

УДК 620.168:621.763:661.666.2

ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ “КЕРАМІКА-ВУГЛЕЦЬ” З НАНОРОЗМІРНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ**О. Л. Мельник*, Я. Д. Ярош**, Н. О. Балицька*, А. В. Соловйов****e-mail: o.l.melnyk@ukr.net*

*Житомирський державний технологічний університет

вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, 10005, Україна

**Житомирський національний агроекологічний університет

Старий бульвар, 7, м. Житомир, 10008, Україна

Робота присвячена експериментальному дослідженню залежності електричного опору, коефіцієнту теплопровідності та пористості електропровідних композиційних матеріалів (ЕКМ) системи “кераміка-вуглець” від вмісту нанорозмірних вуглецевих наповнювачів та технологічних режимів виготовлення. Проаналізовано аналітичні залежності питомого електричного опору від деформованого стану ЕКМ у рамках теорії перколяції. Результати експериментальних досліджень показали, що зменшення дисперсності частинок електропровідної фази композиту (використання нанопластинок графіту замість термічно розширеного графіту) дозволяє значно зменшити гістерезис кривих залежності електричного опору від температури при нагріванні та охолодженні. Експериментально підтверджено вплив зміни об’єму діелектричної складової ЕКМ на електричний опір при зміні температури в межах 20–620 °С.

Ключові слова: електропровідні композиційні матеріали, електричний опір, нанопластижки графіту, перколяція, гранична концентрація, теплопровідність.

Постановка проблеми

Одним з сучасних напрямків розвитку функціональних ЕКМ є розробка матеріалів з високою чутливістю електричного опору до зміни температури. Інтерес дослідників до таких матеріалів обумовлений можливістю їх використання у промисловості в якості датчиків струму чи температури, саморегульованих нагрівних систем, розробки термісторів та ефективних систем протипожежної безпеки [1, 2, 3]. Чутливість електричного опору таких матеріалів найчастіше оцінюють за допомогою температурного коефіцієнту опору (ТКО). В загальному випадку температурний коефіцієнт опору – це відношення відносної зміни опору до зміни температури. Аналітичне вираження ТКО представлено виразом (1):

$$a_R = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (1)$$

де R_1 – електричний опір матеріалу за початкової температури T_1 ; R_2 – електричний опір матеріалу за кінцевої температури T_2 .

Наразі в якості терморезисторів найчастіше використовується сигнетоелектрична кераміка (BaTiO_3 , V_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), що може змінювати опір у десятки разів під час нагрівання до певної температури (діелектричної точки Кюрі). Недоліком таких матеріалів, наприклад BaTiO_3 та V_2O_3 , є високий питомий

електричний опір за кімнатної температури – близько 100 Ом·м, висока вартість та складність виготовлення.

У якості альтернативних матеріалів все більше застосування знаходять терморезистивні композиційні матеріали [4]. Згідно з дослідженнями зарубіжних та вітчизняних науковців [1–4] електрична провідність терморезистивних композиційних матеріалів, головним чином, характеризується залежністю від об’ємної концентрації наповнювача.

Деформуючи та/або змінюючи концентрацію електропровідної фази композиту можна “штучно” реалізувати перколяційний перехід “діелектрик → провідник” з відповідними змінами резистивних властивостей, за умови, що початкова концентрація електропровідної фази дещо вища за деяке критичне значення (поріг протікання) [1–4]. Останнє визначає перспективність розробки нових та удосконалення існуючих терморезистивних композиційних матеріалів на основі перколяційних систем “діелектрик → провідник”.

В якості діелектричної фази перколяційних ЕКМ найчастіше використовують напівкристалічні полімери, а також полімери з великою молекулярною масою (наприклад, полівініліденфториди, поліетилен/сіндіотактичний полістирол та ін.), а в якості

електропровідної фази – вуглецеві наповнювачі різної дисперсності [4]. Перколяційний перехід при нагріванні ЕКМ у більшості випадків спричинений значною (15–20 разів) різницею температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) діелектричної та електропровідної фаз. Але більшість придатних для даного типу ЕКМ полімерних матриць (з ТКЛР більше $200 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) мають температуру плавлення не вищу $300 \dots 400^\circ\text{C}$, а діапазон ТКО, здебільшого, знаходиться в межах $80\text{--}260^\circ\text{C}$ [5], що обмежує їх використання. Водночас, діапазон робочих температур існуючих терморезисторів на основі сигнетоелектричних керамік знаходиться в межах $-60 \dots 300^\circ\text{C}$, що робить неможливим їх застосування у високотемпературних процесах. Це зумовлює науковий інтерес до створення нових та удосконалення існуючих перколяційних композитів на основі керамічних матриць для використання зміни їх електричних характеристик у високотемпературних процесах.

