

УДК 546.736.4

Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Микола ГЕМБАРА, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Се–В–С ПРИ 1270 ТА 970 К

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану системи Се–В–С при 1270 та частково при 970 К. Підтверджено існування семи тернарних сполук: $Se_2B_2C_2$, $Se_3B_2C_5$, $Se_5B_4C_5$, $Se_3B_2C_6$, $SeBC$, SeB_2C і $Se_{10}B_9C_{12}$. Визначено склади двох нових сполук: $\sim Se_4B_3C_{13}$ та $\sim Se_7B_6C_{34}$. Для фази зі структурним типом $La_3B_2C_6$ вперше визначено область гомогенності, яка описується формулою: $Se_3(BC)_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$). Кристалічна структура сполуки $Se_3B_4C_5$ досліджена методом монокристалу: ПГ $R\bar{3}m2_1$, $Z = 8$, $a = 24,536(1)$, $b = 8,5041(4)$, $c = 8,5458(6)$ Å, $R_1 = 0,053$ ($wR_2 = 0,12$) для 4319 рефлексів з $I_0 > 2\sigma(I_0)$.

Ключові слова: борокарбіди, кристалічна структура, потрійна система.

Вступ

Кристалохімія борокарбідів рідкісноземельних металів (РЗМ, R) багата на тернарні сполуки $R_xB_yC_z$, структури яких характеризуються підрешітками, утвореними атомами неметалів, які являють собою широкий топологічний спектр від ізольованих атомів до складних трьохвимірних каркасів з атомів Бору та Карбону [1]. Враховуючи значення концентрації валентних електронів (VEC), усі структури аналізованих сполук розділені нами на 4 групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та $VEC > 6,5$ окремі атоми неметалів заповнюють пустоти у підрешітці, утвореній атомами металів. Збільшення вмісту атомів неметалів та зменшення VEC у другій групі структур сполук $R_xB_yC_z$ до меж, близьких від 5,0 до 6,5, приводить до утворення Бор-Карбонових груп з різною кількістю атомів неметалу: від 2 до 13. У вузькому інтервалі VEC другої групи від 5,0 до 5,61 за певного вмісту атомів неметалів відбувається утворення з'єднаних ковалентно Бор-Карбонових груп, так і поряд з ними неперервних одновимірних ланцюгів з атомів легких елементів. Серед борокарбідів РЗМ та актиноїдів третьої групи в інтервалі VEC від 4,25 до 4,0 атоми Бору та Карбону утворюють певну кількість кілець B_xC_y у двовимірних сітках зв'язаних ковалентно атомів неметалів. До складу плоских двовимірних сіток борокарбідів РЗМ входять кільця B_2C_2 , B_2C_3 , B_6 , B_5C_2 , B_4C_3 , B_6C_2 , B_6C_3 , B_6C_6 та B_8C_4 . Найменші кільця складу B_2C_2 , що входять до двовимірних Бор-Карбонових сіток, реалізуються у структурних типах (СТ) DuB_2C_2 та DuB_2C_3 [2, 3], а кільця з найбільшою кількістю атомів B_6C_6 реалізуються у СТ $Tb_2B_2C_3$ [4]. Тернарні борокарбіди РЗМ четвертої групи, в яких елементом трьохвимірного каркасу з атомів неметалів є ікосаедр B_{12} , існують у вузькому інтервалі VEC від 3,10 до 3,28, що зумовлено лише певною кількістю електронів,

необхідних для стабілізації каркасу із легких атомів. Більшість тернарних борокарбідів РЗМ виявлені при дослідженні потрійних систем $R-B-C$, ізотермічні перерізи яких побудовані для $R = Sc, Y, La, Pr, Eu, Gd, Ho$ [5–11]. Метою нашої роботи було дослідження системи $Se-B-C$ у повному концентраційному інтервалі з побудовою ізотермічних перерізів діаграми стану при 970 та 1270 К.

