

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. S. Neshpor, B. A. Fridlender, S. S. Ordanyan,  
V. I. Grishchenko, Температуропроводность твердых  
растворов монокристаллов циркония и ниобия при вы-  
соких температурах,  
*TVT*, 1974, Volume 12, Issue 5, 1125–1128

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt7453>

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: 18.97.9.174

May 13, 2025, 12:14:06



**ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОКАРБИДОВ  
ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*В. С. Нешпор, Б. А. Фридендер, С. С. Ордянян,  
В. Н. Грищенко*

Сплавы по разрезам  $Zr-NbC$  (I) и  $ZrC_{0,75}-NbC_{0,75}$  (II) системы  $Zr-Nb-C$  готовились путем спекания смесей порошков соответствующих карбидов при температурах  $2100^{\circ}C$  (сплавы I) или  $1900^{\circ}C$  (сплавы II). Порошки исходных бинарных карбидов, полученные синтезом из элементов и подвергавшиеся виброизмельчению, имели удельную поверхность  $2,5-2,7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образцы в виде таблеток прессовались под давлением  $1,5 \text{ т}/\text{см}^2$  и спекались в вакуумной печи СШВЛ-1,25/25 при разрежении  $4 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Для активирования спекания с целью повышения плотности образцов и гомогенизации сплавов в шихту вводилась присадка  $0,5 \text{ вес.}\% \text{ Ni}$ , которая практически полностью испарялась в процессе спекания. Пористость спеченных образцов (рис. 1) не превышала  $5\%$ . Периоды решетки сплавов по разрезам I и II изменялись приблизительно в соответствии с прямой Вегарда, от  $4,687$  до  $4,461 \text{ \AA}$  и от  $4,675$  до  $4,446 \text{ \AA}$  соответственно. Содержание углерода в сплавах несколько изменялось в процессе спекания, сплавы I фактически располагались на разрезе

	Химический состав, вес. %			Период решетки, Å	Пористость, %	Плотность $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	Электропроводность $\rho$ , мком·см
	Me	Co	C <sub>CB</sub>				
I. ZrC <sub>0,95</sub>	87,61	10,87	0,18	4,687	0,54	6,42	160
50% ZrC <sub>0,95</sub> — 50% NbC <sub>0,81</sub>	--	9,95	0,18	4,569	1,37	6,63	282
25% ZrC <sub>0,95</sub> — 75% NbC <sub>0,81</sub>	--	10,18	0,12	4,519	6,4	6,84	191
NbC <sub>0,81</sub>	89,44	9,15	0,15	4,461	0,35	7,66	150
II. ZrC <sub>0,786</sub>	87,97	8,91	0,17	4,675	1,96	6,33	170
50% ZrC <sub>0,78</sub> — 50% NbC <sub>0,75</sub>	--	8,81	0,23	4,560	2,64	6,56	310
25% ZrC <sub>0,78</sub> — 75% NbC <sub>0,75</sub>	--	8,60	0,20	4,504	8,51	6,51	337
NbC <sub>0,755</sub>	90,23	8,66	0,16	4,446	0,87	7,59	230

ZrC<sub>0,95</sub>—NbC<sub>0,87</sub> вместо ZrC—NbC [1, 2]. Сплавы ZrC<sub>0,75</sub>—NbC<sub>0,75</sub> почти не изменяли своего состава при спекании. Результаты химического и рентгеновского анализов, плотность и электропроводность при комнатной температуре исследованных сплавов приведены в таблице.

Образцы для измерения температуропроводности диам. 8 мм и  $h=0,25-0,30$  мм вырезались электроискровым способом и шлифовались на алмазной пасте. Температуропроводность измерялась методом плоских температурных волн с электронно-лучевым нагревом поверхности образца [3] в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при частоте модулирующей составляющей мощности 112–150 гц. Сдвиг фаз между колебаниями

