

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМ. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМ. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КИРИЛЕНКО КАТЕРИНА ВСЕВОЛОДІВНА

УДК 621.762

ДИСЕРТАЦІЯ

РЕЗИСТИВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМ ПЕРКОЛЯЦІЙНИМ
КЛАСТЕРОМ
ДЛЯ НАГРІВАЧІВ З ІНТЕНСИВНОЮ ТЕПЛОВІДДАЧЕЮ

05.02.01 – Матеріалознавство
13 Механічна інженерія (Технічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Кириленко К.В.

Науковий керівник д.т.н. Петровський Віталій Ярославович

КИЇВ - 2017

АНОТАЦІЯ

Кириленко К.В. Резистивні композиційні матеріали з багатокомпонентним перколяційним кластером для нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (013 - Механічна інженерія) – Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена встановленню впливу SiC на мікроструктуру нових резистивних матеріалів на основі композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ та їх електропровідність і використання цих матеріалів в нагрівальних елементах, що працюють при інтенсивному тепловідборі. Встановлено, що в них утворюються такі фази, як SiC, Hf_2CN и Zr_2CN . Показано, що матеріал діелектричної матриці суттєво впливає на електрофізичні властивості композиту: тільки для матриці із AlN електропровідність і ТКО резистивного композиту наближено відповідають значенням для механічної суміші з провідниковою фазою, для матриці із Al_2O_3 мають місце значне зростання питомого опору резистивного композиту і від’ємний ТКО, а для матриці із Si_3N_4 спостерігається зумовлена включенням в перколяційний кластер напівпровідникового SiC, гістерезисна температурна залежність питомого опору і екстремальна температурна залежність ТКО, а також нелінійність і варисторний ефект в області малих концентрацій провідникової фази. Встановлено, що продукти хімічної взаємодії між провідниковою фазою, діелектричною матрицею та середовищем пресування, такі як SiC, зсувають поріг протікання в область малих концентрацій введеної провідникової фази на 5 – 10% і збільшують екстрапольований на 100% провідникової фази питомий опір резистивного тепловідляючого шару в $10^2 - 10^5$ раз. Вперше досліджено зумовлений включенням SiC в перколяційний кластер гістерезис в температурних залежностях питомого опору резистивного шару нагрівальних елементів з композиції $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ в діапазоні температур 20 - 800 °C при різних

концентраціях (8-19 об.%) та різних розмірах зерна (3-64 мкм) провідникової фази. Розроблена модель гістерезису питомого опору резистивних композитів з використанням еквівалентних схем заміщення і методика розрахунку розподілу температури в суцільнокерамічних нагрівачах.

Розроблена і апробована технологія одержання матеріалів з властивостями, необхідними для їх ефективного використання в монолітних керамічних нагрівачах з підвищеною конвективною тепловіддачею до 50 Вт/м²К в умовах примусової конвекції у повітрі і до 120 Вт/см² у воді.

Ключові слова: електрофізичні властивості $\text{Si}_3\text{N}_4-(\text{HfC}+\text{SiC})$, $\text{Si}_3\text{N}_4-(\text{ZrC}+\text{SiC})$, нагрівальні елементи, гістерезис питомого опору, перколяція.

ABSTRACT

Kyrylenko K.V. Resistive composites with multicomponent percolating cluster for heaters with intensive heat removal - Manuscript.

The Dissertation for the Degree of Candidate of Engineering Science, speciality 05.02.01 - material science – Frantsevich Institute for Problems of Material Science NASU, Kyiv, 2017.

The dissertation covers the studies of materials based on $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$, as well as Hf_2CN , Zr_2CN and SiC phases. It is shown, that only for materials with AlN matrix the conductivity and TKR correspond to the percolation model. For a matrix of Si_3N_4 observed shift of the percolation threshold towards lower concentrations of the highly conductive phase, the hysteresis temperature dependence of ρ and extreme temperature dependence of TKR, as well as the varistor effect in the range of low concentrations of conductor. The products of the chemical interaction between conductor phase, dielectric matrix and pressing environment, substantially influence on the formation of electroconductive cluster, and shift the percolation threshold in the area of low concentrations of the highly conductive phase (5 – 10%), and increasing of the resistance (extrapolated on 100% of conducting phase) ρ in $10^2 - 10^5$ times. The temperature hysteresis of ρ is observed, this effect is caused by presence of SiC in the resistive composite. The model of hysteresis ρ and calculations of temperature

distributions were carried out using the equivalent schemes. The fabrication technology of materials with properties, necessary for their effective using for the monolithic ceramic heaters with enhanceable convective heat emission to $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ in the conditions of the forced convection in mid air and to $120 \text{ W/m}^2\text{K}$ in water was developed and tested.

Keywords: electrophysical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4 - (\text{HfC}+\text{SiC})$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - (\text{ZrC}+\text{SiC})$, heater elements, hysteresis of specific resistance, percolation

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Кириленко Е.В. Комбинаторная модель эффекта перколяции / Е.В.Кириленко, В.М.Кириленко // Polish Ceramic Bulletin. Warszawa, 1996. - P.109-114. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці алгоритму і комп'ютерної програми для моделювання ефекту перколяції та проведенні розрахунків.*

2. Кириленко Е.В. Спекание высоконагревостойкой керамики с помощью комбинированного СВЧ-нагрева и устройство для его реализации / Е.В. Кириленко, В.Я.Петровский, Ю.Раабе, Е.Бобрык // «Порошковая металлургия». - 1999. - №11/12. – С. 20–26. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02676185>. *Особистий внесок здобувача полягає у проектуванні і виготовленні керамічних нагрівальних елементів для непрямого розігрівання зразків при НВЧ спіканні та дослідженні їх нагрівання в НВЧ полі.*

3. Бойцов О.Ф. Экспериментальное определение порога протекания композиционных и пористых материалов / О.Ф.Бойцов, Е.В.Кириленко // Ceramika funkcjonalna, nowe materialy i metody badan. – Warszawa, 2001. – V.65. – S.27-34. *Особистий внесок здобувача: вимірювання опору зразків резистивних матеріалів на основі Si_3N_4 і виконання розрахунків.*

4. Кириленко Е.В. Особенности диэлектрических свойств и микроструктуры горячепрессованных композитов на основе нитрида кремния с добавками нитридов переходных металлов/ Е.В. Кириленко, В.Я. Петровський, О.И. Гетьман// Nowoczesne technologie otrzymania materiałůw ceramicznych i metody ich badan.– Warszawa, 2003. – P.34–39. *Особистий внесок здобувача полягає в комп'ютерній обробці результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

5. Кириленко Е.В. Влияние размола и механоактивации порошковых полидисперсных смесей при прокатке на их уплотнение в процессе активированного спекания / Е.В.Кириленко, Л.А. Шипилова, В.Я Петровский // Вісник національного технічного університету „ХПІ”. – Харків, 2004. – № 40. – С.10–16. *Особистий внесок здобувача: обробка результатів і аналіз впливу часу розмелювання на ущільнення матеріалів при гарячому пресуванні.*

6. Кириленко Е.В. Термоэлектрические эффекты в слоисто–градиентных композитах из безкислородной керамики / Е.В.Кириленко, О.Н. Бобко, В.Я.Петровский// Nowoczesne technologie otrzymania materiałůw ceramicznych i metody ich badan. – Warszawa, 2005. – P.76–81. *Особистий внесок здобувача: розробка методики вимірювання локальних термоЕРС керамічних термопар, проведення експериментальних досліджень і аналіз результатів.*

7. Кириленко Е.В. Электрофизические свойства спеченной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ / Е.В. Кириленко, Л. А. Шипилова, В.Я. Петровский, С.И. Чугунова // Порошковая металлургия. – 2005. – №9/10. – С.44–49. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-006-0007-z>. *Особистий внесок здобувача: участь у обробці і аналізі експериментальних результатів.*

8. Кириленко Е.В. Зависимость электросопротивления горячепрессованных композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrC}$ от их состава/ Е.В. Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2009. – №9/10. – С. 88–99. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-010-9168-x>. *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середо-*

вищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.

9. Кириленко Е.В. Эффективность поглощения микроволнового излучения порошками тугоплавких соединений в зависимости от размера их частиц / Е.В. Кириленко, А.В. Шпилько, М.В. Солтис, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2010. – № 5/6. – С. 68–83. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-010-9237-1>. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, дослідження мікроструктури вихідних порошків, розшифровка результатів рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні результатів.*

10. Кириленко К.В. Вплив матеріалу матриці на електричні властивості електричних матеріалів / В.А.Курка, К.В.Кириленко, А.В.Лабенський, В.Я.Петровський // Керамика: наука и жизнь. – 2011. – № 2 (12). – С. 52–62. *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка дослідження, виготовлення експериментальних зразків, вимірювання температурних залежностей електричного опору, інтерпретація результатів з врахуванням хімічної активності діелектричних матриць.*

11. Кириленко К.В. Вплив розміру частинок провідного включення на структуроутворення та електричний опір кераміки Si_3N_4-ZrC / К.В. Кириленко, І.В. Бродніковська, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Порошковая металлургия. – 2012. – №5–6. – С.73–83. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-012-9433-2>. *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка досліджень, аналіз і моделювання температурних залежностей електричного опору резистивних композитів Si_3N_4-ZrC .*

12. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук (Частина 1) / В.В. Цигода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // Электротехника и промышленная электроника – 2016 - №5/1(31) – с.51-62. *Особистий внесок*

здобувача: ідея і проведення досліджень, обробка та пояснення результатів з допомогою еквівалентних схем.

13. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук (Частина 2) / В.В. Цигода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // Електротехніка і промислова електроніка – 2016 - №6/1(32) – с.9-16. *Особистий внесок здобувача: виготовлення експериментальних зразків матеріалів, вимірювання опору.*

Наукові праці які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Чернякова І.В. Мікроструктура та електричні властивості композитів з добавкою НfС і різним матеріалом матриці / І.В. Чернякова, І.В. Зворський, К.В. Кириленко, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ–2011): II Всеукраїнська конференція молодих вчених, 16–18 листопада 2011 р., Київ: тези доповідей. – К.: Видавництво «Синopsis». – С. 145. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка дослідження, виготовлення експериментальних зразків, вимірювання температурних залежностей електричного опору, інтерпретація результатів з врахуванням хімічної активності діелектричних матриць.*

15. Кириленко К.В. Суцільнокерамічні нагрівачі з інтенсивною тепловіддачею для пікових підігрівачів у відновлюваній енергетиці.- К.В. Кириленко, В.Я. Петровський / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Відновлювана енергетика XXI - століття». – Київ, 2014. - С. 326 -329. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: ідея використання керамічних нагрівачів у відновлюваній енергетиці, розробка, розрахунки і виготовлення керамічних нагрівачів.*

16. Кириленко Е.В. Моделирование эффекта протекания с помощью бинарного распределения / Е.В.Кириленко, В.Я. Петровский, В.М. Кириленко // В сб. "Международная конференция "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии", Тезисы докладов". - Киев, 1997. - С. 32. (Стенова до-

повідь) *Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму і комп'ютерної програми для моделювання ефекту перколяції та проведенні розрахунків.*

17. Петровский В.Я. Термостойкость градиентных керамических поглотителей / В.Я. Петровский, В.М. Кириленко, Е.В. Кириленко // В зб. "Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів", матеріали міжнародного семінару. - Луцьк, 1999. - С. 49-50. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань, розрахунків і інтерпретація отриманих результатів*

18. Бойцов О.Ф. Влияние добавок–активаторов спекания на диэлектрические характеристики керамики на основе BN / О.Ф. Бойцов, Е.В.Кириленко // «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – Киев. – 2001. – С. 52–53. (Стендова доповідь) *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків і встановлення кореляції між глибиною дисперсії діелектричної проникності матеріалу та хімічними властивостями елементів, які утворюють оксид-активатор.*

19. Kyrylenko K. Influence of transition metal nitride inclusion morphology on dielectric properties of Hot Pressed Si_3N_4 -Based composites // К.Кырыленко V.Petrovsky, O.Getman // School of Ceramics. – Novi Sad, 2003. – P.82–83. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: в комп'ютерна обробка результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

20. Кириленко Е.В. Микроструктурные особенности диэлектрических горячепрессованных композитов на основе Si_3N_4 с добавками нитридов переходных металлов / Е.В.Кириленко, В.Я.Петровский, О.И.Гетьман // «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – Киев, 2003. – С.402–403. (Стендова доповідь). *Особистий внесок здобувача: в комп'ютерна обробка результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

21. Кириленко Е.В. Влияние технологических факторов на уплотнение и электрические свойства коомпозитов системы Si_3N_4 -ZrC / Е.В.Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // В сб. «V-ая Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применение,

экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» Тезисы докладов. - Большая Ялта, Жуковка, 2008. – С. 128. (Усна доповідь) *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середовищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.*

22. Kirilenko K. Effect of process flowsheet on improving of advanced resistive ceramic composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ / К.Кіріленко, V.Petrovsky // Конференція SM–2009 (Югославия) Processing and application of ceramics Novi Sad, Serbia: тезисы доклада. – Novi Sad, 2009. – Р. 82–83. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середовищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	13
Вступ.....	14
1 Огляд літератури.....	22
1.1 Резистивні матеріали для суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивним теплообміном.....	22
1.1.1 Огляд існуючих нагрівальних елементів і умов їх роботи.....	22
1.1.2 Особливості роботи резистивних матеріалів для нагрівачів з інтенсивним тепловідбором.....	27
1.2 Електропровідність композиційних резистивних матеріалів типу діелектрик – провідник.....	32
1.3 Умови отримання резистивного композиту і вибір його складу.....	44
1.3.1 Загальна характеристика реакційної здатності середовища пресування.....	45
1.3.2 Вибір вихідних матеріалів для резистивних композитів.....	47
1.3.3 Обґрунтування вибору матеріалу провідникової добавки.....	52
2 Методи і методики отримання, досліджень і моделювання зразків матеріалів та нагрівачів.....	59
2.1 Вихідні матеріали та методи отримання зразків.....	59
2.1.1 Вихідні порошки.....	59
2.1.2 Гомогенізація і подрібнення шихти.....	59
2.1.3 Заготовки зразків.....	59
2.1.4 Спікання зразків.....	61
2.2 Апаратурне забезпечення та методи визначення характеристик порошків та спечених матеріалів.....	63
2.2.1 Підготовка зразків до дослідження.....	63
2.2.2 Дослідження властивостей зразків.....	63
2.2.3 Вимірювання електрофізичних властивостей.....	66

	11
2.3 Математичне моделювання електрофізичних властивостей і обробка результатів вимірювань.....	69
2.3.1 Методики моделювання концентраційних залежностей опору.....	69
2.3.2 Методики моделювання конвективної і променевої тепловіддачі і розподілу температури в нагрівальному елементі.....	69
2.3.3 Методика моделювання гістерезису ВАХ.....	78
3 Особливості формування мікроструктури резистивних композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ в процесі виготовлення.....	81
3.1 Дисперсний склад вихідної шихти резистивних композитів і його зміна під дією технологічних чинників.....	82
3.2 Фазовий склад вихідної шихти для отримання резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	90
3.3 Утворення вуглецевого залишку при термічному розкладанні біндерів в процесі гарячого пресування.....	95
3.4 Структура виготовлених гарячепресованих резистивних матеріалів....	99
3.5 Утворення нових фаз in situ в резистивних матеріалах в процесі гарячого пресування.....	110
4 Формування електрофізичних властивостей гарячепресованих резистивних матеріалів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	122
4.1 Вплив реакційної здатності матеріалу матриці резистивного матеріалу на його електропровідність і ТКО.....	122
4.2 Вплив технологічних факторів, складу і дисперсності шихти на електропровідність резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	128
4.3 Вплив концентрації і дисперсності провідникової домішки на температурний гістерезис опору і ТКО розроблених резистивних композитів	137
5 Використання розроблених матеріалів в суцільнокерамічних нагрівальних елементах.....	145

5.1 Аналіз впливу технологічних факторів на поріг протікання і екстрапольований питомий опір провідникової домішки.....	147
5.2 Аналіз і моделювання температурної залежності, гістерезису питомого опору і ТКО резистивних шарів керамічних нагрівальних елементів.....	58
5.3 Енергоефективність, стабільність і надійність суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивним тепловідбором.....	168
5.3.1 Аналіз енергоефективності керамічних нагрівачів.....	169
5.3.2 Руйнування суцільнокерамічних градієнтних нагрівачів внаслідок термомеханічної напруги і шнурування струму.....	175
5.3.3 Розподіл температури в суцільнокерамічному градієнтному нагрівачі	180
5.4 Застосування розроблених елементів для виготовлення вузла нагрівання повітряного стерилізатора...../.....	185
Основні результати та висновки.....	191
Перелік посилань.....	194
Додаток А Акт дослідно-промислової перевірки та впровадження технології градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів для повітряних стерилізаторів.....	207
Додаток Б Технологічна інструкція на виготовлення градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів	208
Додаток В Тимчасові технологічні умови на виготовлення дослідної партії градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів	210
Додаток Г Акт про використання результатів дисертаційної роботи Кириленко К.В., що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук	226
Додаток Д Розроблені програми Mathlab для теплових і електрофізичних розрахунків.....	227
Додаток Е Перелік публікацій за темою дисертації.....	246

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПС – пічний синтез

СВС – самопоширюючийся високотемпературний синтез

ТЕН – трубчастий електричний нагрівач

ТКО – температурний коефіцієнт опору

ТКР – температурний коефіцієнт розширення

ФГМ – функціональний градієнтний матеріал

ГП – гаряче пресування

ПАР – поверхнево-активна речовина

T_{iv} – температура ізотермічної витримки, °С

σ_l і σ_h – провідність низькопровідної і високопровідної фаз відповідно

σ_B – бар'єрна провідність

σ_D – контактна провідність

φ_c (X_c) – порогова концентрація, об.%

χ – теплопровідність, Вт/см·°С

E_a – енергія активації (звільнення) носіїв заряду, еВ

КМ – композиційний матеріал

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

ВСТУП

Актуальність теми. Найменш забезпеченими ефективними нагрівальними пристроями є ті технологічні процеси в промисловості, що пов'язані з інтенсивним нагріванням та нагріванням агресивних середовищ (нагрівачі повітря або рідини в пристроях з інтенсивним тепловідбором (теплообмінниках), інфрачервоні випромінювачі, високотемпературні нагрівачі для попереднього підігрівання високодобротних матеріалів при НВЧ спіканні, випаровувачі металів, нагрівачі для теплоакумулюючих речовин з фазовим переходом та ін.). Традиційні нагрівальні елементи забезпечують питомий тепловий потік: ТЕН – 8–10 Вт/см²; відкрита спіраль до 17 Вт/см², сіліт, мосіліт – до 18 Вт/см², суцільнокерамічні нагрівачі Куосега– до 30 Вт/см², суцільнокерамічні нагрівачі розробки ІПМ НАНУ з використанням високотемпературних перколяційних систем – до 30 Вт/см². Тому актуальною є розробка і впровадження нових високотемпературних керамічних резистивних матеріалів, які працюють за порогом перколяції, для малогабаритних енергозберігаючих керамічних нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею (питомим тепловим потоком вище 30 Вт/см²).

Роботи з наукового обґрунтування технологічних засад виготовлення, розробки методів дослідження і прогнозування властивостей, а також практичного впровадження високоефективних композиційних резистивних матеріалів на основі матриці з нітриду кремнію (Si₃N₄) і провідникових добавок широко проводяться в ІПМ НАН України (монолітні нагрівачі з резистивним матеріалом Si₃N₄ – TaN), Департаменті матеріалознавства і інженерії, університет Міссурі-Ролла, США (матеріали Si₃N₄ – ZrC), Дослідницькому інституті керамічних технологій, Італія (Si₃N₄ – HfC). В розв'язання цієї задачі внесли значний вклад Петровський В.Я., Скороход В.В., Гнесін Г.Г., Штерн М.Б., Кислий П.С., Belossi A., Rak S., Recko W. та ін.

Основною проблемою при розробці нових резистивних матеріалів для керамічних нагрівачів є низький питомий опір резистивних композитів з тугоплавкою діелектричною матрицею і металоподібними тугоплавкими безкисневими карбідами і нітридами. Керамічні матеріали мають граничне значення густини

струму, яку можуть витримувати (близько 4 A/mm^2). Таким чином, збільшення граничної потужності при заданих габаритах нагрівального елемента можливе тільки шляхом підвищення питомого опору матеріалу.

Підвищення питомого опору можливе шляхом зменшення концентрації провідникової фази до порогової, але в цій області опір матеріалу має дуже погану відтворюваність. Використання напівпровідникових домішок з високим опором супроводжується негативним температурним коефіцієнтом опору (ТКО), що приводить до нестабільності в колі живлення. Тому потрібно як резистивну фазу використовувати суміш напівпровідникових і тугоплавких металоподібних сполук, підбрану таким чином, щоб мати необхідний опір і позитивний ТКО. Однак, при цьому на контакті напівпровідникових і провідникових зерен утворюються високоомні зернограничні фази, що знову переводять суміш в порогову область і збільшують розсіювання опору.

В процесі дослідження резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ в ПМ НАНУ спостерігалось утворення *in situ* різних фаз (SiC , відповідних карбонітридів та оксікарбідів). Ці фази входять до складу провідникового кластера і можуть суттєво впливати на його питомий опір і значення ТКО в робочому діапазоні температур. Але систематичне вивчення особливостей утворення і ролі новоутворених фаз у формуванні рівня електропровідності і ТКО резистивних композитів з різними діелектричними матрицями не проводилось. У зв'язку з цим актуальною є розробка нових мультикомпонентних резистивних композиційних матеріалів для систем з інтенсивною тепловіддачею з різними діелектричними матрицями та вивчення впливу нових фаз, утворених *in situ* в результаті взаємодії матриці з середовищем пресування, біндерами та провідниковими добавками, на мікроструктуру і електропровідність провідникового кластера.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до наукового напрямку відділу №45 «Високотемпературні композиційні матеріали, неоксидна кераміка та кермети». Дослідження, виконані в рамках даної роботи, що відносились до розробки нових керамічних композитів, проводилась відповідно до відомчих та цільових тем Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ: «Разработка нового модульного

керамического инфракрасного излучателя со сверхвысокой излучательной способностью в диапазоне длин волн 4–20 микрон для использования в лечебно-терапевтических оздоровительных комплексах» (2007 рік, номер держреєстрації 0107U008285); III-26-01 (Ц) “Разработка новых керамических композитов как высокотемпературных сверхвысокочастотных поглотителей для реализации технологии микроволнового спекания с элементами непрямого нагрева” (2007–2009 р.р., номер держреєстрації 0107U002705); III-2-08 “Слоисто-градиентные керамические композиты с высокотемпературным позисторным эффектом для энергосберегающих силовых преобразователей, полученных в условиях низкотемпературного горячего прессования и свободного спекания в магнитном поле соленоида, а также процессы формирования их микроструктуры и свойств” (2008–2010 р.р., номер держреєстрації 0108U001308); III-19-12-2012 (Ц) “Розробка фізико-технологічних основ мікрохвильового синтезу композитів на основі компонентів з взаємною розчинністю, вивчення їх електротехнічних властивостей та створення нових оксидних керамічних функціональних матеріалів” (2012–2016 р.р., номер держреєстрації 0112U002296)); III-9-11 “Вивчення впливу магнітного та НВЧ електромагнітного полів на кінетику реакційного горячого пресування керамічних композитів електротехнічного призначення; розробка методів моніторингу еволюції та деградації їх микроструктури в процесах отримання та високотемпературної експлуатації” (2012–2016 р.р., номер держреєстрації 0111U002121).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення впливу утворених *in situ* в процесі горячого пресування нових фаз на електрофізичні характеристики багатокомпонентних резистивних матеріалів на основі тугоплавких сполук, розробка і використання таких матеріалів для малогабаритних нагрівальних елементів з інтенсивною тепловіддачею.

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення та електрофізичні явища в багатокомпонентних резистивних системах типу діелектрик-провідник на базі тугоплавких діелектричних матриць Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , що містять в перколяційному кластері введені у вихідну шихту та утворені *in situ* в процесі горячого пресування провідникові і напівпровідникові фази.

Предмет дослідження: склад, мікроструктура та електропровідність багатокomпонентних резистивних керамічних композитів, отриманих методом гарячого пресування з діелектричних тугоплавких сполук (Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3) і металопоподобних провідникових карбідів HfC і ZrC .

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Дослідити особливості формування мікроструктури керамічних резистивних матеріалів з діелектричними матрицями і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворення нових фаз, що формуються *in situ* при гарячому пресуванні в цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових фаз та технологічних домішок, в залежності від гранулометричного і фазового складу шихти і температури ізотермічної витримки при пресуванні.

2. Визначити вплив введених провідникових фаз, продуктів термічного розкладання біндерів і провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при гарячому пресуванні, на формування електрофізичних характеристик багатокomпонентних керамічних резистивних матеріалів для функціонального елемента монолітного малогабаритного керамічного нагрівача з перколяційною електропровідністю

3. Встановити фізичні причини температурного гістерезису питомого опору та ТКО багатокomпонентного резистивного матеріалу, пояснити закономірності його електропровідності в режимі прямого нагрівання – охолодження з урахуванням нових фаз, що утворюються *in situ*.

4. Розглянути закономірності тепловиділення та теплообміну з навколишнім середовищем нагрівальних шарів монолітних малогабаритних керамічних нагрівачів з різною мікроструктурою та встановити граничні значення їх функціональних характеристик для забезпечення високої надійності нагрівачів в системах з інтенсивною тепловіддачею.

5. На основі проведених досліджень оптимізувати склад та технологічні параметри отримання резистивних матеріалів; виготовити на їх основі шаруваті керамічні нагрівачі та дослідити їх ефективність, стабільність і надійність в реальних пристроях з інтенсивною тепловіддачею.

Методи дослідження Достовірність отриманих результатів підтверджується великою кількістю проведених технологічних експериментів, застосуванням загальноприйнятих методів дослідження мікроструктури та електрофізичних властивостей. Для виготовлення резистивних матеріалів використовували традиційні методи керамічної технології. Гранулометричний склад вихідних порошків контролювався методом седиментаційного аналізу. Фазовий склад вихідних порошків та отриманих композитів досліджували методом ретгенофазового аналізу і локального мікрорентгеноспектрального. Морфологію вихідних порошків та мікроструктуру спечених композитів досліджували методами оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Електричні характеристики на постійному та змінному струмі досліджувались мостовим методом та методом вольтметра-амперметра. Моделювання температурних залежностей опору резистивних матеріалів та розподілу температури в нагрівальних елементах проводили в програмному середовищі Matlab.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше показана суттєва відмінність електрофізичних характеристик резистивних матеріалів на основі діелектричних матриць Si_3N_4 , AlN і Al_2O_3 з провідниковою добавкою HfC . Ця відмінність полягає в різному рівні питомих опорів ($8 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} і $2 \cdot 10^{-1}$ Ом·м відповідно при 15% HfC) і різному характері їх температурних залежностей (гістерезисна - для Si_3N_4 , лінійно зростаюча - для AlN і з мінімумом – для Al_2O_3) при однаковій концентрації провідникової фази, що нами пов'язано з реакційною здатністю системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$, яка була використана в роботі для створення нового багатокомпонентного резистивного матеріалу.

2. Вперше показано, що фаза SiC , утворена *in situ* при гарячому пресуванні в резистивних матеріалах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$, за рахунок більш високої, порівняно з Si_3N_4 питомої провідності, спричиняє зміщення порогу протікання на 5 – 10% в сторону менших концентрацій, і одночасно, через гіршу в порівнянні з HfC та ZrC питому провідність, збільшує питомий опір резистивного матеріалу, екстрапольований на 100% введеної провідникової фази в $10^2 - 6 \cdot 10^4$ раз. Крім того, наявність SiC приводить до появи варисторного ефекту.

кту і гістерезису в температурній залежності питомого опору в області малих концентрацій провідникової фази.

3. Вперше виявлено, досліджено і пояснено гістерезис в температурних залежностях опору і його температурного коефіцієнта (ТКО) для резистивних композитів Si_3N_4 - HfC та Si_3N_4 – ZrC в діапазоні температур 20 - 800 °С при різних концентраціях (8-19 об.%) та різних розмірах зерна (3-64 мкм) провідникової фази, які зумовлені наявністю SiC в резистивному композиті. Розроблено модель гістерезису питомого опору і ТКО резистивних композитів з використанням еквівалентних схем заміщення, які враховують різний характер провідності компонентів провідникового кластера. Вперше запропоновано метод і розроблено програмне забезпечення для розрахунків розподілу температури в суцільнокерамічних нагрівачах з багатокомпонентним нагрівальним шаром з врахуванням температурної залежності опору резистивного шару та різних умов теплообміну з навколишнім середовищем.

4. Вперше проведено систематичне дослідження впливу різних біндерів на питомий опір резистивних композитів. Показано, що використання біндерів в технології вологої прокатки без їх відпалювання перед пресуванням приводить до значної анізотропії електропровідності вздовж і поперек напрямку гарячого пресування, яка може досягати 120 раз. Обґрунтовано необхідні значення $\rho = 10^{-1} - 10^1$ Ом·см та $\text{TK}_\rho < 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ резистивних матеріалів для малогабаритних керамічних нагрівачів для систем з інтенсивною тепловіддачею і розроблено технологічні рекомендації щодо їх забезпечення шляхом вибору концентрації провідникової фази (12 – 15%), часу розмелювання в кульовому млині (18 год) і температури гарячого пресування (1680 °С) з врахуванням фаз, що утворюються в композиті *in situ* при гарячому пресуванні

5. Дістало подальший розвиток уявлення про перебіг процесів при гарячому пресуванні Si_3N_4 - HfC і Si_3N_4 – ZrC , зокрема про утворення карбонітридів гафнію і цирконію Hf_2CN , Zr_2CN з концентрацією тим більшою, чим більша концентрація провідникової фази в шихті і менша температура ізотермічної витримки, а також про утворення SiC , концентрація якого зростає до 10-12

мас.% при збільшенні температури ізотермічної витримки. За характером розподілу елементів в матеріалі встановлено, що в процесі гарячого пресування в резистивному матеріалі утворюється міжзеренна напівпровідникова фаза SiC, яка не проявляється на металографічних та електроннографічних зображеннях.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети роботи, вибір методологічних підходів, узагальнення результатів виконані безпосередньо дисертантом за участю наукового керівника. У дослідженні мікроструктури та електрофізичних характеристик автору належить постановка задач і безпосередня участь у проведенні експериментальних робіт, систематизація та аналіз результатів. Матеріали дисертаційної роботи не містять без належного посилання ідей і розробок, які б належали співавторам, з якими були написані опубліковані наукові роботи.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено новий резистивний матеріал основі Si_3N_4 з добавкою провідникової фази HfC, завдяки чому виявилось можливим уперше реалізувати малогабаритні керамічні нагрівачі з підвищеною конвективною тепловіддачею до $50 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ в умовах примусової конвекції в повітрі і до $120 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ у воді. Розроблені елементи використані в гідродинамічному теплообмінному блоці повітряного стерилізатора, що створює вихідний струмінь повітря з температурою 325°C при швидкості повітряного потоку 22 км/год (витрата повітря $150 - 200 \text{ л/хв}$). Було розроблено технологічну інструкцію на виготовлення градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів ТИ У 31168317.010-07 та тимчасові технічні умови на дослідну партію ТУ У 311683117.009-07, нагрівальні елементи пройшли дослідно-промислову перевірку та були впроваджені в ООО «Науково-виробниче підприємство «Градiєнт» та в Інституті відновлюваної енергетики НАН України.

За допомогу у проведенні структурних досліджень автор висловлює вдячність д.т.н. Олійник Г.С. та к.т.н. Гетьман О.І, ІПМ НАНУ, кількісного рентгенофазового аналізу – dr. M. Herrmann (Frounhofer Institut Keramishe Technologien, Dresden, Germany) та dr. J. Gallici (Univerciti of Trieste, Italy).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 1 всеукраїнській та 8 міжнародних конференціях: Міжнародна конференція «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике» (Київ, Україна, 2001,2003); V Students' Meeting «Scool of Ceramics» (Novi Sad, Serbia, 2003); «Nowoczesne technologie otrzymania materialów ceramicznych i metody ich badan», (Warszawa, Polska, 2003, 2005); XII Міжнародна науково-технічна конференція “Теорія і практика процесів подрібнення, розподілу, змішування та ущільнення” (Одеса, Україна, 2004); V Міжнародна конференція «Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Большая Ялта, Жуковка, Украина, 2008); VIII Students' Meeting “Processing and Application of Ceramics” (Novi Sad, Serbia, 2009); II Конференція молодих учених “Реальність та перспективи матеріалознавства” (Переяслав-Хмельницький, Україна, 2011).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано **22** наукові праці, у тому числі, 13 статей у наукових фахових виданнях, з яких 4 статті у виданнях іноземних держав, 5 статей - у наукових фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, та 9 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 6 додатків та списку використаних джерел зі 132 найменувань. Робота має обсяг 7,5 авторських аркуша, з них 6,4 - основного тексту, що містить 83 рисунки та 14 таблиць.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Резистивні матеріали для суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивним теплообміном

Однією з актуальних проблем сучасного матеріалознавства є розробка резистивних керамічних матеріалів для нових нагрівальних пристроїв високої надійності з максимальною конвективною або випромінювальною тепловіддачею, високою хімічною стійкістю і вираженим енергозберігальним ефектом за рахунок правильно вибраних умов тепловіддачі для різноманітних застосувань. До таких нагрівальних пристроїв відносяться, наприклад, нагрівачі повітря або рідини в пристроях з інтенсивним тепловідбором (теплообмінниках), інфрачервоні випромінювачі для медичного використання, високотемпературні нагрівачі для попереднього підігрівання високодобротних матеріалів при НВЧ спіканні, випаровувачі металів, нагрівачі для теплоакумулюючих речовин з фазовим переходом та ін. Нагрівачі, що випускаються зараз, не можуть забезпечити в цих випадках достатні значення питомої потужності тепловіддачі і енергоефективності.

1.1.1 Огляд існуючих нагрівальних елементів і умов їх роботи

Вирішальним параметром при виборі резистивного матеріалу і відносній оцінці металевих і керамічних нагрівальних елементів (тіл розжарення) нагрівачів, працюючих в умовах інтенсивного тепловідбору, являється допустима питома потужність тепловіддачі, особливо у тому випадку, коли є конструктивні обмеження на габаритні розміри теплообмінника. Так, якщо для повітряних теплообмінників (тепловентиляторів і теплових завіс) потрібні питомі потужності 5–8 Вт/см², для рідинних теплообмінників (проточних водонагрівачів) – 5–25 Вт/см², то для малогабаритних теплообмінників при великих швидкостях потоку і високих температурах нагрівання проточного середовища можуть знадобитися питомі потужності в десятки разів більше [1]. Такі питомі потужності тепловіддачі

недосяжні при використанні металевих тіл розжарення через високу питому електричну провідність матеріалу тіла нагрівання, необхідність використання електричної і теплової ізоляції, що складається, як правило, з матеріалів з низькою теплопровідністю, але можуть бути досягнуті при використанні керамічних нагрівачів з тепловиділяючим елементом, виготовленим з високотемпературних керамічних резистивних композитів [2 - 10].

На сьогоднішній день накопичений певний досвід розробки і застосування керамічних нагрівачів (табл. 1.1), в яких використовуються такі типи матеріалів, як позисторна кераміка, напівпровідникові та композиційні матеріали.

Таблиця. 1.1 – Основні характеристики найбільш широко використовуваних нагрівальних елементів

Елемент (фірма-виробник)	Робоче тіло	Ізоляція	Гранична питома потужність, Вт/см ²	Гранична робоча температура, °С	Особливості	Недоліки	Джерело
	BaTiO ₃ – Позисторна кераміка	Немає	2 – 5	40 – 270	Автотермостабілізація	Низькі робочі температури	[11]–[13]
Kantal	SiC	Немає	18	1400	Висока температура експлуатації	Старіння, нестабільність характеристик	[14]
Kyocera	W, Mo, TiN–SiC–Si ₃ N ₄ TiN–AlN	Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄ , AlN	20 30	800 1300 1100	Стабільний позитивний ТКО	Можливе розшарування	[15]
ІПМ НА-НУ	Композит на основі TaN	Si ₃ N ₄	70 (30)	1300	Висока тепловіддача	3-х екстремальний ρ	[16], [6],

У самотерморегульованих позисторних нагрівачах можна отримати температуру 45–270 °С при питомій поверхневій потужності в усталеному режимі 2 – 5 Вт/см² [11 – 13]. Більш високотемпературні режими для цих нагрівачів неможливі, що обмежує їх використання в основному побутовими нагрівачами.

Напівпровідникові керамічні нагрівачі Kantal з карбїду кремнію [14] з потужністю 18 Вт/см^2 і робочою температурою до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ мають значне (у 2–3 рази) зниження опору при температурах до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ і позитивний ТКО при вищих робочих температурах. Проте, нагрівачі не мають захисної оболонки і не можуть бути використані для нагрівання рідин та агресивних середовищ.

Керамічні нагрівачі фірми "Kyocera Corp" з захисною оболонкою з нітридокремнієвої кераміки (робоча температура до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) та оксиду алюмінію (до $800 \text{ }^\circ\text{C}$) мають позитивний ТКО при робочих температурах і максимальну питому поверхневу потужність до 30 Вт/см^2 [15] у воді і можуть частково використовуватися в нагрівачах з інтенсивною тепловіддачею.

З використанням оригінального способу організації макроструктури композиту методом градієнтно-шаруватої технології, розробленого В. Я. Петровським в ІПМ НАНУ, були виготовлені суцільнокерамічні нагрівальні елементи, що розвивають питому поверхневу потужність до 70 Вт/см^2 у воді та до 30 Вт/см^2 у повітрі за умов природньої конвекції, на основі нітриду кремнію [16–18], який є однією з найбільш стійких до дії високих температур [19] речовин, і домішками TaN в резистивному шарі.

Але і суцільнокерамічні нагрівачі з резистивною домішкою TaN з врахуванням особливостей монолітних керамічних нагрівачів не забезпечують достатньої потужності через низький питомий опір резистивного шару, який для нього за умов відтворюваності номіналу складає $10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, що ускладнює виготовлення малогабаритних нагрівачів на промислову напругу. Для подальшого підвищення питомої потужності нагрівачів при збереженні їх розмірів потрібно збільшувати питомий опір резистивного шару, бо керамічні нагрівачі з TaN мають критичну густину струму $4,2 \text{ А/мм}^2$ [16].

При розмірах активного шару нагрівального елемента $52 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}$, який використовувався у [16], для досягнення потужності 1000 Вт при напрузі 220 В потрібен опір резистивного шару $48,4 \text{ Ом}$ і питомий опір $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, При цьому густина струму буде складати 18 А/мм^2 , що вчетверо перевищує критичне значен-

ня. Зменшити густину струму до рівня нижче критичної за рахунок збільшення площі перетину у даному випадку неможливе, бо при цьому буде зменшуватися опір і потужність при тій же напрузі перевищить допустиму ще більше.

Якщо виходити з того, що керамічний нагрівач у вигляді тонкої пластинки з врахуванням електродів має розміри порядку 100x10x1 мм, то для того, щоб розвивати потужність 100 – 1000 Вт при напрузі 220 В і мати тепловіддачу на рівні 5 – 50 Вт/см², він повинен мати питомий опір, що дорівнює

$$\rho = \frac{U^2 \times S}{P \times l} = \frac{48400 \times 10^{-1}}{(100 \dots 1000) \times 10} \approx (0,5 \dots 5) \text{ Ом} \times \text{см} , \quad (1.1)$$

тобто 10⁻¹ ... 10 Ом·см в той час, коли існуючі керамічні резистивні матеріали мають питомий опір на два-три порядки менший.

Для ряду використань, таких як стерилізатори поверхонь повітрям, проточні нагрівачі води, випаровувачі металів, потрібні ще більші питомі потужності.

При постійній щільності струму стійкість до термомеханічного руйнування знижується зі збільшенням питомого об'ємного опору і позитивного ТКО матеріалу. Критична щільність струму по умові термомеханічної міцності при позитивному і постійному значенні ТКО (лінійний ріст опору з температурою) згідно з [20] дорівнює

$$j = \sqrt{\frac{\alpha}{\rho_0 h (\alpha_t + \frac{E \alpha_l}{\sigma_p})}} \quad (1.2)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі,

ρ_0 – питомий опір резистивного матеріалу;

α_t – температурний коефіцієнт питомого опору;

α_l – температурний коефіцієнт лінійного розширення;

σ_p – механічна міцність;

E – модуль Юнга резистивного матеріалу.

Це накладає обмеження і на значення ТКО резистивного шару керамічного нагрівача. Для стабільної роботи електричного ланцюга бажано, щоб матеріал нагрівального шару мав невеликий позитивний ТКО, порядку $< 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, або, щоб навантаження плавно збільшувалося із зростанням температури [7,21].

Ці вимоги завжди виконуються для металевих тіл розжарення, що мають електронну провідність, позитивний ТКО і високу пластичність. В той же час, значення ТКО резистивних композиційних матеріалів, що використовуються в керамічних нагрівальних елементах, може бути як позитивним, так і негативним залежно від складу матеріалу [22]. Крім того, може мати місце також зміна знаку ТКО зі зміною концентрації провідникової фази і температури тіла розжарення [16,23].

В літературі [21,23] опубліковані окремі результати про використання металопоподібних домішок HfC та ZrC для виготовлення резистивних керамічних композитів на основі матриці $3\text{Si}_3\text{N}_4$ і показана перспективність використання їх для малогабаритних керамічних нагрівачів. Серед особливостей таких композитів відмічалось утворення SiC *in situ* і складний трьохекстремальний характер температурної залежності ρ .

Попередній аналіз цих результатів показав, що використання HfC та ZrC як провідникових домішок може дати можливість отримати резистивні матеріали з широким набором властивостей і можливістю формування їх складу і питомого опору за рахунок утворення нових фаз *in situ* при взаємодії матриці, біндерів, провідникових домішок і середовища пресування між собою, що суттєво розширює можливості конструювання резистивних композитів із заданими вимогами до теплопровідності, питомого опору та його температурного коефіцієнта. Саме тому необхідне систематичне вивчення електропровідності та ТКО багатокомпонентних резистивних матеріалів на основі Si_3N_4 та інших діелектричних матриць, що використовуються для виготовлення резистивних домішок, таких як AlN та Al_2O_3 , з домішками HfC та ZrC, як перспективних матеріалів для малогабаритних керамічних нагрівачів.

1.1.2 Особливості роботи резистивних матеріалів для нагрівачів з інтенсивним тепловідбором

Як відзначалося вище, енергоефективність нагрівача необхідно оцінювати залежно від того, в якій формі необхідно передати теплоту [24]. Якщо теплота передається шляхом нагрівання середовища за допомогою конвекції, то, згідно із законом Ньютона

$$Q_k = \alpha_k \cdot S_n \cdot (T_{nn} - T_{oc}), \quad (1.3)$$

де Q_k – повний тепловий потік, переданий від нагрівача середовищу Вт;

α_k – коефіцієнт конвективного теплообміну, Вт/м²К;

S_n – площа поверхні тепловіддачі нагрівального елемента, м²;

T_{nn} , T_{oc} – температура поверхні нагрівача і середовища, що нагрівається, К, відповідно.

При передачі енергії шляхом випромінювання, відповідно до закону Стефана-Больцмана

$$Q_{cb} = \sigma \varepsilon T^4 S_n, \quad (1.4)$$

де $\sigma = 5,673 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² К⁴) – постійна Стефана-Больцмана;

ε – міра чорноти випромінюючої поверхні.

З викладеного вище випливає, що підвищення тепловіддачі з поверхні нагрівача при заданому значенні її температури і конвективному теплообміні у разі потреби може бути досягнуте регулюванням коефіцієнта тепловіддачі шляхом збільшення швидкості потоку або формуванням режиму руху середовища відповідно до формули 1.3 і табл.1.2, а також зменшенням габаритних розмірів нагрівача. При цьому зменшити перепад температур в нагрівачі можна шляхом застосування матеріалів з високою теплопровідністю як для тіл накаливання, так і для електричної ізоляції нагрівачів.

В той же час, інтенсифікація питомого теплообміну випромінюванням при заданому значенні температури поверхні нагрівача можлива, відповідно до формули (1.4), тільки шляхом зміни міри чорноти випромінюючої поверхні електроізоляційного матеріалу.

Таблиця 1.2 – Наближені значення коефіцієнтів конвективної тепловіддачі [25]

Умови, теплоносій і середовище теплообміну	Коефіцієнт конвективної теплопередачі, Вт/(м ² К)
Вільна конвекція в газах	5 – 30
Вільна конвекція води	100 – 1000
Вимушена конвекція газів	10 – 500
Вимушена конвекція води	500 – 20000
Кипіння води	2000 – 40000
Рідкі метали	100 – 30000
Плівкова конденсація водяної пари	4000 – 10000
Краплинна конденсація водяної пари	40000 – 100000

При розробці резистивних матеріалів для нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею і варіацією температури і відбираної від них потужності в широких межах, необхідно враховувати, що для забезпечення експлуатаційної надійності нагрівача нагрівальний шар повинен витримувати термомеханічну напругу, що виникає внаслідок градієнтів температури в сотні градусів в його об'ємі (рис. 1.1).

Величину термомеханічної напруги в нагрівальному і ізоляційному шарах (табл. 1.3), а, отже, здатність навантаження і експлуатаційну надійність нагрівача визначають перепади температур в них, рівні згідно з [25] в простому випадку об'ємного і незалежного від температури тепловиділення в плоскому тілі розжарення:

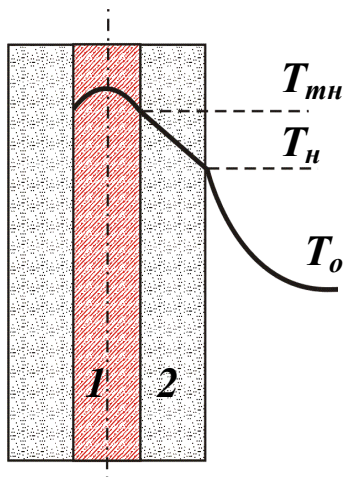
$$T_{\text{макс}} - T_{\text{тр}} = q \frac{\delta^2}{8\lambda}, \quad T_{\text{н}} - T_0 = Q \frac{\delta_i}{\lambda i}, \quad T_{\text{н}} - T_0 = Q/\alpha_r S, \quad (1.5)$$

де T_{\max} , $T_{тр}$, T_n і T_0 – максимальна температура тіла розжарення, температура на межі тіла розжарення і ізоляційного шару, температура на зовнішній поверхні ізоляції і температура навколишнього середовища відповідно;

$Q = E^2/\rho$ при живленні від джерела напруги ($q = j^2\rho$ при живленні від джерела струму);

$q = Q \cdot \delta_i$ – поверхнева щільність теплового потоку;

$\lambda_{тр}$, $\delta_{тр}$ і λ_i , δ_i – теплопровідності і товщини тіла розжарення і електричної ізоляції відповідно.



- 1 – резистивний шар;
- 2 – електрична ізоляція.

Рисунок 2.1 – Розподіл температури в нагрівальному елементі із закритим тілом розжарення

Основні формули для розрахунків термомеханічних напружень для тіл різної форми наведені в табл. 1.3.

Порівняння термомеханічних напруг для нагрівачів різної форми показує, що найменші термомеханічні напруги розвиваються в нагрівальному елементі, що має форму тонкої пластини по x і по y . Саме така шарувата форма нагрівального елемента і використовувалася в даній роботі.

Відзначимо, що формули (1.3 – 1.5), а також наведені в табл.1.3 неточні, оскільки в них не враховується той факт, що питомий опір і теплофізичні характеристики матеріалів тіла розжарення, ізоляційного тіла і середовища, що нагрівається, а також коефіцієнт тепловіддачі в навколишнє середовище є функ-

ціями температури. Незважаючи на вказані обмеження застосовності цих формул, на їх основі можна віднести до основних параметрів резистивного композиту питомий опір і теплопровідність, що визначають при заданих характеристиках джерела живлення питому потужність тепловиділення і перепад температури в тілі розжарення.

Таблиця 1.3 – Поверхнева і об'ємна напруга в тілах різної форми [26] і розрахункові відносні поверхнева та об'ємна напруга

Форма тіла	Поверхнева напруга	Об'ємна напруга	Відносна поверхнева напруга	Відносна об'ємна напруга
Нескінченна смуга по x	$\sigma_x = 0$	$\sigma_x = 0$	0	0
	$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_s)}{1 - \mu}$	$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_c)}{1 - \mu}$	1	1
Тонка пластинка по y і z	$\sigma_y = \sigma_z = 0$	$\sigma_y = \sigma_z = 0$	0	0
	$\sigma_x = E\alpha(t_a - t_s)$	$\sigma_x = E\alpha(t_a - t_c)$	1- μ	1- μ
Тонкий диск	$\sigma_r = 0$	$\sigma_r = \frac{(1 - \mu)E\alpha(t_a - t_c)}{2(1 - 2\mu)}$	0	$\frac{(1 - \mu)^2}{2(1 - 2\mu)}$
	$\sigma_\theta = \frac{(1 - \mu)E\alpha(t_a - t_s)}{(1 - 2\mu)}$	$\sigma_\theta = \frac{(1 - \mu)E\alpha(t_a - t_c)}{2(1 - 2\mu)}$	$\frac{(1 - \mu)^2}{(1 - 2\mu)}$	$\frac{(1 - \mu)^2}{2(1 - 2\mu)}$
Довгий суцільний циліндр	$\sigma_r = 0$	$\sigma_\theta = \frac{E\alpha(t_a - t_c)}{2(1 - \mu)}$	0	$\frac{1}{2}$
	$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_s)}{1 - \mu}$	$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_c)}{2(1 - \mu)}$	1	$\frac{1}{2}$
Довгий порожнистий циліндр	$\sigma_r = 0$	$\sigma_r = 0$	0	0
	$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_s)}{1 - \mu}$	$\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha(t_a - t_c)}{1 - \mu}$	1	1

При нерівномірному розподілі температури, до основних параметрів можна віднести також ТКІ і модуль Юнга, що визначають величину термомеханічних напружень, внаслідок чого задача стає нелінійною і не завжди має аналітичне рішення. Чисельні методи не дають необхідного узагальнення, а тому розрахунки розподілу температури і стійкості до термомеханічного руйнування необхідно виконувати з урахуванням характеристик матеріалів тепловиділяю-

чого шару, електричної ізоляції і середовища, що нагрівається, для кожного конкретного типу нагрівачів, у тому числі і для тих, що розробляються в цій роботі, окремо. Таким чином, експлуатаційна надійність керамічних нагрівальних елементів, їх стійкість до руйнування під дією термомеханічної напруги, навантажувальна здатність нагрівачів в широкому інтервалі температур залежать не лише від питомого опору резистивного матеріалу тіла розжарення, але і від його ТКО, а також, як показано в [20], від типу джерела живлення, що необхідно враховувати при конструюванні нагрівачів.

З розглянутого випливає, що з урахуванням особливостей застосування електричних нагрівачів при роботі в умовах інтенсивного теплообміну, композиційні резистивні матеріали для нагрівальних елементів (тіл розжарення) суцільнокерамічних нагрівачів повинні мати такі властивості:

- рівень питомого опору резистивного шару $10^{-1} - 10$ Ом·см, необхідний для виготовлення малогабаритних суцільнокерамічних нагрівачів необхідної потужності при напрузі 220 В і заданих габаритах;
- невеликий позитивний коефіцієнт опору резистивного шару $<10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при робочих температурах;
- висока теплопровідність резистивного шару нагрівача в діапазоні робочих температур;
- мале значення міри чорноти поверхні і малий визначальний розмір при конвективному нагріванні;
- підвищене значення міри чорноти поверхні у разі променевого нагрівання.

За наявності ізоляції останні три вимоги слід віднести до ізоляційного матеріалу.

Отже існує задача отримання резистивних композиційних матеріалів, з підвищеним питомим опором $10^{-1} - 10$ Ом·см і температурним коефіцієнтом питомого опору $<10^{-3}$, яку можна вирішити шляхом використання композиційних матеріалів типу діелектрик-провідник на основі безкисневої кераміки з використанням компонентів, що формуються *in situ*.

1.2 Електропровідність композиційних резистивних матеріалів типу діелектрик – провідник

Щоб розібратися, як розробити необхідний резистивний матеріал, розглянемо спочатку, як формується провідність резистивних керамічних композиційних матеріалів при надзвичайно великій (приблизно 10 порядків) різниці питомих опорів діелектричної матриці та провідникової домішки.

Матричні і статистичні суміші. У загальному випадку в керамічному композиційному резистивному матеріалі залежно від концентрації і дисперсності вихідних компонентів можуть формуватися структури, що характеризуються різним характером розподілу провідникових частинок в ізоляційній матриці, граничними випадками якого є випадковий (статистичний) розподіл частинок і сегрегований (матричний) розподіл (рис. 1.2) [27 – 29].



а – сегрегована (матрична) структура; б – статистична суміш

Рисунок 1.2 – Характер розподілу провідникових включень [30]

Матричний розподіл характеризується тим, що одна з фазових складових складає безперервний каркас з випадково розподіленими в ньому зернами другої фази. При статистичному розподілі ізоляційні і провідникові частинки порівнянні за формою і розмірами, і кожна з них може зайняти довільне місце в структурі.

Загальна концентраційна залежність питомого опору. Методами гарячого пресування, як правило, отримують композиційні матеріали, що є статис-

тичними сумішами з порошків вихідних матеріалів. Опір статистичних резистивних композиційних матеріалів типу діелектрик-провідник, які використовуються у керамічних нагрівачах, нелінійно залежить від концентрації провідникової домішки і різко зменшується при деякій концентрації X_c цієї домішки, яка називається порогом протікання (рис.1.3). У загальній залежності питомого опору резистивного композиту від концентрації провідникової добавки (кривій перколяції) можна виділити декілька областей, кожна з яких характеризується своїми особливостями [31]:

1. $X_m < X_c$. Допорогова область. Опір композиційного матеріалу слабо залежить від концентрації провідника В і визначається в основному опором діелектричної фази А. Між частинками провідникового включення немає безпосереднього контакту і фаза В статистично розподілена в об'ємі фази А.

2. $X_m \approx X_c$. Передпорогова область (концентрація провідникової близька до порогу протікання, але менше його). Зниження опору з ростом концентрації провідника сильніше, ніж в допороговій області. При збільшенні об'ємного вмісту фази В формується проміжний структурний стан композиту: в матеріалі відбувається об'єднання зерен фази В в кластери скінченного розміру, ці кластери зберігають випадковий розподіл усередині матричної фази А і не з'єднують електроди.

3. $X_m = X_c$. Область порогу протікання. Структурний стан композиту, що виникає при пороговій концентрації фази В характеризується тим, що агрегати об'єднуються у безперервний кластер довільної форми, що пронизує увесь об'єм матеріалу. Опір композиційного матеріалу різко знижується (на декілька порядків). У області порогу протікання спостерігається велике розсіювання питомого опору, оскільки навіть незначна зміна концентрації може викликати істотну зміну питомого опору композиту

4. $X_m \approx X_c$. Післяпорогова область (концентрація провідникової домішки близька до порогу протікання, але більше його). Опір композиційного матеріалу низький, зниження опору з ростом концентрації провідника слабкіше, ніж в області порогу протікання. При збільшенні об'ємного вмісту фази В в

матеріалі триває об'єднання агрегатів зерен фази В в кластери, що можуть замикати електроди.

5. $X_m > X_c$. Запорогова область. При зростанні концентрації фази В опір композиту поступово наближається до опору провідника. Діелектрична фаза А випадково розподілена у фазі В у вигляді агрегатів відповідного розміру.

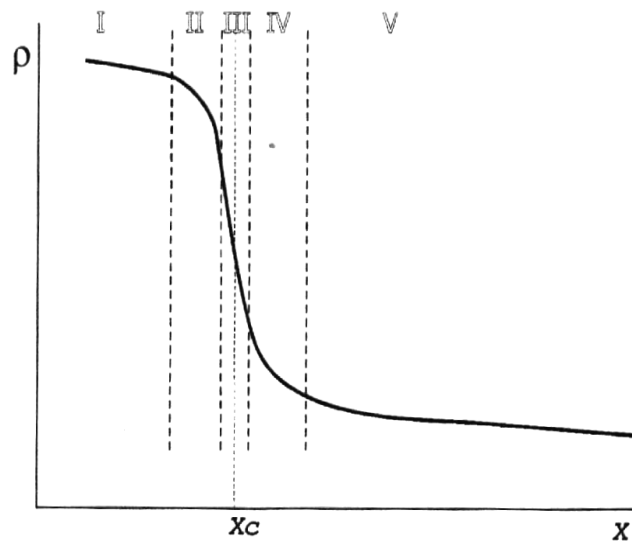


Рисунок 2.3 – Схематичний графік залежності питомого опору ρ системи діелектрик – провідник від концентрації провідникової добавки X (крива перколяції)

Основні формули для опису концентраційних залежностей опору. Для математичного опису концентраційних залежностей питомого опору резистивних композиційних матеріалів запропонований ряд формул, основні з яких представлені в таблиці 1.4 з вказівкою сфери застосування.

Рівняння Максвела, логарифмічна формула Ліхтенеккера і межі по Хашину і Штрикману для компонентів з дуже різними питомими опорами добре працюють далеко від порогу протікання (у до- і запороговій областях). У пороговій області, де спостерігається різкий перехід від допорогових формул до запорогових, вони непридатні, тут більш застосовні формули теорії протікання

(перколяції). Проте, теорія перколяції має істотний недолік, який полягає в тому, що в порозі протікання $X_m=X_c$ функції, що описують питомий опір, терплять розрив, а властивості матеріалу неперервні.

Формули Брюгемана використовуються для включень провідникової фази з заданою формою, що при виробництві резистивних композитів не витримується.

Враховуючи те, що теорія протікання застосовна тільки для до- і запорогової областей, а в області порогу протікання працює теорія ефективного середовища, McLachlan [31] формально записав рівняння, яке об'єднує теорію ефективного середовища і теорію перколяції в єдине співвідношення:

$$(1-f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{\sigma_c^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{\sigma_c^{1/t} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/t}} = 0 \quad (1.6)$$

де σ_M — провідність композиту,

σ_i і σ_c — провідність ізоляційної і провідникової фаз, відповідно,

f_c — об'ємна доля включень провідникової фази,

φ_c — критична об'ємна доля провідникової фази (порог перколяції),

s і t — коефіцієнти, що характеризують ізоляційну і провідникову фази відповідно.

Таблиця 1.1 – Формули, що описують залежність питомого опору (або провідності) композиту типу діелектрик-провідник від концентрації провідникової фази [31,32]

Вираз	Сфера застосування
Правило сумішей $\rho_M = f_i \rho_i + f_c \rho_c, \quad \frac{1}{\rho_M} = \frac{f_i}{\rho_i} + \frac{f_c}{\rho_c},$	Добре застосовні для шаруватих і волокнистих композитів. Граничні значення для сумішей з довільним характером розподілу
Межі по Hashin і Shtrikman $\sigma_{upper} = \sigma_c + \frac{f_i}{\frac{1}{\sigma_i - \sigma_c} + \frac{f_c}{3\sigma_c}}, \quad \sigma_{lower} = \sigma_c + \frac{f_c}{\frac{1}{\sigma_c - \sigma_i} + \frac{f_i}{3\sigma_i}},$	Граничні значення для сумішей з довільним характером розподілу. Близькі до граничних значень за правилом сумішей.
Рівняння Максвелла $\sigma_M = \frac{\sigma_d + 2 - 2f(1 - \sigma_d)}{(\sigma_d + 2 + f(1 - \sigma_d))}$	Адекватна тільки коли об'ємна доля включень мала (<0,1)
Логарифмічна формула Ліхтенеккера $\log \rho_m = v_i \log \rho_i + v_c \log \rho_c$	Первинна апроксимація провідності випадкових сумішей двох компонент з близькими значеннями питомого опору
Формула Оделевського $\sigma = A + \sqrt{A^2 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{2}}$ $A = \frac{1}{4} [(3y_1 - 1)\sigma_{r1} + (3y_2 - 1)\sigma_{r2}]$	Для компонентів з близькими за значенням провідностями
Теорія перколяції : $\rho_p = \rho_d \left(1 - \frac{x_m}{x_c}\right)^t,$	До- і передпорогова області біля порогу протікання, при критичній концентрації – розривна функція.
$\rho_p = \rho_m \left(1 - \frac{1 - x_m}{1 - x_c}\right)^{-t}$	Після- і запорогова області біля порогу протікання, при критичній концентрації – розривна функції.
Формула Брюгемана для симетричного середовища $\frac{f_i(\sigma_i - \sigma_M)}{\sigma_i + \left(\frac{1-L_l}{L_l}\right)\sigma_M} + \frac{f_h(\sigma_h - \sigma_M)}{\sigma_h + \left(\frac{1-L_h}{L_h}\right)\sigma_M} = 0$	Безперервні функції в усьому діапазоні концентрацій з жорсткою формою провідникових включень
Формула Брюгемана для асиметричного середовища $\sigma_M = \left[\frac{2(\sigma_d + 2) + 2(\sigma_d - 1)f}{2(\sigma_d + 2) - (\sigma_d - 1)f} \right] \times \left[\frac{(2-f)(\sigma_d + 2) + 2(\sigma_d - 1)f}{(2-f)(\sigma_d + 2) - (\sigma_d - 1)f} \right]$	
Узагальнена формула ефективного середовища (МакЛахлана) $(1 - f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right)\sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{\sigma_c^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{\sigma_c^{1/t} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right)\sigma_M^{1/t}} = 0$	Об'єднує теорію ефективного середовища і теорію перколяції, за допомогою індексів s і t дозволяє підганяти форму кривої під експериментальні дані

На практиці основними чинниками, що визначають величину опору композиту типу "діелектрик-провідник" є поріг протікання та індекси (критичні експоненти) s і t , об'ємний вміст фази високої провідності, дисперсність цієї фази і морфологія структури області (міра сегрегованості фази високої провідності [33]).

Значення порогу перколяції. При комп'ютерному моделюванні тривимірних двофазних систем в [34] отримано значення $\varphi_c=0,096; 0,294$ і $0,266$ для частинок з відношенням діаметрів провідникової і діелектричної фаз $\infty; 1$ і 0 відповідно. Для перколяції в неперервній матриці в цій роботі отримано значення $\varphi_c=0,187$. В залежності від розміру зерен провідникової та діелектричної фаз [35 – 37] при комп'ютерному моделюванні порогова концентрація знаходилася від 27 до 59 об.% . При чисельному розрахунку для розподілу зерен провідникової фази за законом Гауса [38] було знайдено, що значення $\varphi_c=0,17$. В роботах [39,40] спостерігався поріг протікання, рівний 20 об.%, в роботі [41] – 10–25 об.%, в [42] – 28 об.%, авторами [43] – на рівні 30 об.%. Для рівномірної суміші сферичних частинок однакового діаметру, провідникових і діелектричних, упакованих регулярно або випадково, що характерно для резистивних композитів, поріг протікання згідно [44,40] рівний $\varphi_c\approx 0,2-0,25$. При вивченні реальних систем з невизначеною кількістю найближчих сусідів для порогу протікання автори [45] отримали 0,34 об.% для системи ZrO_2-Ni , що вдвічі менше, ніж для мулітово-молібденового композита. Відповідно до експериментальних даних [34–44], поріг протікання лежить в області 10–34 об.%, моделювання дає значення до 59 об.%, що фактично не має місця на практиці.

Перколяційні індекси. Форма перколяційної кривої в перед- і післяпороговій областях визначається індексами s і t (формула. 1.6). У оригінальному, виведеному в [31], рівнянні приймалося $s = t$. Коли виконується ця рівність, то залежність симетрична відносно φ_c , тобто мікроструктури по обидві сторони від φ_c – подібні. Проте, подальші [30, 32, 46] публікації показали, що s і t не обов'язково рівні. Вплив індексів s і t на характер концентраційної залежності опору композиту відображено на рис. 1.4 і 1.5. З цих залежностей видно, що при постійній концентрації провідникових частинок і різних їх формах опір композиту

може відрізнятись на декілька порядків, при цьому спостерігається деяке зміщення порогу протікання і неомічні ефекти [47].

Пояснення цим ефектам, які необхідно враховувати при виборі концентрації провідникової добавки для отримання резистивного композиту із заданим рівнем питомого опору, узагальнена теорія ефективного середовища не дає. Помічено, що вони проявляються, якщо індекси перколяції s і t кривих, якими описуються експериментальні дані, відрізняються від універсальних значень 1,12 – 1,9 (значення для сферичних, ізометричних частинок).

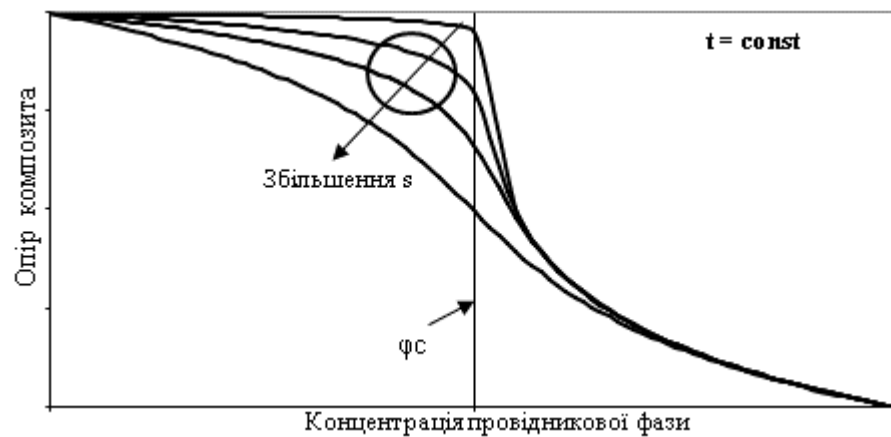


Рисунок 1.4 – Залежність форми концентраційної кривої від значення s [32]

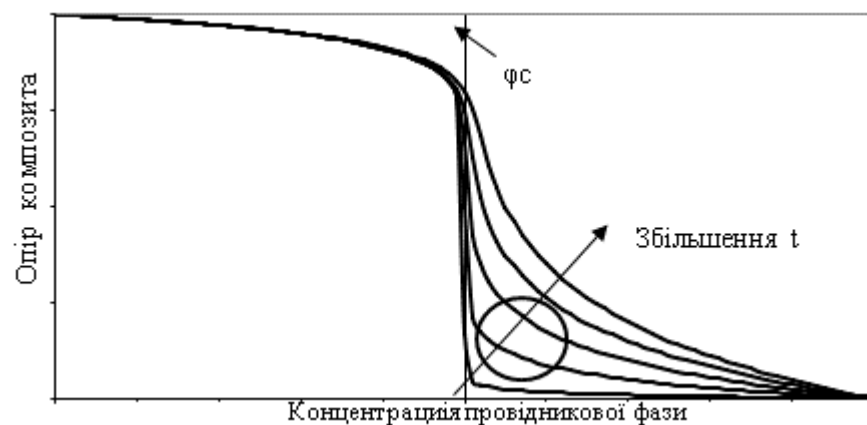


Рисунок 1.4 – Залежність форми концентраційної кривої від значення t [32]

Результати дослідження навколопорогової області дозволили авторам [35] стверджувати, що при нагріванні резистивного композиту, концентраційні зміни опору якого були описані з позицією узагальненої GEM – теорії, значення порогової концентрації залишається незмінним, а значення індексу t зростають з температурою: наприклад, для системи Ge – Al при температурі 4K – $\varphi_c = 0.54 \pm 0.02$ і $t = 3.2 \pm 0.08$, а при температурі 300 K – $\varphi_c = 0.54 \pm 0.01$ і $t = 3.7 \pm 0.03$.

Авторами [48] показник степені t зв'язується з розмірністю простору, в якому утворився перколяційний кластер, і може набувати значень 1,2 для двовимірних сіток і 1,8 для тривимірних. На практиці спостерігалися значення $t = 1,25 - 2$. Були зроблені спроби знайти фізичний зміст коефіцієнтів s і t і висловлено припущення, що s і t при $s = t$ характеризують форму і розміри частинок фази домішки через коефіцієнти деполяризації і що вони співпадають з фрактальним індексом.

Дисперсність частинок. Окрім розглянутих випадків для сумішей з різними за розміром зернами можуть мати місце змішані розподіли, коли при статистичному в цілому розподілі дрібнозерниста фаза має тенденцію розташовуватися на межах областей більших зерен іншої фази. Такі системи запропоновано характеризувати мірою матричності g_m [49]. Кількісно міра матричності визначається відносною долею міжфазної поверхні і повної поверхні частинок вибраної фази, наприклад, провідникової, і залежить від параметрів мікроструктури – об'ємної доли фаз Θ і співвідношення розмірів частинок провідника і діелектрика D_n/D_d :

$$g_m = \Theta_n(1 - D_n/D_d) / (\Theta_n + \Theta_d D_n/D_d) \quad (1.7)$$

де Θ_n – концентрація провідникової фази;

Θ_d – концентрація діелектричної фази,

D_n, D_d – діаметри провідникової і діелектричної частинки відповідно.

Особливості перколяції при перемішуванні різнорозмірних порошків двох фаз з властивостями, що різко розрізняються, детально розглянуті в статті [33]. В ній показано, що в цьому випадку утворюються упаковки, що істотно відрізняються від розглянутих вище типів, і що структура матеріалу може бути матричною або каркасною, регулярною або випадковою, що має великий вплив на властивості матеріалу, передусім на поріг протікання, значення якого є структурно чутливим. Якщо провідникові частинки дрібніші за діелектричні, в статистичній суміші проявлятиметься тенденція до матричності по провідникові і поріг протікання зменшуватиметься. Так, при $R_d/R_n=30$ він знижується до 0,03. При зворотному співвідношенні поріг протікання може зростати, прямуючи до 1 для ідеальної матричної суміші при повністю непровідній матриці.

Контактний опір. У тих реальних системах, що найчастіше зустрічаються на практиці, окрім матеріалів матриці і провідникової добавки може бути присутнім і третій компонент – зерногранична фаза, часто оксид, на поверхні провідника [50]. Маючи значний опір, оксидний шар може докорінно вплинути на величину питомого опору композиту в запороговій області (рис. 1.6).

