

Академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ, Т. Р. БАЛАН, А. В. БОЧКО,  
С. С. ДЖАМАРОВ, Г. Г. КАРЮК, А. В. КУРДЮМОВ, А. Н. ПИЛЯНКЕВИЧ

### О ПРЯМЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ НИТРИДА БОРА ПРИ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Возможность прямых фазовых переходов (без катализатора-растворителя) графитоподобного нитрида бора ( $\text{BN}_\Gamma$ ) в плотные алмазоподобные модификации типа сфалерита ( $\text{BN}_{\text{сф}}$ ) и вюрцита ( $\text{BN}_\nu$ ) под действием высоких давлений впервые была показана Банди и Венторфом (<sup>1</sup>). На основе экспериментальных данных, а также по аналогии с диаграммой состояния углерода ими была предложена фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма  $\text{BN}$ . Эта диаграмма, однако, хотя и правильно описывает положение линий равновесия, носит частный характер, как показали результаты наших исследований, в отношении линий прямых фазовых переходов. Кинетические особенности взаимных превращений  $\text{BN}$ , а также роль дефектности структуры при этом до настоящего времени не исследовались.

В настоящем сообщении описываются проведенные нами исследования превращений  $\text{BN}_\nu$  в  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и  $\text{BN}_\Gamma$ , а также превращений  $\text{BN}_\Gamma$  различной степени кристаллического совершенства в плотные модификации при давлениях до 100 кбар и температурах до 2050°С.

Исходный для экспериментов по статическому сжатию  $\text{BN}_\nu$  был получен методом ударного сжатия, его структура подробно описана в (<sup>2</sup>). Использовались два вида исходных образцов  $\text{BN}_\Gamma$  — высококристаллический, с хорошим разрешением  $K_{\alpha_1-\alpha_2}$  дублета при углах  $\theta > 45^\circ$  на рентгенограммах, и дефектный, подвергнутый ударному сжатию при давлениях ниже точки фазового перехода; рентгенограммы последнего содержали размытые линии всех типов (наиболее размытые линии  $h0l$ ,  $l \neq 0$ ), дублетное расщепление не наблюдалось. Исходный  $\text{BN}_\nu$  был тщательно очищен от примесей  $\text{BN}_\Gamma$  (рентгенограммы не содержали даже следов наиболее интенсивной линии  $\text{BN}_\Gamma$  002); содержание металлических примесей до статического сжатия и после, по данным химического и спектрального анализов, не превышало 0,1%. Концентрация образующихся фаз после снятия высокого давления определялась рентгенографически по методике (<sup>3</sup>).

Реакционная камера была проградуирована по давлению (использовались фазовые переходы  $\text{Vi}$ , I—II 25,4 кбар, TI II—III 37,6 кбар,  $\text{Va}$  I—II 55,4 кбар,  $\text{Vi}$  III—V 77 кбар, шкала 1968 г. (<sup>4</sup>)) и по температуре (использовалась термопара ВР5/20). В качестве передающей давление среды служил  $\text{BN}_\nu$ . Заданные давления достигались за 15 сек., температуры — за 15 сек.; подъем и снятие температуры производилось при заданном давлении.

На рис. 1 представлена диаграмма Банди — Венторфа (<sup>1</sup>), на которой нанесены полученные нами экспериментальные точки, соответствующие превращению  $\text{BN}_\nu$  в  $\text{BN}_\Gamma$  при нагреве под высоким давлением. Видно, что параметры перехода согласуются с линией 1 равновесия  $\text{BN}_\Gamma$ — $\text{BN}_{\text{сф}}$ . Таким образом, линию 1 на  $P$ - $T$ -диаграмме  $\text{BN}$  следует рассматривать вообще как линию равновесия между графитоподобной и плотными алмазоподобными модификациями.

