

## ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОДЕКАБОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ТА ЦИРКОНІЮ

В. В. ОДІНЦОВ<sup>1</sup>, О. В. КОРИНЬ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Херсонський державний університет;

<sup>2</sup> Херсонський державний аграрний університет

Вперше визначено модулі нормальної пружності (модуль Юнга) та зсуву, коефіцієнт поперечної деформації (коефіцієнт Пуассона) гарячопресованих додекаборидів з використанням основних теплових характеристик додекаборидів рідкісноземельних металів і цирконію  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$  та експериментальних методів статичних і динамічних досліджень. Числові розрахункові і експериментальні значення механічних параметрів збіглися. Модуль пружності додекаборидів у  $\approx 2$  рази менший, ніж у чистого бору і не зростає, як теоретично передбачено у ряду  $MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ . Це можна пояснити особливостями будови кристалічної решітки додекаборидних фаз, довжинами зв'язків B–B, Me–B, Me–Me, силами взаємодії між атомами в цих фазах.

**Ключові слова:** додекабориди рідкісноземельних металів та цирконію, механічні характеристики, модуль Юнга, модуль зсуву, коефіцієнт Пуассона, кристалічна решітка, довжина зв'язків, сили взаємодії.

У сучасних галузях промисловості (хімії, металургії, машинобудуванні, радіоелектроніці, авіа- та ракетобудуванні, атомній та військовій техніці) традиційні метали та їхні чисельні сплави вже не задовольняють вимоги з хімічної тривкості, питомої густини та фізико-механічних властивостей, особливо в умовах великих механічних навантажень, за високотемпературних режимів і в корозивних середовищах. Науковий прогрес, економічні та екологічні показники значною мірою визначають характеристики конструкційних матеріалів, які використовують для випуску різних видів товарної продукції. Створення нових класів конструкційних матеріалів на основі рідкісноземельних металів (РЗМ), карбону, кремнію, бору та інших елементів у вигляді карбідів, силіцидів, боридів та композицій з цих сполук робить актуальним поглиблене наукове дослідження їхніх фізико-хімічних та механічних властивостей. До таких матеріалів впевнено можна віднести додекаборидні фази РЗМ та цирконію зі структурою типу  $UB_{12}$ .

Фізико-хімічні властивості цих тугоплавких сполук вивчені недостатньо [1–4], особливо їхні механічні та міцнісні характеристики. Лише в праці [5] вказано, що границя міцності за згину для  $YB_{12}$  становить 165 GPa (пористість спечених у вакуумі зразків 22...26%), а в праці [2] наведені розрахункові значення модуля пружності додекаборидів РЗМ.

Мета роботи – дослідити основні механічні властивості кубічних додекаборидів зі структурою  $UB_{12}$ , а саме оцінити шляхом розрахунків (за відомими формулами) модулі Юнга та зсуву, коефіцієнт Пуассона та визначити експериментально статичним та динамічним методами модуль Юнга; встановити зв'язок цих характеристик з особливостями кристалічної будови додекаборидних фаз та вплив атомів металу на механічні властивості додекаборидів.

**Матеріали і методики дослідження.** Вперше виконані систематичні дослідження таких механічних характеристик, як модуль нормальної пружності (модуль Юнга)  $E$ , модуль зсуву  $G$ , коефіцієнт поперечної деформації (коефіцієнт Пуассона)  $\mu$  однофазних додекаборидних фаз  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$ . Ці фази отримані методом термічного відновлення окислів РЗМ бором у вакуумі [6] та спіканням порошків відповідних боридів у середовищі аргону в тиглях з дибориду цирконію в засипці крупного порошку бориду при 2100...2200 К. Спечені матеріали мали пористість 15...20%. Зразки для досліджень вирізали на електроіскровому верстаті у вигляді паралелепіпедів з розмірами  $(10 \times 2,5 \times 0,5) \cdot 10^{-3}$  м.

Перед тим як експериментально дослідити механічні характеристики додекаборидів, їх розраховували за відомими формулами (формули Френкеля, Францевича, Кестера і Францевича) з використанням коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$ , характеристичної температури  $\Theta$ , температури плавлення  $T_{melt}$ , швидкості розповсюдження звуку тощо [6–8].