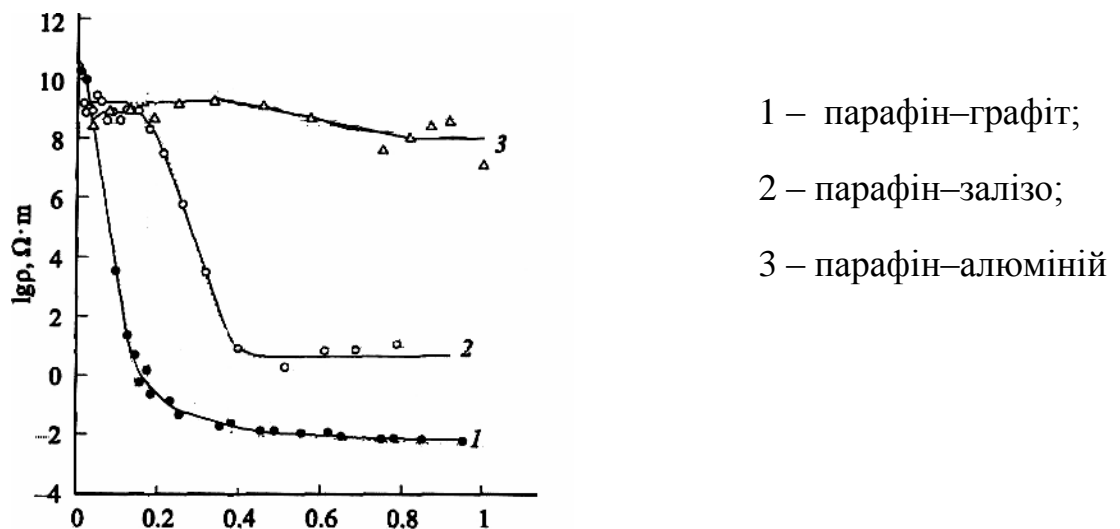


Рисунок 1.6 – Залежність питомого опору композиту від концентрації провідної добавки для провідників з різним опором поверхневого оксидного шару [50]

При контакті двох частинок провідника їх контактний опір може стати нестабільним, оскільки оксидна оболонка нерівномірна по площі поверхні провідникового зерна. При концентраціях менше критичної перколяційні бар'єри – це опір найбільш протяжних ділянок діелектрика в утвореному провідниковому ланцюжку, а при x більше φ_c – це максимальний контактний опір частинок провідника при протіканні струму через оксид. Такі бар'єри віддалені один від одного на порівняно великі відстані і сполучені між собою низькоомними ділянками, тому на них падає велика напруга. У такій випадковій системі може мати місце неомічність, сильніша, ніж у впорядкованій, в якій потенційні бар'єри між частинками провідника однакові.

У [50] досліджено вплив контактного опору між частинками на величину порогу (x_c) перколяції і характер залежності об'ємного питомого опору макросистеми від об'ємної концентрації провідникової фази. Проведена експериментальна оцінка контактного опору в системах з різним опором поверхневого оксидного шару: парафін–графіт (оксидний шар відсутній), парафін–залізо (прийнятий опір оксидного шару $1 \cdot 10^5$ Ом см), парафін–алюміній (опір оксидного шару – $3 \cdot 10^9$ Ом см).

Крива перколяції для системи парафін–графіт має класичний вигляд, в системі парафін–залізо поріг перколяції істотно зміщений в область великих концентрацій, а питомий опір композиту в запороговій області має порядок 10 Ом·м, що на 7–8 порядків вище за очікуваний, у разі композиції парафін–алюміній – ефект перколяції практично відсутній, матеріал залишається діелектриком.

Вплив температури. Як вказувалося вище, для стабільної роботи нагрівачів велике значення має величина і знак ТКО. Для резистивних керамічних композитів, що поєднують в собі два типи матеріалів, – ізолятор і провідник (чи напівпровідник), однозначне передбачення температурних залежностей опору при різних концентраціях провідникової фази взагалі проблематичне [51 – 54], потрібне експериментальне вивчення відповідних питань.

Задачі вузлів і зв'язків для перколяції в кристалічних речовинах. Альтернативний підхід до явища перколяції при статистичному розподілі ізоляційних і

провідникових частинок ґрунтується на модельних уявленнях, пов'язаних з кристалічною ґраткою, причому найбільш простою є модель, в якій частинки розташовані у вузлах просторової ґратки і вузол з ймовірністю $(1-x)$ може пропускати струм у напрямку до одного з найближчих сусідів або блокувати (задача вузлів). В іншому варіанті вважається, що струм може протікати по зв'язку від одного вузла до іншого за умови, що зв'язок не розірваний (задача зв'язків).

Детальний теоретичний аналіз [55] показав, що поріг протікання залежить від типу упаковки, зокрема числа найближчих сусідів z , її симетрії. Розрахункові значення порогів протікання для плоских і об'ємних правильних ґраток, визначені по задачах зв'язків і вузлів для різних упаковок частинок, приведені в табл. 1.5.

Згідно з приведеними даними розрахункова порогова концентрація для об'ємних ґраток залежно від типу упаковки частинок може знаходитися в межах від 0,12 до 0,44. Мінімальне значення, рівне 0,12, вона має для гранецентрованої кубічної упаковки, максимальне – 0,44 – для ґраток типу алмазу. Для випадковим же чином насипаних нестискуваних сферичних частинок згідно даної теорії поріг $\varphi_c = 0,178$.

Таблиця 1.5 – Розрахункові значення порогів перколяції, визначені по задачах вузлів і зв'язків для різних упаковок частинок [55]

Тип ґраток	z	$X_{св}$	$X_{свуз}$
Плоскі ґратки			
Квадратна	4	0,5	0,59
Шестикутна	6	0,35	0,5
Трикутна	3	0,65	0,7
Об'ємні ґратки			
Проста кубічна	6	0,25	0,31
Об'ємноцентрована кубічна	8	0,18	0,25
Гранецентрована кубічна	12	0,12	0,20
Типу алмазу	4	0,39	0,44

В межах одного типу упаковки частинок теоретичні оцінки значення порогу протікання для об'ємних ґраток залежно від прийнятої моделі можуть відрізнятися на 5 – 8%. Якщо провідність резистивного композиту визначатиметься поверхневими шарами частинок, то значення порогової концентрації можуть залежно від типу ґраток теоретично підвищуватися до 0,35 – 0,7, а розсіювання в межах одного типу ґраток зростати до 15%.

Температурна залежність провідності. Автори [53 – 55] ввели поняття про функцію міжчасткової провідності, залежну від координаційного числа, встановили, що значна частина нескінченного металевго кластера складається з "мертвих кінців", виявлено поведінку, подібну до фазового переходу при вивченні композиційних резистивних матеріалів в околиці критичної концентрації на знімках "струмових острівців", і дійшли висновку, що саме контакти між частинками відповідають за вид температурної залежності багатофазної системи в цілому. Для композитів в області концентрацій провідника, при яких виникає структура агрегованих зерен, формуються матеріали з екстремумами в температурній залежності опору, що особливо важливо враховувати при практичних застосуваннях таких матеріалів, як резистивних зон керамічних нагрівачів.

Питання про вплив числа найближчих сусідів перекликається з впливом розміру зерна на характеристики перколяційної кривої, який розглядався вище. Але при цьому залишається незрозумілим, яку ж власне конфігурацію – статистичну чи матричну – описує розглянутий підхід, як враховується зменшення вільного простору через наявність взаємно непроникних зерен провідникової та діелектричної фаз. Взагалі, такий підхід навряд чи може мати відношення не до стрибкової, а до перколяційної провідності статистичної суміші непроникних, вже сформованих провідникових та діелектричних частинок.

Таким чином, при синтезі резистивних композиційних матеріалів необхідно отримати інформацію про розподіл зерен порошоків вихідної шихти за розмірами, щоб встановити загальний характер кривої перколяції. Якщо врахувати вплив форми частинок на характер концентраційної залежності питомого опору резистивного композиту, то виникає питання про вплив утворених в про-

цесі формування резистивного композиту агрегатів з різним фактором форми частинок та розташованих на поверхні цих частинок зернограничних фаз на величину питомого опору резистивного композиту. У разі неізометричності частинок і наявності текстури питомий опір резистивного матеріалу може залежати від взаємної орієнтації напрямів гарячого пресування і протікання струму, що також повинно бути предметом дослідження. Це питання практично не висвітлене в науково-технічній літературі нині і потребує додаткового вивчення.

Крім того, з нашої точки зору, модельні уявлення, що використані Мак Лахланом, більш адекватно описують електропровідність резистивних композиційних матеріалів і будуть використовуватися нами при аналізі експериментальних результатів, отриманих в роботі.

1.3 Умови отримання резистивного композиту і вибір його складу

Реальні процеси отримання матеріалів на основі безкисневих сполук (процеси спікання) у графітовому індукторі із заготовок, виготовлених з шихти з використанням органічних сполучних – біндерів, є гетерогенними хіміко-технологічними процесами, які характеризуються протіканням хімічних реакцій в процесі гарячого пресування. В заготовках зразків при пресуванні суцільнокерамічних нагрівальних елементів можливі хімічні реакції *in situ* в об'ємі заготовки між компонентами вихідної шихти, а також зміна фазового складу шихти в результаті процесів розкладання матеріалів твердофазних компонентів композиту що приводять до отримання не лише основного, але і побічних продуктів[56 – 58]. Це може привести до зміни концентрації і виду провідникових матеріалів в порівнянні з введеними а, отже, і до відхилення реальних значень провідності композиту від розрахункових. Використання цих перетворень для забезпечення потрібного рівня електрофізичних властивостей резистивного композиту є однією з проблем, які будуть вирішені у даній роботі.

У порівнянні з традиційними процесами спікання, отримання композитних матеріалів *in situ* характеризується простотою, меншими витратами енергії, однорідністю розподілу фаз, відсутністю забруднень на міжфазних границях, і т.д. [59]. Крім того, формування матеріалу *in situ* має такі переваги:

1. Більш широкий вибір джерел сировини: матриця, провідникова домішка, середовище пресування, біндери.
2. Синтезована фаза може бути розташована безпосередньо у провідниковому кластері, при умові, що вона утворюється з провідникової домішки.

Недоліком такого способу отримання багатокомпонентних резистивних матеріалів є деякі ускладнення з визначенням точного вмісту резистивних фаз, що утворилися, і його контролю в процесі гарячого пресування матеріалу.

1.3.1 Загальна характеристика реакційної здатності середовища пресування

Для отримання резистивного композита, як джерела реагентів для утворення нових фаз *in situ*, використовуються разом з провідниковою домішкою і діелектричною матрицею продукти горіння матеріалу пресінструменту і піролізу біндера.

При нагріванні вуглецевої матриці, в якій спікаються зразки, взаємодія вуглецю з киснем повітря починається вже при температурах близько 900 К з утворенням CO_2 і CO . При горінні вуглецю при температурах вище 1200 К утворюється тільки оксид вуглецю, який вільно пронизує пористий зразок. У присутності деяких сполук (зокрема, заліза і інших, які є каталізаторами відновлення вуглецю з оксиду), може відбуватися відкладання вуглецю в порах, а відкладений в порах вуглець може при певних температурах взаємодіяти з кремнієм або з SiO_2 з утворенням SiC .

На відміну від загально прийнятої технології повного видалення біндера нами прийнята технологія його часткового випалювання.

Введені в композиційний матеріал для його формування органічні домішки розкладаються в процесі гарячого пресування на твердий залишок і газоподібні продукти, які можуть вступати в хімічні реакції з газовим середовищем, а також в гетерофазні реакції з шихтовими компонентами. Склад продуктів розкладання використовуваних органічних зв'язок залежить від співвідношення С: Н: О [60].

При розкладанні целюлозних матеріалів, навіть за відсутності кисню в навколишньому середовищі, основними леткими продуктами є кисневмісні з'єднання CO , CO_2 , H_2O , а також деяка кількість метану і CH_3COOH . Залишок, що утворюється при повному піролізі, є карбонізованою масою. З підвищенням температури і міри деструкції вихід H_2O і CO_2 зменшується, а вихід смоли збільшується [60].

Гліцерин при нормальному атмосферному тиску кипить і переганяється без розкладання при температурі 290°C , при займанні – згорає полум'ям, що не копить. При термічному розкладанні у вакуумі гліцерин утворює акролеїн, який полімеризується в смоли чорного кольору, близькі за складом до сажі [60].

Основними леткими продуктами розкладання каучуку у вакуумі є ізопрен і дипентен (ізомер і димер молекули каучуку), які легко запалюються на повітрі. При нагріванні каучуку на протязі 30 хв. при температурі 390°C кількість летких продуктів складає 92–98%. Тверді залишки розкладання не вулканізованого каучуку є темно-коричневими склоподібними речовинами. За наявності в середовищі достатньої кількості кисню, можна чекати, що газоподібні продукти розкладання каучуку повністю окислюватимуться в процесі гарячого пресування з утворенням CO_2 і H_2O . При браку кисню можливе утворення CO і піроліз аж до утворення вуглецю і H_2 [60]. У середовищі CO , що утворюється при розкладанні каучуку, композит науглецьовується тим більше, чим менше SiO_2 в зоні [61]. Збільшення кількості оксиду кремнію внаслідок реакцій гідратації нітриду кремнію, що протікають у присутності продуктів розкладання кисневмісних зв'язок, сприяє утворенню $\text{O}'\text{-SiAlONu}$ [62].

Проте, вплив органічних біндерів і продуктів їх розкладання на мікроструктуру і властивості нітриду кремнію, сіалонів і нітридокремнієвих резисти-

вних матеріалів з добавками HfC і ZrC в літературі висвітлені недостатньо, а тому буде розглянутий в дисертації більш детально.

1.3.2 Вибір вихідних матеріалів для резистивних композитів

Резистивний шар керамічного нагрівача складається з матричного діелектричного матеріалу та провідникової домішки, яка повинна забезпечувати необхідний рівень питомого опору композиту та мати певну реакційну здатність, щоб могли утворюватися *in situ* нові сполуки, які підвищуватимуть питомий опір резистивного матеріалу до необхідного значення. Крім того, домішка повинна забезпечувати термостійкість нагрівального елемента, яка досягається, якщо температурні коефіцієнти лінійного розширення матеріалів матриці і резистивної добавки достатньо близькі.

Вибір матриці. Останнім часом, як відзначалося вище, отримали широке поширення керамічні нагрівальні елементи з діелектричними матрицями з Al_2O_3 , AlN і Si_3N_4 (KYOCERA Corporation, Japan, ІПМ НАНУ, Україна [63,64]). Ці матеріали мають хороші механічні, теплофізичні і електричні характеристики (табл. 1.6), особливо це стосується Si_3N_4 та AlN.

Таблиця 1.6 – Фізичні характеристики матеріалів діелектричної матриці [65]

Властивості		Матеріал		
		Al_2O_3	AlN	Si_3N_4
Загальні	Густина, г/см ³	3,9	3,26	3,19
Механічні	Міцність на згинання (25°C), Мпа	300–350	250–300	400–800
Термічні	Максимальна температура, °C	1620	2400	1900
	Теплопровідність, Вт/м*К	18–24	200–240	60–125
	КЛТР (25°C), 10^{-6} , К ⁻¹	8,0	4,6– 4,84	3,2– 2,75
Електричні	Питомий об'ємний опір (25°C), Ом*см	$>10^{10}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
	Діелектрична проникність (1 МГц)	9,6	8,5–8,9	6,3–9,4
	Тангенс кута діелектричних втрат (1 МГц)	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
	Електрична міцність, кВ/мм	14–18	14–18	12–18

Оксид алюмінію Al_2O_3 може працювати в кисневій атмосфері при високих температурах, але має низьку теплопровідність, і через це – нижчу робочу температуру в складі нагрівальних елементів, має схильність до розтріскування [15].

Нітрид алюмінію, що має найбільшу теплопровідність, є хімічно інертним матеріалом по відношенню до вуглецю і не утворює напівпровідникових сполук в процесі пресування. Таким чином, він не може брати участь в утворенні фаз *in situ*, але може бути еталонним матеріалом для порівняння впливу на електропровідність резистивного композиту фаз, що утворюються *in situ* в матриці з нітриду кремнію.

Використання нітриду кремнію як ізоляційного і матричного матеріалу, працюючого в умовах одночасної дії інтенсивних теплових, механічних і електричних навантажень в корозійно-активному середовищі, показало його високу ефективність [66 – 68]. Слід зазначити високу теплопровідність нітриду кремнію та низьке значення КЛТР, що дозволяє понизити перепад температур і термомеханічні напруги в тілі нагрівального елемента і збільшити тріщиностійкість і інтенсивність тепловідбору. Основною перевагою нітриду кремнію є те, що в процесі отримання матеріалу з шихтових компонент проходять реакції *in situ* за участю газової фази зі зміною базового матеріалу $\beta-Si_3N_4$.

При синтезі керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію в якості активатора спікання використовуються в основному оксиди алюмінію, магнію, ітрію. При використанні Al_2O_3 на поверхні кристалітів Si_3N_4 проходять інтенсивні гетерофазні хімічні реакції за участю кисню і алюмінію, що приводять до утворення сіалону $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ [69]. Сіалон є твердим розчином заміщення з обмеженою областю гомогенності і постійним відношенням метал/неметал, в якому алюміній заміщає кремній, кисень заміщає азот. [70].

Присутність в нітриді кремнію двоокису кремнію може призводити до його реакції з нітридом кремнію або сіалоном і утворення зернограничної X1 – фази із структурою типу андалузиту, склад якої імовірно $AlNSiO_2$. Добавка водню в зону спікання при збереженні зернового і фазового складу шихти, викликає укрупнення зерен $\beta-Si_3N_4$ і зменшення вмісту зернограничної фази [71].

Встановлено також, що атоми таких металів як Mg, Li, Be, Ga, Y, Mn можуть заміщати кремній в ґратках Si_3N_4 . Структурними одиницями таких матеріалів є тетраедри $(\text{Si}, \text{Me}) (\text{O}, \text{N})_4$, аналогічні за будовою сіалону, а самі матеріали, що мають діелектричні властивості, і, по аналогії з сіалоном дістали загальну назву «сімеони» [72]. Утворення оксинітридних і силікатних фаз за участю таких домішок підвищує термостійкість і стійкість кераміки до окислення на повітрі і в продуктах згорання палива при температурах до 1500°C [73].

Але на сьогоднішній день в літературі немає достатньої інформації про вплив такої структурної перебудови на утворення провідникового кластера в резистивних композитах на основі Si_3N_4 і його електрофізичні властивості.

Реакції in situ. Розглянемо детальніше можливості утворення провідникових фаз *in situ* в композиційних матеріалах на основі Si_3N_4 в результаті реакцій вуглецевмісних продуктів горіння пресінструменту та вуглецевих залишків біндерів з діелектричною матрицею безпосередньо, а також через провідникові домішки.

Реакції, що відбуваються в процесі гарячого пресування, в загальному випадку визначаються трьома чинниками: середовищем, в якому проводиться пресування, температурою пресування, наявністю випадкових або спеціально введених в матеріал фаз (табл. 1.7)

Згідно даним, наведеним в [74], при температурах вище 1450°C в результаті взаємодії Si_3N_4 з вуглецем утворюється карбід кремнію. Встановлено, що наявність середовища окису вуглецю в залежності від типу використовуваного пресінструменту, приводить до карбідизації композиційного матеріалу, що виготовляється на основі нітриду кремнію, тим більш сильною, чим вища температура пресування і більший час її підйому [75]. Джерелом вуглецю для такого перетворення виступає середовище пресування (CO), яке утворюється в результаті горіння графітового прес-обладнання. Але значно ширші можливості для отримання SiC відкриває використання біндерів. Про утворення напівпровідникових фаз в результаті взаємодії вихідних компонентів з продуктами розкладання біндера свідчить можливість отримання резистивних матеріалів Si_3N_4 –

SiC , Si₃N₄ – TiC – ZrC [76] виключно за рахунок утворення відповідних карбідів в процесі пресування без введення провідникової фази у вихідну шихту.

Таблиця 1.7 – Хімічні реакції, що протікають у діелектричній фазі в процесі пресування [69,70]

Т, °С	Процес і хімічні реакції
600–900	окислення поверхні зерен нітриду кремнію $\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3 \uparrow$
>800	відновлення вуглецю $\text{SiO} + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{C}$
1550	утворення сіалонів $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ $11\text{Si}_2\text{ON}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Si}_5\text{AlON}_7 + 2\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ $11\text{Si}_3\text{N}_4 + 11\text{SiO}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Si}_5\text{AlON}_7 + 2\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ $4\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2$ $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 + \text{SiO} \uparrow + \text{CO} \uparrow$
1450–1550 1522 1550–1750	утворення вторинного карбїду кремнію $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CO} = \text{Si}_2\text{ON}_2 + \text{SiC} + \text{N}_2 \uparrow$ $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ $\text{Si}_2\text{ON}_2 + \text{CO} = \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{N}_2 \uparrow$
> 1800	окислення вільного кремнію $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$
> 1800	окислення вуглецю $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$

В роботі [77] нанокompозити Si₃N₄/SiC були отримані *in situ* з вихідних порошків Si₃N₄ та SiO₂ зовсім без додавання порошків SiC у вихідну шихту в результаті реакції компонентів з вуглецем, який утворюється при розкладанні введеного в шихту полімера (фенольної смоли). При цьому частинки SiC були рівномірно розподілені по міжзеренних границях, і агломерати (CN_x фази) не спостерігалися. Метод синтезу SiC *in situ* використовувався для отримання резистивних композитів шляхом піролізу кремнійвмістних полімерів і формування *in situ* ZrB₂-SiC з Zr, Si та B₄C за реакцією $3\text{Zr} + \text{Si} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ [78]. Утворення SiC *in situ* спостерігалось в композитах на основі карбідів і боридів гафнію з домішкою MoSi₂ при їх SPS синтезі [79].

Було показано [91], що при взаємодії компонентів в системі $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ утворюється карбід кремнію, а також карбонітридні фази цирконію або гафнію з розчиненим в них кремнієм. В [80] показано, що поряд з SiC *in situ* можуть утворюватися також карбонітриди $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$, а також сполуки на основі Si . З врахуванням цієї обставини виникають можливості для створення багатокомпонентного провідникового кластера.

При металографічному дослідженні матеріалів на основі нітриду кремнію, згідно [81], виявлені дрібні світлосірі ізотропні гольчасті кристали, серед яких іноді зустрічаються більші кристали, які можна ідентифікувати за мікротвердістю як карбід кремнію. Залежно від вихідного порошку Si_3N_4 спостерігається різна кількість включень карбиду кремнію в матеріалі. Матеріали, спресовані при температурах, що перевищують оптимальну, характеризуються великим числом включень SiC , причому концентрація і розміри частинок SiC в напрямках вздовж і поперек пресування відрізняються.

Кількісний локальний рентгеноспектральний аналіз на вуглець [82] підтвердив результати якісного металографічного аналізу. Вміст карбиду кремнію в зразку, спресованому при температурі, що перевищує оптимальну, істотно більше, ніж в зразку, спресованому при оптимальній температурі. Крім того, вміст карбиду кремнію в матеріалах на основі порошків ПС – Si_3N_4 значно вище, ніж в матеріалах на основі СВС Si_3N_4 . На деяких зернах нітриду кремнію спостерігалися поверхневі плівки, що практично цілком складаються з карбиду кремнію. Окрім карбиду кремнію в гарячепресованих матеріалах на основі нітриду кремнію іноді виявляються і інші включення з підвищеною провідністю [83].

Згідно з результатами [84,85] на механічні властивості гарячепресованого нітриду кремнію впливають розмірний ефект і анізотропія в розподілі зерен, що побічно може вплинути на надійність керамічних нагрівачів з нітридокремнієвою ізоляцією.

Таким чином, основним матеріалом, найбільш придатним для створення резистивних матеріалів з модифікацією фазового складу в процесі гарячого пресування є нітрид кремнію.

1.3.3 Обґрунтування вибору матеріалу провідникової добавки

Як включення фази високої провідності при створенні резистивного композиційного матеріалу можуть бути вибрані тугоплавкі сполуки, наведені в табл.1.8, виходячи з необхідної сукупності фізичних властивостей компонентів і експлуатаційних вимог до резистивного композиту.

Таблиця 1.8 – Властивості металоподобних домішок[74, 65, 86, 87]

Властивості	Матеріал							
	ZrC	HfC	TaC	ZrN	HfN	TaN	TiC	TiN
Температура плавлення,	3530	3890	3985	2980	3000	3087	3050	2950
Теплопровідність, Дж/(м·с·°С)	11,6	6,85	21,99	28,74	19,026	5,49	6,79	6,79
К-т терм. розширення, $10e^{-6}$, K^{-1}	7,01	6,8	7,09	7,24	6,9	3,6	9,35	7,95
Питомий опір, мкОм·см	49	39	22	18	32	198	61	26
Темп. к-т опору, град $^{-1}$ · 10^3	1,55	1,42	1,07	2	1,5	0,1	1,8	20
Модуль Юнга, ГПа	355	359	291	510	–	256	–	256
Температура початку окислення на повітрі, °С	800	800	800	580	650	–	700	600

Для практичних застосувань як матеріалу функціональної зони потрібен матеріал, як зазначалося вище, з рівнем об'ємного опору 10^{-1} – 10 Ом·см. Виготовлення функціонального резистивного шару із заданою величиною опору ускладнюється відсутністю чистих речовин з відповідними електрофізичними властивостями. Для підвищення опору провідникового кластера, як відзначалося, краще, щоб частинки провідникової фази високого опору утворювалися в безпосередньому контакті з введеними частинками провідника на їх поверхні. Це можливо реалізувати шляхом вибору реакційно здатної провідникової домішки. Відзначається, що карбіди, нітриди і оксиди перехідних металів мають схожі структури і розміри атомів у них настільки близькі, що вони можуть утворювати безперервні ряди твердих розчинів (карбонітридів, оксикарбідів, оксинітридів), системи з обмеженою розчинністю і двофазною евтектикою, або потрійні

сполуки [87]. В кожній такій псевдобінарній системі, в залежності від температури і тиску, може здійснюватися будь-який з цих варіантів.

Деякі тугоплавкі карбіди здатні при взаємодії з азотом утворювати нітриди або тверді розчини MeC–MeN змінного складу за реакцією (1.8).



При цьому утворюється вуглець, який, як було сказано вище, може взаємодіяти з нітридом кремнію з утворенням SiC.

При підвищенні температури рівновага реакції (1.8) зміщується в бік утворення карбідів. При цьому температурні області існування нітридних фаз збільшуються при переході від металів V групи до металів IV групи, а в IV групі – від гафнію до титану, а лімітуючою ланкою є дифузія в твердій фазі. В літературі наводяться різні значення константи рівноваги цієї реакції (рис. 1.7), яка залежить від багатьох факторів – від парціального тиску азоту при реакції зліва направо, та від форми, в якій знаходиться вуглець при реакції справа наліво. Дослідження взаємодії між нітридом гафнію і вуглецем по реакції $\text{HfN} + \text{C} = \text{HfC} + 1/2\text{N}_2$ в діапазоні температур 1700–2300°C показало, що при низьких температурах стійкіший нітрид, а при високих – карбід гафнію. Вже при 1200–1300°C близько 50 % нітриду гафнію переходить в твердий розчин з карбідом гафнію [65].

Розрахована за даними [65] температура зміщення рівноваги в бік утворення відповідного карбіду для HfN становить 1144 °C, для ZrN – 1370 °C, для TiN – 1468 °C. Взаємодія TiN з графітом тільки починається при 1450 °C, а з пірографітом – при 1550 °C. Таким чином, серед наведених у табл. 1.5 метало-подібних провідникових домішок ті, що відносяться до нітридів, неперспективні, бо можуть утворювати тільки карбіди відповідних елементів, але не карбід кремнію.

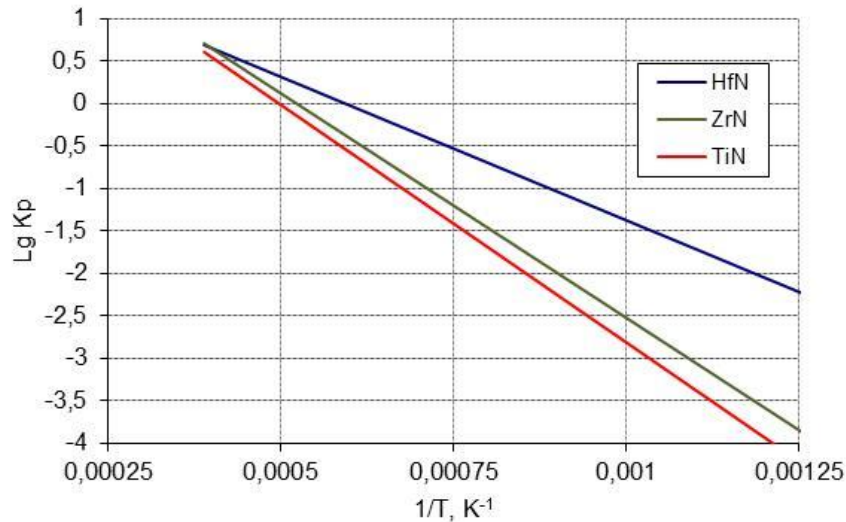


Рисунок 1.7 – Температурна залежність константи рівноваги реакції $\text{MeN} + \text{C} \leftrightarrow \text{MeC} + 1/2\text{N}_2$ (за даними [74, 65])

Слід відзначити, що більшість розглянутих тугоплавких металоподібних сполук, за виключенням TaN, ZrC та HfC [65, 74], мають також низьку реакційну здатність, що є небажаним при виготовленні резистивних матеріалів методом гарячого пресування з можливостями утворення нових сполук *in situ*. З цих трьох добавок найбільший опір, близький до 10^{-4} Ом·см, має TaN, що утворює силіциди танталу при реакції з Si_3N_4 , але він був детально досліджений В.Я. Петровським у [16] і було встановлено, що використання TaN дозволяє отримати резистивні композити з питомим опором на рівні 10^{-2} Ом·см, що недостатньо для малогабаритних систем з інтенсивною тепловіддачею.

Крім реакційної здатності, провідникові домішки повинні мати максимальні значення температури плавлення, враховуючи специфіку електропровідності резистивних керамічних композитів, в яких струм протікає по перколяційних каналах, що мають невеликий поперечний переріз, через що вони будуть надзвичайно сильно перегріватися у порівнянні із звичайними провідниками. Саме тому у даній дисертаційній роботі будуть використані провідникові домішки HfC і ZrC, як такі, що мають найбільшу після TaC температуру плавлення та найбільше відпо-

відають поставленій меті розробки керамічних нагрівачів з інтенсивним тепловідбором [88–91], а також діелектрична матриця з Si_3N_4 , що має в своєму складі SiC [92–94], або забезпечує утворення SiC *in situ* в результаті її взаємодії з провідниковими домішкам [95,96]

Системи гафнію і цирконію з вуглецем характеризуються монокарбідами з широкою областю гомогенності. Згідно з узагальненими даними [87], у системах Hf-C і Zr-C окрім твердого розчину вуглецю в металі з малим інтервалом концентраційної стійкості, утворюється кубічна (типу NaCl) монокарбідна фаза. Так, для карбіду гафнію HfC_x , ця фаза визначається складами $\text{HfC}_{0,61}$ — $\text{HfC}_{0,99}$. Подібний інтервал стійкості відповідає і ZrC_x ($\text{ZrC}_{0,60}$ – $\text{ZrC}_{0,99}$).

На повітрі карбід цирконію не окислюється до температур 700–800°C. За наявності в середовищі пресування пари води окислення може починатися вже при 600°C. При температурах вище 800°C двоокис цирконію знову може бути відновлений до карбіду цирконію при взаємодії з вуглецем. Дослідження механізму відновлення двоокису цирконію вуглецем у вакуумі, показало, що реакції проходять через стадії утворення нижчих оксидів. Ця реакція пригнічується при надлишку CO в навколишній атмосфері.

Якщо як активатор спікання використовується оксид магнію, то в композиціях з добавками карбіду цирконію можливе часткове відновлення оксиду магнію з утворенням карбіду магнію і твердого розчину $\text{Zr}(\text{C}, \text{O})$ [97].

Основні хімічні процеси, які можуть відбуватися при гарячому пресуванні для карбіду, нітриду і оксиду цирконію приведені в табл. 1.9, складеній на основі систематизації літературних даних.

Наявність CO і N_2 , які утворюються в середовищі пресування при високих температурах в результаті горіння пресінструменту і реакцій його продуктів з матеріалом діелектричної матриці (див. табл. 1.8), робить можливим взаємоперетворення карбіду і нітриду цирконію. Напрямо цього процесу визначається температурою реакції. З підвищенням температури рівновага реакції зміщується вправо з утворенням більше збагаченого вуглецем твердого розчину ZrC – ZrN [65].

Таблиця 1.9 – Можливі хімічні взаємодії матеріалів провідникової добавки і їх похідних в процесі гарячого пресування [74, 88]

T, °C	Процес
600–700	Початок взаємодії ZrC з водяною парою $ZrC + H_2O = ZrO_2 + C + H_2$
700–800	Початок окислення ZrC на повітрі $2ZrC + 3O_2 = 2ZrO_2 + 2CO$ (800 °C – 5 год – 22,5 мг/см ³ , 1000 °C – 5 год – 20 мг/см ³)
900–1000	Початок окислення нітриду цирконію. $2ZrN + 2O_2 = 2ZrO_2 + N_2$
800–1950	Взаємодія двоокису цирконію з вуглецем. $ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO$ $ZrO_2 + C = ZrO + CO$ $ZrO + C = ZrC + CO$
	$ZrC + 2CO = ZrO_2 + 3C$
1000	Початок взаємодії нітриду цирконію з вуглецем по реакції $2ZrN + 2C \leftrightarrow 2ZrC + N_2$
1500	Взаємодія ZrC з азотом з утворенням нітриду цирконію. $2ZrC + N_2 \leftrightarrow 2ZrN + 2C$

За наявності в шихті домішки заліза воно розчиняє карбіди гафнію і цирконію з утворенням евтектики, що містить до 5 мас % відповідного карбіду. По даним [98] цей розплав відносно погано змочує карбідну основу і при спіканні локалізується в міжчастинковому просторі.

Звідси випливає, що при використанні карбідів цирконію і гафнію як провідникових домішок для створення резистивного шару суцільнокерамічних нагрівачів, що отримуються гарячим пресуванням, необхідно враховувати можливість протікання в процесі гарячого пресування хімічних реакцій з утворенням карбонітридів цирконію і гафнію, що призводять до зміни і концентрації провідникової добавки і, відповідно, електропровідності резистивного шару. Проте, питання наявності і впливу цих хімічних перетворень провідникових добавок в процесі гарячого пресування на властивості резистивних композитів на основі $Si_3N_4 - HfC$ і $Si_3N_4 - ZrC$ в літературі не висвітлені і потребують дослідження.

Таким чином, одним з напрямків роботи є дослідження впливу SiC та карбонітридів, що формуються *in situ*, на утворення мультикомпонентного провідниково-

го кластера в резистивних шарах керамічних нагрівачів і використання продуктів горіння пресінструментів та розкладання біндерів для отримання SiC в процесі гарячого пресування. Для формування необхідного значення опору багатокомпонентного перколяційного кластера необхідно використати суміш безкисневих тугоплавких сполук HfC і ZrC з карбідом кремнію, утвореного *in situ*, причому співвідношення концентрацій повинно забезпечувати позитивний ТКО.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Таким чином, на підставі огляду наявної в літературі інформації про характеристики матеріалів, використовуваних для виготовлення суцільнокерамічних нагрівачів в цілому і його окремих зон, відповідно до поставленої в роботі практичної задачі – розробити суцільнокерамічні нагрівачі для пристроїв з інтенсивним тепловідбором можна сформулювати:

мету роботи: встановлення впливу нових фаз, утворених *in situ* в процесі гарячого пресування на електрофізичні характеристики багатокомпонентних резистивних матеріалів на основі тугоплавких сполук, розробка і використання таких матеріалів для малогабаритних нагрівальних елементів з інтенсивною тепловіддачею.

об'єкт дослідження: процеси структуроутворення та електрофізичні явища в багатокомпонентних резистивних системах типу діелектрик-провідник на базі тугоплавких діелектричних матриць Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 , що містять в перколяційному кластері введені у вихідну шихту та утворені *in situ* в процесі гарячого пресування провідникові і напівпровідникові фази.

предмет дослідження: склад, мікроструктура та електрофізичні характеристики багатокомпонентних резистивних керамічних композитів, отриманих методом гарячого пресування з діелектричних тугоплавких сполук (Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3) з добавками металоподобних провідникових карбідів HfC і ZrC.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Дослідити особливості формування мікроструктури керамічних резистивних матеріалів з діелектричними матрицями і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворення нових фаз *in situ* при гарячому пресуванні в цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових добавок та технологічних домішок, в залежності від гранулометричного і фазового складу шихти і температури ізотермічної витримки при пресуванні.
2. Визначити вплив введених провідникових фаз, продуктів термічного розкладання зв'язуючих (біндерів) і провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при гарячому пресуванні, на формування електрофізичних характеристик багатокомпонентних керамічних резистивних матеріалів для функціонального елемента монолітного малогабаритного керамічного нагрівача з перколяційною електропровідністю
3. Встановити фізичні причини температурного гістерезису питомого опору та особливостей ТКО багатокомпонентного резистивного матеріалу, пояснити закономірності електропровідності композиту в режимі прямого нагрівання – охолодження з урахуванням нових фаз, що утворюються *in situ*.
4. Розглянути закономірності тепловиділення та теплообміну з навколишнім середовищем нагрівальних шарів монолітних малогабаритних керамічних нагрівачів з різною мікроструктурою та встановити граничні значення їх функціональних характеристик для забезпечення високої надійності нагрівачів в системах з інтенсивною тепловіддачею.
5. На основі проведених досліджень оптимізувати склад та технологічні параметри отримання резистивних матеріалів; виготовити на їх основі шаруваті керамічні нагрівачі та дослідити їх ефективність в реальних пристроях з інтенсивною тепловіддачею.

2 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ, ДОСЛІДЖЕНЬ І МОДЕЛЮВАННЯ ЗРАЗКІВ МАТЕРІАЛІВ ТА НАГРІВАЧІВ

2.1 Вихідні матеріали та методи отримання зразків

2.1.1 Вихідні порошки

Для виготовлення резистивних керамічних композитів, дослідження їх властивостей та виготовлення суцільнокерамічних нагрівачів, ґрунтуючись на результатах аналізу вимог до матеріалів для керамічних нагрівачів з підвищеною тепловіддачею і орієнтуючись на існуючу сировинну базу, ми вибрали промислові порошки нітриду кремнію (β - Si_3N_4 , отриманого методом ПС Бакинським заводом порошкової металургії та Запорізького абразивного комбінату, нітриду алюмінію і нітрідів і карбідів гафнію і цирконію Донецького заводу хімічних реактивів, оксиду алюмінію Al_2O_3 Миколаївського глиноземного заводу, Україна).

2.1.2 Гомогенізація і подрібнення шихти

Змішування і подрібнення суміші порошків діелектричної фази і активатора спікання при дослідженні зміни дисперсного складу шихти, що складається з порошку нітриду кремнію і 5% активної добавки Al_2O_3 , проводилися в кульовому млині з порцеляновим барабаном і порцеляновими кулями в режимі перекошування куль протягом 6, 12, 18, 24, 36 годин. Відношення маси куль до маси порошку було обрано 6:1.

Гомогенізація і подрібнення шихти, що складалася з діелектричної фази та провідникової домішки, здійснювалися в кульовому млині (порцеляновий барабан, кулі Al_2O_3 , гачки). Як середовище змішування використовувалися вода з добавками поверхнево-активних речовин, ацетон і бутиловий спирт.

2.1.3 Заготовки зразків

Заготовки зразків для синтезу (рис.2.1) збиралися з шарів товщиною $1,1 \pm 0,5$ мм, виготовлених методом динамічного пресування в'язкої шихтової маси за методикою, розробленою у відділі 45 ІПМ НАНУ [57,99]. Як зв'язувальні, після проведення попередніх досліджень впливу кількості біндера на реологічні характеристики, такі як консистенція і пластичність шихтової маси, були використані карбоксиметилцелюлоза у кількості 2,8 мас.% з додаванням 5 об.% гліцерину як пластифікатора, або каучук у кількості 2.8 мас.%. При цьому, при використанні КМЦ і каучуку забезпечувалася приблизно однакова кількість вуглецю, що входить до складу біндера. Сирі заготовки шарів після формування мали щільність 50–54 % від теоретичної.

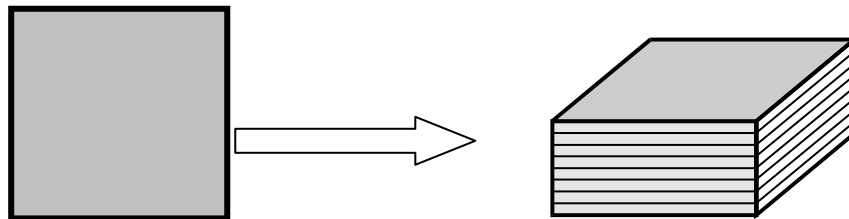


Рисунок 2.1 – Збірка заготовок зразків

Для дослідження впливу біндера на властивості гарячепресованих матеріалів паралельно виготовлялися зразки, сформовані без застосування біндера шляхом засипки шихти в прес-форму.

Нагрівальні елементи з розроблених матеріалів формувалися із застосуванням технології організації макроструктури градієнтного композиту [18,100], згідно з якою в еластичні листи з шихти термостійкого ізоляційного матеріалу, що мають отвори необхідної форми, за допомогою спеціально виготовлених штампів методом вдавлювання вставлялися вкладиші відповідної форми з листів резистивних матеріалів активної зони (рис 2.2, шар 4), зони струмопідведення (рис.2.2, шар 3) і зони контактів (рис 2.2, шари 1 і 2).

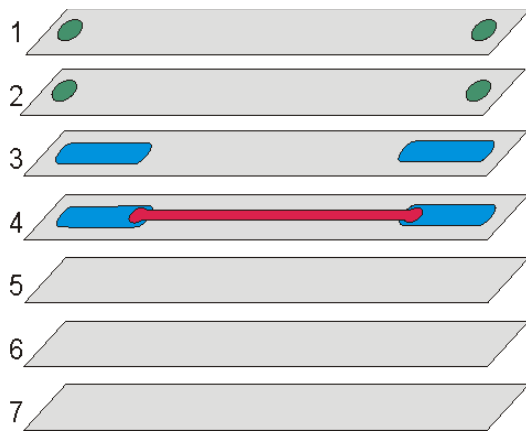


Рисунок 2.2 – Структурна схема градієнтного композиту [99]

Сформовані таким чином профілі градієнтного композиту накладалися один на один у відповідності з монтажною схемою міжз'єднань і скріплювалися між собою. Така керамічна збірка представляла собою заготовку нагрівача з функціонального градієнтного композиту, яка після температурної обробки (спікання) перетворювалася в суцільнокерамічний нагрівач.

2.1.4 Спікання зразків

Спікання зразків, склад яких наведений у табл. 2.1, здійснювалося в Інституті проблем матеріалознавства НАНУ методом гарячого пресування (ГП) з використанням індукційного нагрівання графітової матриці, в якій розміщувалися контейнери для спікання зразків, в слабо відновному середовищі (CO), що формується *in situ* внаслідок неповного згорання графіту матриці і контейнера, при тиску $P=20$ МПа протягом 40 хвилин з варіацією температури ізотермічної витримки.

Швидкість нагрівання матриці від 1200 °С до температури ізотермічної витримки становила $25\text{--}30$ К/хв. Швидкість охолодження від температури ізотермічної витримки до 1000 °С підтримувалася в межах $10\text{--}30$ К/хв. Нерівномірність температури в зоні спікання становила не більше ± 15 К.

Таблиця 2.1 – Склад зразків, які досліджувалися в роботі

Тип зразка	Склад	Біндер	Концентрація провідника, об.%	Розмір зерна провідника, мкм
Об'ємний зразок	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	Без біндера	5–40	3, 34
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	КМЦ, каучук	5–40	< 3
Резистивний шар в ізоляції (нагрівальний елемент)	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	КМЦ	13,5	3–64
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	КМЦ	8–19	< 3
	AlN-HfC	КМЦ	11–17	< 3
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfC}$	КМЦ	11–17	< 3

Реєстрація температури в процесі спікання здійснювалася з допомогою оптичного пірометра «Промінь-2» по поверхні тіла матриці з відстані 180 см по світловій плямі діаметром 8 мм з похибкою ± 10 К.

Як контейнери для спікання зразків використовувалися багатогніздові форми, виготовлені з щільного графіту, робочу поверхню яких покривали тонким захисним шаром нітриду бору для запобігання припікання зразків до матриці. При необхідності розраховувалася температура в зоні спікання за допомогою методики, прийнятої для даної установки.

Спечені зразки піддавалися фінішній механічній обробці, для них визначалися значення експериментальної щільності, відкритої та закритої пористості, втрат маси.

2.2 Апаратурне забезпечення та методи визначення характеристик порошків та спечених матеріалів

2.2.1 Підготовка зразків до дослідження

Підготовка зразків до вимірювання характеристик здійснювалася у відповідності з вимогами ГОСТ 6433–71, ГОСТ 22372–77 і технічної документації вимірювальних приладів і установок.

Досліджувані порошки нітриду кремнію перед приготуванням зразків для вимірювань висушували при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної ваги (3... 5 год.) і потім витримувалися в ексікаторі 12...24 год.

Зразки композиційних гарячепресованих резистивних матеріалів для вимірювання польових і температурних залежностей електричного опору методом вольтметра-амперметра, як правило, являли собою окремі пластини резистивного композиту розміром 12x12x5 мм або резистивний шар у складі суцільнокерамічного нагрівача, сформованого за описаною вище технологією. Контакт при вимірюванні електрофізичних характеристик резистивних композитів забезпечувався нанесенням електродів шляхом впалювання срібної пасти. Перед вимірюванням зразки піддавалися кондиціонуванню згідно ГОСТ 6433–71.

2.2.2 Дослідження властивостей зразків

Дисперсність вихідних порошків і гомогенізованих сумішей контролювалася приладом Analyzette – 22 (LaserParticleSizer, Fritsch, Німеччина)

Хімічний склад вихідної сировини і зразків визначався в хімічній лабораторії ІПМ НАН України за стандартними методиками з точністю до 0,01 %.

Щільність спечених зразків визначалася методом гідростатичного зважування. Теоретичне значення щільності розраховувалося на основі складу суміші з урахуванням тих хімічних перетворень, які зазнавав зразок у процесі температурної обробки.

Рентгенофазовий аналіз [101] проводився в ІПМ НАН України та в університеті м. Трієст (Італія). Ідентифікація рентгенограм здійснювалася за допомогою таблиць міжплощинних відстаней [102] і програмного забезпечення до дифрактометра «Philips».

Електронномікроскопічне дослідження порошків виконано на електронному мікроскопі HI – 200F при прискорюючій напрузі 200 кВ [103]. Об'єкти для дослідження готували шляхом розташування досліджуваних частинок на плівку

з аморфного вуглецю товщиною $\sim 70 \text{ \AA}$, яка, у свою чергу, розміщувалася на мідній сітці.

Зеренна структура спечених зразків досліджена методом електронної мікрофрактографії з допомогою вугільних реплік від природних зламів зразків на мікроскопі HI – 200F при прискорюючій напрузі 150 кВ. Відтінення вугільних реплік проводили хромом.

Рентгеноспектральний зондовий мікроаналіз порошків і спечених керамічних матеріалів проводили на растровому електронному мікроскопі з мікрорентгеноспектральним аналізатором – Camebax SX – 50, розмір (приладовий) мікророзонда 500 \AA

Кількісний металографічний аналіз морфології мікроструктури керамічних композитів виконувався з допомогою оптичного мікроскопа зі збільшеннями $\times 465$, $\times 625$, $\times 1126$ [104]. Для досліджень були приготовані шліфи вздовж і упоперек напрямку гарячого пресування. У різних областях зразка і в різних напрямках щодо напрямку гарячого пресування були зроблені фотографії (рис. 2.3). У площині перпендикулярній осі гарячого пресування знімки були зроблені посередині зразка (центр) і на краю (край). У площині паралельної осі ГП фотографувався центр торця (торець). Кількісні обчислення за фотографіями мікроструктур проводилися з використанням програмного забезпечення «SIAMS–3000», яке забезпечило визначення об'ємної концентрації кожної з досліджуваних фаз, лінійних розмірів кристалітів, агрегатів та дефектів.

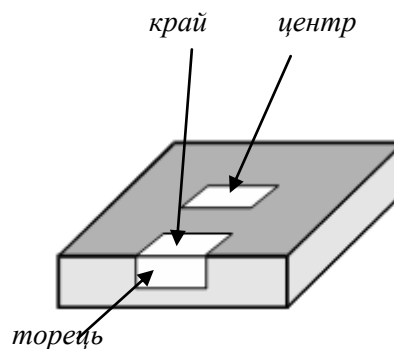


Рисунок 2.3 – Області зразка, в яких робилися фотографії мікроструктури

Визначені кількісні характеристики зображення наведені в табл. 2.2.

Оцінка рівномірності розподілу фази проводилася на підставі результатів зйомки об'єкта при одному збільшенні в різних місцях зразка і при різному збільшенні в одному місці. Розраховані значення об'ємної концентрації досліджуваної фази порівнювалися з макроскопічним значенням її концентрації з даних інших експериментів або протоколів технологічних операцій.

Таблиця 2.2 – Розрахункові формули мікроструктурних параметрів

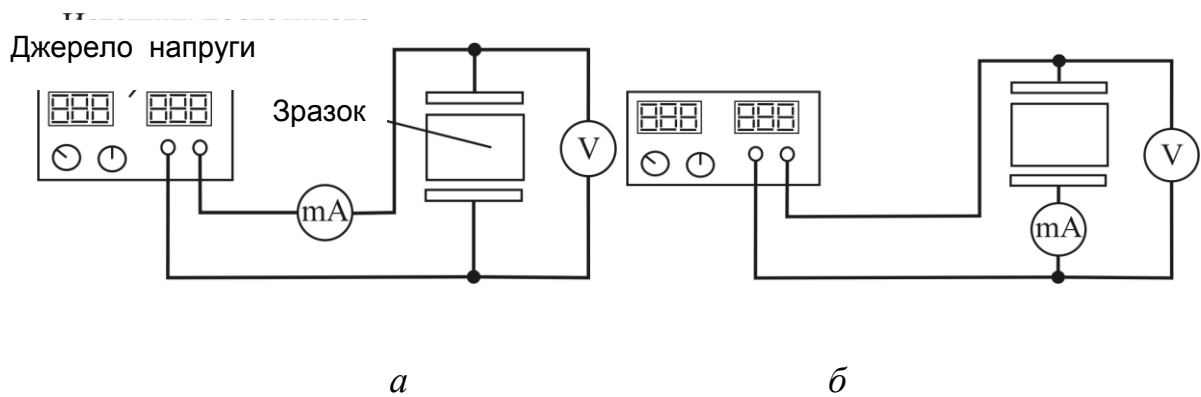
Параметр	Фізичний зміст параметра	Розрахункова формула
V_v	Об'ємна доля частинок, визначувана як відношення загальної площі частинок фази S_p до площі вікна вимірювання S_0	$V_v = \frac{S_p}{S_0}$
N_v	Питоме число частинок, що розраховується як відношення числа частинок N_k до площі вікна вимірювання S_0	$N_v = \frac{N}{S_p}$
L_1	Середня ефективна хорда частинок	$L_1 = \frac{4 \cdot V_v}{S_v}$
L	Середня ефективна міжчасткова відстань	$L = \frac{4 \cdot (1 - V_v)}{S_v}$

Оцінка середнього розміру частинок включень проводилася за значенням середньої ефективної хорди. Як середній розмір діелектричної фази прийняті значення середньої ефективної міжчасткової відстані. Середні розміри частинок і міжчасткових відстаней приведені для збільшень $\times 625$ і $\times 465$, оскільки при збільшенні $\times 1126$ кількість частинок, що потрапляють в поле зображення недостатня для адекватного усереднювання параметрів. При цьому слід враховувати, що параметри, визначені при збільшенні $\times 465$, як правило, дещо завищені через те, що з розрахунків випадають дані для частинок, розмір яких порівняний з роздільною здатністю устаткування.

При дослідження піролізу використовуваних біндерів в лабораторну піч поміщали відкриту підкладку з досліджуваним зразком і нагрівали його зі швидкістю близько 15 град/хв. Процеси термічного розкладання біндерів контролювалися візуально і фіксувалися фотографічно.

2.2.3 Вимірювання електрофізичних властивостей

Вимірювання опору резистивних і ізоляційних композитів здійснювали в діапазоні температур 20–900 °С. Опір зразків вимірювали уподовж і перпендикулярно напрямку пресування на постійному і змінному струмах методом вольтметра - амперметра за схемами представленим на рис. 2.3.



а – схема вимірювання опору $<100 \text{ Ом}$; б – схема вимірювання опору $>100 \text{ Ом}$

Рисунок 2.3 – Схеми вимірювання опору зразка

Для генерації постійного струму використовувалося джерело живлення постійного струму Instek GPR – 11H30D, вихідна напруга і струм якого плавно регулюються в межах 0 – 110 В і 0 – 3 А, встановлені значення відображаються на цифровому індикаторі. Прилад забезпечує високу стабільність і малий рівень пульсацій, його технічні характеристики представлені в таблиці. 2.3.

Для визначення напруги використовувався цифровий мультиметр APPA – 207, для вимірювання струму використовувався цифровий мультиметр FLUKE – 189, технічні характеристики приладів представлені в таблиці. 2.4

Однорідне нагрівання зразків при знятті температурних залежностей електрофізичних параметрів здійснювали із швидкістю 0,1 ÷ 10 град/хв. Задані значення температури підтримувалися з відносною похибкою не більше $\pm 2,5 \text{ К}$.

Таблиця 2.3 – Технічні характеристики GPR – 11Н30D

Параметр	Значення	
	Режим стабілізації напруги	Режим стабілізації струму
Межа основної похибки	$\leq \pm(0,005 \cdot U_{уст} + 100 \text{ мВ})$	$\leq \pm(0,005 \cdot I_{уст} + 1 \text{ мА})$
Нестабільність при зміні напруги живлення	$\leq 0,01 \% + 3 \text{ мВ}$	$\leq 0,2 \% + 3 \text{ мА}$
Нестабільність при зміні навантаження	$\leq 0,01 \% + 5 \text{ мВ}$	$\leq 0,2 \% + 5 \text{ мА}$
Рівень пульсацій (ср.кв. значення в діапазоні 5 – 10 ⁶ Гц)	$\leq 1 \text{ мВ}$	$\leq 5 \text{ мА}$
Час стабілізації	$\leq 100 \text{ мкс}$	$\leq 100 \text{ мкс}$

Таблиця 2.4 – Похибки вимірювання основних параметрів

Параметр	Похибка вимірювання		Вимірювальний прилад
	Діапазон	Формула	
Напруга	до 40 мВ	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 8d^*)$	APPA – 207
	до 400 мВ	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 4d)$	
	до 400 В	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 2d)$	
Струм	до 5 мА	$\leq \pm(0,0025 \cdot I + 0,2 \text{ мА})$	
	до 50 мА	$\leq \pm(0,0015 \cdot I + 0,01 \text{ мА})$	
	до 400 мА	$\leq \pm(0,0015 \cdot I + 0,02 \text{ мА})$	
	до 5 А	$\leq \pm(0,005 \cdot I + 2 \text{ мА})$	
Температура		0,1 °С	FLUKE – 189
	–30 – + 900 °С	$\pm 0,0075 \cdot T$ або $\pm 0,75 \text{ °С}$	Raytek – MX4 TD

* d – розрядність останньої цифри.

Залежності зміни струму і температури поверхні зразка з часом визначалися за схемою, представленою на рис. 2.4.. Для вимірювання температури, до якої зразок нагрівся під дією електричного струму, використовувався оптичний пірометр Raytek – MX4 TD і дротяна термопара хромель-алюмель.

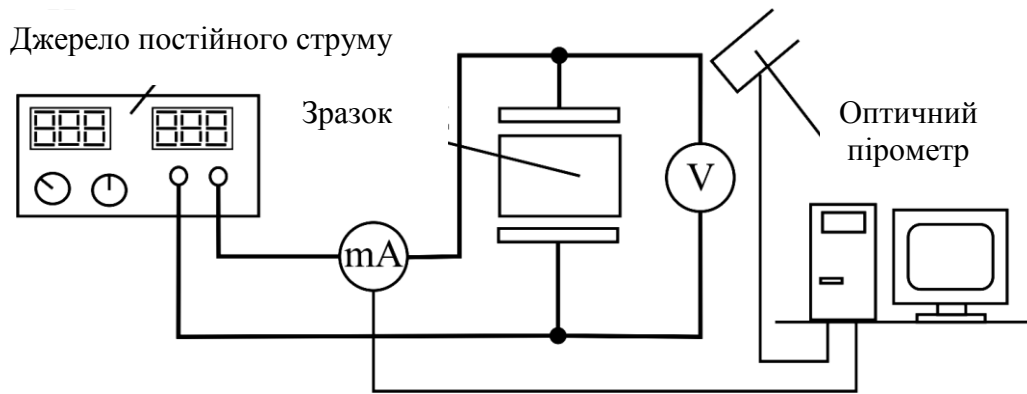


Рисунок 2.4 – Схема вимірювання часових залежностей струму і температури поверхні зразків резистивних матеріалів

Дослідження температурних залежностей матеріалів резистивних зон градієнтних композитів проводилося двома шляхами:

- з використанням традиційних методів непрямого нагрівання, коли досліджуваний зразок поміщався в піч, температура в якій регулювалася описаним вище способом, а опір вимірювався за допомогою відповідного приладу;
- з використанням прямого нагрівання зразка за рахунок виділення джоулевого тепла в резистивному матеріалі.

При випробуваннях нагрівальних елементів реєструвалася температура поверхні нагрівача, проводився аналіз опору резистивної зони залежно від цієї температури.

Дані з вимірювальних приладів Raytek – MX4 TD і APPA – 207 передавалися в комп'ютер, де оброблялися за допомогою програмного забезпечення, що входить в комплектацію приладів.

Температурні вимірювання характеристик резистивних матеріалів проводилися в умовах природного теплообміну з довкіллям. Температурні вимірювання характеристик нагрівальних елементів здійснювалися в умовах як вільної, так і вимушеної конвекції (у складі вузла нагрівання повітряного стерилізатора гідродинамічного типу).

2.1 Математичне моделювання електрофізичних властивостей і обробка результатів вимірювань

2.1.1 Методики моделювання концентраційних залежностей опору

Для побудови модельної кривої, що описує концентраційну залежність електропровідності, використовувалося рівняння узагальненої теорії ефективного середовища (рівняння McLachlan'a [31]). Для забезпечення точнішої відповідності розрахункових значень експериментальним з урахуванням наявності різних неоднорідностей і структурних утворень, що підвищують опір резистивних матеріалів, в рівняння при концентрації провідникової домішки був введений корегувальний коефіцієнт M :

$$(1 - f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{(M\sigma_c)^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{(M\sigma_c)^{1/t} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/t}} = 0 \quad (2.1)$$

Умовні позначення див. формулу 1.6.

Для заданих параметрів σ_c , σ_i і варіюванні параметрів φ_c , t і M методом перебору підбиралася крива, найбільш наближена до експериментальних даних.

З метою описання гістерезисної поведінки питомого опору резистивного композиту був розроблений комплекс програм, що дозволяє підбирати значення параметрів елементів еквівалентних схем, що моделюють температурну залежність питомого опору в області гістерезису і містять від 2 до 4 напівпровідникових і резистивних елементів (додаток В).

2.1.2 Методики моделювання конвективної і променевої тепловіддачі і розподілу температури в нагрівальному елементі

У дисертації для розрахунку теплообміну керамічних нагрівачів з навколишнім середовищем були розроблені алгоритми і програми, що дозволяють чисельно розраховувати тепловий режим керамічного нагрівача з урахуванням

емпіричних залежностей теплофізичних характеристик повітря від температури і точніше сформулювати умови енергоефективного використання нагрівачів.

Розроблений програмний комплекс включає програми для розрахунку температурних залежностей теплофізичних параметрів повітря, критеріїв Прандтля, Грасгофа і коефіцієнта тепловіддачі в широкому інтервалі температур з урахуванням конвективної і випромінювальної тепловіддачі, розподілу температури в резистивному і ізоляційному шарах нагрівача при різних знаках ТКО резистивного шару і режимах електричного ланцюга живлення, енергоефективності нагрівачів при роботі в режимі конвективного і променевого нагрівання (додаток В).

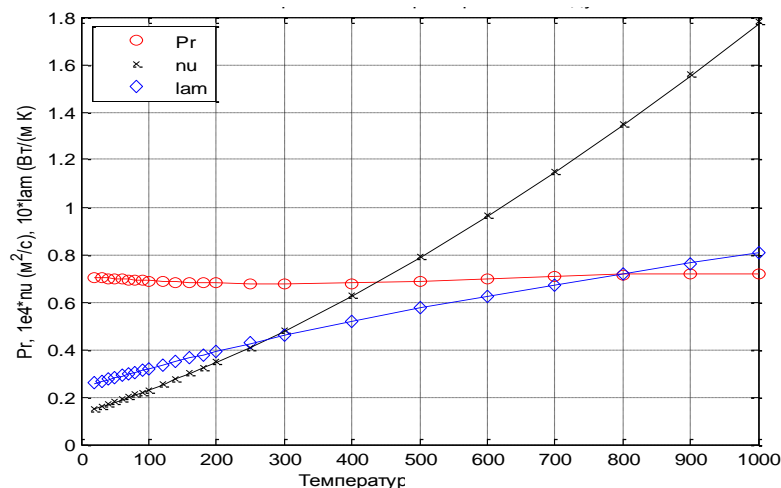
Найбільш поширеним середовищем, в якому працюють нагрівачі, є повітря. У загальному випадку тепловідвід від поверхні нагрівача в середовище, що нагрівається, здійснюється конвекцією і випромінюванням спільно. Для аналітичного вирішення задач теплообміну з навколишнім середовищем часто використовують деякі ефективні постійні значення коефіцієнтів тепловіддачі без урахування залежності теплофізичних характеристик середовища від температури. В той же час, теплофізичні параметри пограничного шару повітря, через яке здійснюється теплообмін з навколишнім середовищем, залежать від розмірів нагрівача (через визначальний розмір), режиму руху повітря у поверхні нагрівача (ламінарний або турбулентний) і від різниці температур поверхні нагрівача і навколишнього середовища [24,25,105]. Останнє призводить до істотної зміни коефіцієнта тепловіддачі при зміні температури нагрівача в широких межах. У зв'язку із складністю процесів в пограничному шарі задача математичного опису теплообміну є багатофакторною і нелінійною і не може бути точно вирішена аналітично.

Нами була проведена апроксимація кубічними сплайнами за допомогою функції $\text{spline}(x, y, x_0)$ пакету Matlab або многочленами третього порядку за допомогою функції $\text{polyfit}(x, y, n)$ експериментальних температурних залежностей в'язкості і теплопровідності, а також критерію Прандтля для повітря для чисельних розрахунків теплових режимів нагрівачів:

$$\begin{aligned}
 Pr &= -3.1 \cdot 10^{-10} \cdot x^3 + 5.7 \cdot 10^{-7} \cdot x^2 - 2.5 \cdot 10^{-4} \cdot x + 0.71; \\
 nu &= -1.5 \cdot 10^{-14} \cdot x^3 + 8.8 \cdot 10^{-11} \cdot x^2 + 9.1 \cdot 10^{-8} \cdot x + 1.3 \cdot 10^{-5}; \\
 lam &= 1.5 \cdot 10^{-11} \cdot x^3 - 4.2 \cdot 10^{-8} \cdot x^2 + 8.4 \cdot 10^{-5} \cdot x + 0.024
 \end{aligned}
 \quad (2.2)$$

що дозволило відтворювати табличні значення з точністю не гірше 2% для в'язкості і 1% – для теплопровідності і критерію Прандтля .

Значення конвективного коефіцієнта тепловіддачі нагрівальних елементів в режимі конвективного теплообміну зазвичай виражають через критерій Нуссельта, який у свою чергу є степеневою функцією добутку критеріїв Грасгофа і Прандтля (див. формули 1.4–1.6). Коефіцієнти B і m при розрахунках приймалися згідно з [24, 25].



Pr – критерій Прандтля, nu – в'язкість, lam – теплопровідність

Рисунок 2.5 – Температурні залежності теплофізичних характеристик повітря

Для оцінки температурних градієнтів і термомеханічних напружень в нагрівачі необхідно виконати розрахунок розподілу температури в ній. Реальна геометрія керамічних нагрівачів (довжина істотно більше ширини і товщини) дозволяє приблизно розглядати цю задачу як двовимірну.

Рішення задачі про розподіл температури Θ в прямокутній пластині з розмірами $-a \leq x \leq a$, $-b \leq y \leq b$, теплопровідністю K і K/k^2 (k – постійна) і тепловими опорами при відведенні теплоти в навколишнє середовище R і R' на одиницю площі в напрямках x і y відповідно, а також внутрішнім температуронезалежним джерелом теплоти з питомою потужністю A_0 по [106] має вигляд:

$$\theta = aRA_0 + \frac{A_0(a^2 - x^2)}{2K} - \frac{4A_0}{K} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(a\alpha_n) \cos(x\alpha_n) \operatorname{ch}(ky\alpha_n)}{\alpha_n^2 (2a\alpha_n + \sin(2a\alpha_n))(k^{-1}KR'\alpha_n \operatorname{sh}(kb\alpha_n) + \operatorname{ch}(kb\alpha_n))} \quad (2.3)$$

де α_n ($n=1,2,3, \dots$) – позитивні корені рівняння

$$\alpha \operatorname{tg}(\alpha a) = \frac{1}{RK}.$$

Враховуючи, що $b \gg a$, як проста модель тіла розжарювання суцільнокерамічного нагрівача для наближеного аналізу розподілу і перепадів температури в ньому, в роботі використана нескінченна плоска неізольована пластина завтовшки $2h$ із струмом, що протікає уздовж неї, і віссю Ox , спрямованою перпендикулярно площині пластини. Для застосування отриманих результати до розподілу температури в резистивному шарі суцільнокерамічного нагрівача, необхідно замість коефіцієнта тепловіддачі в зовнішнє середовище α_h підставити значення ефективного коефіцієнта тепловіддачі

$$\alpha_{\text{heff}} = 1 / (1 / \alpha_h + \delta / \lambda_{\text{ins}}),$$

де δ і λ_{ins} – товщина і теплопровідність ізоляційного шару, а для повної картини додати розрахунок розподілу температури в ізоляційному шарі.

Розподіл температури в плоскій модельній пластині в сталому режимі описується диференціальним рівнянням другого порядку

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} = -\frac{q_v}{\lambda}, \quad (2.4)$$

де $\theta = T - T_{oc}$, T – поточне значення температури;

T_{oc} – температура навколишнього середовища;

λ – теплопровідність резистивного матеріал;

q_v – об'ємна щільність тепловиділення ($q_v = j^2\rho$ при живленні від джерела струму, j – щільність струму, ρ – питомий об'ємний опір, $q_v = E^2/\rho$ при живленні від джерела напруги, E – напруженість поля уздовж ліній струму).

Для використовуваних в керамічних нагрівачах резистивних матеріалів питомий опір ρ в деякому діапазоні температур можна відповідно до експериментальних даних прийняти лінійно залежним від температури

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha_\rho \theta)$$

де $\alpha_\rho = 1/\rho_0 d\rho/d\theta$ – температурний коефіцієнт питомого опору, який залежно від резистивного матеріалу і температурного діапазону, як було встановлено в роботі, може приймати позитивне, нульове і негативне значення. Тоді при живленні від джерела струму $q_v = q_{v0} (1 + \alpha_\rho \theta)$, а для випадку живлення від джерела напруги $q_v = q_{v0} / (1 + \alpha_\rho \theta)$.

У разі живлення від джерела струму диференціальне рівняння (2.4), якщо застосувати позначення $\gamma = \sqrt{q_{v0} \alpha_\rho / \lambda}$ має наступні загальні рішення:

– при позитивному ($\alpha_\rho > 0$) ТКО

$$\theta_{j(+)}(x) = C1 \cdot \sin(\gamma x) + C2 \cdot \cos(\gamma x) - 1 / \alpha_\rho, \quad (2.5)$$

– при нульовому ТКО

$$\theta_{j0} = -q_{v0} x^2 / 2\lambda + C_1 x + C, \quad (2.6)$$

– при негативному ($\alpha_p < 0$) ТКО

$$\theta_{j(-)} = C1 \cdot \exp(\gamma x) + C2 \cdot \exp(-\gamma x) + 1/a_p$$

чи
$$\theta_{j(-)} = 1/a_p - C1 \cdot \operatorname{sh}(\gamma x) - C2 \cdot \operatorname{ch}(\gamma x) \quad (2.7)$$

При прямуванні ТКО до нуля формули (2.5) і (2.7) переходять у відому формулу (2.6) для розподілу температури в пластині з рівномірно розподіленим незалежним від температури джерелом тепловиділення.

Враховуючи можливі застосування керамічних нагрівачів і вважаючи симетричним розподіл температури в пластині, що справедливо для однорідного за об'ємом резистивного шару композиту у відсутності сторонніх джерел теплоти, запишемо часткові рішення для нагрівального елемента, визначивши постійні інтегрування C_1 і C_2 для відповідних граничних умов.

Прийняті позначення: h – напівтовщина пластини, θ_{max} і θ_s – максимальне (при $x=0$) і поверхневе (при $x=\pm h$) перевищення температури тіла розжарювання над температурою навколишнього середовища, q_s – тепловий потік через тепловіддаючу поверхню, α_h (із заміною на α_{heff} за наявності ізоляції) – коефіцієнт тепловіддачі в зовнішнє середовище, λ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу тіла розжарювання.

