

А. В. КУРДЮМОВ, Н. Ф. ОСТРОВСКАЯ, А. Н. ПИЛЯНКЕВИЧ,  
академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРЫ ВЮРЦИТОПОДОБНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА БОРА

В работах (<sup>1-5</sup>) сообщалось о синтезе новой кристаллической модификации нитрида бора с вюрцитоподобной структурой ( $BN_v$ ). Указывалось (<sup>1, 4, 5</sup>), что  $BN_v$  обладает малым размером кристаллитов и дает на рентгенограммах весьма размытые линии. Тонкая структура  $BN_v$  и природа значительного размытия линий на рентгенограммах не изучались. В настоящей работе методами рентгеновского анализа, электронной микроскопии и микродифракции исследовалась структура  $BN_v$ , полученного в условиях динамического сжатия.

Рентгеновские дифракционные спектры  $BN_v$  и этанола были получены на установке ДРОН-1 в  $CuK\alpha$ -излучении с использованием щелей Соллера. Эталонем служил образец сфалеритоподобной модификации нитрида бора, рентгенограммы вращения которого содержали четкие линии с хорошим разрешением  $K\alpha$ -дублета. Профили линий  $BN_v$  и этанола регистрировались по точкам с интервалом  $0,01^\circ$  при времени счета импульсов 40 сек.

В табл. 1 приведены результаты измерения интегральной ширины  $B_0$   $\alpha$ -компоненты наиболее интенсивных линий  $BN_v$ . Поскольку профили линий  $hk0$  и  $00l$  от  $BN_v$ , а также линий эталона описывались функцией  $i(x) = i_0(1 + \gamma x^2)^{-2}$ , промежуточной по форме между распределениями Гаусса и Коши, значения физического уширения  $\beta$  для этих линий вычислялись по методике (<sup>6</sup>).

Размер  $D$  областей когерентного рассеяния (о.к.р.) и относительная микродеформация решетки  $\epsilon$  определялись по интегральной ширине линий  $hk0$  методом аппроксимации (<sup>6</sup>) и методом гармонического анализа их формы, развитым в работах (<sup>7, 8</sup>). Было принято, что о.к.р. в направлениях  $hk0$  равноосны, а напряжения изотропны, т. е. линии 100, 110 и 210 рассматривались как различные порядки отражений от одной системы плоскостей. Подобное допущение использовалось при анализе линий  $hk0$  и от других гексагональных структур (<sup>9, 10</sup>).

Размер о.к.р.  $D_n$ , вычисленный по интегральной ширине линий, оказался равным  $330 \text{ \AA}$ , размер  $D_g$ , вычисленный методом гармонического анализа, составил  $150 \text{ \AA}$ . Значения  $\epsilon$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ , вычисленные первым и вторым методами, составили 0,005 и 0,003 соответственно.

Различие значений  $D_n$  и  $D_g$  является естественным, поскольку  $D_n = \langle D^2 \rangle / \langle D \rangle$ , а  $D_g = \langle D \rangle$  [<sup>8</sup>]. Величина различия  $D_n$  и  $D_g$  зависит от функции распределения о.к.р. по размерам и должна быть тем больше, чем больше моменты второго и третьего порядков этой функции. Различие

Таблица 1

| $hkl$ | $2\theta_{Cu}$ , ° | $d$ , Å | $B_0$ | $\beta$         | $\beta/\text{tg } \theta$ | $\beta \cos \theta$ |
|-------|--------------------|---------|-------|-----------------|---------------------------|---------------------|
| 100   | $20^\circ 27'$     | 2,207   | 11,4  | 9,4             | 25,4                      | 8,8                 |
| 002   | $21^\circ 49'$     | 2,120   | 12,1  | 10,2            | 26,1                      | 9,5                 |
| 101   | $23^\circ 12'$     | 1,957   | 19,5  | Не определялось |                           |                     |
| 102   | $30^\circ 17'$     | 1,529   | 18,3  |                 |                           |                     |
| 110   | $37^\circ 14'$     | 1,274   | 19,0  | 16,8            | 22,0                      | 13,4                |
| 103   | $40^\circ 23'$     | 1,190   | 36,6  | Не определялось |                           |                     |
| 203   | $62^\circ 25'$     | 0,8697  | 64,6  |                 |                           |                     |
| 210   | $67^\circ 35'$     | 0,8340  | 49,6  | 48,3            | 20,1                      | 18,3                |

величин  $\epsilon$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ , характеризующих деформацию решетки, как и в случае  $D$ , обусловлено функцией распределения величин  $\epsilon$ .

Величину  $D = 150 \text{ \AA}$  можно трактовать так же, как среднее расстояние между дислокациями <sup>(11)</sup>, хаотически распределенными в теле зерна со значительным разбросом расстояний между соседними дислокациями. Зависимость уширения линий на рентгенограммах  $\text{BN}_v$  от угла отражения, промежуточная между  $\text{tg } \theta$  и  $\text{sec } \theta$  (табл. 1), подтверждает вывод о подобном распределении дислокаций в  $\text{BN}_v$  <sup>(12)</sup>.

