

УДК 546.271

В.В. ОДИНЦОВ, О.В. КОРИНЬ
Херсонський державний аграрний університет

КУБИЧНИ ДОДЕКАБОРИДИ – ПЕРСПЕКТИВНІ ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ ДЛЯ ТЕХНІКИ

У даній роботі розглянуті фізичні властивості кубічних додекаборидів YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} : тип провідності, електропровідність, теплопровідність, температура плавлення, міцнісні характеристики та ін. Більшість з них, як виявилось, за природою такі ж, як у металічних речовин. Аналізується вплив на ці властивості кристалічної, а також електронної будови додекаборидів рідкісноземельних металів. Пояснено занижені значення величин механічних характеристик додекаборидів у порівнянні з тими, що передбачалися, та їх високою мікротвердістю. Вказане дозволило віднести цей ряд ізоструктурних тугоплавких сполук до класу речовин – метали, а звідси й визначити області їх використання в техніці.

Ключові слова: тугоплавкі сполуки, фізичні властивості, носії заряду, електрони, електропровідність, стала Холла, теплопровідність, твердість, пружність, додекабориди рідкісноземельних елементів, метали, кристалічна решітка, електронна будова, міцнісні властивості.

В.В. ОДИНЦОВ, Е.В. КОРИНЬ
Херсонский государственный аграрный университет

КУБИЧЕСКИЕ ДОДЕКАБОРИДЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ТЕХНИКИ

В статье рассмотрены физические свойства кубических додекаборидов YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} : тип проводимости, электропроводность, теплопроводность, температура плавления, прочностные характеристики и др. Большинство из них, как оказалось, по природе такие же, как у металлических веществ. Анализируется влияние на эти свойства кристаллического строения додекаборидов редкоземельных металлов, а также их электронного строения. Дано объяснение заниженных значений величин механических характеристик додекаборидов в сравнении с предполагаемыми и их высокой микротвердостью. Указанное позволило отнести этот ряд изоструктурных тугоплавких соединений к классу веществ – металлы, а отсюда и определить области их использования в технике.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, физические свойства, носители зарядов, электроны, электропроводность, постоянная Холла, теплопроводность, твердость, упругость, Додекабориды редкоземельных элементов, металлы, кристаллическая решетка, электронное строение, прочностные свойства.

V.V. ODINTSOV, E.V. KOREN
Kherson State Agrarian University

CUBIC DODECABORIDE - PROMISING REFRACTORY COMPOUNDS FOR TECHNICIS

The article deals with the physical properties of cubic dodecaborides YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} : conductivity, electrical conductivity, thermal conductivity, melting point, strength characteristics and others. Most of them, as it turned out, nature, such as in metallic substances. Analyzes the impact of these properties on the crystal structure dodecaborides rare earth metals, as well as their electronic structure. An explanation understated values of the quantities of mechanical characteristics dodecaborides compared with prospective and high microhardness. Said it possible to carry this series of refractory compounds isostructural to the class of substances – metals, and hence define areas of their use in the technics.

Keywords: refractory compounds, physical properties, charge carriers, electrons, electric conductivity, Hall coefficient, thermal conductivity, hardness, elasticity, dodecaborides rare earth metals, the crystalline lattice structure of an electronic, mechanical properties.

Постановка проблеми

Розвиток суспільства, його посунання вперед залежить від забезпечення сучасних інноваційних технологій у промисловому комплексі та машинобудуванні новими матеріалами, що мають комплекс властивостей в широкому інтервалі температур та в специфічних умовах – агресивних середовищах,

розплавлених металах, радіоактивності тощо. Такими матеріалами можуть бути додекаборидні фази цирконію, ітрію, рідкісноземельних металів та урану. Встановлено, що кубічні структури типу UB_{12} (додекабориди), утворюють лише 10 елементів: Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Zr, U [1].

Структуру додекаборидів рідкісноземельних металів можна представити як вставлені одна в одну дві кубічні підрешітки B_{12} та металу (рис.1). Саме така структура забезпечує специфічні фізичні властивості цих фаз.

