

УДК 536.421

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24

Влияние условий синтеза карбида бора на параметры его структуры

© 2015 г. Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 03.04.15 г., доработана 14.05.15 г., подписана в печать 18.05.15 г.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). Тел.: (496)524-62-10. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Пономарев В.И. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: ponv@ism.ac.ru.

Коновалихин С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (496) 524-63-71. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: i2212@yandex.ru.

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СВС. Тел.: (496) 524-63-83. E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен карбид бора в интервале составов от 5 до 30 ат.% углерода. Введение в реакционную смесь инертной (MgO) и активной (Mg(ClO₄)₂) добавок приводит к изменению параметров процесса – температуры и скорости горения. Установлено, что в зависимости от условий синтеза метрика элементарной ячейки карбида бора претерпевает существенные изменения. Степень воздействия на кристаллическую структуру режима СВС растет с уменьшением доли углерода в структуре карбида бора. Наблюдаемая закономерность связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в нестехиометрическом карбиде бора. Для стехиометрического карбида бора влияние условий синтеза на метрику ячейки не наблюдается, что связано с насыщением структуры углеродом. Показано, что изменение температуры горения при СВС карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий синтеза на кристаллическую структуру материала.

Ключевые слова: карбид бора, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, температура горения, параметры ячейки, упорядочение структуры.

Для цитирования: Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И., Коновалихин С.В., Вершинников В.И., Ковалев И.Д. Влияние условий синтеза карбида бора на параметры его структуры // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 18–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24.

Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Kovalev I.D.

Influence of the synthesis conditions of boron carbide on its structural parameters

Boron carbide is prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in a range of compositions from 5 to 30 at.% carbon. The introduction of inert (MgO) and active (Mg(ClO₄)₂) additives leads to the variation in process parameters such as the temperature and combustion rate. It is established that depending on the synthesis conditions, the metrics of the unit cell of boron carbide is subjected to substantial variations. The degree of the effect of the SHS mode on the crystal structure increases with an increase in the carbon fraction in the boron carbide structure. The observed regularity is associated with the diversity of ordering of carbide atoms in nonstoichiometric boron carbide. No influence of the synthesis conditions is observed for the stoichiometric boron carbide, which is associated with the saturation of the structure with carbon. It is shown that the variation in the combustion temperature at SHS of boron carbide of the same composition leads to the variability of structural parameters reflecting the influence of the synthesis conditions on the crystal structure of the material.

Keywords: boron carbide, self-propagating high-temperature synthesis, combustion temperature, cell parameters, structural ordering.

Citation: *Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Kovalev I.D. Vliyanie uslovii sinteza karbida bora na parametry ego struktury. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 18–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24.*

Введение

Структура карбида бора активно исследуется на протяжении длительного времени, и на сегодняшний день достоверно установлено, что это соединение образовано на основе икосаэдрической структуры α -бора. В октаэдрические пустоты

плотнейшей упаковки из икосаэдров B₁₂ внедряются линейные группы C—B—C [1, 2]. Возникшие дополнительные связи между атомами углерода линейной группы и атомами бора икосаэдров упорядочивают структуру. Однако до сих пор остаются

