

**ВПЛИВ МЕХАНІЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ
ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТРГ**

Розглянуто перспективні напрямки розробки новітніх композиційних матеріалів, що базуються на властивостях перколяційно-фрактальних середовищ. Виявлено особливості поведінки вказаних неоднорідних систем при дії на них зовнішніх статичних або змінних навантажень. Експериментально визначені кінетичні залежності зміни електричного опору композитів на основі терморозширеного графіту при дії квазістатичних навантажень на дискові зразки при позациентровому розтязі, а також циклових навантажень на циліндричні зразки при осьовому стисканні.

Вступ. Відомо, що розробка та дослідження композитів спрямовані, з однієї сторони, на покращення структурних, фізико-хімічних та (або) механічних властивостей, щодо існуючих матеріалів, у відповідності до області їх використання; з іншої – на підвищення технологічних, економічних та екологічних показників.

Найбільш цікаві та важливі результати, в напрямку створення нових композиційних матеріалів (КМ), 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 з 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 й часі (під необхідну конфігурацію поля); нових класів перколяційно-фрактальних систем для фазового розділення, фільтрування та очищення газів, рідин та мікродисперсних сумішей тощо [1].

Як один із ефективних шляхів реалізації цих задач, на наш погляд, можна запропонувати через підходи багатокомпонентних перколяційно-фрактальних систем.

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

За останні 30 років значної популярності набули електропровідні композити на основі різних видів вуглецю (сажі, графіту), що являють гетерофазну систему “провідник–діелектрик” з фрактальною структурою і в яких спостерігається перколяційний ефект під впливом зовнішніх факторів. Окреме положення, з огляду на економічний стан країни за останні роки, займають керамічні вуглецевмісні електропровідні композити. Науковий інтерес до їх створення та дослідження обумовлений такими чинниками:

- широкий діапазон варіювання електричної провідності;
- висока хімічна стійкість в агресивних середовищах;
- доступність та низька вартість вихідних компонент щодо металевих складових.

Аналіз результатів досліджень композиційних систем “кераміка–вуглець” показав, що перспективним напрямком їх вдосконалення є створення матеріалів на основі інших форм графіту з відмінною морфологією та покращеними фізико-хімічними та механічними властивостями. Таким вимогам відповідає терморозширений графіт (ТРГ), який, на відміну від інших видів графіту, має ряд переваг: висока хімічна стійкість у широкому спектрі органічних та неорганічних агресивних середовищ у значному температурному діапазоні; підвищені порівняно з іншими видами графіту, значення тепло- та електропровідності; розвинена структура ТРГ (насіпна густина, залежно від умов отримання, може складати 1 г/л) забезпечує розширення діапазону зміни провідних властивостей композиту та підвищення чутливості до змін структури; здатність до обробки тиском, що дозволяє спростити технологію виготовлення композиту на етапі формування, що дозволяє покращити експлуатаційні та технологічні характеристики існуючих вуглецевих КМ. Особливості структури та морфології частинок ТРГ чітко представлені на рис. 1.

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 властивостей ТРГ і його "структурної" взаємодії із керамікою.

