

УДК 546.271

В.В. ОДИНЦОВ, Е.В. КОРЕНЬ*, В.О. СКИРДЕНКО**

Херсонский государственный университет

*Херсонский государственный аграрный университет

**Херсонская государственная морская академия

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе расчетным путем и методами статических и динамических исследований механических свойств впервые определены модуль нормальной упругости (модуль Юнга), модуль сдвига G, коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) горячеспеченных додекаборидных фаз YB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, YbB₁₂, LuB₁₂, ZrB₁₂. Численные значения расчетных и экспериментальных механических параметров совпадают.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, механические характеристики, характеристическая температура, модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона.

V.V. ODINTSOV, E.V. KOREN*, V.O. SKIRDENKO**

Kherson State University, Kherson, Ukraine

*Kherson State Agrarian University, Kherson, Ukraine

**Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine

THE STUDY OF THE BASIC MECHANICAL PROPERTIES OF RARE-EARTH METALS DODECABORIDES

Abstract

In the work by calculation and methods of static and dynamic studies of mechanical properties for the first time identified a module of elasticity (Young's modulus), shear modulus G, the coefficient of transverse deformation (Poisson's ratio) hot sintered dodekaborides phases YB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, YbB₁₂, LuB₁₂, ZrB₁₂. The numerical values of the calculated and experimental mechanical parameters are the same.

Keywords: refractory compounds, the mechanical characteristics, the characteristic temperature, Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio.

Введение

В современных отраслях промышленности – химии, металлургии, машиностроении, радиоэлектронике, авиа- и автостроении, атомной и военной технике – научный прогресс, экономические и экологические показатели в значительной степени определяются конструкционными материалами, которые используются при создании, эксплуатации производств и выпуске различных видов товарной продукции. Традиционно выпускаемые металлы и их многочисленные сплавы уже не удовлетворяют требованиям по химической устойчивости, удельной плотности и физико-механическим свойствам, особенно в условиях больших механических нагрузок, в высокотемпературных режимах и в коррозионных средах. Новый класс конструкционных материалов на основе редких металлов, кремния, бора и других элементов в виде карбидов, боридов, нитридов, карбосилицидов и композиций из этих соединений обосновывает необходимость нового направления в их создании и использовании, а также глубокого научного исследования их физико-химических свойств. Можно смело сказать, что указанные конструкционные материалы являются основой в материаловедении XXI века. К таким материалам можно отнести бориды, и, в частности, додекабориды редкоземельных металлов со структурой типа УВ₁₂.

Постановка проблемы

Физико-химические свойства этих фаз изучены недостаточно [1, 2, 3], особенно, что касается механических, прочностных их характеристик. Лишь в работе [4] указывается, что предел прочности при изгибе для YB₁₂ составляет 165 кг/мм² (пористость спеченных в вакууме образцов 22-26 %), в работе [2] приведены расчетные значения модуля упругости додекаборидов.

Нами впервые выполнены систематические исследования таких механических характеристик, как модуль нормальной упругости (модуль Юнга), модуль сдвига, коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) однофазных додекаборидных фаз YB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, YbB₁₂, LuB₁₂, ZrB₁₂, полученных путем спекания порошков додекаборидов металлов в среде аргона в тиглях из диборида циркония в засыпке крупного порошка спекаемого борида при температуре 2100±2200 К.

Спеченные материалы имели пористость 15÷20 %. Образцы для исследований вырезались на электроискровом станке и имели вид параллелепипедов с размерами $(10 \times 2,5 \times 0,5) \cdot 10^{-3}$ м. Образцы таких размеров требовали и соответствующей методики изучения механических констант.

Перед тем, как экспериментально исследовать механические характеристики, нами произведены расчеты некоторых из них по известным формулам, а именно, используя коэффициент термического расширения (α), характеристическую температуру (Θ), температуру плавления ($T_{пл}$), скорость распространения звука (v_m) и др.

