УДК 669.046 : 539.551

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ОКСИДОВ РЗЭ НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2013 г. С.А. Истомин, А.В. Иванов, В.В. Рябов, А.А. Хохряков

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Изучено влияние механоактивации оксидов M_2O_3 (La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3) на удельную электрическую проводимость (æ) расплавленных систем B_2O_3–M_2O_3. Предположено, что основными носителями тока в этих расплавах могут быть протоны, которые попадают в расплавы вследствие гидратации B_2O_3. Изменение величины æ боратных расплавов для разных содержаний M_2O_3 объясняется соответствующим изменением строения структурных единиц в результате диссоциации борокислородных групп, в состав которых входят группы OH. С повышением температуры энергия активации удельной электропроводности в расплавах B_2O_3–M_2O_3 увеличивается вследствие распада надструктурных единиц: ($B_3O_{4,5}$) и $B_3O_3O_{3/2}OH$. Найдена зависимость величины æ от порядкового номера лантаноида, которая в ряду расплавов B_2O_3–La_2O_3 → B_2O_3–Lu_2O_3 подчиняется внутрирядной периодичности, зависящей от энергии стабилизации основных термов ионов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Ключевые слова: расплав, оксид бора, оксиды РЗЭ, удельная электропроводность, механоактивация, структура, кластеры.

The effect of mechanical activation of M_2O_3 (La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3) oxides on the electrical conductivity (æ) of the B_2O_3–M_2O_3 molten systems has been studied. It is supposed that protons can be the major current carriers in the melts, which enters the melt because of B_2O_3 hydration. The æ value change of borate melts for various M_2O_3 content is explained by the corresponding structure variation of the structural units as a result of dissociation of boron-oxygen groups consisting of OH groups. When temperature grows, the activation energy of electrical conductivity in the B_2O_3–M_2O_3 melts increases due to decomposition of superstructural units: ($B_3O_{4,5}$) and $B_3O_3O_{3/2}OH$. The dependence of æ value against the serial number of lanthanide in series of B_2O_3–La_2O_3 → B_2O_3–Lu_2O_3 melts have been found to be subject to the intranuclear periodic sequence, which depends on the stabilization energy of the basic terms of rare earth ions.

Key words: melt, boron oxide, oxides of rare earth elements, electrical conductivity, mechanical activation, structure, clusters.

Боратные расплавы широко используются как флюсы при выращивании полупроводниковых кристаллов. Особый интерес вызывает проводимость расплавленных флюсов, определяющая электрохимические процессы легирования на границе расплав—кристалл. Электрическая проводимость боратных расплавов зависит от состава и строения структурных единиц и характера межчастичных взаимодействий. Хорошо известно [1—3], что расплавленный B_2O_3 состоит из слоистых фрагментов, в состав которых входят неполярные конденсированные треугольники [BO_3] и бороксольные кольца [$B_3O_{4,5}$] (3В-группа). Кроме того, атмосферная влага, деполимеризуя сетку B_2O_3, приводит к формированию концевых структурных фрагментов $O{=}B{-}O^-$ [4], группировок [BO_2OH], [BO_3OH], циклических группировок $B_3O_3O_{3/2}OH$, в состав которых входят тетраэдры [BO_3OH]. С кислородом бор образует прочные ковалентные связи, но взаимодействие между слоями считается ван-дер-Ваальсовым.

Возникшие в процессе гидратации Н-связи снижают связность сетки расплавленного B_2O_3. Известно, что механоактивация (МА) оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) деформирует и частично разупорядочивает их структуру. На поверхности МА-порошков могут происходить химические реакции как результат взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами воздуха (H_2O, CO_2). С другой стороны, МА способствует получению боратных расплавов, более однородных по хими-

Истомин С.А. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 267-89-31. E-mail: istomin@imet.mplik.ru.

Иванов А.В. – аспирант ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 232-90-31. E-mail: fair_spirit@list.ru.

Рябов В.В. – науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 267-89-31. E-mail: rjabov_46@mail.ru.

Хохряков А.А. – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 232-90-60. E-mail: khokhryakov@e1.ru.

ческому составу, строению и размерам кластерных зон [5].