За формулою Френкеля

$$\alpha = \frac{nk}{nR^3 E}, \quad E = \frac{nk}{\alpha nR^3};$$

за формулою Францевича

$$\Theta_D = \frac{1,6818 \cdot 10^3 \sqrt{E}}{M^{1/3} \cdot \gamma^{1/6}}, \quad E = \frac{\Theta^2 M^{2/3} \gamma^{1/3}}{1,6818^2 \cdot 10^6};$$

за формулою Кестера і Францевича

$$f(\mu) = \left( \left( \frac{1+\mu}{3(1-\mu)} \right)^{3/2} + 2 \left( \frac{2(1+\mu)}{3(1-2\mu)} \right)^{3/2} \right), \quad f(\mu) = \frac{3,34 \cdot 10^7 T_{melt}^{3/2}}{A \gamma^{1/2} C V^{3/2} \Theta^3};$$

модуль зсуву  $G = \gamma \cdot v_m^2$ , де  $v_m = \frac{\Theta_D}{\frac{h}{k} \sqrt[3]{\frac{3nN\gamma}{4\pi M}}}$ ,  $\Theta_D = \frac{h}{k} \left( \frac{3nN\gamma}{4\pi M} \right)^{1/3} \cdot v_m$ ,  $k$  – стала

Больцмана;  $\gamma$  – густина;  $M$  – молекулярна вага;  $v_m$  – швидкість розповсюдження звуку в речовині;  $\Theta_D$  – характеристична температура;  $h$  – стала Планка;  $n$  – середнє арифметичне головних квантових чисел простих речовин у з'єднанні;  $N$  – кількість атомів у молекулі.

Після цього, враховуючи розміри зразків додекаборидів, статичним методом для призматичної балки прямокутного перерізу [9] та динамічним методом (в основі цього методу для опосередкованого визначення динамічного модуля Юнга покладено порівняння розрахункових та експериментальних частот власних коливань) з використанням комп'ютерних розрахунків [10] отримали основні механічні параметри додекаборидів.

Наведені схеми статичного (рис. 1) та динамічного (рис. 2) методів дослідження модуля Юнга.

Для отримання власних частот призматичної балки використовували комп'ютерну програму ConsolL, написану на мові програмування Pascal ABC. Знаючи частоту, розв'язували трансцендентні рівняння

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

та визначали модуль Юнга додекаборидів за допомогою програми ConsolE.

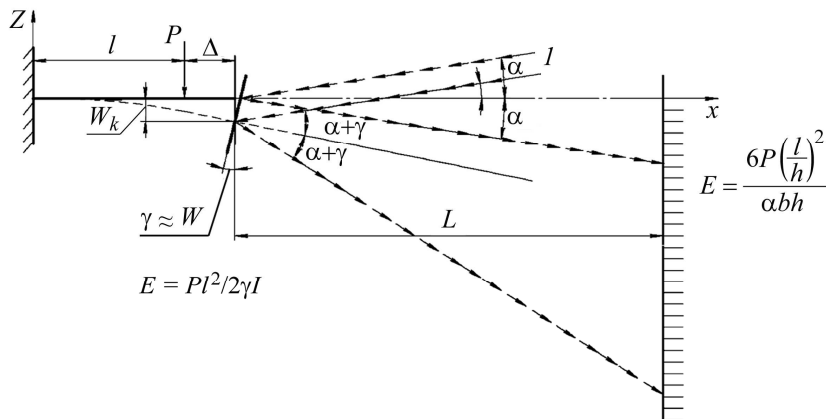


Рис. 1. Статичні випробування консольної балки на згин. Визначення кутового переміщення кінця зразка за допомогою дзеркального кутоміра:  $l$  – довжина балки (зразка матеріалу) від жорсткої основи до точки прикладання навантаження  $P$ ;  $L$  – відстань від кінця балки до екрана;  $\Delta$  – довжина балки від точки прикладання навантаження до кінця зразка, на якому розташовано дзеркальний кутомір;  $\alpha$  – кут, під яким падає вузький промінь світла на дзеркальний кутомір та відбивається від нього без навантаження балки;  $\alpha + \gamma$  – загальний кут відхилення світлового променя після навантаження балки;  $W$  – кут, на який відхиляється площина дзеркального кутоміра під час навантаження балки;  $W_k$  – кут, на який згинається балка за навантаження;  $b$  – ширина балки;  $h$  – товщина балки.

