

ПЕРСПЕКТИВИ ТА ПРОБЛЕМИ РОЗРОБКИ І ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З П'ЄЗОРЕЗИСТИВНИМ ЕФЕКТОМ

(огляд)

(Представлено к.т.н., доц. Гутніченком О.А.)

У статті зроблено огляд основних підходів до розробки електропровідних композиційних матеріалів (ЕКМ) з високою чутливістю резистивних властивостей до механічної деформації чи зміни об'єму матриці під дією зовнішніх факторів (температури, вологи, зміни напружено-деформованого стану та ін.). Розглянуто перспективи та проблеми застосування даних підходів та використання розроблених матеріалів.

Вступ. Відомо, що деформуючи електропровідну фазу композита, за рахунок впливу механічних зусиль на матеріал, матиме місце, так званий, п'єзореzystивний (тензореzystивний) ефект – суттєва стрибкоподібна зміна електричного опору від деформації, що пов'язана з переорієнтацією електропровідних частинок та/або кластерів. Даний ефект може бути використаний для визначення та моніторингу зміни деформованого стану різноманітних конструкцій. Також значна зміна електричного опору може бути спричинена внаслідок різних температурних коефіцієнтів лінійного розширення компонентів композита, що дозволяє використання матеріалу як датчика температури, струму чи елемента саморегульованої системи. Причому, такі матеріали можуть мати як збільшення електричного опору зі збільшенням температури – позитивний температурний коефіцієнт опору (ПТКО), так і зменшення – негативний температурний коефіцієнт опору (НТКО).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. ЕКМ з високою чутливістю резистивних властивостей знаходять дедалі більше застосувань у різних галузях промисловості зокрема як чутливі елементи для вимірювання тиску та температури [1, 3, 6, 12, 13, 18], нагрівні елементи з рівномірно розподіленим тепловиділенням [1, 2], матеріали з п'єзореzystивним ефектом [3, 4, 5, 7–10], термістори [14, 16, 17, 25] та ін. Композити з п'єзореzystивним ефектом, а також композити з температурним коефіцієнтом опору (ТКО), в ряді випадків мають переваги над традиційними матеріалами, а саме: високу чутливість, низьку вартість, простоту виготовлення. Так, скажімо, найширше як термістори використовується сигнетоелектрична кераміка BaTiO_3 , котра може змінювати опір в 4–6 разів при нагріванні до певної температури (діелектричної точки Кюри). Композити з ПТКО на основі поліетиленової матриці та графіту при підвищенні температури можуть збільшувати опір до 12 разів [25]. Недоліком термісторів на основі BaTiO_3 чи V_2O_5 є високий опір при кімнатній температурі близько $100(\text{Om}\cdot\text{m})^{-1}$ та висока вартість [25].

Постановка завдання. В будь-якій сфері життя доцільно використовувати матеріали (або технології) з оптимальним співвідношенням ціна/якість. В зв'язку з цим при розробці композитів з п'єзореzystивним ефектом чи композитів з ТКО постає проблема досягнення оптимального значення чутливості резистивних властивостей ЕКМ до механічної деформації чи зміни об'єму матриці під дією зовнішніх при найменших виробничих затратах. Тому метою даної роботи є визначення тих умов, при яких можна досягти оптимального значення чутливості резистивних властивостей ЕКМ. Для цього необхідно розв'язати задачу аналізу фізичної природи (механізму) п'єзореzystивного ефекту та температурного коефіцієнта опору і визначення впливу основних факторів на чутливості резистивних властивостей ЕКМ.

Викладення основного матеріалу. Аналіз механізму п'єзореzystивного ефекту та температурного коефіцієнта опору. Здебільшого в літературі ЕКМ, які використовуються як електронагрівальні, п'єзореzystивні, чутливі тензометричні та матеріали з ПТКО і (або) НТКО розглядають окремо. Більшість з них є гетерофазні системи «провідник–діелектрик» з концентрацією електропровідної фази близької до порогу протікання. В основі чутливості резистивних властивостей таких матеріалів лежить та чи інша дія/вплив на електропровідну фазу. Тому доцільним є узагальнений аналіз природи зміни електричних властивостей таких матеріалів.

