

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”

**КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК**  
методичні вказівки  
до виконання лабораторних робіт з курсу  
для студентів усіх форм навчання матеріалознавчих спеціальностей

*Затверджено Методичною радою НТУУ “КПІ”*

Київ  
“Політехніка”  
2005

Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Кристалохімія тугоплавких сполук” для студентів матеріалознавчих спеціальностей усіх форм навчання / Уклад.: Бірюкович Л.О.– К.: ІВЦ “Видавництво <<Політехніка>>”, 2005. – 32 с.

*Гриф надано Методичною радою НТУУ”КПІ”  
(Протокол № 8/14 від “21”квітня 2005 р.)*

Навчальне видання

## **КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК**

Методичні вказівки  
до виконання лабораторних робіт з курсу  
для студентів усіх форм навчання матеріалознавчих спеціальностей

Укладач: Бірюкович Ліна Олегівна, канд.. техн. наук, доц.

Відповідальний  
редактор

А.М.Степанчук, канд. техн. наук, проф.

Рецензент

О.В. Білоцький, докт. техн. наук, проф.

## ЗМІСТ

Передмова .....	4
Лабораторна робота № 1	
Опис елементарної комірки кристалічної структури .....	5
Лабораторна робота № 2	
Визначення площин ковзкого відбиття та гвинтових симетрії кристалічних структур .....	8
Лабораторна робота № 3	
Визначення просторової групи симетрії кристалічних структур .....	12
Лабораторна робота № 4	
Визначення рентгенівської та ретикулярної щільності кристалічних структур .....	15
Лабораторна робота № 5	
Опис кристалічних структур тугоплавких сполук .....	16
Список літератури .....	24



## ПЕРЕДМОВА

Тугоплавкі сполуки – карбіди, нітриди, бориди та ін. – завдяки своїм унікальним властивостям являються основою великої кількості матеріалів, що застосовуються у багатьох галузях народного господарства. Метою матеріалознавців є не тільки дослідження властивостей відомих сполук, але й прогнозування властивостей новостворених. Встановлення взаємозв'язку властивостей тугоплавких сполук з їх кристалічною будовою є важливим етапом у створенні нових матеріалів. Знання будови тугоплавких сполук та зв'язку з їх фізико-хімічними властивостями необхідні для поглибленого вивчення циклу професійно-орієнтованих дисциплін та дисциплін вільного вибору.

Кожна лабораторна робота супроводжується короткими теоретичними знаннями, докладними методичними вказівками, що допоможуть студентам засвоїти теоретичний матеріал курсу “Кристалохімія тугоплавких сполук” та “Матеріалознавство тугоплавких та композиційних матеріалів”.

## Лабораторна робота № 1

### ОПИС ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Мета роботи - навчитися виділяти елементарну комірку в кристалічній структурі, визначати її тип, координаційні числа і координаційні багатогранники, число структурних одиниць.

Все різноманіття кристалічних структур описується за допомогою 14 типів ґраток Браве, які відрізняються за формою елементарних комірок і їх симетрії. Перелік цих ґраток і їх розподіл по сингоніях наведені в табл.1.

Важлива характеристика елементарної комірки речовини - число структурних одиниць, тобто кількість атомів, що припадає на одну комірку. Відношення чисел структурних одиниць атомів різного виду визначає стехіометричну формулу хімічної сполуки. Під поняттям "число формульних одиниць" мають на увазі кількість формул даної сполуки, що припадають на одну елементарну комірку. Формула - це сукупність атомів в емпіричній або бруто-формулі, яка показує загальне число атомів в молекулі даної речовини.

Наприклад, якщо на одну елементарну комірку кристалічної структури речовини  $A_2B$  приходить 4 атоми А і 2 атоми В, то число формульних одиниць дорівнює 2.

Координаційне число визначає кількість найближчих до даного атома чи іона сусідніх однотипних атомів чи іонів кристалічної структури. Координаційний багатогранник отримують, якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднують прямими лініями. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться в центрі багатогранника.

