

Л и т е р а т у р а

1. Барыкин Б. М. Исследование керамических нагревательных элементов на основе легированного хромита лантана//Электротехническая промышленность. Сер. Электротехнические материалы. 1980. Вып. 2. С. 6—8.
2. Jaume R. Sol-gel elaboration of lanthanum chromite heating element// Ceram. eng. sci. proc. 1995. V. 16. № 1. P. 63—73.
3. Carbolite. New high-temperature tube furnaces to 1800 °C//Intereram. 1995. V. 44. № 5. P. 364, 365.
4. Безрученко В. И. Высокотемпературная лабораторная электропечь ЛВП/1700/70//Стекло и керамика. 1994. № 5/6. С. 9—11.
5. А. с. 862400 СССР, МКИ H 05 B 3/14. Способ изготовления окисного высокотемпературного нагревателя сопротивления с переменной электропроводностью/А. В. Шевченко, Т. В. Оболончик, А. К. Рубан и др.; № 2854595/24-07; Заявл. 14.12.79; Оpubл. 07.09.81; Бюл. № 33. С. 293.
6. А. с. 1525951 СССР, МКИ H 05 B 3/14. Способ изготовления электрического нагревателя из хромита лантана/В. Л. Балкевич, А. С. Власов, Ю. М. Мосин и др.; № 3584164/24-07; Заявл. 24.03.83; Оpubл. 30.11.89; Бюл. № 44. С. 273.
7. Заявка 2141458 Японии, МКИ⁵ C 04 B 35/18. Спеченный муллит/С. Масуда, С. Хасимото; Заявл. 22.11.88; Оpubл. 30.05.90.

High-temperature integrated moduli with lanthanum chromite-based heaters

A. SHEVCHIK, S. SUVOROV

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.-Petersburg, Russia

Comparative analysis of up-to-date high-temperature heating moduli designed for operation in oxidizing conditions has been performed. The advantages of heating moduli comprising electric heating elements made from lanthanum chromite have been demonstrated. In order to improve the high-temperature modulus performance, methods for protecting of the lanthanum chromite heating element surface with coatings reducing the chrome evaporability were investigated. The coatings include components of the magnesium oxide — aluminum oxide — yttrium oxide — lanthanum oxide — silicon dioxide system. The coatings were studied by using the X-ray phase analysis and macrostructure analysis; linear thermal expansion coefficients of the coating components were determined.

УДК 621.793: 669.018

Получение и свойства композиционных материалов: керамика—металл, полимер—металл

М. Н. САРАСЕКО, И. Ф. КАШЕВИЧ, Н. Ф. ШИБКОВА

Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь

Представлены результаты получения и исследования композиционных материалов (КМ) керамика—металл, полимер—металл, полученных с использованием метода химического осаждения металлов. Получены КМ на основе пьезоэлектрической керамики и полиэтилена низкого давления, на исходные порошки которых методом химического осаждения были нанесены металлы никеля и меди. Показано, что высокая степень однородности распределения металлических ингредиентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики КМ.

Композиционные или гетерофазные материалы в последнее время интенсивно находят широкое практическое применение в различных областях современной техники.

Повышенный научный и практический интерес к таким материалам обусловлен возможностью формирования в них новых необходимых свойств. Композиционные материалы керамика—металл привлекают внимание исследователей прежде всего тем, что, с одной стороны, обладают характерными свойствами металлов, например, хорошей теплопроводностью и электропроводностью, высокой пластичностью, а с другой — имеют высокую твердость, свойственную керамическим оксидным материалам [1].

Новый класс инженерных материалов и покрытий, сочетающих свойства металлов и неметаллов и также имеющих широкий спектр практических применений, представляют электропроводящие полимерные (ЭП) КМ, полученные путем введения в полимерную матрицу проводящих дисперсных наполнителей [2, 3]. Электрофизические свойства ЭПКМ во многом определяются концентрацией проводящего наполнителя. При определенной объемной доле металла, называемой порогом протекания, по всему объему полимерной матрицы из отдельных кластеров образуется токопроводящий каркас, сопротивление материала резко уменьшается, приближаясь к сопротивлению проводящего наполнителя. Таким образом, получение ЭПКМ с высокими токопроводящими свойствами связано с достижением порога протекания, т. е. с технологическим увеличением концентрации проводящей фазы до некоторого критического значения [4, 5].

