

УДК 621.315.5:535

О.А. Гутніченко, асист.
Житомирський інженерно-технологічний інститут

ВПЛИВ ПОРИСТОСТІ НА ЕЛЕКТРИЧНУ ПРОВІДНІСТЬ ГРАФІТОКЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

(Представлено д.т.н., проф. Грабаром І.Г.)

Розглянуто характерні особливості структурних та електропровідних властивостей композитів системи термографеніт-кераміка. Досліджено залежність та зміст показника степеня t виразу $\sigma_{\text{exp}} = \sigma_{\text{теор}} \cdot (1 - P)^t$, що характеризує вплив пористості на питому електричну провідність неоднорідних середовищ, від концентрації термографеніту на прикладі вказаних композитів. Запропонована апроксимуюча функція $t = f(v_{\text{TRG}})$ та диференціальне рівняння, розв'язком якого вона є. Розраховані коефіцієнти даного ДР.

Відомо, що при формуванні заготовок деталей пресуванням із порошкоподібних сумішей, навіть використовуючи сучасні технології та високі тиски, отримані заготовки мають деяку залишкову пористість, яка визначається, перш за все, фізичними властивостями самого матеріалу. Для основних матеріалів, що використовуються у машинобудівній промисловості, дану особливість, у більшості випадків – недолік, що залежить від області використання даного матеріалу, можна викоринити за допомогою подальшої термічної та механічної обробки, за рахунок усадки матеріалів. З іншого боку, для виробів, що не несуть великих навантажень, необхідні легкі матеріали, чого можна досягнути за допомогою створення високопористих композитів, серед яких широко поширені матеріали на основі термографеніту (ТРГ), до яких належать і графітокерамічні матеріали.

У даному випадку для створення вказаних композитів використовувався каолін марки П-2 за ГОСТ 21285-75 сухого збагачення та ТРГ. Технологічні дані каоліну представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Властивості	Нормативні дані
Білизна (коефіцієнт відбивання), % не менше	75
Залишок, % на сітці № 02	0,01
№ 009	0,25
Масова частка вологи, % не більше	1,00

З метою встановлення залежності значень пористості композитів від технологічних факторів та її впливу на електричну провідність вказаних матеріалів були виготовлені експериментальні зразки з масовою часткою термографеніту 0,074; 0,0909; 0,167; 0,23 та 0,287 методом холодного пресування у сталевій пресформі із тиском 75, 100, 125 та 150 МПа. Подальша термічна обробка отриманих пресовок проводилась при температурі 900 (близько першого екзотермічного ефекту 900 ÷ 950 °С) та 1350 °С (при температурах утворення нових кристалічних фаз) тривалістю 1 та 3 год.

Умовна густина γ та пористість P досліджуваних пресовок визначались згідно з ГОСТом 18898-73 "Порошковая металлургия. Изделия. Методы определения плотности и пористости".

При визначенні вказаних властивостей, згідно з ГОСТом, виконувались такі вимоги:

1. Густина та пористість визначались при кімнатній температурі.
2. Масу зразків визначали з точністю до $\pm 0,01$ г, для $m < 10$ г – із точністю $\pm 0,005$ г.
3. Лінійні розміри, за якими розраховувався об'єм, визначались із точністю $\pm 0,01$ мм (середні значення).

4. Для визначення умовної густини та пористості досліджувались не менше трьох зразків. За кінцевий результат приймалось середнє арифметичне.

Визначення умовної густини проводилося за формулою:

$$\gamma = \frac{m}{V},$$

де m – маса зразка, г;
 V – об'єм зразка, см³.

Загальна пористість системи визначалась за формулою:

$$П = \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_k}\right) \cdot 100\%,$$

де γ_k – густина компактного матеріалу заданого складу (визначалась виходячи із табличних значень густини вихідних компонент), г/см³.

Отримані залежності умовної густини та пористості експериментальних зразків представлені на рис. 1.

