

## ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ОБ'ЄМНИХ ЗМІН ПРИ ПОЛІМОРФНИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ КРЕМНЕЗЕМУ ДЛЯ ЗМІНИ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

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

*Обґрунтовано можливість реалізації температурного коефіцієнта опору (ТКО) для композицій з керамічною жорсткою матрицею, вуглецевим наповнювачем та вмістом кварцового наповнювача до 60 % по масі. Розглядаються зміни об'єму кристалічного кремнезему внаслідок його поліморфних перетворень з позиції впливу на електропровідну фазу композиту шляхом її деформації та зміни концентрації електропровідної фази. Визначаються оптимальні умови виготовлення для максимізації чутливості резистивних властивостей до зміни температури.*

**Постановка проблеми.** Значна (в 4–8 разів) зміна електричного опору композиційних матеріалів під дією зовнішніх факторів (температури, вологи, зміни напружено-деформованого стану) має широке застосування в промисловості для вимірювання та моніторингу тиску, температури, використання як саморегульованих нагрівних систем, розробки систем протипожежної безпеки та як термісторів [1]. Значна стрибкоподібна зміна електричного опору залежно від зміни температури найчастіше в літературі [2, 3, 4] називається температурним коефіцієнтом опору (ТКО). Здебільшого ТКО реалізують в гетерофазних системах «провідник-діелектрик» з концентрацією провідної фази близькою до граничної для переходу від непровідного стану в провідний. Механізм зміни резистивних властивостей найчастіше пов'язаний з такими процесами: руйнування одних та утворення інших електропровідних шляхів між електропровідними агломератами; деформацією електропровідної фази; зміною концентрації електропровідної фази та зміною співвідношення розмірів частинок провідник / діелектрик [1]. Реалізувати механізм ТКО можна нагріванням як від зовнішніх джерел, так і Джоулевою теплою за умови використання матриці та електропровідного наповнювача з суттєвою різницею температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). З іншої сторони суттєвий ТКЛР матриці може негативно вплинути на механічні властивості композиту, ускладнити експлуатацію чи призвести до необоротних змін матриці матеріалу. В зв'язку з цим в останній час актуальним є розробка багатофазних композитів, де поряд з матрицею, електропровідним наповнювачем утворюється або вводиться нова, додаткова фаза, в якій розташовуються електропровідні агломерати та яка має суттєво інший ТКЛР порівняно з електропровідним наповнювачем [1]. В даній роботі обґрунтовується розробка електропровідних графіт / керамічних композиційних матеріалів з ТКО, де як додаткової фази зі значним ТКЛР пропонується кристалічний кремнезем.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** В роботі [6] представлені результати дослідження електропровідних графіт-керамічні композиційних матеріалів, які мають низхідну залежність питомого електричного опору зі збільшенням температури, тобто спостерігається негативний температурний коефіцієнт опору (НТКО).

Як сировинний матеріал використовувався термічно розширений графіт (ТРГ) з насипною густиною ~20 гр/л та каолін сухого збагачення марки П-1 Глухівецького гірничо-збагачувального комбінату, в якому вміст кварцового піску становить близько 1 %. Варто зазначити, що в природному стані, залежно від родовища, каолінові глини можуть містити до 40 % кварцового піску [10].

З аналізу даних графічних залежностей можна зробити наступні висновки:

1. найбільшу зміну питомого електричного опору мають зразки, що при інших рівних умовах сформовані найменшим тиском пресування (в даному випадку 75МПа);

2. збільшення концентрації (мас.) графіту з 7,4 % до 16,7 % значно знижує питомий електричний опір проте значно знижує НТКО.

Перший висновок добре узгоджується з даними роботи [1]. Адже графіт-керамічні композити в процесі формування пресуванням спочатку відбувається зближення частинок ТРГ та інших включень між собою та утворення шаруватої структури, за цим наступає пластична і пружна деформація частинок з подальшим вдавлюванням твердіших включень в м'які.

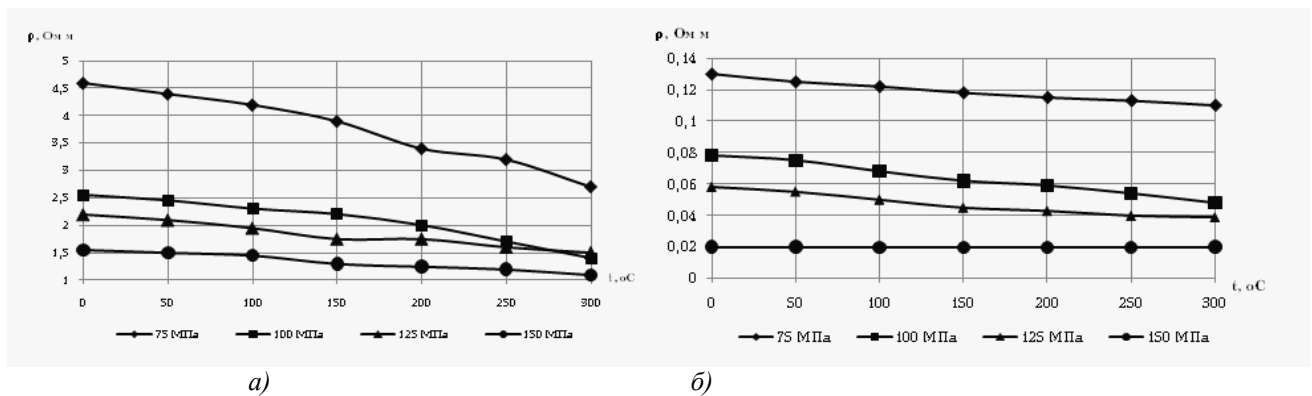


Рис. 1. Залежність питомого електричного опору від температури для графіт-керамічних композиційних матеріалів спечених при 900 °С: а) з концентрацією графіту 7,4 % (мас.) та спечених; б) з концентрацією графіту 16,7 % (мас.)

