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

На правах рукопису

УДК 621.762

КИРИЛЕНКО КАТЕРИНА ВСЕВОЛОДІВНА

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

05.02.01 – Матеріалознавство

Автореферат дисертації
на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук

КИЇВ 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в у відділі високотемпературних діелектричних та резистивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший науковий співробітник, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки **Петровський Віталій Ярославович**, завідувач лабораторії високотемпературних діелектричних і резистивних матеріалів відділу №14 Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Дурягіна Зоя Антонівна** завідувач кафедри «Прикладне матеріалознавство та обробка матеріалів» Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, професор кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»

доктор технічних наук, професор **Букетов Андрій Вікторович** завідувач кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії Міністерства освіти і науки України, професор кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій

Захист відбудеться «05» 02 2018 року о 14:30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України за адресою м.Київ, вул. Кржижанівського, 3, корп.Б, к. №208

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, НАН України за адресою: 03680, м.Київ, вул. Кржижанівського, 3

Автореферат розісланий «29» грудня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.207.03,
к.т.н *О.В.Хоменко*

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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/см^2; відкрита спіраль до 17 Вт/см^2, сіліт, мосіліт - до 18 Вт/см^2, суцільнокерамічні нагрівачі Kyocera– до 30 Вт/см^2, суцільнокерамічні нагрівачі розробки ІПМ НАНУ з використанням високотемпературних перколяційних систем – до 30 Вт/см^2. 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/см^2).

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 (Si_3N_4) і провідникових добавок широко проводяться в ІПМ НАН України (монолітні нагрівачі з резистивним матеріалом Si_3N_4 - TaN), Департаменті матеріалознавства і інженерії, університет Міссурі-Ролла, США (матеріали Si_3N_4 - ZrC), Дослідницькому інституті керамічних технологій, Італія (Si_3N_4 - 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 А/мм^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 фаз 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, підібрану 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 Si_3N_4 - ZrC і Si_3N_4 – HfC в ІПМ НАНУ спостерігалося 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 гарячого пресування керамічних композитів електротехнічного призначення; розробка методів моніторингу еволюції та деградації їх мікроструктури в процесах отримання та високотемпературної експлуатації" (2012-2016 р.р., номер держреєстрації 0111U002121).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є 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 металоподібних 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 *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 особливосей 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.

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 Mathlab.

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 ($8\cdot10^{-2}$, 10^{-2} і $2\cdot10^{-1}$ 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 Si_3N_4 – 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 Si_3N_4 – HfC та Si_3N_4 – Z rC, 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 – $6\cdot10^4$ раз. Крім того, наявність SiC приводить до появи варисторного ефекту 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 ТК$\rho < 10^{-3}$ $К^{-1}$ 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 електронографічних зображеннях.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено новий резистивний матеріал основі Si_3N_4 з добавкою провідникової фази HfC, завдяки чому виявилося можливим уперше реалізувати малогабаритні керамічні нагрівачі з підвищеною конвективною тепловіддачею до 50 Вт/м^{2}К в умовах примусової конвекції в повітрі і до 120 Вт/м^{2}К у воді. Розроблені елементи використані в гідродинамічному теплообмінному блоці повітряного стерилізатора, що створює вихідний струмінь повітря з температурою 325°С при швидкості повітряного потоку 22 км/год (витрата повітря 150 -200 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 «Градієнт».

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.

За допомогу у проведенні структурних досліджень автор висловлює вдячність д.т.н. Олійник Г.С. та д.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 technologii 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. 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 міжнародної наукометричної бази даних Scopus 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У *вступі* обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів дисертації, вказаний зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами, наведено відомості про апробацію результатів дослідження та кількість публікацій.

У *першому розділі* розглянуто вимоги до нагрівальних елементів і показано, що параметрами, які визначають енергоефективність і надійність монолітних керамічних нагрівачів при роботі в умовах інтенсивного теплообміну, є значення питомого опору резистивного шару та його ТКρ. Проведено аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури з питань класифікації та формування структури композиційних матеріалів. Розглянуто методи розрахунку електрофізичних властивостей композиційних матеріалів і показано, що вони орієнтовані на рівномірний розподіл фаз в композиті і не враховують можливих змін структури, дисперсного і фазового складу в процесі гарячого пресування. Розглянуто електрофізичні властивості матеріалів діелектричної матриці і тугоплавких провідникових сполук. Обґрунтовано необхідність створення нових високотемпературних композиційних матеріалів з ρ на рівні 10^{-1}-10^{1} Ом·см та позитивним ТКО з використанням реакційно здатних карбідів Hf та Zr та SiC, утвореного in situ при гарячому пресуванні, і системного дослідження впливу

структури і складу таких матеріалів на їх електрофізичні властивості. Сформульовані мета, об'єкт, предмет та задачі дослідження.

Другий розділ присвячений опису використаних традиційних способів одержання керамічних композитів, методів дослідження їх складу, мікроструктури та електрофізичних властивостей.

Для виготовлення зразків використовувалия промислові порошки: нітриду кремнію β-Si_3N_4 (Бакинський завод порошкової металургії, Азербайджан), отриманий матодом пічного синтезй (ПС), нітридів і карбідів перехідних металів Hf та Zr (Донецького заводу хімічних реактивів, Україна), та оксиду алюмінію (Миколаївський глиноземний завод, Україна) і оксиду магнію MgO як активаторів спікання. Для вибору оптимальних складів та режимів виготовлення композиційних резистивних матеріалів досліджувалися композити з введеними концентраціями HfC та ZrC від 5 до 50 %. Для формування зразків був застосований метод динамічного пресування вологих керамічних мас високої в'язкості у керамічні листи з використанням як біндерів карбоксиметилцеллюлози (КМЦ) і каучуку. Зразки композиційних матеріалів на основі Si_3N_4 одержували методом гарячого пресування (ГП) заготовок у графітовій пресформі під тиском 18 МПа в атмосфері CO, яка утворюється в результаті горіння графітового прес-інструменту, з варіацією температури ізотермічної витримки, що дозволило дослідити фазоутворення в матеріалі в процесі пресування. Пресування здійснювали без попереднього відпалювання звязуючого.