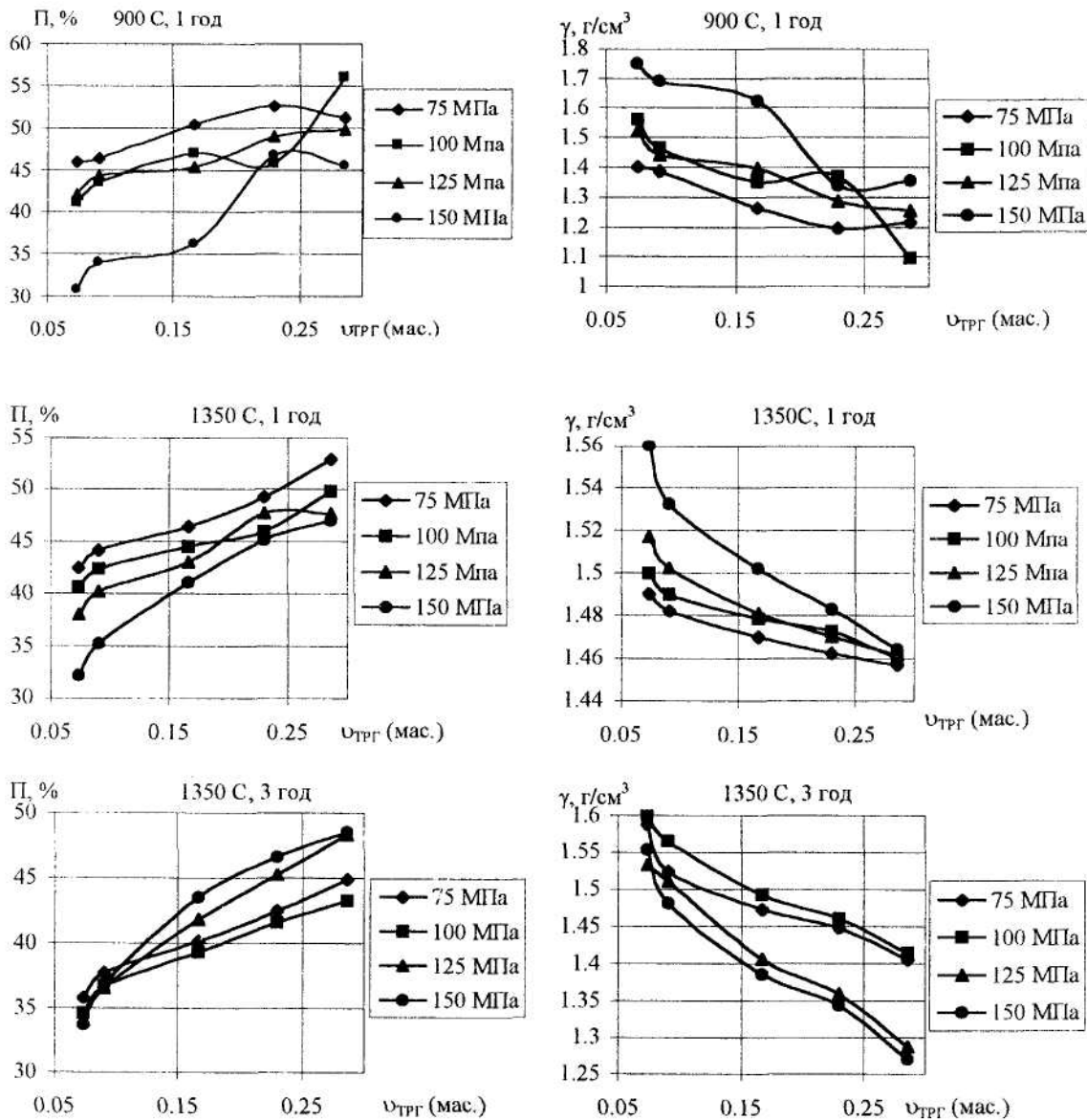


Рис. 1. Залежність пористості та умовної густини композитів від масової частки термографеніту, тиску пресування зразків та режимів ТО (вибірково)

Особливістю даних матеріалів є зростання їх пористості в результаті термічної обробки за рахунок чотирьох основних факторів: дегідролізація алюмосилікатів, видалення залишкового інтеркаланту із термографеніту, "термічна релаксація" (часткове відновлення розмірів частинок термографеніту) та вигоряння ТРГ.

