

ШНИРУК ОЛЕГКПІ ім. Ігоря Сікорського
<https://orcid.org/0000-0001-7840-6201>
e-mail: shnyruk@gmail.com**МЕЛЬНИК ЛЮБОВ**КПІ ім. Ігоря Сікорського
<https://orcid.org/0000-0001-5139-3105>
e-mail: luba_xtkm@ukr.net**ЧЕРНЯК ЛЕВ**КПІ ім. Ігоря Сікорського
<https://orcid.org/0000-0001-8479-0545>
e-mail: lpchernyak@ukr.net

АСПЕКТИ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВУЛКАНІЧНИХ ПОРІД

Наведено результати досліджень по отриманню композитів на основі гранично опіснених мас. Об'єктами досліджень були обрані композиції різновидів вулканічних порід, що виконували функцію армуючих, а рідке скло – функцію зв'язуючого – матриці. Зразки композитів виготовляли напівсухим пресуванням із наступним структурним зміцненням – випалом при тривалому та швидкісних режимах. Методика роботи включала комплекс хімічного, рентгенофазового аналізів силікатних матеріалів і стандартизованих тестувань кераміки та композитів. Показано особливості складу відсівів видобутку природного цеоліту та андезиту та їх характеристик при випалі. Встановлено ефективність використання композиції різновидів вулканічних порід для регулювання фізико-механічних показників, в тому числі мінімізації усадки як фактору деформаційної стійкості виробів.

Ключові слова: композит, кераміка, породи вулканічні, склад, випал, властивості.

SHNYRUK OLEG, MELNYK LIUBOV, CHERNYAK LEV
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

ASPECTS OF DEFORMATION RESISTANCE OF COMPOSITES BASED ON VOLCANIC ROCKS

The uneven flow of deformation processes in the volume of products leads to distortion defects, technological losses and a decrease in quality. This especially applies to the manufacture of complex-shaped and flat products, the geometric parameters of which are characterized by a significant preponderance of the surface area over the thickness. A promising direction for minimizing shrinkage and the degree of deformation is the use of composites based on finitely described masses, which became the subject of research in this paper. Compositions of various types of volcanic rocks were chosen as objects of research, which performed the function of reinforcing, and liquid glass - the function of binding matrix. Samples of composites were made from mixtures having the same type and quantitative content of binder and the same granulometric composition of volcanic rocks (wt. %): fraction 3÷2 mm – 10; 2÷1 mm – 10; 1÷0.5 mm – 25, 0.5÷0.2 mm – 25, < 0.2 mm – 20. Composite samples were produced by semi-dry pressing followed by structural strengthening - firing in long-term and high-speed modes. The work methodology included a set of chemical and X-ray analysis of silicate materials and standardized testing of ceramics and composites. Features of the composition and characteristics of composites based on screenings of natural zeolite and andesite extraction during firing are shown. The effectiveness of using the composition of varieties of volcanic rocks for the regulation of physical and mechanical parameters – minimization of shrinkage as a factor of deformation flow of products during heat treatment, including in an industrial roller kiln at a maximum temperature of 1125 °C, has been established. The relationship between the differences in indicators of physical and mechanical properties of composites and the results of their structure analysis is shown. This is manifested in the peculiarities of the qualitative composition and degree of development of crystalline phases and glass phase, in the change in the ratio of the number of open and closed pores.

Keywords: composite, ceramics, volcanic rocks, composition, firing, properties.

Вступ – постановка проблеми

Збільшення виробництва та споживання композиційних матеріалів різного функціонального призначення, в тому числі керамічних, в світі та Україні посилює ринкову конкуренцію з відповідним підвищенням вимог до якості виробів, серед характеристик якої вагоме місце займає ступінь деформації [1–3].

Загалом, деформаційні процеси є невід'ємною частиною структуроутворення при формуванні та термічній обробці кераміки [4, 5], проте нерівномірне протікання цих процесів в об'ємі виробів призводить до дефектів викривлення, технологічних втрат та зменшення якості. Особливо це стосується виготовлення виробів складної форми та плоских, геометричні параметри яких характеризуються значним превалюванням площі поверхні над товщиною [6, 7].

