

УДК 536.424.1

МОДЕЛЬ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

3. НИТРИД БОРА

С. А. Кинеловский

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
E-mail: skineg41@gmail.com

На примере нитрида бора продолжено исследование модели, связывающей полиморфное превращение кристаллического вещества при ударно-волновой нагрузке с изменением его упругой энергии. Полученные результаты показывают, что модель достоверно описывает мартенситный фазовый переход в нитриде бора при воздействии ударной волны. Установлено, что на ударной адиабате нитрида бора независимо от его структуры при скорости ударной волны $D \approx 6,2$ км/с имеется излом, природа которого пока не ясна.

Ключевые слова: полиморфизм, ударная волна, нитрид бора, фазовый переход.

DOI: 10.15372/PMTF20210403

Введение. Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне (УВ), рассмотренная ранее для перехода графит — алмаз [1] и переходов в системе кремнезема [2], в настоящей работе применяется для описания полиморфного перехода в нитриде бора BN. В данной модели предполагается, что в новую фазу переходит сразу все вещество.

С технологической точки зрения новые фазы BN обладают такими физическими свойствами, как высокая твердость, высокая температура плавления, высокая теплопроводность, и являются перспективными для создания на их основе высокопрочных сверхтвердых материалов. Исследования ударно-волнового полиморфизма BN, как и аналогичные исследования для углерода и кремнезема, проводятся в течение более чем 50 лет. Наиболее интенсивно данные исследования проводились до начала XXI в.; обзор этих работ приведен в [3, 4]. Экспериментальных исследований ударно-волнового нагружения нитрида бора значительно меньше, особенно по сравнению с графитом. При этом в ряде работ отсутствуют данные о характеристиках материала нагружаемого образца (плотности, пористости, структуре) или табличные данные об измеряемых в эксперименте скорости УВ и массовой скорости на фронте, а приводятся только графические данные о давлении и плотности, что существенно снижает точность восстановленных значений указанных скоростей. Как и в [1, 2], будем рассматривать непористые и пористые (с пористостью не более 3 %) образцы, поскольку результаты для последних незначительно отличаются от получаемых для сплошного вещества (пористость m — отношение плотностей сплошного и пористого образцов). Таким образом, в настоящей работе используются данные нескольких серий экспериментов, представленные на рис. 1 в виде зависимостей массовой скорости U среды от скорости ударной волны D . Практически все результаты относятся

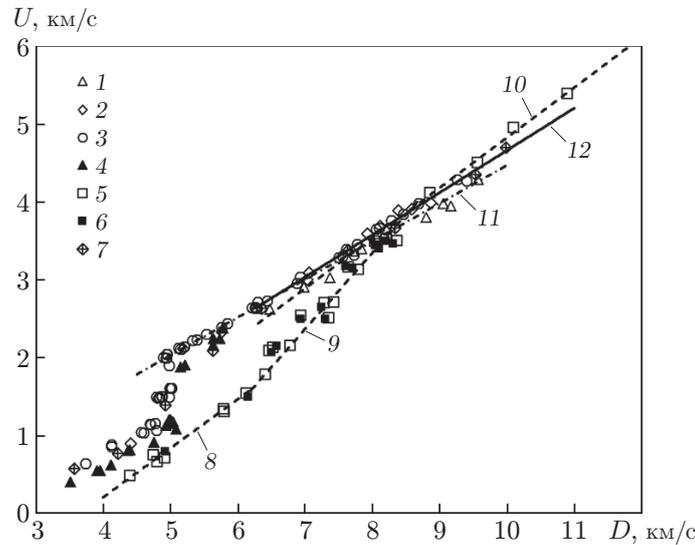


Рис. 1. Зависимости массовой скорости среды от скорости УВ:

точки — эксперимент, линии — аппроксимация; 1–3 — данные [5, 6] при различных значениях пористости прессованных образцов (1 — $m = 1,0$, 2 — $m = 1,014$, 3 — $m = 1,03$), 4 — данные [7] при $m \approx 1,0$, 5, 6 — данные [8] для пиролитического BN, 7 — данные [8] для прессованного BN при $m = 1,015$, 8–10 — данные [8] для различных участков ударной адиабаты пиролитического BN, 11, 12 — данные настоящей работы для точек 3 двух участков ветви ударной адиабаты после фазового перехода

к прессованным образцам гексагонального нитрида бора (h -BN), одна из двух серий экспериментов [8] соответствует пиролитическому BN, вследствие отсутствия данных будем полагать его непористым материалом.

Согласно [5] наиболее полными (экспериментальные точки имеются на обеих ветвях ударной адиабаты) являются результаты при $m = 1,03$ (точки 3 на рис. 1), в то время как, например, при $m = 1$ экспериментальные точки находятся только на высокотемпературной ветви. Поэтому линейная аппроксимация ударной адиабаты гексагональной фазы проводится по точкам, для которых $m = 1,03$. Еще одна особенность рассматриваемых результатов связана с формой ударной адиабаты новой фазы BN и заключается в том, что на этой адиабате имеется два участка, которые можно аппроксимировать двумя прямыми (линии 11, 12 на рис. 1 для точек 3 ($m = 1,03$)).

