

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Vw

В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов

## АНАЛИЗ УСЛОВИЙ РАЗВИТИЯ АТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДЕ И НИТРИДЕ БОРА

Институт проблем материаловедения НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2003 года

*На основе результатов опубликованных работ по экспериментальному и теоретическому изучению мартенситных превращений (МП) графита и графитоподобного нитрида бора в плотные фазы проведена оценка давлений  $p_a$ , необходимых для развития фазовых переходов без их термической активации (атермических). Получены значения  $p_a$  для условий одноосного и всестороннего гидростатического сжатия при реализации различных механизмов мартенситной перестройки решетки. При этом рассмотрены варианты беззародышевого образования новой фазы, ее гомогенного зарождения, а также гетерогенного зародышеобразования.*

Графит и графитоподобный нитрид бора (ромбоэдрическая и гексагональная модификации) могут превращаться в плотные фазы (алмаз и алмазоподобные фазы BN) по мартенситным механизмам [1]. Известно, что МП могут развиваться либо как термически активируемые, либо как атермические процессы [2]. Мартенситное образование плотных фаз в углероде и BN происходит только в условиях высоких давлений, и поэтому такие фазы можно рассматривать как МП, инициируемые внешними напряжениями. Заметим, что в некотором диапазоне давлений (2–12 GPa для углерода) существует принципиальная возможность провести превращение графитоподобной структуры в плотную модификацию, сохраняя постоянным давление и понижая температуру, т.е. по классической схеме МП. Особенностью рассматриваемых превращений является изменение химической связи:  $sp^2$ -гибридизация переходит в  $sp^3$ , а слабая связь между плоскостями (001) превращается в ковалентную (при МП в металлах тип связи не изменяется). Подобные перестройки требуют преодоления значительного энергетического барьера, и поэтому возможность атермического развития такого процесса не очевидна.

Вопрос о возможности и условиях атермических превращений в углероде и нитриде бора затрагивался в ряде работ. Одной из первых публикаций, где проанализированы условия развития атермического превращения гексаго-

нальной модификации в вюрцитную ( $\text{BN}_\Gamma\text{--BN}_\text{в}$ ), была работа [3]. В ней проведена оценка давления, выше которого превращение может развиваться как атермическое, и получено значение  $p \approx 14$  GPa. В основу рассмотрения атермического МП был положен критерий начала атермического превращения при высоком давлении [2]: атермический процесс является безбарьерным и начинается при условии, когда движущая сила процесса больше энергетического барьера деформационной перестройки решетки. Предполагается, что такое условие может быть достигнуто при давлении  $p_a$ , когда термодинамический потенциал сжатой  $\alpha$ -фазы оказывается больше энергии перевального состояния (и всех промежуточных состояний на пути развития превращения). Величина  $p_a$  является барьером по давлению, выше которого возможно атермическое превращение. При оценках  $p_a$  делается еще два предположения. Во-первых, МП представляется как непрерывный процесс деформации решетки без образования зародыша. Во-вторых, предполагается, что перевальное состояние соответствует условию, когда реальная деформация решетки под действием высокого давления оказывается равной половине полной деформации, характеризующей превращение,  $\varepsilon_{ij}^0$ . Этим фактически величина  $p_a$  определяется как давление, при котором  $\alpha$ -фаза оказывается деформированной на величину  $0.5\varepsilon_{ij}^0$ .

Экспериментальные данные, а также ряд расчетных результатов, полученных в последнее время при исследовании превращений в углероде и нитриде бора, показывают, что при анализе условий развития атермических процессов превращения слоистых структур в алмазоподобные подходы [2,3] требуют уточнений.

