

Выводы

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что составы 1 и 2 обладают высоким водоотделением. Это связано с высокой водопотребностью ТКФ-ТФ по сравнению с ТКФ-Р, но уменьшение В/Т для этих составов невозможно, поскольку, вследствие очень коротких сроков схватывания цементов на основе ТКФ-ТФ, это приводит к моментальному схватыванию. Прочностные характеристики цементного камня повышаются в ряду соотношений ТКФ-ТФ/ТКФ-Р от 50/50 до 90/10, несмотря на повышение В/Т в данном ряду, что связано с низкой реакционной способностью ТКФ-Р, что не позволяет проведению полной реакции, тем более в присутствии водоотделения и расходованию воды затворения на гидратирование ТКФ-ТФ.

Также было установлено, что наиболее приемлемым является цемент состава 3, содержащий смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р в соотношении 70/30. Его сроки схватывания: начало 2 мин., конец – 4 мин., прочность при сжатии 1МПа. Однако данная прочность не соответствует требованиям стоматологического цемента, что требует других способов уменьшения сроков схватывания при использовании ТКФ, полученного растворным способом, в качестве исходного компонента для получения цемента, либо увеличения сроков схватывания и улучшения прочностных характеристик при использовании ТКФ, полученного твердофазным способом. Состав 3 (цементная смесь ТКФ/МКФМ = 60/40, где ТКФ представляет собой смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 70/30) может быть использован для залечивания мелких дефектов костной ткани в местах отсутствия механической нагрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dahlin C., Sennerby L., Lekholm U. [et al]. Generation of new bone around titanium implants using a membrane technique: an experimental study in rabbits // *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants.* – 1989. – № 4. – P. 19–25.
2. Nyman S., Lang N. P., Buser D. [et al]. Bone regeneration adjacent to titanium dental implants using guided tissue regeneration: a report of two cases // *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants.* – 1990. – № 5. – P. 9–14.
3. Becker B. E., Becker W. Regeneration procedures: grafting materials, guided tissue regeneration, and growth factors // *Current Opinion in Dentistry.* – 1991. – № 1. – P. 93–97.
4. Lang N. P., Hammerle C. H., Bragger U. [et al]. Guided tissue regeneration in jawbone defects prior to implant placement // *Clinical Oral Implants Research.* – 1994. – № 5. P. 92–97.
5. Jung R. E., Zwahlen R., Weber F. E. [et al]. Evaluation of an in situ formed synthetic hydrogel as a biodegradable membrane for guided bone regeneration // *Clinical Oral Implants Research.* – 2006. – № 17. – P. 426–433.
6. Schmidlin P. R., Nicholls F., Kruse A., [et al]. Evaluation of moldable, in situ hardening calcium phosphate bone graft substitutes // *Clin. Oral Impl. Res.* – 2011. – № 10. – P. 1–9. doi: 10.1111/j.1600-0501.2011.02315.x.
7. Yuan H., DeBruijn J. D., Li Y. [et al]. Bone formation induced by calcium phosphate ceramics in soft tissue of dogs: a comparative study between porous-alpha-TCP and beta-TCP // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2001. – № 12. – P. 7–13.
8. Kueemmerle J. M., Oberle A., Oechslin C. [et al]. Assessment of the suitability of a new brushite calcium phosphate cement for cranioplasty – an experimental study in sheep // *J. Craniomaxillofac. Surg.* – 2005. – № 33. – P. 37–44.
9. Habibovic P., Sees T. M., van den Doel M. A. [et al]. Osteoinduction by biomaterials – physi-chemical and structural influences // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2006. – Vol. A 77. – P. 747–762.
10. Dorozhkin S. V. Bioceramics based on calcium orthophosphates (review) // *Glass. Ceram.* – 2007. – Vol. 64. – P. 442–447.
11. Dorozhkin S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates // *Biomaterials.* – 2010. – Vol. 31. – P. 1465–1485.