Матеріали та методика дослідження

Зразки для дослідження синтезовано сплавленням чистих елементів: Церій (Alfa – Aesar, Johnson Matthey Company, чистотою $\geq 99,99$ мас. %), графітовий порошок (Aldrich, $\geq 99,999$ мас. %), кристалічний Бор (H.C. Starck, Germany, чистотою $\geq 99,99$ мас. %). Порошки графіту та Бору перед використанням дегазували прожарюванням за 1270 К та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку рідкісноземельних металів перемішували з порошками Бору та графіту, взятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій прес-формі. Спресовані таблетки масою 1,000 г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 970 чи 1270 К упродовж 1000 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували в холодній воді не розбиваючи ампул. Зразки готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка, бокс з інертною атмосферою та капіляри Ліндемана, заповнені аргонем.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Se-B-C$ побудовано на основі аналізу мікроструктур та результатів рентгенівської спектроскопії і фазового аналізу рентгенівської дифракції 60 зразків (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз проводили за рентгенограмами порошку дифрактограм (STOE STADI P, MoK_{α} , випромінювання) з використанням комп'ютерної програми STOE WinXPOW [12]. Уточнення кристалічної структури сполук методом порошку здійснювали за допомогою пакета програм WinCSD [13]. Для підтвердження фазового складу деяких концентраційних областей системи використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом TESCAN 5130 MM Oxford Si та Oxford INCA WAVE 700 детекторами. Для визначення вмісту Бору та РЗМ методом ЕДРС в якості стандарту використовували сполуку постійного хімічного складу LaB_2C_2 .

Результати експерименту та їх обговорення

При досліджених температурах і використаній методиці отримання зразків в системі $Se-B-C$ ідентифіковано 9 тернарних сполук, для 7 з яких було досліджено кристалічну структуру. Подвійні системи $Se-B$, $Se-C$, $B-C$, які обмежують потрійну, вивчені досить повно [14–17]. На відміну від споріднених подвійних систем $La-C$ та $Pr-C$ у подвійній системі $Se-C$ сполука Se_2C_3 не має широкої області гомогенності.

Результати рентгенофазового аналізу зразків системи $Se-B-C$ приведено на рис. 1, кристалографічні характеристики сполук, уточнених методом порошку – в табл. 1.

За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено склади двох нових сполук $\sim Ce_4V_3C_{13}$ та $\sim Ce_7V_9C_{34}$. Сполука складу $\sim Ce_7V_9C_{34}$ знаходиться у рівновазі з фазами $\sim Ce_4V_3C_{13}$, SeV_6 та SeV_2C_2 . Для фази зі структурним типом $La_5V_2C_6$ визначено область гомогенності, яка описується формулою $Ce_5(VC)_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Се–В–С

Сполука	ПГ	СТ	Параметри елементарної комірки, Å			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1. Ce ₅ B ₂ C ₅	<i>P4/ncc</i>	Sm ₅ B ₂ C ₅	8,5676(4)		10,978(1)	*
2. Ce ₅ (B,C) _{<i>x</i>} (7,8 ≤ <i>x</i> ≤ 9,0)	<i>P4/ncc</i>	La ₅ B ₂ C ₆	8,421(1)– 8,363(1)		11,883(3)– 12,578(4)	*
3. Ce ₅ B ₄ C ₅	<i>Pna2₁</i>	Ce ₅ B ₄ C ₅	24,536(2)	8,504(1)	8,521(1)	18,*
4. CeBC	<i>P2₁2₁2₁</i>	LaBC	8,5021(5)	8,5217(7)	12,3834(7)	19
5. Ce ₁₀ B ₉ C ₁₂	<i>P4₁2₁2</i>	Ce ₁₀ B ₉ C ₁₂	8,480(1)		25,367(6)	20
6. CeB ₂ C ₂	<i>P4/mbm</i>	DyB ₂ C ₂	5,3940(4)		3,8646(4)	21
7. CeB ₂ C	<i>R-3m</i>	ThB ₂ C	6,6218(6)		11,255(2)	22
8. ~Ce ₄ B ₃ C ₁₃	–	–	–	–	–	*
9. ~Ce ₇ B ₉ C ₃₄	–	–	–	–	–	*