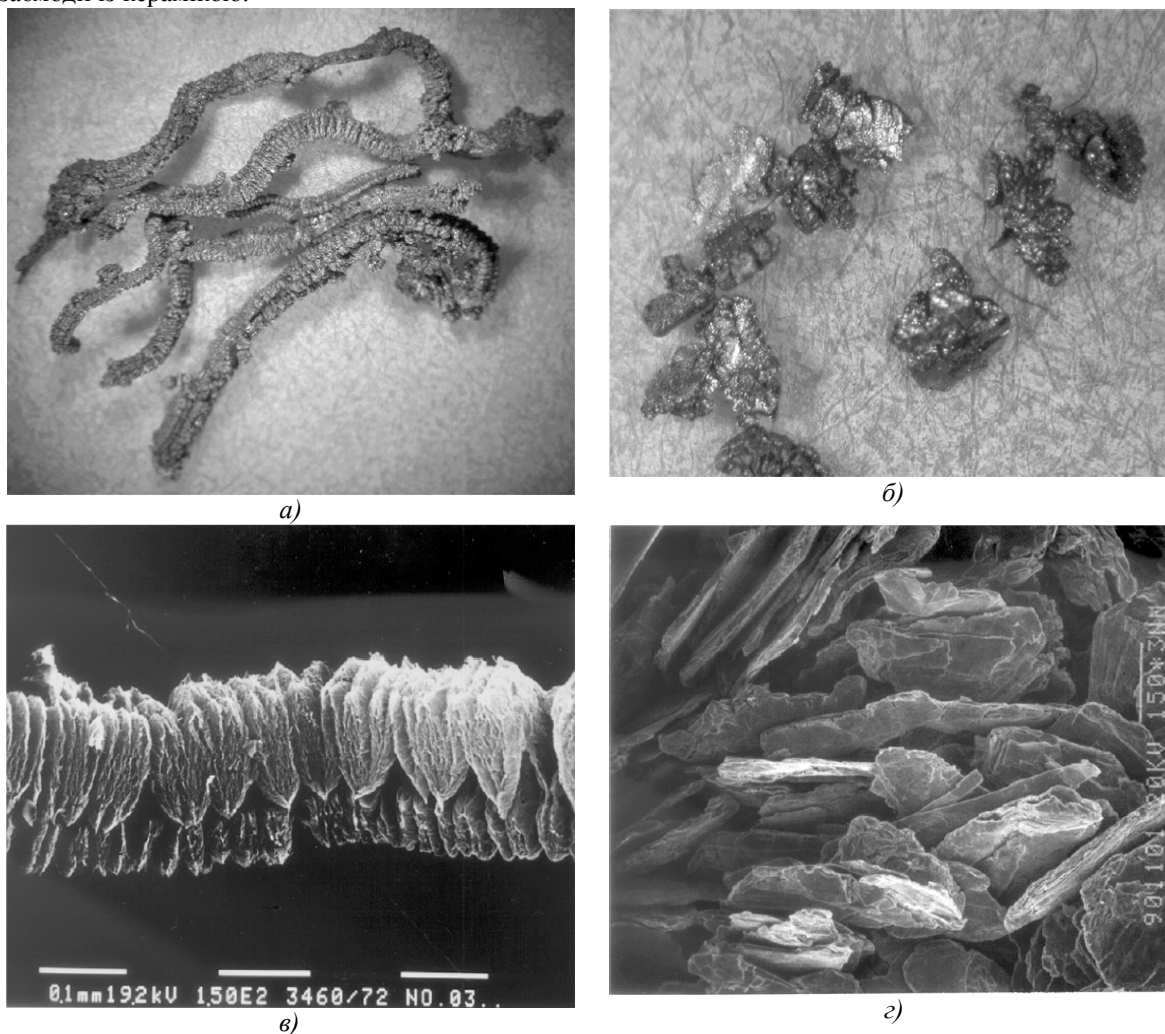


Рис. 1. Морфологія частинок ТРГ [2]:

а), б) – структура частинок ТРГ залежно від технології отримання СІГ та умов термоудару; в), г) – частинки ТРГ у вигляді сфероїдів та пластівців

Згідно з положеннями теорій перколяції та ефективного середовища для прогнозування ефективної питомої електричної провідності двофазних гетерогенних систем широко використовується статистична перколяційна модель:

$$\sigma = A_1 \cdot \left(\frac{\varphi_1 - \varphi_c}{\varphi_{max1} - \varphi_c} \right)^t, \quad (1)$$

де φ_1 , φ_c , φ_{max1} – відповідно поточна, критична та максимальна концентрації провідної фази;

A_1 , t – відповідно константа та показник степеня.

Із (1) видно, що при концентрації провідної компоненти, близької до критичної φ_c , електропровідність композиційної системи різко змінюється, що свідчить про значну чутливість двофазних гетерогенних систем типу "провідник–діелектрик" до впливу зовнішніх факторів (тиск, зміна концентрації компонент та напружено-деформованого стану тощо), яка зростає при підвищенні відношення питомих електропровідностей провідної та діелектричної фаз $\sigma_{пр}/\sigma_d$ (для ідеального випадку чутливість прямує до нескінченності).

Зважаючи на такі фактори, як висока пористість графіт-керамічних матеріалів [3, 4], в'язко-пластичні властивості ТРГ [5], варто очікувати значні зміни електричних властивостей, що виникають під впливом механічних навантажень. Тому стаття присвячена певною мірою дослідженню кореляцій між основними електричними властивостями композитів, їх напружено-деформованим станом та структурою.

Вихідні матеріали та виготовлення графіт-керамічних композиційних матеріалів. Для виготовлення

терморозширеного графіту використовувався природний графіт Завалівського графітового комбінату.

Попередньо вихідний графіт розділявся по фракціях і для окислення використовувався порошок із залишком на ситах 0,20; 0,16 та 0,10 мм з метою економії окислювача та отримання більших частинок ТРГ.

Як окислювач для виготовлення сполук інтеркалювання графіту використовувався дихромат калію та сірчана кислота у відношеннях: дихромат калію – графіт 1:5, графіт – сірчана кислота 1:5. Промивання СІГ проводилось із використанням бідистильованої води, при цьому кислотність водної витяжки рН – 6,5–7,0, із подальшим висушуванням на повітрі протягом доби.

Термообробка СІГ (термоудар) проводився при температурі 1000 °С протягом 5–10 хв. Насипна густина отриманого ТРГ становила 30–40 г/л, довжина частинок коливалась у межах 0,6–10 мм.

Для створення композиційної системи каолін–ТРГ використовувався збагачений каолін марки П–2 Глухівецького гірничозбагачувального каолінового комбінату із складом та властивостями за ГОСТ 21285-75 “Каолин сухого обогачення для косметической промышленности”. Технічні вимоги представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Технічні вимоги на каолін марки П-2

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

Підготовка каоліну полягала у його просушуванні в сушильній шафі протягом 1,5–2 год. при температурі 80–100 °С для контролю вологості.

