

## ОПТИМИЗАЦИЯ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА КОМПАКТИРОВАННЫХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

Г.В. Румянцев, М.А. Смирнов, В.В. Белов,  
В.Б. Петропавловская

© Румянцев Г.В., Смирнов М.А.,  
Белов В.В., Петропавловская В.Б., 2024

***Аннотация.** В работе показаны предпосылки оптимального проектирования составов сырьевых смесей для производства формованных керамических изделий, основанных на закономерностях создания полидисперсных структур. Предложен выбор методов расчета оптимальной влажности сырьевых смесей, обеспечивающих оптимальные параметры уплотнения последних. Влияние влажности сырьевой смеси на упаковку ее частиц, плотность и формовочные свойства прессовки объясняются действием капиллярной аутогезии.*

***Ключевые слова:** аутогезия, капиллярные силы, влияние влажности, реологические свойства, керамический пресс-порошок.*

### **Введение**

Традиционная технология полусухого прессования, применяемая для производства стеновых материалов, таких как керамический кирпич и плитки, силикатный кирпич и прочее, отличается достаточно высоким расходом энергоносителей. Для технологии прессования принципиальное значение имеет подбор оптимальной влажности смеси с целью получения наибольшей плотности прессовки после прекращения нагрузки [1].

На формирование структуры дисперсной сырьевой смеси, в значительной степени наследуемой в структуре и свойствах конечных изделий, оказывает влияние аутогезия частиц смеси. В общем случае составляющие силы аутогезии разделяются на три группы: первая – Ван-дер-Ваальса и электрические силы, которые проявляются самопроизвольно при взаимодействии как отдельных частиц, так и их множества; вторая – когезионные и капиллярные силы, для проявления которых необходимы соответствующие условия (внешнее механическое усилие (для прижатия частиц друг к другу) или наличие влаги в сыпучем порошковом материале); третья – силы механического зацепления, проявляющиеся только при аутогезионном взаимодействии множества частиц. Анализ исследований взаимосвязи размеров частиц различных типов порошковых материалов с порядком величины силы аутогезии показал, что имеющиеся данные носят противоречивый характер. Авторами разных работ

приводятся результаты экспериментов, касающихся влияния средних размеров порошковых частиц на насыпную плотность [2]. В результатах прослеживается общая тенденция: насыпная плотность уменьшается вместе с уменьшением среднего размера частиц. Столь существенная разница в оценке влияния сил аутогезии на поведение сыпучих порошковых материалов, которая встречается в публикациях, может быть следствием многомерного механизма действия сил разной природы. Кроме того, сложность исследуемой системы повышается вследствие того факта, что силы взаимодействия частиц зависят от свойств материала частиц, их морфологии, количества и фракционного состава [2, 3].

### ***Особенности подготовки пресс-порошков***

Известно, что смешение порошков можно проводить сухим и мокрым (с применением жидкой технологической связки) способами. На основании тестовых экспериментов был выбран второй вариант, так как при нем получалось равномерное распределение компонентов по смеси. Таким образом, стадия изготовления пресс-порошка заключалась в смешивании компонентов (технического углерода, оксидов и стеарата), введении временной технологической связки и создании формовочной массы с заданной структурой и свойствами [3].

В качестве технологической связки (для лучшего перемешивания) был выбран этиловый спирт, поскольку он имеет высокую скорость испарения. Подготовку пресс-порошков проводили следующим образом:

руководствуясь требуемым массовым процентным содержанием компонентов для каждой смеси, готовили соответствующее количество углерода, оксидов и пластификатора;

углерод смачивали спиртом до получения однородного раствора;

в этот раствор добавляли оксиды и пластификатор;

проводили тщательное перемешивание получившегося раствора.

Остатки органики удалялись путем прокаливания пресс-порошка в течение 15 мин при температуре 70 °С – ниже температуры плавления пластификатора [4].

Таким образом, в процесс проведения исследований была отработана методика получения пресс-порошка различного состава для изготовления модельных топливных таблеток.

В настоящее время существует несколько методов, использование которых необходимо для интенсификации процессов спекания керамики на основе карбида кремния. Однако общим подходом является применение тонкодисперсных и химически чистых порошков со средним размером зерна <1 мкм с целью повышения удельной поверхности и, как следствие, снижения энергии активации диффузионных процессов. Поскольку во время прессования и транспортировки тонкодисперсных порошков возникает ряд сложностей (слеживание, пылевое загрязнение воздуха, плохо регулируемая насыпная способность), в общемировой практике

используют гранулированные пресс-порошки, представляющие собой систему шарообразных частиц с идентичными физико-механическими свойствами и размерами.

