

УДК 538.9/536.1

Моделирование образования устойчивой фазы композитного материала жидкое стекло — микрочастицы графита

А. С. УСТИНОВ¹, д-р техн. наук Е. А. ПИТУХИН²¹anton-ustinov@psu.karelia.ru, ²Eugene@petrsu.ru

Петрозаводский государственный университет

Рассматривается существующий опыт разработки физических и химических основ формирования композитных материалов. Выполнен анализ известных из научной литературы решений. Приведено математическое моделирование образования устойчивой фазы композитного материала на примере жидкостеклянной композиции с наполнителем графитом микронных размеров. Для описания рассматриваемых процессов использованы методы математического моделирования термодинамических систем и методы математической статистики. Для аналитического решения используются дифференциальные и интегральные уравнения с учетом стехиометрических коэффициентов. Для проведения численных расчетов и программной реализации использовались методы вычислительной математики и прикладного программирования. Приводится расчет энергии Гиббса реакции химического связывания компонентов жидкостеклянной композиции. В качестве критерия для модели принята величина концентрации фаз всех компонентов композитного материала. Математическая модель позволяет прогнозировать концентрацию фаз и структуру композитного материала, на основе прогноза рассчитать значения величин, таких как удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и показать зависимость физических и термодинамических параметров экспериментальных образцов от температуры, и тем самым определить возможность образования устойчивой фазы композиции. Для оценки точности модели использовались меры сравнения среднее абсолютных отклонений (САО) и среднее относительных ошибок в процентах (СООП). Полученные оценки дают основание считать модель пригодной для дальнейших расчетов. Композитный материал с расчетными характеристиками может использоваться в технике, применяемой в чрезвычайных ситуациях, а так же в качестве защитного покрытия для ограждающих и строительных конструкций с целью повышения огнестойкости и снижения пожарной опасности.

Ключевые слова: композитный материал, математическая модель, теплоемкость, энергия Гиббса, энтропия, энтальпия.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 18.05.2018, принята к печати 20.07.2018

DOI: 10.17586/1606-4313-2018-17-3-80-86

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Устинов А. С., Питухин Е. А. Моделирование образования устойчивой фазы композитного материала жидкое стекло — микрочастицы графита // Вестник Международной академии холода. 2018. № 3. С. 80–86.

Modeling the possibility of formation of stable phase composite material «water glass-graphite microparticles»

A. S. USTINOV¹, D. Sc. E. A. PITUKHIN²¹anton-ustinov@psu.karelia.ru, ²Eugene@petrsu.ru

Petrozavodsk State University

The existing experience of development of physical and chemical bases of formation of composite materials is considered. The analysis of solutions known from the scientific literature is carried out. The mathematical modeling of formation of a stable phase of a composite material on the example of a water glass composition with a graphite filler of micron sizes is given. The methods of mathematical modeling of thermodynamic systems and methods of mathematical statistics are used to describe the processes under consideration. For the analytical solution, differential and integral equations are used, taking into account stoichiometric coefficients. Methods of computational mathematics and applied programming were used for numerical calculations and software implementation. The calculation of Gibbs energy of chemical binding reaction of the components of the water glass composition is given. As a criterion for the model, the concentration of phases of all components of the composite material is taken. The mathematical model allows to predict the concentration of phases and the structure of the composite material, based on the forecast to calculate the values of quantities such as specific heat, enthalpy, entropy, Gibbs energy and show the dependence of the physical and thermodynamic parameters of the experimental samples on temperature, and thereby determine the possibility of formation of a stable phase of the

composition. To estimate the accuracy of the model, the comparison measures were used: the mean of absolute deviations and the average of relative errors in percent. The obtained estimates give grounds to consider the model suitable for further calculations. Composite material with design characteristics can be used in equipment used in emergency situations, as well as as a protective coating for enclosing and building structures in order to increase fire-resistance and reduce fire danger.

Keywords: composite material, mathematical model, heat capacity, Gibbs energy, entropy, enthalpy.

Article info:

Received 18/05/2018, accepted 20/07/2018

DOI: 10.17586/1606-4313-2018-17-3-80-86

Article in Russian

For citation:

Ustinov A. S., Pitukhin E. A. Modeling the possibility of formation of stable phase composite material «water glass-graphite microparticles». *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2018. No 3. p. 80–86.

Введение

Современный этап развития физики, техники, инженерных средств и устройств характеризуется использованием композитных материалов (КМ), которые активно вошли в практику и заменили традиционные материалы в энергетической, транспортной, электронной и других различных сферах деятельности [1–6].

