

УДК 621.762

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.196150

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ БІНДЕРІВ І ПРОДУКТІВ ЇХ РОЗКЛАДУ НА МІКРОСТРУКТУРУ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДОКРЕМНІЄВИХ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ З ДОБАВКАМИ КАРБІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Цыгода В. В., Кириленко К. В., Петровський В. Я.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ БИНДЕРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ РАСПАДА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКАМИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДЯЩИХ МЕТАЛЛОВ

Цыгода В. В., Кириленко К. В., Петровский В. Я.

THE INFLUENCE OF ORGANIC BINDERS AND THEIR DECOMPOSITION PRODUCTS ON THE MICROSTRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CONDUCTIVE MATERIALS BASED ON Si_3N_4 WITH TRANSITIONAL METAL CARBIDES ADDITIVES

Tsygoda V., Kyrylenko E., Petrovsky V.

Об'єктом дослідження є формування функціональної зони багатокomпонентного керамічного композиту на основі тугоплавких безкисневих сполук. Одним з найбільш проблемних місць є встановлення впливу типу біндера на формування функціональної зони приладу.

У ході дослідження використовували промислові порошки нітриду кремнію $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Бакинського заводу порошкової металургії (Азербайджан) та карбіди гафнію та цирконію Донецького заводу хімічних реактивів (Україна). Гомогенізація та подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барабан і кулі Si_3N_4) протягом 40 хв. в етиловому спирті. Концентрація провідника фази включення в композиційних термоелектродах становила 5–40 %. У якості біндера для цього методу використано сполуку карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) в поєднанні з пластифікатором – гліцерином чи каучуком. Зразки виготовлялись у вигляді пластин $100 \times 7 \times 6$ мм. Досліджувані зразки нітридокремнієвих композиційних матеріалів отримані методом гарячого пресування підготовлених керамічних стрічок із застосуванням індукційного методу нагрівання прес-форми.

Встановлено, що для зразків із резистивною добавкою HfC, виготовлених із використанням каучуку, втрати маси зростають пропорційно концентрації HfC до концентрації домішки 27 %, а при подальшому збільшенні концентрації HfC втрати маси знижуються. При використанні КМЦ, як біндера, втрати маси системи менші приблизно в 1,3–1,6 рази, при тих же практично

закономірностях змін втрат маси у залежності від концентрації HfC. Термоелектрорушійна сила (термоЕРС) дрібнодисперсного композиту по модулю була вищою за термоЕРС грубодисперсного композиту для всіх концентрацій. Максимальне значення термоЕРС досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні, 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні, відповідно. Доведено, що композити, отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а термоЕРС цих композитів дорівнює нулю з точністю до похибки експерименту.

Ключові слова: органічний біндер, карбід гафнію, карбід цирконію, високотемпературні функціональні елементи, каучук, карбометилцелюлоза, мікроструктура функціонального елемента.

Объектом исследования является формирование функциональной зоны многокомпонентного керамического композита на основе тугоплавких бескислородных соединений. Одним из самых проблемных мест является установление влияния типа биндера на формирование функциональной зоны прибора.

В ходе исследования использовали промышленные порошки нитрида кремния β – Si_3N_4 Бакинського заводу порошкової металургії (Азербайджан) и карбида гафнія и цирконія Донецького заводу хімічних реактивів (Україна). Гомогенізація и измельчение шихты осуществлялись в планетарной мельнице типа Fritsch (барабан и шары Si_3N_4) в течение 40 мин. в этиловом спирте. Концентрация проводниковой фазы включения в композиционных термоэлектродах составляла 5–40%. В качестве биндера использовали соединение карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в сочетании с пластификатором – глицерином или каучуком. Образцы изготавливались в виде пластин $100 \times 7 \times 6$ мм. Исследуемые образцы нитридокремниевых композиционных материалов получены методом горячего прессования подготовленных керамических лент с применением индукционного метода нагрева пресс-формы.

Установлено, что для образцов с резистивной добавкой HfC, изготовленных с применением каучука, потери массы растут пропорционально концентрации HfC к концентрации примеси 27%, а при дальнейшем увеличении концентрации HfC потери массы снижаются. При использовании КМЦ, как биндера, потери массы системы меньше примерно в 1,3–1,6 раза, при тех же практически закономерностях изменений потерь массы в зависимости от концентрации HfC. Термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) мелкодисперсного композита по модулю была выше термоЭДС грубодисперсного композита для всех концентраций. Максимальное значение термоЭДС достигало величины 120 мкВ/град в допороговой зоне, 60 мкВ/град для мелкозернистого композита и 30 мкВ/град для крупнозернистого композита в запороговой зоне, соответственно. Доказано, что композиты, полученные без биндера, отличаются нетипичным течением концентрационной зависимости сопротивления, а термоЭДС этих композитов равна нулю с точностью до погрешности эксперимента.

Ключевые слова: *органический биндер, карбид гафния, карбид циркония, высокотемпературные функциональные элементы, каучук, карбометилцеллюлоза, микроструктура функционального элемента.*

1. Вступ

Розвиток функціональних елементів шаруватого типу на основі матриці з нітриду кремнію та резистивного функціонального шару з дрібнозернистого композиту нітрид кремнію-нітрид титану [1] привів до встановлення ряду фактів. При певних умовах високотемпературного ущільнення формується перколяційний кластер, здатний генерувати термоелектричну напругу та викликати процеси руху зарядів під впливом локального градієнту температур, здатних утворювати явище позитивного температурного коефіцієнту опору (ТКО) резистивного шару. Тому актуальним є дослідження впливу органічних біндерів і продуктів їх розкладу на микроструктуру та термоелектричні властивості нітридокремнієвих провідних матеріалів з добавками карбідів перехідних металів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є формування функціональної зони багатокomпонентного керамічного композиту на основі тугоплавких безкисневих сполук.

Для вивчення даного явища проводився технологічний аудит, ціль якого – визначити як впливають на формування функціональної зони приладу такий технологічний фактор, як тип біндера.

Дослідження проводилися на базі Інституту проблем матеріалознавства НАН України (м. Київ) з використанням:

- промислових порошків нітриду кремнію β – Si_3N_4 (Бакинський завод порошкової металургії, Азербайджан) і α – Si_3N_4 (H.C.Starck Inc., Німеччина);
- порошку карбиду перехідних металів: HfC та ZrC (Донецький завод хімічних реактивів, Україна).

Гомогенізація і подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барабан і кулі Si_3N_4) протягом 40 хв в етиловому спирті. Відношення маси куль до маси порошку складало 5:1.

Використано метод пластичного формування стрічки на шпиндельному станку. У якості біндеру для цього методу використано сполуку карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в поєднанні з пластифікатором – гліцерином чи каучуком. Для дослідів були виготовлені зразки у вигляді пластин $100 \times 7 \times 6$ мм.

