


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)


Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики  
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой  
 Е.В. Стукова  
«26» июня 2023 г.

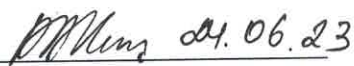
**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: Термическая стойкость порошковых композитов на основе графита и  
каолина


Исполнитель  
студент группы 911-об

 23.06.23 А.Д. Краснов  
(подпись, дата)

Руководитель  
профессор, доктор физ.-мат. наук

 24.06.23 В.В. Нешименко  
(подпись, дата)

Нормоконтроль  
доцент, канд. физ.-мат. наук

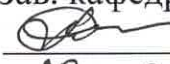
 26.06.23 О.В. Зотова  
(подпись, дата)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**(ФГБОУ ВО «АмГУ»)**

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова  
«20» апреля 2023 г.

### ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Краснова Андрея Дмитриевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Термическая стойкость порошковых композитов на основе графита и каолина

(утверждена приказом от 20.04.23 №951-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы 23.06.2023

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: порошки каолина, порошки графита, прибор ИТП-МГ4 «100», ультразвуковой дефектоскоп А1212 MASTER

4. Содержание выпускной квалификационной работы: в ходе выполнения работы были получены образцы из композита на основе графита и каолина с различными объёмными долями: 0, 25, 50, 75, 80, 90 (в % от объёма). Полученные образцы были исследованы на дефектность ультразвуковым методом до термической обработки и после. Исследования показали, что композиты на основе каолина и графит могут быть получены прессованием под давлением 10 тонн, при содержании графита не более 90 % от объёма. Теплопроводность композитов на основе каолина с высоким содержанием графита с увеличением температуры уменьшается, теплопроводность образцов с высоким содержанием каолина с увеличением температуры возрастает.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов): нет

7. Дата выдачи задания 20.04.2023

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, профессор, доктор физ.– мат. наук

Задание принял к исполнению (дата): 20.04.2023



(подпись студента)

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 62 с., 25 рисунков, 11 таблиц, 24 источника.

### КОМПОЗИТ, КАОЛИН, ГРАФИТ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ОГНЕСТОЙКОСТЬ, ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ, ДЕФЕКТЫ

Целью бакалаврской работы является исследование термической стойкости порошковых композитов на основе графита и каолина.

Актуальность использования графита как огнеупорного материала объясняется его уникальными свойствами. Графит обладает высокой термической и химической стойкостью, способностью к высокой теплопроводности, а также электропроводностью. Благодаря этим свойствам графит используется в производстве огнеупорных изделий, которые могут выдерживать высокие температуры и химически агрессивные среды. Огнеупоры на основе графита нашли широкое применение в аэрокосмической технике, однако их производство остаются дорогостоящим, поэтому актуально стоит вопрос поиска материалов снижающих стоимость изготовления огнеупоров, при этом их эксплуатационные свойства должны отвечать высоким требованиям. В данной работе исследуется теплостойкость, теплопроводность и огнестойкость композитов на основе каолина и графита. В ходе выполнения работы были получены образцы из композита на основе графита и каолина с различными объёмными долями: 0, 25, 50, 75, 80, 90 (в % от объёма). Полученные образцы были исследованы на дефектность ультразвуковым методом до термической обработки и после. Образцы были получены прессованием под давлением 10 тонн/см<sup>2</sup>, при содержании графита не более 90 % от объёма. Теплопроводность композитов на основе каолина с высоким содержанием графита с увеличением температуры уменьшается, теплопроводность образцов с высоким содержанием каолина с увеличением температуры возрастает.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Структура и физические свойства графита	8
1.2 Природные марки графита	16
1.3 Дефекты структуры в графите	22
1.4 Каолин и его физические свойства	25
1.5 Композиционные материалы	27
2 Ультразвуковые методы контроля	30
2.1 Ультразвуковой дефектоскоп А1212 MASTER	31
2.2 Методика измерения теплопроводности ИТП-МГ4	37
2.3 Подготовка образцов материала к измерению при стационарном тепловом режиме	40
2.4 Методика изготовления образцов	40
3 Теплостойкость композитов на основе графита и каолина	42
4 Огнестойкость композитов на основе каолина и графита	54
4.1 Теплопроводность композитов на основе каолина и графита	56
Заключение	59
Библиографический список	60

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с существенным развитием современной промышленности возникает большая потребность в огнеупорных материалах. Огнеупорные материалы прошли путь от единичной разработки к многоотраслевой, а области их применения продолжают расширяться. Данный класс материалов должен иметь ряд свойств такие как огнестойкость, износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость, стойкость к тепловому удару.

Актуальность использования графита как огнеупорного материала объясняется его уникальными свойствами. Графит обладает высокой термической и химической стойкостью, способностью к высокой теплопроводности, а также электропроводностью. Благодаря этим свойствам графит используется в производстве огнеупорных изделий, которые могут выдерживать высокие температуры и химически агрессивные среды. Огнеупоры на основе графита нашли широкое применение в аэрокосмической технике, однако их производство остаётся дорогостоящим, поэтому актуально стоит вопрос поиска материалов снижающих стоимость изготовления огнеупоров при этом их эксплуатационные свойства должны отвечать высоким требованиям.

Каолин имеет ряд преимуществ, которые делают его эффективным и актуальным для использования в качестве огнеупорного материала: высокая термическая стабильность, низкий коэффициент теплового расширения, высокая устойчивость к коррозии, доступность и низкая стоимость. Все эти факторы делают каолин очень актуальным для использования в качестве огнеупорного материала в широком спектре промышленных приложений, таких как производство керамики, стекла, цемента, алюминия и других металлов, а также в нефтегазовой и химической промышленности и в других отраслях.

Таким образом, использование композитов на основе каолина и графита как огнеупорного материала имеет огромное значение для промышленности и науки, позволяя создавать технологические процессы, которые ранее были невозможны.

Цель работы – исследовать термическую стойкость порошковых композитов на основе графита и каолина.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнение следующих задач:

- 1) изготовить образцы для измерения теплопроводности;
- 2) изготовить образцы для испытаний на теплостойкость и огнестойкость открытым пламенем;
- 3) исследовать зависимость теплопроводности, тепло- и огнестойкости композита на основе каолина от концентрации графита.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Структура и физические свойства графита

Электрические свойства графита. Электропроводность графита в 2,5 раза больше электропроводности ртути. При температуре 0 °С удельное сопротивление электрическому току находится в пределах от 0,390 до 0,602 Ом·м, низкий предел удельного сопротивления для всех видов графита одинаков и равен 0,0075 Ом·м [1].

Термические свойства графита. Графит обладает высокой теплопроводностью, она составляет от 278,4 до 2435 Вт/(м·К). Коэффициент теплопроводности 0,041 (в 5 раз больше, чем у кирпича). У тонких графитовых нитей теплопроводность выше, чем у медных. Температура плавления графита от 3845 °С до 3890 °С при давлении от 1 до 0,9 атм. Точка кипения доходит до 4200 °С. Температура воспламенения в струе кислорода составляет для явнокристаллических графитов от 700 °С до 730 °С. Количество тепла, получаемого при сжигании графита, находится в пределах от 7832 до 7856 ккал. Графит считается диамагнитным.

Графит химически инертен и не растворяется ни в каких растворителях, кроме расплавленных металлов, особенно тех, у которых высокая точка плавления. При растворении образуются карбиды, наиболее важными из которых являются карбиды вольфрама, титана, железа, кальция и бора. При обычных температурах графит соединяется с другими веществами весьма трудно, но при высоких температурах он даёт химические соединения со многими элементами.

Графит не обладает эластичностью, но, тем не менее, может быть подвергнут резанию и изгибанию. Графитовая проволока легко сгибается и закручивается в спираль, а при вальцевании даёт удлинение около 10 %. Сопротивление на разрыв такой проволоки равно 2 кг/мм<sup>2</sup>, а модуль изгиба равен 836 кг/мм<sup>2</sup>. Жирность и пластичность графита являются важнейшими свойствами, которые дают возможность широко применять его в промышленности. Чем выше жирность графита, тем меньше коэффициент трения. От жирности



графита зависит использование его в качестве смазочного материала, а также способность прилипания к твёрдым поверхностям.

Коэффициент светопоглощения графита постоянен для всего спектра и не зависит от температуры лучеиспускания тела; для тонких графитовых нитей он равен 0,77, с увеличением кристаллов графита светопоглощение уже находится в пределах от 0,52 до 0,55 [2].

Чистый графит имеет низкий коэффициент поглощения нейтронов и самый высокий коэффициент замедления, благодаря чему он незаменим в атомных реакторах. Без графитовых электродов невозможно развитие чёрной и цветной, химической промышленности. Графит является футеровочным материалом электролизёров для получения алюминия. Углеродосодержащие материалы применяются для строительства электропечей и других тепловых агрегатов. Из графита готовятся тигли, лодочки для производства сверхтвёрдых сплавов.

В химической промышленности материалы из графита незаменимы для производства теплообменников, работающих в агрессивных средах а так же для изготовления нагревателей, конденсаторов, испарителей, холодильников, скрубберов, дистилляционных колонн, форсунок, сопел, кранов, деталей для насосов, фильтров [3].

В таблице 1 представлены физические свойства графита в интервале температуры от 20 °С до 800 °С. Свойства указаны в направлении, как параллельно, так и перпендикулярно главной оси кристаллов графита. Теплопроводность графита указана для следующих типов: кристаллический, естественный, пресованный искусственный. По данным таблицы 1 видно, что теплопроводность графита при увеличении его температуры снижается. Удельная (массовая) теплоёмкость углерода при комнатной температуре составляет величину 710 Дж/(кг·°С) и при нагревании увеличивается. Плотность углерода находится в диапазоне от 1400 до 1750 кг/м<sup>3</sup>.

Даны следующие физические свойства графита различной плотности:

- теплопроводность графита, Вт/(м·°С);
- сопротивление разрыву, МН/м<sup>2</sup>;

- модуль упругости графита, МН/м<sup>2</sup>;
- удельная (массовая) теплоёмкость, кДж/(кг·°С);
- удельное электрическое сопротивление, Ом·м;
- коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР), 1/°С.

Таблица 1 – Физические свойства графита

Характеристики	Направление потока	Температура, °С				
		20	200	400	600	800
Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , (Вт/(м·°С)) графита:						
Кристаллический		354,7	308,2	-	-	-
Естественный	⊥	195,4	144,2	112,8	91,9	75,6
Прессованный		157,0	118,6	93,0	69,8	63,9
искусственный с $\rho = 1,75$ г/см <sup>3</sup>	⊥	104,7	81,4	69,8	58,2	-
искусственный с $\rho = 1,75$ г/см <sup>3</sup>		130,3	102,3	79,1	63,9	53,5
сопротивление разрыву $\sigma$ , при $\rho = 1,7$ г/см <sup>3</sup> , МН/м <sup>2</sup>		14,2	15,2	15,9	16,5	17,6
сопротивление разрыву $\sigma$ , при $\rho = 1,7$ г/см <sup>3</sup> , МН/м <sup>2</sup>	⊥	10,3	11,3	12,0	12,5	13,7
модуль упругости $E$ при $\rho = 1,7$ г/см <sup>3</sup> , МН/м <sup>2</sup>		5880	7100	7350	7500	7840
модуль упругости $E$ при $\rho = 1,7$ г/см <sup>3</sup> , МН/м <sup>2</sup>	⊥	2700	3040	3200	3630	3920
удельная теплоёмкость, с, кДж/(кг·°С)	-	0,71	1,17	1,47	1,68	1,88
электрическое сопротивление, $\rho_3 \cdot 10^4$ , Ом·см	-	16	13	11	10	9
коэффициент теплового линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$ , (1/°С)	-	7,2	8,5	10,0	13,0	-
коэффициент теплового линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$ , (1/°С)	⊥	4,0	5,5	6,8	9,3	-

Свойства углерода (графита) в зависимости от температуры. В таблице 2 представлены теплофизические свойства углерода (графита) в зависимости от температуры. Свойства углерода в таблице 2 указаны при температуре от 100 до 2000 К в направлении вдоль (параллельно), так и перпендикулярно главной оси кристаллов углерода.

Приведены следующие свойства углерода (графита):

- коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР), 1/К;
- удельная (массовая) теплоемкость, Дж/(кг·К);
- коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Таблица 2 – Свойства углерода (графита) в зависимости от температуры

T, К	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6, K^{-1}$	C, Дж/(кг·К)	$\lambda_{\parallel}, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\perp}, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
100	-1,07	17,6	139	414	316
120	-1,19	19,8	185	-	-
150	-1,30	22,2	268	-	-
200	-1,33	24,9	417	375	286
250	-1,30	26,0	567	-	-
300	-1,22	26,7	714	335	256
400	-0,91	27,5	1000	296	227
500	-0,53	28,1	1230	237	197
600	-0,18	28,5	1390	217	174
700	0,13	28,7	1510	197	148
800	0,39	28,9	1630	158	128
900	0,59	29,1	1710	138	112
1000	-	-	1790	132	106
1100	-	-	1860	120	101
1200	-	-	1900	114	97
1300	-	-	1940	110	93
1400	-	-	1980	106	89
1500	-	-	2020	105	85
1600	-	-	2040	103	81
1700	-	-	2060	102	79
1800	-	-	2080	-	-
1900	-	-	2090	-	-
2000	-	-	2100	-	-

Теплопроводность графита в зависимости от плотности. В таблице 3 представлены значения теплопроводности графита различной плотности при температуре 20 °С. Теплопроводность графита указана при направлении теплового потока вдоль главной оси кристаллов и в размерности Вт/(м·К). По данным таблицы 4 видно, что теплопроводность графита с увеличением плотности заметно увеличивается. Плотность графита в таблице приведена в размерности 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>, то есть в т/м<sup>3</sup>. Плотность графита изменяется в интервале от 1400 до 1750 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 3 – Теплопроводность графита в зависимости от плотности

$\gamma, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$
1,40	75-79
1,45	91-94
1,50	102-106
1,55	119-122
1,60	130-135
1,65	146
1,70	188
1,75	234

Теплопроводность измельчённого графита. В таблице 4 дана теплопроводность измельчённого графита (углерода) в зависимости от размера частиц при температуре 20 °С. Размер частиц определялся в зависимости от количества отверстий в сите на 1 квадратный сантиметр (3, 6, 16 отв/см<sup>2</sup> и сухая сажа). Теплопроводность графита указана в размерности Вт/(м·К). Плотность графита в таблице указана в 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>, то есть в т/м<sup>3</sup>.

