

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.226:536.421

УПОРЯДОЧЕНИЕ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ БОРА

© 2013 г. В. И. Пономарев, И. Д. Ковалев, С. В. Коновалихин, В. И. Вершинников

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка
E-mail: i2212@yandex.ru*

Поступила в редакцию 27.02.2012 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен карбид бора во всем диапазоне составов согласно фазовой диаграмме. На основе рентгеновских исследований образцы охарактеризованы метрикой элементарной ячейки и полушириной отражений во всем диапазоне изменений концентрации углерода. В литературных данных обнаружен существенный разброс параметров ячейки карбида бора при одинаковом содержании углерода, что противоречит структурным представлениям для ковалентных соединений; для образцов, полученных методом СВС, значительного разброса в параметрах ячейки не обнаружено. Анализ структуры позволяет связать разброс параметров в литературных данных с уникальным процессом упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора.

DOI: 10.7868/S0023476113030181

ВВЕДЕНИЕ

Исследование карбида бора продолжается более 100 лет. Интерес к этому материалу обусловлен рядом полезных физико-химических свойств. Он имеет относительно низкую плотность, является третьим по твердости веществом (после алмаза и кубического нитрида бора), обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, является полупроводником.

Карбид бора широко используется в промышленности, главным образом в качестве абразивного и режущего материала, в атомной энергетике в качестве материала стержней реакторов, так как содержит атомы бора, у которых велико сечение захвата нейтронов. Также карбид бора применяется в качестве термо- и электроизоляционного материала и материала для микроэлектроники.

Карбид бора относится к фазам переменного состава с наиболее известным химическим составом, близким к B_4C . Кристаллическая структура карбида бора описывается двумя структурными единицами: икосаэдром, состоящим из 12 атомов, и линейной группой, состоящей из трех атомов. Порядок и место замещения атомов бора на атомы углерода в этих единицах при образовании карбида бора до сих пор остаются предметом дискуссии. Второй проблемой является выявленный при сопоставлении литературных данных достаточно широкий диапазон изменений метрики ячейки при одном и том же химическом составе, а также выяснение характера зависимости метрики ячейки при изменении содержания углерода в карбиде бора. Третья задача сводится к кристаллохимической оценке пределов замещения бора углеродом: при каком минимальном содержании

углерода исходная структура α -бора (B_{12}), состоящая из икосаэдров, переходит в карбид бора и при каком максимальном содержании углерода его внедрение в структуру карбида бора прекращается.

Данные о структуре кристаллов карбида бора впервые получены методом рентгеноструктурного анализа Ждановым в 1941 г. [1] и уточнены Кларком в 1943 г. [2]. Авторы обеих работ показали, что карбид бора относится к гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}m$) и в состав его структуры входят икосаэдры B_{12} и линейные группы $C-C-C$ [1] или $C-B-C$ [2]. Позднее сопоставление данных о физико-химических свойствах карбида бора с результатами структурных и спектральных исследований позволило установить, что карбид бора является фазой переменного состава, а его свойства зависят от содержания углерода (σ). По данным [3, 4] эта величина может варьироваться от 8 до 22% (атомных).

Структура карбида бора исследовалась неоднократно различными авторами, при этом результаты измерений параметров ячейки существенно различались. На рис. 1 приведены графики зависимости параметров и объема ячейки от концентрации, полученные различными авторами [1, 2, 5–16]. Из приведенных данных следует, что однозначной зависимости между составом карбида бора и его параметрами нет. Более того, в различных работах (а также в рамках работы [5]) параметры ячейки для одного и того же состава значительно различаются. Наиболее сильно эти различия проявляются при $\sigma \approx 10-13\%$.

