



**МАТЕРІАЛИ ДРУКУЮТЬСЯ
УКРАЇНСЬКОЮ, РОСІЙСЬКОЮ,
АНГЛІЙСЬКОЮ
ТА ПОЛЬСЬКОЮ
МОВАМИ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ
ПРАЦЬ**

*X Міжнародної науково-
практичної конференції
молодих вчених, курсантів
та студентів*

**ПРОБЛЕМИ ТА
ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ
ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ БЕЗПЕКИ
ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ**

Львів – 2015

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

д-р техн. наук **Рак Т.Є.** – головний редактор
канд. техн. наук **Рудик Ю.І.** – заступник головного редактора

д-р техн. наук **Гащук П.М.**

д-р техн. наук **Гуліда Е.М.**

д-р техн. наук **Ковалишин В.В.**

д-р психол. наук **Кривошишина О.А.**

д-р с.-г. наук **Кузик А.Д.**

д-р техн. наук **Рак Ю.П.**

д-р техн. наук **Семерак М.М.**

д-р фіз.-мат. наук **Стародуб Ю.П.**

канд. техн. наук **Боднар Г.Й.**

канд. екон. наук **Горбань В.Б.**

канд. техн. наук **Горностаї О.Б.**

канд. геол. наук **Карабин В.В.**

канд. техн. наук **Кирилів Я.Б.**

канд. техн. наук **Малець І.О.**

канд. екон. наук **Повстин О.В.**

ISSN 1392-132:535.8

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕГРАДАЦІЙНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ
В СЕНСОРАХ НА ОСНОВІ КЕРАМІКИ NiMn_2O_4 - CuMn_2O_4 - MnCO_2O_4

Михайлишин М. Р.

Балицька В.О., доцент кафедри термодинаміки і фізики
к. ф.-м. н., доцент

Ярицька Л. І., доцент кафедри термодинаміки і фізики
к. ф.-м. н., доцент

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

Сенсори на основі оксиманганопшпінельної кераміки широко використовуються в системах забезпечення життєдіяльності, медичній апаратурі, а також у газопроводах, на об'єктах гірничодобувної галузі та ін. Вони є найбільш поширеними і в різноманітних засобах побутової техніки, де сфера застосування неухильно зростає з року в рік. Одним з найбільш перспективних матеріалів для керамічних сенсорів є напівпровідникові композиції на основі системи $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_2\text{yMn}_{2-y}\text{O}_4$, експериментальні дослідження яких тривалий час інтенсивно ведуться в цілому світі (RONEYWELL, США; SENSORSOFT CORPORATION, Канада; PHILIPS, Бельгія; VAISALA, Фінляндія та ін.).

Метою даної роботи є феноменологічний опис термодеградаційних перетворень в кераміці трьох складів: склад № 1 $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (Co-збагачений: $x = 0,1$; $y = 0,8$); склад № 2 $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (Ni-збагачений: $x = 0,1$; $y = 0,1$) і склад № 3 $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (Cu-збагачений: $x = 0,8$; $y = 0,1$).

В результаті досліджень проведено вимірювання основних електричних параметрів для керамічних зразків всіх трьох складів, а саме, електричного опору за 25°C та сталої B , що характеризує матеріал і визначає енергію, яку необхідно витратити, щоб перевести електрони в енергетичний стан провідності.

Вибрано оптимальні умови деградаційних тестів і проведено випробування підготовлених керамічних зразків за температур 125 і 170°C з контролем зміни електричного опору через 24 , 72 , 144 , 208 , 288 , 395 , 500 та 750 годин. Для зразків, термоекспонованих за 170°C упродовж вище вказаних часових інтервалів, проведено додаткові вимірювання електричного опору за 85°C з метою розрахунку сталої B .

В якості контрольованого релаксаційного параметра використовували величину відносного приросту опору $\Delta R/R_0$ зразків ТР (ΔR – різниця між початковим і кінцевим значеннями електричного опору).

Встановлено, що величина відносного приросту електричного опору $\Delta R/R_0$ зазнає суттєвих змін в процесі деградаційного тесту для всіх типів досліджуваної кераміки, при цьому Ni- та Co-збагачені керамічні склади

$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ проявляють чітку тенденцію до насичення $\Delta R/R_0$ вже в перші 100–400 годин термоекспонування. Це спостерігається в складах на основі Cu-збагаченої кераміки $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$. Значення $\Delta R/R_0$ не спостерігається взагалі упродовж всього деградаційного тестування.

Детально проаналізовано основне деградаційне рівняння зміни електричного опору електричних параметрів досліджуваних керамічних складів та знайдено оптимальні адекватні розв'язки для характерних випадків термодеградації (мономолекулярна, бімолекулярна та дробово-експоненціальна релаксаційні функції). Встановлення аналітичного вигляду релаксаційних функцій деградації електричного опору проводилося шляхом мінімізації середнього квадратичного відхилення err всіх релаксаційних функцій від експериментально виміряних залежностей зміни електричного опору. Результати проведеного тематичного моделювання низькотемпературної деградації для всіх досліджуваних терморезисторів на основі шпінельної кераміки $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (таблиця 1) вказують на те, що, не зважаючи на хімічний склад і технологічні особливості її отримання, спостережувані процеси деградації (термодеградації) описуються дробово-експоненціальною РФ Де Баята-Джіларда або Уільямса-Уоттса, яка описує деградаційний процес в припущенні про неперервний спектр часів релаксації.

Таблиця 1
Параметри моделюючих релаксаційних функцій, що описують кінетику термодеградації електричного опору в керамічних сенсорах на основі $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

Хімічний склад кераміки ТР	Параметри мономолекулярної релаксаційної функції			Параметри бімолекулярної релаксаційної функції			Параметри дробово-експоненціальної релаксаційної функції			
	a	τ	err	a	τ	err	a	τ	λ	err
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	8,1	122	0,11	9,9	117	0,05	9,2	170	0,70	0,02
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	2,7	44	0,03	2,9	30	0,07	3,6	134	0,33	0,02
$\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	20,4	33	0,80	22,2	22,5	0,27	21,1	34,9	0,70	0,02

Як видно з таблиці, найбільш оптимальною для опису кінетики термодеградації кераміки всіх трьох складів є дробово-експоненціальна релаксаційна функція, оскільки вона дає найменше відхилення моделюючої кривої від отриманих експериментальних даних.