Оскільки дані матеріали при одночасному пресуванні утворюють шарувату структуру, вони мають значну анізотропію властивостей вздовж та впоперек осі пресування. Тому зі збільшенням тиску пресування анізотропія зменшується за рахунок зближення шарів між собою. При реалізації ТКО зближення шарів може зменшити інтенсивність деформації провідної фази за рахунок ТКЛР, що може негативно вплинути на ТКО.

Підсумовуючи варто зазначити, що даний тип композиційних матеріалів має незначний НТКО, що в першу чергу пов'язане з низьким ТКЛР печеної керамічної матриці. Тому, виходячи з останніх тенденцій розвитку матеріалів з значним ТКО та результатів робіт [1, 6, 12], можна зробити висновок, що для стрибкоподібної зміни резистивних властивостей в ЕГКМ потрібна додаткова фаза з значним ТКЛР. В даній роботі обґрунтовується доцільність використання кварцових наповнювачів для значного ТКО, що за рахунок об'ємних змін спричинених поліморфними перетвореннями при нагріванні та охолодженні, може задіяти механізм зміни резистивних властивостей.

Для обґрунтування запропонованого механізму реалізації ТКО, необхідно проаналізувати кристалічні модифікації кремнезему при нормальному тиску з таких позицій:

1. визначення температурних границь існування окремих модифікацій та температур поліморфних перетворень;
2. визначення кількісної зміни об'єму при поліморфних перетвореннях та визначення швидкості зміни об'єму;
3. аналіз впливу матеріалу матриці та наповнювача на поліморфні перетворення;
4. вплив швидкості нагрівання на поліморфні перетворення.

Основними фундаментальними дослідженнями однокомпонентної системи кремнезему є роботи К.Н. Фернера (Ferner) [13, 14], що продовжені В.П. Пришніковим у роботі [2]. Також, враховуючи, що кристалічний кремнезем у вигляді кварцевих пісків є однією з найважливіших домішок глинистих мінералів, практичний інтерес до поліморфних перетворення кварцу з позиції впливу об'ємних змін при відпалі керамічних виробів завжди приділяли дослідники процесів керамічного виробництва [15, 16].

Аналіз літературних даних, щодо температурних меж існування модифікацій  $\text{SiO}_2$ . Кварц є тільки однією з 11 кристалічних і 2 некристалічних модифікацій сполук кремнезему. Але стабільний при нормальних умовах лише кварц. Всі інші модифікації з часом перетворюються в низькотемпературний кварц. Більшість інших модифікацій стабільні при високих тисках і високих температурах [17]. Для вирішення поставлених завдань в даній роботі потрібно розглядати тільки ті модифікації кристалічного кремнезему, що існують при низькому тиску.

З результатів робіт Фернера [13, 14] можна зробити висновок, що кристалічний кремнезем утворює три кристалічні модифікації першого порядку – кварц, тридиміт і кристобаліт, які зображені на рисунку 2. Варто зазначити, що кварц термодинамічно стійкий від 870 °С до 1470 °С, а кристобаліт – від 1470 °С до точки плавлення 1625 °С. Крім того, взаємні перетворення модифікацій першого порядку відбуваються протягом тривалого часу та обов'язково за присутності флюсів-мінералізаторів. Подальші дослідження дозволили Фернеру визначити існування модифікації другого порядку ( $\alpha$ - і  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -тридиміт та  $\alpha$ - і  $\beta$ -кристобаліт). Перетворення модифікацій другого порядку проходять миттєво і не потребують мінералізаторів. Фернер це пояснив тим, що модифікації другого порядку мають схожість структур модифікацій, на відміну від вагомій різниці між модифікаціями першого порядку.

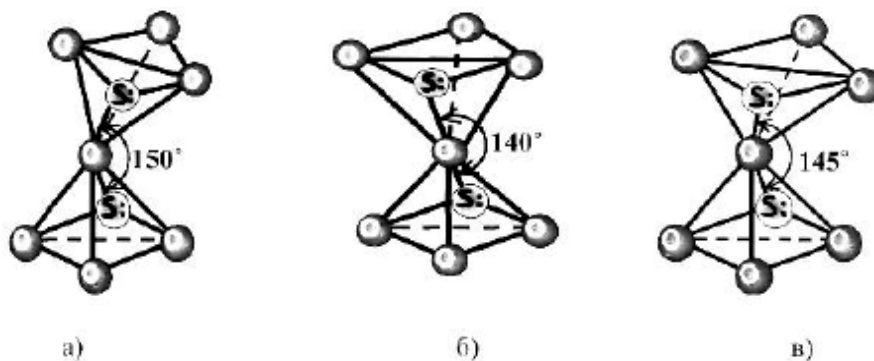


Рис. 2. Кристалічні модифікації першого порядку:  
а)  $\alpha$ -кварц; б)  $\beta$ -кварц; в)  $\alpha$ -кристобаліт

Фернер визначив температурні границі стабільності модифікації  $\text{SiO}_2$  на своїй діаграмі (рис. 3).

