

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

КАРАМАН Дмитро Юрійович

УДК 537.3: 539.3: 539.431.2: 620.187

**ЕЛЕКТРООПР, ТЕРМО-Е.Р.С.
ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ
НА БАЗІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ,
ФТОРОПЛАСТУ ТА ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Київ – 2006

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Київському національному університеті
імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Рево Сергій Лукич,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач НДЛ “Фізика металів та кераміки”

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Куницький Юрій Анатолійович,
Технічний центр НАН України,
завідувач відділу фізики наноструктурних матеріалів
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Алексєєв Олександр Миколайович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
старший науковий співробітник
кафедри молекулярної фізики

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН
України, секція електронної будови, тонкого синтезу та
структурної хімії неорганічних, зокрема, тугоплавких сполук

Захист відбудеться “25” вересня 2006 р. о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д
26.001.23 у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка (03680, м. Київ,
просп. Акад. Глушкова, 2, корп. 1, тел./факс (044) 526 23 67)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського національного університету імені
Тараса Шевченка (01033, м. Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий “22” серпня 2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради

Поперенко Л. В

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед різноманіття композиційних матеріалів (КМ) великий інтерес викликають такі, для яких притаманний комплекс властивостей, що не є типовими для природних матеріалів. Одним з яскравих представників такого класу КМ є матеріали електротехнічного призначення, зокрема електропровідні полімерні КМ, що можуть бути використані у багатьох галузях техніки, медицині та сільському господарстві як елементи електронагрівних пристроїв, екрани для радіоелектронної апаратури, як тензодатчики, високостабільні резистори, електрофільтри тощо.

Переваги таких КМ (у порівнянні з металевими провідниками) полягають в їх високій корозійній стійкості, низькій питомій вазі, гарній оброблюваності при виготовленні виробів складної форми, еластичності та можливості експлуатації при багатократних циклічних деформаціях. У деяких випадках, завдяки низькій собівартості і доступності, вони можуть замінювати дефіцитні кольорові та дорогоцінні метали. Нагрівні елементи з розглядуваних КМ забезпечують можливість поверхневого розподілу виділення тепла, що покращує рівномірність нагріву об'єктів для яких вони використовуються.

Як електропровідний наповнювач в цих КМ використовують природний графіт, сажу, рідше – порошки металів. Однак введення наповнювача у проміжки між макромолекулами полімеру супроводжується різкою зміною не лише електричних, але й інших властивостей. Ця зміна, зазвичай, відбувається в небажаному напрямку. Погіршуються умови оброблення матеріалу, а також механічні та оптичні властивості. Крім того, для одержання електропровідності КМ, порівняною з електропровідністю відповідного наповнювача, необхідне його введення у кількостях від 30 об. %. Тобто, актуальним є питання надання полімерному КМ електропровідності шляхом введення таких наповнювачів, які забезпечують дану характеристику при якомога меншому об'ємному вмісті. Це обумовлено тим, що при малому вмісті такого наповнювача комплекс експлуатаційних характеристик матеріалу змінюється незначно і, в більшості випадків, в бік його покращення. Особливий інтерес являє можливість зменшення питомого електроопору введенням в полімер невеликих кількостей нанорозмірного наповнювача. Також актуальними є питання зниження питомої ваги та собівартості КМ.

Один з варіантів вирішення перерахованих питань – використання як електропровідного наповнювача терморозширеного графіту (ТРГ), який є унікальним матеріалом з високою питомою площею поверхні та хімічною активністю (в порівнянні з природним графітом), значним об'ємом замкнутих пор, високою здатністю до компактування. Тому вивчення його поведінки у полімерній матриці вимагає особливої уваги.

Для дослідження контактних явищ в електропровідних КМ найчастіше застосовують поєднання методів вимірювання електроопору, дифракції рентгенівських променів та скануючої

електронної мікроскопії. Це обумовлено тим, що при використанні лише методу вимірювання електроопору є неможливим розрізнити вплив на контактні явища об'ємних дефектів в КМ (таких як пори, тріщини тощо). Однак застосування двох останніх методів є досить ресурсоємним. Тому науковий інтерес являють питання розроблення інших, менш ресурсоємних методів дослідження, до яких можна віднести поєднання методів вимірювання електроопору та термо-е.р.с.

На сьогодні є досить значна кількість робіт, що присвячені дослідженню електропровідних полімерних КМ, до яких перш за все варто віднести дослідження В. Є. Гуля, Б. І. Сажина, Ю. С. Ліпатова, Є. В. Лебедева та ін. Дані дослідження є пріоритетними в Німеччині, Франції, Греції, США, Японії, Росії та Білорусі. Однак дослідженням КМ, де б був використаний ТРГ ще не надано належної уваги, не зустрічаються і роботи, в яких для дослідження контактних явищ в таких КМ використано метод термо-е.р.с.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії “Фізика металів та кераміки” кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках комплексної наукової програми КНУ “Матеріали і речовини” (підпрограма “Матеріалознавство та технології неоднорідних систем”) д/б тема № 01БФ051-10 “Фізико-хімічні основи одержання перспективних матеріалів та дослідження їх властивостей” (№ держреєстрації 0101U002768, наказ ректора КНУ № 557-32 від 29.12.2000 р.), д/б тема № 01БФ051-11 “Фізико-хімічні основи одержання перспективних металічних та напівпровідникових матеріалів та дослідження їх властивостей” (№ держреєстрації 0104U003728, наказ ректора КНУ № 831-32 від 26.12.2003 р.).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей впливу особливостей структури композиційних матеріалів терморозширений графіт-полімер на характеристики їх механічних та електрофізичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- виготовити зразки КМ ТРГ-фторопласт (ФП), ТРГ-полівінілхлоридний пластизоль (ПВХП);
- проаналізувати зміну електроопору та термо-е.р.с. зразків КМ ТРГ-ФП при їх компактуванні;
- дослідити морфологічну та фрактографічну структури одержаних зразків КМ та вплив термоциклювання на її зміни;
- вивчити особливості деформації одержаних зразків КМ при розтягуванні та вивчити особливості їх руйнування;
- проаналізувати зміни питомого електроопору та термо-е.р.с. одержаних зразків КМ при їх деформуванні розтягуванням та стисненням, а також при термоциклюванні в інтервалі температур $T = 82...350 \text{ K}$;

- дослідити вплив опромінення електронами та квантами рентгенівського випромінювання на електроопір зразків КМ ТРГ-ФП.

Об'єкт досліджень – морфологія КМ, механічні та електрофізичні властивості композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту, фторопласту, полівінілхлоридного пластизолу.

Предмет досліджень – межа міцності при розриві, гранична деформація, діаграми розтягування, електроопір, термо-е.р.с., вплив зовнішніх факторів на електрофізичні властивості: механічного навантаження та температури на електроопір та термо-е.р.с., опромінення електронами та квантами рентгенівського опромінення на електроопір.