Одним из наиболее эффективных способов спекания керамики на основе карбида кремния является спекание без приложения давления с применением оксидных добавок, образующих жидкую фазу при достижении температуры синтеза. Появление расплава оксидных добавок в таких системах оказывает положительное влияние на процесс спекания, что способствует переориентированию зерен карбида кремния и заполнению пустот, которые образуются на этапе формования изделий. Кроме того, жидкофазное спекание позволяет получать изделия сложной геометрической формы и существенным образом снижать температуру спекания. У данного метода есть, несмотря на вышеперечисленные преимущества, недостатки. Наиболее значимым из них выступает уменьшение механической прочности. Как правило, такие материалы уступают по прочности керамике, синтезированной методом твердофазного спекания.

Для консолидации керамики на основе карбида кремния также активно применяют методы горячего прессования и искрового плазменного спекания, которые позволяют получать высокоплотные изделия с гораздо меньшим, если сравнивать со спеканием без давления, временем высокотемпературного воздействия. К недостаткам таких методов можно отнести анизотропию свойств материалов, химическое загрязнение изделий материалом пресс-форм, невозможность изготовления предметов сложной геометрической формы [4, 5].

### ***Влияние состава на структуру и свойства керамики***

Приготовление керамических масс производилось путем мокрого помола составляющих компонентов в микрошаровой мельнице Speedy (Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,5–1 %. В приготовленный шликер вводили кремнеземное волокно с помолом в течение 5 мин, что позволило частично разрушить волокно и равномерно распределить его по объему шликера. Получение пресс-порошков обеспечивалось путем высушивания шликера при температуре  $100 \pm 5$  °С, последующего измельчения массы и отсева на ситах. Гранулометрический состав пресс-порошка включал следующие фракции (мм – %): менее 0,125 – 5; 0,25–0,125 – 37; 0,5–0,25 – 55; 0,5–1 – 3. Увлажнение пресс-порошка проводилось до  $4,5 \pm 0,5$  %. После вылеживания в течение 5 сут изготавливались образцы в виде плиток методом прессования при удельном давлении 10 МПа с последующей сушкой при температуре  $105 \pm 5$  °С. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной электропечи при температурах 1 100–1 250 °С с шагом 50 °С, выдержкой при конечной температуре 1 ч при общей продолжительности процесса 8 ч [6].