Необходимо отметить, что высокотемпературное взаимодействие МА-оксидов РЗЭ с B_2O_3 приводит к образованию в расплавах триборатных групп $[B_3O_5]$ (Т-группа) [3]. Кроме того, с ростом температуры увеличивается концентрация четырехкоординированных группировок BO_3OH за счет уменьшения концентраций группировок BO_2OH и распада $B_3O_3O_{3/2}OH$. Отметим, что в состав этих групп вместо одного из ионов кислорода входит гидроксильная группа OH.

При низких температурах, близких к стеклованию, ионы РЗЭ в боратных расплавах образуют кластерные зоны (области неоднородности), содержащие разные наборы полиборатных групп. Последние с повышением температуры начинают разрушаться и меняют состав и строение кластерных зон. В соответствии с этим меняется электрическая проводимость расплавленных смесей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для измерения удельной электропроводности (æ) боратных расплавов использовали мост переменного тока на частоте 5 кГц с погрешностью ±3 % [6]. Измерения выполняли в печи сопротивления в атмосфере воздуха в алундовых тиглях. Электроды изготовлены из платины ∅ 1 мм. Для исследований применяли следующие материалы: B_2O_3 — Ч; La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3 — все ХЧ.

Все оксиды РЗЭ подвергали механоактивации. Метод МА заключается в воздействии на частицы порошка ударной сжимающей нагрузки. Длительность воздействия определяется скоростью вращения мельницы [7]. Механоактивацию проводили на установке АГО-2С в течение 1 и 3 мин. Перемешивали компоненты с оксидом бора 5 мин в центробежной мельнице «Fritsch».

Для термического исследования оксидов РЗЭ использовали прибор совмещенной термогравиметрии (ТГ) и термического анализа (ДТА) «NETZSCH STA 449C Jupiter», сопряженный с помощью обогреваемого до температуры 523 K капилляра с квадрупольным масс-спектрометром «QMC 403 C Alolos». Опыты выполняли при нагреве до $T = 1173$ K со скоростью 20 град/мин в потоке воздуха (50 мл/мин) с применением предварительно прокаленных тиглей из Al_2O_3. Исследование проведено в ЦКП «Урал-М» (г. Екатеринбург).

В связи с малой растворимостью оксидов РЗЭ в расплавленном оксиде бора изучали влияние добавок оксидов РЗЭ на удельную электропроводность при концентрациях РЗЭ 0,5 и 1 мас.%. После расплавления смеси и высокотемпературной выдержки величину æ измеряли при снижении температуры боратного расплава при контроле температуры Pt—PtRh-термопарой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что электропроводность расплавленного оксида бора при температурах $T = 1400 \div 1650$ K составляет $(1{,}23 \div 3{,}22) \cdot 10^{-6}$ См/м. Эти результаты несколько отличаются от данных других авторов [6], что объясняется в основном наличием в B_2O_3 неконтролируемой концентрации гидроксильных групп. Термическое исследование образцов M_2O_3 (M — Gd, Ho), подвергнутых механоактивации, и образцов без МА показало (рис. 1), что десорбция молекул воды происходит при нагревании до 553 K, а разложение гидроксидов РЗЭ — в области $T = 693 \div 843$ K. Близкие результаты получены ранее в работе [8].

Плавление B_2O_3 имеет место при $T > 843$ K, и, следовательно, гидроксильная группа OH вносится в расплавленные смеси B_2O_3—M_2O_3 в основном с гидратированным B_2O_3. Концентрация гидроксильных групп в расплавах B_2O_3—M_2O_3 будет зависеть от степени измельчения B_2O_3 и времени его нахождения на воздухе. Необходимо отметить, что при нагреве до 1500 K часть гидроксильных групп уходит из расплава, но значительная их часть остается. Дегидратация расплавленного B_2O_3 частично может быть выполнена только длительным многочасовым вакуумированием.

