

05.2

© 1991

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОГО
ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОЭДС БИНАРНЫХ
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Х. Зайнутидинов, А.А. Касымов,
М.А. Магрупов, А.М. Мирходжаев

Известны теоретические работы [1, 2] по изучению термоэлектрических свойств бинарных композитов, состоящих из сильно отличающихся по проводимости компонент. В [1] численными методами для систем с фазовым переходом металл-диэлектрик было обнаружено два типа критического поведения термоэдс α . Для случая, когда электропроводность металла σ_1 намного больше σ диэлектрика σ_2 с близкими значениями теплопроводностей χ , т. е. $\sigma_1 \gg \sigma_2$ и $\chi_1 \sim \chi_2$, критический индекс термоэдс равен индексу β при объемной концентрации наполнителя v_f больше критической концентрации v_c , при которой впервые образуется бесконечный кластер из частиц металла, тогда концентрационная зависимость α описывается степенным законом

$$\alpha(v) = \alpha_1 \left(\frac{v - v_c}{1 - v_c} \right)^{-k}, \quad k = 0.8 \pm 0.1, \quad (1)$$

где α_1 – термоэдс бесконечного кластера [1]. Для систем с $\sigma_1 \gg \sigma_2$ и $\chi_1 \gg \chi_2$ концентрационная зависимость описывается тем же степенным законом, но с критическим индексом $k = 2.0 \pm 0.1$, не сводящимся к проводимости [1].

В работе [2] для случая $\sigma_1 \gg \sigma_2$ и $\chi_1 \gg \chi_2$ решена задача термоэдс в рамках решеточной модели и получен критический индекс $k \approx 2.6$ превосходящий от значения, полученного в [1]. Однако экспериментальные результаты, подтверждающие эти расчеты, в литературе до настоящего времени отсутствуют. Данная работа посвящена этому вопросу.

В качестве объектов исследования использовали композиты на основе фторсодержащего полимера марки Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом) и мелкодисперсного железа со средним линейным размером частиц $\lesssim 1.5$ мкм. Композиции готовили двумя способами: А – перемешиванием полимера и наполнителя в агатовой шаровой мельнице; Б – из 3–5 % раствора полимера в ацетоне, в который добавляли наполнитель. Во избежании агрегации частиц наполнителя и выпадения их в осадок раствор до достижения высокой вязкости обрабатывали ультразвуком на диспергаторе УЗДН-1.

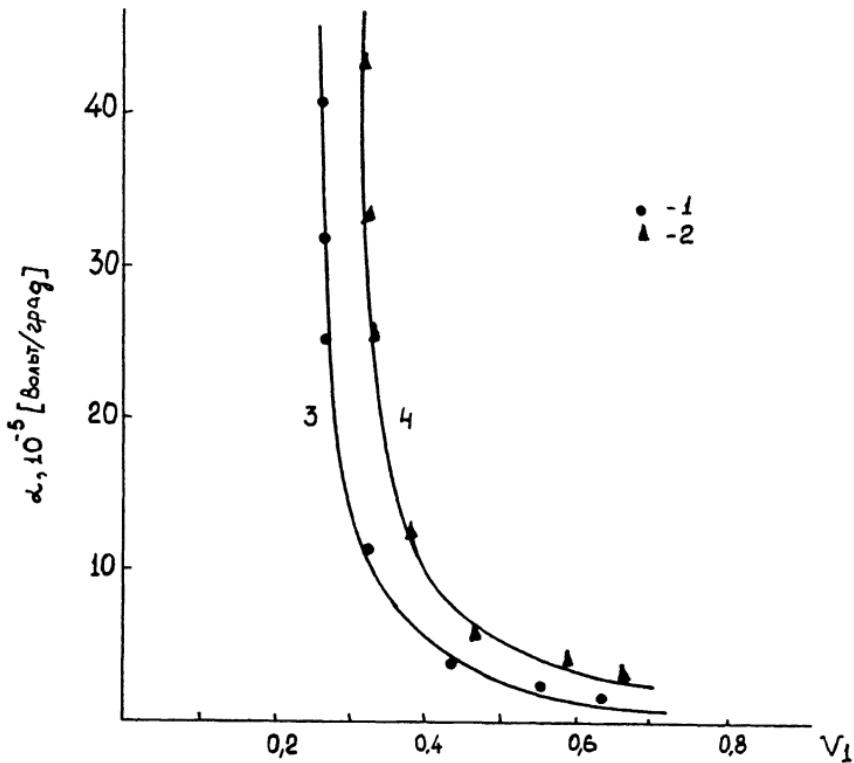


Рис. 1. Зависимость коэффициента Зеебека α -композиций от объемного содержания V_1 карбонильного железа композитов, приготовленных методом А (1,3) и Б (2, 4).

