

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ БОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–1000°С**© 2020 г. Д. В. Коловертнов<sup>1</sup>, И. Б. Баньковская<sup>1</sup>\*, А. Н. Николаев<sup>1</sup><sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия**\*e-mail: inbankov@isc.lnw.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

После доработки 16.01.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

Определено электросопротивление образцов графита с покрытиями на основе Si–B–ZrB<sub>2</sub> с различными связующими и компонентов покрытия в интервале температур 20–1000°С.

**Ключевые слова:** электросопротивление, покрытия на графит, борид циркония**DOI:** 10.31857/S0132665120040071

Графит является уникальным материалом и основой изделий, часто используемых в металлургической промышленности, в частности, в качестве электродов при выплавке сталей. Учитывая его высокую окисляемость при нагревании, актуальной является его защита покрытиями. Ранее [1] получен патент на состав и способ получения защитных покрытий на графит, формируемых в воздушной среде и защищающих его от окисления при температурах выше 1000°С. Поскольку графит применяется при повышенных температурах в качестве электродов, необходимо знать электрические свойства покрытий.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Целью работы являлось определение удельного электросопротивления образцов графита с покрытиями и компонентов покрытия. В качестве исходных компонентов использованы порошки кремния с максимальным размером частиц до 50 мкм марки КР00, борида циркония до 30 мкм и удельной поверхностью 6 м<sup>2</sup>/г марки “х. ч.” и порошок аморфного бора с удельной поверхностью 20 м<sup>2</sup>/г марки Б-99А и их смесь в соотношении 70Si · 10B · 20ZrB<sub>2</sub> в мас. %, а также покрытия на графит марки ГМЗ двух составов с использованием различных связующих – двухпроцентного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ацетонового раствора кремниевой кислоты (АРК). В работе использовали следующие режимы формирования покрытий в воздушной среде: 600–700°С 10°С/мин + 700°С 15 мин, 1000–1300°С 10°С/мин + + 1000°С 105 мин, 1000–1300°С 10°С/мин + 1000°С 180 мин, 1000–1300°С 10°С/мин + + 1300°С 15 мин\* (\*режим следует понимать так: образцы помещали в печь при 1000°С, далее температура поднималась до 1300°С со скоростью 10°С/мин (предварительное формирование). Затем образцы вынимали и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Далее следовал обжиг при 1300°С в течение 15 мин (испытание) с последующим охлаждением. Затем проводили измерение электросопротивления при нагревании от комнатной температуры до 1000°С).

Полученные ранее данные [2] дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенофазового анализов, были использованы для интерпретации результатов измерения удельного электросопротивления.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены зависимости удельного электросопротивления графита с покрытиями двух составов и исходных компонентов покрытия в виде порошков от температуры. При изменении температуры от 300 до 900°C значения удельного электросопротивления меняются от  $10^5$  до 10 Ом · см. Наблюдается перелом на кривых зависимости при температурах, соответствующих, по данным термического анализа, началу окисления борида циркония (640°C) или бора (570°C), связанный, возможно, с образованием борного ангидрида. Установлено, что введение в состав покрытия наноразмерных частиц кремнезема (второй состав) существенно не влияет на параметры удельного электросопротивления.

Измерение электросопротивления проводили в электрической печи с платинородиевым нагревателем с использованием керамической измерительной ячейки двухконтактным методом в воздушной среде при постоянном токе с напряжением 10 В. Методика эксперимента описана в работе [3].

Удельное электросопротивление рассчитывалось по формуле:

$$P = (RS)/L [\text{Ом} \cdot \text{см}],$$

где  $R$  – электросопротивление, Ом;  $S$  – площадь контакта электродов, см<sup>2</sup>;  $L$  – толщина образца, см.

При этом площадь электродов равна 1 см<sup>2</sup>, а расстояние между электродами (толщина образца) равнялась 1 см.

