

Г. С. ЖДАНОВ, Н. Н. ЖУРАВЛЕВ и Л. С. ЗЕВИН

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ УСТАНОВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В КАРБИДЕ БОРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 10 VII 1953)

При фазовом анализе ряда технических и экспериментальных образцов карбида бора на некоторых рентгенограммах, полученных в порошковых камерах с диаметром кассеты ~ 57 мм, был отмечен сдвиг линий, отраженных под большими углами. Рентгенограммы, снятые в прецизионной камере РКУ с диаметром кассеты 114 мм, подтвердили эти наблюдения. Величина сдвига задних линий составляла несколько миллиметров. Изменения величин периодов элементарных ячеек образцов карбида бора, в различной степени насыщенных бором, показаны в табл. 1. Минимальные размеры периодов наблюдаются у образцов при малом содержании бора.

Таблица 1

№№ обр.	$\pm 0,005 \text{ \AA}$	$\pm 0,01 \text{ \AA}$
1	5,60 ₈	12,11
2	5,61 ₈	12,16

Литературные данные о химической формуле карбида бора были разноречивы. В одной из ранних работ (1) на основе химических анализов была предложена формула B_6C , аналогичная формуле боридов щелочно и редко-земельных металлов. Несколько позже была указана формула B_4C (2). Значительные трудности в установлении химической формулы карбида бора чисто химическими методами вытекают из трудности определения количества связанного и свободного углерода. Углерод, в виде графита, часто встречается как примесь. Как показал Н. Г. Севастьянов (3), на рентгенограммах некоторых образцов карбида бора (в частности, на рентгенограмме, предлагавшейся в качестве эталона) наиболее яркой линией была линия графита. Переменность химического состава кристаллов карбида бора, устанавливаемая настоящей работой, показывает происхождение дополнительных трудностей, стоявших на пути определения химической формулы карбида бора. Существенное значение для решения этого вопроса имеют рентгеноструктурные исследования.

Полная расшифровка структуры кристаллов карбида бора показала (4), что в элементарной ячейке содержится 15 атомов, распределяющихся по комплексам пространственной группы $D_{3d}^5 - R3m$ следующим образом: $6h_1 + 6h_2 + 2c + 1b$. Положение атомов в структуре карбида бора показано на рис. 1. Комплексы $6h_1$ и $6h_2$ заняты атомами бора B_I и B_{II} . Комплекс $2c$ занят атомами углерода C_{II} . Межатомные расстояния $B_I - B_I$ 1,78; $B_{II} - B_{II}$ 1,80 и $B_I - B_{II}$ 1,74--1,77, а также $B_I - C_{II}$ 1,63 \AA подтверждают это распределение атомов. Для межатомного расстояния $1b - 2c$ были указаны значения: 1,39 \AA (6) и 1,34 \AA (7)*. Это расстояние короче всех остальных межатомных расстояний в структуре карбида бора и позволяет занять положения комплекса $1b$ атомами угле-

* В работе (5) это расстояние экспериментально не определялось. Значение параметра атомов углерода ($Z_3 = 0,38$), связанного с этим расстоянием, было приближенно оценено из величин атомных радиусов.

рода, с образованием атомами углерода в структуре карбида характерных трехатомных линейных групп C_3 , подобных линейным группам в молекуле аллена $H_2C=C=CH_2$. Направленность связей среднего атома углерода определяется *sp*-конфигурацией и должна быть линейной, что со-

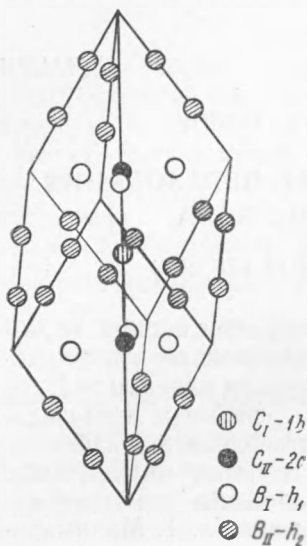


Рис. 1

гласуется с опытными данным по структуре карбида бора. Таким образом, определение атомной структуры карбида бора привело (⁴, ⁵) к химической формуле $B_{12}C_3 = B_4C$. В свете результатов настоящей работы эту формулу следует рассматривать как предельную. Рассмотрим возможности образования твердых растворов в кристаллическом карбиде бора. Карбид бора относится к числу соединений с ковалентными связями. Для веществ с ковалентными связями мы считаем возможным образование твердых растворов типа замещения при необходимом условии сохранения направленности связей. Установленное рентгенографически изменение размеров элементарной ячейки карбида бора следует объяснить образованием твердых растворов типа замещения, а не внедрения. Наиболее вероятное истолкование опытных результатов заключается в замещении части атомов углерода в положении *1b* атомами бора. Атомы бора, обладающие *sp*-электронами, могут образовать линейную валентную конфигурацию, подобно атомам углерода. Увеличение содержания бора в твердом растворе должно сопровождаться увеличением размеров периодов элементарной ячейки. Это заключение соответствует опыту. Наименьшее значение периодов должно наблюдаться у образцов карбида бора с наименьшим содержанием бора в растворе при составе B_4C . Предельная формула твердого раствора с наибольшим содержанием бора отвечает составу $B_{6,5}C$, однако образование твердых растворов во всем этом (структурно-геометрически возможном) интервале может и не осуществляться. Ширина области растворимости должна быть исследована отдельно.

На возможность попадания атомов бора или кислорода и положение *1b* указывал Б. Ф. Ормонт (⁸). Это предположение в части атомов кислорода следует исключить, ввиду образования атомами кислорода за счет *p*²-электронов угольковых, а не линейных конфигураций. Абразивная способность образцов карбида бора зависит от химического состава (⁹). Растворимость компонентов в карбиде бора должна приводить к зависимости его свойств от состава.

Московский механический институт
Министерства культуры СССР

Поступило
27 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Podszus, Zs. anorg. Chem., **211**, 41 (1933). ² E. E. Ridgeway, Trans. Am. Electrochem. Soc., **66**, 117 (1935). ³ Н. Г. Севастьянов, Зав. лаб., **8**, 1317 (1939). ⁴ Г. С. Жданов, Н. Г. Севастьянов, ДАН, **32**, 432 (1941). ⁵ Г. С. Жданов, Н. Г. Севастьянов, ЖФХ, **17**, 326 (1943). ⁶ L. Hoard, G. Clark, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2115 (1943). ⁷ Н. В. Белов, В. П. Бутузov, ДАН, **57**, 819 (1947). ⁸ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, стр. 690, М.—Л., 1950. ⁹ Сборн. Безалмазная правка шлифовальных кругов, стр. 46, 1951.