Значний прогрес у розвитку перколяційних композиційних матеріалів був досягнутий коли почали використовуватися нанорозмірні електропровідні наповнювачі, що дозволило покращити основні фізико-механічні властивості матеріалів з одночасним зменшенням відсоткового вмісту електропровідного наповнювача [4–6]. Тому удосконалення композиційних систем “кераміка-вуглець” є одним із перспективних напрямків розвитку перколяційних композитів.

Аналіз останніх результатів досліджень

Відомі роботи [5–11], в яких досліджувалися основні функціональні властивості ЕКМ.

Зокрема в роботі [5] експериментально досліджено резистивні властивості композиційних матеріалів (КМ) на основі терморезистивних (Araldit F/НУ 905, 828/Ерісиге МНА/НУ 960) та термоактивних (високощільний поліетилен Lupolen 5231 X, Polyphenylene sulfide Ryton V 1) полімерних матриць та електропровідних наповнювачів 3-х типів: порошку нікелю (розмір частинок у межах $40\text{--}80$ мкм); порошку нікелю, покритого сріблом (розмір частинок у межах $10\text{--}15$ мкм) та TiB_2 (розмір частинок в межах $40\text{--}200$ мкм). Залежність питомого електричного опору від температури для матеріалів, розроблених у роботі [5], відображено на рис. 1.

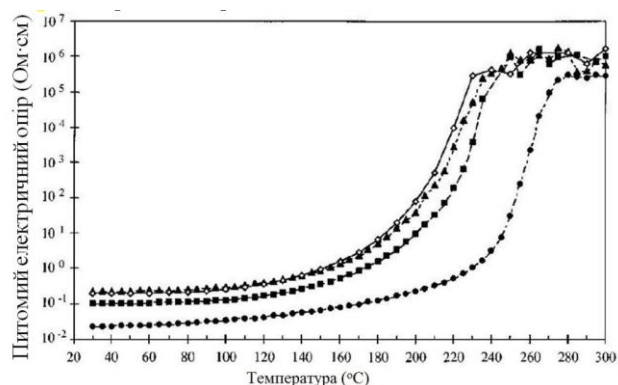


Рис. 1. Питомий електричний опір КМ на основі Polyphenylene sulfide Ryton V 1 та 43% TiB_2 (<45 мкм) як функція температури: перший нагрівальний цикл (—●—); другий нагрівальний цикл (--▲--); третій нагрівальний цикл (—◇—); четвертий нагрівальний цикл (—■—) [5]

З рис. 1 видно, що має місце зростання питомого електричного опору на декілька порядків у діапазоні температур $80\text{--}280^\circ\text{C}$.

Матеріали на основі поліетилену надвисокомолекулярної маси та вуглецевих багатостінних нанотрубок, котрі можуть бути використані в якості терморезисторів, розроблені в роботі [6].

Для таких матеріалів спостерігається позитивний ТКО (висхідна залежність опору від температури) в межах $140\text{--}160^\circ\text{C}$ і максимум значення питомого електричного опору припадає на $160 \pm 3^\circ\text{C}$.

До недоліків, розроблених в роботах [5,6] матеріалів, можна віднести зміну властивостей після нагрівання та охолодження за рахунок переорієнтації структури (термоактивні полімери) та вузький температурний діапазон використання.

Перколяційні композити системи “кераміка-вуглець”, розроблені в роботах [7,8], можуть бути використані за максимальних температур порядку 600°C , а за наявності захисного середовища максимальна температура використання може бути підвищена до $1300 \dots 1400^\circ\text{C}$. У ЕКМ системи “кераміка-вуглець” [7,8] реалізація ТКО пов’язується зі змінами об’єму (на $\sim 2,8\%$) діелектричної фази-ініціатора (кварцових наповнювачів) при поліморфних перетвореннях останнього.

Робота [7] присвячена експериментальному дослідженню залежності електричного опору (ρ) від температури зразків ЕКМ з фазо-ініціатором перколяційного переходу при нагріванні та охолодженні.