Например, существует опыт разработки физических и химических основ формирования композиционных материалов из оксидных форм магния и алюминия и других глиноземсодержащих компонентов [7], при этом анализ функции отклика для средних значений параметров адгезии и огнезащитной эффективности рассчитанные методом регрессионного анализа, что отражает только математическую зависимость переменных.

Известен мировой опыт применения композитных технологий на основе углеродных волокон [8–10], который является весьма затратным.

Углеродсодержащие огнеупоры, включающие антиокислительные добавки, оксидные компоненты и дополнительную модифицирующую добавку [11] обладают невысокой окислительной устойчивостью и низкой прочностью огнеупорного изделия при выгорании углерода.

Технический результат изготовления углеродсодержащих огнеупоров, состоящий в повышении эрозионной стойкости их за счет введения упрочняющей добавки, приводит к обезуглероживанию рабочего слоя огнеупора фракции наполнителя [12].

Углеродсодержащие массы для прессования плотных огнеупорных изделий с дозированием и перемешиванием огнеупорного наполнителя, углеродсодержащего компонента и связующего [13] потребляют значительное количество энергии двигателем перемешивающего органа и энергии смешивания, по которой и судят о степени готовности массы.

Предлагаемый композитный материал жидкое стекло — микрочастицы с диапазоном частиц графита размером 1–10 мкм имеет большую поверхность смачивания, увеличенную адгезию, площадь фазового контакта, термостойкость и огнестойкость [14], что дает возможность использовать его в качестве защитного покрытия для ограждающих и строительных конструкций с целью повышения огнестойкости и снижения пожарной опасности [15, 16].

Моделирование процессов образования устойчивой фазы КМ позволяет прогнозировать концентрацию фаз и его структуру, и на основе прогноза рассчитывать значения величин и показать зависимость физических и термодинамических параметров композиции.

Целью работы является разработка и решение математической модели, позволяющей рассчитать значения физических величин КМ, а так же показать зависимость термодинамических параметров композиции от температуры.

Материалы и методы исследования

Первоначально был изготовлен ряд образцов КМ для исследований [17]. В качестве связующего компонента было выбрано жидкое стекло натриево Na₂O(SiO₂)_n с силикатным модулем 2,8. Жидкостекольную композицию готовили при комнатной температуре, смешивая вручную в ступке порошок графита ($\omega_c^i = 0,42$, 42% по массе), жидкое стекло ($\omega_{Na_2O(SiO_2)_n}^i = 0,5$, 50% по массе) и отвердитель — натрий кремнефтористый Na₂SiF₆ ($\omega_{Na_2SiF_6}^i = 0,08$, 8% по массе). Соотношение компонентов (табл. 1) подобрано экспериментально при условии отсутствия разрушения образцов при нагреве до 100 °С, что позволило проводить исследования при повышенной температуре. Процентное соотношение по массе определялось путем взвешивания на электронных весах. Процесс смачивания частиц связующим компонентом происходил в течение 7 сут.

Таблица 1

Результаты расчета молярных долей исходных веществ

Table 1

The calculation results of mole fractions of the original substances

Исходное вещество	Массовая доля, ω_j^i	Молярная масса, μ_j^i , г/моль	Молярная доля, x_j^i
C	0,42	12	0,89
Na ₂ O (SiO ₂) _n	0,5	122,06	0,10
Na ₂ SiF ₆	0,08	188	0,01

Таблица 2

Значения массовых и молярных долей компонентов готовых образцов композитного материала

Table 2

Values of mass and molar fractions of components of the finished composite samples

Фаза	Массовые доли компонентов в образцах, %				Среднее значение ω_i^{out} , %	Молярная масса μ_i^{out} , г/моль	Молярная доля, x_i^{out}
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4			
C	42,1	42	44,2	42,4	42,6	12	0,76
NaF	22,8	21	22,8	21,7	22,1	41,98	0,11
SiO ₂	33	32,7	30,9	34,2	32,8	60,08	0,12
Na ₂ SiF ₆	2,1	4,3	2,1	1,7	2,5	188	0,01

На следующем этапе проводилось исследование образцов термогравиметрическим методом до температуры 1400 °С [16]. Так же, методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии было установлено, что полученные исследуемые образцы КМ многофазны [17], данные показаны в табл. 2.