Аналіз досліджень та публікацій

Аналіз відомих досліджень та досвіду виробництва дозволяє визначити основні фактори деформації кераміки в технологічних процесах (рис. 1).

В цьому зв'язку одним із перспективних напрямків мінімізації усадки та ступеню деформації є використання керамічних композитів на основі гранично опіснених мас [8, 9], в напрямку чого виконана подана робота.

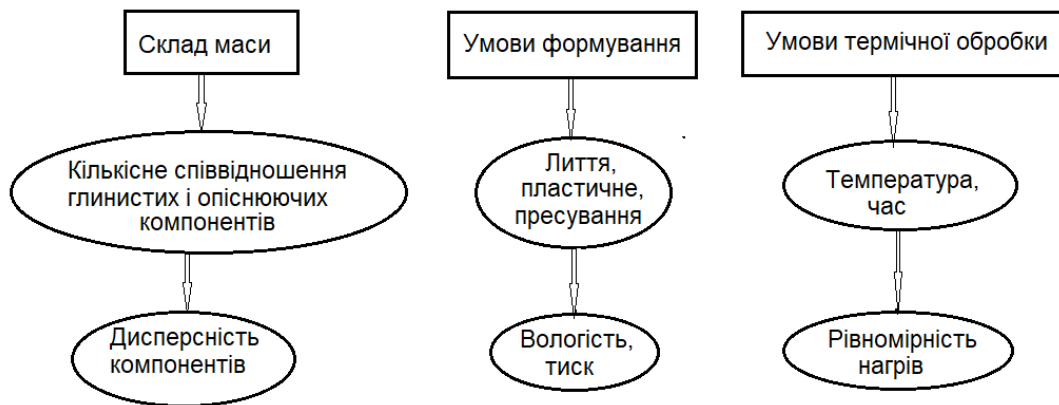


Рис. 1. Фактори деформації кераміки

Формулювання мети дослідження

Метою даного дослідження став пошук способу мінімізації усадки композитів як фактору їх деформаційної стійкості при використанні попутних продуктів видобутку вулканічних порід як наповнювачів.

Виклад основного матеріалу

Для досягнення поставленої мети використовували сучасні фізико-хімічні методи аналізу та стандартизовані випробування властивостей матеріалів [10–12].

Рентгенофазовий аналіз матеріалів проводився із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-0 з наступним, розшифруванням фазового складу на базі даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Зразки виробів з досліджуваних композицій виготовляли напівсухим пресуванням сумішей, що мають однакове за типом і кількісним вмістом зв'язуюче та однаковий гранулометричний склад вулканічних порід (мас. %): фракція $3 \div 2$ мм – 10; $2 \div 1$ мм – 10; $1 \div 0,5$ мм – 25, $0,5 \div 0,2$ мм – 25, $< 0,2$ мм – 20. Наступне структурне зміцнення проводили при випалі в муфельній печі в інтервалі максимальних температур 800–1100 °С протягом 15 годин та в промислових роликівих печах при максимальній температурі 1125 °С протягом 55 хв. При цьому однаковий ступінь термічної обробки зразків, показники яких порівнювались, забезпечувався їх одночасним спільним випалом.

Об'єктом дослідження стали композиційні матеріали на основі відсівів видобутку порід вулканічного походження [13,14] – андезиту та цеоліту родовищ Закарпаття з добавкою рідкого скла як зв'язуючого.

Обидві проби відсівів відносяться до непластичних матеріалів, проте мають суттєву різницю у хіміко-мінералогічному складі.