Вимірювання електричного опору експериментальних разків проводилося за допомогою автоматичного моста змінного струму з цифровим відліком Р5010. Питома електрична провідність визначалася за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot S},$$

де L – довжина зразка, м;

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

R – активний електричний опір зразка, Ом;

ρ – питомий електричний опір зразка, Ом·м.

Отримані результати представлені на рис. 2. У них простежується кореляція між пористістю, електричною провідністю та технологічними параметрами (тиск пресування, температура та час спікання).

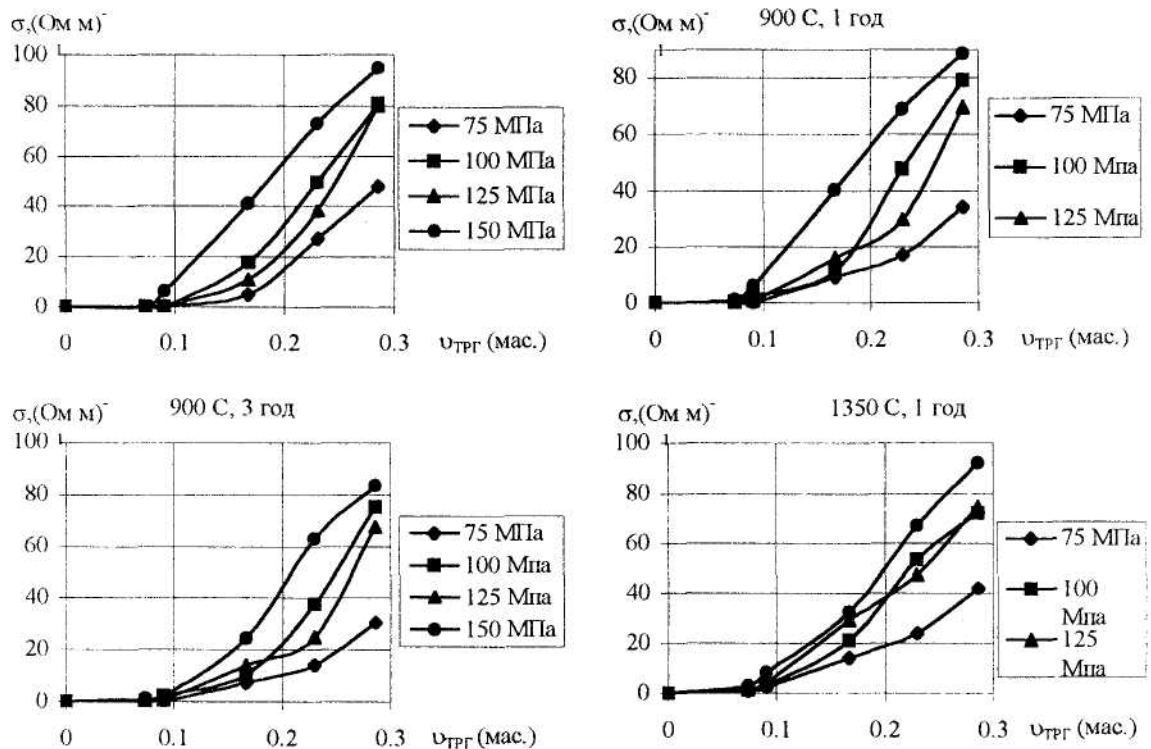


Рис. 2. Залежність питомої електричної провідності композитів від концентрації ТРГ, тиску пресування та режимів ТО (вибірково)

Слід зазначити, що залежності $\sigma = f(p, \text{МПа})$ при концентраціях більше 20 % ТРГ (мас.) мають локальні екстремуми при тисках пресування 100 та 125 МПа, що дає змогу говорити про оптимізацію структурних та електрофізичних властивостей даних композитів.

