

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк, Некоторые электрофизические свойства карбидов ниобия и циркония в областях их гомогенности, *ТВТ*, 1966, том 4, выпуск 2, 207–213

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.81

15 февраля 2025 г., 03:20:39



УДК (537.323 + 541.67)001.5

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ НИОБИЯ И ЦИРКОНИЯ В ОБЛАСТЯХ ИХ ГОМОГЕННОСТИ

Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк

Изучены термоэлектрические свойства карбидных фаз ниобия и циркония в областях их гомогенности. Показано, что характер зависимости электросопротивления от состава различный для карбидов металлов IVa и Va подгрупп периодической системы Менделеева. Проведены исследования температурных зависимостей термо-э.д.с. и удельного электросопротивления карбидных фаз ниобия и циркония. Изучено влияние высокотемпературных отжигов на электрические свойства этих веществ.

Изучение электрических свойств карбидов переходных металлов IVa—Va подгрупп периодической системы представляет большой интерес в связи с использованием карбидов в качестве термоэлектродных материалов. Имеется лишь ограниченное число работ в этой области. До настоящего времени не проводились исследования температурной зависимости электрических свойств карбидов в зависимости от состава. В связи с этим нами было проведено изучение некоторых электрических свойств карбидов циркония и ниобия в областях их гомогенности в широком интервале температур.

Карбидные фазы циркония и ниобия готовились путем взаимодействия порошков соответствующих металлов с ламповой сажей, которая предварительно прокаливалась при температуре 400°C в течение 2 час. (зольность после прокаливания составляла 0,09%). Чистота исходных металлов Zr и Nb составляла соответственно 99,0 и 99,5%. При приготовлении шихты порошки тщательно смешивались в течение 8—12 час., затем трижды просеивались через сито 045 по ГОСТ 9584-53. Из шихты под давлением $1\ \text{т/см}^2$ прессовались брикеты диаметром 30—40 мм, высотой 40 мм. Получение карбидов производилось в вакуумной печи типа ТВВ-4М при начальном вакууме 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. и температуре 1800 — 2200°C , а также в графитотрубчатых электропечах сопротивления при 2000 — 2400°C . Химический состав полученных образцов карбидных фаз представлен в таблице. Полученные карбиды подвергались размолу в течение 50 час. в среде спирта с активирующими добавками. При этом получались порошки с размером частиц 1—5 мк.

Для исследования изготавливались образцы двух видов: короткие цилиндрики диаметром 8—10, высотой 12—15 мм и стержни диаметром 4,5, длиной 400—500 мм. Спекание образцов производилось в печи ТВВ-4М в вакууме и в аргоне при температурах 2100 — 2300°C в течение 1—1,5 час., а также в графитотрубчатых электропечах сопротивления в среде водорода при 2400 — 2500°C .

Измерение электросопротивления ρ производилось компенсационным методом на постоянном токе. Поправка на пористость, т. е. пересчет значений сопротивления на 100%-ную плотность вводилась с помощью формулы Оделевского [1]. Полученные значения удельного электросопротивления приведены в таблице.

Измерение коэффициента термо-э.д.с. α производилось относительно меди. Для определения разности температур между горячим и холодным концами образца использовались медь-константановые термомпары.

На основе полученных данных построена зависимость удельного электросопротивления карбидов NbC_x и ZrC_x от $1-x$, где x — содержание

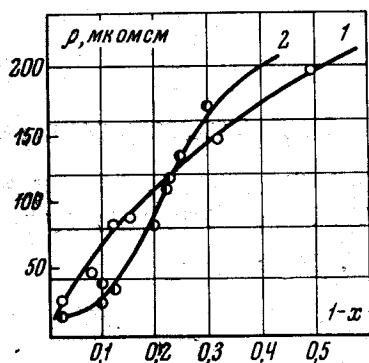


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от $1-x$: 1 — ZrC_x и 2 — NbC_x