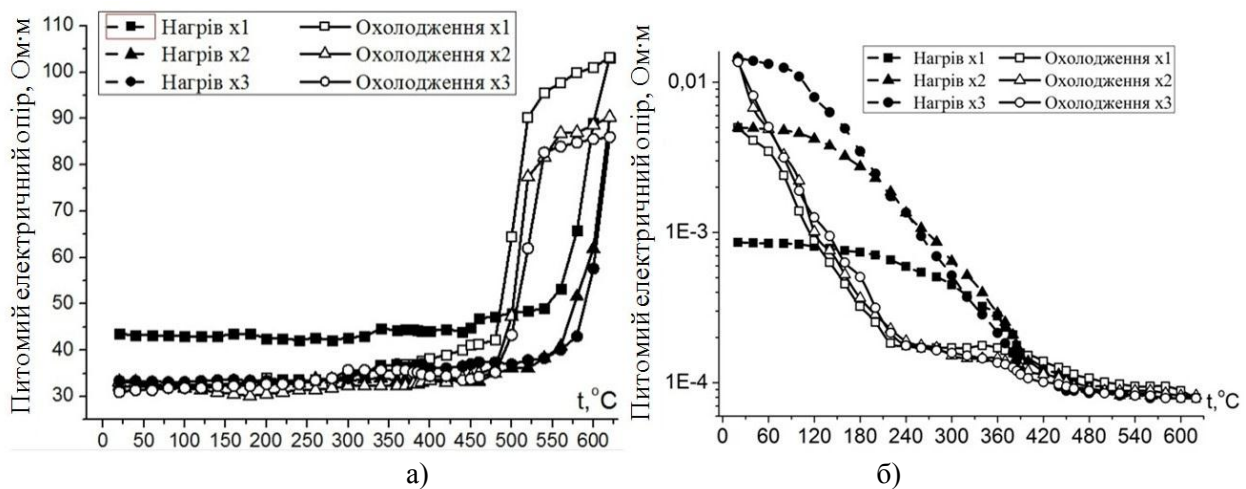


Рис. 2. Залежність питомого електричного опору від температури [7] для зразків матеріалу наступних складів (об'єм):

а – 5,79 % термічно розширеного графіту, 68 % кварцової муки;

б – 10,2 % термічно розширеного графіту, 68 % кварцової муки

З аналізу рис. 2 виходить, що за концентрації ТРГ 5,79% (об'єм) та концентрації кварцового наповнювача 68 % (об'єм) матеріали мають значний ($0.017^{\circ}\text{C}^{-1}$) позитивний ТКО (рис. 2, а). Збільшення вмісту термічно розширеного графіту (ТРГ) до 10,47% (об'єм) за концентрації кварцового наповнювача 68 % (об'єм) призводить до зниження ρ на декілька порядків (рис. 2, б) при нагріванні в діапазоні 20–400 $^{\circ}\text{C}$.

Недоліками розроблених в роботі [7] ЕКМ є гістерезис кривих залежності ρ від температури при нагріванні та охолодженні, а також зміна значення ρ при 20 $^{\circ}\text{C}$ після кількох циклів нагрівання та охолодження. Однією з причин гістерезису залежності ρ від температури є низький коефіцієнт теплопровідності ЕКМ системи “кераміка-вуглець”, яка, згідно з даними робіт [1, 3], знаходиться в межах 0,45...1,17 Вт/(м·К).

У роботі [9] досліджено вплив від введення до складу перколяційного ЕКМ нанопластинок графіту (НПГ) на основні теплофізичні властивості ЕКМ. Додавання 4% (мас.) НПГ до композиції каолін-ТРГ призвело до значного зростання теплопровідності – в ~15...17 разів до ~54 Вт/(м·К).

У низці робіт [8–11] використання нанорозмірних електропровідних наповнювачів дозволило отримати композиційні матеріали (КМ) з покращеними властивостями: вищою електро- та теплопровідністю, вищою механічною міцністю та більшою чутливістю

резистивних властивостей до зовнішніх факторів впливу (зміни температури, напружено-деформованого стану тощо).

Тому метою даної роботи є зменшення гістерезису кривих залежності електричного опору електропровідних композиційних матеріалів від температури для системи “кераміка-вуглець” шляхом використання НПГ в якості електро- та теплопровідної фази.

Результати досліджень

Теоретична частина

Повна електропровідність перколяційного ЕКМ, що являє собою гетерогенне середовище типу “діелектрик → провідник”, може бути представлена рівнянням Маклахлана (McLachlan's) (2):

$$\Theta_i \frac{\sigma_i^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_i^{1/t} + \left(\frac{1}{\Theta_{crit}} - 1\right) \sigma_m^{1/t}} + \Theta_c \frac{\sigma_c^{1/S} - \sigma_m^{1/S}}{\sigma_c^{1/S} + \left(\frac{1}{\Theta_{crit}} - 1\right) \sigma_m^{1/S}} = 0 \quad (2)$$

де $\sigma_i, \Theta_i, \sigma_c, \Theta_c$ – електропровідність та відсотковий вміст відповідно до діелектричної та провідникової фаз; Θ_{crit} – критична концентрація провідникової компоненти; t, S – параметри, що характеризують морфологію частинок.

Таким чином, незначна зміна критичної концентрації Θ_{crit} згідно з залежністю (2) призводить до зміни електропровідності за степеневу залежністю. Отже, висока чутливість перколяційних ЕКМ може бути забезпечена за

умови концентрації провідної фази близької до критичної.

Деформуючи та/або змінюючи концентрацію провідної фази композиту з початковою концентрацією останньої дещо вищою за деяке критичне значення Θ_{crit} , можна “штучно” реалізувати перколяційний перехід “діелектрик → провідник” з відповідними змінами резистивних властивостей.

Тому доцільним є введення до складу ЕКМ системи “кераміка-вуглець” додаткової фази зі значними змінами об’єму для ініціювання перколяційного переходу при зміні температури. В якості додаткової фази зі значними змінами об’єму запропоновано використовувати кварцову муку марки Silverbond 15.