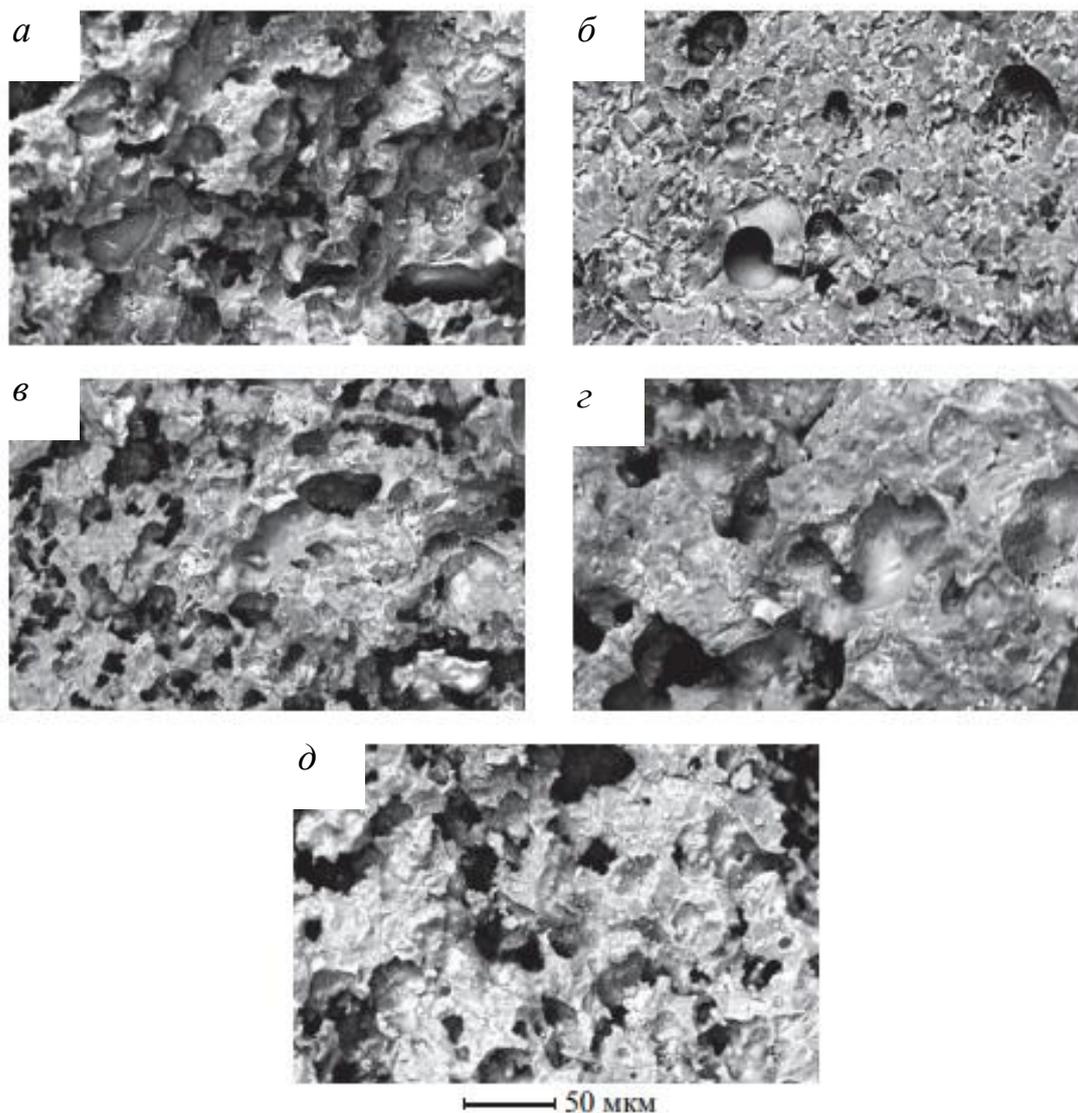
На основе данных установлено изменение фазового состава и структуры модифицированных образцов по сравнению с исходным составом.

Ранее было отмечено, что в исследуемой системе показатели свойств определяются формированием следующих литийсодержащих фаз:  $\beta$ -эвкриптита и  $\beta$ -сподумена.

Положительную роль в структуре играет также муллит, имеющий игольчатую форму кристаллов и обеспечивающий повышение характеристик исследуемого материала. Упрочняет структуру образцов и присутствие корунда и псевдоволластонита. Еще одной кристаллической фазой, наличие которой установлено в исходном образце, является  $\alpha$ -кварц. Его присутствие играет отрицательную роль, так как повышаются значения температурного коэффициента линейного расширения, снижаются термостойкость и электротехнические свойства образцов.

Повышение температуры обжига до 1 250 °С приводит к несущественному изменению фазового состава образцов. Определено, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой является рубленое кремнеземное волокно. Его введение в количестве 0,5 и 1,0 % практически не влияет на изменение фазового состава. Увеличение содержания кремнеземного волокна до 1,5 и 3,0 % приводит к росту содержания литийсодержащей фазы  $\beta$ -сподумена. При этом остается практически неизменным количество  $\beta$ -эвкриптита. Почти в 3 раза сокращается число образующегося  $\alpha$ -кварца. Количество муллита и псевдоволластонита сохраняется практически неизменным. Незначительно снижается содержание корунда. Это изменение структуры находится в соответствии с полученными данными по показателям температурного коэффициента линейного расширения, механической прочности при изгибе, электрофизических свойств образцов. Серпентин, количество которого в качестве добавки составляло 5 и 10 %, несколько уменьшал (по сравнению с исходным образцом) содержание  $\beta$ -сподумена и  $\beta$ -эвкриптита, при этом относительное количество  $\alpha$ -кварца оставалось на уровне исходного образца. Немного сокращалось относительное содержание муллита и корунда. Не обнаружено присутствие псевдоволластонита. Оптимальное количество серпентина составило 10 % [7]. Это же количество электрокорунда также несколько сокращало литийсодержащую фазу  $\beta$ -сподумена и  $\beta$ -эвкриптита. На уровне исходного образца сохранилось относительное количество кварца и псевдоволластонита. Возросло в 1,5 раза содержание  $\alpha$ -корунда, что вполне закономерно. При введении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 3 % еще заметнее уменьшилось относительное количество  $\beta$ -сподумена. Содержание кристаллических фаз  $\beta$ -эвкриптита, муллита, псевдоволластонита сохранилось на уровне исходного состава. Примерно вдвое сократилось относительное количество корунда [8].