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

**А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: пористая проницаемая керамика, электроплавленный корунд, открытая пористость, выгорающие добавки

Key words: porous permeable ceramics, electrofusion corundum, open porosity, burnable additives

Введение

Эффективным способом увеличения пористости керамики и получения пор каналоподобной формы является введение порообразующих добавок, выгорающих при обжиге. В тоже время введение порообразователей приводит к снижению прочности материала. Метод выгорающих добавок за-

ключается в том, что для получения изделий исходные керамические составляющие смешивают с твердыми горючими добавками. Изготовление изделий осуществляется пластическим формованием, полусухим прессованием или литьем. В качестве выгорающих добавок используются горючие материалы, такие как древесные опилки, древесный уголь, бурый уголь и др. Лучшую формовочную способность обеспечивают опилки твердых пород деревьев и лигнин. При сухом прессовании предпочтительнее использовать угли. Решающее влияние на пористость оказывает содержание выгорающих добавок. С повышением содержания выгорающих добавок пористость увеличивается сначала резко, затем все меньше и меньше. Введение зернистого наполнителя дополнительно дает значительный эффект увеличения пористости по сравнению с бесшамотными массами. На свойства керамики заметно влияет зерновой состав добавок. Размер зерен мало влияет на пористость, но влияет на проницаемость и прочность. Чем крупнее зерна добавки, тем больше размер пор, выше проницаемость, ниже прочность. Свойства изделий можно регулировать как содержанием, так и зерновым составом выгорающих добавок. При необходимости получения одинаковых пор (например, в фильтрах), как правило, вводят монофракционные зерна кокса. Изделия, полученные с помощью данного метода, характеризуются значительной пористостью и проницаемостью, хорошей термической стойкостью, низкой теплопроводностью и невысокой прочностью. Они рекомендуются в качестве проницаемых и теплоизоляционных материалов [1–5]. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые материалы с узким распределением пор по размерам и средним размером пор 10–120 мкм [6]. В статье [7] приведены результаты исследования влияния соотношения трех фракций 10–20, 40–60 и 100–120 мкм электроплавленного корунда (ЭПК) с упрочняющими связками высокодисперсного Al_2O_3 (MgO) и системы SiC–MgO на свойства прочной пористой проницаемой керамики.

Цель данной работы – изучение влияния содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками при температурах обжига от 1450 до 1550 °С.

Методика и результаты исследований

В качестве наполнителя использовали порошки ЭПК с различными средними размерами зерен: F600 (100–120 мкм), F360 (40–60 мкм), F120 (10–20 мкм). В качестве упрочняющих добавок использовали связки из порошка дисперсного оксида алюминия Al_2O_3 (MgO), с размером зерен около 2 мкм, легированного MgO (0,25 мас. %), а также добавку в системе SiC–MgO.

Для ее получения смешивали порошки дисперсного SiC с размером зерен 3–4 мкм и MgO с размером зерен 1–2 мкм. Соотношение по массе SiC к MgO составляло 2:1. Связки вводили сверх 100% по отношению к наполнителю. Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой. Содержание обоих видов связки в смесях с трехфракционными составами ЭПК составляло 5%. В качестве порообразователей использовали гидрокарбонат аммония $(NH_4)_2HCO_3$. Выбор данного продукта основывался на следующем: бикарбонат аммония полностью разлагается при температуре 55–60 °С без образования жидкой фазы и зольного остатка. В предварительных экспериментах в качестве порообразователя использовали некоторые органические соединения, такие как ацетат аммония и лимонную кислоту. При сушке заготовки эти порообразователи плавилась с образованием жидкой фазы, что приводило к деформации изделия под собственным весом, поэтому далее от использования таких соединений отказались. В табл. 1 приведены исследованные составы, обожженные при температурах 1450, 1500 и 1550 °С, из которых были отпрессованы образцы при давлении 100 МПа.