Согласно рис. 1 полученные в [7] значения массовой скорости $U(D)$ и значение скорости УВ, при котором происходит фазовый переход, несущественно различаются ($D \approx 5$ км/с для данных [5] и $D \approx 5,2$ км/с для данных [7]). Несмотря на то что это различие не очень велико, можно предположить, что исходные материалы в этих сериях экспериментов также были различны.

Первая серия экспериментов [8] проводилась с горячепрессованными образцами порошкообразного нитрида бора. Результаты, полученные для этой серии, незначительно отличались от результатов работы [5] (см. рис. 1). Результаты второй серии экспериментов, в которых использовались пластины из высокочистого пиролитического BN, показали, что на кривой зависимости $U(D)$ имеется три участка, которые в [8] аппроксимировались прямыми линиями (линии 8–10 на рис. 1). Результаты анализа ударных адиабат для пиролитического и горячепрессованного нитрида бора [8] показывают, что их характеристики подобны наблюдаемым в углероде. Это позволяет сделать вывод, что по аналогии с углеродом “три линейных участка кривых, вероятно, соответствуют графитоподобной,

смешанной и алмазоподобной фазам” [8]. (Алмазоподобные фазы — либо гексагональный вюрцит (*w*-BN), либо сферелитная фаза (кубическая фаза *c*-BN).)

Целью настоящей работы является адаптация сформулированной в [1, 2] модели к экспериментальным результатам для нитрида бора. Как и ранее, исследуемый материал в модели полагается непористым, а результаты экспериментов используются в виде “графитовой ветви” адиабаты Гюгонио для скоростей. Эти результаты описываются линейной зависимостью

$$D = a + \lambda U_1,$$

или

$$U_1 = a_1 + \lambda_1 D, \quad (1)$$

где a , λ — эмпирические константы; a_1 и λ_1 легко определяются через a и λ . Остальные характеристики процесса, в том числе “алмазная ветвь” адиабаты Гюгонио, давление и плотность после полиморфного превращения, должны описываться построенной термодинамической моделью. Поскольку гексагональный нитрид бора часто называется также электронным аналогом графита (белым графитом), фазу низкого давления BN будем называть графитовой, а высокого давления — алмазной и для их обозначения будем использовать индексы g и d соответственно. Также в модели предполагается, что уравнения состояния обеих фаз известны. Алмазоподобной фазой будем считать обе фазы: *w*-BN и *c*-BN, поскольку их термодинамические характеристики, за исключением параметров кристаллической решетки, близки; соответственно уравнения состояния этих фаз также будем полагать одинаковыми.

Уравнение состояния нитрида бора. Поскольку в рассматриваемой задаче интерес представляют относительно небольшие значения давления (порядка 100 ГПа), а также для упрощения модели, как и в [1, 2], для описания разных фаз используются уравнения состояния типа уравнений Ми — Грюнайзена

$$p(\rho, T) = p_e(\rho) + p_h(\rho, T), \quad p_h(\rho, T) = \Gamma_0 \rho E_{ih}(T), \quad E_{ih}(T) = c_v(T - T_0), \quad (2)$$

где удельная теплоемкость c_v и коэффициент Грюнайзена Γ_0 для обеих фаз полагаются постоянными; температура T_0 при нормальных условиях принимается равной 300 К; индексы e , h соответствуют упругой и тепловой составляющим, индекс i — внутренней энергии.

Упругие составляющие давления и энергии представим в виде

$$p_e = \frac{B_0}{n} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right); \quad (3)$$

$$E_{ie} = \frac{B_0}{n_0 \rho_0} \left\{ \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} - 1 \right] + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \right\}. \quad (4)$$

Входящие в уравнения (2)–(4) параметры B_0 (модуль объемного сжатия) и n (производная B'_0 по давлению при $p = 0$) определяются ниже. Введем безразмерную температуру $\tau = T/T_0$, тогда тепловые составляющие давления и энергии принимают вид

$$p_h(\rho, \tau) = \Gamma_0 \rho \xi(\tau - 1), \quad E_{ih}(\tau) = \xi(\tau - 1)$$

($\xi = c_v T_0$). При начальных условиях ($\rho = \rho_0$, $T = T_0$) составляющие давления и энергии равны нулю. Для энтропии имеем выражение [9]

$$S = c_v \ln [\tau (\rho_0/\rho)^{\Gamma_0}], \quad (5)$$

а термодинамический потенциал Гиббса G определяется формулами

$$G = H - ST, \quad H = E_i + p/\rho, \quad E_i = E_{ie} + E_{ih},$$

Таблица 1

Значения модуля объемного сжатия B_0 и его производной n по давлению для графитоподобной, сфалеритной и вюрцитной фаз нитрида бора