Таблица 4 – Теплопроводность измельчённого графита

Размер частицы , отв/см <sup>2</sup>	$\gamma, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$
3	0,70	1,2000
6	0,48	0,3840
16	0,42	0,1860
Сухая сажа	0,17	0,0698

Теплопроводность слоя графитовых частиц в зависимости от его пористости. В таблице 5 представлены значения теплопроводности слоя графитовых частиц (частиц углерода) при пористости от 0,4 до 0,7. Следует отметить, что при увеличении пористости слоя его теплопроводность снижается.

Таблица 5 – Теплопроводность слоя графитовых частиц в зависимости от его пористости

$\beta, \text{ отн, ед}$	0,4	0,5	0,6	0,7
$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,28-0,43	0,17-0,28	0,12-0,21	0,10-0,20

Коэффициент теплового расширения (КТР) углерода (графита) в зависимости от температуры. В таблице 6 указаны значения коэффициента линейного теплового расширения (КТР) углерода (графита) в зависимости от температуры. КТР приводится для различных сортов графита: пиролитический графит, графит на основе нефтяного кокса, графит на основе ламповой сажи. Коэффициент линейного теплового расширения графита приведён в интервале температуры от 100 °С до 700 °С в размерности 1/К.

Таблица 6 – Коэффициент теплового расширения (КТР) углерода (графита) в зависимости от температуры

Т, К	А, 10 <sup>-6</sup> 1/К		
	Пиролитический графит	Графит на основе нефтяного кокса	Графит на основе ламповой сажи
373	2,5	7,5	15,2
473	4,5	9,0	16,5
573	6,5	11,0	18,0
673	8,5	13,0	20,1
773	10,5	14,2	22,5
873	12,0	16,2	25,0
973	14,0	17,5	-

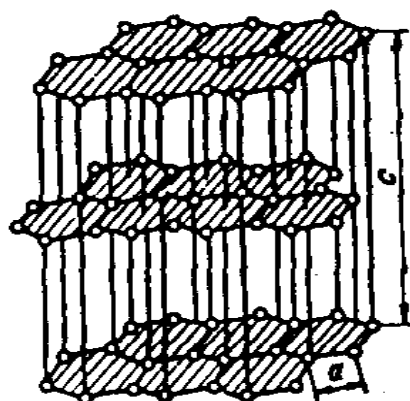
Теплоёмкость углерода в зависимости от температуры. В таблице 7 представлены значения теплоёмкости углерода в зависимости от температуры. Удельная теплоёмкость углерода (графита) указана в интервале температуры от 200 до 2000 К. Теплоёмкость углерода дана массовая, и выражена в размерности кДж/(кг·К). По данным в таблице видно, что теплоёмкость углерода с увеличением температуры растёт.

Таблица 7 – Теплоёмкость углерода в зависимости от температуры

Т, К	C <sub>p</sub> кДж/(кг·К)	Т, К	C <sub>p</sub> кДж/(кг·К)
200	0,42	1200	1,90
300	0,72	1300	1,94
400	1,00	1400	1,98
500	1,23	1500	2,02
600	1,39	1600	2,04
700	1,51	1700	2,06
800	1,63	1800	2,08

900	1,71		1900	2,09
1000	1,79		2000	2,10
1100	1,86		-	-

Графит имеет слоистую структуру. Слои кристаллической решётки могут по разному располагаться относительно друг друга, образуя целый ряд политипов, с симметрией от гексагональной сингонии (дигексагонально-дипирамидальной), до тригональной (дитригонально-скаленоэдрической). Слои слабоволнистые почти плоские, состоят из шестиугольных слоёв атомов углерода (рисунок 1). Кристаллы пластинчатые, чешуйчатые.



$c$  – расстояние между плоскостями

Рисунок 1 – Структура графита

Графит содержит шестигранники, расположенные в базисных плоскостях, которые связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Плоскости состоят из углеродных атомов, расположенных в вершинах правильных гексагонов, и каждый атом связан с тремя ближайшими атомами на расстоянии 0,1415 нм. Энергия связи между атомами составляет 710 кДж/моль. Графит имеет две кристаллические модификации - гексагональную и ромбоэдрическую. Внутри слоя атомы углерода связаны ковалентными  $sp^2$ -связями, а энергия связи между плоскостями составляет от 4,2 до 18,2 кДж/моль при расстоянии 0,3354 нм.

Графиту соответствует "паркетный" полимер, состоящий из атомов углерода  $sp^2$  - гибридизации, расположенных в одной плоскости (решётка двумерная). В кристаллах графита и алмаза атомы углерода находятся в разных гибридных состояниях. Стабильность этих кристаллических форм изменяется в зависимости от окружающих условий.

Кристаллографическая структура идеального кристалла графита показана на рисунке 2 а. Форма и размер кристаллов графита характеризуют толщиной пакета  $L_c$ , определяется числом слоёв в пакете; шириной углеродного слоя  $L_a$ , ширина слоя в направлении "а"; межплоскостным расстоянием  $d_{002} = c/2$ . Расстояние между плоскостями идеального кристалла графита  $d_{002}$  составляет 3,35 Å. Параметры кристаллической решётки для различных видов графита приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Параметры кристаллической решётки для различных графитов

Графит:	c, Å	a, Å	c/a	Средний размер кристаллита $L_a$ , Å
Цейлонский	6,72	2,46	2,73	1000
Электродный	6,74	2,45	2,75	500
Пиролитический	6,84	2,45	2,79	150

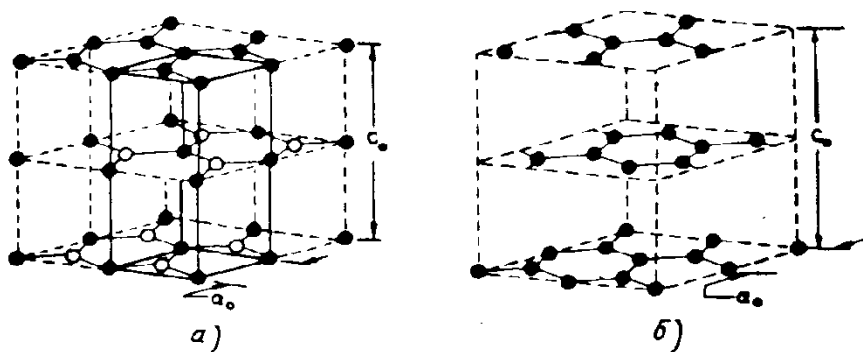


Рисунок 2 – Кристаллографическая структура идеального кристалла графита (а) и графита с турбостратной структурой (б)

В базовых плоскостях атомы углерода соединены очень прочными ковалентными связями. В Теории предел прочности и модуль упругости кристалла графита при растяжении вдоль плоскости слоёв составляют соответственно 100

и 1000 ГПа. Межплоскостное взаимодействие определяется относительно слабыми межатомными силами, что приводит к низким значениям механических свойств кристалла в направлении, перпендикулярном к слоям. Так, например, теоретический модуль упругости поперёк слоёв составляет только 35 ГПа.

Ценную информацию о термодинамических параметрах ( $T$ ,  $P$ ), при которых устойчивы кристаллические модификации углерода - графит и алмаз, даёт диаграмма состояния углерода. На рисунке 3 представлена общепринятая диаграмма состояний углерода. На ней указаны области температуры и давления, где стабильна та или иная фаза углерода.

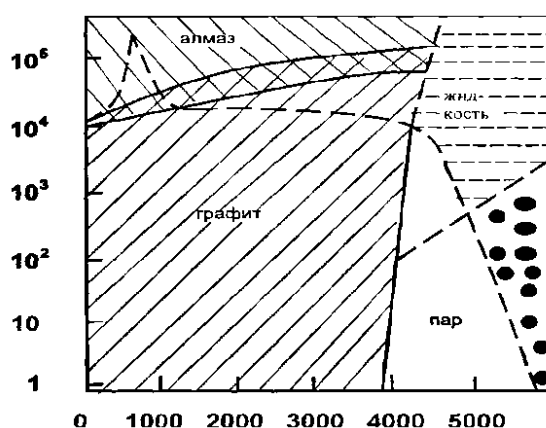


Рисунок 3 – Схематическое изображение диаграммы состояния углерода

Из приведённой диаграммы следует, что при обычных температурах и давлениях графит устойчив в термодинамическом отношении, а алмаз нет. Однако скорость превращения алмаза в графит при температурах до 1300 К и атмосферном давлении практически равна нулю. В этих условиях, как показывают наблюдения над природными алмазами, последние могут сохраняться бесконечно долго [4; 5].

## 1.2 Природные марки графита

Графит тигельный. Применяется для изготовления огнеупорных изделий: плавильных тиглей, стаканов, пробок для ковшей, крышек, муфт, форсунок, реторт и т.д. Использование тигельного графита значительно увеличивает теплопроводность изделий, что способствует повышению их стойкости к повышению температуры и скорости нагревания. Будучи практически неплавкими и хи-



мически инертным ко многим материалам, графит сообщает изделиям особенно высокую инертность, значительно улучшает их качество, придаёт тиглям гладкую поверхность, к которой плохо пристаёт расплавленный металл. Главные признаки при определении пригодности графита для тигельного производства - размер кристаллов, количество золы и её состав.

Графит кристаллический литейный. Низкий коэффициент теплового расширения графита и связанная с этим высокая стойкость к температурным напряжениям является решающим фактором применения его как важного и незаменимого вспомогательного материала в металлообрабатывающей, чугунолитейной и сталелитейной промышленности, т.е. всюду, где рабочие поверхности должны предохраняться от прямого воздействия расплавленного металла. Важным преимуществом при таком использовании является также его несмачиваемость полностью восстановленными металлами и нейтральными шлаками, прочность при высоких температурах. Применение графита при отливке деталей повышает качество отливок, уменьшает количество брака, и предупреждает образование пригара, на удаление которого требуется большие усилия и затраты. Сырые литейные формы и стержни покрываются слоем сухого графитового порошка.

Применение для этих целей кристаллического графита марки ГЛ даёт весьма ценные результаты. Для сухих форм и стержней в качестве противопригарного материала применяются литейные краски. Кристаллический графит применяется в литейном производстве, а также в других областях.

Графит для производства специальных сталей марки ГСС. Применяется в металлургическом производстве при выплавке специальных сталей, а также в других отраслях промышленности.

Графит кристаллический. Завальевский для фрикционных металлокерамических материалов марки МККЗ. Используется при изготовлении пористых подшипников, применение которых разрешило ряд трудностей, возникающих в тех случаях, когда в узлах машин невозможно обеспечить смазку трущихся поверхностей путём подачи масла извне.

Графит для изготовления смазок, покрытий и электропроводящей резины (марки П). Применяется при изготовлении графитовых препаратов и паст, используемых в качестве смазок, электропроводящей резины, изделий специального назначения и в порошковой металлургии.

Графит элементный. Кристаллический графит - один из основных материалов, применяемых для производства высококачественных гальванических элементов. Применение элементного графита при изготовлении положительных электродов повышает электропроводность, улучшает контакт между частицами двуокиси марганца, тем самым повышая потенциал электрода. Введение элементного графита в состав шихты для производства шамотных форм увеличивает их стойкость, что приводит к значительному повышению производительности конверторов. Элементный графит соответствует требованиям по предельно допустимому содержанию меди и отсутствию примесей свинца, кобальта, никеля, мышьяка, что позволяет увеличить срок службы элементов.

Графит для производства карандашных стержней применяется для изготовления карандашей и для других целей. Карандашный графит - малозольный, мягкий, тонкоизмельчённый, без примесей кварца, железа и других жёстких примесей.

Графит электроугольный марки ЭУЗ-Э применяется при производстве угольных электродов для электропечей и электролизеров, в которых выплавляются специальные стали, магний, алюминий, ферросплавы и другие цветные и черные металлы. С целью уменьшения переходного сопротивления электрическому току электроугольный графит в виде паст и порошков используется также для уплотнения контактов в стыковых люфтах. Графит незаменим при изготовлении скользящих контактов электро щёток, где наряду с электрическими и механическими свойствами используются, главным образом, его хорошие антифрикционные свойства. Изготовленные из графита щётки имеют высокую механическую прочность, выдерживают большую тепловую и электрическую нагрузку, практически нечувствительны к пробою и обладают очень низким коэффициентом трения.

Графит для производства электроугольных изделий марки ЭУЗ-М применяется для производства электродных изделий и щёток, где требуются только малозольные тонкодисперсные сорта графита.

Графит для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов (ГАК) применяется в качестве добавки для изготовления активных масс аккумуляторов и масс для графитированных антифрикционных изделий из цветных металлов.

Графит специальный малозольный предназначен для производства искусственных алмазов и высококачественных смазок.

