：二氧化钛；高能球磨；相变；锐钛矿；金红石；Srilankite 高压相
中图分类号：O521.23　　**文献标识码**：A

1　引　言

TiO_2 常见的 3 种相是锐钛矿（禁带宽度 $E_g=3.2$ eV）、金红石（$E_g=3.0$ eV）、板钛矿（$E_g=3.4$ eV），此外 TiO_2 还有两种高压相，即 Srilankite 高压相和 TiO_2-Ⅲ[1-3]。在特定的压力、温度下 TiO_2 还会形成多种不同晶体结构的高压相[4-6]，如钙铁矿相、斜锆石相、萤石相等，这些新高压相结构的变化会导致 TiO_2 电学和光学性质的改变。TiO_2 半导体作为一种重要的光学材料、催化剂、热障涂层和宝石材料，有着广阔的应用领域[7]，任何与其新相理化性能相关的研究成果都具有潜在的应用前景，因此特别受到研究者的关注。Gerward 等人[8]在静高压实验研究中发现，不同相组成前体和不同晶型对 TiO_2 的高压相变行为有很大影响，如：在室温加压条件下，金红石相的 TiO_2 在 12 GPa 时转变为斜锆石相，卸压时，斜锆石相又在 7 GPa 时转变为 α-PbO_2 相；而锐钛矿相在加压时变为 α-PbO_2 相，高于 10 GPa 时形成斜锆石相。Lagarec 等人[9]采用 Raman 光谱研究了 TiO_2 的相变，发现单晶锐钛矿相在 4.5～7 GPa 时转变为 α-PbO_2 相，而其多晶相在 13～17 GPa 时转变为斜锆石相。

与等温平衡态的静高压相变相比，冲击相变过程涉及多相稳定性、非平衡态、非均匀性、时间相关效应、剪切影响、塑性耦合及各向异性等多种非线性非平衡因素，可以利用冲击过程中的快速“淬火”特性，得到具有特异性能的亚稳相结构材料。目前，对动高压下材料的相变研究已经比较广泛，例如：冲击波压缩下铁在 13 GPa 发生的相变是目前认识最清楚的冲击相变[10]；利用爆炸冲击方法对石墨进行加载，回收得到的金刚石因具有巨大的商业价值而备受青睐[11]；另外，利用冲击波加载还可以合成出氮化硼等超硬材料[12]。高能球磨是机械力化学重要的研究领域。高能机械球磨利用球磨机的转动或振动，使磨球对原料粉末强烈撞击、研磨和搅拌。在球磨过程中，当两磨球碰撞或球与球磨罐壁碰撞时，产生瞬

* **收稿日期**：2010-11-19；**修回日期**：2011-02-11
基金项目：国家自然科学基金（10972039）；高等学校博士学科点专项科研基金（200800070033）
作者简介：高　翔（1983－），男，博士研究生，主要从事爆炸合成材料及改性研究. E-mail：gaoxiang8308@yahoo.cn
通讯作者：陈鹏万（1971－），男，博士，教授，主要从事爆炸力学与冲击力学研究. E-mail：pwchen@bit.edu.cn

时高压，使粉末颗粒发生严重塑性变形，导致粉末硬化、断裂，甚至发生相变，因此高能球磨应归于动高压范畴。20 世纪 70 年代，美国的 Benjamin[13-14] 用机械合金化法制备出氧化物弥散强化合金。1988 年，日本的 Shingu 等人[15] 报道了利用高能球磨法制备 Al_2Fe 纳米晶材料，为纳米材料的制备找到了一条实用化途径。2000 年，Ren 等人[16] 采用转速为 600 r/min 的高能球磨机，球磨 6 h 后发现了 Srilankite 高压相。2002 年，吴其胜等人[17] 采用高能球磨机粉磨锐钛矿型 TiO_2，促进其晶型转变，制得了金红石型 TiO_2 纳米晶体。

