

к. т. н.

Житомирський державний технологічний університет

**Я. Д. Ярош**

к. т. н.

Житомирський національний агроекологічний університет

**В. В. Серов**

к. т. н.

**В. В. Отаманський**

аспірант\*

Житомирський державний технологічний університет

**ВПЛИВ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ  
НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ  
«КЕРАМІКА-ВУГЛЕЦЬ»**

*Представлено результати експериментального дослідження залежності основних теплофізичних властивостей електропровідних композиційних матеріалів (ЕПК) системи «кераміка-вуглець» від вмісту нанорозмірних вуглецевих наповнювачів та*

---

© О. Л. Мельник, Я. Д. Ярош, В. В. Серов, В. В. Отаманський

\*Науковий керівник – к. т. н., доцент В. Ю. Лоев

технологічних режимів формування. Визначено раціональні склади та технологічні параметри виготовлення прес-композитів перколяційної системи «кераміка-вуглець», які забезпечують підвищення електро- та теплопровідності. При цьому, концентрація електропровідної фази зберігається децю вищою за критичну концентрацію перколяційної системи. Останнє дозволяє зберегти високу чутливість електричного опору ЕПК до зовнішніх факторів впливу (тиску, температури тощо), що дозволяє використовувати розроблені матеріали в якості нагрівних елементів з ефектами самостабілізації, терморезисторів тощо.

**Ключові слова:** композитні матеріали, нанопластинки графіту, поверхнево-активні речовини, теплопровідність, температуропровідність.

### Постановка проблеми

На даний час розроблено ряд композиційних систем типу «діелектрик → провідник» на основі керамічних діелектричних матриць (зокрема алюмосилікатних матриць) та вуглецевих наповнювачів у широкому діапазоні дисперсності в якості електропровідної фази [1–3]. Такі ЕКМ пропонуються в якості нагрівальних елементів, п'єзорезистивних та терморезистивних матеріалів [1–5]. ЕКМ системи «кераміка-вуглець» передбачає можливість формування виробів такими традиційними методами кераміки, як пластичне формування, напівсухе пресування та шлікерне лиття, що дозволяє виготовляти ефективні нагрівальні елементи, наприклад, у вигляді чарункових блоків. Але, разом з тим, ЕКМ систем «кераміка-вуглець» мають такі значні недоліки, як низька тріщиностійкість та низька теплопровідність (0,1 – 0,31 Вт/(м·К) [2, 3]). З позиції розробки нагрівальних пристроїв та терморезисторів низька теплопровідність є значним недоліком ЕКМ систем «кераміка-вуглець».

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

В роботі [3] було досліджено коефіцієнт теплопровідності ЕКМ системи «кераміка-вуглець», в котрих в якості діелектричної фази використаний вихідний каолін, а в якості електропровідної – термічно розширений графіт (ТРГ). Результати обчислень коефіцієнту теплопровідності зразків, виготовлених напівсухим пресуванням, показані на рис.1. З аналізу даних роботи [3] та рис.1 виходить, що коефіцієнт теплопровідності для зразків, виготовлених шлікерним литтям, коливається у межах 0,1–0,31 Вт/(м·К), для пресованих зразків (рис. 1) – від 0,45 до 1,17 Вт/(м·К), причому зазначимо, що коефіцієнт теплопровідності алюмосилікатних матеріалів становить близько 0,1-0,5 Вт/(м·К).

В роботі [6] представлено результати експериментального дослідження залежності електричного опору при зміні температури ЕКМ системи «кераміка-вуглець», в котрому як діелектрична фаза використаний вихідний каолін з кварцовим наповнювачем та як електропровідна фаза – ТРГ.

На рисунку 2 зображені результати експериментального визначення залежності питомого електричного опору від зміни температури для зразків композицій із 5,7% ТРГ (об'єм) та з 42,7 % кварцової муки Silverbond 15 (об'єм) (рис. 1), сформованих напівсухим пресуванням при 30 МПа.

Гістерезис кривих нагрівання-охолодження можна пов'язати з низькою теплопровідністю матеріалу, що спричиняє значну теплову інерцію.