Досліджувані зразки нітридокремнієвих композиційних матеріалів на основі SIALONів були отримані методом гарячого пресування підготовлених керамічних стрічок із застосуванням індукційного методу нагрівання прес-форми.

До недоліків об'єкту дослідження в існуючих умовах експлуатації слід віднести велику інерційність, яка проявляється у тому, що виготовлені функціональні пристрої не відчують різких пікових змін температури.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є визначення впливу продуктів термічного розкладання біндерів на фазовий склад провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при високотемпературному ущільненні.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

1. Виготовити бінарну композитну систему у вигляді пластини $100 \times 7 \times 6$ мм із використанням HfC, ZrC.
2. Визначити вплив біндеру та продуктів їх розкладу на мікроструктуру і термоелектричні властивості нітридокремнієвих провідних матеріалів з добавками карбідів перехідних металів.
3. Встановити кореляцію між втратою маси, пористістю і концентрацією HfC, а також термоЕРС, опором матеріалів HfC, ZrC та концентрацією.
4. Дослідити область концентрацій композиту, у яких проявляється нелінійність опору в залежності від використаного типу біндеру.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Високі температури являються сприятливим фактором для термоелектричного перетворення теплової енергії в електричну [2]. У даний час широко відомі термоелектричні матеріали для роботи у діапазоні температур від кімнатної до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найбільш широко використовуються тверді розчини на основі Bi_2Te_3 .

Для перспективи застосування термоелектричних генераторів у високотемпературних установках літальних та космічних апаратів цього не достатньо. Відомо, що ефективність застосування термоелектричного перетворення залежить від двох факторів:

- 1) максимально можливого перепаду температур гарячої та холодної поверхонь;
- 2) величини термоелектричної добротності матеріалів термоелектродів [3].

Саме в цьому напрямку зосереджено дослідження та інновації в галузі термоелектричних матеріалів [4, 5]. Наноструктурування вважається ефективним способом зменшення решіткової теплопровідності за рахунок зменшення середньої довжини вільного пробігу фононів, що може привести до збільшення термоелектричної добротності щонайменше у 2 рази [6, 7].

У низці публікацій було показано, що у провідних матеріалах на базі безкисневих сполук спостерігається генерація термоелектрорушійної сили (термоЕРС), яка залежить від концентрації добавки у резистивному матеріалі та його мікроструктури, а також геометричних розмірів активної області [8].

У зв'язку з цим перспективним є розробка нових багатокомпонентних високотемпературних композиційних матеріалів для термоелектричних електродів безмашинних перетворювачів теплової енергії в електричну, та вивчення впливу нових фаз. Консолідація матеріалів на основі безкисневих сполук (процеси спікання) проводиться у графітовому індукторі при одночасній дії високої температури (до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) та тиску (до 300 к/см^2). Заготовки виготовляються із дрібнодисперсної шихти з використанням органічних сполук – біндерів, що є гетерогенним хіміко-технологічним процесом, який

характеризується протіканням хімічних реакцій [1]. У заготовках зразків при термічній обробці гарячим пресуванням (ГП) можливі хімічні реакції *in situ* у об'ємі заготовки між компонентами вихідної шихти [9]. Можливою є зміна фазового складу шихти у результаті процесів розкладання матеріалів твердофазних компонентів композиту, що приводять до отримання не лише основного, але і побічних продуктів [10]. Це може привести до зміни концентрації і складу дисперсного композита, зростання рівня дефектності кристалічних структур, а отже, і до відхилення реальних значень термоЕРС, електричної чи теплової провідності композиту від розрахункових. Проте, вплив органічних біндерів і продуктів їх розкладу на мікроструктуру і, особливо, термоелектричні властивості нітридокремнієвих провідних матеріалів з добавками карбідів перехідних металів у літературі висвітлені недостатньо, а тому буде розглянутий у роботі більш детально.

5. Методи досліджень

У ході дослідження використовували промислові порошки нітриду кремнію β – Si_3N_4 Бакинського заводу порошкової металургії (Азербайджан) та карбіди гафнію і цирконію Донецького заводу хімічних реактивів (Україна).

Гомогенізація і подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барaban і кулі Si_3N_4) протягом 40 хв. в етиловому спирті. Концентрація провідника фази включення в композиційних термоелектродах становила 5–40 %.

Заготовки зразків для синтезу збиралися за методикою, яку описано в [1]. Було розроблено оригінальний спосіб організації макроструктури градієнтного композиту. В еластичних товстих керамічних листах (товщина 0,9–1,8 мм) з шихти для отримання термостійкого ізоляційного матеріалу методом штампування вирубуються отвори (порожнини) (рис. 1). У них потім щільно вкладаються попередньо вироблені деталі термоперетворювача. В якості біндера використовувалася карбоксиметилцеллюлоза та каучук. Така керамічна збірка і являє собою заготовку функціонального градієнтного композиту, яка після температурної обробки (спікання) перетворюється на суцільно керамічний функціональний елемент.

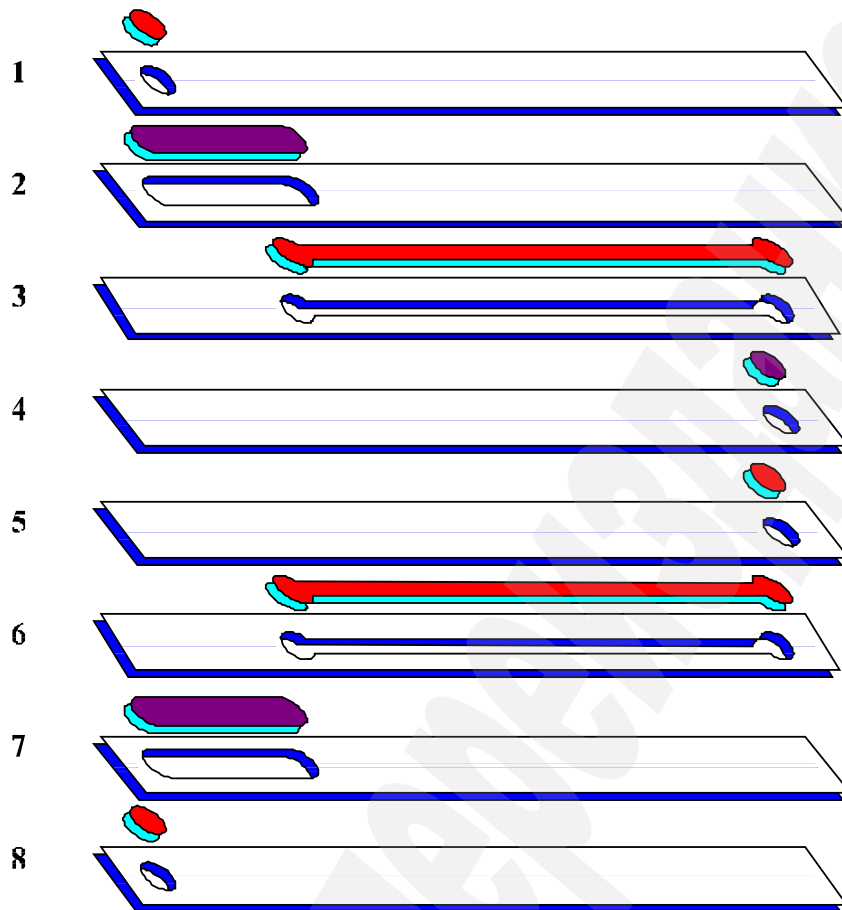


Рис. 1. Структурна схема градієнтного композиту: 1, 8 – контакти; 2, 4, 5, 7 – зони струмопроводу; 3, 6 – резистивні матеріали активної зони

