

**Abstract**

Despite the great number of works devoted to the research of optical, electrical and galvanomagnetic properties of double compound semiconductors CdSb and ZnSb, the information of their elastic properties, necessary to study anisotropy of chemical bond and powers of interatomic interaction in crystal lattice, is rather limited. The research of elastic properties of solid solutions  $Cd_{1-x}Zn_xSb$  practically does not exist.

In the given work, the supersonic wave velocity was measured by the coincidence method of reflected echo pulses on the frequency of 10 MHz. The lattice spacing was determined by the diffractometer ДРОН-3М.

For the first time the propagation velocities of supersonic waves  $v_i$  were measured (including quasi-longitudinal and quasi-diametrical) in single crystals  $Cd_{1-x}Zn_xSb$  at temperature intervals from 80 to 320K and atoms concentration Zn  $x=0; 0,3; 0,09; 0,125$  and 1. The concentration dependencies of lattice spacing  $a(x)$ ,  $b(x)$  and  $c(x)$ , and supersonic waves' propagation velocities  $v_i(T)$  were measured. The temperature dependencies of elastic modulus  $C_{ij}(T)$  were calculated.

For the first time the hysteresis effect at temperature dependence of propagation velocities of supersonic waves  $v_i(T)$  at the temperature interval from 318 to 325K and anomalies in temperature dependencies  $C_{ij}(T)$  were revealed.

The results obtained may be used to correct the operating practices of single crystal growth, and while producing and maintaining semiconductor devices.

**Keywords:** supersonic wave velocity, solid solutions, elastic tensor

Розроблена установка для вимірювання питомого електричного опору сипучих вуглецевих матеріалів гранулометричним складом від 0 до 20 мм в температурному діапазоні 20 – 1000 °С. Отримані дані питомого електричного опору однокомпонентної шихти з різними пропорціями її складових та різного фракційного складу

**Ключові слова:** питомий електричний опір, коксовий дріб'язок, однокомпонентна шихта, вимірювальна установка

Разработана установка для измерения удельного электрического сопротивления сыпучих углеродных материалов гранулометрическим составом от 0 до 20 мм в температурном диапазоне 20 – 1000 °С. Получены данные удельного электрического сопротивления однокомпонентной шихты с различными пропорциями ее составляющих и различного фракционного состава

**Ключевые слова:** удельное электрическое сопротивление, коксовая мелочь, однокомпонентная шихта, измерительная установка

УДК 537.311.32

## ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Т. В. Чирка

Аспірант

Кафедра хімічного, полімерного та  
силікатного машинобудуванняНаціональний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

пр. Перемоги 39, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел.: (044) 406-83-09, 096-706-86-01

E-mail: mustford@ukr.net

### Постановка проблеми

Дослідження, про які йде мова в статті, належать до галузі енергозбереження в графітувальних печах.

Вугільні матеріали являються не тільки сировиною для виготовлення електродної та вуглеграфітової продукції, але й активним опором завантаження печі графітації, відновником та теплоізоляцією. Питомий електричний опір (ПЕО) вугільної шихти проявляє значний вплив на рівномірність розподілу електричної потужності в об'ємі печі, що безпосередньо впливає на якість продукту та енергетичні витрати виробництва.

### Аналіз досліджень і публікацій

Значний внесок у дослідження питомого електричного опору (ПЕО) вугільних матеріалів (бурого, кам'яного вугілля) було зроблено Агроскіним А.А. [1]. Агроскін встановив залежність питомого електричного опору від розміру частинок коксу, тиску і температури.

В роботі [2] Агроскін А.А. наводить дані ПЕО вугілля і сланців при їхньому нагріванні від кімнатної температури до 900 °С, які змінюють своє значення від  $10^{10} \div 10^9$  до  $10^2 \div 10^3$  Ом·см. Отримані дані по електрич-

ному опору сланців і вугілля є наближеними і крім температури залежать також від багатьох інших факторів.

Шулепов С.В. [3] досліджував ПЕО нафтових коксів фракцією 0,5 мм, які були піддані термообробці до 1570 К при тиску 40 бар. На всьому інтервалі температур обробки спостерігається асимптотичне зменшення величини питомого електричного опору від  $1,2 \cdot 10^7$  до  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Також Шулепов С.В. для широкого діапазону температур наводить дані порошкоподібного коксу (зі смол піролізу, з гудрону сірчаної нафти, з крекінг-залишку нафти), який має близький до нафтового коксу характер кривої та величину ПЕО і після температури 2273 – 2373 К характеризується вторинним інтенсивним спадом електричного опору, обумовленого виникненням трьохвимірної структури графіту.