Проаналізовані результати робіт [3, 6] вказують на те, що актуальним питанням є підвищення теплопровідності ЕКМ системи «кераміка-вуглець», у яких як діелектрична фаза використаний вихідний каолін та як електропровідна фаза – вуглецеві наповнювачі.

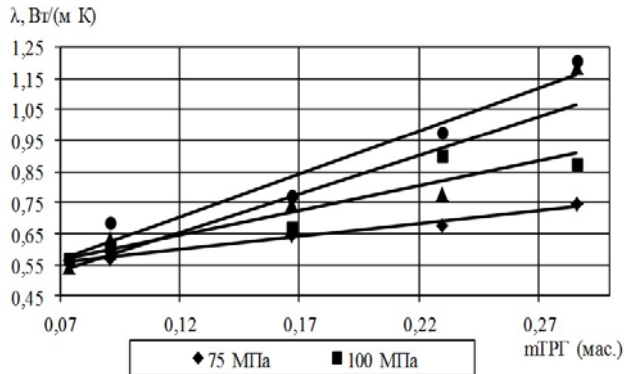


Рис. 1. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності пресованих зразків [3]

У роботах [3, 6] вказується на зростання пористості після термічної обробки зразків, що пов'язано з пружною термічною післядією спресованого ТРГ та запресуванням повітря. У зв'язку з цим, для зменшення зростання пористості під час термічної обробки в даній роботі запропоновано та використано спосіб пресування, при якому відбувається витримка зразків у пресформі за максимального тиску пресування (300 МПа) протягом 3-х годин за температури пресформи 300°C.

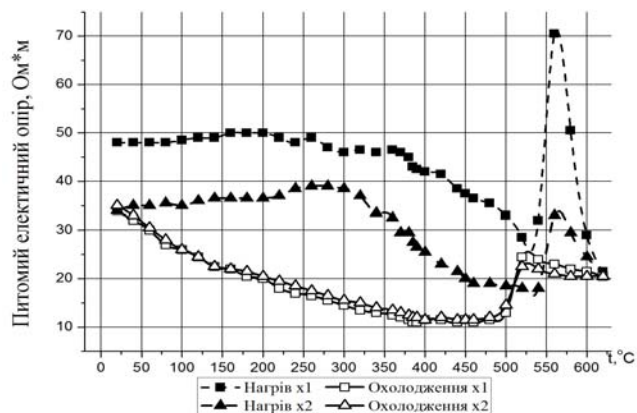


Рис. 2. Залежність питомого електричного опору зразків від температури [6]

Останнім часом значний прогрес у розвитку перколяційних ЕКМ був досягнутий з початком використання нанорозмірних електропровідних наповнювачів, що дозволило, з однієї сторони, покращити основні фізико-механічні властивості матеріалів з одночасним зменшенням відсоткового вмісту електропровідного наповнювача, з іншої – знизити критичну концентрацію перколяційної системи [7–12].

В роботі [13] розроблено ЕКМ системи «кераміка-вуглець», в яких як діелектрична фаза використаний вихідний каолін та як електропровідна фаза – ТРГ та НПП. При цьому, в роботі [13] застосуванням неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) забезпечено стабілізацію гідрофільно-гідрофобної системи каолін-НПП та гомогенний розподіл НПП у каоліновій матриці.

Але питання впливу НПП на теплові властивості ЕКМ систем «кераміка-вуглець» залишаються мало вивченими. Тому в даній роботі проводиться експериментальне дослідження основних теплофізичних властивостей ЕКМ систем «кераміка-вуглець», в яких як електропровідна фаза використовуються вуглецеві наповнювачі в широкому діапазоні дисперсності (ТРГ та НПП).

#### **Мета, завдання та методика досліджень**

Метою роботи є підвищення основних теплових властивостей ЕКМ без значного зростання об'ємного вмісту електропровідної фази.

Об'єктом дослідження є електропровідні композиційні матеріали з керамічною матрицею.

Предметом дослідження є основні теплофізичні властивості ЕКМ системи «кераміка-вуглець» від відсоткового вмісту та дисперсності електропровідної фази, сформованих напісхшим та високотемпературним пресуваннями.

Методика та обладнання для вимірювання теплофізичних властивостей одержаних матеріалів.