Фаза	B_0 , ГПа	n	Источник
<i>h</i> -BN	20,8 ÷ 29,4	—	Расчет и эксперимент [4]
	24,6	14,7	Расчет [17]
	25,4	11,2	Расчет [17] по уравнению состояния [18]
	335	2,48	Расчет [19]
	252 ÷ 261	3,58 ÷ 3,66	Расчет [20]
<i>c</i> -BN	353	—	Расчет [11]
	358	—	Расчет [12]
	410 ± 80	—	Эксперимент [12]
	391 ÷ 399	3,21 ÷ 3,31	Расчет [13] по модели [14]
	368	3,6	Расчет [10] по модели [14]
	370 ± 10	3,1 ± 0,1	Расчет [10]
	369 ± 14	4,0 ± 0,2	Эксперимент [10]
	364	4,8	Расчет [15]
	367	—	Расчет [16]
	398,2	3,7	Расчет [17]
	402,9	3,7	Расчет [17] по уравнению состояния [18]
	370	3,8	Расчет [19]
397	3,59	Расчет [20]	
<i>w</i> -BN	349	—	Расчет [11]
	358	—	Расчет [12]
	410 ± 80	—	Эксперимент [12]
	404,5	3,9	Расчет [17]
	404	3,7	Расчет [17] по уравнению состояния [18]
	390	6,3	Расчет [19]
	401	3,59	Расчет [20]

где H — энтальпия среды; E_i — внутренняя энергия. Для удельной теплоемкости обеих фаз приняты одинаковые значения $c_v = 1$ кДж/(кг · К). Коэффициент Грюнайзена для графитовой фазы полагаем равным $\Gamma_{0g} = 1$, для алмазной фазы согласно [10] $\Gamma_{0d} = 1,87 \pm 0,32$, поэтому в модели принято $\Gamma_{0d} = 2$, а также $\Gamma_{0d} = 1,5$ (заметим, что результаты расчетов существенно не изменились).

Значения параметров B_0 , n для различных фаз BN приведены в табл. 1. В работе [21] суммированы данные для B_{0d} из различных работ: семи экспериментальных (диапазон значений — 369 ÷ 400 ГПа, среднее значение — 383 ГПа) и 18 расчетных (диапазон значений — 363 ÷ 410 ГПа, среднее значение — 384 ГПа).

Из табл. 1 следует, что значения таких характеристик высокоплотных фаз, как B_0 и n (а также плотность в нормальных условиях), полученные в различных работах, практически совпадают. Это является отличием нитрида бора от веществ, рассмотренных в [1, 2], поскольку заранее не известно, какая фаза возникает при фазовом превращении — гексагональная (типа вюрцита) или кубическая (типа сфалерита). В [4, 22] отмечается, что ударный синтез алмазных фаз BN является мартенситным (квазимартенситным), а время перехода составляет $5 \cdot 10^{-7}$ с [4]. В [23] показано, что переход *h*-BN → *w*-BN происходит при скорости $D \approx 4,7$ км/с и давлении $p \approx 13$ ГПа (для образцов с пористостью $m \approx 1,145$). Сравнение результатов работ [23] и [5] для образцов с аналогичной пористостью показывает, что они практически совпадают (рис. 2).

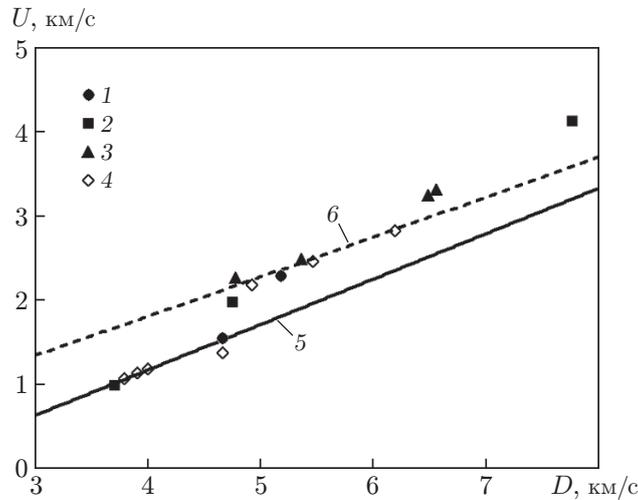


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости массовой скорости среды от скорости УВ:

1–3 — данные [5] при различных значениях пористости (1 — $m = 1,10$, 2 — $m = 1,142$, 3 — $m = 1,186$), 4 — данные [23] при $m = 1,145$, 5 — линейная аппроксимация ударной адиабаты h -BN, 6 — массовая скорость U_2 среды после фазового перехода

Во многих работах отмечается, что концентрация c -BN в сохранных образцах существенно зависит от дефектности структуры исходных образцов, от наличия в них каких-либо добавок-катализаторов и от способа закалки образцов (см. работу [4] и библиографию к ней). С учетом изложенного выше в модели не конкретизируется, о какой высокоплотной фазе идет речь, и используется термин “алмазоподобная” фаза.