Fig. 1. Static testing of the cantilever bending beam. Determination of the angular displacement of the end of the sample using a mirror goniometer:  $l$  – a narrow light beam;  $l$  – beam length (material sample) from a rigid base to the point of load  $P$  application,  $L$  – the distance from one end of the beam to the screen;  $\Delta$  – length of a beam from the point of load application to the sample end with a mirror goniometer;  $\alpha$  – the angle at which a narrow light beam falls on the mirror goniometer and is reflected from it without beam loading;  $\alpha + \gamma$  – general angle of the beam light deflection after beam loading;  $W$  – angle of the mirror goniometer plane deviation under beam loading;  $W_k$  – the angle of the beam deflection under loading;  $b$  – width of the beam;  $h$  – thickness of the beam.

Рис. 2. Схема експериментальної установки для визначення частот власних коливань зразка: 1 – зразок; 2 – якорь; 3 – електромагніт; 4 – генератор низької частоти; 5 – конденсаторний мікрофон; 6 – осцилограф; 7 – батарея; 8 – жорстка основа.

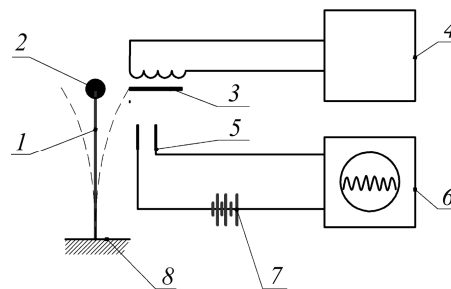


Fig. 2. Experimental setup to determine the frequency of natural oscillations of the sample: 1 – sample; 2 – anchor; 3 – magnet; 4 – low frequency oscillator; 5 – condenser microphone; 6 – oscilloscope; 7 – battery; 8 – rigid base.

Всі значення модулів пружності досліджуваних додекаборидів перераховували на нульову пористість за формулою

$$E_0 = \frac{E_{\Pi}}{1 - 1,9\Pi - 0,9\Pi^2},$$

де  $\Pi$  – пористість.

Теоретичні і експериментально отримані механічні параметри додекаборидів практично збіглися (табл. 1).

**Результати та їх обговорення.** Як видно з табл. 1, основні механічні характеристики додекаборидів значно менші, ніж у чистого бору ( $E_B/E_{MeB_{12}} \approx 2$ ). Зростання жорсткості решітки в ряді сполук  $MeB_2 \rightarrow MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$  та сили ковалентних зв'язків у цьому ж ряді [11, 12] мало би призводити до високих значень механічних характеристик. Проте на практиці цього не спостерігаємо – ці характеристики близькі до таких для сталі (200...210 GPa). Таку закономірність у додекаборидних фазах РЗМ та цирконію можна пояснити особливостями кристалічної структури додекаборидів типу  $UB_{12}$ .