Смазка технологического типа Алуминол-МГ2 представляет собой высоковязкую масляную композицию, содержащую графит и другие наполнители, поверхностно активные вещества и различные присадки. Применяется для смазки формообразующих стержней и тех участков пресс-форм, где появляется металлизация и задиры пресс-инструмента при литье под давлением алюминиевых сплавов, а так же для жидкой штамповки алюминиевых и медных сплавов. Алуминол-МГ2 наносится на защищаемую поверхность металлических деталей и оборудования без разбавления кистью помазком или автоматически. Применение смазки Алуминол-МГ2 в металлообрабатывающей промышленности снижает трение, уменьшает задиры и металлизацию формирующего инструмента, улучшает качество изготавливаемых деталей, экономит металл. По эксплуатационным свойствам Алуминол-МГ2 не уступает импортным аналогам, в том числе смазкам: "Клюбер К-2", "Треннекс-АЛ", "Треннекс-Альбузод". Технологическая смазка Алуминол-МГ2 успешно прошла производственные испытания на КамАЗе.

Препараты коллоидно-графитовые сухие (КГП) применяются в качестве компонентов для приготовления графитовых смесей и технологических смазок, изготовления химстойких и антикоррозийных покрытий в качестве добавки - ластификатора при таблетировании, как компоненты клея для прорезиненных тканей, для контактов и резисторов в радиотехнике и для других целей. В зависимости от степени дисперсности препараты выпускаются четырех марок: С-0

основной размер частиц графита от 1 до 2 мкм С-1 основной размер частиц графита до 4 мкм С-2 основной размер частиц графита до 15 мкм С-3 основной размер частиц графита до 30 мкм.

Препарат коллоидно-графитовый Градис-С представляет собой сухой концентрат СОЖ, состоящий из коллоидного графита с компонентами, образующими легкоплавкую смазку на горячей поверхности пресс-инструмента. Применяется в качестве смазки штампов при горячей обработке металлов давлением.

Препарат коллоидно-графитовый Градис-4 представляет собой суспензию высокодисперсного графита в минеральном масле, стабилизированную добавками. Применяется в качестве присадки к обкаточному и эксплуатационному маслам в двигателях внутреннего сгорания для получения максимального смазывающего действия и значительно уменьшает коэффициент трения и износа.

Препарат коллоидно-графитовый масляный (КГП масляный) представляет собой суспензию высокодисперсного графита в минеральном масле, стабилизированную пидиндровым маслом или полугудроном. Основным потребителем масляного коллоидно-графитового препарата является стекольная промышленность, где он выполняет роль облицовочного термически стойкого покрытия, предохраняющего рабочие поверхности формы для изготовления стеклоизделий от пригара и механических повреждений. Применяются также в качестве смазки и компонентов смазок для движущихся механизмов, для притирки металлических деталей, в производстве металлических тросов.

Препарат коллоидно-графитовый водный марки В-1 представляет собой водную суспензию тонкодисперсного графита, стабилизированную декстрином. Размер частиц графита порядком 4 мкм. Применяется для нанесения наружного электропроводящего покрытия электронно-лучевых трубок, для мазки узлов и деталей прессов при формовании оболочки в кабельной промышленности.

Препарат коллоидно-графитовый (КГП) марки ГК-1 представляет собой водную суспензию тонкодисперсного графита, стабилизированную декстрином. Размер частиц графита порядка 4 мкм. Применяется для нанесения наружного

электропроводящего покрытия электронно-лучевых трубок, для смазки узлов и деталей прессов при формовании оболочки в кабельной промышленности.

Препарат коллоидно-графитовый Градис-ОФ представляет собой водную суспензию высокодисперсного естественного или искусственного графита стабилизированную аммиачным раствором сульфитно-дрожжевой бражки с добавлением фосфатов. Имеет высокие технологические свойства, седиментационно и физикохимически стабилен, морозоустойчив и нетоксичен. Перед употреблением Градис-ОФ разбавляют водой в соотношении от 1 к 3 до 1 к 10 в зависимости от цели и условий применения. Применяется в качестве смазок для процессов горячей штамповки сложных и тяжёлых поковок на автоматических полуавтоматических линиях.

Препарат коллоидно-графитовый марки СБГ получают смешиванием бакелитового лака ЛБЗ-3 с прокалённым порошком графита, основной размер частичек которого составляет 4 мкм. Применяется в качестве защитной пленки при антифрикционном фосфальгировании автодеталей, а так же в качестве поглощающего покрытия с удельным сопротивлением не более 150 Ом.

Жидкости смазочно-охлаждающие (СОЖ) типа Графитол-Э представляют собой водно-масляную эмульсию с поверхностно-активными, эмульгирующими, антикоррозионными добавками и различным количеством микронизированного графита, имеют высокие технологические свойства, седиментационно и физико-химически стабильны, морозостойки и нетоксичны. Перед употреблением Графитол-Э разбавляют обессоленной водой в соотношении от 1 к 2 до 1 к 10 в зависимости от цели и условий применения. Применяются в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей пресс-инструмента для процессов горячей обработки металлов давлением, в том числе для литья под давлением алюминиевых и цинковых сплавов. Графитол - Э-221 применяется для горячей штамповки деталей из медных сплавов. Применение Графитол-Э способствует значительному улучшению промсанитарии по сравнению с масляными смазками.

Жидкости смазочные охлаждающие (СОЖ) типа Графитол-В представляют собой высокодисперсную водяную суспензию антифрикционного наполнителя с поверхностно - активными и антикоррозийными добавками. СОЖ типа Графитол-В обладает высокими антифрикционными свойствами и повышенной термостабильностью, негорючий, бездымны. Концентраты СОЖ полностью сохраняют седиментационную устойчивость. Ввиду высокой агрегативной и седиментационной устойчивости СОЖ в разбавленном состоянии не требуют перемешивания в течение суток. При применении жидкости Графитол-В разбавляют очищенной от минеральных солей водой или дистиллированной водой в соотношении от 1 к 1 до 1 к 30 в зависимости от технологического процесса изготовления деталей и требований, предъявляемых к ним. Применяются для смазывания и охлаждения пресс-инструмента при горячей штамповке и ковке /Графитол-В2/, /Графитол-В31/, горячей протяжке углеродистых и легированных сталей, жаропрочных и нержавеющей сплавов. При полугорячей штамповке и холодном выдавливании применяются вместо фосфатирования заготовок.

Жидкости смазочно-охлаждающие для обработки металлов давлением типа ГСМ представляют собой водные суспензии тонкодисперсного графита с поверхностно-активными и антикоррозийными добавками. Применяются для смазки инструмента при горячей обработке металлов давлением. Перед употреблением СОЖ перемешивают до однородной консистенции и разбавляют деминерализованной водой в соотношении 1 часть СОЖ: от 5 до 30 частей воды. Разбавление производится в зависимости от условий применения смазки. ГСМ наносится на инструмент напылением, на заготовки - окунанием с последующей сушкой. Инструмент перед нанесением должен быть обезжирен и нагрет до температуры 150 °С до 300 °С [6].

### **1.3 Дефекты структуры в графите**

Дефекты в графите можно разделить на два типа: дефекты, относящиеся к нарушениям между слоями, и дефекты связи в сетках. К первым относятся дефекты упаковки слоёв, характеризующиеся нарушением порядка упаковки параллельных слоёв гексагональных сеток [7; 8].

Так, углерод, состоящий из достаточно совершенных гексагональных сеток, но с нарушенным порядком в последовательности упаковки слоёв, называют обычно турбостратным. В такой структуре графитоподобные сетки смещены друг относительно друга случайным образом (со случайным вектором смещения одного слоя относительно другого).

Второй вид нарушений структуры в графите – дефекты в связях углеродной решётки. К ним относятся вакансии и их группы, атомы примесей, внедрённые в гексагональный слой, дефекты изомерных связей, когда часть атомов имеет гибридизацию  $sp^3$ , краевые дефекты, и т.д.

Краевые дефекты возникают, когда связь С-С не может образоваться, например, если одна макромолекула не находится в плоскости своих ближайших соседей. С краевыми дефектами часто вступают во взаимодействие инородные атомы, например Н или группы типа –ОН, =О, -О. Кроме того, атомы углерода на краевых дефектах могут образовывать слабые связи с атомами соседних макромолекул, которые обычно распадаются при нагревании, обуславливая электронные свойства.

"Клещевидные" дефекты, или дефекты «расщепления», когда при разрушении связей образуются пустоты или разрывы в гексагональной сетке углеродных атомов. У клещевидных дефектов могут возникать винтовые дислокации или другие искривления гексагональной сетки.

Дефекты изомерных связей: для сеточных конфигураций предполагалось, что атомы углерода сохраняют  $sp^2$  – гибридизацию, однако это не так, поскольку часть атомов могут быть присоединены к атомам углерода с гибридизацией  $sp^3$ . В первую очередь это относится к очень маленьким кристаллитам, у которых велика доля краевых дефектов.

Дефекты двойникования, когда на линии двойникования возникают чередующиеся кольца, состоящие из четырёх и восьми атомов. Следует иметь в виду, что имеются два типа двойникования: в первом случае это происходит в виде срастания, называемого базисным, ось которого параллельна оси «с» графитовой решётки. При этом наблюдаются кристаллические образования из двух

или нескольких одинаковых по составу и строению, но не одинаковых по форме и величине частей, закономерно расположенных относительно друг друга. Закономерность состоит в том, что решётка одной части совмещается с другой поворотом в двойниковой оси.

Второй вид двойникование – внебазисный, обусловлен отражением в двойниковой плоскости либо совмещением поворота и отражения.

Внебазисное двойникование предполагает наличие плоскости симметрии (плоскости зеркального отражения, называемой плоскостью двойникования) и проявляется как изгиб системы графитовых плоскостей на определённый угол.

Для гексагональной структуры графита с последовательностью упаковки слоёв АВАВ существуют только два угла ( $48^{\circ}18'$  и  $35^{\circ}12'$ ) истинного двойникования. В остальных случаях законы симметрии нарушаются, т.е. последовательность слоёв слева и справа от границы раздела не сохраняется даже при симметричной границе наклона. Отсюда, наклонные границы кристаллов, симметричные и особенно несимметричные должны сопровождаться многочисленными разрывами связей и достаточно развитой системой краевых дислокаций.

Химические дефекты представляют из себя включения инородных атомов в углеродную сетку, и прямо связаны со смещением атомов из своих нормальных положений в решётке. Так, в решётку графита могут встраиваться атомы O, S, Se, As, N, P и другие. При этом можно ожидать, что атомы, находящиеся в периодической системе элементов левее углерода, будут служить электронными акцепторами, а лежащие правее атомы окажутся донорами. В частности, атомы бора являются акцепторами, приводя к положительному температурному коэффициенту проводимости.

К слоевым дефектам относятся вакансии и их группы, это могут быть дефекты по Френкелю и по Шоттки, а также краевые и винтовые дислокации. Эти дефекты могут возникать, например, под действием нейтронного облучения. Под действием радиации атомы углерода смещаются из своих нормальных положений, образуя замыкающие цепи между углеродными макромолекулами. В



сильно облучённых кристаллах графита может быть увеличено межплоскостное расстояние, это нарушение снимается отжигом при  $\approx 1500$  °С.

#### 1.4 Каолин и его физические свойства

Белая глина — каолин принадлежит к осадочным горным породам вулканического происхождения. Химическая формула  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образующим элементом является минерал каолинит. В разных количествах содержит также примеси кварцев, полевых шпатов, слюды, окиси алюминия и железа.

В зависимости от способа образования, различают два вида каолина — первичный (остаточный), залежи которого находятся в местах образования, и вторичный (осадочный), образовавшийся в результате размыва пород, выветривания каолиновых продуктов и дальнейшего повторного отложения их на дне водоёмов. Цвет также напрямую зависит от минерального состава и характера примесей и может варьировать от бело-голубого до жёлтого и серого. В промышленности используется преимущественно светлоокрашенный и белый каолин [9].

Основной элемент каолина это оксид алюминия, который имеет следующие свойства.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет собой бесцветные тугоплавкие кристаллы,  $T_{\text{пл.}}=2045$  °С,  $T_{\text{кип.}}=2980$  °С,  $\Delta H_f^\circ = -1675,7$  кДж/моль. Существует несколько модификаций оксида алюминия, но термодинамической стабильностью обладает только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Остальные модификации при достижении некоторой температуры переходят в  $\alpha$ -модификацию (корунд). Корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) — белый порошок,  $d=4$  г/см<sup>3</sup>. Химически инертен, растворяется лишь в расплавленных щелочах. Кристаллическая структура корунда — двухслойная плотнейшая шаровая упаковка атомов кислорода, октаэдрические пустоты которой заполнены атомами алюминия. Расстояние AlO практически одинаково во всем кристалле и составляет примерно 0,185 нм. Ввиду того, что только альфа модификация оксида алюминия является единственной, представленной в природе, корунд можно получить из природных бокситов, рубинов, сапфиров и др. Синтетически корунд получают разложением алюмоаммонийных квасцов

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при температуре от 1000 °С до 1200 °С, или при термическом превращении других форм в  $\alpha$ .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет ромбоэдрическую симметрию с параметрами ячейки  $a = 5,12 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 55,28^\circ$ . В такой структуре двухвалентные ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку, а трехвалентные ионы алюминия заполняют  $\frac{2}{3}$  октаэдрических пустот, лежащих в направлениях  $\langle 1010 \rangle$ . Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из двух смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой ионов алюминия. Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси  $3_1$ , характеризующие, так называемый, корундовый мотив упаковки вдоль оси  $c$ . Расположение структурных единиц вдоль оси  $c$  повторяются через шесть слоев ионов кислорода с шестью промежуточными слоями ионов алюминия. Из-за большого электростатического притяжения между катионами алюминия и анионами кислорода, слои кислорода несколько сближены по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотнейшей упаковке, а ионы алюминия смещены по отношению к плоскости (0001): они поочередно занимают места приблизительно на высотах, равных  $\frac{1}{3}$  и  $\frac{2}{3}$  расстояний между слоями ионов кислорода. Поэтому и отношение осей  $c/a$  отличается от идеального (1,33) и составляет 1,58. Параметр решетки по оси  $c$  равен 12,97 Å. Удельный вес – 3,96, температура плавления – 2050 °С, температура кипения больше 3000 °С. Данная  $\alpha$ -модификация образуется при прокаливании гидроокиси и солей алюминия в интервале температуры от 900 °С до 1200 °С и выше. Плотность оксида алюминия составляет 3970 кг/м<sup>3</sup>. В природе встречается в виде минералов корунда, рубина и сапфира.