Существующие методы получения указанных КМ не позволяют достичь равномерного распределения ингредиентов, что приводит к неоднородности свойств материалов. Так, достижение высокой гомогенности при перемешивании композиции керамика—металл связано с большими трудностями. Неравномерное распределение компонентов шихты по объему смеси приводит к неравномерной усадке и, как следствие, ухудшению электрофизических параметров керамических материалов. Равным образом неравномерное наполнение полимеров, например широко распространенным методом смешения, также ведет к постепенной деградации свойств таких ЭПКМ в процессе эксплуатации изделий из них.

Поэтому в последние годы особое внимание уделяется решению проблемы получения КМ с высокой степенью однородности распределения ингредиентов. Одно из решений этой проблемы — использование метода химического осаждения металлов в процессе формирования КМ металл—керамика и металл—полимер. Отличительная особенность химических покрытий — высокая равномерность их осаждения по всей поверхности, так как процесс металлизации в данном случае протекает без воздействия электрического тока [6, 7]. Цель данной работы — получение и исследование свойств металлосодержащих керамических и полимерных КМ, полученных с использованием метода химического осаждения.

Методика получения композиционных материалов

Исходными материалами для формирования КМ являлись шихта керамики на основе цирконата-титаната свинца с размерами частиц 1—10 мкм и порошкообразный полиэтилен низкого давления (ПЭНД) с размерами частиц 5—15 мкм. На порошковые исходные материалы химическим способом проводилось осаждение никеля и меди. Осаждение металлов осуществляли из стандартных растворов для металлизации диэлектриков, содержащих растворимые соли (никель хлористый или сульфат меди), стабилизатор, поверхностно-активное вещество и восстановитель [7]. Необходимо отметить, что химическое осаждение металлов на порошкообразные полимеры требует предварительной подготовки поверхностей для придания им гидрофильных свойств. Для этого был разработан модифицированный раствор для подтравливания, в котором порошок ПЭНД обрабатывался в течение 20 мин при 50 °С (нагрев осуществлялся за счет теплоты экзотермической реакции, происходящей в растворе). После реакции

осаждения меди и никеля металлизированный керамический и полимерный порошок промывали в проточной воде, фильтровали и высушивали в термическом шкафу. Толщину слоя металла контролировали временем реакции осаждения. Толщина металлической пленки не превышала для керамики 0,1—0,2 мкм, так как при большом количестве легирующей добавки резко изменяются электрофизические свойства изделий. Толщина металлического слоя для ПЭНД составляла более 2 мкм для получения критической объемной доли проводящего наполнителя в полимерном КМ.

На рис. 1 представлены фотографии порошков керамики до и после наращивания металлического слоя на них (при одинаковом увеличении), а на рис. 2 приведена зависимость удельного сопротивления образцов, химически наполненных, от времени осаждения. В результате процессов химического никелирования и меднения порошка ПЭНД происходило увеличение электрической проводимости КМ с ростом времени осаждения.

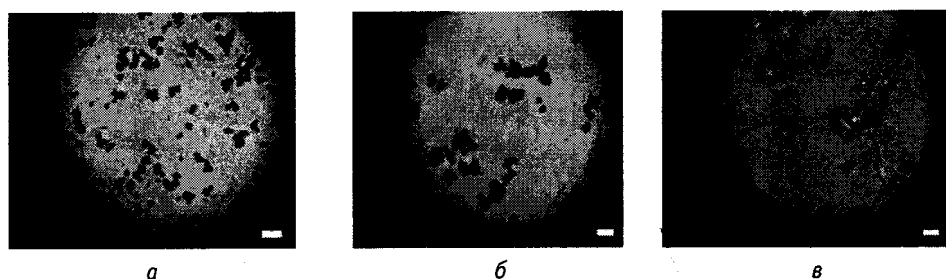
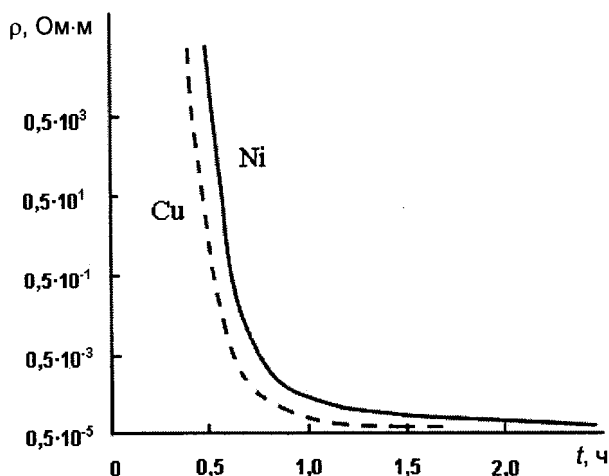