Математическая модель

В технической и теоретической термодинамике, наряду с теплоемкостью и энтропией, важнейшими характеристиками являются энтальпия и энергия Гиббса. Оценка производится по знаку и абсолютной величине энергии Гиббса ΔG_T^0 . Определив изменение энергии Гиббса, можно количественно вычислить направление и полноту протекания процесса. В тех случаях, когда $\Delta G_T^0 \ll 0$, т. е. имеет отрицательное значение и к тому же большое, при всех условиях реакция возможна только в прямом направлении. Если $\Delta G_T^0 > 0$, т. е. положительна и велика, реакция не осуществима или возможна только в обратном направлении. Если $\Delta G_T^0 = 0$, то система находится в равновесии. Критерием возможности образования устойчивой фазы композиционного материала является убыль величины изобарно-изотермического потенциала, а именно энергии Гиббса, ΔG_T^0 более чем на 30 кДж/моль [18–20].

Определение величины изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 производится по формуле:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (1)$$

Здесь ΔH_T^0 — изменение энтальпии, Дж/моль; ΔS_T^0 — изменение энтропии, Дж/(моль·К); T — температура, К.

Расчеты изменения величин производятся по закону Кирхгофа, с учетом стандартных энтальпии образования ΔH_{298}^0 веществ и энтропии образования ΔS_{298}^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c(T) dT; \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c(T)}{T} dT, \quad (3)$$

где $\Delta c(T)$ — разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, Дж/(кг·К).

Стандартная энтальпия образования вещества ΔH_{298}^0 , а именно композитного материала, определяется по закону Гесса. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, с учетом их стехиометрических коэффициентов. Молярные соотношения между веществами — участниками реакции, показывают коэффициенты, которые называют стехиометрическими. В нашем случае это молярные доли.

Удельная теплоемкость растворов, а так же смесей нескольких компонентов удовлетворяет правилу аддитивности Коппа — Неймана, Дж/(моль·К):

$$c_{\text{смеси}} = \sum_{k=1}^{k=n} x_k \cdot c_k, \quad (4)$$

где x_k — молярная доля k -го компонента смеси; c_k — молярная теплоемкость k -го компонента смеси, n — количество компонентов смеси.

Найдем разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ $\Delta c(T)$, как функцию температуры:

$$\Delta c(T) = c^{out}(T) - c^{in}(T), \quad (5)$$

где $c^{in}(T)$ и $c^{out}(T)$ — теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

$$c^{in}(T) = \sum_{j=1}^3 x_j^{in} \cdot c_j^{in};$$

$$c^{out}(T) = \sum_{j=1}^4 x_j^{out} \cdot c_j^{out};$$

здесь x_j^{in} — молярная доля j -го компонента исходных веществ; c_j^{in} — молярная теплоемкость j -го компонента исходных веществ, Дж/(моль·К); x_i^{out} — молярная доля i -го компонента продуктов; c_i^{out} — молярная теплоемкость i -го компонента продуктов, Дж/(моль·К). При этом $j=1...3$, т. е. было три исходных вещества, а $i=1...4$ по результатам исследования полученного композитного материала (см. табл. 2).

Молярные доли исходных веществ определяется по формуле:

$$x_j^{in} = \frac{\frac{\omega_j^{in}}{\mu_j^{in}}}{\sum_{j=1}^3 \frac{\omega_j^{in}}{\mu_j^{in}}}, \quad (6)$$

где ω_j^{in} — массовая доля j -го компонента исходных веществ; μ_j^{in} — молярная масса j -го компонента исходных веществ (см. табл. 1).

Молярные доли продуктов реакции определяются по формуле:

$$x_i^{out} = \frac{\frac{\omega_i^{out}}{\mu_i^{out}}}{\sum_{i=1}^4 \frac{\omega_i^{out}}{\mu_i^{out}}}, \quad (7)$$

где ω_i^{out} — массовая доля i -го компонента продукта реакции; μ_i^{out} — молярная масса i -го компонента продукта реакции.

Для расчета температурной зависимости теплоемкости исходных веществ определим теплоемкости для каждого из компонентов.

Соотношение, определяющее температурную зависимость удельной теплоемкости графита, Дж/ (моль·К), равно:

$$c_c^{in}(T) = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,54 \cdot \frac{10^5}{T^2}. \quad (8)$$

Удельная теплоемкость жидкого стекла $c_{Na_2O(SiO_2)_n}^{in}(T) = 295,39$ Дж/(моль·К), для натрия кремнефтористого $c_{Na_2SiF_6}^{in}(T) = 187$ Дж/ (моль·К). Температурную зависимость теплоемкости для исходных веществ получим, Дж/ (моль·К):

$$c^{in}(T) = x_c^{in} \cdot c_c^{in}(T) + x_{Na_2O(SiO_2)_n}^{in} \times \\ \times c_{Na_2O(SiO_2)_n}^{in}(T) + x_{Na_2SiF_6}^{in} \cdot c_{Na_2SiF_6}^{in}(T). \quad (9)$$

Для расчета температурной зависимости теплоемкости продуктов реакции необходимо определить теплоемкости каждого из полученных компонентов. Удельные теплоемкости компонентов полученного КМ для фторида натрия $c_{NaF}^{out}(T) = 46,8$ Дж/ (моль·К).