1. При необхідності забезпечити перепад температур в нагрівальному елементі, що гарантує відсутність його руйнування внаслідок термомеханічної напруги в якості граничних умов задаються температури в центрі і на поверхні нагрівального елемента

$$\theta|_{x=0} = \theta_m, \quad \theta|_{x=h} = \theta_s. \quad (2.8)$$

При цьому часткові рішення набувають вигляду:

позитивний ТКС = a_ρ

$$\theta_{j(+)}(x) = ((\theta_s + \frac{1}{\alpha_\rho}) / \sin(\gamma h) + (\theta_m + \frac{1}{\alpha_\rho}) / \operatorname{tg}(\gamma h)) \sin(\gamma x) + (\theta_m + \frac{1}{\alpha_\rho}) \cos(\gamma x) - 1 / \alpha_\rho, \quad (2.9)$$

нульовий ТКС = 0

$$\theta_{j_0} = \theta_m - (\theta_m - \theta_s)x / h + q_{v0}x(h-x) / (2\lambda), \quad (2.10)$$

і негативний ТКС = $-a_\rho$

$$\theta_{j(+)}(x) = ((\theta_s + \frac{1}{\alpha_\rho}) / \operatorname{sh}(\gamma h) - (\theta_m + \frac{1}{\alpha_\rho}) / \operatorname{th}(\gamma h)) \operatorname{sh}(\gamma x) + (\theta_m + \frac{1}{\alpha_\rho}) \operatorname{ch}(\gamma x) - 1 / \alpha_\rho. \quad (2.11)$$

2. У разі, коли для заданого теплового потоку на поверхні нагрівача в навколишнє середовище (тепловідбору) потрібно забезпечити необхідну питому потужність тепловиділення в об'ємі нагрівального елемента, граничні умови мають вигляд:

$$\theta_{x=h} = q_v h / \alpha_h, \quad \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=h} = -\frac{\alpha_h \theta_s}{\lambda}, \quad (2.12)$$

а часткові рішення перетворюються таким чином:

– при позитивному ТКС = a_ρ

$$\theta_{j(+)}(x) = (q_s / \alpha_h + 1 / \alpha_\rho) \cos(\gamma(h-x)) + q_s \sin(\gamma(h-x)) / (\gamma\lambda) - 1 / \alpha_\rho \quad (2.13)$$

де

$$q_s = q_{v0} \alpha_h \operatorname{tg}(\gamma h) / (\gamma \alpha_h - q_{v0} \alpha_\rho \operatorname{tg}(\gamma h));$$

– нульовому ТКС = 0

$$\theta_{j_0} = q_{v_0}h/\alpha_h + q_{v_0}h(h-x)/\lambda - q_{v_0}(h-x)^2/(2\lambda) \quad (2.14)$$

– негативному ТКС = - a_ρ

$$\theta_{j_{(+)}}(x) = (q_s/\alpha_h + 1/\alpha_\rho)ch(\gamma(h-x)) + q_s sh(\gamma(h-x))/(\gamma\lambda) - 1/a_\rho \quad (2.15)$$

де

$$q_s = q_{v_0}\alpha_h sh(\gamma h) / ((2 - ch(\gamma h)) - q_{v_0}sh(\gamma h)).$$

У формулах (2.13) і (2.15) приведені також розраховані з урахуванням нерівномірного розподілу температури в об'ємі резистивного шару значення q_s , що забезпечують необхідний рівень тепловіддачі.

3. При заданих вимогах до температури поверхні і тепловідбору маємо граничні умови

$$\theta_{x=h} = \theta_s, \quad \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=h} = -\frac{\alpha_h \theta_s}{\lambda}; \quad (2.16)$$

і часткові рішення при позитивному

$$\theta_{j_{(+)}}(x) = (\theta_s + 1/\alpha_\rho) \frac{\cos(\gamma x)}{\cos(\gamma h)} - 1/a_\rho \quad (2.17)$$

нульовому

$$\theta_{j_0} = \theta_s + \alpha_h \theta_s (h-x)/\lambda - q_{v_0}(h-x)^2/(2\lambda), \quad (2.18)$$

і негативному ТКС

$$\theta_{j_{(+)}}(x) = (\theta_s + 1/\alpha_\rho)ch(\gamma(h-x)) + \alpha_h \theta_s sh(\gamma(h-x))/(\gamma\lambda) - 1/a_\rho \quad (2.19)$$

4. При використанні нагрівача в пристроях термостатування з інтенсивним перемішуванням нагрітої рідини

$$\left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad \theta|_{x=h} = \theta_s \quad (2.20)$$

часткові рішення для позитивного ТКС

$$\theta_{j(+)}(x) = (\theta_s + 1/\alpha_\rho) \cos(\gamma x) / \cos(\gamma h) - 1/\alpha_\rho, \quad (2.21)$$

нульового

$$\theta_{j0} = \theta_s + q_{v0}(h^2 - x^2) / (2\lambda) \quad (2.22)$$

і негативного ТКС

$$\theta_{j(-)}(x) = (\theta_s + 1/\alpha_\rho) \frac{ch(\gamma x)}{ch(\gamma h)} - 1/\alpha_\rho. \quad (2.23)$$

Розподіл температури в ізоляційному шарі без урахування тепловиділення в нім є лінійною функцією:

$$\theta = \theta_{hins} - (\theta_{hins} - \theta_s)(x - h/2) / \delta \quad \text{при} \quad h/2 \leq x \leq h/2 + \delta, \quad -\delta - h/2 \leq x \leq -h/2 \quad (2.24)$$

де θ_{hins} , θ_s – температура на межі тіла розжарювання і ізоляційного шару і на поверхні нагрівача відповідно.

Аналітичні рішення для випадку живлення керамічного нагрівача від джерела напруги при $\text{TКО} \neq 0$ не вдається виразити через елементарні функції. У явному виді можна знайти вирази для зворотної функції, тобто залежності координати, відліченої від центральної осі нагрівача, від температури

$$x = \sqrt{\frac{\pi\lambda\rho_0}{2E^2\alpha}} (1 + \alpha\theta_m) \operatorname{erf} \left(\sqrt{\ln \left(\frac{1+\alpha\theta_m}{1+\alpha\theta} \right)} \right) \text{ при } \text{ТКО} > 0 \quad (2.25)$$

$$\text{і } x = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_0}{E^2\alpha}} (1 - \alpha\theta_m) D \left(\sqrt{\ln \left(\frac{1-\alpha\theta}{1-\alpha\theta_m} \right)} \right) \text{ при } \text{ТКО} < 0 \quad (2.26)$$

де $A = E^2 / (\rho_0 \lambda)$, $\operatorname{erf}(x) = 2 / \sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ – інтеграл ймовірності,

$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt$ – інтеграл Досона [107]

На основі результатів аналітичного рішення з використанням системи Matlab були розроблені програми для розрахунку розподілу температури в нагрівачі при живленні від джерел струму і напруги. Для перевірки правильності формул паралельно проводилися розрахунки чисельними методами.

2.3.3 Методика моделювання гістерезису ВАХ

З метою перевірки можливої причетності SiC до формування гістерезисної поведінки опору провідного кластера та екстремальної температурної залежності ТКО резистивного шару нагрівача було розроблено програмне забезпечення для моделювання ВАХ нагрівача з врахуванням можливого включення напівпровідникового матеріалу у провідниковий кластер, що дозволило розглянути більш детально, як може вплинути напівпровідниковий характер температурної залежності опору SiC на загальну температурну залежність опору провідного кластера, шляхом моделювання провідного кластера розгалуженим ланцюжком з резистивних провідникових та напівпровідникових елементів.

При виборі виду моделі враховувалося, що при відсутності провідникової добавки зерна SiC, що є у вихідному порошку Si_3N_4 , розподілені випадково, утворюючи в тій чи іншій мірі ланцюжки (скінченні кластери) та агломерати. При введенні провідникової добавки її зерна забезпечують проростання скінченних провідникових кластерів разом з SiC, а також можуть частково шунтувати їх

(рис. 2.6 а). У цьому випадку провідниковий кластер можна змоделювати послідовно-паралельними ланцюгами з елементів з напівпровідниковим і металевим характером провідності, показаними на рис. 2.6 б.

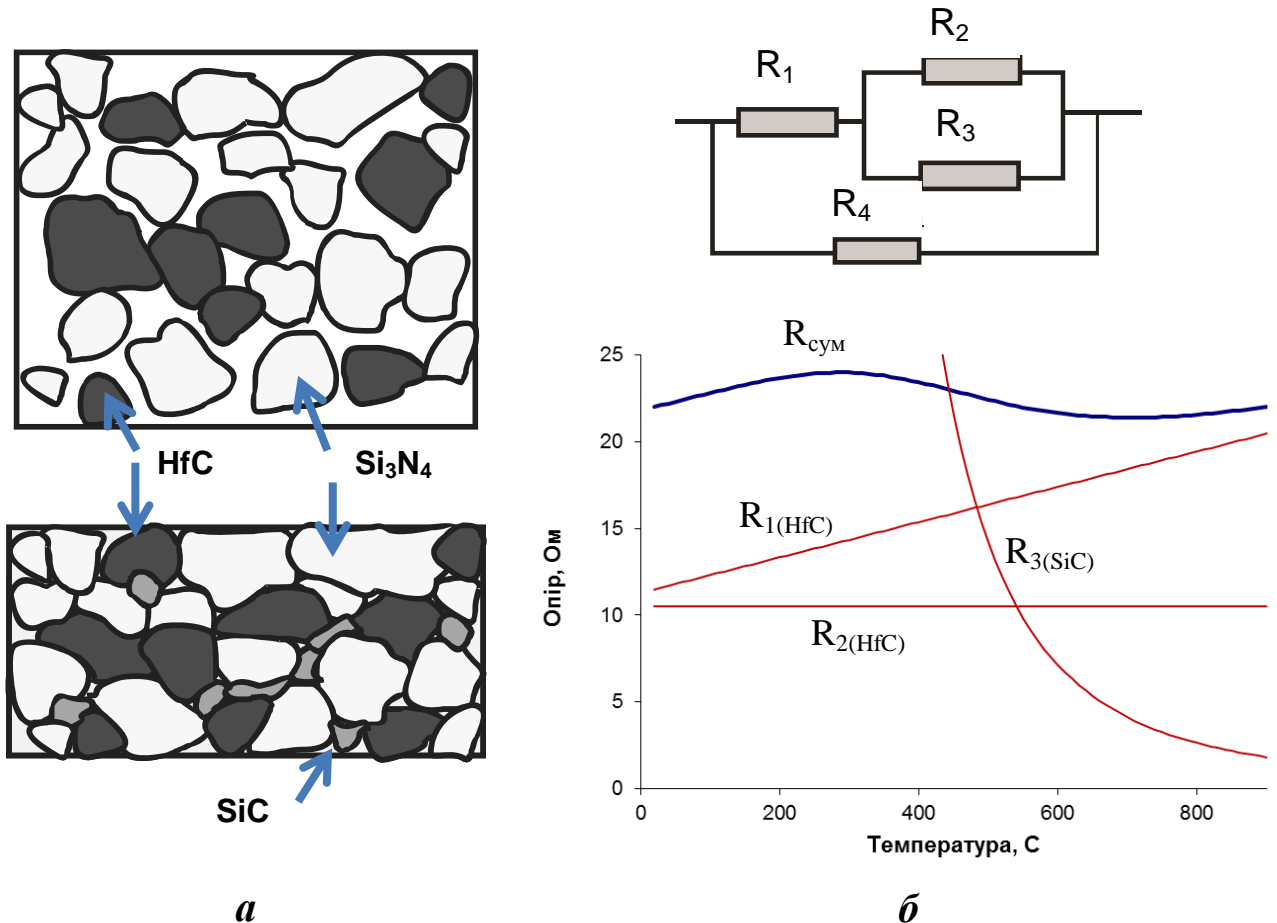


Рисунок 2.6 – Схематичне зображення резистивного матеріалу до і після пресування - а, і послідовно-паралельна схеми заміщення резистивного матеріалу та температурні залежності елементів схеми заміщення (R_1 , R_2 , R_3) та схеми в цілому (R) – б

Схеми включають два резистора R_1 і R_2 з позитивним температурним коефіцієнтом опору. Для цих резисторів температурна залежність опору має вигляд

$$R_1 = R_{10}(1 + \alpha_1(T - T_0)), \quad R_2 = R_{20}(1 + \alpha_2(T - T_0)),$$

де T_0 – температура навколишнього середовища;

R_{10}, R_{20} – відповідні опори при температурі T_0 ;

α_1, α_2 – температурні коефіцієнти опору металопоподібної провідникової добавки.

У загальному випадку, при утворенні твердих розчинів HfCN, ZrCN їх температурні коефіцієнти опору будуть відрізнятися від ТКО чистих карбідів.

Резистор R_2 шунтується напівпровідниковим резистором R_3 з експоненціальною температурною залежністю

$$R_3 = R_{3\infty} \exp \frac{W}{kT} = R_{30} \exp(B/T - B/T_0),$$

де $R_{3\infty}$ – температура напівпровідникового елемента при $T \rightarrow \infty$, а R_{30} – його опір при температурі T_0 , постійна $B=W/k$, W – енергія активації електропровідності.

Всі опори шунтуються діелектриком Si_3N_4 , опір якого при температурах до 800°C значно перевищує опір провідникового та напівпровідникового матеріалів, а тому може не враховуватися, хоч при більш високих температурах опір Si_3N_4 може шунтувати ланцюжок і визначати загальний опір.

Відповідні температурні залежності окремих елементів схеми, а також сумарного опору показані на рис. 2.6, б. Значення параметрів елементів схем можна підібрати таким чином, щоб результуюча крива відповідала реальним експериментальним даним.

Сукупність експериментальних даних оброблялася з використанням обчислювальної техніки, а саме, з використанням розроблених програм, а також програмних пакетів «Matlab», «Surfer», «MS Excel».

Графічні представлення результатів досліджень і зображень мікроструктур готувалися з використанням графічних редакторів «CorelDraw», «Adobe Photoshop». Робота оформлена з використання текстового процесора «MS Word».

3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ РЕЗИСТИВНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ ТА $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ В ПРОЦЕСІ ВИГОТОВЛЕННЯ

Загальновідомо, що дисперсний склад вихідних компонентів критичним чином впливає на формування мікроструктури композиційного матеріалу. При використанні крупнодисперсної домішки поріг перколяції зсувається в сторону більших її концентрацій і питомий опір підвищується, що відповідає вимогам до розроблюваного резистивного матеріалу, але в цьому випадку не забезпечується достатньо рівномірний розподіл домішки по об'єму матеріалу і, відповідно, різко збільшується розсіювання резистивних матеріалів за номіналом питомого опору і зменшується контрольованість процесу 3 іншого боку, інтенсивність утворення нових фаз принципово залежить від площі поверхні контактування реагентів, яка тим більша, чим менший розмір частинок. Це, з врахуванням невизначеності складу і властивостей нових фаз, в сумі утворює ряд протиріч, у зв'язку з чим неможливо передбачити перебіг процесу консолідації та формування мікроструктури, яка є надзвичайно важливою для забезпечення потрібного рівня функціональних параметрів.

Третя глава присвячена саме першій задачі дисертаційної роботи: дослідити закономірності утворення мікроструктури, в тому числі складу і електрофізичних властивостей нових фаз, що формуються *in situ* в багатокомпонентних резистивних матеріалах за участю матриці, домішки та біндера, в залежності від гранулометричного і фазового складу шихти, типу домішки і режимів гарячого пресування.

Для вивчення ролі базової сировини у формуванні мікроструктури і електропровідності резистивних композиційних матеріалів систем $(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ нами були досліджені, як вихідні дані для проектування резистивних матеріалів, дисперсний, фазовий і хімічний склад порошків Si_3N_4 , виготовлених за технологіями пічного синтезу (ПС), активаторів і порошків провідникових добавок, закономірності зміни цих характеристик в процесі под-

рібнення шихти в кульовому млині за допомогою порцелянових куль та металевих гачків при різному складі подрібнювального середовища.

3.1 Дисперсний склад вихідної шихти резистивних композитів і його зміна під дією технологічних чинників

Дисперсність вихідного порошку діелектричної фази, що у зв'язку з невеликою концентрацією провідникової домішки відіграє роль матричної фази резистивного композиту, визначає ступінь матричності мікроструктури, впливає на характер ущільнення шихти і процеси рекристалізації зерен через рідку фазу при гарячому пресуванні і проявляється у впливі розмірного ефекту на електропровідність матеріалу [100].

Результати проведеного нами дослідження дисперсного складу порошків ПС Si_3N_4 виробництва Бакинського заводу порошкової металургії (Азербайджан) та Si_3N_4 Запорізького абразивного комбінату (Україна) з допомогою лазерного аналізатора, показали, що розподіл частинок за розмірами немонотонний і характеризується нечітко вираженою полімодальністю з локальними максимумами в інтервалі від 1 до 40 мкм і невеликим максимумом в області 80–90 мкм для бакинського порошку (рис.3.1, [108]). Зустрічаються в шихті частинки порошку як автономні з розмірами близько 1–4 мкм, так і у вигляді пухких агрегатів розміром навіть до 160 мкм .

Окремі частинки порошку ПС Si_3N_4 характеризуються поліедричним огранюванням і формою, близькою до ізометричної, про що свідчить електронно-мікроскопічне зображення частинок порошків (рис. 3.2, а, б), використаних в якості вихідних для резистивного композиту. Серед них є деяка частка не ізометричних частинок з фактором форми, що може досягати 5.

Таким чином, співставивши визначену лазерним аналізатором дисперсність вихідних порошків Si_3N_4 з їх зображеннями (рис. 3.2, в), ми прийшли до

висновку, що реальний розмір окремих зерен менше 5 мкм, частинки з великими розмірами відносяться до агломератів зерен Si_3N_4 .

Порошок оксиду алюмінію Al_2O_3 виробництва Миколаївського глиноземного заводу, що використовувався як активатор спікання для Si_3N_4 , а також як матричний матеріал, згідно з отриманими даними крупнодисперсний, одномодальний, з максимумом розподілу, який відповідає розміру частинок 60 мкм, і максимальним розміром окремих агломератів до 120 мкм (рис. 3.3, а).

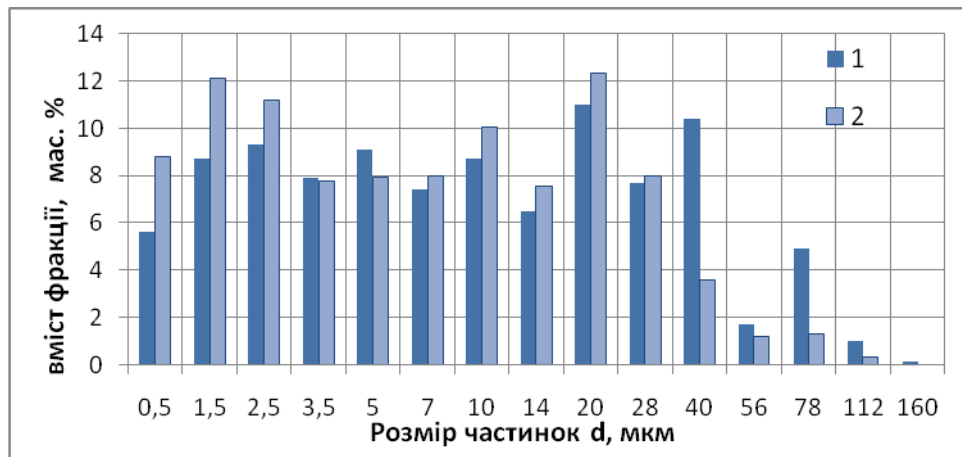
Матричний порошок AlN виробництва Донецького заводу хімічних реактивів має трьохекстремальний розподіл частинок через злипання окремих зерен в агломерати і агрегати розміром до 160 мкм і більше (рис. 3.3, б).

Наявність агломератів у вихідних порошках є причиною неоднорідного розподілу компонентів шихти в листових заготівках, які використовуються для виготовлення окремих зон керамічних нагрівачів. Саме тому нами, при розробці резистивних матеріалів, вихідна шихта з діелектричним матричним матеріалом і активатором спікання подрібнювалася перед формуванням листових заготовок матеріалу методом вологого прокатування.

Необхідність вивчення дисперсного складу провідникової фази обумовлюється тим, що він визначає закономірності ущільнення матеріалу, можливість та інтенсивність протікання хімічних реакцій в процесі гарячого пресування з утворенням продуктів *in situ*, що мають електрофізичні властивості, відмінні від властивостей діелектричної матриці та резистивної домішки, характер її розподілу в діелектричній матриці та особливості формування провідного кластера в композиті.

Проведене нами дослідження дисперсного складу порошку HfC показало, що він відрізняється більшою однорідністю порівняно з порошками Si_3N_4 . Розміри частинок порошку в основному не перевищують 20 мкм, максимум розподілу припадає на 1,5 мкм. Як видно на електронно-мікроскопічному зображенні вихідного порошку провідникової фази (рис 3.4, а), великі частинки HfC (більш 5 мкм) являють собою порівняно однорідні за розмірами пухкі агрегати і зростки більш дрібних частинок розміром 1–2,5 мкм (рис.3.4 б, в). Максимум розподілу цих агломератів приходить на 9 мкм.

В той же час нами встановлено, що вихідний полідисперсний порошок карбіду цирконію має бімодальний розподіл частинок за розмірами (рис. 3.5, а) з максимумами 4 мкм (в основному поодинокі частинки) і 10 мкм (агломерати), при наявності окремих великих агломерованих частинок з розмірами до 80 мкм і навіть більше.



1 – Si_3N_4 виробництва Бакинський заводу порошкової металургії;

2 – Si_3N_4 виробництва Запорізького абразивного комбінату

Рисунок 3.1 – Дисперсний склад вихідних порошків ПС нітриду кремнію

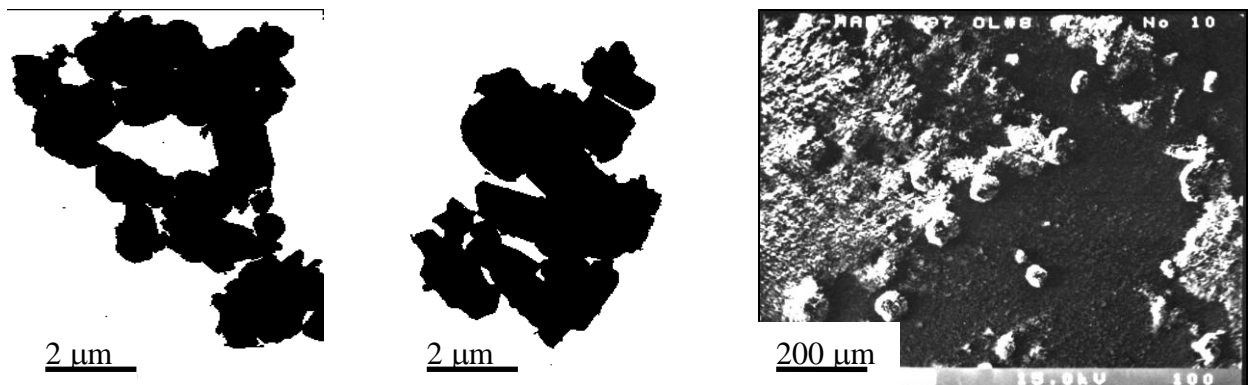
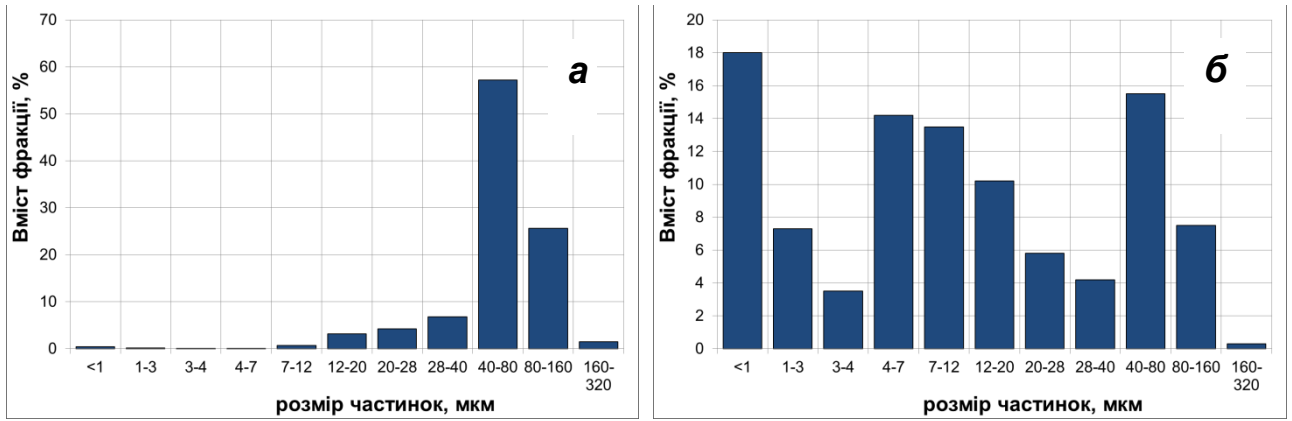


Рисунок 3.2 – Електронно-мікроскопічне зображення частинок вихідних порошків ПС нітриду кремнію



а– Al₂O₃; б – AlN

Рисунок 3.3 – Дисперсний склад вихідних порошків Al₂O₃ та AlN

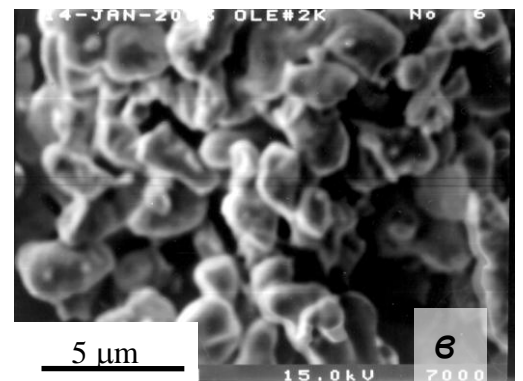
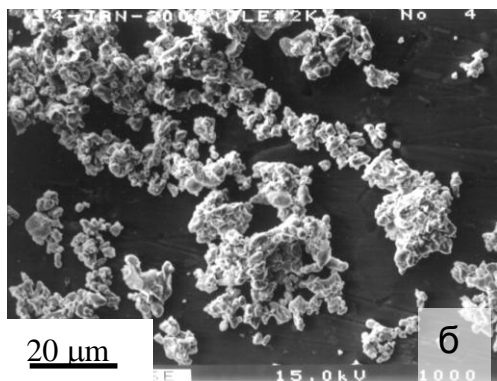
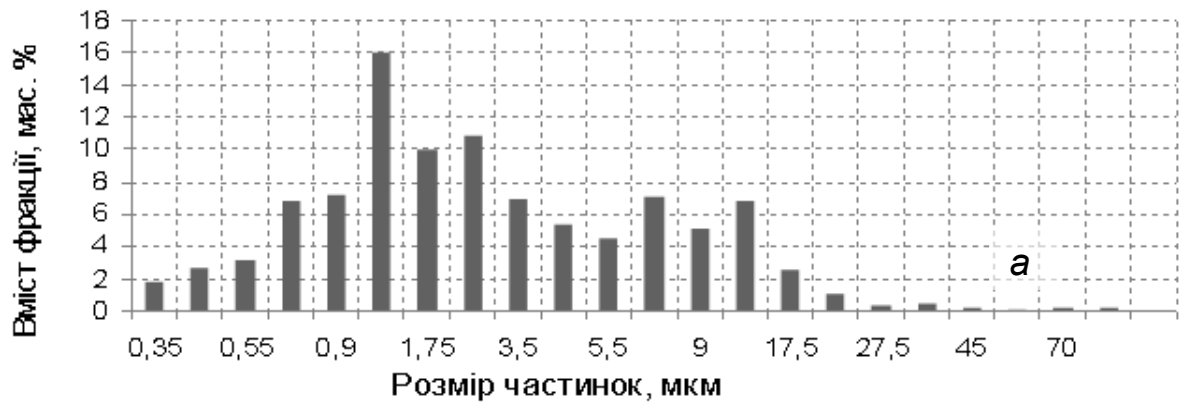


Рисунок 3.4 – Дисперсний склад вихідного порошку карбіду гафнію (а) та його зображення при різному збільшенні (б, в) [109]

Таким чином, враховуючи наявність агломератів у вихідних порошках провідникових домішок, ми прийшли до висновку про необхідність їхнього подрібнення. Як правило, провідникові домішки в роботі подрібнювалися гачками в сукупності з попередньо розмеленою діелектричною фазою.

Для дослідження можливості управління електропровідністю і ТКО резистивного шару суцільнокерамічного нагрівача шляхом зміни дисперсності провідникової домішки вихідний полідисперсний порошок ZrC методом сепарації з використанням центрифуги був розділений на 4 фракції за розміром частинок з середнім розміром частинок провідникової фази 1,5 мкм (максимальний розмір 3 мкм) (рис. 3.5 б), а також з середнім діаметром частинок 10, 34 і 45 мкм (рис. 3.5 г, д, ж). Порошки карбиду цирконію характеризуються округлою формою частинок (рис. 3.5 в, е), найкрупніша фракція містить ізометричні частинки з поліедричним огрануванням та монолітні зростки дрібних (<2 мкм) частинок (рис. 3.5 з).

Враховуючи, що дисперсність вихідних компонентів істотно впливає на структуру і властивості резистивних матеріалів [106], з метою вибору оптимальних режимів технологічної обробки в роботі нами було проведено дослідження зміни дисперсного складу порошків у процесі подрібнення в залежності від часу і середовища, а також від методу подрібнення і використовуваного обладнання.

В процесі проведеного дослідження процесу подрібнення ПС Si_3N_4 з активатором Al_2O_3 було встановлено (рис. 3.6), що за 6 годин подрібнення суміші кількість частинок, розмір яких більше 28 мкм, зменшується від 14,4% практично до нуля (точніше до 0,6%). Швидка зміна дисперсного складу пояснюється тим, що у вихідному порошку великі частинки є, як зазначалося вище, агломератами дрібніших частинок, які аналізатор внаслідок недостатньої роздільної здатності сприймає як цілісну частинку. Як і слід було очікувати, при механічній дії в процесі подрібнення такі агломерати легко розсипаються. Кількість великих агломератів, розміром близько 20 мкм, зменшується до 4%, а кількість дрібної фракції з максимумом при 1,5 мкм збільшується.

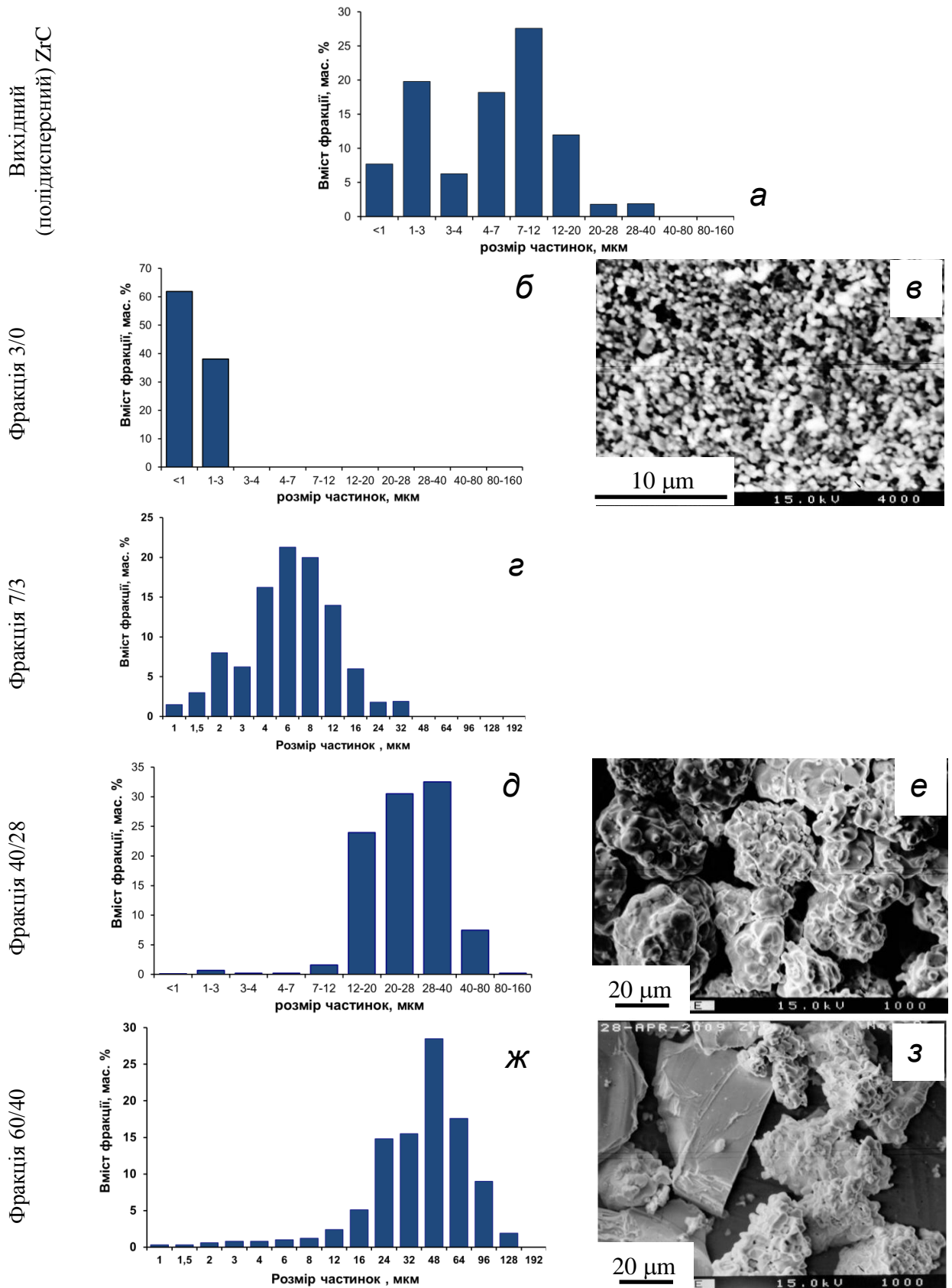


Рисунок 3.5 – Дисперсність (а, б, г, д, ж) [110] та електронно мікроскопічне зображення (в, е, з) порошків ZrC

З результатів дослідження також випливає, що повністю одномодальним розподіл частинок Si_3N_4 за розмірами стає лише при подрібненні протягом не менше 12 годин. Середній розмір частинок після 12 годин подрібнення встановлюється на рівні 3 мкм, а при 18 годинах – зменшується до 2 мкм. При подрібненні протягом 36 годин максимум розподілу ще більше зміщується вліво і відповідає розмірам частинок 1,5 мкм і менше.

Таким чином, дисперсний склад порошоків нітриду кремнію пічного синтезу стає одномодальним при часі подрібнення у кульовому млині близько 15–20 годин, причому результат практично не залежить від середовища змішування.

Для більш детального відображення зміни відносного вмісту окремих фракцій нами був введений такий параметр як відношення об'ємного вмісту порошка в даному класі розмірів після подрібнення до його вихідного вмісту, що дозволило більш наглядно представити пофракційну динаміку зміни дисперсного складу порошка (рис.3.6). Запропонований підхід дозволив встановити, що при збільшенні часу подрібнення до 18 годин кількість дрібнодисперсної фракції з розмірами частинок до 0,5 мкм зростає в 2,5 рази в порівнянні з вихідною шихтою, а розмірами 1,5–2 мкм – в 2 рази. Крім того, звертає на себе увагу екстремальний характер залежностей вмісту фракцій з проміжними розмірами частинок.

Шляхом порівняння дисперсності порошку при подрібненні протягом 18 годин в різних середовищах – в ацетоні, в бутиловому спирті і воді з додаванням поверхнево-активної речовини (рис. 3.8) – ми встановили, що розподіл частинок за розмірами у всіх трьох випадках подібний. Середні розміри частинок – 2,5, 2,4 і 2,3 відповідно. Максимум розподілу припадає на 1,5 мкм, однак, можна відзначити, що при подрібненні у воді виходить дещо більша кількість дрібної фракції, ніж в інших випадках.

При змішуванні шихти, що складається з діелектричної та провідникової фаз, гачками ми спостерігали незначне зростання кількості частинок в дрібнодисперсній області, а також інтенсивне подрібнення великих агломератів за рахунок якого збільшувалася кількість агломератів розміром 10–40 мкм (рис. 3.9).

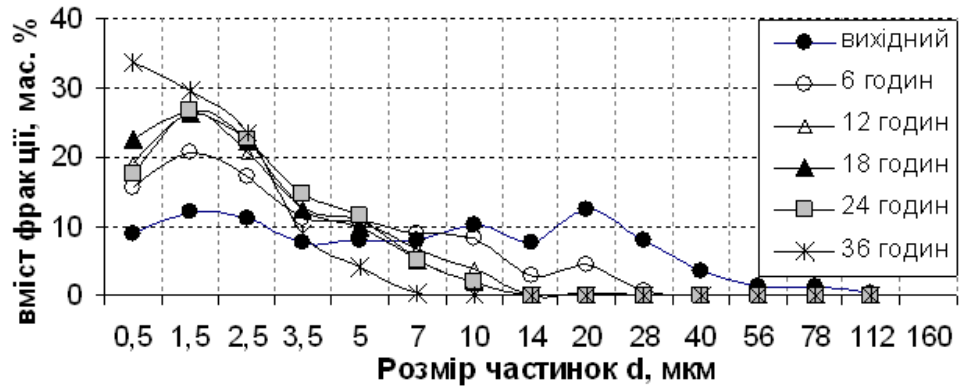


Рисунок 3.6 – Зміна дисперсного складу шихти PC $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ в процесі подрібнення

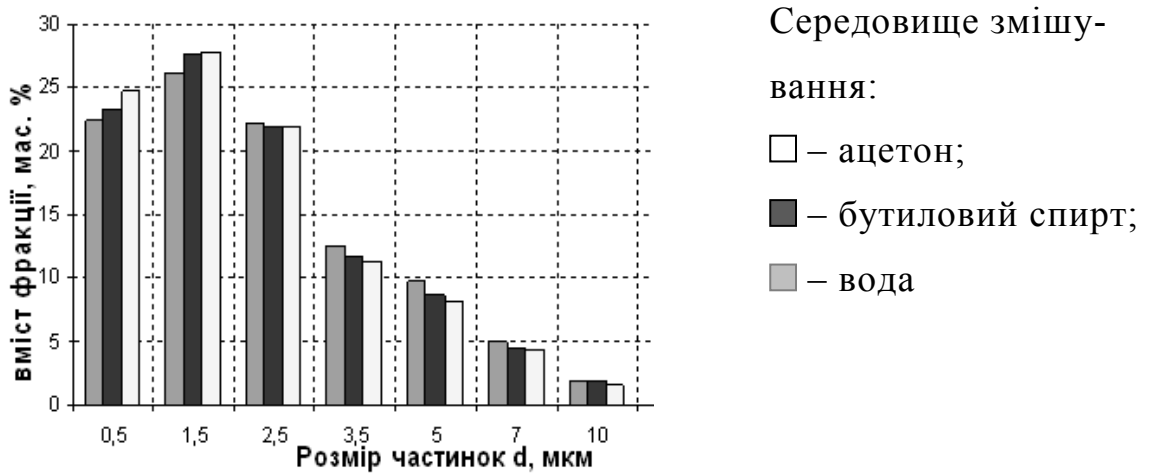


Рисунок 3.7 – Зміна дисперсного складу шихти при змішуванні протягом 18 годин в різних середовищах

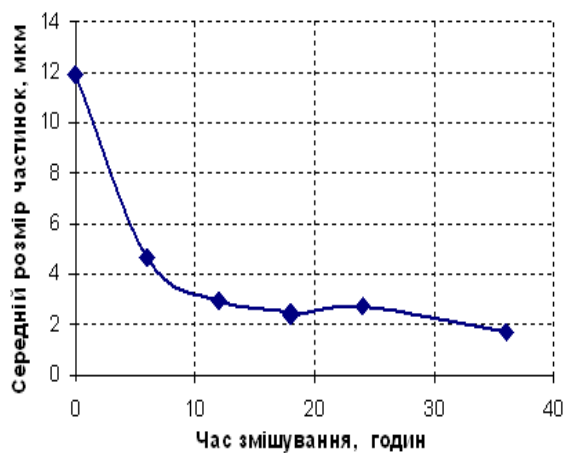


Рисунок 3.8 – Зміна середнього розміру частинок для порошоків Si_3N_4 при подрібненні в кульовому млині

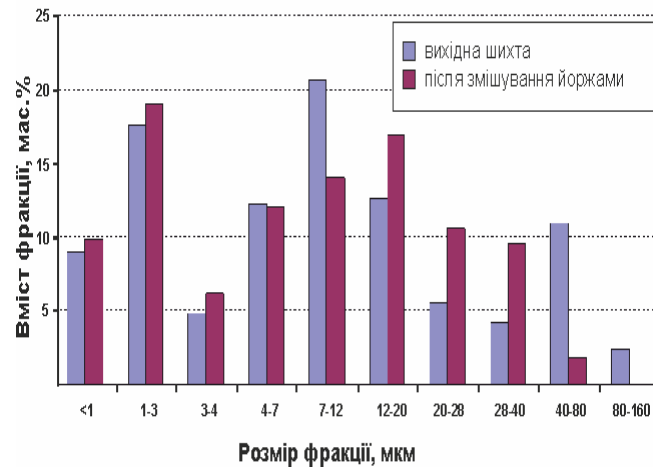


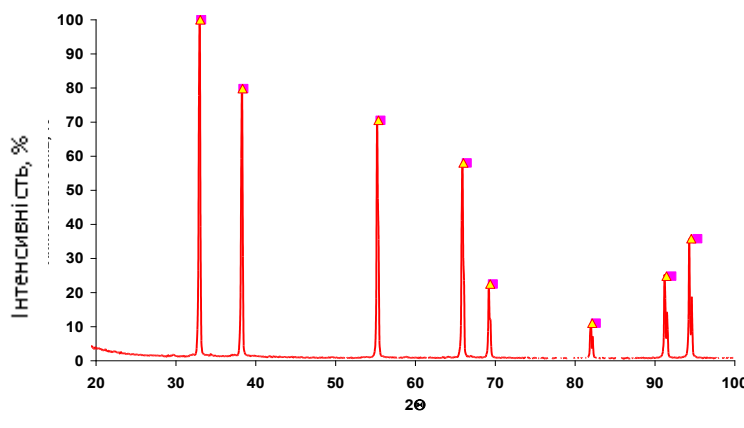
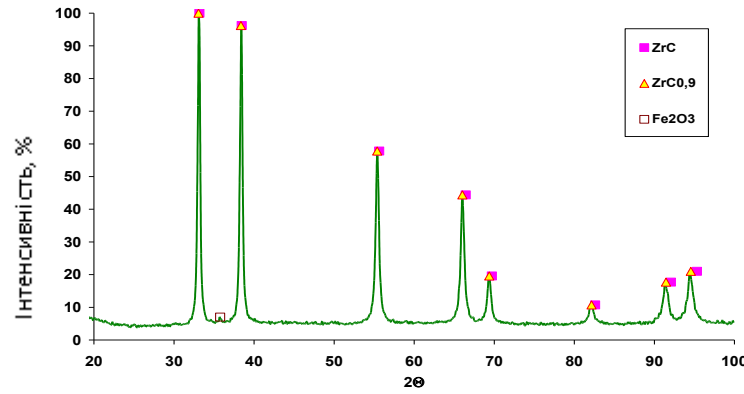
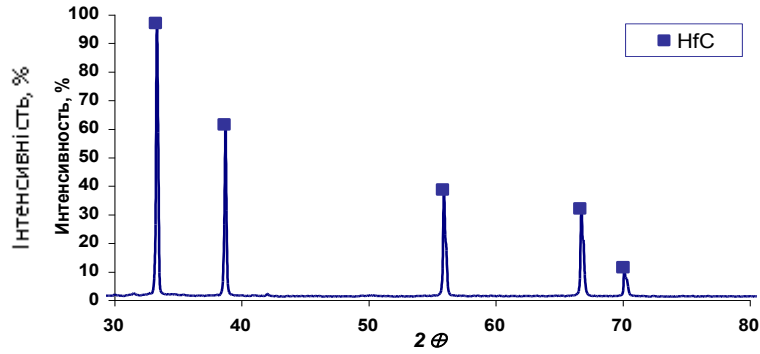
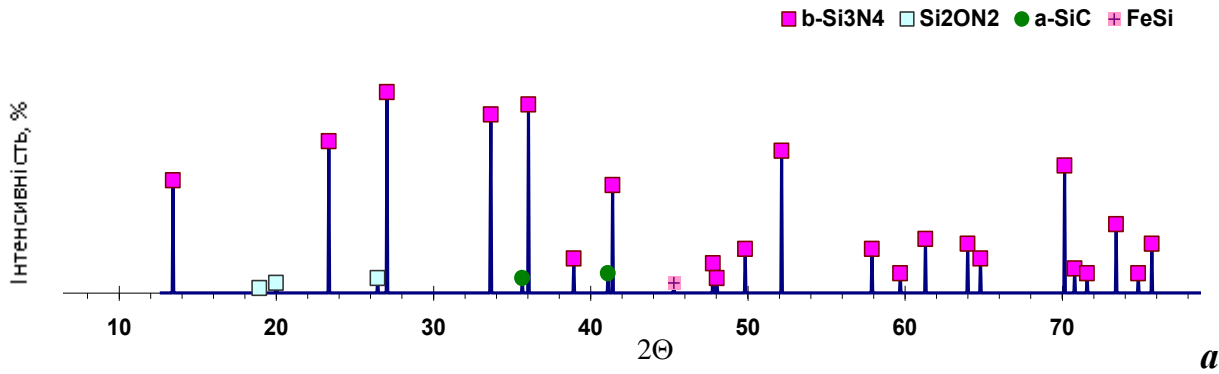
Рисунок 3.9 – Зміна дисперсності шихти ПС $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ з добавкою 40% полідисперсного ZrC при змішуванні гачками

3.2 Фазовий склад вихідної шихти для отримання резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$

Для врахування можливих хімічних перетворень вихідних матеріалів у процесі гарячого пресування, що впливають на характеристики резистивних композитів, нами було вивчено фазовий склад гарячепресованих резистивних матеріалів в порівнянні з фазовим складом вихідних порошків.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (рис.3.10,а), вихідний порошок нітриду кремнію містить крім нітриду кремнію певну кількість домішок, таких як оксинітрид кремнію, та слідів заліза.

На відміну від вихідного порошку нітриду кремнію провідна добавка карбїду гафнію практично не містить сторонніх домішок (рис.3.10, б) .



а – ПС Si₃N₄, б – HfC; в – дрібнодисперсний ZrC;
 г – крупнодисперсний ZrC

Рисунок. 3.10 – Рентгенограма вихідних порошків [109,110]

Рентгенограми вихідних порошків карбіду цирконію різної дисперсності (рис.3.10, в,г) свідчать про нестехіометричність ZrC , яка більш явно виражена для дрібнодисперсного порошку. Його рентгенограма містить також тільки дуже слабкі смуги поглинання оксиду цирконію. У дрібнодисперсному порошку ZrC можна відзначити також наявність слідів оксиду заліза Fe_2O_3 і більшу розмитість піків карбіду цирконію порівняно з крупно дисперсним порошком.

Зміна фазового і хімічного складу порошку в процесі подрібнення пов'язана, в основному, з технологічними забрудненнями. Нами використовувалися етиловий і бутиловий спирт, ацетон, і вода з додаванням поверхнево активної речовини як подрібнювальні рідини. В такому випадку джерелами забруднення порошку в процесі змішування є хімічна взаємодія компонентів шихти з середовищем змішування, а також зношування подрібнювального обладнання, в результаті якого при подрібненні шихти в кульовому млині відбувається намол порцеляни (SiO_2 – 40,0% Al_2O_3 – 42,7% MgO – 1,3%, TiO_2 – 0,4 %, (Na_2O+K_2O) – 15,0 мас % та ін).

Кількість намелу порцеляни залежить від твердості подрібнювальних тіл, від середовища змішування, розміру частинок вихідного порошку і зростає із збільшенням часу змішування. За 18 годин змішування в залежності від складу і властивостей використаних порцелянових куль намел становив близько 5 мас. % порцеляни. Найбільший намел порцеляни спостерігався при змішуванні в бутиловому спирті. Зі збільшенням розміру частинок порошку намел також збільшувався. Як порцеляна, так і продукти реакції нітриду кремнію з середовищем змішування (при змішуванні у воді) можуть потім істотно впливати на кількість і склад міжзеренної фази в матеріалі, його ущільнення при пресуванні і на електропровідність композиційного матеріалу, змінюючи, перш за все, реальне співвідношення діелектричної та провідникової фаз.

3.3 Утворення вуглецевого залишку при термічному розкладанні біндерів в процесі гарячого пресування


Досліджувані в даній роботі зразки були сформовані за технологією, описаною в розділі 2 з застосуванням як біндерів каучуку і карбометилцелюлози. Як було показано в огляді, при термічному розкладанні біндерів можливе утворення летких продуктів, що беруть участь у створенні газового середовища в зразках, і вуглецевого залишку, який може приймати участь в хімічних реакціях при спіканні зразків, а залишившись непрореагованим, впливати на електропровідність резистивних композитів. Таким чином, тип біндера може впливати і на втрати маси шихти при спіканні, і на склад, і на властивості резистивного композиту. У зв'язку з цим, нами було проведено дослідження закономірностей термічного розкладання використовуваних біндерів як у звичайній атмосфері, так і в умовах, наближених до умов, які мають місце при гарячому пресуванні.

Результати дослідження процесу термічного розкладання каучуку, суміші карбометилцелюлози і гліцерину, а також КМЦ і гліцерину окремо на відкритій підкладці при нагріванні зі швидкістю близько 15 град/хв до температури 450 °С поетапно представлені в табл. 3.1.

Як випливає з отриманих нами даних, чистий гліцерин починає випаровуватися при температурі понад 250 °С і випаровується без залишку вже при 325 °С. Отже, продукти піролізу гліцерину мають можливість досить рівномірно розподілятися за об'ємом композиту.

При термічному розкладанні КМЦ при температурі понад 275 °С починається почорніння матеріалу і має місце газовиділення, про що свідчить сильний запах, проте пара або дим візуально не виявляються. Вуглецевий залишок практично зберігає форму вихідного зразка і складається з таких самих гранул, як вихідний матеріал, тільки дуже пористих. У цьому випадку більш ймовірним є локалізований розподіл продуктів піролізу.

Таблиця 3.1 – Процес розкладання біндерів, 20–450 °С

Т, С	Каучук	КМЦ+гліцерин	КМЦ	Гліцерин
25				
200	З'являється слабкий запах	Немає змін	Немає змін	Немає змін
275	З'являється дим, зразок розм'якшився і втрачає форму	З'являється дим і специфічний запах 		З'являється пара над човником 
300	Зразок почорнів	Зразок почорнів	Сильний запах. Дим практично відсутній.	Відбувається активне випаровування
325	Зразок розтікається	Зразок починає збільшуватися в об'ємі, виділяється дим 		Відбувається активне випаровування 
350	Зразок розрідився і розплився. При нагріванні у відкритій печі спалахнув. Горить з димом і кіптявою	Збільшення в об'ємі 		Відбувається активне випаровування
400	Початок охолодження зразка	Виділення диму слабшає		
Після нагрівання				

Як впливає з отриманих нами даних, чистий гліцерин починає випаровуватися при температурі понад 250 °С і випаровується без залишку вже при 325 °С. Отже, продукти піролізу гліцерину мають можливість досить рівномірно розподілятися за об'ємом композиту.

При термічному розкладанні КМЦ при температурі понад 275 °С починається почорніння матеріалу і має місце газовиділення, про що свідчить сильний запах, проте пара або дим візуально не виявляються. Вуглецевий залишок практично зберігає форму вихідного зразка і складається з таких самих гранул, як вихідний матеріал, тільки дуже пористих. У цьому випадку більш ймовірним є локалізований розподіл продуктів піролізу.

При хімічному аналізі зольного залишку, що утворився в результаті розкладання карбоксиметилцелюлози, в ньому виявлені натрій, калій і кальцій. З урахуванням високої рухливості іонів натрію і калію наявність цих іонів у спресованому нітриді кремнію може погіршувати властивості ізоляційного шару, а також впливати на електропровідність резистивного матеріалу.

При термічному розкладанні суміші КМЦ – гліцерин ми спостерігали фарбування гранул в рудий колір, що поступово переходить у чорний, і спучення матеріалу внаслідок випаровування гліцерину при одночасному утворенні чорного диму. Зразок збільшується в об'ємі, при підвищенні температури утворюються залишки з окремих гранул, більш пористі, ніж у випадку термічного розкладання чистого КМЦ. Продукти розкладання можуть бути присутніми в композиті як розподілено, так і локалізовано. Можна очікувати, що в процесі пресування локалізований вуглецевий залишок КМЦ буде ущільнюватися разом з іншою масою.

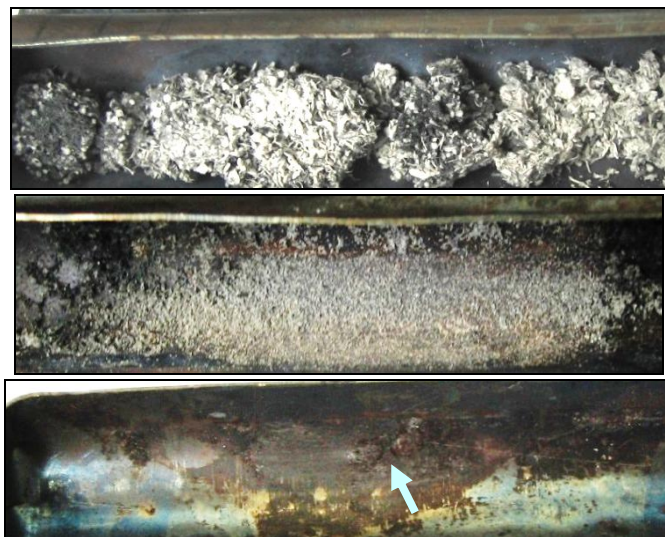
Каучук з підвищенням температури починає розкладатися при 200 °С, внаслідок чого з'являється слабкий запах і виділення диму. При температурі вище 275 °С каучук розм'якшується, зразок втрачає форму, розтікається. При достатньому доступі повітря зразок спалахує і горить з утворенням великої кількості сажі. Якщо штучно не перервати процес горіння, то каучук згорає без залишку.

Отже, звідси можна зробити висновок, що науглецювання резистивного матеріалу при використанні в якості біндера каучуку повинно відбуватися в результаті осадження сажі і носити розподілений характер на відміну від КМЦ, коли є локалізований залишок, за формою близький до форми вихідного зразка.

При дослідженні термічного розкладання біндерів розміщених в графітової оболонці в закритих човниках, тобто в умовах, наближених до умов при гарячому пресуванні (середовище СО), при середній швидкості нагрівання 15 град/хв, були отримані результати, наведені на рис. 3.11 і в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Кількість твердого залишку при піролізі різних біндерів

Умови піролізу:	Кількість твердого залишка, мас. %			
	каучук	КМЦ+ гліцерин	КМЦ	гліцерин
Нагрівання від 20 до 450 °С,	42,02	11,32	57,75	0,05
Нагрівання від 20 до 600 °С	3,15	7,5	40	0
Нагрівання від от 20 до 750 °С	0	–	29	0
Нагрівання від 20 до 1000 °С	–	–	16,5	–



а – КМЦ; б – КМЦ+гліцерин; в – каучук

Рисунок 3.11 – Зовнішній вигляд вуглецевих залишків при нагріванні до 900 °С для різних біндерів

Таким чином, аналіз процесу термічного розкладання і піролізу використаних нами біндерів свідчить про те, що ці процеси протікають з утворенням різних вуглецевмісних продуктів в газоподібному, розподіленому або твердому стані. Ці продукти можуть брати участь у фазових перетвореннях шихти, формуванні мікроструктури композитів і електрофізичних властивостей практично всіх функціональних зон керамічних нагрівачів, підвищуючи їх електропровідність в розподіленому (каучук) чи розподіленому і локалізованому (КМЦ) вигляді.

Крім того, провідникові і напівпровідникові фази, які утворюються, можуть включатися до складу нескінченного провідного кластера, змінюючи величину і посилюючи анізотропію опору, а також викликаючи зсув порогу протікання в бік менших концентрацій, як буде показано нижче при обговоренні електропровідності резистивних композитів.

3.4 Структура виготовлених гарячепресованих резистивних матеріалів

Для використання методу формування резистивних композитів *in situ* необхідно підібрати діелектричний матричний матеріал і неметалічні провідникові домішки з необхідними не тільки механічними і електротехнічними, а і хімічними властивостями. Нами в дисертаційній роботі розглянуто AlN, Si₃N₄ та Al₂O₃ як матричні матеріали, та HfC і ZrC як провідникові домішки.

На рис. 3.12 наведено металографічні зображення перетину нагрівального елемента з різними матеріалами діелектричної матриці та провідниковою домішкою HfC у кількості 15 об.%. На рис 3.12 а,в,д видно резистивний шар, який містить провідникові частинки, і ізоляційну оболонку, на рис 3.12 б,г,е – збільшене зображення резистивної області. Для діелектричної матриці AlN–HfC резистивний шар розмитий, не має чіткої границі, має місце інтенсивний перехід провідникових частинок в діелектрик. В резистивному шарі провідникові агломерати мають розмір до 10 мкм, агрегати – до 15 мкм.

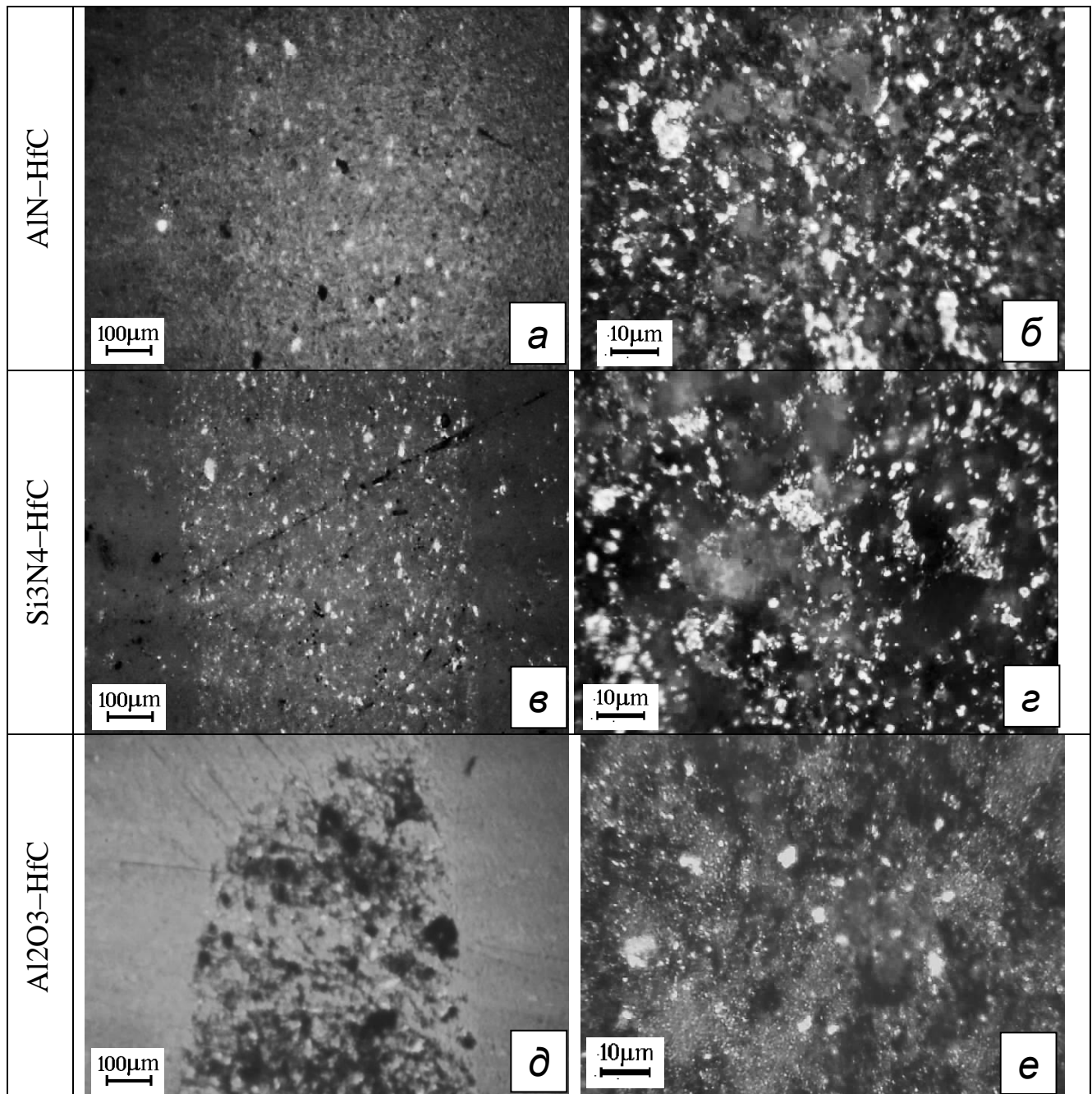


Рисунок 3.12 – Металлографічні зображення перерізу нагрівального елемента з провідноковою добавкою HfC та різним матеріалом діелектричної матриці та збільшене зображення резистивного шару

Для Al₂O₃–HfC діелектрична фаза більш однорідна, ніж для AlN і Si₃N₄, без будь-яких включень, а в резистивній області спостерігається значна кількість пор (фаза чорного кольору), які утворилися при спіканні. В резистивному

шарі майже відсутні агрегати провідникових частинок, а провідникові частинки значно дрібніші за введені, що свідчить про можливе їх окислення до HfO_2 .

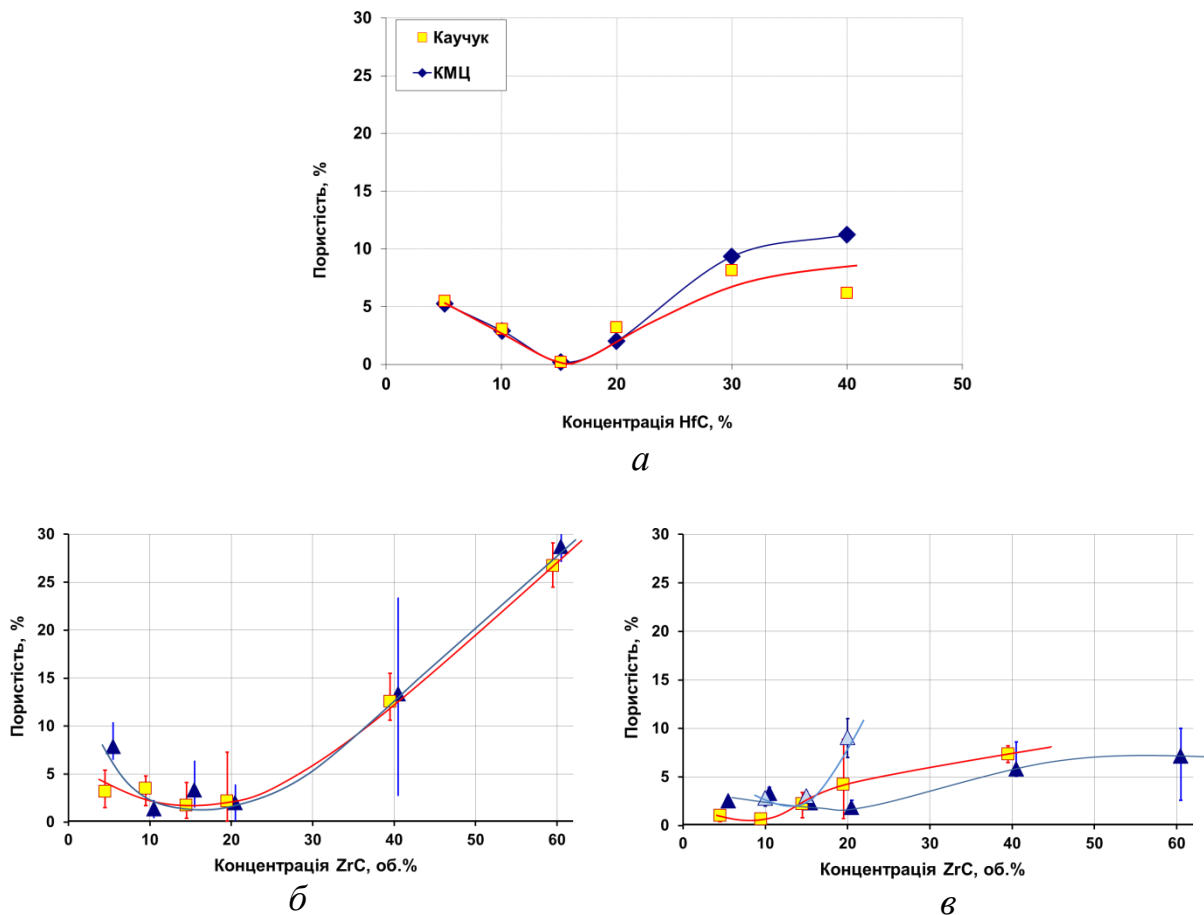
Таким чином, як впливає з розгляду ролі діелектричної матриці в формуванні резистивного шару та буде підтверджено результатами дослідження електрофізичних характеристик, що наведені в наступній главі, найбільш прийнятним для використання методу формування резистивних композитів *in situ* є діелектрична матриця із Si_3N_4 . Тому одним із завдань дисертаційної роботи є дослідження впливу дисперсного складу вихідної шихти та режиму гарячого пресування на структуру і склад досліджуваних резистивних композиційних матеріалів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, зокрема на розподіл провідникової домішки і утворення неоднорідностей різного виду, які можуть вплинути на значення питомого опору композиту.

Для досягнення поставленої в роботі мети – отримання матеріалу резистивних зон нагрівального елемента з необхідним рівнем питомого опору для малогабаритних нагрівальних елементів, що працюють при інтенсивному тепловідборі – нами були виготовлені зразки на основі Si_3N_4 з різною кількістю домішок HfC або ZrC . Зразки були сформовані за технологією, що описана у розділі 2, з використанням Al_2O_3 або MgO як активаторів спікання, а також каучуку або карбометилцелюлози, як зв'язуючого при прокатці шарів резистивних матеріалів.

Нами були визначені втрати маси і пористість для виготовлених зразків резистивних матеріалів. На основі результатів експерименту ми встановили, що для зразків з резистивною добавкою HfC , виготовлених з використанням каучуку, втрати маси зростають пропорційно концентрації HfC до концентрації домішки 27 %. При подальшому збільшенні концентрації HfC втрати маси знижуються. При використанні карбоксиметилцелюлози, як біндера, втрати маси системи менші приблизно в 1,3 – 1,6 рази, при тих же практично закономірностях змін втрат маси в залежності від концентрації HfC .

Пористість зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, як впливає з даних, наведених на рис 3.13,а, практично не залежить від типу біндера, який використовується, але має нелінійну залежність від вмісту провідникової добавки.

При концентрації HfC до 15% пористість зразків зменшується із збільшенням концентрації домішки, при концентрації HfC 15 % крива залежності пористості від концентрації має мінімум, а при подальшому збільшенні вмісту провідникової фази пористість зростає до 9–12%, причому для активатора MgO на 2–4% більше, ніж для Al₂O₃.



а – Si₃N₄–HfC– Al₂O₃; б – Si₃N₄–ZrC(крупно дисперсний);

б – Si₃N₄–ZrC(дрібнодисперсний)

активатори спікання для б,в: ▲ – Al₂O₃, ■ – MgO, ▲ – Al₂O₃, низька температура ізотермічної витримки)

Рисунок 3.13 – Пористість спечених зразків [110]

Пористість спечених резистивних матеріалів для системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ залежить від дисперсності порошку провідникової фази, який вводиться. При використанні крупно дисперсного провідника із збільшенням концентрації ZrC від 5 до 20 об.% нами також виявлена тенденція до зменшення пористості зразків, а при концентраціях ZrC більше 20 об.% – зафіксоване чітко виражене монотонне збільшення пористості композиту до 30 % при збільшенні вмісту добавки ZrC до 60 об.% (рис. 3.13, б).

В той же час, з графіку залежності пористості композиту від концентрації дрібнодисперсної провідникової добавки ZrC видно, що із збільшенням концентрації від 5 до 10 об. % є тенденція до зменшення пористості для зразків з активатором Al_2O_3 та стабільності її для зразків з MgO (рис. 3.13, в). При концентрації ZrC більше 20 об. % ми бачимо також помітне перевищення значень пористості гарячепресованих зразків з активатором MgO в порівнянні зі зразками, в яких як активатор використовувався Al_2O_3 . При подальшому збільшенні кількості ZrC середнє значення пористості матеріалу зростає в обох випадках, але, на відміну від крупно дисперсної домішки, не перевищує 10 %.

При зниженні температури пресування до рівня, нижче оптимальної (рис. 3.10, в, блакитна крива), пористість значно різкіше зростає з концентрацією домішки. Але у всіх випадках зростання пористості починається при концентраціях провідникової домішки більше 15%, має більш інтенсивний характер для крупнодисперсних домішок, і залежить від використаного активатора спікання, а при великих концентраціях домішки і від біндера.

Шляхом візуального аналізу мікроструктури досліджуваних матеріалів нами встановлено, що для них характерне відхилення від розподілу провідникових частинок у вихідному порошку за рахунок утворенням складних структур, таких як ланцюжки провідних включень, їх агрегати та агломерати.

Основні закономірності формування неоднорідностей в резистивних композиційних матеріалах на основі матриці Si_3N_4 і провідникових домішок докладно розглянуті нами у роботі [111] з використанням результатів, отриманих за участю автора. Основний результат дослідження полягає в тому, що для кожно-

го структурного утворення характерний деякий діапазон локальних концентрацій включень, розмірів частинок і відстаней між частинками (рис. 3.14). Ланцюжкам з дрібних (~5 мкм) включень, відстані між якими в 50–100 перевищують їх середній розмір, відповідає локальна об'ємна концентрація провідникової фази, визначена по зображенню, від 2,5 % до 7,5%. Областям з високою локальної щільністю включень і агрегатам з формою, близької до ізометричної, відповідають концентрації провідникової добавки $X_m > 7,5\%$. Кількість і розмір агрегатів зростає при збільшенні X_m до 11–12 %. Першим великим агломератам, які спостерігаються у матеріалі, відповідають X_m більше 14–17%.

Таким чином, із збільшенням концентрації провідникової добавки в композиційних матеріалах на основі металоподібних нітридів і карбідів змінюється характер розподілу провідникової фази, що мав місце у вихідних порошках, формуються макроструктурні утворення з ускладненою структурою, такі як ланцюжки провідникових частинок, агрегати, ланцюжки агрегатів та агломерати.

Як вже наголошувалося, зазначені особливості формування структури резистивних композитів, з урахуванням впливу розмірів та орієнтації частинок на закономірності утворення нескінченного провідникового кластера, будуть позначатися на їх електрофізичних властивостях. Тому нами було проведене більш детальне вивчення розподілу частинок за розміром провідникової фази з допомогою оптичної металографії і інструментальної платформи SIAMS Photolab. При підготовці отриманих методом оптичної металографії знімків за допомогою пакету SIAMS до подальшого вивчення, необхідно враховувати, що вона формує для аналізу зображення, позбавлене півтонів, що призводить до втрати дрібних частинок на ньому.

На рис. 3.15 наведені типові отримані в процесі дослідження металографічні зображення мікроструктури зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ [111, 112]. Визначені за допомогою програмного пакету SIAMS залежності середнього розміру частинок і відстані між частинками від визначеної за зображенням концентрації провідникової фази для досліджених зразків наведені на рис. 3.14 і рис. 3.15. Розмір частинок і відстаней між частинками оцінювалися при збільшенні $\times 465$.

При аналізі даних слід враховувати, що частинки, які контактують між собою, сприймаються аналізатором як одна. Це є причиною деякого завищення середніх розмірів (еквівалентного діаметра зображення) частинок. Так, зі збільшенням концентрації провідникової добавки в композиті спостерігається зростання вимірюваного розміру частинок. Для зразків, отриманих з використанням каучуку в якості біндера, матеріал характеризується лінійним зростанням розмірів частинок у 4 рази зі збільшенням концентрації включень (рис. 3.16), причому при їх концентрації більше 35% інтенсивність зростання розмірів частинок дещо збільшується з концентрацією, що дозволяє говорити про переважання процесів агрегування в еволюції мікроструктури в цій області концентрацій.