Кинетические кривые прямых фазовых переходов  $\text{BN}_\nu$  и  $\text{BN}_\Gamma$  в  $\text{BN}_{\text{сф}}$  при статическом давлении 80 кбар и различных температурах приведены на рис. 2. Видно, что при относительно низких температурах проявляется существенное различие между кинетическими кривыми превращения разных исходных структур в сфалеритную модификацию; при высоких тем-

пературах (порядка  $2000^{\circ}\text{C}$ ) это различие сглаживается. При  $1370^{\circ}$  наиболее активно в  $\text{BN}_{\text{сф}}$  превращается вюрцитная модификация, имеющая более близкую к  $\text{BN}_{\text{сф}}$  структуру, чем  $\text{BN}_{\text{г}}$ . При этой температуре наблюдается различие между превращением высококристаллического и дефектного  $\text{BN}_{\text{г}}$ , последний испытывает фазовый переход менее активно. Снижение температуры до  $1200^{\circ}$  и повышение давления до 100 кбар приводит к преимущественному образованию вюрцитной формы  $\text{BN}$  при использовании в качестве исходной структуры высококристаллического  $\text{BN}_{\text{г}}$ ; дефектный же  $\text{BN}_{\text{г}}$  при этих  $P$  и  $T$  превращается в сфалеритную форму с

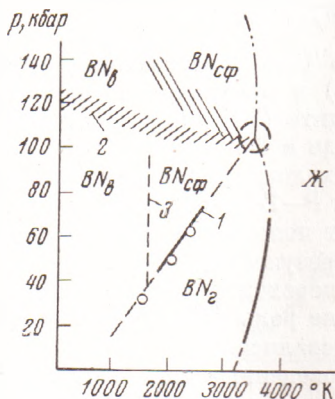


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма нитрида бора

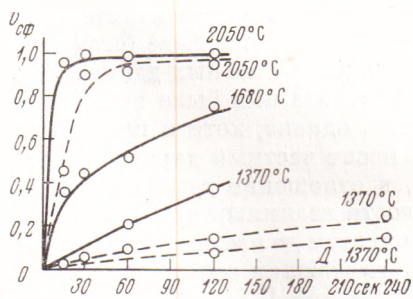


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические зависимости превращения  $\text{BN}_{\text{в}}$  (сплошные линии) и  $\text{BN}_{\text{г}}$  (пунктир) в  $\text{BN}_{\text{сф}}$  при 80 кбар. Д — дефектная структура исходного  $\text{BN}_{\text{г}}$

примесью вюрцитной. Все эти данные указывают на существенную роль кристаллографической взаимосвязи структур в процессе прямого фазового перехода.

Высокие температуры при 80 кбар, как видно из рис. 2, обеспечивают практически полный переход  $\text{BN}_{\text{г}}$  в  $\text{BN}_{\text{сф}}$ . В то же время, согласно (1),  $\text{BN}_{\text{г}}$  начинает превращаться в плотные формы лишь при давлениях больше 110 кбар (в пересчете на шкалу давлений 1968 г.). Таким образом, линия 2 на  $P$ — $T$ -диаграмме не имеет термодинамического смысла и ее положение определяется кинетикой фазовых переходов в тех или иных условиях.

Согласно проведенным нами исследованиям фазовых переходов  $\text{BN}$  при разных давлениях и температурах, вюрцитный  $\text{BN}$  является низко-температурной фазой высокого давления. Граница между  $\text{BN}_{\text{в}}$  и  $\text{BN}_{\text{сф}}$  показана на рис. 1 пунктирной линией 3. Следует, однако, учитывать, что 3, в отличие от истинных линий равновесия, не имеет точного положения на диаграмме. Внутренние энергии вюрцитной и сфалеритной модификаций весьма близки между собой и их стабильность, по-видимому, определяется вкладом энтропийных членов, роль которых зависит от степени дефектности и увеличивается с ростом температуры. Поэтому в зависимости от совершенства структуры исходного  $\text{BN}_{\text{в}}$  линия 3 должна смещаться в сторону более низких или высоких температур.

Институт проблем материаловедения  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
30 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. P. Bundy, R. H. Wentort, J. Chem. Phys., v. 38, 1144 (1963). <sup>2</sup> А. В. Курдюмов, Н. Ф. Островская и др., ДАН, т. 209, 1081 (1973). <sup>3</sup> А. В. Курдюмов, В сборн. Методы получения, свойства и применение нитридов, Киев, 1972, стр. 319. <sup>4</sup> А. Я. Шиняев, Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении, «Наука», 1973.