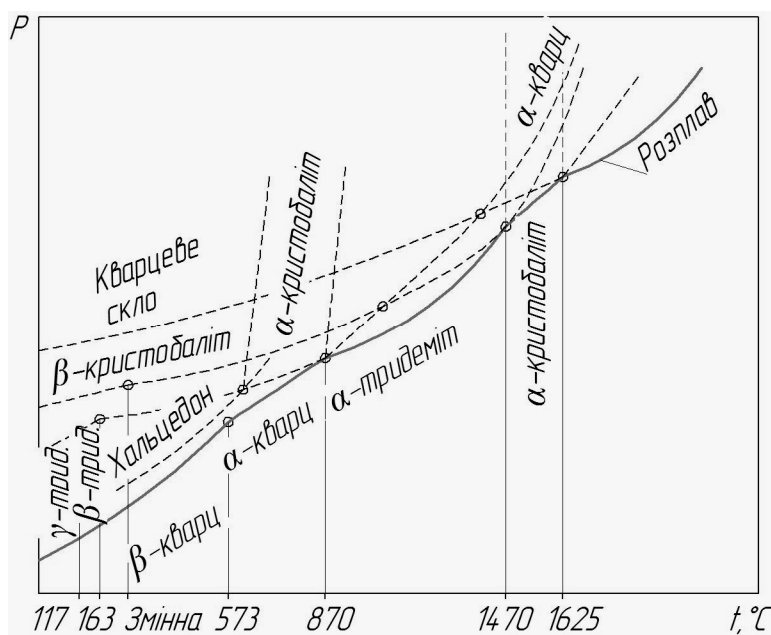


Рис. 3. Температурні границі стабільності модифікації  $\text{SiO}_2$  за Фернером [13]

Відповідно до діаграми Фенера за певних температурах відбувається рівноважне поліморфне перетворення тригонального  $\beta$ -кварц у гексагональний  $\alpha$ -кварц. Цей факт вперше помітив Ле Шательє в 1889 р. Температура перетворення при нормальному тиску близька  $573,5^\circ\text{C}$ . Важливо зазначити, що температура перетворення зростає на  $1^\circ\text{C}$  зі зростанням тиску на кожні 40 бар і досягає  $599^\circ\text{C}$  при тиску 1000 бар, а при тиску 10000 бар  $815^\circ\text{C}$ . За даними роботи [18] при тиску 20000 бар перетворення тригонального  $\beta$ -кварц у гексагональний  $\alpha$ -кварц відбувається при  $1000^\circ\text{C}$ . Тобто, можна сказати, що тиск частково компенсує вплив температури на поліморфні перетворення.

В структурному аспекті перетворення  $\beta$ -кварц відноситься до типу перетворень зміщення і відбувається без розриву зв'язків а відтак без руйнування кристалічної ґратки. Геометрична природа перетворення полягає в зміні кута зв'язку між сусідніми тетраедрами. Кут Si-O-Si в  $\beta$ -кварці становить  $144^\circ$  проти  $155^\circ$   $\alpha$ -кварці. Саме з цим в основному пов'язують збільшення об'єму при перетворенні.

В термодинамічному аспекті перетворення  $\beta$ -кварц в  $\alpha$ -кварц відноситься до закритичних (мезофазних) перетворень для котрого характерна повільна зміна фізичних властивостей в деякому температурному інтервалі з екстремумом в точці переходу. Це пов'язано з зародженням в  $\beta$ -кварці флуктуацій і поступовим збільшенням долі  $\alpha$ -фази. Це закінчується в точці мікрогетерогенного двухфазного стану, тобто в точці максимального розвитку флуктуацій. Доля  $\alpha$ -кварцу в  $\beta$ -кварці зі зміною температури по Коенену [11] відображена в таблиці 1.

Таблиця 1

Температура в °С	23	150	230	320	404	450	488	532	573
$\alpha$ -кварцу, %	3	5	11	20	34	43	56	75	100

Нижня температурна границя існування  $\alpha$ -кварцу визначається точкою перетворення 573 °С, верхня формально за діаграмою Фернера 870 °С. Але перехід  $\alpha$ -кварц в  $\alpha$ -тридиміт має місце тільки при присутності мінералізаторів, в іншому випадку  $\alpha$ -кварцу переходить в  $\alpha$ -кристобаліт і тільки. Тому область існування  $\alpha$ -кварцу може бути до 1450 °С.

Перехід  $\alpha$ -кварцу в  $\alpha$ -кристобаліт за діаграмою Фернера відбувається при 1625 °С. Але навіть невелика кількість домішок, перш за все лугів, суттєво знижує температуру поліморфного перетворення  $\alpha$ -кварцу в  $\alpha$ -кристобаліт до 1360 °С.

Крім того, кристобаліт відіграє ключову роль технології виробництва кварцового скла, оскільки з нього тією чи іншою мірою утворюється розплав у процесі плавлення. Але в даному випадку важливим є те, що кристобаліт є продуктом самовільної кристалізації кварцового скла, що відбувається в процесі виробництва або частіше – під час високотемпературної експлуатації (1000–1100 °С).

Звідси впливає можливість заміни кварцу боєм кварцового скла. Перетворення високотемпературного кристобаліту ( $\alpha$ -кристобаліт) в низькотемпературний ( $\beta$ -кристобаліт) супроводжується суттєвим зменшенням об'єму на 5,6 %.

Температура даного переходу залежить від температури формування кристобаліту та упорядкованості його структури. Разом із тим Фернер визначив, що низькотемпературні перетворення кристобаліту відбуваються не при визначеній температурі, а в певному інтервалі температур (220–275 °С при нагріванні та 200–240 °С при охолодженні) – це призводить до певного гістерезису. Фернер даний факт пояснив наявністю в кристобаліті двох різних структур.

Підсумовуючи, можна сказати, що діаграму Фернера слід розцінювати не як діаграму стану  $\text{SiO}_2$ , а як схему, що характеризує температурні границі стабільності. Діаграма Фернера є умовною ще і тому, що значення пружності парів окремих модифікацій мають лише якісний, а не кількісний характер. Тому існували передумови для подальших досліджень зокрема і для роботи Пряшнікова, що відображені на рисунку 4.

За схемою перетворень кристалічного кремнезему при нормальному тиску можна зробити деякі узагальнюючі висновки:

1. високотемпературний кварц ( $\beta$ -кварц) може бути стійким до 1400 °С;
2. при піднятті до температури 1400 °С (для чистого кремнезему) відбувається перехід  $\alpha$ -кварцу в  $\alpha$ -кристобаліт та аморфну рідку фазу, що прискорює перетворення;
3.  $\alpha$ -кристобаліт при охолодженні до температури 250–270 °С переходить в  $\beta$ -кристобаліт;
4.  $\alpha$ -кристобаліт стабільний в інтервалі температур 1400–1723 °С.