Измеренная температурная зависимость удельной электропроводности расплава оксида бора в координатах $\ln æ — T^{-1}$ нелинейна, что является свидетельством структурных перестроек при изменении температуры [9]. С ростом температуры из-за распада бороксольных колец (3В-группа) концентрация треугольников $[BO_3]$ увеличивается, и в существенной степени повышается концентрация четырехкоординированных группировок $[BO_3OH]$ за счет уменьшения концентраций группировок BO_2OH и распада $B_3O_3O_{3/2}OH$. Все вышеприведенные группировки входят в состав кластерных зон, создавая неоднородности определенного размера. С ростом

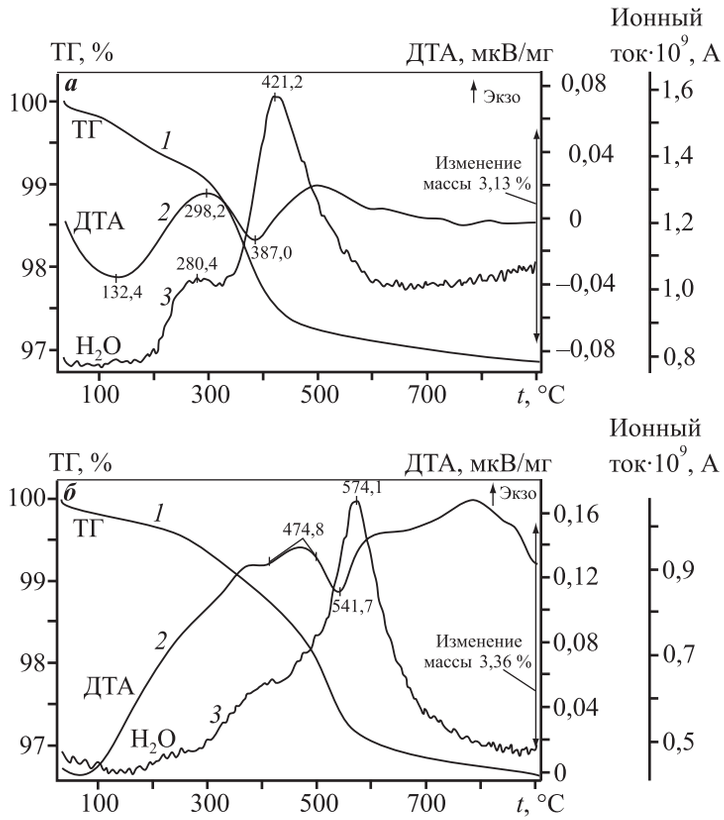

Рис. 1. Изменение массы (***1***) – ТГ, теплового потока (***2***) – ДТА и содержания влаги (***3***) при нагреве Gd_2O_3 без механоактивации (***а***) и подвергнутого механоактивации в установке АГО-2С (***б***)

а – навеска 61,15 мг, ***б*** – 63,85 мг

температуры размеры этих зон меняются. На это указывают исследования структуры стеклообразного и расплавленного B_2O_3 методом малоуглового рентгеновского рассеяния [10]. По-видимому, основную роль в явлениях электропереноса играют гидроксильные группы, которые входят в состав всех видов борокислородных групп. Отметим, что растворенная вода в B_2O_3 распределяется статистически беспорядочно и не влияет на структурную неоднородность [11]. Во всяком случае, борокислородно-оксигидрильная сетка B_2O_3 становится менее связной, что облегчает перенос ионов в расплаве. Стоит отметить, что энергия диссоциации циклических 3В-групп с Н-связями значительно меньше, чем продуктов их распада. Поэтому энергия активации электропроводности при низких температурах меньше (60,9 кДж/моль), чем при высоких (73,6 кДж/моль).

Удельная электропроводность расплавленных смесей B_2O_3—M_2O_3 (M = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) в температурном интервале 1400—1650 K представлена в табл. 1, 2 для концентраций M_2O_3 0,5 и 1 мас.% без механоактивации оксидов и подвергнутых механоактивации в течение 1 и 3 мин. Можно видеть, что удельная электропроводность всех смесей ниже, чем расплавленного B_2O_3.

При понижении температуры расплавов удельная электрическая проводимость снижается. Так как данная установка не позволяет измерять большие сопротивления расплава, то величины æ приведены только для температур, которые на 373—523 K выше, чем температура затвердевания расплавов. При температурах, близких к 1400 K, электропроводность изученных расплавов составляет $(0{,}65 \div 1{,}61) \cdot 10^{-6}$ См/м. Как видно из табл. 1 и 2, расплавы, компоненты которых были подвергнуты механоактивации, по отношению к образцам без МА имеют как меньшие, так и бóльшие значения æ. Наблюдаемые изменения электропроводности связаны с соответствующими изменениями межэлектронных взаимодействий в ионах РЗЭ, датчиком которых служит ион водорода — основной участник транспортного процесса. Механизм протонного транспорта для боратных стекол был предложен ранее в [12, 13].