Із багатьох робіт, що досліджують узагальнену провідність неоднорідних середовищ [2–4], для опису впливу пористості на електричну провідність досліджуваних матеріалів використовують формулу:

$$\sigma_{\text{exp}} = \sigma_{\text{teor}} \cdot (1 - \Pi)^t. \tag{1}$$

За аналогією до формули узагальненої провідності [1–4], що враховує рівноправність твердої та повітряної фаз у неоднорідних середовищах, причому значення показника степеня t , згідно з вказаними джерелами, може приймати значення у межах 2...3,5.

В (1) σ_{exp} – експериментально визначене значення електричної провідності композита, $(\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$;

σ_{teor} – електрична провідність безпористого (компактного) композита; $(\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$;

Π – пористість системи;

t – показник степеня.

Аналізуючи вираз (1), можна зробити висновки, що показник степеня t вміщує у собі всю сутність процесу "гальмування" потоків носіїв заряду у пористому середовищі, і тому слід очікувати від нього складної залежності від пористості системи, а також, значення $t = 2...3,5$, насамперед, справедливі для низькопористих систем (зазначимо, що пористість досліджуваних матеріалів може сягати 60 %). Слід також зауважити, що формула узагальненої провідності випадково неоднорідних середовищ справедлива лише для провідних систем, тобто систем, у яких значення концентрації провідної фази не менше за критичне, тому слід очікувати докорінно різну поведінку показника t у докритичній та післякритичній області концентрацій.

Для розрахунку показника степеня t у виразі (1) приймалися наступні позначення та табличні дані: $\sigma_1 = 350$ (Ом·м)⁻¹ – питома електрична провідність термографеніту; $\sigma_2 = \sim 10^{-11}$ (Ом·м)⁻¹ – питома електрична провідність каолініну; $\gamma_{mpz} = 2,2$ г/см³; розрахунок σ_{teor} – проводився за формулою [1, 5–9]:

$$\sigma_{teor} = (\sigma_1 - \sigma_c) \cdot \left[\frac{m_{exp} - m_c}{\frac{\gamma_{teg}}{\gamma_{exp}} - m_c} \right] + \sigma_c, \tag{2}$$

де σ_c – питома електрична провідність матеріалу при $m = m_c$, де m – об’ємна концентрація термографеніту, m_c – поріг протікання (критична концентрація ТРГ).

Згідно з [9, 10] σ_c визначали як:

$$\sigma_c = \sqrt{m_c \cdot \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{teg}} \cdot \sqrt{\sigma_1} + \left(1 - m_c \cdot \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{teg}}\right) \cdot \sqrt{\sigma_2}}.$$

Показник степеня ν розраховувався за допомогою виразу:

$$\nu = \frac{\Delta \cdot \left(1 - m_c \cdot \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{teg}}\right)}{\sigma_1 - \sigma_c}.$$

І безпосередньо шуканий показник степеня t визначався як:

$$t = \frac{\ln \left(\sigma_{exp} / \left((\sigma_1 - \sigma_c) \cdot \left(\frac{m_{exp} - m_c}{\frac{\gamma_{teg}}{\gamma_{exp}} - m_c} \right) + \sigma_c \right) \right)}{\ln(1 - \Pi_{exp})}. \tag{3}$$

Позначення відповідно до [9].

Розрахункові значення об’ємної частки термографеніту, показника степеня ν представлені у табл. 2.

