

ВИКОРИСТАННЯ ОБ'ЄМНИХ ЗМІН ПОЛІМОРФНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ КВАРЦУ ДЛЯ ЗМІНИ РЕЗИСТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Відомо, що деформуючи електропровідну фазу композиту, за рахунок впливу механічних зусиль на матеріал, матиме місце, так званий, п'єзорезистивний (тензорезистивний) ефект - суттєва стрибкоподібна зміна електричного опору від деформації, що пов'язано з переорієнтацією електропровідних частинок та/або кластерів. Також значна зміна електричного опору може бути спричинена в наслідок різних температурних коефіцієнтів лінійного розширення компонентів композиту і як наслідок механічного впливу на провідну фазу композиту.

Електропровідні композиційні матеріали з високою чутливістю резистивних властивостей знаходять дедалі більше застосувань в різних галузях промисловості зокрема як чутливі елементи для вимірювання тиску та температури, нагрівні елементи з рівномірно розподіленим тепловиділенням, матеріали з п'єзорезистивним ефектом, термістори та інше. Композити з п'єзорезистивним ефектом, а також композити з температурним коефіцієнтом опору (ТКО), в ряді випадків мають переваги над традиційними матеріалами, а саме: вищу чутливість, низьку вартість, простоту виготовлення. Так, скажімо, найширше в якості термісторів використовується сигнетоелектрична кераміка BaTiO_3 , котра може змінювати опір в 4-6 разів при нагріванні до певної температури (діелектричної точки Кюрі). Композити з ПТКО на основі поліетиленової матриці та графіту при підвищенні температури можуть збільшувати опір до 12 разів. Недоліком термісторів на основі BaTiO_3 чи V_2O_3 є високий опір при кімнатній температурі близько $100(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$ та висока вартість.

Здебільшого ТКО реалізують в гетеро фазних системах «провідник-діелектрик» з концентрацією провідної фази близькою до граничної для переходу від непровідного стану в провідний. Механізм зміни резистивних властивостей найчастіше пов'язаний з такими процесами: руйнування одних та утворення інших електропровідних шляхів між електропровідними агломератами; деформацією електропровідної фази; зміною концентрації електропровідної фази та зміною співвідношення розмірів частинок провідник/діелектрик. Реалізувати механізм ТКО можна нагріванням як від зовнішніх джерел так і Джоулевою теплотою при умові використання матриці та електропровідного наповнювача з суттєвою різницею температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). В даній роботі досліджуються електропровідних графіт/керамічних композиційних матеріалів (ЕГККМ) з ТКО де в якості додаткової фази зі значним ТКЛР використаний кристалічний кремнезем.

На даний час найширшого використання для матеріалів з ТКО набули напівкристалічні полімери та полімери з великою молекулярною вагою (наприклад, полівініліденфторид, поліетилен/сіндіотактичний полістирол та ін.). Матеріали на основі мінеральних матриць, зокрема глинистих мінералів, вивчені значно менше, проте мають ряд переваг. Зокрема, використання в якості матриці спресованих відпалених керамік забезпечує простоту виготовлення, тривимірну структуру та керовані властивості. Крім того, формування ЕГККМ одночасним пресуванням дозволяє отримати шарувату структуру, а відтак і значну анізотропію властивостей. Чутливість до деформації провідної фази вздовж і поперек електропровідних плоских шарів спресованого термічно розширеного графіту (ТРГ) буде різною – напрямок поперек шарів значно буде значно чутливішим. Пояснити це можна тим, що руйнування/відновлення електропровідних зв'язків в напрямку поперек шарів відбувається значно простіше.

Важливо зазначити, що більшість придатних для даного типу композитів полімерних матриць мають температуру плавлення не вище 400°C . Температурний діапазон використання ЕГККМ з ТКО обмежується температурою порядку 700°C , що обумовлене процесами інтенсивного окислення графіту. Але в захисному середовищі є можливість безпечної експлуатації розроблених матеріалів до 1000°C залежно від структурних характеристик отриманої керамічної та обмеження не зворотних перетворень кварцового наповнювача.