* – результати даної роботи

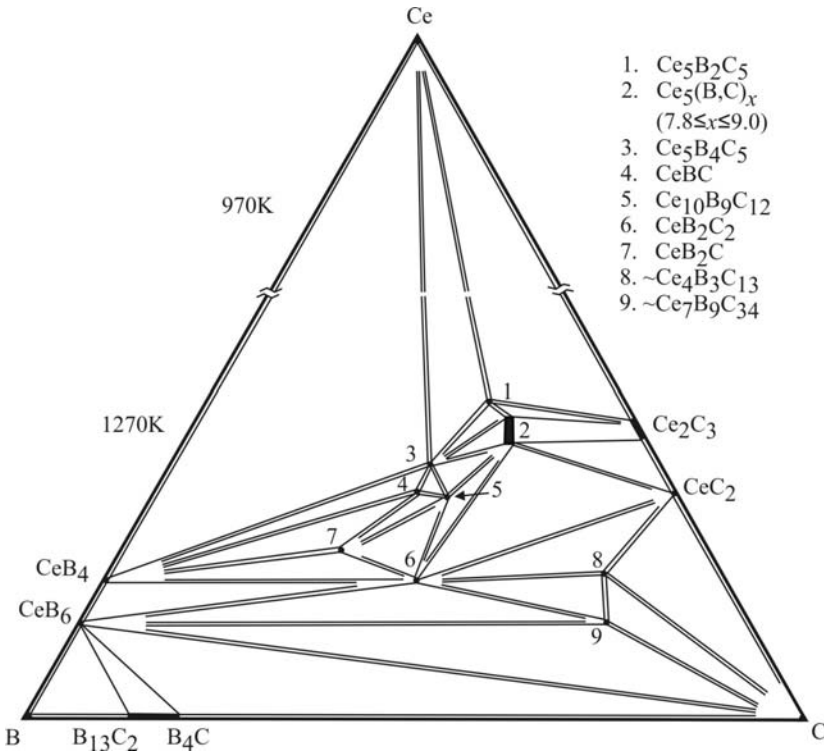


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Се–В–С при 1270 та 970 К. Цифрами позначено склади тернарних сполук.

Результати цих досліджень представлені у табл. 2. Виявлено значну зміну параметрів елементарної ґратки, що зумовлена особливостями кристалічної структури типу $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ [7]. Так, для складу $\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9}$ об'єм елементарної комірки становить $842,66(2) \text{ \AA}^3$, а для $\text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6} - 879,70(3) \text{ \AA}^3$. Кристалічна структура цього типу утворена двовимірними квадратними сітками РЗМ, які утворюють октаедри та квадратні антипризми, відповідно заповнені атомами Карбону та неупорядкованими $[\text{C}=\text{B}/\text{C}=\text{B}/\text{C}=\text{C}]$ групами. Віддалі $\text{C}=\text{B}/\text{C}$ становлять $1,32 \text{ \AA}$ і свідчать про утворення подвійних зв'язків та заряду групи $[\text{C}=\text{B}-\text{C}=\text{C}]^{7-}$. Концентрація Бору в області гомогенності сполуки $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) змінюється у вузькому інтервалі від 15(1) до 17(1) ат. % і підтверджує проведені раніше нами дослідження кристалічної структури методом нейтронної дифракції, згідно яких BC_3 групи зі зменшенням вмісту Бору чіпстково заповнюють порожнечу кристалічної ґратки, а компенсація заряду аніонної частини сполуки проходить унаслідок додаткового заповнення позицій 4 c атомами Карбону. У системах $\text{La}-\text{B}-\text{C}$ та $\text{Pr}-\text{B}-\text{C}$ [7, 8] вміст Бору у сполуках цього структурного типу змінюється у дещо більших межах, ніж для $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$).

Таблиця 2

Зміна параметрів ґратки твердого розчину $\text{Ce}_5(\text{B,C})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$)

Склад зразка	Параметри ґратки, $a, c, \text{ \AA}$	c/a	$V (\text{ \AA}^3)$	B, ат. %
$\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9}^a$	8,421(1) 11,883(3)	1,411	842,66(2)	15
$\text{Ce}_5\text{B}_{2,1}\text{C}_{6,4}^b$	8,403(1) 12,396(3)	1,470	875,3	16
$\text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6}^c$	8,363(1) 12,578(4)	1,504	879,70(3)	17

Фазовий склад для: $^a\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9} + \text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$; $^b\text{Ce}_5\text{B}_{2,1}\text{C}_{6,4} + \text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$;