Під час змішування в робочому об’ємі механізму частинки різних компонент, які до перемішування існували окремо, або перебували у неоднорідному стані, взаємно перемішуються. В результаті цього процесу може існувати нескінченна кількість положень частинок у робочому об’ємі змішувача. Тобто співвідношення компонент у мікрооб’ємі суміші – величина випадкова, і тому, як уже зазначалось, більшість методів оцінки якості змішування базується на методах статистичного аналізу.

Із аналізу механізмів змішування, що реалізуються у промислових машинах, був виготовлений змішувач, у якому реалізуються зворотно-поступальний та обертальний рухи суміші.

Враховуючи фізико-хімічні та механічні властивості вихідних компонент композиту, для підвищення якості змішування суміші ТРГ-каолін виконувались такі заходи:

– внаслідок різниці у насипних густинах ТРГ та каоліну в суміш перед змішуванням додавалась рідина (вода, що обумовлено сорбційними властивостями каоліну) у кількості 20–30 % від об’єму залежно від вмісту графіту;

– виходячи з припущень, що із зростанням концентрації ТРГ у суміші легше досягти її однорідності (як показник неоднорідності рекомендується використовувати коефіцієнт варіації), тривалість змішування коливалась у межах 1–3 год.;

– швидкість обертання змішувача варіювалась у межах 10–20 об./хв., для забезпечення мінімального руйнування частинок ТРГ залежно від вмісту компонент суміші.

Отримана в результаті змішування суміші використовувалась для шлікерного литва або висушувалась при температурі 80–100 °С протягом 6–8 год. для подальшого формування зразків.

В результаті пресування графіт-керамічної суміші у сталевій прес-формі були отримані зразки циліндричної форми діаметром 22–24 мм та висотою 30–80 мм залежно від вмісту ТРГ та тиску пресування. Режими пресування представлені у табл. 2.

Таблиця 2

Режими пресування графіт-кераміки

Параметр	Значення
Вміст ТРГ у суміші, % (мас.)	7,4; 9,1; 16,7; 23,1; 28,6
Діаметр робочої частини прес-форми, мм	22
Тиск пресування, МПа	75; 100; 125; 150
Швидкість навантаження, кг/с	15-20

На етапі спікання графіт-кераміки внаслідок фізико-хімічних властивостей каоліну та графіту відбувається видалення сорбованої і молекулярної води та кисню завдяки термохімічним перетворенням каоліну, реагентів інтеркалювання із ТРГ та його часткове окислення. Це доводить неочевидність вибору режимів спікання КМ та несе за собою ускладнення технологічного процесу його виготовлення.

Тому для обґрунтованого вибору температур та швидкості нагрівання формованих зразків

приймались такі заходи:

1) для забезпечення мінімального вигорання ТРГ спікання проводилось у середовищі вуглекислого газу;

2) згідно з термограмою каоліну швидкість нагрівання пресовок на початковому етапі та при проходженні термічних ефектів знижувалась до 2–3 град./хв. для забезпечення мінімальної швидкості видалення реагентів і, тим самим, – для зменшення пористості та розтріскування композиту. На інтервалах температури між термічними ефектами швидкість нагрівання збільшувалась до 6–8 град./хв.

Температура спікання зразків складала 900, 1000 та 1300 °С, тривалість – 1 та 3 години.

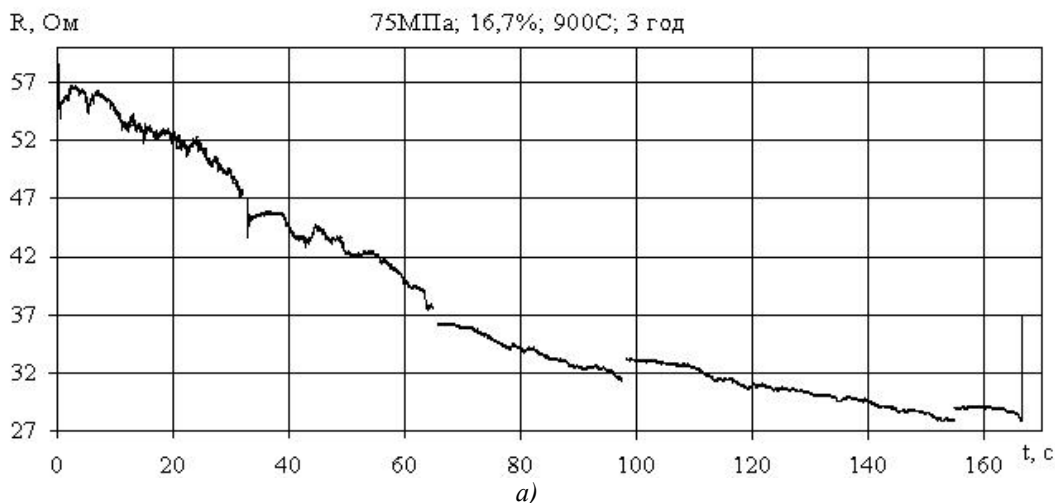
Результати експериментальних досліджень. Із [6, 7, 8] відомо, що найбільш загальний підхід до проблеми руйнування композитів базується на використанні кінетичних моделей. Такий підхід дозволяє у рамках однієї моделі врахувати нестационарний процес навантаження, тимчасове запізнення руйнування, накопичення окремих пошкоджень, їх об'єднання у магістральну тріщину та розвиток останньої. Враховуючи, що даний матеріал має високу електропровідність та в заданому діапазоні концентрацій ТРГ відбувається перехід “діелектрик–провідник”, виявляється доцільним проводити дослідження кінетики деформування, розвитку тріщини та накопичення мікропошкоджень при квазістационарному та циклічному навантаженні, використовуючи електричні методи, а точніше методи вимірювання електричного опору [7]. Даний метод базується на пропусканні через зразок електричного струму та вимірюванні електричного опору. Дослідження кінетичних залежностей зміни електричного опору при квазістатичному та циклічному навантаженні й при руйнуванні графіт-кераміки забезпечувалось використанням аналогового цифрового перетворювача (АЦП) L-Card E-440.