Растрова електронна мікроскопія проводилася за допомогою ESEM Philips XL30-FEG. Для збільшення контрасту зразки фіксувалися за допомогою клею на основі срібла у різних положеннях відносно осі пресування зразка. Режими спостереження здійснювалися за допомогою вторинних електронів (SE) – прискорювальна напруга становила 8 та 10 кВ.

Визначення значення пористості проводилося згідно з ГОСТ 7025-91.

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою аналогового перетворювача HM8118 LCR Measurement Bridge.

Вимірювання теплопровідності та температуропровідності виконані на Hot Disk TPS 2500 S. Метод Hot Disk Thermal Constants Analyser (Hot Disk) заснований на використанні тимчасового підігрівання плоского датчика.

### Результати досліджень

Вихідні матеріали та виготовлення зразків.

В якості електропровідної фази використовується термічно розширений графіт (ТРГ) та НПП синтезовані ультразвуковою обробкою вихідного ТРГ, в якості матриці – каолінова глина ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) марки П-1.

Виготовлення НПП.

Виготовлення НПП здійснювалося обробкою ультразвуком ТРГ в середовищі води та ізопропілового спирту у співвідношенні 65:35 відповідно. Обробка ультразвуком здійснювалася на ультразвуковому диспергаторі УЗД-500. Обробка ультразвуком здійснювалася при 100, 250 та 350 Вт з часом обробки 4, 8 та 16 годин.

Результати аналізу скануючої електронної мікроскопії показують, що товщина отриманих частинок НПП варіюється від 10 нм до 300 нм, а середній діаметр частинок знаходиться в діапазоні від 0,3 мкм до 2 мкм.

### Підготовка суміші з вихідних компонентів ЕПК.

Підготовка суміші композицій полягала у дозуванні НПП, ТРГ та каоліну у межах концентрацій НПП 3–5% (мас.), ТРГ 5–9% (мас.).

Змішування проводилося із додаванням дистильованої води ~20%. Стабілізація гідрофільно-гідрофобної системи каолін-НПП здійснювалася введенням неіоногенною ПАР (Тритон X-305,  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , де  $n=30$ , Rohm & Haas, USA) з концентрацією  $C=0.0005$  моль/л. Отриману суміш висушували у електричній шафі.

Формування виробів здійснювалося двома способами:

- напівсухим пресуванням при тисках 30 та 75 МПа. Пресування проводилося ступінчасто – 10, 30, 50 та 100% від максимального тиску, з метою зменшення запресування повітря;
- високотемпературним пресуванням при витримці за температури 300°C та тиску 300 МПа протягом 3-х годин з метою формування щільнішої структури та усунення пружної післядії спресованого ТРГ.

Спікання проводилося в муфельній електропечі при температурі 1150°C у захисній атмосфері з витримкою, за максимальної температури, 2 години.

### Результати електронної мікроскопії

Аналіз мікрофотографій ЕКМ системи «кераміка-вуглець» на основі вихідного каоліну та ТРГ (рис. 3) вказує на утворення шаруватої високо-пористої анізотропної структури.

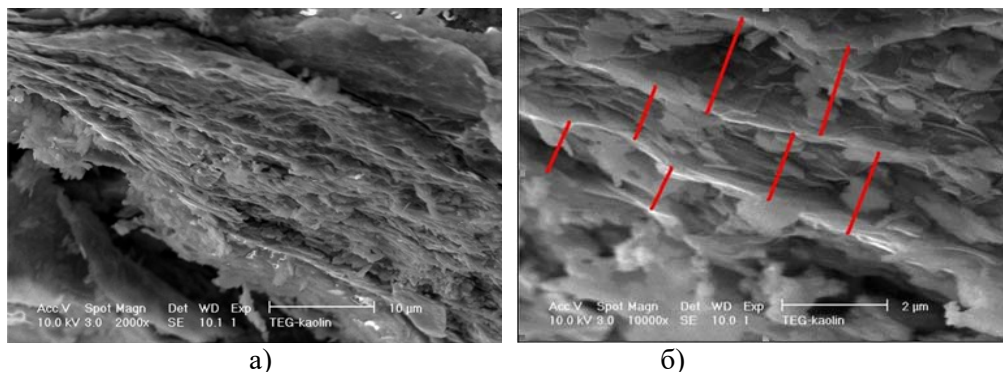


Рис. 3. Результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків 9 % ТРГ (мас.)