Рис. 1. Фотографии порошков керамики до металлизации (а) и после металлизации в течение 20 мин (б) и 40 мин (в)

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления КМ, полученных методом химического осаждения Cu и Ni, от времени осаждения



Полученные металлизированные смеси шихты керамики формовали под давлением $2 \cdot 10^8$ Па с использованием водного раствора ПВС в качестве пластификатора для дальнейшего спекания по обычной керамической технологии. Образцы ЭПКМ получали методом горячего прессования. Для измерений электрофизических характеристик на торцевые поверхности образцов наносились индий-галлиевые электроды.

Свойства композиционных материалов керамика—металл

На рис. 3 представлены кривые усадки исходной керамики (кривая 1) и КМ керамика—никель и керамика—медь (кривые 2, 3). Особенно ярко эффект усадки проявляет-

ся у заготовок керамика—медь. Ускорение процесса усадки керамики с добавкой меди, по мнению авторов, происходит за счет низкой температуры плавления меди и образования жидкой фазы с исходными компонентами керамики.

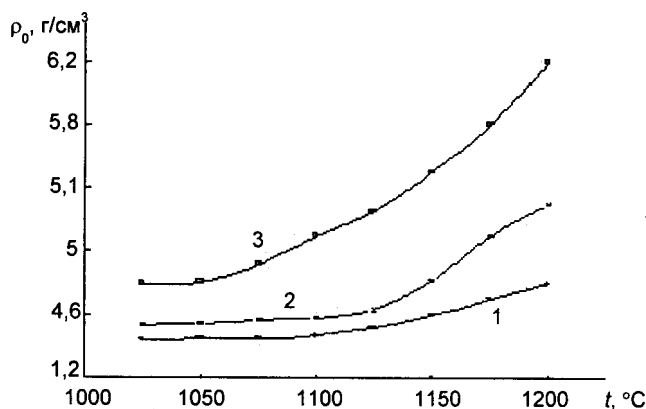
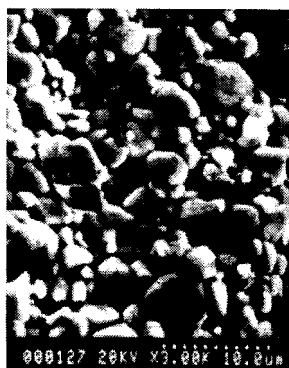


Рис. 3. Зависимость усадки КМ от температуры спекания:
1 — керамика; 2 — керамика—Ni;
3 — керамика—Cu

Предполагается, что наличие жидкой фазы на границах зерен синтезируемой композиционной керамики способствует устранению пор из нее вследствие ускорения транспортировки массы вдоль границ зерен (в места, где располагаются поры) [8]. Возникающая жидкая фаза, участвуя в переносе структурных элементов, не только снижает температуру реакции, но и значительно ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов сырьевой смеси и снижает устойчивость их кристаллических решеток и, следовательно, ускоряет процесс образования материала.

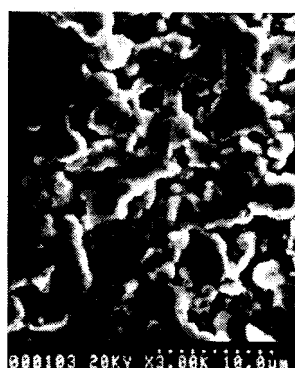
На рис. 4 показана микроструктура поверхности исходной керамики и КМ керамика—медь (б) и керамика—никель (в). Видно, что микроструктура КМ керамика—металл резко отличается от микроструктуры исходной керамики. При легировании керамики медью и никелем методом химического восстановления в ней образуется примесная фаза, неравномерно распределяющаяся по объему образца. Поверхность исходной керамики имеет четко выраженную зернистую структуру. При спекании зерна основной фазы КМ керамика—медь и керамика—никель покрываются металлической примесной фазой, что приводит к образованию конгломератов, размер которых в 2—3 раза больше размера зерна керамики (см. рис. 1, б, в). Можно предположить, что примесная фаза, т. е. фаза, обогащенная медью и никелем, распределяется по границам зерен, заполняет межзеренные прослойки, залечивая при этом поры. Это приводит к ускорению процесса усадки, что подтверждают кривые 2 и 3 (см. рис. 3).