Отримані результати при позацентровому розтягуванні дискових зразків наведені на рис. 2 для композитів з різною концентрацією компонент, що виготовлялись при різних технологічних режимах. Режими проведення експерименту зведені в таблицю 3. Для експериментального дослідження кінетики росту тріщини при руйнуванні зразків графіт-кераміки були зняті за допомогою АЦП залежності активного електричного опору від часу в момент руйнування (рис. 3).

Таблиця 3

Технологічні умови виготовлення разків та умови проведення експерименту

Параметр	Рисунок 2			
	а)	б)	в)	г)
Технологічні параметри зразка:				
Тиск пресування, МПа	75	125	100	150
Концентрація ТРГ, (мас.)	0,167	0,167	0,167	0,23
Температура спікання, °С	900	1100	900	1300
Тривалість спікання, год.	3	1	3	3
Швидкість навантаження при позацентровому розтяганні, кг/с	0,004	0,004	0,004	0,004
Дискретизація вимірювань, Гц	1000	1000	1000	1000



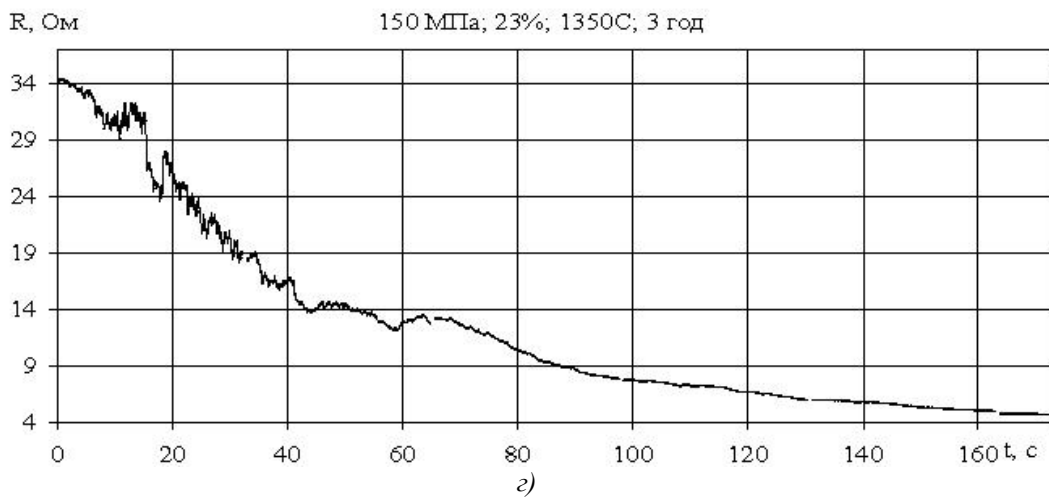
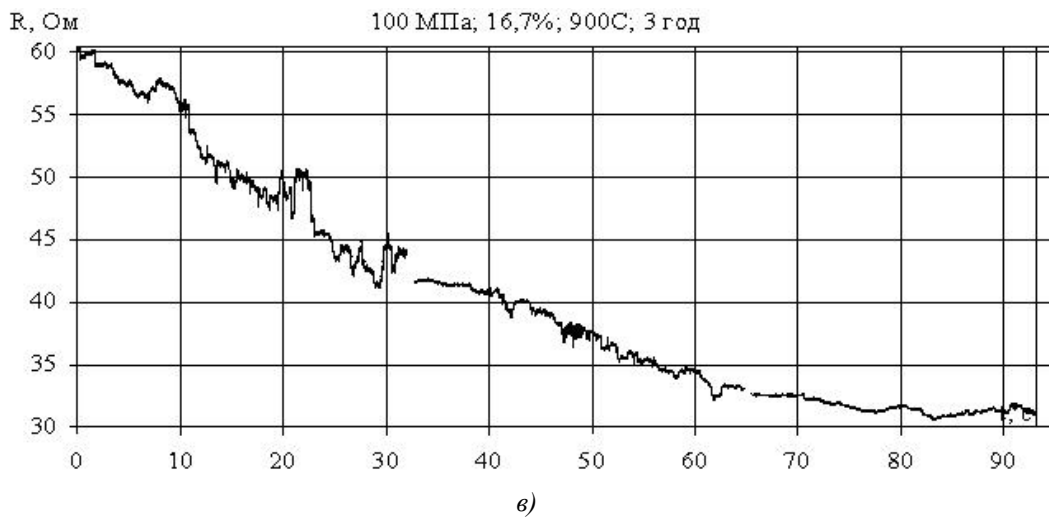
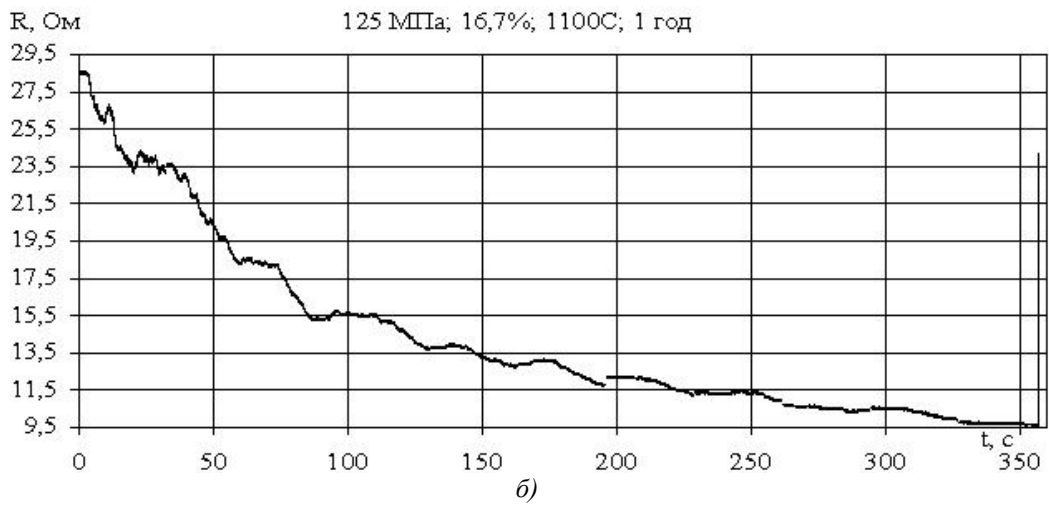