Для зразків, отриманих із застосуванням КМЦ як біндера, зростання агрегування з ростом концентрації провідникової фази також має місце, однак виражено дещо слабше, як і зростання міжчастинкових відстаней L (рис. 3.17).

Слід зазначити, що в досліджуваних матеріалах, як і в раніше описаних резистивних керамічних матеріалах на основі Si_3N_4 [6, 23], має місце анізотропія мікроструктури, пов'язана неізометричністю та орієнтацією частинок провідникової фази в гарячепресованих матеріалах (рис. 3.18).

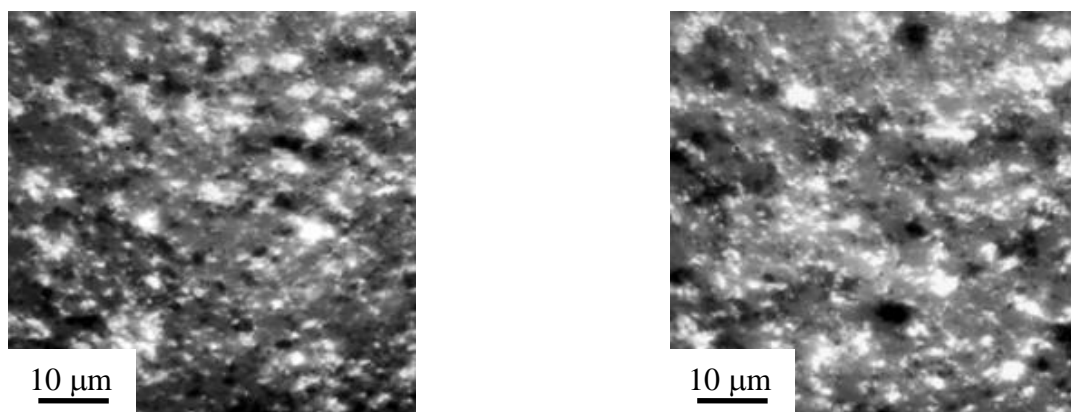


Рисунок 3.15 – Типові металографічні зображення резистивного матеріалу Si_3N_4 – 15% HfC, $\times 465$ (біндер – КМЦ) (Світлі частинки відповідають включенням провідникової фази)

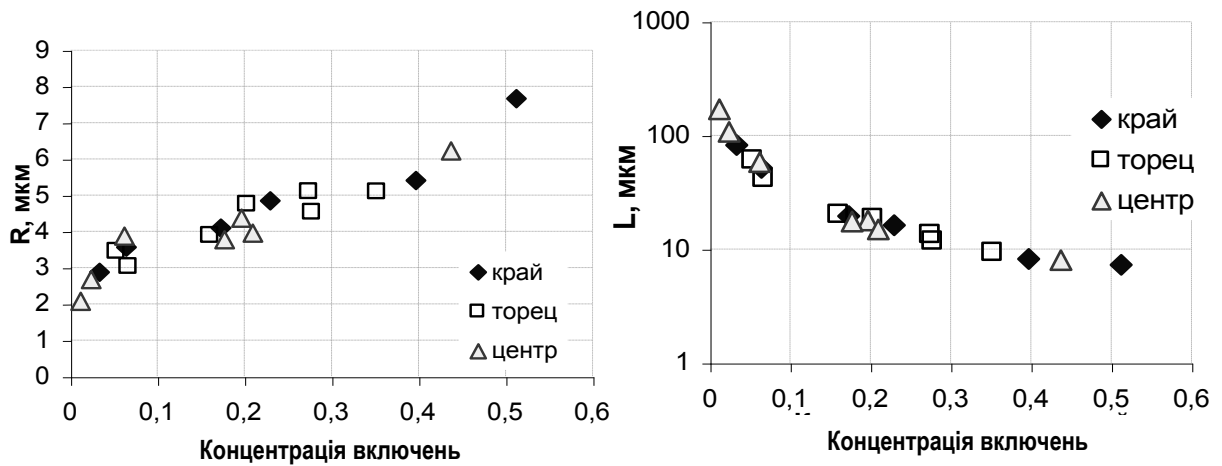


Рисунок 3.16 – Залежність середнього розміру частинок R та міжчастинкових відстаней L від концентрації провідникової фази для зразків з HfC, отриманих з використанням каучуку

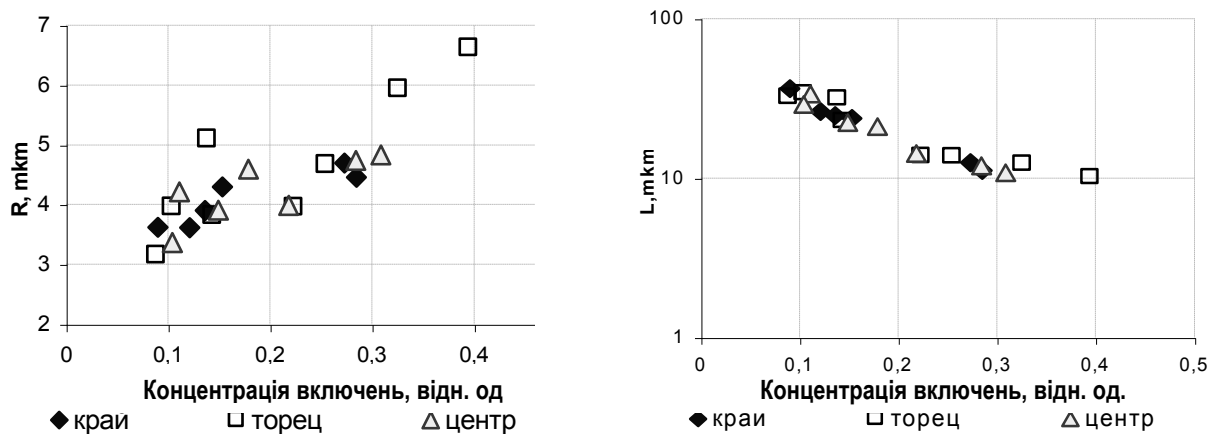


Рисунок 3.17 – Залежність середнього розміру частинок R та міжчастинкових відстаней L від концентрації провідникової фази для зразків з HfC, отриманих з використанням карбом етилцелюлози

Аналіз зображень, наведених на рис. 3.18, дозволив нам зробити висновок, що видима концентрація провідникових частинок в напрямку, перпендикулярному напрямку ГП дещо перевищує їх концентрацію в напрямку, паралельному напрямку ГП, що само по собі вже має спричинити відмінність в електрич-

них опорах в різних напрямках. Крім того, внаслідок витягнутої форми провідникових частинок їх орієнтація призводить до суттєвого полегшення формування наскрізного провідного кластера перпендикулярно до напрямку тиску при ГП. З урахуванням різкої концентраційної залежності електричного опору поблизу порогу протікання можна чекати розходження поздовжнього і поперечного опорів.



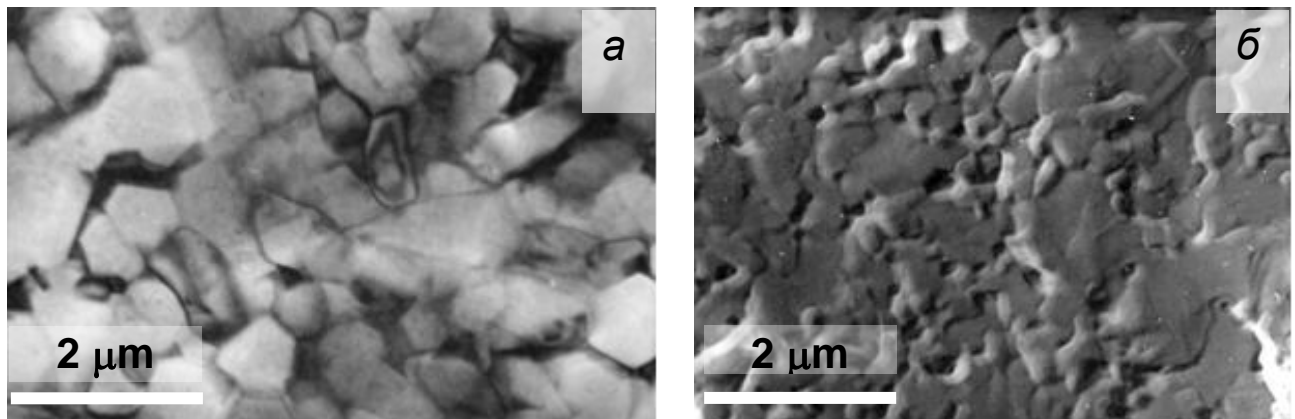
а – перпендикулярно напрямку ГП; б – паралельно напрямку ГП

Рисунок 3.18 – Вигляд зерен провідникової фази при концентрації HfC 15%

Приймаючи до уваги можливий вплив характеру розподілу провідникової фази на електрофізичні властивості резистивних композиційних матеріалів систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--HfC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrC}$, і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--ZrC}$, з метою більш глибокого вивчення закономірностей формування мікро - та макроструктури гарячепресованих резистивних матеріалів з урахуванням їх гетерогенності було проведено також електронно-мікроскопічне дослідження структури зразків.

З результатів електронно-мікроскопічного дослідження випливає, що у всіх зразках матриця Si_3N_4 характеризується дрібнозернистою будовою і містить міжзеренну фазу (рис. 3.19). Зерна мають добре виражене поліедричне огранювання, що свідчить про наявність вторинної рекристалізації вихідних зерен Si_3N_4 в процесі гарячого пресування. Правильне огранювання (у формі

гексагонів) зерен виявляється в областях з підвищеним вмістом міжзеренної зв'язки, де рекристалізація йшла з участю рідкої фази. Однак, слід зауважити, що рекристалізація не привела до значної відмінності частинок матричної фази за розмірами в порівнянні з вихідними порошками внаслідок недостатньої інтенсивності процесу і малого часу його дії.



а – ПЕМ, б – зображення репліки зламу

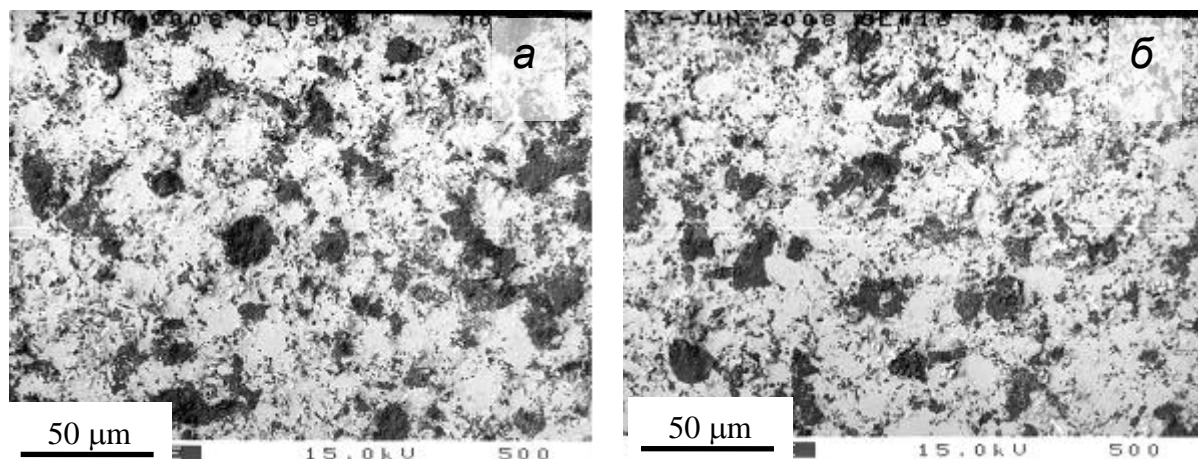
Рисунок 3.19 – Електронно-мікроскопічне зображення гарячепресованої діелектричної фази ($\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$) [113]

В результаті електронно-мікроскопічного дослідження мікроструктури зразків, отриманих з добавками ZrC або HfC і різних біндерів, було встановлено, що для цих типів зразків мікроструктура є якісно подібною. Типові електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури наведено на рис. 3.20. На фотографії мікроструктури зразка резистивного матеріалу з добавкою 17 % HfC можна знайти всі описані на підставі металографічного аналізу види неоднорідностей розподілу провідникової фази: ізольовані частинки, ланцюжки окремих включень, агрегати та агломерати. Резистивний матеріал містить як окремі дрібні (0,5–3 мкм) включення зерен провідникової фази в матриці, так і великі агломерати розміром 10–30 мкм, що, власне, відповідає розмірам агломератів у подрібненому вихідному порошку. Ці агломерати мають переважно анізотричну форму, і розподілені в матриці досить однорідно.

По зображенню зламу (рис. 3.21, а) видно, що включення карбїду гафнію полікристалічні і складаються з частинок розміром 0,5–3 мкм. Видно також ознаки правильної огранки окремих зерен HfC, що утворюють агломерат, що свідчить про те, що в процесі спікання має місце незавершена, часткова перекристалізація і HfC через рідку фазу-зв'язку.

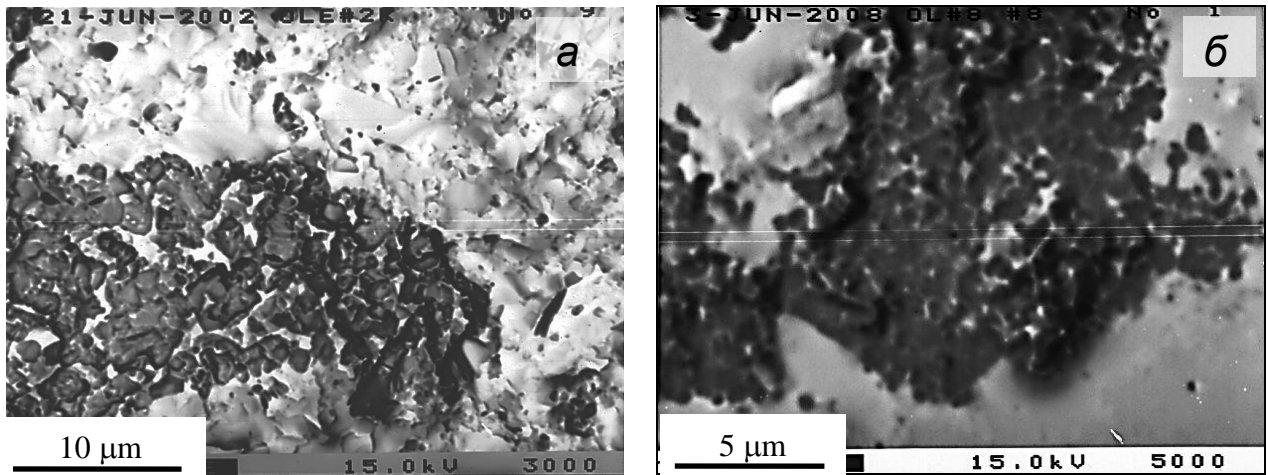
Загальною особливістю мікроструктури зразків є також те, що не тільки зерна Si_3N_4 , але і полікристалічні агрегати провідникової фази містять міжзеренну зв'язку, яка відрізняється за складом від діелектричної матриці. Суцільні прошарки міжзеренної фази виразно виявляються на збільшеному зображенні полікристалічного включення на основі HfC (рис. 3.21, б).

У композитах з резистивною фазою на основі ZrC і активатором MgO (рис. 3.22) діелектрична матриця складається з β - Si_3N_4 (частинки фази світло-сірого кольору) або сіалона (більш темні частинки). Крім того, в матеріалі містяться ZrC у вигляді великих агрегатів (світла фаза), SiC (відносно рівномірно розподілені за об'ємом матеріалу частинки сірого, більш світлого, ніж Si_3N_4 , кольору) і зерногранична фаза між зернами Si_3N_4 і ZrC (фаза темно-сірого кольору).



біндер: а – каучук; б – КМЦ;

Рисунок 3.20 – Загальний вигляд розподілу включень провідникової фази (темні частинки) в діелектричній матриці Si_3N_4 для зразків з домішкою HfC [113]



а – зображення зламу, б – зображення шліфа

Рисунок 3.21 – Зображення включення провідникової фази в зразку $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ [113]

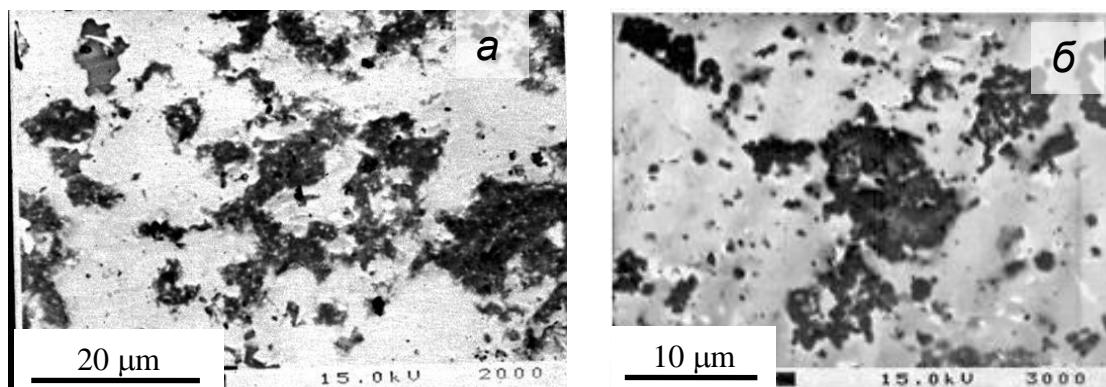
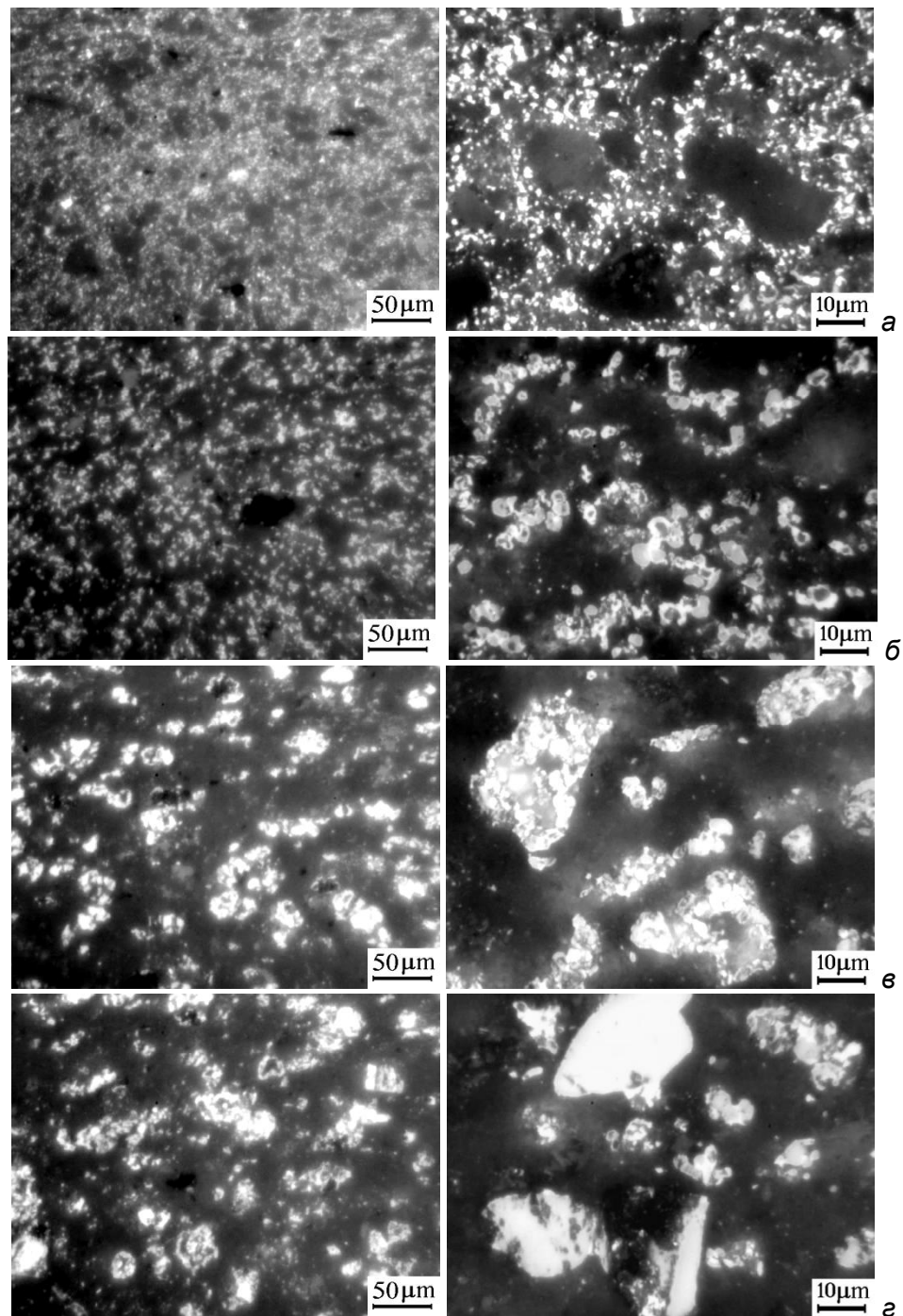


Рисунок 3.22 – Електронно-мікроскопічне зображення мікроструктури зразків резистивних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-ZrC}$, ZrC – полідисперсний

На рис. 3.23 а-г проілюстровано вплив дисперсності провідникової фази з загальною концентрацією 13,5 об. %, що відповідає необхідним значенням питомого опору і прилягає до нижньої області насичення кривої протікання, на формування провідникового кластера.



а) ZrC фракції 3/0; б) ZrC фракції 7/3; в) 40/28; г) 60/40; д) 60/40+3/0.

Рисунок 3.23 – Мікроструктура резистивного шару в площині, паралельній напрямку гарячого пресування. Світлі поля – провідникові включення.[110]

Якщо дрібні частинки, розміром менше 3 мкм, утворюють багатократно запаралелений провідниковий кластер, оточуючи крупні частинки матричного матеріалу, то частинки з розмірами від 3 до 7 мкм приводять до значно менш розгалуженого кластера з ділянками, де часто провідність забезпечується контактами між окремими частинками провідникової фази. Якщо при розмірі частинок 7 мкм кластер має нескінчений характер в площині розрізу, то при розмірі частинок 28–40 мкм кластер стає просторовим, на поверхні розрізу видно тільки окремі агреговані частинки, збільшення розміру частинок до 40–60 мкм приводить до ще більш вираженого просторового характеру і до ще більшого занурення провідникового кластера в об'єм матеріалу.

Таким чином, до особливостей мікроструктури композиційних матеріалів з добавками ZrC або HfC можна віднести часткову перекристалізацію і наявність агломератів провідникової фази, часто з включеннями діелектричної фази всередині агломерату, утворення SiC і неоднорідних за складом міжзеренних фаз як між зернами Si₃N₄, так і між зернами провідникової фази, а також текстуру провідникових частинок перпендикулярно до напрямку дії ГП.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що найбільш перспективним діелектричним матричним матеріалом для розробки резистивних матеріалів методом *in situ* є нітрид кремнію Si₃N₄, а тому саме утворенню нових фаз при гарячому пресуванні керамічних матеріалів на основі Si₃N₄ і провідникових домішок HfC і ZrC присвячений наступний параграф.

3.5 Утворення нових фаз *in situ* в резистивних матеріалах в процесі гарячого пресування

Оскільки електропровідність резистивних композитів в околі порогу перколяції сильно залежить від їх фазового складу, то будь-які його зміни в процесі гарячого пресування можуть викликати відхилення значень електричного опору від очікуваних у припущенні про незмінність фазового складу матеріалу.

Для врахування цього фактора при аналізі залежності електричного опору резистивних композитів від складу шихти нами були проведені порівняльні дослідження фазових складів вихідної шихти і спечених матеріалів.

На дифрактограмах спечених резистивних матеріалів на основі Si_3N_4 з добавкою оксиду гафнію (рис. 3.24) ми встановили наявність змін інтенсивності, розширення або зміщення дифракційних ліній фаз, наявних у вихідній шихті, в тому числі нітриду кремнію, карбідів гафнію і кремнію. Має місце також поява дифракційних ліній речовин, що є результатом реакцій вихідних порошків з навколишнім середовищем і з середовищем пресування, таких як Hf_2CN , Si_2ON_2 , SiO_2 , HfO_2 , залізовмісні фази.

До найбільш суттєвих змін фазового складу провідникової фази відноситься утворення карбонітриду гафнію, про що свідчить розщеплення дифракційних ліній карбіду гафнію зі зсувом однієї з них в бік більших кутів (рис. 3.25, а). Як видно з рис. 3.25, в карбонітрид перетворюється значна частина карбіду гафнію. Кількість карбонітриду гафнію, яка утворюється, корелює з кількістю введеного карбіду. Якщо оцінювати ступінь перетворення карбіду гафнію в карбонітрид по зсуву дифракційних ліній, то утворюється карбонітрид $\text{Hf}_2\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ збагачений вуглецем, бо дифракційна лінія не досягає положення, що відповідає карбонітриду Hf_2CN .

У вихідній шихті є невелика кількість SiC (рис. 3.25, б, нижня крива). В процесі гарячого пресування, як встановлено нами, відбувається додаткове утворення карбіду кремнію, про що свідчить зростання інтенсивності дифракційних ліній в області кутів 35,77 та 60,1 град (рис. 3.25, б, верхні криві).

Згідно дифрактограмі композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ (рис. 3.25, в), в процесі гарячого пресування утворюються оксидні фази, проте внаслідок накладання дифракційних ліній нам їх складно однозначно ідентифікувати і розділити внесок SiO_2 (α -кристобаліт) і моноклінного HfO_2 в рентгенівський спектр. Моноклінному оксиду гафнію відповідають дифракційні лінії 24,2; 24,6; 45,8 і 55,7 град. Ідентифікацію оксиду кремнію можна більш або менш однозначно здійснити за дифракцій-

ною лінією 44,9 град. Також, через накладання ліній у спектрі, не вдається вирішити питання про наявність у гарячепресованому матеріалі оксинітриду кремнію.

Ідентифікувати залізовмісні фази, що з'являються в шихті в результаті зносу подрібнювального устаткування (гачків), через малу концентрацію і накладання дифракційних ліній у вихідній шихті і гарячепресованому матеріалі важко. Імовірно вони можуть знаходитися у вигляді Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeSi або FeSi_2 , але, як ми покажемо пізніше перевагу слід віддати силіцидам заліза.

За результатами рентгенофазового аналізу спечених зразків з карбідом цирконію в якості провідника нами встановлено, що в процесі спікання в композитах з активатором Al_2O_3 відбувається часткове перетворення β -нітриду кремнію в β -SIALON, а в зразках з крупнодисперсним наповнювачем виявлено оксид цирконію, що утворюється в результаті часткового окислення включень ZrC . Підтверджено також, що у всіх зразках утворюються карбонітрид цирконію і карбід кремнію.

Згідно з результатами наших досліджень у дифрактограмах вихідного порошку ZrC , як і в порошку HfC , має місце зсув дифракційних ліній ZrC , проте в цьому випадку він майже повністю може бути пояснений невеликою нестехіометричністю. Наближено складу вихідного порошку відповідає формулі $\text{ZrC}_{0,9}$. Для гарячепресованого зразка композиційного матеріалу складу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ з активатором MgO (рис.3.26), основними фазами, що входять до складу матеріалу, є Si_3N_4 , ZrC , $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$, $\beta\text{-SiC}$, ZrO_2 і MgSiO_3 . При мікрорентгеноспектральному аналізі гарячепресованих матеріалів були виявлені також окремі частинки, що містять цирконій і кремній в співвідношенні, близькому до ZrSi_2 . На підставі порівняння дифрактограм вихідної шихти та гарячепресованого матеріалу (рис.3.27), ми зробили висновок, що склад карбонітриду цирконію $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ в гарячепресованих матеріалах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ дуже близький до $\text{ZrC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

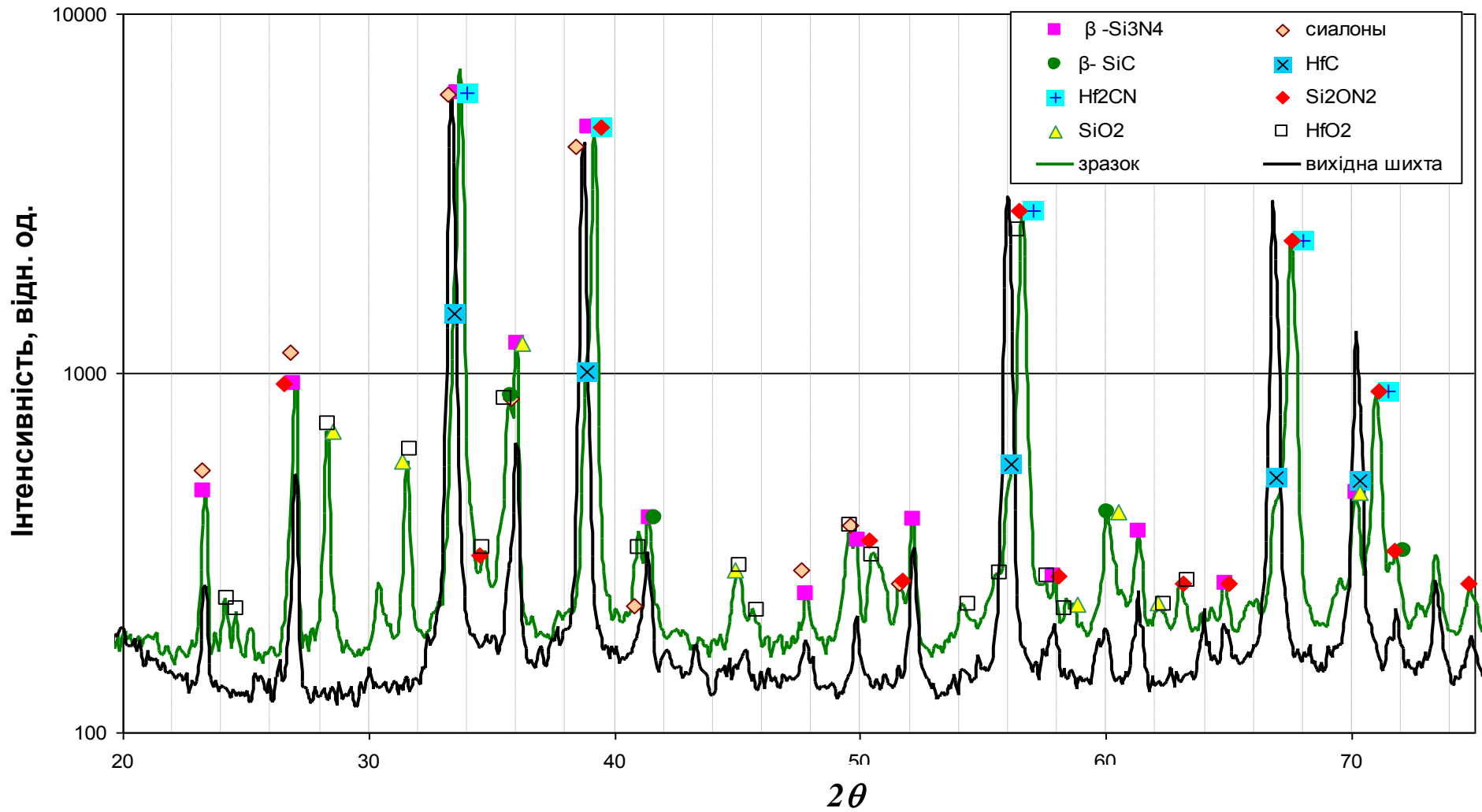
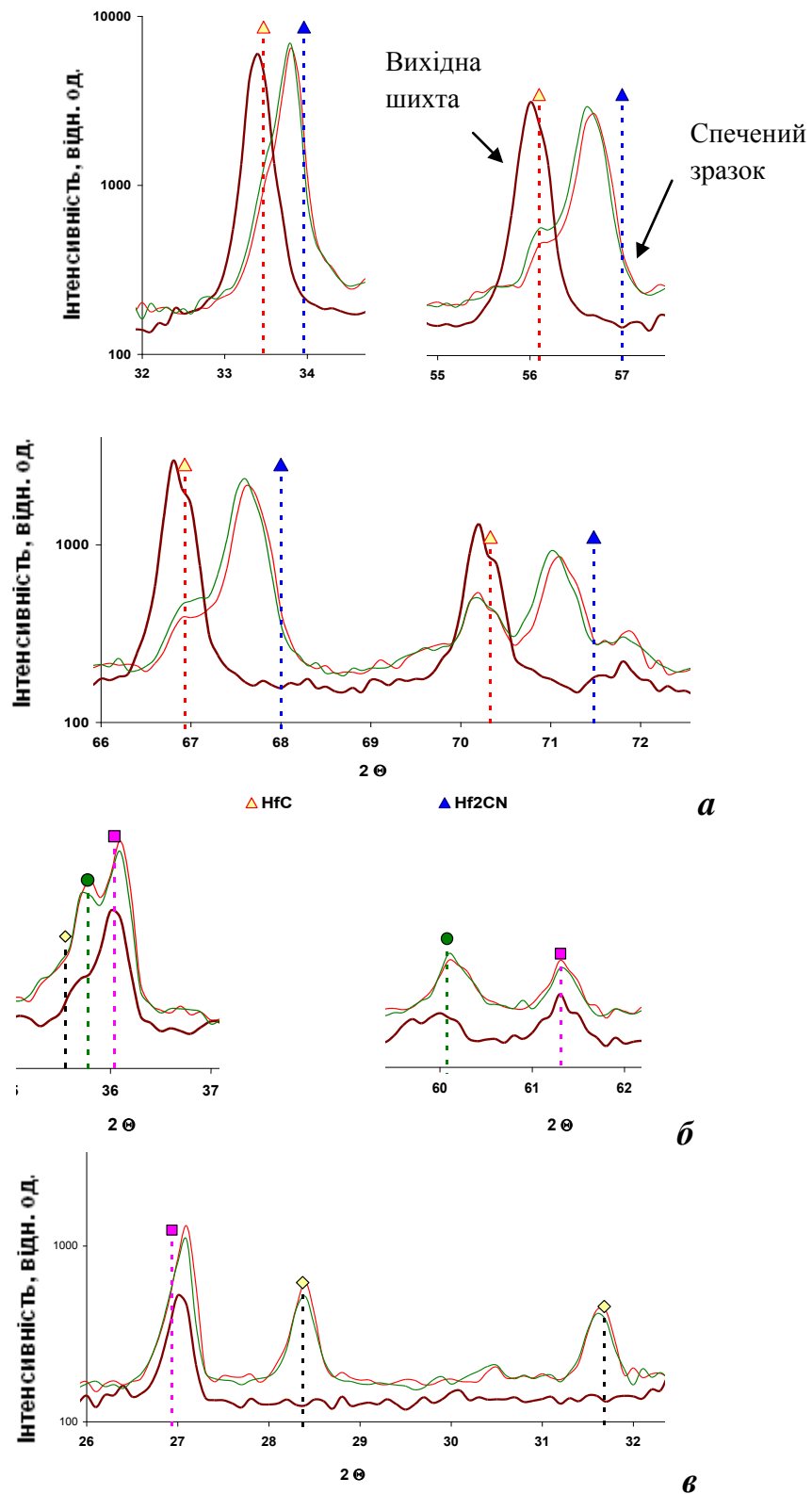


Рисунок 3.24 – Дифрактограма гарячепресованого зразка композиційного матеріалу складу Si₃N₄– HfC



а – зміщення та розщеплення дифракційних ліній HfC (ліві смуги), внаслідок утворення Hf₂CN; б – зростання інтенсивності смуг SiC; в – поява смуг HfO₂ внаслідок окислення HfC

Рисунок 3.25 – Зміни фазового складу резистивних матеріалів Si₃N₄-HfC в процесі гарячого пресування [113].

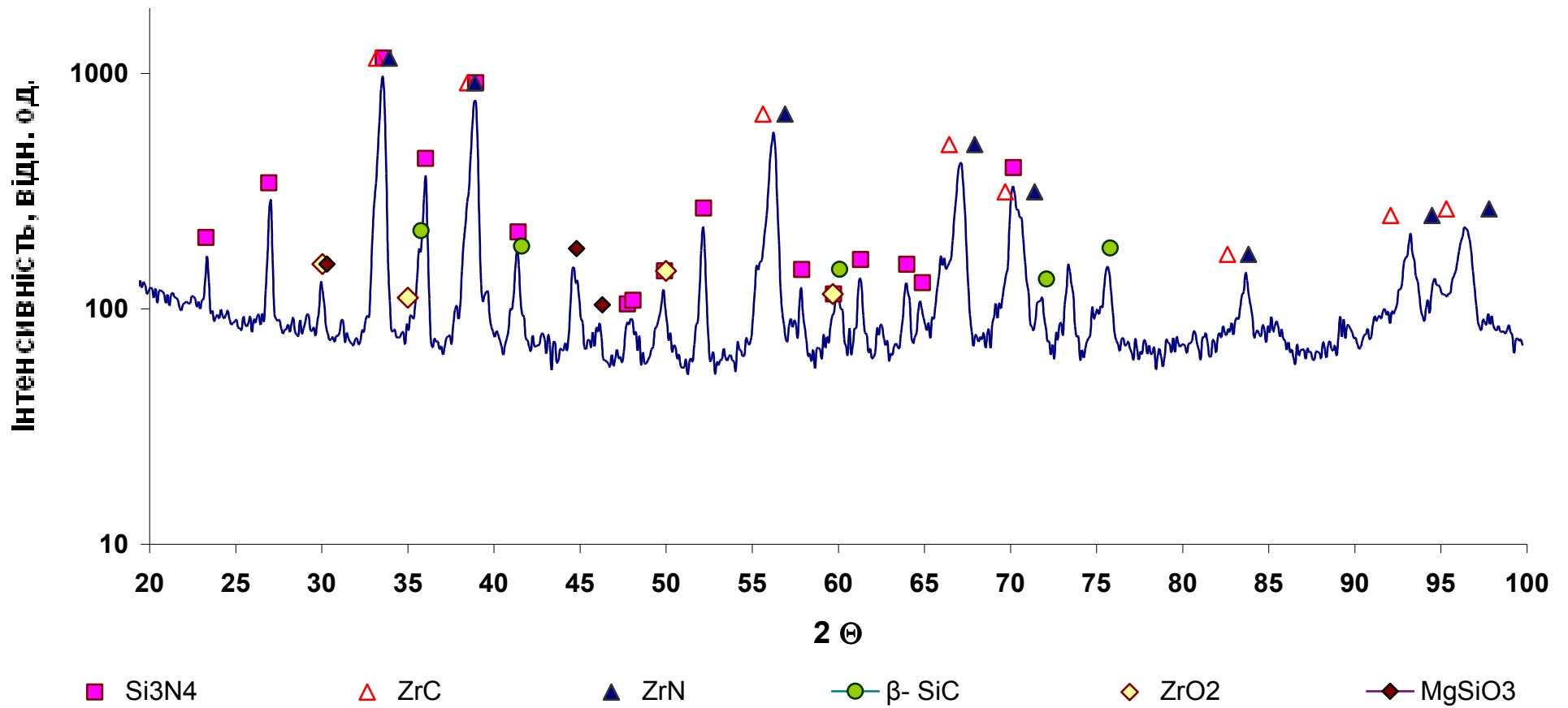


Рисунок 3.26 – Дифрактограма гарячепресованого зразка композиційного матеріалу складу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ (активатор MgO)

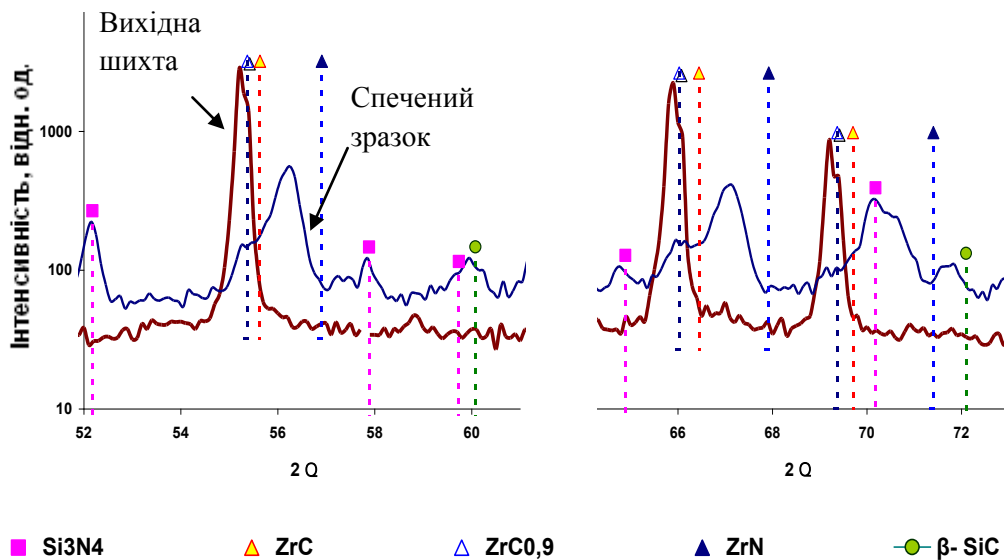


Рисунок 3.27 – Зміни фазового складу вихідної шихти $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ в процесі гарячого пресування резистивного композита

Закономірності утворення карбонітриду цирконію в композитах, отриманих при різних температурах ізотермічної витримки, установлені за результатами кількісного рентгенофазового аналізу наведені в табл. 3.3.

З отриманих результатів випливає, що співвідношення між вмістом фаз карбиду і карбонітриду цирконію $\text{ZrC}_{0,5}\text{NO}_{0,5}:\text{ZrC}$ в композиційному матеріалі залежить, головним чином, від температури ізотермічної витримки, зберігаючи приблизно постійну величину при даній температурі. Дисперсність вихідного порошку ZrC і вид активаторів спікання незначно впливають на його значення.

Збільшення температури ізотермічної витримки від $1620\text{ }^\circ\text{C}$ до $1680\text{ }^\circ\text{C}$ для матеріалу з 15% ZrC призводить до зменшення вмісту карбонітриду цирконію в композиті. Одночасно зростає вміст карбиду кремнію та оксиду цирконію (рис. 3.28).

Таблиця 3.3 – Концентрації основних фаз в композиті з добавкою ZrC [114]

№ обр.*	T _{гн}	β-Sialon	SiC	ZrC	ZrCN	ZrO ₂
A15-P	1620	66,82	6,21	1,65	25,32	
A15-34	1640	59,54	10,68	5,81	19,8	4,17
A15-3	1680	69,49	10,12	6,28	14,11	
A20-34	1680	49,62	11,9	11	21,26	6,21
	T _{гн}	β-Si ₃ N ₄	SiC	ZrC	ZrCN	ZrO ₂
M13-34	1640	64,01	8,5	5,69	21,8	
M5-34	1680	79,06	10,16	3,61	7,18	
M15-34	1680	59,36	11,26	8,69	15,21	5,48

* В назві зразка вказано активатор спікання (M–магній, A–алюміній), введеної концентрацію ZrC (13,15,20 об.%) та дисперсність ZrC (3 мкм, 34 мкм)

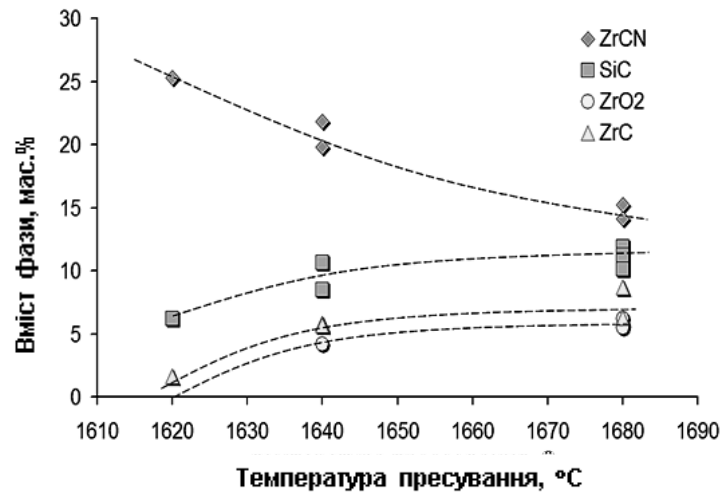


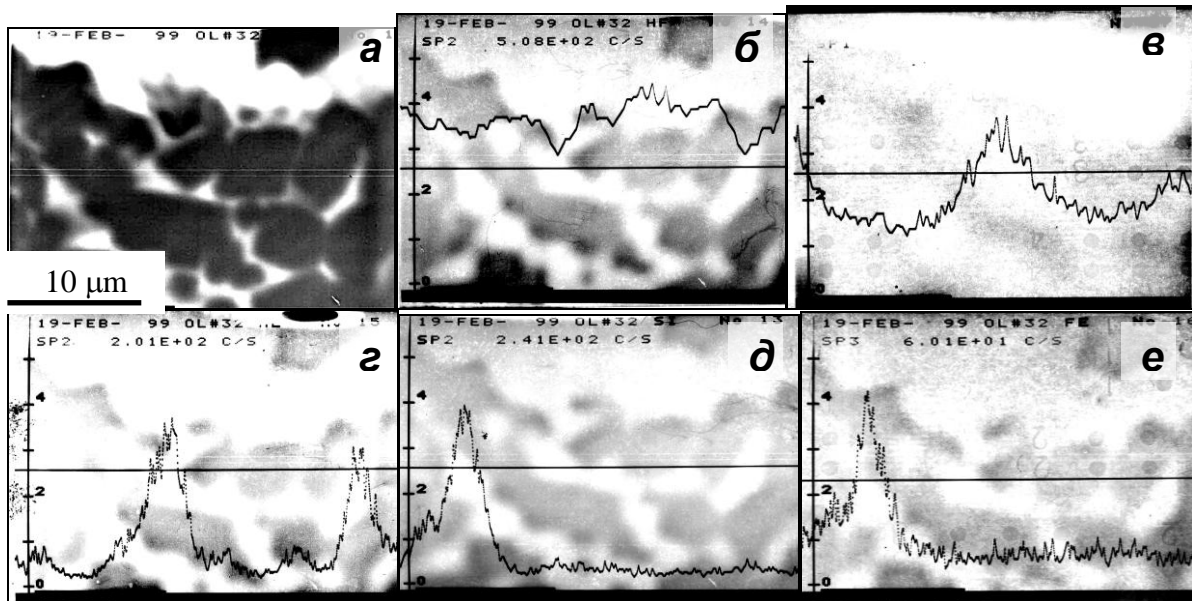
Рисунок 3.28 – Залежність вмісту фаз від температури ізоітермічної витримки в композиційних матеріалах з вихідною кількістю карбід цирконію 15 об. % [114]

Електрофізичні властивості чутливі до дефектів структури і домішок. Нами були вивчені, крім фазового складу, закономірності розподілу основних елементів у різних фазах резистивних композитів. Типові картини розподілу різних елементів в ділянках мікроструктури резистивного шару нагрівача, що містять в якості провідникової добавки карбід гафнію, за результатами мікрорент-

генофазового аналізу і досліджень зразків в характеристичному випромінюванні Hf , наведено на рис. 3.29, 3.30, де також показані відповідно фото досліджених зразків. Як видно з рис. 3.29 б і рис. 3.30 б, гафній міститься не тільки в зернах провідникової фази, але спостерігається і в міжзеренній фазі, а в невеликих кількостях – навіть у діелектричній. Це свідчить про можливе утворення в процесі гарячого пресування «матричного» шару збагаченого гафнієм сіалона на поверхні зерен нітриду кремнію, що буде супроводжуватися зміною електрофізичних властивостей діелектричної фази.

Кисень досить рівномірно розподілений по всьому об'єму зразка з деяким переважанням в зернах карбіду гафнію (рис. 3.30, в). При цьому, згідно з даними мікрорентгенофазового аналізу, спостерігається деяке підвищення вмісту кисню в області, де зонд проходив уздовж міжзеренної границі розділу. Це побічно свідчить про утворення оксидних шарів на поверхні провідних і діелектричних зерен. Алюміній, хоча і зосереджений в основному в міжзеренній фазі, входячи по всій ймовірності до складу сіалонів, але розподілений більш рівномірно і спостерігається всередині зерен як діелектричної, так і, в меншій мірі, – провідникової фаз (рис. 3.30, г). Кремній (рис. 3.29, д та рис. 3.30, д) зосереджений в основному в діелектричній фазі і в діелектричних включеннях всередині агломератів провідникової фази, незначна кількість його міститься також в міжзеренній фазі.

З технологічних забруднень, які спостерігались у вихідному порошку, та могли вноситись в процесі змішування металевими гачками, можна відзначити наявність заліза на деяких ділянках міжзеренної фази (рис. 3.30, е), в тій же області, де відзначається підвищена концентрація кремнію, що дозволяє припустити наявність саме силіцидів заліза.



а – зображення структури, б – Hf; в – O; г – Al; д – Si; е – Fe

Рисунок 3.29 – Елементний склад області включення провідникової фази

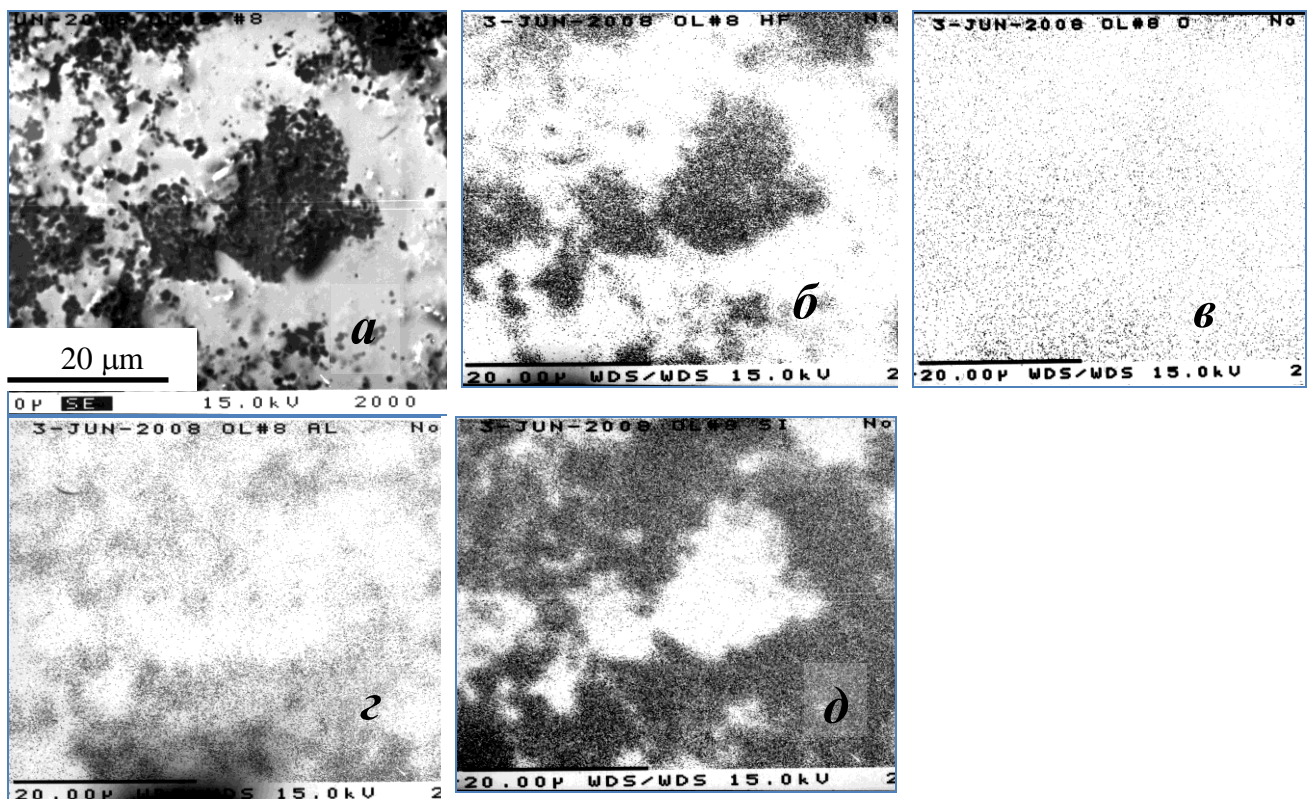


Рисунок 3.30 – Зображення ділянки мікроструктури зразка складу $(\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC})$ у вторинних електронах (а) та в характеристичному випромінюванні Hf (б), O (в), Al (г), Si (д)[113].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ:

1. Вихідні порошки діелектричних матриць, провідникових добавок і активаторів характеризуються значним ступенем агломерації. Для задовільної гомогенізації дисперсного складу резистивних матеріалів на основі найбільш перспективної діелектричної матриці з Si_3N_4 , як показало дослідження пофракційної динаміки подрібнення шихти, необхідне подрібнення у середовищі води з добавками ПАР протягом 18 годин. Цей час подрібнення є також оптимальним за критерієм кількості намолу порцеляни.

2. У вихідних порошках нітриду кремнію міститься карбід кремнію, оксинітрид і сліди силіцидів заліза. У процесі подрібнення шихта істотно збагачується оксидними фазами, що входять до складу порцеляни. Використання біндера, особливо КМЦ, сприяє підвищенню вмісту вуглецю в досліджуваних резистивних композитах, який входить переважно до складу карбідів, карбонітридів або оксикарбідів.

3. При термічному вигоранні біндерів каучук збагачує матеріал летким сажоподібним вуглецем, а КМЦ – зосередженим обвугленим залишком. Домішка гліцерину до КМЦ різко пришвидшує його розкладання, що робить такий біндер перспективним для використання в резистивних матеріалах, що виготовляються *in situ*.

4. Оптимальна структура гарячепресованих матеріалів з мінімальною пористістю має місце при концентраціях провідникової добавки в межах 12-20%. Виявлена тенденція до перекристалізації зерен діелектричної і провідникової фаз в процесі гарячого пресування через рідку фазу. З ростом концентрації провідникової добавки в композитах спостерігається утворення неоднорідностей її розподілу, причому в агломератах провідникової фази можуть перебувати включення діелектричної. В процесі гарячого пресування утворюється також зерногранична фаза, яка містить елементи, що входять до складу як провідникової, так і діелектричної фаз. Згідно з результатами мікрорентгенофазового аналізу, вона збагачена гафнієм і цирконієм, причому на відміну від цирконію гафній проникає і в зерна діелектричної фази спечених матеріалів.

5. Шляхом порівняння фазового складу вихідної шихти та гарячепресованих матеріалів за результатами металографічного, електроннографічного, мікрорентгенофазового досліджень і аналізу зразків в характеристичному випромінюванні відповідних елементів встановлено, що в процесі гарячого пресування внаслідок хімічної взаємодії компонентів шихти між собою і з середовищем пресування в досліджуваних матеріалах утворюються *in situ* карбід кремнію, карбонітриди гафнію і цирконію, а також має місце незначне поверхневе окислення зерен провідникової фази.

6. Встановлено, що кількість утвореного в процесі пресування карбонітрида цирконію пропорційна кількості введеного в шихту карбіда цирконію, і зменшується із збільшенням температури ізотермічної витримки. Кількість утвореного SiC, концентрація зростає до 10-12 мас.% при збільшенні температури ізотермічної витримки

4 ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАРЯЧЕ-ПРЕСОВАНИХ РЕЗИСТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Si_3N_4 -HFC І Si_3N_4 -ZRC

Електрофізичні властивості керамічних композиційних матеріалів, що працюють в області, близькій до порога перколяції, як впливає з огляду літератури, наведеного у розділі 1, визначаються не лише концентрацією провідникової домішки, а і розміром її зерен, розподілом їх у діелектричній матриці, розміром зерен матричного матеріалу, крім того, згідно з результатами, отриманими у розділі 3, змінами фазового складу композита внаслідок намелювання порцеляни, реакцій *in situ* матеріалів матриці і провідникової домішки між собою, а також з продуктами, що утворюються в середовищі пресування.

Враховуючи цю обставину, в четвертій главі роботи ми наводимо результати дослідження впливу фаз, що утворилися *in situ* в резистивних матеріалах на основі різних матриць, концентрації і дисперсності вихідних порошків і спресованих матеріалів, а також їх мікроструктури на формування електрофізичних характеристик та формуємо технологічні принципи виготовлення багатокomпонентних резистивних матеріалів функціонального елемента монолітного керамічного нагрівача, що відповідає третій задачі дисертаційної роботи. У розділі описуються такі, виявлені для резистивних матеріалів на основі Si_3N_4 явища, як нелінійність при малих концентраціях провідникової домішки, гістерезис опору матеріалу в області 0 – 700 °C і специфічний хід температурного коефіцієнту опору (ТКО).

4.1 Вплив реакційної здатності матеріалу матриці резистивного матеріалу на його електропровідність і ТКО

Для виявлення і дослідження відмінностей електрофізичних властивостей резистивних матеріалів у вузькому функціональному шарі нагрівального елемента від властивостей матеріалів того ж складу, отриманих у вигляді об'є-

много зразка, в розроблюваних резистивних композитах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ нами були виготовлені об'ємні зразки матеріалів і нагрівачі на основі цих матеріалів з концентрацією HfC в резистивному шарі від 8 до 17 % і встановлено, що для об'ємних зразків резистивних композитів з підвищенням концентрації провідної домішки спад питомого опору поступово уповільнюється, і при концентрації HfC більше 20 % питомий опір об'ємного зразка стабілізується на рівні приблизно 0,1 Ом·см (рис. 4.1), що є прийнятним для резистивних матеріалів для нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею

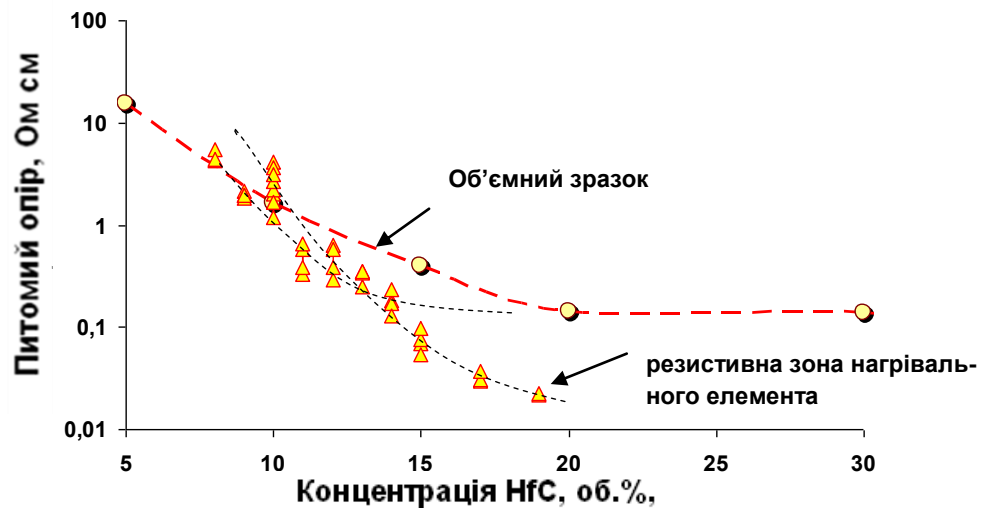


Рисунок 4.1 – Залежність питомого опору від концентрації провідникової фази для резистивних матеріалів в складі функціонального шару нагрівального елемента і в об'ємному зразку

На відміну від об'ємних резистивних матеріалів залежність питомого опору резистивного шару керамічного нагрівача від концентрації провідної домішки більш різко знижується із збільшенням концентрації HfC. Рівень насичення питомого опору матеріалів резистивного шару лежить при концентрації понад 20%, але значення питомого опору в області насичення на порядок нижче, ніж у випадку об'ємних зразків, що має ускладнити виготовлення нагрівачів у зв'язку з тим, що потрібна мала товщина провідникового шару для отримання необхідного опору.

Відзначимо, що подібна особливість спостерігалася в [23], де було встановлено, що електрофізичні властивості резистивних матеріалів у вузькому функціональному шарі нагрівального елемента, виготовленого на основі композиту $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TaN}$, відрізняються від властивостей матеріалів того ж складу, отриманих у вигляді об'ємного зразка.

Враховуючи мету розробки і суттєві відмінності концентраційних залежностей питомого опору об'ємних зразків і резистивних шарів нагрівальних елементів, далі ми розглянемо температурні залежності електропровідності резистивних композитів за результатами досліджень резистивних шарів нагрівачів на основі різних діелектричних матриць з HfC.

У процесі дослідження нами було встановлено, що електрофізичні властивості резистивних матеріалів у функціональному шарі нагрівального елемента, що включають діелектричну матрицю і провідникову домішку, можуть відрізнятися в залежності від матеріалу діелектричної матриці при одній і тій же концентрації провідникової домішки [115-117].

Дослідження виготовлених методом гарячого пресування нагрівальних елементів з провідною фазою HfC і діелектричними матрицями з AlN, Si_3N_4 і Al_2O_3 показали, що у всіх випадках залежність питомого опору резистивного шару від концентрації провідної домішки різко знижується в області концентрацій провідника 8–13 % (рис. 4.2).

При концентрації провідникової домішки 11 % значення питомого опору матеріалів з діелектричними матрицями AlN, Si_3N_4 і Al_2O_3 , наповнених HfC, близькі. При більш високих концентраціях резистивні матеріали системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfC}$ мають найбільший питомий опір (від 0,6 до 0,2 Ом•см при концентрації домішки від 11% до 15%), питомий опір композиції $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--HfC}$ на порядок нижче (0,4 – 0,02 Ом•см), а композиції AlN–HfC ще на порядок нижче (0,3 – 0,005 Ом•см). Дослідження температурних залежностей питомого опору резистивних композитів показують, що ще більш істотні відмінності спостерігаються в температурних залежностях питомого опору для композитів з різною діелектричною матрицею.

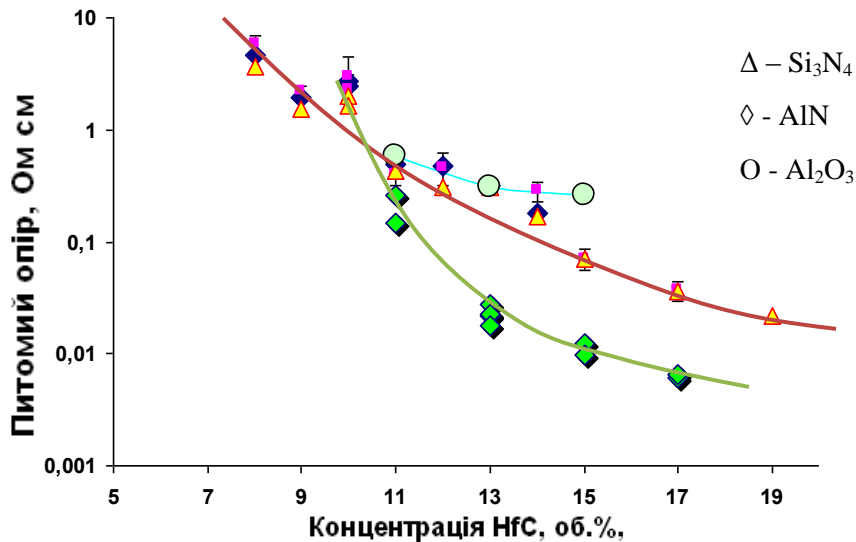
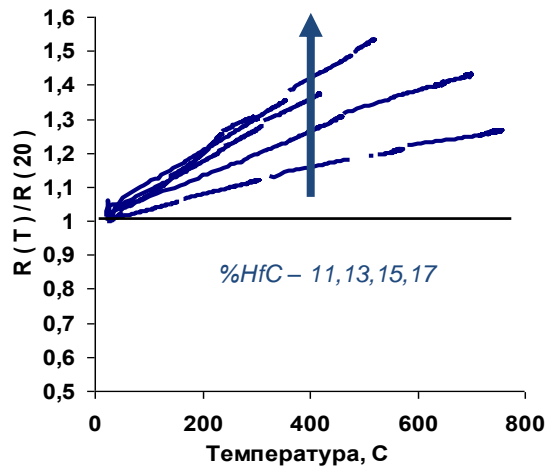


Рисунок 4.2 – Концентраційна залежність питомого опору композиційних резистивних матеріалів для різних діелектричних матриць [117]

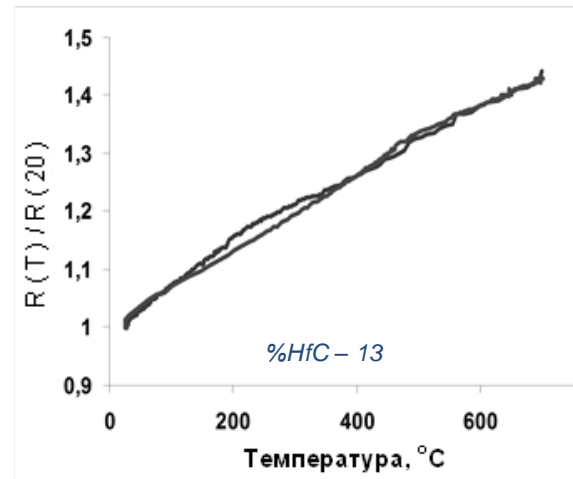
У разі використання матриці AlN спостерігається безперервне лінійне зростання питомого опору при підвищенні температури від 20°C до 800°C (рис. 4.3, а), як і повинно бути у композиційному матеріалі з домішкою, що має позитивний ТКО. Температурна залежність опору для композитів на основі AlN практично безгістерезисна (рис. 4.3, б) – при охолодженні зразків опір зменшується за тим же лінійним законом. Значення ТК_р резистивного матеріалу при збільшенні концентрації домішки наближається до $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що практично відповідає ТК_р чистого HfC ($1,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Дещо менше його значення може бути пов'язане з впливом на ТК_р композита тонких діелектричних плівок на поверхні зерен провідникової фази, механізм якого обговорювався вище, хоча інтенсивне окислення композитів на основі AlN має місце тільки при температурах вище 1000 °C.

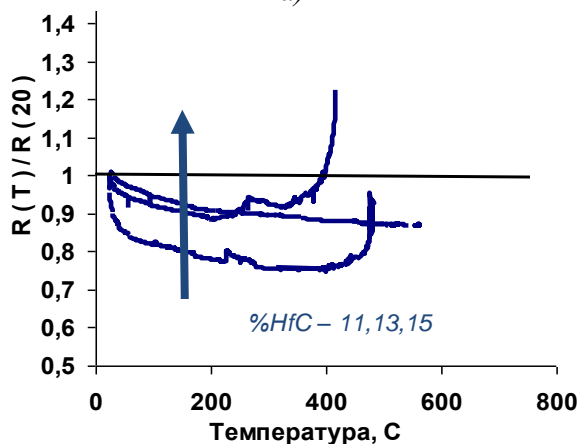
У композитах з матрицею на основі Al₂O₃ на початковій ділянці нагрівання опір матеріалу знижується з температурою (рис. 4.3, в). ТК_р при цьому негативний і сильно залежить від стану матеріалу, що можливо визначається утворенням HfO₂ на поверхні провідникових зерен.



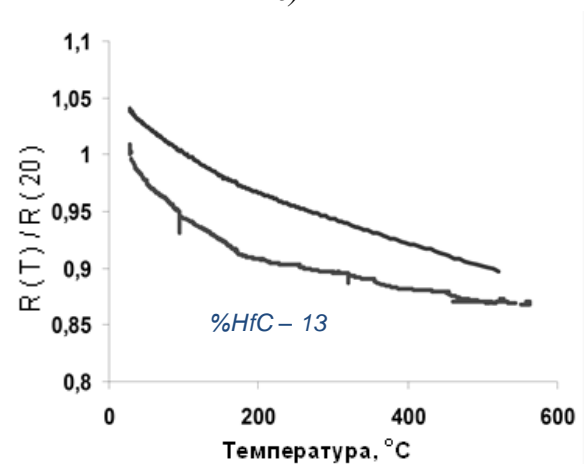
а)



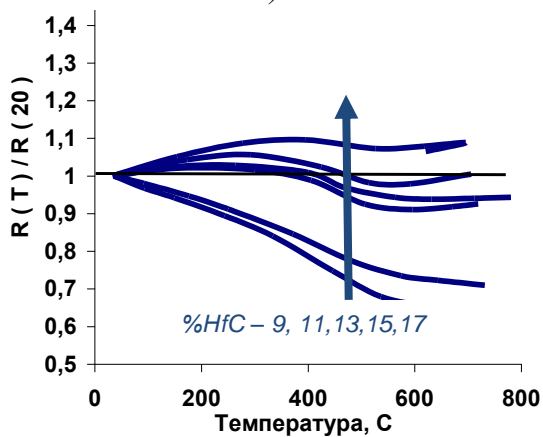
б)



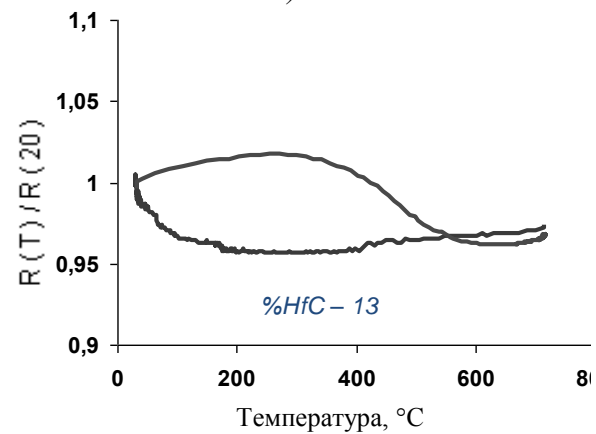
в)



г)



д)



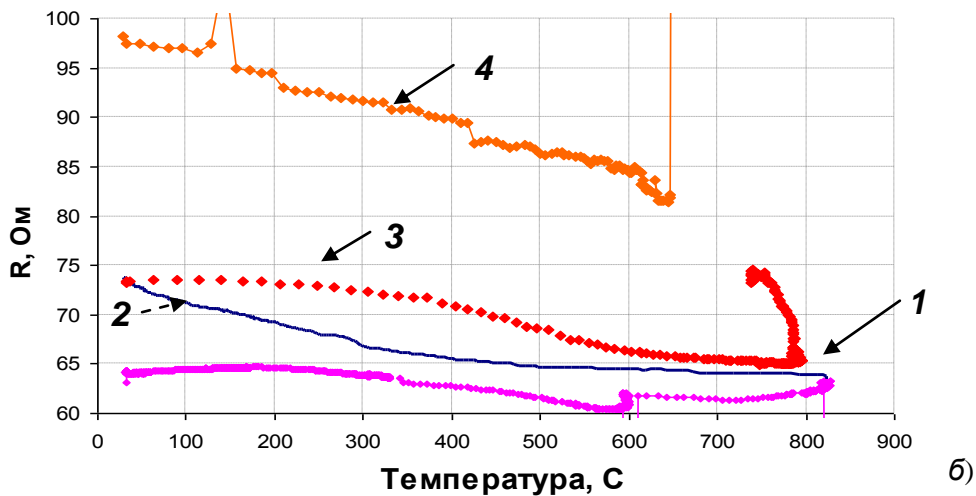
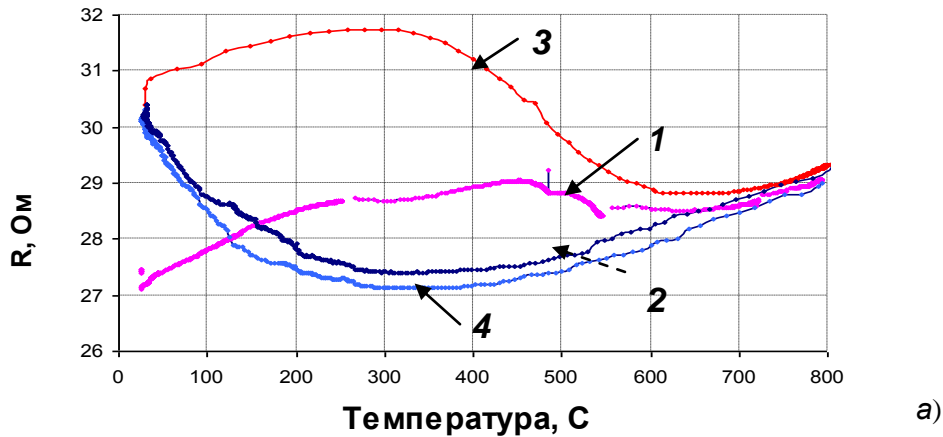
е)

Рисунок 4.3 – Температурні залежності відносного опору (а, в, д) та гістерезисні криві (б, г, е) для резистивних композиційних матеріалів с різним матеріалом діелектричної матриці при нагріванні (а, в, д) та петлі гістерезису (б, г, е): а, б – AlN; в, г – Al₂O₃, д, е – Si₃N₄ [117]

Однак, при деякій температурі (близько 400 °С) відбувається значне зростання опору, значення ТКО стає позитивним через розтріскування провідного кластера, і при подальшому підвищенні температури процес часто супроводжується термомеханічним руйнуванням зразка. Незворотні зміни в структурі композита призводять до гістерезису в температурній залежності опору резистивного шару в зразках з матрицею з Al_2O_3 , при якому зворотна гілка проходить вище прямої гілки (рис. 4.3, г). Гістерезисна поведінка опору при цьому носить невідтворюваний характер.