Гранулометричний склад вихідних порошків контролювався методом седиментаційного аналізу. Морфологія зерен вихідних порошків вивчалась методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Фазовий склад вихідних порошків досліджували методом ретгенофазового аналізу в Cu-K_α- випромінюванні з фіксацією кута повороту 0,5°. Густина спечених зразків визначалась методом гідростатичного зважування. Зображення мікроструктури спечених зразків були отримані з використанням оптичної мікроскопії та растрової електронної мікроскопії. Вимірювання опору зразків на постійному струмі в діапазоні від 0,1 до $1{,}1 \cdot 10^7$ Ом та його температурних залежностей в діапазоні температур 20 – 800 ºС проводилось серійними вимірювальними приладами з автоматичною реєстрацією результатів вимірювання напруги, струму та температури з інтервалом 1 с.

Запропоновані автором методики моделювання температурної залежності електричного опору та розподілу температури в нагрівальних елементах проводилися з використанням розробленого автором програмного забезпечення.

У третьому розділі представлено основні результати досліджень вихідних порошків та шихти та впливу складу шихти і технологічних режимів на мікроструктуру та фазовий склад резистивних композитів Si_3N_4-HfC та Si_3N_4-ZrC.

Дослідження дисперсного складу порошків нітриду кремнію і оксиду алюмінію показало, що розмір окремих зерен менше 2 мкм, та агрегатів частинок з розмірами до 80-90 мкм. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що вихідний порошок Si_3N_4 містить домішки оксиду, оксинітриду і незначну кількість карбіду кремнію, а також сліди силіциду заліза. Порошок HfC складається з окремих дрібних частинок розміром менше 2,5 мкм і порівняно однорідних за розмірами

пухких агрегатів та зростків частинок розміром до 20 мкм. Порошки ZrC і HfC практично не містять домішок.В результаті дослідження змін концентрацій окремих фракцій зерен шихти встановлено, що оптимальна дисперсність шихти досягається при часі змішування в кульовому млині 18 годин.

Дослідження термічного розкладання біндерів показало, що продукти розкладання каучуку повністю газоподібні і збагачують вуглецем середовище пресування, а КМЦ утворює крім газоподібних продуктів твердий вуглецевий залишок.

З порівняння дифрактограм вихідної шихти і спечених резистивних матеріалів (рис. 1), випливає, що в процесі гарячого пресування відбувається часткове перетворення HfC і ZrC у відповідні карбонітриди про що свідчить зміщення основних смуг поглинання в сторону більших кутів та їх розщеплення Має місце також поява дифракційних ліній сіалону, Si_2ON_2, SiO_2, HfO_2, SiC, що утворюються в результаті реакцій між компонентами шихти, технологічними домішками і середовищем пресування.

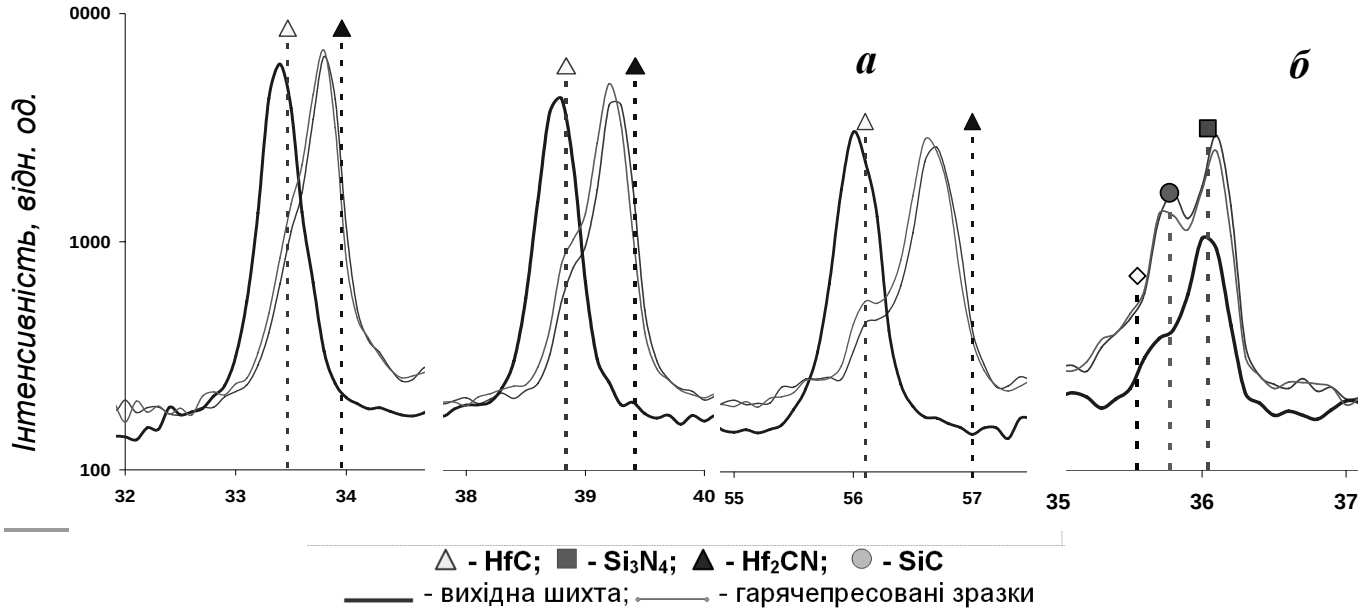


Рисунок 1 - Зміщення та розщеплення дифракційних ліній HfC внаслідок утворення Hf_2CN (а) та збільшення інтенсивності ліній SiC (б) в процесі гарячого пресування

Концентрація карбонітридів при сталій температурі ізотермічної витримки пропорційна концентрації введених карбідів. З підвищенням цієї температури від 1620 °С до 1680 °С концентрація карбонітридів зменшується, при цьому зростає концентрація карбіду кремнію (рис. 2). Підвищення температури ізотермічної витримки сприяє також окисленню провідникових фаз.

