

УДК 620.168:621.763:661.666.2

О. Мельник; О. Гутніченко, канд. техн. наук

Житомирський державний технологічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЕФІЦІЄНТА ОПОРУ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ КВАРЦОВИМ НАПОВНЮВАЧЕМ РІЗНОЇ ДИСПЕРСНОСТІ

Резюме. Представлено результати експериментального дослідження залежності електричного опору електропровідних графіт-керамічних композиційних матеріалів (ЕГККМ) із кварцовим наповнювачем від зміни температури у широкому діапазоні. Проаналізовано аналітичні залежності питомого електричного опору від деформованого стану кераміки в рамках теорії перколяції. Експериментально підтверджено вплив зміни об'єму кристалічного кремнезему при поліморфних перетвореннях на електричний опір композиту. Визначено раціональні технологічні параметри для виготовлення матеріалів із позитивним (ПТКО $a_R=0,01773$) та негативним (НТКО $a_R=-0,00121$) температурними коефіцієнтами опору.

Ключові слова: композиційні матеріали, температурний коефіцієнт опору, поліморфні перетворення кристалічного кремнезему.

О. Mel'nyk, O. Gutnichenko

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE COEFFICIENT RESISTANCE OF GRAPHITE COMPOSITE CERAMIC MATERIALS WITH DIFFERENT DISPERSION QUARTZ FILLER

Summary. The results of the experimental study of the dependence of resistance of electroconductive graphite-ceramic composite materials (EGCCM) with quartz filler on the temperature of a wide range (20–6200C) have been presented.

The ratio of change in resistance to changes in temperature is generally called the temperature coefficient of resistance (TCR). Most of composite materials with significant (2–4 times) TCR are heterophase systems "conductor-insulator" with concentration of conductive phase close to percolation threshold. The effect of a sharp change of electrical resistance in the elastic deformation region due to the change in volumetric concentrations components, which for homogeneous materials is close to constant, has been already investigated for EGCCM in the literature. The analytical dependence of electrical resistance on strain state of ceramics has been analyzed in the theory of percolation. Accordingly in this study it was proposed to use polymorphism of silica in order to deform and/or change the concentration of electroconductive phase to modify the resistive characteristics of the material.

EGCCM samples have been made by pressing in certain proportions kaolin, thermally expanded graphite (TEG) and silica fillers with different dispersion. Analysis of obtained microphotographs of the material shows that the structure of the material is highly porous and layered. Layered structure provides high sensitivity of resistive properties of the strain in the direction perpendicular to the layers. This is a relatively simple destruction of some electroconductive «bridges» between particles of the conductive phase and a reproduction of some others. Also microphotographs have showed that TEG particles in the process of forming create flat agglomerates that are evenly distributed on the volume of ceramic matrix with quartz filler. However, it is important to note that electroconductive «bridges» are contacts between individual agglomerates of TEG, and not contacts in the electroconductive agglomerate itself.

The influence of various silica fillers on the porosity and electrical resistivity of EGCCM has been investigated. The effect of changing the volume of crystalline silica in the process of polymorph transformations on the electrical resistance of the composite has been experimentally testified. The impact of triple heating/cooling on the nature of resistance dependence on temperature has been experimentally investigated. The rational technological parameters for production of materials with positive (PTCR $a_R = 0,01773$) and negative (NTCR $a_R = -0,00121$) temperature coefficient of resistance have been defined.

Key words: composite materials, temperature coefficient resistance, polymorphic transformations of crystalline silica.

Постановка проблеми. В загальному випадку температурний коефіцієнт опору (ТКО) – це відношення відносної зміни опору до зміни температури. Аналітичний вираз для ТКО представлено як (1)

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

де R_1 та R_2 – електричний опір матеріалу.

У світлі тенденцій щодо розроблення композитів з бажаним характером залежності опору від температури, температурним коефіцієнтом опору називають саме значну (в 2–4 рази) зміну електричних властивостей матеріалу при підвищенні температури до деякого критичного значення T_C [1].

Інтерес дослідників до матеріалів зі значним ТКО зумовлений можливістю їх використання в промисловості в якості датчиків струму чи температури, саморегульованих нагрівальних систем, розроблення термісторів та ефективних систем протипожежної безпеки [2]. Більшість робіт, присвячених дослідженню матеріалів зі значним ТКО, зосереджені на розробленні композицій на основі сигнетоелектричної кераміки (BaTiO_3 , V_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) [2] та композиційних матеріалів на основі напівкристалічних полімерів та полімерів з великою молекулярною масою (наприклад, полівініліденфторид, поліетилен/сіндіотактичний полістирол та ін.) з вуглецевими наповнювачами різної дисперсності [3]. Причому, такі композити в ряді випадків мають переваги над традиційними матеріалами, а саме: вищу чутливість електричного опору до зміни температури, низьку вартість, простоту виготовлення. Більшість композиційних матеріалів зі значним ТКО являють собою гетерофазні системи «провідник–діелектрик» з концентрацією, близькою до порогу протікання. Механізм значної зміни (часто стрибкоподібної) ТКО полягає, здебільшого, в механічному впливі на електропровідну фазу композиту, що призводить до зміни електричних характеристик [3]. Як показано в ряді джерел [1,2,6,15], для розроблення матеріалів зі значним ТКО не використовують графіт-керамічні композиційні матеріали. Хоча такі матеріали мають ряд позитивних характеристик для розроблення на їх основі матеріалів зі значною зміною електричних властивостей при підвищенні температури.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [4] досліджено ефект різкої зміни електричного опору графітокераміки при деформуванні в пружній області, що пояснюється зміною об'ємних концентрацій компонент за залежністю (2) опору від деформації, який для однорідних матеріалів близький до постійного.

$$\bar{R}_\varepsilon = \left[\frac{1 - P^*}{\frac{P}{(1 + \varepsilon - \mu\lambda\varepsilon)(1 + \lambda\varepsilon - \mu\varepsilon)} - P^*} \right]^\nu, \quad (2)$$

де \bar{R} та \bar{R}_ε – електричний опір матеріалу в недеформованому та деформованому стані відповідно; μ – коефіцієнт Пуассона матеріалу матриці; ν – критичний індекс перколяційної системи; ε – деформація матеріалу; λ – параметр двовісності; P^* – критичне значення концентрації провідникової компоненти; P – значення концентрації провідникової компоненти.