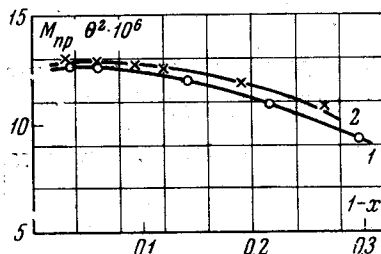


Рис. 2. Зависимость модуля жесткости $M_{\text{пр}} \cdot \theta^2$ от $1-x$: 1 — ZrC_x ; 2 — NbC_x

связанного углерода в карбиде (рис. 1). Видно, что для карбида циркония удельное электросопротивление возрастает почти линейно, а для NbC_x зависимость более сложная, похожая на параболическую. Рост электросопротивления карбидов с уменьшением содержания в них углерода обусловлен рассеянием носителей тока на вакансиях в подрешетке углерода и увеличением сечения теплового рассеяния носителей тока

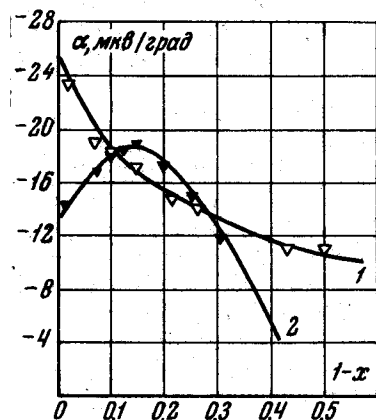


Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-э.д.с. от состава карбидных фаз: 1 — ZrC_x ; 2 — NbC_x

вследствие уменьшения прочности межатомной связи. Для оценки последней был рассчитан модуль жесткости $M_{\text{прив}} \theta^2$, где $M_{\text{прив}}$ — приведенный молекулярный вес карбидной фазы с учетом относительного содержания металла и углерода в MeC_x , θ — характеристическая температура. Значения θ вычислялись из температур плавления соответствующих карбидных фаз [2—5] с использованием зависимости [6] между характеристической температурой плавления и средним главным квантовым числом компонентов сплава. Рассчитанные значения модуля жесткости приведены в таблице. По полученным зависимостям $M_{\text{прив}} \theta^2$ от $1-x$ (рис. 2) можно судить о характере уменьшения прочности межатомной связи в фазах MeC_x с увеличением дефектности в подрешетке углерода.

Уменьшение содержания углерода в карбидных фазах вызывает и возрастание коэффициента термического расширения [7]. Это также указывает на уменьшение прочности межатомной связи в дефектных по углероду карбидных фазах.

В таблице для сравнения электрического сопротивления металлов и карбидов даны приведенные величины проводимости

$$1 / \rho M_{\text{прив}} \theta^2.$$

Эта величина для карбидов на порядок ниже, чем у чистых металлов, что вызвано уменьшением рассеивающей (акцепторной) способности

d-электронных уровней при взаимодействии с валентными уровнями углерода [8].

Зависимость коэффициента термо-э.д.с. α от состава представлена на рис. 3. Для ZrC_x наблюдается монотонная, близкая к линейной в определенной области зависимость. Для NbC_x кривая $\alpha = f(1-x)$ имеет максимум приблизительно в середине области гомогенности. Это еще раз показывает различие между поведением карбидов металлов IVa и Va подгрупп таблицы Менделеева. Были изучены также температурные зависимости термо-э.д.с. и удельного электросопротивления NbC_x и ZrC_x в областях их гомогенности.

Некоторые физические свойства циркония, ниобия и их карбидных фаз в области гомогенности