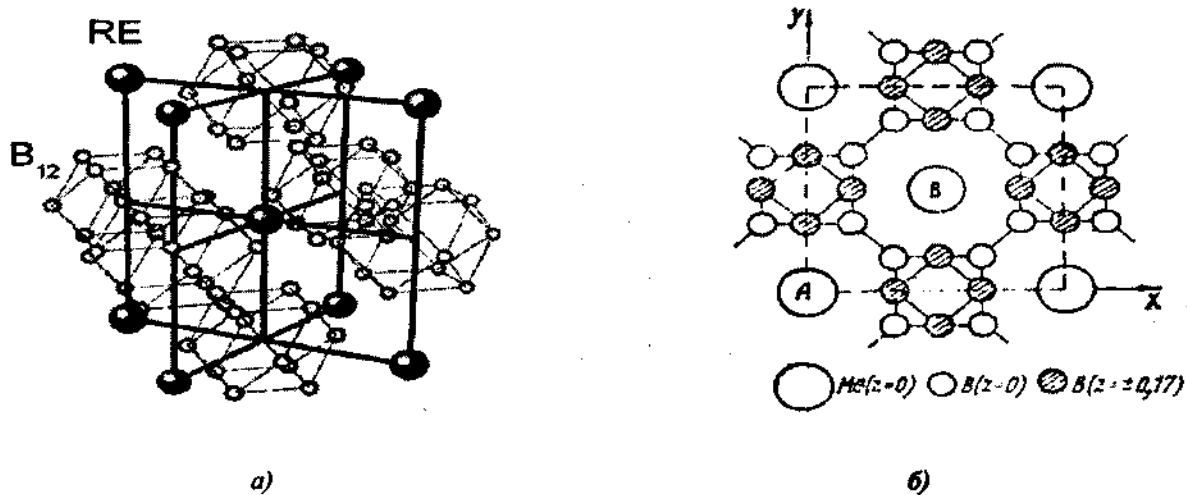


Рис.1. Кристалічна структура додекаборидів рідкісноземельних металів типу UB_{12} у просторі а) та в проекції на площину XOY б)

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Знання фізико-хімічних властивостей цього класу з'єднань є актуальним, адже ці фази включають на 12 атомів бору (напівпровідника) лише 1 атом металу (провідника), і важко передбачити – які ж властивості будуть виявляти ці сполуки. Володіння знаннями про фізичні характеристики вказаних матеріалів є дуже актуальним як для вчених-теоретиків, так і для дослідників, що працюють у сфері промисловості, технологій, машинобудуванні. Фізико-хімічні властивості цих тугоплавких сполук вивчені недостатньо [2-5], особливо що стосується механічних, міцнісних їх характеристик. Лише в роботі [6] вказано, що границя міцності при згині для YB_{12} складає 165 ГПа (пористість спечених у вакуумі зразків 22-26%), в роботі [3] наведені розрахункові значення модуля пружності додекаборидів рідкісноземельних металів.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи було вивчення та систематизація фізичних властивостей додекаборидів рідкісноземельних металів, пояснення цих властивостей їх кристалічною будовою та визначення галузей народного господарства, де можливе та вигідне їх використання.

Викладення основного матеріалу дослідження

Додекаборидні фази YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} були отримані нами методом боротермічного відновлення окислів металів у вакуумі при наявності у вихідній шихті надлишкового бору у кількості 6 ваг.% для YB_{12} та 4 ваг.% для інших додекаборидів [7].

Перш ніж експериментально вивчати фізичні характеристики, нами [2] були проведені напівемпіричні розрахунки електронної будови цих сполук методом МО – ЛКАО (сильний зв'язок). У відмінність від роботи [8] враховувались електронні стани не тільки атомів бору, але й металічні (основні та збуджені) та була виконана не просто якісна оцінка розташування енергетичних рівнів, але й здійснений кількісний розрахунок енергетичного спектру електронів в додекаборидах. Розрахунки проведені для YB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} та гіпотетичного кубічного AlB_{12} .

Вихідні атомні орбіталі були взяті: для бору – 2s-, 2p- (всього 48 станів), для металів – ns-, np-, (n-1) d- (всього 54 стани).

Для складання молекулярних орбіталей обирався фрагмент кристалічної решітки додекаборида, який включав в себе атоми бору та металічні атоми.

Молекулярні орбіталі склалися для кубооктаедра бору та октаедра з атомів металу. Повне вікове рівняння було 102 порядку. Для спрощення рішення це рівняння було розбите відповідно до групи симетрії фрагмента структури на секулярні рівняння, рішення яких електронно-обчислювальній машині «Мінськ – 22» дозволило отримати власні числа і значення векторів матриць, а також значення енергетичних рівнів та їх заселення електронами в додекаборидних фазах [7].

