

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕННЯ ДОДЕКАБОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

Розвиток суспільства, його просування вперед залежить від забезпечення важливих галузей господарства сучасними матеріалами, що мають комплекс властивостей: високу теплопровідність та електропровідність, твердість, стійкість проти дії кислот, їх сумішей та агресивних середовищ, високі температури плавлення, специфічні емісійні властивості тощо.

Серед таких матеріалів можна виділити групу ізоморфних тугоплавких додекаборидів рідкісноземельних металів зі структурою типу  $UB_{12}$ .

Характерною особливістю додекаборидів є збереження структурного каркасу з атомів бору (комплексів  $B_{12}$ ), властивих для елементарного бору. Саме наявність такого каркасу і другої підрешітки з атомів металу приводить до появи специфічних фізико-хімічних властивостей додекаборидів рідкісноземельних металів.

Перші спроби одержання і вивчення додекаборидних фаз відносяться до другої половини 19 ст. У 1857 році Девелем і Велером були одержані вищі бориди алюмінію. Бориди рідкісноземельних металів синтезовані у 1895-1897 роках Муассаном, потім у 1905 році Біне де Жасоне [1,2,3]. Додекаборидні фази типу  $MeB_{12}$  з кубічною структурою були синтезовані у 40-50 роках 20 ст. У 1941 році Берто і Блюмом був одержаний, а в 1949 році описаний новий борид  $UB_{12}$ . Пізніше Пост і Глезер одержали ізоморфний йому  $ZrB_{12}$  [4]. Додекабориди диспрозію, гольмію, ербію, тулію, лютецію, а також ітрію отримані були Ла Плаком і Біндером у 1960 р.[5]. Фази  $TbB_{12}$ ,  $YbB_{12}$  були описані в роботі [6]. Встановлено, що тільки рідкісноземельні елементи ітрієвої підгрупи, цирконій утворюють кубічні фази зі структурою типу  $UB_{12}$ .

Методів одержування додекаборидних фаз декілька: синтез з металів і бору, боротермічне відновлення окислів металів та інші.

У роботі [5] відзначалось, що для одержання стехіометричних продуктів додекаборидних фаз при боротермічному відновленні окислів необхідно брати надлишковий бор у шихті, причому у такій кількості, що після відновлення у додекабориді залишався вільний бор, який потім відмивався.

Одинцовим В.В. був розроблений метод отримання однофазних додекаборидів рідкісноземельних елементів з використанням певної кількості надлишкового бору у шихті (4 ÷ 6) ваг.% і використанням двохступеневого циклу відновлення [7].

Розшифровка рентгенограм продуктів відновлення, визначення періодів кристалічних решіток, хімічний склад підтверджують наявність індивідуальних додекаборидних фаз рідкісноземельних елементів [7].

Компактні зразки додекаборидів отримували спіканням у тиглях з дибориду цирконію в засипці з порошку додекабориду, що спікається спочатку у вакуумі до температури 1500 К, а потім у аргоні при температурі 2200 К.

У даній роботі ставилося завдання виконати оцінку температури плавлення додекаборидних фаз  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$  за різними методиками і формулами; порівняти ці значення з результатами експериментальних даних температури плавлення додекаборидів, отриманих методом Пірані-Альтертума (метод краплі) і запропонувати до певних формул і співвідношень для визначення значень температури плавлення тугоплавких сполук певні коефіцієнти.

Оцінка температур плавлення додекаборидів здійснювалася за формулами і співвідношеннями:

$$T = \frac{1}{4}(2n^2 + 1)\Theta [8], (1)$$

$$\text{де } \Theta = 5,2 \sqrt{\frac{ZcN^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}}{M^{\frac{5}{3}} \alpha}} \quad (2), \quad \Theta = 10,97 \sqrt{\frac{ZcN^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}}{M^{\frac{5}{3}} \alpha}} \quad (3), \quad \Theta = 15,14 \sqrt{\frac{ZcN^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}}{M^{\frac{5}{3}} \alpha}} \quad (4),$$

$$T = \frac{\Theta^2 (2n^2 + 1)^2}{323^2} [8], \quad (5)$$

$$T = \frac{1}{137^2} \left( \frac{M^{\frac{5}{6}}}{\rho^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \Theta^2, \quad (6)$$

де  $Z$  - число молекул в елементарній комірці (4);  $n$  - середнє арифметичне головних квантових чисел простих речовин у з'єднанні;  $c$  - теплоємність додекабориду;  $\rho$  - густина;  $M$  - молекулярна вага;  $\alpha$  - коефіцієнт теплового розширення,  $N$  - число атомів в молекулі (13).

