

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Одинцов Валентин, Корень Елена

Херсонский государственный аграрный университет
(Херсон)

Аннотация. В статье приведены расчетные значения механических характеристик, а также указаны значения таковых, полученных экспериментальным путем (статическим и динамическим методами). Теоретические значения модуля Юнга, модуля сдвига, коэффициента Пуассона оказались очень близки по величине с экспериментальными.

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

Постановка проблемы. Техника, практика на современном этапе требует новых материалов, обладающих комплексом свойств: высокой температурой плавления, устойчивостью против действия кислот и их смесей, высоким поглощением тепловых нейтронов, повышенной твердостью, специфическими механическими характеристиками и др. Такими материалами могут быть наноматериалы из порошковых додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа UB_{12} .

Наноматериал – это материал, созданный на использовании наночастиц (размеры от 1 до 100 нм).

Наноматериалы по степени сложности разделяются на наночастицы (нанокластеры, фуллерены, нанотрубки, усы, мицеллы, липосомы и др.) и наноструктурные материалы, представляющие собой ансамбли наночастиц. Они могут быть консолидируемыми – твердофазными материалами, состоящими из отдельных наночастиц, которые имеют фиксированные пространственные положения в объеме материала и

жестко связанные непосредственно друг с другом и нанодисперсии – матричные нанокompозиты и нанопористые материалы [1].

К таким материалам можно отнести нанопористые спеченные додекабориды 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} .

Анализ актуальных исследований. Механические свойства таких материалов практически не изучены, и потому заслуживают внимания.

Только в работе [4] указано, что предел прочности при сгибе для YB_{12} составляет 165 ГПа (пористость спеченных в вакууме образцов 22-26%), в работе [5] приведены расчетные значения модуля упругости додекаборидов редкоземельных металлов.

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} .

Методы исследований и изложение основного материала. Компактные образцы изготавливались спеканием предварительно спрессованных брикетов додекаборидов, полученных методом боротермического восстановления окислов металлов бором [7] в тиглях из диборида циркония в засыпке из материала, который спекался при температуре $0,8T_{пл}$.

Перед спеканием синтезированный материал измельчался, размалывался до тонкодисперсного порошка (размер частиц ≈ 100 меш); затем спрессовывался в брикеты-заготовки. Нами исследована зависимость пористости образцов от величины давления прессования порошков додекаборидов. Пористость додекаборидов составляла 15-22% при величинах предварительного прессования 90-100 кг/мм², что создавало, по-

видимому, оптимальные условия для образования структурных зерен материала [6].

Из таких цилиндрических заготовок нанодисперсных додекаборидов методом электроискровой обработки вырезались образцы размером $10 \times 0,5 \times 0,2$ мм для изучения механических физических характеристик малоисследованного класса изоморфных соединений – додекаборидов редкоземельных металлов.

Перед тем как экспериментально исследовать механические свойства додекаборидов нами были выполнены теоретические расчеты значений указанных величин по известным формулам для тугоплавких соединений (формула Френкеля, формула Францевича, формула Кестера и Францевича) с использованием коэффициента расширения (α), характеристической температуры (Θ), температуры плавления ($T_{пл}$), скорости распространения звука и др. [8, 2, 7].

По формуле Френкеля:

$$\alpha = \frac{nk}{nR^3 E}, \quad (1)$$

$$E = \frac{nk}{\alpha nR^3}. \quad (2)$$

По формуле Францевича:

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

$$E = \frac{\Theta^2 M^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}}{1,6818^2 \cdot 10^6}. \quad (4)$$

По формуле Кестера и Францевича:

$$f(\mu) = \left(\left(\frac{1 + \mu}{3(1 - \mu)} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{2(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad (5)$$

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

Модуль сдвига $G = \gamma \cdot \nu_m^2$, так как $\nu_m = \sqrt{\frac{G}{\gamma}}$. (7)

$$\nu_m = \frac{\Theta_D}{\frac{h}{k} \sqrt[3]{\frac{3nN\gamma}{4\pi M}}}, \text{ поскольку } \Theta_D = \frac{h}{k} \cdot \left(\frac{3nN\gamma}{4\pi M}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \nu_m \quad (8)$$

где: E – модуль Юнга; G - модуль сдвига; μ – коэффициент Пуассона; α – коэффициент термического расширения; k - постоянная Больцмана; γ – плотность; M – молекулярный вес; ν_m - скорость распространения звука в веществе.