Методи дослідження:

- растрова електронна мікроскопія;
- оптична мікроскопія;
- вимірювання електроопору та термо-е.р.с.;
- проведення тензометричних вимірювань.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлена різниця між значеннями порогів перколяції для електроопору та термо-е.р.с. в КМ ТРГ-ПВХП, ТРГ-ФП. Доведено, що різниця між порогами перколяції для електроопору та термо-е.р.с. для одного й того самого КМ обумовлена відмінністю механізмів формування електроопору та термо-е.р.с.: у випадку електроопору провідність, що відповідає порогу перколяції відбувається за рахунок тунелювання носіїв заряду через прошарок діелектрика між окремими частинками електропровідного наповнювача, у випадку термо-е.р.с. лише при безпосередньому контакті частинок електропровідного кластера.

2. Вперше виявлено, що при розтягуванні зразків КМ ТРГ-ПВХП зростання питомого електроопору в напрямку дії сили розтягування і зменшення термо-е.р.с. відбуваються за рахунок ущільнення частинок ТРГ внаслідок суттєвого звуження зразків в напрямку, перпендикулярному дії сили розтягування (утворення шийки) з одночасним збільшенням об'єму пор та кількості тріщин у зразку.

3. Вперше виявлено, що в процесі “старіння” зразків КМ ТРГ-ПВХП в результаті термоциклювання, зміни електроопору та термо-е.р.с. при вмісті наповнювача, меншому за 12 об. % обумовлені зменшенням інтегральної площі контактних плям, а при вмісті наповнювача, більшому за 12 об. % – збільшенням густини пор та тріщин.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені способи одержання КМ ТРГ-ПВХП. Одержані нові дані з електроопору, термо-е.р.с. та механічних властивостей КМ ТРГ-ФП, ТРГ-ПВХП, які можуть бути використані

для розроблення технологічних процесів одержання КМ з наперед заданими електрофізичними та механічними параметрами.

Показано, що використання методу термо-е.р.с. є ефективним для вивчення процесів перколяції в КМ, а у поєднанні з вимірюванням питомого електроопору дозволяє визначати ступінь зміни інтегральної площі контактних плям в КМ та визначати наявність об'ємних дефектів. Це може бути використано на практиці як метод неруйнівного контролю зношування функціональних електропровідних КМ на основі діелектричної матриці та електропровідного наповнювача.

Рекомендовано використовувати метод вимірювання термо-е.р.с. для контролю контактних явищ у процесі спікання електропровідних сумішей.

Рекомендовано використовувати зразки КМ ТРГ-ПВХП як тензорезистори, а також резистори, що придатні до роботи в умовах опромінення електронами та квантами рентгенівського випромінювання.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, постановці окремих задач при виконанні експериментів, виготовленні зразків КМ, безпосередньому проведенні експериментів, обробленні експериментальних даних, написанні, підготовці до друку та обговоренні наукових статей та тез доповідей на конференціях, автоматизації існуючого та розробці нового експериментального устаткування. Здобувачем спроектовано та сконструйовано автоматизовану установку для вимірювання температурних залежностей електроопору та термо-е.р.с. КМ, а також автоматизовані всі використовувані в роботі експериментальні установки.

В опублікованих за темою дисертації роботах здобувачеві належать наступні результати. У роботі [1] автором було проведено експеримент по вимірюванню електроопору та термо-е.р.с. зразків композитів та оброблення експериментальних даних. У роботі [2] автор брав участь у дослідженні та обробленні експериментальних даних. У роботах [3,4] безпосередньо автором було сконструйоване та автоматизоване експериментальне устаткування, проведено всі вимірювання та оброблені їх результати. У роботах [5-8] безпосередньо автором було автоматизоване експериментальне устаткування, проведено всі вимірювання, оброблено результати та проведено їх аналіз.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи та її положення були оприлюднені у вигляді доповідей на п'яти наукових конференціях: VII Всеукраїнська наукова конференція “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики” (Київ, 2002), VII Международная конференция “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий” (Обнинск, 2003), 4th International Young Scientists Conference “Problems of Optics & High Technology Material Science, SPO 2003” (Kyiv, 2003), Третья международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях:

исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (Кацивели–Понизовка, 2003), 5th International Young Scientists Conference “Problems of Optics & High Technology Material Science, SPO 2004” (Kyiv, 2004).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 8 роботах, з яких 6 статей у наукових фахових журналах; 2 – тез доповідей на конференціях.

Автор висловлює подяки професорам В. С. Копаню, Ю. М. Нізельському, доктору фіз.-мат. наук Є. П. Мамуні за консультації з наукових питань, а також інженеру-електронщику Л. В. Олійнику – з технічних.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел із 152 найменувань. Загальний обсяг становить 139 сторінок. Дисертація містить 60 рисунків та 4 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету досліджень, основні завдання, представлено методи, об’єкт та предмет досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено дані щодо їх апробації та публікацій.

Розділ 1 присвячений критичному аналізу результатів, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі по структурі, механічним властивостям та електропровідності КМ на основі полімеру та графітового наповнювача. Розглянуто механізми переносу заряду, залежність електричних та механічних властивостей таких КМ від типу наповнювача. Проаналізовано зміни властивостей КМ різного хімічного складу, обумовлені дією зовнішніх чинників: опромінення, циклічних навантажень, змін температури. В окремі підрозділи виділено описання методів отримання терморозширеного графіту (ТРГ), існуючих результатів дослідження його структури та фізичних властивостей, а також фізичних властивостей полімерних КМ з наповнювачем з ТРГ. Зазначено відмінності між КМ, де як наповнювачі використовуються терморозширений та природний графіти. Зазначено, що для дослідження контактних явищ в КМ даного класу дослідники не використовували метод термо-е.р.с. Проаналізовано літературні дані за результатами вивчення перколяційних явищ у КМ з полімерними матрицями та наповнювачами з ТРГ. Вказано на відсутність загальноприйнятих правил для дослідження КМ ТРГ-полімер, а саме: всі зразки КМ, по яким проводяться узагальнення, повинні бути виготовлені з використанням ТРГ, отриманого за однакових технологічних режимів, при одних і тих самих величинах тиску та температури, а також часу та режиму перемішування вихідних сумішей. Вказано на відсутність у літературних джерелах даних щодо механічних властивостей КМ ТРГ-полімер. Сформульовані завдання досліджень, визначені об’єкт та предмет досліджень.