Дані для необхідних розрахунків бралися з роботи [7] і наведені в таблиці 1.

Результати оцінок температури плавлення додекаборидів рідкісноземельних металів наведені у таблиці 2.

Температура плавлення додекаборидів рідкісноземельних металів визначалася методом Пірані-Альтертума (метод краплі), який полягає у вимірюванні оптичним мікропірометром інтенсивності випромінювання абсолютно чорного тіла у центрі зразка, що нагрівається електричним струмом (рис.1).

Для експерименту у зразку додекабориду, що мав вигляд циліндра з радіусом основи 8 мм і висотою 10 мм, робився отвір  $\frac{d}{l} = \frac{1}{3} \div \frac{1}{4}$  (де  $d$  - діаметр отвору,  $l$  - глибина отвору).

Такий отвір, як вказує експеримент, більш за все відповідає моделі абсолютно чорного тіла.

При нагріванні зразка отвір у ньому за законами випромінювання абсолютно чорного тіла буде здаватися більш яскравим, ніж оточуюча поверхня зразка додекабориду, яка втрачає тепло внаслідок випромінювання. При досягненні температури плавлення в середині отвору створюється крапля, і він стає темним. Виміряна в цей момент температура і є температурою плавлення.

На підставі розрахунків значень температури плавлення додекаборидів рідкісноземельних металів за формулами (1,5,6) та порівнянні їх з експериментальними значеннями бачимо, що теоретично розраховані значення відрізняються від тих, що отримані на практиці. Тому ми пропонуємо внесення таких виправлень до формул, що визначають температуру плавлення  $T$ .

У формулі (1) для розрахунків температури плавлення брати характеристичну температуру, розраховану за формулою

$$\Theta = 7,42 \sqrt{\frac{ZcN^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}}{M^{\frac{5}{3}} \alpha}}, \quad (7)$$

а не отриману за формулами (2,3,4), бо використання саме коефіцієнту 7,42 дає можливість отримати теоретично значення температури плавлення найбільш близьке до експериментального значення.

У формулі (5) коефіцієнт  $323^2$  пропонуємо замінити на коефіцієнт  $196^2$ , а в формулі (6) коефіцієнт  $137^2$  замінити на коефіцієнт  $112^2$ , що також дасть можливість при розрахунку температури плавлення отримувати найбільш точні значення.

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Haenni P., Le bore dans L'aluminium et be alliages d'aluminium // Rev.Metallurgie. - 1926. - 23. - P. 342.
2. Неронов В.А. Бориды алюминия. - Новосибирск: Наука, 1966. -70 с.
3. Кислый П.С., Неронов В.А., Бевза Ю.В. Бориды алюминия. -Киев: Наукова думка, 1990. - 191 с.
4. Bertaut F.,Blum P. La structure des borures d'uranium // Compt. rend. Acad sci colon. - 1949. - 229 p. - P. 666, 667.
5. La Placa S., Binder I., Post B. Dodecaborides Earth Metals // J. Inorg. Nucl.Chem.-1961. - 18.-P.113 - 116.
6. La Placa S., Noonan D., Post B. Ytterbium and Terbium Dodecaborides // Acta cryst. - 1963. - 16. - P.1182.
7. Одинцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних матеріалів / Відп. Ред. Доктор техн. Наук Куницький Ю.А.; Політехнічний інститут. -Київ,- 1992.-57 с.
8. Францевич А.И. Сб. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов вып.ы III,Изд-во АН УССР, 1956. - 196 с. - С. 14.
9. Дудчак Я.И., Федышин Я.И., Падерно Ю.Б., Вадец Д.И., Одинцов В.В. Характеристические температуры и динамика кристаллических решеток гексо- и додекаборидов. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. -Львов. - 132 с. - С.149-150.