Соотношение, определяющее температурную зависимость удельной теплоемкости диоксида кремния, Дж/ (моль·К) равно:

$$c_{SiO_2}^{out}(T) = \begin{cases} 46,99 + 3,31 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^2}, & \text{при } 298 \leq T < 846; \\ 60,29 + 8,12 \cdot 10^{-3} \cdot T, & \text{при } 846 \leq T < 2000. \end{cases} \quad (10)$$

При этом $c^{out}(T) = c^{in}(T)$, а так же $c_{Na_2SiF_6}^{out}(T) = c_{Na_2SiF_6}^{in}(T)$

Таким образом, температурная зависимость теплоемкости для полученного композиционного материала будет иметь вид

$$c^{out}(T) = x_c^{out} \cdot c_c^{out}(T) + x_{NaF}^{out} \cdot c_{NaF}^{out}(T) + \\ + x_{SiO_2}^{out} \cdot c_{SiO_2}^{out}(T) + x_{Na_2SiF_6}^{out} \cdot c_{Na_2SiF_6}^{out}(T). \quad (11)$$

Следовательно, уравнение (5) будет иметь вид:

$$\Delta c(T) = \left(\begin{aligned} &x_c^{out} \cdot c_c^{out}(T) + x_{NaF}^{out} \cdot c_{NaF}^{out}(T) + \\ &+ x_{SiO_2}^{out} \cdot c_{SiO_2}^{out}(T) + x_{Na_2SiF_6}^{out} \cdot c_{Na_2SiF_6}^{out}(T) \end{aligned} \right) - \\ - \left(\begin{aligned} &x_c^{in} \cdot c_c^{in}(T) + x_{Na_2O(SiO_2)_n}^{in} \cdot c_{Na_2O(SiO_2)_n}^{in}(T) + \\ &+ x_{Na_2SiF_6}^{in} \cdot c_{Na_2SiF_6}^{in}(T) \end{aligned} \right).$$

В ходе вычислительного эксперимента уравнение (5) принимает вид:

$$\Delta c(T) = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}, \quad (12)$$

здесь $a = 26,43$; $b = 4,8 \cdot 10^{-3}$; $c = -6,3 \cdot 10^{-5}$ — коэффициенты уравнения.

Решая систему уравнений (1)–(12), получим расчетные значения величин, которые интерпретированы графическими зависимостями термодинамических параметров от температуры (рис. 1–4).

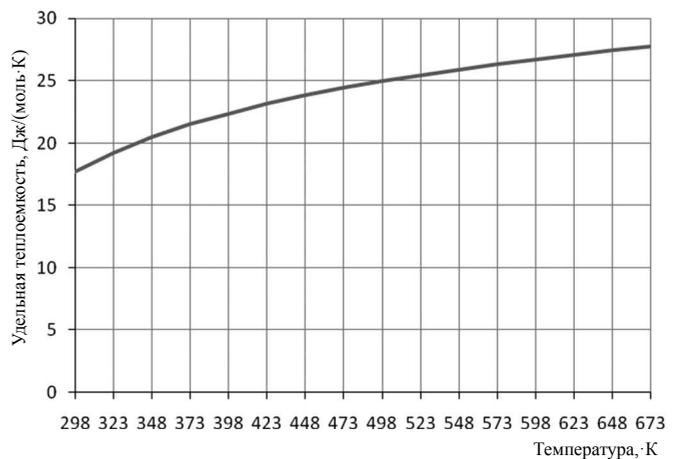


Рис. 1. Расчетная зависимость удельной теплоемкости композиционного материала $c^{out}(T)$ от температуры T , в диапазоне от 298 К до 673 К

Fig. 1. The calculated dependence of the specific heat of the composite material $c^{out}(T)$ on the temperature T in the range from 298 K to 673 K

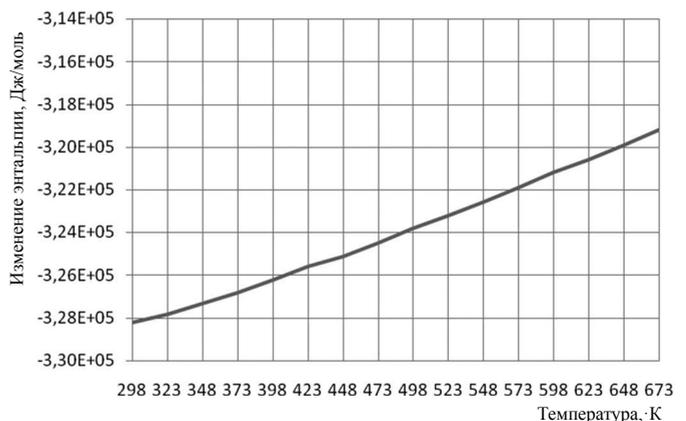


Рис. 2. Зависимость изменения энтальпии ΔH_T^0 композиционного материала от температуры T в диапазоне от 298 К до 673 К