Рис. 2. Залежність електричного опору графіт-кераміки від часу навантаження

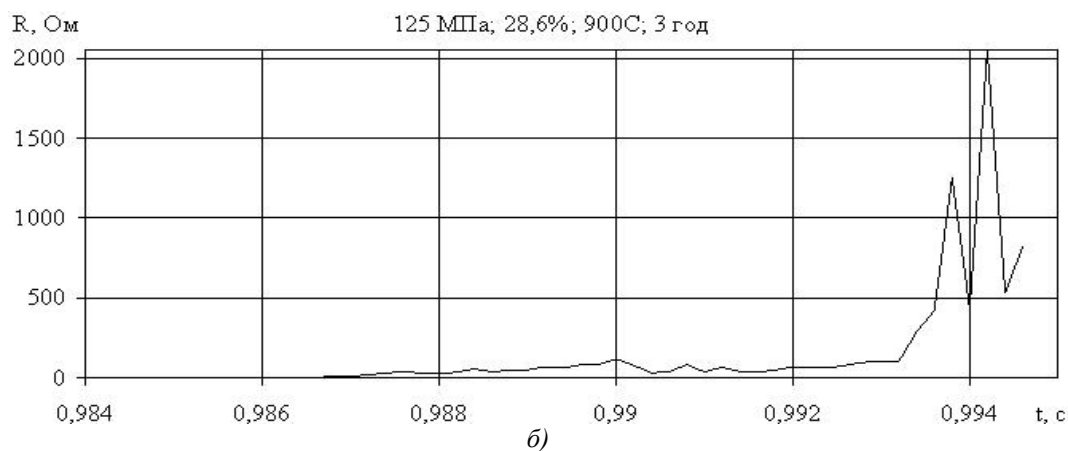
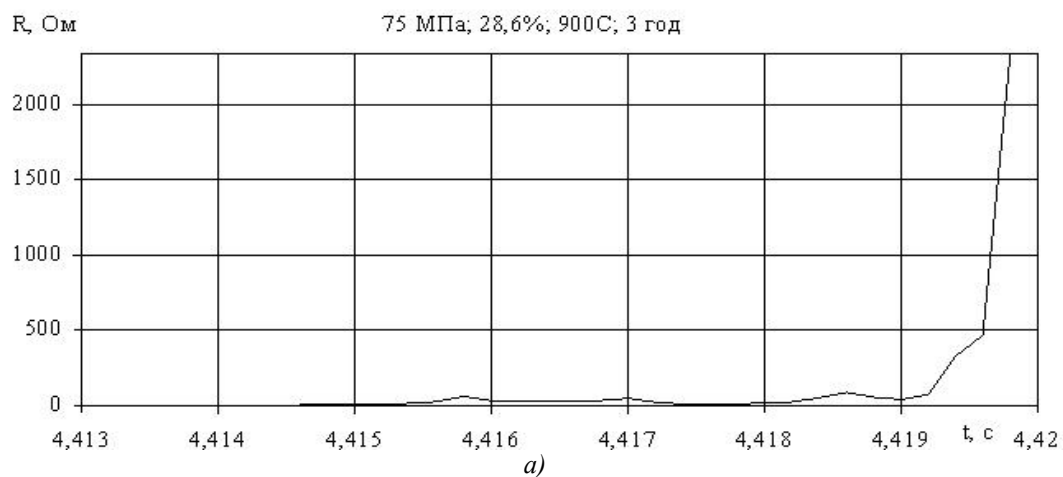
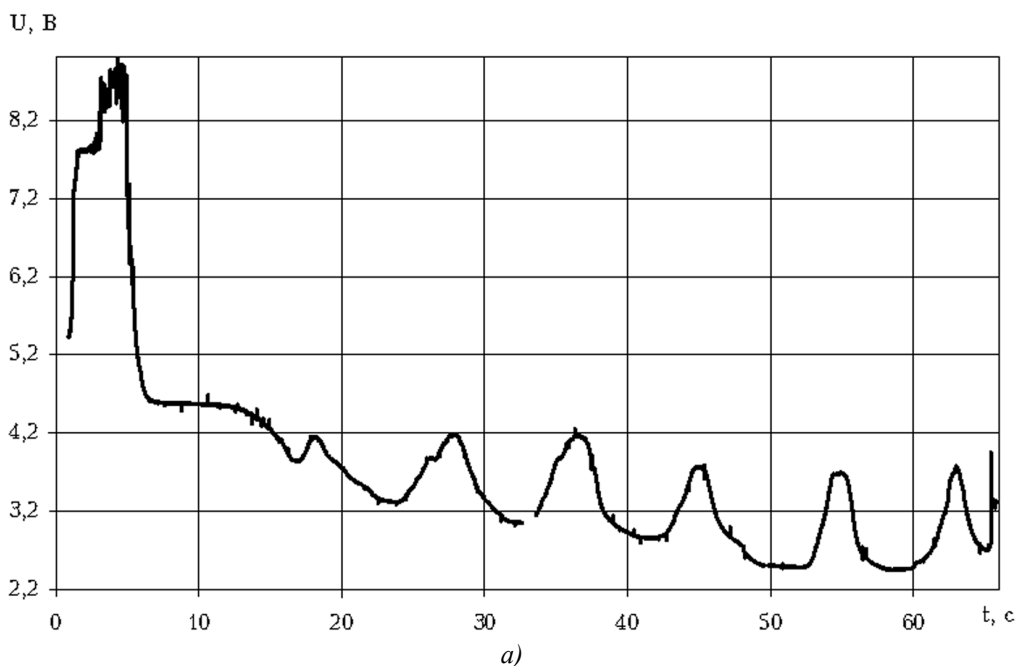


