

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Vw

В.Ф. Бритун¹, А.В. Курдюмов¹, И.А. Петруша²

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ
НА ПРЯМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В НИТРИДЕ БОРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины
03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3
E-mail: dep.20@ipms.kiev.ua

²Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 28 марта 2003 года

Проведено сравнительное исследование прямых фазовых превращений графитоподобных модификаций нитрида бора (BN_2 и BN_p) в условиях гидро- и негидростатического сжатия. Давление во всех экспериментах составляло 7.7 GPa, температура изменялась от 200 до 2500 °C. Исходные образцы представляли собой высокотекстурированные поликристаллические пластины BN , полученные методом химического осаждения из газовой фазы. Показано, что отклонение от гидростатических условий сжатия смещает кривые превращения в сторону более низких температур, причем этот эффект особенно сильно проявляется в случае превращений BN_2 . Полученные результаты согласуются со сравнительными оценками «механического вклада» в движущие силы превращений для бездиффузионных механизмов гофрировки и продольного изгиба при наличии компоненты одноосного сжатия.

О существенном влиянии условий нагружения на развитие фазовых превращений слоистых структур при высоких давлениях сообщалось неоднократно. Так, например, ромбоэдрическая графитоподобная модификация (BN_p) в условиях гидростатического сжатия при 20°C необратимо превращается в плотную алмазоподобную фазу только при давлении выше 50 GPa [1], хотя *in situ* образование этой фазы наблюдалось при давлении ~ 8 GPa; плотная фаза была идентифицирована как кубическая сфалеритная ($BN_{сф}$). При сжатии BN_p в негидростатических условиях необратимое превращение в плотную фазу фиксировалось при давлении около 7 GPa [2], причем в этом случае образовывался вюрцитный нитрид бора (BN_B). Существенные различия в протекании превращений при различных условиях сжатия обнаружены и для графита [3].

Заметим, однако, что экспериментальные данные, демонстрирующие за-

висимость развития превращений от особенностей сжатия, получены на различных установках (в различных камерах высокого давления) и с использованием исходных фаз с различной степенью дефектности, которая, как правило, не принималась во внимание. Вместе с тем, степень трехмерной упорядоченности исходной структуры играет определяющую роль при развитии бездиффузионных превращений (а именно такие превращения должны давать основной вклад в выход плотных фаз при протекании фазового перехода в условиях сравнительно невысоких температур). Отметим также, что многие сравнительные эксперименты проводились с использованием алмазных наковален. В этих случаях размеры образцов очень малы (диаметр обычно не превышает 300 μm , а толщина – 20 μm), что не позволяет осуществить детальные структурные исследования объектов и точно фиксировать начальные этапы превращений.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования прямых фазовых превращений различных графитоподобных модификаций нитрида бора в одинаковых условиях при гидро- и негидростатическом сжатии. В качестве исходных образцов использовали пиролитический графитоподобный BN гексагональной и ромбоэдрической модификаций. BN_Γ получали из пиролитического BN_ρ при температуре 2500°C под давлением 3 GPa. Образцы для сжатия имели форму дисков диаметром 5 mm и толщиной 1.5 mm. Превращения графитоподобных фаз ($\text{BN}_{\Gamma\rho}$) в плотные алмазоподобные модификации ($\text{BN}_{\text{пл}}$) осуществляли в аппарате типа «белт» при давлении 7.7 GPa и температурах от 200 до 2500°C. Сжатию подвергали одновременно оба вида исходных образцов, которые располагали в камере высокого давления (осью текстуры образца параллельно оси сжатия). В качестве передающей давление среды (ПДС) использовали NaCl для создания квазигидростатических условий сжатия до температуры плавления соли и гидростатических условий при температурах выше температуры плавления ($T_{\text{пл}} \approx 1600^\circ\text{C}$ при 7.7 GPa). В случае использования спрессованного BN_Γ в качестве ПДС специфика сжимающего действия заключалась в возникновении компоненты осевого сжатия, т.е. отклонения от квазигидростатических условий. Время изотермической выдержки при температурах до 1400°C составляло 10 min; для экспериментов при более высоких температурах использовали двухступенчатый нагрев с выдержками по 5 min при 1400°C и при конечной температуре. Структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр HZG-4) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ПЭМ-У). Изучение текстуры проводили по методике [4].