Така залежність пояснюється наявністю перколяційних явищ, зокрема для графіт-керамічних композитів, у котрих матеріали матриці та наповнювача складають систему «провідник–діелектрик». Для електропровідних композитів сутність переходу матеріалу з непровідного стану в провідний з позиції теорії перколяції полягає в тому, що провідність системи стрибкоподібно зростає при досягненні концентрацією

провідної фази деякого критичного значення. Електрична провідність систем «провідник–діелектрик», характеризується залежністю від об'ємної концентрації електропровідного наповнювача, а саме, при збільшенні концентрації наповнювача провідні частинки починають контактувати, утворюючи кластер(и) і, відповідно, зростає провідність системи в цілому. Справедливе зворотне твердження: при зменшенні концентрації наповнювача стрибкоподібно зменшується електрична провідність.

З ряду робіт [7,9,16] відомо, що при нагріванні кристалічного кремнезему до температури $\sim 575^{\circ}\text{C}$ має місце зворотне поліморфне перетворення низькотемпературного кремнезему у високотемпературний зі збільшенням об'єму на $\sim 2,4\%$. Виходячи з вищесказаного та залежності (2), запропоновано використовувати поліморфізм кремнезему для деформації та зміни концентрації електропровідної фази для зміни резистивних характеристик матеріалу. Варто зазначити, що деформація ε в даному випадку залежить від багатьох факторів, а саме: швидкості і абсолютного значення зміни об'єму кварцового наповнювача (це, в свою чергу, залежить від вмісту, дисперсності, термічної обробки, модифікації, дефектів кристалічної ґратки та впливу домішок); характеристик структури керамічної матриці (пористість, форма та розподіл пор за розміром, міцність матриці і т.д.) та пружних властивостей термічно розширеного графіту (ТРГ). У роботі [5] виявлено, що залежно від типу матриці суттєво змінюється морфологія мікроструктури матеріалів резистивного шару. Крім того, слід враховувати, що деформація та/або зміна концентрації провідної компоненти є головним, але не єдиним чинником зміни резистивних характеристик [6]. З цього випливає, що деформація ε суттєво залежатиме від технології виготовлення. Останнє твердження розширює можливості значного варіювання кінцевими властивостями та виводить технологічні фактори на перший план.

У роботі [3] зроблено висновки щодо перспективних напрямків розроблення композиційних матеріалів зі значним ТКО, а саме: проаналізовано матеріали зі значним ТКО на основі керамічних матриць та вуглецевих наповнювачів різної дисперсності при використанні технологій виготовлення, котрі призводять до утворення шаруватої структури; доведено створення додаткової фази, що має значний термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР). Керамічні матриці на основі глинистих мінералів (каолінит, пірофіліт, монтморилоніт та ін.) мають такі переваги: простоту виготовлення; широкий температурний діапазон використання, негорючість, простоту утилізації та відносно невисоку вартість [3]. Варто зазначити, що одновісне пресування керамік спричиняє утворення шаруватої структури, призводить до того, що вздовж шарів має місце складніше руйнування зв'язків між частинками під час збільшення чи зменшення об'єму фази зі значним ТКЛР. А в напрямку, перпендикулярно осі пресування, – значно простіше руйнування електропровідних зв'язків. Тому в останньому випадку матеріали є чутливішими.

У роботі [7] обґрунтовано використання кристалічного кремнезему як додаткової фази зі значним ТКЛР для впливу на електропровідну фазу. Використання кристалічного кремнезему пояснюється такими факторами: різка та значна зміна об'єму кварцового наповнювача під час поліморфних перетворень другого порядку (до $2,8\%$); оборотність поліморфних перетворень другого порядку; за рахунок зміни температурного режиму відпалу, додавання плавнів (польового шпату, пегматитів та ін.) та зміни дисперсності кварцового наповнювача, є можливість змінювати критичне значення температури T_c , при якій стрибкоподібно змінюється електричний опір композиту, доступність та дешевизна більшості марок піску і кварцової муки; не вимагається застосування спеціального обладнання та можливість виготовлення за технологією традиційної будівельної кераміки, що економічно доцільно; безпечна

утилізація; значний вміст (до 40%) у матеріалі матриці (каоліні марки П-1 до збагачення) кварцового піску [8], що дозволяє використовувати не збагачений каолін.

Тому розроблення композиційних матеріалів зі значним ТКО на основі графіт-кераміки з додаванням кварцу є перспективним та актуальним напрямком зі створення даного класу композитів.

Метою роботи є експериментальне дослідження впливу об'ємних змін поліморфних перетворень кристалічного кремнезему на зміну питомого електричного опору композитного матеріалу.

Постановка завдання. Визначити межі відсоткових умістів компонентів графіт-керамічного композиту з кварцовим наповнювачем та технологічні режими виготовлення, у яких реалізується значна зміна електричних властивостей при зміні температури; дослідити вплив складу матеріалу та режимів виготовлення на його мікроструктурні характеристики, пористість та основні електричні характеристики, а також вплив поліморфних перетворень кристалічного кремнезему на зміну електричних властивостей композиту; визначити допустимі температурні інтервали експлуатації композиційного матеріалу.