$^c\text{CeB}_2\text{C}_2 + \text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6} + \text{CeC}_2$

За результатами фазового аналізу сполука складу $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ [18], зокрема, знаходиться у рівновазі з фазами Ce , $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) та CeB_4 (рис. 1). Нами досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ на дифрактометрі STOE IPDS II з детектором *image plate* з метою виявлення можливого відхилення від стехіометрії сполуки, як це було виявлено для ізоструктурних сполук $R_5\text{B}_4\text{C}_5$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [23–24]. Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [25] та уточнено (рис. 2) в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Церію за допомогою програми SHELX-97 [26] у комплексі програм WinGX [27]. Деталі знімання, координати та теплові параметри атомів наведені у табл. 3, 4.

Сполука $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ кристалізується у власному структурному типі [18]. Її структура складається з тривимірного каркаса, сформованого атомами Церію, в якому існують чотири типи порожнин (рис. 2, б, в, г, д). Менші порожнини мають форму октаєдрів з атомів R , розташованих уздовж осі c (рис. 2, д) та заповнені окремими атомами C_{10} . Більші порожнини заповнені групами BC_2 , B_3C_3 , B_4C_4 . При уточненні складу сполуки відхилення від стехіометрії не виявлено, що добре узгоджується із вимірюваннями нами пікнометром АссіРус 1330 значеннями густини: $\rho = 6,05(3) \text{ г/см}^3$, а $\rho_{\text{calc}} = 5,98 \text{ г/см}^3$ (табл. 2, [24]), та пов'язане із наявністю у

сполучі незначної кількості йонів Ce^{4+} , унаслідок чого можливе збільшення аніонної частини сполуки. Атоми Бору у Бор-Карбонових групах пов'язані з двома атомами Карбону і часто знаходяться в деформованому кубі з атомів металів, тоді як атоми Карбону розміщені в октаедрах $[R_4B_2]$ чи $[R_5B]$. Окремі атоми Карбону знаходяться в октаедрах з атомів R . Найкоротші міжатомні віддалі: $\delta_{Ce_2-Ce_6} = 3,541(2)$; $\delta_{Ce_1-C_7} = 2,48(1)$; $\delta_{Ce_{10}-B_6} = 2,73(2)$; $\delta_{B_1-C_2} = 1,48$; $\delta_{B_1-B_4} = 1,62(5)\text{\AA}$.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки $Ce_5B_4C_5$

Формула	$Ce_5B_4C_5$
Просторова група	$Pna2_1$
Символ Пірсона, Z	$oP112, 8$
Параметри комірки	
$a, \text{\AA}$	24,536(1)
$b, \text{\AA}$	8,5041(4)
$c, \text{\AA}$	8,5458(6)
Об'єм елементарної комірки, \AA^3	1783,1(1)
Обчислена густина, g/cm^3	5,989
Коефіцієнт адсорбції, cm^{-1}	24,938
Розмір кристала / mm^3	0,15x0,11x0,07
Випромінювання і довжина хвилі, \AA	Mo-K α_1 ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	255
Уточнення	F^2
$2\theta_{max}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	71,0; 0,714
h, k, l	$-35 \leq h \leq 34$ $-12 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$
Загальна кількість відбить	16141
Кількість незалежних відбить	5187 ($R_{int} = 0,071$)
Кількість відбить з $I_o \geq 2\sigma(I_o)$	4319 ($R_\sigma = 0,055$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 всі відбиття) ^a	0,0535 (0,066)
wR_2 (wR_2 всі відбиття) ^b	0,120 (0,124)
S по F^2 :	1,12
$\Delta\rho_{max}$ та $\Delta\rho_{min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	-2,21; +3,62
Програми	SHELXL, WinGX

^a $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$

^b $wR_2(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $[w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,0403)^2 + 63,25P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Розраховані у [24] ефективні магнітні моменти для атомів $R = Ce-Nd$ у сполуках ряду $R_5B_4C_5$ свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Отже, з урахуванням ступеня окиснення Церію, Бор-Карбонових груп та ізольованих атомів Карбону, розрахованих у роботі [29], склад сполуки $Ce_5B_4C_5$ можна ідеалізовано описати ізоелектронною формулою $(Ce^{3+})_{40}(C^{4-})_4(BC_2^{7-})_4(B_3C_3^{7-})_4(B_4C_4^{8-})_4 16e^-$. Проведені дослідження фізичних властивостей підтвердили її металічні властивості [24].