Также из анализа табл. 1 можно сделать вывод, что значения B_0 и n для h -BN, полученные в [17] с помощью расчетов по модели [18] и по моделям [19, 20], принципиально различаются. Это обусловлено тем, что в расчетах для идеальной кристаллической структуры этой фазы использовались различные модели уравнения состояния, различные методики расчета потенциала и другие допущения. Следует отметить, что для высокоплотных модификаций BN в разных расчетах получены непротиворечивые результаты, для фазы h -BN этого не наблюдается. Очевидно, что данные идеализированные расчеты не позволяют определить необходимые характеристики исходного материала образцов, представлявшего собой в основном прессованный до разной степени пористости порошок нитрида бора. Поэтому значения параметров B_0 и n выбирались таким образом, чтобы получаемые уравнения состояния соответствовали известным экспериментальным результатам. В частности, для фазы c -BN нормальная изотерма сравнивалась с экспериментальными значениями [10]. Для фазы h -BN экспериментальные данные о нормальной изотерме отсутствуют, поэтому проводилось качественное сравнение расчетной изотермы и экспериментальной ударной адиабаты. Кроме того, дополнительная несущественная вариация значений B_0 и n для обеих фаз проводилась для того, чтобы скорость УВ, при которой в модели происходит фазовое превращение, совпадала с полученной в эксперименте. Используемые в модели значения введенных выше параметров приведены в табл. 2.

Результаты расчетов изотерм для уравнений состояния (2)–(4) для фаз h -BN и c -BN при $\tau = 1$; 5 показаны на рис. 3 в сравнении с результатами экспериментальных работ [5, 10] ($\sigma = \rho/\rho_0$; в расчетах ρ_0 — плотность при нормальных условиях, в экспериментах — плотность исходного образца). Фазе h -BN соответствуют экспериментальные данные [5] ($\rho_{0g} = 2,15$ г/см³) (точки 2); для экспериментальных данных работы [7] ($\rho_{0g} = 2,17$ г/см³)

Таблица 2

Принятые значения параметров модели для образцов графитообразного нитрида бора с различной пористостью

Номер образца	m	a_1 , км/с	λ_1	B_{0g} , ГПа	n_g	B_{0d} , ГПа	n_d
1	1,000; 1,014; 1,030 [5, 8]	-1,638	0,582	22,7	3,00	378,6	4
2	1 [7]	-1,702	0,573	26,6	3,15	382,2	4
3	1,100; 1,142; 1,186 [5]; 1,145 [23]	-0,990	0,540	9,0	3,50	378,6	4

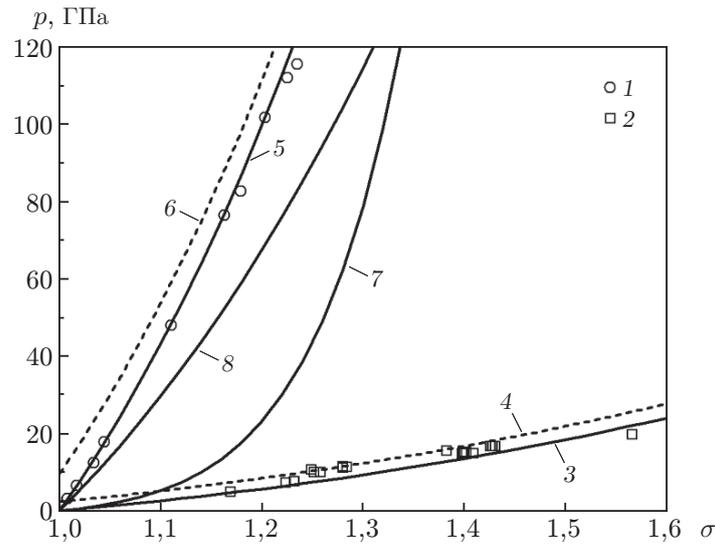


Рис. 3. Изотермы $\tau = 1$ и $\tau = 5$ для c -BN (1, 5, 6) и h -BN (2–4, 7, 8): точки — эксперимент (1 — [10] ($\tau = 1$), 2 — [5] (ударная адиабата)), линии — расчеты, выполненные в настоящей работе (3, 5, 7, 8 — $\tau = 1$, 4, 6 — $\tau = 5$)

получен близкий результат. Для фазы c -BN экспериментальные данные для изотермы взяты из [10] ($\rho_{0d} = 3,5 \text{ г/см}^3$) (точки 1). Значения параметров уравнения состояния приведены в табл. 2 (образец 1).

Кроме того, для фазы h -BN для сравнения приведены расчетные нормальные изотермы для ряда указанных в табл. 1 значений параметров, которые выше были отмечены как существенно различающиеся (кривая 7 — $B_{0g} = 25 \text{ ГПа}$, $n_g = 14,7$ [17, 18], кривая 8 — $B_{0g} = 260 \text{ ГПа}$, $n_g = 3,66$ [20]). На рис. 3 видно, что эти значения параметров не соответствуют материалу экспериментальных образцов.