Теплопроводность оксида алюминия составляет от 0,004 до 0,012 Дж/(см·с·°С), что от 200 до 500 раз ниже, чем у чистого алюминия. Коэффициента линейного расширения оксида алюминия составляет  $22,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Электроизоляционные свойства оксидных пленок на алюминии обусловлены высоким удельным электрическим сопротивлением оксида алюминия. Эта величина при 20 °С составляет  $5 \cdot 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

## 1.5 Композиционные материалы

Композиционные материалы – это многокомпонентные материалы, состоящие из основы (матрицы) и наполнителей из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и т.д. Путем сочетания матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации их свойств можно получить материалы с нужной комбинацией эксплуатационных и технологических свойств. Применение нескольких матриц (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы) расширяет возможности для регулирования свойств материалов. Наполнители сильно влияют на нагрузку композиционных материалов. В зависимости от структуры наполнителя, композиционные материалы могут быть волокнистыми, слоистыми и дисперсно-упрочненными [10].

Матрица в композиционном материале обеспечивает его монолитность, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и др. композиты. Наибольшее применение в технике получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами. К таким материалам относят:

1) полимерные композиционные материалы на основе термореактивных (эпоксидных, полиэфирных, феноло - формальдегидных, полиамидных и др.) и термопластичных связующих, армированные стеклянными (стеклопластики), углеродными (углепластики), органическими (органопластики), борными (боропластики) и другими волокнами;

2) металлические композиционные материалы на основе сплавов Al, Mg, Cu, Ti, Ni, Cr, армированных борными, углеродными или карбидокремниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой;

3) композиционные материалы на основе углерода, армированного углеродными волокнами (углерод – углеродные материалы);

4) композиционные материалы на основе керамики, армированной углеродными, карбидкремниевыми и другими жаростойкими волокнами. Волокнистые композиционные материалы превосходят металлы и сплавы по усталостной прочности, термостойкости, виброустойчивости, шумопоглощению, ударной вязкости и другим свойствам.

Использование композиционных материалов позволяет снизить массу конструкции, повысить ресурсы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции [11 – 13].

По ориентации и типу арматуры все КМ можно разделить на две группы – изотропные и анизотропные.

Изотропными называют материалы, которые имеют одинаковые свойства во всех направлениях. Свойства анизотропных материалов зависят от направления в исследуемом объекте. КМ с матричной структурой делятся на хаотично-армированные и упорядоченно-армированные (рисунок 4).

Хаотично-армированные КМ содержат армирующие элементы в виде дисперсных включений, дискретных или непрерывных волокон. Эти материалы являются изотропными или квазиизотропными. Термин «квазиизотропный» означает, что КМ является анизотропным в микрообъёме, но изотропным в объёме всего изделия.

Упорядоченно-армированные КМ подразделяются на однонаправленные, т.е. одноосно-армированные, двухосно-армированные (с плоскостным расположением арматуры) и трёхосно-армированные (с объёмным расположением арматуры).

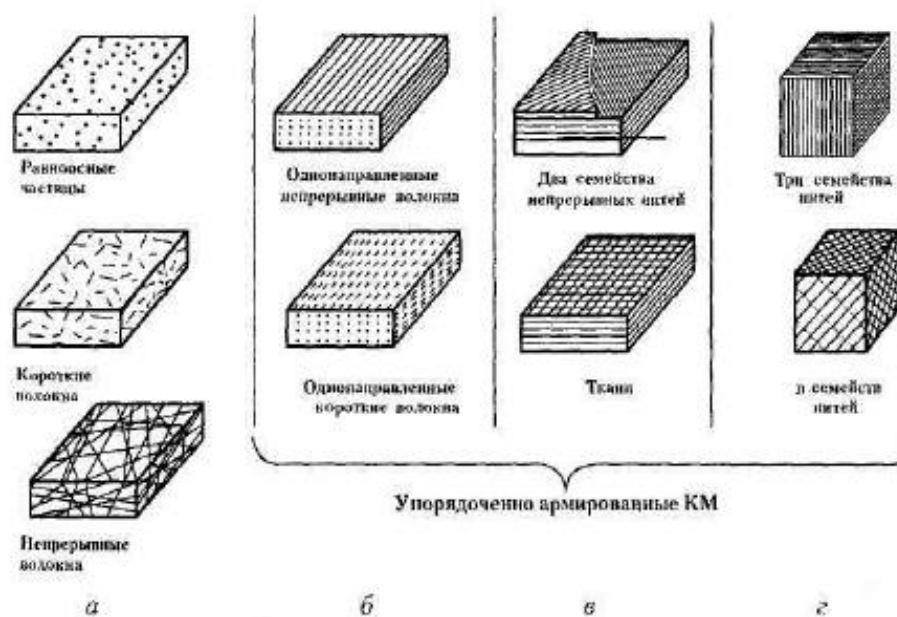


Рисунок 4 – Классификация композиционных материалов по конструкционному признаку: хаотично- (а), одномерно- и пространственно армированные (б – г) [11 – 13]

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на материалы, полученные жидкофазными и твердофазными методами, а также методами осаждения – напыления, комбинированными методами.

К жидкофазным методам относятся пропитка (пропитка арматуры полимерами или расплавленными металлами) и направленная кристаллизация сплавов.

К твердофазным методам получения КМ относятся прокатка, экструзия, ковка, штамповка, уплотнение взрывом, диффузионная сварка, волочение и др. Композиционные материалы, получаемые твердофазными методами, используются в виде порошка или тонких листов.

При получении КМ методами осаждения – напыления матрица наносится на волокна из растворов солей или других соединений, из парогазовой фазы, из плазмы и т. п. Комбинированные методы заключаются в последовательном или параллельном применении нескольких методов [14].

## 2 УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

УЗ методы контроля опираются на обнаружение колебаний частиц материалов, которые генерируют упругие волны при движении. В зависимости от направления колебаний частиц возникают различные типы волн. Для генерации УЗ используются ПЭП, но в России часто используют МС преобразователи. Для обнаружения трещин применяются различные методы, включая эхо-метод, теневой метод, зеркально-теневой метод, эхо-зеркальный метод и дельта-метод.

Метод эхо основан на регистрации отраженных УЗ-сигналов, чтобы выявить дефекты. В теневом методе уменьшение амплитуды УЗ-колебаний свидетельствует о наличии дефекта. В зеркально-теневом методе дефект обнаруживается, когда амплитуда отраженного сигнала от донной поверхности изделия уменьшается. В методе дельта-эхо используется энергия, переизлученная дефектом, для обнаружения продольной дифрагированной волны, которая улавливается прямым ПЭП.

Реверберационный метод, наиболее часто применяющийся при контроле расслоений и трещин в композиционных материалах, показан на рисунке 5.

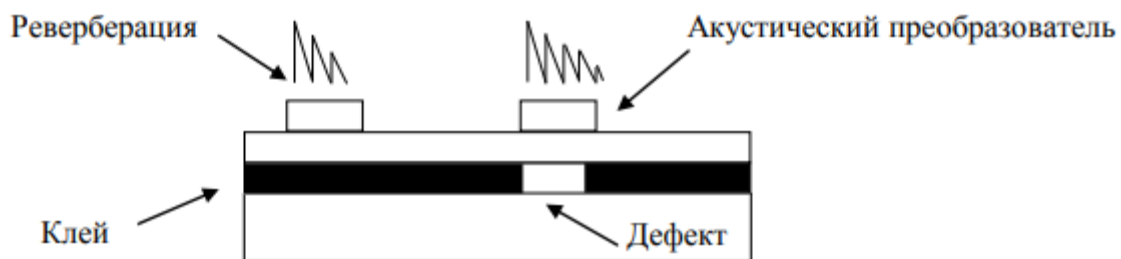


Рисунок 5 – Принципиальная схема реверберационного метода УЗ контроля

[15]

Метод основан на анализе времени объёмной реверберации, т.е. процесса постепенного затухания звука в некотором объёме объекта контроля. При контроле используется один совмещённый преобразователь. Например, при контроле двухслойной конструкции в случае некачественного соединения слоев

время реверберации в слое, с которым контактирует преобразователь, будет больше, а в случае доброкачественного соединения слоёв меньше, так как часть энергии будет переходить в другой слой [15 – 17].

## **2.1 Ультразвуковой дефектоскоп A1212 MASTER**

Ультразвуковая дефектоскопия является мощной технологией неразрушающего контроля и хорошо зарекомендовавшим себя методом выявления скрытых дефектов, измерений и испытаний во многих сферах. Ультразвуковой контроль – это безопасный метод диагностики, который широко используется в различных отраслях услуг и производственном процессе. Рассмотрим описание и принцип работы данных приборов на основе ультразвукового дефектоскопа A1212 MASTER.

Дефектоскоп относится к ручным ультразвуковым (УЗ) приборам общего назначения портативного исполнения. Он предназначен для поиска, определения координат и оценки размеров различных нарушений сплошности и однородности материала в изделиях из металлов и пластмасс. Дефектоскоп позволяет формировать, регистрировать и сохранять в памяти прибора временные реализации импульсных УЗ сигналов. Цветной TFT дисплей обеспечивает отображение УЗ сигналов в форме А-Скана. Предусмотрено ручное и автоматическое измерение временных интервалов, амплитуд сигналов и автоматический расчёт координат дефектов.

Прибор предназначен для эксплуатации при следующих условиях окружающей среды:

- температура от минус 30 °С до плюс 55 °С;
- относительная влажность воздуха до 95 % при максимальной температуре плюс 35 °С.

В состав дефектоскопа входит электронный блок, к которому с помощью кабелей подключается пьезоэлектрический преобразователь (ПЭП). Электронный блок обеспечивает формирование электрических импульсов для возбуждения пьезоэлектрического преобразователя, усиление получаемых от ПЭП сиг-

налов, их обработку и визуализацию, формирование и представление в цифровом виде результатов измерений, сохранение данных в энергонезависимой памяти и их передачу на внешний компьютер. Внешний вид электронного блока приведён на рисунке 6.



Рисунок 6 – Дефектоскоп A1212 MASTER [18]

Управление прибором осуществляется с помощью плёночной клавиатуры. Индикация сигналов, результатов измерения, состояния прибора осуществляется на дисплее и светодиодными индикаторами на корпусе прибора. Подключение ПЭП осуществляется посредством коаксиальных кабелей, входящих в комплект поставки, через разъёмы LEMO. Питание прибора осуществляется от аккумуляторного блока или от входящего в комплект поставки прибора адаптера питания [19].

С помощью ПЭП передаётся короткий ультразвуковой сигнал в контролируемый объект, получив на приёмник отражённый сигнал, измеряется время прохождения звукового сигнала от ПЭП до отражающей поверхности и назад. Это возможно только тогда, когда имеется четко определённое стартовое время и конечное время. Если скорость звука в объекте контроля известна, тогда, используя простые вычисления, можно определить расстояние до отражающей



поверхности и таким образом точное положение несплошности в объекте контроля (рисунок 7).

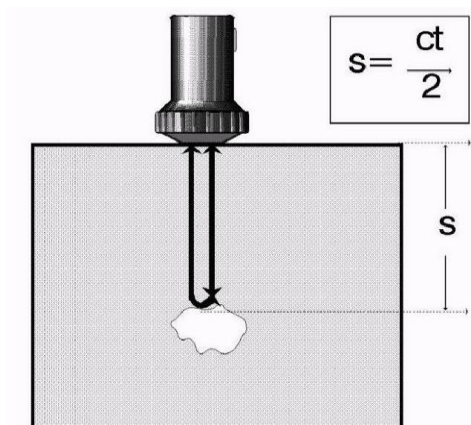


Рисунок 7 – Принцип измерения времени и пути импульса [19]

Измерение времени начинается с подачи электрического импульса передачи – импульса возбуждения. Это очень короткий электрический разряд, вызывающий звуковой импульс в пьезоэлементе преобразователя. Звуковой импульс проходит через материал и при отражении от несплошности или противоположной поверхности материала возвращается назад к преобразователю. Полученные колебания преобразуются в электрический импульс, останавливающий измерение времени. Расстояние до отражающей поверхности можно тогда рассчитать по следующей формуле:

$$S=ct/2, \tag{1}$$

где  $S$  - путь, звукового импульса;

$c$  - скорость звука в материале;

$t$  - время прохождения импульса.

Если теперь время прохождения и амплитуду импульса отобразить в графическом виде, получится упрощённая модель универсального ультразвукового дефектоскопа (рисунок 8) [20].

