Д. х. н. **А. В. Гороховский**[1], д. т. н. **Д. В. Мещеряков**[1],
д. т. н. **И. Н. Бурмистров**[1,2] (✉), **А. В. Севрюгин**[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия*

[2] *ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

УДК 666.3/546.824

ТЕПЛООТРАЖАЮЩИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ – КРЕМНЕЗЕМ

Исследована возможность получения пористого керамического композита, обладающего низкой теплопроводностью и высокой теплоотражающей способностью на основе сырьевых смесей аморфного полититаната калия и различных модификаций кремнезема. Показано, что введение кремнезема способствует образованию стекловидной фазы калий-силикатного состава, играющей роль связующего и способствующей формированию структуры керамического композита, состоящего из взаимопереплетенных высокопрочных волокнистых кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, связанных равномерно распределенной стекловидной фазой.

Ключевые слова: *полититанат калия, кремнезем, стеклокерамика, теплоотражающая способность.*

ВВЕДЕНИЕ

В технологии получения технической керамики широко применяют кристаллические титанаты калия как компоненты сырьевых смесей, способствующие формированию керамических композитов с высокими термостойкостью, механической прочностью и теплоотражающей способностью [1, 2]. Волокнистые кристаллы тетра-, гекса- и октатитаната калия с высокими пределом прочности при растяжении (3–6 ГПа) и соотношением длины и диаметра волокон (значительно больше 3) [3, 4] составляют основу их структуры и определяют эксплуатационные свойства. С другой стороны, кристаллы титанатов калия по своей структуре подобны асбестам и, согласно классификации ILO (International Labor Organization), Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и других международных и национальных организаций, являются опасными для здоровья пылеобразующими волокнами, оказывающими канцерогенный эффект [5]. Кроме того, с технологической точки зрения для формирования заготовок керамических изделий с компактной структурой на основе порошков, состоящих из волокнистых частиц, необходимо использовать гипервысокое давление и дорогостоящее формовочное оборудование. Это стимулировало разработку слабокристаллических титанатов калия, имеющих безопасную чешуйчатую форму частиц с отношением размеров по направлениям кристаллографической плоскости <3 [6]. Подобные сырьевые материалы не представляют опасности для здоровья технического персонала при их производстве и сохраняют большинство полезных свойств кристаллических титанатов калия. Чешуйчатые частицы полититаната калия при термообработке могут быть преобразованы в высокопрочные волокнистые кристаллические формы, что позволяет рассматривать их как компонент сырьевых смесей для производства высокопрочных функциональных керамических композитов. Кроме того, следует иметь в виду, что расплавы титанатов щелочных металлов имеют склонность к полной кристаллизации при охлаждении и формируют структуру керамики, практически не содержащей стеклофазы. В результате керамика на основе полититанатов калия имеет низкую механическую прочность, а получение высокопрочных изделий требует использования сверхвысоких давлений при прессовании керамических заготовок [7].

В настоящей работе исследована возможность получения прочной пористой керамики, обладающей высокими теплоотражающими свойствами за счет использования сырьевых смесей, состоящих из относительно дешевого слабокристаллического полититаната калия, имеющего стехиометрию, близкую к $K_2O{\cdot}4TiO_2$, а также аморфного кремнезема или кварца. В качестве рабочей гипотезы предположили, что оксид кремния в процессе термической обработки (спекания) будет формировать стеклофазу (связующее в керамическом композиционном материале), а также, аккумулируя K_2O из полититаната калия, обеспечит образование высокопрочных волокнистых кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, армирующих стеклофазу.

✉
И. Н. Бурмистров
E-mail: glas100@yandex.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырьевых материалов использовали полититанат калия марки ПТК-4 (TiO_2/K_2O = 4,1, размер частиц 0,3–3,0 мкм), синтезированный согласно [6], аморфный кремнезем (Микросилика МКУ-85, размер частиц 0,1–0,3 мкм) и кварцевый песок по ГОСТ 8736–93 (фракция 0,16–0,63 мм). На их основе были изготовлены образцы двух серий: серия 1 — на основе ПТК с добавлением аморфного кремнезема; серия 2 — на основе ПТК с добавлением кварцевого песка.

В обеих сериях содержание ПТК в сырьевых смесях составляло 95, 90, 80, 70 и 60 мас. %. После дозирования порошкообразные смеси компонентов перемешивали в агатовой ступке и формовали в виде таблеток диаметром 10 и высотой 2,1±0,1 мм или в виде кубиков с ребром 30 мм в стальной оправе методом сухого прессования при статической нагрузке 15 кН в течение 5 мин. Далее полученные образцы помещали в муфельную печь и подвергали изотермической обработке при 1000 °С в течение 4 ч. После термообработки все образцы керамики приобретали внешние характеристики обожженного черепка с плотной текстурой светло-бежевого цвета и однородно матовой поверхностью. На всех образцах отсутствовали усадочные трещины, величина огневой усадки не превышала 1 %.