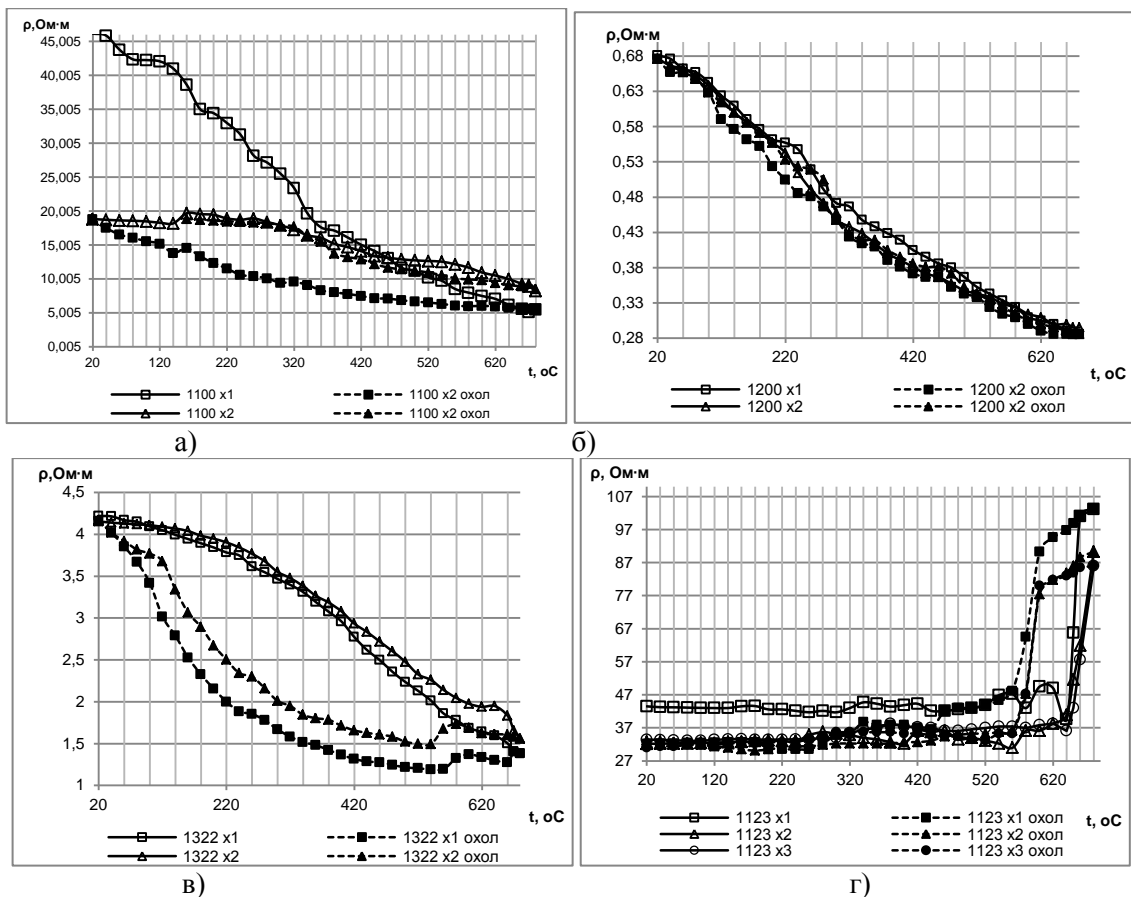


Рис.1. Залежність питомого електричного опору від температури для зразків з наступним вмістом компонент: а – 5,79% (об'єм) ТРГ та 94,21 % (об'єм) каолін; б– 8,18% (об'єм) ТРГ та 91,82% (об'єм) каолін; в – 5,79% (об'єм) ТРГ, 67,92% (об'єм) кварц та 26,29% (об'єм) каолін; г – 10,47% (об'єм) ТРГ, 43,66% (об'єм) кварц та 45,87% (об'єм) каолін;

З наведених залежностей можна зробити наступні висновки:

1. зразки без кварцового наповнювача мають негативний температурний коефіцієнт опору, причому для зразків з концентрацією термічно розширеного графіту (ТРГ) близькою до критичної (рис.1,а) має місце кількісна зміна залежності при багаторазовому нагріванні та охолодженні. Але в результаті переорієнтації структури та релаксації напружень залежність питомого електричного опору від температури прямує до певних стабільних значень.

2. змінюючи концентрації електропровідного та кварцового наповнювачів можна отримувати зразки матеріалів як з негативним ТКО (рис.1,в) так і з позитивним ТКО (рис.1,г), причому для концентрації ТРГ близькою до критичної має місце різке стрибкоподібне зростання опору при температурі, що відповідає поліморфному перетворенню низькотемпературного кварцу в високотемпературний.

3. зразки з кварцовим наповнювачем мають певний гістерезис кривої нагрівання та охолодження. Це можна пояснити поступовою релаксацією напруг від об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кварцу та, власне, гістерезисом зміни об'єму самого кварцу при нагріванні та охолодженні. Останнє підтверджується дилатометричними аналізами зразків з чистого кварцу.

4. спечені при даних умовах 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.

Отже, без суттєвих змін технології виготовлення в ЕГККМ з концентрацією графіту близькою до критичної, є можливість реалізувати позитивний ТКО та негативний ТКО за рахунок введення додаткової фази з суттєво відмінним ТКЛР від керамічної матриці та вуглецевого наповнювача. Цього можна досягти шляхом введення до складу матриці кристалічного кремнезему зокрема кварцового піску та кварцової муки. Характер залежності «електричний опір-температура» може бути ціле направлено змінений за рахунок зміни складу композиту та режимів виготовлення матеріалу.