Fig. 2. The dependence of the enthalpy change ΔH_T^0 of a composite material on the temperature T in the range from 298 K to 673 K

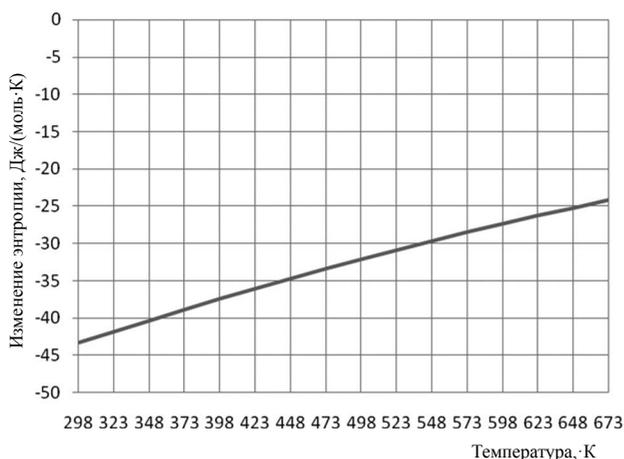


Рис. 3. Зависимость изменения энтропии ΔS_T^0 композиционного материала от температуры T в диапазоне от 298 К до 673 К

Fig. 3. The dependence of the entropy change ΔS_T^0 of the composite material on the temperature T in the range from 298 K to 673 K

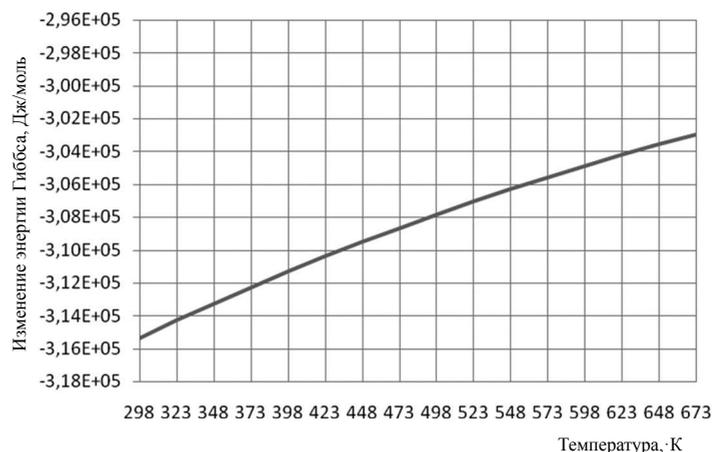


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 композиционного материала от температуры T в диапазоне от 298 К до 673 К

Fig. 4. The dependence of the Gibbs energy change ΔG_T^0 of the composite material on the temperature T in the range from 298 K to 673 K

Как показывают расчеты (рис. 4), изменение величины энергии Гиббса в рассматриваемом диапазоне температур от 298 К до 673 К имеет отрицательное значение $\Delta G_T^0 \ll 0$ и притом значительно, а именно $\Delta G_T^0 < -30$, кДж/моль. Данный критерий свидетельствует о возможности образования устойчивой фазы композиции.

Для подтверждения сделанных выводов проведены дополнительные исследования. Экспериментально была получена зависимость удельной теплоемкости композитного материала «жидкое стекло — микрочастицы графита» от температуры при монотонном нагреве от 298 °С до 673 °С с помощью измерителей ИТ-с-400 для четырех идентичных образцов [14]. Затем вычислялось среднее арифметическое из измеренных значений удельной

теплоемкости, проводилась оценка среднеквадратического отклонения, определялась случайная погрешность измерений при коэффициенте Стьюдента, равном 2,9 с вероятностью 0,90.

На графике (рис. 5) представлены результаты измерения удельной теплоемкости полученных образцов КМ жидкое стекло — микрочастицы графита при нагреве от 298 К до 673 К и рассчитанная по модели (формула 12) удельная теплоемкость композитного материала $c^{out}(T)$.