Сирі заготовки шарів після формувань мали щільність 54–74 % від теоретичної залежно від способу отримання стрічок (табл. 1).

Таблиця 1

Склад зразків, які досліджувалися у роботі

Тип зразка	Склад	Біндер	Концентрація провідника, об. %	Розмір зерна провідника, мкм
Об'ємний зразок (рис. 1)	Si ₃ N ₄ -ZrC	Без біндера	5–40	3,34
	Si ₃ N ₄ -ZrC	КМЦ, каучук	5–40	3,34
	Si ₃ N ₄ -HfC	КМЦ	5–40	полідисперсний

При дослідженні піролізу використовуваних біндерів у лабораторну піч поміщали відкриту підкладку із досліджуваним зразком і нагрівали його зі швидкістю близько 15 град/хв. Процеси термічного розкладання біндерів контролювалися візуально і фотографувалися. Спечені зразки піддавалися фінішній механічній обробці, для них визначалися значення експериментальної щільності, відкритої та закритої пористості, втрат маси.

6. Результати досліджень

6.1. Процес піролізу біндеру та його вклад у зміну складу середовища консолідації

Тип біндеру може впливати і на втрати маси шихти при спіканні, на склад і властивості резистивного композиту. Проведені розрахунки для перелічених вище пластифікаторів співвідношення вуглецю, водню і кисню наведені у табл. 2. 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.

Таблиця 2

Пластифікатори та їхні основні характеристики

Пластифікатор	Хімічна формула	Густина, г/см ³	Температура піролізу, °С	Співвідношення С:О:Н (мас. %)
Каучук натуральний	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-]_n$	0,91	300	88,2 – 11,8
Каучук штучний	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-]_n$	1,2	280	88,2 – 11,8
КМЦ	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x]_n$	1,59	170	43,6 – 50,9 – 5,45
Гліцерин	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1,26	290	36 – 48 – 8

Результати дослідження процесу термічного розкладання каучуку, суміші КМЦ і гліцерину, а також КМЦ і гліцерину окремо на відкритій підкладці при нагріванні зі швидкістю близько 15 град/хв показано у табл. 3.

Таблиця 3

Кількість твердого залишку при піролізі різних біндерів

Умови піролізу	Кількість твердого залишку, 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	–

Із результатів рентгеноспектрального аналізу консолідованих композитів встановлено, що вміст вуглецю та кисню у готовому матеріалі суттєво відрізнявся. Причому матеріал, отриманий із використанням КМЦ та гліцерину, відрізнявся більшим вмістом як кисню, так і вуглецю (табл. 4).

Таблиця 4

Відносний вміст елементів у спеченому матеріалі

Елемент	Тип біндера, який використовувався як зв'язка	
	Каучук	КМЦ+Гліцерин
C	90	125
O	63	75
N	44	37
Si	3387	3400

Це явище пов'язуємо із різним протіканням хімічних реакцій в газовій фазі до початку процесу консолідації заготовки (табл. 5).

Таблиця 5

Хімічні реакції, що відбуваються в процесі температурної обробки заготовок композиту

Біндер-каучук: $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-]_n \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$.	(1)
Біндер-КМЦ: $[\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_7(\text{OH})_2 + (\text{OCH}_2-\text{COONa})] \rightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{Na}$.	(2)
Гліцерин: $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCHOHCHO} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$;	(3)
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$;	(4)
$9\text{H}_2 + 2\text{N}_3 \rightarrow 6\text{NH}_3$; $\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3$	(5)

Для зразків, які містять в шихті більше 3 % SiO_2 , утворення SiC відбувається дуже слабо (1–1,5 %), навіть під час перевищення оптимальної температури процесу гарячого пресування. Доведено, що збільшення температури ГП призводить до порогового зростання концентрації SiC , причому одночасно зі зростанням концентрації SiC зростає й вміст SiO_2 . Взаємодія відбувається у відповідності до реакції:



Виділення вуглецю (утворення *in situ* SiC) відбувається на поверхні пори у присутності заліза яке, вочевидь, виступає каталізатором процесу [1], (рис. 3). Нітрид кремнію, що не вступив в реакцію (рис. 4), реагує із утвореним оксидом кремнію з утворенням оксинітриду кремнію. Залізо, що присутнє в вихідних матеріалах, як забруднення матеріалом мелючих тіл, плавиться при температурі 1500 °С (ще до початку процесу ущільнення) розтікається по поверхні пор, взаємодіючи з нітридом кремнію за реакцією:



Ці процеси відбуваються як зі зменшенням кількості нітриду кремнію у зоні реакції, так і при збільшенні втрати маси через летючість оксиду азоту, що покидає зону реакції. Цей азот може у подальшому вступати в реакцію з деякими карбідами (HfC, ZrC), порушуючи їх стехіометрію і утворюючи карбонітриди $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$, або легувати утворений *in situ* SiC, принципово змінюючи його властивості [10].