Результаты исследования и их обсуждение. Как и в [1, 2], в данной работе рассчитывается состояние среды на фронте УВ:

$$U_1(D) = a_1 + \lambda_1 D, \quad \rho_1(D) = \frac{\rho_{0g} D}{D - U_1(D)}, \quad p_1(D) = \rho_{0g} D U_1(D); \quad (6)$$

$$E_{i1}(D) = \frac{p_1(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_{0g}} - \frac{1}{\rho_1(D)} \right). \quad (7)$$

При этом упругая часть внутренней энергии определяется с помощью уравнения (4), что позволяет определить тепловую составляющую внутренней энергии, температуру, энтропию и другие термодинамические характеристики.

Далее по аналогии с [1, 2] полагается, что в случае если за фронтом УВ происходит полиморфный переход, плотность новой фазы определяется из условия равенства упругих составляющих давления обеих фаз. Тогда плотность $\rho_2(D)$ фазы высокого давления находится из уравнения

$$\frac{B_{0g}}{n_g} \left(\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0g}} \right)^{n_g} - 1 \right) = \frac{B_{0d}}{n_d} \left(\left(\frac{\rho_2(D)}{\rho_{0d}} \right)^{n_d} - 1 \right). \quad (8)$$

Заметим, что уравнение (8) определяет только величину плотности $\rho_2(D)$ новой фазы, а не весь переход. Итоговое давление отличается от $p_1(D)$, в силу того что при попытке перестройки кристаллической решетки нарушаются условия сохранения потоков массы и импульса. Следовательно, перестройка приводит к возникновению разрыва в характеристиках среды, т. е. к фазовому скачку. Поскольку этот скачок неразрывно связан с первой УВ, а процесс полагается стационарным, в системе, связанной с фронтом первой УВ, этот скачок неподвижен. Плотность $\rho_2(D)$ материала за этой волной определяется из (8), остальные характеристики — из уравнений динамической совместности на этом скачке уплотнения:

$$\rho_2(D) = \rho_{0d} \left\{ \frac{B_{0g} n_d}{B_{0d} n_g} \left[\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0g}} \right)^{n_g} - 1 \right] + 1 \right\}^{1/n_d}; \quad (9)$$

$$U_2(D) = D \left(1 - \frac{\rho_{0g}}{\rho_2(D)} \right), \quad p_2(D) = p_1(D) + \rho_{0g} D (U_2(D) - U_1(D)); \quad (10)$$

$$E_{i2}(D) = E_{i1}(D) + \frac{p_1(D) + p_2(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right). \quad (11)$$

Таким образом, формулы (6), (7), (9)–(11) полностью определяют характеристики состояния алмазоподобной фазы нитрида бора.

В настоящей работе с использованием рассматриваемой модели проведены расчеты для двух вариантов прессованных образцов, материал которых можно считать малопористым. Значения параметров для этих материалов приведены в первых двух строках табл. 2, а начальные плотности указаны выше. Кроме того, проведен расчет для образца с достаточно большой пористостью (см. рис. 2), которая не позволяет считать его сплошным. Значения параметров для этого варианта приведены в третьей строке табл. 2. В этом случае для описания ударно-волнового воздействия на образец использовалось приближение (см., например, [9]), согласно которому образец полагается сплошным с пониженной начальной плотностью $\rho_{0g} = 1,95 \text{ г/см}^3$.

Результаты расчета массовой скорости $U_2(D)$ алмазоподобной фазы для образцов 1 и 2, представленные на рис. 4 (кривые 6, 8), показывают, что рассмотренная модель, как и в случаях графита и кремнезема [1, 2], достаточно точно описывает экспериментальные данные непосредственно после фазового перехода. Аналогичные результаты тестового расчета для образца 3 с большей пористостью представлены на рис. 2 (кривая б).

Полученное в [1, 2] условие полного перехода материала в новую фазу означает, что уменьшение удельной упругой энергии вещества при переходе в новую фазу должно быть больше или равно удельной работе, необходимой для сжатия вещества до достижения плотности новой фазы. Это условие имеет вид

$$\Delta E_{e21}(D) \geq \frac{1}{2} p_1(D) \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right) = A_{21}(D). \quad (12)$$

Результаты расчетов входящих в (12) термодинамических характеристик нитрида бора для образца 1 показаны на рис. 5. Видно, что полиморфный переход для указанных в

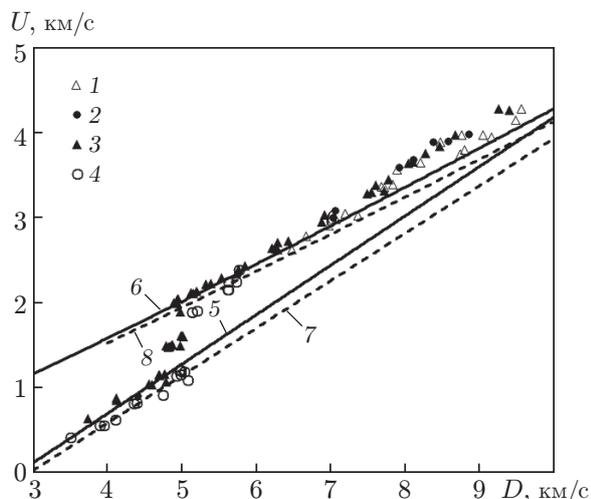


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость массовой скорости среды от скорости УВ до и после фазового перехода для образцов 1 и 2 при различных значениях пористости:

точки — эксперимент (1–3 — образец 1: 1 — $m = 1,00$, 2 — $m = 1,014$, 3 — $m = 1,03$ [5]; 4 — образец 2 при $m \approx 1$ [7]), линии — расчет (5, 7 — аппроксимация ударной адиабаты $U_1(D)$: 5 — образец 1, 7 — образец 2; 6, 8 — массовая скорость $U_2(D)$ среды после фазового перехода: 6 — образец 1, 8 — образец 2)

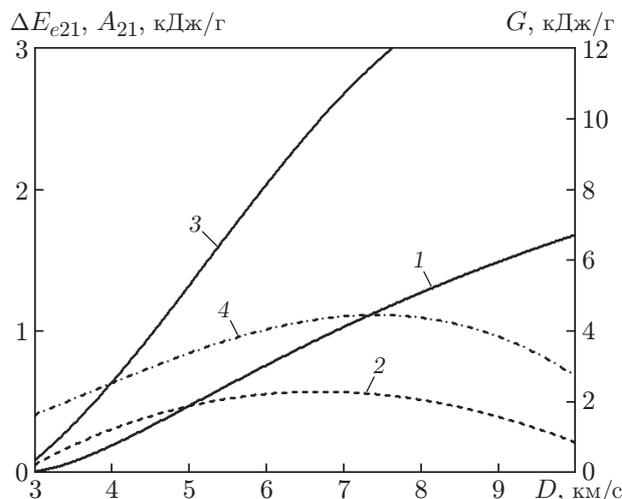


Рис. 5

Рис. 5. Расчетные зависимости термодинамических характеристик от скорости УВ: 1 — изменение удельной упругой энергии ΔE_{e21} , 2 — удельная работа сжатия вещества A_{21} , 3, 4 — термодинамический потенциал Гиббса G для фаз до и после фазового перехода соответственно

табл. 2 значений параметров происходит при $D = 5$ км/с, что соответствует данным эксперимента (см. рис. 1, 4). Также видно, что условие равенства для обеих фаз термодинамических потенциалов Гиббса, которое часто предлагается использовать в качестве условия ударно-волнового полиморфного фазового перехода, в общем случае, как и в случае перехода непористый графит — алмаз, не выполняется. Аналогичная картина получается для образца 2, различие заключается лишь в том, что для приведенных в табл. 2 значений параметров фазовый переход происходит при $D = 5,2$ км/с. Это также соответствует данным эксперимента (см. рис. 1).

Тем не менее можно предположить, что в некоторых случаях условие равенства термодинамических потенциалов Гиббса является условием перехода вещества в новую фазу в режиме неполного превращения, о чем свидетельствуют результаты работы [2]. Причину этого различия результатов предстоит исследовать.

Результаты тестового расчета для образца 3 (при среднем значении $m = 1,145$) показывают, что для приведенных в табл. 2 значений параметров фазовый переход происходит, как и в эксперименте, при $D = 4,7$ км/с (см. рис. 2). При этом кривые зависимости от D термодинамических потенциалов Гиббса для обеих фаз, в отличие от случаев образцов 1 и 2 (см. рис. 5), не пересекаются.

Рассмотрим результаты экспериментов [8] для пиролитического нитрида бора (линии 8–10 на рис. 1). В этом случае фазового перехода первого рода не происходит, поскольку на ударной адиабате отсутствуют точки разрыва непрерывности. Авторы работы [8] трактуют вторую область (линия 9) как область смешанной фазы, т. е. область диффузионного перехода h -BN в алмазоподобную фазу. Первая точка излома кривой за-

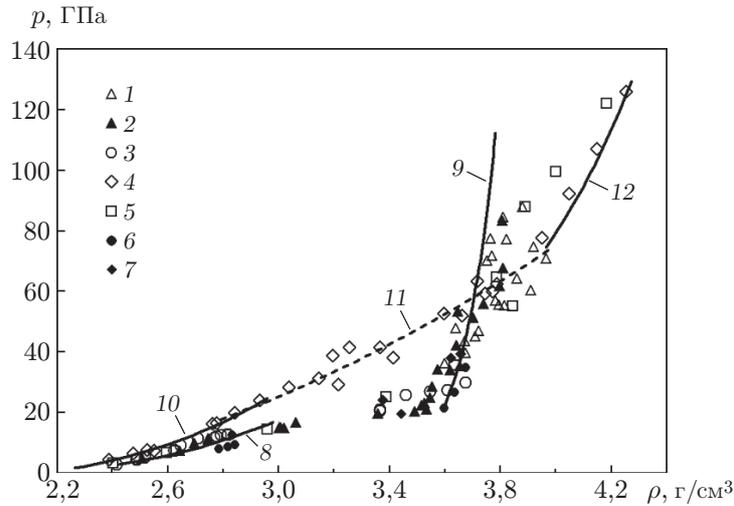


Рис. 6. Зависимости давления от плотности на фронте первой УВ и после полиморфного перехода для различных образцов BN:

точки — экспериментальные данные (1 — [5] при $m = 1,0$, 2 — [5] при $m = 1,03$, 3 — [7] при $m \approx 1$, 4 — [8] для пиролитического BN, 5 — [8] для прессованного BN при $m = 1,015$, 6 — [23] при $m = 1,145$, 7 — [5] при $m = 1,142$), линии — расчет (8, 9 — данные, полученные по модели, предложенной в настоящей работе, до и после фазового перехода при $m = 1,00$, 10–12 — данные [8] для трех областей ударной адиабаты пиролитического BN)

зависимости $U(D)$ соответствует значению $D \approx 6,2$ км/с, при этом давление за фронтом волны равно $p \approx 21$ ГПа, температура $T \approx 900$ К. Вторая точка излома кривой зависимости $U(D)$ соответствует значению $D \approx 8,5$ км/с, и третью область (линия 10) авторы [8] считают областью расплавленного материала. С данным выводом можно согласиться, поскольку ударная адиабата для третьей области свидетельствует о том, что при $D = 8,5$ км/с $p \approx 70$ ГПа, $T \approx 3300$ К. Из расчетов по модели для образца 1 следует, что при $D = 8,5$ км/с массовая скорость U_2 близка к ее значению для пиролитического образца (см. рис. 1), давление и температура равны $p \approx 66$ ГПа, $T \approx 6000$ К.

Результаты, полученные для области 2, неоднозначны. Результаты экспериментов для прессованных образцов h -BN и пиролитического нитрида бора показывают, что излом кривой зависимости $U(D)$, наблюдаемый в случае пиролитического BN при $D \approx 6,2$ км/с, имеется также у экспериментальных кривых зависимостей $U_2(D)$ для прессованного BN. На рис. 1 для экспериментальных точек 3 ($m = 1,03$) методом наименьших квадратов проведена линейная аппроксимация двух участков для массовой скорости после фазового перехода (линии 11, 12). Эти линии пересекаются при $D \approx 6,3$ км/с, т. е. излом на экспериментальной кривой зависимости $U_2(D)$ имеет место практически при том же значении D , что и в случае пиролитического BN (этот излом хорошо виден также на рис. 4). Более того, для образцов с высокой пористостью (см. рис. 2) приблизительно при том же значении D наблюдается такой же излом. При этом необходимо отметить, что в прессованных образцах уже произошел фазовый переход. Таким образом, в гексагональном нитриде бора, независимо от его структуры, при $D \approx 6,2$ км/с ($p \approx 20$ ГПа, $T \approx 900$ К) проявляется некоторый эффект, возможно непосредственно не связанный с фазовым переходом.

Проанализируем полученные с использованием модели результаты расчета ударной адиабаты p – ρ нитрида бора (рис. 6). Помимо данных, рассчитанных непосредственно с помощью модели для непористого вещества, на рис. 6 приведены экспериментально-расчетные данные для образцов с низкой пористостью, взятые из различных работ. Кроме

того, на рис. 6 приведены результаты [8] для пиролитического BN и ударные адиабаты p – ρ для описанных выше трех областей, а также данные работ [5, 23] для образцов со значительной пористостью (результаты тестового расчета не приведены). Расчетная кривая 8 заканчивается при $D = 5$ км/с в точке ($p = 13,7$ ГПа, $\rho = 2,9$ г/см³), в которой, согласно модели, происходит фазовый переход, соответственно, кривая 9 начинается в точке ($p = 21,6$ ГПа, $\rho = 3,59$ г/см³). Заметим, что модель не описывает состояние материала после точки излома при $D = 6,2$ км/с, существование которой обсуждалось выше (точка ($p = 33,9$ ГПа, $\rho = 3,64$ г/см³) на рис. 6). Очевидно, что при учете этого излома кривая 9 за указанной точкой начнет постепенно отклоняться вправо.

Результаты исследования для прессованного “непористого” нитрида бора показывают, что рассматриваемая модель полиморфного перехода удовлетворительно описывает известные экспериментальные данные. Поскольку в случае BN, в отличие от веществ, рассмотренных в [1, 2], оцениваемые в экспериментах термодинамические характеристики для двух высокоплотных фаз близки, сложно определить, какая фаза возникает в результате фазового перехода — w -BN или c -BN.

Одно из основных предположений модели заключается в том, что дополнительное сжатие вещества при фазовом переходе осуществляется за счет уменьшения упругой энергии, имеющего место при полиморфном превращении. Это предположение приводит к формуле (12) и позволяет установить скорость УВ, при которой происходит мартенситный фазовый переход, обеспечивающий полный переход вещества в новую фазу. Для того чтобы результаты расчетов совпали с результатами экспериментов, значения параметров B_0 , n в уравнениях состояния фаз для различных образцов варьировались. Обеспечивающие указанное совпадение значения параметров для принятого уравнения состояния приведены в табл. 2. В случае непористого h -BN для образца 1 эти значения получены для малопористых образцов (результаты [5] при $m = 1$ практически не оказывают на них влияние, поскольку таких точек всего четыре и все они лежат на ударной адиабате высокоплотной фазы) (см. рис. 1) и одинаковы для разных серий экспериментов. Для образца 2 ($m = 1$), материал которого несущественно отличался от материала образца 1, значения B_0 и n также несколько отличаются. Об изменении значений параметров свидетельствуют результаты, полученные для материала с существенной пористостью (образец 3). В случае высокоплотной фазы значения параметров практически одинаковы для всех образцов.