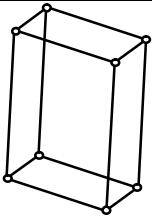
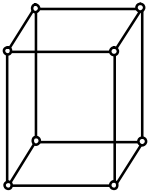
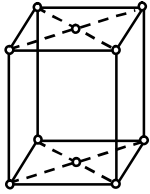
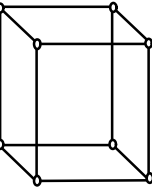
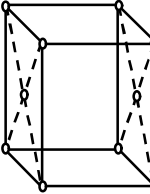
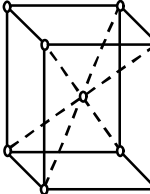
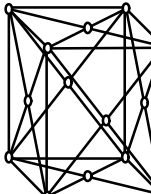
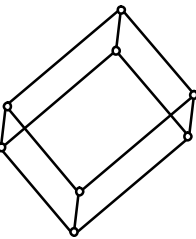
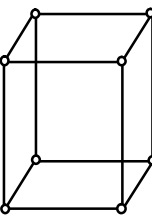
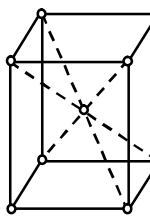
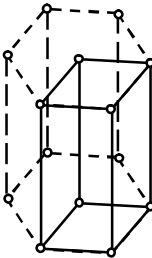
Виділення елементарної комірки. Для вибору ґратки Браве, необхідно знайти 3 найкоротші некомпланарні трансляції  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на однакових вузлах. Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3 основні умови:

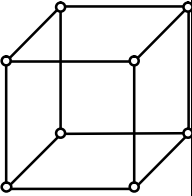
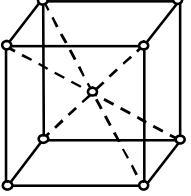
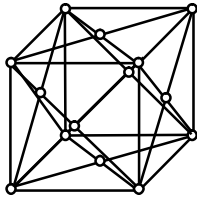
- а) симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала;
- б) елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів;
- в) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Визначення типу ґратки Браве. Цей метод в основному пов'язаний з виявленням додаткових трансляцій. Вся різноманітність структур описана 14 ґратками Браве (див.табл.1).

Для усіх сингоній характерно наявність примітивних комірок, що не містять додаткових трансляцій. Лише в ромбічних структурах є 4 типи ґраток Браве. Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлено особливістю симетрії, яка дозволяє вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє трьом основним умовам.

Таблиця 1 – Розподіл ґраток Браве по сингоніях

Сингонія, осьові одиниці	Типи ґраток Браве			
	Примітивна P	Базоцентрована A, B, C	Об'ємноцентрована I	Гранецентрована F
Триклинна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклинна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (ромбоедрична) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$				

Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
--	---	--	---

Для кристалічних структур гексагональної сингонії замість прийнятої раніше базоцентрованої елементарної комірки типу С у вигляді гексагональної призми використовують елементарну комірку типу Р у вигляді паралелепіпеда з основою у формі ромба з кутом при вершині  $120^\circ$ . Ця комірка втричі менша колишньої базоцентрованої С-комірки. При переході від Р до С-комірки потрібно врахувати трьохкратне зменшення об'єму елементарної комірки і відповідну зміну кількості атомів в ній, а також числа формульних одиниць.

Визначення числа структурних одиниць, стехіометричного відношення і числа формульних одиниць. При визначенні числа структурних одиниць необхідно враховувати, що елементарна комірка геометрично представляє собою паралелепіпед, а атоми чи іони - сфери. Тому положення атома в елементарній комірці визначає, яка частина сфери відноситься до вибраної комірки. Якщо розглядати атом, розташований у вершині елементарної комірки (окрім тригональної і гексагональної сингонії), де сходяться одночасно 8 комірок, то одній комірці буде належати лише  $1/8$  частина даного атома. Якщо атом знаходиться на ребрі, то він одночасно належить чотирьом коміркам і частка його внеску становить  $1/4$ . Атом розташований на грані елементарної комірки належить двом коміркам і тому на кожен з них припадає по  $1/2$  атома. Лише атоми, які знаходяться в середині комірки, повністю належать їй.

Таким чином, при визначенні числа структурних одиниць необхідно частину внеску кожного атома помножити на їх кількість і результати скласти. Число структурних одиниць, як правило, виражається цілим числом.

Визначення хімічної чи стехіометричної формули сполуки базується на підрахунку числа атомів кожного елемента, що приходить на одну елементарну комірку.

Визначення координаційних чисел і координаційних багатогранників. Розглядаючи моделі кристалічних структур речовини, можна впевнитись, що будь-який атом або іон в найщільнішій кубічній чи гексагональній упаковці оточений 12 сусідами, тобто його координаційне число становить 12, а координаційний багатогранник - кубооктаедр.



Координаційним числам в більшості кристалічних структур відповідають конкретні координаційні багатогранники: 2-гантель; 3-трикутник; 4-тетраедр або тригональна піраміда; 6-октаедр, тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8-куб; 12- кубооктаедр.