Из формулы Френкеля $\alpha = \frac{nk}{nR^3 E}$:

$$E = \frac{nk}{\alpha n R^3}; \quad (1)$$

из формулы Францевича $\Theta_D = \frac{1,6818 \cdot 10^3 \sqrt{E}}{M^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma^{\frac{1}{6}}}$:

$$E = \frac{\Theta^2 M^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}}{1,6818^2 \cdot 10^6}, \quad (2)$$

а также коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) получали из формулы Кестера и формулы Францевича:

$$f(\mu) = \left(\left(\frac{1+\mu}{3(1-\mu)} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{2(1+\mu)}{3(1-2\mu)} \right)^{\frac{3}{2}} \right); \quad (3)$$

$$f(\mu) = \frac{3,34 \cdot 10^7 T_{пл}^{\frac{3}{2}}}{A \gamma^{\frac{1}{2}} C V^{\frac{3}{2}} \Theta^3}, \quad (4)$$

где μ – коэффициент Пуассона;
 $T_{пл}$ – температура плавления;
 A – молекулярный вес;

γ – плотность;

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}};$$

V – объем молекулы (a^3) \AA^3 ;

Θ – характеристическая температура, К.

Модуль сдвига: $G = \gamma \cdot v_m^2$, так как

$$v_m = \sqrt{\frac{G}{\gamma}}, \quad (5)$$

где v_m – скорость распространения звука.

$$v_m = \frac{\Theta_D}{h \sqrt[3]{\frac{3nN\gamma}{4\pi M}}}, \text{ так как } \Theta_D = \frac{h}{k} \cdot \left(\frac{3nN\gamma}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6)$$

Результаты экспериментов

Ввиду малости размеров образцов для экспериментального исследования модуля Юнга нами использовался классический метод призматической балки прямоугольного сечения, защемленной с одного конца, дополненный зеркальным угломером (рис.1) [5].

Модуль Юнга рассчитывался по формуле:

$$E = \frac{6P \left(\frac{l}{h} \right)^2}{\alpha b h}, \quad (7)$$

где P – нагрузка на образец (Н);

l – длина образца (м);
 h – толщина образца (м);
 b – ширина образца (м);

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} (\lambda - \text{дуга прогиба}, L - \text{расстояние}) - \text{угол, связанный с дугой прогиба.}$$

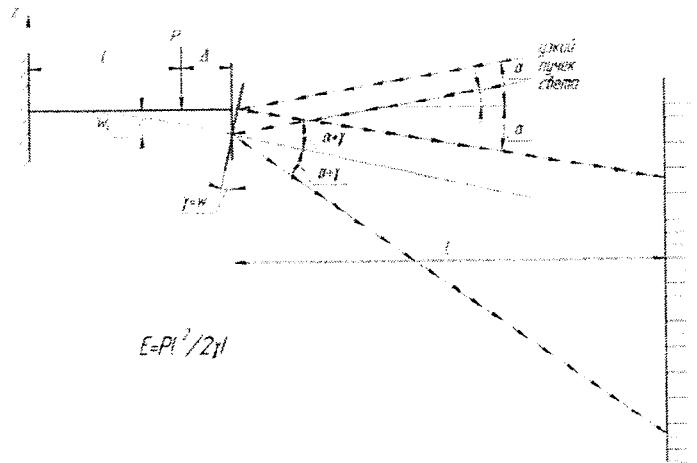


Рис. 1. Статические испытания консольной балки на изгиб.
Определение углового перемещения конца образца с помощью зеркального угломера

Для подтверждения результатов, полученных из исследований по методике выше описанной (статический метод), нами проведены еще исследования динамическим методом (рис. 2) [6].

