

**Список литературы:** 1. *Надутый В.П.* Определение влияния формы частицы на распределение сил при измельчении в конусной валковой мельнице / *В.П. Надутый, В.А. Остапенко, В.А. Сухарев* // Научный вестник НГУ. – 2009. – Вып. 4.– С. 27 – 32. 2. *Надутый В.П.* Распределение сил при измельчении частицы горной массы в конусной валковой мельнице с учетом сил трения / *В.П. Надутый, Остапенко В.А., Сухарев В.В.* // Зб. наук. праць Полтавського НГУ. – 2009. – С. 44 – 53. 3. *Надутый В.П.* Оценка распределения сил при заземлении измельчаемой частицы в конусной валковой мельнице / *В.П. Надутый, Остапенко В.А., Сухарев В.В.* // Сб. науч. тр. НГУ. – 2009. – Вып. № 32.– С. 45 – 51.

УДК 666.97:620.193

***И.Ю. ШУТЕЕВА, М.И. РЫЩЕНКО***, докт. техн. наук,  
***Г.Д. СЕМЧЕНКО***, докт. техн. наук, ***Л.В. РУДЕНКО***, НТУ «ХПИ

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ ПО ГРАФИТУ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВАНИЯ В АРГОНЕ**

Представлені переваги використання золь-гель композицій, в основі яких є модифікований елементорганічною речовиною порошок електрокорунду, для формування щільного шару між графітовою підложкою та покриттям, фазовий склад якого залежить від температури обробки в аргоні.

The advantages of sol-gel compositions based on a modified with element organic substance electrocorundum powder, to form a dense interlayer, the phase composition of which depends on the treatment temperature in argon, have been shown in this work.

Взаимодействие корунда с аморфным  $\text{SiO}_2$ , входящим в состав золь-гель композиций, физико-химические процессы, происходящие при термообработке смесей корунда и вышеупомянутых композиций, представляют определенный научный интерес [1 – 8]. Термодеструкция золь-гель композиций влияет на разупрочнение и спекание самотвердеющих масс, их высокая смачивающая способность дает возможность равномерно распределить эти композиции тонким слоем по поверхности электрокорунда, как модифицированного, так и не модифицированного элементоорганическим веществом. В процессе поликонденсации полиэтоксисиланов [1] вокруг зерен электрокорунда происходит образование сетчатого каркаса из полисилоксановых связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . В дефектах структуры и на поверхности зерен есть зародыши кристаллов муллита и  $\beta\text{-SiC}$ , образовавшихся в результате процесса механохимического синтеза. Их рост при термообработке обеспечивает высокие прочностные характеристики покрытиям и отлитым из масс образцов образцам.

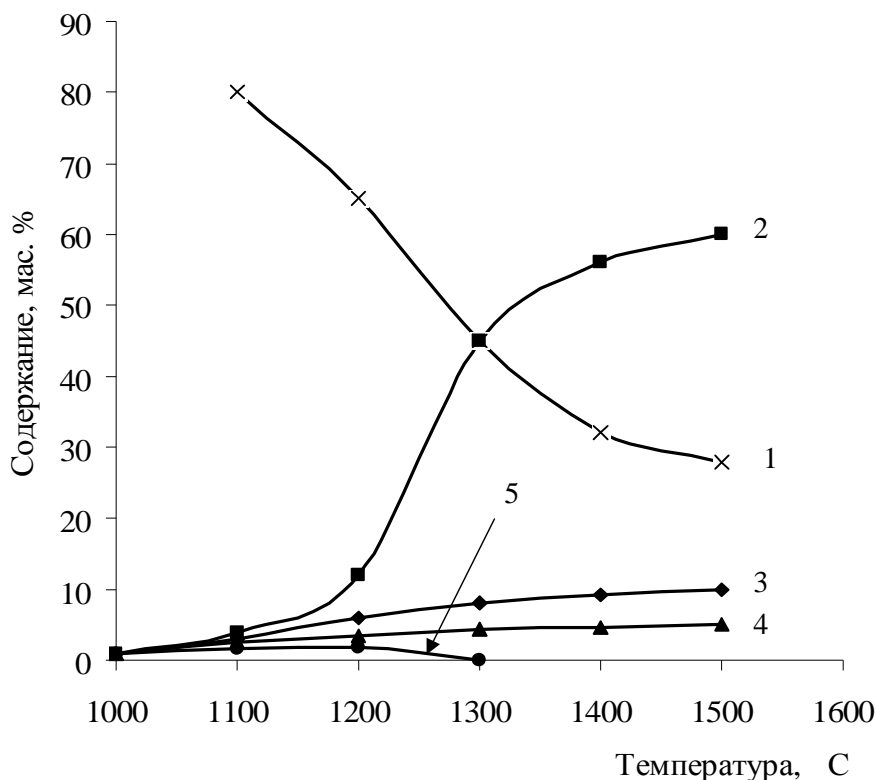
Более высокие показатели прочности отливок обеспечивают золь-гель композиции стехиометрического состава. В связи с тем, что превращения гелей при термообработке сопровождаются большой потерей массы в интервале температур от 20 до 500 °С, при термообработке покрытий использовали замедленные режимы сушки покрытий. Так как обмазки состоят из смесей тонкомолотого электрокорунда с золь-гель композициями, то процессы термодеструкции гелей в них сдвигаются в область более высоких температур как при нагревании на воздухе, так и при термообработке в среде аргона.

