

**МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОДЕКАБОРИДІВ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ***Одінцов В.В.**Херсонський державний університет,**Корінь О.В.**Херсонський державний аграрний університет*

В роботі розглядається питання про дослідження механічних властивостей маловивчених тугоплавких сполук додекаборидів рідкісноземельних металів YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} . Використовуючи отримані на дослідах значення мікротвердості для вказаних сполук за теоретичними співвідношеннями оцінюються такі механічні величини як модуль пружності, модуль Юнга, питома вільна поверхнева енергія та молярна поверхнева енергія на атом.

Ключові слова: тугоплавкі сполуки, властивості, механічні величини.

Постановка задачі. Додекабориди рідкісноземельних металів зі структурою типу UB_{12} уявляють собою маловивчений клас тугоплавких сполук. Кубічні додекаборидні фази відомі для ітрія, тербія, диспрозія, гольмія, ербія, тулія, ітербія, лютеція, цирконія і урана [1]. З літературних джерел відомі і подібні фази інших елементів, але кристалічна структура їх не кубічна. Однофазні додекаборидні фази YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} отримані методом боротермічного відновлення окислів відповідних металів при наявності надлишкового бору у кількостях 4-6 ваг.% [2]. На сьогодні з фізичних властивостей додекаборидів рідкісноземельних металів вивчено електричні, магнітні властивості [3, 4], здійснено розрахунки електронної будови цих сполук в рамках МО-ЛКАО (сильний зв'язок) [5], здійснені дослідження коефіцієнта Холла [1], термічного розширення [1], температур плавлення [6], коефіцієнта випромінювання [1], мікротвердості [1], тощо.

Механічні властивості цього класу з'єднань практично не відомі. В роботі [7] є відомості про мікротвердість додекаборидів, межа міцності на згин для YB_{12} складає 165 кг/мм^2 [8]. Все це вказує, що механічні властивості кубічних додекаборидів потребують подальшого вивчення і ця проблема як з теоретичного, так і практичного плану є актуальною.

Вивчення механічних властивостей додекаборидних фаз є цікавим не тільки з точки зору їх практичного використання як міцних, твердих, абразивних матеріалів, а і з боку зв'язку цих параметрів з електронною будовою, типом хімічного зв'язку в цих сполуках. Адже загально відомо, що твердість, крихкість кристалів зростає зі зростом доли ковалентного типу зв'язку. Причому саме цей зв'язок в додекаборидних фазах превалює і є наслідком збереження в них ікосаедрів B_{12} , властивих чистому бору, як одному з найтвердіших матеріалів у природі (після алмазу).

Серед механічних властивостей матеріалів слід зазначити такі : модуль пружності (модуль Юнга), модуль зсуву, питома міцність та параметри, що пов'язані з ними питома міцність, питома потенціальна енергія деформації, питома вільна поверхнева енергія та інші.

Мета роботи. Встановити взаємозв'язок мікротвердості додекаборидних фаз з іншими механічними характеристиками.

Результати та їх обговорення. Мікротвердість додекаборидів рідкісноземельних металів, ітрія, цирконія і урана вивчалась на мікротвердометрі ПМТ-3, ретельно еталонірованому по кристалу $NaCl$ при 2дзк. Вимірювання здійснювали на шліфах, підготовлених послідовною обробкою зразків на шліфувальних кругах типу АСО-16-61-50 з заключним поліруванням на еластичних алмазних дисках зернистістю 100, 30, 3 мк, з остаточною доводкою на фотопапері. Виявлення структури після поліровки здійснювали

хімічним травленням. При цьому знімався наклеп поверхні, що виникав при поліруванні та шліфуванні.

Відомо, що мікротвердість матеріалу залежить від величини навантаження на індентер приладу і при деякому навантаженні практично вже не залежить від навантаження. Нами дослідження проводились при навантаженнях 30, 50, 100, 200 г. Визначали залежність мікротвердості додекаборидів Y, Tm, Lu, Zr, Er, Dy, Ho, Yb від навантаження. Результати дослідження наведено на рис. 1.