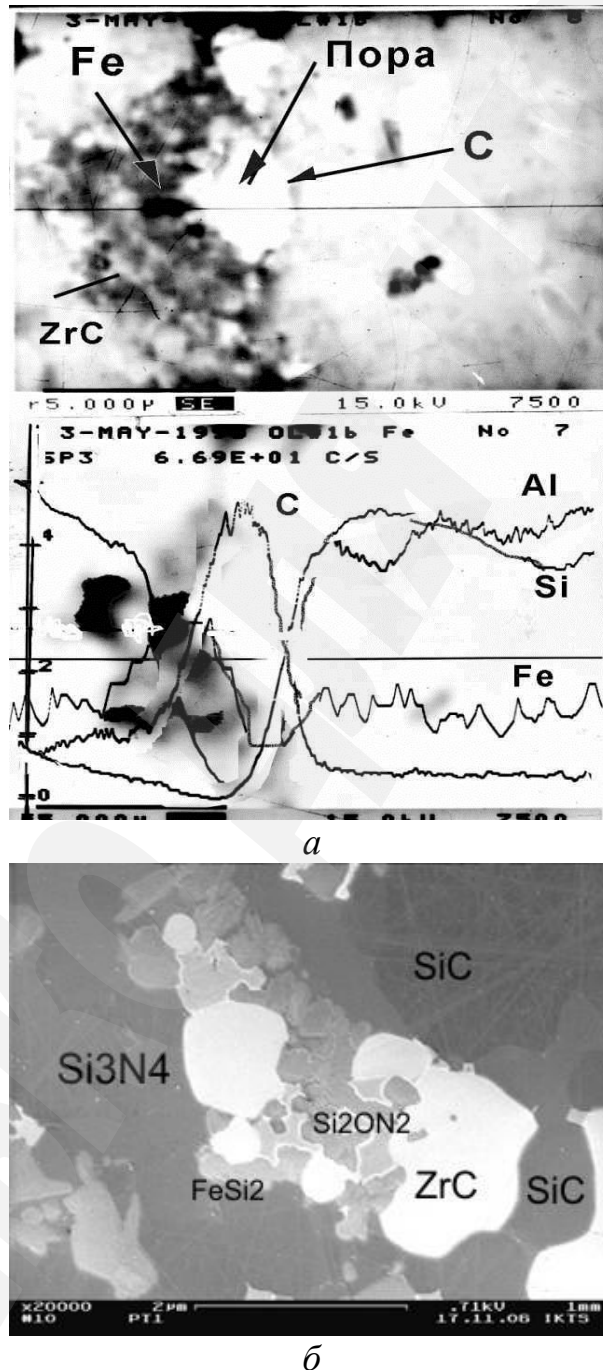
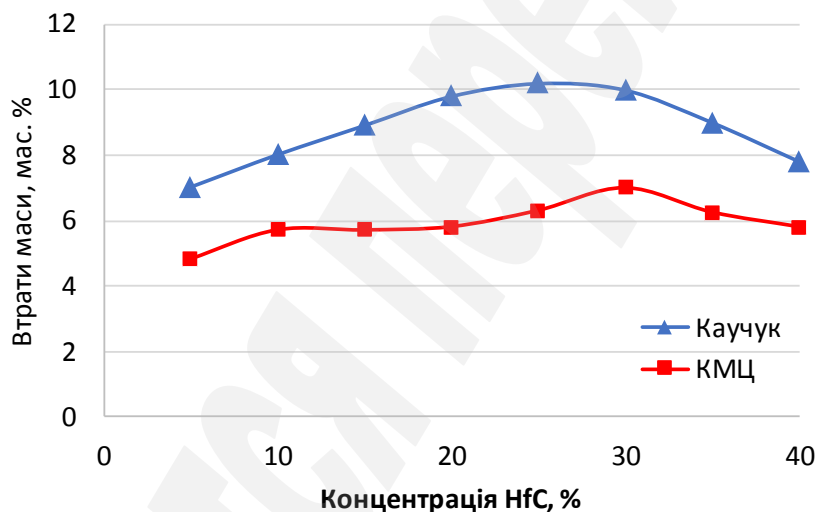


Рис. 2. Локалізація вуглецю на поверхні пори заготовки: *a* – за даними локального рентгеноспектрального аналізу; *б* – вигляд провідного кластеру термоелектричного композиту

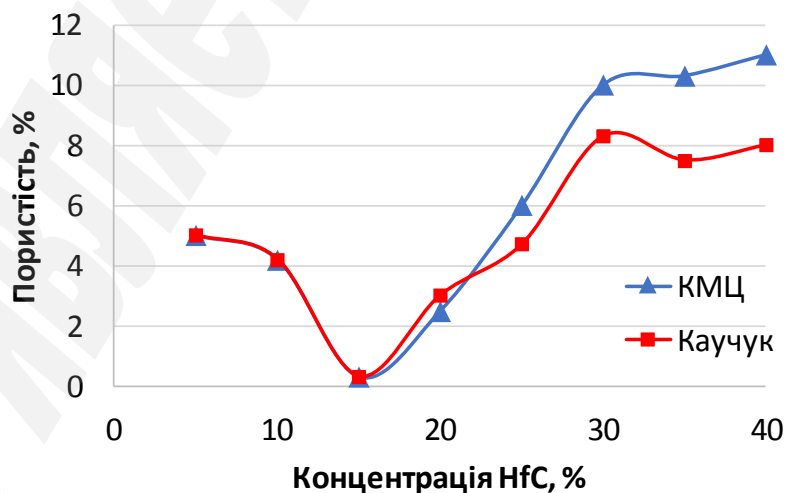
6.2. Втрати маси та пористість для виготовлених зразків резистивних матеріалів

На основі результатів експерименту (рис. 3) встановили, що для зразків із резистивною добавкою HfC, виготовлених із використанням каучуку, втрати маси зростають пропорційно концентрації HfC до концентрації домішки 27 %. При подальшому збільшенні концентрації HfC втрати маси знижуються. При використанні КМЦ, як біндера, втрати маси системи менші приблизно в 1,3–1,6 рази, при тих же практично закономірностях змін втрат маси у залежності від концентрації HfC.

Пористість зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, як впливає з даних, наведених на рис. 5, б, 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 Al_2O_3 .



а



б

Рис. 3. При використанні різних біндерів спечених зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC-Al}_2\text{O}_3$:
а – втрати маси; б – пористість

Занадто висока дисперсність добавки, особливо в присутності невеликих кількостей кисню (наприклад, як продукту розкладання КМЦ), навпаки, знижує інтенсивність взаємодії. Таким чином, під час процесу гарячого пресування сумарна частка рідкої фази у системі, що реагує, стає малою, а основним продуктом реакції є оксикарбонітрид гафнію. Карбід кремнію у цьому випадку не утворюється. Тільки ті дрібні частинки, які перебувають у безпосередній близькості до великих, беруть участь у процесі агрегації зерен добавки у той час, як велика частина дуже дрібних статистично розподіляється в об'ємі міжзеренної ізоляційної фази.

У присутності продуктів піролізу КМЦ утворення структури протікає так само, як і в присутності продуктів піролізу каучуку з тією різницею, що розміри включень у провіднику більші, а в зоні, що оточує частинку включень, відсутнє залізо. Крім того, розмір області проникнення гафнію в матрицю дещо менший, ніж у зразку з каучуком.

У 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. 4.