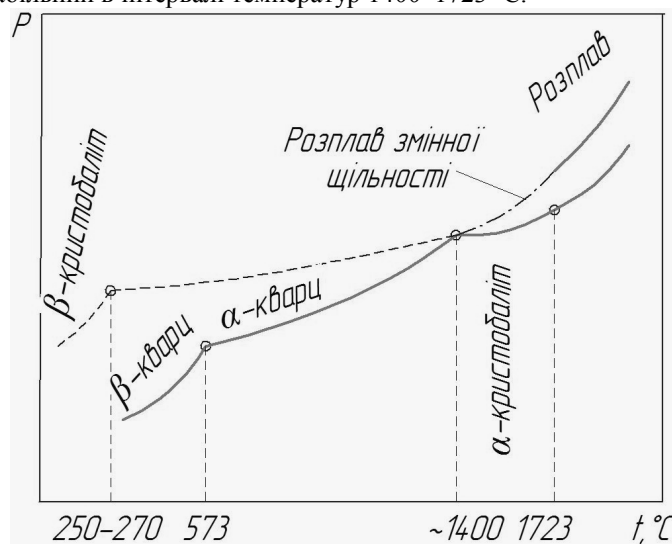


Рис. 4. Схема перетворень кристалічних форм кремнезему [7]

Перетворення кварцу в кристобаліт йде по поверхні зерен, а для крупних зерен по тріщинах, формуючи фронт утворення. Варто зазначити, що перетворення кварцу в кристобаліт відбуваються в твердій фазі.

Важливо зазначити, що на поліморфізм кремнезему має вплив дефектність кристалічної структури. Кварцеві піски сформувалися за рахунок руйнування і перевідкладання первинних метаморфічних та магматичних гірських порід, тому залежно від типу висхідної породи зерна кварцу наслідують дефекти кристалічної решітки материнських порід. В процесі розпаду материнської породи на зерна розлом відбувався в найбільш слабких місцях, що викликає відповідні дефекти структури. Дефект кристалічної структури можна визначити методом оцінки індексу кристалічності.

В роботі [8] вивчалися особливості поліморфізму кварцу методом високотемпературного рентгенофазного аналізу (ВТРФА) на експериментальній установці. Результати роботи представлені на рисунку 5.

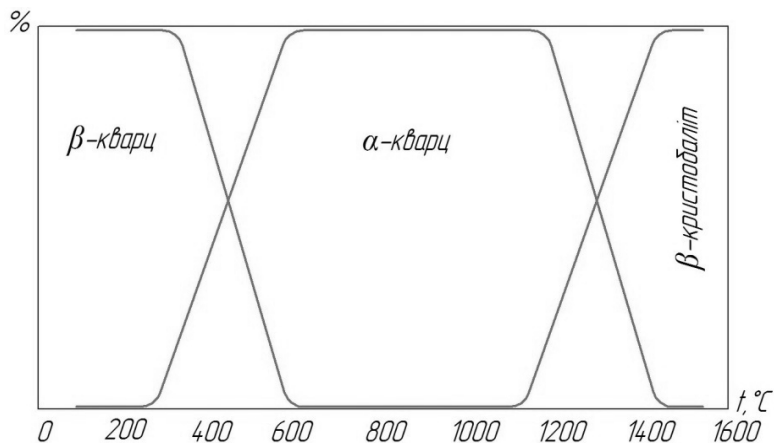


Рис. 5. Поліморфні перетворення кварцу по даним ВТРФА [8]

За даними роботи [8], початок перетворення β-кварц в α-кварц починається при температурі близько 290 °C, а в діапазоні температур 300–550 °C процес прискорюється і відповідно завершується процес поліморфізму при 573 °C. Подальше нагрівання до температури 1130 °C не супроводжується змінами. В діапазоні температур 1130–1470 °C спочатку повільно знижується кількість високотемпературного кварцу і остаточно поліморфне перетворення завершується при 1470 °C.

Також слід підкреслити значну різницю густин модифікацій кварцу, що стабільні при нормальному тиску, під дією температур. А саме: тригональний α-кварц має густину 2,65 г/см<sup>3</sup>; гексагональний β-кварц – 2,53 г/см<sup>3</sup>; гексагональний β-тридеміт – 2,25 г/см<sup>3</sup>; кубічний β-кристобаліт – 2,20 г/см<sup>3</sup> [17]. Модифікації, що стабільні при високих тисках, мають значно більшу щільність, наприклад, stishovite 4,29 г/см<sup>3</sup> [18]. Зменшення густини модифікацій при переході від низькотемпературних до високотемпературних впливає на кінцеву щільність виробу.

Зменшення густини при поліморфних перетвореннях пояснюється збільшенням вібрації атомів у кристалічній ґратці та збільшенням розмірів. Але збільшення розмірів без поліморфних перетворень не може відбутися через те, що структура знаходиться у відповідності з геометрією ковалентних зв'язків, зокрема кутового Si-O-Si зв'язку, який з'єднує тетраедри SiO<sub>4</sub>. Отже, можна зробити висновки, щодо температурних меж існування модифікацій SiO<sub>2</sub>, а саме:

1. тридеміт не є самостійною фазою;
2. мають місце температурні межі як чистих так і змішаних поліморфних модифікацій кварцу: «чиста» фаза β-кварцу існує до 290 °C, вище даної температури існують β-кварц та α-кварц і відповідно «чиста» фаза α-кварц існує до 1130 °C, вище даної температури існують як α-кварц так і α-кристобаліт. Останнє твердження узгоджується з висновком за діаграмою Пряшнікова щодо існування α-кварцу приблизно до 1400 °C;
3. закінчуються поліморфні перетворення β-кварц в α-кварц при 573 °C, α-кварц в α-кристобаліт при 1470 °C, що узгоджується з даними робіт Пряшнікова та Фенера;
4. за даними роботи [8] в присутності добавки R<sub>2</sub>O перехід β-кварц в α-кварц може завершитися при 500 °C, отже плавні можуть змінювати температурні межі існування модифікацій кремнезему.