Вихідні матеріали та виготовлення зразків. За вихідну сировину для виготовлення електропровідних композиційних матеріалів у роботі використовували ТРГ, що виготовлений зі сполук інтеркалювання графіту (СІГ) марки EG-350; каолін Глухівського гірничо-збагачувального комбінату марки П-1 сухого збагачення (ГОСТ 21285-75); збагачений кварцовий пісок марки ПБ-150 (ГОСТ 22551-77), кварцова мука SILVERBOND 15 компанії Sibelco (Російська федерація). Отримання ТРГ проводилося термоударом СІГ при температурі 1000°C. Виготовлений ТРГ мав червоподібну форму із довжиною частинок до 10 мм, насипна густина – 12–15 г/л.

Подальша підготовка суміші полягала у дозуванні ТРГ, каоліну та кварцу в межах концентрацій графіту 5–16% (мас.) та концентрацій кварцового наповнювача 25–70% (мас.). Змішування проводилося із додаванням дистильованої води ~20%. Отриману суміш висушували в електричній шафі при температурі 120°C протягом 20 годин. Орієнтуючись на виробничі потужності та обладнання, напівсухе пресування проводилося ступінчасто – 10, 30, 50 та 100% від максимального тиску з метою зменшення запресовування повітря. Максимальний тиск пресування становив 30 МПа. Спінання проводилося із розміщенням зразків у спецформі в електропечі при температурі 1150°C у захисній атмосфері. Тривалість витримки при максимальній температурі – година.

Результати досліджень

Структурні особливості та характеристики графіт-керамічних композитів

Растрова електронна мікроскопія. Проводили її за допомогою ESEM Philips XL30-FEG. Режим спостереження здійснювався за допомогою вторинних електронів (SE) – прискорювальна напруга становила 8 та 10 кВ.

Результати електронної мікроскопії отриманих композицій у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування наведено на рис.1.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні у напрямку осі (рис.1в,г) пресування (збільшення у 59 та 117 разів відповідно) показав цілком рівномірний розподіл фаз – каоліну, ТРГ та кварцу.

Мікрофотографії, що представлені на рис.1а та б, доводять, що структура матеріалу є високопористою та шаруватою. Отримані результати підтверджують утворення шаруватої структури та можуть бути використані для прогнозування основних функціональних властивостей на основі математичних моделей для шаруватих структур.

З мікрофотографій рис.1а,б,в,г очевидно, що частинки ТРГ у процесі формування (зокрема напівсухого пресування) утворюють пласкі агломерати, що рівномірно розподілені по об'єму керамічної матриці з кварцовим наповнювачем. Це підтверджується при збільшенні до 2500 та (рис.1д,е), де зображені рівномірно розподілені частки каоліну на фоні спресованих шарів термографеніту. Так як механізм ТКО реалізується через руйнування одних та утворення інших електропровідних зв'язків, важливо зазначити, що електропровідними «містками» є контакти між окремими агломератами, а не контакти в самому електропровідному агломераті.

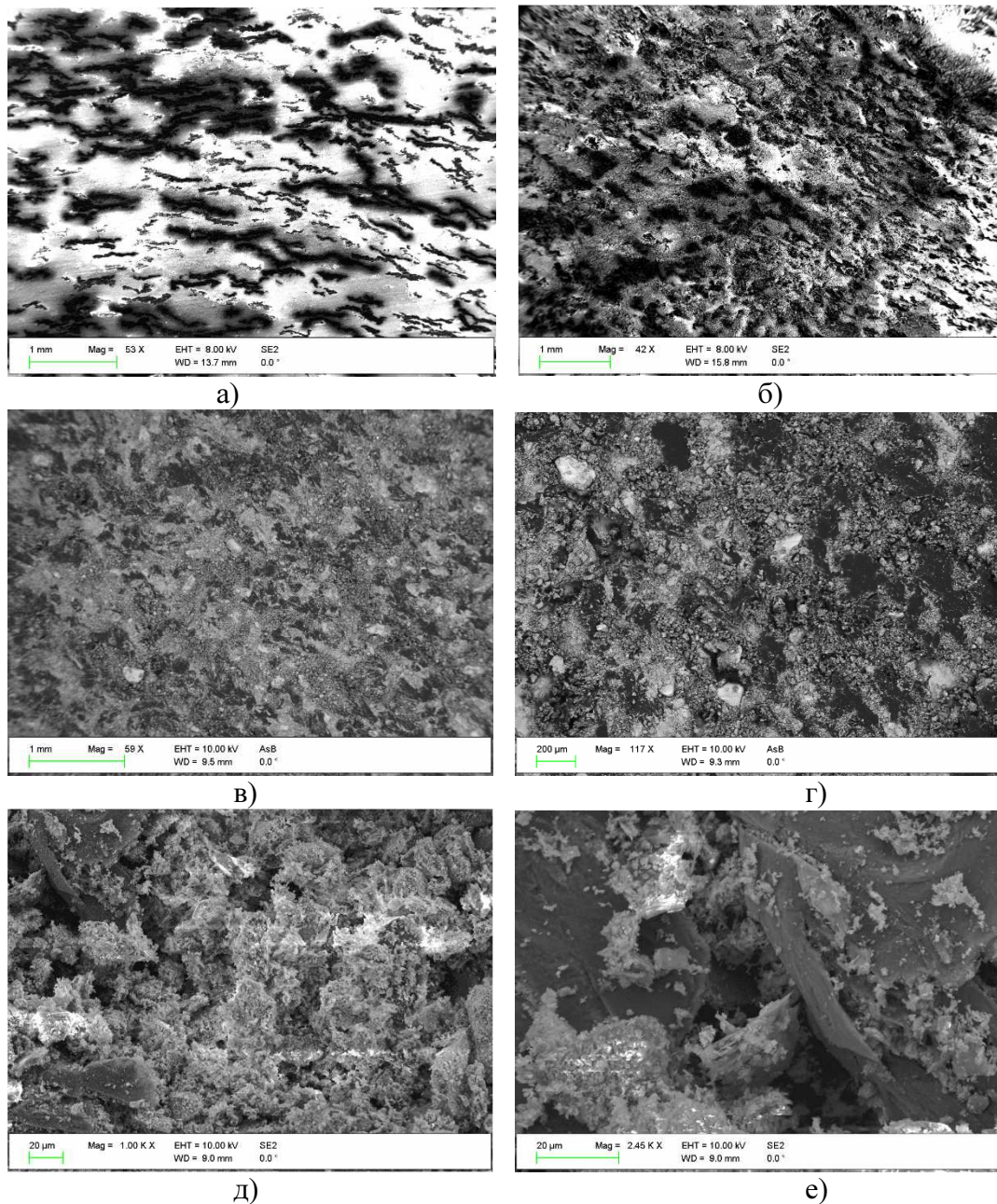


Рисунок 1. а, в – результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків;
б, г – зразків із кварцовим наповнювачем