В роботі [3] розроблена модель для визначення критичної концентрації провідної фази ЕКМ системи “кераміка-вуглець”. На основі даної моделі в роботі [12] розроблений алгоритм для моделювання поведінки електричного опору ЕКМ системи “кераміка-вуглець” з кварцовими наповнювачами при зміні температури. Алгоритм складається з наступних операцій:

1. Визначення ефективного радіусу частинок. Так як матеріали мають фактично безперервний гранулометричний склад, визначається середньозважений діаметр каоліну, кварцового наповнювача та вуглецевого наповнювача. Розрахунок середньозваженого діаметра здійснюється по залежності (3):

$$d_{сеп} = \sum d \frac{g, \%}{100\%}, \quad (3)$$

де d – середня крупність частинок матеріалу, яка обчислюється як середнє з кожної фракції;

g – відсотковий вміст даної фракції.

2. За обчисленими значеннями середньозважених діаметрів частинок для різного вмісту та різних типів кварцового наповнювача визначається значення критичної концентрації електропровідної фази за допомогою моделі, в якій гетерофазний ЕКМ розглядається як трифазна система, що складається з частинок діелектрика, провідника та пор [3].

Після проведення математичних розрахунків отримано залежність (4) для визначення критичної концентрації перколяційної системи:

$$\varphi_c = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4 \cdot \alpha \cdot \gamma}}{2 \cdot \alpha}, \quad (4)$$

де α , β , γ , – функції від координаційних чисел та концентрації електропровідної фази.

У даній моделі основними факторами впливу на значення критичної концентрації є пористість та співвідношення розмірів частинок провідника та діелектрика. Зміна розмірів частинок діелектрика і, відповідно, зміна співвідношення розмірів частинок провідника та діелектрика при нагріванні та охолодженні, були визначені, виходячи з об’ємних змін поліморфних перетворень кварцу.

3. Визначення об’ємних змін поліморфних перетворень кристалічного кремнезему при нагріванні та охолодженні. В результаті аналізу літературних джерел [13–15] встановлено, що при нагріванні до 575°C відбувається збільшення розміру частинок кварцового наповнювача на 2,4%, що приводить до зміни співвідношення розмірів провідник/діелектрик.

4. Моделювання зміни електричного опору при зміні температури для зразків з кварцовими наповнювачами за залежністю (5):

$$\rho = A_1 \left(\frac{\varphi_{max1} - \varphi_c}{\varphi_1 - \varphi_c} \right)^t, \quad (5)$$

де $\varphi_1, \varphi_c, \varphi_{max1}$ – відповідно поточна, критична та максимальна концентрації електропровідної фази; A_1, t – константа та показник степеня.

Показник степеня t в формулі 3 залежить від структурних особливостей та технологічних факторів і за даними різних літературних джерел змінюється в межах від 1 до 3,1.

За допомогою значень ефективних радіусів частинок для різних значень вмісту та різних типів кварцового й вуглецевих наповнювачів, було визначено значення критичної концентрації електропровідної фази.

Базуючись на результатах моделювання зміни електричного опору для різних гранулометричних та відсоткових складів компонентів та результатах попередніх досліджень обґрунтовано склади прес-композиту ЕКМ системи “кераміка-вуглець”.

Експериментальна частина

Вихідні матеріали та виготовлення зразків.

За вихідну сировину для виготовлення електропровідних композиційних матеріалів у даній роботі використовували каолін, кварцову муку та НПГ. Був використаний каолін марки П-1 Глухівецького гірничо-збагачувального комбінату, кварцова мука марки Silverbond 15.

Виготовлення НПП здійснювалося обробкою ультразвуком ТРГ в середовищі води та ізопропилового спирту у співвідношенні 65:35 відповідно. Обробка ультразвуком здійснювалася на ультразвуковому диспергаторі УЗД-500 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 [8].

Дозування НПП, кварцової муки та каоліну здійснювалось у межах концентрацій НПП 2–4 % (мас.), кварцової муки 23–42 % (мас.). Відсоткові вмісти компонентів композиту визначалися виходячи з результатів моделювання зміни електричного опору за допомогою розробленого алгоритму та на основі попередніх досліджень [4, 7, 8, 9].

Змішування проводилося із додаванням дистильованої води ~ 20 %. Стабілізація гідрофільно-гідрофобної системи каолін-НПП здійснювалася введенням неіоногенною поверхнево активною речовиною (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 за температури 110°C протягом 20 годин.

Формування виробів здійснювалося двома способами:

- напісхум пресуванням при тиску 75 МПа. Пресування проводилося ступінчасто – 10, 30, 50 та 100% максимального тиску, з метою зменшення запресовування 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.

Спінання проводилося в муфельній електропечі за температури 1150°C під шаром графіту марки ГЛ-1 та з витримкою при максимальній температурі 2 години.