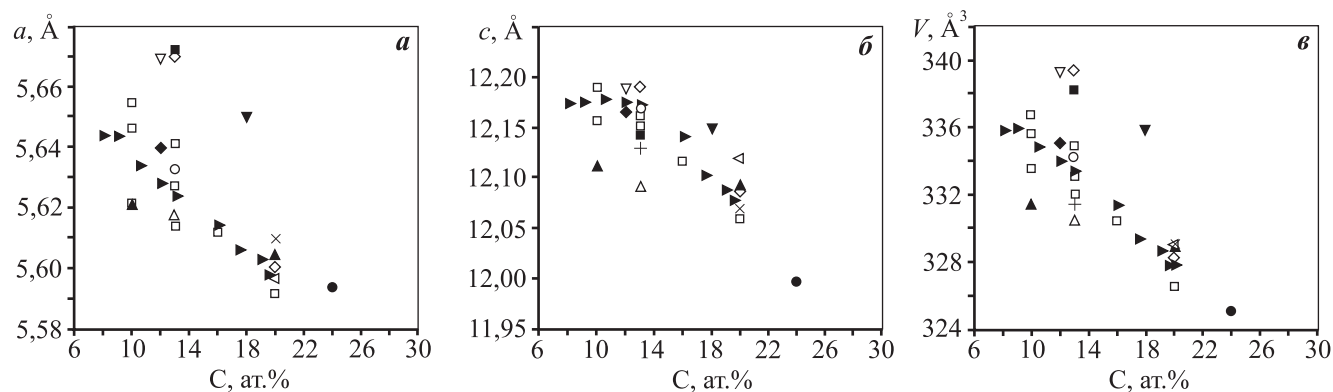


Рис. 1. Зависимость параметров (*a*, *b*) и объема ячейки (*v*) от концентрации углерода
Значки соответствуют результатам работ [3–16]

неясными и дискутируются вопросы, связанные с нижним и верхним пределами концентрации углерода в структуре, существенным разбросом метрики ячейки в пределах одного состава, а также возможности различных вариантов упорядочения атомов углерода в структуре и влияние этих вариантов на свойства материала.

Анализ экспериментальных данных [3–16] по параметрам элементарной ячейки в зависимости от химического состава (рис. 1) показывает, что при общей тенденции к их уменьшению с увеличением концентрации углерода нет ожидаемой, согласно правилу Вегарда, зависимости. Невыполнение правила Вегарда для фаз переменного состава требует своего объяснения. Обращает на себя внимание и существенный разброс параметров ячейки карбида бора одного состава, превышающий экспериментальную точность.

Согласно литературным данным [2–16], в том числе и по параметрам структуры материала, синтезированного методом СВС [2], карбид бора в области гомогенности системы В—С характеризуется, с одной стороны, совершенством кристаллической структуры, а с другой — значительным разбросом структурных показателей при одинаковом составе, который дополняется неопределенностью положения нескольких точек перегиба, найденных различными авторами на зависимости параметров ячейки от состава (10, 13, 18, 20 ат.% С). Точки перегиба параметров кристаллической структуры имеют существенное значение, так как в них свойства материала могут претерпевать значительные изменения. Действительно, для состава $B_{13}C_2$ (13 ат.% С) наличие максимума в электропроводности было показано в

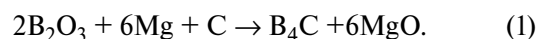
работе [17], а карбид бора B_4C (20 ат.% С) имеет в области гомогенности максимальную твердость.

В многочисленных публикациях по исследованию структуры карбида бора отсутствует обоснованная интерпретация отмеченных выше особенностей на фоне неоднозначности состава и строения структурных единиц карбида бора (икосаэдров и линейных групп). Высказываемые причины разброса параметров ячейки карбида бора — условия синтеза, дефектность структуры, роль примесей, ошибки в определении химического состава и параметров ячейки [4, 18] — не подтверждаются достоверными экспериментальными данными. Вместе с тем структурное состояние карбида бора, тенденции изменения метрики его ячейки в зависимости от условий синтеза являются факторами, определяющими потребительские свойства материала.

Целью данной работы являлось определение влияния температурных условий синтеза на структуру карбида бора в области гомогенности.

Методика эксперимента

Карбид бора получали путем СВС с восстановительной стадией по реакции



Метод обеспечивает получение материала определенного состава и позволяет в широких пределах варьировать условия синтеза. Расчет концентрационных отношений компонентов смеси для получения карбида бора заданного состава был аналогичен расчету, представленному в работе [2]. Массовое соотношение B_2O_3/Mg было по-

стоянным и составляло 49,1/50,9. Отношение В/С рассчитывалось на заданное содержание углерода в карбиде бора в предположении, что весь углерод войдет в состав карбида. Для увеличения температуры горения (T_r) в шихту по уравнению (1) добавлялся окислитель — перхлорат магния, который, взаимодействуя с магнием по уравнению



увеличивал тепловыделение системы.