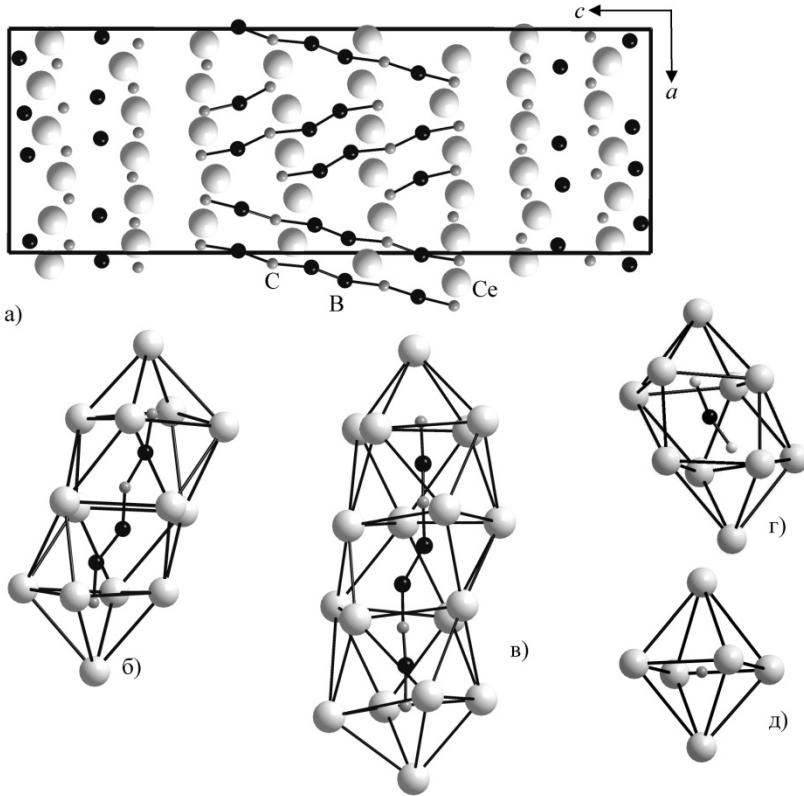


Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки $Ce_5V_4C_5$ на площину xz (а) та оточення з атомів Церію Бор-Карбонових груп V_3C_3 (б) та V_4C_4 (в), VC_2 (г) і атомів Карбону (д).

Таблиця 4

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі $Ce_5V_4C_5$

Атом	x	y	z	U_{iso}
Ce1	0,80386(4)	0,43345(14)	-0,00124(13)	0,0179(2)
Ce2	0,80276(4)	0,04269(15)	0,79239(12)	0,0175(2)
Ce3	0,79894(4)	0,23969(14)	0,40677(13)	0,0184(2)
Ce4	0,82039(4)	0,83340(13)	0,19926(15)	0,0202(2)
Ce5	0,80285(4)	0,63478(14)	0,59937(13)	0,0200(2)
Ce6	0,56229(4)	0,44868(13)	0,40562(12)	0,0168(2)
C7	0,55852(4)	0,04703(14)	0,59415(13)	0,0170(2)
Ce8	0,58077(4)	0,84112(14)	0,19903(15)	0,0195(2)
Ce9	0,54936(5)	0,24696(15)	0,98809(13)	0,0194(2)
Ce10	0,56605(4)	0,64296(13)	0,78911(12)	0,0167(2)
C1	0,4065(8)	0,465(2)	0,593(3)	0,024(4)
C2	0,4123(9)	0,045(3)	0,382(3)	0,024(4)