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень пористості та коефіцієнту теплопровідності (λ) зразків ЕКМ

№ складу композиції	Спосіб формування	Об'ємний вміст НПП ($V_{\text{НПП}}$), %;	Об'ємний вміст кварцової муки ($V_{\text{кварц}}$), %;	Пористість, %	λ , Вт/(м•К)
1.	Напісхум пресування	3,3	0	42,8	17,9
2.		4,7	0	41,9	18,6
3.		3,3	23,7	34,2	19,3
4.		3,3	42,6	30,2	21,6
5.	Високотемпературне пресування	2,4	23,7	26,3	27,2
6.		2,4	42,6	28,2	28,6

Методика та обладнання для вимірювання основних властивостей одержаних матеріалів.

Визначення значення пористості проводилося згідно з [16].

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою аналогового перетворювача HM8118 LCR Measurement Bridge. Для кращого контакту зразка з електродом HM8118 LCR Measurement Bridge підкладалися прокатані пластинки із ТРГ товщиною 0,1...0,3 мм.

Схема визначення залежності електричного опору від температури для ЕКМ з кварцовими наповнювачами представлена на рис. 3.

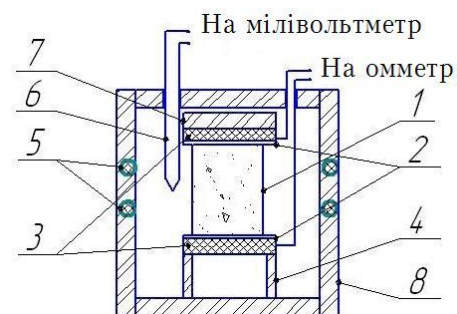


Рис. 3. Схема експериментальної установки [3]: 1 – зразок ЕКМ; 2 – прошарок ТРГ; 3 – графітові контакти; 4 – керамічний стакан; 5 – спіраль термочастини; 6 – термочастини; 7 – маса для притискування графітових контактів до зразка; 8 – стінки термочастини електричної

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 експериментальних досліджень функціональних властивостей ЕКМ системи “кераміка-вуглець”.

Результати експериментальних досліджень основних функціональних властивостей відображені в таблиці 1.

Результати визначення пористості вказують на те, що для зразків, сформованих напівсухим пресуванням, додавання кварцової муки Silverbond 15 в кількості $V_{\text{кварц}}=23,7\%$ знижує пористість на 20%; в кількості $V_{\text{кварц}}=42,6\%$ знижує пористість на 29%, що добре узгоджується з результатами роботи [7]. Для зразків, сформованих високотемпературним пресуванням, характерним є збільшення пористості при збільшенні вмісту кварцової муки від $V_{\text{кварц}}=23,7\%$ до 42,6% – пористість зростає на $\sim 7\%$. Результат може бути пояснений, виходячи з теоретичних основ пресування кераміки [12] та результатів попередніх досліджень [7]:

- на початкових етапах пресування керамічних порошків відбувається зближення частинок, їх деформація та втискування більш твердих частинок (кварцу) у більш м'які (каолін та графіт);

- при збільшенні вмісту кварцової муки зростають сили тертя між частинками при пресуванні;

- коефіцієнт спресованості кварцової муки є значно нижчим, ніж коефіцієнт спресованості каоліну [12], тому, на нашу думку, при застосуванні гарячого пресування та $V_{\text{кварц}}=42,6\%$ зменшення висоти зразків у пресформі відбувається за рахунок пластичної деформації та зближення частинок каоліну, які досягають максимуму за даних умов. Подальша усадка зразків від пластичної деформації та зближення частинок кварцової муки є незначною [12].

Графічна залежність питомого електричного опору від температури для зразків ЕКМ системи “кераміка-вуглець” складів № 1 та № 2, виготовлених напівсухим пресуванням при тиску 75 МПа, показана на рис. 4.