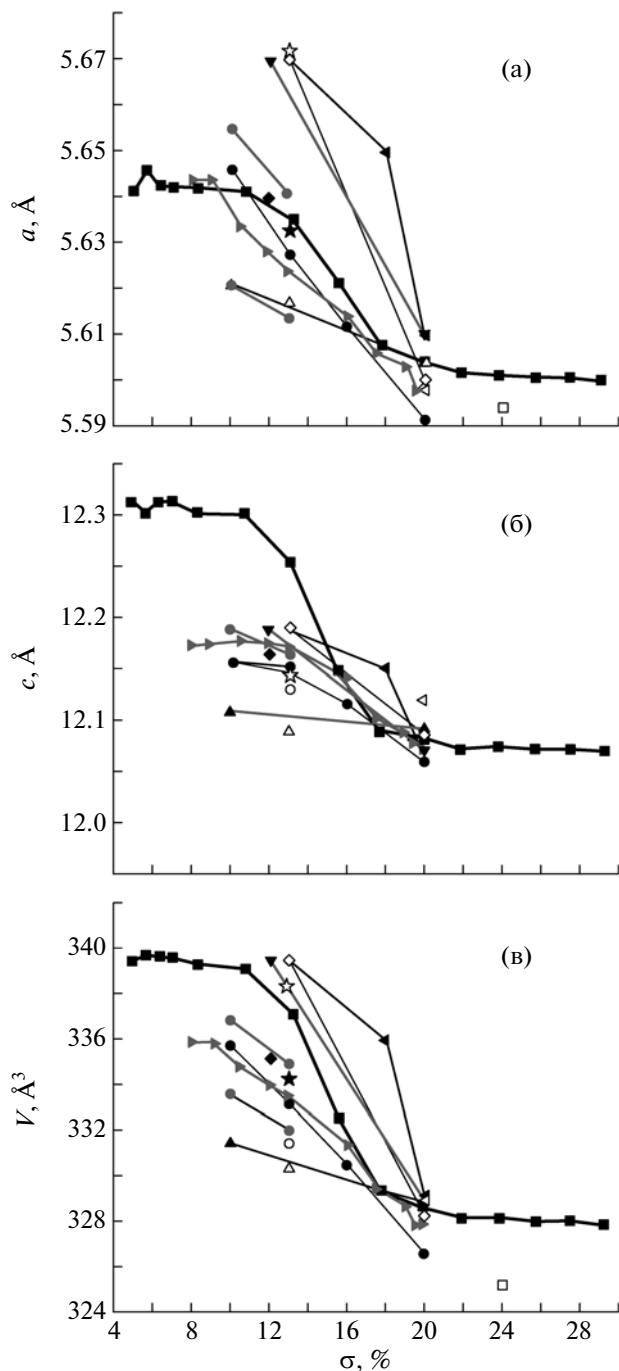


Рис. 1. Совмещение экспериментальной кривой (знаки ■, соединенные жирной линией) с данными [1] (<), [2] (*), [5] (●), [6] (☆), [7] (★), [8] (▲), [9] (►), [10] (◆), [11] (▼), [12] (◄), [13] (△), [14] (◇), [15] (○), [16] (□) по параметрам *a* (а), *c* (б) и объему *V* (в) ячейки; тонкие линии соединяют данные одной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез карбида бора проводился методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме

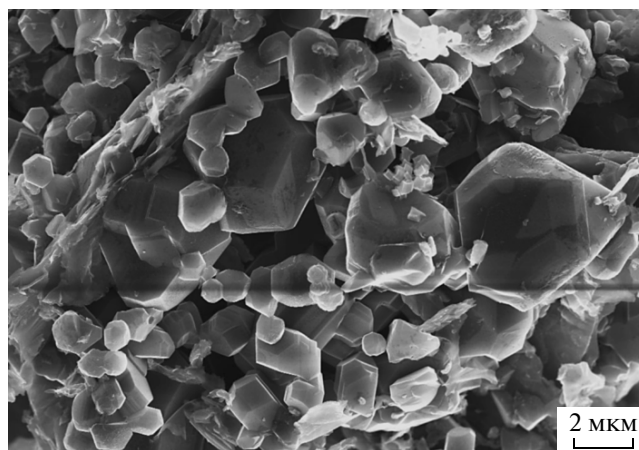


Рис. 2. Кристаллы синтезированного карбида бора.

и подробно описан в [17]. Выбор метода СВС обусловлен скоротечностью процесса и наличием относительно постоянных условий во всем объеме реагирующей смеси.

Отмытый от оксида магния порошок состоял из близких по размеру кристаллов (до 5 мкм) с хорошо выраженной гранкой (рис. 2) и переходом от преимущественно пластинчатой к изометрической форме с увеличением содержания углерода.

Контроль состава полученных образцов осуществлялся химическим анализом, результаты представлены в таблице. Ошибка определения углерода в химическом анализе не превышает 1%. Из таблицы следует, что при синтезе методом СВС углерод полностью сохраняется.

При синтезе содержание углерода в шихте закладывалось в расчете на полное его вхождение в карбид и варьировалось от 5 до 30 ат. %. Однако эксперимент показал, что при содержании углерода более 20% появляется свободный углерод.