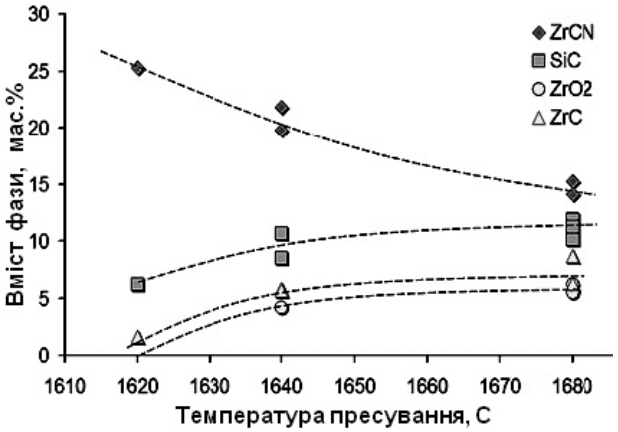


Рисунок 2 - Залежність вмісту фаз від температури ізотермічної витримки в КМ з 15 об. % ZrC

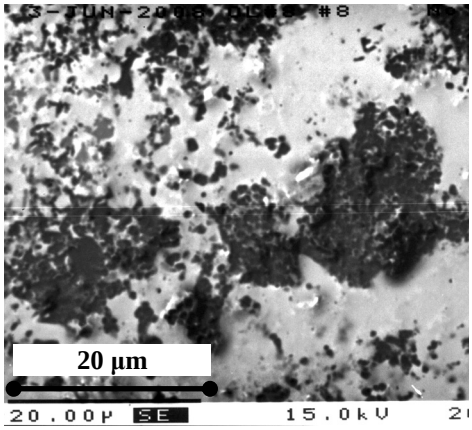


Рисунок 3 - Електронномікроскопічне зображення зразка резистивного матеріалу системи Si_3N_4 – HfC

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що резистивний матеріал містить як окремі дрібні (0,5-3 мкм) включення зерен прові дникової фази в матриці, так і великі агломерати розміром 10-30 мкм, що відповідає розмірам агломератів у вихідному порошку. Вони мають переважно анізометричну форму, і розподілені в матриці досить однорідно (рис.3). В агломератах виразно виявляються суцільні прошарки міжзеренної фази, у складі якої містяться Si, Al, O, а також вуглець і Hf (рис.4). Крім того, в процесі гарячого пресування має місце вторинна рекристалізація нітриду кремнію і в меншій мірі провідникових фаз з участю рідкої фази

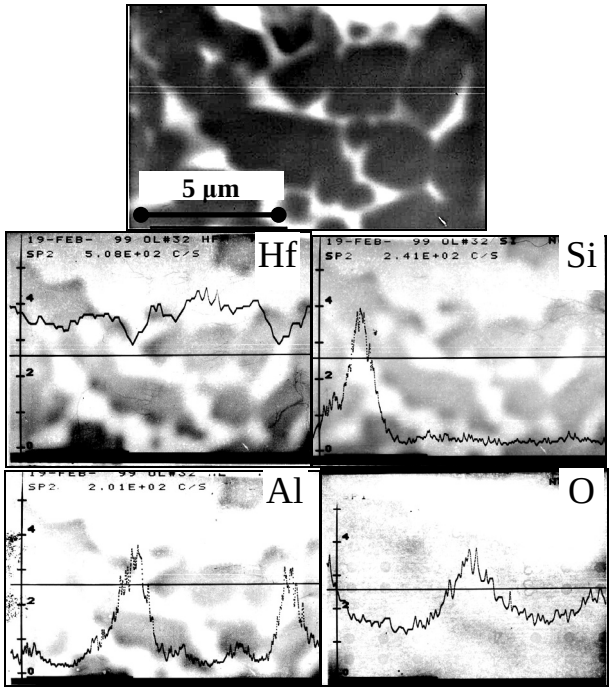
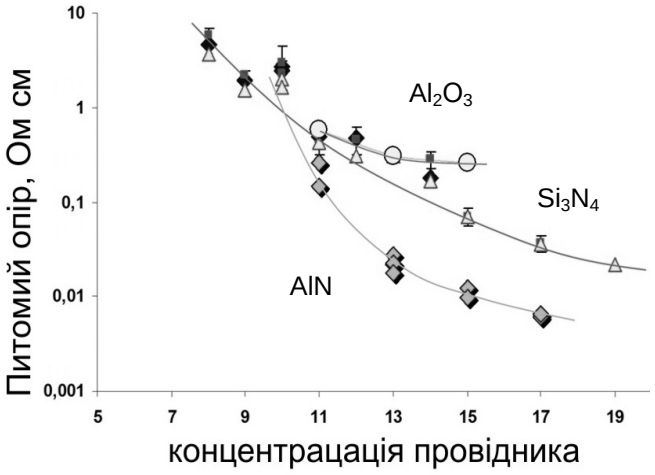


Рисунок 4 - Елементний склад області включення провідникової фази на основі HfC

В четвертому розділі наведені результати дослідження електрофізичних властивостей композитів та аналізу взаємозв'язку змін мікроструктури і фазового складу з особливостями формування електропровідності резистивних композитів і наскрізного провідникового кластера.

Встановлено, що матеріал діелектричної матриці суттєво впливає на значення питомого опору і ТКО композита при одних і тих же концентраціях провідникової фази. Питомий опір резистивних матеріалів системи Al_2O_3 - HfC складає від 0,6 до 0,2 Ом·см при концентрації HfC від 11% до 15% і з підвищенням температури зменшується, поки не почнеться утворення мікротріщин в матеріалі і зростання опору, яке закінчується механічним руйнуванням зразка (рис 5, рис. 6, а) при тем пературах 400-500 °С. Для композиції AlN – HfC опір на два порядки нижче (0,3 - 0,005 Ом·см), і лінійно

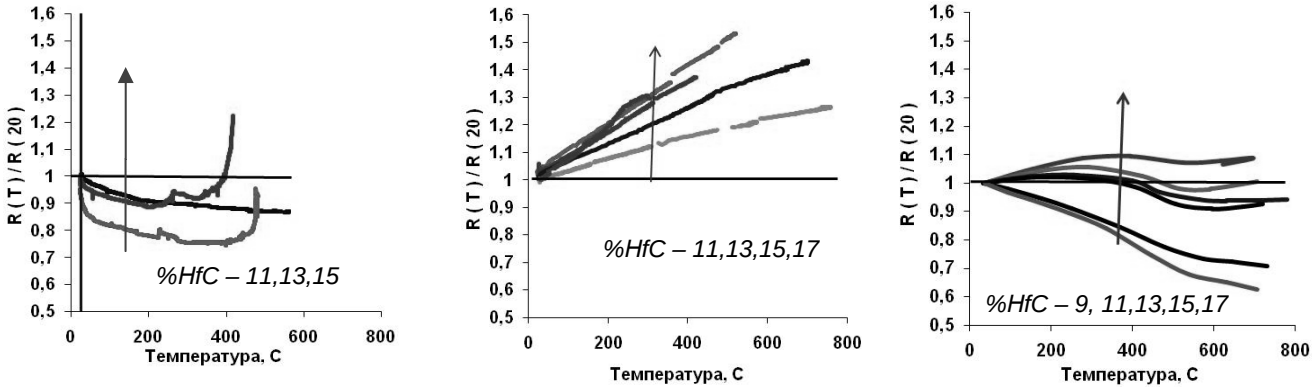
зростає з температурою (рис.5, рис. 6, б). Питомий опір композиції Si_3N_4 – (8-19 об.%HfC) складає 0,4 - 0,02 Ом·см.