| Металл и карбидные фазы | Содержание, вес. % | | | Количество дефектов по углероду $1-x$ | Удельное электросопротивление ρ , $\text{мком} \cdot \text{см}$ | Коэффициент абсолютной термо-э.д.с. α , $\text{мкв}/^\circ\text{C}$ | $M_{\text{прив}} \cdot 10^{-6}$ | $\frac{10^2}{\rho M_{\text{прив}} \cdot \theta^2}$ | $\alpha \cdot 10^6$ $\frac{1}{\text{град}}$ |
|-------------------------|--------------------|-------|-------|---------------------------------------|--|--|---------------------------------|--|---|
| | Me | Собщ | Ссвоб | | | | | | |
| Nb | 99,8 | — | — | — | 14,8 | — | — | 0,66 | — |
| $NbC_{0,73}$ | 91,45 | 8,53 | 0 | 0,266 | 134 | -15 | 10,93 | 0,069 | 0,97 |
| $NbC_{0,81}$ | 90,20 | 9,4 | 0,07 | 0,130 | 84 | -17,4 | 11,98 | 0,100 | 1,25 |
| $NbC_{0,88}$ | 89,0 | 10,6 | 0,4 | 0,120 | 38 | -18,6 | 12,48 | 0,210 | 1,43 |
| $NbC_{0,91}$ | 88,9 | 10,6 | 0,0 | 0,090 | 28 | -17,9 | 12,79 | 0,279 | 1,9 |
| $NbC_{0,94}$ | 88,7 | 10,9 | 0,0 | 0,060 | 25 | -16,8 | 12,99 | 0,384 | 2,1 |
| $NbC_{0,97}$ | 88,8 | 11,2 | 0,0 | 0,030 | 15 | -14,2 | 13,10 | 0,509 | 2,5 |
| Zr | 99,5 | — | — | — | 41 | — | — | 0,320 | 4,35 |
| $ZrC_{0,7}$ | 93,5 | 5,4 | 0,05 | 0,30 | 144 | -11,98 | 9,34 | 0,074 | 1,18 |
| $ZrC_{0,79}$ | 91,8 | 8,1 | 0,0 | 0,215 | 116 | -14,8 | 10,93 | 0,078 | 1,57 |
| $ZrC_{0,86}$ | 90,6 | 9,1 | 0,07 | 0,14 | 85 | -17,2 | 11,86 | 0,099 | 1,62 |
| $ZrC_{0,90}$ | 89,68 | 10,23 | 0,2 | 0,10 | 40 | -20,5 | 12,48 | 0,200 | 2,46 |
| $ZrC_{0,948}$ | 89,00 | 11,00 | 0,0 | 0,052 | 26 | -23,5 | 12,79 | 0,301 | 2,9 |
| $ZrC_{0,965}$ | 88,2 | 11,6 | 0,4 | 0,048 | 24 | -22,8 | — | — | — |

Для измерения термо-э.д.с. применялись стержневые образцы диаметром 4,5 и длиной 400—500 мм. В качестве термоэлектрода сравнения использовалась платиновая проволока ПЛ-2 с $R_{100}/R_0 = 1,3924$. Холодные концы поддерживались при 0°C . Температура в печи до $1600-1700^\circ\text{C}$ контролировалась образцовой термомпарой типа ПР30/6. Для предотвращения окисления термоэлектродов печь наполнялась аргоном. Полученные зависимости термо-э.д.с. от температуры для карбидных фаз ниобия разных составов представлены на рис. 4.

Для изучения стабильности термо-э.д.с. были произведены отжижки образцов в печи ТВВ-4М при 2400°C в течение 25,50 и 100 час. в среде аргона. Оказалось, что карбидные фазы, близкие к стехиометрическому составу ($NbC_{0,85 \div 0,97}$), не изменили термоэлектрические характеристики после отжига. Термо-э.д.с. карбидных фаз ниобия ($NbC_{0,8 \div 0,87}$) после 25-часового отжига изменяется, однако дальнейший отжиг в течение 50 и 100 час. существенного влияния на термо-э.д.с. уже не оказывает. Для дефектных карбидов ($NbC_{0,72}$) наблюдаются значительные изменения термоэлектрических свойств в процессе отжига (рис. 4).

Аналогичные исследования термоэлектрических свойств были проведены для карбидных фаз циркония в области гомогенности (рис. 5). Для дефектных карбидов циркония ($ZrC_{0,7}$) наблюдается существенное изменение термо-э.д.с. в процессе отжига. Для близких к стехиометрическому составу карбидных фаз циркония ($ZrC_{0,85 \div 0,95}$) получены температурные зависимости термо-э.д.с., которые не изменяются в процессе отжигов. Термоэлектрические свойства карбидных фаз циркония $ZrC_{0,8 \div 0,85}$ в процессе высокотемпературного отжига стабилизируются после 25-часового отжига при 2400°C .