Разложение продуктов гидролиза ЭТС-32/80 при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом при температуре 360 °С в воздушной среде и при 360 °С в среде аргона. Причем процессы при этой температуре сопровождаются большими потерями массы, что позволяет сделать вывод о том, что термодеструкцию золь-гель композиций обмазок сначала надо осуществлять на воздухе, чтобы при температурах до 180 – 200 °С удалялись вода и спирт, а термодеструкцию полиорганосилоксанов проводить в среде аргона. При больших скоростях нагрева образуются клатраты этоксигрупп ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) в кристобалитовом каркасе, что должно гарантировать создание радикалов ( $-\text{CH}_3$ ), которые являются источником углерода для синтеза SiC в покрытиях [2].

При взаимодействии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и аморфного  $\text{SiO}_2$  геля синтезируется муллит. Исследования фазового состава смесей обмазок для покрытий методом РФА и петрографически показали, что муллит наблюдается при всех температурах термообработки смесей модифицированного наполнителя с золь-гель композициями. При температуре 1100 °С в количестве 3 – 4 % муллит наблюдается как в промежуточном, так и в основном слое покрытия. Далее с увеличением температуры фазовый состав изменяется в промежуточном слое и в основном составе покрытия по-разному. В промежуточном слое, образованном из массы электрокорунда, модифицированного ТЭОС, и золь-гель композиции ЭТС 32/80, пропитанной после сушки еще и раствором золя ЭТС 32/80, наблюдается интенсификация муллитообразования. Количество муллита с температурой растет резко: при температуре 1300 °С количество муллита составляет приблизительно 40 %, при 1500 °С доходит до 60 % (рис. 1).

При этом количество расплава растет незначительно: с 3 – 4 до 5 – 6 % при сохранении  $\beta$ -SiC в количестве около 5 %. Важно отметить, что при температуре 1100 °С в массах наблюдается еще около 2 %  $\beta$ -кристобалита, при 1300 °С – его уже нет. В промежуточном слое с увеличением температу-

ры наблюдается снижение количества корунда с 76 % (при 1100 °С) до 29 % (при 1500 °С), появляется плотно спеченный сросток корундовых зерен, проросший муллитовыми новообразованиями в виде частиц 5 – 8 мкм и нитевидными кристаллами размером от 8 – 15 мкм до 25 мкм. Количество расплава начинает возрастать при температурах выше 1500 °С.



1 – корунд, 2 – муллит, 3 – расплав, 4 – β-SiC, 5 – β-кристобалит

Рис. 1. Зависимость фазового состава промежуточного слоя покрытия С-3 от температуры термообработки в аргоне

Фазовый состав основного покрытия (состоящего из нескольких слоев) представлен корундом, муллитом, расплавом и β-SiC (рис. 2).

С увеличением температуры содержание корунда в основном слое уменьшается с 83 % (при 1100 °С) до 66 % (при 1600 °С), при этом количество расплава возрастает с 4 до 8 %. Количество β-SiC постоянно при температурах 1100 – 1500 °С и только при 1600 °С возрастает на 0,5 – 1 %. Количество муллита возрастает с 6 до 15 % при возрастании температуры термообработки с 1300 до 1600 °С. В основном составе покрытия не отмечено присутствия кристаллов β-кристобалита, он входит, вероятно, в криптокристаллическое вещество. Но РФА указывает на присутствие α – кварца и стишовита при более высоких температурах. Присутствие SiO<sub>2</sub> в различных полиморф-

ных формах может оказывать влияние на увеличение расплава в покрытии и утончение слоя покрытия, что может вызвать появление «мушек» в случае образования газов CO и CO<sub>2</sub> при окислении графитовой подложки.