Figure 1. Results of electron microscopy graphite-ceramic samples;
б, г – samples with quartz filler

З мікрофотографії рис.1д очевидно, що керамічна маса між електропровідними агломератами є високопористою, що може зменшувати ефект від об'ємного розширення кварцового наповнювача. Крім того, з цього ж рисунка (1д) зрозуміло, що розмір пористості керамічної маси дуже малий. З останнього випливає перспективність введення високодисперсних кварцових наповнювачів одночасно з грубодисперсними, котрі б частково могли зменшити пористість.

Пористість. Визначення пористості проводили згідно з ГОСТом 7025-91. Результати наведено на рис.2. Встановлено зростання пористості зі збільшенням вмісту ТРГ. Виняток становить зразок з умістом кварцової муки 45% (об'єм) для котрого зі збільшенням вмісту графіту з 3,94% до 5.43% (об'єм) пористість зменшується з 50 до 47%, але з подальшим збільшенням концентрації ТРГ пористість зростає.

Найменшу пористість мали зразки з кварцовим наповнювачем ПБ-150: при 45% (об'єм) ПБ-150 пористість зростала від 32 до 38%; при 17% (об'єм) ПБ-150 пористість зростала від 42 до 44,5%. Тобто збільшення вмісту наповнювача ПБ-150 призводить до зменшення пористості. Останнє підтверджується даними рис.2б де для всіх значень вмісту ТРГ зі збільшенням вмісту ПБ-150 пористість зменшується. Причому залежність пористості від вмісту ПБ-150 прямо пропорційна. Залежність пористості від вмісту кварцового наповнювача SILVERBOND змінюється від низхідної до висхідної. Це можна пояснити, виходячи з теоретичних основ напівсухого пресування керамічної маси. В процесі пресування сирцю спочатку відбувається зближення окремих агрегованих частинок глини, потім настає їх деформація. Глинисті частинки є неоднорідними за вологістю і, відповідно, за твердістю. За рахунок останнього подальший процес пресування супроводжується втискуванням твердіших глинистих частинок у м'які. При цьому також відбувається втискування зерен кварцу в глинисті мінерали, що супроводжується значними силами внутрішнього тертя, на котрі впливає дисперсність кварцового наповнювача [9]. При однаковій масі кварцового піску та кварцової муки, остання матиме суттєво більшу питому площу поверхні за рахунок значно меншого розміру частинок матеріалу. Це призводить до ускладненого, порівняно з піском, втискування наповнювача в глинисті мінерали й ТРГ. Крім того, пластинчаста з гострими краями форма зерен піску є сприятливішою для втискування в глинисті частинки. Також важливо зазначити, що наявність різниці у вологості глинистих агрегатів до пресування можна пояснити різними розмірами глинистих агрегатів та, що найважливіше, наявністю в одних і відсутністю в інших зерен кварцу. В даному розрізі кварц є спіснюючою добавкою, відтак глинисті агломерати, в котрих є кварц, матимуть меншу вологість і більшу твердість. Причому лише відносно великі зерна кварцу будуть розташовуватися в глинистих агломератах. З цього випливає, що кварцова мука не є спіснюючою добавкою й погіршує сушильні та формувальні властивості. Але при невеликому вмісті кварцової муки має місце зменшення пористості за рахунок того, що кварцова мука має значно більшу насипну густину ніж каолінит та ТРГ та, розташовуючись у порожнинах і пустотах, сприяє щільнішій упаковці. Разом з тим, коли вміст кварцової муки збільшується й починається інтенсивний процес втискування кварцової муки в глинисті мінерали, на границі кварцглиниста частинка виникають значні сили тертя, що є одним із факторів збільшення пористості. Також варто зазначити, що на щільність сирцю суттєво впливає розмір фракцій за рахунок того, що крупніші фракції (~1...2 мм) краще передають тиск пресування.

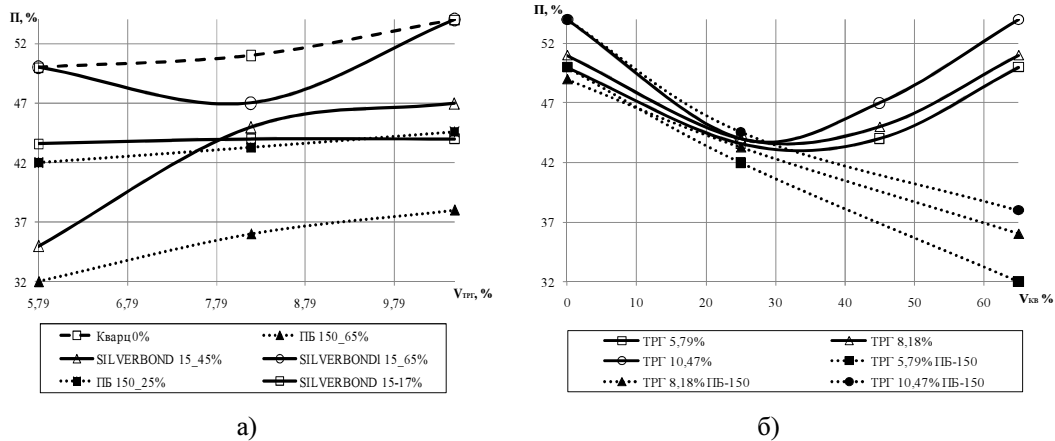


Рисунок 2. Залежність пористості графіт-керамічних КМ з кварцовими наповнювачами від: а) концентрації ТРГ; б) концентрації кварцового наповнювача

Figure 2. Dependence of porosity graphite-ceramic CM with quartz fillers on: а) concentration of TEG; б) concentration of silica filler.