На основе температурной зависимости интегральной термо-э.д.с. (рис. 5) можно получить абсолютные значения коэффициента термо-э.д.с. для карбидных фаз $\alpha_{\text{абс}}$. Действительно, коэффициент термо-э.д.с. образцов

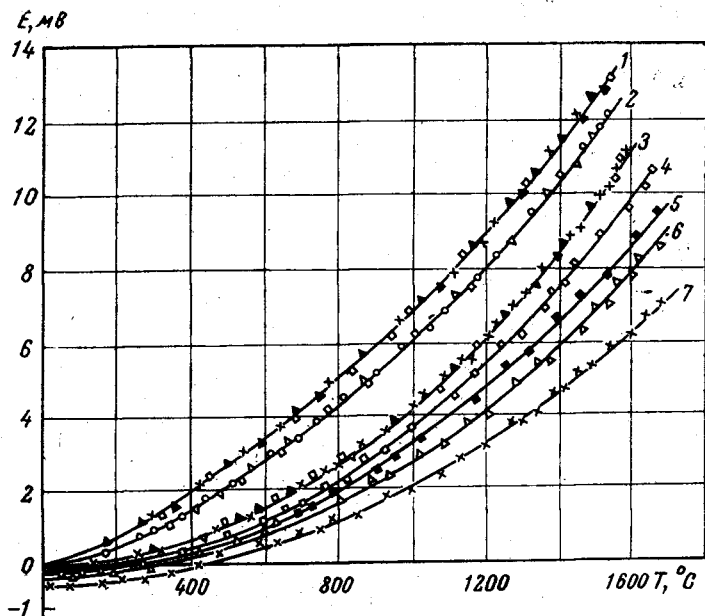


Рис. 4. Зависимость термо-э.д.с. от температуры для карбидных фаз ниобия:

1 — Δ — $\text{NbC}_{0,97}$ — до отжига; \square — $\text{NbC}_{0,97}$ — отжиг 100 час.; 2 — Δ — $\text{NbC}_{0,94}$ — до отжига; \square — $\text{NbC}_{0,94}$ — отжиг 100 час.; 3 — \times — $\text{NbC}_{0,88}$ — отжиг 25 час.; \square — $\text{NbC}_{0,88}$ — отжиг 100 час.; 4 — \square — $\text{NbC}_{0,88}$ — до отжига; 5 — \blacksquare — $\text{NbC}_{0,73}$ — отжиг 100 час.; 6 — Δ — $\text{NbC}_{0,73}$ — отжиг 25 час.; 7 — \times — $\text{NbC}_{0,73}$ — до отжига

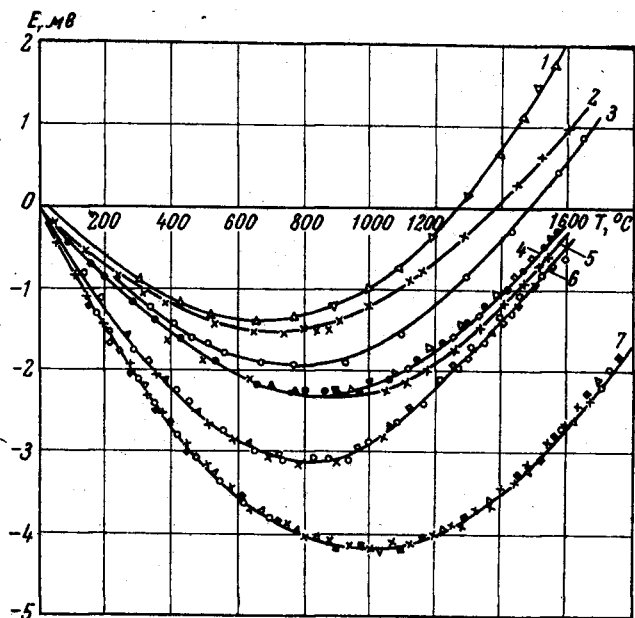


Рис. 5. Зависимость термо-э.д.с. от температуры для карбидных фаз циркония:

1 — Δ — $\text{ZrC}_{0,7}$ — отжиг 100 час.; 2 — \times — $\text{ZrC}_{0,7}$ — отжиг 25 час.; 3 — \circ — $\text{ZrC}_{0,7}$ — до отжига; 4 — Δ — $\text{ZrC}_{0,65}$ — отжиг 25 час.; \square — $\text{ZrC}_{0,65}$ — отжиг 100 час.; 5 — \times — $\text{ZrC}_{0,65}$ — до отжига; 6 — \times — $\text{ZrC}_{0,9}$ — до отжига; \square — $\text{ZrC}_{0,9}$ — отжиг 100 час.; 7 — \times — $\text{ZrC}_{0,95}$ — до отжига; \blacksquare — $\text{ZrC}_{0,95}$ — отжиг 100 час.

относительно платины равен $\alpha_{Pt} = dE / dt$. Зная зависимость коэффициента термо-э.д.с. платины α_0 от температуры, находим

$$\alpha_{abc} = \alpha_{Pt} - \alpha_0.$$

Для карбидов циркония и ниобия абсолютная термо-э.д.с. в области температур от 200 до 1600°С растет с температурой линейно.

В первом приближении температурную зависимость абсолютной термо-э.д.с. можно представить соотношением

$$\alpha = \pi^2 k^2 T / 6e (E_0 - \zeta), \quad (1)$$

где E_0 — самый высокий энергетический уровень слоя на поверхности Ферми, ζ — энергия Ферми.

При заполнении d -слоя, т. е. при уменьшении дефектности, разность $E_0 - \zeta$ должна уменьшаться. Поэтому следует ожидать, что α увеличивается с увеличением содержания атомов углерода в карбидных фазах до тех пор, пока не заполнятся вакансии в d -полосе. У карбидных фаз циркония с ростом заполнения d -полосы термоэлектродвижущая сила возрастает и достигает макси-

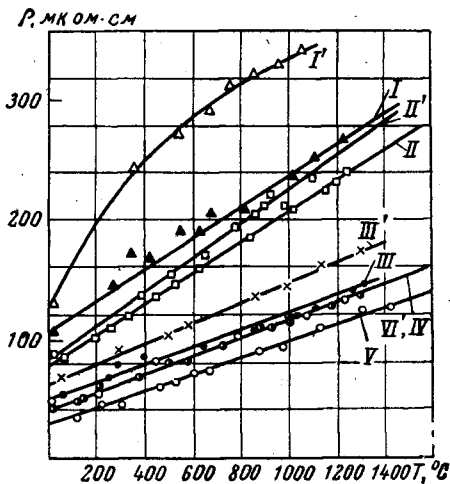


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для карбидных фаз ниобия в области гомогенности.

I' — $NbC_{0,73}$ — до отжига; I — $NbC_{0,73}$ — после отжига 100 час.; II' — $NbC_{0,88}$ — до отжига; II — $NbC_{0,88}$ — после отжига; III' — $NbC_{0,91}$ — до отжига; III — $NbC_{0,91}$ — после отжига; IV — $NbC_{0,94}$ — до и после отжига; V — $NbC_{0,97}$ — до и после отжига

Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления карбида ниобия от температуры: I — $NbC_{0,73}$, II — $NbC_{0,97}$

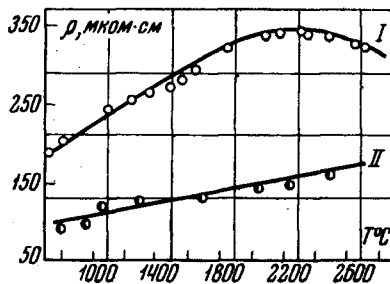


Рис. 7

мального значения при стехиометрическом составе. Для карбидных фаз ниобия подобное явление наблюдается для составов $NbC_{0,9-0,87}$. Для карбидов ниобия $NbC_{0,9-0,97}$ наблюдается увеличение термо-э.д.с. по сравнению с $NbC_{0,87}$. Это связано с увеличением количества электронов проводимости атомов углерода, которые при этом занимают разрыхляющие состояния. Подтверждением являются данные рентгеноскопического анализа, которые показывают, что для $NbC_{0,97}$ имеет место увеличение параметра решетки (4,488 Å по сравнению с 4,469 Å для карбида ниобия предельного состава).