Рентгеновские исследования проводились на порошковом дифрактометре АДП-2 на CuK_{α} -излучении (Ni-фильтр) с использованием метода

Сравнение данных химического анализа с расчетными данными

Содержание углерода по химическому анализу, ат. %	Расчетное содержание углерода в шихте, ат. %
8.72	8.3
11.81	10.8
14.03	13.2
15.93	15.5
16.04	15.5
19.16	17.7
19.87	19.8
27.26	27.5

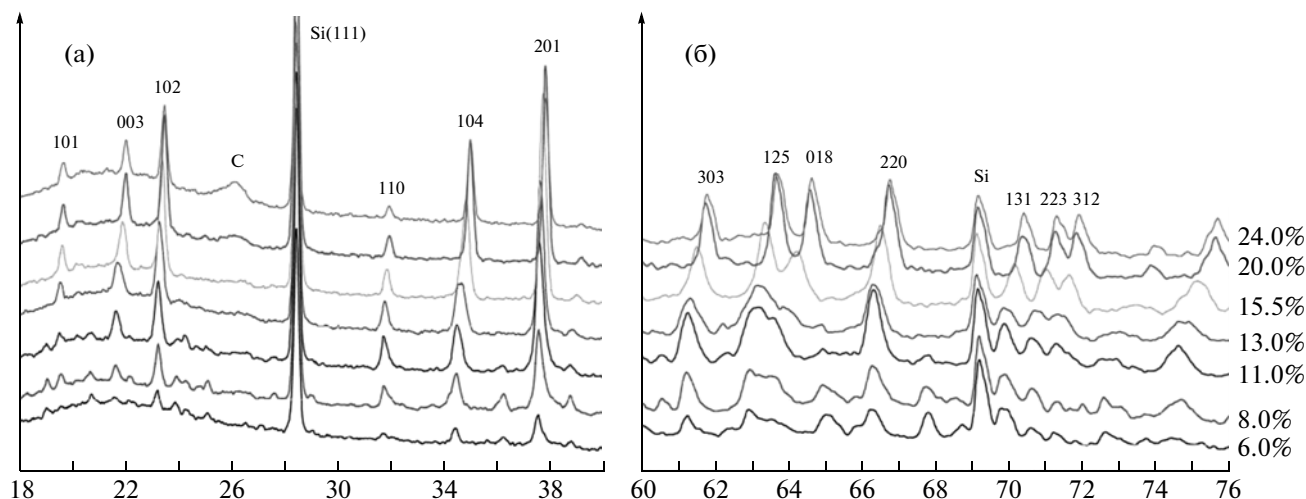


Рис. 3. Рентгенограммы карбида бора с различным содержанием углерода: а – область ближних углов, б – область средних углов.

внутреннего эталона (10% кремния). Полученные рентгенограммы характеризовались практически во всем диапазоне содержания углерода достаточно узкими пиками, что подтверждает равновесность продукта синтеза.

Типичный вид экспериментальных рентгенограмм карбида бора приведен на рис. 3а. Показан диапазон ближних углов ($2\theta = 18^\circ\text{--}40^\circ$), в котором находятся наиболее сильные отражения карбида бора. Широкое аморфное гало в области $18^\circ\text{--}27^\circ$ с максимумом на 22° относится к кювете из аморфного кварца, на которую тонким слоем наносился порошок для рентгенофазового анализа.

Периоды элементарной ячейки карбида бора рассчитывались с учетом поправки на угловое положение линий кремния. Ошибка при определении параметров ячейки составляла $0.001\text{--}0.002 \text{ \AA}$ для параметра a и $0.002\text{--}0.005 \text{ \AA}$ для параметра c .

Методом СВС проведен синтез 15 составов и получена четкая монотонная зависимость (рис. 1, рис. 4). Для доказательства надежности данных был выполнен повторный синтез для 14 составов в тех же условиях СВС. Результаты показали хорошую воспроизводимость, совпадение параметров ячейки с результатами первого синтеза находится в пределах ошибки эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При общем подобии рентгенограмм (рис. 3а), отражающем принадлежность полученных образцов к одному структурному типу, наблюдаются систематические различия, связанные с изменением состава карбида бора. На рентгенограммах образцов с низким содержанием углерода регистрируются пики примесных фаз – чистого бора и полиборидов магния. Очевиден сдвиг углового

положения пиков карбида бора с увеличением концентрации углерода при неизменном положении линии кремния. Параметры ячейки при 22% меняются очень незначительно, следовательно, верхний предел содержания углерода в карбиде бора по полученным данным составляет 22%. Таким образом, величина σ совпадает с содержанием углерода в карбиде бора только до 22%. Аналогично нижний экспериментальный предел содержания углерода (рис. 1, рис. 4) равен 7%.