Прежде всего, заметим, что кроме процесса МП в виде непрерывной деформации, рассмотрением которого ограничиваются работы [2,3], возможен процесс атермического зарождения мартенситных фаз [4]. Следовательно, нужно рассматривать два вида атермических процессов: превращение без зародышеобразования и с образованием зародышей. В связи с этим обратим внимание на такие экспериментальные факты. В первых работах по исследованию реальной структуры вюрцитного BN с использованием методов электронной микроскопии было обнаружено сохранение формы и размеров (в плоскости базиса) частиц BN при превращении. Особенно наглядно это проявлялось при ударно-волновой обработке нитрида бора с водой [5]. Наблюдаемые при этом морфологические характеристики частиц и позволили предполагать, что превращение развивается как деформация целой частицы без образования в ней зародышей. Однако детальные исследования частиц  $\text{BN}_\text{в}$ , выполненные в последнее время [6], показали их доменную структуру (домены, имеющие размеры в десятки нанометров, разделены инверсионными границами). Такая структура позволяет предполагать, что в частице образуется большое количество очень мелких зародышей, а форма частицы сохраняется из-за их когерентного сопряжения. Кроме того, в последние го-

ды детально изучено превращение  $\text{BN}_p\text{--BN}_b$ , которое начинается при комнатной температуре в условиях статического сжатия уже при давлении 6 GPa [7]. В этом случае наблюдается гетерогенное зарождение плотной фазы [8] и не исключается атермический характер процесса.

Следует отметить, что поскольку рассматриваемые МП инициируются напряжением, величина  $p_a$  должна зависеть от характера нагружения. В пользу этого говорят экспериментальные данные. Например, если в негидростатических условиях сжатия ромбоэдрического нитрида бора образование плотной фазы происходит необратимо уже при  $T = 300$  К и  $p = 6$  GPa, то при гидростатическом сжатии превращение оказывается необратимым при давлении выше 50 GPa [9]. В углероде также отмечается зависимость давления начала образования плотных фаз от условий сжатия (гидростатическое, одноосное, со сдвигом) [10,11].

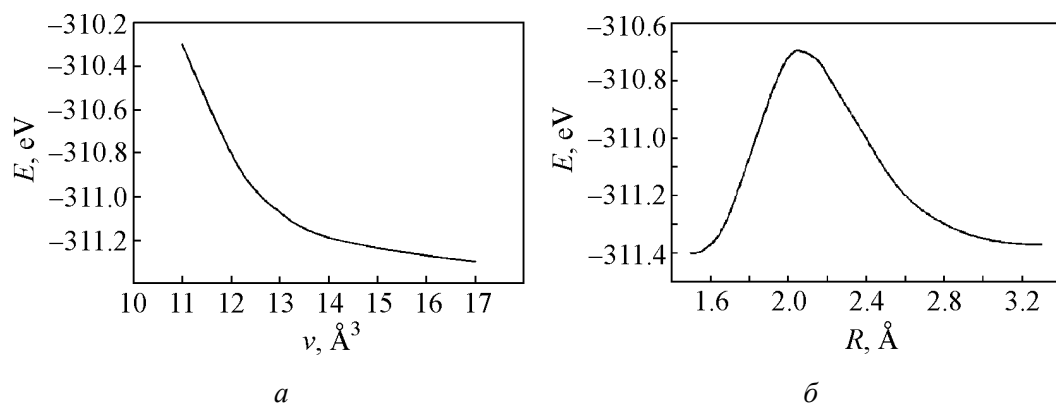
Зависимость развития превращений в углероде от характера нагружения демонстрируют и результаты теоретических исследований. Расчеты полной энергии сжатой графитоподобной структуры «из первых принципов» [12] для температуры  $T = 0$  К показывают, что непрерывная деформационная перестройка графитоподобной решетки в алмазоподобную возможна только при одноосном сжатии. В условиях гидростатического сжатия непрерывная перестройка невозможна (в этом случае кривая зависимости полной энергии графита от удельного объема обрывается при давлении порядка 80 GPa, что рассматривается как потеря устойчивости графитоподобной структуры). В точке потери устойчивости длина перестраиваемых ковалентных связей оказывается равной 0.138 nm вместо 0.154 nm у алмаза, величина угла между этими связями и осью [001] исходного графита  $\theta \approx 97^\circ$  вместо  $109^\circ$  (соответственно межслоевое расстояние в модифицированной структуре графита  $\approx 0.22$  nm). Дальнейшее развитие перехода требует скачка параметров решетки, т.е. зарождения новой фазы. Таким образом, давление гидростатического сжатия 80 GPa следует считать давлением, при котором переход графит–алмаз должен происходить как гомогенное зарождение (начинающееся в любой точке кристалла) без термической активации (при  $T = 0$  К). Невозможность деформационной перестройки решетки графита в алмаз без зародышеобразования при гидростатическом сжатии можно объяснить различными знаками компонент тензора, характеризующего деформацию формы при превращении по механизму гофрировки. Так, в системе координат, связанных с решеткой графита ( $x_1//[100]$ ,  $x_2//[120]$ ,  $x_3//[001]$ ),  $\varepsilon_{33}^0 < 0$ , а компоненты  $\varepsilon_{11}^0$  и  $\varepsilon_{22}^0$ , соответствующие деформации в плоскости (001)г, положительны. Таким образом, гидростатическое сжатие не может «обеспечить» деформацию растяжением в плоскости (001), которая необходима для деформационного превращения без зарождения.