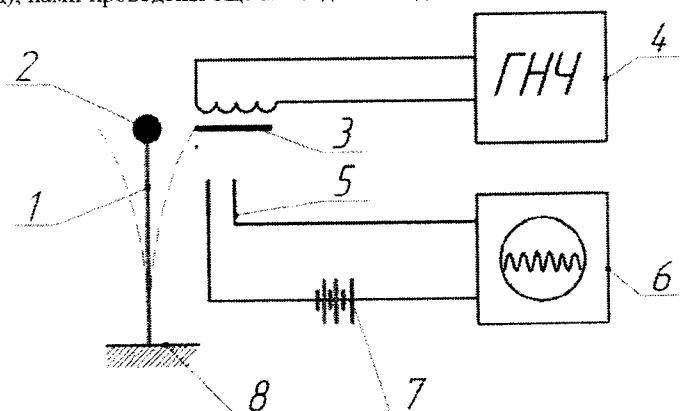


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения частот собственных колебаний образца:
1-образец, 2-якорь, 3-электромагнит, 4-генератор низкой частоты,
5-конденсаторный микрофон, 6-осциллограф, 7-батарея, 8-жесткое основание

Массогабаритные параметры образца с якорем из магнитного материала определяются обмерами и взвешиванием до крепления на основе быстротвердеющим клеем. Относительно малый размер якоря в направлении продольной оси образца позволяет считать его массу сосредоточенной в центре тяжести. Колебания возбуждаются электромагнитом, питаемым генератором низкой частоты. Бесконтактная регистрация интенсивности колебаний осуществлялась конденсаторным микрофоном, подключенным на вход осциллографа. Резонансные частоты, соответствующие собственным частотам, надежно фиксировались по резкому возрастанию амплитуды колебаний. Далее размах колебаний свободного конца консоли регистрировался, как и при статических испытаниях, с помощью зеркального угломера.

Опуская ряд особенностей расчетного определения собственных частот призматической балки, связанных с компьютерным решением (программы consoll и consolE) трансцендентного уравнения

$$\begin{cases} \left(EI(x)w_1''(x) \right)'' = q(x) \\ w_2'(x) = \alpha_2(x) - Q(x)/Gw(x) \end{cases}, \quad (8)$$

выбирая для решения значения частот лишь первых гармоник (желательно первого тона) [7], получаем значения резонансных частот и рассчитываем модули Юнга для соответствующих додекаборидных фаз (табл. 1). Тестирование метода осуществлялось на стальной заготовке с параметрами $l=0,1m$; $b=0,01m$; $h=0,002m$; $\gamma=7,8\cdot10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$; $m=0,156\cdot10^4 \text{ кг}/\text{м}^3$; $E_{\text{Feэксп}}=200 \text{ ГПа}$; $E_{\text{табл}}=(200\div210) \text{ ГПа}$.

Все значения модулей упругости исследуемых додекаборидов пересчитаны на нулевую пористость по формуле:

$$E_0 = \frac{E_n}{1 - 1,9\Pi - 0,9\Pi^2}, \quad (9)$$

где Π – пористость.

Все полученные расчетные и экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Основные механические характеристики додекаборидов редкоземельных металлов и величин, связанных с ними

Фаза		YB ₁₂	TbB ₁₂	DyB ₁₂	NoB ₁₂	ErB ₁₂	TmB ₁₂	YbB ₁₂	LuB ₁₂	ZrB ₁₂	B
Мол. вес $M \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$		218,732	288,656	292,232	294,732	296,982	298,732	302,732	304,732	220,952	10,811
Плотность, $\gamma \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$		3,444	4,540	4,611	4,655	4,706	4,756	4,820	4,868	3,611	2,340
Температура плавления, °К		2950	2400	2550	2750	2600	2750	-	2650	2750	2075
Характер. температура, °К		1052	900	850	872	872	868	845	848	976	1200
Коэффициент термического расширения $\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$		3,2	3,6	4,6	3,6	3,7	3,8	3,7	3,4	3,5	8,3
Коэффициент Пуассона		0,31	0,36	0,37	0,34	0,30	0,33	0,35	0,36	0,39	0,39
Модуль сдвига, ГПа	Из v_m	195	160	150	160	160	160	156	170	154	320[8]
	Из $E_{\text{расч}}$	180	141	151	166	143	157	154	141	156	-
Модуль Юнга расч. ГПа	Расчит. нами	270	200	200	210	220	210	200	220	190	-
	[2]	180	220	210	200	200	200	190	-	-	-
	(2)	230	180	190	220	200	210	200	180	190	330
Модуль Юнга эксп. ГПа	$E_{\text{стат}}$	250	-	190	190	195	197	198	210	200	-
	$E_{\text{дин}}$	240	-	198	178	165	210	230	230	182	390[8]
Резонансная частота f , Гц		1544	-	1300	1960	1500	1300	1500	1324	3000	3540

