

УДК 621.762:921.1

А.М. Степанчук, Л.О. Бірюкович

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАВЛЕНИХ КАРБІДІВ TiC, ZrC, NbC В ОБЛАСТІ ЇХ ГОМОГЕННОСТІ

Structure and some electrical properties of carbides of titanium, zirconium and niobium were tested in region of homogeneity. Samples of these carbides processed in the arc furnace using consumable electrodes. These samples were mono-phase, had not porosity and had minimum content of impurities of oxygen and carbon. It was found, that properties such as electrical resistivity, thermal resistance coefficient, Hall's coefficient, concentration and mobility of charge carriers of these carbide phases vary depending on the content impurities of carbon in region of homogeneity and place of metals to create of carbides in periodic table. The nature of carbides analyses from positions of model of solid state. The base of this model is configuration of localization of valence electrons of atoms. Changing the properties of carbide phases depends on the ratio between the forces of bonds Me–C and Me–Me, which depends on the degree of stabilization sp^3 -configuration. And the degree of stabilization is depending from donor's ability of metal which create carbide and from ratio between atoms of metal and carbon. It was established, that absolute values of properties that have been investigated similar to the values of the properties of single-crystal samples. This indicates a more ordered crystalline lattice fused refractory compounds, as well as less impurity content and absence porosity.

Keywords: refractory compounds; melted carbides; electrical resistivity; Hall's effect; structure; lattice parameter; electronic configuration; range of homogeneity.

Вступ

Сьогодні тугоплавкі сполуки, зокрема карбіди перехідних металів IVa–VIa підгруп таблиці Д.І. Менделєєва, широко застосовуються при створенні різних виробів і матеріалів, а також покриттів із них [1–4]. При цьому такі матеріали в основному виготовляються із застосуванням порошків тугоплавких сполук, отриманих традиційними методами порошкової металургії: синтезом з елементів, відновленням карбідизацією та іншими методами. Дані про властивості таких матеріалів, які наведені в літературі й узагальнені в праці [5], досить суперечливі, що може бути зумовлено наявністю в цих матеріалах пористості та підвищеним вмістом домішок кисню, азоту і вільного вуглецю.

У той же час у низці праць показано, що експлуатаційні характеристики виробів за участю твердих тугоплавких сполук можна значно поліпшити, якщо використовувати для їх виготовлення порошки литих тугоплавких сполук або отримувати їх у такому вигляді при виготовленні виробів за їх участю чи при нанесенні покриттів. Це зумовлено тим, що такі порошки мають практично стовідсоткову щільність, високу міцність частинок на роздавлювання, високі абразивні властивості [6–8].

Враховуючи викладене, для розширення сфер застосування плавлених тугоплавких сполук і створення матеріалів за їх участю із наперед заданими властивостями актуальним є дослідження умов їх отримання і властивостей.

Постановка задачі

З урахуванням того, що плавлені тверді тугоплавкі сполуки мають перспективу при розробленні матеріалів різноманітного призначення для прогнозування їх властивостей, необхідно мати достовірні дані про їх фізико-механічні властивості. Такі дані можуть бути отримані при застосуванні для їх визначення монокристалічних зразків. У першому наближенні до таких зразків можуть бути віднесені зразки плавлених твердих тугоплавких сполук, які мають стовідсоткову щільність та малу кількість домішок. Тому задачею роботи було вивчення властивостей карбідів титану, цирконію та ніобію на плавлених зразках і встановлення впливу на властивості вмісту в них вуглецю у межах області їх гомогенності складу та положення карбідотвірного елемента в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Експериментальна частина

У роботі досліджувалися деякі електрофізичні властивості за кімнатної та високих температур: питомий електроопір, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт Холла карбідів титану, цирконію та ніобію, склад яких близький до стехіометричного, і в області їх гомогенності. Зразки плавлених карбідів отримували в дуговій печі за допомогою витратних електродів під тиском захисного газу аргону за методикою, викладе-

ною в праці [7]. Визначався їх хімічний і фазовий склад.

Хімічний склад визначали за загальноприйнятими методиками. Метал у карбідах визначався ваговим купфероновим методом, а загальний і вільний вуглець – адсорбційно-газооб'ємним методом.

Проводився також аналіз карбідів на вміст домішок. Кількісний спектральний аналіз показав, що металеві домішки містяться у плавлених карбідах у вигляді слідів.

Вміст домішок кисню й азоту в плавлених карбідах не перевищує сотих часток відсотка.

Фазовий аналіз зразків визначався зіставленням знайдених рентгеноструктурним аналізом значень міжплощинних відстаней через проведення рентгеноструктурного аналізу для даної фази з табличними (еталонними). Рентгенограми знімалися за стандартними методиками на рентгенівському апараті ДРОН у мідному ($\text{Cu-K}_{\alpha 1, \alpha 2}$, $\lambda = 1,5418$) і хромовому ($\text{Cr-K}_{\alpha 1, \alpha 2}$, $\lambda = 2,2909$) випромінюванні. Всі досліджені карбіди однофазові.