.

Рисунок 5 - Концентраційна залежність питомого опору матеріалів з різними діелектричними матрицями і провідниковою фазою HfC

В температурній залежності опору при нагріванні спостерігаються два екстремуми - максимум в області 300 °С і мінімум при 650-700 °С (рис.5, рис. 6, в), що свідчить про взаємодію Si_3N_4 з провідниковою фазою та середовищем пресування. Досліджено вплив на електропровідність резистивних композитів на основі Si_3N_4-HfC і Si_3N_4-ZrC в області порогу і за порогом протікання таких факторів, як концентрація провідникової фази, тип біндера (каучук, КМЦ), час подрібнення шихти при змішуванні в кульовому млині, розмір частинок вихідних порошків, температура ізотермічної витримки.



а - Al_2O_3, б – AlN, в - $S_{i3}N_4$

Рисунок 6 - Температурні залежності відносного опору (а, б) для матеріалів з різною діелектричною матрицею

При дослідженні концентраційної залежності опору резистивних композитів Si_3N_4 - HfC і Si_3N_4 – ZrC, отриманих без використання біндера, було встановлено, що поріг протікання складає 8,5-12 % (рис. 7, а, б). Із збільшенням часу подрібнення до 20 – 25 год. значення питомого опору резистивного матеріалу ZrC-Si_3N_4 істотно зростає внаслідок намелу порцеляни. Зменшення розміру зерна провідникової фази з 34 мкм до 3 мкм та збільшення температури ізотермічної витримки з 1710 до 1860 °С приводить до зміщення порогу протікання в область менших концентрацій провідника в межах 2-5 об.%.

Застосування біндера приводить до суттєвого зниження порогу протікання (до 1,7-3,5%) через утворення вуглецевого залишку при піролізі біндера, і, відповідно,

більшої кількості SiC при гарячому пресуванні, і, таким чином, збільшенню реальної концентрації струмопровідної фази у порівнянні з введеною (рис 7, в).

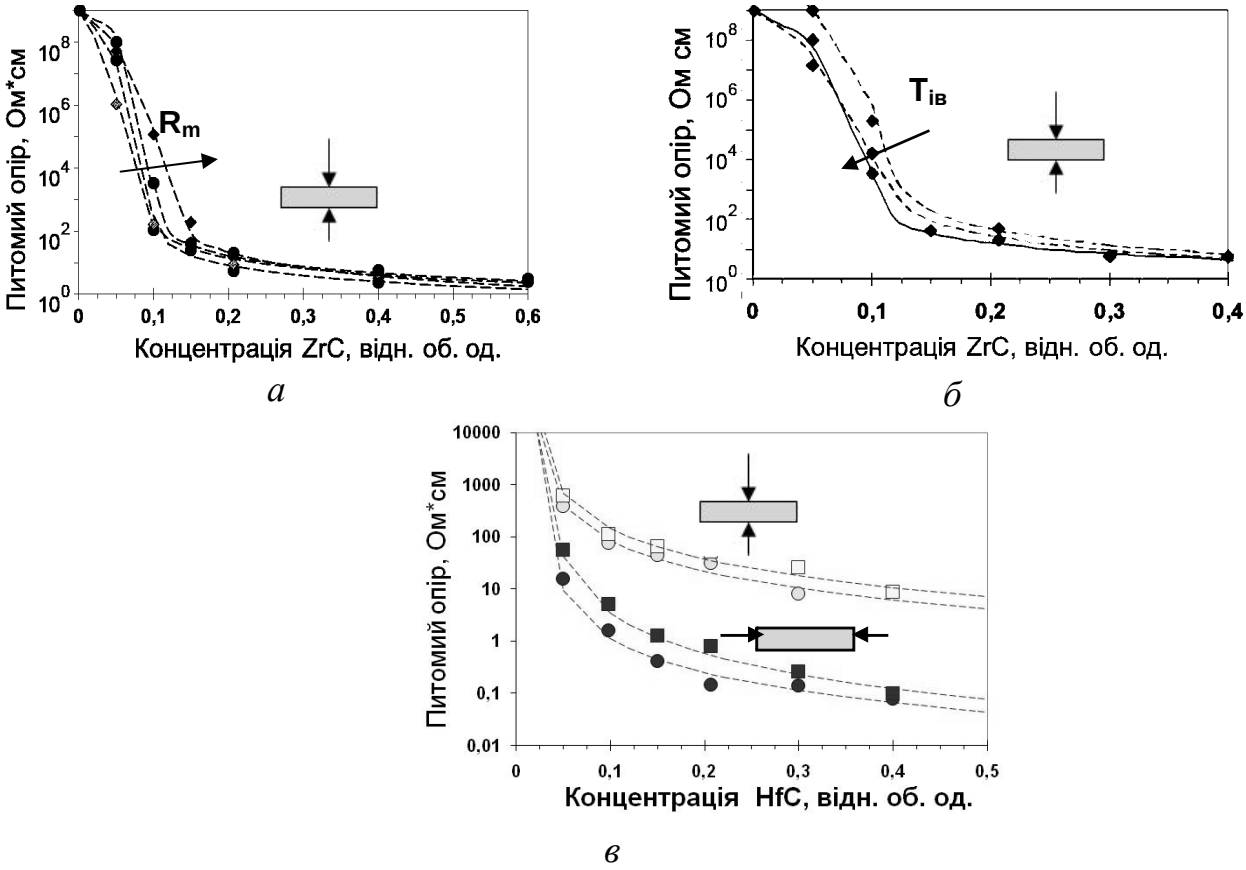


Рисунок 7 - Концентраційна залежність питомого опору для матеріалів Si_3N_4 - ZrC при тривалості змішування 6 і 24 (верхня крива) години – а, температурами спікання 1860 ^oC і 1710 ^oC (верхня крива) – б, Si_3N_4 – HfC, отриманих з використанням біндеру (□ - КМЦ, о - каучуку) – в

Крім того, для всіх випадків значення питомого опору, екстрапольоване на 100 % провідникової фази значно перевищує опір використовуваних провідникових матеріалів. Множник опору складає 350 – 600 при протіканні струму перпендикулярно до напрямку гарячого пресування і 40000 – 65000 – при вимірюванні паралельно напрямку гарячого пресування. Анізотропія питомого опору (відношення опорів у напрямках вздовж і перпендикулярно напрямку прикладення тиску при гарячому пресуванні) в матеріалах, отриманих без використання біндера, складає 5-10, з використанням каучуку до 90, отриманих з використанням КМЦ – до 150.