При концентрации углерода больше 22% наблюдается появление широкого пика свободного углерода на $2\theta = 26.3^\circ$, интенсивность которого увеличивается при дальнейшем увеличении концентрации углерода. Обращает на себя внимание заметное изменение ширины пика 104 на $2\theta \approx 35^\circ$.

На рис. 3б показаны рентгенограммы образцов в диапазоне средних углов ($60^\circ\text{--}76^\circ$). В этом интервале отражения карбида бора имеют сравнительно низкую интенсивность, однако именно здесь хорошо просматривается весь процесс изменений рентгенограмм при увеличении концентрации углерода не только по угловому положению, но и интенсивности пиков.

Среди представленных на рис. 3б отражений можно выделить отражения, интенсивность которых заметно изменяется при увеличении концентрации углерода. Особенно это заметно на отражениях 125 и 018. С другой стороны, интенсивность отражения 220 изменяется весьма слабо. Из этого можно сделать вывод о том, что изменения по интенсивности более заметны для отражений, характеризующих направления вдоль оси c элементарной ячейки, что находится в полном соответствии с абсолютными изменениями значений этого параметра (рис. 4).

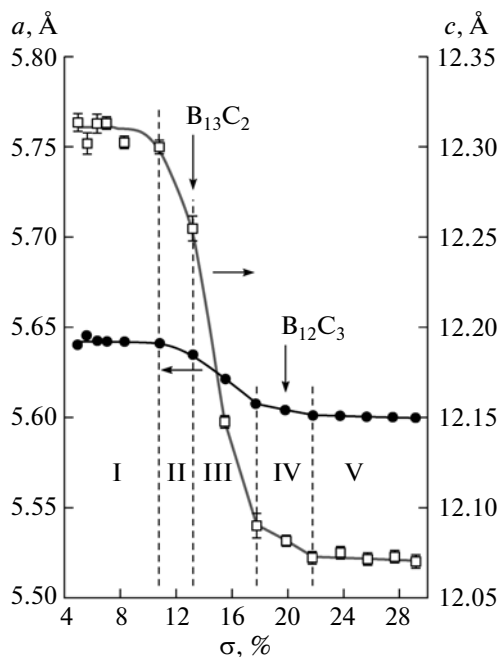


Рис. 4. Зависимость периодов элементарной ячейки карбида бора от концентрации углерода. Вертикальными стрелками показаны составы $B_{13}C_2$ и $B_{12}C_3$, римские цифры – интервалы изменения наклона кривых.

Основные результаты исследований образцов карбида бора приведены на рис. 4 и 5. Графики показывают, что у карбида бора зависимости параметров ячейки от концентрации углерода имеют нелинейный характер, с увеличением концентрации углерода все параметры уменьшаются, что отражает упрочнение связей в структуре карбида бора при увеличении содержания углерода. Изменение периодов a и c элементарной ячейки происходит по-разному: период a уменьшается на 0.045 \AA (около 1%), тогда как период c на 0.243 \AA (около 2%). Полуширина линий (рис. 5) с изменением концентрации углерода меняется, достигая максимума примерно при 13%.

Полученные экспериментальные данные позволяют выделить пять интервалов (рис. 4), в которых параметры ячейки изменяются одинаково. График на рис. 5 наряду с выделенными интервалами отражает процесс вхождения атомов углерода в структуру карбида бора при изменении концентрации углерода. Полученная зависимость полуширины отражений карбида бора от состава прямо указывает на то, что до 13.2% разупорядочение возрастает, а далее до 18% идет быстрое сужение полуширины пиков, указывающее на процесс упорядочения в структуре.

В первом интервале ($5.0 \leq \sigma \leq 10.8$) изменения параметров малозаметны и начинаются с 7%, также как увеличение полуширины отражений.