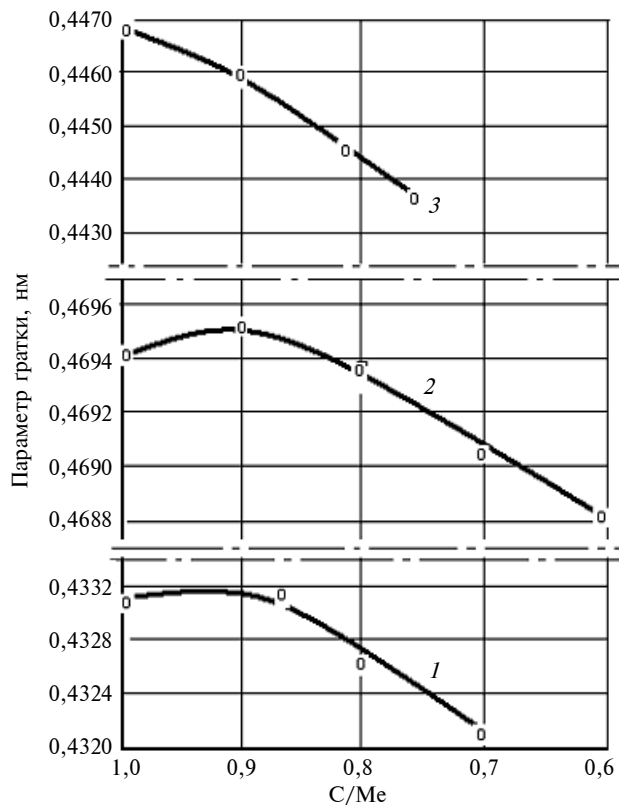


Рис. 1. Залежність параметрів ґратки карбідів від співвідношення C/Me: 1 – TiC; 2 – ZrC; 3 – NbC

Зйомка рентгенограм для визначення параметрів ґратки проводилася на установці ДРОН. Для визначення параметрів ґратки карбідів знімалися лінії, відповідні великим кутам віддзеркалення. Отримані дані наведені на рис. 1.

Як видно з рис. 1, параметри ґратки карбідів титану, цирконію та ніобію зростають зі збільшенням вмісту зв'язаного вуглецю. При цьому для карбіду титану і особливо для карбіду цирконію при співвідношенні C/Me $\approx 0,8-0,9$ мають місце максимальні значення параметра ґратки. Отримані результати не завжди узгоджуються з результатами робіт, аналіз яких наведено в монографії [5].

Проведені металографічні дослідження вихідних карбідів показали, що всі зразки карбідів однофазові і практично безпористі (рис. 2).

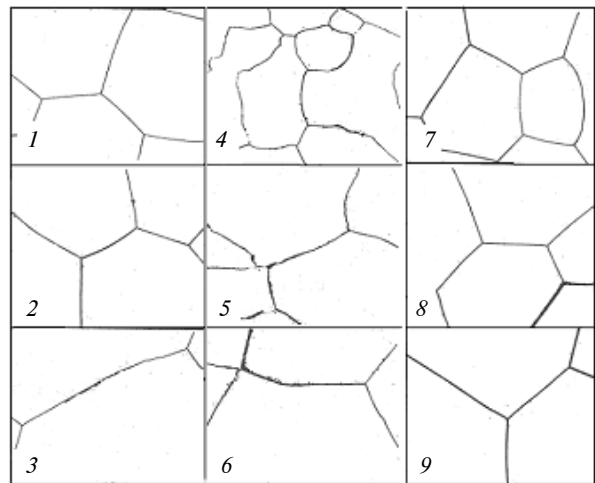


Рис. 2. Мікроструктура плавлених карбідів в області їх гомогенності: 1 – $\text{TiC}_{0,98}$; 2 – $\text{TiC}_{0,79}$; 3 – $\text{TiC}_{0,75}$; 4 – $\text{ZrC}_{0,96}$; 5 – $\text{ZrC}_{0,69}$; 6 – $\text{ZrC}_{0,61}$; 7 – $\text{NbC}_{0,94}$; 8 – $\text{NbC}_{0,82}$; 9 – $\text{NbC}_{0,76}$

У роботі також досліджувався вплив зміни вмісту вуглецю в карбідних фазах у області гомогенності на їх електрофізичні характеристики. Експериментально визначалися питомий опір, коефіцієнт термо-ЕРС і ефект Холла. На базі отриманих значень цих величин розраховувались диференційний термічний коефіцієнт опору та концентрація і рухливість носіїв струму в них.