Рис. 3. Зміна електричного опору графіт-керамічних зразків при позацентровому розтяганні в момент руйнування (дискретність 4000 Гц)

На рис. 4 представлені типові залежності кінетики зміни електричної напруги на клеммах зразка при циклічній зміні навантаження.

Зразки випробовувалися на стискання, мали циліндричну форму з розмірами: діаметр 22–23 мм, висота 20–25 мм. Режими виготовлення зразків відповідають таблиці 3.



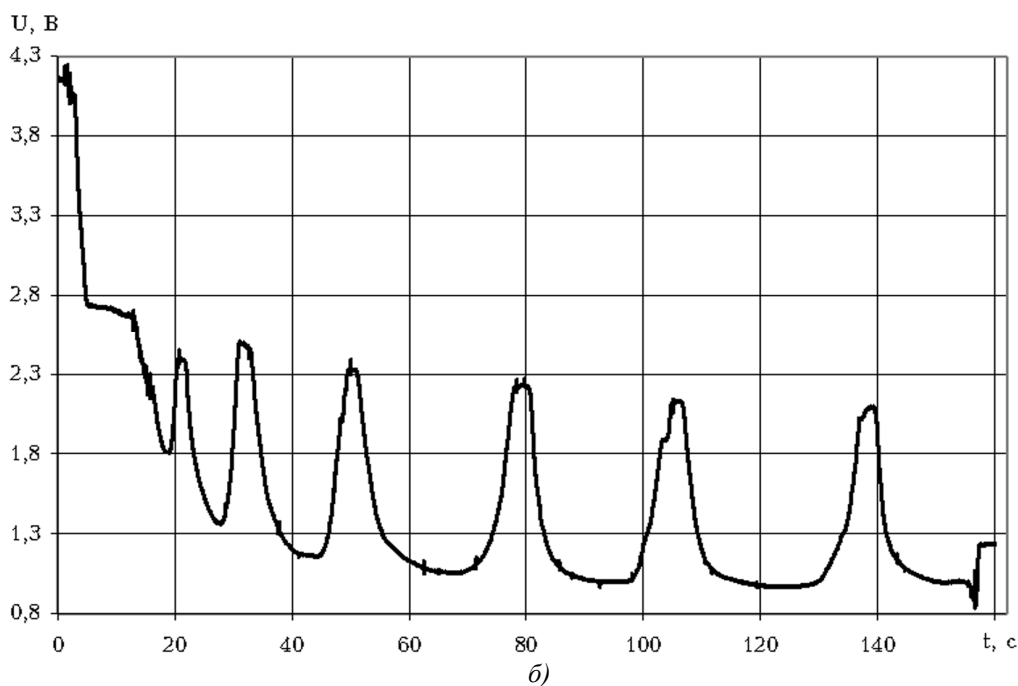


Рис. 4. Залежність зміни напруги на клемах зразка при циклічній зміні навантаження (мінімуми відповідають навантаженню: а) 1,2, 2,4, 4,7, 7,1, 9,4, 11,8, 14,2, 16,5 МПа; б) 0,5, 1,2, 2,4, 4,7, 7,1, 9,4, 11,8, 14,6 МПа)