Исследования фазового состава позволили установить, что введение модифицирующих добавок приводит к изменению преимущественно количественного содержания кристаллических фаз, среди которых преобладающее содержание принадлежит литийсодержащей фазе –  $\beta$ -сподумену. Количество  $\beta$ -эвкрипитита менее существенно изменяется с введением добавок. Структура образцов литийалюмосиликатной керамики изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV (Япония). Электронно-микроскопические снимки скола образцов представлены на рисунке.



Электронно-микроскопические снимки структуры литийалюмосиликатной керамики: исходной (а); модифицированной серпентином в количестве 10,0 % (б); модифицированной рубленым кремнеземным волокном в количестве 3,0 % (в); модифицированной электрокорундом в количестве 10,0 % (г); модифицированной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 3,0 % (д) [8]

Структура образца исходного состава 21АК-5 (см. рисунок), изготовленного методом полусухого прессования из порошков и обожженного при 1 200 °С, характеризуется плотной кристаллической структурой с отсутствием четких элементов ограничения кристаллов и со значительным количеством стекловидной фазы, которая обусловила их оплавление. Наблюдается наличие извилистых пор. Преобладают поры щелевидные, ориентированные вдоль границ кристаллических образований. Размер их по длине составляет от 50 до 500 мкм, ширина находится в интервале 10–40 мкм. Введение в исходный состав серпентина приводит к уплотнению структуры керамического изделия с формированием кристаллических и преимущественно мелких образований (близких по огранке к волокнистым и имеющих размер по длине, не превышающий 15 мкм), которые расположены достаточно равномерно по всей поверхности образца. Их количество возрастает по мере роста введенного серпентина. Наблюдается формирование закрытых округлых пор преимущественно овального сечения диаметром от 10 до 200 мкм, которые расположены бессистемно на исследуемом сколе образца [8, 9].

Введение кремнеземного волокна также приводит к заметному изменению структуры исходного материала. По мере увеличения его содержания происходит уменьшение размеров кристаллов по сравнению с исходным составом. При этом структура керамики остается плотной, сцементированной, налицо оплавление граней кристаллов. В формирующейся стекловидной фазе присутствуют кристаллические образования, близкие по форме к волокнистой. Они имеют по-разному сориентированное расположение, но преобладают на основной кристаллической составляющей, что позволяет судить об их эпитексиальном росте. Размеры составляют по длине 10–30 мкм, ширине – 5–7 мкм. Поры в структуре образца имеют специфическое овальное и щелевидное сечение, чаще всего бессистемное расположение. Размер пор достигает 400 мкм по длине, по ширине – 200 мкм. Преобладают поры размером 50–100 мкм по длине и с шириной 20–30 мкм. Они расположены преимущественно вдоль нечетко оформленных, корродированных граней кристаллов. Добавки электрокорунда (см. рисунок) с повышением их содержания до 10 % также существенно изменяют структуру обожженных образцов. Она остается весьма плотной, значительно увеличиваются образования в виде крупных кристаллических сростков, характеризующихся оплавленными гранями. На их фоне заметны мелкие кристаллы, которые равномерно расположены впереди крупнокристаллических образований. Их огранка близка к изометрической и шаровидной с размерами менее 10 мкм. Поры здесь крупных размеров с расширениями и пережимами, сечение их округлое. Размеры пор достигают по длине 50–100 мкм, а их ширина составляет 20–60 мкм. В наименьшей степени изменяет структуру введение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (см. рисунок). Она также сформирована оплавленными кристаллическими образо-

ваниями, не имеющими четких элементов ограничения, причем эта структура более плотная в сравнении с исходной. На общем фоне спекшихся кристаллических сростков четко различаются мелкие и редко расположенные кристаллы. Они преимущественно округлые, изометрические; размер их составляет 5–12 мкм. Наблюдаются участки стекловидной фазы и наличие закрытых пор. Поры ориентированы бессистемно, их сечение щелевидное, нередко округлое, с расширениями и перегибами. Минимальный размер по длине составляет 5–15 мкм, иногда до 40 мкм. Ширина их колеблется в интервале 3–25 мкм. Формирующиеся в процессе обжига кристаллические образования, установленные в составах керамических масс, содержащих добавки-модификаторы, позволяют заключить, что эти добавки играют роль армирующих компонентов в структуре литий-алюмосиликатной керамики, обеспечивая повышение механической прочности и других физико-химических свойств изделий, а также их термическую стойкость [10].

