

05.1

## **Влияние условий прессования на структуру и механические свойства нанокерамики на основе гексатитаната калия**

© А.В. Гороховский, Т. Sanchez-Monjaras, J.I. Escalante-Garcia,  
И.Н. Бурмистров, Д.Г. Сечкин

Саратовский государственный технический университет, Россия  
Centre for Research and Advanced Studies (CINVESTAV),  
25000, Saltillo, Mexico  
E-mail: algo54@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2009 г.

Исследовано влияние давления прессования на структуру и механические свойства керамики, полученной спеканием заготовок, сформированных на основе слабокристаллического полтитаната калия состава, близкого к  $K_2O \cdot 6TiO_2$ . Показано, что при одноосевом холодном прессовании увеличение давления приводит к формированию керамической структуры, состоящей из слоев, образованных компактированными нановолокнами кристаллического гексатитаната калия. Проанализировано влияние структуры полученной керамики на ее механические свойства.

Гексатитанат калия ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) состоит из волокнистых кристаллов (диаметр 0.1–0.5  $\mu m$ , длина 3–50  $\mu m$ ), имеющих высокую механическую прочность в сочетании с низкими значениями величины коэффициентов трения и теплопроводности, а также высокой отражательной способностью излучения в широком спектральном диапазоне, в частности в ближней ИК-области спектра [1–4]. Все это делает данное вещество весьма перспективным материалом для получения высокопрочной функциональной керамики. Однако в ранее опубликованных работах, например [5], отмечено, что керамические материалы с относительно высокой прочностью на изгиб (148 МПа) могут быть получены только с использованием метода горячего (1000–1100°С) прессования. Холодное прессование порошков гексатитаната калия и последующий обжиг полученных заготовок позволяют синтезировать керамические

изделия, прочность на изгиб которых составляет не более 30 МПа [6]. Причиной подобного явления является волокнистая форма кристаллов  $K_2Ti_6O_{13}$ , затрудняющая их компактирование. Для устранения этой проблемы были предприняты попытки использовать в качестве сырьевых материалов смеси кристаллического  $K_2Ti_6O_{13}$  и его аморфного аналога (прекурсора) [7]; однако и в этом случае обжиг заготовок (1000–1200°С), полученных при холодном прессовании под давлением 15–25 МПа, позволил получить керамику, имеющую прочность на изгиб, не превышающую 15 МПа. При использовании в качестве сырьевого материала порошка, на 100% состоящего из аморфного прекурсора, имеющего мольное отношение  $TiO_2 : K_2O = 6$ , обжиг при 1100–1400°С позволил получить керамику, имеющую прочность на изгиб только 75 МПа [8].

В нашей предыдущей работе [9] было показано, что при обработке порошка оксида титана в смешанном расплаве системы  $KNO_3 - KOH$  при 450°С может быть синтезирован титанат калия, имеющий слоистую структуру и химический состав, близкий к гексатитанату калия. Было также показано, что данный материал-прекурсор при нагреве позволяет получить волокнистый гексатитанат калия и керамику на его основе.

Целью настоящей работы было исследование влияния величины давления, используемого при традиционном одноосевом холодном прессовании заготовок, на структуру и прочностные свойства керамики на основе  $K_2Ti_6O_{13}$ , полученной при последующем обжиге заготовок.

Слоистый титанат калия, использованный в качестве сырьевого материала-прекурсора, синтезировали в соответствии с ранее опубликованной методикой [9]. Синтез проводили в электрической печи Thermoline 2700. 10 g оксида титана (анатаз, чистота 99%, средний размер частиц 3  $\mu m$ ) обрабатывали в течение 2 h при температуре 450°С в расплаве (90 g), полученном на основе смеси  $KNO_3$  и  $KOH$  (массовое соотношение 10:1). Продукт тщательно промывали дистиллированной водой и отфильтровывали с использованием фильтровальной бумаги Wathman № 42, после чего просушивали при 90°С в течение 2 h. Порошок-прекурсор по данным сканирующей электронной микроскопии (Philips XL30ESEM) состоял из частиц чешуйчатой формы размером 200–600 nm и толщиной менее 100 nm, объединенных в агломераты, имеющие средний размер 5  $\mu m$ , что соответствует результатам наших ранее опубликованных исследований [9]. В соответствии с данными локального рентгеновского микроанализа (SEM EDS-S60 DX90) мольное

отношение  $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{O}$  в полученном полтитанате калия составляло  $6.2 \pm 0.2$  (по данным 10 измерений в различных точках).