对 TiO_2 和含氮化合物（如双氰胺）的粉末混合物进行高能球磨处理，可以实现 TiO_2 的氮元素掺杂，同时还可能使 TiO_2 发生相变。本研究主要针对 TiO_2 和双氰胺粉末混合物，观测高能球磨过程中 TiO_2 的相变，分析相变机理。

2 实 验

高能球磨初始原料为国际通用的 P25 TiO_2 和双氰胺（$C_2N_4H_4$）混合粉末。P25 TiO_2 前体的相组成为 85%的锐钛矿相和 15%的金红石相，颗粒粒径为 15～20 nm。实验样品中添加的双氰胺的质量分数为 10%。实验选用德国 Fritsch 公司生产的 Pulverisette 7 增强型高能球磨机，最高转速为 1 100 r/min。选用 80 mL 调制钢球磨罐及 150 个直径为 3 mm 的调制钢磨球，对 3 g 样品进行高能球磨。为了防止高能球磨温升过高，每球磨 1 h 停机冷却，使球磨罐内温度低于 60 ℃。具体实验参数列于表 1，其中 t 为球磨时间，ω 为球磨转速。

通过 Rigaku D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪（Cu，K_α 辐射，工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 200 mA，扫描速度为 4°/min）对回收样品的物相结构进行表征。根据样品的 X 射线衍射（X-Ray Diffraction，XRD）数据，可计算出锐钛矿相和金红石相的相对含量，即[18]

$$w_a = K_aA_a/(K_aA_a + A_r) \tag{1}$$

$$w_r = A_r/(K_aA_a + A_r) \tag{2}$$

式中：w_a、w_r 分别为样品中锐钛矿相和金红石相的质量分数；A_a、A_r 分别为锐钛矿（101）晶面和金红石（110）晶面的衍射峰积分强度；K_a 为锐钛矿的计算校正因子，$K_a=0.886$。类似地，若有新相生成，只需引入新相对应主晶面的衍射峰积分强度，按归一化法计算新相的质量分数，即

$$w_x = K_xA_x/(K_aA_a + A_r + K_xA_x) \tag{3}$$

式中：w_x 为新相的质量分数，A_x 为新相晶面的衍射峰积分强度，K_x 为新相的计算校正因子。w_s 为 Srilankite 高压相的质量分数，本研究中取 Srilankite 高压相的计算校正因子 $K_s=2.721$。

表 1 实验条件及结果

Table 1 Experimental conditions and results

ω/(r/min)	t/(min)	w_a/(%)	w_r/(%)	w_s/(%)	ω/(r/min)	t/(min)	w_a/(%)	w_r/(%)	w_s/(%)
100	180	84.4	15.6	0	700	30	77.5	17.7	4.8
300	180	84.3	15.7	0	700	60	68.4	23.4	8.2
700	180	51.6	32.7	15.7	700	120	58.5	26.9	14.6
1 000	180	23.8	28.4	47.8	700	300	50.5	33.2	16.3

3 实验结果分析

3.1 XRD 分析

图 1 为相同球磨时间（180 min）、不同球磨速度（100、300、700、1 000 r/min）条件下回收样品的 XRD 谱。当球磨速度为 100 和 300 r/min 时，锐钛矿相和金红石相的 XRD 衍射峰基本没有变化，相组成与原料 P25 TiO_2 基本相同，表明低速球磨条件不足以引发原料 TiO_2 相变。在 700 r/min 的转速条件下，锐钛矿相含量减少，金红石相含量增多（见表 1），出现了一个新相衍射峰，对比 TiO_2 标准 XRD 峰值卡

片,判断其为 Srilankite 高压相[19]。这表明转速为 700 r/min 的高速球磨除发生相变生成稳定的金红石相外,还有一部分相变生成了 Srilankite 高压相。继续增加球磨转速至 1 000 r/min,锐钛矿相的含量继续降低,Srilankite 高压相的含量增多,而金红石相含量基本保持不变,初步判断在 1 000 r/min 的高速球磨条件下,大部分锐钛矿相在高压作用下直接转变为 Srilankite 高压相。