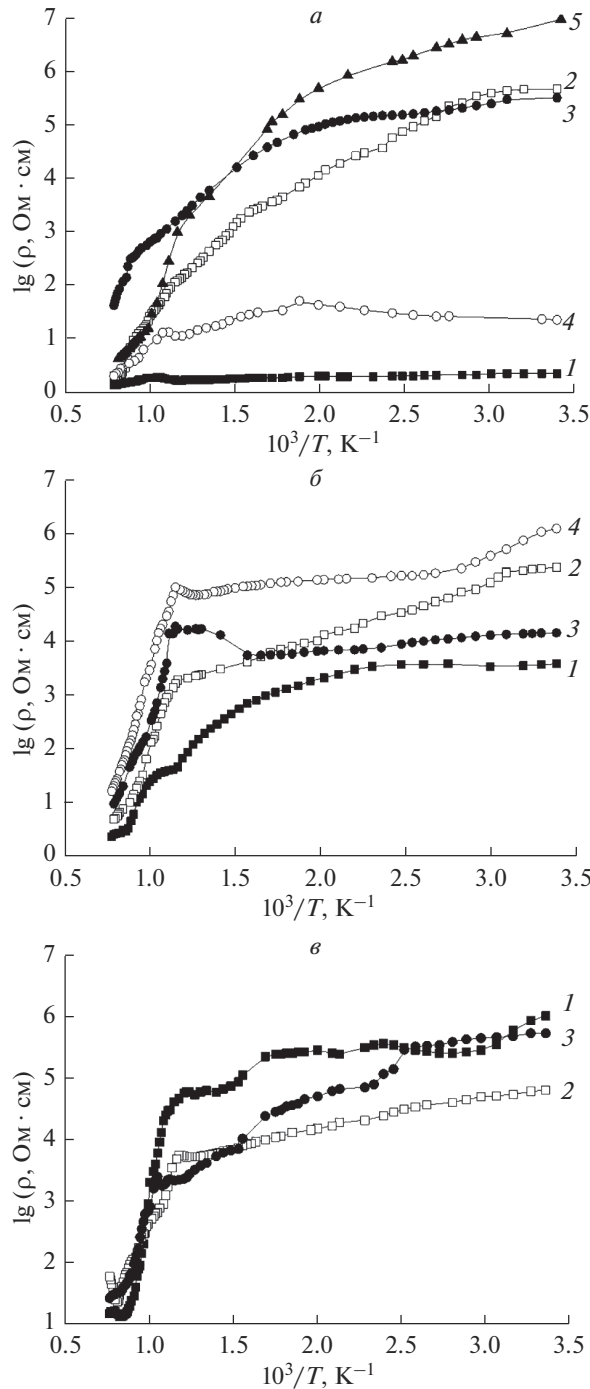
Измерение электросопротивления проводилось при нагревании со средней скоростью 20°C в мин. При проведении нескольких параллельных измерений погрешность не превышала 5%.

Электросопротивление исходных компонентов понижается при повышении температуры (рис. 1а, табл. 1). Удельное электросопротивление графита практически посто-

**Таблица 1.** Удельное электросопротивление образцов при разных температурах

Образец и условия термообработки	Значение удельного электросопротивления, Ом · см при температурах, °C		
	300	600	900
Порошок Si–B–ZrB <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^5$	$9 \times 10^2$	5.2
Порошок бор аморфный	$3.57 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	2.7
Порошок Si	$4.25 \times 10^4$	$1.44 \times 10^3$	$1.29 \times 10^2$
Порошок борид циркония ZrB <sub>2</sub>	$3.18 \times 10$	$1.06 \times 10$	3.3
Графит	1.8	1.6	1.4
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> КМЦ режим III	$1.22 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$5.6 \times 10$
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> КМЦ режим I	$6.25 \times 10^3$	$7.42 \times 10^3$	$1.37 \times 10$
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> КМЦ режим II	$5.5 \times 10^3$	$1.35 \times 10^4$	$1.98 \times 10$
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> КМЦ без предварительной термообработки	$1.1 \times 10^3$	$4 \times 10$	3.1
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> АРК без предварительной термообработки	$2.4 \times 10^5$	$4 \times 10^4$	$1.33 \times 10$
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> АРК режим IV	$2.8 \times 10^4$	$2.25 \times 10^3$	$3.4 \times 10$
Графит с покрытием Si–B–ZrB <sub>2</sub> АРК режим I	$1.08 \times 10^4$	$2.18 \times 10^3$	$3.53 \times 10$

\* I – 600–700°C 10°C/мин + 700°C 15 мин, II – 1000–1300°C 10°C/мин + 1000°C 105 мин, III – 1000–1300°C 10°C/мин + 1000°C 180 мин, IV – 1000–1300°C 10°C/мин + 1300°C 15 мин.



**Рис. 1.** Зависимость удельного электросопротивления от температуры: для порошков исходных компонентов, 1 – графит, 2 – бор, 3 – кремний, 4 – борид циркония, 5 – смесь Si–B–ZrB<sub>2</sub> (*a*); для графита с покрытиями (КМЦ): 1 – без термообработки, 2 – режим I, 3 – режим II, 4 – режим III (*б*); для графита с покрытиями (АРК): 1 – без термообработки, 2 – режим I, 3 – режим IV (*в*).