По данным [12], зависимость полной энергии решетки графита  $E$  от удельного объема  $v$  (рис. 1) такова, что в точке выполнения условия о поло-

винной деформации по объему  $\left(\Delta v = \frac{1}{2} \varepsilon_{ii}^0\right)$  давление (определяемое как  $p = \partial E / \partial v$ ) оказывается ниже 60 ГПа, но дальнейшее сжатие решетки графита требует увеличения давления. Графитоподобная решетка как бы «упрочняется» при гидростатическом сжатии (вероятно, за счет роста модулей упругости), и критерий достижения перевального состояния при половинной деформации здесь не применим. Заметим, что в работе [13] методом модельных потенциалов также рассчитывалось давление превращения графит–алмаз при  $T = 0$  К и при этом получено значение  $p_a = 60$  ГПа. Зависимости полной энергии сжатого графита от объема, полученные в [12] и [13], подобны (кривые  $E(v)$  в обоих случаях обрываются в области значения удельного объема  $v$ , близкого к удельному объему алмаза). Однако максимум давления в [13] не соответствует концу кривой (как в работе [12]), а приходится на величину деформации решетки (по объему), соответствующую примерно 80% полной деформации превращения.

Расчеты полной энергии решетки графита для случая одноосного сжатия [12] показывают, что при таком нагружении перестройка решетки графит–алмаз может происходить как непрерывная деформация. В этом случае зависимость полной энергии  $E$  от удельного объема  $v$  (или межслоевого расстояния  $R$ ) представляет кривую с максимумом (рис. 1, б), и максимальное давление ( $p_a$ ), необходимое для превращения, можно определить по участку кривой с максимальным наклоном.

Используя данные работы [12], оценим давление  $p_a$  для этого случая нагружения. Пусть к решетке приложено внешнее напряжение  $\sigma_{33}$  (одноосное нагружение по оси [001]), а остальные компоненты тензора напряжений равны нулю. Под действием этого напряжения решетка приобрела полную энергию  $E(R)$ . Работа внешней силы или приращение полной энергии  $dE = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$ . Поскольку для одноосного нагружения отлична от нуля только компонента  $\sigma_{33}$ ,



**Рис. 1.** Зависимость полной энергии решетки графита  $E$  (в расчете на ячейку из двух атомов) от объема ячейки  $v$  для гидростатического сжатия (а) и от межслоевого расстояния  $R$  для одноосного сжатия (б). Данные работы [12]

найдем ее как  $\sigma_{33} = dE/d\varepsilon_{33}$ . Вблизи точки с абсциссой  $R_a$  относительная деформация по оси [001]  $\varepsilon_{33} \approx \frac{R - R_a}{R_a} = \left( \frac{R}{R_a} - 1 \right)$ , тогда  $\sigma_{33} \approx \frac{\Delta E}{\Delta R} R_a$ .

