

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 532.135

СВЯЗЬ КАПИЛЛЯРНОГО СЦЕПЛЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ И ФОРМОВОЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ. ЧАСТЬ 1. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ МАКРОСТРУКТУРЫ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

В.В. Белов*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Белов В.В., 2026

Аннотация. Для изучения макро- и микроструктуры керамических пресс-порошков необходимо определить такие параметры, как пористость тела гранулы, ее внутренняя пустотность, и связанные с ними удельные характеристики, что представляет собой достаточно сложную, до сих пор не решенную до конца задачу. При этом особенности микро- и микроструктуры пресс-порошка, а также его влажность, от которой зависит величина капиллярной аутогезии в порошке, определяют технологические и формовочные свойства пресс-порошка: насыпную плотность, сыпучесть, угол естественного откоса, уплотняемость формовочной смеси под давлением в процессе прессования. Поскольку плотность, пористость и другие характеристики микроструктуры гранул пресс-порошка оказывают основное влияние на их свойства, плотность полуфабриката и керамических плиток, то разработке экспериментального метода определения пористости гранул в данной работе уделено особое внимание.

Ключевые слова: керамический пресс-порошок, плотность и пористость, методика определения пористости гранул.

DOI: 10.46573/2658-7459-2026-1-77-85

Применительно к пресс-порошку, полученному сушкой распылением керамического шликера разного химического состава и применяемому в производстве керамических облицовочных плиток, под «микроструктурой» понимают структуру отдельных гранул, характеризующуюся размером и упаковкой первичных частиц, а под «макроструктурой» – структуру порошка в целом, определяемую размером и упаковкой гранул [1]. Влияние микроструктуры пресс-порошка сказывается прежде всего на плотности первоначальной засыпки, а также на средней плотности при сжатии небольшим давлением (порядка нескольких МПа). По мере увеличения прессующего давления влияние микроструктуры порошка на среднюю плотность прессовки уменьшается [2]. В то же время, как указано в той же работе, от плотности исходной упаковки порошка зависит

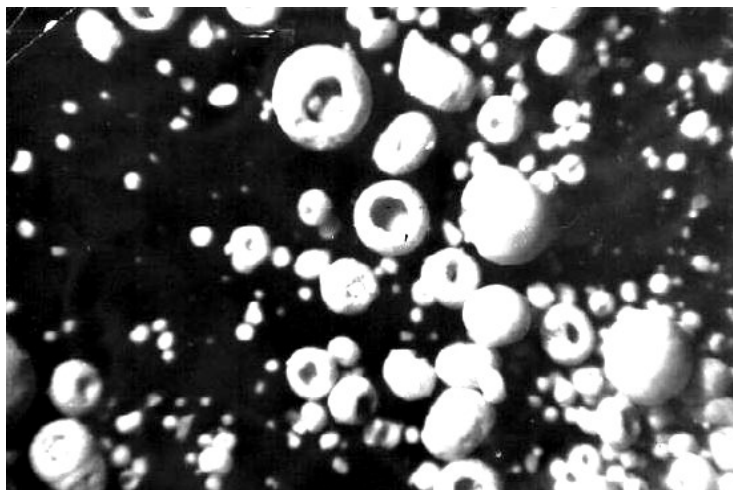
количество заземленного воздуха в порах прессуемого материала, которое при высоких скоростях приложения давления может влиять на величину упругого расширения.

Большое влияние на процесс прессования керамического порошка оказывает его микроструктура, т. е. структура отдельных гранул. Известно, что размеры первичных минеральных частиц, хотя непосредственно и не сказываются на плотности исходной упаковки и начальной стадии уплотнения, однако могут влиять на плотность системы при значительных давлениях прессования. Хорошие результаты при уплотнении показывают порошки из глин с естественным отошителем, а также из молотых непластичных материалов на глиняной связке, которые имеют многофракционный состав с плотной упаковкой первичных частиц [2]. Вместе с тем в этой работе отмечены трудности направленного регулирования размеров первичных минеральных частиц и подбора их оптимальной гранулометрии, связанные, в частности, с выделением и дозировкой компонентов, представленных мельчайшими частицами.