Основні електричні характеристики ЕГККМ

Питомий електричний опір. Результати вимірювання питомого електричного опору вздовж осі пресування при $t \approx 20^\circ\text{C}$ до та після трикратного нагрівання/охолодження (температурний інтервал від 20 до 620°C), залежно від вмісту кварцу для різних концентрацій ТРГ наведено на рис.3. Вимірювання опору вздовж осі пресування зумовлене тим, що при одночасному пресуванні ЕГККМ мають шарувату структуру (рис.1а,б), а, відповідно до [15], вздовж площини розташування електропровідних частинок ефект від впливу на електропровідну фазу менший через складніше руйнування зв'язків між частинками. Напрямок, перпендикулярний розташуванню частинок, є значно чутливішим за рахунок легшого руйнування зв'язків.

За даними рис.3 можна зробити такі висновки:

1. Зі збільшенням вмісту кварцової муки SILVERBOND 15 неоднозначно впливає на питомий електричний опір: для концентрації ТРГ 5,79% (об.) залежність змінюється від висхідної до низхідної; для концентрацій ТРГ 10,47% (об.) має місце низхідна залежність опору при збільшенні вмісту кварцової муки.

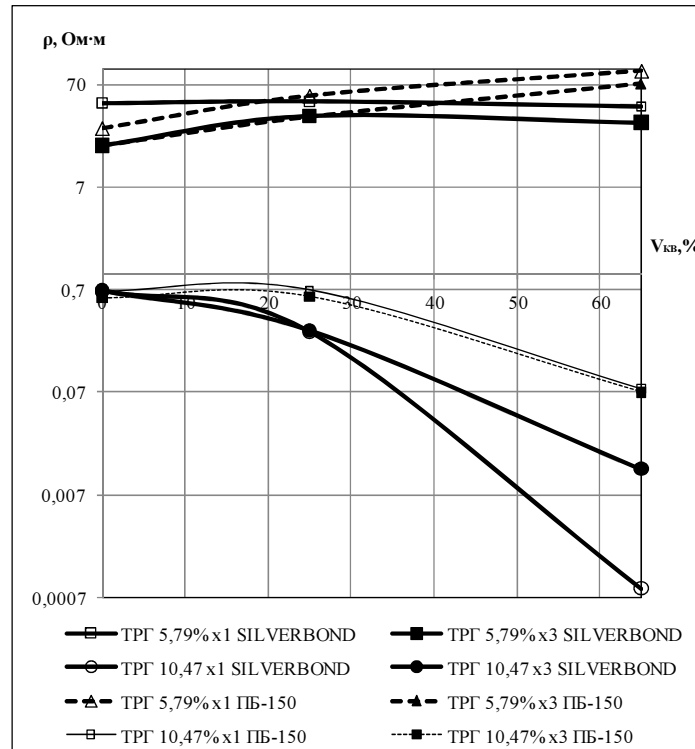


Рисунок 3. Питомий електричний опір ЕГККМ

Figure 3. Specific electrical resistivity of EGCCM

2. Вміст кварцового наповнювача ПБ-150 складно діє на питомий електричний опір залежно від концентрації ТРГ: для концентрації ТРГ 5,79% (по об'єму) залежність висхідна; для концентрацій ТРГ 10,47% (по об'єму) має місце низхідна залежність.

3. Різниця в значеннях питомого електричного опору при нормальних умовах ($t \approx 20^\circ\text{C}$) до та після 3-кратного нагрівання/охолодження має різний характер для різних видів кварцового наповнювача та різних концентрацій ТРГ, а саме: для концентрацій ТРГ 5,79% (об.) та всіх концентрацій кварцових наповнювачів (SILVERBOND 15 та ПБ-150) відбувається зменшення опору в середньому на 30–40%; для концентрацій ТРГ 10,47% збільшення електричного опору в середньому на 7%.

4. При інших рівних умовах зразки з кварцовим наповнювачем SILVERBOND 15 мають нижчий питомий електричний опір ніж зразки з ПБ-150. Даний ефект посилюється зі збільшенням вмісту кварцу. Останній висновок можна пояснити тим, що частинки ізолятора різного розміру по-різному впливають на розмір площадки контакту між частинками провідної фази: ПБ-150 зменшує розмір площадки контакту; SILVERBOND 15 – збільшує. Причина даного явища, на нашу думку, полягає у відмінності розміщення частинок різних наповнювачів в суспензії колоїдної фракції каолінітової глини при вологому змішуванні компонентів. Відносно великі частинки ПБ-150 знаходяться в суспензії колоїдної фракції у вигляді рівномірно розподілених включень разом із агрегованими частинками глини та ТРГ. Відносно менші частинки SILVERBOND 15 перейдуть у дисперсійне середовище водного розчину розчинних солей, котрі містяться в глині. Тому ПБ-150 зменшує ефективну пляму контакту частинок ТРГ і відтак – електричний опір. Крім того, виходячи з теоретичних основ напівсухого пресування [16] керамічної маси, частинки ПБ-150 у процесі пресування «прошиватимуть» керамічну масу та агломерати ТРГ, тим самим також зменшуючи ефективну пляму контакту.