Таблиця 2

P, МПа	T, °C	τ, год	ν	Масові частки термографеніту				
				ν = 0,074	ν = 0,091	ν = 0,167	ν = 0,230	ν = 0,287
				Відповідні значення об’ємних концентрацій ТРГ				
75	–	–	1,895	0,052	0,064	0,121	0,176	0,213
100			1,887	0,056	0,070	0,133	0,184	0,232
125			1,879	0,060	0,074	0,138	0,187	0,236
150			1,872	0,064	0,079	0,143	0,190	0,241
75	900	1	1,906	0,047	0,057	0,095	0,124	0,158
100			1,896	0,052	0,060	0,102	0,142	0,142
125			1,898	0,051	0,059	0,106	0,134	0,163
150			1,883	0,058	0,069	0,123	0,140	0,176
75	900	3	1,903	0,046	0,056	0,093	0,121	0,145
100			1,902	0,049	0,058	0,099	0,139	0,130
125			1,903	0,048	0,057	0,098	0,130	0,157
150			1,903	0,048	0,057	0,098	0,130	0,157

Закінчення табл. 2

75	1350	1	1,900	0,050	0,061	0,111	0,153	0,189
100			1,900	0,050	0,061	0,112	0,154	0,189
125			1,898	0,051	0,062	0,112	0,153	0,190
150			1,896	0,052	0,063	0,114	0,155	0,190
75	1350	3	1,894	0,053	0,063	0,111	0,151	0,182
100			1,894	0,054	0,064	0,113	0,152	0,184
125			1,898	0,051	0,062	0,107	0,142	0,167
150			1,896	0,052	0,063	0,114	0,155	0,190

Результати обчислень показника степеня t у залежності від концентрації термографеніту представлені на рис. 3.