П'єзореzystивність пов'язана з руйнуванням та відтворенням електропровідної сітки матеріалу [7]. В роботі [5] причиною п'єзореzystивності при відносно високому тиску (15 МПа) вважається руйнування електропровідних каналів-шляхів, що добре узгоджуються з наведеним твердженням. Основною причиною п'єзореzystивного ефекту є деформація матриці композита під дією зовнішнього навантаження, котра спричиняє перебудову електропровідного кластера та зміну розмірів порожнин між

електропровідними частинками/агломератами, що призводить до значної зміни питомого електричного опору. В роботі [3] дійшли висновку, що зміна опору відбуватиметься не лише за рахунок зміни концентрації провідної фази, але й за рахунок самої деформації провідних частинок. Отже характер розташування частинок провідника безпосередньо впливає на кількість контактів між частинками та має велике значення для п'єзорезистивного ефекту.

ПТКО та (або) НТКО можна розглядати як важливий фактор впливу на п'єзорезистивні властивості матеріалів, котрі використовують як датчики тиску при роботі в різних температурних режимах. Так у роботі [8] вказується вплив теплового розширення матриці композита (епоксидної смоли) на фактор датчика через зміну концентрації електропровідної фази та перегрупування електропровідних шляхів. З іншого боку, яскрава залежність зміни опору від температури може мати такі застосування як датчики температури, «вимикальні» пристрої (в даному контексті у літературі «вимикальними» властивостями називають різке збільшення електричного опору при досягненні певної температури), термістори, пускові реле, реле часу, системи теплового контролю і пожежної безпеки та ін.

Вперше ПТКО виявив Фрідман (Frydman) у 1945 році [26]. Колер (Kohler) в роботі [27] вважав, що ПТКО викликаний тепловим розширенням матриці, котре призводить до віддалення електропровідних частинок одна від одної. Охе та Натіо (Ohe, Natio) [28] збільшення опору зі збільшенням температури відносять до збільшення величини пустот між частинками. Цієї ж точки зору притримувався Медалья (Medalia) [30], який відносив збільшення опору до збільшення пустот між електропровідними агломератами. Але дані висновки не пояснюють причин виникнення НТКО. Для його пояснення висувається гіпотеза про те, що розмір пор є незначним у матеріалі і має місце проходження електронів між контактами з сусідніми частинками під дією зовнішньої різниці потенціалів. А при нагріванні величина пустот між частинками провідника збільшується, що перешкоджає проходженню електронів. Також НТКО пояснюється перебудовою електропровідних шляхів. У роботі [29] НТКО пояснюється тим, що при підвищенні температури відбувається активація додаткових носіїв заряду. Щодо композитів з полімерними матрицями, то ПТКО та НТКО пояснюють також тим, що напівкристалічні полімери товщиною плівок менше 300 нм є більш провідними, ніж плівки аморфних полімерів. Це добре узгоджується з висновками Мейєра [30], який також припускав, що причина в кращій провідності кристалічних плівок напівкристалічних полімерів, порівняно з аморфними шарами. Деякі дослідники пояснюють НТКО тим, що має місце утворення нових зв'язків між електропровідними ланцюгами: агломерати наповнювача в в'язкотекучій матриці утворюють нові контакти. Разом з тим потрібно враховувати динамічні фактори (наприклад, ван-дер-Вальсові сили між частинками у в'язкотекучій матриці). Можливо, в'язкість матриці, котра залежить від температури, є динамічним фактором, що впливає на перегрупування агломератів електропровідних частинок. З іншого боку, деякі з дослідників вважають [15], що контакти між електропровідними частинками є еластичними і тому ПТКО не матиме впливу на зміну електричного опору, інші [25], схиляються до думки, що контакти між електропровідними частинками не еластичні і за рахунок термічного розширення матриці можна досягти значної зміни електричних властивостей.