Структурные особенности полученных композитов исследовали при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Scientific (США) с использованием Cu K_α-излучения (λ = 0,15412 нм) в диапазоне углов 2θ 5–70 град. Использовали геометрию измерений Брэгга – Брентано (пошаговый режим сканирования со скоростью 2 град, время накопления сигнала 1 с). Для идентификации фаз на дифрактограммах применяли библиотеку международной электронной базы дифракционных стандартов компании ICDD – International Centerfor Diffraction Data — базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2) в программе Crystallographic Search-Match, Version 3,1,0,2.B (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм керамических композитов на основе смеси ПТК – аморфный кремнезем (серия 1) показал формирование основной кристаллической фазы в форме гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$. Кроме того, с ростом содержания SiO_2 в исходной сырьевой смеси в составе керамики растет содержание кристаллического TiO_2 (рутил). У образцов, полученных на основе системы ПТК – кварцевый песок (серия 2) наблюдается доминирующее присутствие двух кристаллических фаз: гексатитаната калия ($K_2Ti_6O_{13}$) — при содержании SiO_2 в сырьевой смеси менее 20 % и кварца — при содержании более 30 %.

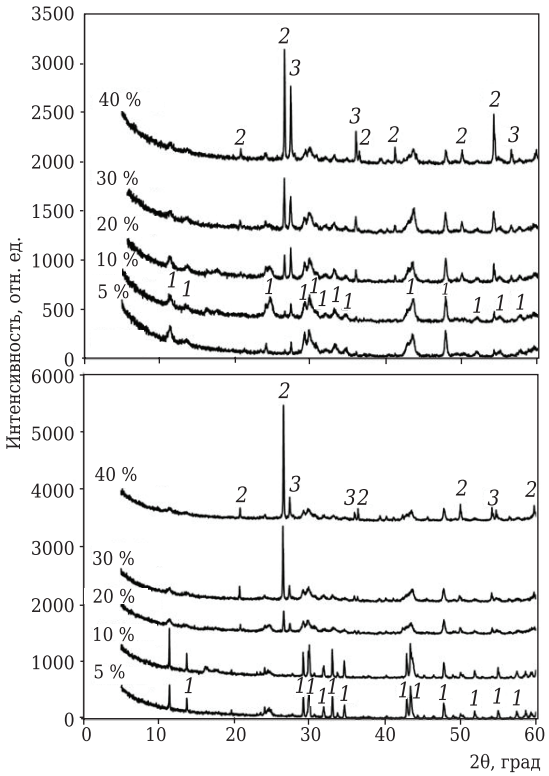

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики, полученной при различном содержании аморфного кремнезема (*а*) и кварцевого песка (*б*) в смеси с ПТК: *1* — $K_2Ti_6O_{13}$; *2* — SiO_2 (кварц); *3* — TiO_2 (рутил)

На основе анализа рентгеновских дифрактограмм с использованием программы Crystallinity была установлена динамика изменения соотношения кристаллической и стекловидной фаз в синтезированной стеклокерамике (табл. 1).

Образование большого количества стеклофазы в составах при увеличении содержания как аморфного, так и кристаллического SiO_2 можно объяснить химическим взаимодействием между частицами квазиаморфного ПТК и кременезема, сопровождающимся формированием расплавов системы K_2O–SiO_2. Образующийся при нагревании силикатный расплав заполняет пространство между частицами ПТК и продолжает аккумулировать ионы калия, диффундирующие в него из ПТК. Содержание калия в составе ПТК при этом снижается, а при 750 °С обедненный калием ПТК кристаллизуется с образованием гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

При использовании аморфного кремнезема, имеющего в сравнении с кварцевым песком меньший средний размер частиц и более высокую хи-

Таблица 1. **Содержание аморфной фазы в синтезированных образцах керамики**

Содержание SiO_2, мас. %	Количество аморфной фазы, мас. %, в образцах	
	серии 1	серии 2
10	15,9	15,2
20	17,2	17,0
30	20,9	18,9
40	25,0	22,4

мическую активность, стеклофаза, формирующаяся при взаимодействии с ПТК, занимает больший объем и распределена по объему композита более равномерно. Увеличение содержания аморфного кремнезема в сырьевой смеси приводит к более интенсивному формированию стеклофазы в конечном продукте в сравнении с кварцевым песком.

Топографию поверхности полученных стеклокерамических материалов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Explorer фирмы ASPEX, США (рис. 2). Все полученные образцы имеют пористую структуру с порами размером от 5 до 200 мкм. Структура керамической матрицы для всех видов образцов сформирована кристаллами гексатитаната калия, связанными стеклофазой.