Одним из способов регулирования первичной гранулометрии сырьевой смеси может являться изменение в ее составе количества глинистых составляющих. В работе [3] установлено, что водопоглощение керамических плиток для отделки пола уменьшается с увеличением количества глинистых составляющих и дисперсности сырьевой смеси. Использование этого фактора для регулирования процесса формирования керамических плиток трудноосуществимо, так как количество глинистых компонентов в сырьевой смеси вызывает такие нежелательные явления, как увеличение упругого расширения полуфабриката после снятия давления [2], усадки материала при обжиге, а также влажностного расширения, характеризующего цекоустойчивость и долговечность керамических плиток [4, 5]. С целью улучшения уплотнения керамического порошка и повышения средней плотности полуфабриката авторы работы [6] рекомендуют введение в состав сырьевой смеси талька. Однако нет ясности, как это скажется на свойствах продукции.

Структура гранул и ее влияние на уплотнение пресс-порошка изучались в работе [7]. Выявлена настолько прочная связь между первичными частицами в гранулах, что последние с трудом разрушаются на стадии формирования полуфабриката. О прочности гранул можно судить по графической зависимости плотности полуфабриката от давления. О начале разрушения тела гранул свидетельствует перелом на кривой зависимости относительной плотности прессовки от логарифма давления. Однако при тех значениях давления прессования (15–30 МПа), при которых производится формирование керамических плиток, указанная выше точка перелома вряд ли будет достигнута, так как по данным работы [2] массовое разрушение тела гранул керамических порошков начинается при 250–300 МПа. Тем не менее, как отмечается в последней работе, пористость тела гранул оказывает влияние на процесс уплотнения порошка уже при давлении 15 МПа и выше.

Внешний вид гранул плиточного пресс-порошка, полученного сушкой распылением керамического шликера, при увеличении в 20–30 раз показан на рисунке.



Внешний вид гранул плиточного пресс-порошка

Гранулы пресс-порошка распылительной сушки представляют собой «горшочки» с большой внутренней пустотой, имеющей выход наружу. Для изучения макро- и микроструктуры этих гранул необходимо определить такие параметры, как пористость тела гранулы, ее внутренняя пустотность, и связанные с ними удельные характеристики, что является достаточно сложной, до сих пор не до конца решенной задачей.

Пористость гранул включает в себя пористость тела гранулы и крупные полости, которые придают гранулам горшковидную форму. Наличие крупных полостей в гранулах, согласно гипотезе М. Томана [8], объясняется появлением в капле при сушке отрицательного капиллярного давления, которое влечет за собой продавливание поверхностного слоя и образование полости в грануле.

По косвенным оценкам, плотность тела гранулы составляет $1,72 \text{ г/см}^3$ (плотность абсолютно сухого черепка, отлитого в гипсовую форму), при этом содержание крупных пустот в гранулах в зависимости от их размера и влажности шликера составляет от 2 до 30 %, т. е. плотность гранул колеблется от 1,7 до $1,2 \text{ г/см}^3$, увеличиваясь с уменьшением размера гранул и влажности шликера [9–12]. Однако эти расчетные данные не получили прямого экспериментального подтверждения и должны рассматриваться как ориентировочные. В работе [13] высказывается и рядом экспериментальных данных обосновывается предположение, что образование полостей в гранулах не зависит ни от давления распыления шликера, ни от температуры теплоносителя, а определяется главным образом грансоставом исходного сырья. Для получения частиц горшковидной формы необходимо наличие в исходном сырье более 50 % по массе частиц размером менее 2,5 мкм. Указанное предположение не учитывает влияющие на плотность гранул факторы.

Известный интерес представляет метод изучения структуры гранул с помощью модернизированного санного микротома, использованный в работе [14]. Гранулы в специальной форме заливались твердеющей полупрозрачной смесью, состоящей из коллоксилина, этилового спирта и эфира в соотношении 1 : 2 : 6. После затвердевания смеси гранулы срезались ножом с интервалом 1 мкм. Оптический микроскоп и фотокамера позволяли фиксировать наблюдаемые явления при увеличении в 50–150 раз. Однако

количественных данных, характеризующих структуру гранул, в этой работе не сообщается.