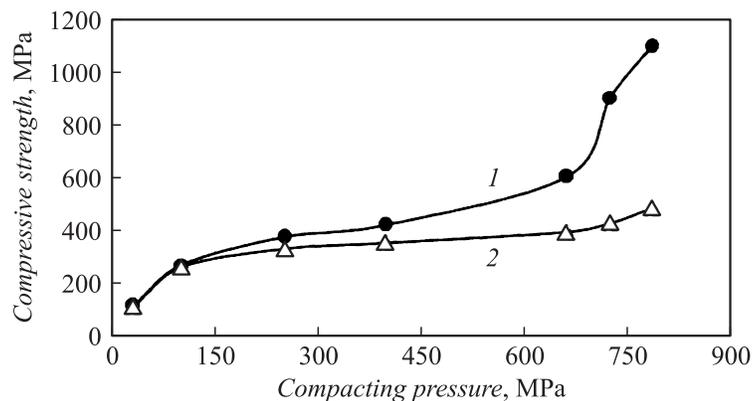
Просушенный порошок-прекурсор использовали для одноосевого холодного прессования керамических заготовок в виде цилиндров (диаметр 10 mm, высота 6 mm). Для прессования использовали гидравлический пресс марки Controls 65-L1301. Керамические заготовки нагревали в электрической печи Lindbergh-Blue MBF51433 со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  до температуры  $1080^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 2 h, затем печь выключали и охлаждали в ней образцы до комнатной температуры. Из полученных керамических таблеток с помощью алмазного диска выпиливали кубические образцы ( $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ ), которые затем подвергали испытаниям на сжатие в соответствии с требованиями стандарта ASTM C773-88. Половина образцов каждой серии (10 образцов) испытывались при нагружении в направлении, параллельном оси прессования керамических заготовок, а другая половина — в направлении, перпендикулярном этой оси. Измерения проводили с использованием гидравлического прессы Controls 65-L1301 при скорости нагружения  $45 \text{ kN}/\text{min}$ . Прочность на сжатие определялась как максимальная величина нагрузки, при которой данный материал может использоваться без разрушения.

Плотность керамики определяли при взвешивании кубических образцов, а микротвердость — с помощью микротвердомера ПМТ-3.

На рис. 1 представлены кривые зависимости механической прочности образцов керамики (аксиальная и радиальная прочность) от давления, использованного при прессовании керамических заготовок ( $P$ ). На полученных кривых можно выделить три основных участка со следующими характеристиками: 1)  $P < 150 \text{ MPa}$ , прочность обожженной керамики в значительной мере зависит от давления прессования; 2)  $150 \text{ MPa} < P < 600 \text{ MPa}$ , а увеличение давления прессования вызывает относительно небольшой прирост механической прочности; 3)  $P > 600 \text{ MPa}$ , увеличение давления прессования приводит к резкому увеличению аксиальной прочности, в то время как радиальная прочность увеличивается незначительно.

Можно предположить, что причиной подобного поведения прочностных свойств керамики является влияние давления прессования на компактность структуры керамических заготовок.