В нашем случае молекулярная вода вносится в расплавы в основном с борным ангидридом. Оксиды иттриевой подгруппы слабо адсорбируют воду. Присутствие гидроксила в них не было найдено [7, 14]. Механоактивация приводит к взаимодействию адсорбированной воды с оксидами M_2O_3 и образованию гидроксидов. Известно [15], что термическая устойчивость гидроксидов РЗЭ в ряду La→Lu падает. Поэтому доля оксигидрильных групп, вносимых в расплавленный B_2O_3 оксидами M_2O_3, будет снижаться.

Необходимо отметить, что бóльшая продолжительность механоактивации повышает дисперсность частиц M_2O_3, что приводит к увеличению взаимодействия поверхностной воды с оксидами M_2O_3. При нагревании десорбция воды в таких системах происходит при более высоких температурах и за более короткий температурный интервал. Вода уходит в атмосферу из зоны взаимодействия, и поэтому доля оксигидрильных групп в расплавленной смеси B_2O_3—M_2O_3 будет меньше по отношению к тем же растворам, но не подвергнутых МА.

Таблица 1

Удельная электропроводность расплавов B_2O_3–0,5 мас.%M_2O_3 (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) в интервале T = 1400÷1650 K

M_2O_3	$\tau_{МА}$, мин	æ·10^6, См/м, при T, K					
		1400	1450	1500	1550	1600	1650
La_2O_3	–	0,85	1,07	1,34	1,61	2,07	2,50
	1	–	0,71	0,91	1,19	1,53	2,04
	3	0,86	1,08	1,36	1,80	2,33	2,96
Ce_2O_3	–	–	–	0,65	0,76	0,94	1,34
	1	–	0,65	0,79	1,00	1,30	1,67
	3	–	–	0,63	0,78	0,94	1,25
Nd_2O_3	–	0,67	0,84	1,05	1,30	1,62	2,16
	1	–	0,66	0,81	0,98	1,28	1,60
	3	–	–	0,72	0,89	1,20	1,67
Sm_2O_3	–	0,65	0,82	1,00	1,24	1,65	1,92
	1	0,70	0,87	1,08	1,30	1,64	2,27
	3	–	0,76	0,95	1,15	1,47	2,00
Eu_2O_3	–	0,67	0,84	0,97	1,26	1,59	2,09
	1	–	–	0,66	0,78	1,00	1,34
	3	–	–	0,70	0,86	1,07	1,46
Gd_2O_3	–	–	0,75	0,93	1,17	1,48	1,79
	1	0,85	1,07	1,34	1,61	2,14	2,72
	3	0,87	1,05	1,29	1,68	2,11	2,76
Tb_2O_3	–	0,69	0,89	1,11	1,42	1,76	2,19
	1	–	0,65	0,85	1,06	1,19	1,52
	3	–	–	0,70	0,88	1,15	1,60
Dy_2O_3	–	–	0,80	0,94	1,15	1,43	1,93
	1	0,74	0,92	1,17	1,41	1,85	2,42
	3	0,74	0,91	1,12	1,35	1,76	2,19
Ho_2O_3	–	0,94	1,16	1,44	1,73	2,02	2,29
	1	1,16	1,55	1,89	2,38	4,24	5,36
	3	1,61	2,03	2,40	3,11	3,65	4,00
Er_2O_3	–	0,69	0,87	1,09	1,37	1,64	2,03
	1	0,65	0,80	0,98	1,20	1,65	2,26
	3	–	0,65	0,76	0,93	1,18	1,64
Yb_2O_3	–	0,65	0,77	0,99	1,26	1,62	2,08
	1	–	0,70	0,91	1,20	1,56	2,32
	3	–	0,71	0,89	1,07	1,32	1,63
Lu_2O_3	–	0,89	1,14	1,41	1,73	2,02	2,37
	1	–	–	0,69	0,82	1,08	1,50
	3	–	–	0,66	0,80	0,99	1,34

