

О.А. Гутніченко, к.т.н., доц.  
О.Л. Мельник, аспір.

*Житомирський державний технологічний університет*

Я.Д. Ярош, к.т.н., доц.

*Житомирський національний агроекологічний університет*

## ДИЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ СПЕЧЕНИХ У ЗАКРИТИХ ФОРМАХ

*Представлено результати експериментального дослідження, за допомогою діелектричної спектроскопії, електрофізичних властивостей графіт-керамічних композиційних матеріалів (ЕГККМ), що виготовлені способом напівсухого пресування з подальшим спіканням у спеціальній формі із забезпеченням сталості геометрії зразків. Визначено вплив структурних характеристик на формування електричних властивостей ЕГККМ.*

**Вступ.** До сучасних матеріалів висуваються ряд вимог, серед яких найбільш важливими є: зменшення питомої маси при забезпеченні необхідних міцнісних властивостей; зменшення енергоспоживання на етапі як виготовлення, так і експлуатації; створення інтелектуальних матеріалів та систем на їх основі.

Найбільш цікаві та важливі результати, в напрямку створення нових матеріалів, за останнє десятиліття отримані на перетині сучасного матеріалознавства, нелінійної динаміки, фізики критичних явищ та синергетики. Отримані результати у вивченні багатофазних перколяційно-фрактальних систем відкривають перспективи для новітніх технологій таких як: виготовлення і застосування матеріалів із наперед заданими властивостями; нових класів надчутливих матеріалів для датчиків і сенсорів; нових класів біомедичних матеріалів заданої структури; електропровідних перколяційно-фрактальних матеріалів з будь-яким законом зміни електричних властивостей у просторі та часі (під необхідну конфігурацію поля); нових класів перколяційно-фрактальних систем для фазового розділення, фільтрування та очищення газів, рідин і мікродисперсних сумішей тощо [1].

Розробка перколяційно-фрактальних систем з прогнозованими властивостями – ключовий напрямок сучасного матеріалознавства, бо саме такі системи мають унікальні властивості для використання у виготовленні адсорбентів (практично необмежена площа поверхні), фільтрів (розвинена структура каналів), сенсорів і датчиків (перколяційно-фрактальні суміші “провідник–діелектрик” з необмеженими можливостями чутливості), біосумісних пористих керамік тощо.

В останні роки значної популярності набули електропровідні композити на основі різних видів вуглецю (сажі, графіти), що представляють гетерофазну систему “провідник–діелектрик” з фрактальною структурою, в яких спостерігається перколяційний ефект (фазовий перехід “провідник↔діелектрик”) під впливом зовнішніх факторів, таких як зміна концентрації компонент, напружено-деформованого стану під впливом прикладених зовнішніх впливів механічних, теплових тощо.

Окремим і одним із провідних напрямків досліджень є розробка та вивчення властивостей керамічних вуглецевмісних електропровідних композитів. Науковий інтерес до їх створення обумовлений такими чинниками: широкий діапазон варіювання електричної провідності, висока хімічна стійкість в агресивних середовищах, доступність та низька вартість вихідних компонент.

Вказаним вимогам відповідає терморозширений графіт (ТРГ) та похідні від нього матеріали, що забезпечують широкий діапазон зміни провідних властивостей композита та підвищення чутливості до змін структури; здатність до обробки тиском, що дозволяє спростити технологію виготовлення композита на етапі формування, покращити експлуатаційні та технологічні характеристики існуючих вуглецевих КМ.

Іншим шляхом розширення сфери використання композитів можливе шляхом створення матеріалів із заданими структурними та фізико-механічними властивостями, внаслідок чого виникає необхідність у наявності точних методів прогнозування властивостей системи “ТРГ–кераміка”. Підтвердженням необхідності розробки та вдосконалення вказаних методів є обмеженість використання існуючих аналітико-експериментальних розробок для широкого діапазону зміни пористості та електропровідності, що обумовлено, як правило, особливостями структури та властивостями ТРГ і його взаємодії із керамікою.

**Метою представленої роботи** є теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження діелектричних властивостей графіт-керамічних композиційних матеріалів на основі ТРГ та вихідного каоліну і визначення впливу структури КМ на електрофізичні властивості.

**Огляд аналітичних моделей провідності систем типу “провідник–діелектрик”**

Із [2] відомо, що моделювання електричних властивостей неоднорідних систем, або композиційних

матеріалів дозволяє не лише прогнозувати їх електричні властивості, але й механічні властивості. Тобто, використовуючи електричні властивості для визначення особливостей мікроструктури, ми можемо в подальшому отримати дані про мікроструктуру використовувати для визначення механічних властивостей системи.