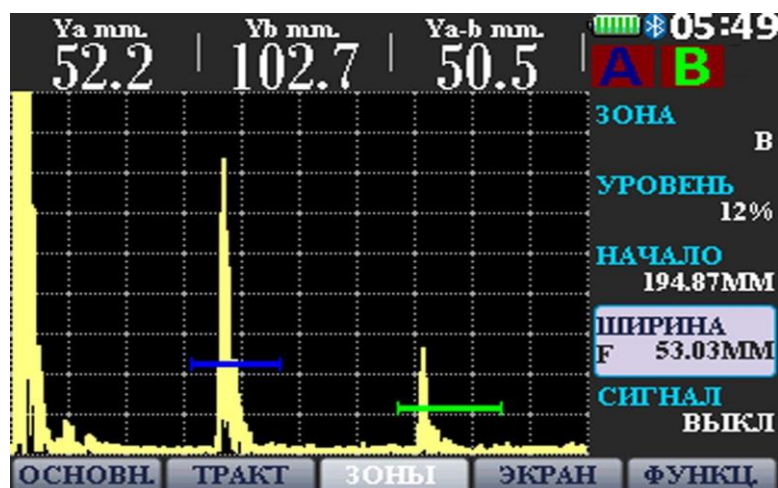


Рисунок 8 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в модульном виде [19]

Энергия, переносимая ультразвуковой волной, определяется ее интенсивностью - количеством энергии, передаваемой через  $1 \text{ см}^2$  за 1 секунду в направлении распространения. Но по мере продвижения, интенсивность падает, и величина коэффициента затухания дает понимание о длине пути волны. В твердых телах, коэффициент затухания состоит из коэффициентов поглощения и рассеяния. Ультразвуковые волны бывают продольными, если частицы колеблются вдоль направления распространения, и поперечными, если колебания происходят перпендикулярно. В твердых телах могут возникать оба типа волн, а также поверхностные волны, которые распространяются только по поверхности. При ультразвуковой дефектоскопии для проверки сварных соединений, используют поперечные и продольные ультразвуковые волны. Скорость распространения ультразвуковых волн зависит от свойств материала или среды, в которой они передаются.

Для возбуждения ультразвуковых колебаний используется пьезоэлектрический эффект, сущность которого заключается в том, что при растяжении и сжатии некоторых кристаллов в определенном направлении на их поверхности возникает электрический заряд. Электрические колебания от генератора высокой частоты при помощи пьезокристаллов превращаются в механические колебания частотой до 500 и 1000 МГц.

Если к поверхности детали приложить пьезопластину, которая подключена к генератору высокой частоты, то в металле начнут распространяться ультразвуковые волны, которые, попадая на другую пьезопластину, вызывают в ней пьезоэлектрические заряды. Эти заряды могут быть поданы на усилитель и воспроизведены индикатором.

Для ввода ультразвуковых колебаний и приёма отражённых от дефектов, а также предохранения пьезопластины от механических повреждений и износа последнюю помещают в специальное устройство, называемые ультразвуковыми пьезоэлектрическими преобразователями (ПЭП), щупами, искателями.

ПЭП делятся на несколько типов: совмещённый – излучатель и приёмник ультразвуковых волн в одном корпусе ПЭП; отдельный – излучение и прием ультразвуковой волны выполняют два отдельных ПЭП; раздельно-совмещённый – излучение и приём ультразвуковой волны выполняют два отдельных кристалла, которые расположены в одном корпусе ПЭП. Волны могут распространяться непрерывно или в виде импульсов. Это зависит от режима работы генератора.

Для проведения ультразвукового контроля применяются специальные ультразвуковые дефектоскопы, которые обеспечивают излучение ультразвуковых колебаний, приём и регистрацию отражённых сигналов и определение координат обнаружения дефектов. Ультразвуковой дефектоскоп состоит из электронного блока (собственно дефектоскоп), набора ПЭП, соединительных кабелей и различных вспомогательных устройств. В нашей работе использовался ультразвуковой дефектоскоп марки А1212 MASTER, технические характеристики которого представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технические характеристики A1212 MASTER

Характеристика	Значения
Диапазон устанавливаемых скоростей ультразвука, м/с	от 500 до 14 999
Диапазон устанавливаемых рабочих частот, МГц	от 0,5 до 15,0
Диапазон перестройки усиления приёмника, дБ	от 0 до 100
Отклонение установки усиления, дБ	$\pm 1,0$
Диапазон измерений временных интервалов на частоте 2,5 МГц, мкс	от 0 до 1 900
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений временных интервалов мкс, где $T_{изм}$ – измеренное значение временного интервала	$\pm(0,1+0,0001 \cdot T_{изм})$
Диапазон измерений глубины залегания дефекта (по стали) прямыми преобразователями, мм: преобразователь S3568 2.5A0D10CL преобразователь D1771 4.0A0D12CL	от 7 до 6 000 от 2 до 3 000
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений глубины залегания дефекта (по стали) прямыми преобразователями, мм, где Н – измеряемая глубина залегания дефекта в мм	$\pm(0,02 \cdot Н + 1,00)$
Диапазон измерений глубины залегания дефекта (по стали) наклонными преобразователями, мм: преобразователь S5182 2.5A65D12CS преобразователь S5096 5.0A70D6CS	от 2 до 1 300 от 2 до 500
Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерений координат дефекта (по стали) наклонными преобразователями, мм: глубины, где Н – измеряемая глубина залегания дефекта в мм дальности по поверхности, где L – измеряемая дальность по поверхности до дефекта в мм	$\pm(0,03 \cdot Н + 1,00)$ $\pm(0,03 \cdot L + 1,00)$

## 2.2 Методика измерения теплопроводности ИТП-МГ4

Измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 (рисунок 9) предназначен для измерения теплопроводности и определения теплового сопротивления строительных материалов, а также материалов, предназначенных для тепловой изоляции промышленного оборудования и трубопроводов, при стационарном тепловом режиме по ГОСТ 7076 и методом цилиндрического зонда по ГОСТ 30256. Область применения – строительная индустрия, научно-исследовательские и строительные лаборатории.

Условия эксплуатации:

– приборов при стационарном тепловом режиме:

- 1) температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- 2) относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %;

– приборов с цилиндрическим зондом :

- 3) температура окружающего воздуха от минус 10 °С до плюс 40 °С;
- 4) относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %.

Конструктивно приборы ИТП-МГ4 «100», ИТП-МГ4 «250», ИТП-МГ4 «300», ИТП-МГ4 «Зонд» состоят из двух блоков:

- электронного блока;
- нагревателя-преобразователя, выполненного в виде стационарной установки либо в виде цилиндрического зонда.



Рисунок 9 - Общий вид прибора ИТП - МГ4

Принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направ-

ленного перпендикулярно к лицевым граням образца, измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней.

Стационарная установка собрана по асимметричной схеме в соответствии с приложением А ГОСТ 7076. Стационарная установка прибора состоит из блока управления нагревателем и холодильника, выполненных на элементах Пельтье, тепломера, платиновых датчиков температуры, устройства преобразования первичных сигналов датчиков, а также источника питания. Охлаждение элементов Пельтье осуществляется вентилятором.

На боковых стенках установки расположены выключатель питания, клемма заземления, предохранитель и гнезда для подключения кабеля электронного блока и шнура сетевого питания, а также эксцентриковый замок. Питание на электронный блок подаётся от установки по соединительному кабелю.

В верхней части установки находится прижимной винт, снабжённый отсчётным устройством для измерения толщины образца и динамометрическим устройством с трещоткой для создания постоянного усилия прижатия испытуемого образца.

Включение прибора производится в следующей последовательности:

- заземлить установку посредством клеммы «А»;
- подключить электронный блок к установке;
- подключить установку к сети 220 В, 50 Гц;
- включить питание установки выключателем «Сеть»;
- включить питание электронного блока кратковременным нажатием кнопки ВКЛ.

Устройство и принцип работы прибора с цилиндрическим зондом основан на создании нестационарного теплового режима и измерении скорости изменения температуры зонда, помещённого в образец. Цилиндрический зонд состоит рукоятки и размещённых в корпусе (металлической трубки диаметром 5 мм), электронагревателя и платиновых датчиков температуры. Цилиндриче-

ский зонд подключается к электронному блоку соединительным кабелем. Питание на электронный блок подаётся от сетевого блока питания.

Устройство и принцип работы электронного блока. На лицевой панели электронного блока размещён графический ЖК дисплей и клавиатура, состоящая из шести кнопок: ВКЛ, РЕЖИМ, ВВОД, n,r и ПУСК.

Гнездо для подключения кабеля, соединяющего электронный блок со стационарной установкой, размещено на левой боковой поверхности электронного блока. Гнездо для подключения цилиндрического зонда и кабеля связи с ПК размещено в верхней торцевой поверхности электронного блока.

Микропроцессорное устройство электронного блока обеспечивает измерение сигналов датчиков, управление стационарной установкой и тепловым зондом, индикацию и сохранение результатов измерений. Электронный блок оснащен режимом самоотключения через 10 минут после окончания работы.

Вычисление теплопроводности  $\lambda$  (эффективной теплопроводности) и теплового сопротивления  $R$  (при стационарном тепловом режиме), производится вычислительным устройством по формулам:

$$\lambda = \frac{H \cdot q}{T_H - T_X}, \quad (2)$$

$$R_H = \frac{T_H - T_X}{q} - 2 \cdot R_K, \quad (3)$$

где  $\lambda$  - эффективная теплопроводность, Вт/м·К;

$R_H$  - тепловое сопротивление измеряемого образца, м<sup>2</sup>·К/Вт;

$R_K$  - тепловое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора, м<sup>2</sup>·К/Вт;

$H$  - толщина измеряемого образца, мм;

$q$  - плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец, Вт/м<sup>2</sup>;

$T_H$  - температура горячей грани измеряемого образца, К;

$T_x$  - температура холодной грани измеряемого образца, К.

### **2.3 Подготовка образцов материала к измерению при стационарном тепловом режиме**

Образцы изготавливают в виде прямоугольного параллелепипеда, наибольшие (лицевые) грани которого имеют форму квадрата со стороной 300×300 мм (прибор ИТП-МГ4 «300»), 250×250 мм (прибор ИТП-МГ4 «250»), 100×100 мм (прибор ИТП-МГ4 «100»).

Длину и ширину образца в плане измеряют линейкой с погрешностью не более 0,5 мм.

Толщина измеряемого образца должна составлять:

- для измерений прибором ИТП-МГ4 «300» от 5 до 60 мм;
- для измерений прибором ИТП-МГ4 «250» от 5 до 50 мм;
- для измерений прибором ИТП-МГ4 «100» от 3 до 28 мм.

Грани образца, контактирующие с рабочими поверхностями плит прибора, должны быть плоскими и параллельными. Отклонение лицевых граней жёсткого образца от параллельности не должно быть более  $\pm 0,5$  мм.

Жёсткие образцы, имеющие отклонения от плоскостности и плоскопараллельности необходимо шлифовать.

Толщину образца-параллелепипеда измеряют штангенциркулем с погрешностью не более  $\pm 0,1$  мм в четырех углах на расстоянии  $(50 \pm 5)$  мм от вершины угла и центру каждой стороны [11].

### **2.4 Методика изготовления образцов**

Образцы были подготовлены прессованием в цилиндры диаметром 22 мм и высотой 2 см, под давлением 10 тонн/см<sup>2</sup> (рисунок 10). В состав смеси входил графит и каолин, с концентрациями по объёму 0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 80 %, 90 %.

Изготовленные образцы были подвергнуты нагреву открытым пламенем до температуры 1500 °С в течение 3 минут. С целью установления их термической стойкости. Так же были сделаны образцы той же концентрацией в виде прямоугольного параллелепипеда (рисунок 11).



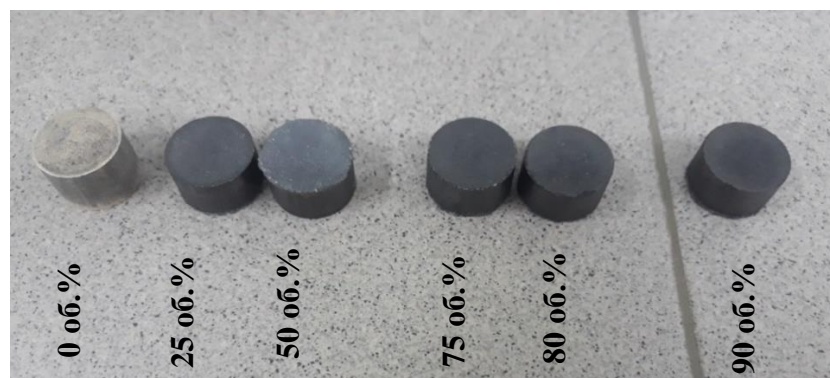


Рисунок 10 – Образцы смеси на основе каолина и графита

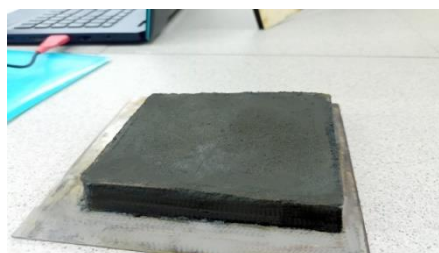


Рисунок 11 – Образец смеси на основе каолина и графита для измерения теплопроводности

### 3 ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА И КАОЛИНА

Из полученных изображений методами РЭМ (рисунок 12) установлено, что средний размер частиц для графита составляет от 0,7 до 5 мкм, для частиц каолина от 1 до 3 мкм. Форма частиц в обоих случаях представляет собой чешуйки.