Варто зазначити наявність певного критичного значення (критичної точки) зовнішнього фактора впливу (здебільшого тиску чи температури), після якого характер залежності опору від дії фактора змінюється на протилежний. Так, скажімо, в роботах [5, 7] вказується, що існує критичне значення тиску, нижче котрого опір зменшується зі зростанням тиску, а вище – зростає зі зростанням тиску, причому дуже різко. Критичне значення тиску залежить від концентрації електропровідного наповнювача. На цьому фоні в роботі [7] використовується визначення – якщо зі збільшенням тиску відбувається збільшення опору, то це позитивний п'єзорезистивний ефект; якщо зі зменшенням тиску опір зростає – негативний. Позитивний і негативний п'єзорезистивний ефект може бути пояснений тим, що під час прикладання тиску має місце два конкуруючих механізми: руйнування і формування електропровідних шляхів. Залежно від переважання того чи іншого процесу маємо позитивний і негативний п'єзорезистивний ефект. Подібна ситуація має місце і для матеріалів з позитивним та (або) негативним ТКО: так, наприклад, в роботі [11] зазначається, що для концентрації електропровідного наповнювача нижче критичної має місце зменшення опору зі збільшенням температури і спостерігається різке збільшення опору при піднятті до температури плавлення матриці. Це можна пояснити також з позицій впливу співвідношення розмірів частинок компонент: при плавленні матриці її текучість зростає і з'являється можливість заповнення контактів між частинками провідника, що еквівалентно зменшенню ефективного розміру частинок непровідної фази. При цьому частинки діелектрика вклинюються між частинками провідної фази та зменшують розмір ефективного плями контакту між частинками провідника. Це, в свою чергу, призводить до зменшення провідності системи. Тому цілком можливо, що основним фактором зміни опору в обох випадках є руйнування контактів між електропровідними агломератами. До критичного значення тиску чи температури утворення нових контактів переважає руйнування старих, після критичної точки навпаки, звідси, як наслідок, і різке збільшення опору. В обох випадках найважливішим фактором впливу на опір є зміна лінійних розмірів матриці композита.

Результати досліджень залежності опору від об'ємного розширення свідчать про дію кількох факторів механізму п'єзореzистивного ефекту. Для цього в роботі [11] досліджували зразки, котрі були упаковані в керамічні трубки, піддавалися нагріванню. Слід підкреслити, що керамічні трубки мають дуже низький ТКЛР, тому вони суттєво обмежували розширення досліджуваних зразків. Як показують результати даного дослідження, ПТКО спричинений ТКЛР матриці матеріалу, тому що при геометричному обмеженні термічного розширення матриці ПТКО суттєво зменшився. Але навіть обмежуючи об'ємне розширення зразків мала місце зміна опору від температури. Тому можна зробити висновок, що об'ємне розширення безперечно впливає на зміну опору. З іншого боку, такий підхід не пояснює НТКО, тому можна припустити, що існують інші фактори впливу. Такий самий висновок можна зробити і щодо явища п'єзореzистивності: дія тиску і зміна лінійних розмірів це тільки один з факторів впливу на опір.

Вплив дисперсності компонентів композита на п'єзореzистивний ефект та ТКО. Даний аналіз дуже важливий у світлі тенденції до зменшення відсоткового вмісту електропровідних наповнювачів шляхом використання наповнювачів з великою питомою площею поверхні, а також із значним співвідношенням розмірів, в тому числі і наноматеріалів. Така тенденція викликана здебільшого негативним впливом електропровідного наповнювача на механічні властивості композита. Тому в цьому відношенні перспективним є застосування наноматеріалів. З результатів роботи [15] для композитів з поліетиленовою матрицею випливає, що зі зменшенням розміру частинок електропровідного компонента, поріг протікання також зменшується. Проте висновки роботи [15] не можна відносити до композитів, які є зернистими системами, наприклад, спресовані та спечені керамічні композити. В роботі [24] було розроблено модель для гетерогенних зернистих систем та визначено вплив співвідношення розмірів частинок провідника та ізолятора на поріг протікання. В результаті проведених розрахунків встановлено, що якщо розмір частинок провідника більший за розмір частинок діелектрика, то останні зменшують розмір ефективної плями контакту між частинками провідника. Це, в свою чергу, призводить до збільшення значення критичної концентрації електропровідної компоненти, після якої провідність системи збільшується стрибкоподібно. Також доведено, що коли розмір частинок провідника менший ніж частинок ізолятора – має місце зниження критичної концентрації перед стрибкоподібною зміною провідності, тобто зворотній ефект. Тому є доцільність використання нанопоповнювачів для композитів з керамічною матрицею, які є гетерогенними зернистими системами. Проте самого нанопоповнювача може не вистачити для утворення безперервного кластера, особливо у високопористих композитах (якими часто є композити на основі спресованих спечених матриць), тому раціональним є використання електропровідних мікро- та макропорошків (метали, графіти) з додатковим додаванням нанопоповнювача (наприклад, нановуглецеві матеріали) з метою зниження порогу протікання. Але разом з тим, п'єзореzистивний ефект для тонких плівок композитів з електропровідним наповнювачем на сьогодні вивчений недостатньо [5]. Крім того, при вивченні впливу розміру електропровідних частинок на п'єзореzистивність було виявлено, що зі зменшенням їх розміру відбувається часткове збільшення чутливості резистивних властивостей від напружено-деформованого стану. З результатів досліджень роботи [5] можна зробити висновок, що чим більше наночастинок у композиті, тим більш суттєва зміна опору залежно від зміни тиску при невеликих деформаціях (зміна лінійних розмірів у межах 5 %). Це пояснюється більшою чутливістю електропровідних кластерів до деформацій при збільшеному вмісті нанопоповнювача. Але такий ефект має місце до певного «критичного» тиску, після досягнення котрого маємо значно меншу зміну опору залежно від тиску (в роботі [5] «критичний» тиск 7 МПа). У роботі [5] також показано, що збільшення вмісту нанопоповнювача має місце зменшення різниці значень опору при багаторазовому прикладанні тиску.