Уменьшение величины T_r по уравнению (1) проводилось разбавлением смеси MgO. Выбор в качестве инертной добавки оксида магния обусловлен отсутствием его взаимодействия с компонентами смеси в процессе синтеза, а также тем, что температура синтеза существенно ниже температуры плавления MgO.

В экспериментах использовались порошки со следующими характеристиками:

- магний (чистота более 99 %);
- борный ангидрид B_2O_3 (чистота 98,5 %);
- сажа марки П804-Т с $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$;
- перхлорат магния (ТУ 6-09-3880-75);
- оксид магния (чистота 98 %).

Исходные компоненты смешивались в валковой мельнице. Шихта (200 г) насыпной плотности помещалась в графитовую лодочку и загружалась в реактор СВС-12. Синтез проводился в среде аргона при начальном давлении 3 МПа. Поджиг смеси осуществлялся с торца лодочки вольфрамовой спиралью. Для регистрации температуры в зоне реакции вдоль фронта горения устанавливались 4 термопары типа ВР5/20 диаметром 200 мкм. Их размещали в центральной области засыпки, расстояние между ними составляло 95 мм. Регистрация и запись температуры с частотой 250 Гц проводились многоканальным АЦП QMBox, подключенным к компьютеру.

После синтеза полученные спеки размалывались в щековой дробилке и мельнице барабанного типа, подвергались химической обработке разбавленной соляной кислотой с последующими промывкой в дистиллированной воде и сушкой.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении. Для прецизионного определения параметров ячейки использовался метод внутреннего

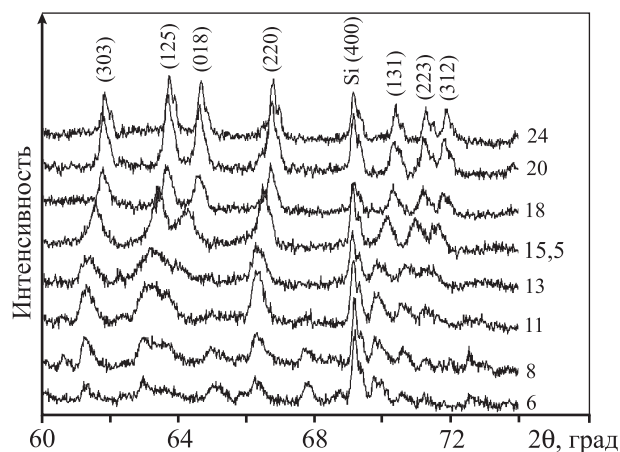


Рис. 2. Рентгенограммы карбида бора, синтезированного без добавок, с различным содержанием углерода (цифры у кривых, ат.%) в шихте [2]

стандарта (в пробу добавлялось 10 % Si). Ошибка при оценке параметров ячейки не превышала $0,003 \text{ \AA}$.

Ранее в работе [2] нами были получены зависимости метрики ячейки карбида бора от концентрации углерода для 15 составов в области гомогенности при $T_r \approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, когда синтез проводился без введения добавок. Рентгенограммы материала (рис. 2) с различным содержанием С отражают общий ход структурных изменений при насыщении карбида бора углеродом.

Для определения влияния температуры горения на структурные параметры карбида бора был выполнен синтез четырех его составов (10,8, 13,2, 17,7 и 25,6 ат.% С в шихте) с добавками. Оксид магния в количестве 30 и 35 мас.% вводился в исходные смеси с 10,8 и 17,7 ат.% С, а перхлорат магния (10 и 30 % мас.%) добавлялся в смеси с 13,2, 17,7 и 25,6 ат.% С.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные по температуре (T_r) и скорости (U_r) горения (см. таблицу) показывают, что введение в исходную смесь оксида и перхлората магния приводит к изменению параметров синтеза. При добавлении 35 мас.% MgO температура горения уменьшается на $\sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$, а скорость падает на порядок. Введение 30 мас.% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ приводит к увеличению T_r почти на $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и более чем в 4 раза повышает U_r .