Таблица 2

Удельная электропроводность расплавов B_2O_3–1 мас.%M_2O_3 (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) в интервале T = 1400÷1650 K

M_2O_3	$\tau_{МА}$, мин	æ·10^6, См/м, при T, K					
		1400	1450	1500	1550	1600	1650
La_2O_3	–	–	0,88	1,12	1,35	1,79	2,23
	1	–	0,72	0,92	1,18	1,56	2,01
	3	–	0,62	0,77	0,96	1,18	1,75
Ce_2O_3	–	–	–	0,72	0,89	1,13	1,66
	1	0,64	0,77	0,97	1,20	1,50	1,97
	3	–	–	0,67	0,83	1,03	1,38
Nd_2O_3	–	1,00	1,27	1,60	1,96	2,56	3,64
	1	–	–	0,65	0,81	0,99	1,31
	3	–	0,65	0,82	1,02	1,28	1,76
Sm_2O_3	–	–	0,69	0,89	1,09	1,39	1,78
	1	0,75	0,95	1,21	1,47	1,85	2,50
	3	0,76	0,93	1,10	1,32	1,57	2,06
Eu_2O_3	–	0,74	0,85	1,09	1,37	1,71	2,19
	1	–	–	–	0,71	0,91	1,30
	3	–	–	–	0,56	0,71	0,92
Gd_2O_3	–	0,82	0,98	1,21	1,41	1,81	2,08
	1	0,78	0,98	1,20	1,44	1,76	2,23
	3	–	0,86	1,04	1,29	1,61	2,10
Tb_2O_3	–	1,19	1,52	1,87	2,20	2,74	3,49
	1	–	–	0,67	0,84	1,09	1,50
	3	–	–	0,69	0,90	1,13	1,27
Dy_2O_3	–	0,73	0,85	1,04	1,27	1,56	1,86
	1	0,75	0,92	1,12	1,37	1,71	2,28
	3	–	0,73	0,87	1,08	1,35	1,88
Ho_2O_3	–	0,94	1,18	1,43	1,89	2,20	2,59
	1	1,18	1,53	1,93	2,40	2,86	3,46
	3	0,75	0,94	1,22	1,46	1,85	2,49
Er_2O_3	–	0,64	0,77	0,93	1,13	1,44	1,60
	1	0,63	0,75	0,93	1,15	1,46	2,06
	3	–	–	–	0,84	1,04	1,32
Yb_2O_3	–	–	–	0,75	0,91	1,09	1,39
	1	0,67	0,81	1,01	1,22	1,59	2,00
	3	0,71	0,90	1,16	1,35	1,78	2,30
Lu_2O_3	–	0,80	1,02	1,27	1,56	1,89	2,29
	1	–	–	0,69	0,87	1,12	1,53
	3	–	–	0,66	0,79	0,99	1,44

На значения энергии активации электропроводности ($E_æ$) в изученных расплавах влияют несколько механизмов взаимодействия. С одной стороны, это лантаноидное сжатие, которое обуславливает рост ионных потенциалов трехвалентных ионов лантаноидов и образование более прочных их связей с гидроксильными группами в ряду от La до Lu. С другой стороны, электростатическое взаимодействие электронов в незамкнутых 4*f*-оболочках должно приводить к тетрадному эффекту, на который указывает зигзагообразная зависимость æ при увеличении атомного номера лантаноида. Из рис. 2 видно, что области с минимумами значений æ приходятся на ионы Nd (III), Eu (III), Tb (III) и Er (III)

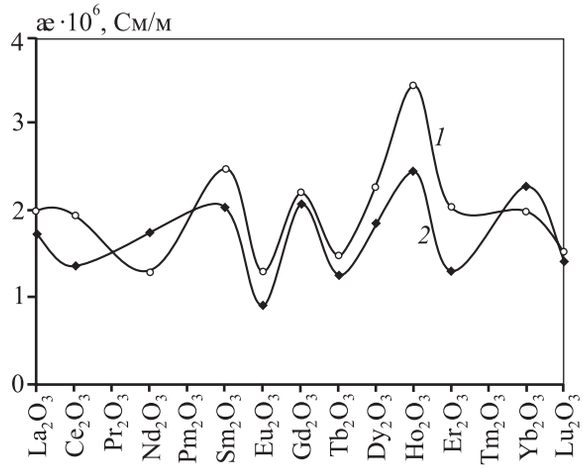

Рис. 2. Электропроводность расплавов B_2O_3–1 мас.%M_2O_3 при T = 1650 К

Механоактивация M_2O_3 – в течение 1 мин (***1***) и 3 мин (***2***)