Залежність питомого електричного опору від температури для ЕГККМ з кварцовими наповнювачами різної дисперсності. Температурний діапазон

використання ЕГККМ обмежується температурою порядку 640°C , що зумовлено процесами інтенсивного окислення графіту. Але в захисному середовищі є можливість безпечної короткотермінової експлуатації розроблених матеріалів до 1000°C . Останнє обмеження викликане структурними змінами саме кварцового наповнювача [7].

Виходячи з фазової діаграми бінарної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [9], можна зробити висновок, що при нагріванні евтектика з утворенням рідини між мулітом і кристобалітом виникає при температурі 1595°C . Тобто це найнижча температура початку плавлення керамічної матриці при відповідному відсотковому співвідношенні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. При відповідному хімічному складі керамічна матриця може експлуатуватися без початку плавлення до температури 1845°C [9].

Вироби з ТРГ можуть постійно експлуатуватися, не окислюючись до температури 550°C [11], а також можлива нетривала експлуатація при температурах до 775°C . Вище 775°C починається інтенсивна взаємодія кисню з вуглецем, що супроводжується виділенням тепла та газоутворенням. В інертних середовищах ТРГ може експлуатуватися при температурах до 3000°C [12]. Варто відзначити, що ТРГ може використовуватися при криогенних температурах до -240°C [12]. Керамічна матриця та кварцовий наповнювач може використовуватися при температурах нижче нуля, при цьому основна небезпека низькотемпературної експлуатації в дії води на пористий матеріал при замерзанні. Тобто ЕГККМ з кварцовими наповнювачами можна експлуатувати в широкому діапазоні температур від -240°C до 1595°C . Але при експлуатації за температур вище 1150°C відбудуться незворотні зміни в кристалічному кремнеземі, що призведе до зміни залежності опору від температури через зміну залежності об'єму матриці електропровідного композиту від температури. Останнє відіграє ключову роль у реалізації значного ТКО шляхом деформації та/або зміни концентрації електропровідної фази. Відповідно до робіт [9,13] під час довготривалої експлуатації при температурах вище 1150°C (температура початку даного поліморфного перетворення може дещо змінюватися під впливом відповідної кількості оксидів лужних та лужноземельних металів) відбувається незворотний перехід високотемпературного кварцу в високотемпературний кристобаліт, що супроводжується значним збільшенням об'єму (15%), а відповідно – переорієнтацією структури та зміною резистивних властивостей. Така суттєва зміна морфології мікроструктури матеріалу безпосередньо впливає на електричні властивості [5]. Крім того, так як перехід α -кварц в α -кристобаліт є незворотнім, матиме місце зміна співвідношення α -кварц/ α -кристобаліт (у порівнянні з виробами, що спечені при 1150°C), у бік збільшення останнього. Це призведе до того, що при охолодженні ключову роль щодо зміни опору матиме поліморфне перетворення високотемпературного кристобаліту в низькотемпературний в діапазоні температур $240\text{-}1801^{\circ}\text{C}$, що супроводжується зменшенням об'єму на 2,8–5,6%. Отже, максимальна температура використання даних матеріалів у захисному середовищі спечених при 1100°C становить 1150°C . Але, за умові отримання переважно кристобаліту в структурі, максимальна температура використання становить 1450°C [9,13], що зумовлено незворотним перетворенням кристобаліту в тридиміт, котрий при охолодженні та наступному нагріванні змінює об'єм не суттєво (0,2%). Проте перетворення α -кристобаліту в α -тридиміт можливе тільки за наявності відповідної кількості флюсів-мінералізаторів тому, що тридиміт не є самостійною фазою [14].

Схема визначення залежності електричного опору від температури для ЕГККМ з кварцовими наповнювачами наведена на рис.4.

Варто зазначити, що ЕГККМ з кварцовим наповнювачем мають п'єзорезистивний ефект, а відтак їх резистивні властивості будуть залежати від маси для притискування контактів у даному випадку. З цього випливає, що можна керувати ТКО не тільки технологічними прийомами при виготовленні, але й під час експлуатації шляхом зміни напружено-деформованого стану матеріалу.

Результати визначення електричного опору від температури для ЕГККМ з кварцовим наповнювачем наведено на рис.5.

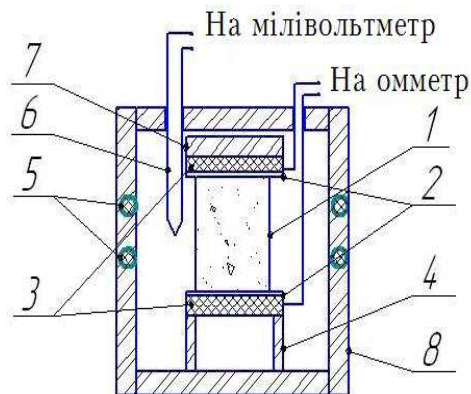


Рисунок 4. Схема експериментальної установки: 1 – зразок ЕГККМ; 2 – прошарок ТРГ; 3 – графітові контакти; 4 – керамічна стакан; 5 – спіраль термопечі; 6 – термопара; 7 – маса для притискування графітових контактів до зразка; 8 – стінки термопечі електричної.

Figure 4. The experimental setup: 1 – sample of EGCCM; 2 – layer of TEG; 3 – graphite contacts; 4 – ceramic cup; 5 – spiral of kiln; 6 – thermocouple; 7 – weight to press the graphite contacts to the sample; 8 – wall of electric kiln