**Таблиця 1. Основні механічні характеристики додекаборидів рідкісноземельних металів та цирконію**

Фаза	YB <sub>12</sub>	TbB <sub>12</sub>	DyB <sub>12</sub>	HoB <sub>12</sub>	ErB <sub>12</sub>	TmB <sub>12</sub>	YbB <sub>12</sub>	LuB <sub>12</sub>	ZrB <sub>12</sub>	B
$M \cdot 10^{-3}$ , kg/mol	218,732	288,656	292,232	294,732	296,982	298,732	302,732	304,732	220,952	10,811
$\gamma \cdot 10^3$ , kg/m <sup>3</sup>	3,444	4,540	4,611	4,655	4,706	4,756	4,820	4,868	3,611	2,340
$T_{melt}$ , K	2950	2400	2550	2750	2600	2750	–	2650	2750	2075
$\Theta$ , K	1052	900	850	872	872	868	845	848	976	1200
$\alpha \cdot 10^{-6}$ , 1/K	3,2	3,6	4,6	3,6	3,7	3,8	3,7	3,4	3,5	8,3
$v_m$ , m/s	10400	6000	5740	5880	5900	5820	5700	5900	6520	15600 експ. – 16200
$\mu$	0,31	0,36	0,37	0,34	0,30	0,33	0,35	0,36	0,39	0,39
$G$ , GPa	$3 v_m$	195	160	150	160	160	156	170	154	320[8]
	$3 E_{calc}$	180	141	151	166	143	157	154	141	–
$E_{calc}$ , GPa	Розрахунок	270	200	200	210	220	210	200	220	190
	[2]	180	220	210	200	200	200	200	190	–
$E_{exp}$ , GPa	$E_{static}$	250	–	190	190	195	197	198	210	200
	$E_{dyn}$	240	–	198	178	165	210	230	230	182
$f$ , Hz	1544	–	1300	1960	1500	1300	1500	1324	3000	3540

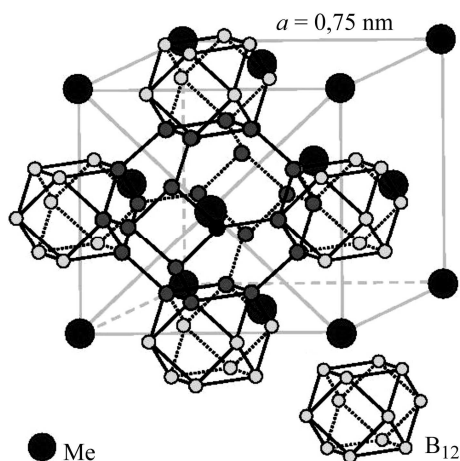
Структуру додекаборидів РЗМ та цирконію доцільно інтерпретувати як каркас з архімедових кубооктаєдрів (груп  $B_{12}$ ), що утворені 12 атомами бору, у порожнинах, між якими розташовані атоми металу (рис. 3). Варто зазначити, що комплекс з 12 атомів бору, який утворює ікосаедр, існує і в чистому кристалічному борі. Структуру кубічних додекаборидів можна уявити як каркас з атомів бору (груп  $B_{12}$ ) та другої підрешітки з атомів металу, вставлених одна в одну [13]. Це може призводити до появи специфічних міцнісних властивостей додекаборидних фаз.

Можна вважати, що в додекаборидних фазах пружний опір (механічні властивості) виникає як об'ємне явище під час ковзання однієї підрешітки  $Me$  по другій – борних комплексів  $B_{12}$ , і при цьому атоми металу відіграють роль змащення, що і відображається на міцнісних характеристиках додекаборидів. Як вже відзначали, модуль пружності додекаборидів значно менший, ніж у чистому борі. У ньому міцнісні властивості забезпечують міцні ковалентні зв'язки  $B-B$  у середині кубооктаєдрів та між ними. Такий механізм витікає і з аналізу залежності модуля Юнга РЗМ і відповідних додекаборидів (рис. 4). Хід залежності чітко вказує, що модуль Юнга металу менший, а для відповідного додекабориду він більший, особливо це проявляється для  $Y$  та  $Zr$ . Найслабшою в додекаборидах є ланка взаємодії  $Me-Me$  ( $d_{Me-Me} = 5,3 \cdot 10^{-10}$  m), а найсильнішою –  $B-B$  ( $d_{B-B} = 1,75 \cdot 10^{-10}$  m)

(табл. 2) [14]. Вважали [14], що відносною мірою міцності зв'язків у решітках є довжини зв'язків між атомами та відношення цих зв'язків до суми атомних радіусів. Тобто в додекаборидах зменшується жорсткість зв'язку металу з борним каркасом.

Рис. 3. Кристалічна структура додекабориду рідкісноземельного металу та цирконію.

Fig. 3. Crystal structure of dodecaboride of rare earth metal and zirconium.