а



б



в

Рис. 4. Микроструктура керамики и КМ:
а — керамика; б — керамика—медь; в — керамика—никель

Исследование плотности пьезокерамических заготовок от температуры спекания (рис. 5) показали, что плотность КМ керамика—никель и керамика—медь при всех температурах обжига выше плотности исходной керамики. Так, плотность керамики с добавкой меди уже при температуре 1200 °С составляет 7,3, что превышает плотность керамики без добавок при температуре 1290 °С. Как сказано выше, необходимое значение плотности образцов керамики, легированной медью, происходит при более низкой температуре за счет низкой температуры плавления меди и образования жидкой фазы с исходными компонентами керамики. Исследование диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь), резонансного промежутка композиционных заготовок ЦТБС-ЗМ с медью и никелем показали, что по сравнению с исходной керамикой они остаются приемлемыми.

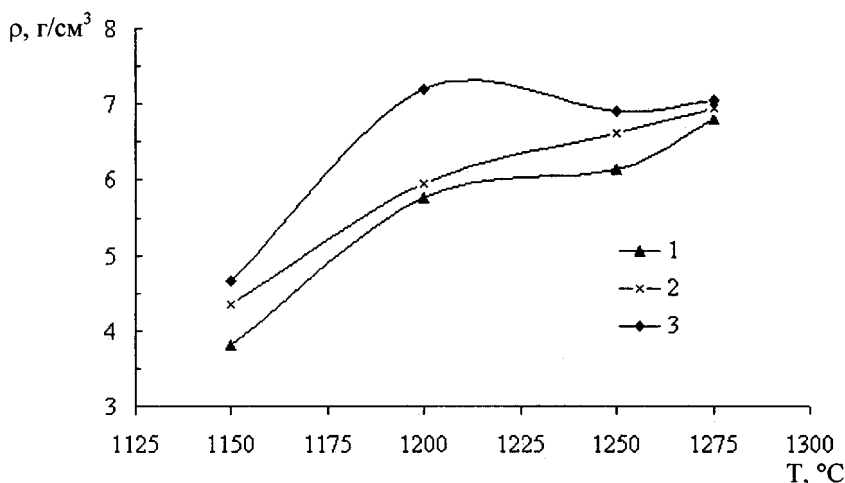


Рис. 5. Зависимость плотности КМ от температуры спекания:

1 — керамика; 2 — керамика—никель; 3 — керамика—медь

В таблице приведены средние значения измеренных характеристик исследуемых пьезокерамических материалов.

Характеристики керамики ЦТБС-ЗМ и КМ керамика—металл

Наименование	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	$\Delta f, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$
ЦТБС-ЗМ	1256	0,03	7,08	6,7
ЦТБС-ЗМ-Ni	946	0,05	8,02	6,7
ЦТБС-ЗМ-Cu	1041	0,05	7,06	7,05

Таким образом, использование метода химического осаждения для получения КМ керамика—металл позволяет снизить температуру спекания изделия, сократить удельный расход электроэнергии за счет более равномерного распределения металлической фазы в КМ.

Свойства композиционных материалов полимер—металл

Для сравнения свойств ЭПКМ, полученных с использованием метода химического осаждения металлов на порошковые исходные материалы, со свойствами ЭПКМ, полученных по порошковой технологии (метод механического спекания), были изготовлены образцы ЭПКМ на основе аналогичных составов, полученных смешиванием мелкодисперсных порошков ПЭНД и никеля с размерами частиц 2—3 мкм в планетарной мельнице в течение 30 мин. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и вольтамперные характеристики ЭПКМ, полученных различными способами.

Отметим, что при времени осаждения 30—60 мин достигалась область критических концентраций проводящего наполнителя в КМ, полученных химическим осаждением (см. рис. 2).

Установлено, что полученные КМ можно отнести к материалам с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), значения которого зависят от степени и способа наполнения, а также от количества циклов "нагрев до области температуры плавления (125—135 °С) — охлаждение", которым подвергались ЭПКМ. На рис. 6 приведены температурные зависимости сопротивления образцов КМ ПЭНД—Ni, полученных химическим осаждением (кривые 1, 2) и механическим смешиванием (кривые 3, 4), непосредственно после их формирования (непрерывные кривые) и после 20 циклов термоциклирования (прерывистые кривые) с критической концентрацией наполнителя для случая механических смесей (25 об. %). Для измерений были выбраны образцы с одинаковыми начальными значениями удельного сопротивления. Отметим, что концентрация металла в образцах, полученных химическим осаждением, была почти в три раза меньше, чем в образцах, полученных механическим смешиванием, и составляла приблизительно 8 об. %. На рис. 7 приведены аналогичные зависимости, но для высоконаполненных композитов: 35 об. %. (механическое смешивание) и 12 об. % (химическое осаждение).