Закінчення таблиці 4

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{iso}</i>
C3	0,2019(8)	0,465(3)	0,801(3)	0,025(4)
C4	0,3016(9)	0,363(2)	0,110(2)	0,023(4)
C5	0,0850(7)	0,353(2)	0,304(2)	0,014(3)
C6	0,4092(12)	0,256(3)	0,994(3)	0,033(5)
C7	0,2028(7)	0,065(3)	1,003(3)	0,022(4)
C8	0,1974(7)	0,265(3)	0,400(2)	0,018(3)
C9	0,0745(6)	0,159(2)	0,700(2)	0,016(3)
C10	0,3064(8)	0,161(3)	0,699(3)	0,026(4)
B1	0,5277(8)	0,937(2)	0,8902(19)	0,005(4)
B2	0,1426(8)	0,036(2)	0,013(3)	0,009(4)
B3	0,9683(9)	0,048(2)	0,598(3)	0,012(4)
B4	0,0231(8)	0,369(3)	0,290(3)	0,010(4)
B5	0,1430(9)	0,485(3)	0,828(3)	0,021(4)
B6	0,3597(10)	0,333(4)	0,053(3)	0,030(5)
B7	0,1373(10)	0,309(3)	0,369(3)	0,023(4)
B8	0,5150(7)	0,366(2)	0,688(3)	0,018(4)

Висновки

На основі аналізу мікроструктур та результатів рентгенівської спектроскопії і рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Се–В–С при 1270 К, та для області вище 60 ат. % Се – при 970 К. При досліджених температурах і використаній методиці отримання зразків в системі Се–В–С ідентифіковано 9 тернарних сполук, для 7 з яких було досліджено кристалічну структуру. Усі тернарні сполуки утворюються в області 14–42 ат. % Се. Уперше виявлено дві нові сполуки $\sim\text{Ce}_4\text{V}_3\text{C}_{13}$ та $\sim\text{Ce}_7\text{V}_9\text{C}_{34}$, які утворюються з найбільшим вмістом Карбону серед відомих борокарбідів РЗМ. Вперше визначено область гомогенності для фази зі структурним типом $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$, яка описується формулою: $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) і супроводжується зміною об'єму кристалічної ґратки від $842,66(2) \text{ \AA}^3$ до $879,70(3) \text{ \AA}^3$. Кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_5\text{V}_4\text{C}_5$ вивчено методом монокрystalу і, при цьому, не виявлено відхилення від стехіометрії.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bauer J., Halet J.-F., Saillard J.-Y.* Rare earth metal borocarbides: examples of coordination compounds in solid-state chemistry // *Coordination Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 178–180. – P. 723–753.
2. *Ohoyama K., Kaneko K., Indoh K., Yamauchi H., Tobo A., Onodera H., Yamaguchi Y.* Systematic Study on Crystal Structures in Tetragonal RB_2C_2 (R =Rare Earth) Compounds // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2001. – Vol. 70. – P. 3291–3295.
3. *Бабіжецький В., Бабіжецька М., Котур Б., Сімон А.* Борокарбіди рідкісноземельних металів з плоскими бор-вуглецевими сітками: кристалічна структура DyB_2C // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2011. – Вип. 52. – С. 54–61.
4. *Babizhetskyy V., Mattausch H., Simon A.* Crystal structure of terbium borocarbide $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$ // *Z. Naturforsch.* – 2008. – Vol. 63b. – P. 929–933.