Розділ 2 містить характеристики використаних матеріалів, описання способів виготовлення та методик дослідження зразків КМ ТРГ-ФП та ТРГ-ПВХП. Вихідні суміші компонентів ретельно перемішували за допомогою міксера, після чого компактували шляхом гарячого (при $T = 420 \pm 5$ К) пресування. Для дослідження впливу схильності до утворення так званих нескінченних кластерів електропровідного наповнювача в КМ, поряд з вказаними були виготовлені зразки відповідних композицій, в яких як наповнювач використовували порошок спектрально чистого графіту (СЧГ). Мікроструктури зрізів зразків КМ, фрактографічні дослідження проводили на скануючих електронних мікроскопах. Для покращення якості отримуваних знімків на досліджувані поверхні зрізу та руйнування напилювали тонкий шар золота. Вимірювання питомого електроопору (ρ), проводили на постійному струмі. При вмісті наповнювача (θ) нижчому за поріг перколяції (θ_f) – трьохзондовим методом згідно ГОСТ 6433.2–71, а при $\theta > \theta_f$ – стандартним чотирьохзондовим методом. Експериментальне устаткування дозволяло одночасно з ρ вимірювати коефіцієнт диференціальної термо-е.р.с. (α_T) зразків КМ. Деформаційні залежності напруження та електроопору досліджували на модифікованій установці ПМР-1 У4.2. Геометрія зразків відповідала ГОСТ 1497-73. Зміну площі поперечного перерізу зразків під час їх розтягування контролювали шляхом вимірювання ширини та товщини зразків за допомогою оптичного мікрометра. Для визначення впливу опромінення електронами та рентгенівськими квантами на ρ КМ ТРГ-ФП зразки опромінювали за допомогою електронного мікроскопа ЭМВ-100 АК, а також рентгенівського дифрактометра ДРОН-4. Дози опромінення визначали за величинами струму, прискорюючої напруги та часом експозиції для різних концентрацій наповнювача. Електроопір вимірювали безпосередньо після отримання зразками чергової дози опромінення. Усі вимірювання фізичних параметрів проводили з наступною їх обробкою методами математичної статистики.

У **розділі 3** наведено результати дослідження залежностей напруження (σ) від відносної деформації розтягування (ϵ) та аналізу фрактографічних особливостей руйнування зразків КМ ТРГ-ПВХП.

За низьких концентрацій ТРГ ($\theta \leq 3$ об. %) в КМ ТРГ-ПВХП, для залежностей $\sigma(\epsilon)$ на їх останніх стадіях характерне стрімке зростання σ до значень напружень руйнування при розтягу (σ_b) (рис. 1, а), що пов'язано з орієнтуванням макромолекул полімеру в напрямку дії сили розтягу. З підвищенням θ дане явище проявляється в меншій мірі. Характерним для даного концентраційного інтервалу є сталість кута нахилу кривих $\sigma(\epsilon)$ в лінійній області за різних значень θ . При цьому руйнування зразків відбувається миттєво, і на діаграмах $\sigma(\epsilon)$ не спостерігали падіння σ на останній стадії деформації, тобто в процесі критичного розкриття тріщин, що обумовлюють руйнування зразка.

*a**б*

Рис. 1. Залежності напруження σ від деформації ε для зразків КМ ТРГ-ПВХП при вмісті ТРГ (об. %) 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 6 (6), 8 (7), 12 (8), 20 (9), 30 (10), 40 (11).

При $\theta > 4$ об. % на діаграмах з'являються “полички”, що відповідають виходу σ на насичення (рис. 1, б), і передують руйнуванню зразків. Це пов'язано з відшаруванням частинок ТРГ від матриці. При цьому, критичне розкриття тріщин відбувається повільно, і на діаграмах спостерігається пониження σ на останній стадії деформації.

В області $4 < \theta < 40$ об. %, кут нахилу залежностей $\sigma(\varepsilon)$ зростає. При подальшому збільшенні θ він залишається незмінним, однак значення межі міцності при розтягу (σ_b) та деформації руйнування (ε_b) спадають зі збільшенням θ .

Концентраційні залежності ε_b та σ_b для зразків КМ ТРГ-ПВХП умовно можна поділити на три області (рис.2, а). Як показали результати електронно-мікроскопічних досліджень, в **області I**, де $\theta < 4$ об. % частинки ТРГ в КМ розміщені хаотично і не торкаються одна одної. При цьому міцність КМ визначається міцністю його матриці, що деформується пружно. Збільшення θ призводить до різкого пониження σ_b , та ε_b , що обумовлено значно нижчою пружністю, пластичністю та механічною міцністю частинок ТРГ в порівнянні з відповідними характеристиками матеріалу матриці. Зразки КМ в даній концентраційній області є ізотропними – вимірювання площі поперечного перерізу зразків під час їх розтягування показало, що коефіцієнт Пуассона однаковий у перпендикулярному і паралельному напрямках до осі, що співпадає з напрямком пресування при виготовленні зразків.

*a**б*

Рис. 2. Концентраційні залежності величин напруження руйнування при розтягу σ_b та відносної деформації розтягу ε_b зразків ТРГ-ПВХП (а) та ТРГ-ФП (б).

При $\theta \geq 4$ об. % (**область II**) частинки наповнювача починають торкатись одна одної. Проте, вони вишикувані в КМ хаотично, і між ними не існує зчеплення. Зі збільшенням θ впорядкованість розташування його частинок збільшується, між ними збільшується когезійна міцність, і, утворена з ТРГ своєрідна сітка, починає виконувати армуючі функції. Величина σ_b зростає, ε_b зменшується менш стрімко. Цей механізм працює до $\theta \approx 50$ об. %. При цьому міцність зразків КМ, як і в **області I**, обумовлена міцністю матриці, а також міцністю зв'язків наповнювач-наповнювач і наповнювач-матриця. При θ , що відповідає початку **області II**, відносні звуження матеріалу у напрямках перпендикулярному і паралельному до осі пресування зразків відрізняються, і, зі збільшенням θ , дана відмінність проявляється сильніше. У цій області

відбувається перехід від пружного до в'язко-пружного характеру деформації із зниженням пружності КМ внаслідок появи зчеплення між частинками ТРГ.

Підвищення впливу механічного зчеплення частинок ТРГ на міцність КМ при $\theta > 50$ об. % (*область III*) відбувається внаслідок суттєвого зменшення товщини прошарків ПВХП між частинками ТРГ. Воно характеризує перехід від в'язко-пружного характеру деформації до низькопластичного. При цьому площа перерізу зразків під час деформації залишається майже незмінною як у паралельному, так і в перпендикулярному напрямках до осі пресування зразків при їх виготовленні. Збільшення θ в *області III* призводить до зменшення значень як ϵ_b , так і σ_b , оскільки міцність матеріалу в цій області визначається вже суто зчепленням частинок ТРГ між собою.