图 2 为相同球磨转速(700 r/min)、不同球磨时间(30、60、120、180、300 min)条件下回收样品的 XRD 谱。可以看出,回收样品均发生了由锐钛矿相向金红石相及 Srilankite 高压相的转变,具体的相组成如表 1 所示。实验结果表明:随着球磨时间的增加,锐钛矿相含量逐渐减少,金红石相和 Srilankite 高压相的含量逐步提高,如图 3 所示。但是在球磨 120 min 后,Srilankite 高压相和金红石相含量的增加速度明显降低,继续球磨至 300 min,Srilankite 高压相和金红石相的含量基本不发生变化,说明在固定转速的高速球磨条件下,3 种相之间的相互转化已达到平衡。

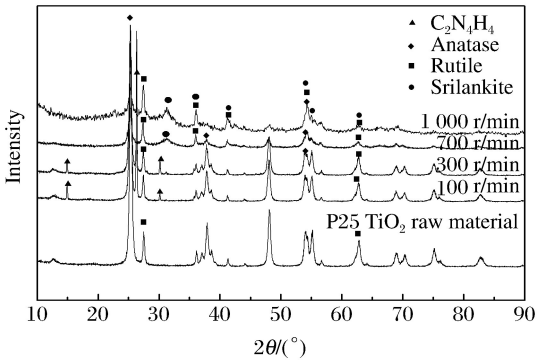


图 1 不同转速球磨处理后回收样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples milled at different rotational velocities

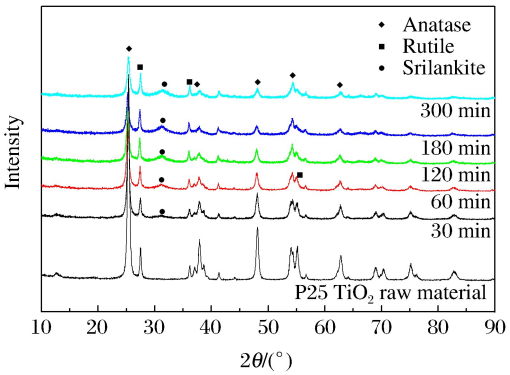


图 2 不同球磨时间球磨处理后回收样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples treated for different milling times

3.2 球磨相变机理分析

高能球磨过程中,可参考下式计算磨球碰撞所产生的平均最高压力 p_{max}[20]

$$p_{max} = 0.464\,6\,v^{0.4}(\rho/E)^{0.2}E \tag{4}$$

式中:E 为磨球的弹性模量,调质钢磨球的弹性模量为 200 GPa;ρ 为调质钢磨球的密度,近似取为 7.8 g/cm^3;v 为碰撞前磨球的相对速度。v 的计算可参照[20]

$$v = \omega R_a/3 \tag{5}$$

式中:ω 为球磨转速,实验选用的球磨转速分别为 100、300、700 和 1 000 r/min;R_a 为球磨罐半径,本实验中 R_a 为 23 mm。经过计算,球磨转速为 100、300、700 和 1 000 r/min 时,磨球碰撞产生的平均最高压力分别为 0.85、1.32、1.85 和 3.47 GPa。虽然与爆炸冲击压力相比高能球磨产生的压力较低,但是高能球磨可以实现动态冲击压力的多次重复加载,这是高能球磨最显著的特点。

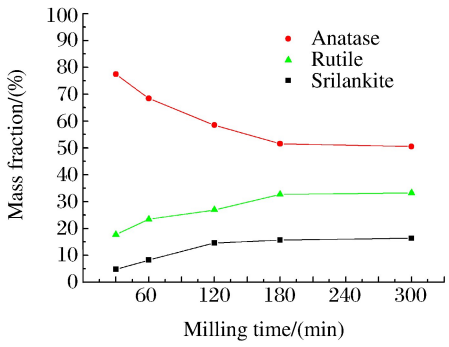


图 3 700 r/min 转速下不同相的质量分数随球磨时间的变化关系

Fig. 3 Mass fraction of different phases vs. milling time at rotational velocity of 700 r/min