У літературі більш поширені моделі електропровідних властивостей композитів для постійного струму, коли використовуються лише дійсні значення опорів (провідностей) і не враховується вплив частоти напруги і, відповідно, вклад діелектричної складової у загальну провідність композита.

До найбільш поширених моделей можна віднести:

– модель паралельного з'єднання:  $\sigma_m = \phi_i \sigma_i + \phi_c \sigma_c$ ;

– модель послідовного з'єднання:  $\frac{1}{\sigma_m} = \frac{\phi_i}{\sigma_i} + \frac{\phi_c}{\sigma_c}$ ;

– правило Ліхтенекера:  $\log \sigma_m = \phi_i \log \sigma_i + \phi_c \log \sigma_c$ ,

де  $\sigma_c$  та  $\sigma_i$  – провідності електропровідної та діелектричної фаз,  $\phi_c$  та  $\phi_i$  – об'ємний вміст провідника та діелектрика,  $\sigma_m$  – провідність композита відповідно.

Іншим достатньо популярним методом прогнозування властивостей композита є перколяційна теорія, яка базується на тому, що властивості композита різко змінюються коли одна із фаз утворює неперервний кластер у всій системі. Об'ємна концентрація, при якій відбувається такий перехід називають порогом протікання. Недоліком даної моделі є те, що вона придатна лише для тих випадків

коли концентрація провідної фази більша за критичну, тобто  $\sigma = A \left( \frac{\phi - \phi_c}{\phi_{\max} - \phi_c} \right)^t$ .

Найбільш широкого застосування в останні роки набула теорія, яка поєднує в собі найкращі аспекти теорії ефективного середовища Бруггемана (Bruggeman) [3] та теорію перколяції, що відома як основна теорія ефективного середовища (General Effective Media). За даною теорією Д.С. МакЛаклана (D.S. McLachlan) запропоноване рівняння, що описує комплексну провідність (діелектричні константи) без будь-яких обмежень на об'ємну концентрацію компонент та частоти струму та напруги:

$$\phi_i \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_m^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + (1/\phi_c - 1)\sigma_m^{1/s}} + \phi_c \frac{\sigma_c^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_c^{1/t} + (1/\phi_c - 1)\sigma_m^{1/t}} = 0,$$

де  $t$  та  $s$  – параметри моделі;  $\phi_c$  – об'ємна критична концентрація [2].

Таким чином, зрозуміло, що найбільш повну картину про структурні особливості композита можна отримати за допомогою діелектричної (імпедансної) спектроскопії.

Імпедансна спектроскопія представляє собою графічну залежність дійсної частини повного електричного опору ( $\text{Re } Z$ ), від уявної ( $\text{Im } Z$ ), від частоти вимірювань  $Z$ . Для побудови такої залежності необхідно представити  $\sigma_m$  як функцію  $\omega$  при фіксованому значенні  $\phi$  через імпеданс  $Z$  або модуль  $M$ :

$$Z_{mr} = G \frac{\sigma_{mr}}{\sigma_{mr}^2 + \sigma_{mi}^2} \text{ та } M_{mi} = \omega Z_{mr};$$

$$Z_{mi} = G \frac{\sigma_{mi}}{\sigma_{mr}^2 + \sigma_{mi}^2} \text{ та } M_{mi} = \omega Z_{mi},$$

де  $G$  – коефіцієнт перетворення від питомої електропровідності до електропровідності.

Як правило, побудовані залежності мають вигляд півкола (арки), якщо ж матеріал містить дві діелектричні компоненти, то таких арок може бути дві (залежно від частоти вимірювання та властивостей компонент). Зрозуміло, що півколо, яке розміщується у діапазоні нижчих частот, описує властивості фази із меншою електричною провідністю (ізолятор) і, відповідно, півколо в діапазоні вищих частот вимірювання – відноситься до фази із вищою провідністю (провідник). При зменшенні концентрації “провідної” компоненти півколо у діапазоні нижчих частот розширюється до повного зникнення арки на верхніх частотах [7].