Зависимость параметров горения при синтезе карбида бора с 17,7 ат.% углерода от количества и типа добавки

Добавка	Концентрация, мас. %	T_p , °C	U_p , см/с
—	0	1980	0,54
MgO	30	1740	0,07
	35	1550	0,05
Mg(ClO ₄) ₂	10	1990	0,61
	30	2470	2,18

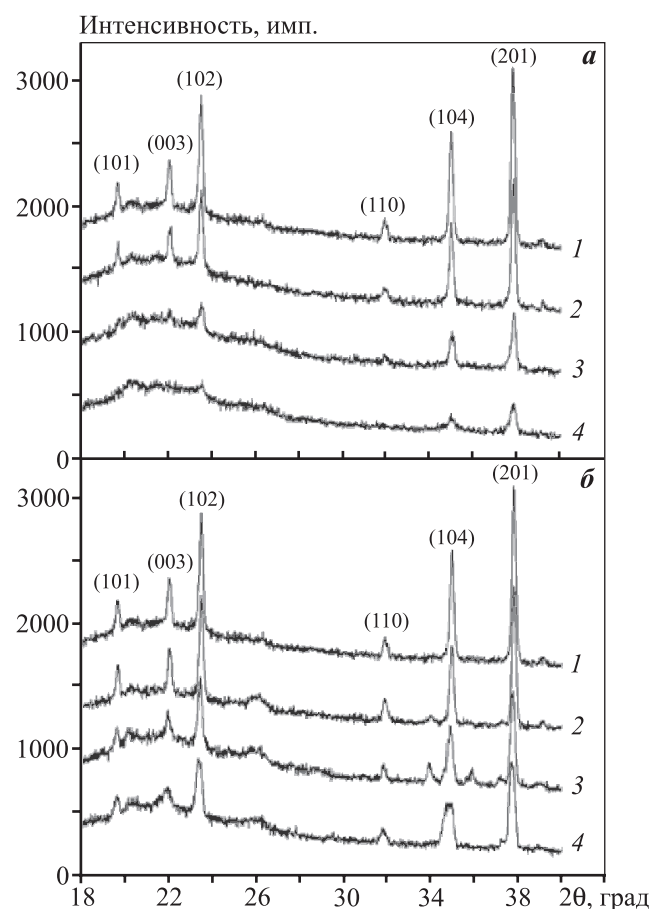


Рис. 3. Рентгенограммы карбида бора (17,7 ат.% С), синтезированного с добавками и без них
а – содержание MgO, мас. %: 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 35 (4);
б – Mg(ClO₄)₂, мас. %: 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 (4)

Изменение параметров горения согласуется с типом и содержанием добавок. Их введение позволяет управлять условиями синтеза карбида бора: при добавлении в шихту оксида магния температура и скорость горения уменьшаются за счет разбавления, а при введении перхлората магния эти показатели увеличиваются за счет тепловыделения дополнительной реакции.

Рентгенофазовый анализ карбида бора, синтезированного в различных условиях, показывает, что кристаллическая структура материала претерпевает существенные изменения (рис. 3 и 4). Широкое гало с максимумом в области $2\theta \approx 22^\circ$ относится к кювете из плавленного кварца.

Фазовый анализ полученного материала показал, что после удаления оксидных фаз магния основным продуктом синтеза является карбид бора, стехиометрический состав которого определяется отношением В/С в шихте. В порошке, полученном из шихты с 25,6 ат.% С, обнаружено небольшое количество свободного углерода (линия при $2\theta \approx 26,3^\circ$) и соединения $B_{25}C_4Mg_{1,42}$ ($2\theta \approx 34,0^\circ$), впервые синтезированного и описанного в работе [19]. Общий вид рентгенограмм однозначно отра-