с наибольшей энергией стабилизации. Тетрадный эффект связан с соответствующим изменением энергий электронных термов в ряду лантаноидов, в кулоновском поле которых происходит скачкообразное перемещение ионов водорода. Хорошо известно [16], что в энергию основного уровня Ln (III) вносят свой вклад энергия спинового спаривания k_1E^1, которая симметрична относительно q = 7 (q — число электронов), и энергия связывания орбитальных моментов f-электронов — k_3E^3. Здесь E^1 и E^3 — параметры Рака, определяющие значения межэлектронного взаимодействия в состояниях электронных термов. Коэффициент k_3 обладает симметрией относительно $^1/_4$ и $^3/_4$ f-оболочки. Член k_3E^3 обуславливает устойчивость f-оболочек, заполненных на $^1/_4$ и $^3/_4$, а k_1E^1 определяет повышенную устойчивость наполовину заполненной оболочки.

Отметим, что с увеличением времени механоактивации оксиды РЗЭ образуют кластерную зону с более высокой химической и структурной однородностью, что снижает количество «дефектов» в сетках расплавов B_2O_3—M_2O_3 и усиливает их диссипативные свойства. В нашем случае в сетке расплавов B_2O_3—M_2O_3 могут быть типы Н-связей, показанные на рис. 3.

С повышением температуры удельная электрическая проводимость всех расплавов растет, так как увеличивается концентрация четырехкоординированных группировок бора, содержащих гидроксильные группы. Возрастание энергии активации электропроводности с температурой вызвано уменьшением доли полиборатных групп (Т и 3В) и повышением доли связанных треугольников [BO_3], тетраэдров [BO_4OH], концевых групп O=B=O$^-$, с которыми взаимодействуют оксигидрильные группы. Отметим, что наиболее подвижные протоны в расплавленном B_2O_3 входят в состав ОН-групп, образующих наиболее сильную Н-связь. Эти группы в ИК-спектрах имеют полосы испускания на ν = 2980 и 2740 см$^{-1}$, тогда как малоподвижные протоны имеют наименьшую Н-связь. В ИК-спектрах испускания группы ОН, связанные с этими протонами, имеют полосы на ν = 3430 и 3125 см$^{-1}$ [4]. Схемы механизмов протонной проводимости в расплавленных системах B_2O_3—M_2O_3 приведены на рис. 3.

Протоны — основные носители тока. Перенос протона осуществляется в результате активационного скачка под действием градиентов электрического поля. Энергии активации процессов *1—3* (см. рис. 3) различаются. В эксперименте измерены усредненные значения электропроводности и по ним рассчитаны энергии активации протонного переноса (табл. 3).