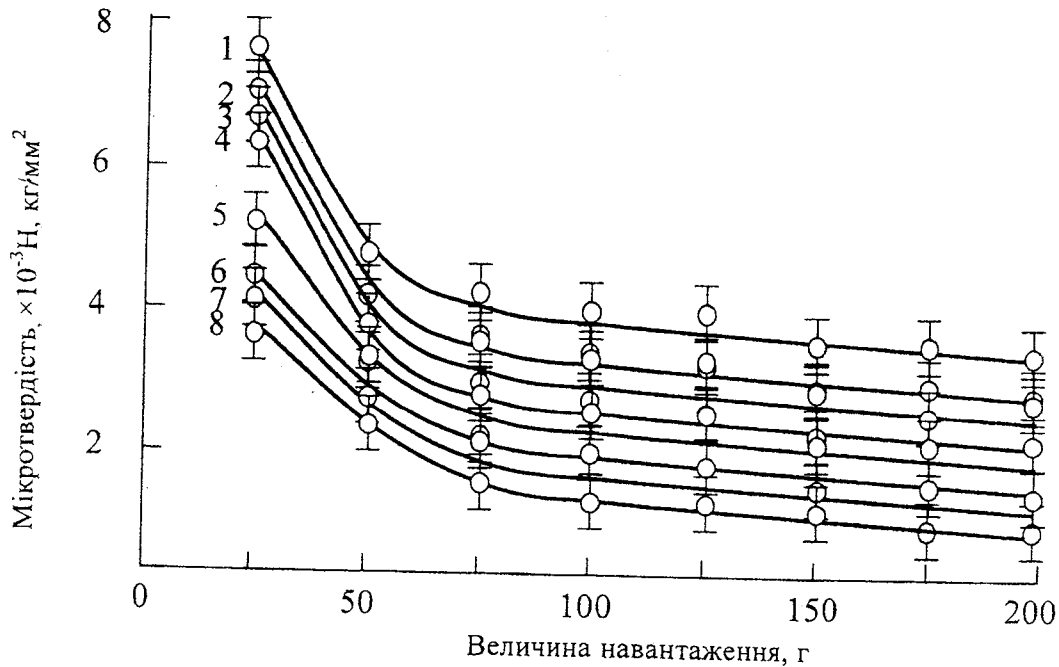


Рисунок 1 – Залежність мікротвердості додекаборидів Y(1), Tm(2), Lu(3), Zr(4), Er(5), Dy(6), Ho(7), Yb(8) від навантаження

При кожному навантаженні здійснювалось 30-50 вимірів, які практично не відрізнялись один від іншого. Було встановлено, що починаючи з деякого значення навантаження на індентор (для додекаборидів 100г) значення мікротвердості практично становляться незалежними від навантаження і становлять 3200, 3000, 2600, 2400, 2700, 2800, 3000, 2900 кг/мм² для додекаборидів YB₁₂, ZrB₁₂, TbB, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂ відповідно. Для додекаборида YbB₁₂ при навантаженнях 50г і більше спостерігаються злами (сколи) H30 = 3300 кг/мм². Мікротвердість бора 3370 кг/мм² [6].

Використовуючи уявлення, розроблені в роботі Ощерина Б. Н. [9] для напівпровідників та карбідів, халькогенідів рідкісноземельних металів зі структурою типу NaCl ми вважаючи, що і карбіди і бориди з'єднання які відносяться до тугоплавких сполук, використали його методику для оцінки на основі значень мікротвердості додекаборидів визначити їх об'ємні модулі стиснення K_s, питомі вільні поверхневі енергії кристалів σ_{пк}, та молярні поверхневі енергії на атом Σ_{пк}.

Тому, що $K_s = Dz / a^4$ де a – період ґратки; $Z = (Z_k + Z_b) / 2$ для сполук АВ. Для додекаборидів $Z = 3$, $D = 1,15 \cdot 10^{-25}$ Н·м отримуємо значення модуля пружності K_s: 1,25; 1,01; 0,94; 1,05; 1,09; 1,17; 1,14; $1,18 \cdot 10^{12}$ Н/м² відповідно для додекаборидів YB₁₂, ZrB₁₂, TbB, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂.