Линии  $hkl$  ( $h - k \neq 0, l \neq 0$ ) на рентгенограммах  $\text{BN}_v$  значительно шире остальных линий (табл. 1), что связано с наличием дефектов упаковки по плоскостям (001) <sup>(13)</sup>. Следует также отметить высокий уровень фона на рентгенограммах  $\text{BN}_v$ , что может быть обусловлено значительной долей рассеяния от границ между зернами с большими углами разориентировки и сильно разупорядоченной структурой. Наличие таких зерен подтверждается данными электронно-оптического анализа.

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии и соответствующие им электронограммы (80 кВ, JEM-6A) частицы  $\text{BN}$  графитоподобной модификации  $\text{BN}_r$  и частицы  $\text{BN}_v$ , образовавшегося в результате фазового превращения  $\text{BN}_r$ . Частицы  $\text{BN}_v$  значительно отличаются по размерам и форме от частиц  $\text{BN}_r$ . Они имеют неправильную форму с сильно развитой поверхностью, хорошо выявляется их зеренная структура, тогда как частицы исходного  $\text{BN}_r$  являются в основном монозеренными с четко выраженной гранкой. По электронно-микроскопическим снимкам  $\text{BN}_v$  были найдены распределения частиц и составляющих их зерен по размерам в плоскости изображения. Кривые распределения подчиняются логарифмически-нормальному закону, наиболее вероятный размер зерен равен  $260 \text{ \AA}$ , частиц —  $2100 \text{ \AA}$ . Средние размеры зерен и частиц составили  $500$  и  $3500 \text{ \AA}$  соответственно.

Анализ микроэлектронограмм  $\text{BN}_v$  показал, что зерна, составляющие частицы, преимущественно ориентированы направлениями  $[001]$  вдоль первичного пучка электронов (нормально основной поверхности частиц). Средний размер зерен, вычисленный по числу пятен на кольцах электронограмм <sup>(14)</sup> с учетом текстурованности частиц, составил  $450 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с результатами непосредственных измерений.

Большинство электронограмм  $\text{BN}_v$  содержит гексагональную сетку группы сильных рефлексов  $hk0$ , между которыми по кольцу хаотически распределены более слабые рефлексы от зерен меньшего размера и зерен, находящихся в худших отражающих положениях. Группы рефлексов обычно centrosymmetrichны и, таким образом, соответствуют отражениям от соседних зерен <sup>(14)</sup>. Средний угол разориентировки между соседними зернами в плоскости, нормальной оси текстуры, составляет  $1-5^\circ$ .

Совокупность данных рентгенографического и электронно-оптического анализов позволяет представить следующую модель кристаллического строения  $\text{BN}_v$ . Частицы  $\text{BN}_v$  со средним размером  $3500 \text{ \AA}$  состоят из зерен со средним размером  $500 \text{ \AA}$ , преимущественно ориентированных направлениями  $[001]$  нормально основной поверхности частиц и развернутых друг относительно друга в этой плоскости на угол  $1-5^\circ$ . Зерна содержат области когерентного рассеяния со средним размером  $150 \text{ \AA}$  и характеризуются значительной микродеформацией решетки ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3}$ ), связанной с высокой плотностью неоднородно распределенных дислокаций, и дефектами упаковок плоскостей (001). Последние, являясь двумерными зародышами сфалеритоподобной модификации  $\text{BN}$ , при определенных условиях могут привести к образованию  $\text{BN}_{sf}$ , который наблюдался рядом авторов <sup>(1, 2, 4, 5)</sup>, исследовавших продукты прямого превращения  $\text{BN}$  при **высоких** давлениях.

Институт проблем материаловедения  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
10 VII 1972