З результатів попередніх досліджень [2, 3, 6] відомо, що ЕКМ системи «кераміка-вуглець» на основі вихідного каоліну та ТРГ сформовані напівсухим пресуванням мають значну анізотропію властивостей за рахунок утворення шаруватої структури.

З цих позицій додавання НПГ, на нашу думку, повинно забезпечити додаткове з'єднання (електро- та теплопровідні «містки») між плоскими шарами спресованого ТРГ (виділено лініями на рис. 3 б) та підвищити основні електро- та теплопровідність вздовж вісі пресування, зменшивши анізотропію властивостей.

#### Результати визначення пористості

Отримані результати визначення пористості (рис. 4.) показали зростання пористості зі збільшенням вмісту електропровідної фази. Збільшення тиску пресування з 30 до 75 МПа (рис. 4 а) призводить до зменшення пористості в середньому на ~20%. Застосування високотемпературного пресування дозволяє одержати зразки з пористістю приблизно в ~2 рази нижчою від зразків, сформованих напівсухим пресуванням при 30 МПа за інших рівних умов. Причому ефект зменшення пористості зразків сформованих високотемпературним пресуванням тим менший, чим вищий вміст ТРГ, що підтверджує гіпотезу про значний вплив пружної термічної післядії спресованого ТРГ та запресованого в ТРГ повітря.

Аналіз отриманих залежностей пористості від вмісту НПГ (рис. 4 б) показав зростання пористості зі збільшенням вмісту НПГ. Дане явище може бути пов'язане з міжчастинковою взаємодією каолін-ПНГ під час термічної обробки та утворення значної кількості газоподібних продуктів окислення НПГ з врахуванням того, що використані НПГ мають питому площу в межах 20–75 м<sup>2</sup>/г [13].

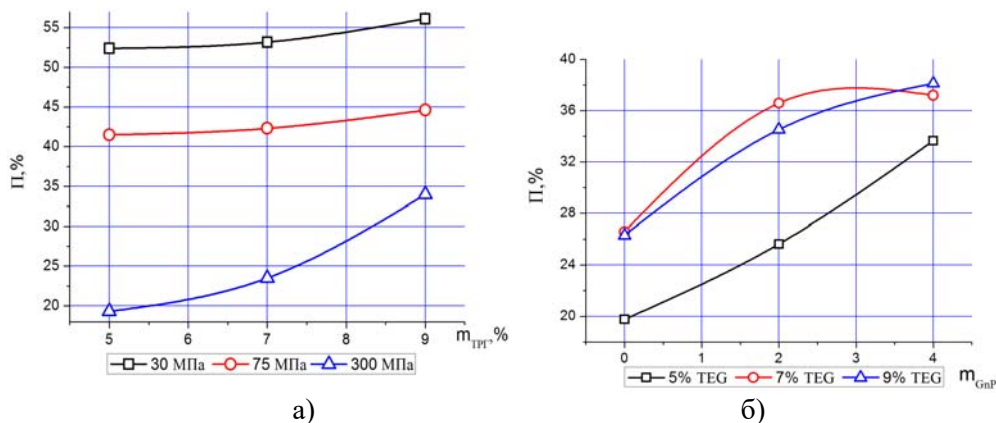


Рис. 4. Залежність пористості зразків від відсоткового вмісту (мас.) електропровідної фази

### Електрична провідність отриманих КМ.

В цілому характер зміни питомої електричної (рис. 5.) провідності вдовж вісі пресування від збільшення тиску пресування та збільшення вмісту електропровідної фази добре корелює з характером зміни пористості.

З аналізу графічних залежностей рис.5. можна зробити наступні висновки:

1. Зростання відсоткового вмісту електропровідної фази у всіх випадках призводить до зростання електричної провідності, що може бути описана рівнянням Маклахлана (McLachlan's) (1):

2.

$$\Theta_i \frac{\sigma_i^{1/S} - \sigma_m^{1/S}}{\sigma_i^{1/S} + \left(\frac{1}{\Theta_{crit}} - 1\right) \sigma_m^{1/S}} + \Theta_C \frac{\sigma_C^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_C^{1/t} + \left(\frac{1}{\Theta_{crit}} - 1\right) \sigma_m^{1/t}} = 0, \quad (1)$$

де  $\sigma_i, \Theta_i, \sigma_C, \Theta_C$  – електропровідність та відсотковий вміст діелектричної та провідникової (електропровідної) фаз відповідно;  $\Theta_{crit}$  – критична концентрація провідникової компоненти;  $t, S$  – параметри, що характеризують морфологію частинок.