Щодо хімічного складу (табл. 1) андезит характеризується переважним вмістом оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, підвищеним вмістом оксидів заліза та лужноземельних $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Цеоліт за хімічним складом відрізняється від андезиту більшим вмістом діоксиду кремнію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$, меншою кількістю оксидів заліза та лужноземельних.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11
Цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94

За мінералогічним складом андезит і цеоліт характеризуються переважним розвитком кристалічних фаз. Проте в пробі природного цеоліту основні кристалічні фази являють систему клиноптилоліт – кварц – польові шпати, у випадку андезиту – систему олигоклаз (андезин) – авгіт – магнетит з домішками рогової обманки та біотиту.

Відповідно до мети роботи склад досліджуваних композитів (табл. 2) відзначався високою концентрацією наповнювачів у вигляді окремих вулканічних порід (проби А, Z) та їх суміші (проба у7).

Таблиця 2

Склад досліджуваних композитів

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		
	цеоліт	андезит	рідке скло, (понад 100 %)
Z	100	-	15
A	-	100	15
у7	50	50	15

Аналіз отриманих експериментальних даних показав суттєві відмінності фізико-механічних показників зразків досліджуваних композитів при термічній обробці (рис. 2, 3).

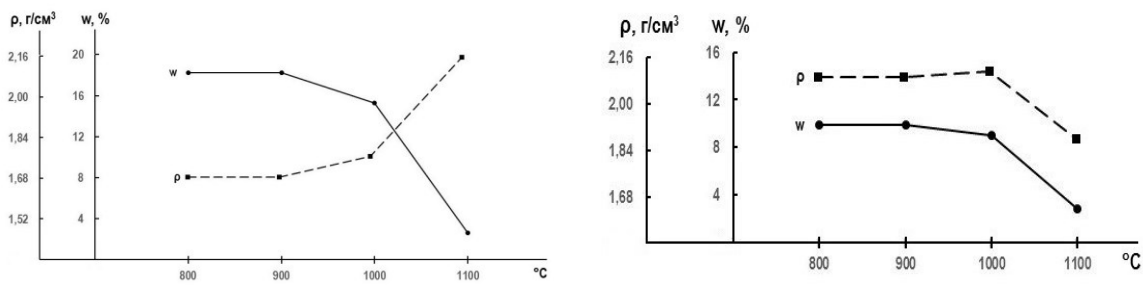


Рис. 2. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) композитів на основі цеоліту (1) та андезиту (2) від максимальної температури випалу

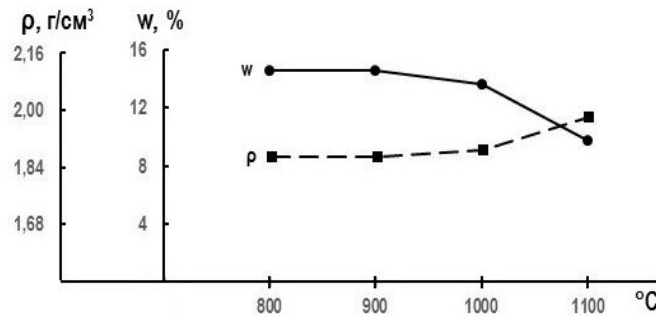


Рис. 3. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) матеріалу на основі композиції у7 від максимальної температури випалу

Встановлено, що при термічній обробці зразки композитів характеризуються відмінностями у кінетиці спікання та відповідних значеннях фізико-механічних показників.

Так, зразки проби Z після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C характеризуються водопоглинанням 18,2-15,3 мас.% та густиною 1,69-1,77 г/см³, при випалі на 1100 °C – зменшенням водопоглинання до 2,6 мас.%, зростанням густини до 2,16 г/см³.

Зразки проби A після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C характеризуються водопоглинанням 9,9-9,0 мас.% та густиною 2,09-2,11 г/см³, при випалі на 1100 °C – зменшенням густини до 1,88 г/см³, що вказує на спучування.

Зразки проби у7 після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C характеризуються водопоглинанням 14,6-13,6 мас.%, густиною 1,87-1,89 г/см³, при випалі на 1100 °C – зменшенням водопоглинання до 9,8 мас.% та зростанням густини до 1,98 г/см³.