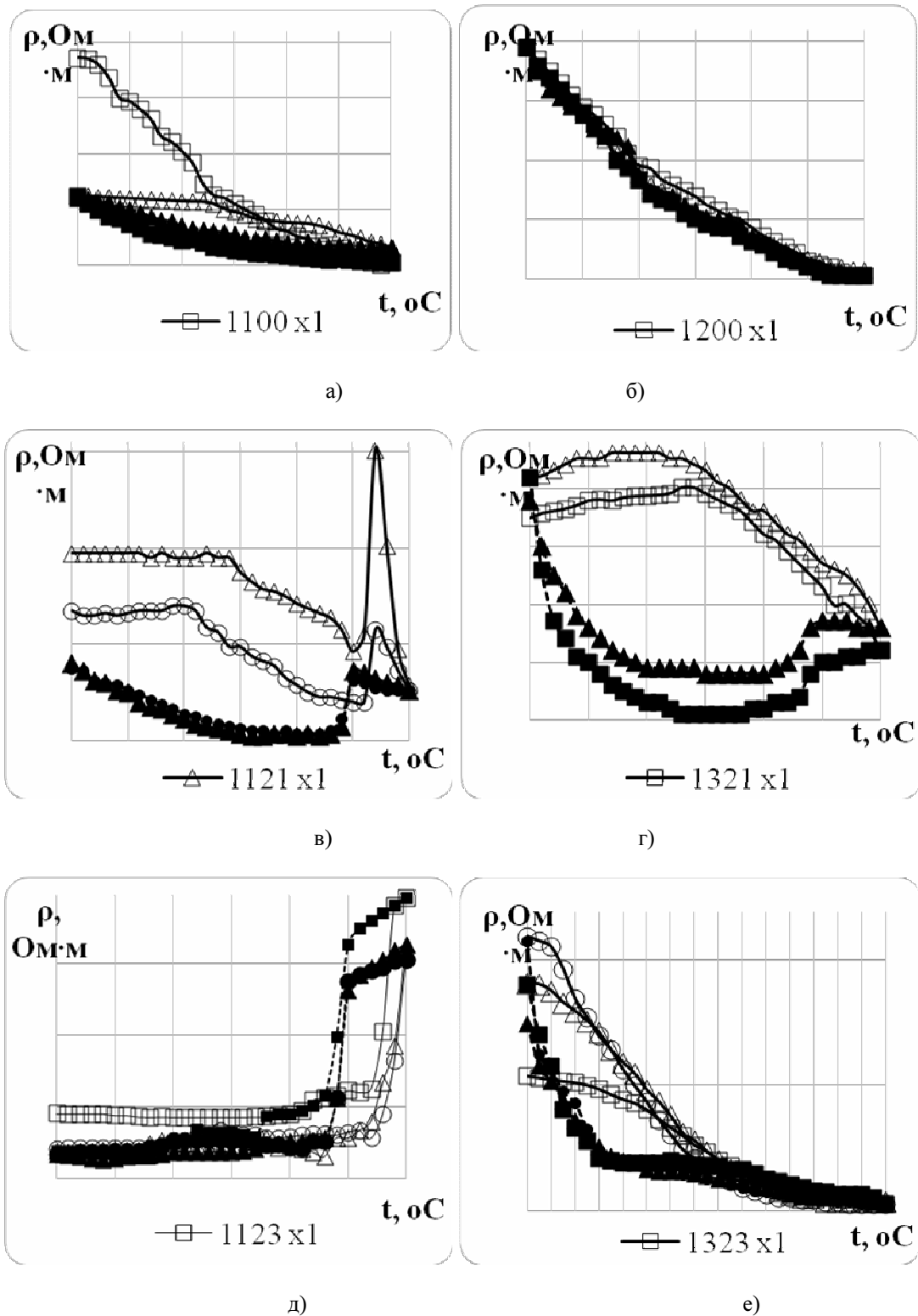


Рисунок 5. Залежність питомого електричного опору від температури

Figure 5. Dependence of specific electric resistance on the temperature

Значення вмісту компонент даних матеріалів наведено в табл.1.

Таблиця 1

Відсотковий вміст компонентів ЕГККМ

Table 1

Percent composition of components EGCCM

Позначення зразків	$V_{\text{кварц}}$	$V_{\text{каолін}}, \%$	$V_{\text{ТРГ}}, \%$
1100	0	94,21	5,79
1200	0	91,82	8,18
1121	24,87	69,34	5,79
1321	25	64,53	10,47
1123	67,9	26,31	5,79
1323	68	21,53	10,47

Результати експериментального дослідження показують, що без суттєвих змін технології виготовлення ЕГККМ отримано композити, котрі мають значну зміну питомого електричного опору (~3,5 раза) при нагріванні–охолодженні та широкий температурний діапазон експлуатації (від -240°C до 1150°C у захисному середовищі). Це досягається за рахунок введення додаткової фази з суттєво відмінним ТКЛР від керамічної матриці та від вуглецевого наповнювача. В даній роботі в якості додаткової фази з суттєво відмінним ТКЛР використано кристалічний кремнезем (кварцова мука та пісок). За рахунок поліморфних перетворень кварцового наповнювача і, відповідно, суттєвої зміни його об'єму, реалізувалася деформація та/або зміна концентрації провідної фази. З метою зміни резистивних властивостей отримані залежності опору від температури показують як висхідну, так і низхідну залежність залежно від складу композиту. Тому характер залежності «електричний опір–температура» може бути ціленаправлено змінений за рахунок зміни складу композиту та режимів виготовлення матеріалу.

Висновки. Зразки без кварцового наповнювача мають негативний температурний коефіцієнт опору (рис.5а,б). Слід зазначити, що для зразків з концентрацією термічно розширеного графіту (ТРГ), близькою до критичної для переходу від непровідного стану в провідний (рис.5а) має місце певний гістерезис кривої нагрівання–охолодження. Але в результаті переорієнтації структури та релаксації напружень залежність питомого електричного опору від температури прямує до стабільних значень.

При концентрації ТРГ, близької до критичної (дещо вищої за критичну), а саме $V_{\text{ТРГ}}=5,79\%$, та концентрації кварцового наповнювача SILVERBOND 15 $V_{\text{кварц}}=68\%$ матеріали мають значний позитивний ($a_R=0,01773$) ТКО (рис.5в,д). Збільшення вмісту ТРГ $V_{\text{ТРГ}}=10,47\%$ при $V_{\text{кварц}}\approx 68\%$ призводить до низхідної залежності опору від температури, тобто до НТКО (рис.5г,є). Варто зазначити, що для концентрації ТРГ, близької до критичної ($V_{\text{ТРГ}}=5,79\%$), має місце різке стрибкоподібне зростання опору в діапазоні температур $575\text{--}615^{\circ}\text{C}$, що відповідає поліморфному перетворенню β -кварцу в α -кварц.