Розглянуто також вольт-амперні характеристики отриманих резистивних матеріалів. Вольт-амперні характеристики композитів Si_3N_4 – HfC, виміряні при малих струмах (30-100 мА), характеризуються нелінійністю в області малих (5-10 %) концентрацій провідникової фази. При більших концентраціях нелінійність відсутня. У напрямку, паралельному напрямку прикладення тиску при гарячому пресуванні, нелінійність більша, і спостерігається до вищих концентрацій.

Також в композиційних матеріалах Si_3N_4 – HfC та Si_3N_4 – HfC в діапазоні температур 20 – 700 ^oC вперше нами виявлено і досліджено явище гістерезису в температурній залежності електричного опору (рис. 8).

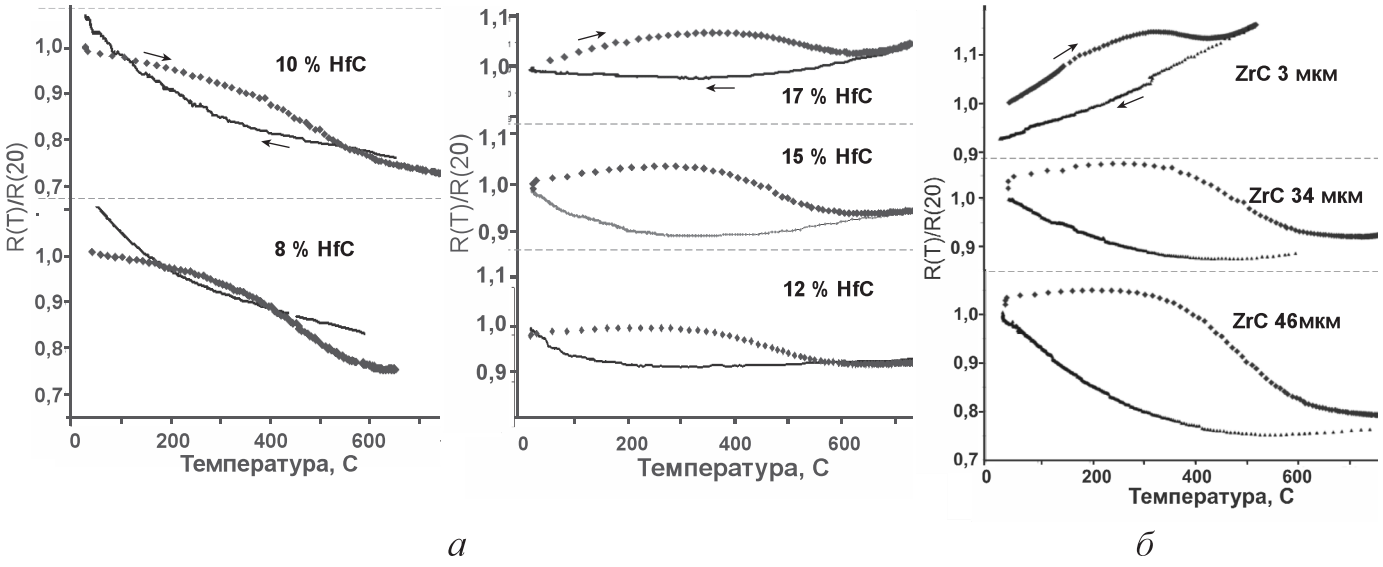


Рисунок 8 - Температурна залежність опору нагрівального елемента з різним вмістом провідникової фази (а) і з її вмістом в резистивному шарі 13,5 об. % і різними розмірами частинок (б)

Петлі гістерезису при низьких концентраціях HfC мають загальний нахил, що відповідає від'ємному значенню ТКρ. При прямому нагріванні чітко прослідковується накладання на гістерезисний ефект варисторного ефекту (зворотна гілка петлі відповідає значно нижчій напрузі). З підвищенням концентрації HfC петля розвертається і при концентрації 17% має нахил з ТКρ>0. Варисторний ефект зникає при концентраціях вищих 15%.

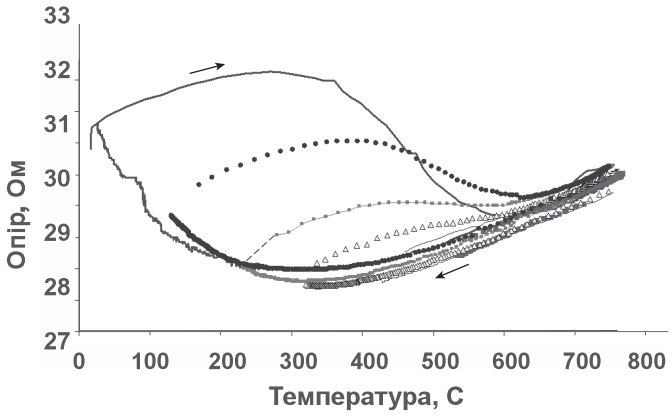
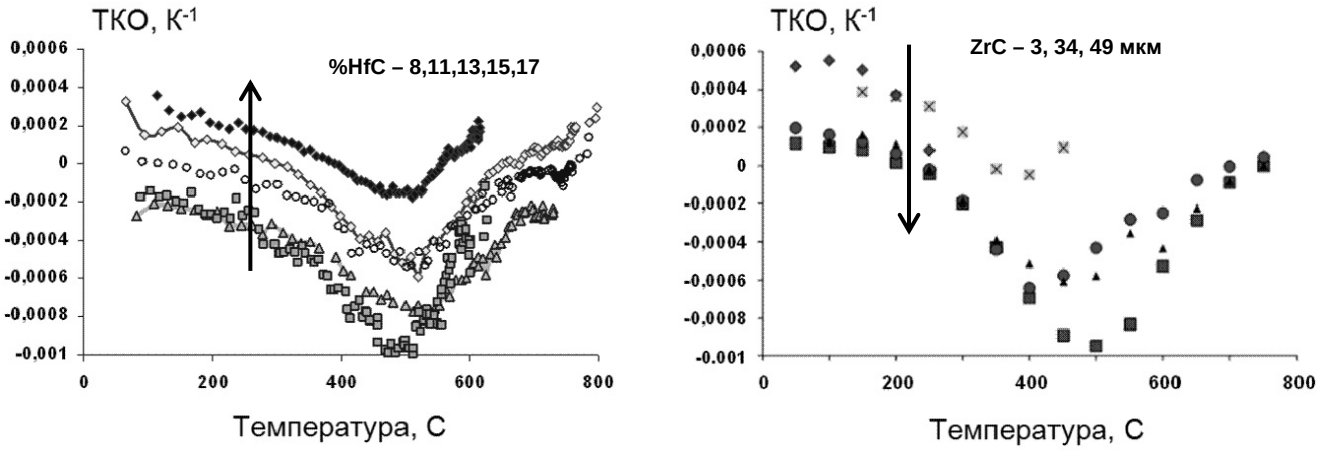