5. *Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T.* New ternary compounds $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$, $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$, $\text{ScB}_{15}\text{C}_{1.60}$ and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700°C // *J. Solid State Chem.* – 1999, – Vol. 148. – P. 250–259.
6. *Bauer J., Nowotny H.* Der Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff // *Monatsh. Chem.* – 1971. – Vol. 102. – P. 1129–1145.
7. *Babizhetskyy V., Simon A., Bauer J.* Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry // *Monatsh. Chem.* – 2014. – Vol. 145. – P. 869–876.
8. *Babizhetskyy V., Simon A., Halet J.-F.* Investigations in the ternary praseodymium-boron-carbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry // *Solid State Sci.* – 2015. – Vol. 47. – P. 73–77.
9. *Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J.* Contribution to the system Europium-Boron-Carbon // *Ceramurgia Intl.* – 1979. – Vol. 5. – P. 105–109.
10. *Ruiz D., Garland M. T., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J.* Electron probe microanalysis in the ternary Gd–B–C system // *Solid State Sci.* – 2002, – Vol. 4. – P. 1173–1178.
11. *Bauer J., Venneguès P., Vergneau J. L.* The ternary system Holmium–Boron–Carbon; isothermal section at 1500°C // *J. Less-Common Met.* – 1985. – Vol. 110. – P. 295–298.
12. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
13. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
14. Двойные и тройные системы содержащие бор / Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. – Москва: Металлургия. 1990. – 320 с.
15. Карбиды редкоземельных металлов: диаграммы состояния систем РЗМ–С / Еременко В. Н., Великанова Т. Я., Гордийчук О. В. – Киев: Наукова думка. 1993. – 160 с.
16. *Babizhetskyy V., Hiebl K., Simon A.* Single crystal investigation and physical properties of the binary compound CeB_4 // *Z. Naturforsch.* – 2007. – Vol. 62b. – P. 896–900.
17. *Rogl P. F., Vrestal J., Tanaka T., Takenouchi S.* The B-rich side of the B–C phase diagram // *CALPHAD* – 2014. – Vol. 44. – P. 3–9.
18. *Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J.* Crystal structure of pentacerium tetraboride pentacarbide $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ // *Z. Kristallogr.* – 1996. – Vol. NCS 211. – P. 822.
19. *Babizhetskyy V., Hiebl K., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds REBC (RE – Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 501–506.
20. *Babizhetskyy V., Hiebl K., Kremer R. K., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $\text{R}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1126–1134.
21. *Onimaru T., Onodera H., Ohoyama K., Yamauchi H., Ohashi M., Yamaguchi Y.* Crystal structure of tetragonal CeB_2C_2 // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1999. – Vol. 60. – P. 1435–1438.
22. *Bauer J., Ansel D., Bonhomme F., Gosselin P.* Cerium diborodecarbide: a new ternary rare-earth borocarbide with the trigonal ThB_2C structure // *J. Less-Common Met.* – 1990. – Vol. 157. – P. 109–120.
23. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal structure of lanthanum borocarbide, $\text{La}_5\text{B}_4\text{C}_{5-x}$ ($x = 0.15$) // *Z. Kristallogr.* – 2003. – Vol. 218. – P. 417–418.
24. *Babizhetskyy V., Hiebl K., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $\text{RE}_5\text{B}_4\text{C}_5$ (RE – Ce, Pr, Nd) // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2009. – Vol. 70. – P. 561–566.
25. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al.* SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 115–119.
26. *Sheldrick M. G.* SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, – 1997.

27. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
28. Boron carbon “Ligands” stabilized in rare earth metal solid state compounds: a theoretical approach // *Halet J.-F.* in: *Contemporary Boron Chemistry*, M.G.Davidson, A. K. Hugues, T. B. Marder, K. Wade (Eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge. – 2000. – P. 514–521.
29. *Bauer J., Boucekkine G., Frapper G., Halet J.-F., Saillard J. -I., Zouhoune B.* Small boron-carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks: a bonding analysis // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 133. – P. 190–194.

SUMMARY

Volodymyr BABIZHETSKYY, Mykola HEMBARA, Volodymyr LEVYTSKYY

PHASE EQUILIBRIA IN CE–B–C SYSTEM AT 1270 K AND 970 K

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

The solid-state phase equilibria in the Ce–B–C system were investigated using X-ray diffraction, metallography and microprobe analysis. The region up to 60 at. % Ce was studied at 1270 K, whereas the Ce-rich corner, due to the generally lower melting points, was investigated at 970 K. Nine ternary compounds have been detected. The existence of CeB_2C_2 , $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$, $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$, $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_6$, CeBC , CeB_2C and $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ was confirmed. Two new ternary compounds $\sim\text{Ce}_4\text{B}_3\text{C}_{13}$ and $\sim\text{Ce}_7\text{B}_9\text{C}_{34}$ have been found. The phase $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_6$ has a broad homogeneity range, described by the formula: $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7.8 \leq x \leq 9.0$). The orthorhombic phase $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ was determined from X-ray single crystal data: space group $Pna2_1$, $Z = 8$, $a = 24.536(1)$, $b = 8.5041(4)$, $c = 8.5458(6)$ Å, $R_1 = 0.053$ ($wR_2 = 0.12$) for 4319 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$.

Keywords: borocarbide, crystal structure, ternary phase diagram.

Стаття надійшла 17.06.2016.
Після доопрацювання 29.06.2016
Прийнята до друку 16.07.2016.