Таблиця 1

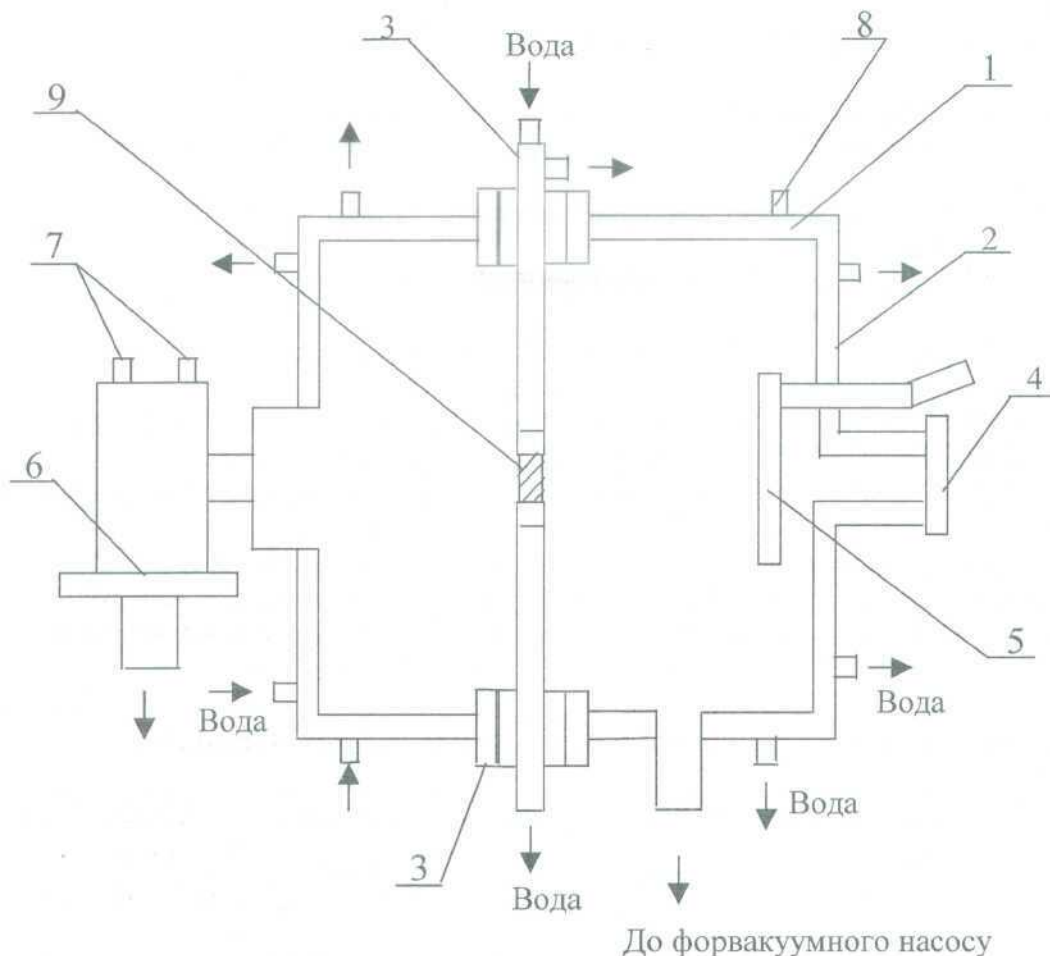
**Характеристики додекаборидів рідкісноземельних металів [7]**