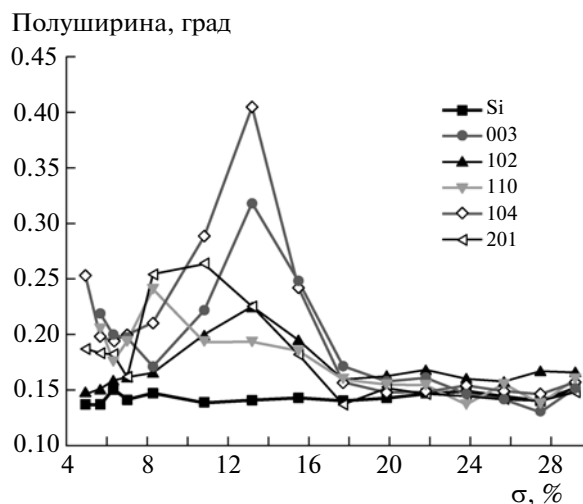


Рис. 5. Зависимость полуширины отражений карбида бора от концентрации углерода (полуширина линии кремния добавлена для сравнения).

Во втором интервале ($10.8 \leq \sigma \leq 13.2$) весь углерод из шихты входит в структуру карбида бора. Величине $\sigma = 13.2\%$ соответствует состав $B_{13}C_2$. Полуширина отражений (рис. 5) в этом интервале продолжает увеличиваться, что говорит об увеличении разупорядочения.

В третьем интервале ($13.2 \leq \sigma \leq 17.7$) происходит самое большое изменение параметров ячейки, увеличение скорости изменения периодов ячейки коррелирует с резким уменьшением полуширины линий карбида бора, что указывает на смену процесса разупорядочения процессом упорядочения в структуре карбида бора.

В четвертом интервале ($17.7 \leq \sigma \leq 22.0$) скорость уменьшения параметров падает, появляется и растет количество свободного углерода. Происходит переход к составу B_4C , процесс упорядочения практически закончился, о чем свидетельствуют одинаковые значения полуширины всех отражений карбида бора и малое изменение параметров ячейки.

В пятом интервале ($22.0 \leq \sigma \leq 30.0$) наблюдается очень слабое изменение параметров ячейки, что говорит о возможном незначительном продолжении процесса внедрения углерода в структуру карбида бора и о продолжении упорядочения.

На рис. 1 приведено совмещенное представление полученных экспериментальных данных с данными [1, 2, 5–16]. Видно, что при общей схожести картины наблюдаются существенные различия. Следует обратить внимание на изменение параметров ячейки карбида бора при постоянном химическом составе, особенно при концентрации углерода 13.2%, где изменение параметров перекрывает почти весь диапазон. Такое “бие-

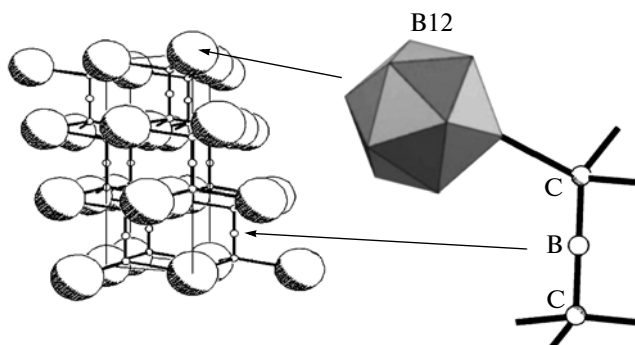


Рис. 6. Кристаллическая структура карбида бора состава $B_{13}C_2 = [B_{12}][CVC]$.

ние” параметров ячейки карбида бора, полученного в большинстве случаев методом твердофазного синтеза, необъяснимо для кристаллов с ковалентными связями, к которым относится карбид бора.

На рис. 6 приведена структура карбида бора, которую можно описать исходя из структуры α -бора, где икосаэдры B_{12} образуют слои кубической плотнейшей упаковки, чередующиеся вдоль оси c . При внедрении углерода “линейные группы” $C-B-C$ или $B-B-C$ занимают места в октаэдрических пустотах упаковки. Концевые атомы углерода линейной группы окружены по тетраэдру четырьмя атомами бора, три из которых принадлежат трем разным икосаэдрам, а четвертый — линейной группе. Таким образом, группа $C-B-C$ прочно связывает соседние слои икосаэдров. Отметим, что в структуре α -бора имеются укороченные расстояния $B-B$ между соседними икосаэдрами (1.710 Å), которые в структуре карбида бора сохраняются, уменьшаясь до 1.705 Å, и отражают вхождение углерода в икосаэдр.