### ***Заключение***

Исследования аутогезии сырьевых порошковых материалов – это актуальная задача для современной прикладной науки, техники и технологии. Основными целями изучения явления аутогезии могут стать прогнозирование свойств порошковых материалов при различной влажности и рациональное построение технологических процессов их переработки, хранения и транспортировки. Оптимальное значение формовочной влажности пресс-порошка при производстве керамических изделий должно определяться с учетом баланса сил аутогезии, непосредственно влияющих на структуру и свойства как полуфабриката, так и готовых изделий.

### **Библиографический список**

1. Александров Р.Д. Анализ технологий производства полимерных строительных материалов // Научно-исследовательский центр «Technical Innovations». 2021. № 3. С. 201–207.
2. Белов В.В. Формовочные свойства увлажненных керамических пресс-порошков // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 4. С. 66–78.
3. Белов В.В. Влияние влажности на уплотнение керамических порошков // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2020 году: сборник научных трудов РААСН: в 2 т. М.: АСВ, 2021. Т. 2. С. 6–11.
4. Подготовка пресс-порошков при фабрикации углеродных материалов в таблетки / В.Н. Акимов [и др.] // Изотопы: технологии, материалы и применение: материалы V Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19–23 ноября 2018 г. Томск: Графика, 2018. С. 95.

5. Борецкий Е.А., Иванов В.И., Савостиков Д.В. Разработка составов пресс-порошков, обеспечивающих организацию развитой внутренней поверхности технического углерода // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов VII Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 25–28 октября 2021 г. Томск: ТПУ, 2021. С. 88.

6. Зайцев И.К., Сукотнова В.В. Отработка стадии подготовки пресс-порошка модельных топливных таблеток // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов VII Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 25–28 октября 2021 г. Томск: ТПУ, 2021. С. 146.

7. Левицкий И.А., Кичкайло И.А., Тригубович А.И. Формирование структуры и фазового состава модифицированной литийалюмосиликатной керамики // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения: материалы Международной научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 2020. С. 225–230.

8. Белов В.В. Оптимизация рецептуры сырьевой смеси и технологии прессованных керамических изделий // Инновации и моделирование в строительном материаловедении: материалы IV Международной научно-технической конференции / под ред. В.В. Белова, А.А. Артемьева, В.Б. Петропавловской. Тверь: ТвГТУ, 2019. С. 26–35.

9. Твердофазный синтез многокомпонентной керамики со структурой перовскита / В.Е. Живулин [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2020. № 3. С 108–115.

10. Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Журавлева П.Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). С. 50–59.

## OPTIMIZATION OF THE GRAIN COMPOSITION OF COMPACTED PRESS-POWDERS

G.V. Rumyantsev, M.A. Smirnov, V.V. Belov,  
V.B. Petropavlovskaya

*Abstract.* The paper presents the prerequisites for the optimal design of raw material mixtures for the production of molded ceramic products based on the patterns of formation of polydisperse structures. A choice of methods for calculating the optimal moisture content of raw mixtures, ensuring optimal parameters of their compaction, is proposed. The effect of the moisture content of the raw material mixture on the packaging of its particles, as well as the density and molding properties of the pressing, is explained by the action of capillary autogenesis.

***Keywords:** autogenesis, capillary forces, influence of humidity, rheological properties, ceramic press powder.*

Об авторах:

РУМЯНЦЕВ Глеб Владиславович – студент, Тверской государственной технической университет, Тверь. E-mail: gleb1129@mail.ru

СМИРНОВ Матвей Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: matiu.sm@yandex.ru

БЕЛОВ Владимир Владимирович – советник РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ Виктория Борисовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: victoriapetrop@gmail.com

About the authors:

RUMYANTSEV Gleb Vladislavovich – Student, Tver State Technical University, Tver. E-mail: gleb1129@mail.ru

SMIRNOV Matvey Alexandrovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Production of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: matiu.sm@yandex.ru

BELOV Vladimir Vladimirovich – Advisor to RAACS, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Production of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

PETROPAVLOVSKAYA Victoria Borisovna – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Production of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: victoriapetrop@gmail.com