Таблиця 2. Довжини зв'язків у кристалічних решітках додекаборидів [14]

Борида \ Відстані	YB <sub>12</sub>	TbB <sub>12</sub>	DyB <sub>12</sub>	HoB <sub>12</sub>	ErB <sub>12</sub>	TmB <sub>12</sub>	YbB <sub>12</sub>	LuB <sub>12</sub>	ZrB <sub>12</sub>
$d_{B-B}$	1,675	1,7684	1,7677	1,7659	1,7640	1,7621	1,7604	1,7589	1,7460
$d_{Me-Me}$	5,3025	5,3053	5,3032	5,2968	5,2912	5,2855	5,2806	5,2770	5,2375
$d_{Me-B}$	2,7953	2,7967	2,7956	2,7923	2,7893	2,7863	2,7834	2,7818	2,7610

Рис. 4. Залежність модуля Юнга від природи рідкісноземельних металів (▲) та відповідних додекаборидів (●).

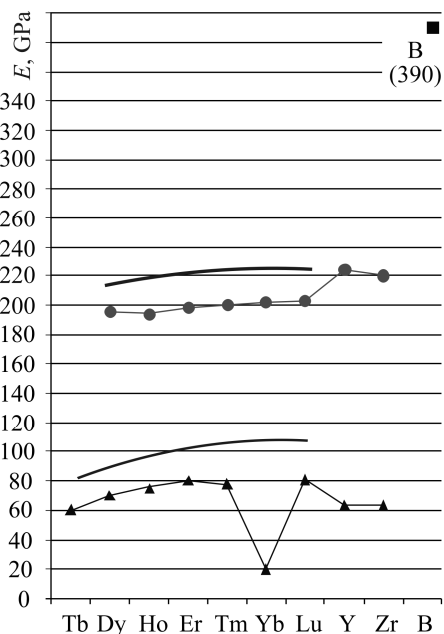
Fig. 4. Dependence of Young's modulus on the nature of rare-earth metals (▲) and related dodecaborides (●).

Встановлено [15] як легувальні метали впливають на пластичність шарів на залізі, насичених бором. Метали Si, Ni, Mn, Ti, Al, Zr, Cr, РЗМ знижують їх крихкість і підвищують пластичність.

Це ж витікає і з оцінки енергії атомізації додекаборидів  $H_s \approx 0,94 \cdot 10^{-18}$  J/at та вільної поверхневої енергії  $\sigma \approx 11 \times 10^{-18}$  J/m<sup>2</sup> для цих же сполук [16]. Вільна поверхнева енергія для додекаборидних фаз у  $\approx 10$  разів перевищує енергію атомізації (зв'язку) у фазах MeB<sub>12</sub>, що повинно призводити до зменшення внутрішньої міцності (модуля Юнга) відносно поверхневої твердості. Це і спостерігаємо на практиці: такі міцнісні характеристики, як модуль пружності, модуль згину у MeB<sub>12</sub> зменшуються, а твердість та крихкість збільшуються.

## ВИСНОВКИ

Механічні властивості додекаборидів РЗМ типу UB<sub>12</sub> обумовлені особливостями кристалічної структури цих фаз, впливом саме металічних атомів на міцнісні параметри. Щодо числових значень міцнісних характеристик, то вони заслуго-



вують на подальше теоретичне та практичне дослідження і можуть бути пов'язані з особливостями кристалічної будови додекаборидів, довжинами зв'язків між атомами в додекаборидних фазах, їх енергіями зв'язків, поверхневою енергією, особливостями електронної будови додекаборидів РЗМ та цирконію.

*РЕЗЮМЕ.* Впервые определены модули нормальной упругости (модуль Юнга) и сдвига, коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) горячепрессованных додекаборидов с использованием основных тепловых характеристик додекаборидов редкоземельных металлов и циркония  $\text{YB}_{12}$ ,  $\text{TbB}_{12}$ ,  $\text{DyB}_{12}$ ,  $\text{HoB}_{12}$ ,  $\text{ErB}_{12}$ ,  $\text{TmB}_{12}$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{LuB}_{12}$ ,  $\text{ZrB}_{12}$  и экспериментальных методов статических и динамических исследований. Численные расчеты и экспериментальные значения механических параметров совпали. Модуль упругости додекаборидов в  $\approx 2$  раза меньше, чем у чистого бора и не растет, как теоретически предусмотрено в ряду  $\text{MeB}_4 \rightarrow \text{MeB}_6 \rightarrow \text{MeB}_{12}$ . Это можно объяснить особенностями строения кристаллической решетки додекаборидных фаз, длинами связей B–B, Me–B, Me–Me, силами взаимодействия между атомами в этих фазах.