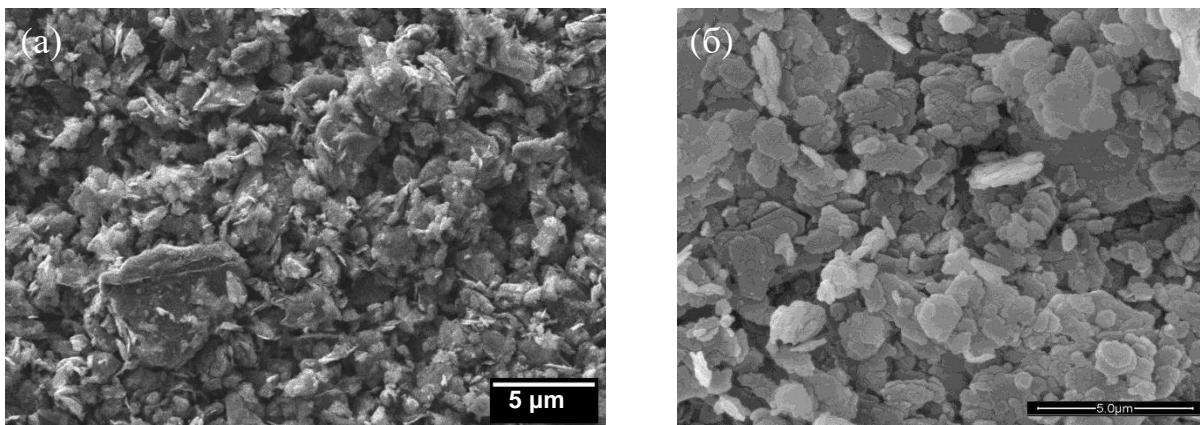


Рисунок 12 – РЭМ изображение графита (а) и каолина (б)

Рентгеноструктурным анализом показано, что структуре графита соответствует пространственная группа  $R\bar{6}(3)/mnc$  симметрии  $a = 2,4560 \text{ \AA}$  и  $c = 6,6960 \text{ \AA}$ . Для каолина характерна триклинная структура  $P1$  с параметрами решётки:  $a = 5,1300 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,8900 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2500 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,6700^\circ$ ,  $\beta = 104,6700^\circ$ ,  $\gamma = 90,0000^\circ$  (рисунок 13).

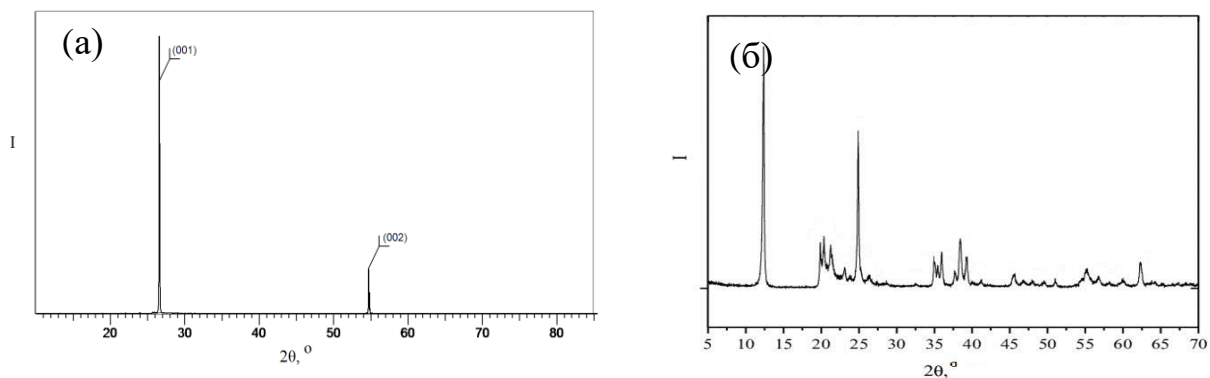


Рисунок 13 – Рентгенограмма графита (а) и каолина (б)

Перед термической обработкой образцы были проанализированы ультразвуковым дефектоскопом A1212 MASTER, во всех образцах регистрировался характерный фон (рисунок 14) свидетельствующий об отсутствии трещин внутри компактированных цилиндров из каолина и графита.

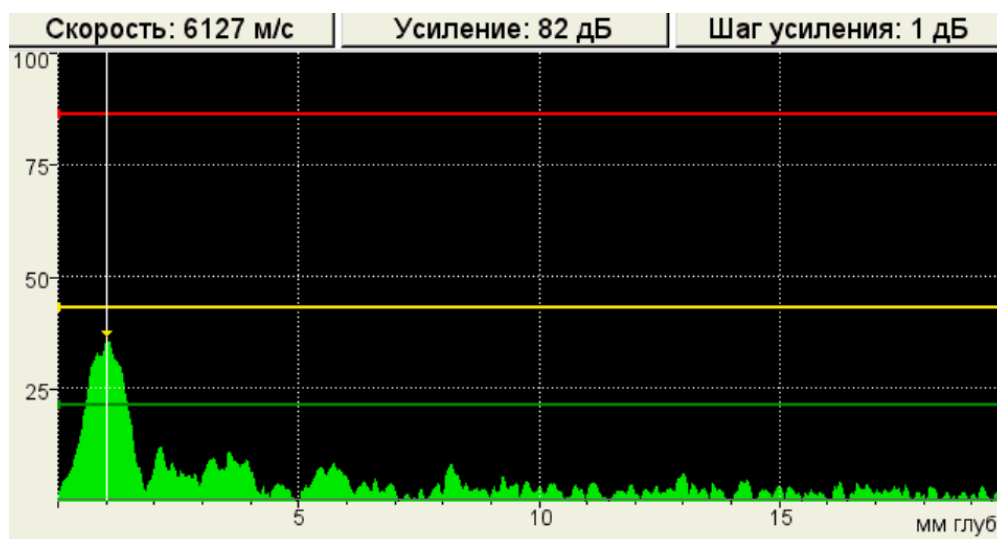


Рисунок 14 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита до термической обработки

Нагрев образцов до температуры 1200 °С в течение 2 часов приводит к следующим результатам (таблица 10). Образцы с концентрацией графита 90 % от объёма после термообработки разрушились.

Таблица 10 – Влияние термической обработки при 1200 °С на композиты в зависимости от содержания каолина и графита

С графита, в % от объёма	0	25	50	75	80	90
Внешний вид до ТО	целый	целый	целый	целый	целый	целый
Внешний вид после ТО	целый	целый	целый	целый	целый	разрушен
Анализ УЗ методом	разрушен	целый	целый	целый	разрушен	Разрушен

После визуального контроля образцы были проанализированы ультразвуковым дефектоскопом A1212 MASTER, в образцах с содержанием графита от 25 % до 75 % от объёма был зарегистрирован ультразвуковой сигнал свидетельствующий об отсутствии нарушений в сплошности образцов после термической обработки (рисунок 15).

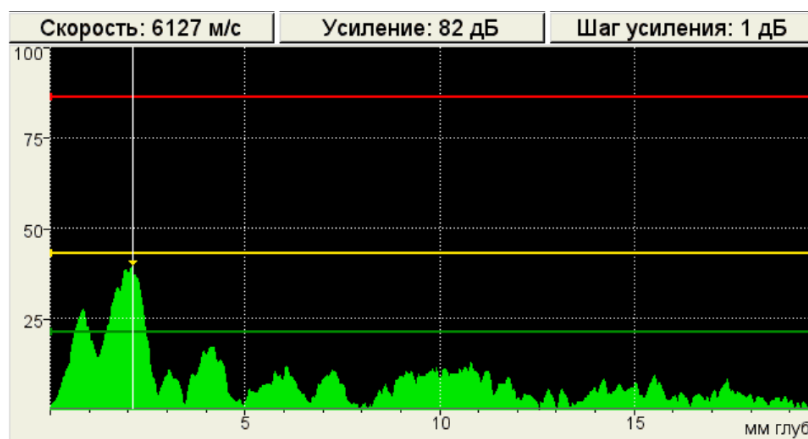


Рисунок 15 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита от 25 % до 75 % от объёма

В образцах с содержанием графита 80 % от объёма (рисунок 16) и 0 % от объёма (рисунок 17) регистрируется превышение фона сигнала свыше 50 % и множественные повторные пики, что на больших глубинах, что свидетельствует об образовании разветвлённой сети трещин, при этом визуально образцы выглядят прочными.

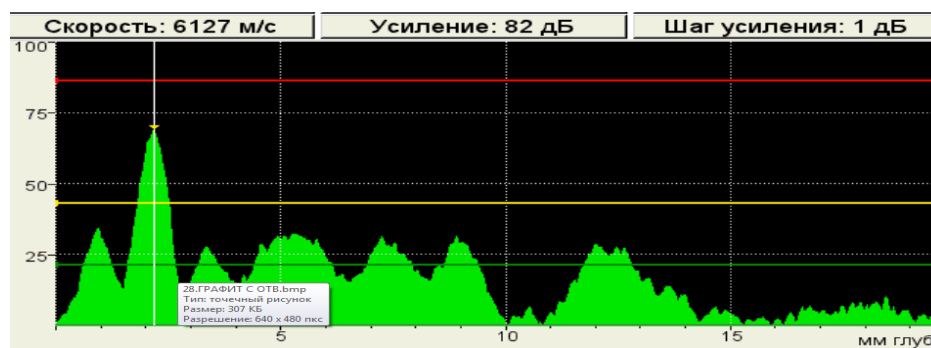


Рисунок 16 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита 80 % от объёма

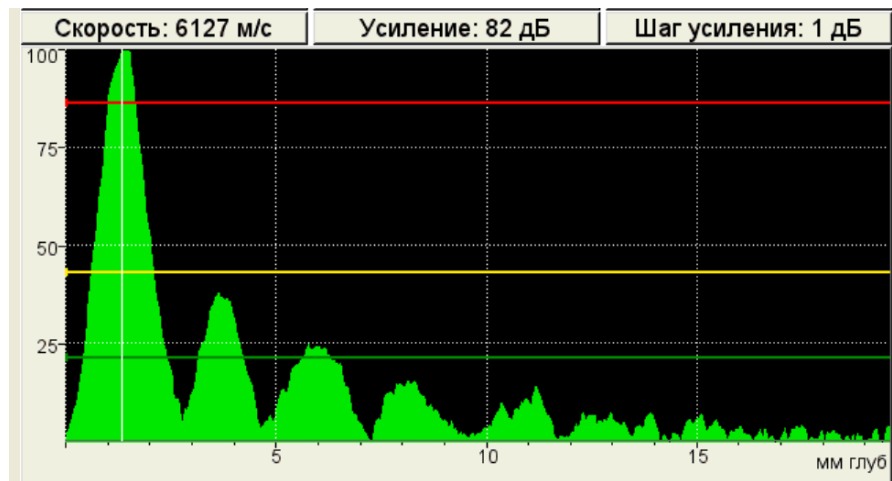


Рисунок 17 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита 0 % от объёма

Одним из основных параметров, определяющих свойства графита в исходном состоянии и их изменение при нагреве, является степень совершенства или степень графитации, с её увеличением растёт термическая стойкость графита. Для выражения степени совершенства используют следующее соотношение:

$$\gamma = \frac{0,3425 - d_{002}}{0,3425 - 0,3356}, \quad (4)$$

где  $d_{002}$  – измеренное межплоскостное расстояние в нм,

0,3425 и 0,3356 – значения межслоевого расстояния в нм, для материалов отсутствие трёхмерного упорядочения (турбостратное состояние, т.е. случайным образом разориентированы в направлении, перпендикулярном к слоям) и для полностью графитированного материала соответственно.

В работах [20; 21] предложены две модели учёта микроструктуры графита. Морфология графита, согласно работе [20] представлена наполнителями связующим при наличии ансамбля микротрещин и технологических пор (рисунок 18).

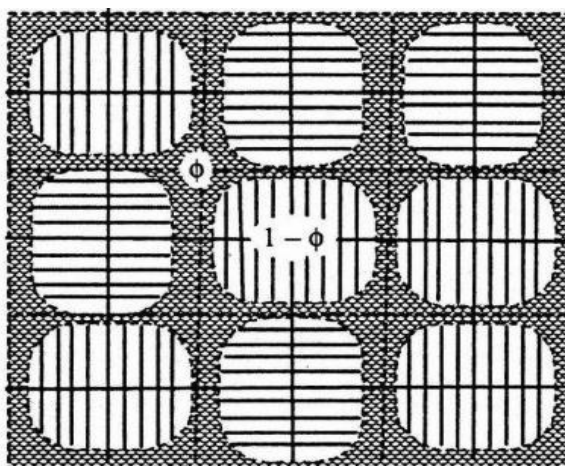


Рисунок 18 – Решёточная модель графита с кристаллитами объёмной долей  $(1-\phi)$  [20]

Изначально, микротрещины являются следствием анизотропии свойств на уровне микро-кристаллита, в то время как анизотропия на уровне зерна не проявляется. При воздействии температурных полей ансамбль микротрещин развивается, что в значительной степени приводит к наблюдаемым анизотропной усадке и набухания графита.

Применение данной математической модели в расчёте графита на прочность, необходимо иметь отдельно свойства связующего и наполнителя: модуль упругости, коэффициент Пуассона, предел прочности, относительные изменения размеров при облучении и т.п. В работе [22] изложена идея, что зоны, где есть общая направленность ориентации кристаллитов, можно описать с помощью сферических (или эллиптических) оболочек (рисунок 19). А при воздействии тепла на графит, в момент, когда кристаллиты поворачиваются, эти сферы, названные в работе «доменами» (по аналогии с ферромагнетиками) тоже легко поворачивать с помощью математических операций.

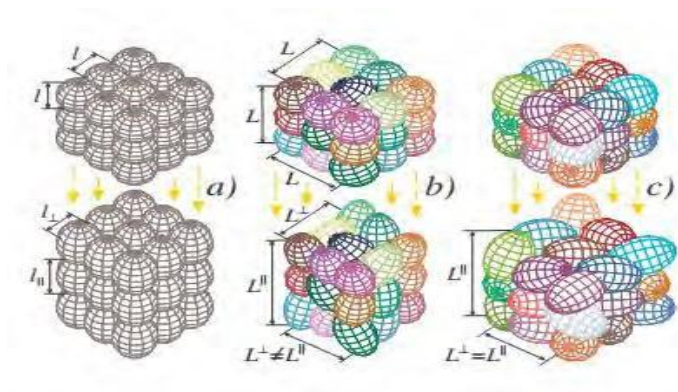


Рисунок 19 – Наглядное представление «доменов» микроструктуры графита: а – модель деформируется равномерно, б – модель деформируется неравномерно, с – модель деформируется случайным образом в зависимости от упругого взаимодействия между доменами [22]

Таким образом, изложена математическая модель того, каким образом можно учесть поворот кристаллитов в графите и учесть анизотропию микроструктуры, как следствие свойств. Проблема того, как учесть это при математическом моделировании заключается в том, что размеры самых крупных кристаллитов в графите это сотни микрометров, а сам графитовый цилиндр имеет размеры 10 мм на 15 мм. Таким образом, нетрудно представить, какие вычислительные мощности нужны, чтобы применить такую модель на весь блок.