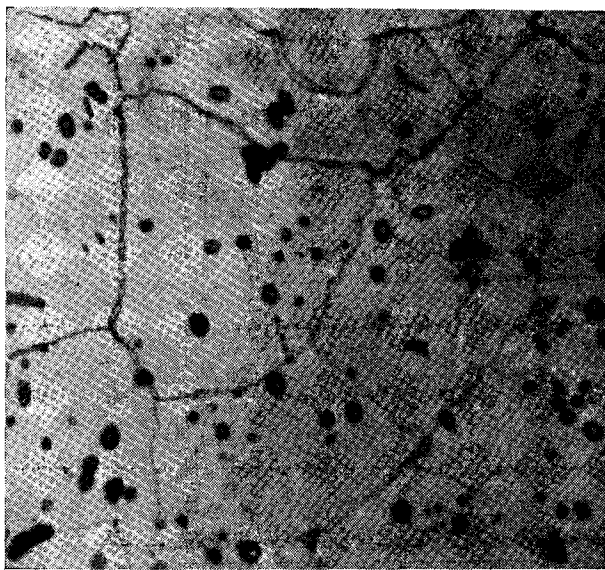


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>Co<sub>0,75</sub> ×900

ми теплового потока и температуры на противоположной падению электронного пучка стороне образца измерялся цифровым фазометром Ф24. Температура образца измерялась оптическим микропирометром ОМП-043.

Для определения истинной температуры сплавов принимались в первом приближении линейная зависимость коэффициента излучения от состава (от  $\epsilon_{0,65}=0,75$  для ZrC [4] до  $\epsilon_{0,65}=0,65$  для NbC [5]), принимая во внимание уменьшение коэффициента излучения при увеличении концентрации электронов проводимости по мере увеличения относительного содержания ниобия в сплавах ZrC—NbC. Погрешность измерения температуропроводности с учетом данной аппроксимации составляла 4–6%.

Зависимость температуропроводности сплавов от температуры показана на рис. 2 и 3. Вследствие низкой пористости образцов поправка на пористость не вводилась (сопоставление полученных данных для чистого ZrC, полученного методом газо-

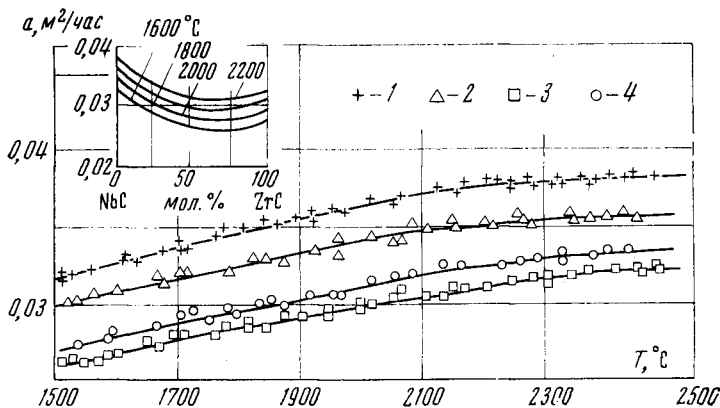


Рис. 2. Зависимость температуропроводности сплавов  $ZrC_{0,95}-NbC_{0,81}$  от температуры и состава:

1 —  $NbC_{0,81}$ ; мол. %  $ZrC_{0,95}$ ; мол. %  $NbC_{0,81}$ ; 2 — 75 мол. %  $NbC_{0,81}+25\%$ ; 3 — 50 мол. %  $ZrC_{0,95}+50\%$ ; 4 —  $ZrC_{0,85}$

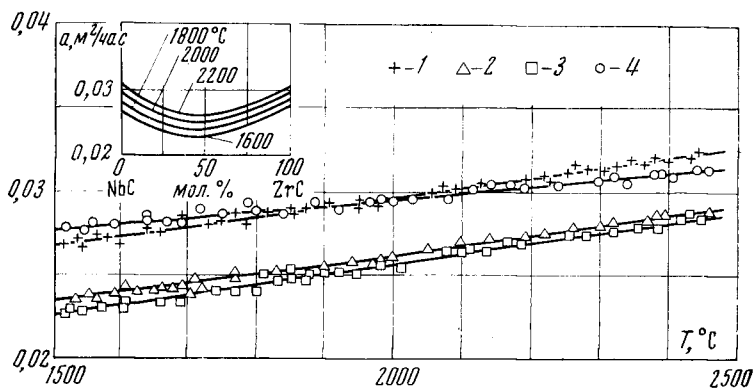


Рис. 3. Зависимость температуропроводности сплавов  $ZrC_{0,75}-NbC_{0,78}$  от температуры и состава:

1 —  $NbC_{0,78}$ ;  $ZrC_{0,75}$ ;  $NbC_{0,78}$ ; 2 — 75 мол. %  $NbC_{0,78}+25$  мол. %; 3 — 50 мол. %  $ZrC_{0,75}+50$  мол. %; 4 —  $ZrC_{0,75}$

фазного осаждения и имевшего близкую к теоретической плотность, показало их хорошее совпадение). Так же, как и в случае индивидуальных карбидов циркония и ниобия [6, 7], температуропроводность возрастает с температурой. Такой же характер температурной зависимости сохраняется для теплопроводности, которая оценивалась с использованием данных по теплоемкости сплавов [8].