Таблица 1

Составы исследованных образцов, состоящих из наполнителя, разных связок и различного количества выгорающей добавки $(NH_4)_2CO_3$

Номер состава образца	Наполнитель (порошки ЭПК), %			Вид упрочняющей связки	Количество выгорающей добавки, %
	10–20 мкм	40–60 мкм	100–120 мкм		
1	80	15	5	Al_2O_3 (MgO)	–
2	80	15	5	То же	15
3	80	15	5	– “ –	30
4	80	15	5	– “ –	45
5	80	15	5	SiC–MgO	–
6	80	15	5	То же	15
7	80	15	5	– “ –	30
8	80	15	5	– “ –	45

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5%). Временную технологическую связку вводили в

количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную, тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито № 3. Из полученной формовочной массы изготовляли методом одноосного полусухого прессования образцы-балочки размером 60x15x6,5 мм. Для всех составов давление прессования составляло 100 МПа. Образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Обжиг образцов с использованием связки SiC–MgO производили при 1450 и 1500 °С, а образцов со связкой Al₂O₃(MgO) – при 1500 и 1550 °С. Для всех образцов режим обжига был следующим: образцы нагревали до 700 °С со скоростью 2 °С/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин. Далее образцы нагревали до максимальной температуры обжига с различными скоростями: до 1450–160, 1500–180, 1550–200 °С/мин. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч. Охлаждение образцов проводили вместе с печью. Для обожженных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность по методикам, описанным в [8]. Результаты определений для образцов со связкой SiC–MgO приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства образцов, изготовленных с использованием связки SiC–MgO и обожженных при температуре 1450 °С

Номер образца в соответствии с табл. 1	Вид связки	Выгорающая добавка, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
5	SiC–MgO	–	25	2,81	64
6	SiC–MgO	15	45	1,97	44
7	SiC–MgO	30	53	1,71	28
8	SiC–MgO	45	55	1,54	19

Как видно из данных табл. 2, наибольшую пористость (55%) имеет образец 8, полученный с 45% выгорающей добавкой и обожженный при температуре 1450 °С. Соответственно его прочность наименьшая (19 МПа) в сравнении с другими образцами. С уменьшением выгорающей добавки до 15% прочность образца резко повышается, пористость уменьшается с 55 до 45%.

Образцы, отпрессованные под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10–20 мкм) 80%, ЭПК (40–60 мкм) 15%, ЭПК (100–120 мкм) 5%) со связкой системы SiC–MgO без выгорающих добавок, после обжига при температуре 1450 °С показали самую высокую прочность при изгибе (64 МПа) и самую малую пористость (25%). Результаты определений свойств образцов, приготовленных с использованием в качестве связки Al₂O₃(MgO), разного количества выгорающей добавки и обожженных при температуре 1550 °С, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства образцов, изготовленных со связкой Al₂O₃(MgO) и обожженных при 1550 °С

Номер образца в соответствии с табл. 1	Вид связки	Выгорающая добавка, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
1	Al ₂ O ₃ (MgO)	–	36	2,51	26
2	Al ₂ O ₃ (MgO)	15	41	2,22	19
3	Al ₂ O ₃ (MgO)	30	48	1,91	17
4	Al ₂ O ₃ (MgO)	45	51	1,65	10

Результаты испытаний, приведенные в табл. 3, показывают, что самую высокую пористость (51%) имеет образец, полученный из смеси фракций ЭПК, 5% связки Al₂O₃(MgO), 45% выгорающей добавки, и обожженный при 1550 °С. Его механическая прочность составляла 10 МПа. Более высокий показатель прочности при изгибе (19 МПа) был получен для образца, отпрессованного под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10–20 мкм) 80%, ЭПК (40–60 мкм) 15%, ЭПК (100–120 мкм) 5%) и связки Al₂O₃(MgO) 5% с 15% выгорающей добавкой, после обжига при 1550 °С. Его открытая пористость составляла 41%. Самый высокий показатель прочности (26 МПа) достигают образцы, изготовленные из вышеуказанных смесей, но без выгорающих добавок. Соответственно их пористость наименьшая (36%) из испытанных образцов. Как видно из представленных данных, увеличение содержания выгорающих добавок от 15 до 45% в образцах приводит к снижению их прочности.