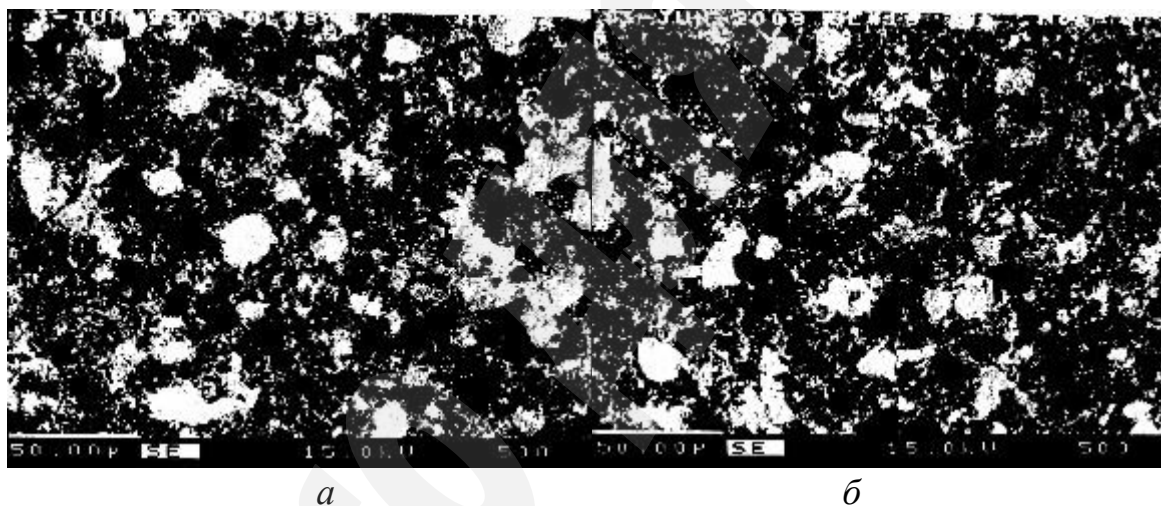


Рис. 4. Загальний вигляд розподілу включень провідникової фази (темне зображення) в діелектричній матриці на основі Si_3N_4 для зразків з домішкою HfC: *а* – біндер каучук; *б* – карбометилцелюлоза; зображення шліфів в растрово-електронній мікроскопії

6.3. Термоелектричні властивості дисперсних матеріалів в залежності від типу біндеру (матеріали системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$)

Для усіх зразків, які отримані із використанням біндерів, значення виміряного питомого опору в паралельному до осі пресування напрямку, перевищували питомий опір у перпендикулярному до осі пресування напрямку більш ніж на порядок (рис. 5).

Розраховували параметри перколяційного рівняння для досліджуваних систем (табл. 6). Встановили, що для композиту, отриманого в присутності КМЦ в напрямку, поперечному до напрямку ГП утворюються два провідні

кластери. Один, двомірний, із дрібних частинок провідника з опором у порозі біля 1 Ом·см при концентраціях провідника 2,5 %. Другий кластер – об’ємний, при концентрації 12 %. У присутності каучуку, в цій площині також утворюються 2 паралельних кластери: тривимірні з пороговою концентрацією 2,5 % і 9 % при практично такому ж пороговому опорі. Вздовж напрямку гарячого пресування опір на порозі перколяції становить величину 3600–7200 Ом·см і утворюються 2 тривимірні кластери з порогоми перколяції 2,5 % та 12 % при використанні КМЦ і 2,5 % та 4,5 % при використанні каучуку.

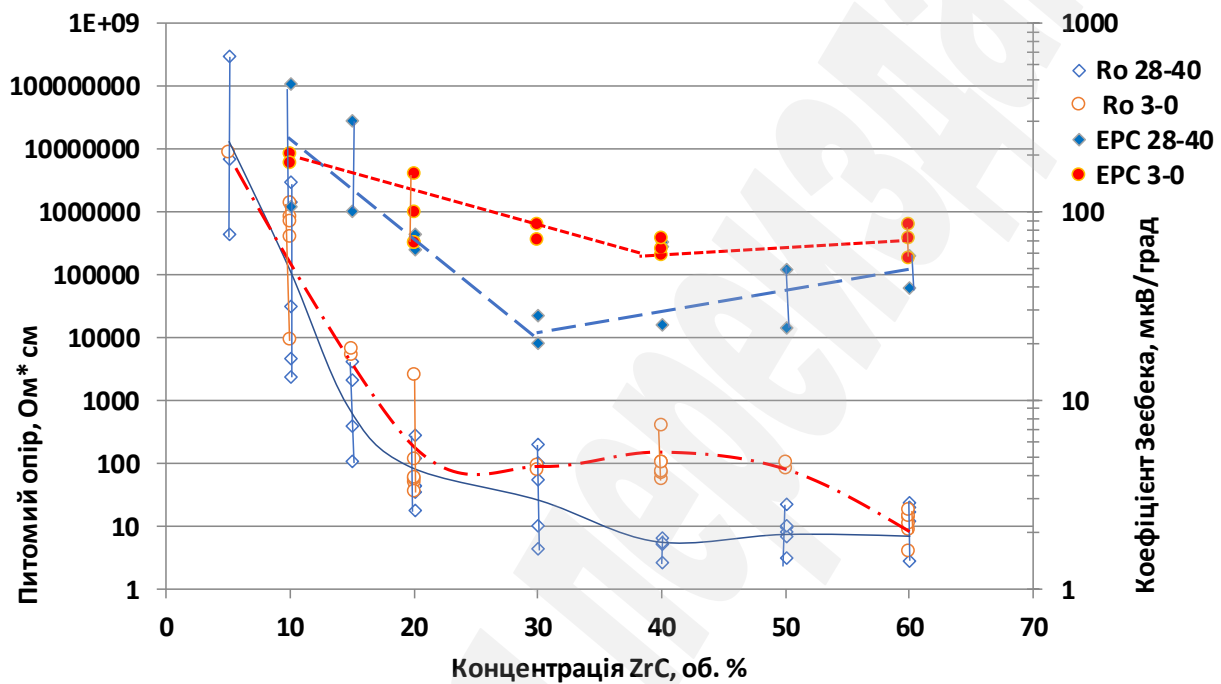


Рис. 5. Результати вимірювання питомого опору композиційних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ вздовж (зафарбований маркер) та поперек (порожній маркер) напрямку гарячого пресування із використанням карбометилцелюлози (трикутник) та каучуку (коло)

Таблиця 6

Параметри моделі МакЛахлана для системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$

Пластифікатор	Напрямок вимірювання	Параметри моделі				
		ρ_c^* , Ом·см	X_c		t	
			$c=5-15\%$	$c=30-40\%$	$c=5-15\%$	$c=30-40\%$
КМЦ	ГП	1,01	0,025	0,12	1,4	1,8
	⊥ГП	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,12	2,15	2,5
Каучук	ГП	0,9	0,025	0,09	1,75	1,9
	⊥ГП	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,045	2,45	2,45

Для побудови модельної кривої, яка описує концентраційну залежність електропровідності, використовувалося рівняння узагальненої теорії ефективного середовища, проте воно було доповнено введенням коефіцієнта M :

$$(1 - f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\phi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{(M\sigma_c)^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{(M\sigma_c)^{1/t} + \left(\frac{1}{\phi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/t}} = 0, \quad (9)$$

де M_σ – провідність (термо) композиту;

σ_i і σ_c – провідність термоізоляційної і провідної фаз, відповідно;

f_c – об'ємна частка включень провідної фази,

ϕ_c – критична об'ємна частка провідної фази (ПП);

s і t – перколяційні індекси, що характеризують ізоляційну і провідну фази, відповідно.