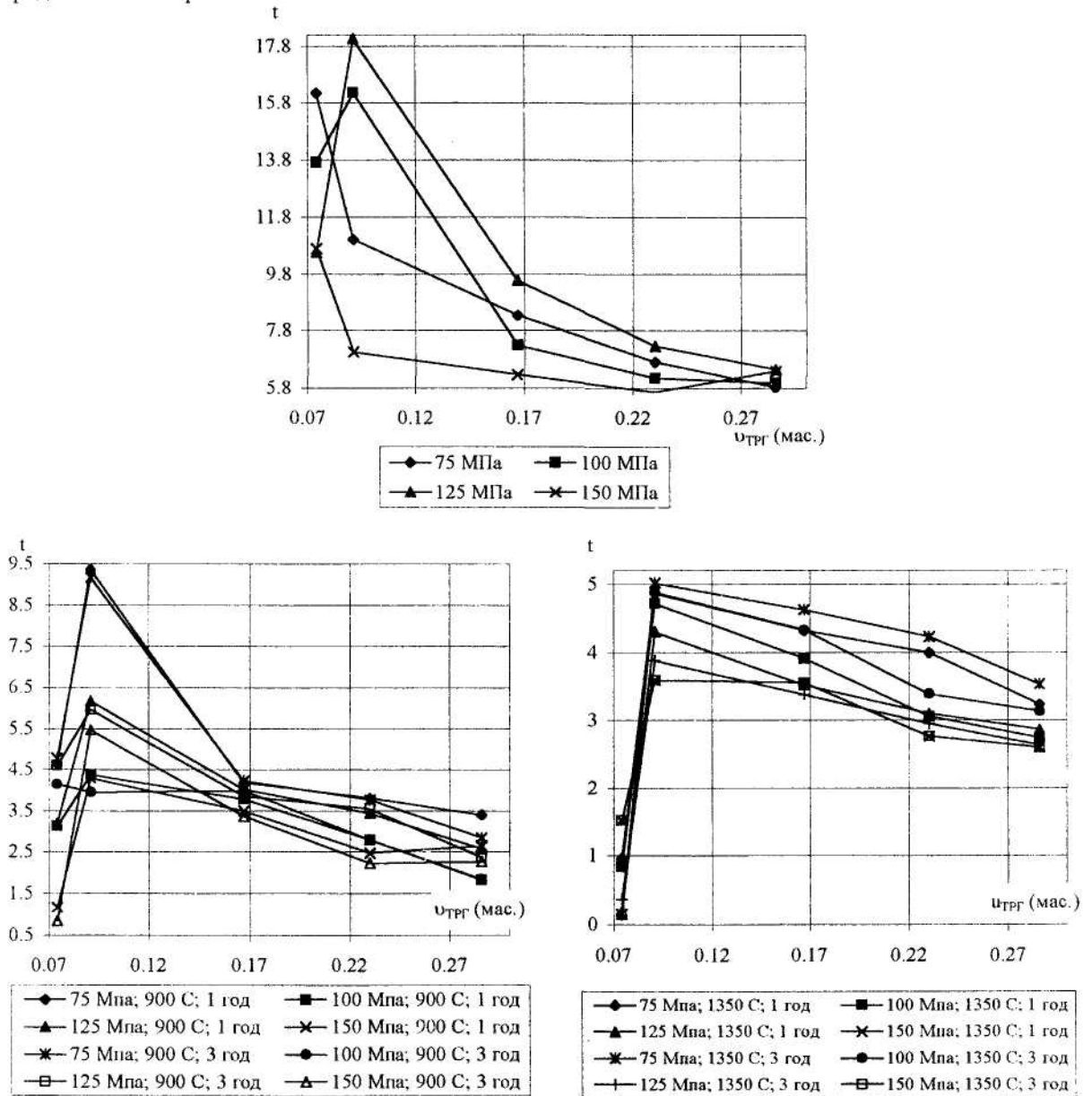


Рис. 3. Розрахункові значення показника степеня t у залежності від концентрації ТРГ, тиску пресування та режимів ТО

Аналізуючи отримані залежності, можна зробити такі висновки:

1. Залежність показника степеня t від концентрації ТРГ можна розділити на дві області. У першій відбувається зростання показника – $t < t_c$, при концентраціях більших, ніж поріг протікання системи, показник степеня спадає. Це є цілком закономірним, тому що при

невеликих концентраціях ТРГ не дуже розвинена структура провідного кластера і тому більша ймовірність їх переривання порами. І, відповідно, при великих концентраціях термографеніту вплив пор повинен зменшуватись асимптотично до нуля. Очевидно, що екстремум функції $t = f(v)$ знаходитиметься при $v = v_c$.

2. Схожість залежностей $t = f(v)$ при тривалості спікання 1 та 3 год свідчить про незначний вплив часу термообробки на даний показник. Значний вплив має температура проведення термічної обробки, завдяки якій зменшується значення показника t ($t_0/t_{900^\circ\text{C}} \sim 2$, $t_{900}/t_{1350^\circ\text{C}} \sim 4,5$). Даний факт свідчить про "вирівнювання" структури даних композитів у результаті ТО (релаксація частинок термографеніту, зменшення анізотропії, розгалуження провідного кластера).

Для апроксимації отриманих залежностей пропонується використати функцію виду:

$$t = (A \cdot v + B) \cdot e^{-pv} + H \cdot e^{-nv}, \tag{4}$$

яку можна описати диференціальним рівнянням виду:

$$\frac{d^2y(v)}{dv^2} + b \cdot \frac{dy(v)}{dv} + c \cdot y(v) = L \cdot e^{-nv}. \tag{5}$$

Причому коефіцієнти b та c пов'язані співвідношенням $b = \pm 2 \cdot \sqrt{c}$. В такому випадку коефіцієнти A , B та p виражатимуться через b , c та H таким чином:

$$A = -\frac{H}{n^2 + b \cdot n + c};$$

$$B = \frac{b \cdot n^2 \cdot A + b^2 \cdot n \cdot A + b \cdot c \cdot A + 2 \cdot H \cdot n}{2 \cdot (n^2 + b \cdot n + c)};$$

$$H = -A; \quad p = \frac{b}{2}.$$

Розраховані коефіцієнти H , n , c та середні квадратичні відхилення s представлені у табл. 3.