№ п/п	Борид MeB <sub>12</sub>	Теплоємність MeB <sub>12</sub> с, $\frac{Дж}{кг \cdot К}$	Молекулярна вага М, $\frac{кг}{кмоль}$	Густина $\rho * 10^3, \frac{кг}{м^3}$	Коефіцієнт теплового розширення $\alpha$
1	YB <sub>12</sub>	158 304.71	218.732	3.444	5.2
2	TbB <sub>12</sub>	160 523.71	288.656	4.540	5.0
3	DyB <sub>12</sub>	160 398.11	292.232	4.611	5.5
4	HoB <sub>12</sub>	160 398.11	294.732	4.655	5.2
5	ErB <sub>12</sub>	161 277.34	296.982	4.706	5.2
6	TmB <sub>12</sub>	160 146.90	298.732	4.756	5.2
7	YbB <sub>12</sub>	158 262.84	302.732	4.820	5.7
8	LuB <sub>12</sub>	160 146.90	304.732	4.868	5.0
9	ZrB <sub>12</sub>	158 304.71	220.952	3.611	5.6

Таблиця 2

**Результати оцінок температури плавлення додекаборидів рідкісноземельних металів**

№ п/п	Борид MeB <sub>12</sub>	Характеристична температура $\Theta$ , К [9]	Температура плавлення $T_{\text{осн}}$ , К	$T = \frac{1}{4}(2n^2 + 1)\Theta$					$T = \frac{1}{137^2} \left( \frac{M^{\frac{5}{6}}}{\rho^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \Theta^2$		$T = \frac{(2n^2 + 1)^2}{323^2} \Theta^2$	
				$\Theta \cdot 3$ [8]	$\Theta \cdot 3$ 5,2	$\Theta \cdot 3$ 10,97	$\Theta \cdot 3$ 15,14	$\Theta \cdot 3$ 7,42	$\cdot 137^2$	$\cdot 112^2$	$\cdot 323^2$	$\cdot 196^2$
1	YB <sub>12</sub>	1064	2950	3080	2093	4420	6099	2989	2150	3148	1471	3962
2	TbB <sub>12</sub>	834	2400	2414	1873	3948	5451	2671	1738	2573	904	2434
3	DyB <sub>12</sub>	871	2550	2521	1774	3746	5167	2533	1896	2806	986	2655
4	HoB <sub>12</sub>	886	2750	2564	1818	3835	5294	2595	1962	2904	1020	2747
5	ErB <sub>12</sub>	858	2600	2483	1818	3835	5294	2595	1840	2724	957	2576
6	TmB <sub>12</sub>	886	2750	2564	1809	3818	5268	2582	1962	2904	1020	2747
7	YbB <sub>12</sub>	-	-	-	1708	3601	4970	2436	-	-	-	-
8	LuB <sub>12</sub>	858	2650	2483	1829	3859	5326	2610	1914	2797	957	2576
9	ZrB <sub>12</sub>	758	2750	2194	1997	4215	5818	2851	1034	1551	746	2010



1 – корпус камери, 2 – передня кришка, 3 – струмовводи, 4 – скло, 5 – рухома шторка, 6 – вакуумна задвижка, 7 – вакуумні лампи, 8 – нагрівач, 9 – зразок

Рис.1. Принципова схема установки для визначення температури плавлення додекаборидів рідкісноземельних металів.

УДК 373.1:51

О.А. Кригіна

Науковий керівник – доцент В.П. Берман

### ІГРОВІ СИТУАЦІЇ НА УРОКАХ МАТЕМАТИКИ В 7-8-Х КЛАСАХ

В умовах системних змін в освіті, відтворення і зміцнення інтелектуального потенціалу нації, виходу вітчизняної науки і техніки, економіки і виробництва на світовий рівень, інтеграції в світову систему освіти, переходу до ринкових відносин і конкуренції, в тому числі й інтелектуальної, особливо актуальним стає забезпечення належного рівня математичної підготовки підростаючого покоління.

Математика має широкі можливості для інтелектуального розвитку особистості, в першу чергу – розвитку логічного мислення, просторових уявлень і уяви, формування вміння встановлювати причинно – наслідкові зв'язки, обґрунтувати твердження, моделювати ситуації та інше. Математичне моделювання широко використовується для розв'язування задач різних галузей науки, економіки, виробництва.

Відомо, що однією з необхідних умов якісного навчання учнів, є їхня активна участь у процесі пізнання, інтерес до предмета, що вивчається. Як же викликати інтерес?

Найчастіше для цього використовують ігрові моменти на уроці.