Для КМ ТРГ-ФП збільшення θ приводить до збільшення ϵ_b (рис. 2, б) за рахунок переходу від крихкого характеру деформації, характерного для ФП (при використаній технології виготовлення зразків КМ) до низькопластичного, характерного для ТРГ. В деякому наближенні концентраційна залежність σ_b , що була описана для КМ ТРГ-ПВХП, характерна також і для КМ ТРГ-ФП (рис. 2, б). Але є відмінності, що обумовлені крихкістю матриці та порівняно низькою адгезійною міцністю між матрицею та наповнювачем. Зазначені відмінності полягають в тому, що межі концентраційних областей зсунуті у бік більших значень θ , а в *області II*, де основний внесок у міцність КМ дає адгезія між матрицею та наповнювачем, не спостерігали суттєвого підвищення значень σ_b .

Виходячи з аналізу фрактографічних досліджень, руйнування зразків КМ ТРГ-ПВХП відбувається як внаслідок відшарування полімерної матриці від частинок ТРГ, що орієнтовані перпендикулярно напрямку розтягування так і безпосередньо по частинкам, що орієнтовані вздовж напрямку розтягування.

При $\theta > 8$ об. % для зразків КМ ТРГ-ПВХП в окремих випадках спостерігали появу максимумів, аналогічних зубам плинності для металів (рис. 3), що можна пояснити в рамках наступної моделі. В даній концентраційній області міцність матеріалу обумовлена як адгезійною міцністю зв'язків матриця-наповнювач, так і міцністю зв'язків матриці. При формуванні зразків КМ черв'якоподібні частинки ТРГ розколюються по площинах зсуву, після чого в даному інтервалі θ (*області II, III*) вони здатні утворювати області з паралельним їх вишиковуванням. При цьому в найбільш продеформованих областях зразків можливі два крайні випадки орієнтації частинок: паралельно осі розтягу і перпендикулярно їй. У першому випадку міцність матеріалу вища за рахунок його армування частинками ТРГ. При збільшенні σ , при деякому критичному його значенні, настає момент, коли у вказаних областях частинки наповнювача починають відшаровуватись від полімерної матриці, ковзаючи одна по одній (вершина зуба), при цьому додатковий внесок у міцність матеріалу надає фактор, обумовлений силою тертя спокою між

частинками ТРГ. Подальша деформація призводить до зменшення напруження. У другому випадку міцність зчеплення частинок нижча, ніж у першому. Основний внесок у міцність КМ дає полімерна матриця, можливість ковзання частинок ТРГ відсутня, і, як наслідок, зуб плинності не виникає. Таким чином, величина зубу плинності залежить від розміру областей паралельного вишиковування частинок.

Отже, використання ТРГ як армуючого наповнювача ПВХП та ФП в інтервалі досліджуваних температур та концентрацій не призводить до підвищення напружень їх руйнування при розтягуванні. Міцність зчеплення частинок ТРГ є сумірною з їх власною міцністю. Додавання полімеру між частинками ТРГ покращує міцність компактованих зразків ТРГ.

Рис. 3. Фрагменти залежностей напруження σ від деформації ε для зразків КМ ТРГ-ПВХП з вмістом ТРГ 12 об. %: без появи зуба плинності (1), з невеликим зубом плинності (2), з яскраво вираженим зубом плинності (3).

Розділ 4 присвячений дослідженню електрофізичних властивостей розглядуваних КМ, а саме – концентраційних залежностей ρ та α_T , дослідженню впливу на них механічних напружень, термо-циклювання, електронного та рентгенівського опромінювань.

Дослідження концентраційних залежностей ρ КМ (рис. 4, а) показало, що за низьких значень θ провідність КМ низька і обумовлена поляризацією полімерної матриці. З підвищенням θ до 15 об. % ρ КМ ТРГ-ФП та ТРГ-ПВХП стрибкоподібно зменшується, а при подальшому збільшенні θ падіння ρ відбувається більш плавно. Дещо інший характер поведінки ρ проявляє КМ СЧГ-ПВХП: значення його ρ є більш високими в порівнянні зі значеннями ρ для КМ з наповнювачем з ТРГ. Кожна з кривих змінює свою форму від опуклої до ввігнутої. Точки переходу, що відповідають порогам перколяції (θ_f) для відповідних композиційних систем мають наступні значення: $\theta_f = (4,1 \pm 0,2)$ об. % для КМ ТРГ-ПВХП, $\theta_f = (37,0 \pm 0,8)$ об. % для КМ СЧГ-ПВХП, $\theta_f = (4,9 \pm 0,2)$ об. % для КМ ТРГ-ФП.

Аналітично залежності $\rho(\theta)$ при $\theta > \theta_f$ можна описати у наближенні задачі зв'язків теорії перколяції:

$$\rho_{KM}(\theta) = \rho_H (\theta - \theta_f)^{-t}, \quad (1)$$

де ρ_{KM} – питомий електроопір КМ, ρ_H – питомий електроопір наповнювача, скомпактованого при відповідних умовах, θ_f – поріг перколяції, t – критичний індекс. Порівняння експериментальних і модельних залежностей показує, що КМ з наповнювачем з ТРГ в цілому відповідають моделі тривимірної електропровідної сітки з блокованими вузлами ($t = 1,7$). Для КМ з наповнювачем з

СЧГ $t = 3$. Відмінність між значеннями t для КМ з різними наповнювачами (ТРГ, СЧГ) можна пояснити різною їх здатністю до кластероутворення.

Таким чином, для досліджуваних КМ, при $\theta > \theta_f$, тип полімерної матриці (ФП, ПВХП) не впливає суттєвим чином на значення ρ , проте від нього залежать значення θ_f .

Для всіх досліджуваних КМ при значеннях θ , дещо більших θ_f , відбувається спад α_T з підвищенням θ (рис. 4, б). При подальшому підвищенні θ залежності $\alpha_T(\theta)$ КМ набувають майже лінійного характеру, при чому для КМ ТРГ-ФП та СЧГ-ПВХП α_T спадає із збільшенням θ , а для КМ ТРГ-ПВХП – зростає.

а

б

Рис. 4. Концентраційні залежності питомого електроопору ρ (а) та термо-е.р.с. α_T (б) для зразків КМ ТРГ-ФП (1), ТРГ-ПВХП (2), СЧГ-ПВХП (3); значення модельного розрахунку ρ при $t = 1,7$ (4), $t = 3$ (5).