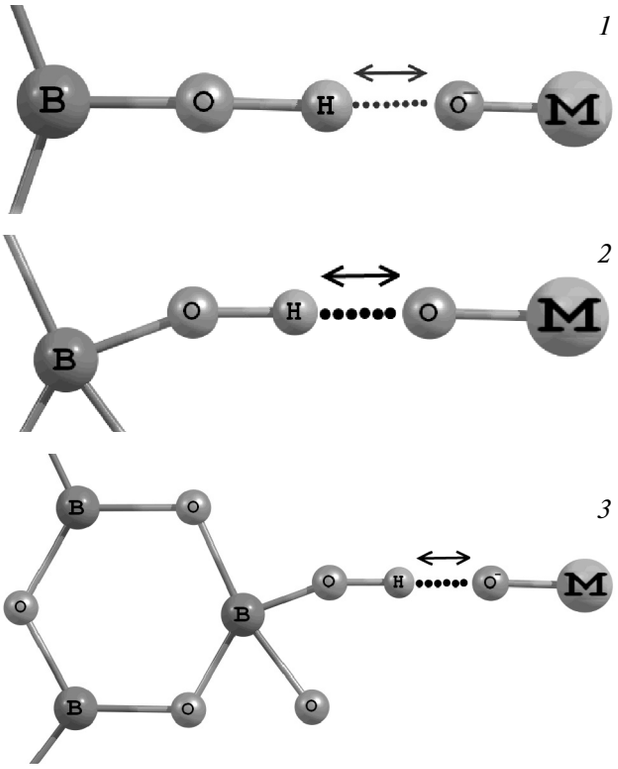

Рис. 3. Схемы типов Н-связей в сетке расплавов B_2O_3–M_2O_3

М – шестикоординированный ион РЗЭ

O$^-$ – немостиковый кислород

Возможные пути активационных скачков протонов показаны стрелкой

Таблица 3
Энергия активации электропроводности ($E_æ$) расплавов B_2O_3–M_2O_3

Система	M_2O_3, мас.%	$E_æ$, кДж/моль, при $\tau_{МА}$, мин		
		0	1	3
B_2O_3–La_2O_3	0,5	92,6/78,9	119,0/86,6	106,8/73,0
	1,0	116,0/83,1	113,8/85,6	188,0/83,1
B_2O_3–Ce_2O_3	0,5	164,7/83,1	105,0/78,2	166,0/91,0
	1,0	180,0/97,7	167,0/81,0	135,0/90,5
B_2O_3–Nd_2O_3	0,5	132,2/81,3	103,0/74,0	134,5/80,0
	1,0	136,5/80,0	136,6/94,4	185,0/93,5
B_2O_3–Sm_2O_3	0,5	83,0	155,0/76,8	152,0/84,7
	1,0	103,0/83,0	132,0/86,6	129,0/79,5
B_2O_3 – Eu_2O_3	0,5	107,0/83,1	166,0/96,0	140,0/87,0
	1,0	96,7/56,0	124,0	103,0
B_2O_3–Gd_2O_3	0,5	89,5	120,7/70,0	103,0/65,3
	1,0	74,2	92,0/74,2	102,8/74,2
B_2O_3–Tb_2O_3	0,5	95,3/77,03	166,0/96,0	154,7/126,6
	1,0	100,4/71,0	124,0	70,5/109,4
B_2O_3–Dy_2O_3	0,5	90,6/64,2	115,0/55,0	108,0/74,3
	1,0	75,0	116,0/74,3	157,2/81,3
B_2O_3–Ho_2O_3	0,5	71,4	125,0/81,2	123,4/83,0
	1,0	119,3/75,1	140,8/79,4	126,6/86,5
B_2O_3–Er_2O_3	0,5	83,1	127,6/81,6	147,0/84,9
	1,0	100,0/71,0	148,0/79,0	111,7/75,5
B_2O_3–Yb_2O_3	0,5	95,0	136,0/99,7	94,4
	1,0	102,0	105,0/72,0	111,0/83,1
B_2O_3–Lu_2O_3	0,5	74,3	138,5/79,2	146,6/85,0
	1,0	79,2	155,0/69,5	150,0/76,3

Примечание. Числитель – значение $E_æ$ в высокотемпературной области, знаменатель – в низкотемпературной области.

Возрастание электропроводности с температурой обусловлено повышением концентрации четырехкоординированных группировок BO_3OH во всех боратных расплавах. Тогда как уменьшение величины æ с ростом концентрации M_2O_3 в расплавах B_2O_3—M_2O_3 вызвано снижением доли гидроксильных групп в исходных расплавах (см. табл. 1 и 2). Регистрируемая зигзагообразная зависимость электропроводности в ряду расплавов La_2O_3—B_2O_3 → Lu_2O_3—B_2O_3 связана с тетрадным эффектом. Значение электропроводности коррелирует с энергией стабилизации основных термов ионов Ln (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мостом переменного тока измерена удельная электропроводность расплавов B_2O_3 — оксиды РЗЭ. Установлено, что оксиды РЗЭ в количестве 0,5 и 1 мас.% снижают уровень æ оксида бора. После механоактивации оксидов РЗЭ в течение 1 и 3 мин для всех изученных расплавов установлены высоко- и низкотемпературные участки с различной величиной $E_æ$, что свидетельствует о структурных перестройках при изменении температуры.