Модуль всебічної об'ємної пружності K_s пов'язаний з модулем Юнга співвідношенням $K = E / 3(1 - 2\mu)$ де μ – коефіцієнт Пуассона $\mu = \Delta d / d : \Delta l / l$ відношення поперечного стиснення до відношення повздовжнього розтягу. Якщо коефіцієнт Пуассона для додекаборидів вважати рівним 0,4 (таким як у Мо або Ti), то $K_s = E / 0,6$ тобто модуль Юнга для додекаборидів $E = 0,6 \cdot K_s$ і становить $0,75 \cdot 10^{12}$; $0,61 \cdot 10^{12}$; $0,56 \cdot 10^{12}$; $0,63 \cdot 10^{12}$;

0,65·10¹²; 0,70·10¹²; 0,68·10¹²; 0,71·10¹² Н/м² для додекаборидів YB₁₂, ZrB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂ відповідно. У порівнянні модуль Юнга для алмаза 1,2·10¹² Н/м² [10], бора – 0,39·10¹² Н/м² [11]; 0,49·10¹² Н/м² для фази LaB₆ [12].

З дослідження слідує, що модуль Юнга додекаборидів рідкісноземельних металів порядку чистого бора, алмаза та, навіть, гексаборида лантана. Це можна пов'язати з тим, що в додекаборидних фазах сильні ковалентні зв'язки бор – бор зберігаються.

Згідно Р. А. Ребіндера і В. Д. Кузнецова твердість визначається поверхневою енергією твердого тіла і тому повинна бути пов'язана з енергією міжатомної взаємодії, яка в свою чергу є функцією електронної будови твердого тіла.

Питому вільну поверхневу енергію кристалів σ_{hkl} для структур тип NaCl можна визначити за формулами σ=AaK, де A=1,325·10⁻²¹ або H=B·(σ_{hkl}-C) де B=0,26с/м², C=85·10⁻³ Дж/м

Молярна поверхнева енергія на атом Σ_{hkl}=S·σ_{hkl}.

Розрахунки дали такі результати: питома вільна поверхнева енергія σ_{hkl}=12,39; 10,39; 9,32; 10,47; 10,31; 11,65; 11,24; 11,61·10⁻¹⁸ Дж/м²; молярна поверхнева енергія Σ_{hkl}=1,74; 1,42; 1,31; 1,47; 1,52; 1,62; 1,57; 1,61·10⁻¹⁸ Дж/атом. Все для YB₁₂, ZrB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂ відповідно.

З поверхневою енергією можна пов'язати значення теплот атомізації, сил зв'язку. Теплоти атомізації можна оцінити за методикою авторів [13], згідно з якою H_s=(xH^A+yH^{12B})/(x+y), де H^A, H^{12B} – теплоти атомізації атомів елементів рідкісноземельного металу та H^B – бора; x і y – кількість атомів А і В.

Тоді за розрахунками отримуємо теплоти атомізації для бора, YB₁₂, ZrB₁₂, TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂ такі 0,96·10⁻¹⁸; 0,94·10⁻¹⁸; 0,97·10⁻¹⁸; 0,92·10⁻¹⁸; 0,93·10⁻¹⁸; 0,94·10⁻¹⁸; 0,93·10⁻¹⁸; 0,926·10⁻¹⁸; 0,936·10⁻¹⁸ Дж/атом.

Отриманні результати H_s знаходяться у порівнянні з отриманими раніше Σ_{hkl} 0,937·10⁻¹⁸ Дж/атом і 1,53·10⁻¹⁸ Дж/атом відповідно і вказує, що сили хімічного зв'язку в фазах MeB₁₂ менші за такі в чистому борі, але не значно. Тобто можна зробити висновок про наявність в додекаборидних фазах сильних ковалентних зв'язків, що відповідні за механічні властивості цих фаз.

Зважаючи на те, що наведені в тексті роботи данні про механічні властивості додекаборидів рідкісноземельних металів зі структурою типу UB₁₂ отримані вперше, логічно навести зведену таблицю цих властивостей (таблиця 1).

Таблиця 1 – Зведенні данні про механічні властивості додекаборидів рідкісноземельних металів

Борид	Період кристал. ґратки x·10 ⁻¹⁰ , м	Мікро-твердість H ₁₀₀ ·10 ¹⁰ Н/м ²	Об'ємний модуль стиснення K _s ·10 ¹² Н/м ²	Модуль Юнга E·10 ¹² Н/м ²	Вільна поверхнева енергія σ _{hkl} ·10 ⁻¹⁸ Дж/м ²	Молярна поверхн. енергія Σ _{hkl} ·10 ⁻¹⁸ Дж/атом	Енергія атомізації H _s ·10 ⁻¹⁸ Дж/атом
YB ₁₂	7,501	3,2	1,25	0,75	12,39	1,74	0,940
ZrB ₁₂	7,430	3,0	1,01	0,61	10,39	1,39	0,970
TbB ₁₂	7,507	2,6	0,94	0,56	9,32	1,31	0,920
DyB ₁₂	7,499	2,4	1,05	0,63	10,47	1,47	0,930
HoB ₁₂	7,491	2,7	1,09	0,65	10,31	1,52	0,940
ErB ₁₂	7,482	2,8	1,17	0,70	11,65	1,63	0,930
TmB ₁₂	7,474	3,0	1,14	0,68	11,24	1,57	0,926
LuB ₁₂	7,464	2,9	1,18	0,71	11,62	1,61	0,936