Залежність характеру зміни резистивних властивостей при різних концентраціях електропровідного компонента. Для концентрації електропровідного наповнювача нижче критичної (менше порогу протікання) має місце зменшення опору зі збільшенням температури (НТКО) і спостерігається збільшення опору при піднятті до певної критичної температури, при котрій матриця зазнає певних змін чи перетворень [15]. Дане явище можна пояснити тим, що коли концентрація електропровідного компонента менша за значення порогу протікання, то електропровідність визначається провідними властивостями матриці. При цьому вплив температури на електропровідність визначається термічними змінами матриці. При концентрації провідного компонента вище порогу протікання, маємо систему «провідник–діелектрик», для якої провідність забезпечується електропровідністю наповнювача і, відповідно, вплив температури буде визначатись термічними змінами матриці, котрі впливатимуть на орієнтацію електропровідних частинок. Тому для концентрацій вище критичної характер зміни опору від температури здебільшого має протилежний ефект. Але разом з тим механізм ПТКО до кінця не вивчений та потребує додаткових досліджень. Підсумовуючи, можна сказати, що найчастіше в літературі [13, 18, 22] щодо пояснення даного ефекту допускається припущення про вплив об'ємного розширення матриці і перебудови електропровідних сіток/кластерів через розширення матриці.

Варто зазначити, що значний ПТКО має місце при концентраціях, котрі дещо вищі критичного значення провідної фази.

Вибір матеріалу матриці в світлі тенденції до визначення оптимальних умов для максимізації п'єзорезистивного ефекту та ПТКО. В останній час багато уваги приділяється вивченню ЕКМ для даних застосувань з полімерними матрицями та здебільшого з вуглецевими наповнювачами різної дисперсності. Це пояснює економічну доцільність їх впровадження, котра полягає у відносно дешевих та поширених сировинних матеріалах і простоті виготовлення. Разом з цим, слід зазначити, що існують певні проблеми з утилізації таких матеріалів.

Матеріали на основі мінеральних матриць, зокрема глинистих мінералів, вивчені значно менше, проте мають ряд переваг. Зокрема, використання як матрицю спресованих відпалених керамік забезпечує простоту виготовлення, тривимірну структуру та керовані властивості. Але відносно високий модуль Юнга, в даному випадку, обмежує застосування таких композитів як датчики тиску чи температури. З іншого боку, відносно висока ціна (наприклад, п'єзорезистивна кераміка BaTiO_3 та $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) також не дозволяє широко використовувати такі матеріали. Тому розробка нових електропровідних п'єзорезистивних та матеріалів з ПТКО на основі відносно дешевих керамічних матриць (глинистих мінералів) є доцільною та актуальною задачею.

Питанню ПТКО раніше не приділялась велика увага через те, що для композиційних систем (здебільшого полімери з вуглецевими наповнювачами різної дисперсності), в яких був виявлений ефект ПТКО, кількісна зміна електричних властивостей композита не була суттєвою. Але з початком використання напівкристалічних та полімерів з великою молекулярною вагою (наприклад, полівініліденфториду, поліетилен/сіндіотактичний полістирол та ін.) як матрицю стало можливим отримати значний ПТКО. Хоча керамічні п'єзорезистивні датчики (наприклад, BaTiO_3 та цирканат-титан свинцю $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) мають більш яскраво виражений взаємозв'язок між механічними та електричними властивостями, ніж композити на основі полімерної матриці, проте ціна таких п'єзорезистивних керамічних датчиків висока, що обмежує їх використання.