Как видно из графиков, показанных на рис. 5, для зависимости l значение удельной теплоемкости логарифмически возрастает от 700 до 1200 Дж/(кг·К). В конце нагрева наблюдается замедление роста удельной теплоемкости. При этом в диапазоне температур от 373 К до 473 К замечено возрастание значений экспериментальных данных над модельными, что связано с испарением внешней и внутренней влаги у исследуемых образцов.

Заключение

В результате проведенного исследования разработана математическая модель образования устойчивой фазы композитного материала, которая позволяет на основе прогноза концентрации фаз компонентов, структуры композитного материала, рассчитывать значения ряда величин, таких как удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия и показать зависимость физических и термодинамических параметров от температуры. При этом, в качестве критерия для модели, принята величина концентрации фаз всех компонентов композитного материала.

Расчет убыли величины изобарно-изотермического потенциала, энергии Гиббса, как критерия реакции связывания компонентов, характеризует возможность образования устойчивой фазы композиции. Это было показано на примере композиции жидкое стекло — микрочастицы графита с различной концентрацией по массе от 5% до 90% углерода при монотонном нагреве от 298 К до 698 К.

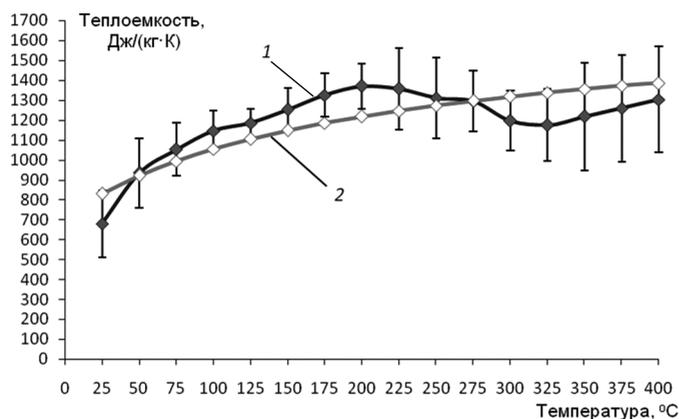


Рис. 5. График зависимости удельной теплоемкости композитного материала от температуры: 1 — эксперимент; 2 — расчет по модели

Fig. 5. Graph of the dependence of the specific heat of the composite material on temperature: 1 — experiment; 2 — model calculation

Для оценки точности модели удельной теплоемкости композиционного материала использовались меры сравнения средних абсолютных отклонений (САО) и средних относительных ошибок в процентах (СООП). Полученные оценки дают основание считать данную математическую модель пригодной для дальнейших расчетов, связанных с прогнозированием термодинамических параметров.

Моделирование процесса образования устойчивой фазы композитного материала позволяет рассчитать теплоэнергетические параметры огнестойких и термостойких материалов и покрытий технических устройств. Полученные результаты применимы для оценки возможности практического использования композитного материала, в том числе для тепловой защиты объектов и средств пожарной безопасности.

Литература

1. Sateesha N., Rajesh V., Rao P. M. V., Satyanarayana K., Mahesh Babu B. Thermal analysis of carbon composites subjected to various atmospheric conditions // Selection and or Peer-review under responsibility of 7th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2017). 2018. 5 (2). P. 5768–5773. DOI: 10.1016/j. matpr. 2017.12.173
2. Zsuzsanna Kerekes, Éva Lublóy and Ágoston Restás. Standard fire testing of Chimney Linings from Composite Materials. // Journal of Building Engineering. 2018. Vol. 19. P. 27. doi.org/10.1016/j. jobe. 2018.05.030
3. Grange N., Chetehouna K., Gascoïn N., Coppalle A., Reynaud I., Senave S. One-dimensional pyrolysis of carbon based composite materials using FireFOAM // Fire Safety Journal. 2018. Vol. 97. pp. 66–75. doi.org/10.1016/j. firesaf. 2018.03.002
4. Jianping Zhang, Michael A. Delichatsios, Talal Fateh, Mathieu Suzanne, Sebastian Ukleja. Characterization of flammability and fire resistance of carbon fibre reinforced thermoset and thermoplastic composite materials // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2017. Vol. 50. pp. 275–282.
5. Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnamma, Sabu Thomas, Yves Grohen. Evolution from graphite to graphene elastomer composites // Progress in Polymer Science. 2014. Vol. 39. Iss. 4. 749–780 p. doi.org/10.1016/j. progpolymsci. 2013.08.003
6. Lorenz H., Fritzsche J., Das A., Stöckelhuber K. W., Jurk R., Heinrich G., Klüppel M. Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems. // Composites Science and Technology. 2009. Vol. 69. No 13. P. 2135–2143.
7. Еремина Н. В. Огнезащитные композиции на основе жидкого стекла и механически активированных оксидов алюминия и магния: дисс. канд. техн. наук. Томск, 2007. 156 с.
8. Amit Das, Gaurav R. Kasaliwal, René Jurk, Regine Boldt, Dieter Fischer, Klaus Werner Stöckelhuber, Gert Heinrich. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study // Composites Science and Technology. 2012. Vol. 72, Iss. 16, P. 1961–1967.
9. Carlos Barreto, Jonny Proppe, SiwFredriksen, Eddy Hansen, Rodney W. Rychwalski. Graphite nanoplatelet/pyromellitic dianhydride melt modified PPC composites: Preparation and characterization // Polymer. June 2013. Vol. 54, Iss. 14. P. 3574–3585.
10. Binghao Wang, Yicheng Jiao, AijuanGu, Guozheng Liang, Li Yuan. Dielectric properties and mechanism of composites by superposing expanded graphite/cyanate ester layer with carbon nanotube/cyanate ester layer // Composites Science and Technology. 2014, Vol. 91. P. 8–15.
11. Патент РФ № 2151124. Углеродсодержащий огнеупор. / Можжерин В. А., Сакулин В. Я., Мигаль В. П. и др. Патен-