Структурные исследования исходных образцов показали, что для них характерна неограниченная осевая текстура (ось текстуры [001] перпендикулярна поверхности диска) с малым рассеянием. Текстурограммы исходных BN_Γ и BN_ρ приведены на рис. 1. Степень трехмерной упорядоченности γ , определенная по методике [5], для BN_Γ была близка 1, т.е. в структуре практически отсутствовали турбостратные дефекты упаковки, а для BN_ρ $\gamma \approx 0.85$. Благодаря высокой степени упорядоченности исходных структур, превращения BN_ρ и BN_Γ в $\text{BN}_{\text{пл}}$ осуществлялись по бездиффузионным меха-

низмам, что привело к формированию текстуры образовавшихся плотных фаз с закономерной ориентировкой по отношению к исходным фазам. Подробно эти ориентировки и связанные с ними механизмы превращений описаны в работах [2,4]. Здесь лишь отметим, что превращение $BN_{\Gamma} \rightarrow BN_{\text{в}}$ протекает по механизму гофрировки слоев с ориентировкой $(001)_{\text{в}} \parallel (001)_{\Gamma}$, а превращение $BN_{\text{р}} \rightarrow BN_{\text{в}}$ – по механизму продольного изгиба слоев, для которого характерно соотношение $(001)_{\text{в}} \parallel (101)_{\Gamma}$. Превращения $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ в обоих случаях протекают одинаково (путем послойной перестройки), что приводит к различным ориентировкам кубической фазы в текстурированных образцах, полученных из BN_{Γ} и $BN_{\text{р}}$.

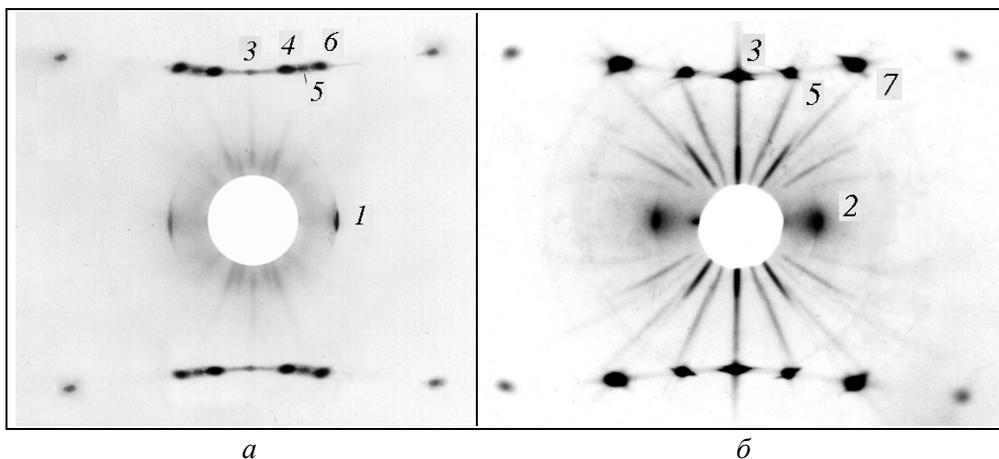


Рис. 1. Рентгеновские текстуродиаграммы исходных образцов: *a* – $BN_{\text{р}}$, *б* – BN_{Γ} . Съемка на просвет, ось $[001]$ перпендикулярна первичному пучку; 1 – $003_{\text{р}}$, 2 – 002_{Γ} , 3 – 100_{Γ} , 4 – $101_{\text{р}}$, 5 – 101_{Γ} , 6 – $012_{\text{р}}$, 7 – 102_{Γ}