Для композитів на основі Si_3N_4 при першому, після гарячого пресування, вимірюванні, залежність опору резистивного шару від температури відрізняється нестабільністю та відсутністю відтворюваності при наступних вимірах. В температурній залежності опору при нагріванні спостерігаються два екстремуми – максимум в області 300 °С і мінімум при 650–700 °С (рис 4.3, д). При охолодженні внаслідок гістерезису питомого опору (рис 4.3, е), зворотна крива на відміну від гістерезису в резистивних матеріалах з матрицею Al_2O_3 , проходить нижче, ніж при прямому ході, і має мінімум в області 300 – 400 °С. При повторному нагріванні в температурній залежності $\rho(T)$ знову мають місце два екстремуми. Якщо потім знижувати температуру, то опір, як і при першому охолодженні, знову проходить через мінімум. Послідовне формування температурного гістерезису питомого опору резистивного шару показано на рис. 4.4, а.

Петля гістерезису добре відтворюється при наступних вимірах за умови відсутності суттєвих технологічних дефектів в резистивному шарі. У разі дефектного резистивного шару в процесі першого або наступних прогріваннях нагрівача, в ході яких, як і в якісних зразках, формується петля гістерезису, зниження опору при досягненні певної температури може перейти в спонтанне збільшення опору зі зниженням температури резистивного шару без зниження прикладеної напруги і привести до руйнуванням зразка (рис. 4.4, б).



1 – перше нагрівання після гарячого пресування, 2 – охолодження;
3,4 – повторний нагрів і охолодження відповідно.

Рисунок 4.4 – Залежність опору нагрівального елемента з вмістом провідної домішки в резистивному шарі 15 об. % в умовах природного конвективного тепловідбору: а – якісний, б – дефектний нагрівачі

4.2 Вплив технологічних факторів, складу і дисперсності шихти на електропровідність резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$

Для з'ясування впливу на електропровідність резистивних композитів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ в області порогу і за порогом протікання таких факторів, як концентрація провідникової домішки, тип біндера (каучук, КМЦ), час

подрібнення шихти при змішуванні в кульовому млині, розмір частинок використаних вихідних порошків, температура ізотермічної витримки і тип активатора спікання (MgO , Al_2O_3), нами у роботі досліджено питомий опір резистивних матеріалів різного складу, виготовлених при різних технологічних режимах. Розглянуто також вольт–амперні характеристики та їх нелінійність.

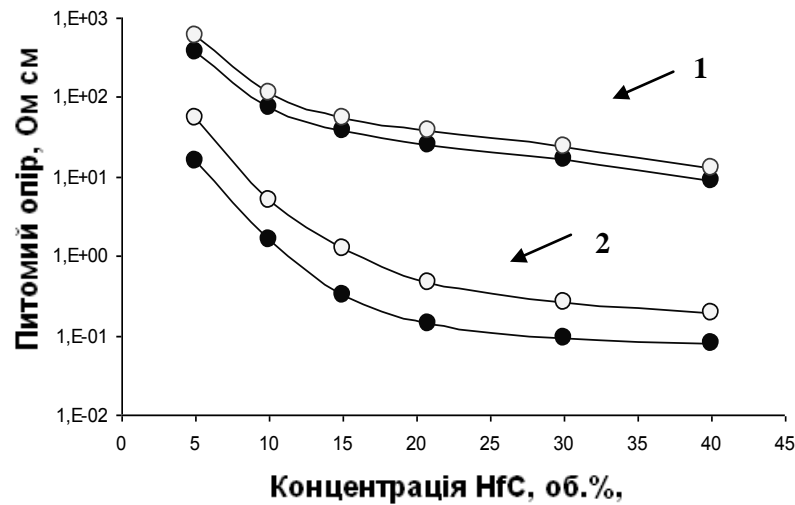
Анізотропія питомого опору. Отримані нами результати свідчать про наявність анізотропії опору багатокомпонентних композитів, що залежить від концентрації провідникової домішки. Питомі опори зразків, виміряні паралельно (рис. 4.5, криві 1) і перпендикулярно (рис. 4.5, криві 2) напрямку прикладання тиску при гарячому пресуванні істотно відрізняються.

Ці результати узгоджуються з рис. 3.18, на якому ілюструється текстура розподілу провідникової домішки в перпендикулярному і паралельному напрямках до напрямку гарячого пресування. В результаті деформації провідникової фази її концентрація в напрямі перпендикулярному до напрямку ГП збільшується, а в припороговій області незначного підвищення концентрації досить, щоб значно збільшилась провідність.

Вплив виду використаного біндера на анізотропію питомого опору. На питомий опір зразків резистивних композиційних матеріалів істотно впливає також тип використаних біндерів (рис. 4.5). При концентраціях провідникової домішки від 5 до 40% питомий опір композитів системи $Si_3N_4 - HfC$ з каучуком в кілька разів більший в порівнянні з матеріалами з КМЦ. На залежність питомого опору резистивного композита від наявності біндера звертали увагу автори [67], які також відзначали, що зменшення опору композитів при використанні біндера залежить від його типу, але не пояснювали цю відмінність.

Для зразків, отриманих з використанням каучуку в якості біндера, як показали досліди, питомий опір в напрямку, паралельному осі пресування, при малій концентрації включень перевищує більш ніж на порядок питомий опір в напрямку, перпендикулярному напрямку пресування. Зі збільшенням концентрації домішки відношення цих опорів зростає до 50 – 80. Для композитів, сформованих з використанням КМЦ, величини опорів у взаємно перпендикулярних напрямках

можуть відрізнятись більш ніж в 200 разів. Таким чином, КМЦ, як біндер, приводить до значно більшої анізотропії питомого опору резистивних матеріалів.



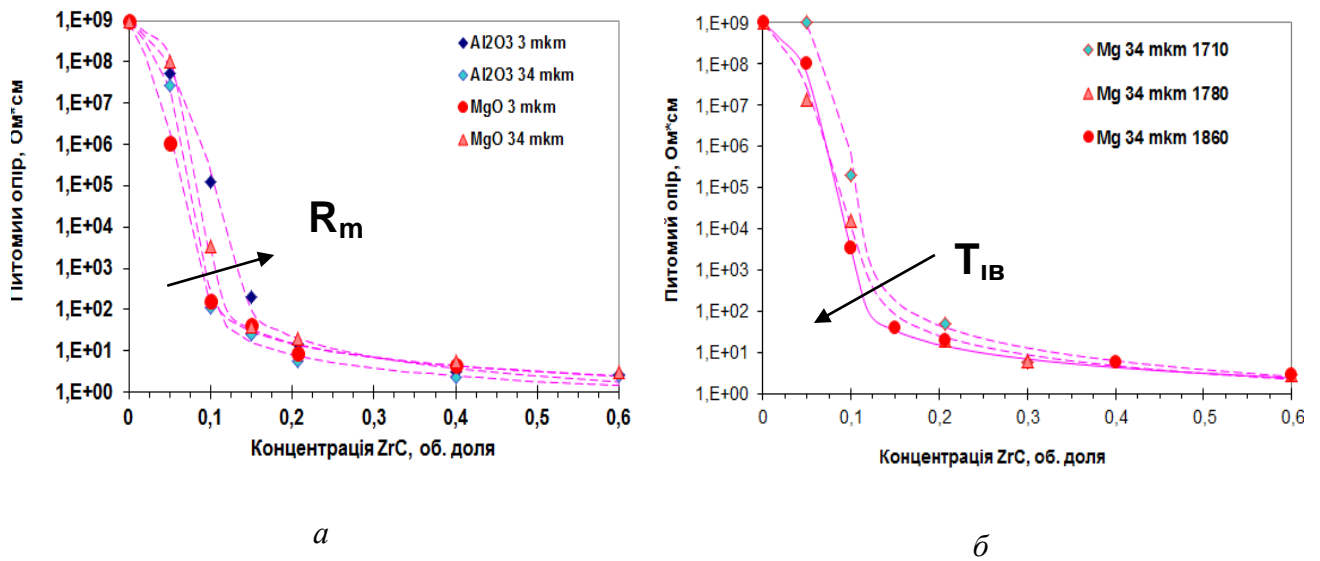
1 – в напрямку, паралельному осі гарячого пресування;

2 – перпендикулярно осі пресування,

біндер: • – КМЦ, ◦ – каучук)

Рисунок 4.5 – Результати вимірювання питомого опору композиційних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ [113]

Час подрібнення шихти і дисперсність провідникової домішки. При врахуванні впливу розмірного ефекту на питомий опір резистивних композитів необхідно враховувати час подрібнення шихти. Так, збільшення часу подрібнення шихти для матеріалів з алюмооксидним активатором і частинками провідникової фази дисперсністю 3 мкм з 6 до 24 годин призводить до того, що через намел порцеляни питомий опір гарячепресованого матеріалу стає більшим, ніж для матеріалу з частинками 34 мкм і часом розмелювання 6 годин (рис.4.6). Подібне збільшення опору резистивного композиту мало місце в [118], де автори спостерігали його зростання з намелюванням фарфору і пояснювали таким же чином.



а – часі змішування 6 і 24 години (верхня крива), температура пресування – 1860 °С; б – різні температури ізотермічної витримки

Рисунок 4.6 – Питомий опір гарячепресованих матеріалів Si₃N₄-ZrC при використанні порошків провідникової домішки різної дисперсності та різного активатора спікання

В результаті дослідження встановлено, що значення питомого опору резистивного матеріалу ZrC-Al₂O₃-Si₃N₄ із збільшенням часу подрібнення до 20 – 25 годин у всіх випадках істотно зростає внаслідок намелу порцеляни, що сприяє утворенню більш високоомної порівняно з провідниковою домішкою міжзеренної фази. Це зростання більш істотне для зразків з меншою концентрацією провідникової домішки. Так, наприклад, для зразків з концентрацією полідисперсного ZrC 15 об. % питомий опір, виміряний вздовж напрямку гарячого пресування, збільшується від 75 до 1725 Ом·см, а для зразків з 5 об.% ZrC – від 250 до 5,2 10⁷ Ом·см. При подальшому збільшенні часу подрібнення питомий опір матеріалу змінюється незначно.

Порівняння за питомим опором композитів з активатором спікання Al₂O₃ при різній дисперсності ZrC і однаковому часу змішування шихти (рис. 4.7) по-

казало, що при загальній концентрації частинок ZrC 13,5 об. % із збільшенням середнього розміру зерна від 3 до 45 мкм спостерігається збільшення питомого опору резистивних матеріалів більш, ніж на порядок, що відповідає загальній тенденції, відміченій в [48].

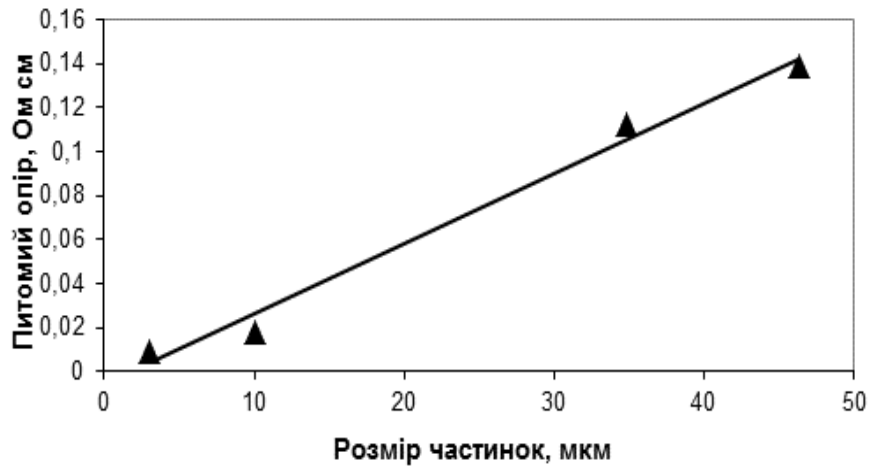


Рисунок 4.7 – Залежність питомого опору композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ від розміру зерна провідникової домішки при її концентрації 13,5 об.% [110]

При розгляді концентраційних залежностей питомого опору резистивних композитів звертає на себе увагу низьке значення (на рівні 5 – 12%) порогу протікання (рис.4.5, 4.6) у всіх композиціях при загальній тенденції до зниження порогу протікання зі зменшенням розміру частинок провідної фази. Таке низьке значення порогу протікання було зафіксоване в [33], де воно пояснювалося матричністю домішки. Крім того, звертає на себе увагу завищене на кілька порядків значення екстрапольованого на 100% провідникової домішки питомого опору порівняно з питомим опором чистої домішки в 50 – 200 раз для резистивних матеріалів без біндера і в 40000 – 65000 раз – з біндером.

Температура ізотермічної витримки і активатор спікання. Одним з факторів, який викликає зміщення порогу протікання в область низьких концентрацій провідникової домішки, крім розміру частинок, є температура ізотермічної витримки. При її збільшенні від 1710 до 1780 °C для $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO - ZrC}$ (рис.

4.6, б) і від 1820 до 1860 °С для $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrC}$ (рис. 4.2, б) має місце зменшення порогу протікання на 2–3 %. Така поведінка порогу протікання спостерігалася авторами [34], які пояснювали зсув порогу протікання міжфазною взаємодією. Вплив активатора спікання незначний, як випливає з даних (рис. 4.6), хоча використання MgO дещо зменшує порог протікання перколяційної кривої.

Дослідження вольт-амперних характеристик. Результати дослідження розроблених резистивних композитів свідчать, що на вигляд їх вольтамперних характеристик впливають попереднє вимірювання, напрямок проходження струму по відношенню до напрямку гарячого пресування, величина прикладеної напруги, концентрація введеної провідникової домішки, наявність додаткових провідникових добавок, які знаходяться у вихідних порошках або утворюються *in situ*, продукти термічного розкладання біндера (рис. 4.8 – 4.10).

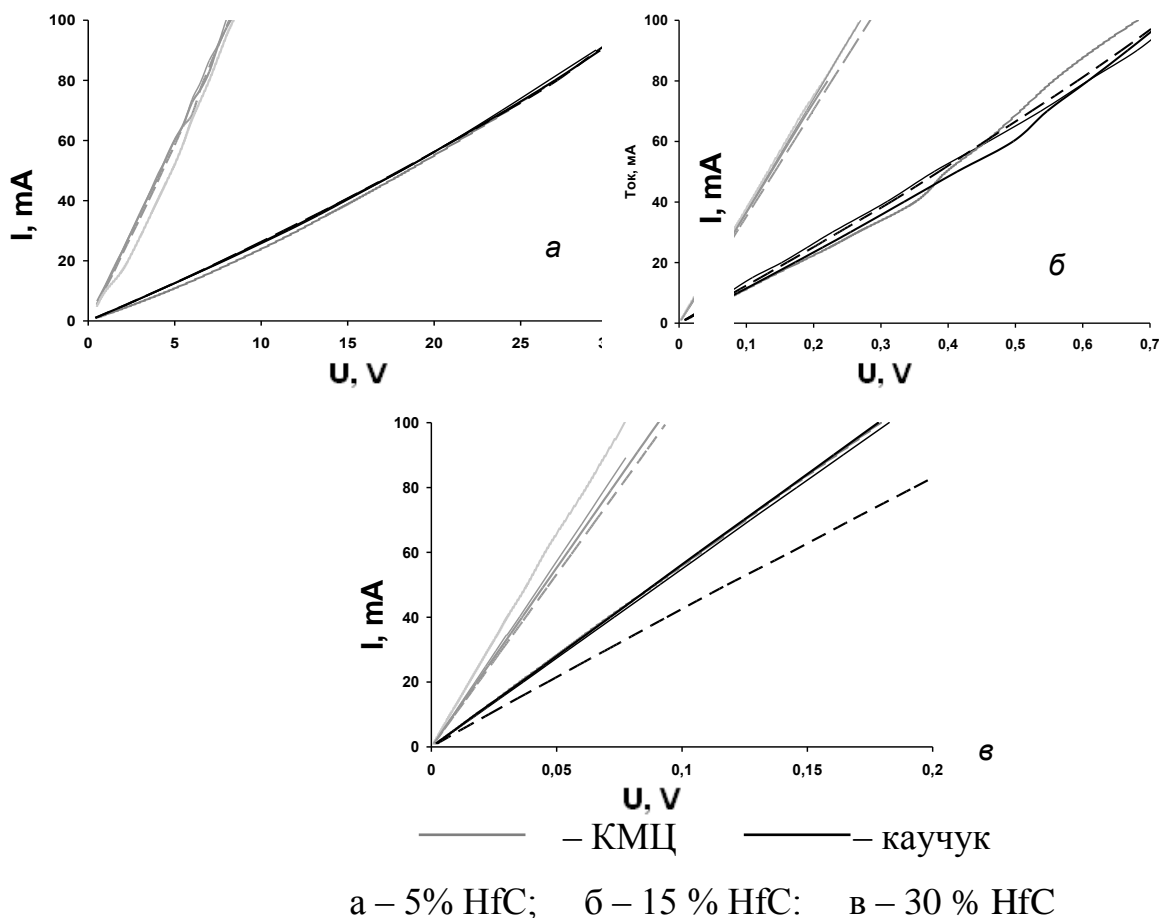


Рисунок 4.8 – Вольт-амперні характеристики деяких зразків, отриманих з використанням KMЦ і каучуку в напрямку, перпендикулярному ГП

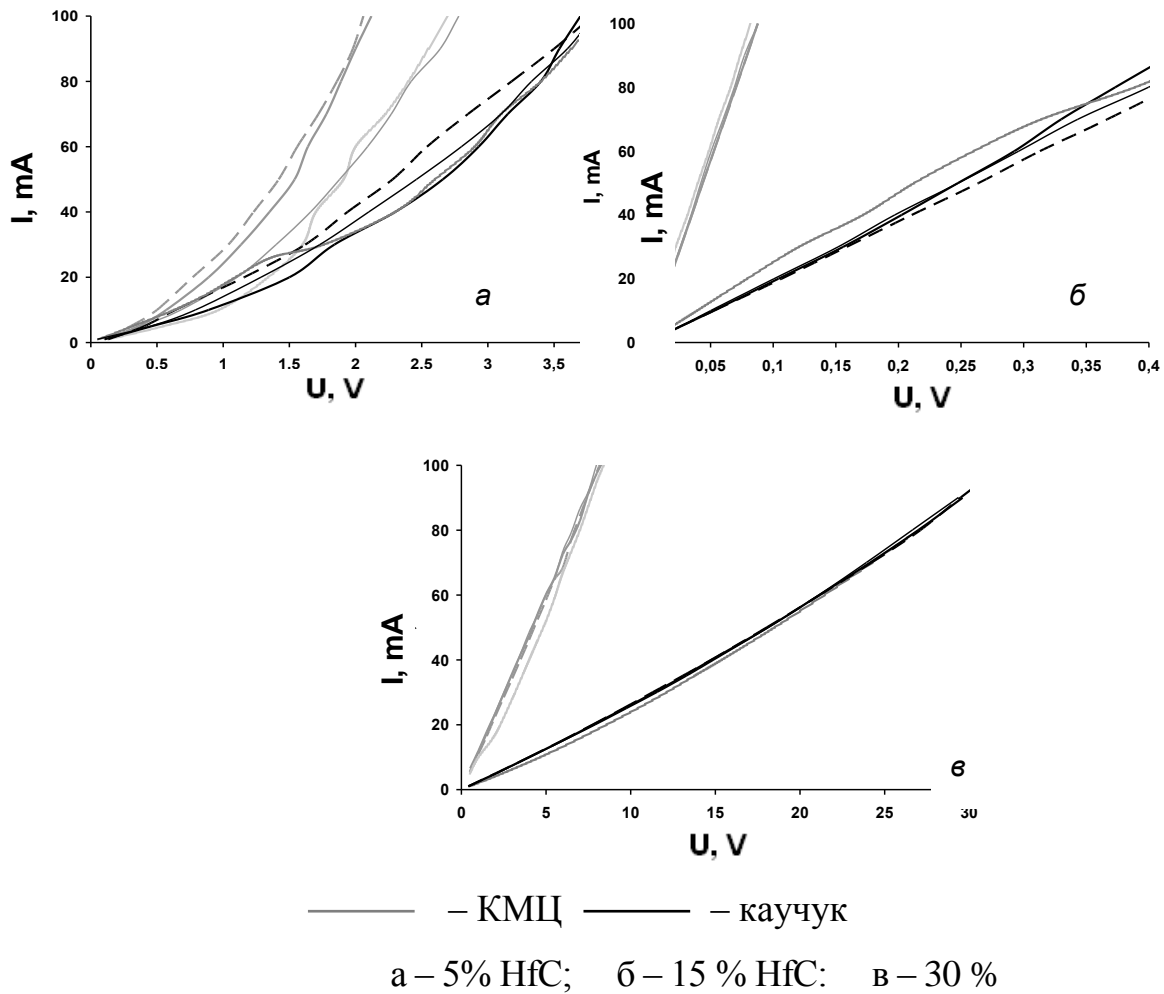


Рисунок 4.9 – Вольт-амперні характеристики деяких зразків, отриманих з використанням КМЦ і каучуку в напрямку, паралельному ГП

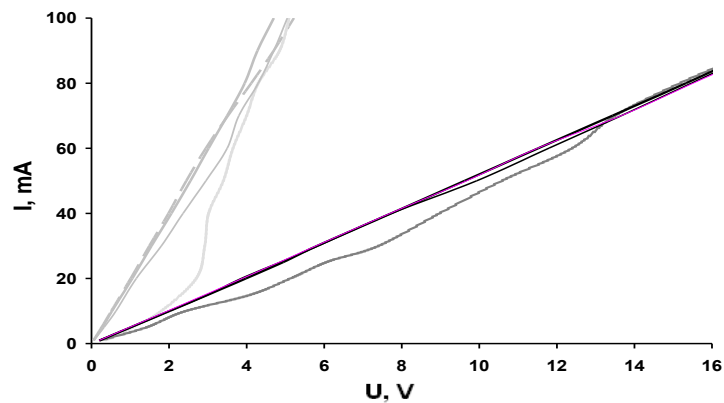


Рисунок 4.10 – Вольт-амперні характеристики зразків, отриманих без пластифікатора, в напрямку, паралельному та перпендикулярному прикладенню тиску при гарячому пресуванні, концентрація HfC – 15 об. %

Характерною особливістю, яка має місце для обох біндерів, є те, що вольт-амперна характеристика при першому випробуванні виготовленого зразка, як правило, нестабільна і відрізняється від ВАХ при наступних вимірюваннях. Нестабільність ВАХ і супутнє їй зниження опору спостерігається в процесі першого вимірювання, незважаючи на попереднє відпалювання зразків. Досягнутий рівень опору в кінці першого вимірювання практично не змінюється при наступних вимірах, що проводяться через невеликий проміжок часу (5–30 хв). При повторному дослідженні зразка через кілька діб картина повторюється. У зв'язку з цим аналіз результатів вимірювань нами проводився за другим і наступними вимірюваннями.

Нелінійність. При протіканні струму в напрямку, перпендикулярному напрямку гарячого пресування, вольтамперні характеристики практично лінійні (рис. 4.8) для обох біндерів. Якщо струм протікає паралельно напрямку гарячого пресування, то, при малих концентраціях провідникової домішки (5 – 10 %), відзначається помітна нелінійність вольт-амперних характеристик.

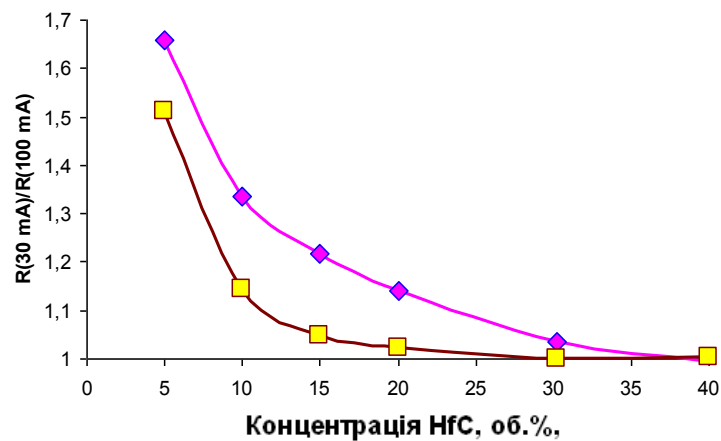
Внаслідок нелінійності струм зростає пропорційно напрузі у степені, більшій за одиницю (рис. 4.9, а), коли біндером є КМЦ. При використанні в якості біндера каучуку нелінійність значно менша. При великих концентраціях домішки нелінійність в зразках, отриманих з використанням як КМЦ, так і каучуку, практично не спостерігається (рис. 4.8, рис. 4.9, б, в).

Для зразків резистивних матеріалів, отриманих без застосування біндера (рис. 4.10), зазначені закономірності частково також мають місце, однак нелінійність виражена слабкіше і, як правило, при першому вимірюванні. Для кількісного аналізу нелінійності досліджуваних композитів було використано відношення опорів R_{30}/R_{100} при струмах 30 і 100 мА [119], яке характеризує нелінійність композиту, в залежності від концентрації провідника (рис. 4.11).

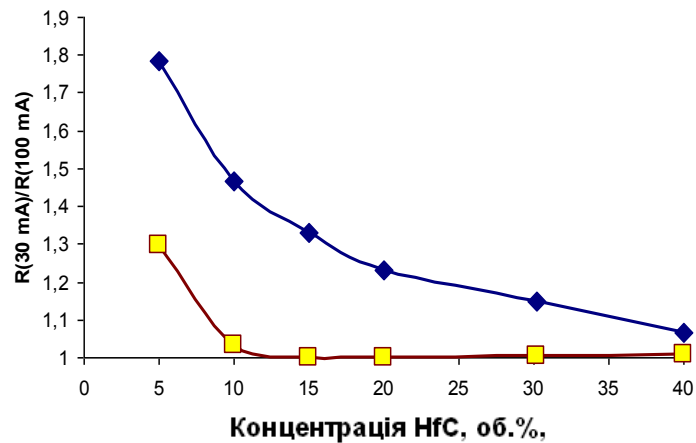
Для зразків, отриманих із застосуванням каучуку, нелінійність вольтамперних характеристик зберігається до концентрацій близько 30 об. %. У напрямку, паралельному напрямку пресування, вона більше, ніж у перпендикулярному. Максимальне значення відношення R_{30}/R_{100} для 5 % провідної домішки в паралельному напрямку становить 1,65, а в перпендикулярному – 1,2.

Для зразків із КМЦ в напрямку, перпендикулярному до напрямку гарячого пресування, максимальне значення відношення R_{30}/R_{100} становить 1,68, а при концентраціях 15 % і вище дорівнює 1, тобто нелінійність відсутня. У напрямку, паралельному пресуванню, максимальне значення досягає 1,8 і залишається більшим за 1 у всьому діапазоні концентрацій.

При великих концентраціях металопоподібної домішки нелінійність ВАХ стає практично непомітною, оскільки при запорогових концентраціях у формування кластера переважаючий вклад вносять зерна провідникової фази, що шунтують провідниковий кластер.



а



б

Біндер: а – каучук; б – КМЦ

□ – паралельно ГП; ◇ – перпендикулярно ГП

Рисунок 4.11 – Концентраційна залежність нелінійності опору резистивних композиційних матеріалів системи Si_3N_4 –НfС [113]

4.3 Вплив концентрації і дисперсності провідникової домішки на температурний гістерезис опору і ТКО розроблюваних резистивних композитів

Незважаючи на те, що величина гістерезису, що виявлений нами у резистивних матеріалах на основі матриці із Si_3N_4 , незначна у порівнянні з опором матеріалу і складає десь до 10% від його величини, наявність гістерезису приводить до сильної температурної залежності TK_p резистивного матеріалу, який впливає на стабільність роботи і надійність нагрівачів, особливо в умовах значної тепловіддачі. Враховуючи цю обставину, а також те, що гістерезис знаходиться у робочому інтервалі температур, ми детально вивчили температурну залежність, а також вплив структури резистивного матеріалу на гістерезис і TK_p .

Нами встановлено, що форма, орієнтація і площа петлі гістерезису питомого опору залежать від загальної концентрації провідникової домішки (рис. 4.12). Максимальне значення площі петлі гістерезису при побудові температурної залежності питомого опору у відносних одиницях має місце при концентрації близько 15% HfC . Із зменшенням концентрації провідникової домішки площа петлі гістерезису зменшується внаслідок перекриття прямого і зворотного ходу залежностей, у результаті чого петля гістерезису «нагрівання-охолодження» температурної залежності опору для якісних зразків при малих концентраціях домішки утворюється двома дугами, що перетинаються. Для деяких зразків перетин дуг взагалі відсутній.

З урахуванням того, що вимірювання проводилися шляхом прямого нагрівання резистивного шару струмом, що протікає через нього, і що напруга для вимірювання струму при охолодженні встановлювалося значно менша, ніж при нагріванні, для пояснення ефекту «перетину» ми вважаємо, що на гістерезисні залежності накладався варисторний ефект, зумовлений наявністю SiC у провідниковому кластері. При збільшенні напруги опір SiC зменшувався і пряма гілка гістерезису опускалася нижче.

Зі збільшенням концентрації провідникової домішки усереднений від'ємний нахил петлі гістерезису, який відповідає від'ємному середньому значенню ТКО

зменшується, але тільки при концентрації HfC, що дорівнює 17 %, ТКО змінює знак на позитивний, характерний для введеної металопоподібної домішки. При цьому варисторний ефект послаблюється, а гістерезисний характер залежності опору від температури, оцінюваний за площею петлі гістерезису, зменшується.

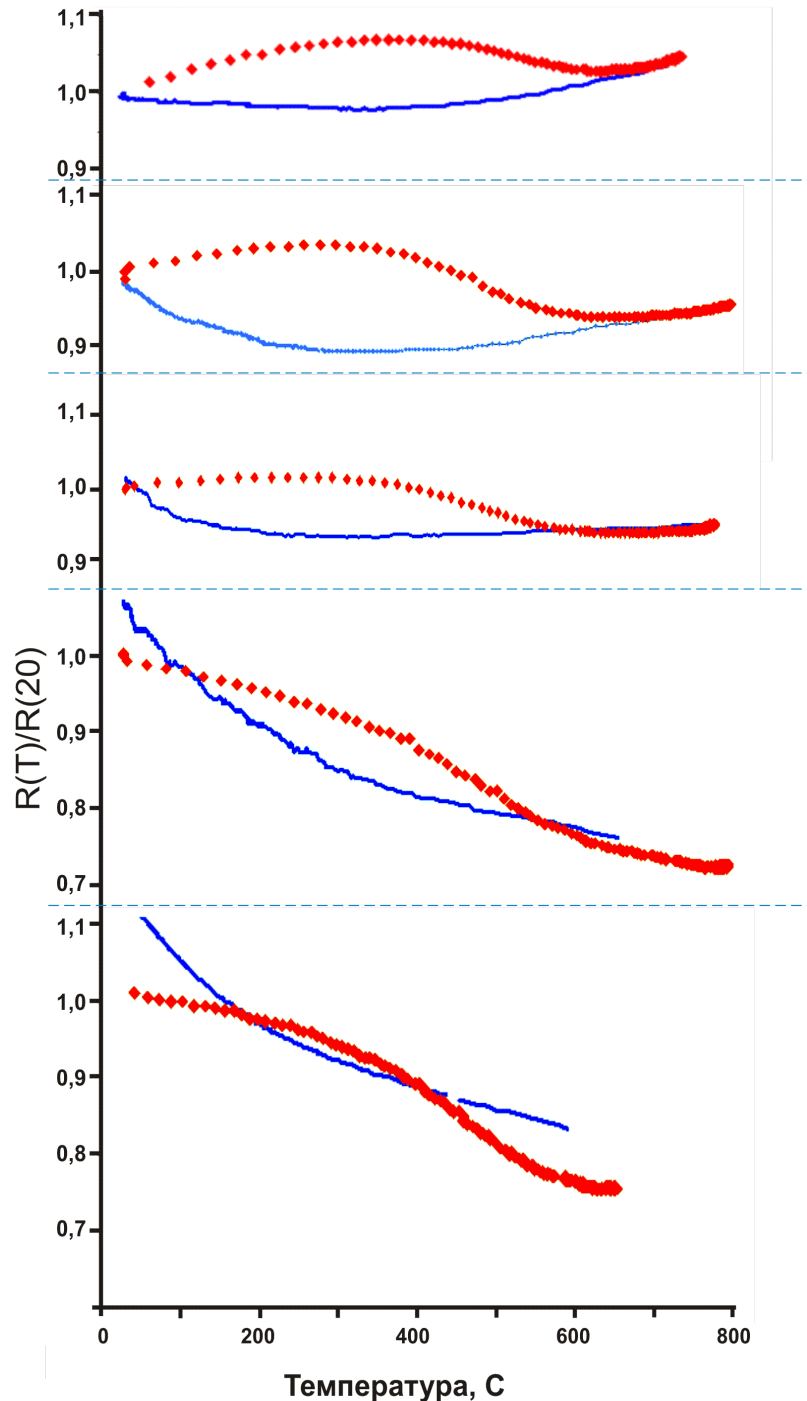


Рисунок 4.12 – Температурна залежність відносного опору резистивних шарів нагрівальних елементів з різним вмістом провідникової домішки

Результати дослідження закономірностей формування локальних петель гістерезису (рис. 4.13) показують, що вони різні на прямій (нагрівання) і зворотній (охолодження) гілках залежності.

Якщо в процесі нагрівання охолодити зразок на 100–150 °С шляхом зниження прикладеної до нагрівача напруги або вмикання вентилятора при незмінній напрузі на зразку, то зниження температури супроводжується близьким до лінійного зниженням опору (рис. 4.13, а). При подальшому збільшенні напруги до попереднього значення або відключенні вентилятора в процесі відновлення вихідної температури опір зростає майже лінійно, проходячи трохи вище, ніж при охолодженні. На спадній гілці петлі гістерезису крива, отримана при частковому охолодженні шляхом зниження напруги, збігається з нижньою кривою основної петлі, а при відновленні температури описується кривою, подібною до кривої, що має місце при нагріванні, але починається від досягнутої при охолодженні температури (рис. 4.13, б).

Нами встановлено, що залежності ТКО від температури при підвищенні температури мають практично однаковий характер при всіх концентраціях провідникової домішки. Інтервал температур, в якому при нагріванні резистивних матеріалів ТКО має позитивний знак (рис. 4.14, а), зі збільшенням концентрації провідної домішки розширюється внаслідок еквідистантного підйому кривих вгору по осі ординат з підвищенням концентрації (рис. 4.14) і, відповідно, звужується діапазон температур, в якому він від'ємний. Мінімальне значення ТКО для всіх досліджених концентрацій спостерігається в одному і тому ж діапазоні температур (близько 500 °С). Для концентрації 8% воно становить $(-1 \cdot 10^{-3})$, при концентраціях більше 20 % провідної домішки у всьому робочому температурному інтервалі ТКО >0 .

І хоч при охолодженні резистивного матеріалу ТКО не має практичного значення, бо, як правило, охолодження відбувається при вимкненому нагрівачі, коли напруги на ньому немає, відмітимо, що ТКО зі зниженням температури приймає від'ємне значення і досить різко зростає по абсолютній величині при температурі тим меншій, чим більша концентрація введеної домішки (рис. 4.14, б). Встановлено, що при концентрації HfC 11% в інтервалі температур вище 20 °С ТКО не переви-

щує по абсолютній величині 10^{-3} K^{-1} , а при концентрації домішки більшій 17% і температурі вищій за $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ТКО приймає тільки позитивні значення.

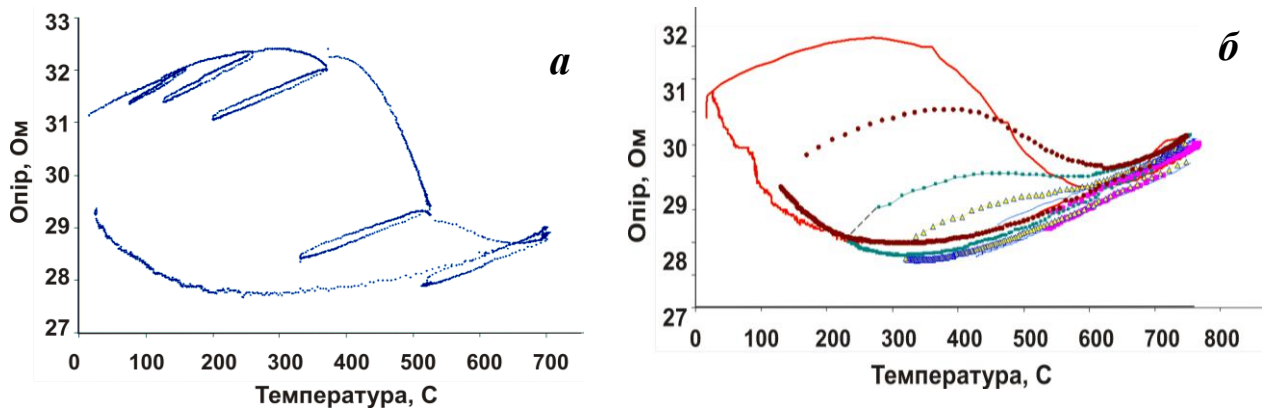


Рисунок 4.13 – Гранична і часткові петлі гістерезису при охолодженні на висхідній (а) і низхідній (б) гілках гістерезисної петлі.

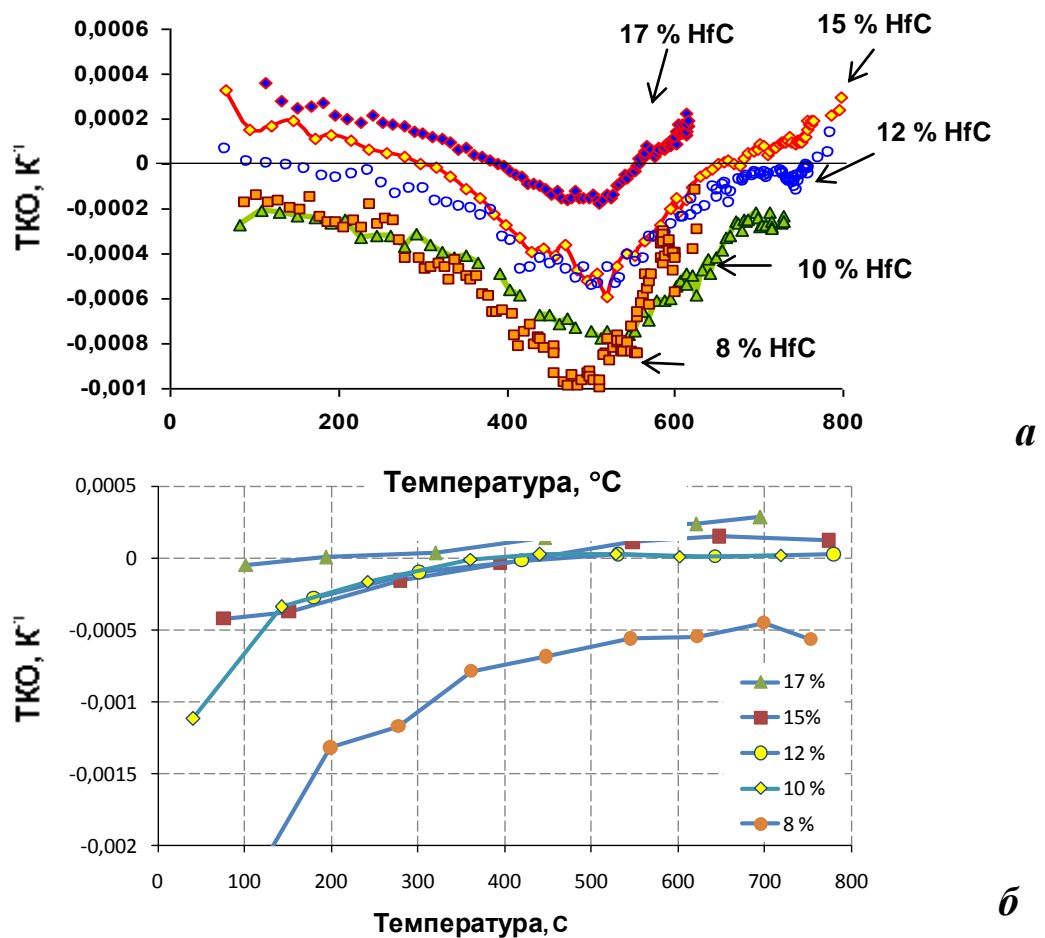


Рисунок 4.14 – Температурні залежності ТКО резистивного шару при різній концентрації домішки HfC при нагріванні (а) і охолодженні (б) [113]

Досить чутливим виявився ТКО до розміру зерна провідникової добавки (рис. 4.15). Чим більше розмір частинок провідникової фази, при заданій її концентрації, тим більше зсувається крива ТКО(Т) в область негативних значень. Зі збільшенням розміру зерна мінімальне значення ТКО, зменшуючись, стає негативним вже при середньому розмірі зерен більше 10 мкм і досягає значення $-1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ добавки з середнім розміром зерен 45 мкм (рис. 4.16)

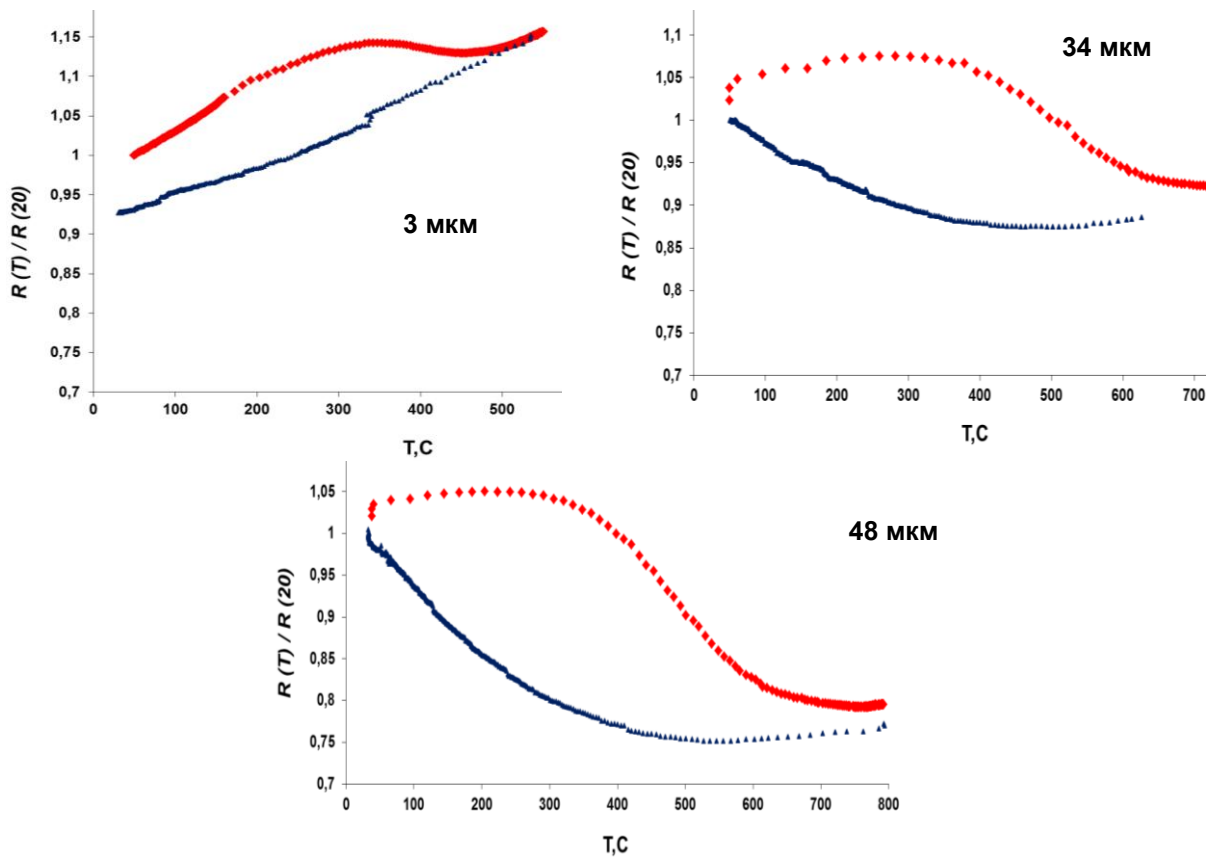


Рисунок 4.15 – Залежність опору нагрівального елемента з вмістом ZrC в резистивному шарі 13,5 об. % і різними розмірами частинок від температури в умовах конвективного тепловідбору

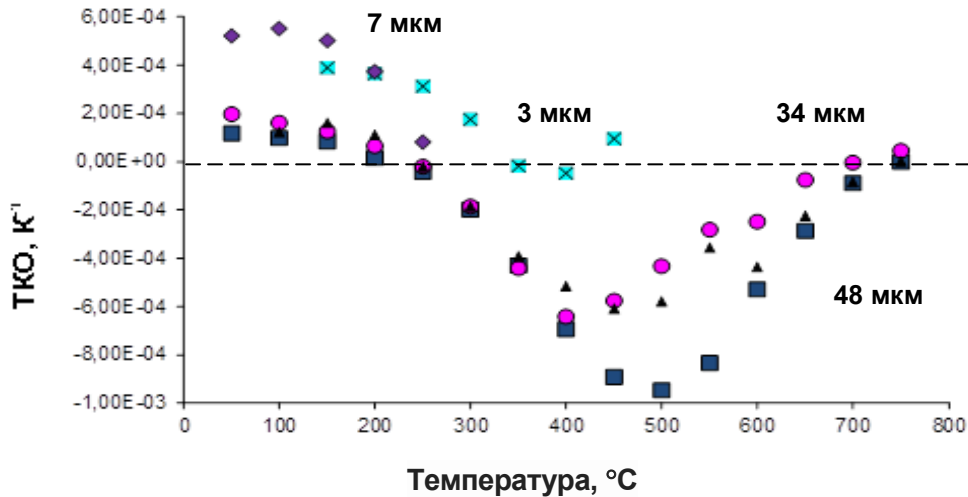


Рисунок 4.16 – Залежність ТКО нагрівального елемента з вмістом провідної домішки в резистивному шарі 13,5 об.% і різними розмірами частинок в умовах природного конвективного тепловідбору

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ:

1. Встановлено сильний вплив матеріалу діелектричної матриці на концентраційні залежності резистивних композитів на прикладі матриць з Al_2O_3 , Si_3N_4 та AlN .

Зростаюча температурна залежність опору для композитів на основі AlN практично безгістерезисна. Питомий опір композиції AlN-HfC найнижчий ($0,3 - 0,005 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), при збільшенні концентрації домішки його значення і значення ТКО наближаються до характерних для чистого HfC значень.

Резистивні матеріали системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfC}$ мають на ділянці нагрівання негативний ТКС, їх питомий опір становить від $0,6$ до $0,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при концентрації домішки від 11% до 15% . У композитах з матрицею на основі Al_2O_3 може спостерігатися в області $400 - 500 \text{ °C}$ петля гістерезису з більшим питомим опором зворотної гілки, яка часто залишається незавершеною через руйнування композиту.

Питомий опір композиції $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ на порядок нижчий ($0,4 - 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), ніж у композитах з Al_2O_3 , але вищий, ніж у AlN . Матеріал має в температурній

залежності опору 2 екстремуми при нагріванні і один при охолодженні і відповідний складний характер ТКО. Усереднений ТКО змінює знак з негативного на позитивний при збільшенні концентрації провідникової домішки.

2. При дослідженні зразків встановлено, що значення питомого опору резистивного матеріалу має залежну від виду біндера і розміру частинок значну анізотропію при вимірюванні опору вздовж і поперек напрямку гарячого пресування, аномально низьке, залежне від температури ізотермічної витримки значення порогу перколяції на рівні 2,5 – 10% для резистивних композитів на основі Si_3N_4 – HfC і Si_3N_4 – ZrC при мінімальному теоретичному значенні не нижче 12%, а також завищене на чотири порядки значення екстрапольованого на 100% провідникової домішки питомого опору порівняно з питомим опором чистої домішки.

3. Встановлена наявність залежності вигляду вольтамперних характеристик резистивних композитів Si_3N_4 –HfC від концентрації провідника. Відзначена істотна анізотропія опору і нелінійності композиту при вимірюваннях паралельно і перпендикулярно напрямку гарячого пресування при малих концентраціях провідникової домішки, в той час як при концентраціях більше 20% ці явища виражені слабкіше. Для обох біндерів: КМЦ і каучуку – опір і нелінійність більші в напрямку, паралельному напрямку гарячого пресування.

4. Вперше виявлено пов'язаний з наявністю SiC в резистивному матеріалі температурний гістерезис в області температур 20 – 800 °C у температурних залежностях питомого опору резистивного шару нагрівальних елементів, внаслідок якого температурна залежність ТКО має екстремальний характер при нагріванні з мінімумом в області температур 500 °C, що піднімається ввєрх практично еквідистантно зі зростанням концентрації провідникової домішки. При охолодженні ТКО майже лінійно спадає з температурою при високих температурах, при низьких температурах спад ТКО пришвидшується. Незважаючи на метало-подібний характер домішки резистивні композити при концентраціях домішки до 17% мають в середньому негативний ТКО, що відповідає термоактивованій напівпровідниковій провідності. Форми петлі гістерезису в області малих концент-

нтрацій провідної домішки свідчить про накладення на гістерезисну залежність варисторного ефекту.

5. Для якісних керамічних нагрівачів на основі нітриду кремнію з резистивної домішкою HfC має місце відтворюваність гістерезису опору резистивного шару, а для неякісних має місце поступове зміщення гістерезису в бік більших опорів, що можна використовувати для неруйнівного контролю їх якості.

5 ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ В СУЦІЛЬНОКЕРАМІЧНИХ НАГРІВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

В п'ятій главі проаналізовані концентраційні залежності електропровідності резистивних матеріалів, фізичні підстави нелінійності та гістерезису величини та температурного коефіцієнту опору багатокомпонентного функціонального елемента і встановлений зв'язок між структурними і фазовими змінами в композиті, які відбуваються під час технологічного процесу, зокрема, утворенням *in situ* карбиду кремнію, з особливостями електрофізичних властивостей. Запропонована еквівалентна схема провідникового кластера, яка використана для моделювання температурного гістерезису опору в резистивних матеріалах.

Визначені умови технологічної відтворюванності та граничні значення функціональних характеристик для забезпечення стабільності і надійності мультикомпонентного керамічного нагрівача в системах інтенсивної тепловіддачі.

Досліджено розподіл температури в керамічних нагрівачах шляхом моделювання. Наведені результати виготовлення шаруватих керамічних нагрівачів з використанням розроблених матеріалів, досліджені їх ефективність, стабільність і надійність при роботі в реальних пристроях з інтенсивним тепловідбором.

5.1 Аналіз впливу технологічних факторів на поріг протікання і екстрапольований питомий опір провідникової домішки

На концентраційну залежність електрофізичних характеристик резистивних композитів крім чисто механічних або пов'язаних з рекристалізацією матеріалу процесів перепакування зерен шихти або утворенням матричноподібної зернистої структури, мають значний вплив описані в розділі 3 зміни хімічного складу і фазові зміни, що відбуваються в матеріалі під час технологічного процесу. Розглянемо можливості одночасного пояснення зсуву порогу протікання і зростання екстрапольованого питомого опору цими змінами.

Для оцінювання узгодження отриманих і очікуваних концентраційних залежностей опору резистивних композитів нами використовувалася апроксимація експериментальних даних, наведених на рис. 4,5 і 4.6, за допомогою формули Мак Лахлана (2.1). При розрахунках теоретичної кривої Маклахлана індекс s не впливає на форму апроксимаційної кривої за порогом протікання, тому цей параметр в подальшому не визначався. Значення розрахованих параметрів моделі Мак Лахлана для матеріалів систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, виготовлених без застосування біндера і системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ з використанням каучуку і КМЦ, як біндерів, наведені в табл. 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1 – Параметри моделі МакЛахлана для системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ для резистивних матеріалів отриманих без використання біндера*

Час змішування, год.	Температура спікання, °C	D, мкм	Активатор	Xc	t	M
6	1860	34	MgO	0,095	1,1	65000
6	1860		Al ₂ O ₃	0,098	1,16	40000
6	1780		MgO	0,11	1,45	50000
6	1710		MgO	0,115	1,7	50000
6	1860	3	MgO	0,085	1,2	65000
24	1860		Al ₂ O ₃	0,123	1,4	40000

*напрямок вимірювання опору – паралельно напрямку ГП

Таблиця 5.2 – Параметри моделі МакЛахлана для системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ для резистивних матеріалів з різним біндером

Біндер	Напрямок вимірювання	Параметри моделі		
		ρ^* , Ом·см	Xc	t
КМЦ	ГП	1,01	0,025	1,4
	⊥ ГП	0,036	0,025	1,9
Каучук	ГП	0,9	0,025	1,6
	⊥ ГП	0,072	0,025	2,4

ρ^* – питомий опір, екстрапольований на 100 % провідникової домішки

Для матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, аналогічних тим, що наведені в табл. 5.1, в роботі [89] був проведений аналіз даних з використанням рівняння теорії перколяції та ефективного середовища. Слід відзначити, що параметри кривої протікання, визначені нами за рівняннями теорії перколяції і Мак Лахлана мають близькі значення і відрізняються від тих, що розраховувалися за формулою ефективного середовища і дещо відрізняються від наведених в [89]

Для матеріалів, що були виготовлені без біндера при температурі ізотермічної витримки $1850\text{ }^\circ\text{C}$, ми можемо відзначити, що при використанні активаторів Al_2O_3 і MgO значення порогів протікання (0,095 і 0,098 відн. од.), і індексу t (1,11 і 1,16) практично не відрізняються. В той же час зниження температури ізотермічної витримки до $1710\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до збільшення порогу протікання до 0,115 відн. од. і індексу протікання до 1,7. Це пояснюється тим, що при такій температурі не встигають пройти реакції між Si_3N_4 і ZrC , а також з середовищем пресування. Намелом порцеляни пояснюється зростання порогу і індексу протікання резистивних матеріалів з активатором спікання Al_2O_3 і часом подрібнення 24 год. при оптимальній температурі від 0,085 до 0,123 відн. од. і від 1,2 до 1,4 відносно матеріалів з активатором MgO , що подрібнювалися 6 год.

Слід відзначити, що коефіцієнт збільшення екстрапольованого питомого опору для активатора MgO більший в 1,6 рази, ніж для активатора Al_2O_3 (65000 і 40000 відповідно), і що при зниженні температури ізотермічної витримки до $1710\text{ }^\circ\text{C}$ він зменшується до 50000. Таке співвідношення пояснюється тим, що при використанні MgO , як активатора, утворюється силікат магнію – SiMgO_3 , діелектрична фаза, яка і спричиняє додаткове, до зумовленого SiC , зростання опору [89].

Як зазначалося вище, однією з особливостей досліджуваних резистивних матеріалів, виготовлених із застосуванням біндерів, є дуже сильна анізотропія питомого опору. Питомий опір резистивного матеріалу з біндером КМЦ паралельно напрямку пресування в 28 раз більший, ніж у напрямку перпендикулярному напрямку пресування. Для каучуку це збільшення складає 12,5.

Вплив анізотропії отриманих матеріалів по питомому опору на характер перколяційних закономірностей при протіканні струму вздовж і перпендикуля-

рно напрямку пресування проявляється в деякому розходженні параметрів апроксимаційних кривих для результатів вимірювань питомого опору, побудованих за рівнянням Маклахлана (див. рис. 4.5, табл. 5.2).

Коефіцієнт екстраполювання питомого опору для перпендикулярного пресуванню напрямку становить близько 300, а вздовж – 65000 для КМЦ і 50000 для каучуку. Поріг протікання для обох біндерів і для обох напрямків вимірювання опорів становить 0,025 відн. од. Значення індексу протікання дещо вищі для каучуку: в 1,14 для паралельного і 1,26 – для перпендикулярного напрямків. Відношення індексу протікання для напрямку, перпендикулярного до напрямку пресування до паралельного, складає 1,36 для КМЦ і 1,5 для каучуку. Це пояснюється наявністю текстури в резистивних матеріалах в цьому напрямку, що, з врахуванням трактування індексу протікання як фрактальної розмірності [46], приводить до більшого розгалуження провідникового кластера і наближенню його до трьохвимірного.

При дослідженні зразків резистивних композитів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$, як впливає з даних табл. 5.2, виявлено завищення на кілька порядків значення екстрапольованого на 100% провідникової домішки питомого опору порівняно з питомим опором чистої домішки і аномально низьке значення порогу перколяції 2,5% при мінімальному теоретичному значенні для близьких за розміром частинок, згідно з [28] не нижче 12%.

Істотний вплив на перколяційні характеристики буде мати тенденція до матричності по діелектрику, коли провідникові частинки статистичної суміші менші діелектричних. Для досліджуваних матеріалів подібна матричність може мати місце за наявності незруйнованих в процесі розмелення агрегатів діелектричної фази при використанні дрібнодисперсного порошку провідникової фази (див рис. 3.23, а). В цьому випадку утворюється квазіматрична структура, в якій частинки провідника розташовуються по поверхні зерен діелектрика. При цьому внаслідок того, що струмопровідний кластер утворюється з тонких поверхневих шарів провідникових агрегатів, потрібна значно менша кількість провідникової фази для утворення наскрізного кластера і поріг протікання буде змен-

шуватися. Зворотнє співвідношення розмірів зерен призведе до протилежного ефекту (рис. 3.23, в). Згідно [33] при $d_i/d_c \gg 1$ поріг може знижуватися до 0.03, а при $d_i/d_c \ll 1$, він може прямувати до 1, де d_i , d_c – діаметр зерна провідника і діелектрика відповідно. Однак, незважаючи на те, що оцінка зсуву порогу в бік менших концентрацій при використанні дрібнодисперсної провідникової фази дає порівняне з отриманими нами значенням і що в досліджуваних композитах можна спостерігати розподіл зерен провідної фази на поверхні діелектричних агрегатів, все ж не можна вважати зазначений механізм зсуву порогу основним. Експеримент з введенням ZrC з середнім розміром зерен 1,5 і 34 мкм в Si_3N_4 без біндера показав, що для домішки з великим розміром зерен поріг протікання вище всього приблизно на 2 – 3 % (див. табл. 5.1).

З урахуванням фізики процесу електропровідності резистивних композиційних матеріалів, в цьому випадку, характером упаковки зерен провідникової і діелектричної фаз не може бути пояснено така значна розбіжність між екстрапольованим за формулою Маклахлана на 100% провідникової домішки питомим опором резистивного композиту з провідниковою домішкою ZrC, і довідковими значеннями питомого опору чистого ZrC. Таким чином, впливу структурної матричності в нашому випадку недостатньо для того, щоб повністю пояснити спостережуваний зсув порогу протікання для резистивних матеріалів з біндером.

Як показано в розділі 3.4, в композиційних матеріалах на основі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ із збільшенням концентрації провідникової домішки формуються макроструктурні утворення з ускладненою структурою, такі як ланцюжки провідникових частинок, агрегати, ланцюжки агрегатів та агломерати. Слід зазначити, що групування провідникових частинок в об'ємні агломерати повинно, всупереч отриманим результатам, призводити до збільшення порогової концентрації в силу розмірного ефекту, пов'язаного з істотним збільшенням локальної концентрації провідної фази в малих обсягах, які займає агломерат, на шкоду концентрації провідних частинок в оточуючих агломерати областях. Агрегування ж діелектричної фази недостатньо для суттєвого зменшення порогу протікання.

В процесі спікання внаслідок вторинної рекристалізації з'являються ознаки деякої зміни розмірів і форми зерен, проте, ці процеси слабо виражені і не повинні суттєво вплинути на формування провідного кластера.

Зростання ρ в запороговій області із збільшенням часу змішування, як було вказано вище, могло б бути пов'язане з намеленням діелектричної фази в результаті стирання порцелянових куль, оскільки збільшення кількості оксидної фази в шихті сприяє утворенню склофази, а також призводить до фактичного зменшення концентрації провідної домішки порівняно з введеною. Однак, паралельно зі збільшенням ρ в запороговій області, це зменшення повинно було б приводити до зміщення порогу протікання вправо, в область великих концентрацій провідникової домішки, всупереч його зсуву вліво, в область менших концентрацій, що спостерігається на практиці. Таким чином, зміна складу шихти, пов'язана тільки з намелом оксидної фази в процесі подрібнення, не може пояснити всіх обговорюваних відхилень у концентраційній залежності ρ .

Однією з можливих причин зсуву порогу протікання в область малих концентрацій могла б бути наявність поверхневих дефектів і фаз з меншим, порівняно з об'ємним, значенням ρ на поверхні пор в діелектричній фазі. Однак, якщо врахувати незначну (до 3 об. %) пористість матеріалів, а також те, що збільшення пористості при збільшенні часу змішування понад оптимальний супроводжується істотним зростанням значення ρ , то можна прийти до висновку, що це припущення не підтверджується.

Значний вплив на електрофізичні характеристики резистивних композитів має утворення в процесі гарячого пресування міжзеренної зв'язки не тільки на поверхні зерен Si_3N_4 , але і в полікристалічних агрегатах провідникової фази, що, як відмічалось в п. 3.4, є загальною особливістю мікроструктури досліджуваних матеріалів. Враховуючи, що утворення міжзеренної зв'язки при істотній відмінності її електрофізичних властивостей від властивостей зерен, на поверхні яких вона утворюється, може перевести композит з розряду статистичних в розряд матричних сумішей, розглянемо це питання більш докладно.

На провідність наскрізного кластера насамперед повинні впливати зернограничні фази, що утворюються на поверхні зерен провідника HfC або ZrC. Ці фази можна чітко бачити всередині агломератів провідникової фази. Як випливає з результатів поелементного мікрорентгенофазового аналізу, результати якого наведені в розділі 3.5, до складу зернограничної фази входять алюміній, кисень і гафній, кількість якого тільки незначно менша, ніж в зернах HfC. Ці дані підтверджуються результатами дослідження композита з допомогою характеристичного випромінювання, при цьому в зернограничній фазі виявляється невелика кількість кремнію. В цілому, аналогічні результати мають місце і для резистивного композиту з ZrC в якості провідникової домішки, хоча Zr не спостерігається в діелектричній фазі, крім того в одних міжзеренних областях спостерігається переважно кремній, в інших – алюміній.

Підвищений вміст кисню в області міжзеренної межі побічно свідчить про можливість утворення оксидних фаз або шарів твердих розчинів сіалонів і сігафонів на поверхні провідникових зерен. Оскільки такі шари мають діелектричні властивості, то їх утворення може бути однією з причин істотного підвищення екстрапольованого на 100% провідникової домішки питомого опору композитів. Дійсно, груба оцінка на підставі моделі з'єднаних опорів провідникових зерен, оточених діелектричним шаром показує, що для спостережуваного підвищення екстрапольованого опору достатньо наявності досить тонкого шару діелектрика або більш товстого шару зернограничної фази з напівпровідниковими властивостями (рис. 5.1). З розрахунків випливає, що ρ кластера зростає на три порядки при наявності поверхневого шару всього з $\rho = 10^3$ Ом·см при відносній товщині шару 0,001. Таким чином, навіть дуже тонка і досить дефектна плівка оксидної діелектричної, а в принципі і напівпровідникової фази на поверхні провідникових зерен може призводити до підвищення ρ кластера в запороговій області на багато порядків порівняно з ρ провідникової домішки. Однак, якщо ця зерногранична плівка утворюється з введеної провідникової домішки, то одночасно повинен спостерігатися зсув порогу протікання в область більших концентрацій, що не узгоджується з напрямком його зсуву згідно з експериментальними даними.

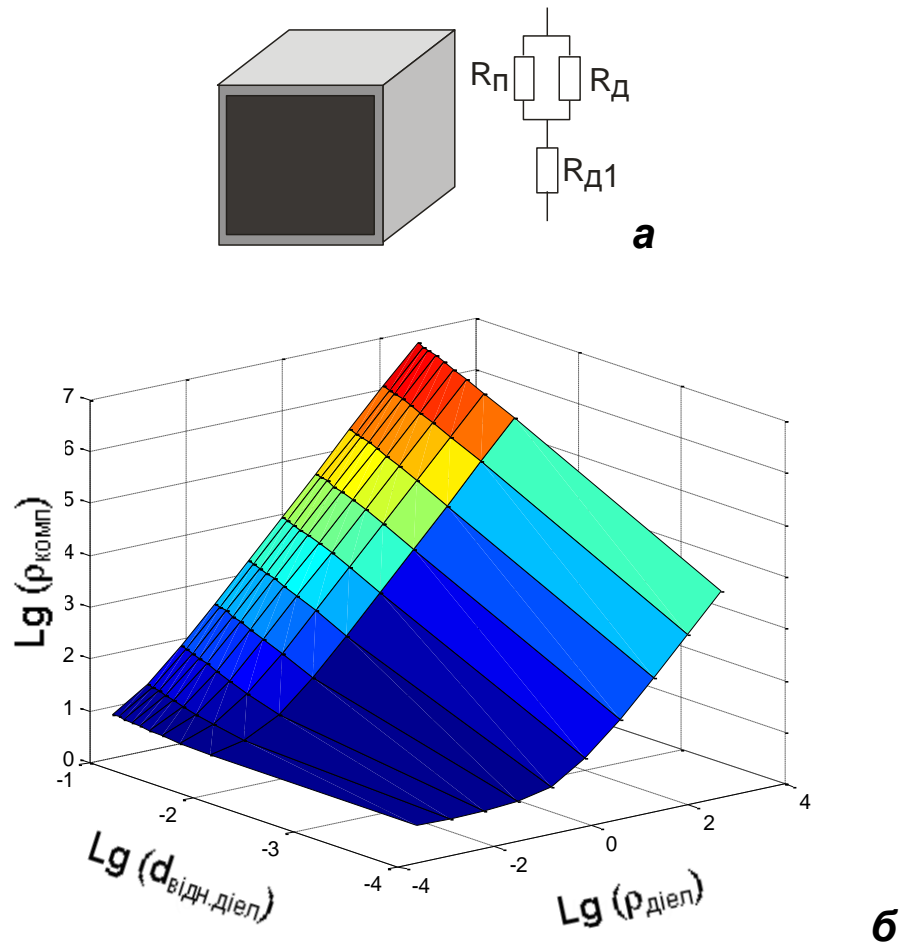
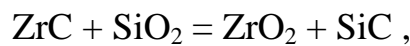


Рисунок 5.1 – Розрахункова модель (а) і залежність ρ провідного кластера від відносної товщини і ρ міжзеренного діелектричного прошарку при ρ провідної домішки $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см

З об'ємних змін фазового складу за результатами рентгенофазового аналізу резистивного матеріалу було відзначено досить інтенсивне утворення карбонітридів гафнію і цирконію в процесі гарячого пресування в результаті реакцій провідникових добавок з нітридом кремнію. Однак, з урахуванням досить близьких значень ρ карбідів, нітридів і карбонітридів гафнію і цирконію можна виключити ці фазові перетворення з числа тих, які можуть істотно вплинути на електрофізичні характеристики резистивного композиту.

Більш істотним представляється вплив на ці характеристики утворення карбиду кремнію (SiC). Карбід кремнію, за результатами дослідження фазового

складу є в помітних кількостях вже у вихідних порошках (див. рис.3.25, а, а також [120]). В процесі гарячого пресування концентрація SiC в результаті між-фазних реакцій в шихті і реакцій шихти з середовищем пресування зростає до 10 – 12 %, що фактично переводить композит в передпорогову область, що, на нашу думку, є основною причиною зсуву порогу протікання в область низьких концентрацій. Правда, при цьому необхідно мати на увазі, що частина SiC може утворюватися в результаті реакцій провідникової домішки з Si₃N₄. Прикладом таких реакцій можуть служити наступні гіпотетичні реакції карбиду цирконію з оксидом або нітридом кремнію і середовищем пресування:



У першому випадку спостерігається підвищення екстрапольованого значення ρ може бути пояснено перетворенням введеної металопоподібної домішки в напівпровідникову зі значно більшим ρ , але загальна концентрація сполук, які беруть участь в утворенні провідникового кластера, змінюється незначно і не можна очікувати помітного зміщення порогу протікання.

У другому випадку, при утворенні карбонітриду цирконію, що відноситься, як і ZrC, до металопоподібних сполук, масова концентрація металопоподібної провідникової фази змінюється незначно, але загальна концентрація провідникової і напівпровідникової фази, що утворилася, значно перевищує введenu, і тому поріг протікання зміщується в область менших концентрацій введеної провідної домішки – до 5 – 10%. Крім того, включення SiC у провідний кластер пояснює підвищення екстрапольованого значення ρ .