З погляду на мету даного дослідження важливими є характеристики зміни розмірів – усадки зразків композитів при термічній обробці (рис. 4).

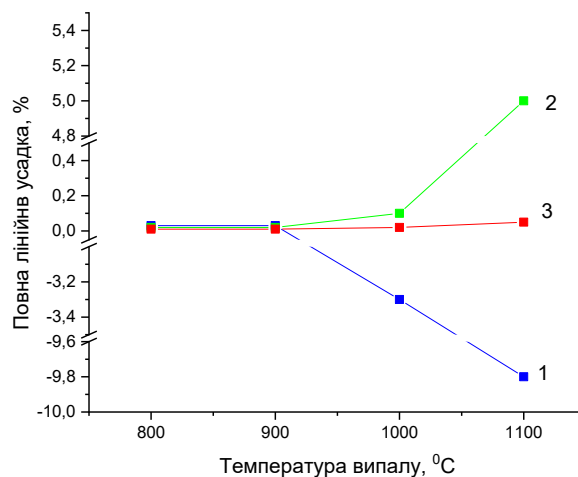


Рис. 4. Залежність усадки зразків композитів від максимальної температури випалу

Очевидно, що кінетика усадки зразків досліджуваних композитів з гранично описаних мас на основі цеоліту та андезиту корелюється із показаними вище особливостями спікання та має суттєві відмінності. Для обох проб відзначається вкрай низький рівень усадки 0,05-0,1 % в інтервалі максимальних температур випалу 800-900 °С. Проте при подальшому збільшенні температури до 1000-1100 °С зразки на основі цеоліту характеризуються усадкою 3,3-9,8 %, а зразки на основі андезиту при температурі 1100 °С збільшують розміри на 5,0 %.

При застосуванні композиції різновидів вулканічних порід у7 досягається мінімізація усадки в інтервалі максимальних температур випалу 800-1100 °С.

При застосуванні термічної обробки за швидкісним режимом – протягом 55 хв з максимальною температурою 1125 °С зразки композитів суттєво відрізняються за фізико-механічними показниками (табл. 3).

Таблиця 3

Властивості композитів при швидкісному випалі

Код зраз	Усадка, l, %	Водопоглинання, w, %	Середня густина, ρ, г/см ³	Істинна густина, γ, г/см ³
Z	- 6,20	6,8	1,88	2,44
A	+ 6,90	11,2	1,78	2,54
у7	- 0,01	9,7	1,87	2,49

При цьому щодо деформаційної стійкості зразки проби Z на основі цеоліту відзначаються спіканням та усадкою 6,2 %, а зразки проби A на основі андезиту характеризуються спучуванням та збільшенням розмірів на 6,9 %. Застосування суміші відсівів цеоліту та андезиту у пробі у7 призводить до оптимізації ступеню спікання та мінімізації усадки з відповідним підвищенням деформаційної стійкості зразків композиту.

Вказані відмінності показників фізико-механічних властивостей композитів пов'язуються з результатами аналізу їх структури (рис. 5-7).