В настоящей работе было проведено исследование температурной зависимости электросопротивления карбидных фаз до 1300°С на установке, конструкция которой описана в работе [9].

На рис. 6 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления для различных составов карбидных фаз ниобия. Линейный характер зависимости электросопротивления от температуры свидетельствует о металлической проводимости карбидов ниобия до 1300°С. При

этом наименьшим сопротивлением обладает карбид ниобия стехиометрического состава (кривая V). С увеличением дефектности в подрешетке углерода сопротивление карбидных сплавов значительно увеличивается. Электросопротивление можно представить в виде

$$\rho = \rho_T + \rho_B,$$

где ρ_B — сопротивление, не зависящее от температуры в прямой форме и определяющееся рассеянием носителей тока на вакансиях в d -полосе. Для дефектных карбидов рассеяние носителей тока на вакансиях в подрешетке углерода увеличивается по сравнению с карбидами стехиометрического состава. Повышение

сопротивления за счет дефектности в подрешетке углерода связано с увеличением числа центров рассеяния. При этом дефекты кристаллической решетки являются более эффективными центрами рассеяния, чем тепловые колебания решетки.

В настоящей работе проведено исследование влияния отжига на электрические свойства карбидов. Отжиг

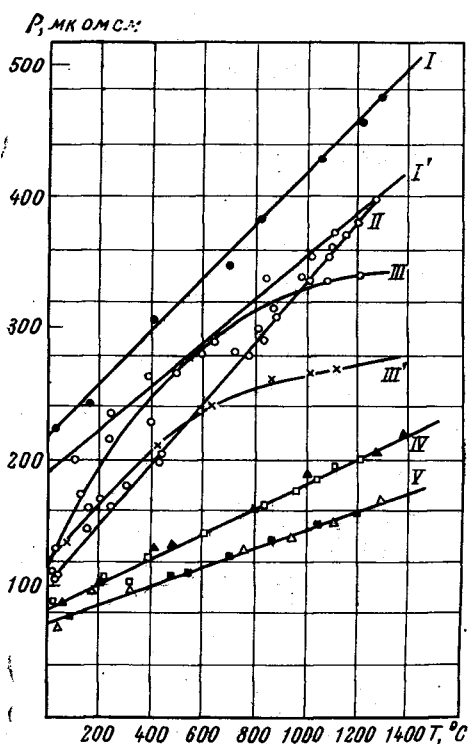


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для карбидных фаз циркония в области гомогенности:

I — \bullet — $ZrC_{0,7}$ — до отжига; I' — $ZrC_{0,7}$ — после отжига 100 час.; II — $ZrC_{0,785}$ — до и после отжига; III — $ZrC_{0,88}$ — до отжига; III' — $ZrC_{0,88}$ — после отжига; IV — $ZrC_{0,9}$ — до и после отжига; V — $ZrC_{0,95}$ — до и после отжига

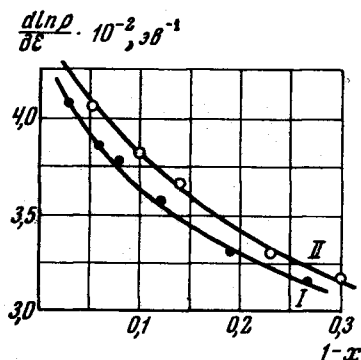


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость $\partial \ln \rho / \partial x$ от состава для карбидных фаз ниобия и циркония в области гомогенности: I — NbC_x ; II — ZrC_x

проводился в печи ТВВ-4М в аргоне при температуре $2400^\circ C$ в течение 100 час.

Для стехиометрических составов карбида ниобия ($NbC_{0,85-0,97}$) не наблюдалось изменения электросопротивления в результате отжига (рис. 6, кривые IV, V), тогда как для дефектных карбидов ($NbC_{0,72-0,85}$) после отжига характерно значительное уменьшение электросопротивления (кривые I, II, III), что связано, возможно, с упорядочением расположения дефектов.