Ниже приведены результаты определений пористости, средней плотности и предел прочности при изгибе образцов, изготовленных из смеси трехфракционного ЭПК, упрочняющих связок Al₂O₃(MgO) и SiC–MgO и разного количества выгорающих связок, но обожженных при температуре 1500 °С (табл. 4).

Свойства образцов, изготовленных из смесей ЭПК, связок $Al_2O_3(MgO)$ и $SiC-MgO$, с разным количеством выгорающих добавок, обожженных при температуре 1500 °С

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10–20 мкм) / ЭПК(40–60 мкм) / ЭПК (100–120 мкм), %	Вид связки	Выгорающая добавка, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
80/15/5	$Al_2O_3(MgO)$	–	37	2,46	25
80/15/5		15	43	2,00	16
80/15/5		30	50	1,78	14
80/15/5		45	55	1,55	9
80/15/5	$SiC-MgO$	0	19	3,00	67
80/15/5		15	35	2,35	45
80/15/5		30	40	2,11	30
80/15/5		45	48	1,9	21

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что независимо от вида связки увеличение выгорающей добавки в образцах сопровождается увеличением пористости и снижением прочности обожженных образцов. Образцы, изготовленные с упрочняющей добавкой $Al_2O_3(MgO)$ при увеличении количества выгорающей добавки от 15 до 45%, показали снижение прочности с 16 до 9 МПа и повышение их пористости от 43 до 55%.

Сравнивая результаты испытаний образцов, обожженных при разной температуре, можно отметить, что повышение температуры обжига образцов способствует повышению их прочности. Так, образцы из ЭПК с различными упрочняющими добавками и разными выгорающими добавками при повышении температуры обжига достигают большей прочности в сравнении с прочностью аналогичных образцов, обожженных при более низкой температуре. Образцы 2–4, обожженные при 1550 °С, имеют прочность от 19 до 10 МПа (см. табл. 3). Те же образцы после обжига при температуре 1500 °С показали прочность в пределах от 16 до 9 МПа (см. табл.4).

Следует отметить, что упрочняющая добавка, вводимая в смесь для изготовления образцов, оказывает большое влияние на формирование свойств керамики. Более высокие прочности образцов достигаются при использовании в качестве упрочняющей добавки $SiC-MgO$. Прочность образцов с применением указанной упрочняющей добавки в два три раза выше прочности образцов, изготовленных с применением $Al_2O_3(MgO)$, с одинаковым количеством выгорающей добавки и обожженных при одной и той же температуре.

В целом эксперименты показали, что введение выгорающих добавок в количестве 15, 30 и 45% в трехфракционные составы из ЭПК (F-120; F-360; F-600) с добавками упрочняющих связок из $Al_2O_3(MgO)$ и $SiC-MgO$ позволило изготовить пористую проницаемую керамику спеканием на воздухе при температурах 1450–1550 °С. С повышением содержания выгорающих добавок понижается количество межчастичных контактов, что сопровождается снижением прочности. Повысить прочность керамики можно за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемой связки. Применение связки системы $SiC-MgO$ при массовом соотношении $SiC:MgO = 2:1$ оказалось значительно более эффективным, чем связки $Al_2O_3(MgO)$. При обжиге образцов со связкой системы $SiC-MgO$ на воздухе SiC окисляется до SiO_2 . При этом может частично образовываться и SiO . Прохождению реакции способствует MgO , который связывает образующийся SiO_2 . На диаграмме состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370 °С [9]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы, спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамики. Хотя применение связки из $Al_2O_3(MgO)$ позволило получить значительно меньшую прочность, чем при использовании связки системы $SiC-MgO$, пористая керамика состоит из одной фазы – корунда. Это должно повышать ее химическую стойкость. Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