Отнесем  $E$  к единице объема – умножим на коэффициент  $1/v_a$  (где  $v_a$  – объем ячейки из 2 атомов при давлении  $p_a$ ). Напряжение вдоль оси  $c$  на участке кривой с максимальным наклоном (вблизи точки с абсциссой  $R_a$ ) найдем как  $\sigma_{33} \approx \frac{\Delta E}{\Delta R} \frac{R_a}{v_a}$ . Нетрудно показать, что объем  $v_a$  трансформированной ячейки

графита определяется выражением  $v_a = [R + r \sin \beta] \cdot 2.25 \cdot 0.577 r^2 (\cos \beta)^2$ , где  $r$  – длина связи, наклонной к оси  $c$ ,  $\beta = \theta - 90^\circ$ ,  $\theta$  – угол между осью  $c$  и линией связи, испытывающей поворот. Оценка максимального напряжения вдоль оси  $c$  для превращения при одноосном сжатии дает величину около 40 GPa (т.е. в два раза ниже, чем давление превращения при гидростатическом сжатии).

Отметим, что при одноосном сжатии участок кривой с максимальным наклоном (участок максимального давления) не соответствует максимуму полной энергии, т.е. не выполняется условие [2,3] о том, что термодинамический потенциал в точке  $p_a$  максимальный. Тем не менее дальнейшее развитие превращения не требует роста давления, а может происходить даже при его снижении.

Участок, на котором определено максимальное давление (абсцисса средней точки  $R \approx 0.237$  nm), соответствует примерно 70% характеристической деформации решетки (по объему), что выше критического значения, принятого в [2,3].

Подобные расчеты для превращения  $\text{BN}_r - \text{BN}_v$  (или  $\text{BN}_p - \text{BN}_{\text{сф}}$ ) на основании результатов работы [14] дают давление одноосного сжатия, необходимое для начала атермического превращения, около 25–30 GPa, т.е. примерно в два раза выше, чем в работе [3]. Если предположить, что соотношения величин  $p_a$  для гидростатического и одноосного нагружения одинаковы для графита и BN, тогда давление начала атермического процесса в BN при гидростатическом сжатии будет порядка 50–60 GPa.

Последняя оценка очень хорошо коррелирует с экспериментальными данными по гидростатическому сжатию ромбоэдрического BN при комнатной температуре [9]. Эксперимент [9] показывает, что до 50 GPa превращение  $\text{BN}_p$  в плотные фазы при гидростатическом сжатии обратимо. Это можно трактовать (в соответствии с теорией) как сжатие решетки графитоподобной структуры до удельного объема, равного удельному объему алмазоподобной структуры, но с сохранением различий параметров решеток (длин связей и угла гофрировки). Для гомогенного атермического зарождения кубической плотной фазы при гидростатическом нагружении, вероятно, недостаточно давления 50 GPa.

Вместе с тем образование вюрцитной фазы из ромбоэдрической модификации графитоподобного BN наблюдалось при комнатной температуре уже

при давлении порядка 6 GPa [7], а образование лонсдейлита и алмаза – при комнатной температуре в диапазоне давлений 19–25 GPa [10,11]. Обсуждая вопрос о возможности атермического развития превращений  $\text{BN}_p\text{--BN}_v$  и графит–лонсдейлит, следует учесть, что эти превращения связаны с механизмом перестройки решетки, отличным от механизма превращения ромбоэдрического графита в алмаз или ромбоэдрического BN в сфалеритный. Оценки давлений начала атермических процессов, сделанные в работах [12–14], относятся к механизму превращения, протекающему с сохранением осевой симметрии (относительно оси [001] графита) и известному как механизм гофрировки. Превращения  $\text{BN}_p\text{--BN}_v$  и графит–лонсдейлит протекают по механизму продольного изгиба. Для этого механизма кривые зависимостей полной энергии решетки от объема или межслоевого расстояния не построены, поэтому проводить оценки давлений атермического превращения затруднительно. Известна лишь одна публикация, в которой сделана попытка сравнить энергетические затраты на деформацию решетки по механизмам гофрировки и продольного изгиба [15].