Використовуючи уявлення зонної теорії твердого тіла та характер заселеності енергетичних рівнів електронами, а саме для Yb_{12} , Lu_{12} , Zr_{12} – часткове заповнення електронами рівней $(2t_{2g})^2$, $(1t_{1g})^4$, $(4t_{1u})^4$ та енергетично близько розташованими іншими рівнями був зроблений висновок, що ці та ізоморфні з ними додекабориди рідкісноземельних металів повинні мати властивості провідників – металічні властивості.

Що стосується фази Yb_{12} , то властивості цієї сполуки визначаються повним заповненням електронами $(3e_g)^4$ рівня та наявністю вільних близькими $101n.101$ розташованими енергетичними рівнями $1a_{2u}$ та $2t_{2g}$ (на відстані 1,120 та 1,121 eВ). Це дозволило вважати, що Yb_{12} – вузькощільовий напівпровідник [9].

Експериментальне дослідження електроопору додекаборидів підтверджує це [2]. Як видно температурна залежність опору додекаборидів чітко відповідає провідниковому (металевому) характеру залежності опору від температури ($R_t = R_0 \cdot (1 + \alpha t)$). Та й числові значення питомого опору $(14+20) \cdot 10^{-8}$ Ом·м самі говорять про себе.

У вищих боридах передача електронів напрямлена від атомів металу до підрешітки бору. Металічні атоми у вищих боридах – донори електронів. І оскільки кристалічні решітки додекаборидів досить жорсткі, середньоквадратичні коливання комплексів в Me_{12} досить малі ($\sqrt{U^2} \approx 0,026 \cdot 10^{-10}$ м) та рухливості носіїв великі ($3,5 \cdot 10^{-3}$ м²/(В·с)) при концентрації електронів як у металів 10^{28} м⁻³ електроопір додекаборидів, як було показано, порівняно низький, як у традиційних металів та навіть значно нижчий, ніж у чистих рідкісноземельних металів ітрієвої підгрупи (68-90) 10^{-8} Ом·м.

Температурна залежність коефіцієнта термо-ерс [2] та визначення знаку при коефіцієнті Холла (-) вказують на електронний характер електропровідності, як для провідників, металів. В додекабориді ітербію $\frac{dp}{dT}$ та $\frac{d\alpha}{dT}$ змінює знак при підвищених температурах, це вказує на те, що Yb_{12} не має чисто металічної провідності.

Як показали дослідники [10], теплопровідність додекаборидів за величиною досить висока, відповідає теплопровідності металів. Теплопровідність додекаборидів 40, 29, 32, 38, 40, 32, 21 Дж/(м·К) відповідно для Yb_{12} , Dy_{12} , Ho_{12} , Er_{12} , Tm_{12} , Yb_{12} , Zr_{12} та обумовлена і електронами, і фононами.

$\frac{\lambda_{\phi}}{\lambda_e} \approx 2$. Для додекаборидних фаз, як і для металів (провідників), виконується закон Відемана – Франца – Лоренца.

Температуру плавлення кубічних додекаборидів ми визначали методом Альтертума (метод краплі) та вона для додекаборидів Yb_{12} , Tb_{12} , Dy_{12} , Ho_{12} , Er_{12} , Tm_{12} , Lu_{12} , Zr_{12} становила 2950, 2400, 2550, 2750, 2600, 2700, 2650, 2750 К відповідно.

Металопоподібність додекаборидів рідкісноземельних металів може бути підтверджена й кубічною структурою цих фаз (рис.1). Більшість класичних металів Al, Na, Ti, V, Cr, Co, Y, Zr, Yb та $101n$ сформовані в кубічну сингонію. Необхідно зауважити, що польський вчений Немиський Т. вказував „если бы бор привести к кубической решетке, то он был бы хорошим проводником“, бор схильний до створення кубічної симетрії, особливо при легуванні малими кількостями металічних атомів, що й реалізується при утворенні кубічних додекаборидних фаз рідкісноземельних металів [11].