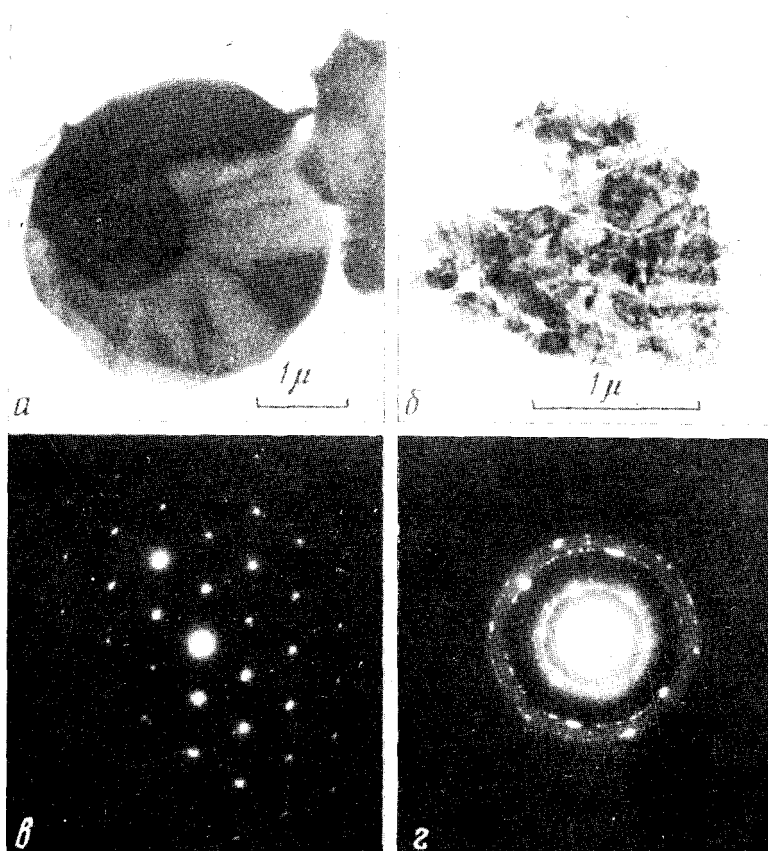


Рис. 1. Микрофотографии (а, б) и электронограммы (в, г) частиц графитоподобного BN (а, в) и вюрцитоподобного BN (б, г)

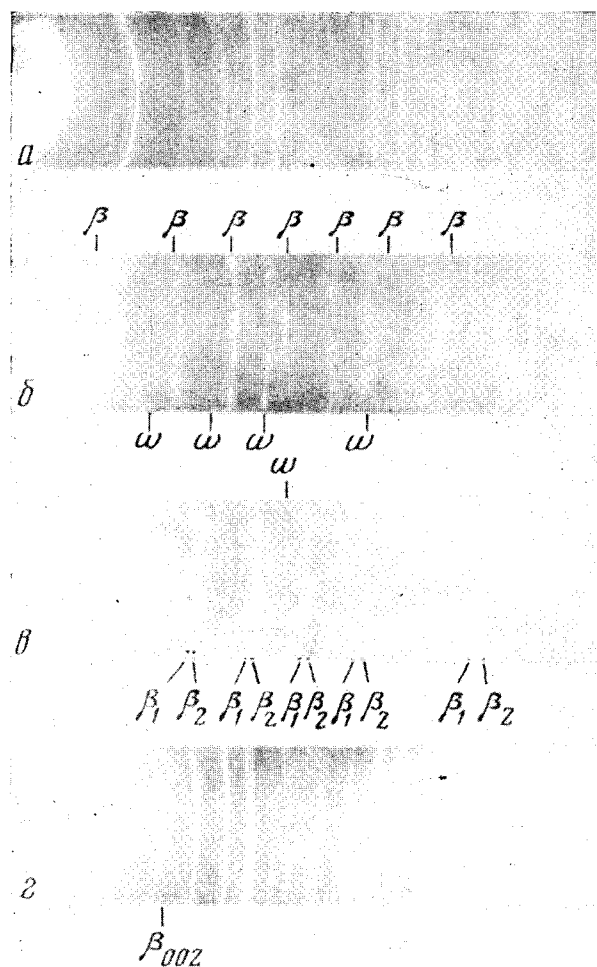


Рис. 4. Рентгенограммы сплавов закаленных от  $1000^\circ$ .  
 а — Ti — 4% Ni, а; б — Ti — 13,2% Ni; б — зак.  
 $1000^\circ$  + нагрев до  $400^\circ$ ,  $\beta + \omega$ ; в — зак.  $1000^\circ$  + нагрев  
 до  $458^\circ$ ,  $\beta_1 + \beta_2 + \omega$ ; г — зак.  $1000^\circ$  + нагрев до  $470^\circ$ ,  
 $\alpha + \beta$

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. P. Bundy, R. N. Wentorf, J. Chem. Phys., 38, 1144 (1963).
- <sup>2</sup> Л. Ф. Верещанин, Е. В. Зубова и др., ДАН, 178, 72 (1968).
- <sup>3</sup> Г. А. Ададуров, З. Г. Алнев и др., ДАН, 172, 1066 (1967).
- <sup>4</sup> N. L. Coleburn, J. C. Forbes, J. Chem. Phys., 48, 555 (1968).
- <sup>5</sup> С. С. Бацанов, Д. Р. Бацанова и др., Журн. структ. химии, 9, 1024 (1968).
- <sup>6</sup> P. R. Rao, T. R. Anantharaman, Zs. Metallkunde, 54, 658 (1963).
- <sup>7</sup> Б. Уоррен, в сборн. Успехи физики металлов, 5, 172 (1963).
- <sup>8</sup> R. P. J. Adler, H. M. Otte, C. N. J. Wagner, Metallurg. trans., 1, 2375 (1970).
- <sup>9</sup> O. J. Guentart, J. Chem. Phys., 37, 884 (1962).
- <sup>10</sup> С. В. Mitra, N. C. Halder, Acta cryst., 17, 817 (1964).
- <sup>11</sup> П. Б. Хирш, в сборн. Успехи физики металлов, 3, 283 (1960).
- <sup>12</sup> М. А. Кривоглаз, Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами, М., 1967.
- <sup>13</sup> R. Sato, Acta cryst., A25, 309 (1969).
- <sup>14</sup> P. B. Hirsch, A. Kelly, J. M. Menter, Proc. Phys. Soc., 68, 1132 (1955).