References

1. Sateesha N., Rajesh V., Rao P. M. V., Satyanarayana K., Mahesh Babu B. Thermal analysis of carbon composites subjected to various atmospheric conditions. Selection and or Peer-review under responsibility of 7th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2017). 2018. 5 (2). P. 5768–5773. DOI: 10.1016/j. matpr. 2017.12.173
2. Zsuzsanna Kerekes, Éva Lublóy and Ágoston Restás. Standard fire testing of Chimney Linings from Composite Materials. *Journal of Building Engineering*. 2018. Vol. 19. P. 27. doi.org/10.1016/j. jobe. 2018.05.030
3. Grange N., Chetehouna K., Gascoïn N., Coppalle A., Reynaud I., Senave S. One-dimensional pyrolysis of carbon based composite materials using FireFOAM. *Fire Safety Journal*. 2018. Vol. 97. pp. 66–75. doi.org/10.1016/j. firesaf. 2018.03.002
4. Jianping Zhang, Michael A. Delichatsios, Talal Fateh, Mathieu Suzanne, Sebastian Ukleja. Characterization of flammability and fire resistance of carbon fibre reinforced thermoset and thermoplastic composite materials. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017. Vol. 50. pp. 275–282.
5. Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnamma, Sabu Thomas, Yves Grohen. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. Iss. 4. 749–780 p. doi.org/10.1016/j. progpolymsci. 2013.08.003
6. Lorenz H., Fritzsche J., Das A., Stöckelhuber K. W., Jurk R., Heinrich G., Klüppel M. Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems. *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. No 13. P. 2135–2143.
7. Eremina N. V. Flame retardant compositions based on liquid glass and mechanically activated oxides of aluminum and magnesium. Diss. PhD. Tomsk. 2007. 156 p. (in Russian)
8. Amit Das, Gaurav R. Kasaliwal, René Jurk, Regine Boldt, Dieter Fischer, Klaus Werner Stöckelhuber, Gert Heinrich. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study. *Composites Science and Technology*. 2012. Vol. 72, Iss. 16, P. 1961–1967.
9. Carlos Barreto, Jonny Proppe, SiwFredriksen, Eddy Hansen, Rodney W. Rychwalski. Graphite nanoplatelet / pyromellitic dianhydride melt modified PPC composites: Preparation and characterization. *Polymer*. June 2013. Vol. 54, Iss. 14. P. 3574–3585.
10. Binghao Wang, Yicheng Jiao, AijuanGu, Guozheng Liang, Li Yuan. Dielectric properties and mechanism of composites by superposing expanded graphite/cyanate ester layer with carbon nanotube/cyanate ester layer // Composites Science and Technology. 2014, Vol. 91. P. 8–15.
11. Patent RF № 2151124. Carbon-containing refractory. / Mozherin V. A., Sakulin V. Ya., Migal V. P., etc. The Patentee