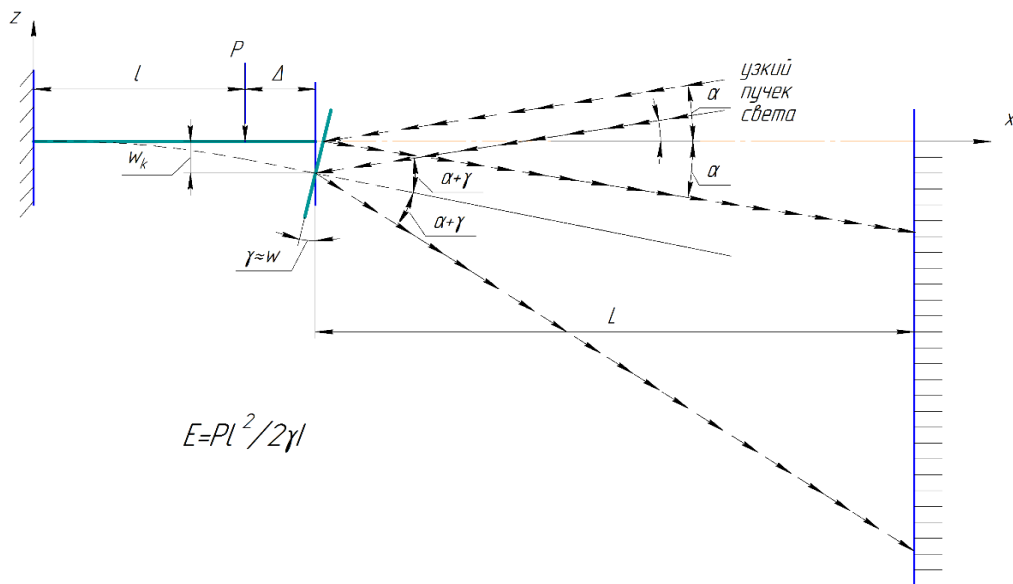


Рис.1. Статические испытания консольной балки на изгиб. Определение углового перемещения конца образца с помощью зеркального угломера.

После этого, учитывая размеры образцов додекаборидов, нами статическим методом для призматической балки прямоугольного сечения, заземленной с одного конца, дополненной зеркальным угломером, и динамическим методом (в основе этого метода косвенного измерения динамического модуля Юнга лежит сравнение рассчитанных и экспериментальных частот собственных колебаний) с использованием

компьютерных расчетов получены экспериментальные значения основных механических параметров додекаборидов.

На рисунках 1, 2 приведены схемы статического и динамического методов исследования модуля Юнга.