Згідно результатів електронно-мікроскопічних досліджень, при $\theta = \theta_f$, частинки ТРГ починають торкатись одна одної, однак перенос заряду виникає лише під дією електричного поля (тепловий градієнт переносу заряду не сприяє). Тому можна припустити, що при даних концентраціях між частинками існує тонкий прошарок полімерної матриці. При дещо більших концентраціях, що дорівнюють величині θ_f' між частинками з'являються безпосередні електричні контакти, і перенос заряду починає відбуватись не лише при прикладанні електричного поля, але і внаслідок дії теплового градієнту. Розміри контактних плям між окремими частинками наповнювача в КМ є сумірними з довжиною вільного пробігу електронів. Тому, при значеннях $\theta_f' \leq \theta \leq 20$ об. % для КМ з наповнювачем з ТРГ і $\theta_f' \leq \theta \leq 50$ об. % для КМ з наповнювачем з СЧГ, внесок розмірного ефекту є більш суттєвим, ніж при $\theta > 20$ об. % і $\theta > 50$ об. %, відповідно. Тому характер поведінки α_T з підвищенням θ , в концентраційних областях, що розділені точками $\theta = 20$ об. % для КМ з наповнювачем з ТРГ і $\theta = 50$ об. % для КМ з наповнювачем з СЧГ є різним. Ймовірно, що зростання α_T з підвищенням θ для КМ ТРГ-ПВХП пов'язано з хімічною взаємодією залишків сірчаної кислоти, наявними у ТРГ, з цинковими солями, наявними в ПВХП з наступною дисоціацією утвореного продукту, в результаті якої виникають позитивно заряджені іони. Це робить значення α_T для КМ ТРГ-ПВХП нижчими, ніж відповідні значення α_T для КМ ТРГ-ФП та СЧГ-ПВХП при певних значеннях θ . З підвищенням θ концентрація і рухливість позитивно заряджених іонів змінюється, тому α_T для даного КМ зростає.

Опромінення електронами дозою $1 \cdot 10^4$ Гр показало, що швидкість зміни електроопору (v_ρ) для компактних зразків з ТРГ на порядок перевищує v_ρ для КМ. Це підтверджує модельні уявлення про те, що електроопір КМ ТРГ-полімер для $\theta_f \leq \theta \leq \theta_f'$ контролюється переважно

зазорами між частинками ТРГ. Із збільшенням концентрації ТРГ до рівня $\theta > \theta_f'$, ν_p збільшується, оскільки роль зазорів між частинками у формуванні електроопору зменшується – струм починає текти по нескінченному кластеру, утвореному частинками наповнювача. При опроміненні рентгенівськими квантами ν_p на порядок менше, ніж при опроміненні електронами. Це обумовлено малим, у порівнянні з електронами, коефіцієнтом поглинання рентгенівського випромінювання. Нечутливість КМ до дії опромінення вказує на доцільність виготовлення стабільних до опромінення резисторів з перколяційних КМ, компонентами яких є діелектрична і електропровідна складові. Концентрацію електропровідної компоненти необхідно вибирати з розрахунку $\theta_f \leq \theta \leq \theta_f'$.

Дослідження ρ сумішей порошків ТРГ та ФП, що знаходяться в циліндричній прес-формі, в залежності від величини тиску (P) показало, що з підвищенням P спостерігається стрибкоподібне зменшення ρ . Величина і швидкість зменшення ρ пропорційні θ . При збільшенні P величина α_T суміші зменшується за логарифмічною залежністю, яка має вигляд

$$\ln \frac{\alpha_T}{\alpha^1} = k \sqrt{\frac{P}{P^1}} + c, \quad (2)$$

де k і c – параметри, α^1 і P^1 – одиничні значення термо-е.р.с. та тиску, відповідно.

В межах такого наближення ймовірно припустити, що для досліджених КМ на основі ТРГ суттєвий внесок у формування термо-е.р.с. дає *розмірний ефект*: на початкових стадіях стиснення суміші протікання струму обумовлене переносом носіїв заряду по окремих “гілках” (паралельно орієнтованих площинах, сукупність яких являє собою морфологія частинок ТРГ), геометричні розміри яких є сумірними з довжиною вільного пробігу λ носіїв заряду. В рамках наближення моделі вільних електронів при $\gamma \ll 1$ справедливим є вираз, отриманий Чопрою:

$$\alpha_T^d = \alpha_T \left(1 - \frac{2 \ln \gamma - 1.42}{3 \ln \gamma - 0.42} \right), \quad (3)$$

де γ – відношення ширини “гілки” до довжини вільного пробігу електронів, α_T^d – термо-е.р.с., що обумовлена дією розмірного ефекту. За допомогою рівняння (3) легко пояснити нелінійне спадання α_T з підвищенням θ в області низьких його значень.

Для описання зміни ρ під час стиснення сумішей електропровідних порошків використано теорію електричних контактів Хольма, що дає наступні вирази: при $r \ll \lambda$:

$$\rho \sim R_{Cont}(r) \sim \alpha \left(1 + \frac{r^3}{r_0^3} \right)^{-\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

при $r \gg \lambda$:

$$\rho \sim R_{Cont}(r) \sim \alpha \left(1 + \frac{r^3}{r_0^3} \right)^{-\frac{1}{3}}; \quad (5)$$

де R_{Cont} – опір одиничного контакту, α – параметр, r – радіус контактної плями, r_0 – початковий (до початку дії зовнішнього навантаження) радіус контактної плями.

Результати дослідження залежностей $\rho(\epsilon)$ показали, що ρ зразків КМ ТРГ-ПВХП практично лінійно залежить від деформації (рис. 5, а). При $\theta = 4$ об. % після вже невеликого розтягування ($\epsilon \approx 10$ %) зразків, їх ρ стрибкоподібно росте до значень, притаманних для полімера, а при скороченні зразка (пружній післядії) значення ρ стрибкоподібно повертається до попередніх значень. При $\theta \sim 6$ об. % в області високих деформацій кут нахилу залежності $\rho(\epsilon)$ зростає і стає рівним значенням відповідного кута для зразків з більш нижчим θ . При $\theta > 7$ об. % лінійність залежності $\rho(\epsilon)$ відновлюється, однак кут нахилу зменшується.

При $6 < \theta < 20$ об. % α_T нелінійно знижується з деформацією (рис. 5, б), причому, при збільшенні θ спадання α_T проявляється слабше. При $\theta > 20$ об. % зміну α_T при розтягуванні зразків не спостерігали. При $\theta \sim 6$ об. % в області високих деформацій спостерігали стрибкоподібне зменшення α_T до нуля. При скороченні зразків (пружній післядії) значення α_T повертались до своїх попередніх величин.

а

б

Рис. 5. Деформаційні залежності питомого електроопору ρ (а) та термо-е.р.с. α_T (б) для зразків КМ ТРГ-ПВХП з вмістом ТРГ (об. %) 4 (1), 6 (2), 8 (3), 12 (4), 20 (5), 40 (6), 60 (7).

Дослідження морфології низьконаповнених зразків на різних деформаційних стадіях показало, що під час деформування відбувається деформація частинок ТРГ по площинах відколу. Одночасно частинки стискаються в напрямку, перпендикулярному до напрямку розтягування. Це призводить до збільшення сумарної площі електроконтактних плям, а, отже, і кількості “тілок”, задіяних у перенесенні заряду, що, в свою чергу, призводить до пониження α_T . Одночасно з цим відбувається зростання об’єму пор та кількості мікротріщин в матеріалі, внаслідок чого ρ зростає.