*SUMMARY.* Modules of elasticity (Young's module) and shear module, coefficient of transverse deformation (Poisson's ratio) of hot-pressed dodecaborides were calculated for the first time using the basic thermal characteristics of rare-earth metals and zirconium dodecaborides  $\text{YB}_{12}$ ,  $\text{TbB}_{12}$ ,  $\text{DyB}_{12}$ ,  $\text{HoB}_{12}$ ,  $\text{ErB}_{12}$ ,  $\text{TmB}_{12}$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{LuB}_{12}$ ,  $\text{ZrB}_{12}$  and also experimental methods of static and dynamic researches. The numerical values of the calculated and experimental values of the mechanical parameters coincide. Modulus of dodecaborides elasticity is  $\approx 2$  times smaller than that of a pure boron and is not growing as expected theoretically in a row  $\text{MeB}_4 \rightarrow \text{MeB}_6 \rightarrow \text{MeB}_{12}$ . This fact can be explained by structural features of the crystal lattice of the dodecaborides phases, bond length of B–B, Me–B, Me–Me the interaction forces between the atoms in these phases.

1. *Одинцов В. В.* Додекабориди рідкісноземельних металів. – К.: Херсонська міська друкарня, 1992. – 58 с.
2. *Моисеевко Л. Л.* Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов: Канд. дис. на соиск. степени к. ф.-м. н. – К., 1981. – 133 с.
3. *Шицвалова Н. Ю.* Магнитные, термические и транспортные свойства додекаборидов редкоземельных элементов. Канд. дис. – Вроцлав, 2001. – 164 с.
4. *Случанко Д. Н.* Гальваномагнитные свойства соединений с сильными электронными корреляциями  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  и  $\text{RB}_{12}$  (R – Ho, Er, Tm, Lu): Канд. дис. на соиск. степени к. ф.-м. н. – М., 2008. – 170 с.
5. *Своеобразие вакуумно-теоретического метода получения и некоторые свойства боридов Y и Gd / Р. М. Манелис, Г. А. Меерсон, Н. Н. Журавлев, Т. М. Телюкова, А. А. Степанова, Н. В. Грамм // Порошковая металлургия. – 1966. – 6 (11). – С. 77–84.*
6. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. – М.; Л.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1950. – 384 с.
7. *Köster W., Rauscher W. Z. // Metallkunde. – 1948. – 39. – С. 111–120.*
8. *Францевич И. Н.* Упругие постоянные металлов и сплавов. // Сб. Вопр. порошковой металлургии и прочности материалов. – К.: Изд-во АН УССР, 1956. – Вып. 3. – 234 с.
9. *ГОСТ 1497-84.* Металлы. Методы испытаний на растяжение. – Введ. в экпл. 01.01.1986.
10. *Патент на изобретение РФ № 2431819, МПК G01 № 3/32.* Способ определения модуля упругости Юнга и коэффициента Пуассона литых деталей / Б. Н. Нюнин, М. В. Графкина, О. Б. Нюнин, Е. Е. Сдобнякова. – Оpubл. 2011.
11. *Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А.* Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
12. *Самсонов Г. В., Портной К. И.* Сплавы на основе тугоплавких соединений. – М.: Оборонгиз, 1961. – 304 с.
13. *Hagenlocher A.* Halbleit ereigenschaften von Bor. – Stuttgart: Techn. Hochschul, 1958. – 51 p.
14. *La Placa S., Binder I., and Post B.* Dodecaborides earth metals // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – 18. – P. 113.
15. *Крукович М. С., Прусаков Б. А., Сизов И. Г.* Пластичность борированных слоев. – М.: Физматлит, 2010. – 384 с.
16. *Одинцов В. В.* Оценка прочностных характеристик додекаборидов редкоземельных металлов // Мат. III-й Междунар. Самсоновской конф. "Материаловедение тугоплавких соединений". – К.: Кн. НПП АН Украины, 2012. – С. 24.

*Одержано 15.05.2014*