Механохимическая активация корундового наполнителя покрытий С-3 и использование ультрадисперсного аморфного высокоактивного кремнезема, образующего расплав при термообработке смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и золь-гель композиций при температуре 1100 °С, способствует интенсификации спекания корундовой матрицы покрытий в процессе термообработки до службы и при температурах эксплуатации. На поверхности графитовых образцов создается плотный промежуточный слой, препятствующий переходу углерода из подложки в покрытие и его выгоранию. Контакт покрытия с графитовой подложкой после испытаний настолько прочен, что при попытке механически отделить покрытие от графита, покрытие удаляется с кусками графитовой подложки.

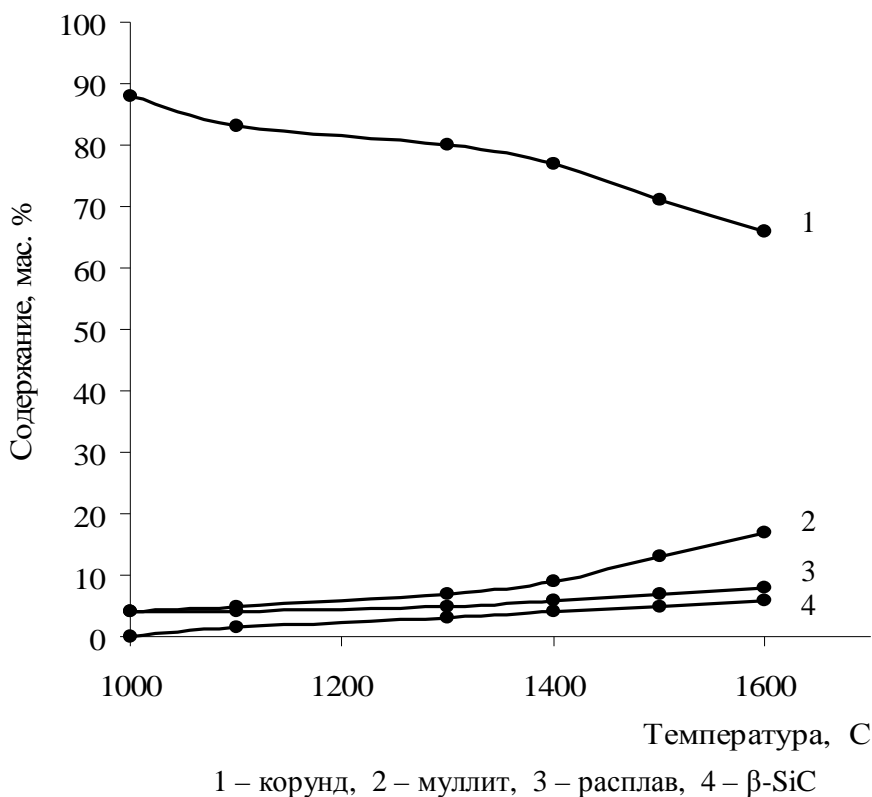
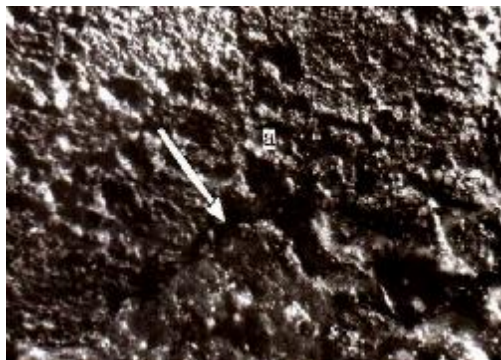


Рис. 2. Зависимость фазового состава масс для основного слоя покрытия С-3 от температуры термообработки в аргоне

На рис. 3 показан общий вид поверхности графитовой подложки после снятия покрытия ударом и строение открытого контакта. Покрытие глубоко

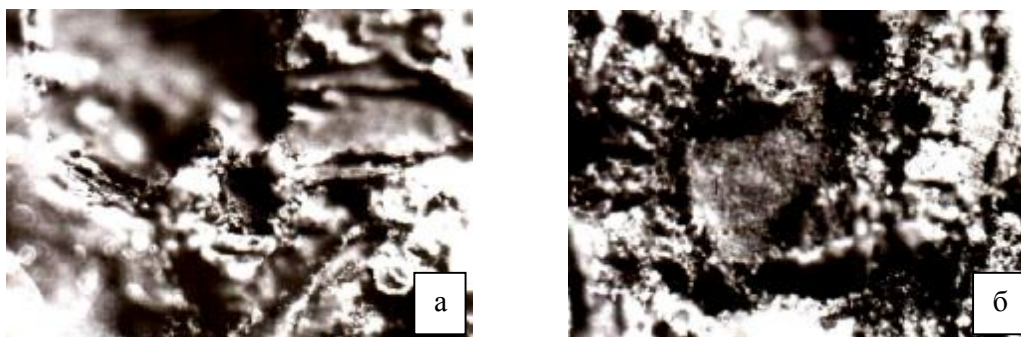
проникает в структурные дефекты графитового образца, которые заполняются синтезирующимися новообразованиями  $\beta$ -SiC и муллита.