Оскільки, при $\theta > 40$ об. % поперечного звуження зразків КМ при їх розтягуванні майже не спостерігали, то це, ймовірно, обумовлює відсутність деформаційного ущільнення частинок ТРГ в КМ. Враховуючи те, що при $\theta > 50$ об. % деформація відбувається внаслідок взаємного ковзання частинок ТРГ, а сумарна площа контактних плям залишається сталою, підвищення ρ за цих умов відбувається внаслідок утворення та еволюції пор та мікротріщин.

З метою встановлення межі деформації, до якої ρ змінюється зворотно (ϵ_{rR}), були проведені експерименти з вимірювання ρ при циклічному навантаженні зразків. Дослідження показало, що ϵ_{rR} спадає з підвищенням θ , а при $\theta > 20$ об. % $\epsilon_{rR} = 0$. Отже, для виготовлення тензорезисторів придатні зразки КМ ТРГ-ПВХП з $\theta \leq 20$ об. %.

Характерно, що зміни ρ при стисненні зразків КМ ТРГ-ПВХП з різним вмістом наповнювача без прес-форми неоднозначні. Електроопір може як зростати, так і спадати, а в окремих випадках залишатись незмінним. Для зразків з $\theta \leq 20$ об. % відбувається зростання α_T , причому за низьких θ зростання відбувається більш стрімко з наступним виходом на насичення. Зі збільшенням θ швидкість зростання зменшується, залежність набуває лінійного характеру. При $\theta > 20$ об. % α_T не змінюється при стисненні зразків КМ. Це свідчить про те, що в процесі стиснення зразків КМ відбувається ковзання частинок наповнювача з одночасним збільшенням середньої величини зазору між ними. В той самий час може відбуватись зменшення розміру пор та зміна їхньої форми, внаслідок чого ρ понижується.

В діапазоні $82 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$ величина ρ зразків досліджуваних КМ зі збільшенням температури спадає (рис. 6). При $T > 330 \text{ K}$ характер залежностей $\rho(T)$ для КМ ТРГ-ПВХП при $\theta < 50$ об. % та СЧГ-ПВХП за будь-яких значеннях θ змінюється: ρ починає зростати. Для КМ ТРГ-ФП зміна форми залежностей практично не проявляється в досліджених концентраційних областях.

В результаті термоциклювання зразків КМ їх ρ збільшується, не змінюючи характеру залежності від температури (рис. 7), і, після деякої кількості циклів n , виходить на насичення.

З підвищенням температури спостерігали зростання величини α_T , з наступним зниженням (рис. 8). В результаті термоциклювання зразків, характер залежностей $\alpha_T(T)$ КМ ТРГ-ФП практично не змінюється. Невеликі їх зміни для КМ з матрицею з ПВХП полягали в незначному зростанні висоти максимуму, що припинялось після деякої кількості циклів N . При цьому, мінімальна кількість циклів n , що необхідна для виходу на насичення значень ρ є більшою, ніж мінімальна кількість циклів N , що необхідна для виходу на насичення значень α_T .

a

б

в

Рис. 6. Температурні залежності питомого електроопору ρ зразків КМ ТРГ-ПВХП (*a*), ТРГ-ФП (*б*), СЧГ-ПВХП (*в*) при вмісті наповнювача (об. %) 8 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6), 50 (7), 60 (8), 70 (9), 75 (10).

Рис. 7. Температурні залежності питомого електроопору ρ зразків КМ ТРГ-ПВХП при вмісті наповнювача 50 об. % на різних етапах термо-циклювання.

Дослідження мікроструктури зразків КМ ТРГ-ПВХП показало, що при $\theta \leq 12$ об. % у процесі термо-циклювання збільшується середня величина зазорів між частинками

наповнювача. При $\theta > 12$ об. % середня величина зазорів між частинками наповнювача не змінюється. В той самий час в зразках з $\theta_f \leq \theta < 100$ об. % збільшується сумарний об'єм пор та

мікротріщин. В зразках КМ СЧГ-ПВХП при $\theta_f \leq \theta \leq 75$ об. % в результаті термо-циклювання збільшується середня величина зазорів між частинками наповнювача.

Розглянуті зміни ρ КМ пояснено в рамках наступної моделі. Основними параметрами, що визначають електроопір КМ є електроопір графіту R_{Carb} , контактний електроопір між окремими його частинками R_{Cont} , а також електроопір, що обумовлений наявністю в КМ пор та тріщин R_{Def} . Зміни R_{Cont} під впливом механічного навантаження та теплового розширення полімерної матриці можна описати спираючись на теорію електричних контактів Хольма. В процесі виготовлення зразків КМ з наповнювачем з ТРГ, частинки останнього, зсовуючись по площинах ковзання утворюють так звані луски, які в полімерній матриці утворюють певну кластерну структуру. На відміну від цього, КМ з наповнювачем з СЧГ являє собою сукупність куль, що поміщені в полімерну матрицю. КМ *ТРГ-полімер* у порівнянні з КМ *СЧГ-полімер* характеризуються кращою механічною міцністю, що обумовлено порівняно більшою площею контактів між окремими частинками наповнювача при однаковій концентрації ТРГ і СЧГ. З цієї причини КМ з наповнювачем з ТРГ характеризується меншим R_{Cont} .

a

б

в

Рис. 8. Температурні залежності термо-е.р.с. α_T зразків КМ ТРГ-ПВХП (*a*), ТРГ-ФП (*б*), СЧГ-ПВХП (*в*) при вмісті наповнювача (об. %) 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 75 (9), 100 (10).

Оскільки полімер має більш високий коефіцієнт термічного розширення, ніж графіт, то в процесі нагрівання полімерна матриця, розширюючись, розсуває та деформує частинки графіту, що призводить до незворотного зростання R_{Cont} . В той самий час R_{Carb} , за рахунок електрофізичних властивостей графіту, знижується. При $T < 330$ К в матеріалі превалює R_{Carb} , у зв'язку з чим ρ знижується. При $T \geq 330$ К превалює R_{Cont} , що призводить до нелінійного підвищення ρ . Однак, при збільшенні θ в КМ ТРГ-ПВХП збільшується вклад в міцність матеріалу когезійних зв'язків *наповнювач-наповнювач*. Тому, при $\theta > 12$ об. % пружної енергії розширення матриці стає недостатньо для деформування частинок ТРГ. Натомість в матеріалі існують певні області з порівняно меншим ступенем перекриття частинок між собою. Це призводить до локалізації в цих областях пор та тріщин, що, в свою чергу, призводить до зростання R_{Def} . При повторних циклах нагрівання-охолодження настає момент, коли пружної енергії розширення полімеру вже недостатньо для подальшої деформації частинок графіту та розширення пор і тріщин. Це призводить до зниження зростання ρ з кожним наступним циклом і виходу залежностей $\rho(T)$ на насичення.