参考 TiO_2 非平衡温度和压力相图[21](见图 4),高能球磨条件下,TiO_2 相变可能存在两种形式:一种是锐钛矿相向 Srilankite 高压相转变,另一种是锐钛矿相向金红石相转变。在高温条件下锐钛矿相向金红石相转变,而锐钛矿相向 Srilankite 高压相的转变则发生在高压条件下。在 700 r/min 的高速球

磨条件下，碰撞点处瞬时产生较高压力(1.85 GPa)，同时由于高能球磨有助于晶体缺陷及畸变的产生以及原子重排，使材料活化，很可能降低了锐钛矿相向Srilankite高压相转变的压力阈值，为发生锐钛矿相向Srilankite高压相转变提供可能性。在700 r/min的高速球磨条件下，随着球磨时间的增加，金红石相和Srilankite高压相的含量逐步提高，但是在球磨120 min后，金红石相和Srilankite高压相含量增长缓慢，3种相之间的相互转化达到平衡。提高球磨转速至1000 r/min时，磨球碰撞产生的平均最高压力可达3.47 GPa，结合TiO_2非平衡温度和压力相图(见图4)可知，此压力已明显超过锐钛矿相向Srilankite高压相转变的压力阈值，TiO_2相变程度明显加大，大部分锐钛矿相经压力诱导转变为Srilankite高压相，并且Srilankite高压相的质量分数可达47.8%(见表1)。

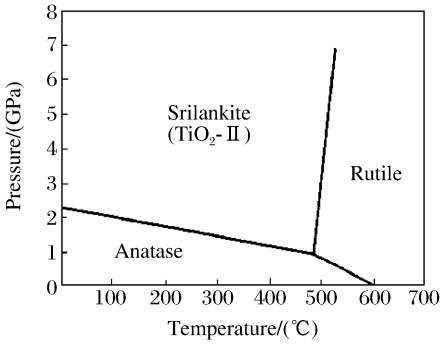


图4 纯TiO_2的非平衡温度-压力相图

Fig. 4 Nonequilibrium temperature-pressure phase diagram of pure TiO_2

此外，虽然球磨罐内的平均温度不高，但是在高能球磨过程中，因受高速运动的磨球冲击，部分粉末的表面局部温度有可能接近甚至超过形成金红石相的温度阈值，少量锐钛矿相可能经温度诱导转变为较稳定的金红石相。继续提高球磨转速至1000 r/min，虽然此时在碰撞点处产生的压力更高，但是温度提升并不显著，所以金红石相含量基本没有变化。

4 结 论

通过对纳米P25 TiO_2进行高能球磨处理，P25 TiO_2发生了由锐钛矿相向金红石相和Srilankite高压相的结构转变。初步分析认为，锐钛矿相经温度诱导转变为金红石相，而经压力诱导则直接转变为Srilankite高压相。球磨过程中粉末和磨球碰撞接触点处的局部高压和高温及球磨引起的额外储能，可能是这两种相变的主要诱发因素。对于TiO_2高能球磨相变的条件和机理，还需要进行更深入的研究。

References:

[1] Mammone J F, Nicol M, Sharma S K. Raman spectra of TiO_2-Ⅱ, TiO_2-Ⅲ, SnO_2, and GeO_2 at high pressure [J]. J Phys Chem Solids, 1981, 42(5): 379-384.

[2] Ohsaka T, Yamaoka S, Shimomura O. Effect of hydrostatic pressure on the Raman spectrum of anatase (TiO_2) [J]. Solid State Commun, 1979, 30(6): 345-347.

[3] Malcolm N, Fong M Y. Raman spectrum and polymorphism of titanium dioxide at high pressures [J]. J Chem Phys, 1971, 54(7): 3167-3170.

[4] Haines J, Leger J M. X-ray diffraction study of TiO_2 up to 49 GPa [J]. Physica B, 1993, 192: 233-237.

[5] Sato H, Endo S, Sugiyama M, et al. Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO_2[J]. Science, 1991, 251: 786-788.