Расчеты, выполненные на основе данных о молекулярных силовых константах, показали, что энергетический барьер деформации решетки по механизму продольного изгиба в три раза ниже, чем барьер деформации гофрировкой. Кроме того, в работе [13] для превращения ромбоэдрического графита в алмаз (механизм гофрировки) проведено сравнение двух вкладов в полную энергию сжатой решетки: от гофрировки (поворота связей) и от деформации сжатия. Показано, что  $3/4$  полной энергии сжатой графитоподобной структуры приходится на гофрировку. Учитывая различия полных энергий при продольном изгибе и при гофрировке и принимая, что вклад от деформации сжатия примерно одинаков для обоих механизмов, можно полагать, что величина  $p_a$  для превращений по механизму продольного изгиба примерно в два раза ниже, чем при действии механизма гофрировки. Тогда в условиях гидростатического сжатия для превращения графит–лонсдейлит величина  $p_a$  составит около 40 GPa, а для превращения  $\text{BN}_p\text{--BN}_v$  – около 25 GPa.

Мы ограничимся только случаем гидростатического сжатия по следующим причинам. Для механизма продольного изгиба характерны разные знаки компонент деформации формы:  $\varepsilon_{11}^0 > 0$ ,  $\varepsilon_{22}^0 < 0$  и  $\varepsilon_{33}^0 < 0$ . Таким образом, ни при гидростатическом, ни при одноосном (вдоль оси [001]) сжатии превращение не может протекать как процесс непрерывной деформации и, следовательно, должно развиваться путем зарождения. В связи с этим и кривые зависимостей полной энергии от объема для механизма продольного изгиба должны быть подобны кривой на рис. 1,а (случай гомогенного зарождения) для обоих вариантов сжатия.

Однако вряд ли имеет смысл сравнивать оценки величины  $p_a$ , сделанные для механизма продольного изгиба, с экспериментальными значениями давлений, при которых начинаются превращения графит–лонсдейлит и  $\text{BN}_p\text{--BN}_v$ .

Связано это с тем, что согласно экспериментальным данным [8,16] превращения по механизму продольного изгиба протекают путем гетерогенного, а не гомогенного зарождения.

Рассмотрим, как должно влиять гетерогенное зарождение на величину  $p_a$ . Как уже отмечалось, энергетический барьер деформационного превращения без образования зародыша определяется вкладами деформационного сжатия и поворота связей. При гомогенном зарождении сюда добавляется вклад от образующейся межфазной границы (который увеличивает барьер, но которым можно в ряде случаев пренебречь, что и делается при рассмотрении одноосного сжатия). В обоих случаях движущая сила определяется внешним напряжением. За счет последнего происходят и деформация сжатия, и повороты связей. При гетерогенном зарождении повороты связей могут происходить в результате не среднего внешнего напряжения, а локальных сдвиговых напряжений, вызывающих локальную пластическую деформацию.

Эксперимент показывает, что и превращение графит–лонсдейлит [16], и превращение  $BN_p$ – $BN_v$  [8] развиваются в пластически деформированных областях, и образование дефектов при пластической деформации в таких областях обусловлено групповым поворотом связей (процессами, похожими на продольный изгиб). Ввиду этого можно предположить, что среднее гидростатическое давление должно обеспечить только деформацию сжатия, а повороты связей обеспечивают локальные сдвиговые напряжения. Энергетический барьер при гетерогенном зарождении будет определяться в основном вкладом от деформации сжатия и энергией образования межфазной границы, которая на начальных этапах превращения соответствует энергии образования петли дислокации превращения. В таком случае барьер по давлению будет зависеть только от части энергетического барьера (барьера деформации сжатия), а зарождение петель дислокаций превращения – от уровня сдвиговых напряжений.