Для определения напряжённо-деформированного состояния твёрдых деформируемых тел необходимо составить уравнения равновесия, соотношения Коши или уравнения совместности деформаций [23].

Уравнения равновесия:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} + X = 0, \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} + Y = 0, \\ \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + Z = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где  $X, Y, Z$  – объёмные силы.

Соотношения Коши (уравнения совместности деформаций):

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \\ \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \\ \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}; \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right), \end{cases} \quad (6)$$

где  $u, v, w$  - перемещения точки в определённом направлении.

И обобщённый закон Гука с учётом анизотропии ( $\mu_{12}=\mu_{21} \neq \mu_{13}(\mu_{32})$ ):

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{1}{E_1} \sigma_x - \frac{\mu_{21}}{E_2} \sigma_y - \frac{\mu_{31}}{E_3} \sigma_z, \\ \varepsilon_y = \frac{\mu_{12}}{E_1} \sigma_x + \frac{1}{E_2} \sigma_y - \frac{\mu_{32}}{E_3} \sigma_z, \\ \varepsilon_z = \frac{\mu_{13}}{E_1} \sigma_x - \frac{\mu_{23}}{E_2} \sigma_y + \frac{1}{E_3} \sigma_z, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Задача решается шагами по времени. В пределах шага по времени упругой составляющей, составляющей ползучести и изменения объёма.

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^E + d\varepsilon_{ij}^V + d\varepsilon_{ij}^0. \quad (8)$$



В ходе решения поставленной задачи необходимо решить систему уравнений нагружено-деформированного состояния с учётом различных факторов, таких как анизотропия свойств и температурная нагрузка. Кроме того, при исследовании графитового цилиндра нельзя ограничиться физико-механическими характеристиками материалов в одной точке, поскольку процессы, происходящие внутри графитового блока, весьма разнообразны и разнятся в зависимости от геометрического положения.

Таким образом, спектр параметров графитового цилиндра, который необходимо исследовать, весьма широк. Поэтому необходимо было выбрать методику, обладающую максимальными возможностями. С учётом опыта работы по прочностной тематике, был выбран метод конечных элементов. Этот метод является общепризнанным по целому ряду причин. Для исследования напряжённо-деформированного состояния графитового цилиндра, он наиболее подходит, поскольку позволяет моделировать поведение графитового блока с учётом существенной неоднородности его свойств по объёму.

Принимая во внимание цели данной работы, а именно, учёт вклада максимального количества известных существующих физико-механических эффектов в композите с помощью математических моделей, необходимо использовать трёхмерные конечные элементы. Наилучшим образом для исследования поведения графита и каолина подходит трёхмерный шестигранный изопериметрический квадратичный конечный элемент с двадцатью узлами (рисунок 20).

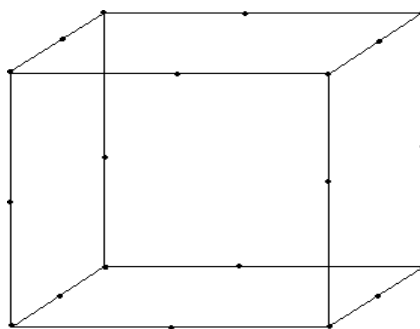


Рисунок 20 – Трёхмерный шестигранный изопериметрический квадратичный конечный элемент с двадцатью узлами

Метод конечных элементов можно представить с помощью нескольких основных уравнений. Согласно [23; 24] перемещение любой точки определяется тремя компонентами  $u$ ,  $v$  и  $w$  в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно. Вектор перемещений имеет вид:

$$\{f\} = \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix}. \quad (9)$$

В случае двадцати узельного элемента можно записать, что перемещение каждого элемента будет определяться перемещениями его узлов:

$$\{\delta\}^e = \begin{Bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \dots \\ \delta_{20} \end{Bmatrix}, \quad (10)$$

$$\text{где } \{\delta_i\} = \begin{Bmatrix} U_i \\ V_i \\ \dots \\ W_i \end{Bmatrix}. \quad (11)$$

Перемещения всех точек должны удовлетворять линейному закону изменения перемещений. Далее, можно записать тензор деформаций для трёхмерного случая:

$$\{\varepsilon\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial W}{\partial z} \\ \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y} \\ \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} \end{Bmatrix}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon$  – линейные деформации;

$\gamma$  – сдвиговые деформации.

Одним из базовых уравнений в методе конечных элементов является соотношение между деформацией и перемещениями:

$$\{\varepsilon\} = [B] = [B_1 B_2 B_3 \dots B_{20}] \{\delta\}^e. \quad (13)$$

где  $B$  – матрица податливости, определяемая выражением:

$$[B_i] = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_i}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial N_i}{\partial z} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} & \frac{\partial N_i}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_i}{\partial z} & \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial z} & 0 & \frac{\partial N_i}{\partial x} \end{bmatrix}, \quad (14)$$

где  $N$  – функция формы.

Функцией формы называется универсальное выражение, позволяющее определить координаты определённого узла в определённом элементе. Для двадцати узлового элемента функция формы записывается двумя выражениями:

1) Для узлов в вершинах элемента:

$$N_i = \frac{1}{8} (1 + \xi \xi_i)(1 + \eta \eta_i)(1 + \zeta \zeta_i)(\xi \xi_i + \eta \eta_i + \zeta \zeta_i - 2). \quad (15)$$

2) Для узлов на серединах рёбер:

$$N_i = \frac{1}{4} (1 - \xi_i^2)(1 - \xi^2)(1 + \eta \eta_i)(1 + \zeta \zeta_i) + \frac{1}{4} (1 - \eta_i^2)(1 - \eta^2)(1 + \xi \xi_i) \times \\ \times (1 + \zeta \zeta_i) + \frac{1}{4} (1 - \zeta_i^2)(1 - \zeta^2)(1 + \xi \xi_i)(1 + \eta \eta_i), \quad (16)$$

где  $\xi, \eta, \zeta$  – локальные координаты.

Для перехода в глобальную систему координат  $\{x, y, z\}$  существует следующая методика:

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial z} \end{Bmatrix} = [J]^{-1} \begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} \end{Bmatrix}, \quad (17)$$

где  $J$  – матрица Якоби. Она записывается следующим образом:

$$[J] = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Начальные деформации, такие, как обусловленные тепловым расширением, можно записать обычным образом в виде шести компонентного вектора. Следующим базовым соотношением является связь между деформациями и напряжениями:

$$\{\sigma\} = \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{Bmatrix} = |D|(\{\varepsilon\} - \{\varepsilon_0\}) + \{\sigma_0\}. \quad (19)$$

Как было написано выше, начальные деформации равны нулю. Начальные напряжения также равны нулю. Матрица  $|D|$  называется матрицей упругости. Поскольку графит обладает существенной анизотропией свойств, матрица  $|D|$  будет отличаться от изотропного случая.

Последним базовым соотношением для метода конечных элементов является матрица жёсткости, с помощью которой осуществляется связь в поведении материала. Матрица жёсткости элемента:

$$[k] = \int_V [B]^T [D] [B] dV, \quad (20)$$

где  $V$  – объем элемента.

С помощью приведённых выше уравнений можно достаточно полно описывать взаимодействие конечных элементов между собой, и таким образом моделировать поведение композитов на основе графита и каолина:

$$\begin{aligned} k_{xx}^{mn} &= \int_V \left[ \beta \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial x} + G \left( \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial y} + \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) \right] dV, & k_{xy}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial x} + G \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) dV, \\ k_{xz}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial z} + G \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial x} \right) dV, & k_{xy}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial x} + G \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) dV, \\ k_{yy}^{mn} &= \int_V \left[ \beta \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial y} + G \left( \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial x} + \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) \right] dV, & k_{xy}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial z} + G \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial y} \right) dV, \\ k_{zx}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial x} + G \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) dV, & k_{zy}^{mn} &= \int_V \left( \lambda \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial y} + G \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial z} \right) dV, \\ k_{zz}^{mn} &= \int_V \left[ \beta \frac{\partial N_m}{\partial z} \frac{\partial N_n}{\partial z} + G \left( \frac{\partial N_m}{\partial y} \frac{\partial N_n}{\partial y} + \frac{\partial N_m}{\partial x} \frac{\partial N_n}{\partial x} \right) \right] dV, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\text{где } \lambda = \frac{E \times \mu}{(1+\mu)(1-2\mu)},$$

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}, \tag{22}$$

$$\beta = \lambda + 2G$$

$m, n$  – индексы, которые соответствуют локальным номерам узлов.

#### 4 ОГНЕСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА И ГРАФИТА

Перед воздействием огнем образцы были проанализированы ультразвуковым дефектоскопом A1212 MASTER, во всех образцах регистрировался характерный фон (рисунок 21) свидетельствующий об отсутствии трещин внутри компактированных цилиндров из каолина и графита.

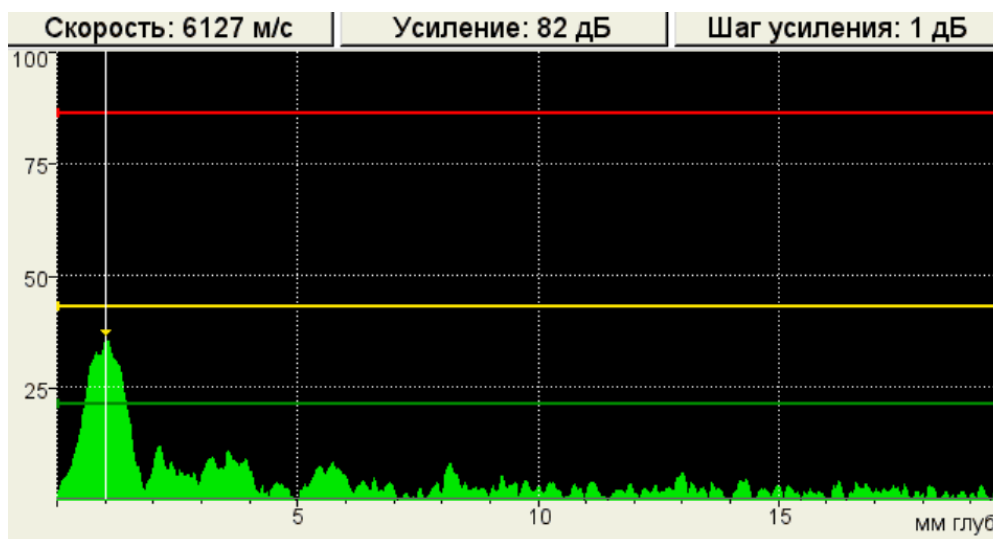


Рисунок 21 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита до обработки открытым пламенем

Нагрев образцов до температуры 1500 °С в течение 3 минут приводит к следующим результатам (таблица 11). Образцы с концентрацией графита от 80 % до 90 % от объёма после огня разрушились.

Таблица 11 – Влияние открытого огня на композиты в зависимости от содержания каолина и графита

С графита, в % от объёма	0	25	50	75	80	90
Внешний вид до ТО	целый	целый	целый	целый	целый	целый
Внешний вид после ТО	целый	целый	целый	целый	целый	разрушен

После визуального контроля образцы были проанализированы ультразвуковым дефектоскопом A1212 MASTER, в образцах с содержанием графита от 25 % до 75 % от объёма был зарегистрирован ультразвуковой сигнал свидетельствующий об отсутствии нарушений в сплошности образцов после термической обработки (рисунок 22).

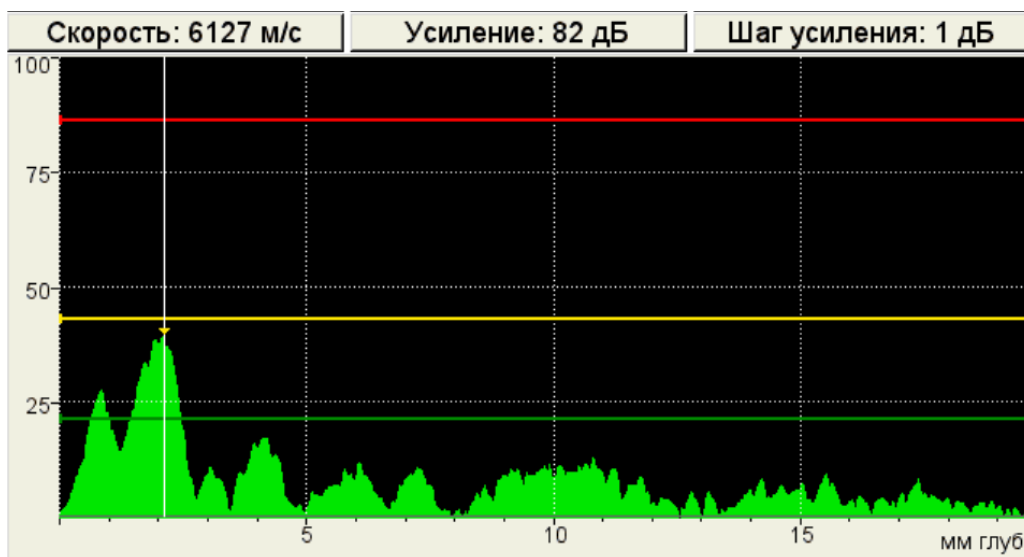


Рисунок 22 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита от 25 % до 75 % от объёма

В образцах с содержанием графита 80 % от объёма (рисунок 23) и 0 % от объёма (рисунок 24) регистрируется превышение фона сигнала свыше 50 % и множественные повторные пики, что на больших глубинах, что свидетельствует об образовании разветвлённой сети трещин, при этом визуально образцы выглядят прочными.