Выводы

Введение карбоната аммония в качестве порообразующего агента в исходную массу для получения керамики значительно повышает ее пористость, а использование его в сочетании с упрочняющей добавкой обеспечивает получение прочного пористого материала, который может быть применен для изготовления фильтров и основы мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. – М.: Металлургия, 1971. – 283 с.
2. Беркман А. С. Пористая проницаемая керамика. – М.: Стройиздат, 1969. – 170 с.
3. Адушкин Л. Е. Исследование текстуры и ее влияния на свойства пористой керамики: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1970. – 150 с.
4. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. – 496 с.
5. Hammel E., Ighodaro O. L.-R., Okoli O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40, № 10. – P. 15351–15370.
6. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – Vol. 652. – P. 191–196.
7. Упрочняющие связи для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, В. А. Каримова // *Новые огнеупоры.* – 2017. – № 2. – С. 25–29.
8. Практикум по химической технологии керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
9. Osborn E. F. Phase equilibrium diagrams of oxide systems / ed. by E. F. Osborn, A. Muan // *American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960.* – 204 p.

REFERENCES

1. Guzman I. Ya. *Vysokoogneupornaya poristaya keramika* [High-refractory porous ceramics]. M.: Metallurgy, 1971, 283 p (in Russian).
2. Berkman A. S. *Poristaja pronicaemaja keramika* [Porous permeable ceramics]. M.: Stroyizdat, 1969, 170 p (in Russian).
3. Adushkin L. E., *Issledovanie tekstury i ee vlijaniya na svoystva poristoj keramiki* [Study of texture and its influence on the properties of porous ceramics]. Cand. tech. sci. diss. Moscow, 1970. 150 p (in Russian).
4. Andrianov N. T., Balkevich V. L., Belyakov A. V., et al. *Himicheskaja tehnologija keramiki: ucheb. posobie dlja vuzov* [Chemical technology of ceramics: proc. the allowance for high schools]. M.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011, 496 p (in Russian).
5. Hammel E., Ighodaro O. L.-R., Okoli O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, no. 10, pp. 15351–15370.
6. Bruno G., Pozdnyakova I., Efremov A. M., et al. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics. *Mater. Sci. Forum*, 2010, vol. 652, pp. 191–196.
7. Belyakov A. V., Zo E Mo U. Popova N. A., et al. Uprochnjajushhie svjazki dlja poristoj pronicaemoj keramiki s napolnitelem iz jelektroplavlennoho korunda [Reinforcing ligaments of the porous permeable ceramic-filled electroplating corundum]. *Novye ogneupory*, 2017, no. 2, pp. 25–29 (in Russian)
8. Andrianov N. T., Belkevich V. L., Belyakov A. V., et al. *Praktikum po khimicheskoy tekhnologii keramiki: ucheb. posobie dlja vuzov: pod red. I. Ya. Guzmana* [Workshop on chemical technology of ceramics. The allowance for high schools. Edited by I. Ya. Guzman]. M.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005, 336 p (in Russian).
9. Osborn E. F. Phase equilibrium diagrams of oxide systems. Ed. by E. F. Osborn, A. Muan. American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960, 204 p.

СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Часть 1. Основные физико-химические процессы, протекающие при силицировании

**Ю. И. Кошелев, И. А. Бубненко, А. А. Швецов, Н. Г. Бардин,
АО «НИИГрафит», г. Москва; О. Ю. Сорокин, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;
Н. А. Макаров, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: силицированный графит, композит, конструкционный материал, графит, карбид кремния
Key words: siliconized graphite, composite, structural material, graphite, silicon carbide

С каждым годом растет потребность в композиционных и конструкционных материалах в таких отраслях промышленности как машиностроение, металлургия, энергетика, химическая промышленность и т.д. Современные материалы должны работать в расплавах оксидов и металлов при высоких температурах и механических нагрузках, в среде воды высоких параметров и др. В связи с этим все