### Викладення основного матеріалу. Експериментальна частина

#### Вихідні матеріали та виготовлення зразків

За вихідну сировину для виготовлення електропровідних композиційних матеріалів у даній роботі використовували ТРГ, що виготовлений із природного графіту Завалівського родовища та каолін Глухівського гірничо-збагачувального комбінату марки П-2 сухого збагачення, ГОСТ 21285-75. Окислення графіту проводилося сумішшю сірчаної кислоти та дихромату калію згідно з [6]. Після окислення отримана сполука інтеркалювання графіту (СІГ) відмивалися до рН 6–7 і висушувалися при температурі 100–120 °С протягом 20 годин. Отримання ТРГ проводилося термоударом СІГ при температурі 1000 °С. Виготовлений ТРГ мав червоподібну форму із довжиною частинок до 10 мм, насипна густина – 20–40 г/л.

Подальша підготовка суміші полягала у дозуванні ТРГ та каоліну в межах концентрацій графіту 9–23

% (мас.). Змішування проводилося із додаванням дистильованої води ~20 %. Отриману суміш висушували у електричній шафі при температурі 120 °С протягом 24 годин. Орієнтуючись на виробничі потужності та обладнання, напівсухе пресування проводилося ступінчасто – 10, 30, 50 та 100 % від максимального тиску з метою уникнення запресовування повітря. Максимальний тиск пресування становив 5, 15 (пресування) та 30 МПа (гіперпресування). Спінання проводилося із розміщенням зразків у спецформі в електропечі при температурі 1100 °С. Тривалість спінання 3 години.

**Структурні особливості та характеристики графіт-керамічних композитів**

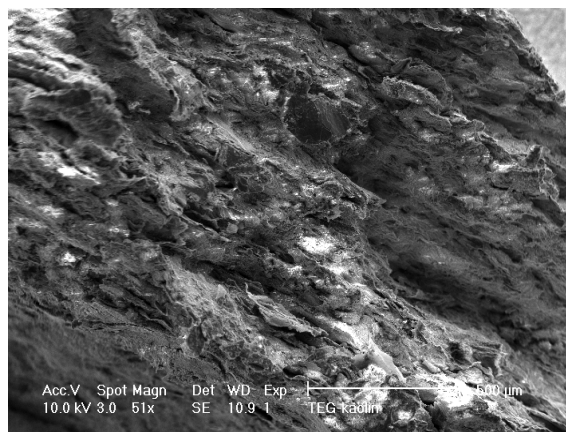
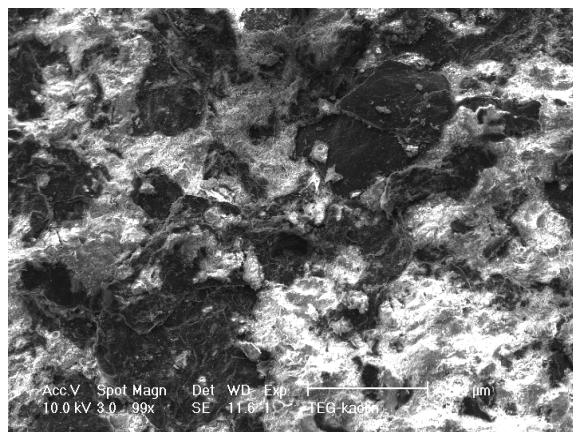
Растрова електронна мікроскопія проводилась за допомогою ESEM Philips XL30-FEG та XL30S. Для збільшення контрасту зразок фіксувався за допомогою клею на основі срібла у різних положеннях відносно осі пресування зразка. Режими спостереження: за допомогою вторинних електронів (SE) – прискорювальна напруга становила 10 кВ.

Результати електронної мікроскопії отриманої кераміки у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування представлено на рисунку 1.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні у напрямку осі пресування (збільшення у 100 разів) показав цілком рівномірний розподіл фаз – каоліну та ТРГ (рис. 1, а) і наявність анізотропної, шаруватої та високопористої структури (рис. 1, б).

У напрямку осі пресування

Перпендикулярно осі пресування



а)

б)

Рис. 1. Результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків (30 МПа)