Помимо микроструктуры, определенное влияние на технологические процессы и качество изделий оказывает макроструктура пресс-порошка. В литературе [15, 16] приводятся сведения о том, что зерновой состав порошков должен обеспечивать максимальную плотность первоначальной засыпки. Насколько существенным является это требование, если учесть высокие давления 20–22 МПа, при которых происходит прессование полуфабриката, сопровождающееся разрушением гранул, в указанных работах не сообщается.

Особенности микро- и макроструктуры пресс-порошка, а также его влажность определяют технологические свойства порошка: насыпную плотность, сыпучесть, угол естественного откоса. Установлено, что насыпная плотность с повышением влажности уменьшается, в то время как сыпучесть и угол естественного откоса порошка мало изменяются в интервале влажности 0–10 % и составляют соответственно 40–50 г/с и 20–25° [11, 16]. Причин и закономерностей указанных зависимостей не выявлено.

Поскольку плотность и пористость гранул пресс-порошка оказывает влияние на их свойства, а также плотность полуфабриката и керамических плиток, то разработке экспериментального метода определения пористости гранул должно уделяться достаточное внимание.

В технологии строительных материалов пористость образцов неправильной формы определяют при взвешивании на воздухе и в воде водонасыщенного или парафинированного образца. Эти способы применимы только для образцов, размеры которых позволяют производить индивидуальное взвешивание каждого образца. Керамический пресс-порошок распылительной сушки имеет поперечный размер гранул, равный нескольким десятым миллиметра. Водонасыщение, парафинирование, взвешивание столь малых объемов сопряжено с большими неточностями. Кроме того, объем жидкости, который может удерживаться на поверхности гранулы, особенно в ее впадинах, может быть сравним с объемом жидкости в порах. Для определения пористости таких гранул необходима разработка особого метода, основанного на следующих положениях:

для определения пористости частиц малых размеров (гранул) можно заполнить их поры жидкостью и судить о величине пористости по объему этой жидкости в порах;

если насыщение пор вести путем погружения гранул в жидкость, то отделить жидкость, заполнившую их поры, от жидкости, которая находится в пространстве между гранулами, достаточно трудно. Это можно сделать, если после насыщения пор одной жидкостью ввести в сосуд другую жидкость, с плотностью большей, чем первая. Тогда жидкость с меньшей плотностью, находящаяся между гранулами, всплывет на поверхность жидкости с большей плотностью;

две указанные жидкости не должны растворяться одна в другой;

для лучшего проникновения жидкости с меньшей плотностью в поры гранул их насыщение необходимо вести с вакуумированием.

Осуществление способа, основанного на применении указанных положений, может встретить на практике некоторые затруднения, связанные с наличием в гранулах пор различного вида, например тупиковых и сквозных. Метод будет давать точные результаты, если из тех и других пор жидкость с меньшей плотностью не будет вытесняться.

Жидкость в порах гранулы будет подвергаться действию выталкивающей силы, направленной вверх, которая в случае отсутствия вытеснения должна быть меньше силы, вызывающей движение в капилляре по Пуазейлю, что можно записать так:

$$(\rho_2 - \rho_1) \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} < \frac{32\eta \cdot u_{\phi}}{d^2} + p_0 \quad (1)$$

или

$$(\rho_2 - \rho_1) \cdot \pi \cdot d^2 < 128\eta \cdot u_{\phi} + p_0, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности первой и второй жидкостей; d – диаметр поры; η – вязкость жидкости; u_{ϕ} – скорость движения жидкости в поре при ее вытеснении; p_0 – начальное капиллярное давление, необходимое для того, чтобы в поре началось движение жидкости.