При визначенні координаційних чисел “шарових” структур потрібно враховувати 2 координаційних числа. Так, у структурі графіту атом в шарі оточений трьома атомами, але його оточення атомами із сусідніх шарів різне. В одному випадку на найближчій відстані знаходяться 2 атоми, тоді координаційні числа відповідно дорівнюють 3 і 2; в другому -12, тоді координаційні числа 3 і 12.

Розгляд структур, що складаються з двох або більше типів атомів, потребує визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників, як для однойменних атомів, так і для атомів різного типу.

### **Порядок виконання роботи.**

1. Виділити елементарну комірку і зобразити її.
2. Спроектувати елементарну комірку на площину ( 001 ).
3. Визначити сингонію і тип комірки Браве.
4. Визначити число структурних одиниць, а для хімічних сполук - число формульних одиниць.
5. Визначити координаційні числа і координаційні багатогранники.

### **Контрольні запитання.**

1. Яким вимогам повинна відповідати елементарна комірка ?
2. Перерахуйте сингонії, в яких зустрічається просторова комірка Браве типу I.
3. Запишіть трансляції для решіток Браве P,F,C,I.
4. Визначте число структурних одиниць для міді.
5. Визначте число формульних одиниць для NaCl.
6. Назвіть координаційні числа і координаційні багатогранники для алмазу і  $\alpha$ -Fe.

### **Лабораторна робота № 2**

#### **ВИЗНАЧЕННЯ ПЛОЩИН КОВЗКОГО ВІДБИТТЯ ТА ГВИНТОВИХ ОСЕЙ СИМЕТРІЇ В КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ.**

Мета роботи - навчитися на моделях структур визначати площини a,b,c,n,d, а також гвинтові осі.

Основна властивість кристалічної структури - періодичність. Повне описання кристалічної структури можливе при використанні елементів симетрії, які характерні для нескінченних фігур. До них відносяться трансляції, площини ковзкого відбиття і гвинтові осі.

Площина ковзкого відбиття описує спільну дію дзеркальної площини симетрії і паралельної їй трансляції. Точка відображається в цій площині, як в дзеркалі, після чого переміщується паралельно площині ковзкого відбиття у визначеному напрямку на визначену відстань. Напрямок переміщення і відстань залежать від типу площини. По цій ознаці площини можна розділити на 2 групи. В першу групу входять площини ковзкого відбиття  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , які мають по одній складовій ковзання  $a/2$ ,  $b/2$ ,  $c/2$ . Особливістю площин є те, що вони розташовуються паралельно координатним осям: площина  $a$  паралельна осі  $OX$ ,  $b$ - осі  $OY$  і  $c$  осі -  $OZ$ .

Розглянемо дію площини ковзкого відбиття на прикладі структури  $NaCl$ , проекція якої на площину  $(001)$  показана на рис.1. Іон натрію 1 суміститься з іншим іоном натрію 2, якщо його відобразити в площині  $a$  і перемістити уздовж цієї площини на половину трансляції вздовж осі  $OX$ . Аналогічно діє площина  $b$ . Ще одна площина ковзкого відбиття типу  $c$  перпендикулярна площині креслення, і ковзання в ній проходить вздовж осі  $OZ$ .

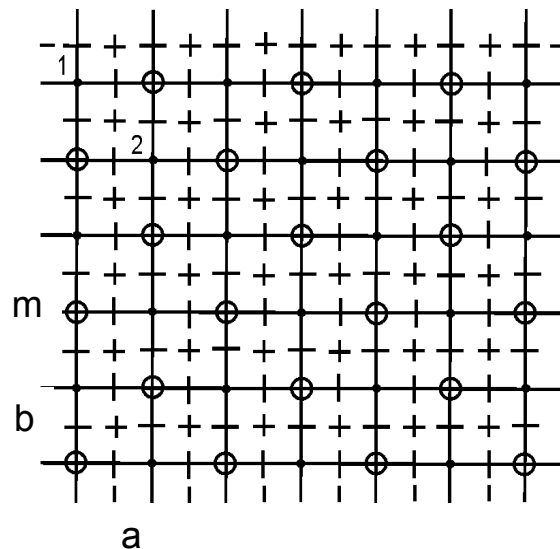


Рисунок 1 - Дзеркальні площини симетрії  $m$  і площини ковзкого відбиття  $a$  і  $b$ .

До другої групи входять площини ковзкого відбиття типу  $n$  і  $d$ , які мають по дві або три складові ковзання.

Площина типу  $n$ , або клиноплощина, знаходиться в об'ємноцентрованій кубічній ґратці. Її проекція на площину  $(001)$  зображена на рис.2. Спроба перемістити атом 3 на місце атомів 1, 2, 4 і 5 за допомогою вже відомих елементів симетрії до успіху не приведе. Ця операція стане можливою, якщо атом 3 відобразити в площині  $n$ , що знаходиться від нього на чверть трансляції ( $v/4$ ) і потім перемістити уздовж цієї площини .