В гексагональной структуре имеются четыре независимые позиции для атомов бора и углерода [5, 16], из которых только центральная позиция в линейной группе не может быть занята атомами углерода кристаллохимически, в остальных трех позициях атомы углерода могут присутствовать, занимая любое из 12 мест в икосаэдре и из двух мест в линейной группе. В этом случае структурная формула карбида бора может быть записана в виде $[B_{12-x}C_x][B_{3-y}C_y]$, где $x \leq 3$, $y \leq 2$, $(x + y) \leq 4$.

Очевидно, что для одной гексагональной ячейки ($Z = 3$) симметрия при статистическом распределении углерода в структуре будет понижена до триклинной, в которой могут присутствовать только контакты $\cdots C-B-C \cdots$, $\cdots C-B-B \cdots$ и $\cdots B-B \cdots$.

Таким образом, создаются условия для разупорядочения в структуре карбида бора и переход к упорядочению при увеличении содержания углерода и создании специальных условий кристал-

лизации, при которых размещение углерода должно быть строго согласовано не только в одной структурной единице (икосаэдре и линейной группе), но и передаваться в соседние структурные единицы.

Именно с возможностью реализации различных вариантов такого согласованного размещения, вероятно, можно связать “биение” параметров ячейки карбида бора при одном и том же составе. Однако отметим, что в случае получения образцов методом СВС такие “биения” параметров ячейки оказались гораздо меньшими, что, по видимому, отражает достижение большей однородности в условиях СВС, чем при твердофазном синтезе.

В отдельной серии экспериментов с помощью добавок изменялась температура горения (от 1500 до 2400°C). Результаты показали, что параметры ячейки “поплыли” и картина стала более согласованной с литературными данными. Таким образом, стало понятно, что изменяя условия синтеза, можно влиять на упорядочение углерода в карбиде бора.

На основе сказанного выше и структурных данных по исследованию монокристаллов карбида бора предполагается продолжение работ по установлению вариантов размещения углерода в структуре карбида бора, оценке степени упорядоченности структуры с использованием кристаллохимического моделирования и квантово-химических расчетов с целью поиска подходов для управления упорядочением.

ВЫВОДЫ

При получении карбида бора методом СВС установлена монотонность изменения параметров ячейки от содержания углерода. Диапазон концентраций углерода в карбиде бора при синтезе методом СВС находится в пределах от 7 до 22% (атомных).

Установлена зависимость полуширины отражений карбида бора при изменении концентрации углерода в образцах. Величина полуширины достигает максимума при 13.2% углерода, а форма ее зависимости отражает процесс разупорядочения и упорядочения в кристаллах карбида бора.

Установлен существенный разброс литературных данных по метрике элементарной ячейки для одного и того же химического состава карбида бора. Принимая во внимание каркасную структуру карбида бора, наличие трех потенциальных позиций для атомов углерода, можно объяснить разброс параметров различным упорядочением углерода.

Описанное явление упорядочения для кристаллов с ковалентной связью является уникальным, оно указывает на возможность достижения

высокой степени упорядочения, при котором можно ожидать существенного изменения свойств карбида бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-5093.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г.* // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. С. 432.
2. *Clark H.K., Hoard J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 2115.
3. *Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л.* Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. 17 с.
4. *Matkovich V.I.* Boron and Refractory Borides. New York: Springer, 1977. 313 p.
5. *Kwei G.H., Morozin B.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 8031.
6. *Yakel H.L.* // Acta Cryst. 1975. V. 31. P. 1797.
7. *Kirfel A., Gupta A., Will G.* // Acta Cryst. 1979. V. 35. P. 1052.
8. *Sun G.L., Li W., Hu Q.K. et al.* // Mater. Sci. Poland. 2009. V. 27. P. 1033.
9. *Cho N.* Thesis "Processing in boron carbide", USA, Georgia Institute of Technology, 2006.
10. *Gosset D., Colin M.* // J. Nucl. Mater. 1991. V. 183. P. 161.
11. *Allen R.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 3582.
12. *Bougoin M., Thevenot F., Dubois J et al.* // J. Less. Common Metals. 1985. V. 114. P. 257.
13. *Will G., Kossobutzki H.* // J. Less. Common Metals. 1976. V. 47. P. 43.
14. *Bouchacourt M., Thevenot F.* // J. Less-Common Met. 1979. V. 82. P. 219.
15. *Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.C. et al.* // J. Alloys Compounds. 1995. V. 226. P. 121.
16. *Коновалихин С.В., Пономарев В.И.* // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. С. 229.
17. *Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S. V.* // Int. J. SHS. 2012. V. 21. № 2. P. 134.