Питомий електроопір за кімнатної температури вимірювався на установці, зібраній за компенсаційною схемою. Температурна залежність питомого електроопору досліджувалась на установці, призначеній для вимірювання питомого електроопору тугоплавких сполук за температур до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ і також зібраній за компен-

саційною схемою для роботи за постійного струму.

Значення питомого електроопору карбідних фаз в області їх гомогенності за кімнатної температури наведені в таблиці, а в температурному інтервалі 20–1000 °С – на рис. 3.

Як видно з таблиці, для досліджуваних карбідів характерне зростання питомого електроопору в напрямку складів з меншим вмістом зв'язаного вуглецю. Для карбіду титану явно виражена лінійна, а для карбіду цирконію близька до неї залежність питомого електроопору від співвідношення С/Ме. Темп зростання ρ зі зменшенням вмісту зв'язаного вуглецю в кар-

біді зменшується під час переходу від карбіду титану до карбіду цирконію.

Для карбіду ніобію швидкість зростання питомого електроопору зі зменшенням С/Ме різко знижується для складів зі співвідношенням С/Ме $\approx 0,83$.

Результати досліджень, наведені на рис. 3, показують, що карбідні фази титану, цирконію та ніобію в області гомогенності мають лінійну залежність електроопору від температури. При цьому електроопір збільшується зі зростанням температури.

Виходячи з температурної залежності питомого електроопору, було обчислено диферен-

Таблиця. Властивості плавлених тугоплавких сполук і їх сплавів

Карбідна фаза	Питомий електроопір, мкОм·см	ТКО $d\rho/dT \cdot 10^{-9}$, мкОм/град	Термо-ЕРС, мкВ/град	Коефіцієнт Холла $R_H \cdot 10^{-4}$, см ³ /кул	Концентрація носіїв струму, $n_0 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$	Рухливість носіїв струму, $10^{-2} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
TiC	38	81	-9,85	-8,00	0,78	15,50
TiC _{0,98}	52	78	-4,96	-8,02	0,78	15,42
TiC _{0,79}	111	—	-3,01	-6,54	0,95	5,89
TiC _{0,75}	138	31	-2,64	-6,04	1,03	4,37
TiC _{0,70}	152	24	-1,51	-3,82	1,64	2,51
ZrC _{0,96}	49	47	-11,02	-20,16	0,31	41,14
ZrC _{0,83}	88	—	-5,08	—	—	—
ZrC _{0,73}	106	30	+0,98	-6,00	1,04	5,66
ZrC _{0,61}	130,5	17	+3,60	-3,82	3,90	1,22
NbC _{0,98}	40	43	-4,90	-3,16	1,98	7,9
NbC _{0,82}	90,5	19	-3,84	-3,29	1,89	3,6
NbC _{0,76}	105	10	-3,10	-2,90	2,15	2,76

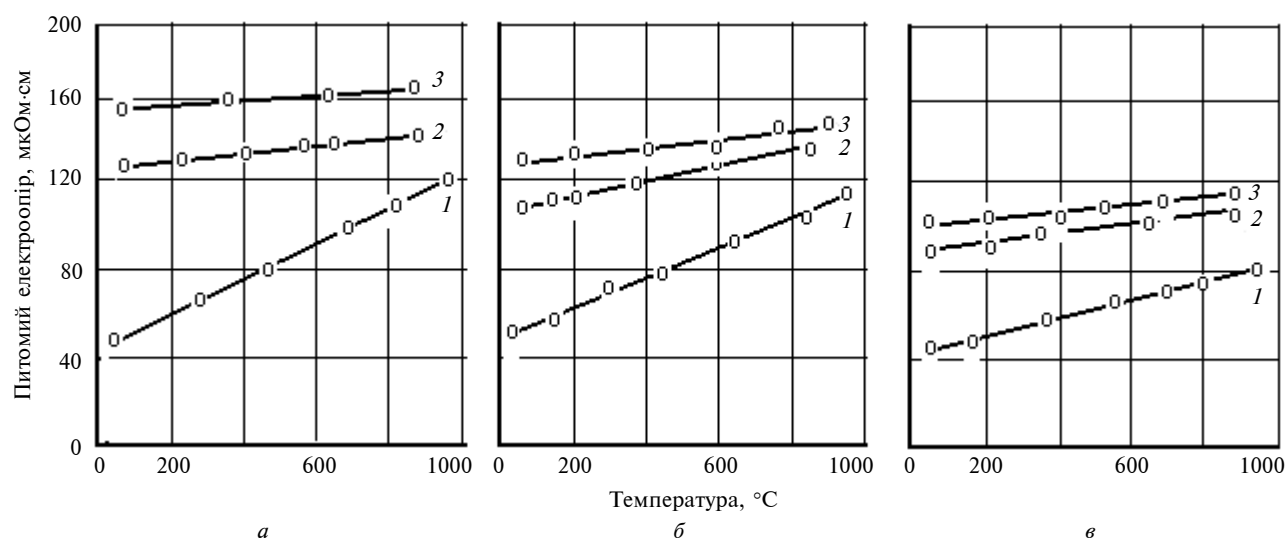


Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору карбідів в області гомогенності: а) 1 – TiC_{0,98}; 2 – TiC_{0,75}; 3 – TiC_{0,70}; б) 1 – ZrC_{0,96}; 2 – ZrC_{0,73}; 3 – ZrC_{0,61}; в) 1 – NbC_{0,986}; 2 – NbC_{0,82}; 3 – NbC_{0,76}