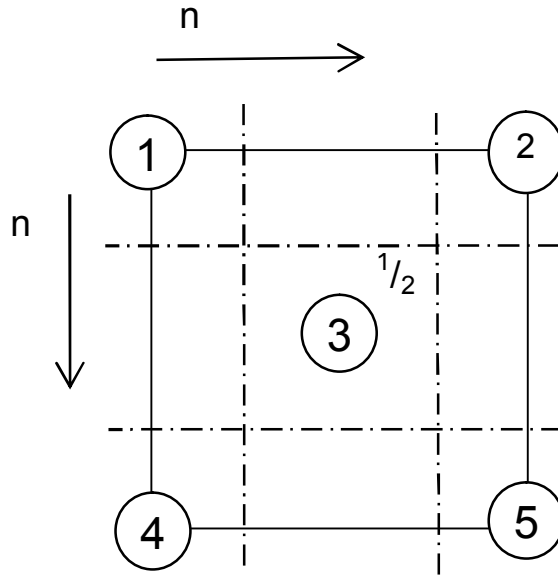


Рисунок 2 – Площини ковзкого відбиття типу n

При відображенні атом 3 попаде в центр грані (010), потім сковзає уздовж осі Z ( $c/2$ ) та осі X ( $a/2$ ) або  $(c+a)/2$ . Площина n може розташовуватись уздовж діагоналі грані елементарної комірки. В цьому випадку вона буде мати три складові сковзання  $(a+b+c)/2$ .

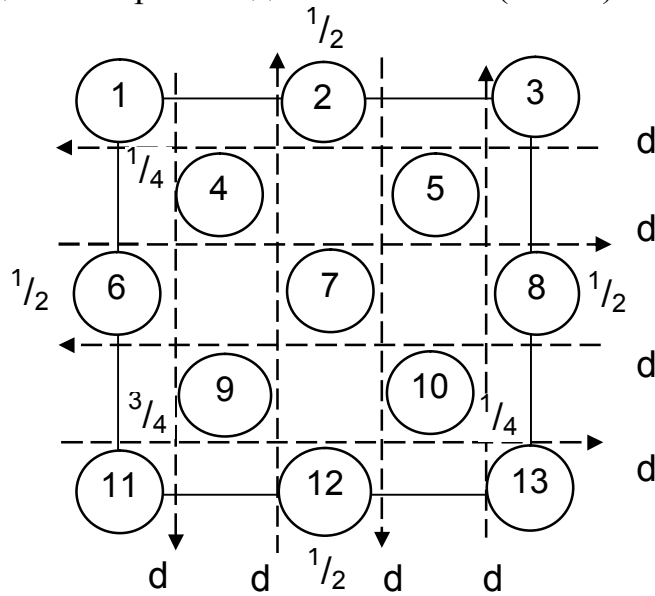


Рисунок 3 – Площини ковзкого відбиття типу d

Площини ковзкого відбиття типу d мають назву "алмазні" (рис.3). Вони характерні для гранецентрованих ґраток і проходять паралельно

граням елементарної комірки посередині між усідніми вертикальними атомними площинами. Складові ковзання для площин складають  $(a+c)/4$ ,  $(b+c)/4$  і  $(a+b)/4$ . В табл.2. наведені площини ковзкого відбиття і їх позначення.

Гвинтова вісь являє собою результат сумісної дії поворотної осі симетрії і паралельного їй переносу. Умовне позначення гвинтових осей наведені в табл.3.

З табл.3 слідує, що деякі осі можуть мати однакові складові ковзання, проте відрізняються елементарними кутами повороту. В залежності від напрямку повороту - за годинниковою стрілкою або проти - гвинтові осі бувають праві або ліві. Результат дії правої осі  $3_1$  еквівалентний результату дії лівої осі  $3_2$ , аналогічно,  $4_1$  і  $4_3$ ,  $6_1$  і  $6_5$ ,  $6_2$  і  $6_4$ .

Таблиця 2 - Площини ковзкого відбиття.

№	Назва площини	Компонент ковзання в долях основних трансляцій						Умовні позначення вертикальної площини на кресленні
		$\bar{a}/2$	$\bar{b}/2$	$\bar{c}/2$	$\bar{a}/4$	$\bar{b}/4$	$\bar{c}/4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	a	+						-----
2	b		+					-----
3	c			+				.....
4	n	+	+					} -----
5	n	+		+				
6	n		+	+				
7	n	+	+	+				
8	d				+	+		} ----->
9	d				+		+	
10	d					+	+	
11	d				+	+	+	

Таблиця 3 - Гвинтові осі симетрії і їх умовні позначення.