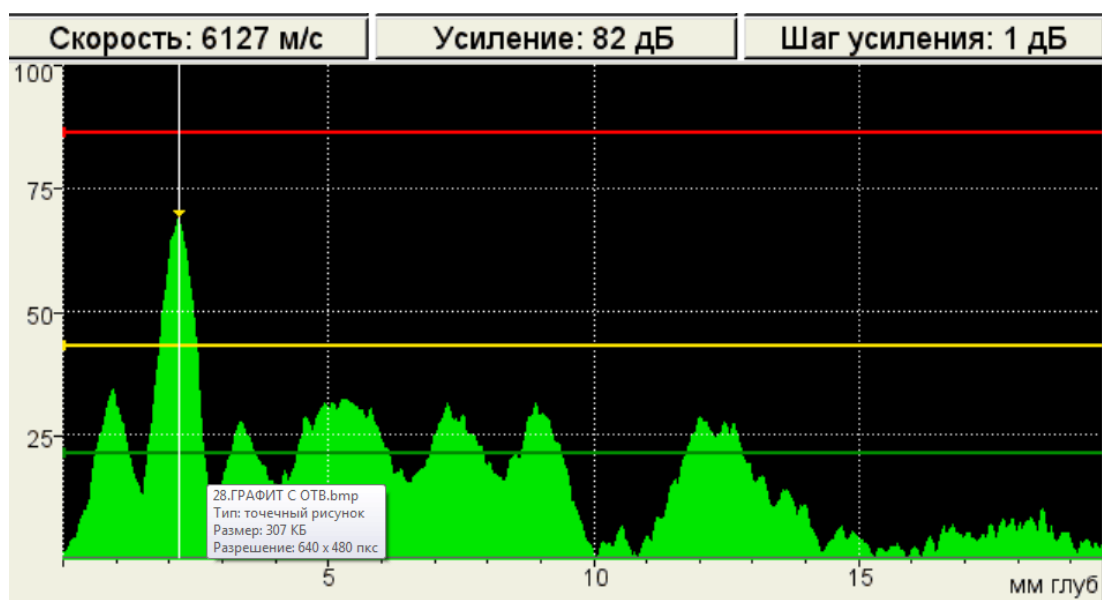


Рисунок 23 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита 80 % от объёма

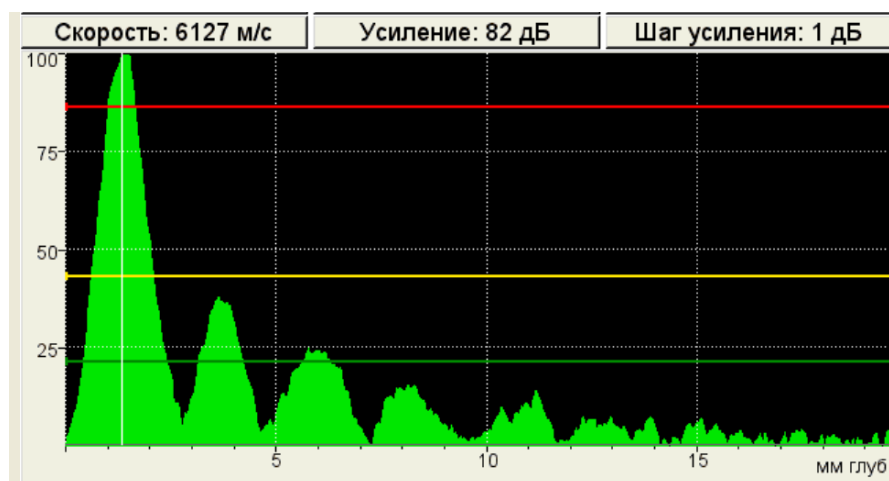


Рисунок 24 – Графическое отображение полученных ультразвуковых сигналов в образцах композитов на основе каолина и графита с содержанием графита 0 % от объёма

#### 4.1 Теплопроводность композитов на основе каолина и графита

Известно, что теплопроводность графита выше, чем у большинства материалов. Узелкам графитного материала свойственно множество слоев. Графит содержит много свободно движущихся электронов, которые передают тепло-

вую энергию между слоями. Таким образом, тепло проходит через графит параллельно его плоскостям. В результате теплопроводность графита благодаря этому является очень высокой и достигает до 2000 Вт/(м·К) в направлении параллельно плоскостям. Перпендикулярно плоскости теплопроводность графита ниже и составляет около 2 Вт/(м·К).

Теплопроводность каолина может варьироваться в зависимости от его состава и структуры, а также от температуры и давления. Обычно теплопроводность каолина находится в диапазоне от 0,4 до 1,0 Вт/м·К. Кроме того, теплопроводность может изменяться в зависимости от содержания в каолине примесей, таких как железо, титан, кальций и других элементов.

Поскольку композит состоит из этих двух материалов, то необходимо оценить реальную теплоемкость в образцах. Для этого произвели измерения теплопроводности на прибора ИТП - МГ4. В результате установлены зависимости теплопроводности от температуры для композитов. Из рисунка 25 следует, что теплопроводность композитов на основе каолина с высоким содержанием графита с увеличением температуры уменьшается, теплопроводность образцов с высоким содержанием каолина с увеличением температуры возрастает.

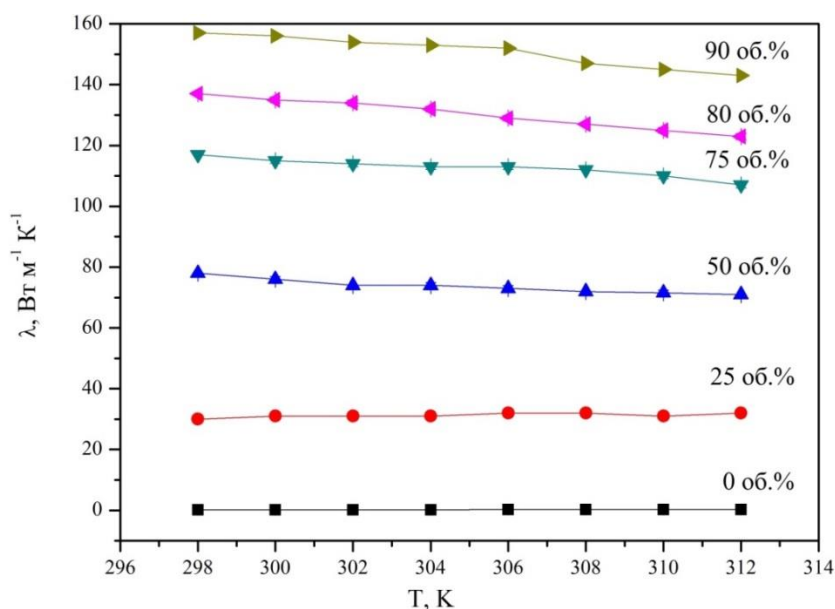


Рисунок 25 – Зависимость теплопроводность от температуры для композита на основе каолина и графита

Теплопроводность графита зависит от того, как быстро электроны и фононы (колебания решетки) передают тепловую энергию через материал. При повышении температуры количество свободных электронов и кинетическая энергия фононов увеличивается, что приводит к большей степени рассеяния и более слабой связи между атомами. Кроме того, термические колебания могут вызвать нарушения в структуре кристаллической решетки, что также может привести к уменьшению теплопроводности. Таким образом, с увеличением температуры теплопроводность графита уменьшается.

Теплопроводность каолина зависит от его структуры и состава, а также от температуры. С увеличением температуры каолин становится более мягким и гибким, а его структура изменяется. Это приводит к увеличению межмолекулярных расстояний и уменьшению количества молекул, которые могут передавать тепло друг другу. Однако, в случае каолина, происходит обратный процесс - увеличение температуры приводит к улучшению связей между катионами и анионами, что увеличивает теплопроводность материала. Таким образом, с увеличением температуры, теплопроводность каолина увеличивается.

Следует отметить, что между теплопроводностью и линейным коэффициентом расширения существует зависимость. Линейный коэффициент расширения характеризует изменение линейных размеров тела при изменении температуры. Теплопроводность же описывает способность материала передавать тепло. Материалы с большим линейным коэффициентом расширения могут быть более склонны к тепловым деформациям и трещинам. Если такой материал имеет низкую теплопроводность, то он может быстро загореться и сгореть, когда достигнута критическая температура. Это объясняется тем, что материал не может быстро отводить тепло, и тепло накапливается, приводя к возгоранию.

Таким образом, зависимость между теплопроводностью и линейным коэффициентом расширения может быть причиной плохого поведения материалов при нагревании и охлаждении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены образцы из композита на основе графита и каолина с различными объёмными долями: 0, 25, 50, 75, 80, 90 (в % от объёма). Полученные образцы были исследованы на дефектность ультразвуковым методом до термической обработки и после.

Исследования показали, что композиты на основе каолина и графит могут быть получены прессованием под давлением 10 тонн, при содержании графита не более 90 % от объёма. В ходе анализа образцов на ультразвуковом дефектоскопе установлено, что композиты на основе каолина и графит с содержанием от 25 % до 75 % от объёма имеют более высокую термическую стойкость при нагреве до 1200 °С по сравнению с образцами с содержанием графита от 0 % до 25 % от объёма и от 75 % до 100 % от объёма. Образцы с содержанием графита от 0 % до 25 % от объёма и от 75 % до 90 % от объёма после термического воздействия 1200 °С, могут иметь скрытые от визуального контроля дефекты в виде разветвлённых трещин.

Образцы с содержанием графита от 0 % до 25 % от объёма и от 75 % до 90 % от объёма после воздействия открытым пламенем, могут иметь скрытые от визуального контроля дефекты в виде разветвлённых трещин. В ходе анализа образцов на ультразвуковом дефектоскопе установлено, что композиты на основе каолина и графит с содержанием графита от 25 % до 75 % от объёма имеют более высокую огнестойкость по сравнению с образцами с содержанием графита от 0 % до 25 % от объёма и от 75 % до 100 % от объёма.

Теплопроводность композитов на основе каолина с высоким содержанием графита с увеличением температуры уменьшается, теплопроводность образцов с высоким содержанием каолина с увеличением температуры возрастает.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Васильев, Л.А. Алмазы, их свойства и применение / Л.А. Васильев, З.П. Белых. – М.: Недра, 1983. – 101 с.
- 2 Иванов, В.И. Словарь-справочник по литейному производству / В.И. Иванов. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
- 3 Иванов, В.И. Словарь-справочник по литейному производству / В.И. Иванов. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
- 4 Рогайлин, М.И. Справочник по углеграфитовым материалам / М.И. Рогайлин, Е.Ф. Чалых. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
- 5 Бушуев, Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы: справочник / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. – М.: Metallurgy, 1994. – 128 с.
- 6 Фиалков, А.С. Углеграфитовые материалы / А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
- 7 Костиков, В.И. Графитация и алмазообразование / В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.А. Калашников. – М.: Metallurgy, 1991. – 223 с.
- 8 Убеллоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Убеллоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
- 9 Степанов, А.С. Каолин и его свойства [Электронный ресурс] // [tvoi-uvellirr.ru](https://tvoi-uvellirr.ru): офиц. сайт. – Режим доступа: <https://tvoi-uvellirr.ru/chto-takoe-kaolin-svoystva-kaolina-primenenie-kaolina> – 17.05.2023.
- 10 Васильев, В.В. Механика конструкций из композиционных материалов / В.В. Васильев. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.
- 11 Карпинос, Д.М. Композиционные материалы: справочник / Д.М. Карпинос. – Киев: Науковадумка, 1985. – 588 с.
- 12 Kainer, K.U. Metal Matrix Composites. Custom – made Materials for Automotive and Aerospace Engineering / K.U. Kainer. – Wiley: VCH, 2006. – 15 p.
- 13 Yamamura, T. Inorganic fiber reinforced metallic composite material / T.

Yamamura, M. Tokuse, T. Furushima. – US: 4622270, 1986. – 12 p.

14 Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учеб. / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

15 Капранов, Б.И. Акустические методы контроля и диагностики / Б.И. Капранов, М.М. Коротк. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 186 с.

16 Гурвич А.К., Ермолов И.Н. Ультразвуковой контроль сварных швов. Киев: Техника, 1972. 460 с.

17 Ермолов, И.Н. Ультразвуковой контроль: учеб. / И.Н. Ермолов, М.И. Ермолов. – М.: Академия, 2003. – 209 с.

18 ГОСТ 14782-86. Контроль неразрушающий. Соединения сварные. Методы ультразвуковые. Введ. 1988-01-01. – М.: Стандартиформ, 2005. – 27 с.

19 Погорелов, С.А. Принцип работы ультразвукового дефектоскопа [Электронный ресурс] // Novotest.ua: офиц. сайт. – Режим доступа: <https://novotest.ua/stati/princip-raboty-ultrazvukovogo-defektoskopa.html>. – 15.04.2023.

20 Панюков, С.В. Связь микро- и макро деформаций и констант упругости применительно к радиационно-индуцированным эффектам в реакторном графите / С.В. Панюков, А.В. Субботин // Атомная энергия. – Т. 107. – Вып. 5. – 2009. – С. 263-268.

21 Panyukov, S.V. Irradiation induced dimensional changes in bulk graphite: The theory / S.V. Panyukov, A.V. Subbotin, M.V. Arzhakov // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 439. – P. 72-83.

22 Качанов, Л.М. Основы механики разрушения / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1974. – 312 с.

23 Зенкевич, О. Метод конечных элементов в технике / О. Зенкевич. – М.: Мир, 1975. – 541 с.

24 Секулович, М. Метод конечных элементов / М. Секулович. – М.: Стройиздат, 1993. – 664 с.