Важливо зазначити, що більшість придатних для даного типу композитів полімерних матриць мають температуру плавлення не вище 400°C . З цієї позиції застосування керамічної матриці має переваги за рахунок значно більшої термостійкості останньої. Проте допустима температура експлуатації визначається не тільки властивостями матриці, але й властивостями наповнювача. Так, наприклад, при температурі $520\text{--}775^\circ\text{C}$ починається взаємодія кисню з вуглецем, що супроводжується виділенням теплоти та газотворенням. За рахунок взаємодії кисню та вуглецю зменшується концентрація останнього в композиті, що суттєво змінює електричні властивості (призводить до мікроруїнування матеріалу та його розтріскування). Тому без захисного середовища при вказаних температурах для композитів з вуглецевими наповнювачами може мати місце суттєве збільшення опору і відтак може відбутись зміна характеру залежності опору від зовнішніх факторів впливу. Особливо це стосується ЕКМ на основі спечених спресованих керамік зі значною відкритою пористістю, котра сприяє доступу повітря по всьому об'єму матеріалу.

Загальний механізм впливу специфічних методів обробки на кінцеві властивості. В розрізі застосувань КМ як датчики тиску, температури, термісторів велика увага приділяється специфічним технологічним методам їх обробки для досягнення бажаних властивостей матеріалу, зокрема зменшення НТКО та збільшення ПТКО.

Варто зазначити, що ширше застосування мають матеріали з ПТКО через їх характерні «вимикальні» властивості. На противагу цьому, НТКО перешкоджає використанню композиційних матеріалів як термісторів [21]. Більш значний ПТКО помічений для напівкристалічних полімерів при температурах, що близькі до температури плавлення матриці. При цьому нагрівання до точки плавлення полімерної матриці супроводжується значним ростом опору в зв'язку з руйнуванням електропровідних зв'язків у матриці значною мірою за рахунок зміни лінійних розмірів останньої. Також ПТКО для напівкристалічних полімерних матриць пояснюється переходом матриці з напівкристалічного в аморфний стан при певній температурі, що призводить до збільшення розмірів порожот між частинками. Саме тому найчастіше отримання значного ПТКО досягається шляхом переходу кристалічної фази в аморфну з суттєвим об'ємним розширенням. Останнє явище відповідно є найбільш прийнятним поясненням причини ПТКО. Але знову ж таки, зі збільшенням температури має місце НТКО після ПТКО, при цьому об'ємне розширення матриці продовжується. Тому значна частина робіт, зокрема робота [20], присвячена задачі знаходження умов виготовлення композитів тільки з ПТКО за допомогою підбору технологічних прийомів.

Так, наприклад, для композитів на основі напівкристалічних полімерних матриць та графіту це, найчастіше, радіаційне опромінення. Радіаційна обробка призводить до змін у тривимірних електропровідних шляхах. У свою чергу, це призводить до того, що після процесу плавлення полімерної матриці при підвищенні до температури плавлення, агломерати графіту розташовуються в аморфній фазі навколо напівкристалічної фази, а після радіаційної обробки і утворення гелю, агломерати графіту

розташовуються в фазі гелю, а морфологія частинок графіту має суттєве значення на електричні властивості. Крім того, така модифікація структури (поява гелю) впливає на механізм електропровідності в міжзернових пустотах. Таким чином, сформувавши за допомогою радіаційного впливу на структуроутворення, систему, котра складається з дисперсної частини з рідким дисперсним середовищем і твердою частиною за рахунок різниці в коефіцієнті термічного розширення, досягається підвищення ПТКО і зменшення НТКО. Також радіаційне опромінення при формуванні дозволяє отримати композити з кращими експлуатаційними властивостями, зокрема це стосується збереження стабільності властивостей при багаторазовому нагріванні та охолодженні.

Виходячи зі сказаного, можна виокремити загальний механізм покращання властивостей даних матеріалів. Механізм покращання полягає в тому, що обробка призводить до появи додаткової нової фази, в якій розташовується електропровідний наповнювач. Причому, нова фаза повинна мати інше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР), ніж первинна. Тому в рамках зазначеного підходу до модифікації структури, розробка композитів на основі матриці з додатковою фазою, котра матиме відмінний від матеріалу матриці ТКЛР, є актуальним. Таким чином, під впливом температури різні фази по-різному змінюватимуть свій об'єм, що спричинятиме переорієнтацію електропровідних агломератів та змінюватиме електричні характеристики матеріалу. А враховуючи висновки попереднього розділу можна сказати, що доцільним є використання як матрицю кераміки на основі глинистих мінералів з введенням іншої додаткової фази.