2. Використання високотемпературного пресування за інших рівних умов дозволяє на порядок підвищити електричну провідність вздовж вісі пресування.

3. Найбільший вплив НПГ на електропровідність (рис. 5 б) спостерігається для найнижчих концентрацій ТРГ. Цей факт пояснюється тим, що додавання НПГ в композицію найнижчим вмістом ТРГ (5 % мас.) призводить до утворення електропровідних «містків» між графітовими шарами, як це схематично показано лініями на рис. 3.

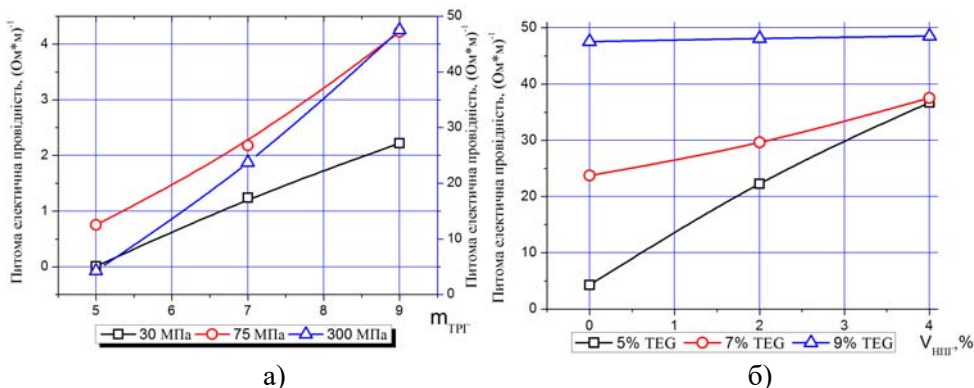


Рис. 5. Залежність електропровідності зразків від відсоткового вмісту (мас.) електропровідної фази

### Оцінка теплопровідності матеріалів.

Аналіз результатів досліджень коефіцієнту теплопровідності ЕКМ, виготовлених способом напівсухого пресування при тисках 30 та 75 МПа на основі вихідного каоліну та ТРГ графічних залежностей (рис. 8), дозволив зробити наступні висновки:

– підвищення тиску пресування із 30 до 75 МПа призвело до підвищення  $\lambda$  на ~10%, що пов'язано з формуванням структури з меншою пористістю при підвищенні тиску формування;

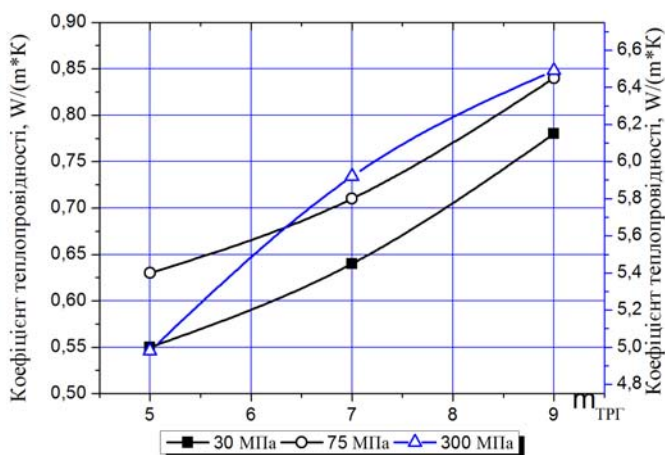


Рис. 8. Залежність коефіцієнту теплопровідності зразків від вмісту ТРГ



– в цілому  $\lambda$  зразків сформованих напівсухим пресуванням при 30 та 75 МПа знаходиться у межах  $\sim 0,45\text{--}0,8$  Вт/(м·К), що добре корелюється з результатами робіт [2, 3] та вказує на те, що дані КМ є тепло ізоляторами;

– пресування при підвищених тиску і температурі (300°C та 300 МПа відповідно) та витримці при максимальному тиску протягом 3-х годин (високотемпературне пресування) призвело до значного ( $\sim 7$  разів) зростання  $\lambda$  зразків, максимальне значення  $\lambda$  спостерігається при максимальному вмісту ТРГ 99% мас.) та становить 6,49 Вт/(м·К).

