

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

T. E. Zapadaeva, V. A. Petrov,
Temperature-dependence of the high-temperature
electrical-resistivity of specimens of the system $ZrC-C$
obtained by chemical gas-phase deposition,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 476–480

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6365>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 19, 2025, 02:32:20



УДК 537.312

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ
ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ ZrC — C, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ,
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Западаева Т. Е., Петров В. А.

Исследовано удельное электросопротивление образцов системы ZrC—C, полученных методом химического газофазного осаждения, в интервале температур от комнатных до 2900 К и в интервале концентраций углеродной фазы от 55 до 80 объемных %. Выявлено влияние термообработки на структуру C-фазы и на величину удельного электросопротивления системы ZrC—C.

Одним из прогрессивных способов получения материалов на основе тугоплавких соединений является метод химического газофазного осаждения [1]. Материалы, полученные таким методом (пиролитические материалы), отличаются высокой чистотой и могут быть получены с плотностью, близкой к теоретической. Кроме того, метод газофазного осаждения позволяет широко регулировать свойства синтезируемого материала путем изменения параметров процесса осаждения и введения в материал легирующих добавок. Карбиды переходных металлов IV группы и, в частности, карбид циркония обладают рядом свойств, позволяющих применять их в высокотемпературной технике. Они имеют высокие температуры плавления, жаропрочность, значительную тепло- и электропроводность. Однако применению этих материалов препятствует их хрупкость, низкая термостойкость, высокая твердость и вытекающие из этого трудности механической обработки изготовленных из них изделий. Повышения пластичности и термостойкости материалов на основе карбидов и, в частности, карбида циркония можно достигнуть путем введения в них пластичной связки. Введение углерода в качестве связки позволяет не только повысить прочностные характеристики, термостойкость карбида, но и сохранить высокую тугоплавкость материала. К настоящему времени опубликовано небольшое число работ по удельному электросопротивлению системы ZrC — C. Материалы, изготовленные методом химического газофазного осаждения, исследованы лишь в низкотемпературной области. В [2] исследования проводились в интервале температур 78—300 К, в [3] — при комнатной температуре. Высокотемпературные исследования осуществлены только для материалов, изготовленных из карбида циркония и графита методами порошковой металлургии или дуговой плавки [4, 5]. Структура таких материалов и изготовленных химическим газофазным осаждением существенно отличается.

В данной работе исследовалось удельное электросопротивление образцов системы ZrC — C, полученных методом газофазного осаждения, в интервале температур 1200—2900 К. Представлены также результаты, полученные при комнатной температуре. Как показали измерения и проведенный анализ литературных данных, удельное электросопротивление системы ZrC — C в значительной степени зависит от кристаллической структуры углеродной фазы C.

Исследовались образцы в виде трубок диаметром ~8, длиной 150—180 и толщиной стенки 0,4—1,4 мм. Температура осаждения составляла 1800 К. Процесс совместного осаждения пирокарбида циркония и пироуглерода можно представить следующей суммарной химической реакцией:



Рентгеновский анализ исходных образцов показал наличие монокристаллической фазы циркония, параметр решетки которой $0,4698 \pm 10^{-4}$ нм отвечает составу, близкому к стехиометрическому, и углеродной фазы, для которой наблюдается лишь слабовыраженный пик отражения от плоскости графита (002). Это свидетельствует о том, что углерод находится в сильно диспергированном состоянии. Металлографический анализ показал, что образцы имеют тонкую субмикроскопическую структуру, внешне напоминающую микроструктуру изотропного пироуглерода.

Характеристики исходных образцов приведены в табл. 1. Примеси азота и кислорода в образцах не превышают 0,2 мас.%. Характеристики исследованных образцов после эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика исходных образцов

Номер образца	Плотность		Состав, мас. %		Содержание $C_{\text{своб}}$, объемные %
	измеренная, г/см ³	расчетная С-фазы, г/см ³	Zr	С _{своб}	
1	3,79	1,42	70,1	20,7	55,1
2	3,39	1,44	64,7	26,8	63,0
3	2,85	1,48	54,5	38,3	73,8
4	2,81	1,50	53,0	40,0	74,8
5	2,64	1,48	50,0	43,4	77,7
6	2,43	1,42	46,5	47,4	80,9