Заслугують на увагу механічні параметри додекаборидів. Використовуючи класичний метод призматичної балки прямокутного перерізу, затисненої з одного кінця, доповненої дзеркальним кутоміром (статичний метод) та динамічний метод, при якому з власних частот призматичної балки (бажано першого тону), нами були отримані значення модуля Юнга для додекаборидів рідкісноземельних металів [12]. Ці результати вказують, що не дивлячись на те, що міцність ковалентних зв'язків зростає в ряду $MeB_2 \rightarrow MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ та в цьому напрямку зростає мікротвердість боридів, основні механічні властивості додекаборидів – модуль пружності (модуль Юнга), модуль зсуву значно нижчі, ніж у бору, і мають значення, наприклад, модуль Юнга (190-220) Гпа практично такий, як у металів Fe, Ni, Co (210, 206, 210) Гпа та ін.. Все це можна пояснити особливостями кристалічної будови додекаборидів, наявністю в них атомів рідкісноземельних металів, які виступають в ролі «мастиля» під час ковзання підрешітки металу по іншій підрешітці – борних комплексів (рис.1). В додекаборидах рідкісноземельних металів самими слабкими є зв'язки Me-Me та Me-B, самими сильними B-B.

Твердість MeB_{12} визначається, в цілому, сильними ковалентними зв'язками B-B, однак свій вклад в неї вносять й зв'язки Me-Me, які набагато слабкіші зв'язків B-B та навіть Me-B, що призводить до зниження міцнісних характеристик додекаборидів.

Нестиковку занижених числових значень основних механічних характеристик додекаборидів і високої їх мікротвердості необхідно шукати в природі цих понять. Якщо пружні властивості твердого тіла можна пов'язати з енергією взаємодії атомів та їх комплексів в середині твердого тіла, що

визначається, наприклад, енергією атомізації (для додекаборидів $H_s=0,94 \cdot 10^{-18}$ Дж/атом), то твердість пов'язана з поверхневою енергією тіла $\sigma_{\text{вмк}} \approx 11 \cdot 10^{-18}$ Дж/м² [13]. Співвідношення цих характеристик для твердого тіла потребує подальших досліджень та вивчення.

Як показали дослідження, кубічні додекабориди – тугоплавкі сполуки, дуже стійкі до дії кислот, їх сумішей та лугів. Встановлено, що додекабориди, з хімічної точки зору, найбільш стійкі сполуки, ніж нижчі бориди відповідних металів: з наростанням структурного мотиву атомів бору стійкість фаз збільшується [14]. Великий вміст бору і наявність рідкісноземельних елементів при високій теплопровідності MeB₁₂ передбачає використання цих сполук у ядерній енергетиці.

Вивчення комплексу фізичних властивостей (наведені в таблиці 1) дає можливість віднести додекабориди до металоподібних тугоплавких сполук, що дуже необхідні для сучасної техніки та практики [2, 12].

Таблиця 1

Основні фізичні характеристики додекаборидів рідкісноземельних металів

Фаза	YB ₁₂	TbB ₁₂	DyB ₁₂	HoB ₁₂	ErB ₁₂	TmB ₁₂	YbB ₁₂	LuB ₁₂	ZrB ₁₂	B	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Мол. Вага M·10 ⁻³ кг/моль	218, 732	288, 656	292, 232	294, 732	296, 982	298, 732	302, 732	304, 732	220, 952	10, 811	
Густина, γ·10 ³ кг/м ³	3,444	4,540	4,611	4,655	4,706	4,756	4,820	4,868	3,611	2,340	
Температура плавлення, °К	2950	2400	2550	2750	2600	2750	-	2650	2750	2075	
Характер. Температура, °К	1052	900	850	872	872	868	845	848	976	1200	
Коефіцієнт термічного розширення ·10 ⁻⁶ К ⁻¹	3,2	3,6	4,6	3,6	3,7	3,8	3,7	3,4	3,5	8,3	
Швидкість звуку, м/с	10400	6000	5740	5880	5900	5820	5700	5900	6520	15600 експерт.- 16200	
Коефіцієнт Пуассона	0,31	0,36	0,37	0,34	0,30	0,33	0,35	0,36	0,39	0,39	
Модуль зсуву, Гпа	3 ν_m	195	160	150	160	160	160	156	170	154	320[15]
	3 $\nu_{\text{розр}}$	180	141	151	166	143	157	154	141	156	-
Модуль Юнга розрах. Гпа	Розр ах. Нам и	270	200	200	210	220	210	200	220	190	-
	[3]	180	220	210	200	200	200	200	190	-	-
Модуль Юнга експ. Гпа	E _{стаг}	250	-	190	190	195	197	198	210	200	-
	E _{дин}	240	-	198	178	165	210	230	230	182	390[15]
Резонансна частота f, Гц	1544	-	1300	1960	1500	1300	1500	1324	3000	3540	
Мікротвердість H ₁₀₀ , кг/мм ²	3200	2600	2400	2700	2800	3000	-	2900	3000	3400	
Концентрація електронів ×10 ²⁸ м ⁻³	1,28	1,50	1,35	1,13	1,39	1,33	0,78	1,30	2,40	-	
Питомий опір, ρ×10 ⁻⁸ Ом·м	17,0	12,0	14,4	14,7	16,1	17,0	19,5	13,6	22,0	10 ¹²	
Терм. коэф. опору, К ⁻¹	+2,7	+2,1	+1,8	+1,7	+2,1	+1,6	-	+2,3	+1,4	-	