– одним з шляхів підвищення теплопровідності ЕЕМ системи «кераміка-вуглець» є формування більш щільної структури.

Результати експериментальних досліджень коефіцієнту теплопровідності ЕКМ, виготовлених способом високотемпературного пресування на основі каоліну, ТРГ та із додаванням 0-4 % (мас.) НПП, представлені на рис. 9.

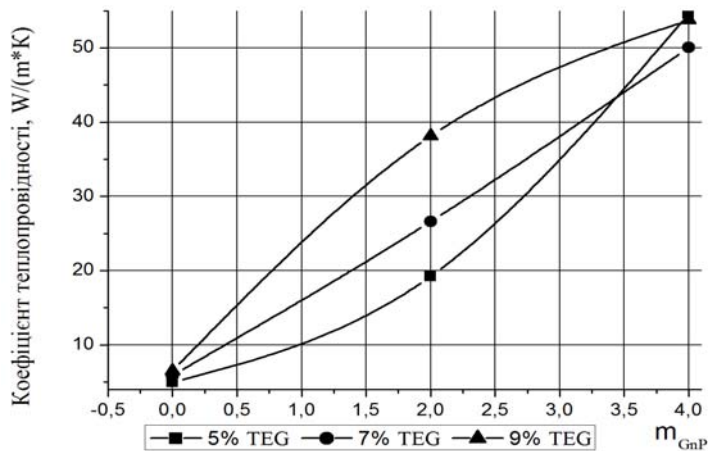


Рис. 9. Залежність коефіцієнту теплопровідності зразків, сформованих високотемпературним пресуванням від вмісту НПП

Використання високотемпературного пресування для композицій складу вихідний каолін-ТРГ привело до зростання коефіцієнта теплопровідності у порівнянні зі зразками, що за інших рівнів умов сформовані напівсухим пресуванням, в 7...8 разів, що пояснюється формуванням більш щільної структури та, на нашу думку, утворенням більшої кількості контактів між плоскими спресованими шарами ТРГ в напрямку паралельно вісі пресування.

Додавання 4% (мас.) НПП призвело до значного зростання теплопровідності – в 15...17 разів до  $\sim 54$  Вт/(м·К) для всіх концентрацій ТРГ.

Але значне ( $\sim 15\text{--}17$  разів) зростання теплопровідності зразків не можна повністю віднести до утворення нових «містків» між електропровідною

(теплопровідною) фазою. Введення НПП та їх рівномірний розподіл у керамічній матриці сприяють формуванню більш дрібнозернистої структури керамічної матриці, за рахунок чого реалізується теплопровідність.

Даний висновок узгоджується з висновками робіт [14–15], в якій авторам вдалось підвищити теплопровідність композиційних систем за рахунок формування більш дрібнозернистої структури (шляхом введення ТіС та графіту відповідно).

### Висновки та перспективи подальших досліджень

З урахуванням особливостей міжчастинкових взаємодій водних сумішей каолін-ТРГ та каолін ТРГ розроблені склади та технологія виготовлення композитів дозволили отримати зразки з покращеними властивостями:

– використання високотемпературного пресування для композицій каолін-ТРГ дозволили одержати зразки з меншою в  $\sim 2$  рази пористістю (мінімальна пористість спостерігається при вмісті ТРГ 5% (мас.) – 19,3%), вищою електропровідністю на порядок (максимальне значення  $\Theta$  спостерігається при максимальному вмісті ТРГ 9% (мас.) – 47,54 Ом·м<sup>-1</sup>) та приблизно в 7 разів вищою теплопровідністю (максимальне значення  $\lambda$  спостерігається при максимальному вмісті ТРГ 9% (мас.) – 6,49 Вт/(м·К)), що пов'язано з формуванням щільнішої структури виробу;