Для зразків із кварцовим наповнювачем спостерігали гістерезис кривої нагрівання-охолодження, що пов'язано з поступовою релаксацією напруг, від об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кварцу та, власне, гістерезисом зміни об'єму самого кварцу при нагріванні та охолодженні, що добре узгоджується з результатами роботи [13].

Спечені за даних умов матеріали не мають значної кількості кристобаліту, що підтверджується відсутністю різкої зміни питомого електричного опору в діапазонах температур 220–274°C та 240–180°C відповідно при нагріванні та охолодженні.

У подальшому планується дослідження п'єзорезистивного ефекту запропонованих композитів.

Conclusions. Samples without silica filler have a negative temperature coefficient of resistance (fig.5a,b), moreover, for the samples with a concentration of thermally expanded graphite (TEG) close to critical for the transition from non-conductive state to a conductive (fig.5a) there is a certain hysteresis of a heating-cooling curve. But due to the reorientation of the structure and stress relaxation, dependence of the electrical resistance on the temperature tends to some stable values.

When the concentration of TEG is close to critical (slightly higher than critical), namely $V_{\text{TEG}} = 5,79\%$ and the concentration of silica filler SILVERBOND $V_{\text{silica}15} = 68\%$, the materials have significant positive ($a_R = 0,01773$) TCR (fig.5c,d). The increase of TEG $V_{\text{TEG}} = 10,47\%$ in the presence of $V_{\text{silica}} \approx 68\%$ leads to a downward resistance dependence on the temperature, that is to NTCR (fig.5g,e). It should be noted that for TEG concentration that is close to critical ($V_{\text{TEG}} = 5,79\%$) a sharp increase of the resistance in the temperature range 575–615°C occurs, and it corresponds to polymorphic transformation of β -quartz to α -quartz.

Hysteresis of heating-cooling curve for samples with quartz filler has been observed. It is connected with the gradual relaxation of stresses from three-dimensional changes in the polymorphic transformations of quartz and, in fact, to hysteresis of volume change of the quartz when heated and cooled. The latter is confirmed by dilatometer analysis of samples of pure silica [13].

Materials sintered under these conditions do not have a significant amount of cristobalite, and it is corroborated by the absence of sharp resistivity change in the temperature range of 220–240°C and 274–180°C respectively when heated and cooled.

Список використаної літератури

1. Fournier, J. Positive temperature coefficient effect in carbon black/epoxy polymer composites [Text] / J. Fournier, G. Boiteux, G. Seytre // Journal of materials science letters 16 (1997) 1677–1679.
2. Park, K. Characteristics of porous BaTiO₃-based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders [Text] / K. Park // Materials Science and Engineering B107 (2004) 19–26.
3. Мельник, О.Л. Перспективи та проблеми розробки та використання композиційних матеріалів з п'єзорезистивним ефектом [Текст] / О.Л. Мельник // Вісник Житомирського державного університету. Серія: технічні науки. – 2012. – №4(63). – С.19–28.
4. Кубрак, Ю.О. Тензоперетворювач для вимірювання лінійних деформацій: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.11.01 [Текст] / Ю.О. Кубрак. – К., 2008. – 23 с.
5. Вплив матеріалу матриці на електричні властивості композиційних матеріалів [Текст] / В.А. Курка, К.В. Кириленко, А.В. Лабенський, В.Я. Петровський // Керамика: наука и жизнь, 2011. – №2(12).
6. Nicodemo, L. Temperature Effect on the Electrical Resistivity of Metal/Polymer Composites [Text] / L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo and E. Scafara // Polymer engineering and science, march, 1978, Vol. 18, №3.
7. Мельник, О.Л. Обґрунтування використання об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кремнезему для зміни електричних властивостей в композиційних матеріалах [Текст] / О.Л. Мельник // Вісник Житомирського державного університету. Серія: технічні науки. – 2013. – №2(65) – С.19–28.
8. Каолины Украины. Справочник [Текст]; под. ред. Ф.Д. Овчаренко. – Киев.: Наукова думка, 1982. – 442 с.
9. Юшкевич, М.О. Технология керамики [Текст] / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М.: Издательство литературы по строительству, 1969. – 339 с.
10. Aramaki, S. Journal Am. Ceram. / S. Aramaki, R.Roy // Soc. 42 (1959) 644.
11. Калашникова, М.Ю. Дериватографическое исследование изделий из терморасширенного графита [Текст] / М.Ю. Калашникова // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. – 2001. – Вып. № 7. – С.82–91.
12. Уплотнения из терморасширенного графита: условия безопасного применения в среде жидкого и газообразного кислорода [Текст] / М.Ю. Белова, О.Ю. Исаев, А.С. Розовский, В.М. Смирнов // Арматуростроение. – 2006. – № 2(41). – С.70–75.
13. Шамшуров, А.В. Технология низкообжиговой тротуарной плитки на основе кварцевых пород: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 [Текст] / А.В. Шамшуров. – Бел., 2004. – 174 с.

14. Пряшников, В.П. Система кремнезема [Текст] / В.П. Пряшников. – Л.: Стройиздат. 1971. – 237 с.
15. Santo Zarnik, M. The warm-up and offset stability of a low-pressure piezoresistive ceramic pressure sensor / M. Santo Zarnik, D. Belavic, S. Macek // Sensors and Actuators A: Physical. Volume 158, Issue 2, March 2010, Pages 198–206.
16. Юшкевич, М.О. Технология керамики [Текст] / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М.: Издательство литературы по строительству, 1969. – 339 с.

Отримано 9.10.2014