

УДК 546.271

Одинцов В.В., Корень Е.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТУГОПЛАВКИХ
ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СО
СТРУКТУРОЙ ТИПА UB_{12}**

Херсонский государственный университет,

Херсон, ул. 40 лет Октября 27, 73013;

Херсонский государственный аграрный университет,

Херсон, ул. Р. Люксембург 23, 73006

UDC 546.271

Odintsov V.V., Koren E.V.

**THE STUDY OF THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF
REFRACTORY DODECABORIDES RARE EARTH METALS WITH A
STRUCTURE OF UB_{12}**

Kherson State University, Kherson, 40 let Octyabrya 27, 73013;

Kherson State Agrarian University, Kherson, R.Luxembourg 23, 73006

В работе представляются результаты экспериментальных исследований термического расширения, температуры плавления, микротвердости, модуля упругости и расчетные данные характеристических температур, скорости распространения звуковых волн, прочностных характеристик (модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона, хрупкость и др.) для додекаборидов YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} .

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

This paper presents the results of experimental studies of thermal expansion, melting point, micro-hardness, elastic modulus and estimates of characteristic

temperatures, the velocity of propagation of sound waves, the strength characteristics (Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, fragility, etc.) for dodecaborides YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} .

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

Введение. Тугоплавкие бориды, карбиды, силициды, окислы и т.п. соединения обладают целым рядом замечательных свойств: широким спектром электрических, магнитных характеристик, высокой температурой плавления, повышенной устойчивостью против действия кислот и их смесей, поглощением радиоактивных излучений и другими практически важными свойствами.

Проблемным является, однако, то, что высокая хрупкость, низкая пластичность и термостойкость, незнание их механических параметров таких как модуль нормальной упругости (модуль Юнга), модуль сдвига, модуль объемной деформации, коэффициент Пуассона и др.[1] зачастую лимитируют использование в широком плане проблем прочности этих соединений и особенно, что касается изоморфных фаз додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа UB_{12} - YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} . Механические свойства этих соединений практически не изучены. Поэтому рассмотрение в широком плане проблем прочности для этих фаз представляется весьма актуальным [2].

Изучение механических свойств додекаборидных фаз редкоземельных металлов представляет интерес не только с точки зрения их практического использования как прочных, твердых, абразивных материалов, а и со стороны связи этих параметров с тепловыми свойствами, электронным строением, типом химической связи в них. Ведь, общеизвестно, что твердость, хрупкость и другие подобные характеристики возрастают с ростом доли ковалентного типа связи. Кстати, именно этот тип химической связи превалирует в додекаборидных фазах в следствие сохранения в них икосаэдров B_{12} , присущих чистому бору, как одному из самых твердых материалов в природе.

Цель работы состоит в том, чтобы на основе известных соотношений между механическими параметрами и тепловыми характеристиками, определенными экспериментально, оценить прочностные параметры додекаборидных фаз YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} .

Результаты исследований и их обсуждение. Додекабориды редкоземельных металлов синтезировали методом боротермического восстановления окислов металлов с использованием избыточного бора в шихте, что позволяло путем двуступенчатого процесса получать однофазные материалы [3]. Компактные образцы исследуемых боридов изготавливались спеканием предварительно спрессованных брикетов из порошков додекаборидов в тиглях из диборида циркония в засыпке из крупного порошка спекаемого борида в среде аргона при температурах $2100 \div 2200\text{K}$ и выдержке в течение двух часов. Охлаждение осуществлялось со скоростью 200град/час до температуры 900K , а далее – вместе с печью до комнатной температуры. Полученные образцы имели пористость 15-20% и по данным рентгеновского и металлографического анализов были однофазными.

Образцы для изучения физических свойств вырезались на электроискровом станке.