Обговорення результатів та висновки. На залежностях кінетики електричного опору від зміни напружено-деформованого стану графіт-керамічних разків з різними технологічними характеристиками їх виготовлення (рис. 2) явно прослідковуються три характерні типи залежностей, а саме: при вмісті ТРГ до 15 % спостерігається різке спадання електричного опору при підвищенні навантаження; при вмісті ТРГ від 15 до 30 % залежність має явно виражений екстремум на початковій стадії деформації; при вмісті ТРГ більше 30 % спостерігається зміщення екстремуму в область більших деформацій та його "розмивання".

Електричний опір графіт-керамічних матеріалів у процесі їх деформування (рис. 2) може зменшуватись у 2–9 разів залежно від вмісту ТРГ та технологічних умов виготовлення зразків, при цьому спостерігаються дві основні стадії їх руйнування: квазістатичне зростання тріщини та експоненційний характер розвитку тріщини в момент руйнування (рис. 3).

Характер руйнування зразків при їх квазістатичному стисканні представлений на рис. 5, що свідчить про вагомий вплив вмісту ТРГ та технологічних режимів виготовлення композиту на характер його деформування та руйнування.



а)



б)



в)

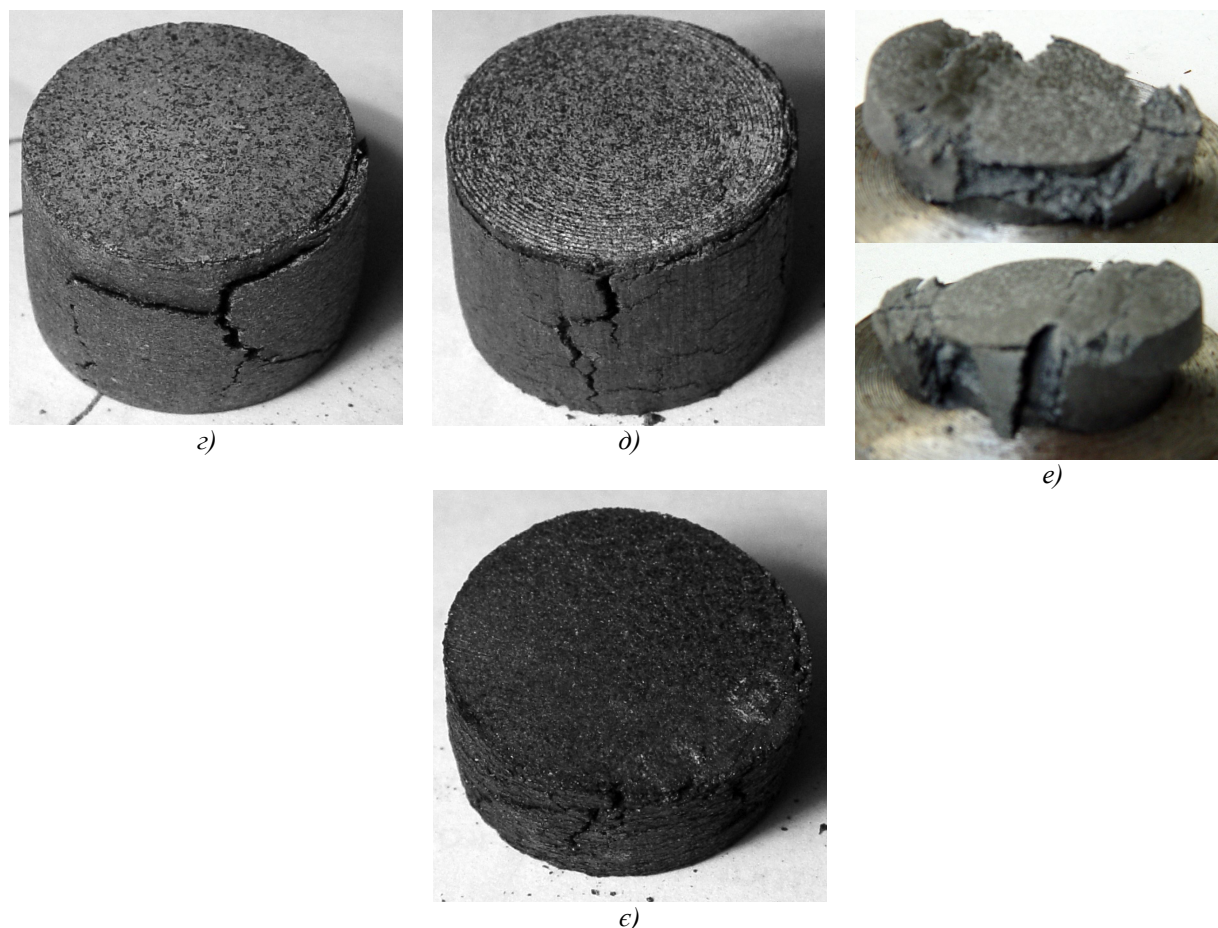


Рис. 5. Характер руйнування графіт-керамічних зразків при осьовому стисканні
 а) 75 МПа, 9,1 % ТРГ (мас.), 900 °С, 1 год.; б) 75 МПа, 9,1 % ТРГ (мас.), 900 °С, 3 год.;
 в) 125 МПа, 9,1 % ТРГ (мас.), 900 °С, 3 год.; г) 75 МПа, 16,7 % ТРГ (мас.), 900 °С, 3 год.;
 д) 100 МПа, 9,1 % ТРГ (мас.), 900 °С, 3 год.; е) 125 МПа, 23 % ТРГ (мас.), 900 °С, 1 год.;
 є) 150 МПа, 16,7 % ТРГ (мас.), 1300 °С, 1 год.

Результати дослідження кінетики зміни електричного опору графіт-керамічних зразків при їх циклічному осьовому стисканні (рис. 4), показали наступне:

– зміна електричного опору зразків при зміні зовнішнього навантаження у межах 1–20 МПа може змінюватися у 1,4–2,5 разів (за даних умов проведення експерименту), що залежить від технологічних характеристик виготовлення композиту;

– зменшення початкового та кінцевого електричного опорів зразків залежно від подальшого зростання амплітуди навантаження задовільно описується лінійним законом з коефіцієнтом достовірності апроксимації не меншим за 0,82. Кутові коефіцієнти прямих, що проходять через вершини циклічних залежностей, змінюються у межах від -0,01 до -0,004; прямих, що проходять через впадини – від -0,03 до -0,004. Звідси можна зробити висновок про відносно високу стабільність значень електричного опору зразків у напруженому стані в діапазоні навантажень 1–20 МПа.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Грабар І.Г., Грабар О.І., Гутніченко О.А., Кубрак Ю.О. Перколяційно-фрактальні ма-теріали: властивості, технології, застосування: Монографія. – Житомир: ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. Вуонг G.Kim, Sang K.Choi, Chong L.Park, Hun S.Chung, Ho S.Jeon Inclusion of Gangue Mineral and Its Mechanical Separation from Expanded Graphite // Particulate Science and Technology. – 21. – 2003. – Рр. 341–351.