Таблица 2

Характеристика образцов после испытаний

Номер образца	Максимальная температура эксперимента, К	Плотность		Состав, мас. %		Содержание $C_{\text{своб}}$, объемные %	Межслоевое расстояние d_{002} , нм	Электросопротивление С-фазы, $\rho \cdot 10^4$, Ом·см		
		измеренная, г/см ³	расчетная С-фазы, г/см ³	Zr	С _{своб}				до	после
									опыта	опыта
1	2400	3,81	1,47	69,47	21,38	55,4	—	34,9	28,8	
2	2870	3,83	1,60	67,57	23,53	56,3	0,3348	30,0	5,4	
3	2400	3,36	1,52	62,67	29,07	64,4	0,3386	34,2	33,6	
4	2800	4,14	1,86	68,54	22,43	51,0	0,3384	34,2	—	
5	2900	4,62	2,15	69,59	21,24	45,7	0,3358	46,5	3,6	
6	2400	2,47	1,20	55,46	37,23	76,8	—	46,6	50,8	

Расчетная плотность С-фазы получена, исходя из плотности ZrC , равной $6,7$ г/см³, и массового состава компонентов. Значения гидростатической и пикнометрической плотностей совпадают, что свидетельствует об отсутствии пористости.

Экспериментальная установка, на которой проводились исследования электросопротивления, подробно описана в работе [6], посвященной излучательным характеристикам карбидов переходных металлов IV группы. Исползованный метод, основанный на прямом нагреве образца проходящим током, позволил измерять удельное электросопротивление исследуемого материала одновременно с излучательными характеристиками. Для этого на образце в зоне изотермичности высверливались три радиальных отверстия на одной образующей на расстоянии 10–15 мм друг от друга: два крайних — для потенциальных выводов, среднее — модель черного тела. Измерение тока проводилось через трансформатор тока УТТ-6М на цифровом вольтметре Р-386, с помощью которого измерялось и падение напряжения на опытном участке. Для измерения температуры оптический пирометр ВИМП-015М визирувался на модель черного тела.

Анализ погрешностей показал, что при температуре 2300 К общая предельная погрешность определения удельного электросопротивления при

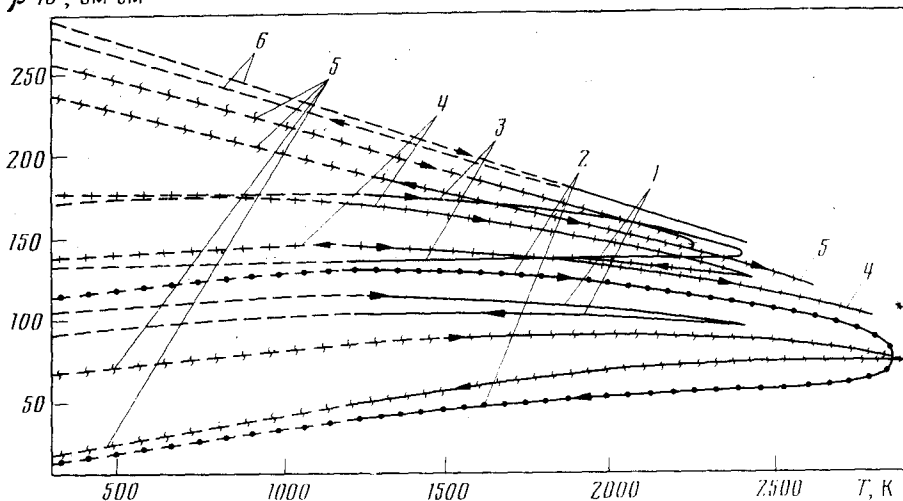
$\rho \cdot 10^5, \text{ Ом} \cdot \text{см}$ 

Рис. 1. Удельное электросопротивление системы ZrC — C: 1 — образец № 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5; 6 — 6

доверительной вероятности 0,95, полученная путем суммирования систематических и случайных погрешностей, составляет 2,2%.

На основании проведенного химического анализа образцов после опыта следует, что у образцов № 2, 4, 5, исследованных при температурах выше 2400 К, произошло увеличение плотности С-фазы. Следует отметить, что образец № 4 сломался при максимальной температуре исследований 2800 К и поэтому в табл. 2 для него отсутствуют данные по ρ С-фазы. Для образцов № 1, 3 изменения в плотности С-фазы практически не наблюдалось, что связано с недостаточно высокой максимальной температурой, при которой проводились исследования. Причина уменьшения на 15% плотности образца № 6 не выяснена.