*Об'ємні зміни при поліморфних перетвореннях кристалічного кремнезему.*

Як уже зазначалося, кристалічний кремнезем є однією з найважливіших домішок глинистих мінералів [10].

Найчастіше в глинистих мінералах, зокрема і в каолініті, кварц зустрічається у вигляді β-кварц модифікації, та при 575 °C переходить в α-кварц зі збільшенням в об'ємі на 2,8 %. Причому цей перехід

оборотній і миттєвий. Схема поліморфних перетворень кварцу зі зміною об'єму при відпалі керамічних виробів представлена на рисунку 6 [10].

З подальшим підняттям температури вище 1000 °С  $\alpha$ -кварц переходить в  $\alpha$ -кристобаліт, що стабільний до 1400 °С. Цей необоротний перехід відбувається досить повільно, потребує великої кількості енергії та супроводжується значними змінами в об'ємі +15,4 %. Тому вироби, що відпалені в інтервалі температур 1000–1400 °С матимуть  $\alpha$ -кварц та  $\alpha$ -кристобаліт, що при охолодженні перейдуть відповідно у  $\beta$ -кварц та  $\beta$ -кристобаліт.

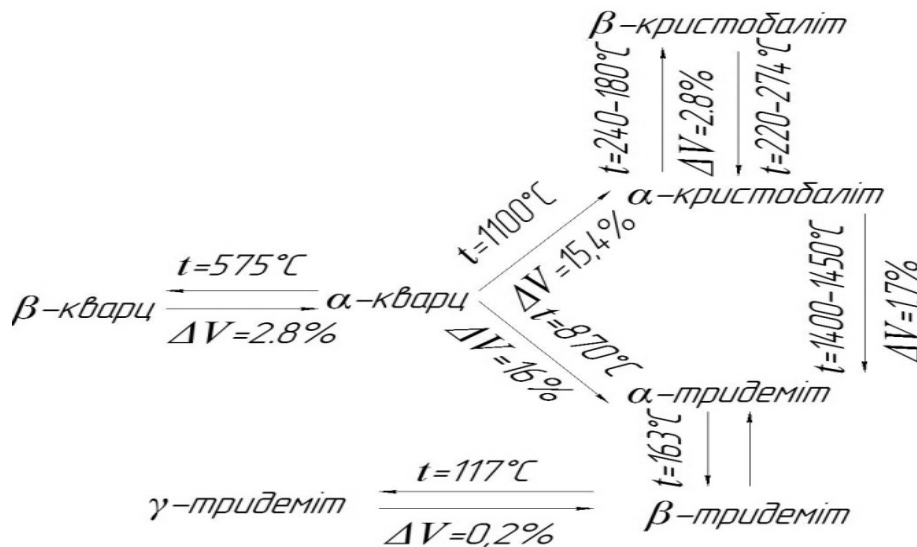


Рис. 6. Практична схема модифікаційних перетворень при відпалі керамічних виробів

При дуже низькій швидкості нагрівання і тривалому нагріві  $\alpha$ -кварц може відразу переходити в  $\alpha$ -тридеміт, оминаючи форму  $\alpha$ -кристобаліту.

Наявність домішок і розплавів рідин сприяє швидшому і повнішому модифікаційному переходу кварцу. Варто зазначити за даними роботи [10] температурні межі існування модифікацій кристалічного кремнезему дещо відрізняються від даних робіт [7, 8] в сторону менших температур. Це пояснюється тим, що в роботах [7, 8] для дослідження використовувався чистий кварц, а в результаті роботи [10] показують схему поліморфних перетворень кварцу в керамічній масі, котра має певну кількість плавнів і мінералізаторів, яка впливає на поліморфні перетворення.

Отже, перехід низькотемпературного кварцу в високотемпературний супроводжується збільшенням об'єму на 2,8 %, процес починається при температурах вище 290 °С і завершується різким збільшенням об'єму при 575 °С. Процес оборотній та відбувається досить швидко, не потребує значних енергетичних затрат.

Подальше перетворення  $\alpha$ -кварц в  $\alpha$ -кристобаліт супроводжується збільшенням об'єму на 15,4 %. Для проходження процесу потрібно значна кількість енергії. Процес незворотній.

Нижче наведені дані досліджень Р.Барта щодо об'єму зміни при поліморфних перетвореннях. За наведеними результатами можна підтвердити висновок, що й керамічні маси, відпалені до 1400 °С міститимуть як  $\alpha$ -кварц, так і  $\alpha$ -кристобаліт, що за температури 575 °С та в інтервалі температур 240–180 °С відповідно перетворюватимуться на  $\beta$ -кварц та  $\beta$ -кристобаліт зі зміною об'єму на 2,4–2,8 % та відповідно 2,8–5,6 %.

Відмінність у значеннях зміни об'єму при поліморфних перетвореннях можна пояснити різною стелінню дефектності кристалічної решітки різних видів кварцу, характеристикою самих зерен кварцу та впливом мінералізаторів. Слід підкреслити, що наявність домішок не тільки прискорює поліморфні перетворення, а й сприяє їх більш глибокому протіканню, що впливає на об'ємні зміни. Для виготовлення відпалювальних виробів з кварцової сировини об'ємні ефекти при поліморфних перетвореннях є значною перешкодою. Тому в роботі [8] визначався вплив поліморфізму кварцу на технологічні показники відпалювальних будівельних матеріалів з допомогою спеціальної експериментальної установки.