Уравнение (2) показывает, что, если $u_{\phi} = 0$, вытеснения жидкости не будет при условии

$$(\rho_2 - \rho_1) \cdot \pi \cdot d^2 < p_0. \quad (3)$$

Поскольку в тупиковых порах выталкивающая сила близка к нулю, то проникновение жидкости с большей плотностью в тупиковые поры практически невозможно. Проникновение этой жидкости в сквозные вертикальные и наклонные поры гранулы и вытеснение жидкости с меньшей плотностью в случае пор малого диаметра и значительной величины капиллярного давления p_0 также маловероятно. В то же время из большой полости внутри гранулы жидкость с меньшей плотностью будет вытесняться.

В качестве жидкости для насыщения гранул пресс-порошка был выбран керосин, в котором пресс-порошок не распадается. Точность методики определения пористости тела гранул зависит, во-первых, от того, насколько объем вытесненного керосина соответствует объему пор в теле гранулы и, во-вторых, от точного измерения объема вытесненного керосина.

Сравнение значений истинной плотности порошка, определенных при его насыщении в воде и керосине с помощью вакуумирования, показало, что они одинаковы. Следовательно, керосин действительно проникает во все поры гранул, не разрушая их.

При разработке способа определения пористости гранул пресс-порошка были проделаны предварительные опыты с целью выбора жидкости для вытеснения керосина, в которой бы гранулы пресс-порошка не распадались и с плотностью, большей плотности керосина. Гранулы пресс-порошка не распадаются в этиловом спирте, но чистый спирт оказался непригоден для опытов, так как он растворял керосин. Эксперименты показали, что керосин не растворяется в водно-спиртовом растворе. Для определения оптимальной концентрации водно-спиртового раствора готовилось пять проб объемом 25 см^3 каждая с плотностью 0,812; 0,829; 0,842; 0,852 и 0,861 г/см³. Из каждой пробы отмерялись три одинаковые порции по 7 см^3 в трех пробирках емкостью 10 см^3 . Затем в каждую пробирку микробюреткой отмеривалось 3 см^3 керосина. Водно-спиртовой раствор и керосин в каждой пробирке перемешивались взбалтыванием в течение 1 мин, после чего фиксировали объем всплывшего керосина (плотностью $0,79 \text{ г/см}^3$) через 5, 10 и 20 мин.

Результаты этих измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость керосина в спирте

№	Плотность водно-спиртового раствора, г/см ³	Первоначальный объем керосина в колбе, см ³	Среднее значение объема всплывшего керосина после перемешивания смеси в течение, мин			Объем растворенного керосина, см ³
			5	10	20	
1	0,812	3	1,1	1,2	1,2	1,8
2	0,829	3	2,5	2,7	2,7	0,3
3	0,842	3	2,5	2,7	2,8	0,2
4	0,852	3	2,9	2,9	3,0	0
5	0,861	3	2,9	3,0	3,0	0

Таким образом, керосин не растворяется в водно-спиртовом растворе плотностью от 0,852 до 0,861 г/см³ (среднее значение 0,856 г/см³). Поэтому если взять водно-спиртовой раствор плотностью 0,856 г/см³ и залить в насыщенный керосином пресс-порошок, то керосин, находящийся в пустотах между гранулами, всплывет на поверхность, а его место займет водно-спиртовой раствор.

Для точного определения объема вытесненного керосина были изготовлены специальные колбы, поскольку стандартные пикнометры не рассчитаны на точное определение вытесненной жидкости. У пикнометра объемом 100 см³ срезали шейку, вместо которой приваривали отрезок микробюретки длиной 12 см с ценой деления 0,1 см³. Методика определения пористости гранул пресс-порошка заключалась в следующем. В специальную колбу на 100 см³ засыпали 8 г сухого пресс-порошка, который заливали 6 г керосина из того расчета, чтобы поверхность пресс-порошка была покрыта слоем керосина примерно на 5 мм. Затем пикнометр помещали на 20 мин в вакуум-эксикатор для удаления воздуха. После вакуумирования в колбу заливали водно-спиртовой раствор плотностью 0,856 г/см³ до отметки, расположенной на 1–2 см ниже верхнего края горловины колбы. Далее колбу наклоняли и медленно вращали в течение одной минуты, чтобы ускорить всплытие керосина. Придавали пикнометру вертикальное положение и через 5 мин определяли объем всплывшего керосина по делениям на шейке пикнометра.