Если полагать сравнительные оценки вкладов деформации сжатия и поворотов связей, сделанные в [13], достаточно реалистичными и считать, что значение  $p_a$  определяется величиной барьера от деформации сжатия ( $\approx 0.25$  полного барьера при гофрировке), тогда барические барьеры для атермического механизма продольного изгиба составят: при гидростатическом сжатии графита  $\sim 20$  GPa,  $BN \sim 12$ – $15$  GPa. Эти величины весьма близки экспериментальным значениям давлений, при которых наблюдается развитие механизма продольного изгиба в графите [11], и несколько завышены для  $BN_p$  [8]. Причем экспериментально наблюдается снижение давления начала превращения при переходе от гидростатических условий к одноосному сжатию [11,17].

Если при действии механизма гофрировки различие барических барьеров  $p_a$  для гидростатического и одноосного нагружения определяется различием энергетических барьеров поворота связей, то при действии механизма продольного изгиба понижение  $p_a$  при одноосном сжатии может определяться

также более высоким уровнем сдвиговых деформаций, способствующих гетерогенному зарождению.

Таким образом, проведенное рассмотрение показало, что барьер по давлению для развития мартенситных атермических превращений графита, а также графитоподобного BN не является однозначной величиной, а зависит от вида нагружения, механизма превращения и особенностей зарождения.

1. В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, *Сверхтвердые материалы* № 2, 3 (2001).
2. Э.И. Эстрин, *ФММ* **37**, 1249 (1974).
3. А.В. Курдюмов, *ФТТ* **17**, 2469 (1975).
4. В.А. Соловьев, Доклады международной конференции ICOMAT-77, Киев, 16–22 мая 1977 г., Наукова думка, Киев (1978), с. 93.
5. А.В. Курдюмов, Н.Ф. Островская, В.А. Пилипенко, А.Н. Пилянкевич, *Порошковая металлургия* № 9, 76 (1978).
6. В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, *Сверхтвердые материалы* № 6, 37 (1996).
7. A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, I.A. Petrusha, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1229 (1996).
8. В.Ф. Бритун, О.В. Курдюмов, *УФЖ* **47**, 489 (2002).
9. M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima et al., *Phys. Rev.* **B45**, 10226 (1992).
10. В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, Н.Р. Серебряная, Влияние высоких давлений на вещество, ИПМ НАНУ, Киев (1994), с. 10.
11. F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers et al., *Carbon* **34**, № 2, 141 (1996).
12. S. Fahu, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B34**, 1191 (1986).
13. В.Д. Андреев, В.Р. Малик, *Сверхтвердые материалы* № 2, 5 (1987).
14. P.K. Lam, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, *Mater. Sci. Forum* **54&55**, 165 (1990).
15. J.R. Riter, Jr., *J. Chem. Phys.* **52**, 5008 (1970).
16. В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, И.А. Петруша, *Доп. НАН України* № 9, 102 (2003).
17. V.I. Levitas, L.K. Shvedov, *Phys. Rev.* **B65**, 104 (2002).

V.F. Britun, A.V. Kurdyumov

## ANALYSIS OF CONDITIONS OF ATHERMIC TRANSFORMATIONS DEVELOPMENTS IN CARBON AND BORON NITRIDE

The results of theoretical and experimental study of martensitic transformations in carbon and boron nitride published at long period are analyzed. The value of athermic transformations pressure  $p_a$  has been estimated for hydrostatic and uniaxial compression. The influence of different mechanisms of dense phase formation (deformation transformation without nucleation, homogeneous nucleation, and heterogeneous nucleation) on  $p_a$  value is discussed.

**Fig. 1.** Total energy  $E$  per cell (two atoms) as a function of the cell volume  $v$  for the hydrostatic compression ( $a$ ) and bond length between layers  $R$  for the uniaxial compression ( $b$ ). Data of [12]