Саме входження SiC у провідниковий кластер, крім збільшення екстрапольованого значення ρ резистивного композиту, прийнято нами як причина зниження і навіть зміни знака ТК_р в значній частині діапазону робочих температур

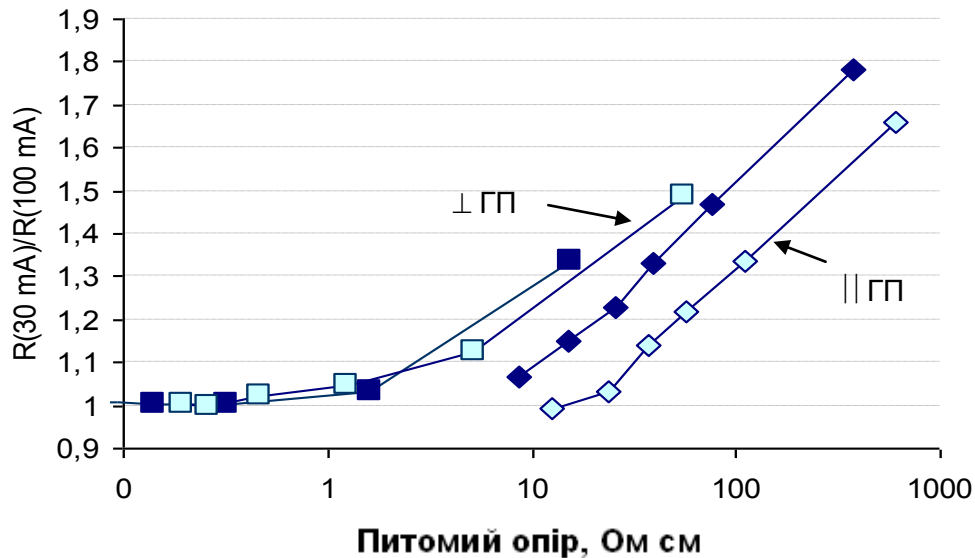
для нагрівачів, тіло розжарення яких виготовлено з досліджених резистивних композитів (див. рис. 4.7)

Іншим аргументом, що свідчить про роль SiC у формуванні властивостей резистивних матеріалів на основі Si₃N₄ є нелінійність питомого опору при малих струмах, що, як було показано в розділі 4, має місце для розроблених матеріалів.

У загальному випадку нелінійність ВАХ напівпровідникових матеріалів може бути обумовлена багатьма причинами: тунелюванням, перегріванням контактних областей, їх деформацією через відмінності ТКІ провідникової та діелектричної фаз, виникненням р–n-переходу або подвійного зарядженого шару і, як наслідок, контактної різниці потенціалів ξ на фазових межах та ін.

Наявних даних недостатньо для встановлення конкретного механізму нелінійності питомого опору, але достатньо для припущення, що найбільш імовірною причиною її появи є наявність SiC. Маючи високу питому провідність, наявний у резистивному матеріалі SiC може приймати участь у формуванні провідникового кластера. При малих концентраціях провідникової домішки, його нелінійність може мати істотний вплив на ВАХ. Саме для композиційних матеріалів на основі SiC, що мають варисторні властивості, характерна нелінійність, що супроводжується зменшенням опору з підвищенням прикладеної напруги. З цим твердженням узгоджується і той факт, що із збільшенням концентрації металоподобних добавок HfC і ZrC з характерними для них лінійними ВАХ, нелінійність ВАХ резистивного композиту зменшується.

Для аналізу особливостей роботи досліджуваних композитів в електричному колі з урахуванням тієї обставини, що питомий опір композиту не однозначно визначається концентрацією введеної домішки через вплив на нього неконтрольованої домішки SiC, що міститься в ПС Si₃N₄ та утвореної *in situ*, було визначено коефіцієнт не лінійності матеріалів як відношення опорів при струмах 30 і 100 мА R_{30}/R_{100} , [119], в залежності від питомого опору (рис. 5.2). Зростання нелінійності спостерігається при питомому опорі 5 –10 Ом·см, що порівняно з питомим опором SiC, і може свідчити про перехід резистивного кластера з провідникових домішок до кластера, в якому SiC відіграє суттєву роль.



біндер: $\blacklozenge, \blacksquare$ – КМЦ; \diamond, \square – каучук

Рисунок 5.2 – Залежність нелінійності опору резистивних композиційних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–HfC}$ від значення їх питомого опору.

Таким чином, аномалії концентраційної залежності ρ не можуть бути пояснені тільки розмірним ефектом, процесами взаємного впорядкування діелектричних і провідникових зерен, особливостями упакування і переупакування зерен діелектрика і провідника в процесі пресування, а також впливом структурної матричності. Основну роль у цьому відіграє, на нашу думку, домішка SiC, що має місце як у вихідній шихті, так і утворюється *in situ* в технологічному процесі.

5.2 Аналіз і моделювання температурної залежності, гістерезису питомого опору і ТКО резистивних шарів керамічних нагрівальних елементів

Враховуючи велику роль ТКр в забезпеченні стабільної роботи керамічних нагрівачів, проаналізуємо питання про температурні залежності електропровідності резистивних композитів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–ZrC}$.

Оскільки наскрізний провідниковий кластер формується із зерен метало-подібних добавок, то можна було очікувати, що питомий опір резистивних композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ з підвищенням температури буде зростати, а ТКр буде позитивним. Однак результати досліджень температурних залежностей ρ , наведені у параграфі п. 4.5, показують, що це не так.

У загальному випадку, причиною зменшення і зміни знаку температурного коефіцієнта опору можуть бути описані раніше хімічні перетворення провідникової домішки, збільшення площі контактів і їх поліпшення внаслідок термомеханічних напруг, утворення тонкої оксидної плівки чи напівпровідникової фази на поверхні провідникових зерен, наявність побічної напівпровідникової фази за умови, що вона включається у провідниковий кластер. Оцінимо можливості проявлення зазначених механізмів у досліджуваних матеріалах з врахуванням результатів, отриманих для різних діелектричних матриць.

Термомеханічні напруження в резистивному композиті виникають через відмінності ТКІ діелектричної та провідникової фаз. За умови, що ТКІ діелектричної фази менше, ніж провідникової, провідникова фаза при нагріванні буде розширюватися більше, ніж діелектрична, що приведе до покращення контактів між зернами провідника, збільшенню їх площі і кількості, а в результаті – до зниження опору.

У резистивних матеріалах на основі нітриду алюмінію ТКІ AlN і HfC дуже близькі, і термомеханічні ефекти не повинні чинити істотний вплив на температурну залежність опору, що узгоджується із спостережуваним значенням позитивного ТКр композиту, близьким при високих концентраціях до ТКр провідної домішки.

У матеріалах з матрицею з Al_2O_3 через великий температурний коефіцієнт розширення Al_2O_3 опір резистивного шару з підвищенням температури повинен збільшуватися внаслідок погіршення контактів між зернами провідника в кластері, що суперечить експериментальним даним на початковій ділянці нагріву. Тільки в області температур, близьких до критичних, при яких в резистивному матеріалі починається інтенсивне утворення тріщин, спостерігається зростання

опору. Така поведінка матеріалів з матрицею з Al_2O_3 ставить під сумнів роль термомеханічних напружень і в матеріалах на основі Si_3N_4 .

Згідно з довідковими даними [85], ТКІ для Si_3N_4 дорівнює $(3,1-3,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для HfC – $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Порівняння наведених даних показує, що описаний механізм якісно узгоджується з експериментальними даними і, в принципі, може мати місце для резистивних композитів на основі Si_3N_4 , забезпечуючи монотонне зростання опору резистивного матеріалу.

Щодо впливу фазового складу на ТКр композиту, слід зазначити, що в загальному випадку будь-які діелектричні та напівпровідникові фази, що входять до складу вихідної шихти резистивного композиту або утворюються в процесі технологічної обробки вихідних матеріалів, можуть або вбудовуватися у провідний кластер, або шунтувати його. І в одному, і в іншому випадку значення ТКр може зменшуватися або змінювати знак на негативний.

Якщо врахувати, що питомий опір діелектричної матриці Si_3N_4 в дослідженому діапазоні температур становить $10^9-10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, то незважаючи на те, що діелектрична матриця, яка обволікає зерна провідникової фази поза зоною контактів, має великий негативний ТКр, вона не може ефективно шунтувати провідникові зерна і впливати на загальну провідність і ТКр провідникового кластера в дослідженому діапазоні температур до $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Однак, такий вплив можуть мати тонкі слабо провідні поверхневі оксидні шари, що утворюються на поверхні провідникових зерен, опір яких має $\text{TKr} < 0$ і перевищує опір провідної фази, а тому може вносити визначальний внесок у ТКр. Так, наприклад, зниження ТКр на початковій ділянці температурної залежності можна було б пов'язати з можливим утворенням в результаті взаємодії з матрицею тонких поверхневих плівок на зернах карбіду гафнію, про наявність яких свідчить поява відповідних ліній на дифрактограмі резистивного композиту (див. рис. 3.27). При дослідженні мікроструктури було встановлено, що провідникові включення являють собою агломерати частинок, розділених міжзеренною фазою, збагаченою гафнієм (склад: Si, Al, O, Hf, можливо N і C). Товщина прошарків – десятки частки мікрона. Виходячи з переліку елементів, що спостерігаються в прошарку,

можна припустити, що прошарок діелектричний, можливо це HfO_2 , причому з великою ймовірністю досить дефектний. Хоча рівень провідності цієї фази невідомий, її прошарки малої товщини у наскрізному провідниковому кластері могли б формувати негативний знак TK_p , а також бути причиною спостережуваного підвищення екстрапольованого на 100% провідної домішки значення ρ .

Однак, як вже зазначалося при аналізі причин значного підвищення екстрапольованого на 100% провідникової фази питомого опору композиту, якщо б вплив оксидних плівок або прошарків діелектричної фази був визначальним, то не можливо пояснити значне і стійке зміщення порогу перколяції в область концентрацій, менших за мінімально можливі теоретично порогові концентрації для статистичних сумішей.

Крім того, при термоактивованій або стрибковій провідності, характерній для тонких діелектричних плівок, $\text{TK}_p < 0$, тому при їх участі у формуванні провідникового кластера величина TK_p кластера може зменшуватися і навіть ставати негативною. Однак, всі основні механізми термоактивованої провідності, включаючи стрибковий, характеризуються зменшенням TK_p за абсолютною величиною з підвищенням температури, що не відповідає спостережуваним досить складним температурним залежностям TK_p . З цієї причини утворення плівок оксиду гафнію на поверхні зерен у композиті на основі Si_3N_4 , не може повністю пояснити температурну залежність опору.

Перетворення HfC в карбонітрид гафнію в процесі гарячого пресування через близькість електрофізичних властивостей карбіду, нітриду і карбонітриду гафнію не може істотно вплинути на характер температурної залежності.

Одним з найбільш цікавих і неочікуваних фактів, виявлених нами при дослідженні матеріалів систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrC}$ є гістерезис опору резистивних композитів у діапазоні температур 20–800 °С. Температурний гістерезис опору, подібний до спостережуваного нами в резистивному шарі суцільнокерамічних нагрівачів, виготовлених на основі Si_3N_4 , описаний рядом авторів, що досліджували електрофізичні властивості різних речовин. Як причини гістерезису називалися фазові переходи [121–124], переходи напівпровідник–метал [125–

127], порядок–хаос (непорядкована квазістійка фаза – упорядкована стійка фаза) [128], перехід від термоактивованого до стрибкового характеру провідності з температурним зсувом рівня Фермі [129, 130]. Але практично всі запропоновані в цих роботах механізми формування гістерезису питомого опору не можуть мати місця в резистивних композитах на основі Si_3N_4 і тугоплавких карбідів HfC і ZrC через відсутність фазових переходів і металоподібний характер провідності провідникових добавок.

Тому найбільш вірогідною причиною від'ємного знаку ТКр резистивного композиту є вплив наявних у вихідних порошках нітриду кремнію і утворених у процесі взаємодії нітридокремнієвої матриці з середовищем пресування або з резистивною домішкою напівпровідникових продуктів при ГП, зокрема дрібнодисперсних карбідокремнієвих частинок, які включаються у провідниковий кластер і, маючи напівпровідникові властивості, забезпечують зниження порогу перколяції, термоактивований характер провідності і складну поведінку ТКр. Таке припущення підтверджується також нелінійністю питомого опору резистивних композитів, виявленої при дослідженні їх вольт-амперних характеристик (розділ 4.1). Крім того, використовуючи припущення про суттєву роль SiC у формуванні особливостей температурної і польової залежностей питомого опору резистивного шару, можна пояснити виникнення і гістерезису температурної залежності опору резистивних композитів на основі Si_3N_4 і тугоплавких карбідів HfC і ZrC і, відповідно, складну температурну залежність ТКО в цій області.

В той же час, про можливість участі SiC у формуванні гістерезису питомого опору резистивних шарів говорить і те, що найбільш сильно гістерезис ρ і ТКС проявляється в композитах $\text{ПС-Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$, в яких SiC міститься в помітних кількостях у вихідних порошках Si_3N_4 , і, крім того, як показують результати рентгенофазового аналізу (розділ 3.4), кількість SiC в такому резистивному композиті зростає в процесі гарячого пресування внаслідок взаємодії матеріалів матриці і провідникової домішки.

Врахування впливу SiC на електрофізичні властивості провідникового кластера дозволяє задовільно пояснити гістерезисний характер експеримента-

льної температурної залежності опору резистивного композита, якщо в нескінченний провідниковий кластер включити напівпровідникові зерна SiC і відобразити його однією з еквівалентних схем: послідовно-паралельною чи паралельно-послідовною (рис. 5.6). Опори металоподібних провідникових зерен HfC чи ZrC R_1 і R_2 задаємо відповідними виразами:

$$R_1 = R_{10}(1 + \alpha_1(T - T_0)),$$

$$R_2 = R_{20}(1 + \alpha_2(T - T_0)),$$

де T_0 – температура навколишнього середовища;

R_{10}, R_{20} – відповідні опори при температурі T_0 ;

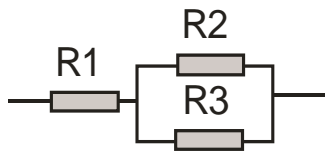
α_1 і α_2 – температурні коефіцієнти опору металоподібної провідникової добавки.

Як показали розрахунки, найкраща відповідність розрахункових і експериментальних даних досягається при $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, а тому подальші розрахунки проводилися з однаковими ТК питомого опору провідникових домішок. Опір напівпровідникового SiC – R_3 є експоненціальною функцією температури:

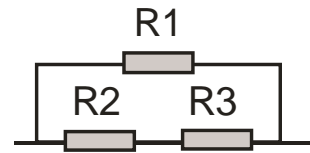
$$R_3 = R_{30} \exp(E_a/kT).$$

Формули для еквівалентних опорів послідовно-паралельної та паралельно-послідовної схем, виражених через опори окремих елементів R_1, R_2 і R_3 наведені на рис. 5.6. Результати розрахунків температурних залежностей для послідовно-паралельної схеми (рис. 5.7) показують можливість їхнього, досить точного обчислення з врахуванням особливостей, характерних для кожної концентрації, та варисторного ефекту, що має місце при малих концентраціях провідникової домішки.

Як показали теоретичні розрахунки для експериментальних температурних залежностей питомого опору (рис. 5.8) для зразків з концентраціями в діапазоні від 8 до 17%, з підвищенням концентрації визначальну роль відіграє опір R_1 , що моделює не зашунтовану частину кластера.



$$R_{sum} = R1 + \frac{R2 \cdot R3}{R2 + R3}$$



$$R_{sum} = \frac{R1 \cdot (R2 + R3)}{R1 + R2 + R3}$$

Рисунок 5.6 – Трьохелементні еквівалентні схеми провідникового кластера з провідникових та напівпровідникового зерен та формули для розрахунків їх еквівалентного опору

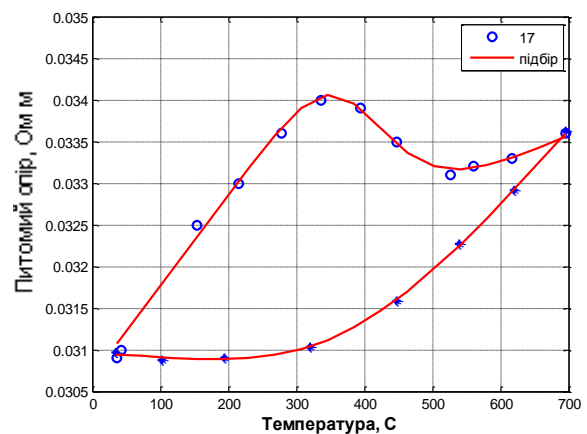
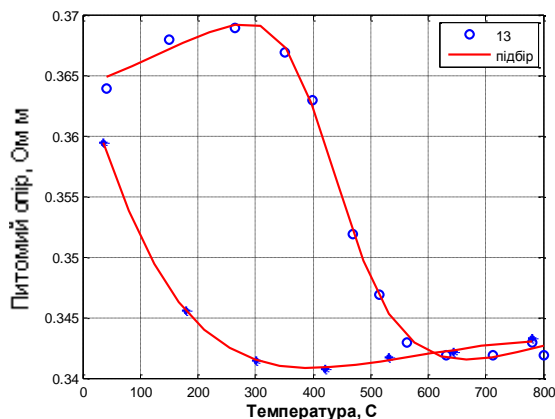
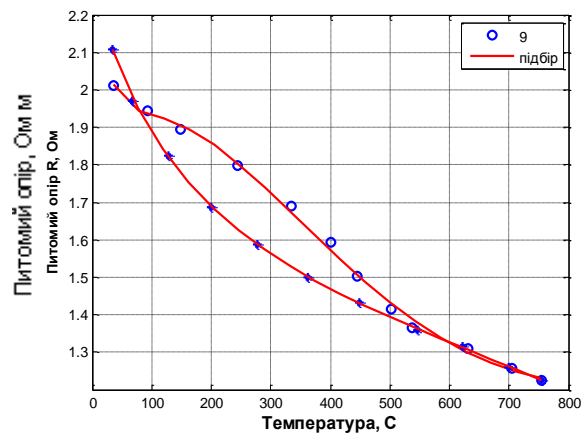
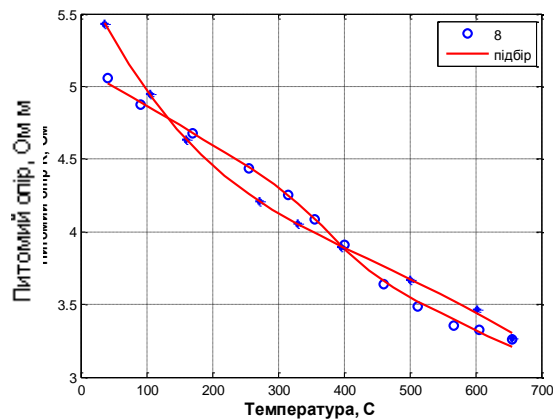


Рисунок 5.7 – Експериментальні (сині точки) і розрахункові (червоні криві) гістерезисні криві для зразків резистивних композитів з різною концентрацією провідникової домішки, що наведена в легенді

За значенням він близький до загального опору матеріалу, що складає від 0,03 до 5 Ом·см, і практично однаковий в обох схемах. Питомі опори паралельного ланцюжка R2 і R3, що формує гістерезис, мають в послідовно-паралельній схемі значення менші на порядок для опору R3, розрахованого при 20 °C, і на два порядки – для опору R2, ніж в паралельно-послідовній схемі, однак концентраційна залежність в логарифмічному масштабі практично однакова. Те, що при моделюванні в обох випадках розрахункові значення температурного коефіцієнта питомого опору провідникового матеріалу, що лежать в межах від $-0,00045$ до $+0,00045$, і енергії активації електропровідності для напівпровідникового матеріалу, що дорівнює 0,8 – 0,95 еВ, практично однакові свідчить про адекватність моделювання.

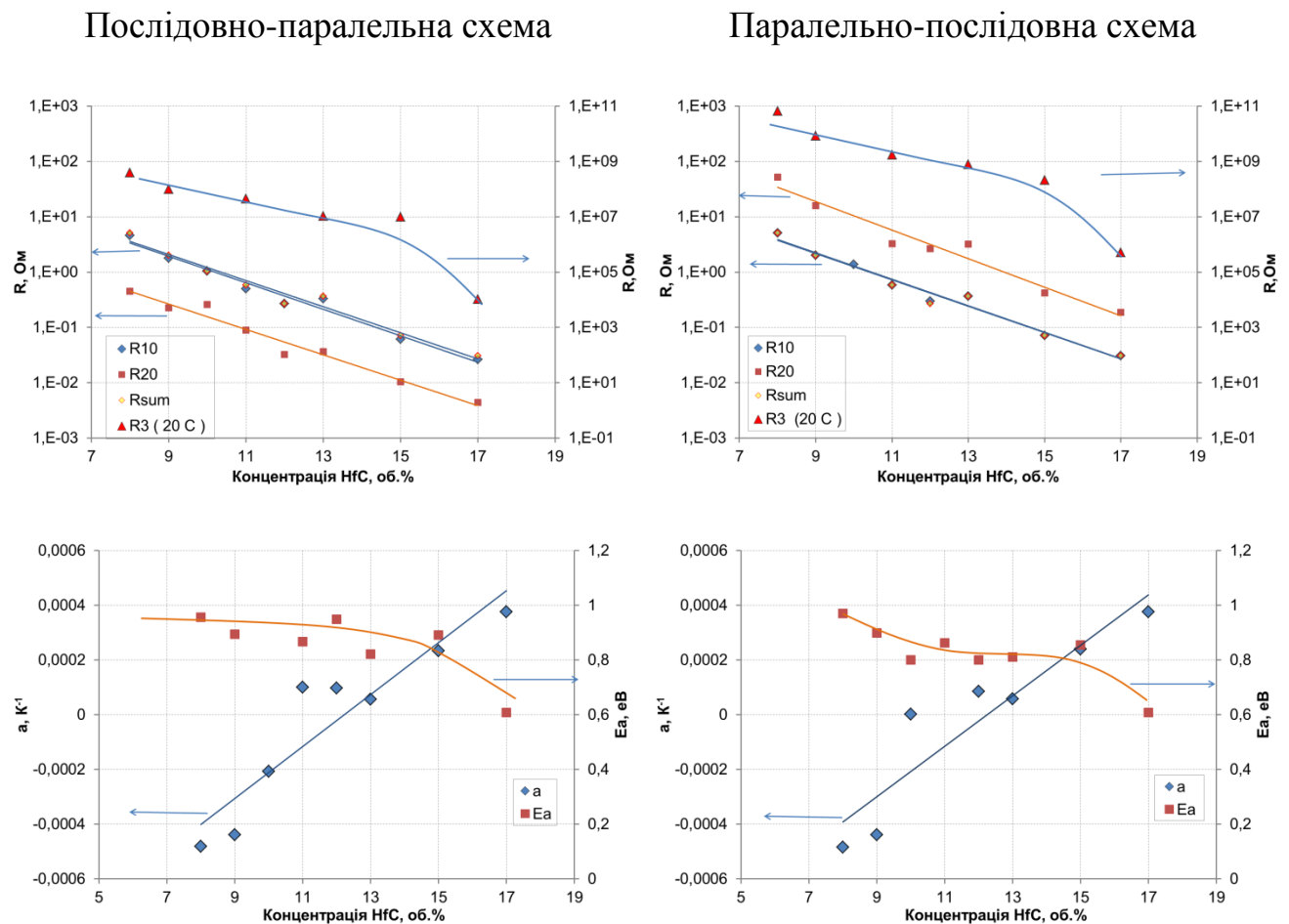


Рисунок 5.8 – Концентраційна залежність параметрів послідовно-паралельної і паралельно-послідовної моделей

Пояснити гістерезис опору і адекватність його моделювання можна, якщо більш детально розглянути процес електропровідності резистивного шару з урахуванням впливу тепловідведення на вигляд ВАХ напівпровідникового елемента, аналогічно тому, як це прийнято при розрахунку електричних ланцюгів з термісторами [131].

Рівняння теплового балансу напівпровідникового зерна у відповідності з прийнятими в у вигляді позначеннями можна записати у вигляді

$$I^2 R_{zn} \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_n}\right) = (U^2 / R_{zn}) \exp\left(\frac{B}{T_n} - \frac{B}{T}\right) = H(T - T_0),$$

де H – ефективний коефіцієнт тепловіддачі напівпровідникового зерна в навколишнє середовище, а його ВАХ в неявній формі як

$$I = \sqrt{\frac{H(T - T_n)}{R_z}}, \quad U = \sqrt{H(T - T_n)R_z}.$$

ВАХ послідовного з'єднання напівпровідникового та провідникового елементів з урахуванням впливу тепловідведення на її характер має вид екстремальної кривої з максимумом і мінімумом (рис. 5.9). В результаті цього на сумарній ВАХ з'являється ділянка 2–4 з негативним диференціальним опором. При підвищенні напруги струм буде плавно змінюватися по лінії ВАХ до точки 2, в якій починається ділянка з негативним диференціальним опором, потім, при незмінному значенні напруги, стрибкоподібно зросте до значення, відповідного точці 3, і знову буде зростати по лінії ВАХ. При подальшому зниженні напруги струм буде знижуватися до точки 4, в якій закінчується ділянка з негативним диференціальним опором, а потім стрибкоподібно, при постійній напрузі, знизиться до значення, відповідного точці 5. В результаті утворюється петля гістерезису 1–2–3–4–5–1. Гістерезисний ефект можна також відобразити у вигляді релейного ефекту з допомогою навантажувальних характеристик (рис. 5.10).

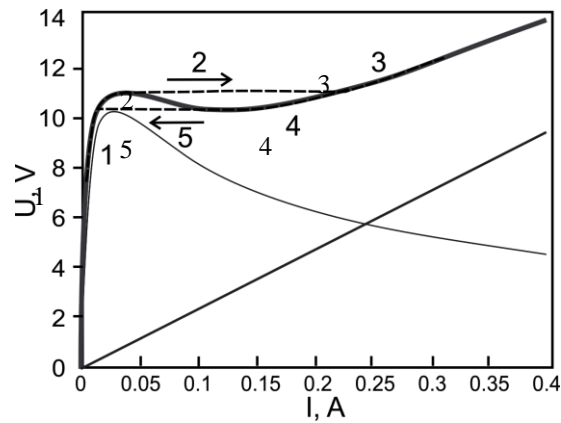


Рисунок 5.9 – Поелементна ВАХ з урахуванням тепловідведення та схема утворення гістерезису

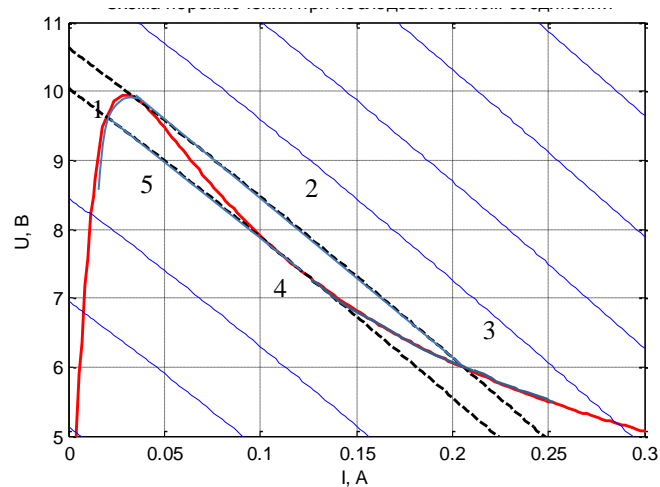


Рисунок 5.10 – Релейний ефект в послідовному ланцюжку з використанням навантажувальних характеристик

Слід зазначити, що хоча теоретична петля гістерезису струму горизонтальна, розрахунок гістерезисних кривих опору з допомогою розробленого програмного забезпечення (додаток В) дозволяє при відповідному підборі параметрів отримати гістерезисні криві з різним нахилом, що задовільно збігаються з експериментальними характеристиками (див. рис 5.7). При цьому слід враховувати, що при моделюванні ми маємо справу з безліччю послідовно-паралельних та паралельно послідовних ланцюжків з різними параметрами, які спрацьовують в діапазоні напруг і температур, і що моделювання дає узагальнену картину гістерезису.

Таким чином, найбільш повно основні відхилення електрофізичних характеристик резистивних матеріалів на основі системи ПС-Si₃N₄ – HfC від очіку-

ваних у припущенні відсутності взаємодії діелектричної матриці та провідникової металопоподібної домішки пояснюються участю у формуванні електрофізичних характеристик композитів наявного у вихідних порошках і утвореного *in situ* напівпровідникового карбіду кремнію.

Подібне поєднання напівпровідникових і провідникових добавок в резистивних композитах в принципі можна використовувати для спрямованої модифікації електрофізичних характеристик цих матеріалів і побудови активних елементів, наприклад елементів пам'яті. Детальне вивчення відповідних можливостей в даній роботі не проводилося, так як може скласти предмет окремої, швидше електрофізичного або електронного, ніж матеріалознавчого дослідження.

Зазначимо, що підвищене значення нелінійності для композитів з великими ρ , тобто з малими концентраціями провідникової домішки, в режимі прямого нагрівання матеріалу струмом повинно призводити до зниження T_{Kr} з підвищенням температури не тільки через включення в наскрізний провідниковий кластер зерен SiC, для яких $T_{Kr} < 0$, але і внаслідок зумовленого ними ж варисторного ефекту, що призводить до зниження опору при підвищенні прикладеної до резистивного композиту напруги з метою одержання необхідного значення теплового потоку. Це додаткове зниження опору понад зумовлене температурною залежністю провідникового кластера необхідно враховувати при конструюванні тіл розжарення керамічних нагрівачів з використанням досліджуваних резистивних композитів.

На основі проведених досліджень тепер можна сформулювати вимоги до технологічного процесу композиційного резистивного матеріалу для малогабаритних суцільно керамічних нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею. Вимоги до електрофізичних характеристик такого матеріалу, визначені в розділі 1, наступні: питомий опір на рівні $10^{-1} - 1$ Ом·м та позитивне значення $T_{KO} < 1 \cdot 10^{-3}$ в усьому робочому інтервалі температур. З рис. 5.11, а, б видно, що для виготовлення резистивного композита з розміром зерен 3 мкм і такими характеристиками по T_{KO} необхідна концентрація домішки в межах 15 – 19 об.%, якій відповідає питомий опір $10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$ Ом·см. Необхідний гранулометричний склад

шихти для матеріалу з такими параметрами при концентрації провідникової домішки 13,5 об.% забезпечується по середньому значенню ТКО в межах 30 – 600 °С при розмірах частинок провідникової фази менше 20 мкм (рис. 5.11, в,г).

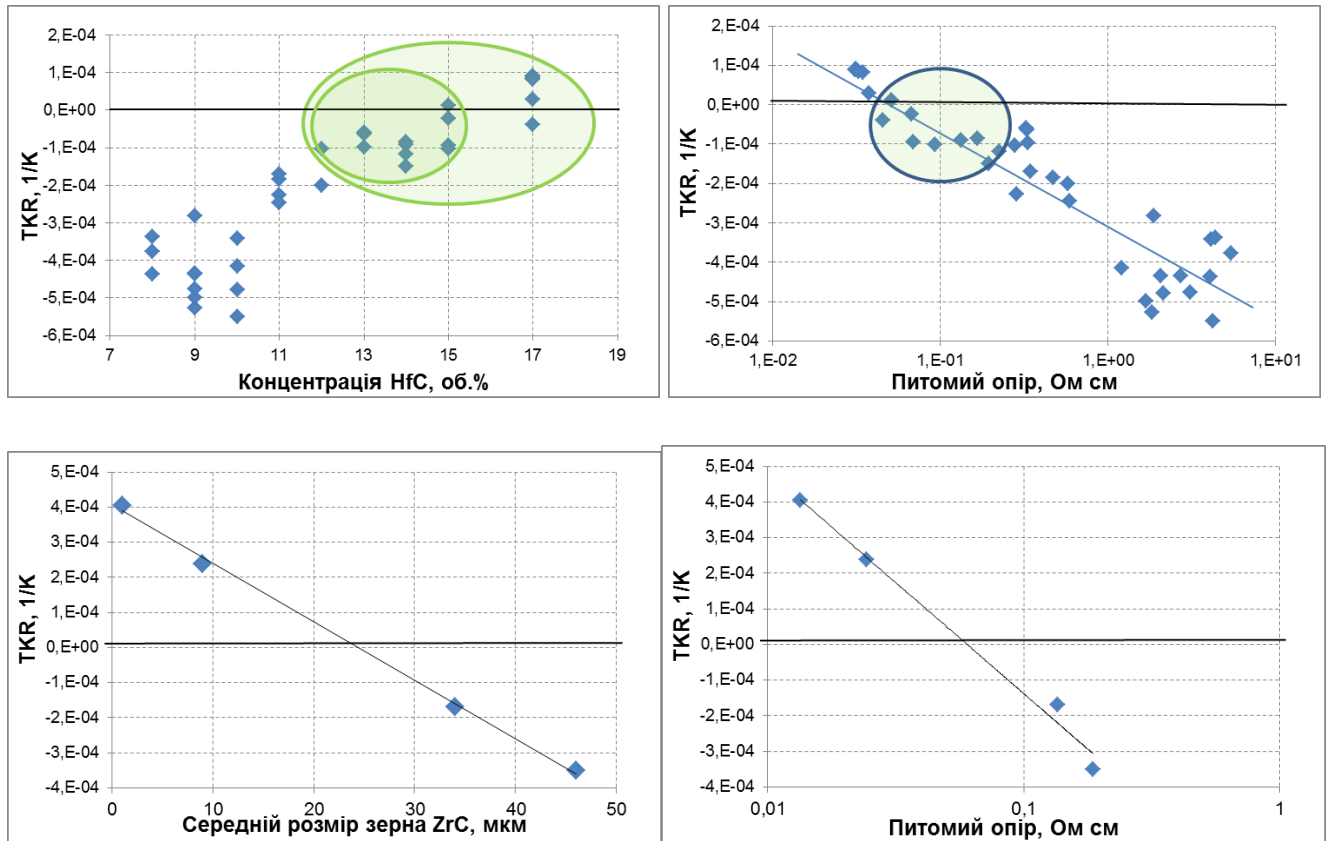


Рисунок 5.11 – Залежність ТКО резистивного композиту з зерном 3 мкм від концентрації (а) і питомого опору (б), а також від середнього розміру зерна (в) і питомого опору (г) для композита з концентрацією 13,5

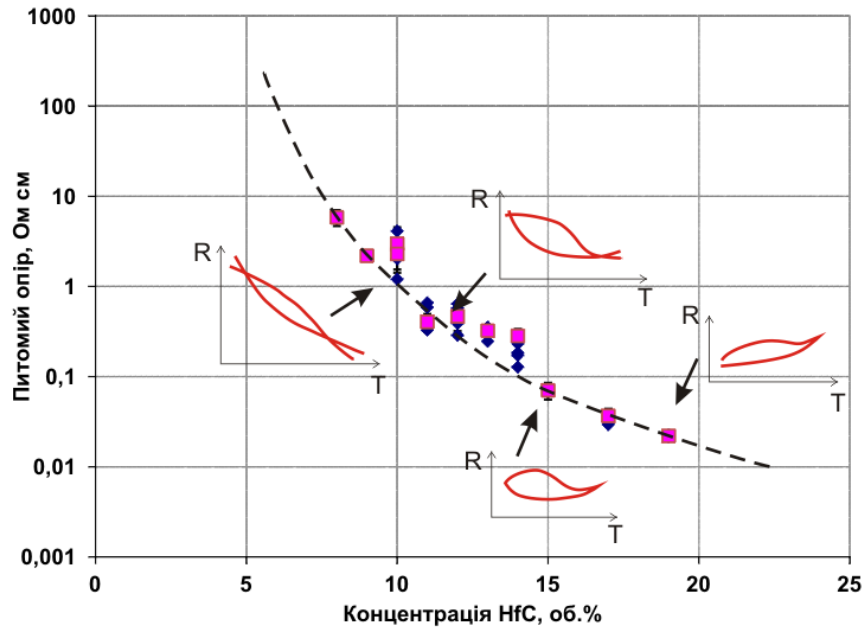


Рисунок 5.12 Гістерезисні петлі з нахилом, що характеризує інтегральний ТКО, прив'язані до перколяційної кривої

Повністю позитивний ТКО має місце тільки при подрібненні частинок провідникової домішки ZrC до розміру, меншого 3 мкм (див. рис. 4.16), що справедливо і для інших концентрацій цієї домішки. Забезпечити позитивний ТКО для провідникової домішки HfC можна при її концентраціях, більших 17 об.% (див. рис. 4.14, а). Але ця концентрація відповідає практично межі концентрацій, за якою питомий опір резистивного композита стає недостатнім для використання в нагрівачах з інтенсивною тепловіддачею. Тому в резистивних композитах з провідниковою домішкою HfC доводиться використовувати і матеріали з від'ємним значенням ТКО. Як показала експериментальна перевірка нагрівачів з $\text{TKO} > -5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, таке значення ТКО не супроводжується суттєвими порушеннями режиму роботи кола живлення і може бути використане в режимі живлення нагрівача від джерела з постійною напругою. Також потрібно мати на увазі, що від'ємне значення ТКО має місце в порівняно вузькому діапазоні температур до 700 °С, а при робочій температурі 800 °С ТКО має позитивне значення. При охолодженні резистивних матеріалів ТКО має практично в усьому діапазоні температур

від'ємне значення на рівні $< -5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$, але при цьому значення ТКО менше допустимого і, крім того, охолодження не пов'язане з навантаженням нагрівача.

Наглядний зв'язок між значеннями питомого опору і ТКО відображено на рис.5.12, на якому на криву перколяції нанесені гістерезисні криві, що зумовлюють екстремальний характер ТКО, і показано їх інтегральний нахил, що характеризує ТКО при різних концентраціях провідникової домішки.

Таким чином, для суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею пропонується такий матеріал: концентрація провідникової домішки ZrC або HfC в межах від 10 до 15об.%, зерна діелектричної фази і провідникової домішки у вихідній шихті повинні бути розмеленими до розміру 3 мкм, як біндер може бути використана суміш КМЦ з гліцерином, температура ізотермічної витримки повинна бути в межах 1680-1700 $^\circ\text{C}$. Саме такі матеріали використовувалися нами при виготовленні керамічних нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею.

5.3 Енергоефективність, стабільність і надійність суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивним тепловідбором

До основних характеристик якості градієнтних суцільнокерамічних нагрівачів відносяться їх енергоефективність, стабільність і надійність [2–9, 21].

Ефективність нагрівачів залежно від цільового призначення визначається розподілом теплоти, що виділяється в тілі розжарювання, між конвективною і випромінювальною тепловіддачами. Цей розподіл, у свою чергу, залежить від співвідношення визначального розміру і випромінювальної здатності поверхні нагрівача, тобто фактично електроізолюючого матеріалу у разі суцільнокерамічних нагрівачів. Стабільність роботи нагрівача залежить від стабільності в часі теплофізичних і електрофізичних характеристик матеріалів окремих шарів, в першу чергу тіла розжарювання. Надійність суцільнокерамічних нагрівачів визначається основними видами відмов нагрівачів при перевищенні критичних характеристик по температурному або по електричному режимах, до яких від-

носяться стійкість до розтріскування і розплавлення резистивного шару, стабільність і цілісність контактів в зоні струмопідводів, а також порушення теплової рівноваги між теплою, що виділяється в нагрівачі і відводиться в навколишній простір.

Критичні значення режимних характеристик при інтенсивному відбиранні теплоти для нагрівачів з тілом розжарювання, струмопідводами і електродами, виконаними на основі системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ і електричною ізоляцією з Si_3N_4 , визначаються як конструктивними, так і технологічними чинниками [4, 20].

До конструктивних чинників можна віднести властивості матеріалів шарів, що виконують роль тіла розжарювання, струмопідводів і ізоляційної оболонки, співвідношення їх розмірів, кількість резистивних шарів, з яких формується тіло розжарювання, конструкцію контактної області та ін. До технологічних – технологію збирання нагрівача, температуру, тиск, середовище і режим гарячого пресування, режим роботи готового нагрівача.

5.3.1 Аналіз енергоефективності керамічних нагрівачів

Теоретичний розрахунок для широкого діапазону температур показує, що для розрахункової температурної залежності конвективного коефіцієнта тепловіддачі (рис. 5.11, а) характерне насичення при збільшенні температури. Починаючи з температур близько 400°C , в діапазоні характерних для керамічних нагрівачів визначальних розмірів від 1 до 10 см конвективний коефіцієнт тепловіддачі набуває значень $10\text{--}15 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ і слабо залежить від вказаних чинників, особливо від температури, що і дозволяє приймати допущення про його постійність при наближеному аналітичному розгляді теплообміну нагрівачів з навколишнім середовищем. Проте при менших значеннях визначальних розмірів конвективний коефіцієнт тепловіддачі різко зростає (до 84 при 1 мм) і його температурна залежність посилюється. Розрахункове значення коефіцієнта випромінювальної тепловіддачі (рис. 5.11, б) лінійно зростає зі збільшенням міри чорноти

поверхні нагрівача і як степенева функція четвертого порядку зі збільшенням поверхневої температури. Таким чином, в залежність сумарного коефіцієнта тепловіддачі нагрівача від визначального розміру основний вклад вносить конвективна складова, а в залежність від температури – випромінювальна (рис 5.12).

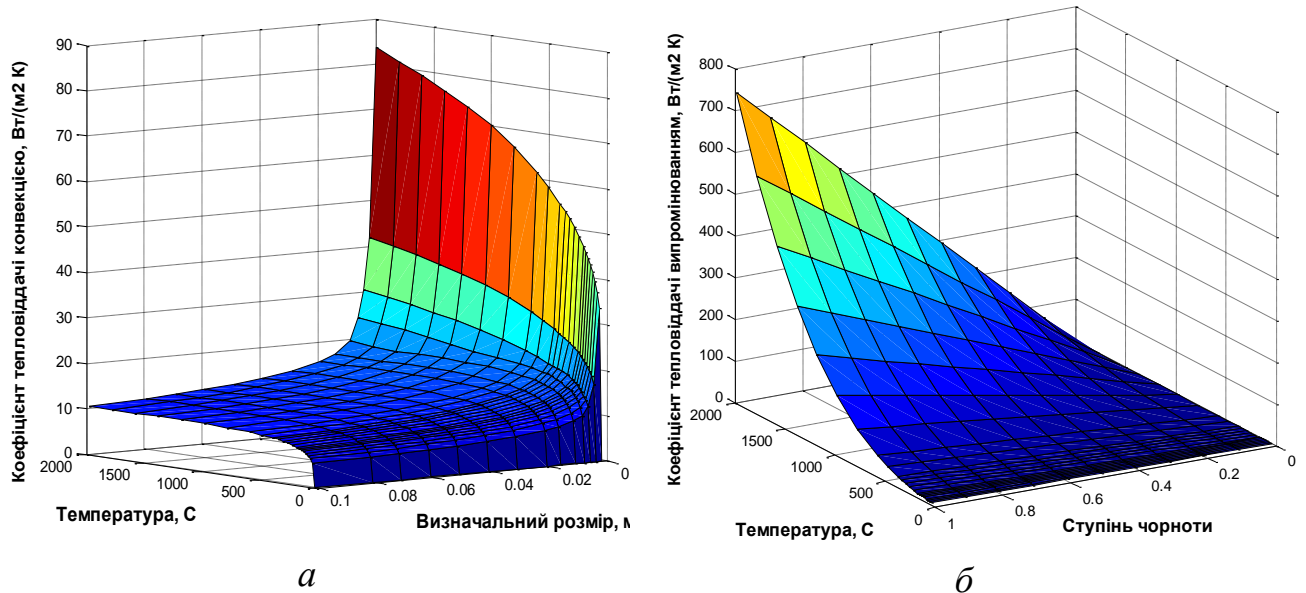


Рисунок 5.11 – Залежність коефіцієнта тепловіддачі для повітря при вільній конвекції від температури та визначального розміру (а) та коефіцієнта тепловіддачі випромінюванням від міри чорноти і температури (б)

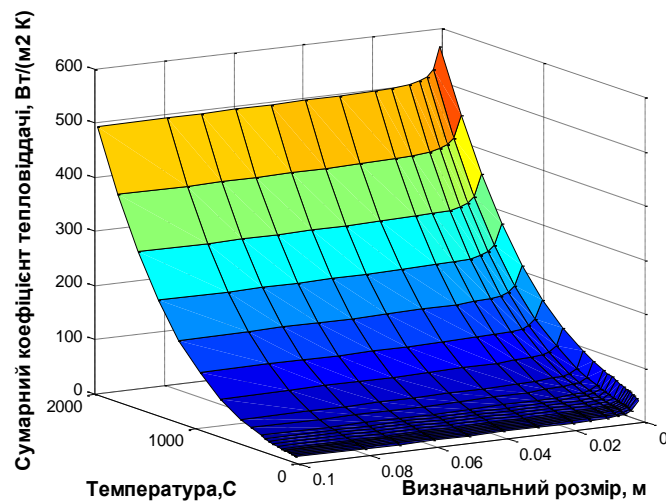


Рисунок 5.12 – Температурно-розмірні залежності сумарного КТВ для повітря при вільній конвекції

Подібна висока енергоефективність узгоджується з результатами досліджень [2,8] суцільнокерамічних нагрівачів на основі резистивних композицій $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TaN}$ та ін. В [21] висока енергоефективність нагрівачів зв'язується з високою теплопровідністю матеріалу діелектричної матриці, з широким спектром випромінювання Si_3N_4 в інфрачервоній області і з особливостями формування і функціонування кластера, що проводить, сполученого з великою кількістю тупикових відгалужень («мертвих кінців»).

Якщо порівнювати кількісно вклади конвективної і випромінювальної тепловіддачі в розрахункове значення сумарного коефіцієнта тепловіддачі (рис. 5.13, а), то слід зазначити сильну залежність їх співвідношення від конструктивних розмірів нагрівача і міри чорноти поверхні. Конвективна тепловіддача для абсолютно чорного тіла переважає в ділянці температур до 70°C при визначальному розмірі 1 см і до 600°C при визначальному розмірі 1 мм. Якщо міра чорноти поверхні нагрівача складає 0,1, то відповідні температури зміщуються до 850°C і 2200°C відповідно. Максимальні значення температур, при яких ці вклади зрівнюються, для типових визначальних розмірів суцільнокерамічних нагрівачів лежать в діапазоні від 100 до 1000°C .

Результати розрахунку температури рівного вкладу, приведені на рис 5.13,б наочніше ілюструють можливості управління типом теплообміну нагрівачів з навколишнім середовищем з метою підвищення їх енергоефективності шляхом зміни визначального розміру і міри чорноти поверхні нагрівача :

1. Суцільнокерамічний нагрівач тим ефективніше працює як випромінювач, чим більше міра чорноти поверхні ізоляційного матеріалу і визначальний розмір нагрівача.

2. Для безпосереднього конвективного нагрівання навколишнього середовища ефективніші конструкції з малими значеннями міри чорноти ізоляції і визначального розміру. У цьому плані доцільно замість одиничних потужних нагрівачів використовувати блок нагрівачів менших розмірів з такою ж сумарною потужністю.

Експериментальні дані, визначені на дослідних зразках суцільнокерамічних нагрівачів на основі резистивної композиції $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{HfC}$, загальний розмір яких $8 \times 5 \times 100$ мм з тілом нагріву розміром $8 \times 5 \times 52$ мм (рис. 5.14, криві з точками), укладаються на розрахункові криві в області, близькій до максимальних значень коефіцієнтів тепловіддачі і потужності, що віддається, при цій температурі.

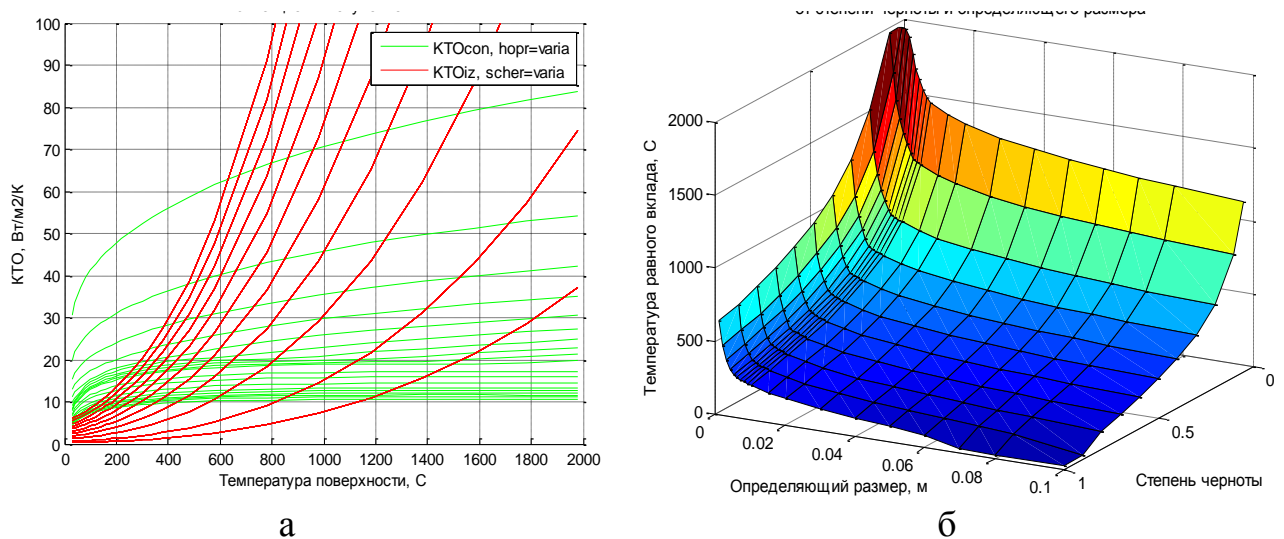


Рисунок 5.13 – Температурні залежності КТВ конвекцією і випромінюванням (а) і залежність температури рівного вкладу цих механізмів теплопередачі від визначального розміру і міри чорноти

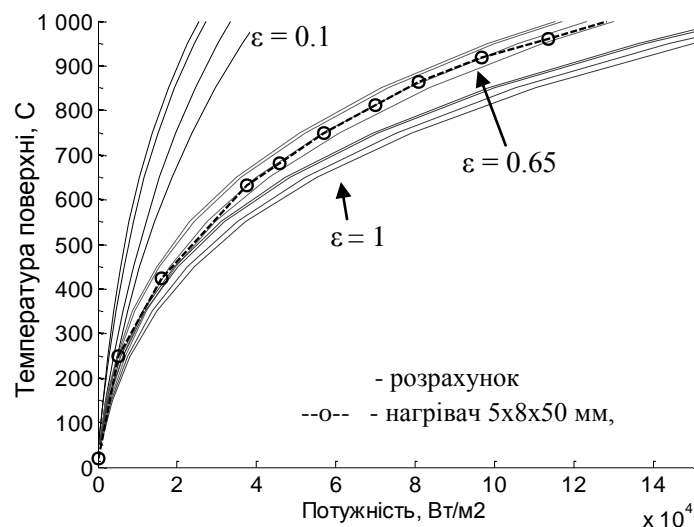
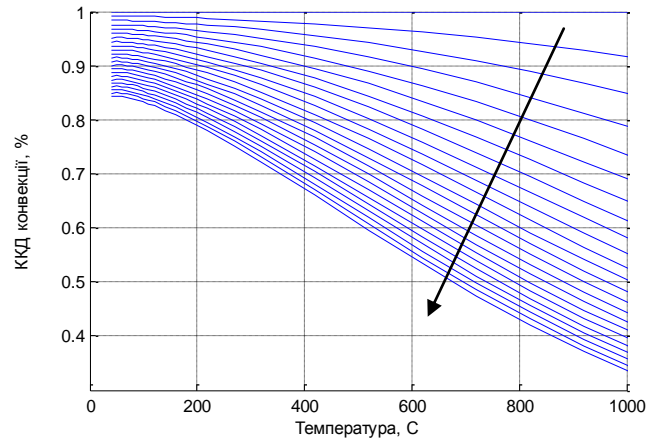
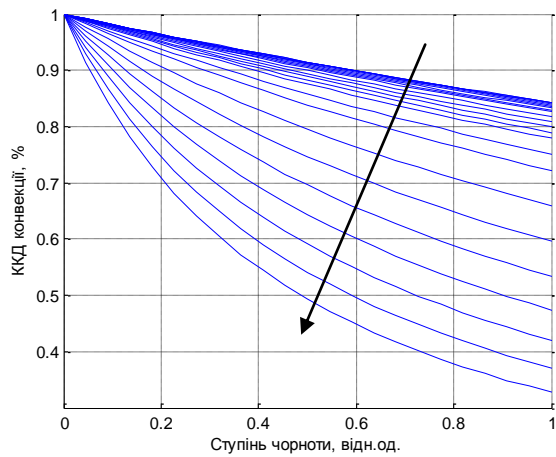


Рисунок 5.14 – Розрахункові криві потужності для елементів з різним коефіцієнтом чорноти (ϵ) та різним визначальним розміром (5 мм, 1 см, 5 см, 10 см), та експериментальні дані

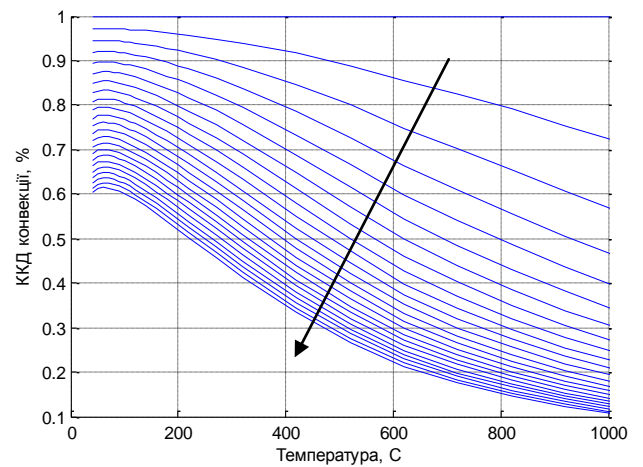
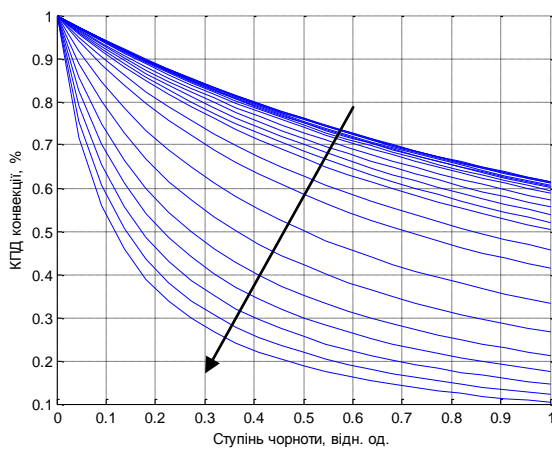
Загальний розрахунок коефіцієнта корисної дії нагрівачів з різними визначальними розмірами (рис. 5.15) підтверджує наведені вище висновки і показує, що зі збільшенням визначального розміру зменшується досяжне значення ККД конвекції. При ступені чорноти 0,64, що приблизно відповідає поверхні Si_3N_4 , ККД конвекції зменшується від 78% до 57% при температурі 20 °C і від 43% до 8,5% при температурі 1000 °C при збільшенні визначального розміру від 1 мм до 10 см.

Оскільки метою дисертації є розробка резистивних матеріалів для нагрівачів з високою тепловіддачею для різних застосувань, то слід враховувати, що суцільнокерамічні нагрівачі можуть працювати не лише в повітрі, але і в інших середовищах, а також що описане нами співвідношення між випромінювальною і конвективною тепловіддачею у разі природної конвекції може бути зміщено у бік конвективної тепловіддачі шляхом застосування примусової конвекції. Згідно з даними (див. табл. 1.2) її використання дозволяє істотно (у десятки – сотні разів) підвищити коефіцієнт конвективної тепловіддачі, що практично у більшості випадків змістить температуру рівного вкладу в область температур, що перевищують робочу.

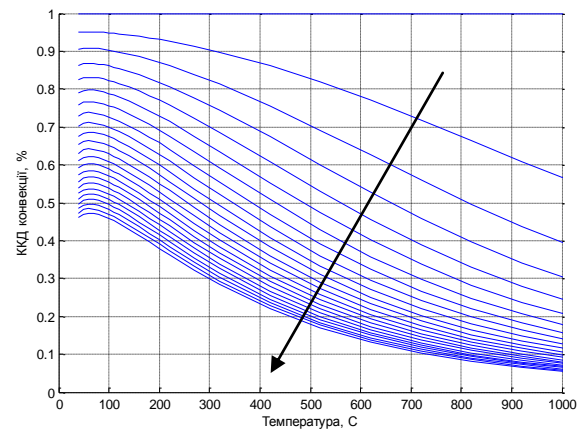
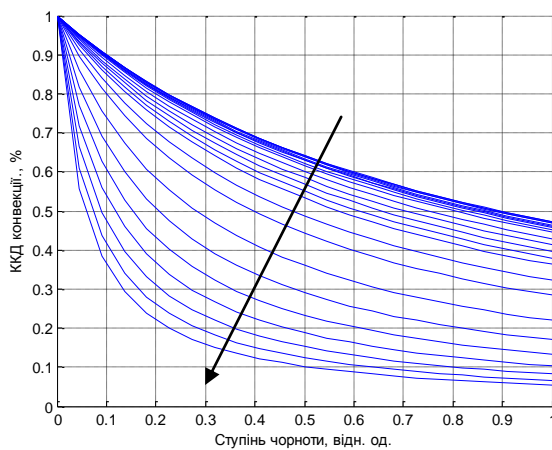
Істотна інтенсифікація тепловідбору неминуче приведе до різкого збільшення перепаду температур і в резистивному, і в ізоляційному шарах і до відповідного збільшення термомеханічної напруги, а, отже, і ймовірності руйнування нагрівача. Це у свою чергу спричиняє пред'явлення жорсткіших вимог до матеріалів, а також вимагає обґрунтування характеристик робочого режиму нагрівача.



а)



б)



в)

Визначальний розмір: а – 0,001 м; б – 0,01 м; в – 0,1 м

Рисунок 5.15 – Залежність ККД конвекції від ступеня чорноти і температури для зразків з визначальним розміром: Стрілками показано напрям зростання температури або ступеня чорноти, як параметрів кривих

5.3.2 Руйнування суцільнокерамічних градієнтних нагрівачів внаслідок термомеханічної напруги і шнурування струму

Головні причини відмови нагрівачів, як випливає з результатів випробувань виготовлених зразків, пов'язані з дією наступних чинників :

– локальних перегрівань, внаслідок яких порушується теплова рівновага між тепловиділенням в цій області і тепловідведенням від неї відбувається розплавлення композиту зі зміною його електрофізичних характеристик і навіть складу (рис. 5.16, а, г) з утворенням муліту, що свідчить про сильне окислення поверхневих областей композиту, як це мало місце в [125];

– критичної термомеханічної напруги, що супроводжується утворенням мікротріщин по межах провідникових агрегатів або трансагрегатних мікротріщин, розвиток яких призводить до розтріскування тіла розжарювання і наступного механічного руйнування нагрівача (рис. 5.16, б);

– порушенням контакту в зоні струмопідводів, що супроводжується концентрацією електричного поля і тепловиділення в приконтактній області і що приводить до руйнування нагрівача по одному з перелічених вище механізмів в контактній області (рис. 5.16, в).

Зовнішні прояви нормального і передвідмовного станів проілюстровані на рис. 5.17. Якісні нагрівачі характеризуються рівномірним випромінюванням по довжині і відсутністю різких градієнтів температури (рис. 5.17, а).

Дефекти нагрівачів, пов'язані з утворенням наскрізних каналів або локальних областей з підвищеними значеннями питомої електричної потужності внаслідок недостатньо рівномірного розподілу фази, що проводить, в резистивному шарі, проявляються в нерівномірному за об'ємом і по площі нагріванні і відповідному розподілі температури тіла розжарювання і нагрівача (рис. 5.17, б). Саме у таких нагрівачах при перевищенні критичної температури в області перегрівання спостерігаються мікротріщини через виникнення критичної внутрішньої термомеханічної напруги (рис. 5.17, б, в).

В результаті утворення мікротріщин опір нагрівача безповоротно збільшується. Часто зростання опору і пов'язаний з ним перерозподіл тепловиділення переходять в нестаціонарний режим, що призводить до виникнення магістральної тріщини і розтріскування нагрівача (рис. 5.17, в). Сам факт зростання опору, що супроводжується зниженням температури в процесі встановлення теплового режиму при незмінній прикладеній нарузі, є ознакою розвитку дефектності тіла розжарювання керамічного нагрівача.

Якщо область з підвищеною температурою розташована в районі струмопідводів, то причина перегрівання полягає в недостатньому контакті і підвищеному опорі межі розділу струмопідвід – резистивний шар тіла розжарювання (рис. 5.17, г). В цьому випадку виникає локальна макроскопічна термомеханічна напруга, яка може привести до розтріскування нагрівача в приконтатній зоні.

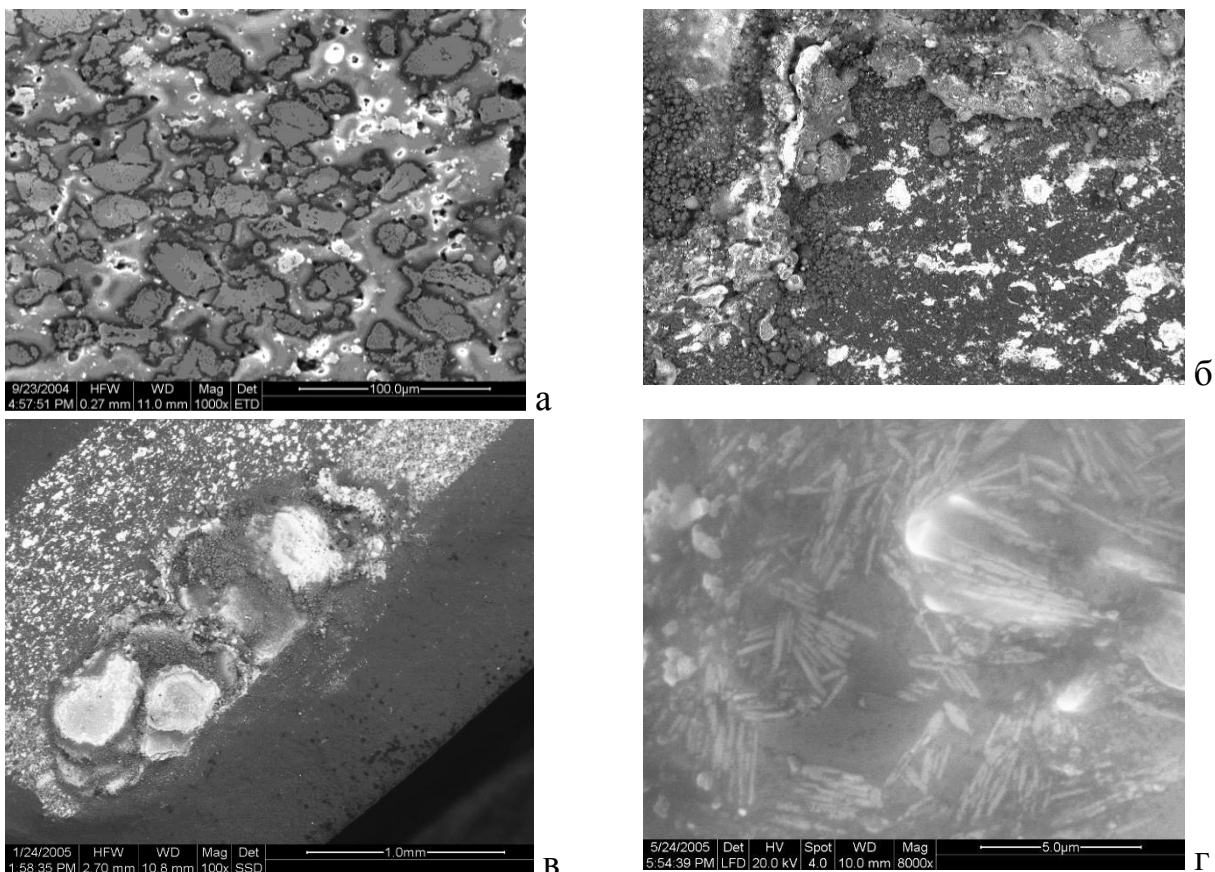
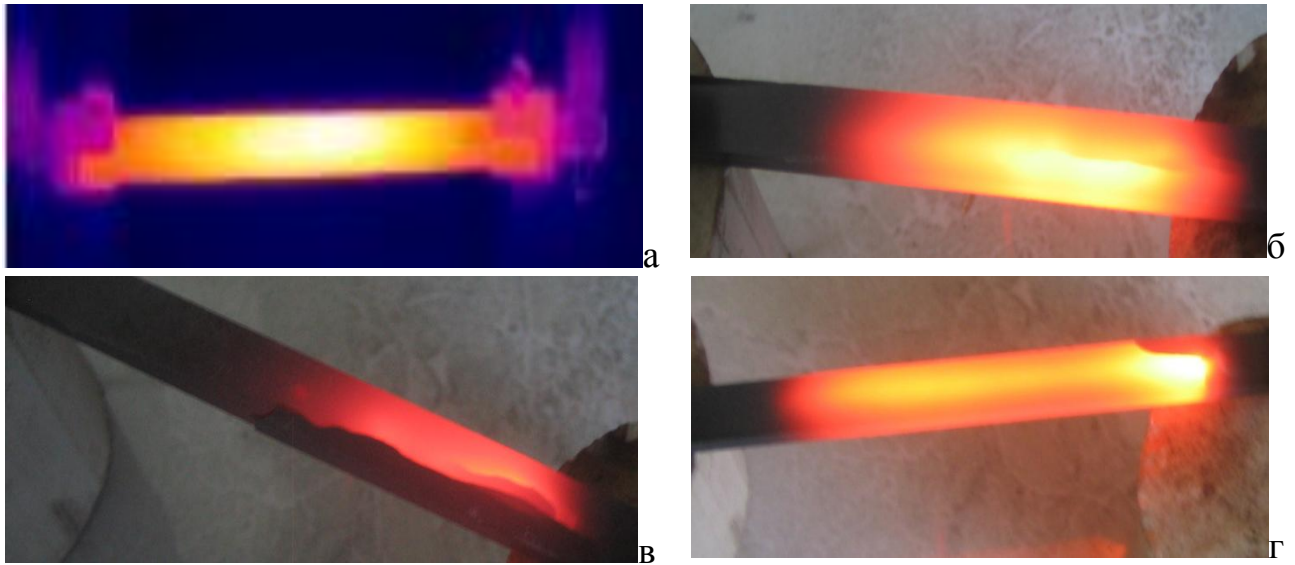


Рисунок 5.16 – Руйнування нагрівачів внаслідок порушення теплової рівноваги – а; розвитку термомеханічної напруги – б; приконтатних явищ – в; утворення муліту в області розплавлення сіалона – г.



а – нормальний нагрівач; б – нерівномірний розподіл провідникової домішки; в – зумовлене ним розтріскування нагрівача; г – руйнування в приконтактній області

Рисунок 5.17 Зовнішні прояви дефектності нагрівачів

Оскільки температура поверхні нагрівача при нагріванні, як правило, нижча за температуру в об'ємі, то руйнування його в цьому випадку викликати-меться в основному розтягуючою напругою на поверхні, тоді як при охолодженні вирішальну роль може мати поверхнева напруга зсуву.

Відомо [132], що критичний перепад температур ΔT_c , при якому відбувається механічне руйнування зразка визначається сукупністю механічних і теплових властивостей матеріалу, а також конфігурацією тіла :

$$\Delta T_c \approx \frac{\sigma(1-\nu)}{3E\alpha} \cdot \left\{ 1.5 + \frac{3.25 \cdot \lambda}{kD} - 0.5 e^{-\frac{16\lambda}{kD}} \right\} \quad (4.2)$$

де σ – руйнівна напруга;

ν – коефіцієнт Пуассона;

E – модуль Юнга;

α – лінійний коефіцієнт термічного розширення;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

k – коефіцієнт теплообміну;

D – середній або ефективний діаметр виробу.

Для оцінки критичного перепаду температур для кераміки можна скористатися наближеною формулою

$$\Delta T_k = \frac{\sigma_{kr}(1-\mu)}{\alpha E} S = RS, \quad (4.3)$$

де σ_{kr} – залежно від температурного режиму міцність на розтягування або на зріз,

S – коефіцієнт форми виробу.

Величину R часто розглядають як коефіцієнт термостійкості матеріалу.

Як витікає з приведених формул, для досягнення максимального робочого перепаду температур, що не супроводжується зародженням тріщин в композиційному керамічному матеріалі, необхідно підвищувати міцність σ_{kr} і коефіцієнт теплопровідності λ , і, навпаки, знижувати модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона μ використовуваних матеріалів, зменшувати, якщо це допустимо за умовами використання, коефіцієнт теплообміну k , а також ефективний діаметр зразка D при виборі конструкції нагрівача.

Відповідно до літературних даних прийmemo для характеристик гарячепресованого нітриду кремнію наступні значення: температурний коефіцієнт розширення ($\alpha = (2,8-3,7) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; модуль Юнга $E = 242 - 294$ ГПа; міцність на розтягування $\sigma_t = 300 - 450$ МПа; коефіцієнт Пуассона ($\mu = 0,23 - 0,28$). Тоді оцінка з урахуванням реальних розмірів нагрівачів дає для діапазону критичних перепадів температур значення $200 - 500 \text{K}^{-1}$, що узгоджується з перепадом температур, що гарантується, фірмами-виробниками гарячепресованого нітриду кремнію [15].

Питання розрахунку критичних режимів керамічних резистивних матеріалів з позитивним температурним коефіцієнтом розглянуті в роботі [20]. Проте, як показано в попередніх розділах, ТКС композиційної резистивної кераміки, виготовленої методом гарячого пресування кераміки на основі діелектричної

матриці з нітриду кремнію, а також карбідів і нітриду цирконію або гафнію як провідникових добавок, може бути і позитивним, і негативним.

Тому необхідно досліджувати розподіл температури і температурні перепади в нагрівачах і встановити критичні режими для них з урахуванням реальної залежності питомого опору тіла розжарювання і теплофізичних характеристик нагрівача від температури.

Крім того, слід кількісно оцінити вплив режиму живлення (джерело струму або джерело напруги) на температурний режим і термомеханічну напругу керамічних нагрівачів залежно від величини і знаку ТКС, особливо для нагрівачів з тілами розжарювання з негативним ТКС при живленні від джерела напруги, коли можливе порушення теплової стабільності.