Ввиду текстуры образцов на дифрактограммах присутствовали отражения только от тех плоскостей, которые оказались перпендикулярными оси текстуры. При проведении фазового анализа по таким рентгенограммам вводили допущение, что степень текстуры различных фаз одинакова, т.е. отражающие способности плоскостей Q равны значениям Q для нетекстурированного поликристалла [6], поделенным на соответствующий фактор повторяемости. При анализе превращений $BN_{\text{р}}$ использовали линии $003_{\text{р}}$, $100_{\text{в}}$ и $111_{\text{сф}}$, а при анализе превращений BN_{Γ} – линию 004_{Γ} и «смешанную» линию от плотных фаз $002_{\text{в}} + 111_{\text{сф}}$ (из-за текстуры другие линии $BN_{\text{пл}}$ на дифрактограммах отсутствуют или значительно ослаблены). Использование «смешанной» линии давало возможность определить суммарное количество $BN_{\text{в}}$ и $BN_{\text{сф}}$, но не позволяло определить их соотношение.

На рис. 2 представлены температурные зависимости степени превращения $BN_{\text{р}}$ и BN_{Γ} в плотные фазы. Из приведенных данных видно, что отклонение от гидростатических условий сжатия смещает кривые превращения в сторону более низких температур. Так, при 1600°C в условиях гидростатики степень

перехода BN_{Γ} не превышала 5%, тогда как в негидростатических условиях сжатия она составила более 90%. Вторая особенность превращений $BN_{\Gamma p} \rightarrow BN_{пл}$, которую можно видеть на рисунке, состоит в том, что при обоих видах нагружения BN_p испытывает превращение при более низких температурах, чем BN_{Γ} (можно полагать, что если бы исходный BN_p имел такую же степень упорядоченности структуры, как BN_{Γ} , этот эффект проявился бы еще сильнее).

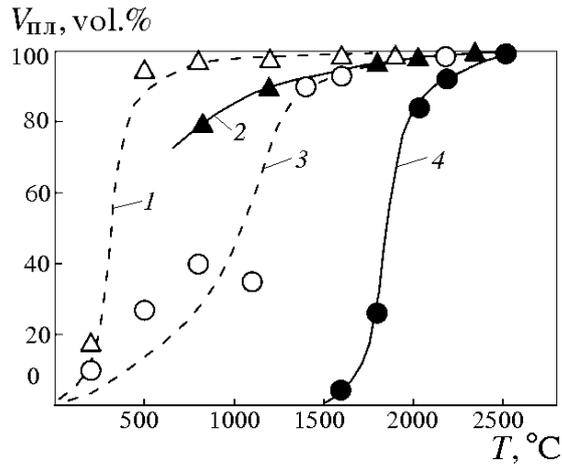


Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения BN_p (кривые 1 и 2) и BN_{Γ} (кривые 3 и 4) в плотные фазы при 7.7 GPa в условиях гидро- (сплошные линии, заштрихованные значки) и негидростатики (штриховые линии, значки без штриховки)

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей превращений с учетом их механизмов. Известно, что на развитие бездиффузионных превращений существенное влияние должен оказывать характер внешних напряжений [7,8]. Это учитывается введением в выражение величины A (механической движущей силы) для изменения термодинамического потенциала системы (на единицу объема) при превращении:

$$\Delta G(f_{\beta}^0 - f_{\alpha}^0) + A + E_e. \quad (1)$$

Здесь $(f_{\beta}^0 - f_{\alpha}^0)$ – разность удельных свободных энергий фаз при нормальном давлении; E_e – удельная упругая энергия, возникающая из-за различия решеток исходной и образующейся фаз;

$$A = A_1 + A_2 = -\varepsilon_{ij}^0 \sigma_{ij} - \frac{1}{2} \sigma_{ij} \Delta S_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (2)$$

В (2) первое слагаемое пропорционально работе внешних сил по деформации решетки на величину ε_{ij}^0 (характеристическая деформация превращения [7]), а второе слагаемое равно разности удельных упругих энергий фаз, находящихся под воздействием внешнего поля напряжений, задаваемого тензором σ_{ij} ; ΔS_{ijkl} – разность упругих податливостей фаз. Поскольку $(f_{\beta}^0 - f_{\alpha}^0)$ не зависит от условий нагружения, различия в движущих силах превращений

ΔG при гидро- и негидростатическом сжатии определяются величинами A и E . Оценим эти величины для превращений BN_Γ и BN_ρ в вюрцитную фазу при различных условиях нагружения.

