

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

I. A. Vishnevetskaya, L. V. Kudr'asheva,
S. S. Ordanyan, V. A. Petrov, Effect of Degree of
Dispersion of Initial Powder on Thermal and Electrical
Conductivity of Sintered Zirconium Carbide,
TVT, 1980, Volume 18, Issue 4, 756–759

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt10176>

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: 18.97.9.171

May 22, 2025, 14:05:47



УДК 536.21+537.311.32

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ИСХОДНОГО ПОРОШКА НА ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СПЕЧЕННОГО КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Вишневецкая И. А., Кудряшева Л. В., Орданьян С. С., Петров В. А.

В интервале температур 1500–2800 К исследованы электросопротивление и теплопроводность двух видов карбида циркония, спеченного из одного и того же стехиометрического порошка ZrC технической чистоты, в одном случае подвергнутого виброизмельчению, в другом – нет. Показано, что дефекты микроструктуры, возникающие при спекании образцов, изготовленных из крупнодисперсного порошка, и не учитываемые обычно применяемыми поправками на пористость, существенно снижают проводимость материала и влияют на характер изменения ρ и λ при высокотемпературных испытаниях.

Опыт работы с тугоплавкими соединениями показывает, что на их кинетические свойства существенное влияние оказывает микроструктура материала. Одним из основных технологических факторов, влияющих на качество микроструктуры и кинетику спекания, является степень дисперсности исходного сырья [1–3].

В данной работе исследовались теплопроводность и электросопротивление при температурах 1500–2800 К двух видов карбида циркония, приготовленного из одного и того же порошка ZrC технической чистоты. В одном случае (материал № 1) порошок подвергался 30-часовому виброизмельчению, в другом – нет (материал № 2). При измельчении удельная поверхность порошка увеличивалась от 0,3 до 3,5 м²/г, а размер частиц уменьшался от 60 до 1 мкм и менее. Остальные этапы технологического процесса одинаковы. Образцы формовались методом экструзии, в качестве связки использовался парафин. После обработки в вакуумном сушильном шкафу с целью удаления временной связки образцы спекались в вакуумной печи сопротивления СШВЛ-1,25/25 при разрядении не хуже 10⁻⁴ мм рт. ст. и температуре 2500 К. В табл. 1 приведены результаты химического, рентгеноструктурного анализов, а также значения плотности, кажущейся (открытой) пористости и электросопротивления, измеренного при комнатной температуре. В табл. 2 содержатся результаты расчета теоретической (рентгеновской) плотности, пористости и электросопротивления при комнатной температуре после введения поправки на пористость. Данные, приведенные в табл. 1, 2, относятся к состоянию образцов после опыта.

Измерения теплопроводности и электросопротивления проводились в одном эксперименте на установке, описанной в [4]. Доверительная погрешность результата, рассчитанная согласно рекомендациям [5], при доверительной вероятности 0,95 оценивается в 10 и 1,2% для теплопроводности и электросопротивления материала № 1 и в 6 и 0,8% для теплопроводности и электросопротивления материала № 2 соответственно. На рис. 1, 2 представлены результаты измерений. Следует отметить, что если материал № 1 во время эксперимента практически не изменяет своих проводящих свойств, то материал № 2 в процессе нагрева значительно

Таблица 1

Со- став	Состав формуль- ный	$C_{\text{общ}}$, вес. %	$C_{\text{св}}$, вес. %	N , вес. %	Кажу- щаяся по- ристость, P_K , %	Плот- ность γ , г/см ³	Постоян- ная решетки, 10-нм	Электро- сопротив- ление при $T=300$ К, мкОм·см
1	ZrC _{0,94}	10,95	Следы	0,425	0,13	6,34	4,684	141
2	ZrC _{1,0}	11,88	0,25	0,355	44,5	3,65	4,6915	1051

Таблица 2

Состав	Теоретическая плотность γ_T , г/см ³	Расчетная пористость $P=(\gamma_T-\gamma)/\gamma_T$, %	$\rho_0=\rho_{\text{изм}}(1-P)$, мкОм·см	$\rho_0=\rho_{\text{изм}}(1-1,5 P)$, мкОм·см
1	6,62	4,3	135	132
2	6,64	45,01	578	341

Таблица 3

Со- став	a , мкОм·см			$b \cdot 10^3$, мкОм·см·К ⁻¹			A , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹			$B \cdot 10^3$, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻²		
	без попр.	попр. по (2)	попр. по (3)	без попр.	попр. по (2)	попр. по (3)	без попр.	попр. по (2)	попр. по (3)	без попр.	попр. по (2)	попр. по (3)
1	125	120	117	6,06	5,8	5,7	4,5	4,70	4,81	8,63	9,017	9,022
2	528	290	172	42,9	23,6	13,9	1,57	2,85	4,83	1,14	2,073	3,51