Таблиця 2

Зміни об'єму кристалічного кремнезему при поліморфних перетвореннях

Модифікація	Температура, °С	Модифікація (кінцева)	Зміна об'єму, %
-------------	-----------------	-----------------------	-----------------

(початкова)			
β-кварц	575	α-кварц	±2,4
β-кристобаліт	230	α-кристобаліт	±5,6
α-тридиміт	117	β-тридеміт	±0,6
α-кварц	870	α-тридеміт	±12,7
	1300—1350	α-кристобаліт	+17,4
β-кварц	575, 1300—1350	α-кристобаліт	+19
	575, 870	α-тридеміт	+15,1
	1710	Розплав	+19,9
Кварцеве скло	1200	α-кристобаліт	-0,4
	850	α-тридеміт	-4,4
α-тридиміт	1470	α-кристобаліт	+4,7
α-кристобаліт	1710	Расплав	+0,1
β-кварц	575, 1350, 230	β-кристобаліт	+14,2
	575, 870, 163, 117	β-тридиміт	+14,5

Причому, було акцентовано увагу на вплив дисперсності кварцового піску та кількості добавок. Таким чином було досліджено значення лінійного розширення виробів з кварцового піску при нагріванні до 1000 °С. Результати дослідження представлені на рисунку 7.

Найбільш значний стрибок має зразок з молотого кварцового піску. Плавні, зокрема КОН та залізовмісні добавки, суттєво зменшують скачок збільшення об'єму при переході β-кварц в α-кварц.

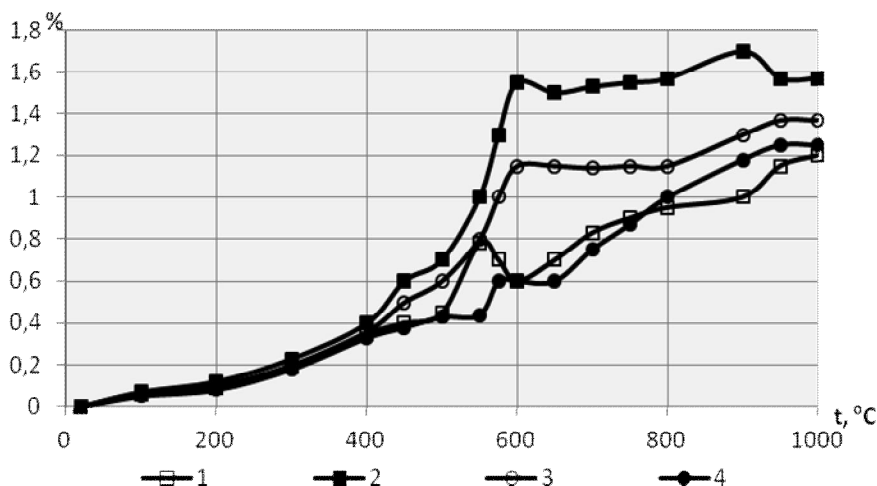


Рис. 7. Зміна лінійних розмірів зразків у процесі нагріву: 1 – кварцовий пісок; 2 – мелений кварцовий пісок; 3 – мелений кварцовий пісок з 2 % КОН; 4 – мелений кварцовий пісок з 5 % залізовмісних добавок [8]

З точки зору використання кварцового наповнювача як додаткової фази, що зі зміною температури змінюватиме об'єм і відповідно реалізуватиме механізм ТКО, важливим є збереження стабільності ТКО при багаторазовому нагріванні і охолодженні. Тому є доцільним розглянути результати роботи [8], що стосуються об'ємних змін при охолодженні кварцу, які представлені на рисунку 8.

З наведених залежностей випливає, що найбільші зміни об'єму відбуваються в діапазоні температур 500–600 °С. Порівнюючи рисунки 7 та 8 слід зазначити, що в кривих 3 та 4 відбувається часткове зменшення об'єму зразків. Це пов'язане з частковим спіканням та утворенням нових фаз за рахунок наявності плавнів.

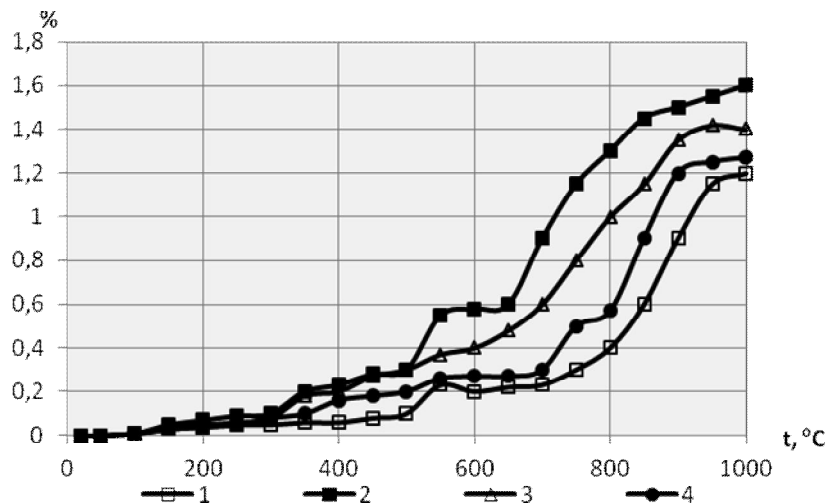


Рис. 8. Зміна лінійних розмірів зразків в процесі охолодження : 1 – кварцовий пісок; 2 – мелений кварцовий пісок; 3 – мелений кварцовий пісок з 2 % KOH; 4 – мелений кварцовий пісок з 5 % залізовмісних добавок [8]

Варто підкреслити, що для чистого кварцового піску та чистого меленого кварцового піску має місце низхідна залежність об'єму від температури та різке збільшення об'єму при 573 °C з подальшим різким зменшенням при охолодженні. Разом із тим при нагріванні має місце висхідна залежність об'єму від температури і також різке збільшення об'єму при 573 °C з подальшим різким зменшенням при подальшому нагріванні. Тобто, перехід  $\beta$ -кварц в  $\alpha$ -кварц супроводжується різким збільшенням з подальшим різким зменшенням об'єму, аналогічно відбувається зворотній перехід  $\alpha$ -кварц в  $\beta$ -кварц. З цього можна зробити висновок про те, що перебудова кристалічної ґратки при даному перетворенні відбувається імпульсно-ступінчасто.