На рис. 4 показано, что продиффундировавшая масса покрытия матового цвета покрывает чешуйки графита подложки и находится в порах между ними. В покрытии видны мелкие кристаллы новообразований.



а – графитовая подложка; → – дефект структуры подложки.  
Свет отраженный. Увеличение 3600.

Рис. 3. Поверхность графитовой подложки



а – деталь структуры графитовой подложки с новообразованиями в покрытии;  
б – вскрытый контакт покрытия. Свет отраженный. Увеличение 3600.

Рис. 4. Структура контактного слоя

**Список литературы:** 1. Колесниченко Л.П. Термографическое исследование этилсиликатных связей и их смесей с корундом / [Л.П. Колесниченко, Г.Д. Семченко, О.Б. Скородумова, И.Ю. Шутеева] // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: Всесоюз. конф., 22 – 24 октября 1986 г.: тез. докл. – Москва, 1986. – С. 35. 2. Семченко Г.Д. Образование клатратных и кластерных соединений в гелях алкоксида кремния / Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, С.М. Логвинков // Кластерные материалы: Всесоюз. науч.-техн. конф., 20 – 22 мая 1991 г.: тез. докл. – Ижевск, 1991. – С. 61. 3. Семченко Г.Д. Влияние среды при термообработке на деструкцию этилсиликатных гелей и образование твердой фазы / Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, Н.В. Яшиши // Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде: Всесоюз. науч.-техн. конф., 22 – 27 мая 1991 г.: тез. докл. – Владивосток, 1991. – С. 102. 4. Семченко Г.Д. Процессы превращения золь-гельных композиций на основе алкоксида кремния при нагревании / [Г.Д. Семченко, Н.В. Яшиши, Е.Е. Старолат, Д.Д. Берман] // Тезисы докладов XI конференции по

термическому анализу: тез. докл. – Самара, 1993. – С. 72. **5.** А.с. № 1830380 СССР, МКИ С04 В 33/32. Способ получения карбида кремния / Г.Д. Семченко, Е.К. Старолат, О.В. Дуников, С.М. Логвинков. Бюл. № 28. **6.** Семченко Г.Д. Механохимическое инициирование синтеза SiC / [Г.Д. Семченко, В.В. Калинин, О.Т. Николов, Е.Е. Старолат] // Теория и практика процессов измельчения и разделения. – Одесса, 1995. – Ч. 2. – С. 41 – 48. **7.** Семченко Г.Д. Деякі аспекти зародкоутворення SiC при термообробці геля з тетраетоксисилану / Г.Д. Семченко // Розвиток технічної хімії в Україні. – К.: НВЛ ВПФ НТУ «КПІ», 1995. – Вип. 1. – С. 8 – 9. **8.** Старолат О.Є. Дослідження структури і фазового складу нитридкремнійової кераміки, яка одержана з застосуванням золь-гель методу / [О.Є. Старолат, Г.Д. Семченко, Ю.М. Шмигарьов та інші.] // Розвиток технічної хімії в Україні. – К.: НВЛ ВПФ НТУ «КПІ», 1995. – Вип. 2. – С. 14 – 15.

Поступила в редколлегию 15.06.09

УДК 666.974

**С. КОВАЛЬ**, докт. техн. наук, **М. ЦИЯК**, канд. техн. наук,  
**М. СИТАРСКИ**, инж.-магистр,  
(Университет Варминско-Мазурский в Ольштыне, Польша)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ПОИСКА СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

Для пошуку оптимальних складів бетонів, що самоущільнюються (SCC), запропонована методика, яка заснована на генеруванні випадкових оцінок властивостей методом Монте-Карло з виключенням у процесі ітерації складів, що не задовольняють заданим критеріям якості.

A methodology of establishing composition of Self-Compacting Concrete (SCC) was proposed. It's based on generating casual valuation of property by method of Monte-Carlo with exception in the proces of integration of compositions not eligible any standard of quality.

**Введение.** Отказ от виброуплотнения, помимо экономии энергии, времени и трудозатрат при использовании самоуплотняющихся бетонов (*Self-Compacting Concrete, SCC*), приводит к существенному улучшению качества бетонных и железобетонных конструкций.

Кроме того, вносит определенный вклад в защиту здоровья человека и окружающей среды, что отвечает концепции устойчивого развития общества.