Порядок осі	Компонент ковзання в долях трансляції						
	1/6	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	5/6
2							
3							
4							
6							

#### Порядок виконання роботи.

1. На модулях структур визначити площини ковзкого відбиття і дзеркальні площини симетрії.
2. Спроекувати елементарну комірку на площину (001) і показати на кресленні знайдені площини.
3. Визначити гвинтові осі і показати їх на кресленні в площині (001) і ізометрії.

#### Контрольні запитання.

1. Перелічити типи осей симетрії.
2. Які площини ковзкого відбиття ви знаєте ?
3. Що спільного між простою поворотною і гвинтовою осями симетрії?
4. Те саме для інверсійної і гвинтової осей.
5. Загальна властивість площин ковзкого відбиття.

### Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ ГРУПИ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Мета роботи - навчитися за елементами симетрії записувати просторову групу симетрії.

Різноманіття кристалічних структур вдається раціонально описати за допомогою просторових груп симетрії, які представляють собою певну сукупність елементів симетрії даної кристалічної структури.

Російський вчений Е.С.Федоров теоретично довів, що 230 просторових груп симетрії цілком описують усі структури кристалічних речовин.

Кожному класові симетрії (точковій групі) відповідають кілька просторових груп. Тому для одержання точкової групи з просторової треба відкинути тип ґратки Браве, тобто знищити усі трансляції і перетворити площини ковзного відбиття в дзеркальні, а гвинтові осі - у прості поворотні.

Просторові групи симетрії, як і точкові, підрозділяють за сингоніями. Для кожної сингонії існує свій встановлений порядок запису символу.

У міжнародному символі просторової групи на першому місці завжди вказується тип ґратки Браве, далі - елементи симетрії, що породжують. Тип ґратки Браве вказує на набір трансляцій, включаючи додаткові.

Елементи, що породжують, записують по черзі з урахуванням головних напрямків, характерних для кожної сингонії (табл. 4).

Якщо перпендикулярно до даного головного напрямку в кристалічній структурі існує, площина дзеркального відбиття, то у відповідній позиції записують символ  $m$ . Якщо ж дзеркальної площини симетрії немає, вказується символ площини ковзного відбиття ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  або  $n$ ).

При відсутності в кристалічній структурі площин симетрії, перпендикулярних головному напрямку, у символі просторової групи вказується ось найбільш високого порядку, паралельна головному напрямку.

Таблиця 4 - Головні напрямки в кристалах різних сингоній

Сингонія	Позиція в символі просторової групи			
	1	2	3	4
Кубічна	P, I, F	[001]	[111]	[110]
Тетрагональна	P, I	[001]*	[100]	[110]
Гексагональна	P	[0001]*	[1120]	[1100]
Тригональна	P	[0001]*	[1120]	[1100]
Ромбічна	P, C(A), I, F	[100]	[010]	[001]
Моноклинна	P, C	[010]	-	-
Триклинна**	P	-	-	-

\* У кристалах середньої категорії після символу осі вищого порядку (2-а позиція) під рискою вказують площину симетрії, перпендикулярну осі вищого порядку (якщо така площина існує).

\*\* У символі , крім типу ґратки Браве, вказується лише наявність (або відсутність) центра симетрії.

Якщо кристалічна структура має не одну, а кілька осей симетрії вищого порядку різних типів, то перевага надається поворотній осі (за винятком кристалів тригональної сингонії, де при одночасній наявності  $3$  і  $3_2$  у символі просторової групи вказується вісь інверсії). При одночасній присутності гвинтової та інверсійної осей симетрії одного порядку перевагу надають гвинтовій осі (за винятком тригональної сингонії).

Якщо в кристалічній структурі відсутні площина й осі симетрії, то в даному символі вказується одиниця (наприклад,  $R\bar{3}c1$ ).

У кристалах середньої категорії на другій позиції символу просторової групи симетрії вказують ось вищого порядку і при наявності перпендикулярну їй площину симетрії.

У кристалах кубічної сингонії на третій позиції символу просторової групи записують вісь третього порядку  $3$ .

### Порядок виконання роботи

1. На моделях визначити сингонію і записати її.
2. Визначити тип ґратки Браве.
3. Визначити характерні елементи симетрії і записати їх у порядку визначеному у табл. 4.
4. Спроекувати елементарну комірку на площину (001).
5. Для структур, що складаються з двох компонентів, виділити аніонну підґратку і зобразити її в проекції на площині (001).