*Вплив оксидів лужних та лужноземельних металів на процес поліморфного перетворення.*

Каолін марки П-1, що використовувався в роботах [5, 6], відповідно до ТУ У 14.2-00282027.005-2001 містить у своєму складі 1 %  $K_2O$ ; 0,12 %  $MgO$ ; 0,06 %  $Na_2O$ ; 0,2 %  $CaO$ ; 0,6%  $Fe_2O_3$ . Сума  $R_2O$  становить 1,2 % і сума  $RO$  0,26 %. З залежності 3 на рисунку 8. випливає, що додавання 2 % KOH впливає на поліморфні перетворення кристалічного кремнезему, тому є доцільним аналіз впливу оксидів лужних металів з точки зору їх наявності у вихідному каоліні та можливості їх додаткового введення. Що стосується оксидів лужноземельних металів то слід сказати, що кількість є незначною, тому цим можна знехтувати.

В роботі [8] проводилося дослідження поліморфних перетворень кристалічного кремнезему не лише методом ВТРФА а й методом ДТА. Виявлено, що додавання 1 % NaOH спричиняє суттєву зміну характеру кривої ендоефекту поліморфного перетворення. Починаючи з температури 485 °C ендоефект почав посилюватися і досяг максимуму при 577 °C та закінчився при 644°C. З цього можна зробити висновок, що KOH «розмиває» криву ендоефекту і робить її більш плавною. Але згідно ВТРФА при додаванні 1 % NaOH температура поліморфного перетворення знижується з 573 до 525 °C, що більш показово. Початок переходу  $\alpha$ -кварц в  $\alpha$ -кристобаліт починається при 1130 °C.

При введенні 10 % NaOH температура поліморфного перетворення знижується з 573 до 500 °C, а початок переходу  $\alpha$ -кварц в  $\alpha$ -кристобаліт починається при 1000 °C, що добре узгоджується з даними роботи [15].

*Вплив швидкості нагрівання на поліморфні перетворення.* При невисокій швидкості нагрівання/охолодження ( $\sim 10^\circ C$  за 5–7 хв.) всі поліморфні перетворення оборотні [17]. Коли швидкість нагрівання/охолодження більша ланцюг поліморфних перетворень зазнає змін.

При швидкому нагріванні  $\beta$ -кварц при 1550 °C необоротно переходить у розплав. Зниження температури появи розплаву пояснюється тим, що  $\beta$ -кварц є менш стабільним і його кристалічна ґратка руйнується простіше ніж у  $\beta$ -кристобаліту.

Причому, якщо швидко охолодити певну модифікацію то вона може існувати поза межами характерного температурного діапазону як метастабільні форми.

#### Висновки:

1. Без суттєвих змін технології виготовлення в ЕГКМ (розроблених в роботах [5, 6]) з концентрацією графіту близькою до критичної, є можливість реалізувати ПТКО та НТКО за рахунок введення додаткової фази з суттєво відмінним ТКЛР від керамічної матриці та вуглецевого наповнювача.



Цього можна досягти шляхом введення до складу матриці кристалічного кремнезему, зокрема кварцового піску (можливе також введення кварцового скла), що при поліморфних перетвореннях суттєво змінює об'єм. З іншого боку, виникає можливість використання незбагаченого каоліну. Так, наприклад, каолін-сирець Глухівського родовища має такий мінералогічний склад відповідно до ТУ У 14.2-00282027.005-2001: каолініт 60 %, кварц 39 % та 1 % польового шпату та інших речовин. Використання незбагаченого каоліну-сирцю дозволить здешевити собівартість виготовлення графіт-керамічних композиційних матеріалів з ТКО.

2. Максимальна температура відпалу графіт-керамічних композитів у роботах [5, 6] становить 1300 °С. Така температура обумовлюється необхідністю забезпечення відповідних міцнісних характеристик за рахунок утворення муліту. Зі збереженням таких режимів термообробки та при додаванні кварцового піску до графіт-керамічних композитів у кінцевій структурі матеріалу буде певна кількість  $\alpha$ -кварцу та  $\alpha$ -кристаліту. Співвідношення кількості  $\alpha$ -кварцу та  $\alpha$ -кристаліту залежатиме при інших рівних умовах від характеристики сировини; тривалості витримки при максимальній температурі та швидкості нагрівання.

Відповідно при нагріванні повністю сформованого матеріалу з підняттям температури  $\beta$ -кристаліт починає перетворюється в  $\alpha$ -кристаліт з інтенсифікацією процесу в діапазоні температур 240–270 °С з кінцевим збільшенням об'єму від 2,8 до 5,6 %. Інтенсивність впливу на електропровідну фазу залежить від кількості  $\beta$ -кристаліт, що в свою чергу залежить від характеристики вихідної сировини (дисперсності, індексу кристалічності), режимів термообробки та наявності флюсів мінералізаторів.

За температури 290 °С починається процес перетворення  $\beta$ -кварцу в  $\alpha$ -кварц з інтенсифікацією процесу в діапазоні температур 300–550 °С завершується процес поліморфізму при 573 °С з збільшенням об'єму на 2,8 %. З цього випливає, що слід очікувати поступової зміни опору до 573 °С та стрибкоподібної зміни при 573 °С. Але можлива реалізація стрибкоподібної зміни опору при поліморфному перетворенні кристаліту другого порядку в інтервалі температур 240–270 °С при збільшенні кількості кристаліту за рахунок більш повного поліморфного перетворення першого порядку кварц-кристаліт через збільшення тривалості термічної обробки. Оскільки поліморфні перетворення другого роду оборотні, а ТРГ має пружні властивості, при охолодженні слід очікувати зворотної зміни опору.