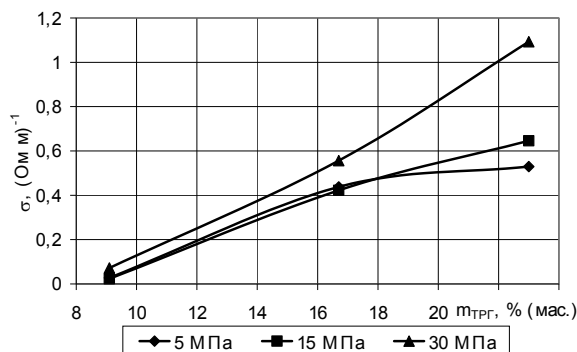
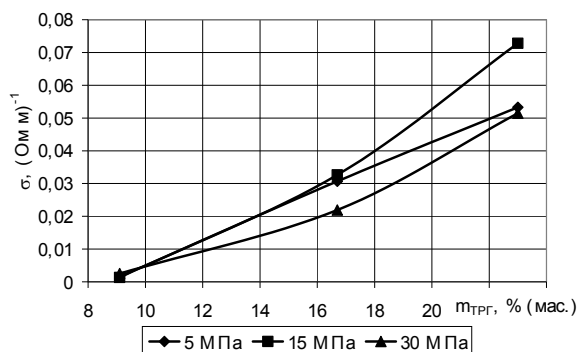
На рисунку 1, б добре видно шари, що розміщені перпендикулярно напрямку пресування та спресовані частинки ТРГ. Отримані результати дають змогу розробити у подальшому математичну модель структур подібних композитів на основі ТРГ та дисперсного наповнювача.

Попередньо визначена пористість отриманих матеріалів, залежно від вмісту ТРГ та тиску пресування знаходиться у межах 37–50 % і, більшою мірою, залежить від тиску пресування. Коливання пористості розроблюваної кераміки в результаті спінання складає 0,2–7 %.

**Електрична провідність графіт-керамічних КМ**

*Вимірювання при постійному струмі*

Вимірювання електричної провідності розроблених зразків кераміки проводилося у двох напрямках – паралельно та перпендикулярно осі пресування. Результати вимірювань представлено на рисунку 2.



a)

b)

Рис. 2. Електрична провідність графіту після спікання при температурі 1150 °С:  
а – вимірювання у напрямку паралельно осі пресування; б – перпендикулярно осі пресування

Для вимірювання підбиралися лише спечені матеріали внаслідок значної чутливості електричного опору зразків до зміни напружено-деформованого стану.

Отримані результати показали, що максимальна питома електрична провідність зразків у напрямку осі пресування складає  $\sim 0,08 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$  і  $1,1 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$  – у напрямку перпендикулярно осі пресування. Анізотропія електричної провідності для різних концентрацій ТРГ змінюється у межах 8–25 і зростає із підвищенням тиску пресування.

Аналізуючи отримані графіки варто відзначити такі особливості.

По-перше, вплив тиску пресування на поведінку питомої електричної провідності отриманої кераміки абсолютно протилежний у напрямках вздовж та поперек осі пресування. Тобто, якщо зростання тиску сприяє підвищенню провідності у напрямку вздовж осі пресування, то у напрямку поперек осі пресування провідність спадає при підвищенні зусилля пресування. Сказане вище можна пояснити специфікою формування провідних кластерів із частинок ТРГ у процесі пресування зразків. Зрозуміло, що при підвищенні тиску пресування частинки ТРГ (або їх агломерати) утворюють плоскі шаруваті структури, товщина яких зменшується при підвищенні тиску пресування. Таким чином, електричний опір таких шарів спадає, але тиски не достатні для утворення достатньої кількості “зв’язків” між такими шарами. У напрямку перпендикулярно осі пресування навпаки, у кожному умовно незалежному шарі, при збільшенні площі плоских графітових структур підвищується ймовірність утворення провідного кластера із частинок ТРГ.

По-друге, графіт-кераміка за даних умов виготовлення, при вмісті ТРГ у межах 16–23 % (мас.) знаходиться якраз близько порога протікання, про що свідчить, зокрема, перехід у провідний стан і висока чутливість електричного опору до механічних деформацій.

По-третє, отримані зразки, порівняно з результатами робіт [1, 4], мають суттєво нижчу електричну провідність. Автори [1] отримали електропровідність графіт-керамічних композиційних матеріалів на рівні до  $100 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ . Така різниця пояснюється відмінністю в режимах пресування. В даній роботі використовувалися значення тисків (5–30 МПа), що здебільшого використовуються в промисловості керамічних матеріалів, а автори робіт [1, 5] використовували тиски до 150 МПа. Екстраполяція отриманих залежностей електропровідності від тиску пресування при інших рівних умовах показує, що при тиску пресування 150 МПа питома електропровідність отриманих зразків знаходилася б у межах  $50\text{--}80 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ .

*Вимірювання при змінному струмі (діелектрична спектроскопія)*

Для вимірювання використовувався діапазон частот від 5 Гц до 100 кГц при вхідній напрузі 5 В. Вимірювання проводили за допомогою запису на комп’ютер через АЦП LCard E440; для генерування напруги різних частот використовували низькочастотний генератор сигналів ГЗ-120.