Увеличение теплопроводности и температуропроводности веществ с металлической проводимостью с ростом температуры обусловлено ростом электронного вклада в теплопроводность [9] и может быть связано с изменением площади свободной поверхности Ферми вследствие термической делокализации электронов [10]. При наличии большого вклада рассеяния носителей тока на структурных дефектах, что имеет место в карбидах [9, 11], «быстрые» электроны рассеиваются реже, чем «медленные», что приводит к возрастанию электронной теплопроводности с ростом температуры. Другой причиной повышения теплопроводности с ростом температуры может явиться рассеяние электронов и фононов на малых группах носителей тока [12]. С точки зрения электронного строения карбидов, последний эффект может иметь место в связи с наличием дырочных «карманов» вблизи границ зоны Бриллюэна [13]. Однако для веществ с высоким остаточным сопротивлением вследствие рассеяния на структурных дефектах, влияние рассеяния на малых группах носителей полностью маскируется влиянием рассеяния на дефектах, поскольку в обоих случаях положительный температурный коэффициент электронной теплопроводности обусловлен температурной зависимостью электросопротивления вида  $\rho = \alpha + \beta T$  с большим температурно независимым членом  $\alpha$  [9, 12].

Определяющее влияние рассеяния на структурных дефектах на характер температурной зависимости свойств исследованных материалов можно видеть из сопоставления кривых температурной зависимости температуропроводности сплавов I и II. Температуропроводность (и теплопроводность) сплавов I с меньшей концентрацией вакансий в углеродной подрешетке возрастает с температурой медленнее, чем T. Замедление роста температуропроводности становится наиболее заметным выше 2000° С, где вклад рассеяния на структурных дефектах становится менее заметным [14]. В то же время, температуропроводность сплавов II с более высокой концентрацией углеродных вакансий линейно возрастает с температурой вплоть до 2400° С.

Обращает на себя внимание, что образование твердых растворов замещения в металлической подрешетке не влияет на характер температурной зависимости температуро- и теплопроводности, но влияет на ее величину при постоянной температуре. Изотермы концентрационной зависимости температуропроводности (см. субдиаграммы на рис. 2 и 3) имеют вид, типичный для твердых растворов [14]. Снижение температуро- и теплопроводности с увеличением концентрации растворенного элемента обусловлено рассеянием фононов и электронов проводимости на искажениях решетки и изотопным эффектом. С уменьшением концентрации углеродных вакансий минимум на изотермах температуропроводности становится более пологим и смещается в сторону менее теплопроводного карбида циркония.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило в редакцию  
14 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bittner, H. Goretzki. *Mh. Chem.*, **93**, 1000, 1962.
2. R. Ramqvisth. *Iernkont. Ann.*, **52**, 465, 1968.
3. О. А. Краев, А. А. Стельмах. В сб. Исследования при высоких температурах. «Наука», Новосибирск, 1966.
4. Д. Я. Свев. Температурное излучение металлов и некоторых веществ. *Металлургия*, 1964.
5. В. А. Петров. Излучательная способность высокотемпературных материалов. «Наука», 1969.
6. Ю. Б. Падерно, И. Г. Баранцева, В. Л. Юнко. В сб. Высокотемпературные неорганические соединения «Наукова думка», Киев, 1965.
7. В. А. Фридлендер, В. С. Пешпор. *Теплофизика высоких температур*, **8**, 795, 1970.
8. В. С. Чиркин. Теплофизические свойства материалов ядерной энергетики. *Атомиздат*, 1968.
9. W. Williams. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 156, 1966.
10. G. V. Samsonow, W. S. Neschpor, Ja. S. Malachow, W. A. Klimenko, A. F. Kiseljowa. *Z. Metallkunde*, **63**, 490, 1972.
11. W. Williams. In *Progress in Solid State Chem.*, ed. By Reiss Pergamon Press, Oxford — New York — Toronto, Sydney — Braunschweig, 1971, **6**, p. 57.
12. В. Е. Зиновьев, П. В. Гельд. *Физика твердого тела*, **13**, 2261, 1971.
13. В. А. Эрн, J. Switendick. *Phys. Rev.*, **137**, A 1927, 1965.
14. А. Ф. Иоффе. *Физика полупроводников*. Изд. АН СССР, М.— Л., 1957.