3. Реалізація ПТКО чи НТКО залежить від двох конкуруючих механізмів: відповідно утворенню нових та руйнуванню старих електропровідних зв'язків. Переважання того чи іншого процесу визначає характер зміни опору. В свою чергу, характер руйнування та утворення електропровідних зв'язків залежить від характеристик структури. Тому за рахунок зміни технології виготовлення характеристик складових матеріалів, кількісного відношення компонентів в композиті, виникає можливість отримання бажаного характеру зміни опору.

4. Максимальне об'ємне розширення спресованих зразків з кварцового піску в роботі [8] становило 1,7 % при нагріванні до 1000 °С. При цьому відбулося перетворення  $\beta$ -кварц в  $\alpha$ -кварц зі збільшенням об'єму на 2,8 % [7, 15]. На нашу думку, різниця в дійсній зміні об'єму та теоретичному значенні полягає в тому, що зразки в роботі [8] спресовані при тиску 15 МПа мають пористість, котра частково компенсує об'ємне розширення.

#### Список використаної літератури:

1. Мельник О.Л. Перспективи та проблеми розробки та використання композиційних матеріалів з п'єзорезистивним ефектом / О.Л. Мельник // Вісник Житомирського державного університету/ Технічні науки. – 2012. – С. 19–28.
2. Hongfeng Xie. LDPE / Carbon Black Conductive Composites: Influence of Radiation Crosslinking on PTC and NTCP properties / Hongfeng Xie, Pengyang Deng, Lisong Dong, Jiazhen Sun.
3. Cheng Zhang. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-highmolecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction / Cheng Zhang, Chun-AnM, PingWang, Masao Sumita. – Carbon 43 (2005) 2544–2553.
4. 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.
5. Гутніченко О.А. Вплив формообмежуючого фактору при спіканні на структуру та властивості графіт-керамічних композиційних матеріалів / О.А. Гутніченко, О.Л. Мельник // ІПМ НАНУ «Вісник». – К., 2011. – УМТ-4(1).
6. Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування : монографія / І.Г. Грабар, О.І. Грабар, О.А. Гутніченко, Ю.О. Кубрак. – Житомир : ЖДТУ, 2007. – 354 с.
7. Пряшников В.П. Система кремнезема / В.П. Пряшников. – Л. : Стройиздат. – 1971. – 237 с.

8. Шамиуров А.В / Технология низкообжиговой тротуарной плитки на основе кварцевых пород : дис. ... канд. техн. наук / А.В. Шамиуров. – Белгород, 2004.
9. Китайгородский И.И. Технология стекла / И.И. Китайгородский. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1967. – 564 с.
10. Юшкевич М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М. : Издательство литературы по строительству, 1969. – 339 с.
11. Cohen M. Über die Hoch-Tief-Umwandlung von Quarz // „Silicat. Industriels“. – № 3. – 1963. – Pp. 147–166.
12. Гутніченко О.А. Структура та властивості графіт-керамічних композиційних матеріалів при спіканні у закритих формах / О.А. Гутніченко, О.Л. Мельник // Вісник Житомирського державного університету / Серія : Технічні науки. – 2010. – С. 19–28.
13. Ferner C.N. The various Forms of Silica and their Mutual Relation / C.N. Ferner // “Journ. Wash. Acad. Sci.”. – Vol. 2. – 1912. – Pp. 471–480.
14. Ferner C.N. The Stability Relation of the Silica Minerals / C.N. Ferner // Amer. Journ. Sci.”. – Vol. 36. – 1913. – Pp. 331–383.
15. Юшкевич М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М. : Издательство литературы по строительству, 1969. – 339 с.
16. Белькевич В.Л. Техническая керамика / В.Л. Белькевич. – М. : Стройиздат, 1984. —256 с.
17. Heaney P.J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs in: Reviews in Mineralogy / P.J. Heaney. – Vol. 29 Silica – Physical behavior, geochemistry and materials applications Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1994
18. Hemley R.J High-Pressure Behavior of Silica / R.J. Hemley C.T. Prewitt, K.J. Kingma // Rev. Mineral., 1994. – 29. – Pp. 41–81.

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

Наукові інтереси:

- електропровідні композиційні матеріали;
- вуглецеві наповнювачі різної дисперсності.

Стаття надійшла до редакції 25.03.2013

**Мельник О.Л.** Обґрунтування використання об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кремнезему для зміни електричних властивостей композиційних матеріалів

**Мельник А.Л.** Обоснование использования объемных изменений при полиморфных превращений кремнезема для изменения электрических свойств композиционных материалов.

**Melnik O.L.** A substantiation for use of bulk changes polymorphous transformations silica for change electric properties of composite materials

УДК 620.168:621.763:661.666.2

**Обоснование использования объемных изменений при полиморфных превращений кремнезема для изменения электрических свойств композиционных материалов / А.Л. Мельник**

Обосновано возможность реализации значительного температурного коэффициента сопротивления (ТКС) для композиций с керамической жесткой матрицей, углеродным наполнителем и содержанием кварцевого наполнителя до 60% по массе. Рассматриваются изменения объема кристаллического кремнезема в следствии его полиморфных превращений с позиции влияния на электропроводящую фазу композита путем ее деформации и изменения концентрации электропроводящей фазы. Определяются оптимальные условия изготовления для максимизации чувствительности резистивных свойств к изменению температуры.

**A substantiation for use of bulk changes polymorphous transformations silica for change electric properties of composite materials / O.L. Melnik**

It had been done a substantiation an opportunity realization significant temperature coefficient of resistance (TCR) for compositions with a rigid ceramic matrix and carbon filler and a high content of silica filler to 60% by weight. The volumetric changes of crystalline silica by reason of polymorphic transformations from a position of influence the conductive phase composite by way its deformation and changes in its concentration the electro conductive phase had been considered. The optimal conditions for maximizing production sensitivity resistive properties to temperature changes were being determined.