ційний термічний коефіцієнт опору (ТКО), залежність якого від складу карбідів в області гомогенності наведена в таблиці. Для всіх досліджених карбідних фаз спостерігається тенденція до зменшення ТКО зі зменшенням вмісту зв'язаного вуглецю.

Для більшості складів карбідів у областях їх гомогенності ТКО зменшується в ряду $\text{TiC}-\text{ZrC}-\text{NbC}$.

З отриманих результатів дослідження температурної залежності питомого електроопору можна зробити висновок, що металічний характер провідності досліджених карбідних фаз зберігається майже до температур близько 1000°C .

Визначення коефіцієнта термо-ЕРС проводилося на установці, призначеній для вимірювання термо-ЕРС тугоплавких сполук в інтервалі температур $40-1300^\circ\text{C}$. Отримані значення для досліджуваних складів карбідів наведені в таблиці і на рис. 4.

Величина термо-ЕРС у карбідних фазах титану, цирконію та ніобію за абсолютним значенням зменшується в міру зменшення вмісту зв'язаного вуглецю. Карбідні фази цирконію, які за складом наближаються до нижньої границі області гомогенності, мають додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС, а в міру збільшення співвідношення C/Me знак коефіцієнта змінюється на від'ємний і залишається таким майже до складів, близьких до стехіометричних. Карбідні фази титану і ніобію в межах областей їх гомогенності мають від'ємний знак коефіцієнта

термо-ЕРС. Це дає підставу стверджувати, що в розглянутих карбідних фазах має місце в основному електронний тип провідності.

Як видно з рис. 4, для карбідів титану і цирконію характерне зростання коефіцієнта термо-ЕРС (за абсолютною величиною) зі збільшенням температури. При цьому швидкість цього зростання зменшується з підвищенням температури.

На відміну від карбідів титану і цирконію, в карбіді ніобію швидкість росту з підвищенням температури практично не зменшується.

Для вимірювання коефіцієнта Холла була використана методика, в основу якої покладено принцип вимірювання компенсаційним методом за постійного струму. Виміри проводилися в постійному магнітному полі напруженістю 25 кЕрст . Коефіцієнт Холла R_x обчислювався за формулою

$$R_x = \frac{E_x \cdot d}{H \cdot I},$$

де E_x – вимірне значення Холлівського напруження; d – товщина зразка в місці встановлення Холлівських зондів; H – індукція магнітного поля; I – величина струму, який проходив через зразок.

Отримані дані про значення коефіцієнта Холла в області гомогенності карбідів наведені в таблиці, з якої видно, що абсолютні його значення для карбідів титану і цирконію знижуються зі зменшенням співвідношення C/Me .