улучшает свою проводимость, причем уменьшение ρ и рост λ продолжается и при повторных нагревах. Повышение проводимости свидетельствует об улучшении структуры контактного перешейка, а также о постепенном росте зерен, причем зерна растут не равномерно во всем объеме образца, в результате чего в мелкозернистом пористом материале возникают очаги с улучшенной микроструктурой. Очевидно, с этим связано то обстоятельство, что плотность и размеры плохо спекаемого образца при отжиге изменяются на порядок медленнее по сравнению с его проводящими свойствами. Такое поведение исследованных карбидов находится в соответствии с изученной в [3] кинетикой спекания тугоплавких соединений из порошков с различной степенью дисперсности. Согласно полученным в [3] результатам, при спекании прессовок из тонких порошков основная усадка происходит в начальный момент времени, а для прессовок из крупнодисперсного порошка начальная усадка отсутствует и спекание материалов протекает крайне медленно. Для сравнения использованы данные, полученные в режиме последовательного ступенчатого снижения температуры после первого нагрева до 2800 К. Зависимость теплопроводности и электросопротивления от температуры как у материала № 1, так и у материала № 2 (при обратном температурном ходе) является линейной, что характерно для тугоплавких карбидов. После обработки по методу наименьших квадратов результаты могут быть представлены в виде

$$\rho(T) = a + bT, \text{ мкОм} \cdot \text{см}; \quad \lambda(T) = A + BT, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (1)$$

Результаты для материала № 2 осреднялись по измерениям, проведенным на двух образцах, электро- и теплопроводность которых отличались примерно на 10 и 20% соответственно.

Значения коэффициентов a , b , A и B , полученные до и после введения поправок на пористость в форме [6, 7]

$$\sigma_0 = \sigma_p / (1 - P), \quad (2)$$

$$\sigma_0 = \sigma_p / (1 - 1,5 P) \quad (3)$$

(индекс нуль относится к плотному, p — к пористому материалу, σ — обобщенная проводимость), наиболее часто применяемых при работе с тугоплавкими и другими металлоподобными соединениями [8–12], приведены в табл. 3.

Как следует из рисунков и табл. 3, введение поправок на пористость не позволяет свести значения теплопроводности и электросопротивления и их температурных коэффициентов для двух исследованных материалов

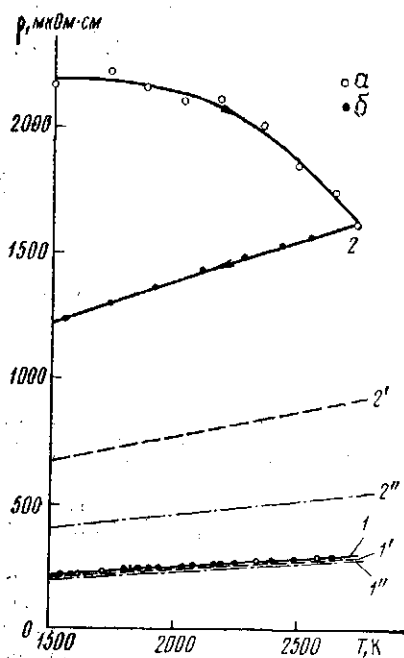


Рис. 1

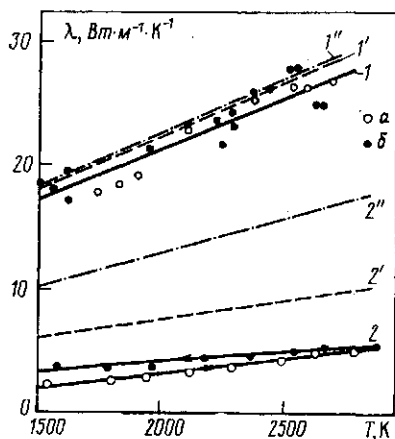


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления ZrC . 1, 2 — $\rho(T)$ образцов № 1, 2 соответственно до введения поправки на пористость (a — точки прямого температурного хода, b — точки обратного температурного хода); 1', 2' — $\rho(T)$ образца № 1, 2 (режим охлаждения) после введения поправки на пористость по формуле (2); 1'', 2'' — после введения поправки по формуле (3)

Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности ZrC . 1, 2 — $\lambda(T)$ образцов № 1, 2 соответственно до введения поправки на пористость (a — точки прямого температурного хода, b — точки обратного температурного хода); 1', 2' — $\lambda(T)$ образца № 1, 2 (режим охлаждения) после введения поправки на пористость по формуле (2); 1'', 2'' — после введения поправки по формуле (3)

к одному уровню. Некоторое отклонение состава материала № 1 от стехиометрии, связанное с потерей углерода в процессе вибропомола, не может служить этому причиной, так как при $x \rightarrow 1$ проводимость аналогичных по технологии карбидов циркония растет [12]; дифференциальный температурный коэффициент электросопротивления при этом также несколько возрастает, однако не превышает значения $d\rho/dT = 8 \cdot 10^{-2}$ мкОм·см·К⁻¹ [13]. Причину такого несоответствия следует искать в качественном отличии микроструктуры образцов, тогда как обычно используемые поправки на пористость в рамках принятой математической модели учитывают только количественные изменения относительного содержания пор и не охватывают ни контактных явлений по границам зерен, ни прочих структурных дефектов. Очевидно, этим объясняется то обстоятельство, что поправки на пористость, экспериментально полученные в [14, 15] для горячепрессованных карбидов и нитридов, оказываются более сильными, особенно для пористости, превышающей 20–30%.