При относительно низких давлениях прессования (25–125 MPa) сферические агрегаты частиц материала-прекурсора формируют доста-

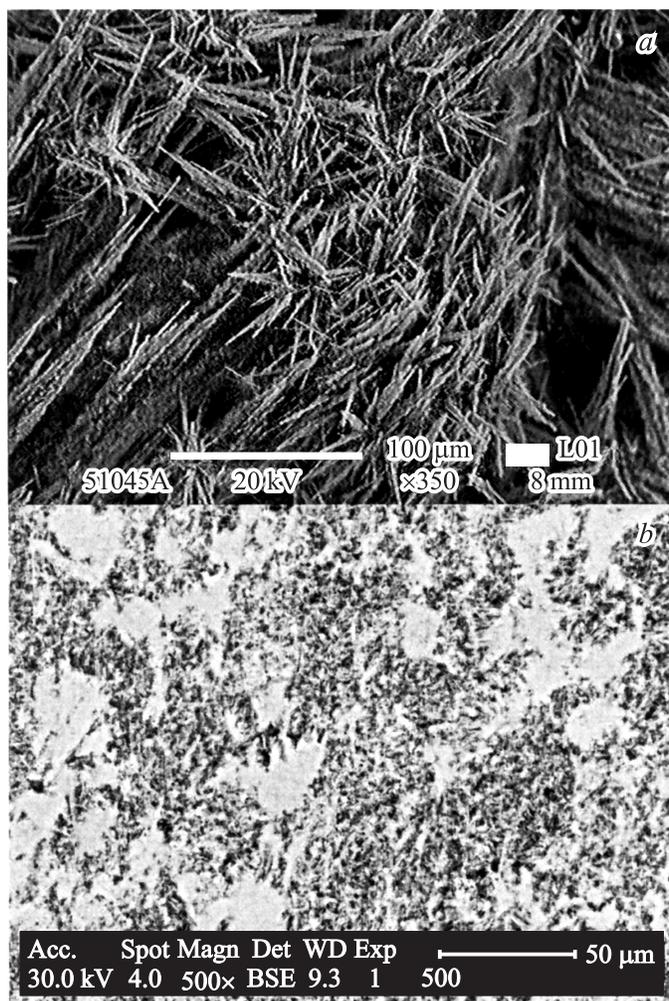


**Рис. 1.** Влияние давления, использованного для прессования заготовок, на механическую прочность керамики на основе гексатитаната калия: 1 — аксиальная прочность, 2 — радиальная прочность. Погрешность измерений не превышает 10% от приведенного значения прочности (по данным измерений для 8 образцов при доверительной вероятности 95%).

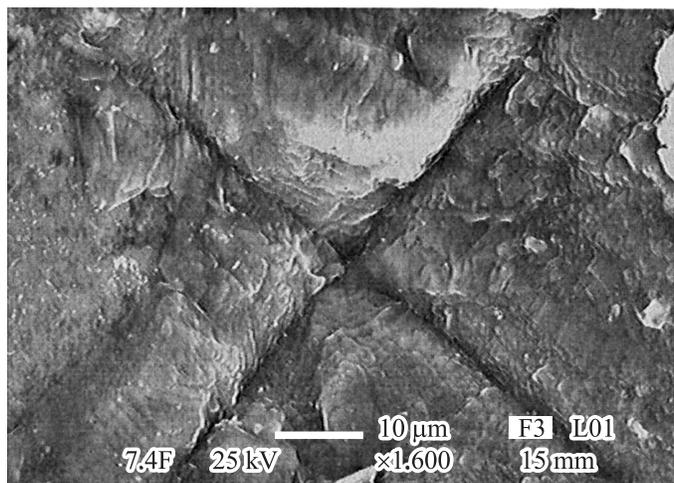
точно плотную структуру. При этом плотность отпрессованных заготовок составляет  $2.52 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$  (здесь и далее — погрешность измерений приведена по результатам измерений на 8 образцах); однако в ходе нагрева относительно небольшие по размеру чешуйчатые частицы титаната калия (эффективный диаметр 200–600 nm) перекристаллизуются в волокнистые кристаллы гексатитаната калия (длина 50–100  $\mu\text{m}$ ), что приводит к разрыхлению керамической структуры (рис. 2, *a*), и после обжига плотность изделий снижается до  $2.30 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ .

В интервале давлений прессования от 150 до 600 МПа увеличение давления обеспечивает формирование структуры с более высоким уровнем компактирования (плотность  $2.87 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$ ), в результате чего резко снижаются длина и диаметр формирующихся кристаллических волокон  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Внутри керамики образуются зоны, в которых перекристаллизация титаната калия происходит внутри слоев чешуйчатых кристаллов материала-прекурсора и разделение этих слоев на отдельные волокна не происходит (рис. 2, *b*).

Наконец, при увеличении давления прессования выше 600 МПа высокопрочная структура, состоящая из компактированных нановолокон



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности образцов керамики, полученных из заготовок, отпрессованных при различных давлениях: *a* — 396 МПа, *b* — 723 МПа.



**Рис. 3.** Микрофотографии отпечатка алмазной пирамидки, полученного после испытаний на микротвердость.

$K_2Ti_6O_{13}$ , ориентированных преимущественно в направлении, перпендикулярном оси прессования заготовок, стремится занять весь объем керамики. Плотность керамики, полученной при спекании заготовок, отпрессованных при давлении 723 МПа, составляет  $3.07 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$  и приближается к плотности гексатитаната калия ( $3.17 \text{ g/cm}^3$ ) [4]. Это приводит к резкому увеличению механической прочности образцов после высокотемпературного обжига.

Данные, приведенные на рис. 1, указывают, что использование высоких давлений для компактирования порошка-прекурсора способствует анизотропии механических свойств обожженной керамики. При относительно низких давлениях прессования заготовок аксиальная и радиальная прочность образцов совпадают в пределах погрешности эксперимента; однако при  $P = 248 \text{ МПа}$  начинает проявляться анизотропия структуры полученной керамики, и при давлении прессования 784 МПа значения аксиальной и радиальной прочности отличаются в 2 раза.

Подобный эффект отмечался и ранее для керамики, структура которой сформирована кристаллами чешуйчатой формы [10], что рассматривается как положительный фактор для керамических изделий, к

которым предъявляются требования высокой ударопрочности. В нашем случае особый интерес представляет то, что попытки определить трещиностойкость керамических образцов, полученных при давлениях прессования выше 500 МПа, не увенчались успехом. Уколы алмазной пирамидки, независимо от величины нагрузки на индентор, не привели к образованию микротрещин в вершинах отпечатка. Исследование отпечатка после вдавливания пирамиды показало, что под воздействием индентора в структуре полученной высокопрочной керамики происходит сдвиг слоев, сформированных нановолокнами  $K_2Ti_6O_{13}$  (рис. 3), что приводит к релаксации механических напряжений и обуславливает высокую прочность полученных изделий.

## Список литературы

- [1] Sasaki T., Watanabe M., Fujiki Y., Kitami Y. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 1749–1756.
- [2] Imai T., Nishida Y., Yamada M., Shirayanagi I., Matsubara H. // J. Mat. Sci. Lett. 1987. V. 6. P. 1257–1258.
- [3] Mitsuhashi T., Tanaka H., Fujiki Y. // Yogyo Kyokaishi. 1982. V. 90. N 11. P. 676–678.
- [4] Yahya R., Hassan A., Aiyub Z. // Mat. Sci. Forum. 2006. V. 517. P. 222–226.
- [5] Tanaka H., Ohta N., Fujiki Y. // Yogyo Kyokaishi. 1981. V. 89. N 5. P. 275–277.
- [6] Azuma K. // Japan patent 08165168. 1996.
- [7] Shimizu Norio, Shimizu Noryuki, Harada A. // Japan patent 60231464. 1985.
- [8] Kobayashi I., Aramaki J. // Japan patent 6329467. 1994.
- [9] Gorokhovskiy A.V., Escalante-García J.I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. N. 13. P. 3541–3546.
- [10] Monteiro R.C.C., Lima M.M.R.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1813–1818.