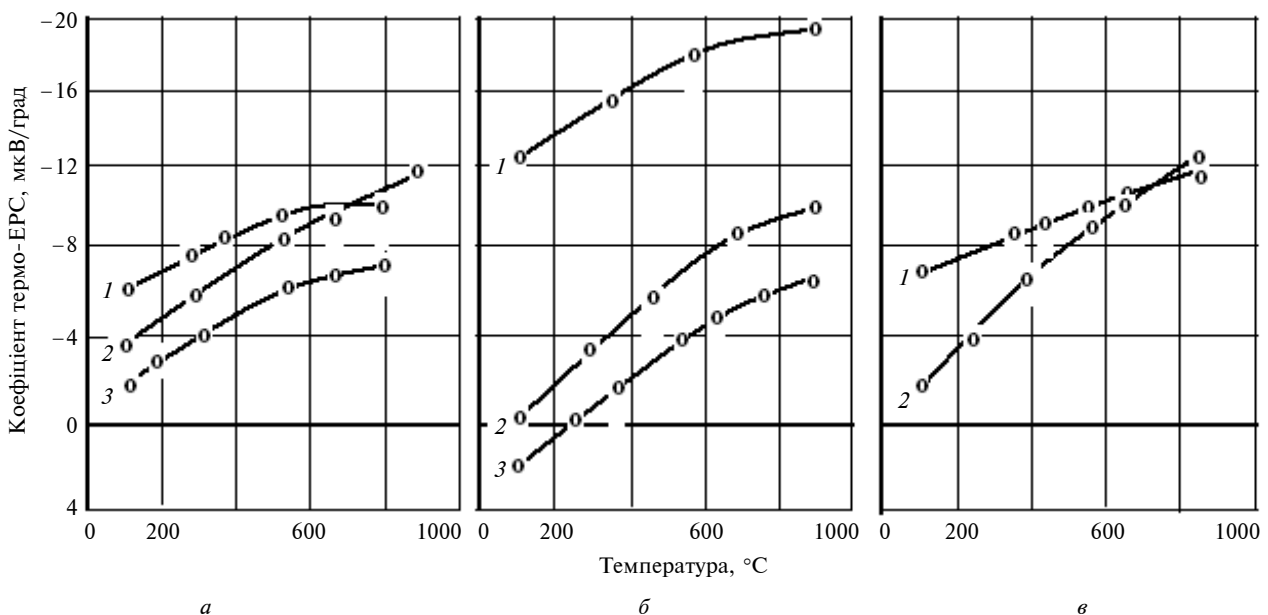


Рис. 4. Температурна залежність термо-ЕРС карбідів в області гомогенності: а) 1 – $\text{TiC}_{0,98}$; 2 – $\text{TiC}_{0,75}$; 3 – $\text{TiC}_{0,70}$; б) 1 – $\text{ZrC}_{0,96}$; 2 – $\text{ZrC}_{0,73}$; 3 – $\text{ZrC}_{0,61}$; в) 1 – $\text{NbC}_{0,98}$; 2 – $\text{NbC}_{0,76}$

Залежність коефіцієнта Холла для карбіду ніобію від вмісту вуглецю дещо інша. Спостерігається своєрідне "насичення" за співвідношення $C/Me \approx 0,82-0,84$.

Для всіх досліджених складів карбідів коефіцієнт Холла має від'ємний знак, що характерно для речовин з електронним типом провідності. Від'ємні значення коефіцієнта Холла і термо-ЕРС для розглянутих карбідних фаз дають змогу застосувати до цих сполук однозонну модель і розрахувати концентрацію носіїв струму в одиниці об'єму за формулою

$$n_0 = \frac{1}{eR_X},$$

де e – заряд електрона, R_X – коефіцієнт Холла.

Прийнята модель дає також можливість розрахувати рухомість носіїв струму за формулою

$$U_0 = \frac{R_X}{\rho},$$

де ρ – питомий електроопір.

Розрахункові дані наведені в таблиці, з якої випливає, що концентрація носіїв струму для TiC і ZrC збільшується з ростом дефектності карбіду по зв'язаному вуглецю. Для карбіду ніобію спостерігається мінімум концентрації носіїв струму для складу з $C/Me \approx 0,82$. Концентрація носіїв струму для карбідів за складом, близьким до стехіометричного, зменшується в ряду NbC–TiC–ZrC.

Рухливість носіїв струму (див. таблицю) для всіх карбідів монотонно спадає зі зменшенням співвідношення C/Me і збільшується в ряду NbC–TiC–ZrC. У цьому ж напрямку збільшуються абсолютні значення рухливості носіїв.

Обговорення результатів

У роботі для пояснення властивостей карбідів залучається модель твердого тіла, заснована на конфігураційній локалізації валентних електронів, принципові основи якої викладені в працях [9, 10]. Сутність зазначеної моделі полягає в тому, що під час утворення конденсованого стану речовини з ізольованих атомів відбувається поділ валентних електронів на локалізовані та нелокалізовані. Локалізовані електрони утворюють спектр конфігурації, з яких найстійкішими є ті, які мають мінімальний запас вільної енергії. Як правило, найбільшу енергетичну стійкість мають повністю заповнені d^{10} -конфігурації, наполовину заповнені кон-

фігурації d^5 та d^0 -конфігурація, яка розміщена нижче sp -стану, хоча вони і не виключають можливість існування конфігурацій від d^1 до d^{10} . Зазвичай d^0 -, d^5 -, d^{10} -конфігурації разом із найвищою енергетичною стійкістю мають і найвищу статистичну вагу. У разі sp -елементів (до яких належить і вуглець, що утворює з перехідними металами карбіди) для s - і p -електронів у конденсованому стані речовини стабільними конфігураціями локалізованої частини валентних електронів є s^0 , s^2 , p^0 , p^3 , p^6 або їх поєднання $s^x p^y$. Енергетична стійкість $s^x p^y$ конфігурацій зростає в напрямку $s^2 p \rightarrow sp \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3 \rightarrow s^2 p^6$. Слід також враховувати, що стійкість d -конфігурацій збільшується із ростом головного квантового числа (в міру ослаблення зв'язку d -електронів з ядром атома), а $s^x p^y$ – зменшується.