Пористость тела гранул $\Pi_{\text{тг}}$ в процентах определяли по формуле

$$\Pi_{\text{тг}} = \frac{V_{\text{вк}} - V_{\text{нк}}}{V_{\text{вк}} - V_{\text{нк}} + \frac{G}{\rho_{\text{тг}}}} \cdot 100, \quad (4)$$

где $V_{\text{вк}}$ – объем вливаемого в колбу керосина, см³; $V_{\text{нк}}$ – объем всплывшего керосина, см³; G – масса навески пресс-порошка, г; $\rho_{\text{тг}}$ – истинная плотность тела гранул пресс-порошка, измеряемая в воде пикнометрическим методом, г/см³.

Косвенная проверка разработанной методики определения пористости тела гранул пресс-порошка может заключаться в сравнении этой величины у проб пресс-порошка с

разным средним размером гранул. Из теории процесса сушки распылением следует, что гранулы меньшего размера обладают меньшей пористостью тела [8, 16]. Для подтверждения этого были проделаны следующие эксперименты. На нескольких пробах пресс-порошка путем просеивания через сита 1; 0,5; 0,315; 0,25 и 0,1 мм определяли зерновой состав и пористость тела гранул для разных проб и отдельных фракций. По зерновому составу пробы порошка рассчитывали объемно-поверхностный диаметр гранул, характеризующий их средневзвешенный размер [8, 9]:

$$d_{3,2} = \frac{\sum g_i}{\sum \frac{g_i}{d_i}}, \quad (5)$$

где g_i – массовая доля гранул диаметром d_i , %; d_i – средний размер гранул для остатка порошка на данном сите, мм.

Результаты измерений объемно-поверхностного диаметра гранул пресс-порошка и пористости их тела в различных пробах пресс-порошка (табл. 2) показывают, что имеется определенное соответствие между значениями объемно-поверхностного диаметра гранул пресс-порошка и пористости их тела, т. е. с уменьшением размера гранул пористость их тела снижается. Это соответствует теоретическим положениям и литературным данным.

Таблица 2

Объемно-поверхностный диаметр и пористость тела гранул различных проб и фракций пресс-порошка

Номера проб	1	2	3	4
Объемно-поверхностный диаметр порошка, мм	0,281	0,303	0,298	0,299
Пористость тела гранул, %	29,9	32,9	31,4	32,9
Фракции, мм	1–0,5	0,5–0,315	0,315–0,25	0,25–0,1
Пористость тела гранул, %	33,2	33,0	30,6	25,8

Для дополнительной проверки правильности измерений пористости тела гранул по разработанной методике проба пресс-порошка высушивалась до постоянной массы, помещалась в цилиндрическую форму и подвергалась сжатию под давлением 20 МПа с целью ликвидации внутренних пустот гранул. Степень разрушения гранул проверялась под микроскопом. Затем определялась пористость гранул пресс-порошка в разрушенном и неразрушенном состоянии. В том и другом случае было получено значение пористости 31 %. Следовательно, керосин вытесняется водно-спиртовым раствором из внутренней полости гранул и данным способом определяется пористость именно тела гранулы.