1, 2 - экспериментальные значения; 3, 4 - расчетные значения по формуле (1); 3 - $K=1.14$ и $\alpha_1=8.6 \cdot 10^{-6}$ В/град; 3 - $k=1.05$ и $\alpha_2=1.4 \cdot 10^{-5}$ В/град.

Как видно из рис. 1, концентрационная зависимость α исследованных композиций носит четко выраженный критический характер. С уменьшением объемной доли наполнителя V_1 от 0.65 до 0.40 и 0.45 соответственно для образцов, полученных методами А и Б, значение α слегка возрастает, дальнейшее уменьшение V_1 приводит к резкому повышению α системы. Критическая концентрация, определенная из концентрационной зависимости α , соответственно для методов А и Б равна 0.235 и 0.295.

Для описания характера зависимости α от V_1 композитов в рамках теории протекания экспериментальные результаты строились в координатах $\lg \alpha$ от $\lg \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c}$. Из наклона зависимости был определен критический индекс K , значения которого для композитов, приготовленных методами А и Б, соответственно были равны 1.14 и 1.05 (рис. 2).

Подстановка в (1) полученных значений K и экспериментальных значений α при V_1 дает следующие значения α_1 бесконечного кластера для композиций, полученных методом А и Б

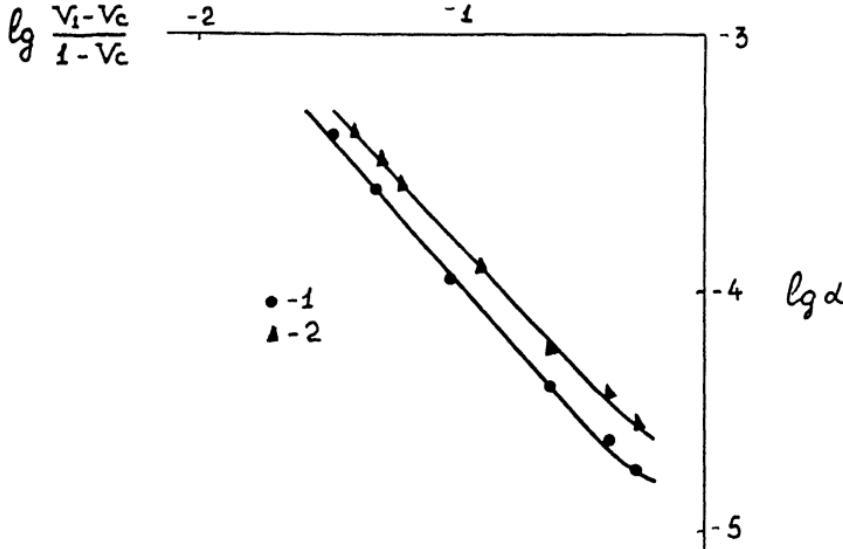


Рис. 2. Зависимость $\lg \left(\frac{V_f - V_c}{1 - V_c} \right)$ от $\lg \alpha$ для композиций, полученных методом А(1) и Б(2).

соответственно: $\alpha_1 = 8.6 \cdot 10^{-6}$ В/град, $\alpha_2 = 1.4 \cdot 10^{-5}$ В/град. Значение α прессованного порошка карбонильного железа, измеренное при давлении 30 МПа, имело $1.1 \cdot 10^{-6}$ В/град, близкое к значению монолитного железа. Полученные значения α более высокие по сравнению с α прессованного порошка карбонильного железа. Это связано с контактным сопротивлением между частицами наполнителя, так как при формировании композита на поверхности большинства частиц порошка металла образуются полимерные и оксидные пленки [3].

Таким образом, впервые полученные результаты $\alpha (V_f)$ в трехмерных бинарных системах довольно хорошо согласуются с расчетами авторов [1, 2]. Полученные результаты показывают, что композиты на основе карбонильного железа могут быть использованы в качестве элементов с высоким значением α .

Список литературы

- [1] Скал А.С. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. В. 2. С. 516-521.
- [2] Балагуров Б.Я. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 7. С. 1276-1279.
- [3] Гуль В.Е., Шен菲尔д Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.