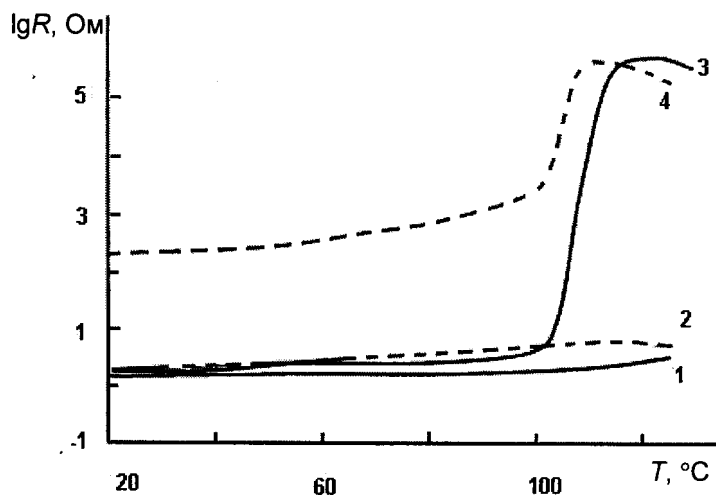


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления образцов КМ ПЭНД—Ni с критической концентрацией наполнителя, полученных при использовании методов химического осаждения (1, 2) и механического смешивания (3, 4)

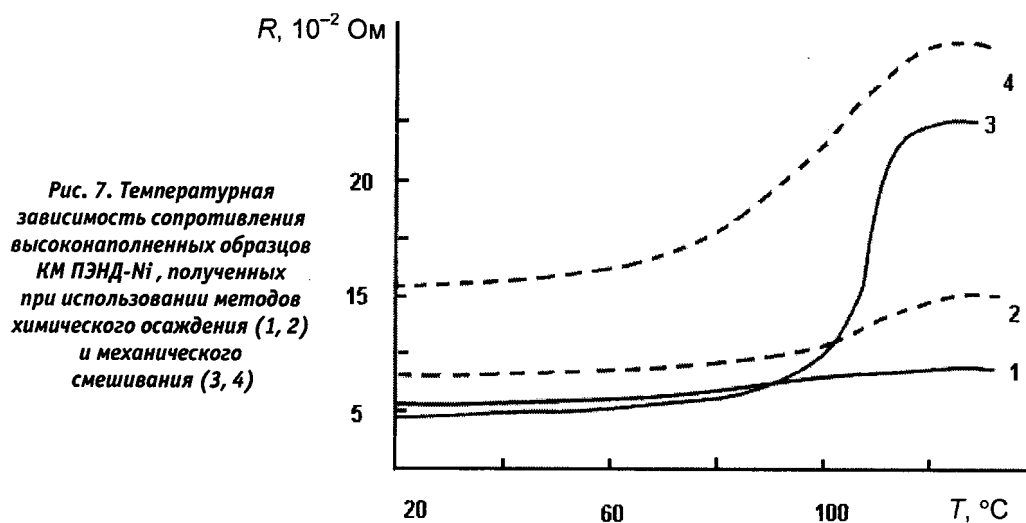


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления высоконаполненных образцов КМ ПЭНД—Ni, полученных при использовании методов химического осаждения (1, 2) и механического смешивания (3, 4)

Из рис. 6 и 7 видно, что в образцах, полученных химическим осаждением, имеет место очень низкий ТКС, который незначительно увеличивается в области температуры плавления. Увеличение сопротивления при комнатной температуре после термоциклирования для этих образцов не превышало 1,5—2,0 раза. КМ, полученные механическим смешением, с критической концентрацией наполнителя проявляли на температурной зависимости в области температуры плавления эффект положительного ТКС (сопротивление образцов увеличивалось более чем на пять порядков) (см. рис. 6, кривая 3). После каждого цикла нагрев—охлаждение высота пика у них снижалась, а сопротивление при комнатной температуре увеличивалось. После нескольких циклов нагрев—охлаждение сопротивление КМ с концентрацией наполнителя выше критического (высоконаполненных) при $T_{\text{комн}}$ увеличивалось более чем в 4 раза. Кроме того, в большинстве случаев в первых циклах нагрев-охлаждение наблюдался значительный гистерезис — кривые охлаждения проходили выше, чем кривые нагревания.