В работе было проведено исследование удельного сопротивления до температур $2800^\circ C$. Нагрев образца осуществлялся прямым пропусканием тока. Измерение температуры производилось микропирометром ОМП-019 с точностью $\pm 30^\circ C$.

Для карбида ниобия $NbC_{0,97}$ с составом, близким к стехиометрическому (рис. 7, кривая 1) наблюдается линейная зависимость удельного электросопротивления вплоть до температур $2800^\circ C$. Для дефектного карбида $NbC_{0,72}$ (рис. 9, кривая 2) наблюдается максимум кривой $\rho = f(T)$ в области температур $2200-2400^\circ C$, а затем медленный спад электросопротивления.

Для карбида циркония также наблюдается линейная зависимость электросопротивления от температуры (рис. 8).

Однако для дефектного карбида циркония с содержанием углерода 8,1% видна параболическая зависимость сопротивления от температуры уже в области $1000^\circ C$. После отжига в течение 100 час. максимум кривой не смещается, но сама кривая идет несколько ниже. Для стехиометрического состава наблюдается линейная зависимость ρ от температуры, которая с отжигом не меняется. У более дефектных карбидов ($ZrC_{0,86-0,90}$) после отжига сопротивление уменьшается.

Исходя из данных по температурной зависимости абсолютной термо-э.д.с. по формуле Мотта [10] были найдены значения $[\partial \ln \rho / \partial \epsilon]_{E_F}$.

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \rho}{\partial \epsilon} \right]_{E_F}, \quad (2)$$

где ρ — удельное электросопротивление; E_F — энергетический уровень Ферми. На рис. 9 представлены зависимости найденных значений производной от состава карбидных фаз $1-x$.

Сравнивая соотношения (1) и (2), получаем, что величина $[\partial \ln \rho / \partial \epsilon]_{E_F}$ совпадает с $1/2(E - \zeta_0)$. Логарифмируя и дифференцируя следующее выражение для удельного сопротивления

$$\rho = \frac{9\pi h^2}{32\sqrt{2} e^2 v M k \theta} \frac{m^* \frac{1}{2} c^2 T}{\zeta_0 \frac{1}{2} \theta},$$

находим, что $\partial \ln \rho / \partial \epsilon$ обратно пропорциональна энергии электронов на уровне Ферми. Таким образом, при увеличении дефектности в подрешетке углерода величина $\partial \ln \rho / \partial \epsilon$ для карбидов ниобия и циркония уменьшается (рис. 9).

На основании изученных термоэлектрических свойств карбидных фаз ниобия и циркония в областях их гомогенности были разработаны новые высокотемпературные термодпары для измерения температуры газовых сред до $3000^\circ C$ [11].

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР

Поступила в редакцию
6 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Оделевский. Ж. техн. физики, 21, 682, 1951.
2. J. Cadoff, J. Nielsen, J. Metals, 5, 248, 1953.
3. F. Benesovsky, E. Rudy, Planseeberichte J. Pulvermetallurgie, 8, 66, 1960.
4. E. Storms, M. Krikorian. J. Phys. Chem., 64, 1471, 1960.
5. E. Ellinger. Trans. Amer. Soc. Metals, 31, 89, 1943.
6. Б. Н. Ощерин. Порошковая металлургия, № 1, 11, 1962.
7. В. С. Нешпор, А. И. Августиник, С. С. Орданьян, М. В. Хусидман. Тезисы доклада на Всесоюзн. семинаре по тугоплавким карбидам. Киев, 1964.
8. Г. В. Самсонов. Ж. техн. физики, 26, 716, 1956.
9. В. С. Синельникова, В. А. Вировцев. Заводск. лаборатория, № 8, 1043, 1961.
10. N. Mott, J. Jones. The theory of the properties of metals and alloys. Oxford, 1936.
11. А. Д. Панасюк, Г. В. Самсонов. Теплофизика высоких температур, 1, № 1, 136, 1963.