Таблиця 3

P , МПа	T , °С	τ , год	H	n	c	s
75	-	-	232000	4,953	1250	14,67
100			111200	6,067	3582	2,373
125			61870	6,742	1179	5,67
150			240400	2,386	2195	2,109
75	900	1	27680	5,93	1350	2,393
100			29260	9,341	457,967	0,81
125			16880	6,314	732,806	0,68
150			10610	6,379	368,805	0,778
75	900	3	31700	7,198	1119	1,955
100			17910	7,181	731,699	0,046
125			19960	5,074	1505	0,027
150			63150	10,982	301,032	1,812
75	1350	1	82750	9,405	174,051	1,082
100			92640	10,227	199,943	1,153
125			90970	9,18	143,13	1,619
150			97340	9,444	139,344	1,047
75	1350	3	112600	9,034	138,475	1,967
100			91320	9,457	163,899	1,805
125			92440	9,405	160,234	1,93
150			90540	9,24	142,31	1,047

Загальні висновки:

1. Залежності пористості системи ТРГ–кераміка від концентрації термографеніту змінює характер під впливом термообробки, що свідчить про термомеханічні процеси, які відбуваються під впливом температури.

2. Взаємозв'язок питомої електричної провідності композитів з концентрацією термографеніту має характерний для перколяційних систем характер залежності типу (2).
3. Під дією термічної обробки матеріалів системи термографеніт–кераміка вплив пористості зменшується (зменшення показника t), що свідчить про стабілізацію властивостей композиту.
4. Фізичний зміст показника степеня t можна представити таким чином (4, 5): відношення зміни концентрації носія заряду до зміни концентрації провідної фази залежить від деякого рушійного фактору (виражається через $L \cdot e^{-n \cdot u}$) та гальмівних сил, що, очевидно, пов'язані зі структурою композиту, які представлені через коефіцієнти b та c .

ЛІТЕРАТУРА:

1. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. – Л.: "Энергия", 1974. – 264 с.
2. Заричняк Ю.П., Ордамян С.С., Соколов А.Н., Степаненко Е.К. Взаимосвязь электропроводности спечённых композиций и дисперсности исходных компонентов // Порошковая металлургия. – 1986. – № 6. – С. 97–101.
3. Заричняк Ю.П., Ордамян С.С., Соколов А.Н., Степаненко Е.К. Размерные эффекты в процессах перколяции // Порошковая металлургия. – 1986. – № 7. – С. 64–71.
4. Касьяненко А.А., Шипилова Л.А., Гервиц Е.И. Структура и электрофизические свойства горячепрессованных керамических материалов в системе Si_2N_4 –SiC. II. Электропроводность материалов в рамках теории проводимости гетерофазных систем // Порошковая металлургия. – 1992. – № 8. – С. 86–91.
5. Дульнев Г.Н., Кругликов В.К., Сахова Е.В. Математическое моделирование гетерогенных изотропных систем // ИФЖ. – 1981. – Том 41. – № 5. – С. 859–864.
6. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. 1. Базовая модель неоднородной среды // ИФЖ. – 1983. – Том 45. – № 5. – С. 443–451.
7. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Проводимость неоднородных систем // ИФЖ, 1979. – Том 36, № 5. – С. 901–909.
8. Скал А.С., Шкловский Б.И. Топология бесконечного кластера в теории протекания и теории прыжковой проводимости // Физика и техника полупроводников. – 1974. – Том 8. – № 8. – С. 1586–1592.
9. Гутніченко О.А. Визначення змісту показника степеня v у формулі узагальненої провідності двофазних композиційних матеріалів // Вісник ЖІТІ. – 2000. – № 12 / Технічні науки. – С. 25–8.
10. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.

ГУТНІЧЕНКО Олександр Анатолійович – асистент кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- перколяційні процеси;
- нові композиційні матеріали.

Подано 15.10.2002