Лутков А.І. приводить дані [4] питомого електричного опору засипок з непропеченого і графітованого пекового коксу різного фракційного складу, що знаходяться під різним тиском. ПЕО непропеченого коксу розмірами частинок від 0 до 5 мм, що перебувають під тиском 2 кПа та температурах 400 – 1300 К, змінює значення від 28000 до 8000 Ом·мм<sup>2</sup>/м, а у фракції 5 – 15 мм в діапазоні температур 400 – 2500 К – від 5000 до 490 Ом·мм<sup>2</sup>/м. Проведені досліді на графітованому пековому коксі під тиском 2 кПа і при температурах 400 – 1300 К для гранулометричного складу 0 – 5 мм показали зменшення ПЕО від 21000 до 6000 Ом·мм<sup>2</sup>/м, а для пекового коксу розміром частинок 5-15 мм – від 1600 до 620 Ом·мм<sup>2</sup>/м. Також Лутков А.І. наводить дані ПЕО для графітованого пекового коксу фракційним складом 5 – 15 мм з прикладеним тиском 16 кПа в діапазоні температур 400 – 2500 К, які характеризуються асимптотичним зменшенням від 1000 до 480 Ом·мм<sup>2</sup>/м.

Знамеровський В.Д. з метою встановлення впливу ПЕО пересипки на формування температурного поля печі графітації провів дослідження на математичній моделі при використанні різних видів пересипочних вуглецевих матеріалів: антрациту, сирого та графітованого кам'яновугільного коксу [5]. Питомий електроопір вибраних матеріалів в температурному діапазоні 0 – 2500 °С характеризується спадною кривою. Зменшення ПЕО антрациту починається зі значення 20000 Ом·мм<sup>2</sup>/м, в сирого кам'яновугільного коксу – 8500 Ом·мм<sup>2</sup>/м, графітованого кам'яновугільного коксу – 4000 Ом·мм<sup>2</sup>/м. При температурі 2500 °С питомий електричний опір всіх розглянутих вуглецевих матеріалів становить 900 Ом·мм<sup>2</sup>/м.

Проведення по даному питанню фундаментальних досліджень і розробка методики визначення електричних властивостей вугілля належать до 70-80-х років ХХ століття, причому властивості вугілля залежать від місця їхнього походження, гранулометричного складу та температури, тому наявні літературні дані не відповідають конкретним технологічним умовам сучасного виробництва.

У зв'язку із відсутністю установки для вимірювання ПЕО вуглецевих сипучих матеріалів за основу була взята установка [4], яка дозволяє здійснювати вимірювання в інтервалі температур 20 – 2500 °С. Вимірювальна чарунка представляє собою порожнистий циліндр нітриту бора, в якому матеріал із вміщеною в ньому термопарою затиснутий зверху та знизу графітовими електродами. Досліджуваний

матеріал нагрівається шляхом пропускання через нього електричного струму. Недоліком запропонованої установки є значна втрата теплоти через бічні стінки порожнистого циліндра, які приводять до значних перепадів температури по об'єму засипки і збільшення похибки вимірювання питомого електричного опору. Для усунення недоліків розглянутої установки внесені зміни в її конструктивну частину, які дозволяють досягнути більшої точності вимірювання.

---

### Формулювання цілей статті

---

*Метою роботи* є розробка, виготовлення установки для визначення питомого електричного опору сипучих матеріалів, дослідження вуглецевого сипучого матеріалу гранулометричним складом від 0 до 20 мм у температурному діапазоні 20 – 1000 °С.

---

### Розроблена установка та результати проведених дослідів вимірювання питомого електричного опору вуглецевих матеріалів

---

Для практичного використання результатів вимірювань повинні виконуватись наступні умови:

- використовуваний матеріал гранулометричною фракцією до 20 мм;
- температурний діапазон вимірювань від 20 до 1000 °С;
- діапазон створюваних тисків від 1 до 50 кПа;
- похибка вимірювання ПЕО не перевищує 5%.

Розроблена установка (рис. 1) представляє собою вертикальну керамічну трубу (порожнистий циліндр), зовні якої розміщений спіральний нагрівник 3, і яка утворює вимірювальну чарунку 1, всередині якої досліджуваний вуглецевий матеріал затискується зверху і знизу графітовими електродами 2 з певним зусиллям  $F$ . Електроди відповідають перерізу труби і піддаються навантаженню зовні стискуючим механізмом. Вимірювальна чарунка оточена торцевою 6 та радіальною теплоізоляцією 4.