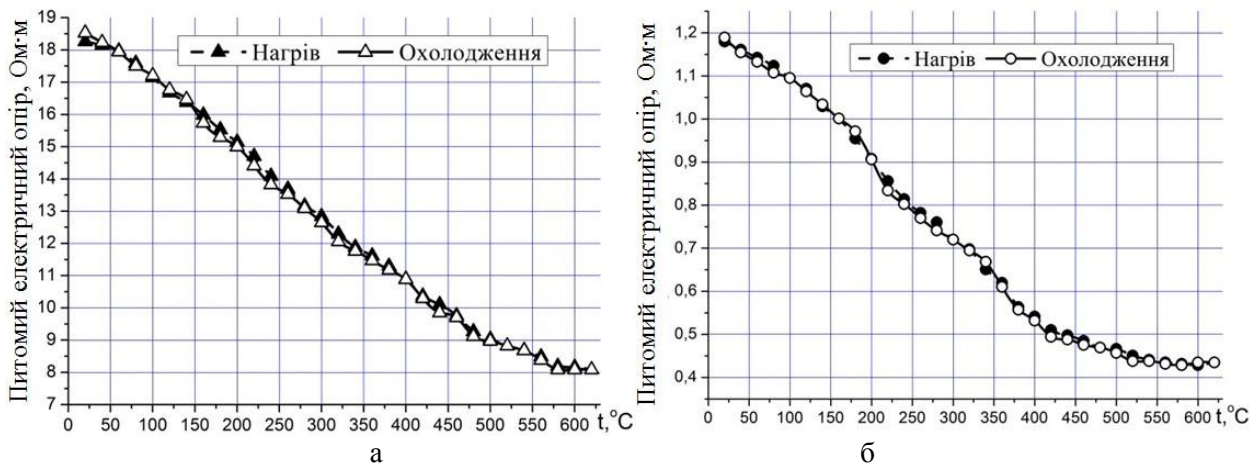


Рис. 4. Залежність питомого електричного опору від температури зразків матеріалу наступних складів (об'єм): а - $V_{\text{НПГ}}=3,3\%$; б - $V_{\text{НПГ}}=4,7\%$

Зразки ЕКМ системи “кераміка-вуглець” із $V_{\text{НПГ}}=3,3\%$ (рис. 4, а) та $V_{\text{НПГ}}=4,7\%$ (рис. 4, б) демонструють низхідну та близьку до лінійної залежність ρ від температури – в діапазоні температур 20-620°C, при цьому має місце зменшення опору в 2–3 рази. Важливо, що гістерезис кривих «нагрівання-охолодження» практично відсутній. Останнє може бути пояснене тим, що зразки ЕКМ системи “кераміка-вуглець” з НПГ в якості

електропровідної фази, сформовані при тиску 75 МПа, мають коефіцієнт теплопровідності (λ) на рівні 18 Вт/(м*К), що значно вище ніж для зразків ЕКМ системи “кераміка-вуглець” із ТРГ в якості електропровідної фази ($\lambda \sim 0,6$ Вт/(м*К) [1, 3, 8].

Залежність ρ від температури для зразків складів композицій № 3 та № 4 показана на рис. 6, для зразків складів композицій № 5 та № 6 – на рис. 7.

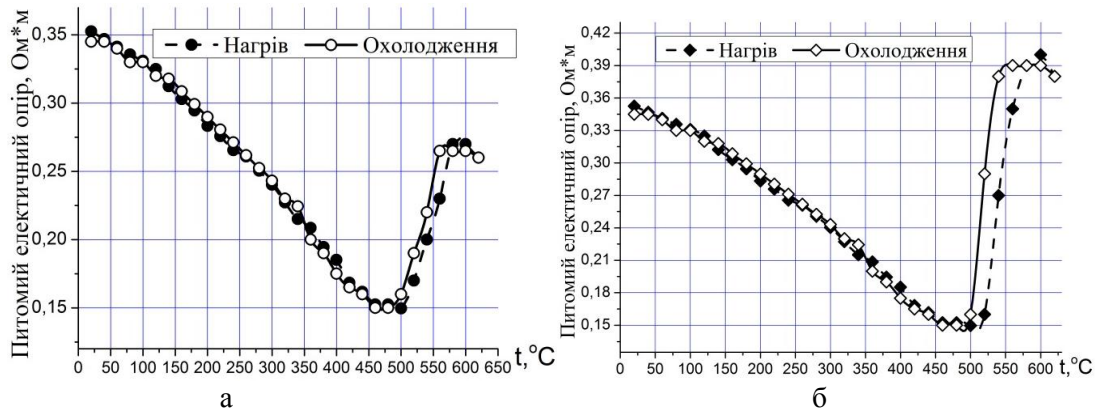


Рис. 5. Результати експериментального дослідження залежності ρ від температури для зразків матеріалу наступних складів (об'єм):

а - $V_{\text{НПГ}} = 3,3\%$, $V_{\text{кварц}} = 23,7\%$;

б - $V_{\text{НПГ}} = 3,3\%$, $V_{\text{кварц}} = 42,6\%$

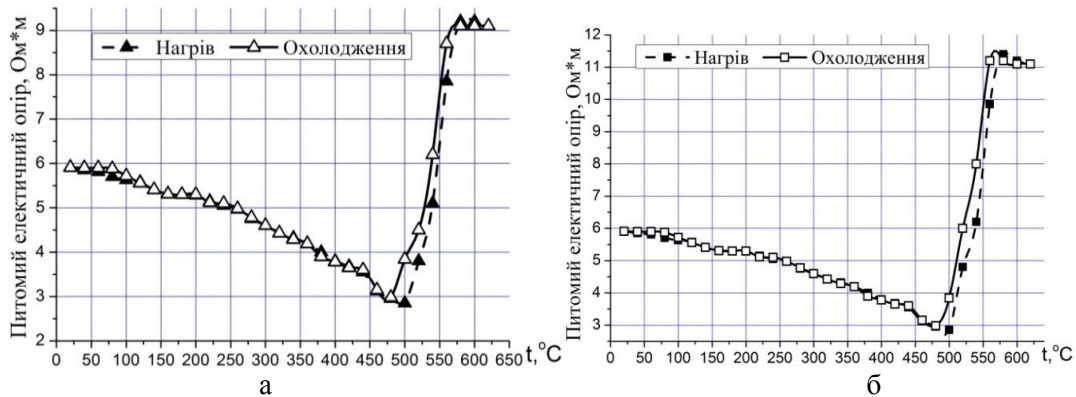


Рис. 7. Результати експериментального дослідження залежності ρ від температури для ЕКМ з 2,4% (об'єм) НПГ сформованих високотемпературним пресуванням: а – 23,6% (об'єм) кварцової муки; б – 42,6% (об'єм) кварцової муки