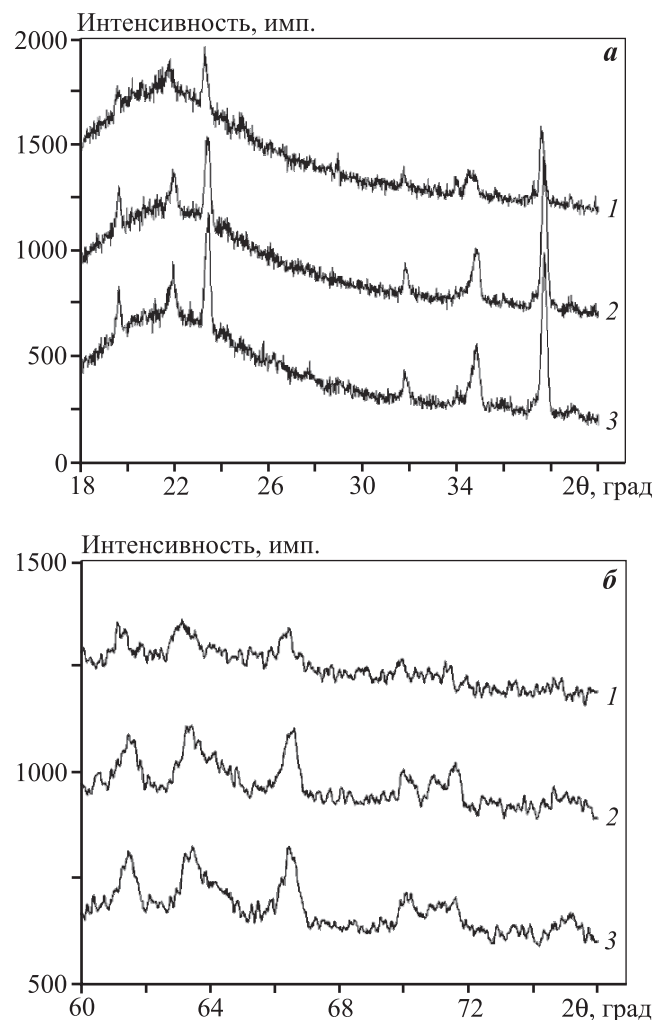


Рис. 4. Рентгенограммы в двух угловых диапазонах карбида бора (13,2 ат.%С), синтезированного без добавки (1) и с введением Mg(ClO₄)₂ в количестве 10 мас.% (2) и 20 мас.% (3)