Шлифы для измерений микротвердости готовились последовательной обработкой образцов на шлифовальных кругах типа АСО – 16 – 61 – 50 с заключительным полированием на алмазных дисках зернистостью 100, 30, 3мкм. Выявление структуры после полирования производили химическим травлением. При этом снимался наклеп поверхности, возникший при полировании. Микротвердость определяли на микротвердометре ПМТ-3, тщательно эталонированном по кристаллу NaCl при 300K . Время нагружения 10с, индуктор нагружали грузиками 30, 50, 100, 150, 200г. При каждом нагружении проводили 30-50 измерений микротвердости додекаборидов. Установлено, что, начиная с определенного нагружения (для додекаборидов 100г) микротвердость додекаборидов практически не зависит от нагрузки. Значения микротвердости для додекаборидных фаз составили 3200, 3000, 2600,

2400, 2700, 2800, 3000, 2900 кг/мм² соответственно для YB_{12} , ZrB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , LuB_{12} . Для додекаборида иттербия при нагружении 50г и более наблюдались сколы ($H_{30}=3300$ кг/мм²).

Для расчетов значений характеристических (дебаевских) температур, связанных со скоростью распространения звуковых волн соотношением (1)

$$\Theta^D = \frac{h}{k} \left(\frac{3nN\gamma}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot v_m \quad (1)$$

на кварцевом дилатометре исследовалось термическое расширение додекаборидов и определялись другие величины, входящие в формулу (2)

$$\Theta^D = 10,97 \sqrt{\frac{Z \cdot C \cdot N^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma^{\frac{2}{3}}}{M^{\frac{5}{3}} \cdot \alpha}} [4]. \quad (2)$$

Рассчитанные значения характеристической температуры практически совпали со значениями этого параметра, полученными из рентгеновских спектров [5].

Температуры плавления додекаборидов металлов определялись методом Пирани-Альтертума (метод капли), который состоит в измерении оптическим микропирометром интенсивности излучения абсолютно черного тела в центре образца, нагреваемого электрическим током. При нагревании образца отверстие в нем будет казаться более ярким, нежели окружающая поверхность, которая теряет тепло вследствие излучения. При достижении температуры плавления в середине отверстия образуется капля и оно темнеет. Измеренная в этот момент температура и есть температура плавления исследуемого материала – додекаборидов.

Экспериментальные и рассчитанные значения характеристик додекаборидов сведены в таблице 1.

Таблица 1

Борид	Мол.вес $M \cdot 10^{-3}$, кг/моль	Плотность $\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³	Теплоемкость С, Дж/(моль·К)	Микро- твердость H_{100} , кг/мм ²	Коэф. терм. расшир ения $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	Характер. температур Θ , К		Среднекв. кол. атом $\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}$, м	$T_{пл}$, К
						рассч итанн ая	[9]		
YB ₁₂	218,732	3,444	158304,71	3200	3,2	1052	1094	0,029	2950
TbB ₁₂	288,656	4,540	160523,71	2600	3,6	900	834	0,042	2400
DyB ₁₂	292,232	4,611	160398,11	2400	4,6	850	871	0,026	2550
HoB ₁₂	294,732	4,655	160398,11	2700	3,6	872	886	0,026	2750
ErB ₁₂	296,982	4,706	161277,34	2800	3,7	872	888	0,026	2600
TmB ₁₂	298,732	4,756	160146,90	3000	3,8	868	886	0,027	2750
YbB ₁₂	302,732	4,820	158262,84	-	3,7	845	858	0,028	-
LuB ₁₂	304,732	4,868	160146,90	2900	3,4	878	878	0,029	2650
ZrB ₁₂	220,952	3,611	158304,71	3000	3,5	976	976	0,029	2750
UB ₁₂	367,732	5,855	133180,24	-	4,7	-	758	0,024	2500

Пользуясь формулой

$$v_m = \frac{\Theta^D}{\frac{h}{k} \left(\frac{3nN\gamma}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}}} [6], \quad (3)$$

рассчитываем скорость распространения звуковых волн в поликристаллических образцах додекаборидов редкоземельных металлов и из соотношения

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\gamma}} \quad (4)$$

находим модуль сдвига

$$G = \gamma \cdot v^2 \quad (5)$$

для бора и додекаборидных фаз (см. табл.2).