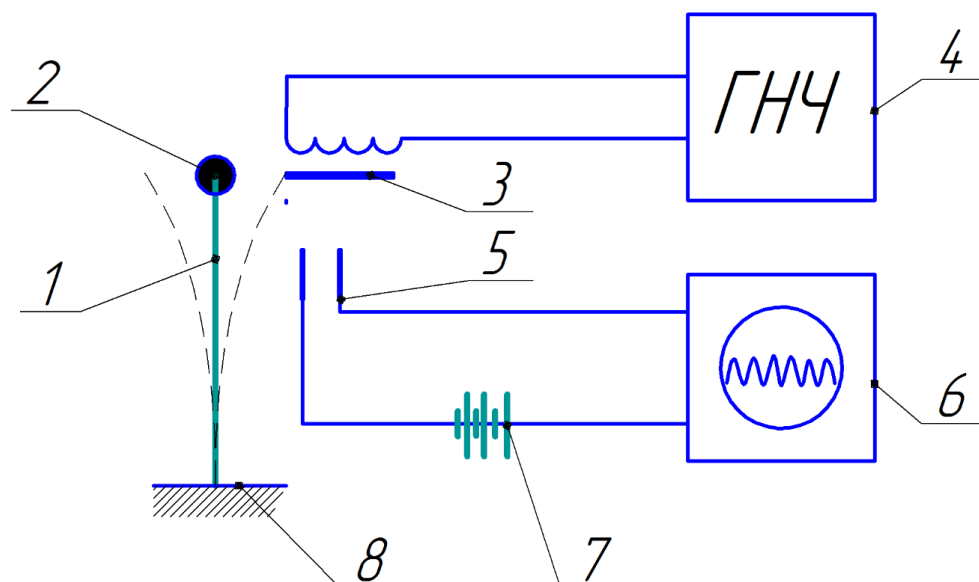


Рис.2. Схема экспериментальной установки для определения частот собственных колебаний образца. 1- образец, 2 – якорь, 3 – электромагнит, 4 – генератор низкой частоты, 5 – конденсаторный микрофон, 6 – осциллограф, 7 – батарея, 8 – жесткое основание.

Для получения собственных частот призматической балки использовалась компьютерная программа ConsolL, написанная на языке программирования Pascal ABC. Зная частоту, решали трансцендентные уравнения

$$\begin{cases} \left(EI(x)w_1''(x) \right)'' = q(x) \\ w_2'(x) = \alpha_2(x) - Q(x)/Gw(x) \end{cases} \quad (9)$$

и определяли модуль Юнга додекаборидов, пользуясь программой ConsolE.

Все значения модулей упругости исследуемых додекаборидов пересчитывали на нулевую пористость по формуле

$$E_0 = \frac{E_{\Pi}}{1 - 1,9\Pi - 0,9\Pi^2}, \quad (10)$$

где Π – пористость.

Теоретические значения и экспериментально полученные механические параметры додекаборидов практически совпали (таблица 1).

Таблица 1

Основные механические характеристики додекаборидов редкоземельных металлов и циркония и величины, связанные с ними.

Фаза	YB ₁₂	TbB ₁₂	DyB ₁₂	HoB ₁₂	ErB ₁₂	TmB ₁₂	YbB ₁₂	LuB ₁₂	ZrB ₁₂	B	
Молекулярный вес $M \cdot 10^{-3}$ кг/моль	218,73	288,65	292,23	294,73	296,98	298,73	302,73	304,73	220,95	10,81	
Плотность, $\gamma \cdot 10^3$ кг/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	
Характеристическая температура, °К	1052	900	850	872	872	868	845	848	976	1200	
Коэффициент термического расширения $\cdot 10^{-6}K^{-1}$	3,2	3,6	4,6	3,6	3,7	3,8	3,7	3,4	3,5	8,3	
Скорость звука, м/с	10400	6000	5740	5880	5900	5820	5700	5900	6520	15600 экспер.- 16200	
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	С ν_m	195	160	150	160	160	160	156	170	154	320[8]
	Из $E_{расч}$	180	141	151	166	143	157	154	141	156	-
Модуль Юнга рассчитанный ГПа	Рассчитанный нами	220	200	200	210	220	210	200	220	190	-
	[2]	180	220	210	200	200	200	200	190	-	-
Модуль Юнга экспериментальный, ГПа	$E_{стат}$	250	-	190	190	195	197	198	210	200	-
	$E_{дин}$	240	-	198	178	165	210	230	230	182	390[8]
Резонансная частота f , Гц	1544	-	1300	1960	1500	1300	1500	1324	3000	3540	