Таким чином, виходячи із співставлення температурних залежностей ρ та α_T для КМ СЧГ-ПВХП та ТРГ-ПВХП з $\theta_f \leq \theta \leq 12$ об. % при термоцикуванні, випливає, що збільшення ρ в результаті їх нагрівання в області $T > 330$ К можливе за рахунок зменшення сумарної площі контактних плям. При більш високих значеннях θ зростання електроопору обумовлене еволюцією пор та тріщин в матеріалі.

Отже, на підставі викладеного в розділі 4, випливає, що метод термо-е.р.с. є придатним для контролю контактних явищ в КМ. В області концентрацій наповнювача θ , близьких до порогу перколяції, де протікання електричного струму обумовлено тунелюванням носіїв заряду через прошарки діелектрика, можливе практичне використання КМ як резисторів, придатних до роботи в умовах підвищеної радіації. Використання досліджуваних КМ як тензодатчиків доцільне лише на початкових етапах деформації.

ВИСНОВКИ

1. Зміни структурного стану композиційних матеріалів (КМ) терморозширений графіт (ТРГ)-полівінілхлоридний пластизол (ПВХП) та ТРГ-фторопласт (ФП), при зміні вмісту ТРГ (θ), обумовлюють границю їхньої міцності при розтягуванні (σ_b), яка визначається переходом від внеску в міцність КМ міцності *матриці* (при $0 < \theta < 4$ об. %), адгезійних зв'язків *наповнювач-матриця* і когезійних зв'язків *наповнювач-наповнювач* (при $4 \leq \theta \leq 50$ об. %) та лише когезійних зв'язків *наповнювач-наповнювач* (при $50 < \theta \leq 100$ об. %). Руйнування зразків КМ ТРГ-ПВХП відбувається як безпосередньо по частинкам ТРГ, так і по когезійних зв'язках ТРГ-ТРГ, що свідчить про те, що когезійна міцність є сумірною з власною міцністю частинок.

2. Концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) КМ ТРГ-ПВХП і ТРГ-ФП в рамках теорії перколяції відповідають моделі тривимірної електропровідної сітки з блокованими вузлами. Залежності $\rho(\theta)$ даних КМ є подібними і узгоджуються з теоретично розрахованими залежностями в рамках вказаної моделі при значенні критичного індексу $t = 1,7$. Пороги перколяції, визначені за концентраційними залежностями ρ складають: для КМ ТРГ-ФП $\theta_f = (4,9 \pm 0,1)$ об. %, для КМ ТРГ-ПВХП $\theta_f = (4,1 \pm 0,2)$ об. %.

3. Пороги перколяції, визначені за концентраційними залежностями термо-е.р.с. (θ_f') мають більші значення ніж ті, що визначені за концентраційними залежностями ρ : для КМ ТРГ-ФП $\theta_f' = (6,9 \pm 0,3)$ об. %, для КМ ТРГ-ПВХП $\theta_f' = (6,0 \pm 0,3)$ об. %. В концентраційній області $\theta_f \leq \theta < \theta_f'$ електропровідність обумовлена тунелюванням носіїв заряду через прошарки полімеру між окремими частинками ТРГ. Відмінність значень θ_f і θ_f' можна пояснити недостатнім рівнем енергії носіїв заряду у випадку їх руху під дією градієнта температури для подолання потенціального бар'єра, який створює діелектричний прошарок.

4. В процесі “старіння” зразків КМ ТРГ-ПВХП в результаті термоциклювання, зміна характеристик їх електрофізичних властивостей при $\theta < 12$ об. % обумовлена зменшенням інтегральної площі контактних плям, а при $\theta > 12$ об. % – еволюцією пор та тріщин.

5. Зростання ρ зразків КМ ТРГ-ПВХП при $\theta_f \leq \theta \leq 100$ % з одночасним зменшенням термо-е.р.с. при розтягуванні відбувається за рахунок ущільнення частинок ТРГ внаслідок суттєвого звуження зразків в напрямку, перпендикулярному дії сили розтягу (утворення шийки) з одночасним збільшенням об’єму пор, зміни їх форми та кількості тріщин у зразку. При $\theta > 40$ об. % ущільнення частинок при розтягуванні не відбувається. Явище зростання опору з деформацією розтягу дає змогу практичного використання КМ як тензорезисторів.

6. При стисненні електропровідних сумішей порошків ТРГ та ФП термо-е.р.с. і ρ понижуються, що дозволяє використовувати метод термо-е.р.с. для контролю процесів спікання електропровідних порошків.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ РОБІТ

1. Рево С. Л., Караман Д. Ю., Шевченко І. П., Іваненко К. О., Семенцов Ю. І. Електроопір та термо-ЕРС композиційного матеріалу терморозширений графіт–фторопласт // Наукові записки НПУ ім. Драгоманова. Фіз.-мат. науки. – К.: НПУ, 2002. – № 3. – С. 169 – 174.

2. Караман Д. Ю., Копань В. С., Рево С. Л., Хуторянська Н. В. Вплив опромінення на електроопір композиційного матеріалу графіт – фторопласт. // Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки. – 2004. – № 4. – С. 547 – 550.

3. Караман Д. Ю., Рево С. Л. Влияние термоциклирования на электро-сопротивление композиционных материалов терморасширенный графит – полимер. // Металлофиз. новейшие технол. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 519 – 526.

4. Караман Д. Ю., Рево С. Л. Влияние термоциклирования на термо-ЭДС композиционных материалов терморасширенный графит – полимер. // Металлофиз. новейшие технол. – 2005. – Т. 27, № 4. – С. 833 – 840.

5. Karaman D. Yu., Kopan V. S., Revo S. L. Strain effect on electrical resistivity of thermoexpanded graphite / polyvinylchloride plastisol composite // Func. Mat. – 2005. – Vol. 12, N 3. – P. 507 – 511.

6. Караман Д. Ю., Рево С. Л. Механічні властивості композиційних матеріалів терморозширений графіт – полімер. // Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки. – 2005. – № 2. – С. 408 – 414.

7. Караман Д. Ю., Копань В. С., Рево С. Л. Применение метода термо-ЭДС для анализа качества порошковых материалов // Тез. докл. на VII междунар. конф. “Структурные основы

модификации материалов методами нетрадиционных технологий” (МНТ – VII). – Обнинск (РФ): ОИАТЭ, 2003. – С. 142 – 143.

8. Revo S. L., Kopan V. S., **Karaman D. Yu.** Electroresistance and Thermo-e.d.p. of Deformable Composite Materials Polymer – Thermo Expanded Graphite. // Sci. works of 4th International Young Scientists Conf. “Problems of Optics and High Technology Material Science” (SPO 2003), Kiev (Ukraine), 2003. – P. 124.

АНОТАЦІЯ

Караман Д. Ю. Електроопір, термо-е.р.с. та механічні властивості композитів на базі терморозширеного графіту, фторопласту та ПВХ-пластизолу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2006.