Рисунок 9 - Часткові петлі гістерезису опору при охолодженні

Часткові петлі гістерезису можна спостерігати при примусовому охолодженні зразків (рис. 9). Незважаючи на те, що температурний гістерезис за розмахом незначний (до десятків відсотків), він супроводиться суттєвими змінами ТКО (рис. 10, а), в температурній залежності якого спостерігається мінімум в області температур біля 500 °С. При малих концентраціях провідникової фази ТКО<0, в проміжній області - змінює знак і тільки при концентрації 17% позитивний у всьому діапазоні температур. Встановлено, що, незважаючи на незначний вплив розмірів зерен провідникової фази на положення порогу протікання в дослідженому діапазоні їх розмірів, ТКО досить сильно реагує на цей параметр (рис. 10, б) і, таким чином, є своєрідним структурночутливим параметром.



а *б*

Рисунок 10 - Залежність ТКО в області гістерезису від температури при різних концентраціях (а) та різних розмірах зерен (б) провідникової фази

В п'ятому розділі наводяться результати аналізу отриманих результатів, моделювання явищ в резистивних композитах та в нагрівачах, а також використання нагрівачів.

Концентраційні залежності опору матеріалів було апроксимовано за рівнянням МакЛахлана, і визначений поріг перколяції та перколяційний індекс t.

На основі детального аналізу причин зменшення величини і зміни знаку ТКО встановлено, що основною причиною цього є перетворення наскрізного провідникового кластера кластера в гетерофазний, в якому послідовно з зернами металоподібної фази включені зерна напівпровідникового карбіду кремнію. Такий висновок повністю узгоджується з результатами досліджень температурних залежностей опору резистивних композитів з різними діелектричними матрицями, а також з нелінійністю ВАХ резистивних композитів Si_3N_4 - HfC з малими концентраціями провідникової фази.

Для пояснення гістерезису запропоновано використати моделювання еквівалентною схемою, що містить два резистори з позитивним ТКО і один – з негативним. Слід відзначити, що гістерезисна поведінка характерна вже для послідовного ланцюжка метал – напівпровідник, формування ВАХ якої показано на рис.11.

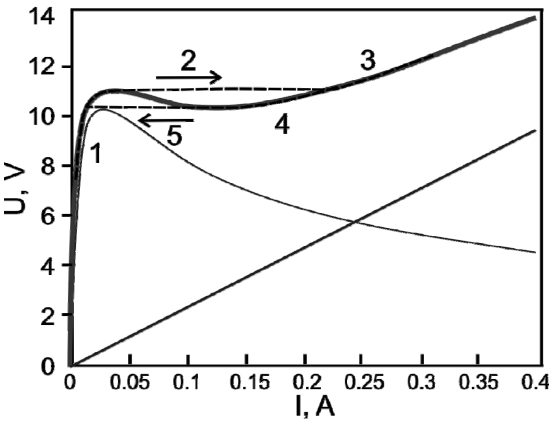
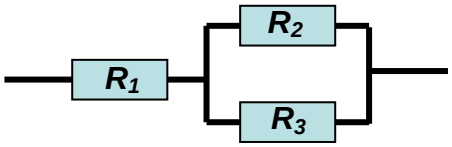


Рисунок 11 - схема формування гістерезисної петлі опору

ВАХ послідовного з'єднання напівпровідникового і провідникового елементів з урахуванням впливу тепловідводу на її характер має вигляд екстремальної кривої з максимумом і мінімумом. В результаті наявності на сумарній ВАХ ділянки 2-4 з негативним диференціальним опором при збільшенні, а потім зменшенні прикладеної напруги утворюється одинична петля гістерезису 5-2-3-4-5.

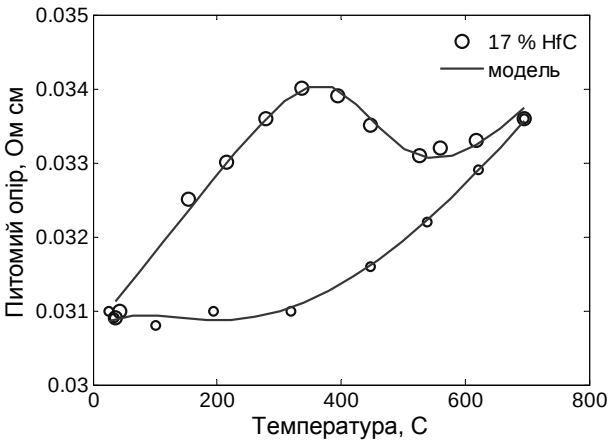
Трьохелементна схема заміщення (рис.12, а) при відповідному підборі усереднених параметрів резисторів, що входять в неї, дозволяє досить точно описати петлю температурного гістерезису (рис. 12, б). Визначена за експериментальними даними енергія активації провідності напівпровідникової фази складає 0,8 – 0,9 еВ.



HfC: $R_1 = R_{10}(1+\alpha(T-T_0))$

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

SiC: $R_3 = R_{30}\exp\frac{W}{kT}$



а *б*

Рисунок 12 - Еквівалентна схема гетерерофазного наскрізного кластера (а) та експериментальна і розрахункова залежності питомого опору від температури (б)

В розділі розглянуто також питання оцінки енергоефективності і надійності монолітних шаруватих керамічних нагрівачів на основі розроблених матеріалів, механізми їх руйнування внаслідок дефектності та при перевантаженнях, результати розрахунків розподілу температури в нагрівальному елементі і ізоляції нагрівача, а також описані конструкція і результати випробувань гідродинамічного теплообмінного блоку медицинського стерилізатора.