Введення цього коефіцієнта обґрунтовується тим, що частинки провідної фази, при формуванні нескінченного кластера, можуть абсолютно довільно утворювати безліч паралельних і послідовних з'єднань опорів. У результаті опір кластера в цілому буде відрізнятися від теоретичного, розрахованого, виходячи лише з питомого опору конкретного матеріалу і геометричних розмірів кластера. Облік цього чинника дозволяє більш точно описати експериментальні дані модельною кривою.

ТермоЕРС дрібнодисперсного композиту по модулю була вищою за термоЕРС грубодисперсного композиту для всіх концентрацій (рис. 5). Максимальне значення термоЕРС досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні, і 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні. Пов'язуємо це з тим, що по даним структурних досліджень, інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбіду цирконію більша.

На рис. 6 приведені залежності питомого опору композитів Si₃N₄-HfC від концентрації, отриманих із використанням у якості біндера каучука, КМЦ, а також без використання жодного біндера.

Як видно з рис. 6, композити, отримані без біндера, відрізняються не типовим перебігом концентраційної залежності опору, а термоЕРС цих композитів дорівнює нулю з точністю до похибки експерименту. Композити, виготовлені з застосуванням каучука, мають позитивне значення коефіцієнту термоЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції термоЕРС проходить через нуль. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндера у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт термоЕРС, але менший за цю величину у композитів, приготованих із застосуванням каучуку.

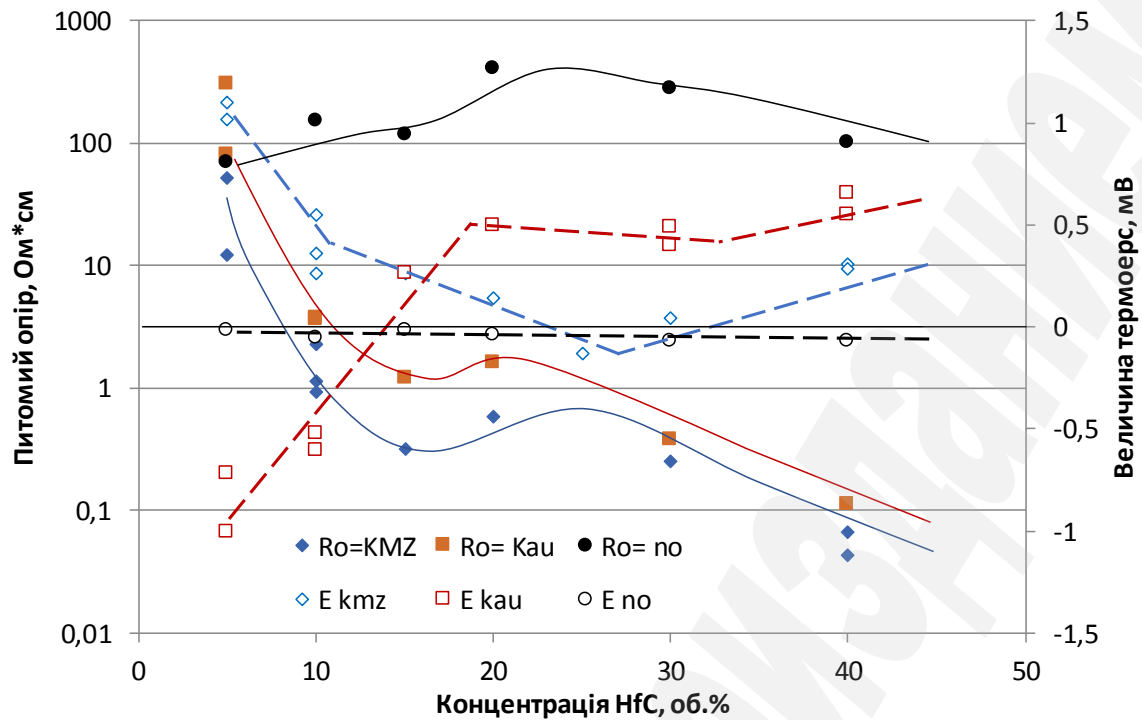
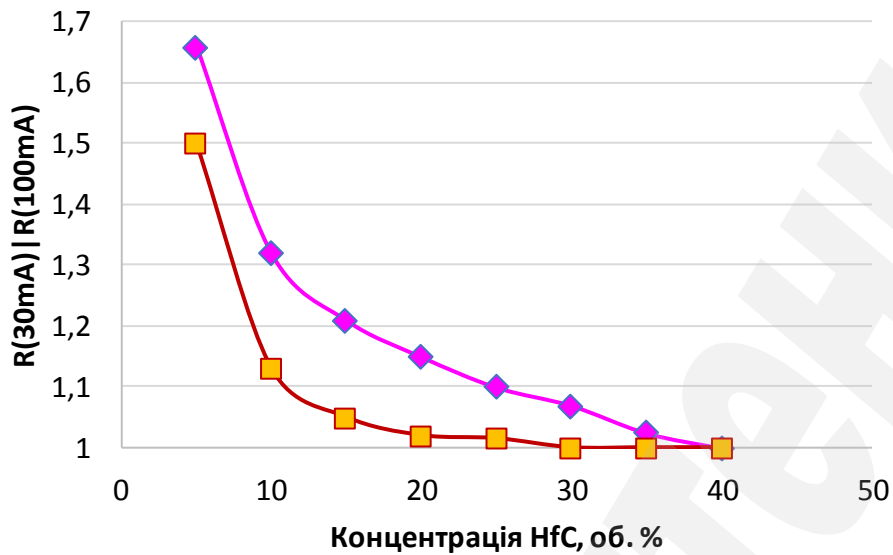
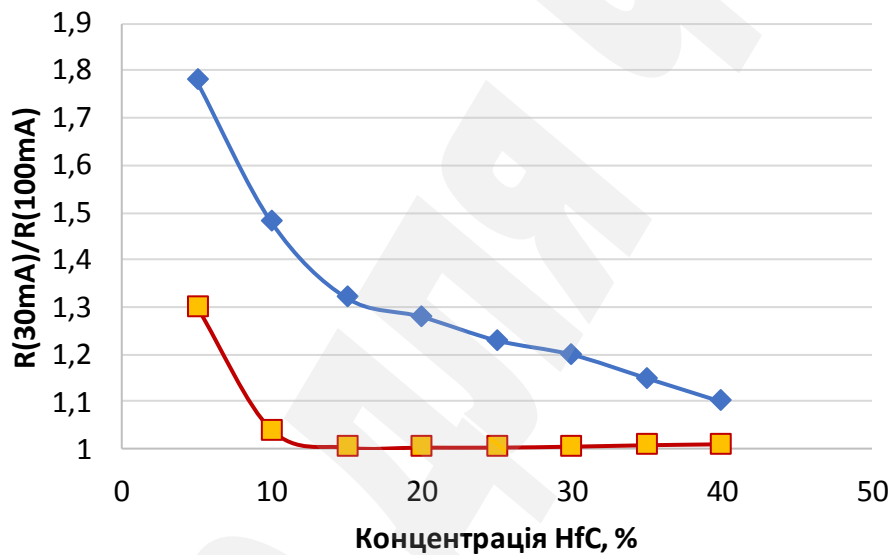