Крім того, варто зазначити, що одночасне пресування керамік спричиняє утворення шаруватої структури. В свою чергу у роботі [3] дійшли висновку, що особливо яскраво п'єзорезистивний ефект проявляється в шаруватих композитах. Пояснити це можна тим, що вздовж площини розташування електропровідних частинок ефект менший через більш складне руйнування зв'язків між частинками; напрямом перпендикулярний розташуванню частинок є значно чутливішим за рахунок легшого руйнування зв'язків. Це ще раз доводить актуальність розробки нових композитів на основі керамічної матриці.

Критерій оцінки п'єзорезистивних властивостей та температурного коефіцієнта опору. Для узагальнення та порівняння результатів робіт по розробці та вивченню п'єзорезистивних матеріалів з використанням їх як датчиків необхідно ввести критерій, згідно з яким буде оцінюватися придатність матеріалу для цього застосування. Цей критерій у літературі часто називають фактором датчика [3, 8, 10].

В роботі [3] фактор датчика визначається відношенням (1):

$$K = \frac{dR}{R_o \cdot d\varepsilon} = L^2 \cdot (3 \cdot t \cdot \Delta Y)^{-1} \cdot \Delta R \cdot R_o^{-1}, \quad (1)$$

де ΔY – найбільший прогин, тобто прогин по центру; L – відстань між опорами; t – товщина виробу, який тестується; R_o – електричний опір до прикладання зусиль; R – електричний опір після прикладання зусиль; ε – напруження деформації.

В роботі [6] вираховується фактор датчика таким чином:

$$GF = (\Delta R / R) / (\Delta l / l) = (\Delta R / R) \cdot \varepsilon, \quad (2)$$

де $\Delta R / R$ – відносна зміна опору; ε – напруження деформації; $\Delta R / R$ – відносна деформація.

Отже в загальному випадку фактор датчика є зміною опору залежно від зовнішнього фактора (деформації чи температури). Важливо зазначити, що фактор датчика (у випадку матеріалів з п'єзорезистивним ефектом повинен бути однаковим при різних температурах.

Висновки та перспективи подальших досліджень:

1. Основні фактори механізму зміни електричного опору внаслідок напружено-деформованого стану чи зміни об'єму матриці це: руйнування одних та утворення інших електропровідних шляхів між електропровідними агломератами; деформація електропровідної фази та зміна її концентрації. При цьому залежно від властивостей матеріалу матриці можуть мати місце інші фактори такі, як в'язкотекучість матриці чи зменшення плями ефективного контакту між електропровідними частинками під час плавлення матриці.
2. Як електропровідні компоненти найчастіше використовують вуглецеві наповнювачі різної дисперсності. Використання нанорозмірних вуглецевих наповнювачів як електропровідного компонента (або додаткового електропровідного компонента) дозволяє зменшити сумарний відсотковий вміст наповнювачів. Це пояснюється тим, що чим менше розмір частинок контактує по відношенню до частинок діелектрика, тим більшою буде ефективна пляма контакту між електропровідними частинками, а відтак менший опір. Тому в цьому відношенні перспективним є застосування наночастинок графіту виготовлених ультразвуковою обробкою сполук інтеркалювання графіту, котрі можуть мати товщину від декількох графенових шарів до 80 нм.