У роботі наведено результати експериментальних досліджень зв'язку морфології з механічними (межа міцності, гранична деформація) та електрофізичними (електроопір, термо-е.р.с.) властивостями композиційних матеріалів (КМ) терморозширений графіт (ТРГ) -полімер, де як полімер використані полівінілхлоридний пластизоль та фторопласт-3. Виявлено, що провідність КМ в рамках теорії перколяції відповідає моделі тривимірної електропровідної сітки з блокованими вузлами. Для одного й того самого КМ пороги перколяції для електроопору є меншими за відповідні значення для термо-е.р.с. Доведено, що в концентраційній області між порогамі перколяції для електроопору і термо-е.р.с. електропровідність обумовлена тунелюванням носіїв заряду через прошарок полімеру між окремими частинками ТРГ. Відмінність значень порогів перколяції пояснено недостатнім рівнем енергії носіїв заряду у випадку їх руху під дією градієнта температури для подолання потенціального бар'єра, який створює діелектричний прошарок. Описано процеси, що протікають в КМ при дії на них температури та механічних навантажень. Розроблено рекомендації щодо використання КМ як резисторів, стійких до впливу опромінення електронами та рентгенівськими квантами та тензодатчиків. Запропоновано використання методу термо-е.р.с. для контролю процесів спікання електропровідних сумішей порошків в процесі їх компактування, а також для контролю пористості зразків монолітних КМ.

Ключові слова: композиційні матеріали, терморозширений графіт, фторопласт, полівінілхлоридний пластизоль, електроопір, термо-е.р.с., деформація, руйнування, опромінення, термоциклування.

АННОТАЦИЯ

Караман Д. Ю. Электросопротивление, термо-э.д.с. и механические свойства композитов на базе терморасширенного графита, фторопласта и ПВХ-пластизоля. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2006.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию взаимосвязи структуры, механических и электрофизических свойств композиционных материалов (КМ) терморасширенный графит (ТРГ)-полимер, где в качестве полимера использованы поливинилхлоридный пластизол (ПВХП) и фторопласт-3 марки В (ФП).

На основе анализа диаграмм растяжения, электронно-микроскопических исследований срезов и поверхностей разрушения образцов КМ установлено, что влияние наполнения полимера ТРГ на механические свойства КМ обусловлено переходом от вклада в прочность КМ адгезионных связей наполнитель-матрица до когезионных – наполнитель-наполнитель. Разрушение КМ происходит как непосредственно по частицам ТРГ, так и по когезионным связям ТРГ-ТРГ, что свидетельствует о том, что когезионная прочность соизмерима с собственной прочностью частиц.

Показано, что в рамках теории перколяции исследуемые КМ могут быть описаны в рамках модели трехмерной электропроводящей сетки с заблокированными узлами. Пороги перколяции (θ_f): для КМ ТРГ-ПВХП ~ 4 об. %, для КМ ТРГ-ФП ~ 5 об. %. Критический индекс $t=1,7$. При этом для термо-э.д.с. характерны собственные значения порогов перколяции (θ_f'): для КМ ТРГ-ПВХП ~ 6 об. %, для КМ ТРГ-ФП ~ 7 об. %. Опираясь на результаты исследования зависимостей сопротивления КМ от дозы облучения электронами и рентгеновскими квантами, доказано, что в области $\theta_f \leq \theta < \theta_f'$ электропроводимость обусловлена туннелированием носителей заряда через диэлектрические прослойки между отдельными частицами ТРГ. Различие значений θ_f и θ_f' , вероятно, обусловлено недостаточным уровнем энергии носителей заряда, в случае их движения под действием градиента температуры, для преодоления потенциального барьера, который образуют диэлектрические прослойки. Даны рекомендации по использованию КМ с $\theta_f \leq \theta < \theta$ в качестве резисторов, применимых в условиях повышенной радиации.

На основании исследования корреляции электросопротивления и термо-э.д.с., с одновременным изучением изменения морфологии образцов КМ ТРГ-ПВХП при их растяжении, установлено, что в процессе деформации, при $\theta_f < \theta < 40$ об. % происходит уплотнение частиц ТРГ в результате уменьшения площади поперечного сечения с одновременным увеличением объема пор и изменением их формы в образце. При $\theta \geq 40$ об. % уплотнения частиц не

происходит. Даны рекомендации по применению образцов КМ ТРГ-ПВХП в качестве высокочувствительных тензорезисторов. Экспериментально установлено, что в процессе “старения” образцов КМ ТРГ-ПВХП в результате термоциклирования, изменение их электрофизических свойств обусловлено уменьшением интегральной площади контактных пятен при $\theta < 12$ об. %, а при $\theta > 12$ об. % – эволюцией пор и трещин.

Показано, что при сжатии электропроводящей смеси порошков ТРГ и ФП их термо-э.д.с. и электросопротивление понижаются. При этом, изменение электросопротивления описано в рамках теории электрических контактов Хольма, термо-э.д.с. – в приближении модели свободных электронов. Разработаны рекомендации по применению метода термо-э.д.с. для контроля спекания электропроводящих порошков в процессе их компактирования.

Ключевые слова: композиционные материалы, терморасширенный графит, фторопласт, поливинилхлоридный пластизол, электросопротивление, термо-э.д.с., деформация, разрушение, облучение, термоциклирование.

ABSTRACT

Karaman D. Yu. Resistivity, thermopower and mechanical properties of composite materials on the base of thermally expanded graphite, fluoroplastic and PVH-plastisol. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Science in Physics and Mathematics on specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Taras Shevchenko Kyiv National University. – Kyiv, 2006.

The thesis presents the results of investigation of the correlation between morphology, mechanical and electrophysical properties of composite materials (CMs) on the base of thermally expanded graphite (TEG) – polymer. The breaking point and ultimate strain have been investigated as mechanical properties, and resistivity and thermopower – as electrophysical properties. Polyvinylchloride plastisol and fluoroplastic-3 have been used as polymer matrix. It has been revealed that within the framework of percolation theory the conductivity of the CMs conforms to the model of 3D conductivity net with blocked sites. For the same CM the percolation threshold for electrical resistivity is lower than for thermopower. It is demonstrated that conductivity in the concentration range between the thresholds is caused by the tunneling of charge carriers. The distinction between the threshold volumes is explained by the deficient level of energy of charge carriers when these move under temperature gradient to overcome the potential barrier which is formed by the dielectric layer between the TEG particles. Processes in the CMs under the influence of temperature and mechanical tension have been investigated. Recommendations for using the CMs as strain gauges and resistors stable to irradiation by electrons and X-Ray quanta are elaborated. It is offered to use the method of thermopower measure to control the processes of agglomeration of electrical conductivity powder blends and porosity of monolite specimens.

Keywords: Composite materials, Thermally expanded graphite, Fluoroplastic, Polyvinylchloride plastisol, resistivity, thermopower, deformation, break, irradiation, thermocycling.