Рис. 6. Залежність термоелектрорушійної сили (термоЕРС) та опору від концентрації HfC, отриманих з використанням у якості біндеру каучуку, карбометилцелюлози, а також без використання жодного біндеру

Про реакцію *in situ* нітриду кремнію з оксидом вуглецю говорить наступний факт. Нелінійність опору композиту, визначена, як відношення опорів (на струмах 30 мА і 100 мА), є більш вираженою, для опору у напрямку гарячого пресування. У поперечному напрямку є характерною лише для композитів із концентрацією до 20 % для випадку застосування каучука та до 10 % у випадку застосування карбометилцелюлози. З цього можна зробити висновок, що у напрямку, поперечному до напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в склад провідного кластеру тільки у діапазоні вказаних концентрацій. У напрямку вздовж напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в структуру провідного кластеру для випадків використання обох біндерів, і його вплив на опір кластеру зменшується зі зростанням концентрації добавки (рис. 7).



а



б

Рис. 7. Концентраційна залежність нелінійності опору резистивних композиційних матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$: а – каучук; б – карбометилцелюлоза для опорів вздовж напрямку гарячого пресування (ромб) і поперек (квадрат)

До факторів, що вносять принциповий вклад на функціональні характеристики резистивних матеріалів, можна віднести: нелінійність опору, додаткове виділення чи поглинання енергії на бар'єрах метал-напівпровідник-діелектрик, виділення чи поглинання енергії конденсатором типу метал-діелектрик-метал. Для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, отриманих із різним біндером чи без нього, спостерігається принципова різниця у величині опору при струмах різної величини. На рис. 8 показано, як залежить коефіцієнт нелінійності, розрахований як відношення опорів, виміряних при струмах 30 та 100 мА, від концентрації добавки в композитах, що були отримані без використання біндера, або при використанні, як біндера, каучука та КМЦ.

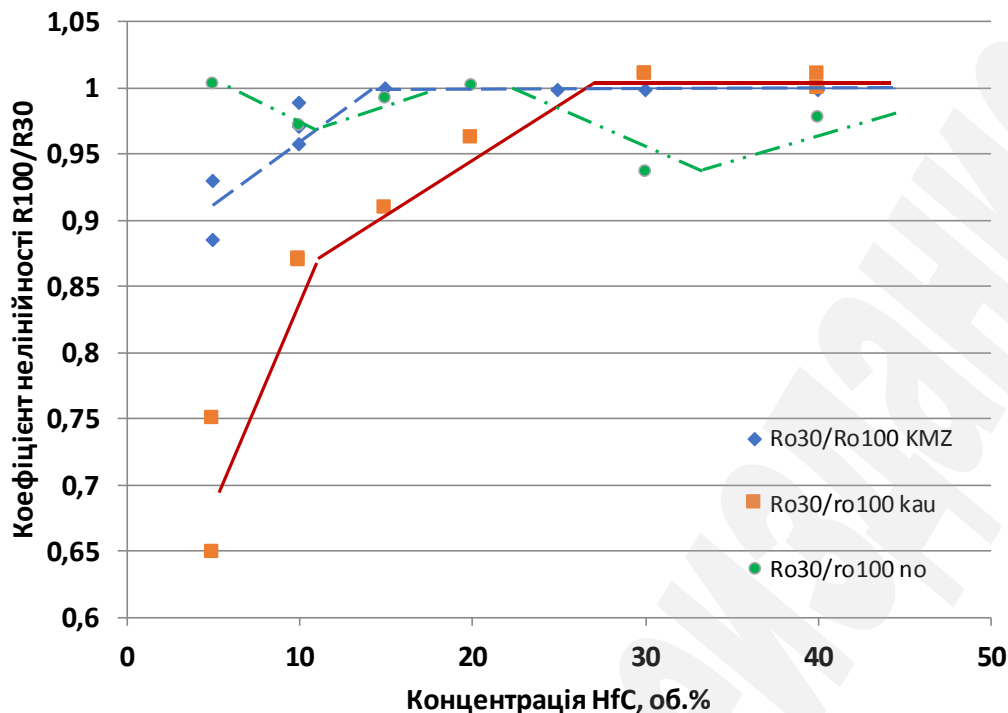


Рис. 8. Концентраційна залежність коефіцієнту нелінійності питомого опору композитів, що були отримані без використання біндера (заповнений кружок), або при використанні, як біндера, каучука (заповнений квадрат) та карбометилцелюлози (заповнений ромб)

З рис. 8 видно, що композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30–35 об. % та 10 об. %. Використання як біндера, КМЦ, значно зменшує область концентрацій композиту, у яких проявляється нелінійність, обмежуючись діапазоном малих концентрацій добавки (5–10 об. %) Найбільшою нелінійністю відрізняються композити, що були виготовлені з використанням каучука, для яких характерним є як високе значення коефіцієнта нелінійності і значний діапазон концентрацій добавки (5–25 об. %).

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Серед сильних сторін даного дослідження необхідно відмітити отримані результати по технологічному фактору формування функціональної зони приладу типу біндера. На користь даного твердження свідчать наведені вище результати аналізу світової наукової періодики, в яких дані дослідження не проводилися. Використання отриманих даних дозволяє створювати термоелектричні перетворювачі із наперед заданими параметрами.

Weaknesses. Слабкою стороною даного дослідження є недостатнє дослідження перколяційних процесів у формуванні мікроструктури функціональної зони приладу. У роботі немає пояснення того факту, що у матеріалах із використанням у якості біндера каучуку описати перебіг

концентраційної залежності термоЕРС, виходячи із узагальненої теорії перколяції, неможливо.

Opportunities. За допомогою даних досліджень стало можливим виготовлення термоелектричних систем типу $\text{HfC-Si}_3\text{N}_4$, $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4$ та визначення основних факторів, що впливають на отримання максимального значенням коефіцієнту термоЕРС.