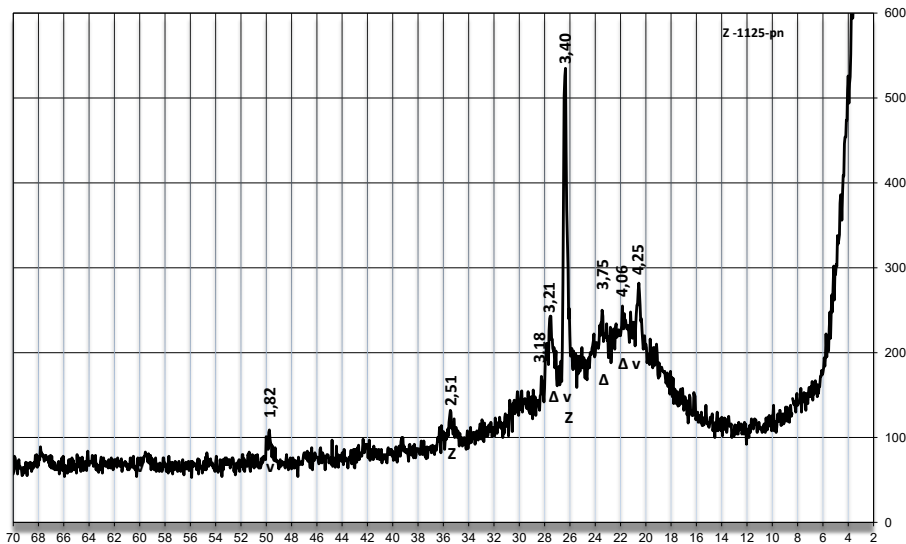


Рис. 5. Дифрактограм зразка Z (1125 °С)

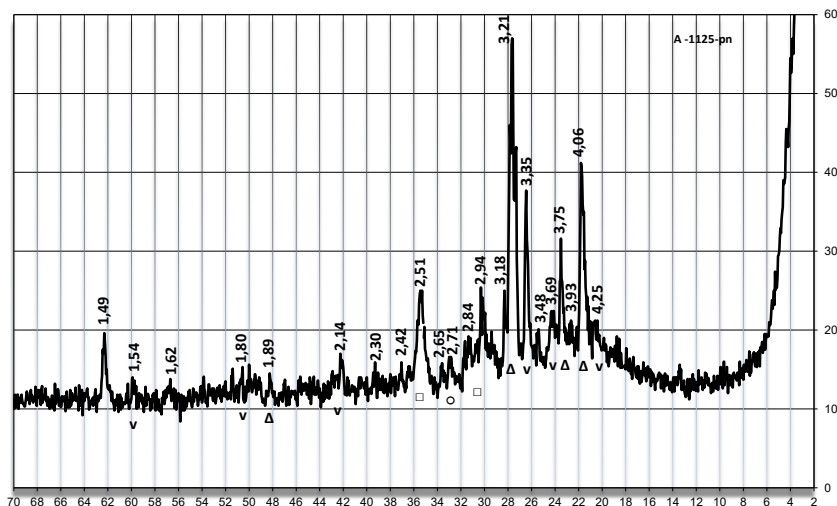


Рис. 6. Дифрактограм зразка A (1125 °С)

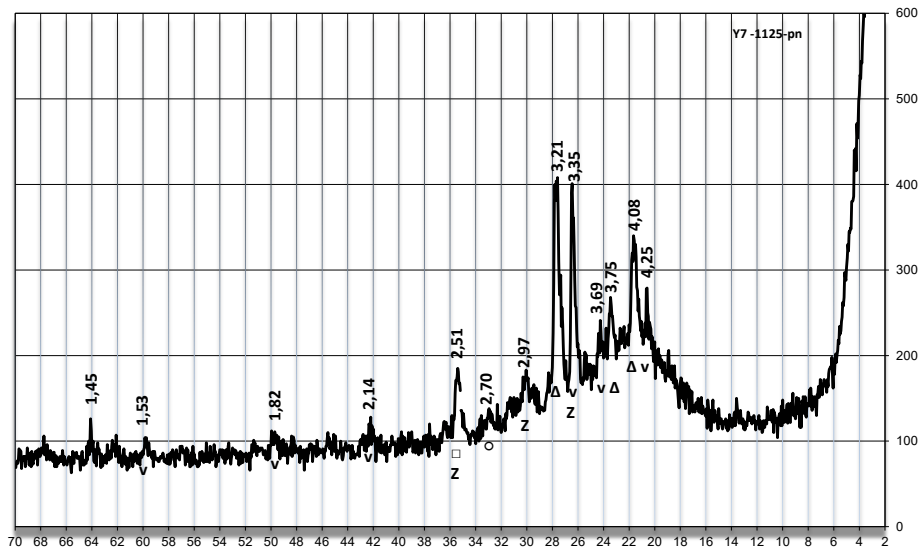


Рис. 7. Дифрактограм зразка у7 (1125 °С)

Так, за даними рентгенофазового аналізу проба у7 відрізняється від проб Z, А якісним фазовим складом, кількісним співвідношенням кристалічних фаз та ступенем розвитку склофазу. При цьому проба у7 суттєво перевищує пробу А за ступенем розвитку скло фази (за площею дифузного гало).