Досягнення необхідного температурного режиму та рівномірного температурного поля по об'єму засипки здійснюється за допомогою регулювання потужностей спірального нагрівника 3 та внутрішнього джерела енергії досліджуваного матеріалу. Задавання потужності спірального нагрівника і струму, що проходить через досліджуваний матеріал, здійснюється за допомогою регуляторів 7 і 8 відповідно.

Температура досліджуваного зразка визначається як середнє значення двох хромель-алюмелевих термопар 5, одна з яких установлюється на внутрішній стінці керамічної труби посередині досліджуваної ділянки, а друга – по осі труби. Значення падіння напруги на торцях досліджуваного матеріалу і електричного струму, який через нього проходить, надходять на блок збору і обробки даних, який складається з комутуючого пристрою 9, аналого-цифрового перетворювача 10 і блоку обробки і реєстрації даних (ПК) 11.

Визначення питомого електричного опору ( $\rho$ ) матеріала в пропущенні через підпресований вуглецевий матеріал електричного струму  $I$ , вимірюванні падіння напруги  $U$  на ділянці фіксованої довжини  $l$  із пло-

цею поперечного перерізу  $S$  і обчисленні  $\rho$  по відомій формулі, що впливає із закону Ома

$$\rho = \frac{US}{I}$$

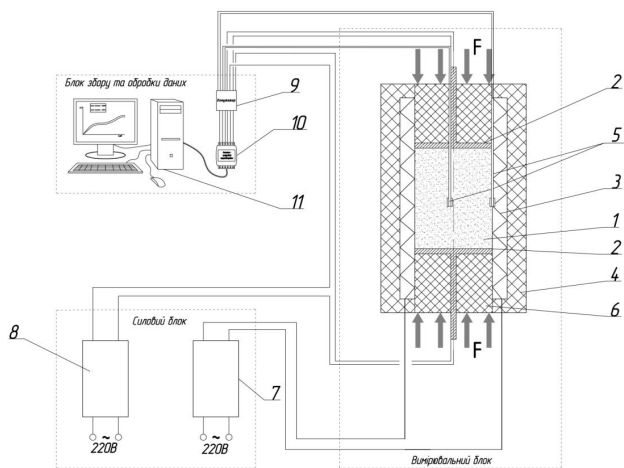


Рис. 1. Схема установки для визначення питомого електричного опору вугільних матеріалів: 1 – вимірювальна чарунка; 2 – струмоподаючий електрод; 3 – спіральний нагрівник; 4 – радіальна теплоізоляція; 5 – вимірювальні термопари; 6 – торцева теплоізоляція; 7 – регулятор напруги для живлення спірального нагрівника; 8 – регулятор напруги для вимірювальної ділянки; 9 – комутуючий пристрій; 10 – аналого-цифровий перетворювач; 11 – блок обробки і реєстрації даних (ПК)

*Розрахунок похибки вимірювання*

Для розробленої установки була розрахована відносна систематична, відносна випадкова похибки та відносна похибка віднесення.

Залишки систематичної похибки (далі – систематична похибка) включають приладові похибки вимірювань напруги, струму, температури, геометричних розмірів вимірювальної чарунки:

- похибка визначення напруги (е.р.с.) (з урахуванням контактного електричного опору)  $\delta_{пр}(U) = 2,4 \%$ ;
- похибка визначення сили струму  $\delta_{пр}(I) = 0,1 \%$
- сумарна похибка визначення геометричних розмірів  $\delta_{пр}(L) = 0,3 \%$

Відносна систематична похибка визначення ПЕО

$$\delta_{сист}(\rho) = \sqrt{\delta_{пр}^2(U) + \delta_{пр}^2(I) + \delta_{пр}^2(L)} = 2,5\%$$

Помилка віднесення, пов'язана з неточністю визначення температури, її нерівномірністю по об'єму:

$$\delta_{відн}(\rho(t)) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \sqrt{\delta_{нерівн}^2(t) + \delta_{пр}^2(t)} = 2 \%$$

при похибці визначення температури  $\delta_{пр}(t) = 1,0 \%$ ;

і невизначеністю визначення тиску, становить:

$$\delta_{відн}(\rho(p)) = \frac{\partial \rho}{\partial p} \sqrt{\delta_{нерівн}^2(p) + \delta_{пр}^2(p)} = 3 \%$$

Випадкова відносна похибка, що розраховується як середньоквадратична, не перевищує 1 %.