Такие различия в зависимостях $R(T)$ в ЭПКМ, полученных указанными методами, связаны с различным характером распределения наполнителя. На рис. 8 показана морфология поверхности образцов КМ (маркер соответствует 10 мкм), полученных после прессования химическим осаждением и механическим смешиванием (начальное сопротивление всех образцов одинаково). Видно, что образцы КМ, полученные механическим смешиванием имеют статистическое распределение наполнителя в полимерной матрице. При нагреве, по-видимому, происходит некоторое перераспределение наполнителя, особенно в области температуры плавления полимера, когда изменяется степень его кристалличности. Метод химического осаждения металла на поверхность порошка полимера позволяет при достаточном времени процесса получать сплошные покрытия, которые и при повышенных температурах и определенной толщине слоя будут создавать электропроводящий контакт между частицами. Отметим, что вольтамперные характеристики ЭП КМ, полученные химическим осаждением при повышении напряжения остаются линейными, что указывает на наличие омических контактов между отдельными частицами КМ.

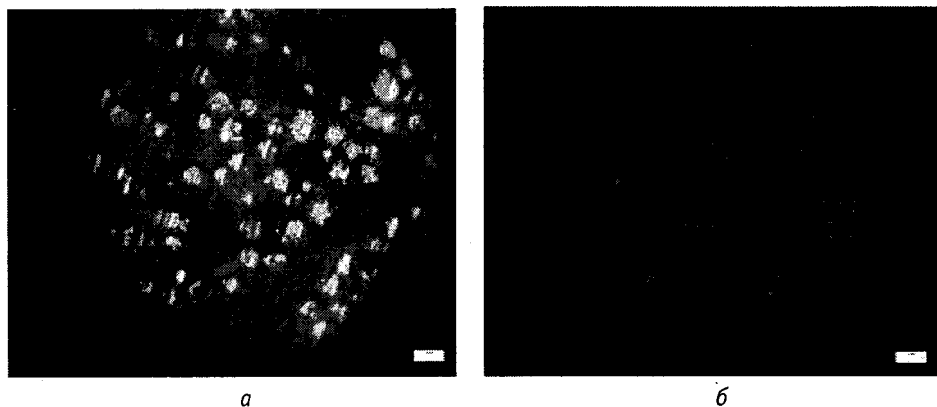


Рис. 8. Морфология поверхности образцов КМ, полученных методами механического смешивания (а) и химического осаждения (б)

Таким образом, использование химического осаждения металла на поверхность порошка полимера позволяет получать КМ со стабильными эксплуатационными параметрами и с расширенными функциональными возможностями, в частности высокой электропроводимостью и низкой теплопроводностью.

Л и т е р а т у р а

1. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. — М.: Химия, 1983. — 299 с.
2. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. — М.: Химия, 1984. — 240 с.
3. Чмутин И. А., Летягин С. В., Шевченко В. Г. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор)//Высокомолекулярные соединения. 1994. № 4. С. 699—713.
4. Волков А. Ю., Сальников В. А. Термогенный перколяционный переход электропроводящих композиций и "шомпол Мюнхаузена"//ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 2. С. 629—633.
5. Зайнутдинов А. Х., Касымов А. А., Алимов Р. А. Исследование структуры электропроводящих композиционных полимерных материалов при температурном фазовом переходе металл-диэлектрик в рамках теории протекания//Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 20. № 1. С. 3—6.
6. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. — М.: Наука, 1967. — 208 с.
7. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. — Л.: Машиностроение, 1985. — 103 с.
8. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — 311 с.

Obtaining and properties of composite materials ceramics—metal, polymer—metal

M. N. SARASEKO, I. F. KASHEVICH, N. F. SHIBKOVA
Institute of Technical Acoustics NAS of Belarus, Vitebsk, Belarus

Results of obtaining and research of composite materials the ceramics — metal, the polymer — metal obtained by the electroless (chemical) deposition method are presented. The composites on the basis of piezoelectric ceramics and polythene of low pressure on the initial powders of which were deposited metals of nickel and copper by the electroless deposition method were received. It is shown that due to a high degree of uniformity of the metal components distribution the obtained composite materials had the improved operational characteristics.

* * *

Информация

XI Международный научно-практический семинар "Физика волокнистых материалов — SMARTEX 2008"

г. Иваново, май—июнь 2008 г.

Ивановская государственная текстильная академия
Тел. (4932) 35-78-98
Факс (4932) 41-50-88
E-mail: nauka@igta.ru