З аналізу графічних залежностей ρ від температури (рис. 6–7) можна зробити наступні висновки:

- має місце складна залежність ρ від температури для композицій до складу яких входить кварцова мука, а саме: низхідна залежність в інтервалі температур 20–490°C та різке зростання ρ в температурному інтервалі поліморфних перетворень кварцу. Для зразків композицій складу № 3 зростання ρ в температурному інтервалі поліморфних перетворень кварцу становить $\sim 2,6$ рази, а для зразків композицій складу № 4 – ~ 4 рази.

- важливою особливістю зразків композицій всіх складів є значно менший гістерезис кривих нагрівання та охолодження у порівнянні з ЕКМ системи “кераміка-вуглець”, в яких електропровідна фаза представлена ТРГ [7], або

в порівнянні з перколяційними ЕПК, котрі досліджені в роботах [5,6,10,16 та ін.];

- інтенсивність зростання питомого електричного опору в діапазоні температур поліморфного перетворення кварцу для зразків з вмістом кварцової муки 28,3% значно нижча, ніж для зразків з 42,7% кварцової муки, а саме: а) для зразків, сформованих напівсухим пресуванням при 42,6% кварцової муки, опір зростає в $\sim 2,55$ рази; при 23,7% кварцової муки в – $\sim 1,74$ рази; б) для зразків, сформованих високотемпературним пресуванням при 42,7% кварцової муки опір зростає в $\sim 3,9$ рази; при 23,7% кварцової муки в – $\sim 3,2$ рази.

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. Результати експериментального дослідження залежності електричного опору ЕКМ

від температури показали, що зменшення дисперсності частинок електропровідної фази композиту (використання НПГ замість ТРГ) дозволили отримати зразки цих матеріалів з покращеними властивостями, а саме зі значно зменшеним гістерезисом кривих “нагрівання-охолодження”. Це пов’язано з тим, що заміна ТРГ нанопластинками графіту та використання високотемпературного пресування дозволяє на порядок підвищити коефіцієнт теплопровідності ЕКМ системи “кераміка-вуглець”.

2. Низхідна залежність електричного опору для зразків з кварцовими наповнювачами в інтервалі температур 20–550°C, та для зразків без кварцових наповнювачів в інтервалі температур 20–620°C, на нашу думку, пов’язана з переорієнтацією частинок електропровідної фази та утворенням більшої кількості контактів між елементами перколяційного кластера. Висхідна залежність електричного опору для зразків з кварцовими наповнювачами має місце в температурному діапазоні поліморфного перетворення низькотемпературного кварцу у високотемпературний кварц. Даний факт підтверджує дію поліморфного перетворення кварцу як фази-ініціатора “штучного” перколяційного переходу.

3. Актуальним є подальше дослідження ТКО ЕКМ системи “кераміка-вуглець” при різних швидкостях зміни температури.

4. Для розробки нових ЕКМ з наперед заданим характером зміни резистивних властивостей при зміні температури доцільним є удосконалення алгоритму моделювання залежності електричного опору від температури з таких позицій:

- використаний алгоритм не враховує технологічних факторів виготовлення ЕКМ, зокрема тиску пресування, котрий може бути введений через кореляційні залежності між режимами пресування та пористістю зразків;

- алгоритм не пояснює низхідну залежність питомого електричного опору, отже, необхідне додаткове вивчення природи механізму негативного ТКО для ЕКМ системи “кераміка-вуглець” та врахування даного явища в алгоритмі.

Перспективним напрямком подальших досліджень є використання інших матеріалів, що мають значні зміни об’єму при зміні температури для ініціації перколяційного переходу.

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. ... канд. техн. наук : спец. 05.02.01 "Матеріалознавство" / О. А. Гутніченко. – К., 2007. – 20 с.

4. Мельник О. Л. Перспективи та проблеми розробки та використання композиційних матеріалів з п’єзорезистивним ефектом / О. Л. Мельник // Вісник ЖДТУ. – 2012 – № 4. – С. 31–39.

5. Struñmpler R. Polymer composite thermistors for temperature and current sensors / Ralf Struñmpler // Journal of Applied Physics. – 1996. – № 11. – S. 18–26.