У зв'язку з тим що всі перехідні метали періодичної системи більшою чи меншою мірою є донорами електронів [9], під час утворення карбідів частина їхніх нелокалізованих електронів буде передаватися атомам вуглецю зі стабілізацією (більшою чи меншою залежно від донорської здатності металу, що утворює карбід) sp^3 -конфігурацій (зміщення вліво рівноваги $sp^3 \leftrightarrow sp^2 + p$), властивих атомам вуглецю.

Під час утворення карбідів перехідних металів відбувається своєрідна конкуренція двох основних процесів: зміцнення зв'язку Me–C, відповідальним за який є локалізація електронів, з утворенням sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю і міцних Me–Me-зв'язків, пов'язаних з утворенням електронами d^5 -конфігурацій. Співвідношення між силами зв'язку Me–C і Me–Me залежить від ступеня стабілізації sp^3 -конфігурацій, який у свою чергу залежить від донорської здатності металу, що утворює карбід, і співвідношення атомів металу та вуглецю.

Якщо розглядати з цієї точки зору співвідношення зв'язків Me–C і Me–Me в області гомогенності карбідів, то можна вважати, що для карбідів перехідних металів IVа підгрупи, у яких відносно невеликий ступінь локалізації валентних електронів металу (для титану, цирконію та гафнію статистична вага атомів зі стабільною конфігурацією (СВАК) d^5 відповідно дорівнює 43, 52 і 55 % [9]), слід очікувати сильних зв'язків Me–C з найбільшою величиною сили цих зв'язків для фаз карбідів стехіометричного складу, якими і будуть, в основному, визначатися властивості цих карбідів. Для карбідів зі стехіометричним складом міцність зв'язку Me–C повинна зменшуватися в ряду TiC–

ZrC–HfC унаслідок збільшення в цьому напрямку частки локалізованих електронів з відповідним зміцненням зв'язків Me–Me.

Зі зростанням дефектності підґратки вуглецю в карбіді ймовірність стабілізації sp^3 -конфігурацій повинна зменшуватися з одночасним зростанням СВАСК d^5 -конфігурацій металу, що призводить, відповідно, до зменшення (порівняно зі стехіометричним складом) сил зв'язку Me–C і збільшення сил зв'язку Me–Me. Можна припустити, що швидкість зростання сил зв'язку Me–Me в міру зростання дефектності карбиду по зв'язаному вуглецю (відповідно, зменшення сил зв'язку Me–C) буде зменшуватися із переходом від карбиду титану до карбиду гафнію у зв'язку зі зростанням СВАСК d^5 -конфігурацій у карбідотвірному металі в цьому напрямку.

У карбідів перехідних металів Va підгрупи локалізація валентних електронів значно вища (СВАСК d^5 -конфігурацій у ванадію, ніобію і танталу дорівнює відповідно 63, 76 і 84 % [9]). У зв'язку з цим міцність зв'язку Me–C для карбідів стехіометричного складу буде нижчою, ніж у карбідів металів IVa підгрупи. Крім того, можливе її посилення для карбідних фаз із меншим вмістом вуглецю за рахунок збільшення ймовірності утворення sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю.

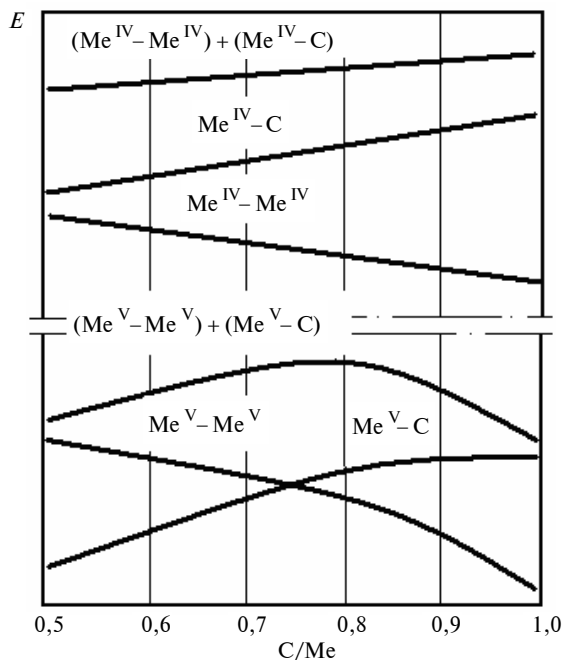


Рис. 5. Схема концентраційної залежності сил зв'язку Me–Me і Me–C для карбідів перехідних металів IVa і Va підгруп періодичної системи елементів

Наведені міркування про зміну сил зв'язку Me–Me і Me–C в області гомогенності карбідів перехідних металів IVa і Va підгруп періодичної системи можна представити у вигляді схеми, показаної на рис. 5.