Содержание аморфной фазы зависит как от концентрации SiO_2 в сырьевой смеси, так и от вида введенного кремнезема. Кристаллы $K_2Ti_6O_{13}$ имеют столбчатую форму. Диаметр кристаллов составляет 1–2 мкм, длина 10–20 мкм. Размер кристаллов при использовании аморфного кремнезема заметно меньше, на это указывает и бóльшая полуширина рефлекций на дифрактограммах.

Важной структурной особенностью всех модификаций полученного материала является присутствие большого количества стеклофазы, хорошо смачивающей кристаллы $K_2Ti_6O_{13}$. В результате кристаллы гексатитаната калия прочно связаны друг с другом и формируют непрерывную матрицу, исключающую попадание отдельных кристаллов в воздух при механических воздействиях на полученный материал, что делает его безопасным с точки зрения канцерогенного действия на организм человека и животных. Крупный размер кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$ приводит к формированию большого количества пор, частично заполненных стеклофазой. Увеличение содержания кремнезема в сырьевой смеси приводит к снижению пористости и увеличению содержания стеклофазы. При использовании кварцевого песка стеклофаза более неоднородно распределена в формирующейся структуре.

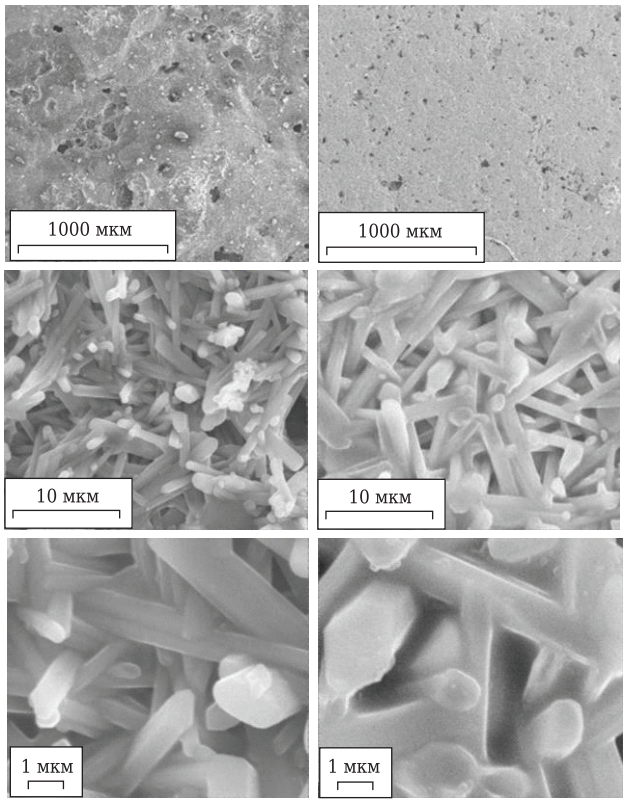

Рис. 2. СЭМ-изображения полученных образцов керамических композитов (излом) серии 1 (слева) и 2 (справа) при разных увеличениях

Кажущуюся плотность образцов определяли в соответствии с ГОСТ 473.4–81. Предел прочности при сжатии образцов-кубов всех полученных составов исследовали с помощью гидравлического пресса ИП6082-100.0 в соответствии с ГОСТ 473.6–81. Теплопроводность образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТС-1. Результаты измерений представлены в табл. 2. Введение SiO_2 в состав сырьевой смеси при термообработке способствует увеличению механической прочности полученных керамических композитов. При этом использование аморфного кремнезема в большей степени увеличивает как прочность, так и плотность полученных материалов.

Теплопроводность полученных керамических композитов также увеличивается с ростом содержания кремнезема в составе сырьевой смеси. Следует отметить, что при добавке 10 % кремнезема прочность синтезированной керамики уже достаточно высока, а теплопроводность увеличивается не так значительно, как при более высоком содержании SiO_2.

Теплоотражающий эффект поверхности образцов был изучен на основании анализа спектров отражения керамики в ближней ИК-области спектра (тепловое излучение). Спектры отражения, полученные в диапазоне длин волн 870–2200 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu, оснащенного собирающей сферой, показаны на рис. 3.