Обсуждение результатов. Как видно из таблицы 1, значения механических констант додекаборидов значительно меньше, чем у чистого бора $\frac{E_B}{E_{MeB_{12}}} \approx 2$ и других боридных фаз, ведь во многих литературных источниках утверждается, что в ряду $MeB_2 \rightarrow MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ происходит нарастание жестких ковалентных связей, что должно приводить к повышению значений механических параметров. При этом, по-видимому, не учитывается роль металлического атома в структуре додекаборида. Эти внедренные атомы существенно изменяют величины связей между атомами бора, они между группами B_{12} увеличиваются с $1,68 \cdot 10^{-10}$ м до $1,793 \cdot 10^{-10}$ м, т.е. силы связи между группами B_{12} в MeB_{12} ослабевают, а редкоземельные атомы вообще слабо связаны как с борной подрешеткой, так и друг с другом (длины связей соответственно $2,788 \cdot 10^{-10}$ м (Me-B) и $5,302 \cdot 10^{-10}$ м (Me-Me)), что и должно приводить к снижению значений механических характеристик додекаборидов в сравнении с чистым бором и другими боридными фазами. Атомы редкоземельных металлов «разрыхляют» кластерный каркас бора.

Если же считать решетку додекаборидов, состоящую из двух кубических подрешеток – бора (точнее групп B_{12}) и второй подрешетки металла, то снижение величин механических свойств додекаборидов можно объяснить «облегченным» скольжением одной кубической решетки по другой и за счет этого уменьшение сил сопротивления, снижение механических параметров додекаборидов по величине. Додекабориды принадлежат к классу частично ковалентных соединений металлов с легкими элементами, в которых направленные ковалентные связи бора обеспечивают высокую твердость, в то время как за механические свойства, в определенной степени, ответственны металлические атомы [2].

Выводы. Из изложенного выше следует, что присутствие в додекаборидных фазах металлических атомов редкоземельных элементов

оказывает существенное значение на их механические свойства. Высокая твердость додекаборидов связана с прочными ковалентными связями В-В при том, что свой и существенный вклад в прочностные свойства вносят связи Ме-Ме, Ме-В значительно более слабые, чем между атомами бора. Указанное приводит к тому, что при высокой твердости додекаборидов их механические характеристики значительно ниже, чем у бора и других боридов и твердых образований (алмаз, корунд и др.), что может способствовать использованию додекаборидов редкоземельных металлов как абразивных инструментов, обеспечивающих высокую чистоту обработки, материалов для режущих приспособлений, создания высоколегированных боридами легированных сталей и т.п.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов. Уч. пособие: Харьков, 2009. – 69с.
2. Андриевский Р.А. и др. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974. – С.19.
3. Köster W., Rauscher W.Z. Metallkunde 39, 1948. – P.111-120.
4. Манелис Р.М., Меерсон Г.А., Журавлев Н.Н., Телюкова Т.М., Степанова А.А., Грамм Н.В. Своеобразие вакуумно-теоретического метода получения и некоторые свойства боридов Yи. // Порошк. метал. 6 (11), 1966. – С.77-84.
5. Мойсеенко Л.Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов. Автореферат канд. дис. – К., 1981.
6. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Исследование условий получения и электрофизические свойства додекаборидов. Электронное строение и физические свойства твердого тела: Сб. научных трудов. – Киев, 1972. – С.112-119.

7. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. – Новосибирск, 1971. – С.39-43.

8. Францевич И.Н. Упругие постоянные металлов. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности металлов». Вып.3. Изд-во АН УССР, 1958.

9. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, 1959.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

(Одинцов Валентин Владимирович; д.физ-мат. наук; профессор; Херсонський державний університет; круг научных интересов – тугоплавкие соединения, додекабориды редкоземельных металлов.)

(Корень Елена Васильевна – аспирант кафедры физики и методики ее обучения; ассистент кафедры физики и общеинженерных дисциплин; круг научных интересов – бориды, физические свойства додекаборидов.)