**Примітка.** При визначенні характерних елементів симетрії не слід обмежуватись однією елементарною коміркою, так як зв'язані даними елементами симетрії атоми можуть не вміститися у середині однієї комірки.

При зазначенні елемента симетрії в символі просторової групи перевагу надають “простим” елементам симетрії: площини дзеркального відбиття та прості поворотні осі.

### Контрольні питання

1. Що таке просторова група симетрії ?
2. Зв'язок між просторовою та точковою групами симетрії.
3. Правила запису символу просторової групи для кристалів кубічної сингонії.
4. Теж саме для кристалів середньої категорії.

5. Особливості визначення характерних елементів симетрії при записі символу просторової групи.

Лабораторна робота № 4  
ВИЗНАЧЕННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ТА РЕТИКУЛЯРНОЇ  
ЩІЛЬНОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР

Мета роботи – навчитися визначати теоретичну щільність та порівнювати її з реальною для визначення ступеня дефектності кристала.

Рентгенівською щільність називається теоретична щільність ідеального кристала, що немає структурних дефектів. Рентгенівська щільність розраховується як відношення маси всіх структурних одиниць, що входять до елементарної комірки, до її об'єму, який обчислюється за даними рентгеноструктурного аналізу.

Ретикулярною щільність атомної площини називається кількість структурних одиниць, що припадає на одиницю площі площини (hkl) кристалічної структури.

У реальному кристалі утворення грані залежить від умов росту, від її ретикулярної щільності. При повільному рості кристалів на їх поверхні утворюються грані з найбільшими значеннями ретикулярної щільності.

При обчисленні рентгенівської щільності використовують формулу

$$\gamma_p = (n * M) / (N_A * V),$$

де n - число структурних одиниць для простих речовин або формульних одиниць для сполуки;

M - атомна або молекулярна маса речовини або сполуки;

$N_A$  - стала Авогардо ( $6,02 * 10^{+23}$  моль<sup>-1</sup>);

V – об'єм елементарної комірки.

Об'єм елементарної комірки в сингонії:

гексагональній  $V = 0,86 a^2 c$  ;

тригональній  $V = a \sqrt{1-3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^2 \alpha}$

тетрагональній  $V = a^2 c$  ;

кубічній  $V = a^3$ .

Для переходу від ангстремів до кубічних метрів варто використовувати множник  $1 * A^3 = 10^{-30} \text{ м}^3$ .

Для обчислення ретикулярної щільності грані необхідно виділити цю грань у кристалічній структурі, визначити площу її поверхні і кількість атомів, що припадають на цю площину. Розділивши число атомів на її площу поверхні, отримаємо ретикулярну щільність в  $A^{-2}$ .

Для опису типів структур найчастіше використовують дві системи. В одній системі позначення структурного типу надається за назвою хімічного елемента або сполуки, у якому вперше було виявлено цю кристалічну структуру. Наприклад, структура типу Cu або NaCl.



В іншій системі різним структурним типам привласнено спеціальні цифри.

Літерою А с цифрою позначено структури елементів: А1 - для структури міді (ГЦК); А2 - вольфраму (ОЦК); А3 - магнію; А4 - алмазу; А5 - олова; А9 - графіту.

Літерою В с цифрою позначено структурні типи хімічних сполук еквіатомного складу: В1 - NaCl; В2 -  $\alpha$ -CsCl; В3 - сфалерит (ZnS); В4 - вюрцит (ZnS).

Літерою С з цифрою позначено структурні типи сполук з формулою  $XY_2$ : С1 - флюориту  $CaF_2$ ; С3 - куприту  $Cu_2O$ .

Літерою D з цифрою позначено структуру сполук типу  $X_mY_n$ .

### Порядок виконання роботи

1. На моделі кристалічної структури виділити елементарну комірку.
2. Визначити число структурних (для простих речовин) або формульних (для сполук) одиниць.
3. Обчислити рентгенівську щільність.
4. Порівняти значення ретикулярних щільностей для площин (100), (110), (111).

### Контрольні питання

1. Що називається ретикулярною щільністю?
2. Як обчислити рентгенівську щільність?
3. Як визначається число формульних одиниць?
4. У яких одиницях вимірюються ретикулярна і рентгенівська щільності?

### Лабораторна робота № 5

#### ОПИС КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Мета роботи - навчитися зображати структуру тугоплавких сполук за наявними літературними даними про просторову групу, про тип та геометричні параметри елементарної комірки.

Кристалографічні і кристалохімічні особливості тугоплавких сполук дозволяють багато в чому зрозуміти їхню природу і пояснити унікальні властивості - високу температуру плавлення, твердість, жароміцність та ін.