Как следует из табл. 1, 2, пористость материала № 2 почти в десять раз превышает пористость материала № 1 и носит открытый характер, тогда как материал № 1 содержит в основном закрытые поры. Это связано с тем, что в карбидах, спеченных из крупнодисперсного порошка, поры располагаются по границам зерен, причем наряду с крупными порами часть из них имеет размеры, приблизительно равные размерам мелких перекристаллизованных зерен. Таким образом, структуры исследованных образцов отличаются объемом и характером распределения как пор, так и межзеренных границ. В материале № 2 содержание различных дефектов, не учитываемых обычно применяемыми поправками на пористость, значительно выше, что и определяет низкий уровень проводимости плохо спекаемого материала даже после приведения к плотному состоянию.

Необходимость введения более сильных поправок на пористость следует из результатов [16], где сделана попытка расчетным путем учесть степень контакта между зернами спеченного материала. Однако применение даже более строгих поправок на пористость не решает проблему пересчета измеренных значений проводимости к идеальному состоянию материала, так как при этом степень межзеренного контакта связывается со степенью уплотнения материала. Это приводит к тому, что поправки на пористость в принципе не могут учесть процессов стабилизации структуры, происходящих под действием термообработки (улучшение структуры межзеренных границ, рост зерен, снятие внутренних напряжений, залечивание микротрещин и т. д.), которые могут приводить к значительному улучшению проводимости при почти неизменной пористости [17].

Анализ полученных данных показывает, что $\lambda_1/\lambda_2 = (A_1 + B_1T)/(A_2 + B_2T) = 5,32 - 5,74$, $\rho_2/\rho_1 = (a_2 + b_2T)/(a_1 + b_1T) = 5,43 - 5,87$ в интервале температур 1500–2800 К. (Значения коэффициентов a , b , A , B взяты из табл. 3 до введения поправки на пористость, индекс единица относится к материалу № 1, индекс два — к материалу № 2.) Совпадение полученных значений в пределах 2% показывает, что дефекты микроструктуры карбидов в рассмотренном диапазоне температур в одинаковой степени влияют на ограничение потока тепла и электрического тока.

Авторы выражают благодарность Л. Ф. Мальцевой за участие в обсуждении работы и полезные советы.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1979

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Августинник, В. Ш. Вигдергауз, В. М. Гропянов, Г. В. Дроздецкая. Порошковая металлургия, № 6, 11, 1963.
2. М. А. Кузенкова, П. С. Кислый. Порошковая металлургия, № 5, 34, 1970.
3. П. С. Кислый, М. А. Кузенкова. Порошковая металлургия, № 11, 21, 1969.
4. V. A. Petrov, I. A. Vishnevetskaya. Proc. VII Symp. Thermophys. Prop., ASME, New York, p. 124, 1977.
5. С. Г. Рабинович. Метрология, 3, № 1, 3, 1970.
6. A. Loev. JACS, 37, № 2, 96, 1954.
7. В. И. Оделевский. ЖТФ, 21, № 6, 678, 1951.
8. Л. Б. Дубровская, И. И. Матвеевко, П. В. Гельд. ФММ, 20, вып. 2, 243, 1965.
9. Н. В. Коломоец, В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, С. А. Семенович. ЖТФ, 28, вып. 11, 2382, 1958.
10. И. Г. Коршунов, В. Е. Зиповьев и др. ТВТ, 15, № 3, 521, 1977.
11. А. И. Августинник, О. А. Голикова и др. Неорганические материалы, 2, № 8, 1439, 1966.
12. В. С. Нешпор, С. С. Орданьян, А. И. Августинник, М. Б. Хусидман. ЖПХ, 37, № 11, 2375, 1964.
13. В. С. Нешпор, С. В. Айрапетянц, С. С. Орданьян, А. И. Августинник. Неорганические материалы, 2, № 5, 855, 1966.
14. E. K. Storms, P. Wagner. High Temp. Sci., 5, 454, 1973.
15. М. И. Айвазов, И. А. Домашнев. Порошковая металлургия, № 9, 51, 1968.
16. Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричьяк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. «Энергия», Л., 1974.
17. F. V. Charvat, W. D. Kingery. JACS, 40, № 9, 306, 1957.