Анализ полученных спектров показывает, что при умеренном содержании кремнезема в сырьевой смеси (10–20 мас. %) в исследованном диапазоне длин волн теплоотражающая способность полученных керамических композитов лишь незначительно снижается по сравнению с керамикой на основе чистого ПТК (от 69 до 65 %). Однако увеличение концентрации кремнезема до 40 мас. % приводит к заметному снижению теплоотражающей способности (до 56 %). Важно отметить, что использование кварцевого песка в качестве источника кремнезема является предпочтительным, поскольку при одинаковом содержании SiO_2 в сырьевой смеси снижение теплоотражающей способности не столь велико, как при использовании аморфного кремнезема. Это можно объяснить более высо-

Таблица 2. **Свойства керамических композитов, полученных на основе сырьевых смесей систем ПТК–SiO_2 с разным содержанием кремнезема**

Свойство	Шамотный кирпич марки ШК-37	Содержание SiO_2, мас. %, в керамических композитах системы ПТК–SiO_2							
		серии 2				серии 1			
		5	10	20	40	5	10	20	40
Предел прочности при сжатии, МПа	30±3	35±5	77±7	88±10	101±15	30±5	94±15	102±11	115±18
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,15	2,12	2,19	2,36	2,43	2,10	2,24	2,34	2,37
Пористость, %	21	28	24	18	11	24	19	14	8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,40	0,28	0,32	0,42	0,45	0,29	0,35	0,46	0,52

кой химической активностью аморфного кремнезема при формировании калийсиликатного расплава (стекловидной фазы). В результате расплав формируется быстрее и благодаря высокой смачиваемости гексатитаната калия более равномерно распределяется по поверхности волокон, обладающих высокой теплоотражающей способностью, вызывая эффект экранирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклокерамические композиты, полученные на основе смесей полититаната калия и кварцевого песка (при содержании 10 мас. %), являются перспективными для получения на их основе теплоотражающих керамических материалов, обладающих высокими теплоизоляционными свойствами и предназначенных для футеровки внутренних камер печного оборудования. Их использование позволит существенно снизить потери тепла и риск осыпания футеровочного материала внутрь печной камеры благодаря их достаточно высокой механической прочности.

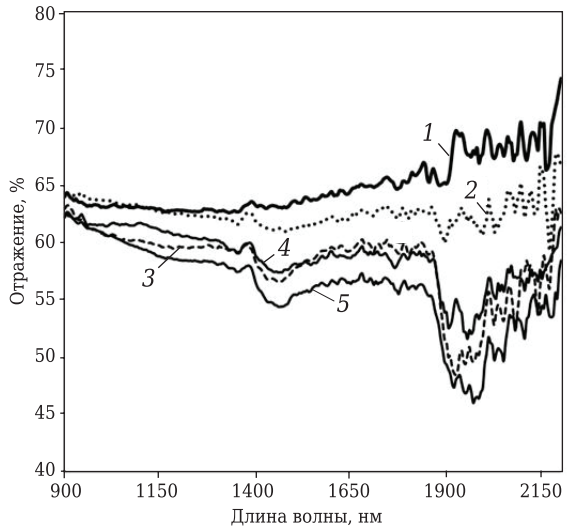

Рис. 3. Спектры отражения керамических композитов в ближней ИК-области (тепловое излучение) для образцов состава: *1* — 100 ПТК; *2* — 90 ПТК + 10 кварц; *3* — 60 ПТК + 40 кварц; *4* — 90 ПТК + 10 микросилика; *5* — 60 ПТК + 40 микросилика

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект 4.6197.2017/8.9).

Библиографический список

1. ***Gulledge, H.*** Fibrous potassium titanate — a new high temperature insulating material / *H. Gulledge* // Ind. Eng. Chem. — 1960. — Vol. 52, № 2. — P. 117, 118.

2. ***Gorokhovsky, A. V.*** Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH / *A. V. Gorokhovsky, J. I. Escalante-Garcia, T. Sanchez-Monjaras* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 13. — P. 3541–3546.

3. ***Lee, J.-K.*** Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method / *J.-K. Lee, K.-H. Lee, H. Kim* // J. Mater. Sci. — 1996. — Vol. 31, № 20. — P. 5493–5498.

4. ***Бурмистров, И. Н.*** Анализ влияния условий получения наноструктурных полititанатов калия на их морфологические характеристики / *И. Н. Бурмистров, Д. В. Кузнецов, А. Г. Юдин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 28–32.

Burmistrov, I. N. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / *I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A. G. Yudin* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 393–397.

5. ***Stanton, M. F.*** Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphybole asbestoses and other fibrous minerals / *M. F. Stanton* // J. Natl. Cancer Inst. — 1981. — Vol. 67, № 5. — P. 965–975.

6. ***Sanchez-Monjaras, T.*** Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratio / *T. Sanchez-Monjaras, A. V. Gorokhovsky, J. I. Escalante-Garcia* // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 9. — P. 3058–3065.

7. ***Gorokhovsky, A. V.*** Influence of compaction conditions on the structure and mechanical properties of potassium hexatitanate based ceramics / *A. V. Gorokhovsky, T. Sanchez-Monjaras, J. I. Escalante-Garcia* [et al.] // Techn. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 36, № 1. — P. 37–39. ■

Получено 18.10.18
© А. В. Гороховский, Д. В. Мещеряков, И. Н. Бурмистров, А. В. Севрюгин, 2018 г.