Повна відносна похибка визначення ПЕО становить

$$\delta(\rho(p)) = \sqrt{\delta_{сист}^2(\rho) + \delta_{відн}^2(\rho) + \delta_{відн}^2(\rho(t)) + \delta_{відн}^2(\rho(p))} = 5 \%$$

при довірчій ймовірності  $W = 0,68$ .

*Дослідження питомого електричного опору вуглецевих матеріалів*

У вуглецевих сипучих матеріалів величина питомого електричного опору значною мірою визначається контактами між частинками [4]. Саме ця особливість представляє значну складність вимірювання ПЕО сипучих вуглецевих матеріалів.

Тиск помітно впливає на електричні властивості дисперсних вуглецевих систем. Проведені вимірювання демонструють залежність питомого електричного опору кам'яновугільного коксу від прикладеного механічного тиску для гранулометричної фракції менше 10 мм при кімнатній температурі (рис. 2).

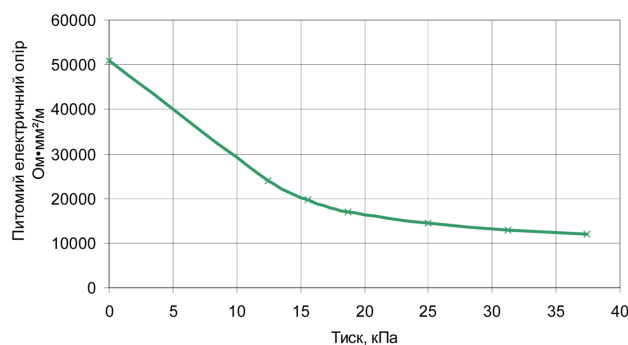


Рис. 2. Графік залежності питомого електричного опору кам'яновугільного коксу від прикладеного механічного тиску

При підвищенні тиску до 37 кПа питомий електричний опір коксу зменшується від 50000 до 13000 Ом·мм²/м і асимптотично прямує до сталого значення. Такий характер кривої (рис. 2) можна пояснити ущільненням зернистих та порошкових частинок. При збільшенні тиску контакт між частинками починає деформуватися і в стик вступають інші ділянки поверхонь частинок, що приводить до збільшення площі контакту та зменшення його електричного опору.

Для визначення питомого електричного опору були вибрані матеріали, які представляють значний практичний інтерес для технологічних процесів в печах графітації в якості високотемпературної теплоізоляції: коксовий дріб'язок, синтетична теплоізоляційна шихта, – що має високе значення ПЕО та високу вогнетривкість.

Питомий електричний опір вуглецевих матеріалів впливає на рівномірність розподілу температури та електричного струму в печі графітації, що в свою чергу впливає на якість одержуваної продукції. Дослідження сумішей (однокомпонентної шихти) різних співвідношень "свіжого" (сирого) та "оборотного" (після високотемпературної обробки вище 2000 °С) коксового дріб'язку дозволяє визначити характер поведінки питомого електричного опору в температурному діапазоні 20...1000 °С.

Вимірювання питомого електричного опору вуглецевих матеріалів було проведено при тиску 27 кПа, що відповідає технологічним умовам печей графітації.

На рис. 3,4 представлені зведені результати вимірювання для синтетичної теплоізоляційної шихти і однокомпонентної шихти “свіжого” та “оборотного” коксового дріб'язку в процентному співвідношенні відповідно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100.

Найбільше значення ПЕО серед розглянутих варіантів однокомпонентної шихти належить “свіжому” коксовому дріб'язку. Початкове значення ПЕО не перевищує 70 кОм·мм<sup>2</sup>/м. З ростом температури спостерігається монотонне зменшення електричного опору, що при температурі 900 °С стає менше 17 кОм·мм<sup>2</sup>/м. У температурному діапазоні від 100 до 650 °С залежність ПЕО від температури добре описується прямою, але при температурі вище 650 °С апроксимуюча крива має опуклість донизу, набуваючи асимптотичної залежності.

Наявність в однокомпонентній шихті 25% “оборотного” коксового дріб'язку знижує ПЕО в 2,1 – 3 рази на всьому досліджуваному температурному діапазоні. При температурі вище 900 °С значення ПЕО стають менше 7 кОм·мм<sup>2</sup>/м. Для отриманої кривої характерна асимптотична залежність на всьому досліджуваному температурному діапазоні.