Из представлений Кестера и Францевича по формулам:

$$f(\mu) = \frac{3,34 \cdot 10^7 \cdot T_{пл}^{\frac{3}{2}}}{A \cdot \gamma^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot V^{\frac{3}{2}} \cdot \Theta^3} \quad (6)$$

$$f(\mu) = \left[\left(\frac{1 + \mu}{3(1 - \mu)} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{2(1 + \mu)^{\frac{2}{3}}}{3(1 + 2\mu)} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (7)$$

оценим коэффициент Пуассона и сравним его со значениями для боридов TiB₂ и ZrB₂.

Из соотношения $G = \frac{E}{2(1 + \mu)}$ найдем модуль Юнга для додекаборидов и тогда коэффициент упругости

$$E = 2G(1 + \mu). \quad (8)$$

Сравним это значение со значениями, полученными по формуле Френкеля

$$\alpha = \frac{nk}{nR_0^3 E}; \quad (9)$$

$$E = \frac{nk}{\alpha \cdot n \cdot R_0^3} [7] \quad (10)$$

и формуле Францевича

$$\Theta^D = \frac{1,6818 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{E}}{M^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma^{\frac{1}{6}}}, \quad E = \frac{\Theta^2 M^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}}{1,6818^2 \cdot 10^6} [8] \quad (11)$$

с экспериментальными (табл.2) из наших исследований модуля упругости додекаборидных фаз по методике для определения этой величины для балки прямоугольного сечения, защемленной с одного конца.

Модуль упругости фаз MeB_{12} рассчитывался по формуле

$$E = \frac{6P \left(\frac{l}{h} \right)^2}{\alpha \cdot b \cdot h}, \quad (12)$$

где P – нагрузка на образец (Н); l – длина образца (м);

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

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

При этом можно учитывать и значения механических характеристик бора $G=0,32 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$, $E=0,39 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$ и $\mu=-0,39$ [9].

Заслуживает внимание тот факт, что полученные значения модуля Юнга для додекаборидов практически совпадают с таковыми рассчитанными по формулам (8), (10), (11).

Таблица 2

Борид	Плотность $\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³	Характер. температура θ , К	Темпер. плавл. [5]	Скорость звука v , м/с	Модуль сдвига $G \cdot 10^{12}$ Н/м ²		Коэф. Пуассона	Модуль Юнга $E \cdot 10^{12}$, Н/м ²			
					Из ν	Из E [8]		Расчитанное нами	[7]	(11)	Экспериментальное
YB ₁₂	3,444	1094	2950	7520	0,165 ^x 0,195	0,180	0,31	0,27	0,18	0,23	0,25
TbB ₁₂	4,540	900	2400	6000	0,160	0,141	0,36	0,20	0,22	0,18	-
DyB ₁₂	4,611	850	2550	5740	0,150	0,151	0,37	0,20	0,21	0,19	0,19
HoB ₁₂	4,655	872	2750	5880	0,160	0,166	0,34	0,21	0,20	0,22	0,190
ErB ₁₂	4,706	872	2600	5888	0,160	0,143	0,30	0,22	0,20	0,20	0,195
TmB ₁₂	4,756	868	2750	5820	0,160	0,157	0,33	0,21	0,20	0,21	0,197
YbB ₁₂	4,820	845	-	5688	0,156	0,154	0,35	0,20	0,20	0,20	0,198
LuB ₁₂	4,868	878	2650	5900	0,170	0,141	0,36	0,22	0,19	0,18	-
ZrB ₁₂	3,611	976	2750	6520	0,154	0,156	0,39	0,19	-	0,19	0,20
TiB ₂	-	615	2900	-	0,130 [9]	-	0,42	0,37 [9]	-	-	-
ZrB ₂	-	481	3040	-	0,120 [9]	-	0,42	0,35 [9]	-	-	-
B	2,340	1200		16200[5] 15600 – рассч.	0,320 [5]	-	0,39	0,39 [5]	-	0,33	-

^x Литературные данные [10].

Модуль Юнга додекаборидов редкоземельных элементов ($\approx 0,2 \cdot 10^{12}$ Н/м²) значительно меньше, нежели модуль Юнга чистого бора ($0,32 \cdot 10^{12}$ Н/м²) и диборидов циркония и титана ($0,42 \cdot 10^{12}$ Н/м²).