6. Лісунова М. О. Структура, стабільність і перколяційні властивості колоїдних композицій на основі багат шарових вуглецевих нанотрубок : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.24 "Фізика колоїдних систем" / М. О. Лісунова. – К., 2007. – 18 с.

7. 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.

8. 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.

9. Вплив високодисперсних вуглецевих наповнювачів на теплові властивості композиційних систем «кераміка-вуглець» / О. Л. Мельник, Я. Д. Ярош, В. В. Серов, В. В. Отаманський. // Вісник ЖНАЕУ. – 2017. – № 1 (58). – С. 259–270.

10. LDPE/carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties / X. Hongfeng, D. Pengyang, D. Lisong, S. Jiazhen // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – № 13. – P. 2742–2749.

11. The piezoresistive behaviors of polyethylene/foiled graphite nanocomposites / L. Jingrong, C. Xiangfeng, L. Wei, C. Guohua // European Polymer Journal. – 2006. – № 5. – P. 1015–1021.

12. Мельник О. Л. Моделирование зміни електричного опору вуглець-керамічного композитного матеріалу при зміні температури / О. Л. Мельник, В. В. Кузан, Р. О. Барановський // Тези доп. Всеукр. наук.-практ. on-line конф. аспірантів, молодих вчених та студентів, присвяч. Дню науки. – Житомир, 2016. – С. 10–11.

13. Юшкевич М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М. : Издательство литературы по строительству, 1969. – 339 с.

14. Heaney P. J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs / P. J. Heaney // Reviews in Mineralogy. – 1994. – Vol. 29 : Silica - Physical behavior, geochemistry and materials applications Mineralogical Society of America.

15. Пряшников В. П. Система кремнезема / В. П. Пряшников. – Л. : Стройиздат, 1971. – 237 с.

16. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости : ГОСТ 7025-91. – [Чинний від 02.12.1991.]. – М. : Издательство стандартов, 1991. – 12 с.

17. Fournier J. Positive temperature coefficient effect in carbon black/epoxy polymer composites / J. Fournier, G. Boiteux, G. Seytre // Journal of Materials Science. – 1997. – № 20. – С. 1677–1679.

TEMPERATURE COEFFICIENT RESISTANCE OF COMPOSITE SYSTEMS “CERAMIC-CARBON” WITH NANO- DIMENSIONAL CARBON HEADERS

O. Melnyk*, Y. Yarosh,
N. Balytska*, A. Soloviov***
e-mail: o.l.melnyk@ukr.net

*Zhytomyr State Technical University,
Chudnivska Str., 103, Zhytomyr, 10005, Ukraine

**Zhytomyr National Agroecological University,
Sary Boulevard, 7, Zhytomyr, 10002, Ukraine

The work is devoted of the experimental study the dependence of electrical resistance, the thermal conductivity coefficient and porosity of the electro conductive composite materials (ECM) system “ceramics-carbon” on the content of nanosized carbon fillers and technological regimes of manufacture. The analytical dependences of the specific electric resistance on the deformed state of the ECM in the percolation theory has been analyzed. The results of experimental studies have shown that the decrease of the dispersion of the particles of the conductive phase of the composite (usage of graphite nanoplates instead of thermally extended graphite) was able to

significantly reduced the hysteresis of the curves of the resistance of the electric resistance to the temperature when heated and cooled. The influence of the change in the volume of the dielectric component of the ECM on the electrical resistance at a temperature change of 20-620 °C has been experimentally confirmed.

Keywords: electroconductive composite materials, electrical resistance, graphite nanoplates, percolation, boundary concentration, thermal conductivity.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ “КЕРАМИКА-УГЛЕРОД” С НАНОРАЗМЕРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А. Л. Мельник*, Я. Д. Ярош,
Н. А. Балицкая*, А. В. Соловйов***
e-mail: o.l.melnyk@ukr.net

*Житомирский государственный
технологический университет,
ул. Чудновская, 103, г. Житомир, 10005, Украина

**Житомирский национальный
агроэкологический университет
Старый бульвар, 7, г. Житомир, 10002, Украина

Работа посвящена экспериментальному исследованию зависимости электрического сопротивления, коэффициента теплопроводности и пористости, электропроводящих композиционных материалов (ЭКМ) системы “керамика-углерод” от содержания наноразмерных углеродных наполнителей и технологических режимов изготовления. Проанализированы аналитические зависимости удельного электрического сопротивления от деформированного состояния ЭКМ в рамках теории перколяции. Результаты экспериментальных исследований показали, что уменьшение дисперсности частиц электропроводящей фазы композита (использование нанопластинок графита вместо термически расширенного графита) позволяет значительно уменьшить гистерезис кривых зависимости электрического сопротивления от температуры при нагревании и охлаждении. Экспериментально подтверждено влияние изменения объема диэлектрической составляющей ЭКМ на электрическое сопротивление при изменении температуры в пределах 20–620 °C.

Ключевые слова: электрические композитные материалы, электрическое сопротивление, нанопластины графита, перколяция, предельная концентрация, теплопроводность.