Специальными экспериментами было определено, что для измерения пористости тела гранул пресс-порошка с максимальной погрешностью 5 % необходимо произвести четыре повторных опыта, что и делалось далее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баркова Л.С., Белопольский М.С. Влияние некоторых технологических факторов на плотность обожженных прессованных изделий // *Стекло и керамика*. 1976. № 3. С. 17–21.
2. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. 272 с.
3. Найдис М.Г. Определение водопоглощения плиток для полов при скоростном обжиге // *Стекло и керамика*. 1979. № 11. С. 22–26.
4. Павлов В.Ф., Веричев Е.Н. К вопросу о влажностном расширении облицовочных плиток // Исследования по технологии производства и расширению ассортимента керамических изделий: Труды НИИСтройкерамики. М.: НИИСтройкерамика, 1981. 157 с.
5. Коркин В.И., Солнышкина Т.Н. О влажностном расширении и цекоустойчивости плиток для внутренней облицовки стен // Исследования в области интенсификации технологических процессов, использования новых видов сырья и расширения ассортимента керамических изделий: Труды НИИСтройкерамики. М.: НИИСтройкерамика, 1982. 125 с.
6. Takahashi M., Suzuki S., Kobayashi T., Araki T.J. // *Coc. Mater., Sci, Jap*. 1982. No. 348, pp. 189–195.
7. Мороз Б.И., Кривоносова Т.И., Лучка М.Х. Исследование структуры керамических пресспорошков и процессов взаимодействия их с водой // Строительные материалы, изделия и санитарная техника: Труды НИИСтройкерамики. Вып. 1. М.: НИИСтройкерамика, 1978. 199 с.
8. Томан М. Об образовании и значении горшковидных частиц, получаемых при сушке распылением // *Коллоидный журнал*. 1963. № 6. С. 727–737.
9. Новая технология керамических плиток / Е.Л. Рохваргер [и др.]; под ред. В.И. Добужинского. М.: Стройиздат, 1977. 232 с.
10. Белопольский М.С. Разработка технологии получения керамического пресс-порошка в распылительных сушилках // Труды НИИСтройкерамики. Вып. 27. М.: НИИСтройкерамика, 1967. 159 с.
11. Белопольский М.С. Гранулометрический состав и влажность порошка, получаемого при механическом распылении шликера // *Стекло и керамика*. 1966. № 2. С. 25–30.
12. Белопольский М.С. Сушка керамических суспензий в распылительных сушилках. М.: Стройиздат, 1972. 125 с.
13. Бильдюкевич В.Л., Мелешко В.Ю., Туровский Л.Н. Формообразование частиц при распылительной сушке керамических шликеров // *Стекло и керамика*. 1977. № 11. С. 30–31.
14. Polyakov A.A. Quality control of press-powders for engineering ceramics // *Glass Ceram*. 1982. No. 39, pp.194–196.
15. Melzer D. Die Bedeutung einiger verfahrenstechnischer Parameter bei Anwendung der isostatischen Prebtechnik // *Silikattechnik*. 1980. № 3, pp. 105–108.
16. Кондрашев Ф.В., Мишулович Л.Я., Павлов В.Ф. Производство керамических плиток для полов. М.: Стройиздат, 1971. 181 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

БЕЛОВ Владимир Владимирович – советник РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Белов В.В. Связь капиллярного сцепления со структурой и формовочными свойствами керамических пресс-порошков. Часть 1. Разработка методики оценки параметров макроструктуры пресс-порошков // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2026. № 1 (29). С. 77–85.

**CONNECTION OF CAPILLARY ADHESION WITH STRUCTURE
AND MOLDING PROPERTIES OF CERAMIC PRESS POWDERS.
PART 1. DEVELOPMENT OF EVALUATION METHODOLOGY
PARAMETERS OF MACROSTRUCTURE OF PRESS POWDERS**

V.V. Belov

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. To study the macrostructure and microstructure of ceramic press powders, it is necessary to determine such parameters as the porosity of the granule body, its internal voidage and the specific characteristics associated with them, which is a rather complex problem that has not yet been fully solved. Peculiarities of micro- and macrostructure of press powder, as well as its humidity, on which value of capillary autohesion in powder depends, determine technological and moulding properties of press powder: bulk density, flowability, angle of natural slope, compactibility of moulding mixture under pressure in process of pressing. Since the density and porosity and other characteristics of the macrostructure of the granules of the press powder have the main influence on their properties, the density of the semi-finished product and ceramic tiles, special attention is paid to the development of an experimental method for determining the porosity of granules in this work.

Keywords: ceramic press powder, density and porosity, pellet porosity method.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

BELOV Vladimir Vladimirovich – Adviser of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Belov V.V. Connection of capillary adhesion with structure and molding properties of ceramic press powders. Part 1. Development of evaluation methodology parameters of macrostructure of press powders // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2026. No. 1 (29), pp. 77–85.