З огляду на викладене вище можна зазначити таке. Як видно з рис. 2, для плавлених карбідів титану, цирконію та ніобію спостерігається збільшення розміру зерен зі зменшенням вмісту в них зв'язаного вуглецю. Крім того, якщо порівнювати карбідні фази перехідних металів IVa підгрупи титану і цирконію, то також спостерігається, що зі зменшенням вмісту вуглецю в них швидкість зростання їх зерен зменшується при переході від TiC до ZrC.

Можна припустити, що збиральна рекристалізація, яка відповідає за величину зерна, залежить від кількості нелокалізованих електронів, що впливають також на обмін енергією між атомами. Це припущення узгоджується з уявленнями про те, що структура, склад та стабільність металів і їх сполук визначаються нелокалізованими електронами [11]. У зв'язку з цим збільшення розміру зерен карбідних фаз зі зменшенням у них вмісту зв'язаного вуглецю, з урахуванням викладених вище уявлень про природу сил зв'язку Me–C і Me–Me у карбідах, можна пов'язати зі збільшенням частки нелокалізованих електронів при зменшенні СВАСК sp^3 -конфігурацій зі зменшенням вмісту зв'язаного вуглецю в карбідах.

Менший розмір зерен у плавленому карбіді цирконію можна пов'язати з більшим СВАСК d^5 атомів цирконію і, відповідно, з меншою часткою нелокалізованих електронів.

Крупнозернисту структуру плавлених карбідів узагалі з цієї точки зору можна пояснити тим, що за температур її формування (більш високих, ніж температури термообробки виробів, які виготовляють методами порошкової металургії) відбувається руйнування sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю і, як наслідок, збільшення частки нелокалізованих електронів.

Отримані нами результати добре узгоджуються з даними робіт [12, 13], у яких встановлено, що енергія активації збиральної рекристалізації карбідів перехідних металів знижується зі зменшенням у них вмісту вуглецю і, як наслідок, збільшенням частки нелокалізованих електронів.

Щодо електрофізичних властивостей можна сказати таке. Як уже зазначалося, зменшення вмісту зв'язаного вуглецю в карбідах призво-

дить до збільшення дефектності вуглецевої підґратки. За рахунок цього звільняється частина нелокалізованих електронів, які брали участь у зв'язках Me–C, завдяки чому повинна збільшуватися концентрація носіїв струму. Це, дійсно, спостерігається для досліджуваних карбідів (див. таблицю) і, здавалося б, має сприяти зменшенню електроопору в цьому ж напрямку. Однак розсіювання носіїв на вакансіях має, можливо, основний вплив на характер його зміни, тобто питомий електроопір зростає зі збільшенням концентрації вакансій у вуглецевій підґратці. Зниження рухливості носіїв струму (див. таблицю) в напрямку бідних на вуглець карбідних фаз підтверджує припущення про наявність вакансій у підґратці вуглецю як центрів розсіювання носіїв. Температурна залежність питомого електроопору проявляє певну закономірність, тобто $d\rho/dT$ зі зростанням дефектності по вуглецю карбідних фаз зменшується (див. таблицю). Посилення залежності питомого електроопору від температури з підвищенням вмісту вуглецю в карбіді титану можна пов'язати з відносним збільшенням ролі розсіювання носіїв струму на теплових коливаннях порівняно з впливом їх розсіювання на дефектах, яке при наближенні до стехіометричного складу зменшується. У карбідах з високим вмістом вуглецю цей фактор має суттєвіше значення, ніж посилення зв'язку Me–C (жорсткості ґратки), що і призводить до збільшення $d\rho/dT$, яке спостерігається, в міру насичення ґратки карбідом вуглецем. Від'ємні значення сталої Холла і коефіцієнта термо-ЕРС, як уже зазначалося, свідчать про електронний тип провідності. В дійсній роботі одержані результати дещо відрізняються від даних, отриманих в інших роботах [5]. Так, для карбідних фаз цирконію зі складами, наближеними до нижньої границі області гомогенності, спостерігається перехід знака коефіцієнта термо-ЕРС в область додатних значень, що свідчить про наявність діркової провідності для подібних карбідних фаз. Однак твердження про розбіжність отриманих даних з літературними не зовсім правильне. Так, наприклад, за умови збереження напрямку концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС для TiC і ZrC, згідно з даними, наведеними в працях [5, 14], слід також очікувати зміни знака коефіцієнта термо-ЕРС на додатний. Це дає можливість припустити, що наявність діркової провідності характерна для дефектних по вуглецю складів карбідів перехідних металів IVa підгрупи взагалі. У дійсній роботі підтверд-

жуються висновки праці [15] про те, що величина коефіцієнта термо-ЕРС, пов'язана з процесами розсіювання, обернено пропорційна концентрації носіїв струму (див. таблицю).