Результати вимірювання залежності повного електричного опору від частоти напруги представлено на рисунку 3.

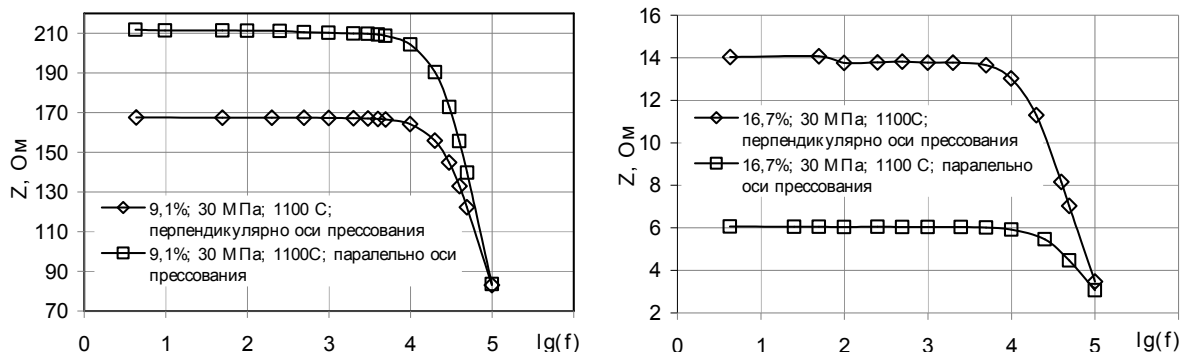


Рис. 3. Залежність повного електричного опору графіт-кераміки від частоти напруги

Отримані залежності показують, що повний електричний опір має ємнісний характер. При підвищенні частоти приблизно до 10 кГц розпочинається різке падіння значення Z, яке досягає свого мінімуму при частоті 100 кГц. Фактично, досягнутий мінімум буде становити дійсний опір

композиційної системи ТРГ-кераміка за даних умов поринання зразків.

Діелектричні спектри зняті для зразків двох концентрацій у двох взаємно перпендикулярних напрямках (вздовж і перпендикулярно осі пресування) представлено на рисунку 4.

Як і очікувалося, залежності представляють собою одну арку, більші відносяться до вимірювань у напрямку паралельно осі пресування, менші – перпендикулярно.

За правильністю форми арки отриманих кривих можемо зробити деякі висновки про рівномірність розподілу компонент у отриманому композиті залежно від напрямку відносно осі пресування.

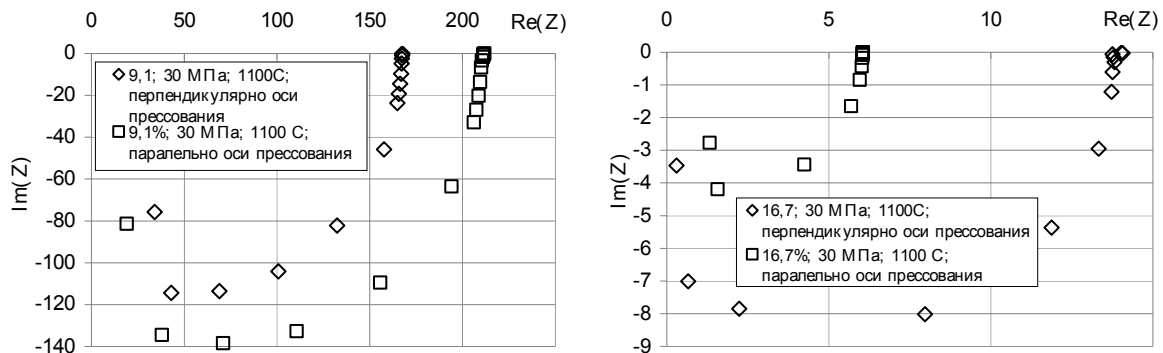


Рис. 4. Діелектричні спектри електричного опору при різних частотах

При концентрації ТРГ 9,1 % (мас.) спостерігається симетричність спектрів, що, фактично, мають пікове значення при одній частоті 60 кГц. Для зразків із концентрацією ТРГ 16,7 % (мас.) значення частот, що відповідають максимумам дуг відрізняються і складають: паралельно осі пресування – 60 кГц, перпендикулярно осі пресування – 20 кГц.