Threats. Складності з проведенням подальших досліджень пов'язані з тим, що порошки для експериментів закупаються за кордоном і їхня вартість зафіксована у доларах США. У зв'язку з нестабільним курсом гривні до долару США можливе значне подорожчання вартості проведення експериментів.

8. Висновки

1. У ході дослідження спостерігалось, що при термічному вигоранні біндерів каучук збагачує матеріал сажоподібним вуглецем, а КМЦ – зосередженим обвугленим залишком. Домішка гліцерину до КМЦ зміщує температуру розкладання КМЦ у область низьких температур, різко пришвидшує його розкладання. Це робить такий біндер перспективним для використання у резистивних матеріалах, що виготовляються з використанням реакцій *in situ*.

2. Встановлено, що вид біндеру обумовлює формування морфології мікроструктури провідного кластеру, а саме:

– частинки провідного кластеру із карбіду гафнію, отримані в присутності КМЦ, та частинки провідного кластеру з карбіду цирконію, отримані в присутності каучуку, мають вигляд пластівців, розташованих площиною у напрямку прикладення зусилля ГП;

– частинки карбіду гафнію, отримані у присутності каучуку мають вигляд циліндриків, витягнутих у тому ж напрямку;

– частинки провідного кластеру з карбіду цирконію у присутності КМЦ стають подібні до сфер.

3. Доведено, що термоЕРС дрібнодисперсного композиту по модулю була вищою за термоЕРС грубодисперсного композиту для всіх концентрацій. Максимальне значення досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні, і 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні, відповідно. Це пов'язано з тим, що по даним структурних досліджень, інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбіду цирконію більша.

4. Встановлено, що композити, отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а термоЕРС цих композитів дорівнює нулю із точністю до похибки експерименту. Композити, виготовлені з застосуванням каучуку, мають позитивне значення коефіцієнту термоЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції термоЕРС проходить через нуль. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндеру у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт термоЕРС, але менший за цю величину у композитів, виготовлених із застосуванням каучуку. У цьому випадку можна використати наближення

теорії перколяції, як для опису концентраційної залежності опору, так і для концентраційної залежності термоЕРС.

Показано, що композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30–35 об. % (застосування каучуку) та 10 об. % (застосування КМЦ). Використання як біндеру КМЦ значно зменшує область концентрацій композиту, де проявляється нелінійність опору. Найбільшою нелінійністю опору відрізняються композити, що були приготовані з використанням каучуку.

References

1. Petrovsky, V. Y., Rak, Z. S. (2001). Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄–TaN composites. Part I: Densification and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2), 219–235. doi: [http://doi.org/10.1016/s0955-2219\(00\)00198-9](http://doi.org/10.1016/s0955-2219(00)00198-9)
2. Khvesiuk, V. I., Ostanko, D. A., Skriabin, A. S., Cygankov, P. A., Chelmodeev, R. I., Chirkov, A. Iu. (2016). Predelnaia effektivnost termoelektricheskogo preobrazovaniia teploty v vysokotemperaturnykh energoustanovkakh. *Nauka i Obrazovanie. MGTU im. N. E. Bauman*, 3, 81–105.
3. Wu, N. (2014). *Development and Processing of p-type Oxide Thermoelectric Materials*. Technical University of Denmark, 129.
4. Martín-González, M., Caballero-Calero, O., Díaz-Chao, P. (2013). Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 288–305. doi: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.008>
5. Tritt, T. M. (2011). Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research*, 41 (1), 433–448. doi: <http://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100453>
6. Snarskii, A. A., Sarychev, A. K., Bezsudnov, I. V., Lagarkov, A. N. (2012). Termoelektricheskaia dobrotnost obemnykh nanostrukturirovannykh kompozitov s raspredelennymi parametrami. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 46 (5), 677–683.
7. Nolas, G. S., Poon, J., Kanatzidis, M. (2006). Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials. *MRS Bulletin*, 31 (3), 199–205. doi: <http://doi.org/10.1557/mrs2006.45>
8. Labenskii, A. V., Kirilenko, E. V., Kurka, V. A., Petrovskii, V. Ia. (2011). Vliianie tekhnologicheskikh faktorov na termoeds binarnykh sistem na osnove SiC i kompozitov Si₃N₄-B₄C. *Keramika: nauka i zhizn*, 2 (12), 63–74.
9. Petrovskii, V. Ia., Skorokhod, V. V. (1997). Vliianie sostava sviazuiushego dispersnoi sistemy na uplotnenie i strukturoobrazovanie kompozitov na baze sialonovykh smesei. *Reologichni modeli ta procesi deformuvannia poristikh i kompoziciinikh materiliv*, 50–51.
10. Madorskii, S.; Rafikov, S. R. (Ed.) (1967). *Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov*. Moscow: Mir, 328.

The object of research is the formation of the functional zone of a multicomponent ceramic composite based on refractory anoxic compounds. One of

the most problematic points is the determination of influence of the type of binder on the formation of the functional zone of the device.

During the study, the industrial powders of silicon nitride β – Si_3N_4 of the Baku Powder Metallurgy Plant (Azerbaijan) and hafnium and zirconium carbides of the Donetsk Chemical Reagents Plant (Ukraine) were used. The homogenization and grinding of the charge was carried out in a planetary mill of the Fritsch type (drum and Si_3N_4 balls) for 40 min. in ethyl alcohol. The concentration of the inclusion phase conductor in the composite thermoelectrodes was 5–40 %. The carboxymethyl cellulose compound in combination with a plasticizer, glycerol or rubber, was used as a binder for this method. Samples were made in the form of plates $100 \times 7 \times 6$ mm. The investigated samples of nitro silicon composite materials were obtained by hot pressing of the prepared ceramic tapes using the induction method of heating the mold.

It has been found that in case of the rubber-containing samples with a resistive HfC additive, the weight loss increases in proportion to the HfC concentration up to the additive concentration of 27 %, while the further HfC concentration increase causes the decline of weight loss. When using cellulose gum as a binder, the weight loss decreases by about 1.3–1.6 times; the regularities of weight loss changes depending on the HfC concentration remain the same. It has been shown that the modulus of thermal electromotive force was higher in case of fine composites than in case of coarse ones for all concentrations. The maximum thermal emf value reached $120 \mu\text{V}/\text{deg}$ in the subthreshold zone of the additive concentration. In the suprathreshold zone the maximum thermal emf value reached $60 \mu\text{V}/\text{deg}$ for the fine-grained composite and $30 \mu\text{V}/\text{deg}$ for the coarse-grained one. It has been proved that composites without a binder differ not by the typical course of dependency between the additive concentration and the resistivity, while the thermal emf of these composites equals zero with accuracy up to experimental error.

Keywords: *organic binder, hafnium carbide, zirconium carbide, high-temperature functional elements, rubber, carboxymethyl cellulose, functional element microstructure.*