На рис. 1 представлены данные авторов по удельному электросопротивлению системы ZrC — C. Приведены последовательные циклы нагрева и охлаждения образцов. Стрелками обозначено направление эксперимента. Видно, что для начальных циклов нагрева удельное электросопротивление при $T=300$ К тем меньше, чем больше содержание карбида циркония в образцах. В результате проведенных циклов нагрева у некоторых образцов произошло значительное уменьшение удельного электросопротивления. Это изменение, как показывает дифракционная картина, полученная при рентгеновском анализе исследованных образцов, связано с изменением структуры С-фазы. Для образцов № 1 и 6, которые нагревались до $T < 2400$ К, не произошло перестройки в С-фазе — она сохранила структуру исходного углерода, поэтому значения удельного электросопротивления практически не изменились. Наклон кривой $\rho(T)$ для образца № 6 до и после опыта (рис. 1) определяется углеродной фазой, которая в этом образце занимала по объему до опыта 80,9%, а после опыта — 76,8%. Испарение С-фазы и незначительное увеличение доли карбидной фазы не оказали влияния на характер температурной зависимости удельного электросопротивления. Для образцов № 2, 5, максимальная температура исследования которых > 2400 К, наблюдается резкое уменьшение ρ и увеличение содержания карбидной фазы. Данные рентгеноструктурного анализа для этих образцов после проведения эксперимента показывают наличие узкого симметричного максимума линий [002] и слабых следов линий [100], [101], [004], что свидетельствует о графитовой природе С-фазы этих образцов. Из табл. 2 видно, что межслоевое расстояние для них приближается к межслоевому расстоянию для предельно графитированного состояния образцов, равного 0,335 нм [7]. Однако дифракционная картина образцов № 2, 5 показывает, что пирографит сохраняет слабую степень упорядочения С-фазы даже после высокотемпературного экспери-

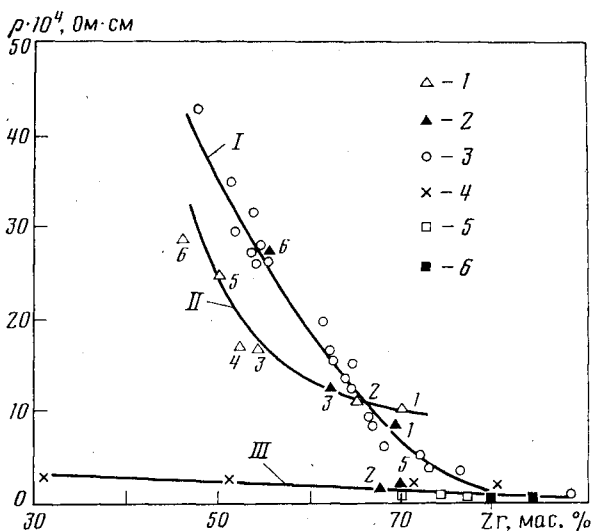


Рис. 2. Удельное электросопротивление системы $ZrC - C$ при комнатной температуре: 1 — данные авторов до опыта; 2 — после опыта; 3 — данные [2]; 4 — [3]; 5 — [4]; 6 — [5]

мента. О графитации С-фазы образцов № 2, 5 свидетельствует и проведенный авторами расчет удельного электросопротивления С-фазы с использованием метода обобщенной проводимости для замкнутых включений [8] (табл. 2). Однако слабая степень ориентации кристаллитов С-фазы сказалась в более высоких значениях удельного электросопротивления С-фазы, полученных расчетом, по сравнению с экспериментальными данными для пирографита в направлении, параллельном поверхности осаждения [9], согласно которым $\rho = 1,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Образец № 3 нагревался до $T = 2400$ К и перестройки в С-фазе у него не произошло, но из-за значительного испарения углерода увеличилось содержание карбидной фазы и уменьшилось удельное электросопротивление. Как и следовало ожидать, карбидная фаза всех образцов после опыта сохранила свою стехиометрию.