Результаты сравнения экспериментальных ударных адиабат U – D для прессованных и пиролитического образцов показывают, что на ударной адиабате нитрида бора независимо от его исходного состояния при скорости ударной волны $D \approx 6,2$ км/с появляется излом, природа которого пока не ясна.

Результаты сравнения ударных адиабат p – ρ (см. рис. 6) показывают, что, как и в случае с графитом [1], непосредственно после фазового перехода значения плотности материала, полученные по модели, больше, чем приводимые в базах данных и в указанных выше работах. В случае кремнезема ситуация была противоположной [2].

Заключение. Полученные в работе результаты показывают, что рассматриваемая модель достоверно описывает мартенситный фазовый переход в нитриде бора при воздействии УВ.

Подтверждено полученное в [1] условие полного перехода вещества в новую фазу, основанное на предположении, что дополнительное сжатие вещества при фазовом переходе осуществляется за счет уменьшения упругой энергии.

Показано, что модель описывает состояние вещества после полиморфного перехода вплоть до скорости $D \approx 6,2$ км/с, при которой кривые зависимости от D термодинамических характеристик вещества имеют пока не объясненный излом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кинеловский С. А.** Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне. 1. Углерод // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 4. С. 141–150.
2. **Кинеловский С. А.** Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне. 2. Кремнезем // ПМТФ. 2021. Т. 62, № 2. С. 42–52.
3. **Duvall G. E., Graham R. A.** Phase transitions under shock-wave loading // *Rev. Modern Phys.* 1977. V. 49, N 3. P. 523–579.
4. **Курдюмов А. В.** Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справ. изд. / А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков, А. Н. Пилянкевич, Л. А. Шульман. М.: Металлургия, 1994.
5. **Электронная база данных ударно-волновых экспериментов.** [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/catsearch.php>.
6. **LASL shock Hugoniot data** / Ed. by S. P. Marsh. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
7. **Coleburn N. L., Forbes J. W.** Irreversible transformation of hexagonal boron nitride by shock compression // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48, N 2. P. 555–559.
8. **Gust W. H., Young D. A.** Phase transitions to 120 GPa for shock-compressed pyrolytic and hot-pressed boron nitride // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15, N 10. P. 5012–5022.
9. **Зельдович Я. Б.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. М.: Наука, 1966.
10. **Knittle E., Wentzcovitch R. M., Jeanloz R., Cohen M. L.** Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride // *Nature.* 1989. V. 337, N 26. P. 349–352.
11. **Park K. T., Terakura K., Hamada N.** Band-structure calculations for boron nitrides with three different crystal structures // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. 1241–1251.
12. **Песин В. А.** Упругие постоянные плотных модификаций нитрида бора // *Сверхтвердые материалы.* 1980. № 6. С. 5–7.
13. **Van Camp P. E., Van Doren V. E., Devreese J. T.** Pressure dependent properties of cubic boron nitride // *Solid State Comm.* 1989. V. 71, N 12. P. 1055–1058.
14. **Birch F.** Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 °K // *J. Geophys. Res.* 1978. V. B3. P. 1257–1268.
15. **Lam P. K., Cohen M. L., Martinez G.** Analytic relation between bulk moduli and lattice constants // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35, N 17. P. 9190–9194.
16. **Cohen M. L.** Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32, N 12. P. 7988–7991.
17. **Кулькова С. Е., Чудинов Д. В., Ханин Д. В.** Влияние водорода на электронную структуру и свойства нитрида бора // *Физика и техника полупроводников.* 2004. Т. 38, № 1. С. 61–67.
18. **Teter D. M., Gibbs G. V., Boisen M. B., et al.** First-principles study of several hypothetical silica framework structures // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52, N 11. P. 8064–8073.
19. **Xu Y.-N., Ching W. Y.** Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44, N 15. P. 7787–7798.
20. **Furthmüller J., Hafner J., Kresse G.** Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50, N 21. P. 15606–15622.
21. **Zhang J. S., Bass J. D., Taniguchi T., et al.** Elasticity of cubic boron nitride under ambient conditions // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 063521-1–063521-5.

-
22. **DeCarli P. S.** Shock wave synthesis of diamond and other phases // Materials Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 383. P. 21–31.
 23. **Ададуров Г. А., Алиев З. Г., Атовмян Л. О. и др.** Образование вюрцитоподобной модификации нитрида бора при ударном сжатии // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172, № 5. С. 1066–1068.

*Поступила в редакцию 21/XII 2020 г.,
после доработки — 11/I 2021 г.
Принята к публикации 25/I 2021 г.*