5.3.3 Розподіл температури в суцільнокерамічному градієнтному нагрівачі

Наявність температурних градієнтів в окремих зонах суцільнокерамічних нагрівачів і термомеханічної напруги на межах зон внаслідок відмінності температурних коефіцієнтів лінійного розширення, може бути головною причиною руйнування нагрівачів в режимах з підвищеним тепловиділенням.

Для ілюстрації характеру розподілу температури на рис. 5.18 показані результати розрахунку нагрівача з розмірами тіла розжарювання $58 \times 1.8 \times 0.6$ мм і розмірами гарячої зони $46 \times 10 \times 8$ мм в двохвимірному наближенні при температурах навколишнього середовища 20°C і поверхні нагрівача 800°C . Слід зазначити, що спочатку був проведений попередній розрахунок, в ході якого визначалися сумарний коефіцієнт тепловіддачі з урахуванням температур поверхні і навколишнього середовища з вибором в якості визначального розміру довжини нагрівача. Сумарний коефіцієнт тепловіддачі при мірі чорноти поверхні нагрівача $0,64$ виявився рівним $\alpha_h = 73 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, щільність теплового потоку, що відводиться за таких умов, рівна $5,7 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$, повна потужність нагрівача склала $80,5 \text{ Вт}$, і, нарешті, питома об'ємна потужність, що виділяється в тілі розжарю-

вання, яка рівна $A_0 = 2,9 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^3$. При розрахунку теплопровідності резистивного композиту і діелектричної оболонки були прийняті однаковими і рівними $K = 10 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, тобто $k = 1$. Тепловий опір тепловіддачі в навколишнє середовище розраховувався по формулі:

$$R^{-1} = (\alpha_h^{-1} + h_{ins}/K),$$

де h_{ins} – одностороння товщина ізоляції, рівна a для x ; b для y .

Аналіз результатів розрахунку дозволяє зробити висновок про те, що істотним для формування термомеханічної напруги є перепад температури по ширині нагрівача, який значно перевищує перепад температур по його товщині. Це дозволяє надалі розглядати одновимірний випадок і врахувати вплив характеру температурної залежності питомого опору тіла розжарювання на розподіл температури в керамічних нагрівачах.

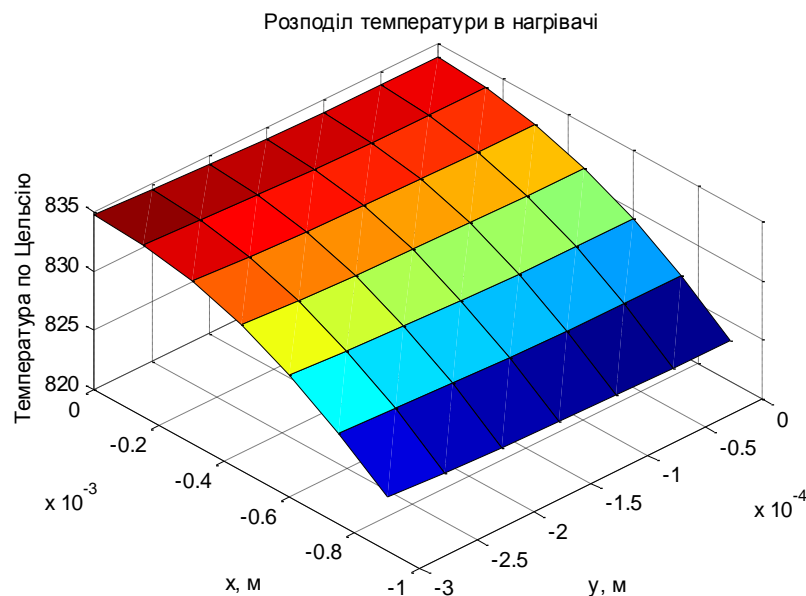


Рисунок 5.18 – Розподіл температури в тілі розжарювання керамічного нагрівача, розраховане по [108]

Результати розрахунків розподілу температури уздовж напрямку $0x$, виконані за тих же умов, що і для розрахунків, відображених на рис. 5.19, в одновимірному і двовимірному наближеннях добре узгоджуються між собою (рис. 5.19), якщо привести одновимірне наближення до ефективної товщини ізоляції, рівної $h_{ef}=ab/(a+b)$.

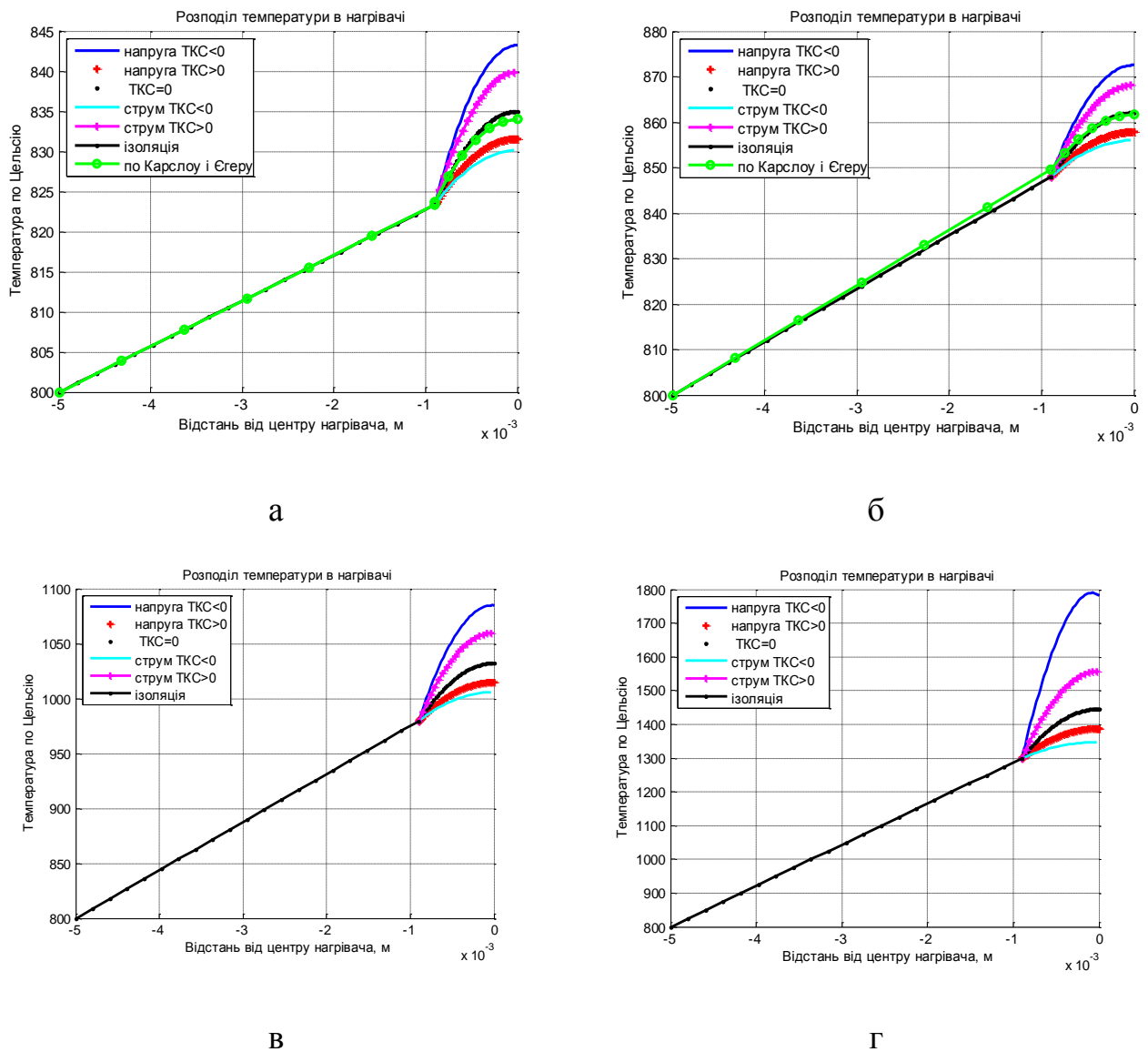


Рисунок 5.19 Розподіл температури в суцільнокерамічному нагрівачі при різних температурних залежностях ρ резистивного шару при сумарних коефіцієнтах тепловіддачі 73 (а), 210 (б), 560 (в) і 1560 (г) Вт/м²К.

Виконані розрахунки (таблиця. 5.3) показують, що максимальна тепловіддача для розрахованої конструкції нагрівача при природній конвекції складає 57 кВт/м^2 ($5,7 \text{ Вт/см}^2$), при цьому доля конвективного тепловідводу всього 16%. Примусова конвекція дозволяє підвищити сумарну тепловіддачу до $43,7 \text{ Вт/см}^2$, тобто приблизно на порядок, і збільшити долю конвективної тепловіддачі до 89%.

Ця можливість була реалізована в повітряному стерилізаторі з суцільно-керамічними нагрівачами на основі розроблених матеріалів, причому отримані при випробуваннях стерилізатора дані знаходяться в хорошій згоді з приведеними оцінками (коефіцієнт тепловіддачі поверхні нагрівача стерилізатора без урахування збільшення площі тепловіддачі в результаті розігрівання ізоляції, що призводить до завищення оцінки, досягає приблизно 50 Вт/см^2). Ще ефективнішою є розрахункова тепловіддача керамічних нагрівачів при тепловідборі киплячою водою (120 Вт/см^2).

Таблиця. 5.3. Електричні і енергетичні характеристики нагрівача в режимі вільної конвекції і різних режимах живлення при температурі на поверхні 800°C , коефіцієнті тепловіддачі випромінюванням $60 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K}$ і $\text{TKC}=5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$

Сумарний коефіцієнт тепловіддачі, $\text{Вт/м}^2\text{K}$	Необхідна потужність нагрівача, Вт	Питома поверхнева потужність, кВт/м^2	Питома об'ємна потужність, ГВт/м^3	Потрібний опір нагрівача, Ом	Питомий опір тіла розжарення, мОм	Доля конвективного тепловідводу, %
Конвекція в газах: природна – 73	80,5	57	0,17	600	82,1	16
примусова – 150	165	117	0,35	290	40	59
примусова – 210	230	164	0,49	210	28,5	70
примусова – 560	620	437	1,3	80	10,7	89
Кипіння води – 1560	1720	1220	3,62	28	3,8	96

Згідно з розрахунковими даними (таблиця. 5.4), навіть у разі екстремального тепловідбору при правильному виборі ТКС резистивного шару нагрівача і режиму живлення нагрівача, перепади температури, а, отже, і термомеханічна напруга в резистивному і ізоляційному шарах, значно нижче допустимих.

Таблиця. 5.4 – Перепади температури в тілі розжарювання нагрівача в режимі вільної конвекції і різних комбінаціях режимів живлення і знаку ТКС при температурі на поверхні 800 °С і коефіцієнті тепловіддачі випромінюванням 60 Вт/см²К

Сумарний коефіцієнт тепловіддачі, Вт/см ² К	Режим по живленню і знак ТКО					
	U, $\alpha < 0$	U, $\alpha > 0$	U, I, $\alpha = 0$	I, $\alpha < 0$	I, $\alpha > 0$	Ізоляція
Конвекція: природна – 73	12	5,2	7,2	47	10	23
примусова – 150	24,6	9,9	14,1	25	20,2	48
примусова – 210	35,6	14	22	11,2	28,7	67
межа для газів – 560	104	34	52	8	79	179
Кипіння води – 1560	489	87	146	4,3	256	499

Найменший перепад температури в нагрівальному шарі, всього 87°С в режимі максимального тепловідбору при кипінні води, мають місце при позитивному ТКС матеріалу нагрівального шару і живленні від джерела напруги, при цьому перепад температур в ізоляції нагрівача досягає максимально допустимого значення 500°С. Для повітря відповідні перепади температури складають 34 і 179°С.

Слід зазначити, що в найбільш несприятливому випадку, при негативному ТКС матеріалу нагрівального шару і живленні від джерела напруги, розрахунковий перепад температури в нагрівальному шарі досягає 104°С для повітря і 490°С для води. З цієї причини в області температур, де має місце зміна знаку ТКС матеріалу нагрівального шару, описана вище, в процесі нагрівання і охолодження можливе виникнення динамічної термомеханічної напруги, що зростає зі збільшенням швидкості нагріву. Для їх зниження необхідно регламентувати допустимі швидкості нагрівання і охолодження з урахуванням геометрії нагрівача.

При живленні нагрівачів від джерела струму вимоги до ТКС матеріалу нагрівального шару протилежні: менші перепади температур відповідають позитивному ТКС. Враховуючи, що на практиці джерела живлення мають скінченний внутрішній опір, їх вплив може бути меншим приведених граничних розрахункових значень. Проте, у зв'язку з матеріалознавчою спрямованістю роботи детальніше це питання в ній не розглядалося.

Істотні відхилення від оцінок величини і ролі перепадів температур і термомеханічної напруги на ефективність роботи і надійність керамічних нагрівачів, зроблених на основі розрахункових результатів можуть бути викликані неоднорідностями струмопровідного шару, які приводитимуть до локальних перегрівань внаслідок концентрації напруги на ділянках з підвищеним питомим опором при позитивному ТКС матеріалу нагрівального шару або шнуруванню струму при негативному. Тому розрахункові характеристики нагрівачів на практиці досяжні тільки за наявності відповідної технологічної бази.

5.4 Застосування розроблених елементів для виготовлення вузла нагрівання повітряного стерилізатора

Стерилізація – процес умертвіння або видалення, з об'єкту мікроорганізмів усіх видів, що знаходяться на всіх стадіях розвитку. Вона здійснюється наступними методами: хімічним, паровим, повітряним, ультрафіолетовим.

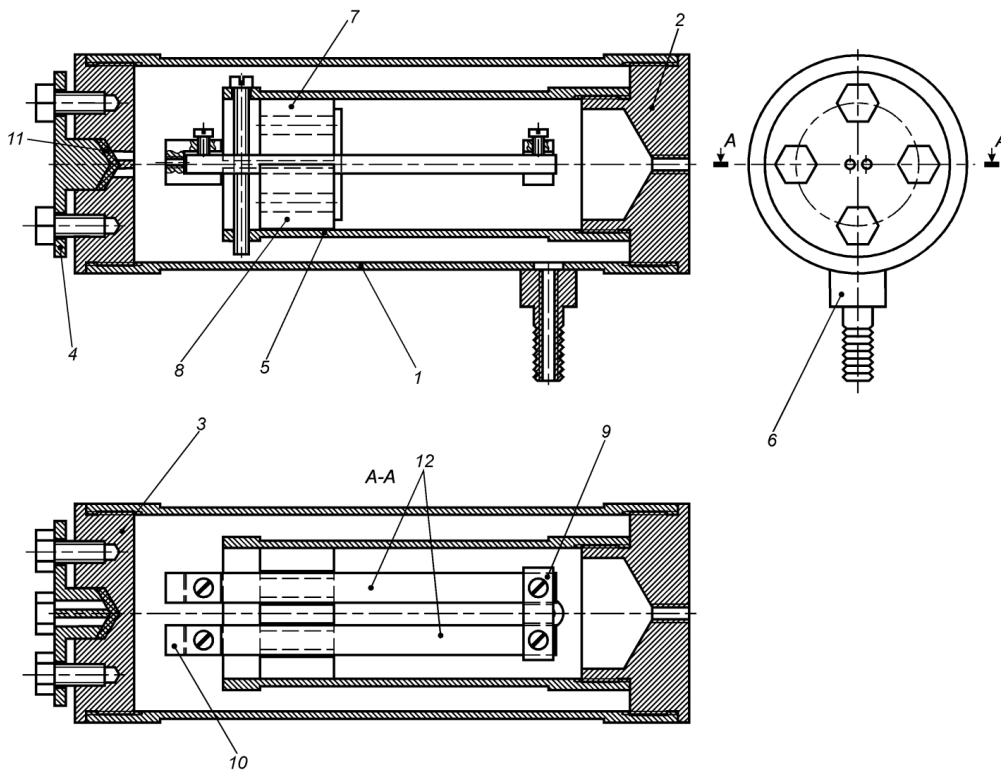
На підставі аналізу переваг і недоліків вищеназваних методів встановлено, що одним з найбільш ефективних є метод стерилізації гарячим потоком повітря, яке реалізується за допомогою стерилізатора гідродинамічного типу. В цьому випадку поєднується температурна дія і мікроерозійне винесення.

При вивченні можливостей застосування суцільнокерамічних нагрівальних елементів в повітряному стерилізаторі гідродинамічного типу нами була розроблена конструкція, схематичне зображення якої показане на рис. 5.20. Збирання нагрівального вузла (рис. 5.21) полягало в електричному з'єднанні нагрівачів перемичкою і підключенні дротів живлення до нагрівачів через винесені контакти. Кріплення виготовлялися шляхом заливки нагрівального вузла з країв кам'яним цементом в спеціальних формах, потім уся конструкція сушилася в печі SNOL 7,2/1300.

Екран виконує функцію загородження для інфрачервоних променів, що значно зменшило температуру корпусу. Також він фіксує кріплення нагріваль-

ного вузла усередині стерилізатора. На протилежний кінець екрану нагвинчується передня кришка з отвором для вихідного повітря. Для кращої герметичності між корпусом і кришками використовувалися паронітові прокладки.

Взаємне розташування штуцера і вихідного отвору вибрано, виходячи з вимоги збільшення ККД стерилізатора за рахунок збільшення шляху проходження повітря. Отвір штуцера і вихідний отвір мають внутрішнє різьблення, що дозволяє змінювати їх діаметр за допомогою жиклерів.



- 1 – корпус; 2 – кришка передня; 3 – кришка задня; 4 – заглушка; 5 – екран; 6 – штуцер; 7 – кріплення №1; 8 – кріплення №2; 9 – перемичка; 10 – трубочина контактна; 11 – прокладка паронітова;
12 – нагрівачі.

Рисунок 5.20 – Схематичне зображення конструкції стерилізатора

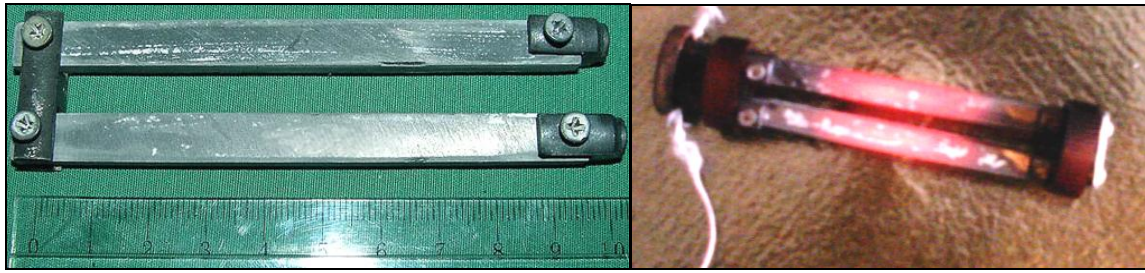


Рисунок 5.21 – Нагрівальний вузол стерилізатора в кріпленнях

Використання ізоляційної кераміки на основі Si_3N_4 в якості матеріалу кріплень забезпечило їх достатню термомеханічну міцність і ерозійну стійкість. Форма кріплень унеможлиблює короткого замикання усередині стерилізатора.

У зібраному виді стерилізатор гідродинамічного типу з розробленими на основі резистивних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ суцільнокерамічними нагрівачами зображений на рис. 5.22.

Дослідно-промислова перевірка і впровадження у виробництво технології градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів для повітряного стерилізатора проведена Науково-виробничим підприємством «Градiєнт».



Рисунок 5.22 – Зібраний стерилізатор

В період дослідно-промислової перевірки технологічного процесу була випущена дослідна партія градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементів для повітряного стерилізатора розміром 8x8x100 мм і 16x4x100 мм. Для нагрівальних елементів було розроблено технологічну інструкцію №31168317.010–07 (див. Додаток А) та тимчасові технологічні умови ТУ У 31168317.009–07 (додаток Б), в яких було використано запропоновані нами склад матеріалу і технологію його виготовлення. На рис. 5.23 показано типовий розподіл елементів, отриманих за один цикл гарячого пресування за опором і їх навантажувальні характеристики в режимі вільної конвекції.

Ці дані підтверджують високу якість розроблених матеріалів при максимальному тепловому навантаженні 25 Вт/см^2 в режимі вільної конвекції і 75 Вт/см^2 в режимі примусової конвекції (рис. 5.24)

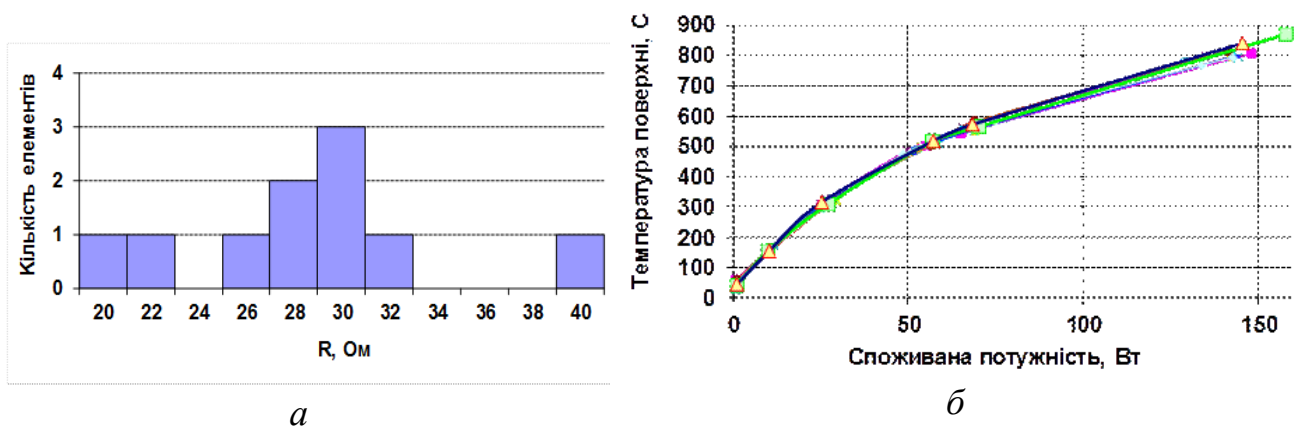


Рисунок 5.23 – Розподіл елементів дослідної партії (пресовка №3) за опором (а) та їх навантажувальні криві (б) в умовах вільної конвекції

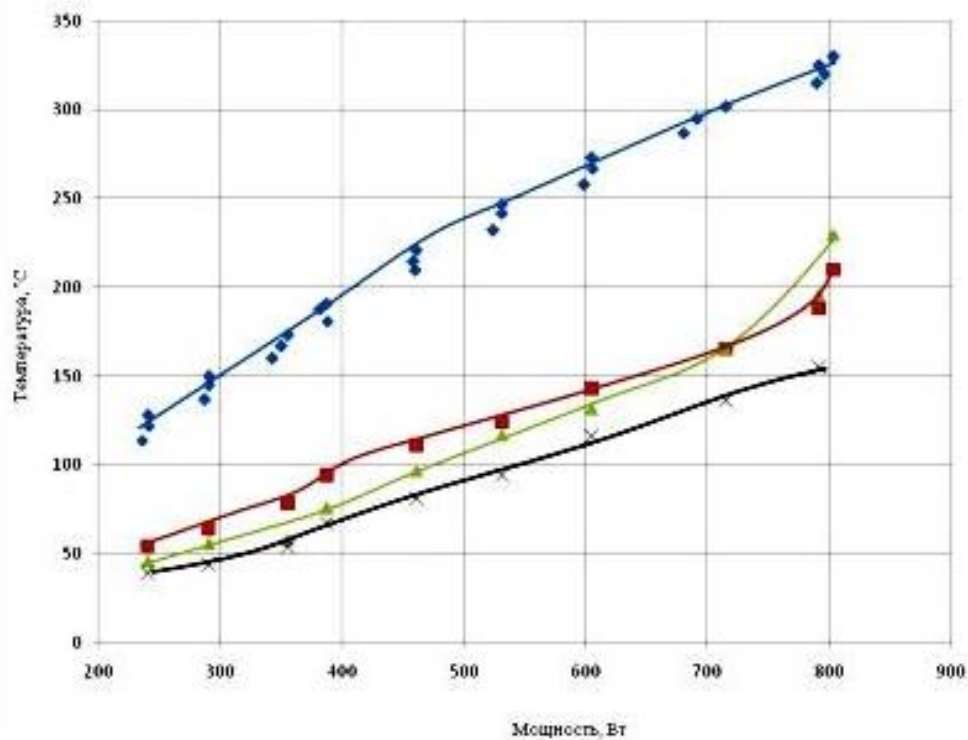


Рисунок 5.24 – Залежність температури вихідного повітря та температури корпусу стерилізатора від потужності, що споживається

Проведені випробування стерилізатора в різних режимах, в результаті яких були отримані залежності температур вихідного повітря і корпусу стерилізатора від споживаної потужності (рис. 5.24). Температура поверхні на об'єкті, що стерилізується, в точці попадання струменя повітря встановлювалася впродовж 2 хв., і на відстані 5 см між поверхнею і вихідним отвором нагрівального модуля стерилізатора мала відповідне ТЗ значення 164°C.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ:

1. Встановлена наявність аномалій концентраційної залежності ρ , які не можуть бути пояснені розмірним ефектом, процесами взаємного впорядкування діелектричних і провідникових зерен в процесі змішування, особливостями упакування та перепакуння зерен діелектрика і провідника в процесі гарячого пресування, а також впливом структурної матричності. До таких аномалій відноситься анізотропія отриманих матеріалів по питомому опору, що про-

являється при протіканні струму вздовж і перпендикулярно напрямку пресування і призводить до відмінності параметрів апроксимаційних кривих результатів вимірювань питомого опору, побудованих по рівнянню Маклахлана.

2. Результати аналізу відхилень електрофізичних характеристик резистивних матеріалів на основі системи ПС– Si_3N_4 – HfC від очікуваних у припущенні відсутності взаємодії діелектричної матриці та провідникової металоподобної домішки свідчать про участь у формуванні електрофізичних характеристик композитів напівпровідникового SiC, наявного у вихідних порошках і утвореного *in situ*. Непрямим підтвердженням участі SiC у формуванні провідного кластера є нелінійність вольтамперних характеристик резистивних композитів на основі Si_3N_4 – HfC і Si_3N_4 – ZrC при малих концентраціях провідної домішки, подібна нелінійності варисторів на основі SiC.

3. Вперше виявлений нами температурний гістерезис опору резистивного шару монолітних нагрівачів, що спостерігається в резистивних матеріалах, пояснюється тим, що нескінченний кластер формується як із зерен введеної провідникової домішки, так і з зерен SiC, що підтверджено можливістю моделювання температурного гістерезису і температурного коефіцієнта опору провідного кластера послідовно-паралельними ланцюгами з елементів з напівпровідниковим і металевим характером провідності.

4. Показано, що при збільшенні ступеня чорноти поверхні електроізоляційного матеріалу монолітного керамічного нагрівача і його визначального розміру характер теплообміну зміщується в сторону випромінювального. При використанні для електричної ізоляції нагрівача матеріалів з малими ступенями чорноти поверхні і виконанні його у вигляді набору нагрівальних елементів з малими визначальними розмірами більш ефективним стає конвективне нагрівання зовнішнього середовища. Таким чином, встановлені закономірності можна використати як критерії для підвищення енергоефективності нагрівачів.

5. Шляхом дослідження монолітних керамічних нагрівачів в екстремальних режимах показано, що основними механізмами руйнування є їх розтріскування внаслідок надмірних термомеханічних напружень, що виникають за

рахунок нерівномірного розподілу температури у виробі, а також руйнування тіла розжарення внаслідок його розплавлення при струмових перевантаженнях, що супроводжуються шнуруванням струму.

6. З допомогою математичного моделювання розподілу температури в керамічних нагрівачах на основі системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ показано, що при температурі навколишнього середовища $20\text{ }^\circ\text{C}$ і поверхні нагрівача $800\text{ }^\circ\text{C}$ максимальні перепади температур в резистивному шарі і в ізоляції нагрівача при нагріванні повітря складають 34 і $179\text{ }^\circ\text{C}$ при тепловіддачі 50 Вт/см^2 при природній конвекції, а води 87 і $500\text{ }^\circ\text{C}$ – при тепловіддачі 120 Вт/см^2 . Таким чином, розроблені нагрівачі не мають обмежень при використанні їх у повітрі, і обмежені тепловіддачею у 120 Вт/см^2 при нагріванні води.

7. Розроблені резистивні матеріали були використані в сконструйованих градієнтних суцільнокерамічних нагрівальних елементах для повітряного стерилізатора, для якого в процесі дослідно-промислової перевірки в умовах інтенсивної примусової конвекції була реалізована тепловіддача на рівні $50\text{ Вт/см}^2\text{K}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше реалізовано принцип створення нового багатокомпонентного резистивного матеріалу для малогабаритних суцільнокерамічних нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею, який полягає в використанні активної ролі матриці Si_3N_4 у формуванні електрофізичних властивостей резистивних композитів, внаслідок чого значення питомого опору і ТКО композита визначаються не тільки кількістю і характеристиками вихідних компонент, а також є наслідком взаємодії *in situ* матриці з біндером, введеною провідниковою фазою і середовищем пресування.

Активна роль діелектричної матриці Si_3N_4 в формуванні властивостей матеріалу була встановлена шляхом порівняння з матеріалами з матрицею AlN , для яких електропровідність і ТКр резистивного композиту наближено відповідають її механічній суміші з провідниковою домішкою, і з матрицею Al_2O_3 , для яких мають місце значне зростання ρ резистивного композиту і від'ємний ТКр, що може бути пов'язано з утворенням оксидних зернограничних фаз. Отримані результати показали важливість врахування хімічної активності діелектричної матриці при створенні резистивних композиційних матеріалів з заданим рівнем електрофізичних властивостей.

2. Вперше встановлена роль SiC , що є у вихідній шихті і утворюється *in situ* при гарячому пресуванні в резистивних композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, і досліджено особливості електропровідності наскрізного провідникового кластера цих матеріалах, що полягають в: 1) істотному зміщенні порогу перколяції у бік малих концентрацій (до 2,5–10 об.%); 2) перевищенні на три-чотири порядки значень екстрапольованого на 100% питомого опору введеної провідникової фази в порівнянні з його значеннями для індивідуальних матеріалів; 3) нелінійності ВАХ і гістерезисній температурній залежності питомого опору композиту з накладанням варисторного ефекту в області температур 20–800 °С; 4) переході усередненого в діапазоні температур 20–600 °С значення ТКО рези-

стивного матеріалу від негативного до позитивного при концентрації введеної провідникової фази вище 12-15 об.% та розмірі її зерен менше 30 мкм.

3. Встановлено взаємозв'язок між дисперсним складом, структурою гарячепресованих матеріалів та характеристиками багатокомпонентних резистивних композитів. Доповнено існуючі уявлення про перебіг процесів при гарячому пресуванні Si_3N_4 - HfC і Si_3N_4 - ZrC , зокрема про утворення карбонітридів гафнію і цирконію, тим більш інтенсивного, чим більша концентрація провідникової фази в шихті і менша температура ізотермічної витримки, а також SiC , концентрація якого зростає до 10-12 мас.% при збільшенні температури ізотермічної витримки, і зернограничної фази, що складається з сіалона, збагаченого Hf або Zr відповідно. Встановлено характер розподілу елементів в матеріалі. Вибрані концентрації провідникових фаз і технологічні режими, що забезпечують відтворюванність і надійність функціонального елементу керамічних нагрівачів в умовах інтенсивної тепловіддачі.

4. Вперше детально досліджений процес термічного розкладання біндерів каучуку і КМЦ-гліцерину і його вплив на питомий опір резистивного композиту і показано, що використання біндерів, особливо КМЦ, сприяє підвищенню вмісту вуглецю в досліджуваних резистивних композитах, який входить переважно, але не повністю, до складу карбідів або карбонітридів, і приводить до значного збільшення внаслідок утворення текстури при гарячому пресуванні анізотропії питомого опору. Якщо для резистивних матеріалів системи Si_3N_4 - HfC без біндера відношення опорів вздовж і поперек напрямку гарячого пресування складає 5 – 6, то для зразків, отриманих з використанням каучуку в якості біндера, це відношення зростає з концентрацією провідникової фази до 50 – 80, а для КМЦ – до 120 разів.

5. Розроблені в роботі методики і оригінальні алгоритми та програмне забезпечення для їх реалізації використані при математичному моделюванні вперше виявленого в резистивних багатокомпонентних матеріалах гістерезису питомого опору, ТКО та температурної залежності внутрішнього тепловиділення в тілах нагрівання, а також для розрахунків розподілу температури в су-

цільнокерамічних нагрівачах і визначенні діапазону значень температур і ТКО, при яких забезпечується стабільна робота нагрівального елемента і відсутність термомеханічного руйнування внаслідок перевищення критичної різниці температур. Результати розрахунків дозволили розробити резистивні матеріали на основі системи $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrC}$ для монолітних керамічних нагрівачів з температурою поверхні 800°C і тепловіддачею при вільній конвекції при нагріванні повітря до $50 \text{ Вт/см}^2\text{К}$ і води до $120 \text{ Вт/см}^2\text{К}$.

6. Отримали подальший розвиток дослідження можливостей використання резистивних матеріалів в суцільнокерамічних нагрівачах і розроблено новий керамічний нагрівальний елемент для гідродинамічного теплообмінного блоку, що створює вихідний струмінь повітря з температурою 325°C при швидкості повітряного потоку 22 км/година (витрата повітря $150 - 200 \text{ л/хв}$) з ефективністю конвективної тепловіддачі 90% , аналогів якому не існує. Розроблений технологічний процес впроваджений в дослідно-промислове виробництво на науково-виробничому підприємстві "Градiєнт", а також використовуються в Інституті відновлюваних джерел енергії НАН України.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Белавин Ю.А. Трубчатые электрические нагреватели и установки с их применением / Ю. А. Белавин, М. А. Евстигнеев, А. Н. Чернявский . – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 157 с.
2. Петровский В. Я. Применение проводящих композитов на основе Si₃N₄ в электрических теплоизлучателях широкого диапазона. II. Энергетические характеристики цельнокерамического теплоизлучателя Излучательная способность цельнокерамических ИК- излучателей на основе нитрида кремния // Порошковая металлургия. - 1998. - № 5/6. - С.62-70.
3. Petrovsky V. Monolityczne elementy grzejne z azotku krzemu / V. Petrovsky, Recko W. / Szkło i ceramika – 1993 - №6 - s.15-16.
4. Chmielecki W. Ceramiczny element grzejny / Chmielecki W., Kycia H., Polesiński Z., Recko, W., Kataszyński W., Raabe J., Petrovsky V. / Pat. 167542 Pl MKI C04B 35/58, publikowany 30.09.95
5. Петровский В.Я. Цельнокерамические нагреватели на основе градиентных композитов // Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии: Міжнар. конференція, К., 1997. - С.353.
6. Петровский В.Я. Применение проводящих композитов на основе Si₃N₄ в электрических теплоизлучателях широкого диапазона. I. Получение функционального элемента // Порошковая металлургия. – 1998. - № 3/4. – С. 52-61.
7. Петровский В.Я. Формирование проводимости и ТКС активного проводника теплоизлучателей широкого диапазона // Энергосберегающие нагревательные устройства на основе композиционных резистивных материалов, выпуск 2: Зб. наук.праць. - К.: ІПМ, 1998. - С. 43-60.
8. Петровский В.Я. Излучательная способность цельнокерамических ИК-излучателей на основе нитрида кремния / Энергосберегающие нагревательные устройства на основе композиционных резистивных материалов, выпуск 2: Зб. наук.праць. - К.: ІПМ, 1998. - С. 60-76.
9. Петровский В.Я. Срок службы и прогнозирование ресурса теплоизлучателей из бескислородной керамики / Энергосберегающие нагревательные устройства на основе композиционных резистивных материалов, выпуск 2: Зб. наук.праць. - К.: ІПМ, 1998. - С. 76- 82.

10. Петровский В.Я. Экономный обогрев помещений устройствами на базе градиентных электрических нагревателей // Строительные материалы и изделия из них. – 2000. - №11. – С. 25-27.
11. Зайцев Ю.В., Марченко А.Н., Ващенко И.И. Полупроводниковые резисторы в электротехнике. – М.: Энергоиздат, 1988. – 136 с.
12. К. Окадзаки, Технология керамических диэлектриков. - М.: Энергия, 1976. – 236 с.
13. Конвекционные нагреватели для обогрева пространства и обогрева грунта [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://megasklad.ru/lots/view/528899>
14. Kanthal Global SiC heating elements [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.kanthal.com>. – Заголовок з екрану.
15. Kyocera. [Fine Ceramics \(Advanced Ceramics\)](http://global.kyocera.com) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://global.kyocera.com> – Заголовок з екрану.
16. Петровский В. Я. Физико-технические основы и технологические принципы получения функциональных градиентных керамических материалов на базе бескислородных тугоплавких соединений: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.06 / В.Я. Петровский. – К., 1999. – 362 с. - Бібліогр.: с.330-339.
17. Pietrowskij W. Formowanie folii ceramicznych dla wykonania gradientowego kompozytu zawierajacego O`-Sialon // Polski biuletyn ceramiczny, Ceramica.– 1997.– Nr16 (54).– P. 249–258
18. Pat. No 94917644.0-2211 Europ., MKI H05B 3/14. Petrowski W. Keramisches Heizelement sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Heizelements;, Опубл. 09.02.1995.- 9 с.
19. Андриевский Р. А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак– М.: Металлургия, 1984.– 368 с.
20. Кириленко В.М Критические тепловые режимы керамических резистивных материалов с положительным ТКС / В.М.Кириленко, В.Я.Петровский, Ю.Раабе Ceramics 47, Polish ceramic bulletin 9. – 1995. - s. 85-92.
21. Петровский В. Я. Применение проводящих композитов на основе Si₃N₄ в электрических теплоизлучателях широкого диапазона. III. Долговечность цельнокерамических теплоизлучателей // Порошковая металлургия. - 1998. - № 7-8. - С. 50-54.

22. Гнесин Г.Г. Резистивная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ Ч.2. Температурная зависимость электропроводности / Г.Г.Гнесин, Л.А.Шипилова, В.Я. Петровский и др.// Порошковая металлургия. - 1990.- №6.- С. 86-89.
23. Petrovsky V. Ya. Densification, microstructure and properties of electroconductive $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$ composites. Part II: Electrical and mechanical properties / V. Petrovsky, Z.S. Rak // J. Eur. Ceram. Soc. —2001.— 21. — p. 219-235.
24. Беляев Н.М. Основы теплопередачи – К.: Выща школа, 1989. – 343 с
25. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. – Л.-М.: Госэнергоиздат, 1959. - 414 с.
26. Кингери У. Д. Введение в керамику. - М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967. - 504 с.
27. Скороход В.В. Моделирование электропроводности в гиперкомпозитах с ограниченным объемом на основе бескислородных соединений / В.В. Скороход, О.Ф. Бойцов, В.Я. Петровский // В зб.: “ Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів”, Луцьк, 1997. - с.49-50
28. Шкловский Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // Успехи физических наук. - 1975. - Том 117., вып. 3. - . 401-433.
29. Багнич С. А. Вплив неоднорідних властивостей систем на процес протікання в двовимірному просторі / С. А. Багнич, А.В. Конаш // Фізика твердого тіла. – 2001. - том 43, вып. 12. - С.2215-2222.
30. Скороход В.В. Матричность структуры и размерность проводящего кластера в композите типа изолятор – проводник / В.В.Скороход, О.Ф.Бойцов, В.Я. Петровский // Nowe kierunki technologii i badan materialowych; pod. red. J. Ranacjwski, J. Raabe, W. Petrovski. - Warszawa: ATOS. – 1998.
31. McLachlan R. Electrical Resistivity of Composites / R.McLachlan, M. Blaszkiewicz., R. Newnham // J.Am.Ceram.Soc.- 1990. - Vol.73, №8.- P. 2187-2203.
32. Runyan J. Electrical Properties of Boron Nitride Matrix Composites: 1, Analysis of McLachlan Equation and Modeling of the Conductivity of Boron Nitride-Boron Carbide and Boron Nitride-Silicon Carbide Composites / J.Runyan, R.A.Gerhardt // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. - Vol.84 (7) – P. 1491-1496.

33. Скороход В.В. Структурно-перколяционные эффекты в теории обобщенной проводимости керамики и керамических композитов // *Ceramics*. – 1995. – 47. – С.39-46.
34. Куо С.-Н., Rigidity and Conductivity Percolation Thresholds in Particulate Composites/ С.-Н. Куо, Р.К. Gupta // *Acta metal.Mater/* -1995. -, Vol. 43, №1. – P.397-403.
35. Ханикаев А.Б. Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах / А.Б. Ханикаев, А.Б. Грановский, Ж.-П. Клерк // *Физика твердого тела*. – 2002. – том 44, вып. 9. – С. 1537-1539.
36. Toker D./ Tunneling and Percolating in Metal-Insulator Composite Materials D. Toker, D.Azulay, N.Shimoni, I.Balberg, O. Millo // *Physical Review*. – 2003. – Vol. 68. – 041403. – P.1-4.
37. Довженко А.Ю. Влияние формы и размера частиц электропроводящей фазы на образование перколяционного кластера в керамической композиции. / А.Ю.Довженко, В.А.Бунин // *Журнал техн. физики*. – 2003. – , том 73, вып. 8. – С.123 – 125.
38. Скал А.С. Уровень протекания в трехмерном случайном потенциале / А.С.Скал, Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос // *Письма в ЖТЭФ* – 1973 - 17(9) - С.522-525.
39. Köbel S. MoSi₂ - Al₂O₃ electroconductive ceramic composites / S.Köbel, J. Plüschke, U. Vogt, T.J.Graule // *Ceramics International*, 30 (2004), 2105-2110
40. Zivkovic Lj. Microstructural characterization and computer simulation of conductivity of in Si₃N₄ – TiN composites / Lj.Zivkovi, Z.Nicolic, S.Boskovic, M.Miljovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004 – Vol. 373. – P.231-236.
41. Dorfman B.F. Critical parameters of percolation in metal-dielectric diamond-like composites of atomic scale // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 3, №30. – P.76-82.
42. Levercoehne M. Electrical resistivity of Cr - Al₂O₃ and Zr_xAl_y - Al₂O₃ composites with interpenetrating microstructure / M.Levercoehne, V.S.R.Murtsy, R.Janssen, N.Claussen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol 22. – P.2149-2153.

43. De Vita A. Electrical Conductivity of an Alumina Matrix and FeAl Particles Composites / A.De Vita, S.Roitti, I.Barbariol, O.Sbaizero // Key Engineering Materials, - 2004. - Vols. 264-268. – P.977-980
44. ZivkovicLj.M. Electrical Properties and Percolation Concentracion in Si₃N₄-TiN Based Composites / Lj.M.Zivkovic, Z.S.Nicolic, S.M.Boskovic // Key Engineering Materials. – 2002 - Vols. 206-213. – P.1489-1492
45. PecharromanC. Evidense of Nearest-Neighbor Orderingin Wet-Processed Zirconia-Nicel Composites / C.Pecharroman, S.Lopez-Esteban, J.F.Bartolome, J.S Moya // J. Am. Ceram. Soc. -2001. – Vol. 84 (19). – P.2439-2441.
46. Бойцов О.Ф., Петровский В.Я. Влияние фрактальной размерности перколяционных кластеров на проводимость резистивных композиций // Nowoczesne metody badan I technologie materialow ceramiczych / pod. red. J.Ranacjwski, J.Raabe. - Warszawa: ATOS. – 1998.
47. Petrovsky V. Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄ -TaN Composites. Part II / V. Petrovsky, Z.S. Rak // J. Eur. Ceram. Soc. - 2001-Vol. 21. - P. 235-244.
48. Wojcow O.F.Wpływ wymiaru fraktalnego klasterow perkolacyjnych na przewodnictwo elektryczne / O.F.Wojcow, W.Y. Petrovsky // W zb.: "Współczesna ceramika , wybrane technologie I metody badań" (pod red. J. Ranachowski, J.Raabe), Warszawa, 1998. - S.213-219
49. Скороход В.В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологичесикх процессах. // Порошковая металлургия. – 1995. – № 1/2 - С. 53–70.
50. Соцков В. А . О влиянии контактного сопротивления частиц на интервал перколяции в макронеупорядоченных структурах // Журнал технической физики. – 2004. - том 74, вып. 11. – С.107-110.
51. Smith D.P.P. Electrical conduction in particulate thick films / D.P.P. Smith, J.C.Anderson // Philosophical Magazine B.- 1981. - Vol.43, N 5.- P. 811-828.
52. P Pat. 4633064 USA Int.Cl. H05B 3/12; F02P 19/02. Sintered ceramic electric heater with improved thermal shock resistance/ Atsumi.M., Yoshida H., Ito N. and all (Nippon Soken Inc., Japasn).- N 739474 Filed 30.05.1985, Publ.30.09.1986.- 14 p.

53. McLachan D.S. Morphology Dependence of the resistivity and Messiness Curves in Two-Phase Superconductors.- Solid State Commun.- 1989.- Vol.72.- P. 925-929.
54. Shimoni N. Voltage Induced Connectivity on a Percolation Cluster / N.Shimoni, D.Azulay, I.Balberg, O.Millo // Phys. Stat. Sol. - 2002. – 230, №1. - P.143-150.
55. Скал А.С. Топология бесконечного кластера в теории протекания и теории прыжковой проводимости / А.С.Скал, Б.И.Шкловский // Физика и техника полупроводников. - 1974. - Том 8., вып. 8. - с. 1586-1592.
56. Pietrowskij W. Wpływ domieszek metaloprzejściowych na strukturę i własności fizyczne ceramiki azotowej / W.Pietrowskij, A.Kondraszew, J.Raabe // Polski biuletyn ceramiczny (Ceramika 41).- 1992.- N3.- S.52-54.
57. Pietrowskij W. Oddziaływanie faz między ziarnowych włożonych sialonach / W.Pietrowskij, G.Olejnik, J.Raabe // Polski biuletyn ceramiczny (ceramika 41). - 1992. - N3.- S.45-50.
58. Петровский В.Я. Влияние состава связующего дисперсной системы на уплотнение и структурообразование композитов на базе силановых смесей / В.В.Скорород, В.Я.Петровский // Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів. - Луцьк, 1997.-С.50-51.
59. Cao W.-B. In-situ Combustion Synthesis of Composite Ceramics / W.-B. Cao, J.-T. Li, K.-X. Chen, Y.-L. Xia and C.-C. Ge. // Key Engineering Materials Vols. – 1999. - 159-160 - P.373-378.
60. С.Мадорский. Термическое разложение органических полимеров (под ред.С.Р.Рафикова) – Москва: Мир, 1967. – 328 с.
61. Петровский В.Я. Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе безкислородной керамики // Скорород В.В., Петровский В.Я. / Порошковая металлургия. – 1998. – № 7/8. – с. 50 – 54.
62. Pietrowskij W. Wpływ węgla i środowiska spiekania na własności elektryczne ceramiki z azotku krzemu / W.Pietrowskij, W.Recko // Szkło i Ceramika.- 1993.- N 1.- S.13-15.
63. Скорород В.В. Особенности микроструктуры проводящих композитов на основе нитридов алюминия и кремния с добавками тугоплавких металлоподобных соединений переходных металлов / В.В.Скорород, В.Я. Петровский, О.И.Гетьман // Polski biuletyn ceramiczny. Ceramika 50 – 1996 – N 12. - p.17-27.

64. Raabe J. Kompozyty z dodatnim współczynnikiem oporności i ich zastosowanie jak opromienników podczerwieni / J. Raabe, V. Petrovsky // Polski biuletyn ceramiczny Ceramika 54. – 1997. – N 16. - S.315-324.
65. Самсонов Г.В. Нитриды // Киев: Наукова Думка.– 1969.– 380 с.
66. Гнесин Г.Г., Петровский В.Я. Бескислородная керамика и ее применение в электротехнике и электронике. / Г.Г. Гнесин, В.Я. Петровский // Труды междунар. Конф. "Керамика для электроники", сборник докладов (Пардубице, ЧССР, 6-8.09.88г.)- Пардубице.- 1988.- часть 1.- С.113-121.
67. Pietrowski W. Ceramika z azotku krszemy.- Prace INME(z.40).- Warszawa, 1993. - 54 p.
68. Викулин В. В. Влияние добавок на механизм синтеза и свойства реакционно-связанного нитрида кремния. // Перспективные материалы. – 2007. - № 5. - С.12-17.
69. Ganesh I. Developement of β -SiAlON based ceramics for radome applications // Processinf and Application of Ceramics. – 2011. – 5 [3]. – P. 113-138.
70. Jack K.H. Phaze assemblages in nitrogen ceramic and their relationship with properties // Proc.Brit.Ceram.Soc.- 1979.- P. 295-305.
71. Yoshiya M. Theoretical study on the chemistry of intergranular glessy film in Si_3N_4 - SiO_2 Ceramics / M. Yoshiya, K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Adachi // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85, Is. 1. – P. 102-112.
72. Thorp I.S. Dielectric properties of some hot-pressed nitrogen ceramics / I.S.Thorp, R.I.Sharif // J. Mater. Sci – 1977.– Vol. 12, № 11.– P. 2274–2280.
73. Петровский В.Я. Взаимодействие расплава смеси оксидов титана, алюминия и кремния с горячепрессованным нитридом кремния / В.Я. Петровский, В.Л. Юпко // Порошковая металургия. - 1993. - № 5. - С.39–44.
74. Косолапова Т.Я. Карбиды // М.: Металлургия. – 1968. – 299 с.
75. Петровский В.Я. Структурные особенности и электрофизические свойства диэлектрических композиционных материалов на основе нитрида кремния. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К., 1983.
76. Lence Z. Design of Si_3N_4 Based Layered Composites for Multifunctional Application / Z.Lence, P.Sajgalik, E.Roncariets // Key Engineering Materials. – 1999. - Vols. 175-176. - P.173-182.

77. Oh Yoon-Suk. Fracture strength and microstructures of Si₃N₄/SiC nanocomposites, fabricated by in-situ process / Yoon-Suk Oh, Chang-Sam Kim, Dae-Soon Lim and Deock-Soo Cheong // Scripta Mater. 44 (2001) 2079-2081.
78. Zhang G.-J. Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites / G.-J. Zhang, Z.-Y. Deng, N. Kondo, J.-F. Yang, T. Ohji // J. Am. Ceram. Soc. -2000. - 83 (9). - S. 2330-2332.
79. D. Sciti Densification and Mechanical Behavior of HfC and HfB₂ Fabricated by Spark Plasma Sintering / D. Sciti, S. Guicciardi, M. Nygren // Journal of the Am. Ceramic Society. -2008. - 91(5). - P.1433-1440.
80. Monteverde F. The Resistance to Oxidation of an HfB₂-SiC composite / F. Monteverde, A. Belosi // J. Am. Ceram. Soc. - 2005. - 25. - P.1025-1031.
81. Здольник С. Н. Изменение электрических характеристик композитов на основе SiALONOB под влиянием температуры горячего прессования / С.Н.Здольник, В.Я.Петровский // Керамика: наука и жизнь. - 2010. - №4 (10). - С.4-17.
82. Cherniakova I. Effect of cooling rate after hot pressing on electrical conductivity of Si₃N₄-ceramics with TiO₂ and TiH₂ additives / I. Cherniakova, S. Zdolnik, V. Petrovsky // Processing and Application of Ceramics. - 2010. - Vol. 4, Is. 2. - P.63-68.
83. Касьяненко А.А. Структура и электрофизические свойства горячепрессованных материалов в системе Si₃N₄-SiC. Ч. 1. Структурообразование и фазовый состав / А.А.Касьяненко, Л.А. Шипилова, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия - 1992. - № 7. - с. 52-57
84. Petrovsky V. Electrical Response on Microstructure Evolution of Multicomponent Ceramic Matrix Materials // J. Mater. Sci. and Eng. - 2010. - Vol. 4, No.2. - P.39-51.
85. **Ohashi M.** Factors affecting mechanical properties of silicon oxynitride ceramics / **M. Ohashi, K. Nakamura, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki** // Ceramics International. - 1997. - Vol. 23, Is. 1. - P. 27-37
86. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник) - 2-е изд. / Г.В.Самсонов, И.М. Винницкий // М., Металлургия. - 1976. - 560 с.
87. Швейкин В.С. Соединения переменного состава и их твердые растворы / Швейкин В.С., Алямовский В.И., Зайнулин Ю.Г., и др.. Свердловск: УНУ АН СССР, 1984. 294с.
88. Шипилова Л.А. Исследование состава, структуры и электрофизических свойств горячепрессованных композиций нитрид кремния -карбид циркония /

- Л.А. Шипилова, Е.И. Гервиц, В.П.Туоров, В.Я. Петровский // В кн.: Горячее прессование (Тезисы докладов 6 Всесоюзной конф. "Горячее прессование в порошковой металлургии"), Новочеркасск, 1985г., с.215-216
89. Гнесин Г.Г. Электрофизические свойства композиции нитрид кремния- карбид циркония / Г.Г. Гнесин, Е.И.Гервиц, Л.А.Шипилова, М.З.Филимонов, В.М.Нестеренко, В.Я. Петровский // В сб.: Тезисы докладов У Всесоюзного семинара "Нитриды: методы получения, свойства и области применения" (г.Юрмала, 14-16 февраля 1984г.), в 2^х томах, т.2,-Рига, Зинатне, 1984, С. 61.
90. Касьяненко А.А.Резистивная композиция Si₃N₄-ZrC Ч. 1.Концентрационная зависимость электропроводности / А.А.Касьяненко, Г.Г.Гнесин, Л.А. Шипилова, Е.И. Гервиц, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия,1990, №4, С. 80-84.
91. Петровский В.Я. Взаимодействие нитрида кремния с карбидами циркония, гафния и гексаборидом лантана при горячем прессовании и порошков / Петровский В.Я., Кондрашев А.И., Верховодов П.А. // Порошковая металлургия.- 1995.- № 3/4.- С.66-70.
92. Петровский В.Я., Касьяненко А.А.Резистивная композиция Si₃N₄-SiC.1. Структурообразование и фазовый состав // Порошковая металлургия. - 1992. - №7. - С.52-57.
93. Шипилова Л.А. Резистивная композиция Si₃N₄-SiC Ч.3. Влияние электромагнитных и тепловых полей на электрофизические свойства / Л.А. Шипилова, А.А. Касьяненко, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия, 1992, №9,с. 95 - 90
94. Кондрашев А.И. Получение порошковых материалов в системе Al₂O₃ (с добавками) - SiC и изучение их электросопротивления / А.И.Кондрашев, В.Я.Петровский // В сб.: "Карбиды и материалы на их основе", Киев, 1995г., С.75-81.
95. Гнесин Г.Г. Влияние условий получения на структурообразование и электропроводность горячепрессованных материалов в системе нитрид-карбид кремния / Г.Г. Гнесин, А.А. Касьяненко, Л. А. Шипилова, Е.И. Гервиц, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. - 1987. - №2. - С.51-54.

96. Шипилова Л.А. Влияние содержания карбида кремния на свойства композита нитрид кремния - карбид кремния / Л.А. Шипилова, В.Я. Петровский, J. Raabe, A. Szymanski // *Polski biuletyn ceramiczny*, 3, ceramika 41. – 1992. - S.103-107.
97. Неметаллические тугоплавкие соединения // Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С., М., Металлургия, 1985, 244 с.
98. Шурин А.К., Дмитриева Г.П. Современное состояние и перспективы развития исследований квазибинарных и квазитройных сплавов железа, кобальта и никеля с карбидами // *Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. Сб научных трудов* – Киев – 1981 – с. 28-38.
99. Петровский В.Я. Шипилова Л.А. Формование компонент градиентного композита методом влажной прокатки / В сб.: “Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів”, Луцьк, 1997, с.51-53
100. Солохненко Е.Н., Петровский В.Я., Проектирование, получение и контроль качества слоистых керамических композитов с экстремальным уровнем свойств, «Керамика: наука и жизнь» № 2(8), 2010
101. ДСТУ Б А.1.1-8-94 Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. Апаратне оформлення Терміни та визначення Видання офіційне Держкоммістобудування України Київ ДСТУ Б А.1.1-8-94 28 с.
102. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н. Скаков Ю.А. Рентгено-фазовый и электронно-оптический анализ. Приложения. - М: Металлургия. - 1970.- 106 с.
103. ДСТУ Б А.1.1-9-94 Метод електронної мікроскопії матеріалів Терміни та визначення Видання офіційне Держкоммістобудування України Київ 22 с.
104. ДСТУ Б А.1.1-10-94 Метод мікроскопічного кількісного аналізу структури матеріалів Терміни та визначення Видання офіційне Держкоммістобудування України Київ 32 с.
105. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977 – 341 с.
106. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел/ М., изд-во Наука, 1964. - 488 с.
107. Справочник по специальным функциям//под ред. М. Абрамовица и И. Стиган/перевод с англ. под ред. В.А. Диткина и Л.Н. Кармазиной//М., Наука, 1979. - 832 с.

108. Кириленко Е.В. Влияние размола и механоактивации порошковых полидисперсных смесей при прокатке на их уплотнение в процессе активированного спекания / Е.В.Кириленко, Л.А. Шипилова, В.Я Петровский // Вісник національного технічного університету „ХПІ”. – Харків, 2004. – № 40. – С.10–16.
109. Кириленко Е.В. Эффективность поглощения микроволнового излучения порошками тугоплавких соединений в зависимости от размера их частиц/ Е.В. Кириленко, А.В. Шпилько, М.В. Солтис, В.Я. Петровский // – “Порошковая металлургия”, 2010 № 5/6. – С. 68–83.
110. Кириленко К.В. Вплив розміру частинок провідного включення на структуроутворення та електричний опір кераміки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ / К.В. Кириленко, І.В. Бродніковська, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Порошковая металлургия. – 2012. – №5–6. – С. 73–83.
111. Кириленко Е.В. Особенности диэлектрических свойств и микроструктуры горячепрессованных композитов на основе нитрида кремния с добавками нитридов переходных металлов/ Е.В. Кириленко, В.Я. Петровський, О.И. Гетьман// «Nowoczesne technologie otrzymania materiałów ceramicznych i metody ich badan». – Warszawa. – 2003. – P.34–39.
112. Kyrylenko K. Influence of transition metal nitride inclusion morphology on dielectric properties of Hot Pressed Si_3N_4 -Based composites / K.Kyrylenko V.Petrovsky, O.Getman // «Scool of Ceramics». – Novi Sad. – 2003. – P.82–83.
113. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких без кисневих сполук (Частина 1) / В.В. Цигода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // Електротехніка і промислова електроніка – 2016 - №5/1(31) – с.51-62.
114. Кириленко Е.В. Зависимость электросопротивления горячепрессованных композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ от их состава/ Е.В. Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2009. – №9/10. – С. 88–99.
115. Бойцов О.Ф. Экспериментальное определение порога протекания композиционных и пористых материалов / О.Ф.Бойцов, Е.В.Кириленко // Ceramika funkcjonalna, nowe materialy i metody badan. – Warszawa, 2001. – V.65. – S.27-34.
116. Чернякова І.В. Мікроструктура та електричні властивості композитів з добавкою HfC і різним матеріалом матриці / І.В. Чернякова, І.В. Зворський,

К.В. Кириленко, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ–2011): II Всеукраїнська конференція молодих вчених, 16–18 листопада 2011 р., Київ: тези доповідей. – К.: Видавництво «Синопсис». – С. 145.

117. Кириленко К.В. Вплив матеріалу матриці на електричні властивості електричних матеріалів / В.А. Курка, К.В. Кириленко, А.В. Лабенський, В.Я. Петровський // «Керамика: наука и жизнь». – 2011. – № 2 (12). – С. 52–62.

118. Шипилова Л.А. Исследование состава, структуры и электрофизических свойств горячепрессованных композиций нитрид кремния -карбид циркония / Л.А. Шипилова, Е.И. Гервиц, В.П.Туров, В.Я. Петровский // В кн.: Горячее прессование (Тезисы докладов 6 Всесоюзной конф. "Горячее прессование в порошковой металлургии"), Новочеркасск, 1985г., с.215-216

119. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев, М.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.

120. Петровский В.Я., Гнесин Г.Г., Кириленко В.М. Диэлектрические характеристики порошков нитрида кремния в диапазоне СВЧ // Порошковая металлургия. – 1980. – № 9. – с. 62 – 71

121. Aliev S.A. The phenomenon of a hysteresis in agfete in phase transition region / S.A. Aliev, Z.S. Gasanov, S.O. Mamedova // Fizika, 2004, vol.X, №4, 25-30.

122. Misiorek H. Hysteresis of thermal conductivity and electrical resistivity of niobium hydrides / H. Misiorek, A. Jeżowski, J. Mucha, N.I. Sorokina // *Solid State Communications, Volume 85, Issue 11, March 1993, Pages 907-910.*

123. Order-disorder transitions: solid state kinetics, thermal analyses, X-ray diffraction and electrical conductivity studies in the Ag₂S₀₄-K₂S₀₄ system / M. Sunitha Kumari, Etalo A . Secco // CAN. J. CHEM. VOL. 63. 1985, s. 324-328.

124. Барбашов В.И. Влияние примесей La₂O₃ на проводимость системы ZrO₂-Sc₂O₃-CeO₂ / В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Е.В. Несова // Физика и техника высоких давлений, 2010, том 20, № 2, с. 74-78.

125. Голубев В.Г. Гистерезис фотонной зоны в фотонном кристалле VO₂ при фазовом переходе полупроводник – металл / В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Боейнк // Физика и техника полупроводников, 2002, том 36, вып. 9, с. 1122 – 1125.

126. Шадрин Е.Б. Проводимость композита опал – VO_2 при фазовом переходе полупроводник – металл / Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский, В.Г. Голубев // Физика и техника полупроводников, 2009, том 43, вып. 1, с. 110 – 112.
127. Rozen John Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films / John Rozen, René Lopez, Richard F. Haglund, and Leonard C. Feldman // *Dep. Applied Physics Letters* 88, 081902-1 - 081902-3, 2006.
128. Qamhieh¹ N. Anomalous DC dark conductivity behaviour in a-Se films / N. Qamhieh¹, J. Willekens, M. Brinza, G. J. Adriaenssens // *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), L.631–L.63.
129. Elliott S. R. *Physics of Amorphous Materials*, 2nd, Harlow: Longman, 1990.
130. Overhof H. *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Silicon* / H. Overhof, P. Thomas // Berlin: Springer, Chapter 7, 1989.
131. Нечаев Г.К. Полупроводниковіе сопротивления в автоматике//Харьков, Гос. изд-во технической литературы, 1962. – 254 с.
132. Zimmermann J. W. Thermal shock resistance of ZrB_2 and ZrB_2 –30% SiC /JamesW. Zimmermann, Greg E. Hilmas, William G. Fahrenholtz // *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008), pp 140–145.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПМ НАН Украины
Академик НАНУ



В.В.Скороход
2007г.

ОРИГИНАЛ 29 ГРУ 2007

УТВЕРЖДАЮ
Исполнительный директор
ООО «Научно-производственное
предприятие «Градиент»
Е.Н.Солохненко
2007 г.



АКТ

Опытно-промышленной проверки и внедрения технологии градиентных цельнокерамических нагревательных элементов для воздушных стерилизаторов

Настоящим актом удостоверяется, что научно-производственным предприятием "Градиент" проведена реконструкция и техническое переоборудование производственного участка, осуществлена опытно-промышленная проверка и внедрение в производство технологии градиентных цельнокерамических нагревательных элементов для воздушного стерилизатора, разработанной при непосредственном участии научного сотрудника отд.45 ИПМ НАН Украины Кириленко Екатерины Всеволодовны.

Внедрение технологического процесса получения градиентных цельнокерамических нагревательных элементов для воздушного стерилизатора осуществлялось под непосредственным авторским надзором Кириленко Е.В. Внедренная и оптимизированная предприятием «НПП «Градиент» технология характеризовалась высокой устойчивостью к воздействию случайных возмущающих параметров.

Оптимизированный процесс получения градиентных цельнокерамических нагревательных элементов для воздушного стерилизатора на переоснащенной и реконструированной базе характеризуется двумя основными преимуществами:

- позволяет получать такие изделия, которые не могут быть изготовлены в рамках традиционной технологии;
- обеспечивает вдвое больший выход годных изделий при тех же сырьевых и энергетических затратах, чем традиционный процесс получения изделий.

В период опытно-промышленной проверки технологического процесса была выпущена пилотная партия градиентных цельнокерамических нагревательных элементов для воздушного стерилизатора размером 8x8x100 мм и 16x4x100 мм (в соответствии с ТУ У 31168317.009-07) в количестве 50 шт каждого типоразмера, и техническая документация (ТИ У 31168317.0109-07; ТУ У 31168317.009-07) на опытную партию изделий в количестве 1000 шт.

Часть продукции каждого из типоразмеров была передана установленным образом в ИПМ НАН Украины, ОКТБ с ОП ИФП НАНУ и Институт прикладной электроники НТУУ «КПИ» для использования по назначению.

Научный сотрудник отдела 45 ИПМ НАН
Украины

 Е.В.Кириленко

Ведущий специалист

 В.В.Янковская

СОГЛАСОВАНО

Директор Института проблем
Материаловедения НАН Украины

Академик НАН Украины В.В.Скорород

« » 2007 г.

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор
«НПП Градиент»

Е.Н.Солохненко

« » 2007 г.

ОРИГІНАЛ 25 ГРУ 2007

Технологическая инструкция

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ЦЕЛЬНОКЕРАМИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ТИ У 31168317.010-07

Срок действия с 01 декабря 2007 г.
до без ограничения

СОГЛАСОВАНО:

Главный технолог отд. 45 ИПМ НАНУ

« » С.Н. Здольник

” ” 2007 г.

Научный сотрудник отдела 45
ИПМ НАНУ« » Е.В.Кириленко

РАЗРАБОТАНО

Ведущий специалист НП «Градиент»

« » В.В. Янковская

” ” 2007 г.



2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА	4
2. ПЕРЕЧЕНЬ ПРИМЕНЯЕМЫХ СЫРЬЯ И МАТЕРИАЛОВ.....	5
3. ПЕРЕЧЕНЬ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИБОРОВ, ОСНАСТКИ И ИНСТРУМЕНТА.....	6
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.....	7
4.1. Приготовление порошковых смесей.....	7
4.2. Приготовление пластификатора.....	11
4.3. Приготовление массы для прокатки керамических листов.....	11
4.4. Приготовление керамических листов.....	12
4.5. Сборка заготовок полуфабрикатов цельнокерамических градиентных функциональных элементов типа ГФЭН.....	21
5. РАСЧЕТНЫЕ НОРМЫ РАСХОДА СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ЭНЕРГОРЕСУРСОВ.....	24
6. НОРМЫ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕЖИМА	25
7. ВОЗМОЖНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ИХ ПРИЧИНЫ И СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ.....	28
8. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ	29
9. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ	30
ПРИЛОЖЕНИЕ 1: ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ, НА КОТОРЫЕ ДАНЫ ССЫЛКИ В ТЕКСТЕ.....	33
ПРИЛОЖЕНИЕ 2: ПОСЛОЙНЫЕ ЧЕРТЕЖИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ КЕРАМИЧЕСКОГО НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА	35
ПРИЛОЖЕНИЕ 3: СХЕМА СБОРКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА	36
ПРИЛОЖЕНИЕ 4: СХЕМА ЗАГРУЗКИ МАТРИЦЫ.....	37
ПРИЛОЖЕНИЕ 5: ЧЕРТЕЖ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОДНОСЛОЙНОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	38
ПРИЛОЖЕНИЕ 6: СХЕМА УЗЛА ПРЕССОВАНИЯ.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ 8: ЧЕРТЕЖ МАТРИЦЫ ДЛЯ ДВУХСЛОЙНОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	41
ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ.....	42

				ТИ У 31168317.010-07		
Изм	Лист	№ докум	Изм	Дата		
Разраб.	Янковская	Исполнитель			Лит	Лист
Пров.	Зидольник	Исполнитель			01	2
Н.контр.						Листов
Утв.						42
ГРАДИЕНТНЫЕ ЦЕЛНОКЕРАМИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ					НПП "Градиент", ООО	
Технологическая инструкция						

СОГЛАСОВАНО
Директор Института проблем
Материаловедения НАН Украины

Академик НАН Украины В.В.Скороход
« » 2007 г.



УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор
«НПП Градиент»

Е.Н.Солохненко
« » 2007 г.



ОРИГІНАЛ 25 ГРУ 2007

**ГРАДИЕНТНЫЕ ЦЕЛЬНОКЕРАМИЧЕСКИЕ
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

ВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
на опытную партию в количестве 1 000 штук
ТУ У 31168317.009-07

Срок действия с 01 декабря 2007 г.
до без ограничения

СОГЛАСОВАНО:

Главный технолог отд. 45 ИПМ НАНУ

С.Н. Здольник

” ” 2007 г.

Научный сотрудник отдела 45
ИПМ НАНУ

Е.В.Кириленко

РАЗРАБОТАНО:

Ведущий специалист НПП «Градиент»

В.В. Янковская

” ” 2007 г.



2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ 3

2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ..... 6

3. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ..... 9

4. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ..... 10

5. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ..... 12

6. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ..... 12

ПРИЛОЖЕНИЕ А: ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ 13

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ..... 16

				ТУ У 31168317.009-07		
Изм	Лист	№ докум	Дата			
Разраб.	Янковская	31168317.009-07		ГРАДИЕНТНЫЕ ЦЕЛЬНОКЕРАМИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ Временные технические условия на		
Пров.	Здольник	31168317.009-07				
Н.контр.						
Утв.						
				Лит	Лист	Листов
				01	2	16
				НПП "Градиент", ООО		

Настоящие технические условия распространяются на слоисто-градиентные цельнокерамические нагревательные элементы (далее - градиентные нагреватели), изготовленные из керамики высокой нагревостойкости, преимущественно безкислородной, представляющие собой функциональное изделие, содержащее в теле из электрического изолятора высокой нагревостойкости резистивные активную зону, в которой происходит преобразование электрической энергии в тепловую, зону токоподвода и зону контакта и предназначенные для комплектации промышленных и бытовых электроприборов, осуществляющих нагрев твердых, жидких или газовых сред путем теплопередачи, естественной конвекции, конвекции с принудительной циркуляцией обогреваемой среды или излучения. Режим работы градиентных нагревателей - продолжительный. Градиентные нагреватели эксплуатируют при температуре от минус 273°С до плюс 2050 °С.

Пример записи обозначения градиентного (Г) цельнокерамического (ЦК) нагревательного (Н) элемента (Э) шириной 8 мм, толщиной 6,5 мм, длиной 100 мм, мощностью 180 Вт, реализуемой при рабочем напряжении 110 В при которой в условиях естественной конвекции обогреваемой газовой среды (ЕК) реализуется температура поверхности градиентного нагревателя 850 ± 25 °С при заказе и упоминании в документации другой продукции:

Градиентный нагреватель ГЦКНЭ 8/6,5-100-(180/110 ЕК 850), ТУ У 31168317.009-07

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Градиентные нагреватели должны соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по ТИ У 31168317.010-07.