Наблюдаемые изменения æ связаны с механизмами протонного транспорта в боратных расплавах. Определенная экспериментально удельная электропроводность в ряду изученных боратных расплавов при увеличении атомного номера лантаноида подчиняется внутрирядной периодичности (тетрадный эффект).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №10-03-0082 и программы Президиума РАН № 12-П-3-1021.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Krogh-Moe J.* // J. Non.-Cryst. Solids. 1969. Vol. 1. P. 269.
2. *Walrafen G.E., Samanta S.R., Krishnau P.N.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № l. P. 113.
3. *Хохряков А.А., Яковлев О.Б., Кожевников Г.Н.* // Расплавы. 2001. № 5. С. 60.
4. *Хохряков А.А., Михалева М.В.* // Физическая химия и технология в металлургии: Сб. ст. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2005. С. 168.
5. *Аввакумов Е.Г.* // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 305.
6. *Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г.* и др. // Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. С. 511.
7. *Ломаева С.Ф.* // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 3. С. 9.
8. *Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Корзун И.В.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 1. С. 58.
9. *Хохряков А.А., Истомин С.А., Рябов В.В.* и др. // Расплавы. 2011. № 5. С. 8.
10. *Голубков В.*В. // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18, № 2. С. 14.
11. *Голубков В.В.* // Там же. 1996. Т. 2, № 3. С. 238.
12. *Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Пронкин А.А.* // Там же. 1999. Т. 25, № 5. С. 593.

13. *Нараев В.Н.* // Там же. 2004. Т. 30, № 5. С. 499.
14. *Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д.* // Сб. науч. тр. XI Росс. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. Т. 3. С. 196.
15. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1981.
16. *Ионова Р.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантаноидов и актиноидов. М.: Наука, 1990.

УДК 621.778.073

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРУБОВОЛОЧИЛЬНОГО ИНСТРУМЕНТА ПРИ ВОЛОЧЕНИИ МНОГОГРАННЫХ ТРУБ ИЗ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА НЕПОДВИЖНОЙ ОПРАВКЕ

© 2013 г. В.А.Спиридонов, Е.А. Митюшов

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Представлен способ математического моделирования трубоволочильного инструмента для волочения многогранных труб из цветных металлов и сплавов с использованием векторно-матричного аппарата, который может быть применен для аналитического описания объемного очага деформации. Рассмотрены волоки с различной геометрией обжимной зоны. В результате моделирования очага деформации, возникающего в процессе получения профильных многогранных труб методом оправочного волочения с использованием всех видов рассмотренных волок, установлено, что наилучший результат с наименьшими радиусами скругления достигается у волок с пирамидальным входом в обжимную зону.

Ключевые слова: трубоволочильный инструмент, многогранные трубы, моделирование поверхности.

A method of mathematical simulation of tube-drawing tool for draw of many-sided tubes made of non-ferrous metals and alloys with the use of the vector-matrix tools, which can be applied for analytical description of the volume deformation region, is given. Reducing dies with various geometry of the squeezing zone are considered. As a result of the simulation of the deformation region arising in the course of producing section-shaped many-sided tubes by the mandrel drawing method with the use of all types of considered reducing dies, it is found that the best result with the least spherical radiuses is reached with reducing dies with the pyramidal input into the squeezing zone.

Key words: tube-drawing tool, many-sided tubes, surface simulation.

В настоящее время на заводах цветной металлургии производство профильных труб из цветных металлов может быть осуществлено как безоправочным волочением, так и волочением на оправке. Однако до сих пор в литературе практически нет обобщенных методик расчета основных технологических параметров процесса профилирования труб, в том числе волочением. Для каждого конкретного профиля экспериментально выбирают калибровку технологического инструмента и размеры исходной заготовки. При волочении многогранных труб возникает объемный очаг деформации, который достаточно сложно описать традиционными аналитическими математическими моделями [1, 2].

Цель работы — математическое моделирование трубоволочильного инструмента для волочения многогранных труб из цветных металлов и сплавов с использованием векторно-матричного аппарата.

Спиридонов В.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургических и роторных машин УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-44-19. E-mail: va_spir@mail.ru.

Митюшов Е.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры теоретической механики УрФУ. Тел.: (343) 375-47-55. E-mail: mityushov-e@mail.ru.