Существенное влияние не только состава, но и структуры на электросопротивление системы карбид циркония — углерод видно на рис. 2, где приведены концентрационные зависимости удельного электросопротивления системы $ZrC - C$ при комнатной температуре. Зависимость I получена на образцах цилиндрической и плоской формы в работе [2]. Образцы приготавливались методом осаждения при температуре 1800 К. С-фаза образцов близка к характеристике изотропного пироуглерода. На кривую III ложатся данные [3]. Образцы с содержанием циркония до 60 мас. % осаждались при температуре 2400 К, а с большим содержанием — при температуре 2000 К. Анализ материалов, исследованных в [3], показал, что С-фаза образцов имеет структуру пирографита. В [4] исследования проведены в интервале температур от комнатных до 2300 К. Образцы готовились дуговой плавкой и горячим прессованием. Горячее прессование проводилось при температуре 3100 К. И в том и в другом случае С-фаза образцов имела структуру графита. На рис. 2 нанесены данные [4] для образцов, изготовленных методом горячего прессования из карбидной и графитовой фаз. Значения удельного электросопротивления этих образцов совпадают с кривой III. Плавленные образцы содержали эвтектическую фазу, поэтому для них данные не приводятся. На кривую III попадают значения удельного электросопротивления, полученные и на образцах $ZrC - C$ в [5]. Образцы приготавливались горячим прессованием из карбида циркония и графита при температуре 3000 К. Исследования проводились в интервале температур 300–2000 К.

Различие в значениях удельного электросопротивления связано со структурными различиями С-фазы. Кривая I отвечает структуре ультра-

дисперсного распределения ZrC-фазы в изотропной углеродной матрице. Кривая III отвечает строению С-фазы в виде пирографита.

Результаты авторов данной работы при комнатной температуре до нагрева совпадают с кривой II. Расхождение в ходе кривых I и II объясняется, по-видимому, различными условиями осаждения углеродной фазы.

После проведения авторами всего цикла измерений на кривую III легли значения удельного электросопротивления для образцов № 2 и 5, в которых С-фаза прошла графитацию в результате высокотемпературного нагрева. Значения ρ для образцов № 1, 3, 6, в которых С-фаза не прошла графитации, практически совпали с кривой I.

Таким образом, анализ полученных в данной работе и литература результатов показывает, что значения удельного электросопротивления для системы ZrC — С зависят не только от процентного содержания карбидной фазы, но, главным образом, от структуры углеродной фазы. Все имеющиеся данные группируются вокруг двух массивов. В одном из них углеродная фаза имеет кристаллическую структуру графита, в которой у материалов, полученных методом химического газового осаждения, имеется та или иная степень преимущественной ориентации кристаллов относительно поверхности осаждения. В другом — углеродная фаза не имеет графитовой структуры, и ее характеристики близки к характеристикам изотропного пироуглерода. Термообработкой такого материала при высоких температурах можно существенно изменить структуру углеродной фазы и его электросопротивление.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28.1.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов / Под ред. Р. Г. Аварба; Л.: ГИПХ, 1976.
2. Гайсанюк А. В. и др. Электросопротивление образцов системы ZrC—C, полученных методом химического газофазного осаждения.— Неорганические материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 454.
3. Килин В. С. и др. Структура и свойства пиролитических сплавов псевдобинарной системы C—ZrC.— В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1968, с. 9.
4. Danton By., Paulson L., Asai G. Electrical resistivity of hyperstoichiometric columbium and zirconium carbide materials at elevated temperatures.— Bureau of Mines Report of investigations. Washington, N 7289, 1969.
5. Горинский С. Г. и др. Электропроводность карбид-углеродных материалов.— Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 10, с. 1769.
6. Петров В. А. и др. Излучательная способность стехиометрического карбида циркония.— ТВТ, 1977, т. 15, № 5, с. 983.
7. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр./Под ред. В. П. Соседова; М.: Металлургия, 1975, с. 39.
8. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. М.: Энергия, 1974, с. 24.
9. Petrov V. A., Petrova I. I., Chekhovskoi V. Ya., Sheindlin A. E. The effect of heat treatment on the electrical resistivity and thermal conductivity of pyrolytic carbon.— High Temp.— High Pres., 1970, v. 2, N 2, p. 161.