Поряд із простими структурами, характерними для фаз впровадження карбідів і нітридів металів IV-VI груп, бориди і силіциди утворюють складні каркасні структури, особливість яких - структурні елементи, утворені атомами бору або кремнію.

Особливу увагу варто звернути на повторення матеріалу по визначенню площин ковзного відбиття, гвинтових осей і просторової групи симетрії структур.

При зображенні варто використовувати як просторову будову, так і її проекцію на площину (001).

Під час розрахунку рентгенівської щільності карбідів і нітридів необхідно проаналізувати її зміну в області гомогенності.

### Порядок роботи

1. Використовуючи дані табл.5 зобразити структуру тугоплавкої сполуки.
2. Розрахувати рентгенівську щільність.
3. Визначити площини з найбільшою ретикулярною щільністю.
4. Визначити, чи відноситься досліджувана структура до найбільш щільного типу.
5. Побудувати залежність рентгенівської щільності однотипних тугоплавких сполук за групами і за періодами.

### Контрольні питання

1. Що таке фази впровадження?
2. У чому особливості кристалографічних структур боридів і силіцидів?
3. Що таке найщільніше упакування?

Таблиця 5 - Кристалічна структура тугоплавких сполук

№	Фаза	Сингонія	Просторова група	Структурний тип	Параметри комірки, Å		
					a	c	c/a
1	2	3	4	5	6	7	8
1	MgC <sub>2</sub>	Тетрагональна	I4/mmm	CaC <sub>2</sub>	5,55	5,03	0,906
2	CaC <sub>2</sub>	"-	I4/mmm	CaC <sub>2</sub>	3,80	6,38	1,64
3	SrC <sub>2</sub>	"-	I4/mmm	CaC <sub>2</sub>	4,11	6,68	1,63
4	BaC <sub>2</sub>	"-	I4/mmm	CaC <sub>2</sub>	4,4	7,06	1,6
5	YC	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,99	-	-

Продовження табл.5

6	Y <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	"-	I43d	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	8,214	-	-
7	YC <sub>2</sub>	Тетрагональ на	I4/mmm	CaC <sub>2</sub>	3,92	-	-
8	TiC	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,317	-	-
9	ZrC	"-	Fm3m	NaCl	4,682	-	-
10	HfC	"-	Fm3m	NaCl	4,639	-	-
11	V <sub>2</sub> C	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mo <sub>2</sub> C	2,884	4,587	1,58
12	VC	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,118	-	-
13	Nb <sub>2</sub> C	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mo <sub>2</sub> C	3,126	4,965	1,588
14	NbC	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,433	-	-
15	Ta <sub>2</sub> C	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mo <sub>2</sub> C	3,101	4,933	1,59
16	TaC	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,41	-	-
17	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	"-	Fm3m	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	10,656	-	-
18	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Ромбічна	Pnma	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	a= 4,526	b= 7,010	c= 12,142
19	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	"-	Pnma	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	a= 5,532	b= 2,829	c= 11,4719
21	γ-MoC	Гексагональ на	P6m2	WC	2,898	2,809	0,97
22	Mo <sub>2</sub> C	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mo <sub>2</sub> C	2,997	4,727	1,54

Продовження табл.5

23	$\beta$ - W <sub>2</sub> C	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,222	-	-
24	WC	Гексагональ на	P6m2	WC	2,906	2,837	0,975
25	$\alpha$ - W <sub>2</sub> C	"-	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mo <sub>2</sub> C	3,001	4,736	1,578
26	Fe <sub>3</sub> C	Ромбічна	Pbmc	Fe <sub>3</sub> C	a= 4,523	b= 5,089	c= 6,735
27	LaN	Кубічна	Fm3m	NaCl	5,3	-	-
28	$\beta$ - Ti <sub>2</sub> N	Тетрагональ на	P4 <sub>2</sub> /mnm	TiO <sub>2</sub>	4,946	3,03	0,613
29	TiN	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,249	-	-
30	ZrN	"-	Fm3m	NaCl	4,537	-	-
31	HfN	"-	Fm3m	NaCl	4,5	-	-
32	VN	"-	Fm3m	NaCl	4,136	-	-
33	Nb <sub>2</sub> N	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> mc	ZnS	3,056	4,995	1,637
34	NbN	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,392	-	-
35	Ta <sub>2</sub> N	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> mc	ZnS	3,042	4,909	1,61
36	TaN	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,4344	-	-
37	CrN	"-	Fm3m	NaCl	4,148	-	-
38	Mo <sub>2</sub> N	"-	Fm3m	NaCl	4,168	-	-
39	MoN	Гексагональ на	P6m2		5,725	5,608	0,98
40	W <sub>2</sub> N	Кубічна	Fm3m	NaCl	4,128	-	-