Показано, що в залежності від призначення нагрівача – конвективний нагрівач чи ІЧ-випромінювач - його енергетична ефективність визначається температурою поверхні, визначальним розміром і ступенем чорноти поверхні і сформульовано відповідні рекомендації щодо конструкцій нагрівачів.

Як випливає з результатів випробувань виготовлених зразків нагрівачів, головні причини їх відмови пов'язані з дією наступних чинників:

- локальних перегрівань, внаслідок яких порушується теплова рівновага між тепловиділенням в цій області і тепловідводом від неї і відбувається розплавлення резистивного шару зі зміною його електрофізичних характеристик;
- критичної термомеханічної напруги, що супроводжується утворенням мікротріщин, розвиток яких призводить до розтріскування резистивного матеріалу і наступного механічного руйнування нагрівача;
- порушенням контакту в зоні струмопідводів, що супроводжується концентрацією електричного поля і тепловиділення в приконтактній області і призводить до руйнування нагрівача по одному з приведених вище механізмів в приконтактній області.

Типовий розподіл температури в монолітному керамічному нагрівачі наведено на рис. 13. Найсприятливіші умови роботи керамічних нагрівачів з мінімальними

перепадами температур і відповідно найменшими термомеханічними напруженнями будуть при ТКО<0 і живленні від джерела струму і ТКО>0 при живленні від джерела напруги. Розроблене програмне забезпечення дозволяє розраховувати з задовільною точністю потужність керамічних нагрівачів (рис. 14).

На основі розроблених резистивних матеріалів було виготовлено керамічні нагрівачі для гідродинамічного теплообмінного блоку повітряного стерилізатора (рис. 15) та випромінювача ІЧ-сауни.

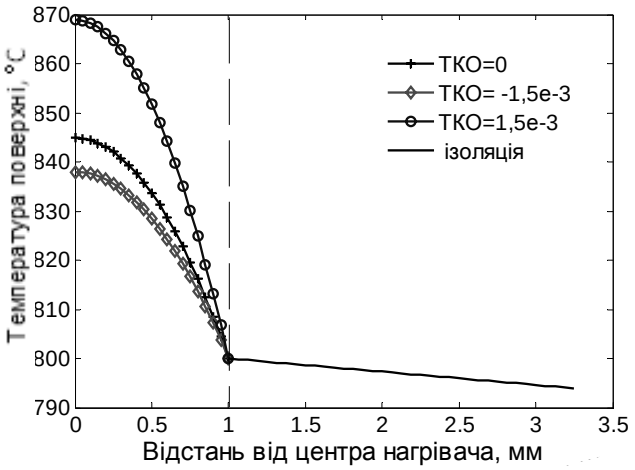


Рисунок 13 – Приклад розрахунку розподілу температури в керамічному нагрівачі при потужності, що споживається 120 Вт/см^2

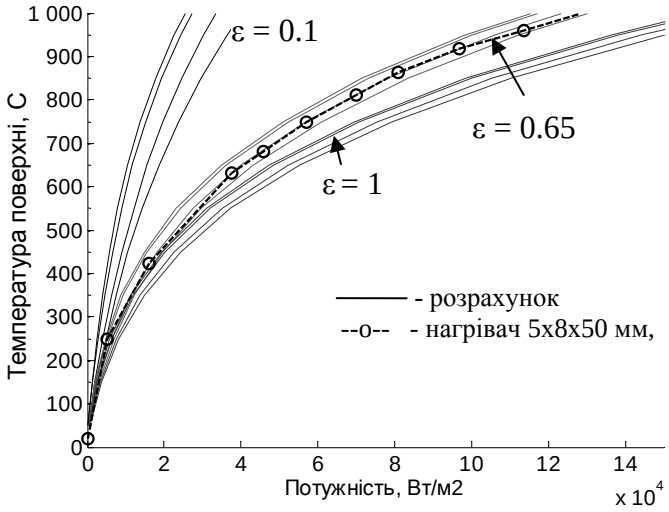


Рисунок 14 - Розрахункові криві потужності для елементів з різним коефіцієнтом чорноти (ε) та різним визначальним розміром (5 мм,1 см, 5 см, 10 см), та експериментальні дані

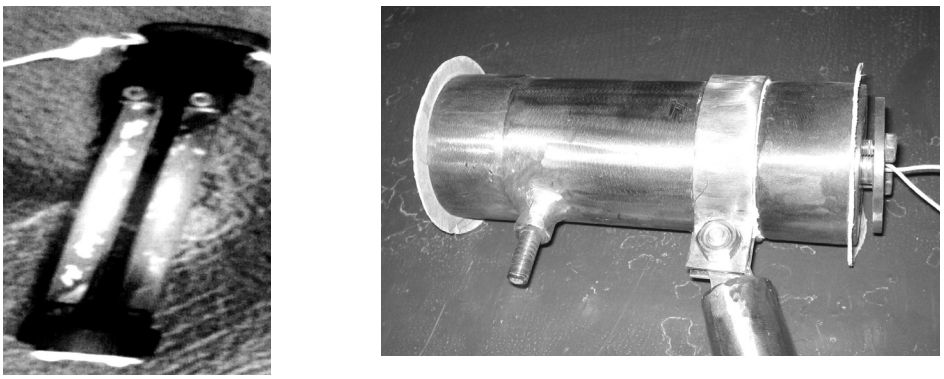


Рисунок 15 - Нагрівальний вузол повітряного стерилізатора та та повітряний стерилізатор в зібраному вигляді

В додатках наведено розроблену технологічну інструкцію на виготовлення суцільнокерамічних градієнтних нагрівальних елементів, тимчасові технологічні умови на дослідну партію, акти впровадження нагрівальних елементів та результатів роботи, а також програми для моделювання температурних залежностей опору і розподілу температури в нагрівальних елементах

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 ТКρ 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 ТКρ, 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 Si_3N_4–HfC та Si_3N_4–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 ^oC; 4) переході усередненого в діапазоні температур 20-600 ^oC значення ТКО резистивного 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 суцільнокерамічних 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 Si_3N_4 – ZrC для монолітних керамічних нагрівачів з температурою поверхні 800 ^oC і тепловіддачею при вільній конвекції при нагріванні повітря до 50 Вт/см^{2}К і води до 120 Вт/см^{2}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°С при швидкості повітряного потоку 22 км/година (витрата повітря 150 - 200 л/хв) з ефективністю конвективної тепловіддачі 90%, аналогів якому не існує. Розроблений технологічний процес впроваджений в дослідно-промислове виробництво на науково-виробничому підприємстві "Градієнт", а також використовується в Інституті відновлюваних джерел енергії НАН України.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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. *(Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 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 technologii 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 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 technologii otrzymania materialów 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 Si_3N_4 – SiC / Е.В. Кириленко, Л. А. Шипилова, В.Я. Петровский, С.И. Чугунова // Порошковая металлургия. – 2005. – №9/10. – С.44–49. *(Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-006-0007-z). Осоистий внесок здобувача: участь у обробці і аналізі експериментальних результатів.*

