

МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІНИ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ ВУГЛЕЦЬ-КЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ ПРИ ЗМІНІ ТЕМПЕРАТУРИ.

Важливим аспектом на сьогодні в машинобудуванні, приладобудуванні, будівельній та інших галузях народного господарства України є розробка електропровідних композиційних матеріалів (ЕКМ) із високою чутливістю електричного опору до зміни температури, зміни напружено-деформованого стану, вологості, тиску тощо. Такі матеріали використовуються як чутливі елементи різних сенсорів, такі як тензорезистори, терморезистори, нагрівальні елементи з ефектами само стабілізації.

На сьогодні одним з нових підходів до розробки ЕКМ є використання перехідних перколяційних процесів гетерогенних середовищ типу «діелектрик → провідник». Для таких ЕКМ характерна стрибкоподібна зміна електропровідності при незначних змінах вмісту компонент або зміні напружено-деформованого стану в зоні порогової концентрації провідної фази, що, в основному, забезпечує високу чутливість таких матеріалів.

Повна електропровідність перколяційного гетерогенного середовища типу «діелектрик → провідник» може бути представлена рівнянням Маклахлана (McLachlan's) (1):

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

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

Тобто, незначна зміна критичної концентрації Θ_{crit} згідно з залежністю (1) призводить до зміни електропровідності за степеневу залежністю. Таким чином висока чутливість перколяційної системи може бути забезпечена при умові, коли концентрація провідної фази близька до критичної.

З цього виходить, що 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 вуглець-керамічного ЕКМ додаткової фази зі значними змінами об'єму для ініціювання перколяційного переходу при нагріванні. В якості додаткової фази зі значними змінами об'єму запропоновано використовувати кварц.

Розроблений алгоритм для моделювання поведінки електричного опору композиції композиції ТРГ - каолін – кварц при зміні температури, котрий 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 діаметру здійснювали по залежності (2):

$$d_{CEP} = \sum d \frac{g, \%}{100\%}, \quad (2)$$

де d - середня крупність частинок матеріалу, яка обчислюється як середнє з кожної табличної фракції; g - відсотковий вміст даної фракції.

2. По обчислених значеннях середньозважених діаметрів частинок для різного вмісту та різних типів кварцового наповнювача визначається значення критичної концентрації електропровідної фази.

Для визначення критичної концентрації провідної фази φ_c була використана модель розроблена Гутніченко О.А., в якій гетерофазний КМ розглядається як трифазна система, що складається з частинок діелектрика, провідника та пор.

Після проведення математичних розрахунків отримано формулу (3) для визначення критичної концентрації перколяційної системи:

$$\varphi_c = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4 \cdot \alpha \cdot \gamma}}{2 \cdot \alpha}, \quad (3)$$

де α, β, γ – функції від координаційних чисел та концентрації; φ_c – критична концентрація провідної 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 дослідження 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 (3):

$$\rho = A_1 \left(\frac{\varphi_{\max} - \varphi_c}{\varphi_1 - \varphi_c} \right)^t, \quad (3)$$

де $\varphi_1, \varphi_c, \varphi_{\max}$ - відповідно поточна, критична та максимальна концентрації; 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.

По значенням ефективних радіусів частинок для різних значень вмісту та різних типів кварцового й вуглецевих наповнювачів було визначено значення критичних концентрації електропровідної фази.

Результати моделювання залежності опору для КМ з 40 та 60 % (об.) кварцової муки та концентрацією ТРГ 4,9 % (об.) при зміні температури зображені на рисунку 1.

Базуючись на результатах моделювання зміни опору, розроблено склад КМ.

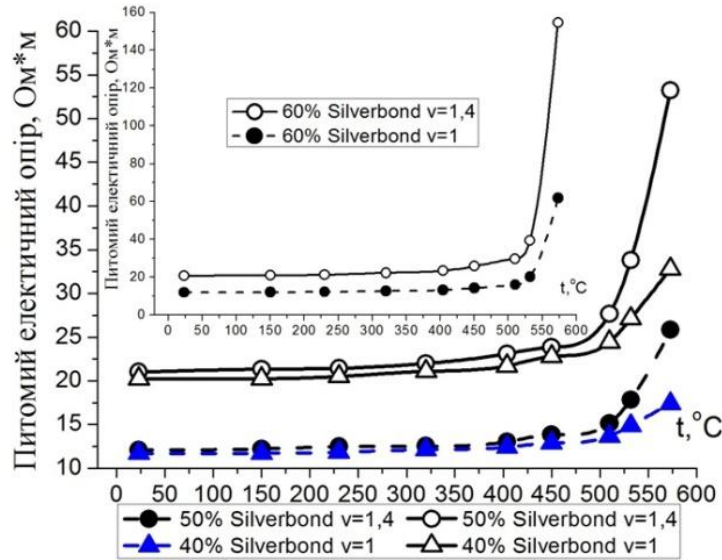


Рис. 1. Зміни питомого електричного опору при нагріванні

Розроблений алгоритм для розрахунку критичної концентрації провідної фази (φ_c) КМ показав, що при нагріванні, зміна об'єму кварцу внаслідок його поліморфних перетворень, призводить до зміни співвідношення розмірів частинок провідної та діелектричної фаз, і, відповідно, зміни значення критичної концентрації провідної фази. На основі зміни критичної концентрації проведено математичне моделювання зміни електричного опору в діапазоні температур 20–600°C. Базуючись на результатах моделювання зміни електричного опору для різних гранулометричних та відсоткових складів компонентів обґрунтовано склад прес-композиту.