Описана тенденція зберігається і для однокомпонентної шихти, що має співвідношення “свіжий” та “оборотний” коксовий дріб'язок 50:50, 25:75, 0:100. Кожне збільшення частки “оборотного” коксового дріб'язку на 25% приводить до зменшення ПЕО однокомпонентної шихти в 2 – 3 рази.

Характер отриманих кривих обумовлений неперервним ущільненням дисперсного матеріалу в процесі нагрівання внаслідок переукладання частинок, викликаного їхнім термічним розширенням. Ущільнення зернистих та порошкових систем збільшує кількість контактуючих частинок в одиниці об'єму і площу контакту між ними, що знижує питомий електричний опір сипучих вуглецевих матеріалів на всьому досліджуваному температурному діапазоні. Температурна залежність питомого електричного опору сипучих вуглецевих матеріалів визначається, в основному, збільшенням істинної площі контактування частинок при нагріванні.

Додатково проведені дослідження на кам'яновугільному коксовому дріб'язку фракційним складом 0 – 2, 2 – 4, 4 – 6, 6 – 8 мм дозволяють оцінити вплив розмірів частинок на питомий електричний опір в залежності від температури.

З результатів вимірювань видно (рис. 5), що при кімнатній температурі найбільший питомий електричний опір має коксовий дріб'язок розміром частинок 0 – 2 мм і становить 700 кОм·мм<sup>2</sup>/м, а найменший – 48 кОм·мм<sup>2</sup>/м у фракції 6 – 8 мм.

Вище зазначалося, що найбільший вплив на величину і температурну залежність питомого електроопору зернистих систем та порошків із вуглецевих матеріалів проявляє розмір частинок, точніше – контактний електричний опір.

Найбільші значення питомого електричного опору мають порошкоподібні системи з великою кількістю міжчастинкових контактів, що характерно для фракції

0 – 2 мм. При зростанні розмірів частинок коксового дріб'язку до 8 мм вплив електричних властивостей стає сумірним з контактним електроопором. Із графіка видно, що з ростом температури ПЕО досліджуваного коксового дріб'язку різного фракційного складу зменшується до значень 13,9 – 16,5 кОм·мм<sup>2</sup>/м при температурі 910 °С, причому після 800 °С криві отриманих результатів досліджуваного матеріалу набувають більш пологого характеру.

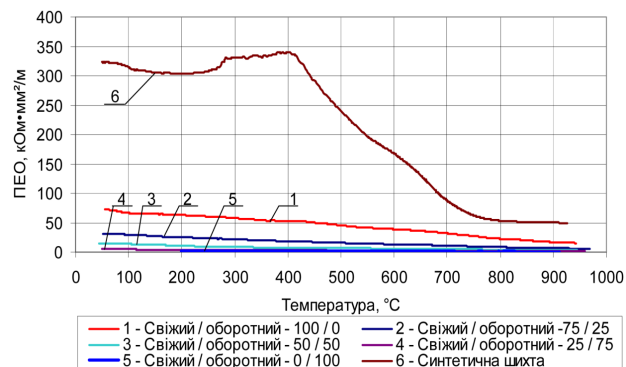


Рис. 3. Зведені графіки результатів вимірювання ПЕО однокомпонентної шихти та синтетичної теплоізоляційної шихти

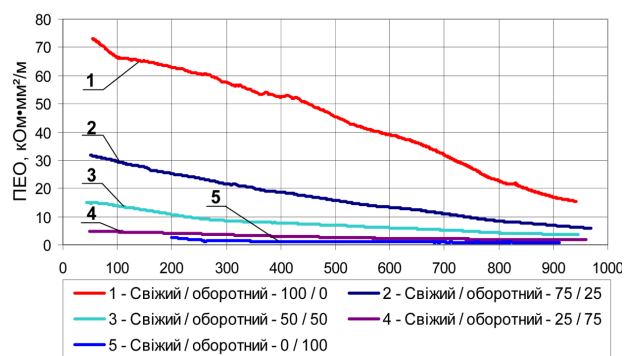


Рис. 4. Зведені графіки результатів вимірювання ПЕО однокомпонентної шихти різних співвідношень “свіжого” та “оборотного” коксового дріб'язку