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Коеф. термо-ерс $\times 10^6$ В/К	-3,8	-4,5	-2,2	-2,7	-0,1	-0,5	-3,8	-3,6	-0,9	-
Коеф. Холла, $R \times 10^{10}$ м ³ /Кл	-4,9	-4,2	-4,6	-5,5	-4,5	-4,7	-8,4	-4,8	-2,6	$+7,5 \cdot 10^7$
Робота виходу 1900 К, еВ	4,53	4,41	4,50	4,45	4,43	4,42	4,35	4,20	4,30	4,50
Теплопровід-ність 293 К, Вт/м·К	40	-	29	32	38	40	-	-	21	1,26

Висновки

З аналізу табл. 1 значення електроопору, його температурна залежність, від'ємний знак сталої Холла, концентрація носіїв електричного заряду (електрони) вказують на металопоподібність цих фаз. Це ж підтверджує теплопровідність та, навіть, механічні властивості додекаборидів (вони за величинами такі ж, як у класичних металів).

Вищевказане дає можливість рекомендувати додекабориди рідкісноземельних металів для використання в техніці як абразивні матеріали, матеріали для покриттів деталей машин та механізмів для захисту від агресивних середовищ; матеріали для атомної, ядерної, ракетобудівної галузей; наповнювачі для композитів; як вихідні матеріали для об'ємних резисторів тощо.

Список використаної літератури

1. La Placa S., Binder I., Post B. Dodecaborides Earth Metals // J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v.18. - P.113-116.
2. Одинцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних металів. – К.: Херсонська міська друкарня, 1992. – 57с.
3. Мойсеенко Л.Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов. Автореферат канд. дис. – К., 1981.
4. Шицевалова Н.Ю. Магнитные, термические и транспортные свойства додекаборидов редкоземельных элементов. Канд. дис. – Вроцлав, 2001. – 163с.
5. Случанко Д.Н. Гальваномагнитные соединения с сильными корреляциями и RB_{12} (Ho, Er, Tm, Lu). Канд. дис. – М., 2005, 170с.
6. Своєобразие вакуумно-теоретического метода получения и некоторые свойства боридов Y и Gd/[Манелис Р.М., Меерсон Г.А., Журавлев Н.Н., Телюкова Т.М., Степанова А.А., Грамм Н.В.]/Порошк. метал. 6 (11), 1966. – С.77-84.
7. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кн. Металлотермические процессы в химии и металлургии. – 1971. – С.39-43.
8. Lipscomb W., Britton D. Valence structure of higher borides. Chem. Phys, 1960, no. 33, pp. 275 – 281.
9. Одинцов В.В. Додекаборид ітербію – вузькощільовий напівпровідник. XV Пекарівська конференція з теорії напівпровідників. – Донецьк, 1992. – с.92.
10. Одинцов В.В., Лесная М.И., Львов С.М. Теплопроводность додекаборидов металлов со структурой UB_{12} . Атомная энергия, 1973, №35, с.194.
11. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376с.
12. Одинцов В.В., Корень Е.В. Изучение прочностных характеристик тугоплавких додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа UB_{12} . Сб. научных трудов SWorld. Вып. 2., т. 3. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2013. – 108с. - С.55 – 61.
13. F. Glaser, V. Post. J Metals, 5, 117, 1953.
14. Юхименко Е.Е., Котляр Е.Е., Одинцов В.В. Химическая устойчивость додекаборидов со структурой типа UB_{12} // Порошковая металлургия, т.107, №11, 1971. – С.52-55.
15. Францевич И.Н. Упругие постоянные металлов. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности металлов». Вып.3 Изд-во АН УССР, 1958.