Полученный результат свидетельствует о том, что металлическая компонента редкоземельного элемента в додекаборидной фазе играет роль пластификатора, что и приводит к снижению прочностных характеристик указанных фаз по сравнению с чистым бором.

Важной механической характеристикой тугоплавких соединений, и боридов в том числе, есть хрупкость. Для оценки хрупкости в работе [11] предлагается использовать величины среднеквадратичных колебаний атомных комплексов $\sqrt{u^2}$ и произведение $m\theta^2$. Авторы [11] считают, что рост хрупкости происходит по мере уменьшения указанных параметров.

Как следует из таблицы 3, четкого вывода относительно хрупкости додекаборидных фаз в сравнении с другими высшими боридами состава MeB₂, MeB₄, MeB₆, MeB₁₂ сегодня сделать не представляется возможным в виду

недостаточности исследований указанных характеристик (табл.3), однако низкие значения $\sqrt{u^2}$ свидетельствуют о высокой хрупкости фаз MeB_{12} .

Таблица 3

Борид	Среднекв. кол. атом $\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}, \text{м}$	$m \cdot \Theta^2$	$\Theta, \text{К}$	$E \cdot 10^{12} \text{Н/м}^2$	$G \cdot 10^{12} \text{Н/м}^2$	Микротвердость Н, кГ/мм^2
YB_4	0,028	99	670	-	0,29 [11]	2850
YB_6	0,047	131	570	-	0,27 [11]	2575
YB_{12}	0,029	436	1094	-	0,165 [11] 0,195	2500
TbB_4	0,023	147	661	-	-	1897
TbB_6	0,047	177	690	-	-	2300
TbB_{12}	0,025	389	900	0,20	0,160	2600
DyB_4	0,022	184	698	-	-	1896
DyB_6	-	-	-	-	-	-
DyB_{12}	0,026	352	850	0,20	0,160	2400
HoB_4	0,029	91	514	-	-	1684
HoB_6	-	-	-	-	-	-
HoB_{12}	0,026	371	872	0,21	0,160	2700
ZrB_2	0,081	196	765	0,15	0,120	2252
ZrB_{12}	0,029	350	976	0,19	0,160	2750

Заключение. Экспериментальные данные повышенных значений микротвердости, высокие температуры плавления и характеристические температуры при значительно малых значениях коэффициента термического расширения и значений прочностных свойств фаз MeB_{12} , сравнимых с таковыми для чистого бора, свидетельствуют, что додекабориды редкоземельных металлов со структурой UB_{12} – тугоплавкие соединения с высокими прочностными характеристиками, требуют дальнейшего изучения, и особенно, что касается механизма и природы их механических свойств, особенностей электронного строения и химической связи.

Литература:

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – С.161 – 225.
2. Андриевский Р.А. и др. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974. – С.19.

3. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кл. металлотермические процессы в химии и металлургии.- Новосибирск, 1971.- С. 39-43.
4. Ощерин Б.Н. К расчету характеристических температур соединений //Порошковая мет. Кн.№1, 1962. – С.45-47.
5. Дудчак Я.И., Федышин Я.И., Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Характеристические температуры и динамика кристаллических решеток гекса- и додекаборидов. – Матер. II Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. – Львов., 1974. – С.149-150.
6. Бергман. Ультразвук. – М.: ил., 1957.
7. Мойсеенко Л.Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов. Автор канд. дис.- Киев., 1981.
8. Францевич И.Н. Упругие постоянные металлов и сплавов. //Вопросы порошк. метал. и прочность материалов, АН УССР, вып.3, 1956. – С.14-44.
9. Цагарейшвили Г.В. и др. Некоторые механические свойства кристаллов – β - ромбоэдрического бора. Сб. Бор. Получение, структура и свойства. –М.: Наука. 1974.- С.121-125.
10. Меерсон Г.А. и др. Некоторые свойства боридов иттрия. Изв. АН СССР, Неорг. мат.2- №4, 608,1966.
11. Самсонов Г.В., Нешпор В.С. Хрупкость боридов. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып.5. Изд-во АН УССР, 1958.