1.2 Размеры градиентных нагревателей должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 1.1.

1.3 На градиентных нагревателях не должно быть сколов, трещин, расслоений и механических повреждений.

1.4 Электрические характеристики.

Инв.№ подл.	Под. и дата	Взам.инв.№	Инв.№ дубл.	Под. и дата	2	Лист

ГОСТ 12.2.007.0-75, ГОСТ 12.2.007.2-75, ГОСТ 12.2.007.6-93, ГОСТ 12.2.007.7-83, ГОСТ 12.2.007.9-93, а также технической документации на конкретный вид оборудования.

2.5.3 Расстановка оборудования должна обеспечивать удобство обслуживания, профилактики, ремонта и чистки.

2.5.4 Все технологическое оборудование должно быть заземлено в соответствии с требованиями ПУЭ.

2.5.5 Оборудование на участках должно быть оснащено защитными экранами, блокировкой, ограничителями, концевыми выключателями на оборудовании. Индуктор высокочастотной установки должен быть экранирован. При работе необходимо пользоваться инструкцией по ТБ для конкретного оборудования.

2.6 Электробезопасность оборудования должна соответствовать ГОСТ 12.1.019-79.

2.7 При работе с электрооборудованием необходимо соблюдать правила эксплуатации электроустановок потребителей по ГОСТ 27487-87, ГОСТ 22789-94, СНиП 3.05.06-85.

2.8 При работе с легко воспламеняющимися жидкостями (ацетон, спирт) необходимо строго соблюдать правила пожарном безопасности. На рабочих местах ЛВЖ должны храниться в закрытой таре из несгораемых материалов в количестве суточной потребности. Хранение порошков, смесей, шихты допускается только в плотно закрытых коробках из нержавеющей стали или закрытых стеклянных емкостях.

2.9 Исходный порошок необходимо хранить в стеклянных банках или полиэтиленовых мешках плотно-закрывающимися. На каждой банке или мешке должно быть точное наименование порошка.

2.10 При выполнении всех операций в помещении должно находиться не менее 2-х человек.

2.11 Контроль требований пп. 2.3-2.4; 2.4.3; 2.4.8; 2.5.- 2.8. должен осуществляться службой охраны труда предприятия-изготовителя в соответствии с инструкциями, утвержденными в установленном порядке.

2.12 Контроль требований пп. 2.4.4.-2.7.7. производят по методикам, утвержденным Минздравом.

Инв.№ подл.	Под. и дата	Взам.инв.№	Инв.№ дубл.	Под. и дата	2	Лист

3. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

3.1 Приемку Градиентных нагревателей производит орган контроля предприятия-изготовителя в соответствии с требованиями настоящих технологических условий.

3.2 Градиентные нагреватели должны поставляться на приемку партиями. Партия состоит из градиентных нагревателей одного типоразмера, изготовленных из одной и той же партии исходных веществ. Количество градиентных нагревателей в партии должно быть не более одной тысячи, оформленные одним документом о качестве.

3.3 Объем и последовательность приемо-сдаточных и периодических испытаний приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Контролируемые параметры Градиентных нагревателей	Номер пункта		Вид испытаний	
	технических требований	методов испытаний	ПСИ*	ПИ
1. Размеры	1.2	4.1	+	+
2. Внешний вид	1.3	4.2	+	+
3. Рабочее напряжение	1.4.1	4.3	+	+
4. Номинальная мощность*	1.4.2	4.4	+	+
5. Сопротивление электрической изоляции	1.4.3	4.5-4.7	+	+
6. Маркировка	1.5	4.8	+	+
7. Упаковка	1.6	4.9	+	+
* Соответствие величины температуры поверхности при номинальной мощности для данного типоразмера в указанных условиях теплопередачи обеспечивается технологией изготовления градиентных нагревателей.				

3.3.1 Отбор градиентных нагревателей производят методом наибольшей объективности по ГОСТ 18321-73.

Инв.№ подл.	Под. и дата	Взам.инв.№	Инв.№ дубл.	Под. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	2	Лист

**ПРИЛОЖЕНИЕ А: ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНЫЕ
ДОКУМЕНТЫ
(Справочное)**

№ п/п	Номер нормативно-го документа	Наименование нормативного документа
1	2	3
1	ГОСТ 10354-82	Пленка полиэтиленовая. Технические условия
2	ГОСТ 17308-88	Шпагаты. Технические условия
3	ГОСТ 8273-75	Бумага оберточная. Технические условия.
4	ГОСТ 5679-91	Вата хлопчатобумажная одежная и мебельная. Технические условия
5	ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов
6	ГОСТ 12.004-90	ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
7	ГОСТ 3-88	Перчатки хирургические резиновые. Технические условия
8	ГОСТ 12.4.131-83	Халаты женские. Технические условия
9	ГОСТ 12.4.132-83	Халаты мужские. Технические условия
10	ГОСТ 27574-87	Название Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
11	ГОСТ 27575-87	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
12	ГОСТ 27570.0-87	Безопасность бытовых и аналогичных электрических приборов. Общие требования и методы испытаний.
13	ГОСТ 12.4.028-76	ССБТ. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические условия
14	ГОСТ 12.4.010-75	ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия.
15	СниП 2.09.02-85	Производственные здания
16	СниП 2.04.05-91	Отопление, вентиляция и кондиционирование
17	ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
18	ГОСТ 2.1.007-76	ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
19	ГОСТ 12.4.021-75	ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования
20	ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
21	ГОСТ 12.3.002-75	ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности

Инв.№ подл.	Под. и дата
Взам.инв.№	Под. и дата
Инв.№ дубл.	Под. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	2	Лист
------	------	----------	-------	------	---	------

Національна академія наук України
ІНСТИТУТ
ВІДНОВЛЮВАНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ



National Academy of Sciences of
Ukrainian
INSTITUTE
OF RENEWABLE ENERGY

02094, м. Київ, вул. Гната Хоткевича,
20А
Тел./факс +38-044-206-28-09
mail: renewable@ukr.net

Gnata Hotkevicha 20A,
02094, Kyiv-94, Ukraine
Phone/fax: +38-044-206-28-09
e-mail: renewable@ukr.net

17.02.2017 № 260/42

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор Інституту відновлюваної
енергетики НАН України,
д.т.н., чл. кор. НАН України
Кудря С.О.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Кириленко
Катерина Всеволодівни, що представлена на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Даним актом засвідчується, що у відділі комплексних енергосистем №1 Інституту відновлюваної енергетики НАН України результати дисертаційної роботи Кириленко К.В. «Резистивні композиційні матеріали з багатокомпонентним перколяційним кластером для нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею» були використані при виконанні НДР в рамках теми «Дослідити енергетичні процеси в комплексних системах енергопостачання на основі відновлюваних джерел енергії різних видів з урахуванням систем акумулювання електричної та теплової енергії», шифр «Комплекс-2», що виконується за постановою бюро ВФТПЕ НАН України №20 § 95-а, п.1 від 25.12.12 р.

Опис впровадженої продукції: суцільнокерамічні нагрівальні елементи з багатокомпонентним резистивним шаром, склад якого формувався *in situ* в процесі гарячого пресування та рекомендації з їх використання для високотемпературних електротеплових акумуляторів відновлюваної енергії.


Застосування теплових акумуляторів дозволяє підвищити ефективність використання відновлюваних джерел енергії та забезпечити більш рівномірне енергоспоживання. Використання суцільнокерамічних нагрівальних елементів за

рахунок швидкого досягнення підвищеної температури нагрівача та високої теплопровідності його ізоляції дозволило збільшити швидкість розігрівання теплоакumuлюючого матеріалу у порівнянні з нагрівальними елементами інших типів при тій самій потужності, що споживається.

Таким чином, позитивні результати випробування суцільнокерамічних нагрівальних елементів свідчать про їх перспективність для використання в електротеплових акумуляторах ВДЕ з швидкозмінним режимом генерування енергії, наприклад, для сонячних фотоелементів з комплексним навантаженням.

Зав. відділом комплексних енергосистем №1

ІВЕ НАН України, д.т.н.



Кузнєцов М.П.

1. Програма для обчислення тепловіддачі конвекцією, випромінюванням та сумарної тепловіддачі нагрівальних елементів в залежності від температури.

alfraschet.m

```
function [alfr,alfizr,alfsum] = alfraschet(tpov,hopr)
global scher sig
%Програма обчислює значення і виводить графіки наступних величин:
% - добутку критеріїв Прандтля і Грасгофа,
% - коефіцієнта тепловіддачі конвекцією,
% - коефіцієнта тепловіддачі випромінюванням,
% - суммарного коефіцієнта тепловіддачі
% в залежності від температури і визначального розміру,
% а також коефіцієнтів тепловіддачі конвекцією і випромінюванням від температури
%Завдання вихідних даних
g=9.82; %Прискорення вільного падіння
disp('По умовчаним температура окружающей среды в расчетном режиме 20 C')
t0=input('По умовчаним - Enter или введите новое значение температуры окружающей среды до 40 C ');
if isempty(t0); t0 = 20.; end %Присвоєння температури навколишнього середовища по умовчанням
x=[20:10:100 120:20:200 250 300:100:1000];%t - середня температура для розрахунку характеристик повітря
nt=length(x);%Довжина масива температур
tst=2.*x-t0;%Температура поверхні
h=[0.008 0.009 0.01 0.015 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.07 0.08 0.1];
hob=(h.^3);%Для критерію Грасгофа
nh=length(h);%Довжина масива розмірів
% Апроксимація температурних залежностей критерію Прандтля, в'язкості і теплопровідності повітря
Pr=fPr(x);
nu=fnu(x);
lam=flam(x);
% Обчислення постійної складової критерію Грасгофа и добутку критеріїв Грасгофа і Прандтля
beta=1./(x+273);% %температурний коефіцієнт розширення
Gr0=g.*beta./nu.^2;%температурно и розмірно незалежний в явному вигляді множник критерія Грасгофа
Gr0Pr=Gr0.*Pr;%температурно и розмірно незалежний в явному вигляді множник добутку критеріїв Грасгофа і Прандтля
% Обчислення критерію Грасгофа
for i=1:nh
    for k=1:nt
        Grht(i,k)=Gr0(k)*hob(i)*(tst(k)-t0);%критерій Грасгофа
    end
end
% Обчислення добутку критеріїв Грасгофа і Прандтля
for i=1:nh
    for k=1:nt
        GrPrht(i,k)=Grht(i,k).*Pr(k) ;%добуток критеріїв Грасгофа і Прандтля
    end
end
%Обчислення критерію Нуссельта і коефіцієнта тепловіддачі конвекцією подіапазонно
но
```



```

for i=1:nh
for k=1:nt
if GrPrht(i,k)>1e-3 && GrPrht(i,k)<5e2
Nu0(i,k)=1.18*GrPrht(i,k).^(0.125);%Критерій Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lam(k)/h(i); %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
if GrPrht(i,k)>5e2 && GrPrht(i,k)<2e7
Nu0(i,k)=0.54*GrPrht(i,k).^(1/4); %Критерій Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lam(k)/h(i); %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
if GrPrht(i,k)>2e7
Nu0(i,k)=0.135*GrPrht(i,k).^(1/3); %Критерій Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lam(k); %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
end
end
% Обчислення коефіцієнта тепловіддачі випромінюванням
tos=t0+273;%Перерахунок температури навколишнього середовища в абсолютну
traz=tst-t0; %різниця температур поверхні і навколишнього середовища
tstr=tst+273;%Абсолютна температура
sig=5.67e-8;%Стала Стефана-Больцмана
scherr=0:0.1:1%Ступінь чорноти для графіка
for i=1:length(scherr)
alfizr(i,:)=sig*scherr(i).*((tstr).^4-(tos).^4)./traz;%Приведення потужності випромінювання до коефіцієнта тепловіддачі
end
% Обчислення коефіцієнтів тепловіддачі випромінюванням и сумарного для вибраного ступеня чорноти
disp('По умовчанию степень чорноты в расчетном режиме 0.64')
scher=input('По умовчанию - Enter или введите новое значение степени чорноты ');
if isempty(scher);scher=0.64; end %Присвоєння ступеня чорноти по умовчанням
alfiz=sig.*scher.*((tstr).^4-(tos).^4)./traz;%Коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням
for i=1:nh
alfsum(i,:)=alfr(i,:)+alfiz;%Сумарний коефіцієнт тепловіддачі
end
alfsum %Сумарний коефіцієнт тепловіддачі
%Побудова графіків
figure
surf(tst,h,GrPrht);grid on;
title('Произведение критериев Прандтля и Грасгофа')
xlabel('Температура по Цельсию')
ylabel('Определяющий размер, м')
zlabel('Произведение критериев Прандтля и Грасгофа')
figure
surf(tst,h,alfr);grid on;
title('Коефициент теплоотдачи конвекцией')
xlabel('Температура по Цельсию')
ylabel('Определяющий размер, м')
zlabel('Коефициент теплоотдачи конвекцией, Вт/м2/К')
figure
surf(tst,scherr,alfizr);grid on;
title('Коефициент теплоотдачи излучением')
xlabel('Температура по Цельсию')
ylabel('Степень чорноты')
zlabel('Коефициент теплоотдачи излучением, Вт/м2/К')
figure
surf(tst,h,alfsum);grid on;
title('Суммарный коэффициент теплоотдачи')
xlabel('Температура по Цельсию')
ylabel('Определяющий размер, м')
zlabel('Суммарный коэффициент теплоотдачи, Вт/м2/К')

```

```

figure
for i=1:nh-1
hold on
plot(tst,alfr(i,:))
end
for i=1:length(scherr)
hold on
plot(tst,alfizr(i,:),'-r')
end
grid on
title('Коэффициенты теплоотдачи конвекцией и излучением')
ylabel('Коэффициенты теплоотдачи, Вт/м2/К')
xlabel('Температура по Цельсию')
for i=1:nh-1
hold on
plot(tst,alfsum(i,:),'-g')
end

function [Pr]=fPr(x)
Pr = - 3.1e-010*x.^3 + 5.7e-007*x.^2 - 0.00025*x + 0.71'; %Критерий Прандтля
function [nu]=fnu(x)
nu = 1e-4*(- 1.5e-010*x.^3 + 8.8e-007*x.^2 + 0.00091*x + 0.13); %Вязкость кинематическая воздуха
function [lam]=flam(x)
lam = 1.5e-011*x.^3 - 4.2e-008*x.^2 + 8.4e-005*x + 0.024; %Теплопроводность

```

2. Комплекс програм для розрахунку розподілу температури в керамічних нагрівальних елементах в залежності від їх геометричних розмірів і теплофізичних параметрів.

ischraspred.m

```

function [p0,a,at,lam,l,li,lami,x,n] = ischraspred(w)
% Програма задання вхідних даних для розрахунку розподілу температури в резистивних керамічних матеріалах і нагрівачах')

disp(' Ідентифікатори змінних :')
disp(' p0 - підведена питома потужність. По умовчанням p0 = 1e7')
disp(' l - лінійний розмір резистивного шару. По умовчанням значення l=5e-3')
disp(' lam - теплопровідність резистивного композита. По умовчанням lam=10')
disp(' a - температурний коефіцієнт питомого опору композита. По умовчанням a = 1e-3')
disp(' li - товщина ізоляційного шару. По умовчанням значення li=2e-3')
disp(' lami - теплопровідність ізоляційного матеріалу. По умовчанням значення lami=15')
disp(' at - коефіцієнт тепловіддачі у навколишнє середовище. По умовчанням at=18')
disp(' n - кількість інтервалів для розрахунків. По умовчанням значення n=50')

p0=1.0e7; %підведена питома потужність
lam=10; % lam - теплопровідність резистивного композита
lami=15; %теплопровідність ізоляційного матеріалу
a=1e-3; %температурний коефіцієнт питомого опору композита
at=18; %коефіцієнт тепловіддачі у навколишнє середовище
l=5e-3; %лінійний розмір резистивного шару
li=1e-3; %товщина ізоляційного шару
n=50; %кількість інтервалів для розрахунків
x=0:l/n:l;
if w==1
return
end
pr=input('Розрахунок за умовчанням - enter, ввести нові дані - будь-яка цифра '), pr;
if isempty(pr)

```

```

    disp('Розрахунок по умовчанняю')
    return
end
disp('Введіть ідентифікатори величин для зміни їх значень у вигляді ' )
S={ 'n1' 'n2' '...' }
S=input('у фігурних дужках S = '),S
for k=1:length(S)
    dan= char(S(k))
    switch lower(dan)
        case {'p0'}
            p0=input('Введіть нове значення p0 = '),p0;
            if isempty(p0)
                return
            end
        case 'lam'
            lam=input('Введіть нове значення теплопровідності резистивного композита'),lam;
            if isempty(lam)
                return
            end
        case 'a'
            a=input('Введіть нове значення a = '),a;
            if isempty(a)
                return
            end
        case 'at'
            at=input('Введіть нове значення at = '),at;
            if isempty(at)
                return
            end
        case 'l'
            l=input('Введіть нове значення l = '),l;
            x=0:l/50:l;
            if isempty(l)
                return
            end
        case 'li'
            li=input('Введіть нове значення li = '),li;
            if isempty(li)
                return
            end
        case 'lami'
            lami=input('Введіть нове значення lami = '),lami;
            if isempty(lami)
                return
            end
        case 'x'
            n=input('Введіть нове значення x = '),n;
            x=0:l/n:l;
            if isempty(n)
                return
            end
        otherwise
            disp('Розрахунок по умовчанняю')
    end
end

```

raschetnagrev.m

```

function raschetnagrev(tpov,hopr,t0)
global q0 a
[tpov,hopr,t0,cher,razm,razmnagr]=DanIschod; %Розрахункова температура поверхні нагрівача,

```

```

g=9.82; %Прискорення вільного падіння
x=(tpov+t0)/2;%Розрахункова температура для критеріїв Грасгофа і Прандтля
traz=tpov-t0; %Різниця температур поверхні і зовнішнього середовища
Pr=fPr(x);
nu=fnu(x);
lam=flam(x);
beta=1/(x+273);% %температурний коефіцієнт розширення
hob=(hopr^3);
GrPr=g.*beta/nu^2*hob*traz*Pr;%добуток критеріїв Грасгофа и Прандтля

%Обчислення коефіцієнта тепловіддачі
if GrPr>1e-3 && GrPr<5e2
alfr=1.18*GrPr^(0.125)*lam/hopr; %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
if GrPr>5e2 && GrPr<2e7
alfr=0.54*GrPr^(1/4)*lam/hopr; %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
if GrPr>2e7
alfr=0.135*GrPr^(1/3)*lam %Коефіцієнт тепловіддачі конвекцією
end
sig=5.67e-8;%Постоянная Стефана-Больцмана
alfiz=cher*sig*((tpov+273).^4-(t0+273).^4)./traz;%Коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням

disp('Конвективний коефіцієнт тепловіддачі дорівнює ');alfr
disp('Коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням дорівнює ');alfiz
disp('Сумарний коефіцієнт тепловіддачі дорівнює ');alfsum=alfr+alfiz
disp('Ефективність конвективної тепловіддачі дорівнює ');doliaconvTO=alfr/alfsum
doliaconvTO=(alfsum-alfiz)/alfsum
disp('Ефективність тепловіддачі випромінюванням дорівнює ');doliaizluchTO=alfiz/alfsum
doliaizluchTO=1-doliaconvTO
disp('Питома потужність теплового потоку дорівнює ');pp=alfsum*traz;
disp('Необхідна потужність нагрівача дорівнює '); P=pp*(razmnagr(1)*(razmnagr(2)+razmnagr(3)))^2
V=prod(razmnagr); %Обчислення об'єму тіла накаливання
disp('Питома об'ємна потужність нагрівача дорівнює ');q0=P/V
disp('По умовчанняю напруга живлення нагрівача в розрахунковому режимі 220 В')
U=input('По умовчанняю - Enter або введіть нове значення напруги ');
if isempty(U); U = 220.; end %Присвоєння значення напруги по умовчанняю
disp('Розрахункова напруга прийнята равною '); U

disp('Розрахунковий опір нагрівача в Ом дорівнює '); RN=U^2/P
disp('Розрахунковий питомий опір тіла накаливання нагрівача в Ом.м дорівнює ');
rotn=RN*V/razm(1)^2
lamiz = 10;
hr=lamiz/alfsum

function [Pr]=fPr(x)
Pr = - 3.1e-010*x.^3 + 5.7e-007*x.^2 - 0.00025*x + 0.71'; %Критерій Прандтля
function [nu]=fnu(x)
nu = 1e-4*(- 1.5e-010*x.^3 + 8.8e-007*x.^2 + 0.00091*x + 0.13); %В'язкість кінематична
function [lam]=flam(x)
lam = 1.5e-011*x.^3 - 4.2e-008*x.^2 + 8.4e-005*x + 0.024; %Теплопровідність

alfnagr.m
unction [alfr,alfizr] = alfnagr(tpov,hopr)
global cher sig
x=[20:10:100 120:20:200 250 300:100:1000]; %t - середня температура для расчета характеристик
воздуха
ng=length(x);
g=9.82; %Ускорение свободного падения

```

```

t0=20; %Температура окружающей среды
      % Формулы, аппроксимирующие температурные зависимости критерия Прандтля, вязкости
и теплопроводности воздуха
Pr=fPr(x);
nu=fnu(x);
lam=flam(x);
beta=1./(x+273);% %температурный коэффициент расширения
Gr0=g.*beta./nu.^2;%температурно и размерно независимый в явном виде сомножитель критерия
Грасгофа
h=[0.001 0.002 0.003 0.004 0.005 0.006 0.007 0.008 0.009 0.01 0.015 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.07
0.08 0.1];
Gr0Pr=Gr0.*Pr;%температурно и размерно независимый в явном виде сомножитель произведения
критериев Грасгофа и Прандтля
t=x(2:ng);%расчетная температура поверхности нагревателя
nt=length(t);
tst=2.*t-t0;
hob=(h.^3)';
gob=(g.^3)';
nh=length(h);
gn=length(g);
lamr=lam(2:ng);
Gr0r=Gr0(2:ng);
Prpr=Pr(2:ng);
ngr=length(Gr0r);
for i=1:length(h)
    for k=1:ngr
        Grht(i,k)=Gr0r(k)*hob(i)*(tst(k)-t0);%критерий Грасгофа
    end
    for k=1:ngr
        GrPrht(i,k)=Grht(i,k).*Prpr(k);%произведение критериев Грасгофа и Прандтля
    end
end
      %Вычисление критерия Нуссельта и коэффициента теплоотдачи поддиапазонно
for i=1:nh
for k=1:ngr
if GrPrht(i,k)>1e-3 && GrPrht(i,k)<5e2
Nu0(i,k)=1.18*GrPrht(i,k).^(0.125);%Критерий Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lamr(k)/h(i); %Коэффициент теплоотдачи
end
if GrPrht(i,k)>5e2 && GrPrht(i,k)<2e7
Nu0(i,k)=0.54*GrPrht(i,k).^(1/4); %Критерий Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lamr(k)/h(i); %Коэффициент теплоотдачи конвекцией
end
if GrPrht(i,k)>2e7
Nu0(i,k)=0.135*GrPrht(i,k).^(1/3); %Критерий Нуссельта
alfr(i,k)=Nu0(i,k)*lamr(k); %Коэффициент теплоотдачи
end
end
end
end

tos=t0+273;%Пересчет температуры окружающей среды в абсолютную
traz=tst-t0 ; %Разность температур поверхности и окружающей среды
sig=5.67e-8;%Постоянная Стефана-Больцмана
cherr=0:0.1:1;% Вектор степеней черноты
for i=1:length(cherr)
alfizr(i,:)=sig*cherr(i).*((tst+273).^4-(tos).^4)./traz;%Коэффициент теплоотдачи излучением
end

function [Pr]=fPr(x)
    Pr = - 3.1e-010*x.^3 + 5.7e-007*x.^2 - 0.00025*x + 0.71'; %Критерий Прандтля
function [nu]=fnu(x)

```

```

nu = 1e-4*(- 1.5e-010*x.^3 + 8.8e-007*x.^2 + 0.00091*x + 0.13); %Вязкость кинематическая
function [lam]=flam(x)
lam = 1.5e-011*x.^3 - 4.2e-008*x.^2 + 8.4e-005*x + 0.024; %Теплопроводность

```

alfint.m

```

function [alfinterpsum]=alfint(tpov,hopr,t0,cher)
global sig%cher
%Программа предназначена для интерполирования коэффициента конвективной теплоотдачи
%по температуре поверхности нагревателя и определяющему (вертикальному) размеру при t0=20 C

disp('По умолчанию расчетная температура (средняя арифметическая стенки и среды) критериев
подобия равна 500 C')
tpov=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение расчетной температуры ');
if isempty(tpov); tpov = 500.; end %Присвоение температуры по умолчанию
disp('Расчетная температура принята равной '); tpov

disp('По умолчанию определяющий размер нагревателя в расчетном режиме 5e-3')
hopr=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение определяющего размера ');
if isempty(hopr); hopr = 5e-3;end %Присвоение определяющего размера по умолчанию
disp('Определяющий размер принят равным '); hopr

disp('По умолчанию температура окружающей среды в расчетном режиме 20 C')
t0=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение температуры окружающей среды ');
if isempty(t0); t0 = 20.; end %Присвоение температуры по умолчанию
disp('Расчетная температура окружающей среды принята равной '); t0

disp('По умолчанию степень черноты излучающей поверхности принята равной 0.64')
cher=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение степени черноты излучающей пове-
рхности ');
if isempty(cher); cher = 0.64; end %Присвоение степени черноты по умолчанию
disp('Степень черноты излучающей поверхности принята равной '); cher

if isempty(t0); t0 = 20.; end %Присвоение температуры окружающей среды по умолчанию
t=[40 60 80 100 120 140 160 180 220 260 300 340 380 480 580 780 980 1180 1380 1580 1780 1980]
h=[0.001 0.002 0.003 0.004 0.005 0.006 0.007 0.008 0.009 0.01 0.015 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.07
0.08 0.1]
scherr=0:0.1:1;
[alfr,alfizr] =alfnagr(tpov,hopr)
alfinterpconv=interp2(t,h,alfr,tpov,hopr)
alfinterpizlu=interp2(t,scherr,alfizr,tpov,cher)
alfinterpsum=alfinterpconv+alfinterpizlu

```

convcoef.m

```

function [ats, pl, pconv]=convcoef(pp, tpov,tos)
global cher sig
%Программа предназначена для разложения теплоотдачи нагревателя на конвективную
%i лучевую и определения КТО конвекцией при заданных значениях удельной мощности
%i и средней температуры поверхности нагревателя

%Исходные данные
tpov=100:100:1000;
tos=20;
sig=5.67e-8;%Постоянная Стефана-Больцмана
cher=0.6;%Коэффициенты черноты: * 0.8*
traz=tpov-tos;
alfsum=pp./traz
tk=(tpov+tos).*((tpov+273).^2+(tos+273).^2);

```

```

pl=cher.*sig.*((tpov+273).^4-(tos+273).^4)
alfluch=cher.*sig.*tk
pconv=pp-pl
ats=pconv./traz
coconv=alfsum-alfluch
dconv=pconv./pp
dluch=pl./pp

```

reshnagr.m

```

function reshnagr
global cher sig
syms y q0 a lamtn tna C2 tm hkon yp
disp('Программа предназначена для расчета распределения температуры (в градусах С) и')
disp('термомеханических напряжений в цельнокерамических нагревателях')
disp('По умолчанию размеры тела накала: длина, ширина и толщина [0.58e-1 1.8e-3 0.58e-3]')
disp('Для расчета с этими размерами нажмите Enter.')
razm=input('Для ввода новых задайте в [ ] через пробел размеры тела накала:длину, ширину и то-
льщину в м ');%1e-3;disp
if isempty(razm); razm = [0.58e-1 1.8e-3 0.58e-3]; end %Присвоение размеров по умолчанию
disp('По умолчанию размеры горячей зоны нагревателя: длина, ширина и толщина [0.66e-1 9e-3
6e-3]')
disp('Для расчета с этими размерами нажмите Enter.')
razmnagr=input('Для ввода новых задайте в [ ] через пробел размеры излучающей поверхнос-
ти:длину, ширину и толщину в м ');%1e-3;disp
if isempty(razmnagr); razmnagr = [0.66e-1 9e-3 6e-3]; end %Присвоение размеров по умолчанию
disp('По умолчанию мощность нагревателя в расчетном режиме 100 Вт')
P=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение мощности нагревателя в Вт ');
if isempty(P); P = 100.; end %Присвоение мощности по умолчанию
V=prod(razm); %Вычисление объема тела накала
q0=P/V; %Вычисление удельной объемной мощности
hopr=razm(2);
disp('По умолчанию температура поверхности нагревателя в расчетном режиме 500 С')
tpov=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение температуры поверхности ');
if isempty(tpov); tpov = 500.; end %Присвоение температуры по умолчанию
[alfinterpsum]=alfint
x=[20:10:100 120:20:200 250 300:100:1000];%t - средняя температура для расчета характеристик
воздуха
ng=length(x);
t=x(2:ng);%расчетная температура поверхности нагревателя
t0=20; %Температура окружающей среды
tst=2.*t-t0
traz=tpov-t0; %разность температур поверхности и окружающей среды
sig=5.67e-8;%Постоянная Стефана-Больцмана
S=P/(alfinterpsum*traz);%*razm(1)*razm(2); %Вычисление площади теплоотводящей поверхности;
pp=P/S; %Вычисление теплового потока (удельной поверхностной мощности)
[ats, pl, pconv]=convcoef(pp, tpov, t0)%Расчет КТО конвекцией
efconv=pconv/pp;
efizl=pl/pp;
tiz = (razmnagr(3)-razm(3))/2;
disp('По умолчанию теплопроводность изоляции равна 25 Вт/мК')
lamiz=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение теплопроводность изоляции ');
if isempty(lamiz); lamiz = 25; end %Присвоение значения теплопроводности изоляции по умолчанию
dtiz=pp*tiz/lamiz; %Перепад температур на изоляции
tna=tpov+dtiz; %Температура поверхности тела накала
disp('По умолчанию теплопроводность тела накала равна 15 Вт/мК')
lamtn=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение теплопроводности тела накала ');
if isempty(lamtn); lamtn = 15; end %Присвоение значения теплопроводности тела накала по умолча-
нию

```



```

disp('По умолчанию температурный коэффициент удельного сопротивления тела накала равен
1.5e-3 1/K')
a=input('По умолчанию - Enter или введите новое значение ТКУС тела накала ');
if isempty(a); a = 1e-4; end %Присвоение значения ТКУС тела накала по умолчанию
tna=tpov;
hkon=razm(2)/2;
n=20;

%Расчет по частным решениям дифференциальных уравнений (производная в нуле
%0 и температура на границе тела накала и изоляционного слоя tna)
hc=0:hkon/n:hkon;
gam=sqrt(q0*a/lamiz);
ttpm=(tna-1/a)*cosh(gam*hc)/cosh(gam*hkon)+1/a%красный
ttp=(tna+1/a)*cos(gam*hc)/cos(gam*hkon)-1/a;%сиреневый
ttp0=-1/2*q0/lamtn*hc.^2+1/2*(2*tna*lamtn+q0*hkon^2)/lamtn;%зеленый
hci=hkon:(tiz-hkon)/n:tiz+hkon;
tiz=tna-pp*(hci-hkon)/lamiz;%черный
figure
plot(hc,ttp,'-+m',hc,ttpm,'-r',hc,ttp0,'-og',hci,tiz,'-k')
grid on
disp('коэффициент теплоотдачи по исходным данным')
a=(P/(razm(1)*(razm(2)+razm(3))^2)-cher*sig*(tpov^4-t0^4))/traz
disp('коэффициент теплоотдачи расчётный')
alfinterpsum
disp('эффективная длина горячей зоны')
l=S/2/(razm(2)+razm(3))
disp('Удельная объемная мощность')
q0
disp('доля конвекции и излучения')
efconv
efizl

```

raspred.m

```

function raspred
%Програма raspred розраховує розподіл температури в резистивному матеріалі без або з ізоляцією
при живленні від джерела струму, коли  $P=j^2 \cdot (r_0 \cdot (1+a \cdot t))$  при металічному характері опору або
 $P=j^2 \cdot (r_0 \cdot (1-a \cdot t))$  при напівпровідниковому характері опору з малою енергією активації

clear
disp(' ')
disp('Розрахунок розподілу температури для джерела струму при  $P=j^2 \cdot (r_0 \cdot (1+a \cdot t))$ ')
disp(' ')
%Введення значень характеристик матеріалу і режиму
[p0,a,at,lam,l,li,lami,x]=ischraspred(1)
%Формування координат ізоляції
z=[l l+li];
disp(' Перерахунок коефіцієнта тепловіддачі з врахуванням ізоляції ')
ati=lami*at/(lami+li*at)
%Сталі для даних умов коефіцієнти
A=sqrt(p0*a/lam)
b=at/lam/A/tan(A*l)
%Перевірка наявності розв'язку
if b<=1
disp('Перевищення енергоємності матеріала і конструкції ')
return
end
%Обчислення безрозмірної температури поверхні
yl=b/(b-1);
disp('Поверхнева температура')
tl=(yl-1)/a

```



```

%Максимальна безрозмірна температура в центрі
ym=yi/cos(A*I);
disp('Температура в центрі')
tm=(ym-1)/a
%Перепад температур
dtrm=(ym-yi)/a
%Перевизначення коефіцієнта b при наявності ізоляції
bi=ati/lam/A/tan(A*I)
%Перевірка наявності розв'язку
if bi<=1
    disp('Перевищення енергоємності конструкції')
    return
end
%Обчислення безрозмірної температури поверхні при наявності ізоляції
yli=bi/(bi-1)
%Максимальна безрозмірна температура в центрі при наявності ізоляції
ymi=yli/cos(A*I)
%Розрахунок розподілу температури по температурі в центрі
y1=(ym*cos(A.*x)-1)/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі в центрі і на поверхні
y2=(yl*cos(A.*(l-x))+sqrt(ym^2-yi^2)*sin(A.*(l-x)-1)/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі на поверхні: зворотний
%відлік
y3=(yl*cos(A.*(l-x))+at/lam/A*(yl-1)*sin(A.*(l-x)-1)/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі в центрі: прямий відлік
y4=(at*(yl-1)*cos(A.*x)/lam/A/sin(A*I)-1)/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі на поверхні при наявності
%ізоляції
y5=(yl*cos(A.*(l-x))+ati/lam/A*(yli-1)*sin(A.*(l-x)-1)/a;
%Розрахунок розподілу температури в ізоляції
yi=(yli-(yli-yl)*(z-l)/li-1)/a
%Перепад температури в ізоляції
dtri=yi(1)-yi(2)

disp(' ')
disp('Розрахунок розподілу температури для джерела струму при  $P=j^2*(r0*(1-a*t))$ ')
disp(' ')
% Сталий в умовах задачі коефіцієнт
b=at/lam/A/tanh(A*I);
%Перевірка наявності розв'язку
if b<=1
    disp('Перевищення енергоємності матеріала і конструкції')
    return
end
%Обчислення безрозмірної температури поверхні
yl=b/(b+1);
%Максимальна безрозмірна температура в центрі
ym=yi/cosh(A*I);
%Перевизначення коефіцієнта b при наявності ізоляції
bi=ati/lam/A/tanh(A*I);
%Перевірка наявності розв'язку
if bi<=1
    disp('Перевищення енергоємності конструкції')
    return
end
%Обчислення безрозмірної температури поверхні при наявності ізоляції
yli=bi/(bi+1);
%Обчислення безрозмірної температури в центрі при наявності ізоляції
ymi=yli/cosh(A*I);
%Розрахунок розподілу температури по температурі в центрі
y6=(1-ym*cosh(A*x))/a;

```

```

%Розрахунок розподілу температури по температурі на поверхні
y7=(1-y1*cosh(A*(l-x))+at/lam/A*(1-y1)*sinh(A.*(l-x)))/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі на поверхні
y8=(1-at/lam/A*(1-y1)/sinh(A.*l)*cosh(A*x))/a;
%Розрахунок розподілу температури по температурі на поверхні при наявності ізоляції
y9=(1-ati/lam/A*(1-yli)/sinh(A.*l)*cosh(A*x))/a;
%Розрахунок розподілу температури в ізоляції
yim=y9(length(y9))-(y9(length(y9))-y6(length(y6))).*(z-l)/(z(length(z))-x(length(x)));
%Побудова графіків
figure
hold on
plot(x,y1,'-+b',x,y5,'-+r',x,y2,'-k',x,y3,'-r',x,y4,'-+b',z,yi,'-+r',x,y6,'-m',x,y7,'-g',x,y8,'-k',x,y9,'-r',z,yim,'-r')
title('Розподіл температури при P=j^2*(r0*(1+a*t))')
xlabel('x, m')
ylabel('T, oC')
legend('+ Без ізоляції', '+ В ізоляції', '- Без ізоляції', '- В ізоляції')
grid on

```

```

resnurnagranal.m
function resnurnagranal
syms q lam alf h a b ar
disp('Нульовий ТКО')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam, Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y10=dsolve('D2y=-q/lam', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam, Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y20=dsolve('D2y=-q/lam', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam, Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y30=dsolve('D2y=-q/lam', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam, Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y40=dsolve('D2y=-q/lam', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam, Граничні умови:y(0)=a, y(h/2)=b')
y50=dsolve('D2y=-q/lam', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')

disp('Позитивний ТКО, джерело струму')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1+ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1ps=dsolve('D2y=-q/lam*(1+ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1+ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2ps=dsolve('D2y=-q/lam*(1+ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1+ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y3ps=dsolve('D2y=-q/lam*(1+ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1+ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4ps=dsolve('D2y=-q/lam*(1+ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1+ar*t), Граничні умови:y(0)=a, y(h/2)=b')
y5ps=dsolve('D2y=-q/lam*(1+ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
disp('Негативний ТКО, джерело струму')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1ns=dsolve('D2y=-q/lam*(1-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2ns=dsolve('D2y=-q/lam*(1-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1-ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y3ns=dsolve('D2y=-q/lam*(1-ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1-ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4ns=dsolve('D2y=-q/lam*(1-ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*(1-ar*t), Граничні умови:y(0)=a, y(h/2)=b')
y5ns=dsolve('D2y=-q/lam*(1-ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
disp('Позитивний ТКО, джерело напруги')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1+ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1pn=dsolve('D2y=-q/lam/(1+ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1+ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2pn=dsolve('D2y=-q/lam/(1+ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1+ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')

```

```

y3pn=dsolve('D2y=-q/lam/(1+ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1+ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4pn=dsolve('D2y=-q/lam/(1+ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1+ar*t), Граничні умови: y(0)=a, y(h/2)=b')
y5pn=dsolve('D2y=-q/lam/(1+ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
disp('Негативний ТКО, джерело напруги')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1nn=dsolve('D2y=-q/lam/(1-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2nn=dsolve('D2y=-q/lam/(1-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1-ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y3nn=dsolve('D2y=-q/lam/(1-ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1-ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4nn=dsolve('D2y=-q/lam/(1-ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam/(1-ar*t), Граничні умови: y(0)=a, y(h/2)=b')
y5nn=dsolve('D2y=-q/lam/(1-ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
simple(y5nn)

disp('Напівпровідниковий опір, джерело напруги')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1eps=dsolve('D2y=-q/lam*exp(ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2eps=dsolve('D2y=-q/lam*exp(ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y3eps=dsolve('D2y=-q/lam*exp(ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4eps=dsolve('D2y=-q/lam*exp(ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(ar*t), Граничні умови: y(0)=a, y(h/2)=b')
y5eps=dsolve('D2y=-q/lam*exp(ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
disp('Напівпровідниковий опір, джерело струму')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(h/2)=b')
y1ens=dsolve('D2y=-q/lam*exp(-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(-ar*t), Граничні умови: Dy(0)=0, y(0)=a')
y2ens=dsolve('D2y=-q/lam*exp(-ar*t)', 'Dy(0)=0', 'y(0)=a')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(-ar*t), Граничні умови: Dy(h/2)=-alf/lam*b, y(h/2)=b')
y3ens=dsolve('D2y=-q/lam*exp(-ar*t)', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b', 'y(h/2)=b')%
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(-ar*t), Граничні умови: y(0)=a, Dy(h/2)=-alf/lam*b')
y4ens=dsolve('D2y=-q/lam*exp(-ar*t)', 'y(0)=a', 'Dy(h/2)=-alf/lam*b')
disp('Рівняння: D2y=-q/lam*exp(-ar*t), Граничні умови: y(0)=a, y(h/2)=b')
y5ens=dsolve('D2y=-q/lam*exp(-ar*t)', 'y(0)=a', 'y(h/2)=b')
q=5e8; lam=10; h=4e-3; ar=1e-4; b=394; alf=2550; a=494;
t=[0:1e-4:2e-3];
figure
y10r=subs(y10)
y20r=subs(y20)
y30r=subs(y30)
y40r=subs(y40)
y50r=subs(y50)
plot(t,y10r,'-b*',t,y20r,'-gd',t,y30r,'-m',t,y40r,'-r',t,y50r,'-k+')
grid on
figure
y1psr=subs(y1ps)
y2psr=subs(y2ps)
y3psr=subs(y3ps)
y4psr=subs(y4ps)
y5psr=subs(y5ps)

plot(t,y1psr,'-b',t,y2psr,'-g',t,y3psr,'-m',t,y4psr,'-r',t,y5psr,'-k')
grid on
figure
y1nsr=subs(y1ns)

```

```

y2nsr=subs(y2ns)
y3nsr=subs(y3ns)
y4nsr=subs(y4ns)
y5nsr=subs(y5ns)

plot(t,y1nsr,'-b',t,y2nsr,'-g',t,y3nsr,'-m',t,y4nsr,'-r',t,y5nsr,'-k')
grid on
figure
y1pnr=subs(y1pn)
y2pnr=subs(y2pn)
y3pnr=subs(y3pn)
y4pnr=subs(y4pn)
y5pnr=subs(y5pn)

plot(t,y1pnr,'-b',t,y2pnr,'-g',t,y3pnr,'-m',t,y4pnr,'-r',t,y5pnr,'-k')
grid on
figure
y1nnr=subs(y1nn)
y2nnr=subs(y2nn)
y3nnr=subs(y3nn)
y4nnr=subs(y4nn)
y5nnr=subs(y5nn)

plot(t,y1nnr,'-b',t,y2nnr,'-g',t,y3nnr,'-m',t,y4nnr,'-r',t,y5nnr,'-k')
grid on
figure
y1epsr=subs(y1eps)
y2epsr=subs(y2eps)
y3epsr=subs(y3eps)
y4epsr=subs(y4eps)
y5epsr=subs(y5eps)

plot(t,y1epsr,'-b',t,y2epsr,'-g',t,y3epsr,'-m',t,y4epsr,'-r',t,y5epsr,'-k')
grid on
figure
y1ensr=subs(y1ens)
y2ensr=subs(y2ens)
y3ensr=subs(y3ens)
y4ensr=subs(y4ens)
y5ensr=subs(y5ens)

plot(t,y1ensr,'-b',t,y2ensr,'-g',t,y3ensr,'-m',t,y4ensr,'-r',t,y5ensr,'-k')
grid on

```

3. Програми для розрахунку навантажувальних кривих

alfformul.m

```

function [alfsum]=alfformul(hopr,scher,tpov,t0)
%Dанная программа вычисляет значение полного коэффициента теплоотдачи с учетом %опреде-
%ляющего размера, степени черноты излучающей поверхности, температур
%поверхности и окружающей среды. Программа может работать в автономном
%режиме при вводе необходимых данных, а также в составе программного
%комплекса при задании всех или части аргументов.При вызове отсутствующие
%аргументы задают в виде значения пустой переменной: []

if nargin==0||isempty(t0)
t0=input('Введите значение температуры окружающей среды ');
end

```

```

if nargin==0||isempty(tpov)
tpov=input('Введите значение температуры поверхности ');
end
if nargin==0||isempty(scher)
scher=input('Введите значение степени черноты излучающей поверхности ');
end
if nargin==0||isempty(hopr)
hopr=input('Введите определяющий размер нагревателя в м ');
end

g=9.82; %Ускорение свободного падения
x=(tpov+t0)/2;%Расчетная температура для критериев Грасгофа и Прандтля
traz=tpov-t0; %Разность температур поверхности и окружающей среды
% Формулы, аппроксимирующие температурные зависимости критерия Прандтля, вязкости и
теплопроводности воздуха
Pr=fPr(x);%Вычисление критерия Прандтля при заданных температурных условиях
nu=fnu(x);%Вычисление вязкости воздуха при заданных температурных условиях
lam=flam(x);%Вычисление теплопроводности воздуха при заданных температурных условиях
beta=1./(x+273);% %температурный коэффициент расширения
hob=(hopr^3);
GrPr=g.*beta./nu.^2*hob.*traz.*Pr%произведение критериев Грасгофа и Прандтля
%Вычисление коэффициента теплоотдачи
if GrPr>1e-3 & GrPr<5e2
alfr=1.18*GrPr.^0.125*lam/hopr %Коэффициент теплоотдачи конвекцией
end
if GrPr>5e2 & GrPr<2e7
alfr=0.54*GrPr.^(1/4).*lam/hopr %Коэффициент теплоотдачи конвекцией
end
if GrPr>2e7
alfr=0.135.*GrPr.^(1/3).*lam %Коэффициент теплоотдачи
end
sig=5.67e-8;%Постоянная Стефана-Больцмана
alfiz=scher*sig.*((tpov+273).^4-(t0+273).^4)./traz;%Коэффициент теплоотдачи излучением
alfsum=alfr+alfiz;
if nargin==0
disp('Конвективный коэффициент теплоотдачи равен ');alfr
disp('Коэффициент теплоотдачи излучением равен ');alfiz
disp('Суммарный коэффициент теплоотдачи равен ');alfsum
end
function [Pr]=fPr(x)
Pr = - 3.1e-010*x.^3 + 5.7e-007*x.^2 - 0.00025*x + 0.71'; %Критерий Прандтля
function [nu]=fnu(x)
nu = 1e-4*(- 1.5e-010*x.^3 + 8.8e-007*x.^2 + 0.00091*x + 0.13); %Вязкость кинематическая воздуха
function [lam]=flam(x)
lam = 1.5e-011*x.^3 - 4.2e-008*x.^2 + 8.4e-005*x + 0.024; %Теплопроводность при

```

powertemp1.m

```

function powertemp
t0=20;
tex=[ 36.4 58 58 99 148 173 217.5 293 295 333 405 425 514 522 565 592 644 706 715 775 777];
alex=[38.5 40.5 43.6 45.3 46.45 52.1 53.5 60 63.5 64.7 72.2 75.6 88.8 88.3 94.5 100.7 108.5 121 123.4
132.3 136.7 ];
pex=1e4*[0.07 0.16 0.176 0.35 0.6 0.805 1.06 1.66 1.739 2.03 2.79 3.069 4.4 4.44 5.17 5.77 6.78 8.43
8.48 10.03 10.34];
tr2=[21 32 90 155 211 220 255 303 400 520 640 700 750 800 900 1050];
pr2=1e4*[0.0013 0.0511 0.1390 0.2509 0.4152 0.5 0.5678 0.7737 1.5 2.5 4. 5. 6.0 7.0 10.0 14.0];
ktr2=[7 9 14 18 22 24 25 27 39.47 50 64.5 73.52 82.19 89.7 113.6 136];
tpov=50:100:1475;
n=length(tpov);

```

```

scher=0.1:0.1:1;
ns=length(scher)
sig=5.67e-8;
hopr=[0.001:0.002:0.005 0.01:0.05:0.11 0.12];
nk=length(hopr);
figure
for k=1:nk
for i=1:n
    scherr=0.1;
alfsum1(i,k)=alfformul(hopr(k),scherr,tpov(i),t0);
scherr=0.6;
alfsum2(i,k)=alfformul(hopr(k),scherr,tpov(i),t0);
scherr=1;
alfsum3(i,k)=alfformul(hopr(k),scherr,tpov(i),t0);
end
end
plot(tpov,alfsum1(:,1),'-b',tpov,alfsum2(:,1),'-g',tpov,alfsum3(:,1),'-r',tr2,ktr2,'-ms',tex,alex,'--
kd',tpov,alfsum1(:,7),'-b',tpov,alfsum2(:,7),'-g',tpov,alfsum3(:,7),'-r','LineWidth', 1.3)
legend('scher=0.1,hopr=0.001...0.1','scher=0.5,hopr=0.001...0.1','scher=1,hopr=0.001...0.1','ТЕНи','нагрів
ачі',2)%
hold on
plot(tpov,alfsum1,'-b',tpov,alfsum2,'-g',tpov,alfsum3,'-r','LineWidth', 1.)
xlim([0, 1450])
ylim([0, 500])
grid on
title({'Залежність коефіцієнта тепловіддачі ' ; від температури поверхні'})
ylabel('Коефіцієнт тепловіддачі, Вт/мК')
xlabel('Температура поверхні, C')
figure
for k=1:ns
for i=1:n
    hoprr=0.001;
alfsum1(i,k)=alfformul(hoprr,scher(k),tpov(i),t0);
hoprr=0.005;
alfsum2(i,k)=alfformul(hoprr,scher(k),tpov(i),t0);
hoprr=0.05;
alfsum3(i,k)=alfformul(hoprr,scher(k),tpov(i),t0);
end
end
hold on
plot(tpov,alfsum1(:,1),'-b',tpov,alfsum2(:,1),'-k',tpov,alfsum3(:,1),'-r',tr2,ktr2,'-*m',tex,alex,'-
ok',tpov,alfsum1(:,10),'-b',tpov,alfsum2(:,10),'-k',tpov,alfsum3(:,10),'-r','LineWidth', 1.5)
legend('hopr=0.001, scher=0.1...1','hopr=0.005, scher=0.1...1','hopr=0.05,
scher=0.1...1','ТЕНи','нагрівачі',2)
plot(tpov,alfsum1,'-b',tpov,alfsum2,'-k',tpov,alfsum3,'-r')
grid on
title({'Залежність коефіцієнта тепловіддачі ' ; від температури поверхні'})
ylabel('Коефіцієнт тепловіддачі, Вт/мК')
xlabel('Температура поверхні, C')
xlim([0, 1450])
ylim([0, 500])
figure
xlim([0 6e5]);
ylim([0 1450]);
for k=1:nk
for i=1:n
p(i,k)=alfsum1(i,k)*(tpov(i)-t0);
p1(i,k)=alfsum2(i,k)*(tpov(i)-t0);
p2(i,k)=alfsum3(i,k)*(tpov(i)-t0);
end
end

```

```

hold on
plot(p(:,1),tpov,'-b',p1(:,1),tpov,'-g',p2(:,1),tpov,'-r', pr2,tr2, '-.*m',pex,tex, '-ok',p(:,7),tpov,'-b',p1(:,7),tpov,'-g',p2(:,7),tpov,'-r', 'LineWidth', 1.5)
legend({'scher=0.1, hopr=0.001...0.1','scher=0.6, hopr=0.001...0.1','scher=1, hopr=0.001...0.1','ТЕНи','нагрівачі'},4)
hold on
plot(p,tpov,'-b',p1,tpov,'-g',p2,tpov,'-r')
grid on
title({'Залежність температури поверхні ';' від віддаваної потужності '})
ylabel('Температура поверхні, C')
xlabel('Віддавана потужність, Вт/м2')
figure
for k=1:ns
for i=1:n
p(i,k)=alfsum1(i,k)*(tpov(i)-t0);
p1(i,k)=alfsum2(i,k)*(tpov(i)-t0);
p2(i,k)=alfsum3(i,k)*(tpov(i)-t0);
end
end
hold on
plot(p(:,1),tpov,'-b',p1(:,1),tpov,'-g',p2(:,1),tpov,'-r',pr2,tr2, '-.*m',pex, tex, '-ok', p(:,10),tpov,'-b',p1(:,10),tpov,'-g',p2(:,10),tpov,'-r', 'LineWidth', 1.5)
legend({'hopr=0.001, scher=0.1...1','hopr=0.005, scher=0.1...1','hopr=0.05, scher=0.1...1','ТЕНи','нагрівачі'},4)
title({'Залежність температури поверхні ';' від віддаваної потужності '})
ylabel('Температура поверхні, C')
xlabel('Віддавана потужність, Вт/м2')
hold on
plot(p,tpov,'-b',p1,tpov,'-g',p2,tpov,'-r')
xlim([0 6e5])
ylim([0 1450])
grid on

```

4. Моделювання температурного гістерезису питомого опору з використанням паралельно-послідовної схеми заміщення (див. п.2.4)

Reshrybaavt.m

```

function reshrybaavt
%Програма дозволяє підібрати параметри еквівалентних схем, що описують
%гістерезис. Для різних партій потрібно вказати номер і підбирати певні початкові дані x0
clear
global t r kk
%Початок прямого ходу
%Масив номерів партій
nip=[8 9 10 11 12 13 15 17];
nr=length(nip);
%Вибір розрахункової партії
for kk=1:nr
nk=num2str(nip(kk));
ss= {'прямий хід для партії з номером ' nk }
%kk=6
%Формування номера партії для зчитування даних при нагріванні
%Присвоєння експериментальних значень масивам
[rn,tn]=danyjeobn;
r1=rn(kk, :)
t1=tn(kk,:)
%Визначення довжини вхідних масивів
nr=length(t1);

```



```

%Формування апроксимуючої кривої
ns=18;
t=t1(1):(t1(length(t1))-t1(1))/(ns-1):t1(length(t1));
r=interp1(t1,r1,t,'spline');
%Початкові умови для ітерації
[x0]=rocha1;
x0n=x0(kk,:);
%Ітерації по підбиранню оптимальних параметрів схеми
options=optimset('MaxIte',10000,'MaxFunEvals',40000,'TolFun',1e-7); %Параметри оптимізації
val = optimget(options,'MaxFunEvals');%Параметри оптимізації
[x,fval,iter,count] = fsolve(@gist,x0n,options) % Оптимізація
%Розрахунок опору з підібраними параметрами схеми
z=rozr(x)
%Графічне відображення вихідних (точки) і розрахункових даних (лінія)
figure
plot(t1,r1,'ob',t,z,'-r', 'LineWidth',2)%t,r,-xr',
grid on
%Розрахунок зворотного ходу
ss= {'зворотний хід для партії з номером ' nk }
%Зчитування експериментальних даних
[rm,tm]=danobrchod;
nm=length(rm);
r2=rm(kk,:);
t2=tm(kk,:);
nx=length(r2);
%Інтерполювання вхідних даних
nt=(t2(nx)-t2(1))/(ns-1);
t=t2(1):nt:t2(length(t2));
r=interp1(t2,r2,t,'spline');
%Початкові умови для ітерації
x0k =x0(kk+8, :)
%Ітерації по підбиранню оптимальних параметрів схеми
options=optimset('MaxIte',10000,'MaxFunEvals',40000,'TolFun',1e-7); %Параметри оптимізації
val = optimget(options,'MaxFunEvals');%Параметри оптимізації
[x,fval,iter,count] = fsolve(@gist,x0k,options) % Оптимізація
%Розрахунок опору з підібраними параметрами схеми
z=rozr(x)
%Графічне відображення вихідних (точки) і розрахункових даних (лінія)
hold on
plot(t2,r2,'*b',t,z,'-r', 'LineWidth',2)
grid on
xlabel ('Температура, C')
ylabel ('R, Ом')
nips=num2str(nip(kk))
legend (nips, 'підбір')
clear t2 r2
end%
%
%Розрахунок опору з підібраними параметрами схеми
function z=rozr(x)
global t
for i=1:length(t)
z(i)=x(1)*(1+x(2)*(t(i)-20))+x(3)*(1+x(2)*(t(i)-20))*x(5)*exp(x(6)/8.6e-5/(t(i)+273))/(x(3)*(1+x(2)*(t(i)-20))+x(5)*exp(x(6)/8.6e-5/(t(i)+273)));
end
%Функція для розрахунку опору еквівалентної схеми
function F = gist(x)
global t r
F=[x(1)*(1+x(2)*(t(1)-20))+x(3)*(1+x(2)*(t(1)-20))*x(5)*exp(x(6)/8.6e-5/(t(1)+273))/(x(3)*(1+x(2)*(t(1)-20))+x(5)*exp(x(6)/8.6e-5/(t(1)+273)))-r(1),...

```


$$\begin{aligned}
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(2)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(2)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(2)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(2)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(2)+273)))-r(2), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(3)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(3)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(3)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(3)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(3)+273)))-r(3), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(4)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(4)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(4)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(4)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(4)+273)))-r(4), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(5)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(5)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(5)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(5)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(5)+273)))-r(5), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(6)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(6)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(6)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(6)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(6)+273)))-r(6), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(7)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(7)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(7)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(7)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(7)+273)))-r(7), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(8)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(8)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(8)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(8)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(8)+273)))-r(8), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(9)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(9)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(9)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(9)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(9)+273)))-r(9), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(10)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(10)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(10)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(10)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(10)+273)))-r(10), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(11)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(11)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(11)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(11)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(11)+273)))-r(11), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(12)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(12)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(12)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(12)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(12)+273)))-r(12), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(13)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(13)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(13)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(13)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(13)+273)))-r(13), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(14)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(14)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(14)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(14)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(14)+273)))-r(14), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(15)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(15)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(15)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(15)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(15)+273)))-r(15), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(16)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(16)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(16)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(16)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(16)+273)))-r(16), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(17)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(17)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(17)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(17)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(17)+273)))-r(17), \dots \\
& x(1)^*(1+x(2)^*(t(18)-20))+x(3)^*(1+x(2)^*(t(18)-20))*x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(18)+273))/(x(3)^*(1+x(2)^*(t(18)-20))+x(5)*\exp(x(6)/8.6e-5/(t(18)+273)))-r(18)];
\end{aligned}$$

pocha1j.m

function [x0]=pocha1j

%Початкові дані для розрахунків гістерезисних кривих

```

x0 = [4.589 0.000480 0.4594 0.07 0.0000000270 0.916;
      1.779 0.000438 0.2270 0.07 0.0000000380 0.894;
      1.0416 0.000207 0.259 0.07 0.0000000553 0.847;
      0.494 0.000101 0.0887 0.07 0.0000000534 0.864;
      0.264 0.000105 0.0337 0.07 0.0000000155 0.888;
      0.328 0.000058 0.0368 0.07 0.0000000647 0.826;
      0.060 0.000027 0.0114 0.07 0.0000000054 0.886;
      0.026 0.000018 0.0044 0.07 0.0000000034 0.808;
      2.472 0.001488 3.9346 0.007 0.0229196632 0.157;
      1.446 0.000337 1.7323 0.007 0.0690602259 0.072;
      0.945 0.000187 0.5688 0.007 0.0536684378 0.083;
      0.516 0.00040 0.8567 0.007 0.012747018 0.093;
      0.466 0.000351 0.2619 0.007 0.00423958177 0.237;
      0.22 0.000216 0.198 0.007 0.00159259853 0.3281;
      0.16 0.000176 0.15908 0.007 0.000865999913 0.186;
      0.041 0.000023 0.0109 0.007 0.0003823504 0.1524]

```

danobrchod.m

function [rm,tm]=danobrchod

```

rm=[3.263 3.462 3.6709 3.896 4.0528 4.207 4.632 4.947 5.430;
    1.225 1.259 1.314 1.359 1.432 1.501 1.587 1.685 1.824;
    0.927 0.949 0.985 1.005 1.036 1.089 1.143 1.237 1.317;

```

0.534 0.532 0.532 0.530 0.529 0.530 0.538 0.557 0.561 ;
 0.287 0.288 0.288 0.288 0.286 0.288 0.300 0.300 0.302 ;
 0.343 0.342 0.341 0.340 0.341 0.345 0.359 0.362 0.365 ;
 0.073 0.072 0.071 0.0697 0.070 0.0715 0.0735 0.0747 0.0759 ;
 0.0336 0.0329 0.0322 0.0316 0.031 0.031 0.0308 0.0309 0.031]

tm=[655.1 603 500.6 396.6 329.4 272.1 161.2 105.2 37;
 754.3 699.5 623 545.9 448.2 361.9 277.8 199.2 129 ;
 731.5 651.3 533.8 470.7 396.2 289.3 203.8 105.3 43 ;
 719.3 601.7 527.9 441.2 360.9 242.3 142.2 41.1 33.5 ;
 763 671.9 579.8 466.2 334.8 194.3 77.7 42.2 35 ;
 780.5 643.9 531.2 420.5 301.8 180.1 36.4 32 25 ;
 775.3 648.9 548.4 395.5 280.7 151.3 76.4 34.9 25 ;
 695.9 620.8 539.1 446.8 319.8 194.2 101.8 35 25]

danyjeobn.m

unction [r,t]=danyjeobpriamoj

r=[5.061 4.872 4.677 4.440 4.254 4.086 3.912 3.636 3.484 3.357 3.328 3.263;
 2.011 1.945 1.894 1.798 1.689 1.592 1.504 1.415 1.366 1.310 1.257 1.225;
 1.307 1.281 1.237 1.191 1.151 1.105 1.065 1.013 0.980 0.960 0.944 0.928;
 0.577 0.593 0.594 0.592 0.585 0.570 0.548 0.534 0.526 0.525 0.530 0.534;
 0.298 0.301 0.303 0.304 0.304 0.302 0.294 0.286 0.281 0.283 0.284 0.287;
 0.364 0.368 0.369 0.367 0.363 0.352 0.347 0.343 0.342 0.342 0.343 0.342;
 0.0716 0.0723 0.0747 0.0755 0.0757 0.0751 0.0733 0.0715 0.0704 0.0702 0.0708 0.0720;
 0.0309 0.0310 0.0325 0.033 0.0336 0.0340 0.0339 0.0335 0.0331 0.0332 0.0333 0.0336];
 t=[41.9 91.8 170.7 255.6 316 356 401.4 460 511.5 567 605.3 655.1;
 36.8 93.8 149.1 243.6 334.1 400.4 446 502.9 536.8 630.6 705.9 754.3;
 35.3 91.9 176.7 250.5 315.1 371.7 427.4 480.7 533.1 574.7 643.7 731.5;
 34 104.5 189.7 300.6 362.5 405.5 464.5 506.8 561.8 595.6 670.2 719.3;
 39.5 65.6 166.4 239.4 301.4 389 435.5 487 561.1 639.8 671.6 763;
 40.7 150.8 264.2 352 399.9 469.2 514.7 563.4 631.7 712.5 780.5 800.000;
 33.1 57.8 173.3 235.5 292.8 382 432 473 514.3 591.7 649 713;
 36.2 42.4 154.5 215.8 278 336.1 394.3 448 526 560 617.7 695.9];

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Кириленко Е.В. Комбинаторная модель эффекта перколяции / Е.В.Кириленко, В.М.Кириленко // Polish Ceramic Bulletin. Warszawa, 1996. - P.109-114. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці алгоритму і комп'ютерної програми для моделювання ефекту перколяції та проведенні розрахунків.*
2. Кириленко Е.В. Спекание высоконагревостойкой керамики с помощью комбинированного СВЧ-нагрева и устройство для его реализации / Е.В. Кириленко, В.Я.Петровский, Ю.Раабе, Е.Бобрык // «Порошковая металлургия». - 1999. - №11/12. – С. 20–26. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02676185>. *Особистий внесок здобувача полягає у проектуванні і виготовленні керамічних нагрівальних елементів для непрямого розігрівання зразків при НВЧ спіканні та дослідженні їх нагрівання в НВЧ полі.*
3. Бойцов О.Ф. Экспериментальное определение порога протекания композиционных и пористых материалов / О.Ф.Бойцов, Е.В.Кириленко // Ceramika funkcjonalna, nowe materialy i metody badan. – Warszawa, 2001. – V.65. – S.27-34. *Особистий внесок здобувача: вимірювання опору зразків резистивних матеріалів на основі Si_3N_4 і виконання розрахунків.*
4. Кириленко Е.В. Особенности диэлектрических свойств и микроструктуры горячепрессованных композитов на основе нитрида кремния с добавками нитридов переходных металлов/ Е.В. Кириленко, В.Я. Петровський, О.И. Гетьман// Nowoczesne technologie otrzymania materialów ceramicznych i metody ich badan.– Warszawa, 2003. – P.34–39. *Особистий внесок здобувача полягає в комп'ютерній обробці результатів оптичної металографії і класифікація микроструктурних утворень.*
5. Кириленко Е.В. Влияние размола и механоактивации порошковых полидисперсных смесей при прокатке на их уплотнение в процессе активированного спекания / Е.В.Кириленко, Л.А. Шпилова, В.Я Петровский // Вісник націона-

льного технічного університету „ХПІ”. – Харків, 2004. – № 40. – С.10–16. *Особистий внесок здобувача: обробка результатів і аналіз впливу часу розмелювання на ущільнення матеріалів при гарячому пресуванні.*

6. Кириленко Е.В. Термоэлектрические эффекты в слоисто–градиентных композитах из безкислородной керамики / Е.В.Кириленко, О.Н. Бобко, В.Я.Петровский// Nowoczesne technologie otrzymania materiałów ceramicznych i metody ich badan. – Warszawa, 2005. – Р.76–81. *Особистий внесок здобувача: розробка методики вимірювання локальних термоЕРС керамічних термопар, проведення експериментальних досліджень і аналіз результатів.*

7. Кириленко Е.В. Электрофизические свойства спеченной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ / Е.В. Кириленко, Л. А. Шипилова, В.Я. Петровский, С.И. Чугунова // Порошковая металлургия. – 2005. – №9/10. – С.44–49. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-006-0007-z>. *Особистий внесок здобувача: участь у обробці і аналізі експериментальних результатів.*

8. Кириленко Е.В. Зависимость электросопротивления горячепрессованных композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ от их состава/ Е.В. Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2009. – №9/10. – С. 88–99. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-010-9168-x>. *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середовищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.*

9. Кириленко Е.В. Эффективность поглощения микроволнового излучения порошками тугоплавких соединений в зависимости от размера их частиц/ Е.В. Кириленко, А.В. Шпилько, М.В. Солтис, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2010. – № 5/6. – С. 68–83. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-010-9237-1>. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, дослідження*

мікроструктури вихідних порошків, розшифровка результатів рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні результатів.

10. Кириленко К.В. Вплив матеріалу матриці на електричні властивості електричних матеріалів / В.А.Курка, К.В.Кириленко, А.В.Лабенський, В.Я.Петровський // *Керамика: наука и жизнь*. – 2011. – № 2 (12). – С. 52–62. *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка дослідження, виготовлення експериментальних зразків, вимірювання температурних залежностей електричного опору, інтерпретація результатів з врахуванням хімічної активності діелектричних матриць.*

11. Кириленко К.В. Вплив розміру частинок провідного включення на структуроутворення та електричний опір кераміки Si_3N_4-ZrC / К.В. Кириленко, І.В. Бродніковська, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // *Порошковая металлургия*. – 2012. – №5–6. – С.73–83. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-012-9433-2>. *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка досліджень, аналіз і моделювання температурних залежностей електричного опору резистивних композитів Si_3N_4-ZrC .*

12. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук (Частина 1) / В.В. Цигода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // *Электротехника и промышленная электроника* – 2016 - №5/1(31) – с.51-62. *Особистий внесок здобувача: ідея і проведення досліджень, обробка та пояснення результатів з допомогою еквівалентних схем.*

13. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук (Частина 2) / В.В. Цигода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // *Электротехника и промышленная электроника* – 2016 - №6/1(32) – с.9-16. *Особистий внесок здобувача: виготовлення експериментальних зразків матеріалів, вимірювання опору.*

Наукові праці які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

14. Чернякова І.В. Мікроструктура та електричні властивості композитів з добавкою НfС і різним матеріалом матриці / І.В. Чернякова, І.В. Зворський, К.В. Кириленко, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ–2011): II Всеукраїнська конференція молодих вчених, 16–18 листопада 2011 р., Київ: тези доповідей. – К.: Видавництво «Синопсис». – С. 145. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: ідея і постановка дослідження, виготовлення експериментальних зразків, вимірювання температурних залежностей електричного опору, інтерпретація результатів з врахуванням хімічної активності діелектричних матриць.*

15. Кириленко К.В. Суцільнокерамічні нагрівачі з інтенсивною тепловіддачею для пікових підігрівачів у відновлюваній енергетиці.- К.В. Кириленко, В.Я. Петровський / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Відновлювана енергетика XXI - століття». – Київ, 2014. - С. 326 -329. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: ідея використання керамічних нагрівачів у відновлюваній енергетиці, розробка, розрахунки і виготовлення керамічних нагрівачів.*

16. Кириленко Е.В. Моделирование эффекта протекания с помощью биномиального распределения / Е.В.Кириленко, В.Я. Петровский, В.М. Кириленко // В сб. "Международная конференция "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии", Тезисы докладов". - Киев, 1997. - С. 32. (Стенова доповідь) *Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму і комп'ютерної програми для моделювання ефекту перколяції та проведенні розрахунків.*

17. Петровский В.Я. Термостойкость градиентных керамических поглотителей / В.Я. Петровский, В.М. Кириленко, Е.В. Кириленко // В зб. "Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів", матеріали міжнародного семінару. - Луцьк, 1999. - С. 49-50. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань, розрахунків і інтерпретація отриманих результатів*

18. Бойцов О.Ф. Влияние добавок–активаторов спекания на диэлектрические характеристики керамики на основе BN / О.Ф. Бойцов, Е.В.Кириленко // «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – Киев. – 2001. – С. 52–53. (Стендова доповідь) *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків і встановлення кореляції між глибиною дисперсії діелектричної проникності матеріалу та хімічними властивостями елементів, які утворюють оксид-активатор.*

19. Kyrylenko K. Influence of transition metal nitride inclusion morphology on dielectric properties of Hot Pressed Si_3N_4 -Based composites // К.Кырыленко V.Petrovsky, O.Getman // School of Ceramics. – Novi Sad, 2003. – P.82–83. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: в комп'ютерна обробка результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

20. Кириленко Е.В. Микроструктурные особенности диэлектрических горячепрессованных композитов на основе Si_3N_4 с добавками нитридов переходных металлов / Е.В.Кириленко, В.Я.Петровский, О.И.Гетьман // «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – Киев, 2003. – С.402–403. (Стендова доповідь). *Особистий внесок здобувача: в комп'ютерна обробка результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

21. Кириленко Е.В. Влияние технологических факторов на уплотнение и электрические свойства коомпозитов системы Si_3N_4 -ZrC / Е.В.Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // В сб. «V-ая Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» Тезисы докладов. - Большая Ялта, Жуковка, 2008. – С. 128. (Усна доповідь) *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середовищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.*

22. Kirilenko K. Effect of process flowsheet on improving of advanced resistive ceramic composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ / K.Kirilenko, V.Petrovsky // Конференция SM–2009 (Югославия) Processing and application of ceramics Novi Sad, Serbia: тезисы доклада. – Novi Sad, 2009. – P. 82–83. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: аналіз і інтерпретація експериментальних результатів, встановлення залежності кількості продуктів взаємодії компонентів шихти із середовищем пресування від дисперсності провідникової добавки та температури ізотермічної витримки та впливу цих технологічних факторів на питомий опір резистивних композитів.*