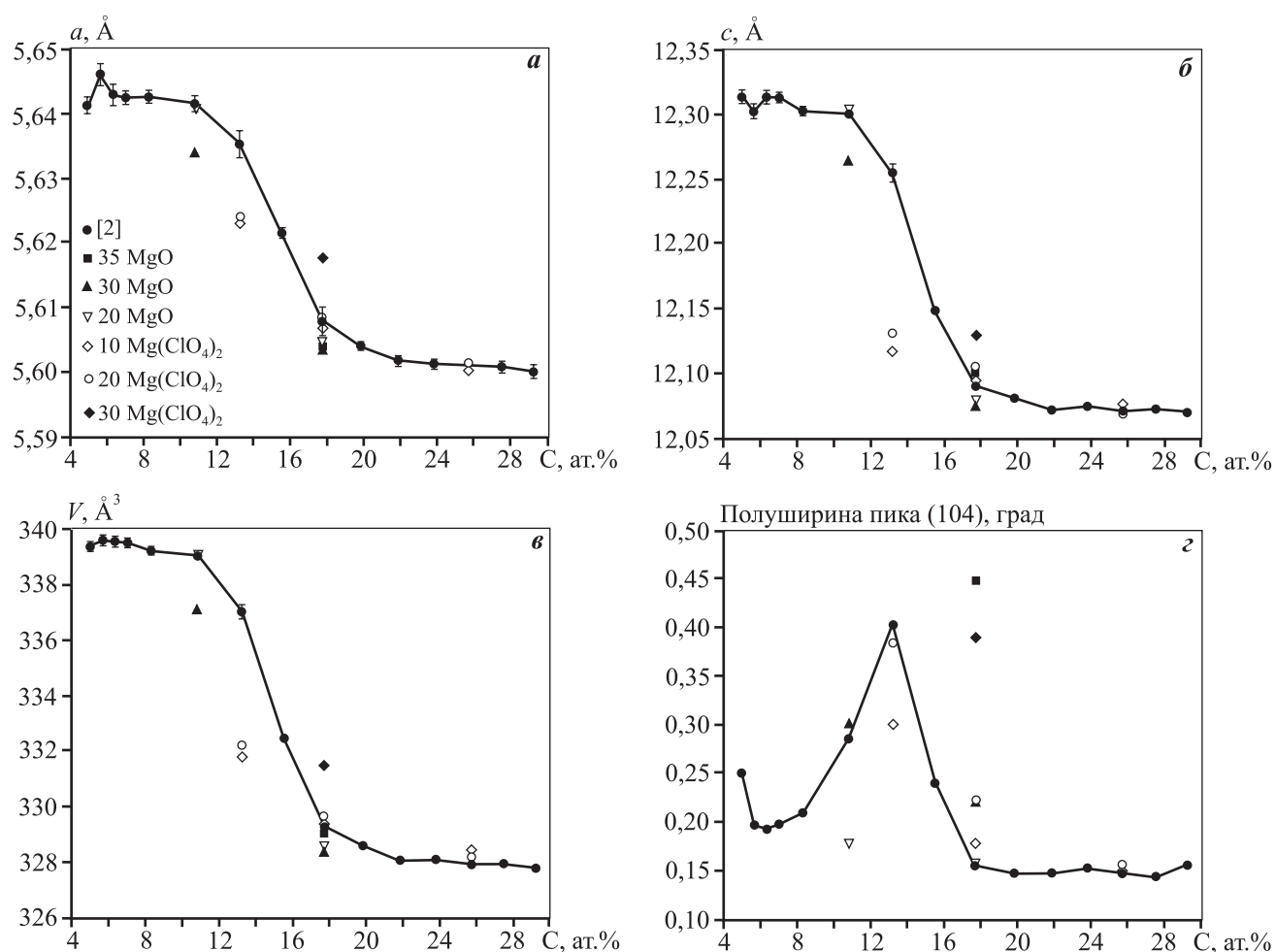


Рис. 5. Зависимость параметров ячейки и полуширины отражения (104) карбида бора от концентрации углерода и содержания (мас.%) добавок

жает влияние температуры горения на продукт — заметны качественные и количественные изменения.

В случае увеличения содержания добавки оксида магния до 35 мас.% происходит смещение углового положения дифракционных линий карбида бора в сторону больших углов и, соответственно, уменьшение параметров его ячейки, а снижение температуры горения приводит к падению степени кристалличности. Образование структурно-несовершенного карбида бора, по-видимому, связано с недостижением в процессе синтеза температур, близких к его температуре плавления, когда диффузионные процессы играют ключевую роль в формировании структуры.

Добавка Mg(ClO₄)₂, обеспечивая значительное увеличение температуры горения, также приводит к изменению параметров ячейки карбида бора и к увеличению полуширины дифракционных

линий В₄С с ростом содержания окислителя, что отражает процессы разупорядочения структуры карбида бора [20]. Для оценки упорядочения выбрано отражение (104), поскольку согласно экспериментальным данным его полуширина сильнее других реагирует на изменения структуры.

Сопоставление метрик ячейки карбида бора, полученного с использованием Mg(ClO₄)₂ и MgO, с данными [2], где синтез карбида бора в широком интервале составов (5–30 ат.% С) осуществлялся без применения добавок, представлено на рис. 5. Сплошными линиями, соединяющими точки, показаны данные по метрике ячейки карбида бора из работы [2]. Прослеживается монотонная зависимость параметров ячейки карбида бора от содержания углерода с соблюдением закона Вегарда без резких перегибов (рис. 5 а–в). Такой результат связан с условиями синтеза, при которых температура горения достигает 0,85 $T_{пл}$

карбида бора, обеспечивая гомогенизацию состава и формирование равновесной структуры.

Для карбида бора с 10,8 ат.% С добавка 20 мас.% MgO не влияет на параметры ячейки, а при 30 мас.% MgO они уменьшаются. Для состава с 13,2 ат.% С при введении 10 и 20 мас.% Mg(ClO₄)₂ параметры ячейки значительно уменьшаются (рис. 5, а—в). Для карбида бора с 17,7 ат.% С влияние условий синтеза на параметры ячейки меньше, но при максимальных добавках существенно возрастает полуширина отражения (104), что указывает на неравновесность и разупорядочение кристаллической структуры материала. Для состава с 25,6 ат.% С влияние добавок не наблюдается, что связано с насыщением структуры углеродом.