3. Гутніченко О.А. Вплив пористості на електричну провідність графітокерамічних матеріалів // Вісник ЖІТІ. – 2002. – № 4. – С. 23–30.
4. Мельничук П.П., Грабар І.Г., Гутніченко О.А. Дослідження процесів пресування та спікання графітокерамічних матеріалів // Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. – 2003. – Вип. 13. – С. 364–371.

5. *Черныш И.Г., Карпов И.И. и др.* Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
6. *Машиностроительные материалы: Краткий справочник / В.М. Раскатов, В.С. Членков, Н.Ф. Бессонова, Д.А. Вейс.* – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1980. – 511 с.
7. *Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие: В 4 т. / Под общей ред. В.В. Панасюка.* – К.: Наук. думка, 1988. – Т. 2: Коэффициенты интенсивности напряжений в телах с трещинами. – 620 с.
8. *Микляев П.Г., Неинов Г.С., Кудряшов В.Г.* Кинетика разрушения. – М.: Металлургия, 1979. – 279 с.

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

Наукові інтереси:

- властивості перколяційно-фрактальних середовищ;
- нові композиційні матеріали.

Подано 23.10.2008

Гутниченко О.А. Вплив механічних навантажень на електропровідність графіт-керамічних композитів на основі ТРГ

Гутниченко А.А. Влияние механических нагрузок на электропроводность графит-керамических композитов на основе ТРГ

Gutnichenko O.A. The influence of mechanical stresses on electrical conductivity of graphite-ceramics composites based on TEG

УДК 681.5:620.1

The influence of mechanical stresses on electrical conductivity of graphite-ceramics composites based on TEG / O.A. Gutnichenko

The prospective trends in development of advanced composite materials, based on percolation-fractal media properties, are uncovered. The specifics of the mentioned systems behavior under external static or variable stresses are found. The kinetics of Thermal Expanded Graphite composite electrical resistance under quasistatic eccentric tension of discus specimens and cyclic axial compression of cylindrical specimens is experimentally found.

УДК 681.5:620.1

Влияние механических нагрузок на электропроводность графит-керамических композитов на основе ТРГ / А.А. Гутниченко

Рассмотрены перспективные направления разработки современных композиционных материалов, которые основываются на свойствах перколяционно-фрактальных сред. Выявлены особенности поведения указанных неоднородных систем при действии на них внешних статических или изменяющихся нагрузок. Экспериментально определены кинетические зависимости смены электрического сопротивления композитов на основе терморасширенного графита при действии квазистатических нагрузок на дисковые образцы при внецентровом розтягивании, а также циклических нагрузок на цилиндрические образцы при осевом сжатии.