Выводы

Из табл. 1 следует, что экспериментальные и расчетные значения механических характеристик додекаборидов численно практически совпадают. Численные значения модуля Юнга для додекаборидов значительно меньше по величине, нежели соответствующие значения для чистого бора. При этом в додекаборидных фазах все же сказываются сильные ковалентные связи В-В, однако в механических свойствах, по-видимому, существенно влияние металлических атомов, которые выступают в роли

пластификаторов и этим существенно снижают механические свойства додекаборидов (коэффициент сжимаемости $0,31 \pm 0,39$), делая их более гибкими, пластичными, что немаловажно в практическом использовании этих прочных тугоплавких соединений (твердость $H_{100} = (2500 \pm 2750) \text{ кг}/\text{мм}^2$).

Литература

1. Одінцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних металів. – Київ: Херсонська міська друкарня, 1992. – 57 с.
2. Мойсеєнко Л.Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов. Автореферат канд. дис. – Киев, 1981.
3. Шицевалова Н.Ю. Магнитные, термические и транспортные свойства додекаборидов редкоземельных элементов. Канд. дис. – Вроцлав, 2001. – 163 с.
4. Своеобразие вакуумно-термического метода получения и некоторые свойства боридов Y и Gd./ [Манеш Р.М., Meerzon Г.А., Журавлев Н.Н., Телюкова Т.М., Степанова А.А., Грамм Н.В.] // Порошков. метал. 6 (II), 1966. – С.77-84.
5. ГОСТ 1497-81. Металлы. Методы испытания на растяжение.
6. Способ определения модуля упругости Юнга и коэффициента Пуассона литьих деталей. Патент РФ №2431819 МПК G01N3/32, 2010.
7. Ланцос К. Практические методы прикладного анализа. Справочное руководство. Пер. с англ. М.З. Кайнера, под ред. А.М. Лопшица, Гос. изд. физико-математической литературы, М. 1961, 524 с.
8. Цагарейшвили Г.В. Некоторые механические свойства кристаллов β -ромбоэдрического бора. Сб. Бор. Получение, структура и свойства – М.: Наука, 1974. – С.121-125.

References

1. Odintsov V.V. Dodekaborides rare earth metals. - Kyiv: Kherson City Printery , 1992. – 57p.
2. Moyseyenko L.L. Electrical properties of dodekaborides phases of rare earth metals. PhD Thesis. dis. – Kiev , 1981.
3. Shitsevalova N.Y. Magnetic, thermal and transport properties of rare earth elements dodecaborides. Candidate. dis. – Wroclaw. 2001. – 163 p.
4. The originality of the vacuum- thermal method of obtaining and properties of borides Y and Gd./ [Manesh R.M., Meyerson G.A.. Zhuravlev N., Telyukova T.M., Stepanova A.A., Gram N.V.] // powders metal. 6 (II), 1966. – P.77 -84.
5. GOST 1497- 81. Metals. Methods of testing tensile strength .
6. A method for determining Young's modulus and Poisson's ratio of cast parts . RF Patent number 2431819 IPC G01 № 3/32, 2010.
7. Lanczos C. Practical Methods of Applied Analysis. Reference Guide. Per. from English. MZ Keiner, ed. AM Lopshitsa, Gos. ed. Physical and Mathematical Literature, Moscow, 1961, 524p.
8. Tsagareyshvili G.V. Some mechanical properties of crystals of β -rhombohedral boron. Sat Bor. Manufacture, structure and properties – Moscow: Nauka, 1974. – P.121-125.