Висновки: отриманні результати вказують, що механічні властивості MeB₁₂ E=0,66·10¹² Н/м² більші за величиною ніж у фази LaB₆, 0,79·10¹² Н/м²; ZrB₂ - 0,61·10¹² Н/м², навіть, E_{бора}=0,39·10¹² Н/м². Таким чином справедливим можна

вважати висновки, що жорсткість кристалічної ґратки зростає у ряду $\text{MeB}_2 \rightarrow \text{MeB}_4 \rightarrow \text{MeB}_6 \rightarrow \text{MeB}_{12}$. Це можна пояснити збільшенням долі ковалентних зв'язків у цій же послідовності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Одинцов В. В. Додекабориди рідкісноземельних металів / В. В. Одинцов. – К., 1992. – 57 с.
2. Одинцов В. В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кл. металлургические процессы в химии и металлургии / В. В. Одинцов, Ю. Б. Падерно – Новосибирск, 1971. – С. 39-43.
3. Одинцов В. В. Получение и физические свойства додекаборидов металлов со структурой UB_{12} / В. В. Одинцов : Автор канд. дис. – К., 1970.
4. Мойсеенко Л. Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов / Л. Л. Мойсеенко : Автор канд. дис. – К., 1981.
5. Одинцов В. В. Структура энергетических полос в кубических додекаборидах металлов / В. В. Одинцов, Ю. Б. Падерно, Ю. М. Горячев // Структурная химия. – 1971. – № 12. – С. 344-346.
6. Падерно Ю. Б. Термическое расширение додекаборидов металлов / Ю. Б. Падерно, В. В. Одинцов, И. И. Тимофеева // Теплофизика высоких температур. – 1971. – № 5. – С. 200-201.
7. Одинцов В. В. Твердость додекаборидов со структурой типа UB_{12} . / В. В. Одинцов // Неорганические материалы. – 1974. – т. 10, № 2. – С. 336-367.
8. Меерсон Г. А. и др. Особенности получения изделий из гексаборида лантана и иттрия спеканием в вакууме // Неорг. Материалы. – 1966. – т. 2, № 2. – С. 291-298.
9. Ощерин Б. Н. О расчете и природе некоторых физико-химических свойств тугоплавких соединений редкоземельных металлов / Б. Н. Ощерин // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. – Новосибирск, 1979. – С. 10-15.
10. Физико-химические свойства элементов. Справочник. – К. : Наук. думка, 1965. – 807 с.
11. Цагарейшвили Г. В. и др. Некоторые механические свойства кристаллов β -ромбодрического бора // Сб. Бор. Получение, структура и свойства. – М. : Наука, 1974. – С. 121-123.
12. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – К. : Металлургия, 1976. – 557 с.
13. Сагадапан В., Гатис Г. Химическая связь в кристаллах. – Минск, 1969. – С. 220.

Одинцов В.В., Коринь О.В. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе рассматривается вопрос об исследовании механических свойств малоизученных тугоплавких соединений додекаборидов редкоземельных металлов YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} . Используя полученные на опытах значения микротвердости для указанных соединений с теоретическими соотношениями оцениваются такие механические величины как модуль упругости, модуль Юнга, удельная свободная поверхностная энергия и молярная поверхностная энергия на атом.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, свойства, механические величины

Odintsov V.V., Corin' O.V. THE MECHANICAL PROPERTIES OF RARE-EARTH METALS DODECABORIDES

The paper deals with a study of the mechanical properties of refractory compounds neglected dodecaborides earth metals YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} , UB_{12} . Using the experimentally obtained value of microhardness for these compounds with the theoretical relations are measured mechanical quantities such as modulus of elasticity, Young's modulus, the specific surface free energy and the molar surface energy per atom.

Keywords: refractory compounds, properties and mechanical quantities