Враховуючи, що частота, яка відповідає максимуму на кривій визначається як  $\sigma_{mr} / (2\pi\omega_0\epsilon_{mr})$ , де  $\omega_0$  – кругова частота, що відповідає максимуму на кривій,  $\epsilon_{mr}$  – дійсна складова діелектричної сталої матеріалу, такі особливості можуть свідчити про:

1. Рівномірність розподілу наповнювача (ТРГ) у діелектричній матриці, або точніше, однорідність структури діелектричної матриці даного зразка у двох взаємно перпендикулярних напрямках, при концентрації провідної фази 9,1 % (мас.).

2. Про однорідність діелектричної матриці у напрямку перпендикулярному осі пресування у зразку з концентрацією ТРГ 16,7 % (мас.) і порушення однорідності матриці даного зразка у напрямку вздовж осі пресування.

Представлені висновки можна підтвердити шляхом проведення механічних випробувань даних композитів, і що більш інформативніше, дослідженням кінетики електричного опору в процесі деформування.

**Висновки:**

1. Аналіз результатів електронної мікроскопії поверхні матеріалу в напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування вказують, що матеріал має шарувату структуру із плоскими вclusions ТРГ. Це, у свою чергу, вказує на можливість застосування моделей шаруватих структур при прогнозуванні властивостей КМ. Як приклад, можна використовувати геометричні моделі трансверсально-ізотропного середовища із вclusions у вигляді дисків або сплюснутих еліпсоїдів. Для моделювання електрофізичних властивостей даних середовищ, можна застосовувати рівняння симетричного середовища Бруггемана типу:

$$\phi \frac{(\sigma_c - \sigma_m)}{\sigma_c + A\sigma_m} + (1 - \phi) \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + A\sigma_m} = 0.$$

2. Отримані залежності електричної провідності цілком відповідають теорії ефективного середовища і для випадку  $f = 0$  Гц, задовільно описуються залежностями типу  $\sigma_m = A(\phi - \phi_c)^t$  – перколяційна модель неоднорідного середовища.

3. Залежності імпедансу від частоти напруги, що варіювалася в діапазоні 5–100 кГц, для керамічних зразків із різним вмістом електропровідного наповнювача, показали різке його спадання при збільшенні частоти 10 кГц. Така поведінка повного електричного опору свідчить про ємнісний характер, тобто  $Z \approx A/(\omega C) + F(\omega)$ , де  $F(\omega)$  – деяка функція частоти напруги.

4. Показано ефективність застосування імпедансної спектроскопії для оцінки однорідності структури композиційних систем типу “провідник–діелектрик”. Отримані результати дозволили підтвердити

кількісно появу відхилень від однорідності діелектричного каркаса у різних напрямках відносно осі пресування, при збільшенні вмісту електропровідного наповнювача.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування : монографія / *И.Г. Грабар, О.ІІІІІ. Грабар, О.А. Гутніченко, Ю.О. Кубрак.* – Житомир : ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. Dielectric spectroscopy of insulator/conductor composites / *J.R. Kokan, R.Gerhardt, R.Ruh, D.S. McLachlan* // *Journal of Electroceramics* 6:1, 74–00. – 2003.
3. *McLachlan D.S.* Electrical resistivity of composites / *D.S. McLachlan, M.Blaszkevicz, R.E. Newnham* // *Journal of American Ceramics Society*, 73 [8]. – 2187–2203. – 1990.
4. *Стельмах О.П.* Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту / *О.П. Стельмах, Л.Ю. Мацуї, Л.Л. Вовченко* // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка : Серія : фізико-математичні науки. – 2007. – С. 408–412.
5. *Кингери У.Д.* Введение в керамику / *У.Д. Кингери* ; под. ред. *П.Я. Будникова.* – М. : Издательство литературы по строительству, 1967. – 500 с.
6. Физико-химические свойства графита и его соединений : монографія / *И.Г. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай.* – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
7. *McLachlan D.S.* Analytical functions for the dc and ac conductivity of conductor-insulator composites / *D.S. McLachlan* // *Journal of Electroceramics* 5:2, 93–110. – 2000.

**ГУТНІЧЕНКО** Олександр Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- вуглецеві матеріали на основі природної сировини;
- електропровідні композиційні матеріали на основі дисперсних вуглецевих наповнювачів.

**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.

**ЯРОШ** Ярослав Дмитрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри механізації землеробства і тваринництва Житомирського національного агроекологічного університету.

Наукові інтереси:

- електропровідні композиційні матеріали;
- застосування новітніх матеріалів у сільському господарстві.

Подано 07.09.2011