- тообладатель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». Заявл. 02.10.1998, опубл. 20.06.2000.
12. Патент РФ № 2152915. Способ изготовления углеродсодержащих огнеупоров. / Подшивалов С. Л., Абрамов Е. П., Вяткин А. А., Домрачев Н. А. Заявл. 08.02.1999, опубл. 20.07.2000.
 13. Патент РФ № 2160725. Способ приготовления углеродсодержащей массы для прессования плотных огнеупорных изделий. / Спесивцев С. В., Чулкай А. М., Коптелов В. Н. и др. опубл. 17.11.1998.
 14. Gostev V. A., Pitukhin E. A., Ustinov A. S., Shelestov A. S. Thermal Insulation Properties Research of the Composite Material «Water Glass — Graphite Microparticles» // IOP Conference series: Materials science and engineering. 2016. P. 1–7. DOI:10.1088/1757-899X/123/1/012018.
 15. Ustinov A., Pitukhin E., Pitukhin A. Research of Thermal Stability and Fire-Resistance Properties of the Composite Material «Water Glass-Graphite Microparticles» // Key Engineering Materials. Submitted: 2016. Vol. 744, pp 27–31.
 16. Устинов А. С., Питухин Е. А. Исследование композитного материала «жидкое стекло — микрочастицы графита» методом термогравиметрии // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 5. С. 826–833.
 17. Гостев В. А., Питухин Е. А., Устинов А. С., Яковлева Д. А. Исследование теплозащитных свойств композитного материала жидкое стекло — микрочастицы графита // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014, № 3 (91), С. 82–88.
 18. Самарский А. А., Вабищевич П. Н. Вычислительная теплопередача. — М.: УРСС. 2003. 782 с.
 19. Jeffrey S. Gaffney, Nancy A. Marley. Thermodynamics and Energy Balance // General Chemistry for Engineers. 2018. pp. 241–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810425-5.00008-4>
 20. Mats Hillert, Malin Selleby. Methods for storage of Gibbs energy data of substances // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Vol. 53. (2016). pp. 146–150.
 - JSC «Borovichi refractories plant». Declared. 02.10.1998, publ. 20.06.2000. (in Russian)
 12. Patent RF № 2152915. Method of manufacturing carbon-containing refractories. / Podshivalov S. L. Abramov E. P., Vyatkin A. A., Domrachev N. A. Declared. 08.02.1999, publ. 20.07.2000. (in Russian)
 13. Patent RF № 2160725. A method for preparing a carbon-containing mass for pressing dense refractory products. / Spesivtsev S. V., Chuklaj A. M., Koptelov V. N. etc. Publ. 17.11.1998. (in Russian)
 14. Gostev V. A., Pitukhin E. A., Ustinov A. S., Shelestov A. S. Thermal Insulation Properties Research of the Composite Material «Water Glass — Graphite Microparticles». IOP Conference series: Materials science and engineering. 2016. P. 1–7. DOI:10.1088/1757-899X/123/1/012018.
 15. Ustinov A., Pitukhin E., Pitukhin A. Research of Thermal Stability and Fire-Resistance Properties of the Composite Material «Water Glass-Graphite Microparticles». *Key Engineering Materials*. Submitted: 2016. Vol. 744, pp 27–31.
 16. Ustinov A. S., Pitukhin E. A. Research of «water glass — graphite microparticles» composite material by thermogravimetry method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2017. vol. 17. no. 5. pp. 826–833. DOI: 10.17586/2226-1494-2017-17-5-826-833 (in Russian)
 17. Gostev V. A., Pitukhin E. A., Ustinov A. S., Yakovleva D. A. Thermal insulation properties research of the composite material water glass — graphite microparticles // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, vol. 91, no. 3, pp. 82–88. (in Russian)
 18. Samarskij A. A., Vabischev P. N. Computational heat transfer. Moscow. 2003. 782 P. (in Russian)
 19. Jeffrey S. Gaffney, Nancy A. Marley. Thermodynamics and Energy Balance. *General Chemistry for Engineers*. 2018. pp. 241–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810425-5.00008-4>
 20. Mats Hillert, Malin Selleby. Methods for storage of Gibbs energy data of substances. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. Vol. 53. (2016). pp. 146–150.

Сведения об авторах

Устинов Антон Сергеевич

старший преподаватель кафедры энергообеспечения предприятий и энергосбережения Петрозаводского государственного университета,
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33,
anton-ustinov@psu.karelia.ru

Питухин Евгений Александрович

д. т. н., профессор кафедры прикладной математики и кибернетики Петрозаводского государственного университета,
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33,
Eugene@petrsu.ru

Information about authors

Ustinov Anton Sergeevich

senior lecturer of department of energy supply of enterprises and energy efficiency of the institute of physics and technology of Petrozavodsk State University,
185910, Russia, Petrozavodsk, Lenina Avenue, 33,
ustinov@psu.karelia.ru

Pitukhin Eugene Aleksandrovich

D. Sc., professor of department of applied mathematics and cybernetics of the institute of mathematics and information technologies of Petrozavodsk State University, 185910, Russia, Petrozavodsk, Lenina Avenue, 33, Eugene@petrsu.ru