8. Кириленко Е.В. Зависимость электросопротивления горячепрессованных композитов Si_3N_4–ZrC от их состава/ Е.В. Кириленко, А.И. Дерий, В.Я. Петровский // Порошковая металлургия. – 2009. – №9/10. – С. 88–99. (*Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 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. (*Входить до міжнародної наукометричної*

бази Scopus, https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-010-9237-1). Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальніх 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. (*Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus,. 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 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): ІІ 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 віднoвлюваній 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 биноминального 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. (Стендова 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 // K.Kyrylenko V.Petrovsky, O.Getman // Scool 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 Si_3N_4–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.*

АНОТАЦІЯ

Кириленко К.В. Резистивні композиційні матеріали з багатокомпонентним перколяційним кластером для нагрівачів з інтенсивною тепловіддачею – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство. - Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 2017.

Дисертація присвячена встановленню впливу SiC на мікроструктуру нових резистивних матеріалів на основі композитів Si_3N_4-ZrC та Si_3N_4-HfC та їх електропровідність і використаня 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 тільки для матриці AlN електропровідність і ТКО резистивного композиту відповідають значенням для механічної суміші з провідниковою фазою, для матриці Al_2O_3 мають місце значне зростання питомого опору резистивного композиту і від'ємний ТКО, а для матриці Si_3N_4 спостерігається 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 композиту в 10^2 – 10^5 раз. Вперше досліджено зумовлений включенням SiC в перколяційний кластер гістерезис в температурних залежностях питомого опору резистивних композитів Si_3N_4 - HfC та Si_3N_4 – ZrC в діапазоні температур 20 - 800 ^oC при різних концентраціях (8-19 об.%) та різних розмірах зерна (3-64 мкм) провідникової фази. Розроблена модель гістерезису 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/м^{2}К в умовах примусової конвекції у повітрі і до 120 Вт/см^2 у воді.

Ключові слова: електрофізичні властивості Si_3N_4–(HfC+SiC), Si_3N_4–(ZrC+SiC), нагрівальні елементи, гістерезис питомого опору, перколяція.

АННОТАЦИЯ

Кириленко Е.В. Резистивные композиционные материалы с многокомпонентным перколяционным кластером для нагревателей с интенсивным теплоотбором.– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение . - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2017.

Диссертация посвящена установлению влияния SiC, образованного in situ при горячем прессовании на микроструктуру и электрофизические свойства новых резистивных материалов на основе композитов Si_3N_4-ZrC и Si_3N_4-HfC и на их электропроводность и использованию этих материалов в нагревательных элементах с интенсивным теплоотбором.

На основе исследований микроструктуры многокомпонентных горячепрессованных резистивных керамических материалов Si_3N_4-ZrC и Si_3N_4-HfC установлено, что в широком диапазоне концентраций проводящей фазы (5-50%) в них происходит образование неоднородностей микроструктуры и таких фаз, как SiC, Hf_2CN и Zr_2CN.

Показано, что материал диэлектрической матрицы существенно влияет на электрофизические свойства композита. Только для матрицы из AlN электропроводность и ТКС композита приближенно соответствуют ожидаемым для механической смеси с проводящей добавкой, для матрицы из Al_2O_3 имеют место значительное возрастание ρ и отрицательный ТКС, а для матрицы из Si_3N_4 наблюдается обусловленная включением в перколяционный кластер полупроводникового SiC гистерезисная температурная зависимость ρ и экстремальная температурная зависимость ТКС, а также нелинейность и варисторный эффект в области малых концентраций проводника.

Продукты химического взаимодействия между проводниковой примесью, диэлектрической матрицей и средой прессования, а также пиролиза биндеров сдвигают порог протекания на 5 – 10%, и увеличивают экстраполированное на 100% проводящей фазы удельное сопротивление ресистивного тепловыделяющего слоя в 10^2 – 10^5 раз. Установлено влияние продуктов пиролиза связующего (карбоксиметилцеллюлозы и каучука) в усилении анизотропии электропроводности, которая может достигать 100 раз.

Впервые исследован гистерезис в температурных зависимостях удельного сопротивления резистивного слоя нагревательных элементов из композиції Si_3N_4 - HfC и Si_3N_4 – ZrC в диапазоне температур 20 - 800 ^{o}C и экстремальный характер

температурных зависимостей ТКС при разных концентрациях (8-19 об.%) и различных размерах зерна (3-64 мкм) проводящей добавки, и показано, что эти эффекты обусловлены образованием SiC *in situ* в процессе горячего прессования. Разработана модель гистерезиса удельного сопротивления с использованием эквивалентных схем замещения и методика расчета распределения температуры в цельнокерамических нагревательных элементах с учетом влияния температурной зависимости сопротивления материала резистивного слоя на внутреннее тепловыделение.

Разработана и апробирована технология получения материалов со свойствами, необходимыми для их эффективного использования в монолитных керамических нагревателях з повышенной конвективной теплоотдачей до 50 Вт/м^{2}К в условиях вынужденной конвекции в воздухе и до 120 Вт/см^2 в воде.

Ключевые слова: электрофизические свойства, Si_3N_4–(HfC+SiC), Si_3N_4–(ZrC+SiC), нагревательные элементы, гистерезис удельного сопротивления, перколяция.

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 Si_3N_4 - ZrC and Si_3N_4 - 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 W/m^{2}K in the conditions of the forced convection in mid air and to 120 W/m^{2}K in water was developed and tested.

Keywords: electrophysical properties of Si_3N_4 –(HfC+SiC), Si_3N_4 –(ZrC+SiC), heater elements, hysteresis of specific resistance, percolation.

Підписано до друку 08.12.17р. Друк ТОВ «ДІДЖІТАЛ.ДРІМС»
03142, м. Київ, бул. Вернадського, 67, оф. 40 тел.: (044) 456-13-81

Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman
Формат 60х90 1/16. Ум. друк. арк. 1,75
Зам. № ДЖ-203 від 18.12.2017. Наклад 100 прим.