Поряд із вказаними особливостями фазового складу зразки композиту у7 відрізняються характеристиками порової структури (табл. 4).

Таблиця 4

Пористість зразків композитів

Код проби	Пористість по видам, %			Кількісне співвідношення, Рв / Рз
	відкрита, Рв	закрита, Рз	загальна, Р	
Z	12,87	10,08	22,95	1,3
A	20,02	9,90	29,92	2,0
у7	18,14	6,76	24,90	2,7

Очевидно, що зразки у7 у порівнянні зі зразками Z при дещо більшій (в 1,1 рази) загальній пористості відзначаються значним збільшенням кількісного співвідношення відкритих та закритих пор – від 1,3 до 2,7 раз, а у порівнянні зі зразками А при зменшенні (в 1,2 рази) загальній пористості відзначаються збільшенням кількісного співвідношення Рв / Рз від 2,0 до 2,7 раз

Висновки

1. Отримані результати досліджень та тестувань підтверджують доцільність використання гранично опіснених мас для отримання композитів з підвищеною деформаційною стійкістю при термічній обробці.
2. Як армуючі компоненти композитів із гранично опіснених мас можливо використовувати різновиди відсівів вулканічних порід як попутні продукти їх видобутку.
3. Показано зв'язок ступеня термічної обробки зразків композитів із змінами їх розміру – усадкою як фактором деформаційної стійкості при швидкісному випаді.
4. Встановлено можливість мінімізації усадки та підвищення деформаційної стійкості композитів при використанні суміші вулканічних порід різного генезису за рахунок регулювання фазового складу та характеристик порової структури.

Література

1. Boch F., Niepce J.-C. Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications. John Wiley & Sons, 2010. 573 p.
2. King A.G. Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology). 1st ed. William Andrew, 2003. 533 p.
3. Andreev D.V., Zakharov A.L. Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review). *Refractories and Industrial Ceramics*. 2009. Vol. 50, № 4. P. 298-303. <https://doi.org/10.1007/s11148-009-9191-y>.
4. Структуроутворення в дисперсіях шаруватих силікатів / Круглицький М.М. [та ін.] ; під ред. Ничипоренко С.П. Київ : Наукова думка, 1978. – 187 с.
5. Левандовська Н.Ф. Технологія та структуроутворення будівельної кераміки / Н.Ф. Левандовська, Л.П. Черняк // Кераміка: наука і життя. – 2008. – № 2. – С. 10-18.
6. Мельник Л.І. Керамічний композит на основі вулканічних порід / Л.І. Мельник, Л.П. Черняк, В.М. Пахомова, О.М. Шнирук // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського.

Серія: Технічні науки. – 2023. – Т. 34(73), № 2. – С. 52-57. – Режим доступу : <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>

7. Sighinolfi D. Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. *Industrial Ceramics*. 2010. Vol. 30, № 3. P. 187-19.

8. Страшненко С.В. Хімічно стійка кераміка з гранично опіснених мас / С.В. Страшненко, Л.П. Черняк // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2004. – № 34. – С. 157-165.

9. Черняк Л.П. Підвищення деформаційної стійкості при випалі керамічних труб / Л.П. Черняк, С.В. Страшненко // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2007. – № 25. – С. 117-121.

10. Edgell G. J. *The Testing of Ceramics in Construction*. Dunbeath: Whittles, 2005. 278 p.

11. Пахомова В.М. Виготовлення та тестування композитів з різновидами мінеральних зв'язуючих і наповнювачів: лабораторний практикум / В.М. Пахомова, Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк. – К. : ВПІ ВПК «Політехніка», 2019. – 67 с.