3. Для досягнення оптимальних значень п'єзорезистивного ефекту та ТКО доцільно виготовляти композити з концентрацією провідного компонента дещо вищого критичного значення порогу протікання.
4. Перспективними композиційними матеріалами в аспекті застосування як датчики температури, термісторів, саморегульованих нагрівних систем є багатофазні матеріали, що мають два типи наповнювачів: електропровідний та не електропровідний наповнювач з ТКЛР, котрий суттєво відрізняється від ТКЛР матриці. При цьому позитивний та негативний ТКО буде викликаний переорієнтацією й деформацією електропровідних частинок і каналів-шляхів за рахунок суттєвої різниці ТКЛР матриці та не електропровідного наповнювача. Тому з цієї точки зору є доцільним виготовлення композиційних матеріалів на основі керамічної матриці з додатковою фазою, котра має інший ТКЛР та електропровідну фазу (вуглець різної дисперсності). При цьому виникає можливість суттєвого підвищення експлуатаційних температур за умови утворення захисного середовища, що перешкоджатиме окисленню вуглецевої фази. Крім того, з результатів роботи [2] випливає, що при виготовленні ЕКМ на основі спресованих і відпалених керамічної матриці та графіту, має місце пружна післядія запресованого графіту. Тобто спресовані за даних умов його частинки мають пружні властивості. Це може бути використано при розробці композитів з позитивним та негативним ТКО для багаторазового використання.
5. При розробці нових матеріалів значна частина способів покращання резистивних властивостей припадає на зміну розташування та (або) переорієнтацію електропровідних частинок (кластерів, агломератів) у матриці композита. З цієї позиції також є перспективними композити на основі керамічних матриць та графіту. Так, наприклад, виготовлені одноісним пресуванням такі композити часто є ортотропними за рахунок шаруватої структури. Електропровідні агломерати графіту утворюють шари, вздовж яких провідність краща, а впоперек – значно нижча [2]. Така особливість може бути використана для покращання п'єзорезистивного ефекту в певному напрямку. Це пояснюється тим, що розташування електропровідних частинок має велике значення для п'єзорезистивного ефекту і проявляється в тому, що вздовж площини розташування частинок ефект буде менший через більш складне руйнування зв'язків між частинками; в напрямку перпендикулярно розташуванню частинок ефект значно чутливіший за рахунок легшого руйнування зв'язків.
6. Один з важливих аспектів виготовлення та використання будь-яких матеріалів – їх подальша утилізація. Як відомо, композити з матрицями на основі реактопластів, не піддаються повторній переробці. Тому композити на керамічній матриці в цьому відношенні мають переваги в більшості випадків. По-перше, композити на основі керамічних матриць (зокрема глинистих мінералів) та графіту є екологічно безпечними як у процесі експлуатації, так і при утилізації; по-друге, їх можна переробити та використовувати, наприклад, як спіснюючу добавку для керамічних виробництв.

Список використаної літератури:

1. Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування : монографія / *І.Г. Грабар, О.І. Грабар, О.А. Гутніченко та ін.* – Житомир : ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. *Гутніченко О.А.* Вплив формообмежуючого фактора при спіканні на структуру та властивості графіт-керамічних композиційних матеріалів / *О.А. Гутніченко, О.Л. Мельник* // Вісник Житомирського державного університету / Технічні науки. – 2010. – С. 19–28.
3. *Marina Santo Zarnik.* The warm-up and offset stability of a low-pressure piezoresistive ceramic pressure sensor / *Marina Santo Zarnik, Darko Belavic, Srecko Macek* // *Sensors and Actuators A* 158 (2010). – P. 198–206.
4. Temperature dependent piezoresistive effect of multi-walled carbon nanotube films / *C.L. Cao, C.G. Hu, Y.F. Xiong et al.* // *Diamond & Related Materials* 16 (2007). – Pp. 388–392.
5. The piezoresistive behaviors of polyethylene/foiled graphite nanocomposites / *Lu Jingrong, Chen Xiangfeng, Lu Wei, Chen Guohua* // *Composites Science and Technology* 67 (2007). – Pp. 231–237.
6. *Hana B.G.* Experimental study on use of nickel powder-filled Portland cement-based composite for fabrication of piezoresistive sensors with high sensitivity / *B.G. Hana, B.Z. Hanb, J.P. OU* // *Sensors and Actuators A* 149 (2009). – Pp. 51–55.
7. *Soltania R.* The role of interfacial compatibilizer in controlling the electrical conductivity and piezoresistive behavior of the nanocomposites based on RTV silicone rubber/graphite nanosheets / *R.Soltania, A.A. Katbab* // *Sensors and Actuators A* 163 (2010). – Pp. 213–219.
8. *Serraa N.* Piezoresistive effect in epoxy-graphite composites / *N.Serraa, T.Maedera, P.Rysera* // *Procedia Engineering* 25 (2011). – Pp. 235–238.