Запишем характеристические деформации ε_{ij}^0 в системе координат, связанных с исходной фазой: $x_1 \parallel [100]$, $x_2 \parallel [210]$, $x_3 \parallel [001]$. Для превращения $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ компоненты тензора представим в виде таблицы:

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{vmatrix} +0.018 & 0 & 0 \\ 0 & +0.018 & 0 \\ 0 & 0 & -0.365 \end{vmatrix}.$$

Для превращения $\text{BN}_\rho \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ (модель сдвига по плоскостям (101)):

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{vmatrix} +0.018 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0056 & -0.105 \\ 0 & -0.105 & -0.354 \end{vmatrix}.$$

Поскольку для BN_Γ в литературе нет данных об S_{ijkl} , примем, что эти величины у нитрида бора такие же, как у графита [9].

Величину упругой энергии E_e определяли по формулам [10]:

$$E_e(V) = \frac{\mu V^\beta}{(1-\nu)} \left\{ \frac{2(1+\nu)}{9} \Delta^2 \right\}, \quad (3)$$

$$E_e(s) = \mu V^\beta \left(\frac{y}{R} \right) s^2, \quad (4)$$

где $E_e(V)$ и $E_e(s)$ – упругие энергии несоответствия, связанные с объемным эффектом превращения и с наличием сдвиговой компоненты ε_{32} соответственно. В формуле (3) Δ – относительное изменение объема, μ – модуль сдвига матричной фазы, ν – коэффициент Пуассона. За величину μ взята постоянная C_{44} (минимальное табличное значение) [11]. При этом учитывали зависимость C_{44} от давления: $C_{44} = C_{44}^0 + 1.6p$ (p – давление в ГПа). В формуле (4) коэффициент формы y/R (где y – толщина зародыша, R – его радиус) принят равным единице (что близко значениям, наблюдаемым экспериментально у наиболее мелких кристаллов плотной фазы).

В таблице приведены оценки $A + E$ для превращений BN_Γ и BN_ρ в вюрцитный BN при различных условиях сжатия. Сравним вначале превращения различных исходных модификаций при гидростатических условиях. Из таблицы видно, что термодинамически более выгодным является превращение BN_Γ , однако эксперимент показывает более легкое превращение BN_ρ (см. рис. 2). Такой эффект можно объяснить кинетическими особенностями превращений: переход $\text{BN}_\rho \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ протекает по механизму продольного изгиба, и барьер образования зародыша при этом согласно [12] ниже, чем для пере-

хода $\text{BN}_Г \rightarrow \text{BN}_В$, протекающего по механизму гофрировки. Заметим, что различие удельных свободных энергий $\text{BN}_Г$ и $\text{BN}_Р$ мало ($\sim 0.2 \text{ kJ/mol}$ [13]) и его учет не изменит соотношения движущих сил для рассматриваемых превращений.

Таблица
Механическая часть движущей силы превращений $|A + E|$ (kJ/mol)

Превращение	Варианты нагружения*			
	1	2	3	4
$\text{BN}_Г \rightarrow \text{BN}_В$	6.4	6.4	7.4	7.4
$\text{BN}_Р \rightarrow \text{BN}_В$	6.1	7.1	7.1	8.1

*При расчетах величины A были рассмотрены следующие варианты нагружения: 1 – гидростатическое сжатие ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 8 \text{ GPa}$); 2 – сочетание гидростатики и сдвига ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{32} = 1 \text{ GPa}$); 3 – сочетание гидростатической компоненты с осевой вдоль [001] ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{33} = 9 \text{ GPa}$); 4 – сочетание гидростатической компоненты со сдвигом и осевой компонентой вдоль [001] ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{33} = 9 \text{ GPa}$, $\sigma_{32} = 1 \text{ GPa}$).