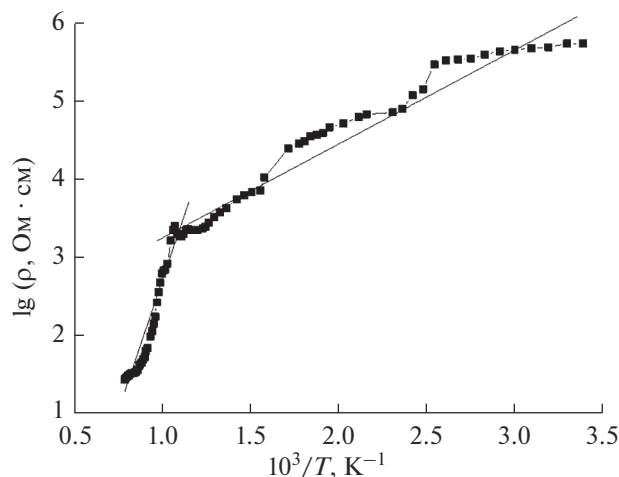


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для графита с покрытием Si–B–ZrB<sub>2</sub> (АРК) сформированному по режиму IV.

янно во всем температурном интервале. Кремний, будучи основным компонентом смеси, определяет ее электросопротивление.

Из рис. 1б, в видно, что удельное электросопротивление в зависимости от теплового прошлого образцов варьирует от  $10^3$  до  $10^5$  Ом · см при температуре 300°С. При повышении температуры наблюдается понижение удельного электросопротивления от  $10^6$  до 10 Ом · см. Электросопротивление образцов графита с покрытиями с различным тепловым прошлым отличается на полтора порядка. На всех кривых наблюдается перелом при температурах 560–630°С.

Поверхность покрытий представляет собой гетерогенную систему из стеклообразующего расплава, кремния и кристаллических оксидных фаз. Присутствие стекловидной фазы оказывает большое влияние на электросопротивление образцов [4]. О механизме проводимости в стеклах можно судить по энергии активации процесса, а именно электронной проводимости в оксидных стеклах происходит при меньших значениях энергии активации, чем катионная проводимость.

Как видно из рис. 2, наблюдаются два участка – низкотемпературный (20–600°С) и высокотемпературный (600–1000°С), которые аппроксимированы двумя прямыми с разными углами наклона. По уравнению,

$$\Delta E = 2k \operatorname{tg} \varphi, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta(\ln R)}{\Delta(1/T)},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – электросопротивление,  $\Delta E$  – энергия активации, по величине углового коэффициента  $\operatorname{tg} \varphi$  можно определить энергию активации на каждом из участков и тем самым судить о механизме процесса [5].

Расчитана энергия активации низкотемпературной области, которая составляет 0.2 эВ и высокотемпературной – 0.6 эВ, погрешность не превышает 5%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерено электросопротивление исходных компонентов покрытия: порошкообразных кремния, бора, борида циркония, а также компактного графита, графита с по-

крытиями двух составов с различными связующими КМЦ и АРК при нагревании на воздухе от 20 до 1000°C.

Показано, что при повышении температуры электросопротивление исследованных образцов уменьшалось от  $10^5$  до 10 Ом · см.

Изменение состава покрытия существенно не повлияло на значения электросопротивления во всем температурном интервале.

На всех кривых наблюдался перелом при температурах 560–630°C, что можно связать с процессами окисления бора и борида циркония в соответствии с данными ДТА.

Была рассчитана энергия активации низкотемпературной области, которая составляет 0.2 эВ и высокотемпературной – 0.6 эВ, что соответствует протеканию процессов в диффузионной области.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ 2613397 (опубл. 2017). Способ изготовления защитного покрытия и шихта для его осуществления.
2. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиции в системе кремний–бор–борид циркония в интервале температур 1000–1300°C // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 409–416.
3. Тихонов П.А. Образование, устойчивость и электрические свойства флюоритоподобных твердых растворов в системах:  $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CaO$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$ . Автореф. ... канд. хим. наук. Ленинград: ИХС АН СССР, 1971, 22 с.
4. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Госхимиздат, 1962. 160 с.
5. Аппен А.А. Химия стекла. Химия, 1970. 352 с.