[6] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Swamy V, et al. The hardest known oxide [J]. Nature, 2001, 410: 653-654.

[7] Fujishima A, Rao T N, Tryk A D. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C, 2000, 1(1): 1-21.

[8] Gerward L, Olsen J S. Post-rutile high-pressure phases in TiO_2[J]. J Appl Cryst, 1997, 30: 259-264.

[9] Lagarec K, Desgreniers S. Raman study of single crystalanatase TiO_2 up to 70 GPa [J]. Solid State Commun, 1995, 94(7): 519-524.

[10] Minshall F S. Investigation of polymorphic transition in iron at 130 kbar [J]. Phys Rev, 1955, 98: 271.

[11] DeCarli P S, Jamieson J C. Formation of diamond by explosive shock [J]. Science, 1961, 133: 1821-1822.

[12] Tan H, Han J W, Wang X J, et al. Explosive shock synthesis of wurtzite type boron nitride [J]. Chinese Journal of

High Pressure Physics,1991,5(4):241-253. (in Chinese)
谭　华,韩钧万,王晓江,等. 炸药爆炸冲击波合成纤锌矿型氮化硼 [J]. 高压物理学报,1991,5(4):241-253.

[13] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. Metall Mater Trans B,1970,1(10):2943-2951.

[14] Benjamin J S. Mechanical alloying [J]. Sci Am,1976,234:40-48.

[15] Shingu P H,Huang B,Nishitani S R,et al. Nano-meter order cystalline structures Al_2Fe alloys produced by mechanical alloyings [J]. Suppl Trans Japan Inst Metals,1988,29(3):3-10.

[16] Ren R M,Yang Z G,Shaw L L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO_2 during high energy milling [J]. J Mater Sci,2000,35(23):6015-6026.

[17] Wu Q S,Gao S J,Zhang S M,et al. Polymorphic transformation of anatase TiO_2 caused by high-energy ball milling [J]. Materials Science and Technology,2002,10(4):382-386. (in Chinese)
吴其胜,高树军,张少明,等. 高能球磨锐钛矿型 TiO_2 晶型转变的研究 [J]. 材料科学与工艺,2002,10(4):382-386.

[18] Liu J J,Qin W,Zuo S L,et al. Solvothermal-induced phase transition and visible photocatalytic activity of nitrogen-dope dtitania [J]. J Hazard Mater,2009,163(1):273-278.

[19] Linde R K,DeCarli P S. Polymorphic behavior of titania under dynamic loading [J]. J Chem Phys,1969,50(1):319-325.

[20] Maurice D R,Courtney T H. The physics of mechanical alloying:A first report [J]. Metall Mater Trans A,1990,21(1):289-303.

[21] Murray J L,Wriedt H A. The O-Ti (oxygen-titanium) system[J]. J Phase Equilibria,1987,8(2):148-165.

Experimental Study on Phase Transformation of TiO_2 Induced by High Energy Milling

GAO Xiang[1,2],CHEN Peng-Wan[1],LIU Jian-Jun[3],XIONG Guang-Yuan[1]

(1. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology*,
Beijing Institute of Technology,*Beijing* 100081,*China*;
2. *Beijing Aerospace Long March Scientific and Technical Information Institute*,
China Academy of Launch Vehicle Technology,*Beijing* 100076,*China*;
3. *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering*,
Beijing University of Chemical Technology,*Beijing* 100029,*China*)

Abstract: The mixture of TiO_2 and dicyandiamide powder is processed by high energy milling at different milling speed and milling time. The structure and phase composition of the recovered samples are determined by X-ray diffraction (XRD). The results show that anatase transforms to rutile and srilankite appears at milling speed of 700 r/min. With milling time increasing,srilankite high-pressure phase content increases and gradually approaches a constant value. When the milling speed is raised to 1 000 r/min,the transformation of anatase to srilankite is dominant,and the mass fraction of srilankite high-pressure phase is increased greatly to 47.8%.

Key words: titania; high energy milling; phase transformation; anatase; rutile; srilankite high-pressure phase