Продовження табл.5

41	WN	Гексагональ на	P6m2	WC	2,893	2,826	0,977
42	ScB <sub>2</sub>	"-	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,146	3,517	1,118
43	ScB <sub>4</sub>	Тетрагональ на	P4/mbm	UB <sub>4</sub>	7,7	3,64	0,47
44	ScB <sub>6</sub>	Кубічна	Pm3m	CaB <sub>6</sub>	4,435	-	-
45	LaB <sub>6</sub>	"-	Pm3m	CaB <sub>6</sub>	4,156	-	-
46	TbB <sub>12</sub>	"-	Fm3m	UB <sub>12</sub>	7,501	-	-
47	TiB	Ромбічна	Pbnm	FeB	a=6,12	b=3,06	c=4,56
48	TiB <sub>2</sub>	Гексагональ на	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,026	3,213	1,06
49	ZrB <sub>2</sub>	"-	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,168	3,528	1,114
50	ZrB <sub>12</sub>	Кубічна	Fm3m	UB <sub>12</sub>	7,408	-	-
51	HfB <sub>2</sub>	Гексагональ на	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,141	3,47	1,105
52	VB <sub>2</sub>	"-	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,001	3,061	1,02
53	Ta <sub>2</sub> B	Тетрагональ на	I4/mcm	CuAl <sub>2</sub>	5,778	4,864	0,841
54	NbB <sub>2</sub>	Гексагональ на	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,089	3,303	1,06
55	TaB <sub>2</sub>	"-	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	3,078	3,265	1,05
56	CrB <sub>2</sub>	"-	P6/mmm	AlB <sub>2</sub>	2,97	3,074	1,035
57	Mo <sub>2</sub> B	Тетрагональ на	I4/mcm	CuAl <sub>2</sub>	5,544	4,735	0,754
58	α-MoB	"-	I4/amd	MoB	3,11	16,97	5,45

Продовження табл.5

59	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Тригональн а	P3m	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	3,011	20,93	6,95
60	MoB <sub>4</sub>	Тетрагональ на	P4/mbm	UB <sub>4</sub>	6,34	4,5	0,71
61	α-WB	"-	P4/amd	MoB	3,115	16,93	5,42
62	β-WB	Ромбічна	Cmcm	TaB	a=3,19	b=8,46	c=3,07
63	WB <sub>2</sub>	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,983	13,879	4,65
64	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	"-	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,982	13,87	4,65
65	Fe <sub>3</sub> B	Ромбічна	Pbnm		a= 5,405	b= 6,668	c= 4,450
66	Fe <sub>2</sub> B	Тетрагональ на	I4/mcm	CuAl <sub>2</sub>	5,108	4,249	0,842
67	FeB	Ромбічна	Pnma	FeB	4,061	5,506	2,952
68	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Гексагональ на	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7,465	5,162	0,691
69	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Тетрагональ на	P4 <sub>1212</sub>	Zr <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	7,133	12,997	1,82
70	TiSi	Ромбічна	Pnma	FeB	a= 3,638	b= 4,997	c= 6,544
71	TiSi <sub>2</sub>	"-	Fddd	TiSi <sub>2</sub>	a= 8,279	b= 4,819	c= 8,568
72	ZrSi <sub>2</sub>	"-	Cmcm	ZrSi <sub>2</sub>	a= 3,72	b= 14,76	c= 3,67
73	Hf <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Тетрагональ на	I4/mcm	CuAl <sub>2</sub>	a=6,48	b=5,21	c=0,804

Продовження табл.5

74	HfSi <sub>2</sub>	Ромбічна	Cmcm	ZrSi <sub>2</sub>	a= 3,69	b= 14,46	c= 3,64
75	VSi <sub>2</sub>	Гексагональ на	P6 <sub>2</sub> 22	CrSi <sub>2</sub>	a= 6,374	b= 4,572	c= 0,718
76	NbSi <sub>2</sub>	"-	P6 <sub>2</sub> 22	CrSi <sub>2</sub>	a= 4,803	b= 6,604	c= 1,375

## Список літератури

1. Розин К.М., Гусев Э.Б. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур.- М.: Металлургия, 1985.- 167 с.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1982.- 375 с.
3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия.- М.: Наука, 1971.-400 с.
4. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов. – Львов: Вища школа, 1983.- 164 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник – М.: Металургия, 1986 – 928 с.
6. Куровець М.І. Кристаллографія і мінералогія – Львів: Світ, 1996. – 236с.

Для нотаток