Рассматривая степень воздействия на метрику ячейки условий проведения процесса, можно утверждать, что с уменьшением доли углерода роль режима синтеза растет. Наблюдаемая закономерность, по-видимому, связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в структуре нестехиометрического карбида бора. Этот вывод подтверждает предложенное в [20] объяснение разброса метрики ячейки для составов с недостатком углерода.

Следовательно, изменение температуры горения при синтезе карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий синтеза на кристаллическую структуру материала. Вместе с тем корреляция между направлением изменения температуры и изменением параметров ячейки не выявлена.

Для реализации возможностей управления структурой требуется исследование механизма влияния условий синтеза на формирование материала. Наличие широкой области гомогенности и многовариантность трехмерного упорядочения кристаллической структуры позволяют, подбирая условия СВС, направленно синтезировать карбид бора с заданными свойствами.

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен карбид бора в области гомогенности. Введение в реакционную смесь инертной (MgO) и активной (Mg(ClO₄)₂)

добавок приводит к изменению параметров процесса — температуры и скорости горения, что позволяет управлять условиями синтеза карбида бора. При добавлении в шихту оксида магния температура и скорость горения уменьшаются за счет разбавления, а при введении перхлората магния они увеличиваются за счет теплового эффекта дополнительной реакции.

В зависимости от режима синтеза структура карбида бора претерпевает существенные изменения. Установлена закономерность изменения его структурных параметров от температуры СВС. Показано, что степень воздействия условий проведения процесса на метрику ячейки растет с уменьшением доли углерода в структуре карбида бора. Предполагается, что наблюдаемая закономерность связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в структуре нестехиометрического карбида бора. Для стехиометрического карбида бора влияние условий синтеза на метрику ячейки не наблюдалось, что связано с насыщением структуры углеродом.

Изменение температуры горения при синтезе карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий СВС на кристаллическую структуру материала.

Литература

1. Decker B.F., Kasper J.S. The crystal structure of a simple rhombohedral form boron // Acta Crystallogr. B. 1975. Vol. 12. No. 7. P. 503—506.
2. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2012. Vol. 21. No. 2. P. 134—138.
3. Yakel H.L. The Crystal Structure of a Boron-Rich Boron Carbide // Acta Crystallogr. B. 1975. Vol. 31. No. P. 1797—1806.
4. Kwei G.H., Morozin B. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains // J. Phys. Chem. B. 1996. Vol. 100. No. 19. P. 8031—8039.
5. Bouchacourt M., Thevenot F. Analytical Investigations in the B—C System // J. Less-Common Met. 1981. Vol. 82. P. 219—226.
6. Kirfel A., Gupta A., Will G. The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, B₁₃C₂: I. Structure Refinement // Acta Crystallogr. B. 1979. Vol. 35. No. 5. P. 1052—1059.

7. Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г. Кристаллическая структура карбида бора // Докл. Акад. наук СССР. 1941. Т. 32. No. 6. С. 432—435.
8. Clark H.K., Hoard J.L. The Crystal Structure of Boron Carbide // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. No. 11. P. 2115—2119.
9. Sun G., Li Y.W., Hu Q.K., Wu Q.H., Yu D.L. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized in Moderate Temperature Conditions // Mater. Sci. (Poland). 1981. Vol. 27. No. 4/1. P. 1033—1039.
10. Gosset G., Colin M. Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Ray Characterization // J. Nuclear Mater. 1991. Vol. 183. P. 161—173.
11. Bougoin M., Thevenot F., Dubois J., Fantozzi G. Synthesis and Classification of Dense Ceramics in Boron Carbide // J. Less Common Met. 1985. Vol. 114. P. 257—263.
12. Will G., Kossobutzki K.H. X-Ray Diffraction Analysis of Boron Carbide, B₁₃C₂ // J. Less Common Met. 1976. Vol. 47. P. 43—48.
13. Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.C., Aselage T.L., Emin D. Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains // J. Alloys Comp. 1995. Vol. 226. No. 1. P. 121—125.
14. Cho N. Processing of Boron Carbide: PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
15. Коновалихин С.В., Пonomарев В.И. Углерод в карбиде бора. Кристаллическая структура B_{11.4}C_{3.6} // Журн. неорг. хим. 2009. Т. 54. No. 2. С. 229—236.
16. Allen R.D. The solid solution series, Boron-boron carbide // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 3582—3586.
17. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3605—3628.
18. Thevenot F. Boron Carbide — A Comprehensive Review // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. P. 205—225.
19. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P. SHS of single crystals in the Mg—B—C system: Crystal structure of new modification of B₂₅C₄Mg_{1.42} = [B₁₂]₂[CBC][C₂]₂Mg_{1.42} // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. Vol. 22. No. 3. P. 163—165.
20. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I. Ordering of carbon atoms in boron carbide structure // Crystallogr. Rep. 2013. Vol. 58. No. 3. P. 422—426.
4. Kwei G.H., Morozin B. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains. *J. Phys. Chem. B*. 1996. Vol. 100. No. 19. P. 8031—8039.
5. Bouchacourt M., Thevenot F. Analytical Investigations in the B—C System. *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 82. P. 219—226.
6. Kirfel A., Gupta A., Will G. The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, B₁₃C₂: I. Structure Refinement. *Acta Crystallogr. B*. 1979. Vol. 35. No. 5. P. 1052—1059.
7. Zhdanov G.S., Sevast'yanov N.G. Kristallicheskaya struktura karbida bora [Crystal Structure of Boron Carbide]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1941. Vol. 32. No. 6. P. 432—435.
8. Clark H.K., Hoard J.L. The Crystal Structure of Boron Carbide. *J. Am. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. No. 11. P. 2115—2119.
9. Sun G., Li Y.W., Hu Q.K., Wu Q.H., Yu D.L. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized in Moderate Temperature Conditions. *Mater. Sci. (Poland)*. 1981. Vol. 27. No. 4/1. P. 1033—1039.
10. Gosset G., Colin M. Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Ray Characterization. *J. Nuclear Mater.* 1991. Vol. 183. P. 161—173.
11. Bougoin M., Thevenot F., Dubois J., Fantozzi G. Synthesis and Classification of Dense Ceramics in Boron Carbide. *J. Less Common Met.* 1985. Vol. 114. P. 257—263.
12. Will G., Kossobutzki K.H. X-Ray Diffraction Analysis of Boron Carbide, B₁₃C₂. *J. Less Common Met.* 1976. Vol. 47. P. 43—48.
13. Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.C., Aselage T.L., Emin D. Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains. *J. Alloys Comp.* 1995. Vol. 226. No.1. P. 121—125.
14. Cho N. Processing of Boron Carbide: PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
15. Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. Uglерod v carbide bora. Kristallicheskaya struktura B_{11.4}C_{3.6} [Carbon in Boron Carbide: Crystal Structure of B_{11.4}C_{3.6}]. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. 2009. Vol. 54. No. 2. P. 229—236.
16. Allen R.D. The solid solution series, Boron-boron carbide. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75. P. 3582—3586.
17. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3605—3628.
18. Thevenot F. Boron Carbide — A Comprehensive Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6. P. 205—225.
19. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P. SHS of single crystals in the Mg—B—C system: crystal structure of new modification of B₂₅C₄Mg_{1.42} = [B₁₂]₂[CBC][C₂]₂Mg_{1.42}. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 3. P. 163—165.
20. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I. Ordering of carbon atoms in boron carbide structure. *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58. No. 3. P. 422—426.

References

1. Decker B.F., Kasper J.S. The crystal structure of a simple rhombohedral form boron. *Acta Crystallogr. B*. 1975. Vol. 12. No. 7. P. 503—506.
2. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2012. Vol. 21. No. 2. P. 134—138.
3. Yakel H.L. The Crystal Structure of a Boron-Rich Boron Carbide. *Acta Crystallogr. B*. 1975. Vol. 31. No. 7. P. 1797—1806.