Сравним теперь превращения при гидро- и негидростатических условиях. Видно, что отклонения от гидростатики повышают движущую силу превращения. При этом для превращений ромбоэдрической модификации увеличение движущей силы может обеспечиваться как наличием компонент σ_{32} , так и добавками к σ_{33} , а увеличение движущей силы для превращения гексагональной модификации возможно только за счет компоненты одноосного сжатия. Наконец, следует отметить, что отклонения от гидростатики могут способствовать пластической деформации на межфазных границах и вызывать более легкий срыв когерентной связи фаз. Это, в свою очередь, может приводить к устранению возможности обратного превращения и, как следствие, к увеличению выхода плотных фаз.

Проведенные расчеты движущих сил выполнены для монокристаллических объектов, находящихся под воздействием высокого давления. В поликристалле (или порошке) только часть зерен ориентирована благоприятно относительно внешнего воздействия, и только для этой части зерен будет наблюдаться эффект возрастания движущей силы. В нашем случае использовался высокотекстурированный поликристалл, в котором практически все зерна ориентированы благоприятно относительно оси сжатия. Именно поэтому наблюдался значительный эффект ускорения превращения.

Результаты проведенных исследований показали, что использование высокотекстурированных поликристаллов как исходного сырья для синтеза плотных фаз в сочетании с негидростатическим сжатием позволяет снизить p -, T -параметры синтеза и увеличить степень превращения графитоподобного нитрида бора в плотные модификации.

1. *M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima et al.*, Phys. Rev. **B45**, 10226 (1992).
2. *A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, I.A. Petrusha*, Diamond and Related Materials **5**, 1229 (1996).
3. *В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, Н.Р. Серебряная*, Влияние высоких давлений на вещество, ИПМ НАНУ, Киев (1994), с. 10.
4. *В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, В.Б. Зелявский, И.А. Петруша*, Сверхтвердые материалы № 4, 7 (2001).
5. *А.В. Курдюмов*, Кристаллография **20**, 969 (1975).
6. *А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич*, Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, Наукова думка, Киев (1979).
7. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **25**, № 1, 33 (1983).
8. *В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов*, ФТВД **11**, № 3, 34 (2001).
9. *С.В. Шулепов*, Физика углеродных материалов, Металлургия, Москва (1972).
10. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Т. 1, Мир, Москва (1978).
11. *А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков и др.*, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора, Металлургия, Москва (1994).
12. *J.B. Riter*, J. Chem. Phys. **59**, 1538 (1973).
13. *В.М. Даниленко, А.В. Курдюмов, А.В. Мейке*, Порошковая металлургия № 6, 91 (1981).

V.F. Britun, A.V. Kurdyumov, I.A. Petrusha

EFFECT OF LOADING CONDITIONS ON THE DIRECT PHASE TRANSFORMATIONS IN BORON NITRIDE UNDER HIGH PRESSURES

The comparative study of direct phase transformations of boron nitride graphite-like modifications (BN_h and BN_r) in the identical conditions of hydro- and nonhydrostatic compression was carried out for the first time. The pressure in all experiments was 7.7 GPa and the temperature was changed from 200 to 2500°C. As the starting samples were used high-textured polycrystalline plates of BN produced by chemical precipitation from gas phase. It was shown that the deviation of compression conditions from hydrostatic ones shifts transformation curves to lower temperatures and this effect becomes more prominent for BN_h transformations. The results obtained are in agreement with comparative evaluation of «mechanical part» of transformation driving forces for diffusionless mechanisms of puckering and buckling when uniaxial component exists.

Fig. 1. X-ray texture photographs of starting samples: a – BN_r , \acute{a} – BN_h Transmission microscopy, axis [001] is normal to primary beam; 1 – 003_r, 2 – 002_h, 3 – 100_h, 4 – 101_r, 5 – 101_h, 6 – 012_r, 7 – 102_h

Fig. 2. Effect of temperature on degree of BN_r (1, 2) and BN_h (3, 4) transformation into dense phases at 7.7 GPa for hydrostatic (solid lines, shaded symbols) and nonhydrostatic (dash lines, symbols with no shading) conditions