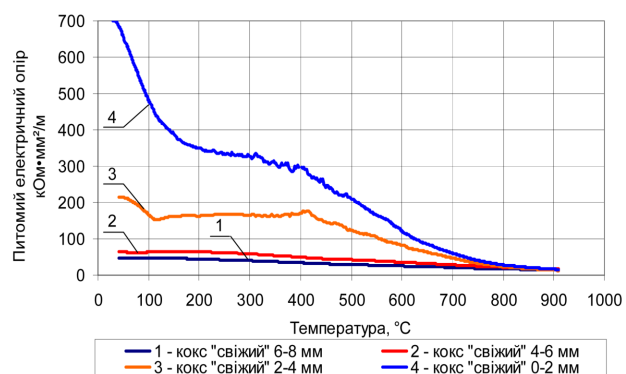


Рис. 5. Графік залежності питомого електричного опору коксового дріб'язку різного фракційного складу від температури



---

**Висновки**


---

В технологічних процесах графітації питомий електричний опір сировинних, пересипочних, теплоізоляційних вуглецевих матеріалів, зокрема коксу, має вагомий вплив на енергоефективність виробництва та якість отриманого продукту шляхом створення рівномірного розподілу температури та електричного струму по об'єму печі графітації.

Аналіз літературних джерел показав, що проведення по даному питанню фундаментальних досліджень і розробка методики визначення електричних властивостей вугілля належать до 70 – 80 – х років і не мають відповідності конкретним технологічним умовам сучасного виробництва, при чому виникає питання щодо достовірності наявних даних, оскільки властивості вугілля залежать від місця їхнього походження. Така ситуація вимагає створення установки та детального дослідження ПЕО сипучих вуглецевих матеріалів гранулометричним складом до 20 мм, в температур-

ному діапазоні 20 – 1000 °С при діапазоні прикладених механічних тисків 1 – 50 кПа.

Для розробленої установки була розрахована сумарна відносна похибка, що складається з відносної випадкової, систематичної похибки та похибки віднесення і становить 5 %.

Отримані результати вимірювань показали обернено пропорційну залежність питомого електричного опору з ростом температури. Досліджені варіанти однокомпонентної шихти мають тенденцію зростання питомого електричного опору зі збільшенням процентного вмісту “свіжого” коксового дріб'язку, причому збільшення на кожні 25 % приводить до збільшення ПЕО в 2 – 3 рази. Найбільші значення ПЕО належать однокомпонентній шихті зі “свіжого” коксового дріб'язку і змінюються у діапазоні температур 20 – 1000 °С від 70 до 17 кОм·мм<sup>2</sup>/м. Проведені дослідження визначення питомого електроопору коксового дріб'язку гранулометричним складом 0 – 2, 2 – 4, 4 – 6, 6 – 8 мм показали зменшення ПЕО зі збільшенням розмірів частинок.

---

**Література**

1. Агроскин, А.А. Тепловые и электрические свойства углей / А.А. Агроскин. — М. : Metallurgizdat, 1959. — 315 с.
2. Агроскин, А.А. Определение электросопротивления углей и сланцев при нагревании / А.А. Агроскин, М.С. Петренко // Заводская лаборатория. — 1948. — № 7. — С. 807–812.
3. Шулепов, С.В. Физика углеграфитовых материалов / С.В. Шулепов – М. : Metallurgiya, 1972. — 256 с.
4. Лутков, А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А.И. Лутков. — М. : Metallurgiya, 1990. — 176 с.
5. Знамеровский, В.Ю. Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации / В.Ю. Знамеровский, В.В. Яшкина // Цветные металлы. — 1985. — №2. — С. 39–41.

**Abstract**

*The specific electrical strength of carbonic heat-insulating charge influences considerably the uniformity of electric power distribution in the volume of graphitization furnace that determines the quality of the product and production costs. The article comprises the review of existing information on specific electrical strength of carbonic bulk materials and the methods of their testing. Existing literary information does not confirm with the specific technological conditions in graphitization furnaces. That is why the high-temperature device was made to measure the specific electrical strength of carbonic materials with the particle distribution from 0 to 20 mm and within the applied pressure 1 – 50 kPa. The results obtained are represented as diagrams which show barometric dependence of specific electrical strength for carbon residue with the particles' size below 10 mm, the temperature dependence of specific electrical strength for unary carbonic mixture with various proportions of raw and tempered carbonic residue, the temperature dependence of the specific electrical strength of raw carbonic residue with diverse size of particles*

**Keywords:** *specific electrical strength, carbonic residue, unary charge, measurement unit*