12. Ribeiro A.C.F., Santos C.I.A.V., Zaikov G.E. *Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods*. Apple Academic Press, 2016. 302 p.

13. Мельник Л.І. Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів / Л.І. Мельник, Л.П. Черняк, В.А. Свідерський В // Вісник Хмельницького національного університету. – 2022. – Т. 305, № 1. – С. 14-19. – Режим доступу : <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>.

14. Білоусов О.Ю. Пориста кераміка на основі відсівів андезиту / О.Ю. Білоусов, Л.П. Черняк, О.М. Шнирук // *Modern scientific researches*. – 2020. – Vol. 12, № 1. – P. 12-17. <https://doi.org/10.30889/2523-4692.2020-12-01-001>.

References

1. Boch F., Niepce J.-C. *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2010. 573 p.
2. King A.G. *Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology)*. 1st ed. William Andrew, 2003. 533 p.
3. Andreev D.V., Zakharov A.L. Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review). *Refractories and Industrial Ceramics*. 2009. Vol. 50, № 4. P. 298-303. <https://doi.org/10.1007/s11148-009-9191-y>.
4. *Strukturoutvorennia v dyspersiiahk sharuvatykh sylikatyv / Kruhlytskyi M.M.* [ta in.]; pid red. Nychyporenko С.Р. Kyiv : Naukova dumka, 1978. – 187 s.
5. Levandovska N.F. *Tekhnolohiia ta strukturoutvorennia budivelnoi keramiky / N.F. Levandovska, L.P. Cherniak // Keramika: nauka i zhyttia*. – 2008. – № 2. – S. 10-18.
6. Melnyk L.I. *Keramichnyi kompozyt na osnovi vulkanichnykh porid / L.I. Melnyk, L.P. Cherniak, V.M. Pakhomova, O.M. Shnyruk // Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V.I. Vernadskoho. Serii: Tekhnichni nauky*. – 2023. – Т. 34(73), № 2. – С. 52-57. – Rezhym dostupu : <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>
7. Sighinolfi D. Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. *Industrial Ceramics*. 2010. Vol. 30, № 3. P. 187-19.
8. Strashnenko S.V. *Khimichno stiika keramika z hranychno opisnennykh mas / S.V. Strashnenko, L.P. Cherniak // Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu “KhPI”: Khimii, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. – 2004. – № 34. – С. 157-165.
9. Cherniak L.P. *Pidvyshchennia deformatsiinoi stiikosti pry vypali keramichnykh trub / L.P. Cherniak, S.V. Strashnenko // Budivelni materialy, vyrobny ta sanitarna tekhnika*. – 2007. – № 25. – С. 117-121.
10. Edgell G. J. *The Testing of Ceramics in Construction*. Dunbeath: Whittles, 2005. 278 p.
11. Pakhomova V.M. *Vyhotovlennia ta testuvannia kompozytiv z riznovydamy mineralnykh zviazuiuchykh i napovniuvachiv: laboratornyi praktykum / V.M. Pakhomova, N.O. Dorohan, L.P. Cherniak*. – К. : VPI VPK «Politekhnika», 2019. – 67 s.
12. Ribeiro A.C.F., Santos C.I.A.V., Zaikov G.E. *Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods*. Apple Academic Press, 2016. 302 p.
13. Melnyk L.I. *Osoblyvosti vulkanichnykh porid yak materialiv dlia polimernykh kompozytiv / L.I. Melnyk, L.P. Cherniak, V.A. Sviderskyi V // Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*. – 2022. – Т. 305, № 1. – С. 14-19. – Rezhym dostupu : <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>.
14. Bilousov O.Iu. *Porysta keramika na osnovi vidsiviv andezytu / O.Iu. Bilousov, L.P. Cherniak, O.M. Shnyruk // Modern scientific researches*. – 2020. – Vol. 12, № 1. – P. 12-17. <https://doi.org/10.30889/2523-4692.2020-12-01-001>.