9. *Shiyue Qu*. Piezoresistive behavior of polymer reinforced by expanded graphite / *Qu.Shiyue, Wong Shing-Chung* // *Composites Science and Technology* 67 (2007). – Pp. 231–237.
10. Giant piezoresistivity of polymer-derived ceramics at high temperatures / *K.Terauds, P.E. Sanchez-Jimenez, R.Raja, C.Vakifahmetoglu at ol.* // *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010). – Pp. 2203–2207.
11. Temperature Effect on the Electrical Resistivity of Metal/Polymer Composites / *L.Nicodemo, L.Nicolais, G.Romeo at ol.* // *Polymer engineering and science*, march, 1978. – Vol. 18.
12. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials / *Maris Knite, Valdis Teteris, Aleksandra Kiploka at ol.* // *Sensors and Actuators A* 110 (2004). – Pp. 142–149.
13. *Fournier J*. Positive temperature coefficient effect in carbon black/epoxy polymer composites / *J.Fournier, G.Boiteux, G.Seytre* // *Journal of materials science letters* 16 (1997). – Pp. 1677–1679.
14. *Park K*. Characteristics of porous BaTiO₃-based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders / *K.Park* // *Materials Science and Engineering B107* (2004). – Pp. 19–26.
15. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-highmolecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction / *Cheng Zhang, Chun-AnM, PingWang at ol.* – *Carbon* 43 (2005). – Pp. 2544–2553.
16. *Narkis M*. Effect of crosslinking on carbon black/polyethyleneswitching materials / *M.Narkis, A.Ram, Z.Stein* // *Journal Applied Polymer Scientific* 1980; 25. – P. 1515.
17. *Meyer J*. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials / *J.Meyer* // *Polymer Engineering Scientific* 1973; 13. – P. 462.
18. *Meyer J*. Stability of polymer composites as positive temperature coefficient resistors / *J.Meyer* // *Polymer Engineering Scientific* 1974; 14. – P. 706.
19. *Klason C*. Anomalous behavior of electrical conductivity and thermal noise in carbon black-containing polymers at T_s and T_m/ *C.Klason, J.Kubat* // *Journal Applied Polymer Scientific* 1975; 19. – P. 831.
20. LDPE/Carbon Black Conductive Composites: Influence of Radiation Crosslinking on PTC and NTC Properties / *Hongfeng Xie, Pengyang Deng, Lisong Dong, Jiazhen Sun.*
21. Electrical Properties of Non-Crosslinked Polyethylene / Syndiotactic Polystyrene Composites Filled with Carbon Black / *Keun-Byoung YOON, Ga Hyoung LEE, Woo Young CHOI at ol.* // *Polymer Journal*. – Vol. 39, № 11. – Pp. 1143–1149 (2007).
22. Temperature dependence of electric and dielectric behaviors of Ni/polyvinylidene fluoride composites / *Hai-Ping Xu, Zhi-Min Dang, Nai-Ci Bing, Yi-Hua Wu at ol.* // *Journal of applied physics* 107, 034105. – 2010.
23. The conduction mechanism of carbon black-filled poly(vinylidene fluoride) composite / *Zhudi Zhao, Wenxue Yu, Xiujuan He at ol.* // *Materials Letters* 57 (2003). – Pp. 3082–3088.
24. *Гутніченко О.А.* Визначення критичної концентрації провідної фази в зернистих гетерогенних системах / *О.А. Гутніченко* // *Вісник ЖІТІ / Технічні науки*. – 1999. – С. 47–55.
25. *Ralf Stru ¨mpler*. Polymer composite thermistors for temperature and current sensors / *Ralf Stru ¨mpler* // *Journal of applied physics*. – 80, 6091. – 1996.
26. *Frydman E*. UK Patent specification / *E.Frydman*. – 604 695 I 718 14S (1948).
27. *Kohler F*. US Patent / *F.Kohler*. – № 3, 243, 753 (1966).
28. *Ohe K*. *Jpn. J. Appl. Phys.* / *K.Ohe, Y.Natio*. – 10 (1971) 99.
29. *Meyer J*. *Polym. Eng. Sci.* / *J.Meyer*. – 13 (1973) 462.
30. *Medalia AI*. *Carbon* / *AI.Medalia*. – 1986; 59:432–54.
31. *Fournier J*. Positive temperature coefficient effect in carbon black/epoxy polymer composites / *J.Fournier, G.Boiteux, G.Seytre* // *Journal of materials science letters* 16 (1997). – Pp. 1677–1679.

МЕЛЬНИК Олександр Леонідович – аспірант кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- електропровідні композиційні матеріали;
- математичні моделі для прогнозування механічних властивостей композитів.

Стаття надійшла до редакції 21.11.2012