Зіставляючи отримані в роботі дані про електрофізичні властивості плавлених карбідів з даними, отриманими в більш ранніх роботах і узагальненими в [5], можна зробити висновок, що вони не завжди збігаються. Наявні дані про властивості карбідів можуть бути розбиті на дві групи, які дещо різняться. Для першої групи літературних даних характерні нижчі значення питомого електроопору і вищі значення коефіцієнта термо-ЕРС. Для другої групи характерні вищі значення питомого електроопору і нижчі значення коефіцієнта термо-ЕРС. Зразки першої групи досліджень були в основному отримані методами порошкової металургії, для яких, як правило, характерна наявність пористості та підвищеної кількості домішок кисню й азоту. Для другої групи властивості досліджувались на монокристалічних та піролітичних зразках із більш суворим контролем за складом карбідів.

Аналіз отриманих нами даних показав, що вони здебільшого сумірні зі значеннями електрофізичних характеристик, наведеними в літературі, і більш близькі до значень, одержаних на монокристалічних зразках. Так, наприклад, питомий електроопір плавлених карбідів дещо нижчий, ніж отриманий на зразках, виготовлених традиційними методами порошкової металургії, що може свідчити про більш упорядковану кристалічну ґратку плавлених тугоплавких сполук, а також про менший вміст домішок та відсутність пористості.

Висновки

Вивчені деякі електрофізичні характеристики плавлених карбідів титану, цирконію та ніобію в області їх гомогенності. Встановлено, що структура, параметр ґратки, питомий електроопір, ефект Холла, термічний коефіцієнт опору, концентрація та рухливість носіїв струму змінюються залежно від вмісту вуглецю в карбідних фазах у межах області їх гомогенності. Дається пояснення природи цих властивостей з точки зору моделі твердого тіла, заснованої на конфігураційній локалізації валентних електронів атомів. Встановлені абсолютні значення цих величин на зразках, отриманих плавленням карбідів за допомогою витратних електродів під тиском газу в робочій камері.

Показано, що отримані дані за абсолютним значенням здебільшого сумірно зі значеннями електрофізичних характеристик, наведеними в літературі, і більш близькі до значень, одержаних на монокристалічних зразках.

У подальшому доцільним є дослідження інших властивостей плавлених карбідів, таких

як: коефіцієнт термічного розширення, коефіцієнт випромінювання, робота виходу електронів тощо. Доцільним також є проведення досліджень з розробки композиційних матеріалів за участю плавлених тугоплавких сполук.

Список літератури

1. *H. Berns and B. Wewers*, "Development of an abrasion resistant steel composite with in situ TiC particles", *Wear*, no. 251, pp. 1386–1395, 2001.
2. *Soon-Gi Shin*, "Experimental and Simulation Studies on Grain Growth in TiC and WC-based Cermets during Liquid Phase Sintering", *Metals and Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 195–201, 2000.
3. *Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомы-сельский и др.; отв. ред. И.М. Федорченко.* – К.: Наук. думка, 1985. – 624 с.
4. *Aiguo Liu et al.*, "Microstructures and wear resistance of large WC particles reinforced surface metal matrix composites produced by plasma melt injection", *Surface & Coatings Technol.*, no. 201, pp. 7978–7982, 2007.
5. *Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С.* Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наук. думка, 1974. – 455 с.
6. *Степанчук А.Н.* Плавленые тугоплавкие соединения для инструментальных материалов // *Оборудование и инструмент для профессионалов.* – 2008. – № 6. – С. 52–56.
7. *Степанчук А.Н.* Прочностные и абразивные свойства плавлених тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // *Современные спеченные твердые сплавы.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 269–280.
8. *Полищук В.С.* Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов и композиционных материалов на их основе. – Севастополь: Вебер, 2003. – 327 с.
9. *Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф.* Конфигурационная модель вещества. – К.: Наук. думка, 1971. – 232 с.
10. *Самсонов Г.В., Прядко И.Ф.* Полузаполненные конфигурации и их симметрия // *Неоднородные диэлектрики.* – К.: УкрНИТИ, 1970. – С. 70–75.
11. *L. Bruwer*, "Bonding and Structures of Transition Metals", *Science*, no. 161, pp. 115–122, 1968.
12. *Божко С.А.* Исследование рекристаллизации тугоплавких карбидов в области их гомогенности: Автореф. дис... канд. техн. наук. – К., ИПМ, 1971. – 24 с.
13. *Самсонов Г.В., Божко С.А.* Исследование рекристаллизации при спекании порошков карбидов ниобия и титана // *Порошковая металлургия.* – 1969. – № 7. – С. 30–34.
14. *Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш.* Физические свойства монокарбидов переходных металлов в области их гомогенности // *Там же.* – 1969. – № 5. – С. 69–72.
15. *Пирсон У.Б.* Сверхчистые металлы. – М.: Металлургиздат, 1966. – 325 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
26 грудня 2014 року