– найбільший вплив НПП для композицій каолін-ТРГ-НПП на електропровідність спостерігається для найнижчих концентрацій ТРГ (5% мас.): збільшення відсоткового вмісту від 0 до 4% приводить до зростання  $\Theta$  з 5 до 35 Ом·м<sup>-1</sup>, дану закономірність можна пояснити тим, що на відміну від ТРГ, НПП рівномірно розподіляються в дисперсійному середовищі діелектричної фази композиції, що при одновісному пресуванні дозволяє отримати структуру композиту з вищою електропровідністю вздовж осі пресування;

– додавання 4% (мас.) НПП до композиції каолін-ТРГ призвело до значного зростання теплопровідності – в  $\sim 15...17$  разів до  $\sim 54$  Вт/(м·К), дана закономірність пов'язана, з однієї сторони, з тим, що НПП мають коефіцієнт теплопровідності порядку  $\sim 3,1 \pm 1 \cdot 10^3$  Вт/(м·К), що на порядок вище теплопровідності ТРГ, з другої – забезпеченням проходження теплового потоку впоперек спресованих шарів ТРГ.

### Література

1. Грабар І. Г. Перколяційно-фрактальні матеріали – надперспективні матеріали для тензометричних датчиків-перетворювачів / І. Г. Грабар // Вісник ЖІТІ. – 1998. – № 6. – С. 3–6.
2. Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування / І. Г. Грабар, О. І. Грабар, О. А. Гутніченко, Ю. О. Кубрак. – Житомир : ЖДТУ, 2007. – 354 с.

3. Гутніченко О. А. Розробка електропровідної композиційної кераміки на основі каоліну та терморозширеного графіту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.02.01 "матеріалознавство" / О. А. Гутніченко. – К., 2007. – 20 с.
4. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction / Z. Cheng, M. Chun-An, W. Ping, S. Masao // *Carbon*. – 2005. – № 12. – С. 2544–2553.
5. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction / Z. Cheng, M. Chun-An, W. Ping, S. Masao // *Carbon*. – 2005. – № 12. – С. 2544–2553.
6. Мельник О. Л. Температурний коефіцієнт опору графіт-керамічних композиційних матеріалів з кварцевим наповнювачем різної дисперсності / О. Л. Мельник, О. А. Гутніченко // *Вісник ТНТУ*. – 2014 – № 4. – С. 102–114.
7. Liwei W. Comparison study of graphite nanosheets and carbon black as fillers for high density polyethylene / W. Liwei, H. Jiangbin, C. Guohua // *Polymer Engineering & Science*. – 2010. – № 11. – С. 2176–2181
8. The piezoresistive behaviors of polyethylene/foliated graphite nanocomposites / L. Jingrong, C. Xiangfeng, L. Wei, C. Guohua // *European Polymer Journal*. – 2006. – № 5. – С. 1015–1021.
9. Liwei W. Comparison study of graphite nanosheets and carbon black as fillers for high density polyethylene / W. Liwei, H. Jiangbin, C. Guohua // *Polymer Engineering & Science*. – 2010. – № 11. – С. 2176–2181.
10. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction / Z. Cheng, M. Chun-An, W. Ping, S. Masa. // *Carbon*. – 2005. – № 12. – С. 2544–2553.
11. Размерные эффекты в процессах перколяции / Ю. П. Заричняк, С. С. Ордянян, А. Н. Соколов [та ін.] // *Порошковая металлургия*. – 1986. – № 7. – С. 64–71.
12. Hua L. Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites / L. Hua, L. Brinson // *Composites Science and Technology*. – 2008. – № 6. – С. 1502–1512.
13. Мельничук П. П. Вплив неіоногенної поверхнево активної речовини Тритон Х-305 на основні фізико-механічні властивості композитних матеріалів кераміка-нанопластинки графіту / П. П. Мельничук, О. Л. Мельник // *Вісник ЖДТУ*. – 2014. – № 4. – С. 44–52.
14. Chuangang L. Graphite nanoplatelet pastes vs. carbon black pastes as thermal interface material / L. Chuangang, D. Chung // *Carbon*. – 2009. – № 1. – С. 295–305.
15. Burcu E. The Overview of The Electrical Properties of Barium Titanate / Ertuğ Burcu // *American Journal of Engineering Research (AJER)*. – 2013. – № 1. – С. 1–7.