

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И КРИВАЯ ПЛАВЛЕНИЯ КАРБИДА БОРА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ УДАРНОГО СЖАТИЯ

*А. М. Молодец**, *А. А. Гольшев*, *Д. В. Шахрай*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 13 сентября 2016 г.

Построены уравнения состояния кристаллического карбида бора $B_{11}C(C-B-C)$ и его расплава при высоких динамических и статических давлениях. При этом выявлен излом ударной адиабаты карбида бора в области давлений 100 ГПа, а также рассчитана кривая плавления этого материала, обладающая отрицательной кривизной в диапазоне давлений 0–120 ГПа. На основе полученных результатов истолкованы изломы ударной адиабаты карбида бора в диапазоне давлений 0–400 ГПа.

DOI: 10.7868/S0044451017030000

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию разнообразных свойств карбида бора в области высоких давлений и температур, в том числе в экстремальных условиях ударного сжатия, посвящена обширная научная литература (см. работы [1–12] и ссылки в них). При этом прикладная составляющая исследований карбида бора тесно соприкасается с задачами фундаментальных исследований физики карбида бора и его структурных превращений в диапазоне мегабарных давлений.

Первые статьи по ударному сжатию практически монолитных поликристаллических образцов карбида бора [1, 2] были опубликованы в 70-х годах прошлого века. В работах [2–4] исследованы изломы ударной адиабаты карбида бора и сделаны предположения о фазовых превращениях кристаллического карбида бора при ударном сжатии. Состояние представлений о физических свойствах и фазовых превращениях ударно-сжатого карбида бора в диапазоне давлений до 90 ГПа было подытожено в работе [5]. Изломы ударной адиабаты в координатах массовая скорость (u) — скорость ударной волны (D) свидетельствовали, во-первых, о высоком (около 15 ГПа) пределе текучести и, во-вторых, что фазовое превращение протекает с уменьшением удельного объема в области давлений 40–50 ГПа. При этом оказалось, что бо-

лее точно определить давление фазового превращения ударно-сжатого карбида бора затруднительно в связи с сильным разбросом экспериментальных данных, обусловленным различием в стехиометрии, пористости и способе изготовления образцов. К тому же факт фазового превращения со скачкообразным изменением объема при ударном сжатии кристаллического карбида бора не находил поддержки в экспериментах по статическому сжатию [8]. В работе [8] регистрировалась плавная (без изломов) изотерма высокого давления карбида бора вплоть до 80 ГПа, а физическая причина фазового превращения в ударно-сжатом карбиде бора оставалась неясной. Ответы на эти вопросы были предложены в работах по молекулярно-динамическому моделированию ударного сжатия кристаллического карбида бора [9, 10]. В этих работах было показано, что в присутствии высоких сдвиговых напряжений одномерного ударного сжатия происходит резкое изменение угла в трехатомных углеродно-борных цепочках, соединяющих икосаэдры бора. При этом для образцов карбида бора $B_{11}C(C-B-C)$ [10] с содержанием атомов углерода 20%, т. е. со стехиометрией B_4C и конфигурацией соединительной трехатомной цепочки $C-B-C$, ударная адиабата не содержит изломов, в то время как для других конфигураций и другой стехиометрии ударное сжатие сопровождается изменениями удельного объема карбида бора в диапазоне 40–50 ГПа.

Следует подчеркнуть, что до последнего времени внимание исследователей было сосредоточено в об-

* E-mail: molodets@icp.ac.ru

ласти давлений ударного сжатия не превышающей 90 ГПа. Однако сопоставление ударных адиабат из процитированных выше работ и из работы [11] для области 200–800 ГПа свидетельствует о том, что при более высоких давлениях ударная адиабата карбида бора содержит еще один ярко выраженный излом. Действительно, экспериментальные точки [1, 2] ударных адиабат в координатах D – u при значениях $2 \text{ км/с} < u < 3 \text{ км/с}$ принадлежат ударной адиабате $D = 10.02 + 0.85u$ (см. работу [5]). В то же время в диапазоне $4 \text{ км/с} < u < 12 \text{ км/с}$ максимальная точка ($u = 5.96 \text{ км/с}$, $D = 14.73 \text{ км/с}$) [1] ложится на ударную адиабату $D = 7.7 + 1.173u$, полученную на основе экспериментальных данных [11]. Это означает, что при $D \approx 12.5 \text{ км/с}$ ударная адиабата карбида бора испытывает скачок массовой скорости, примерно равный 1 км/с , и, следовательно, в диапазоне массовых скоростей $3 \text{ км/с} < u < 4 \text{ км/с}$ (что соответствует давлениям ударного сжатия $95 \text{ ГПа} < P < 125 \text{ ГПа}$) в карбиде бора происходит фазовый переход в более плотную фазу. Более того, привлекая экспериментальный результат об отрицательном наклоне кривой плавления карбида бора [12], можно предположить, что этим фазовым переходом является плавление. В связи с этим в данной работе построены уравнения состояния кристаллического карбида бора и его расплава, которые позволили рассчитать кривую плавления до 140 ГПа и согласовать экспериментальные данные по ударному сжатию карбида бора в области излома его ударной адиабаты при $95 \text{ ГПа} < P < 125 \text{ ГПа}$.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КАРБИДА БОРА

Основу расчета уравнений состояния и линии фазового равновесия между кристаллическим карбидом бора и его расплавом при высоких давлениях и температурах представляла свободная энергия $F(V, T)$ в виде функции удельного объема V и температуры T . При этом пренебрегалось возбуждением электронной подсистемы и использовалось полуэмпирическое выражение для фононной составляющей свободной энергии всесторонне сжатого изотропного материала в виде

$$F(V, T) = E_x + 3R \left\{ \frac{\Theta}{2} + T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right] \right\} + E_m - a_S RT, \quad (1)$$

где $E_x = E_x(V)$ — потенциальная энергия, R — удельная газовая постоянная, $\Theta = \Theta(V)$ — характеристическая температура Эйнштейна, a_S и E_m — подгоночные константы.

Вид функций $E_x = E_x(v)$ и $\Theta = \Theta(V)$ определяется формулами из работ [13, 14]. В соответствии с [14] для характеристической температуры Θ имеем выражение

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

где $\Theta_0 = \Theta(V_0)$,

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right), \quad (3)$$

$\gamma_0 = \gamma_0(V_0, T_0)$ — термодинамический параметр Грюнайзена, V_0 — начальный удельный объем, T_0 — начальная температура,

Для функции $E_x = E_x(V)$ имеем

$$E_x = -v_x(C_1 H_x + C_2 x) + C_3, \quad (4)$$

$$H_x = H_x(x) = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right), \quad (5)$$

$$x = \frac{V}{v_x}, \quad (6)$$

где параметр v_x — подгоночный параметр, имеющий смысл характеристического объема, величины C_1 , C_2 , C_3 являются константами интегрирования, выражающимися через γ_0 , Θ_0 , V_0 , а также модуль объемного сжатия K_0 при начальных условиях.

Функциональный вид выражения (1) использовался как для твердой фазы, так и для расплава. Различие заключалось в наборе справочных свойств γ_0 , Θ_0 , V_0 , K_0 и параметров v_x , a_S , E_m . Для твердого состояния выражение (1) содержит подгоночный параметр v_x , входящий в соотношение (4), а величины a_S и E_m считаются нулевыми. Для расплава помимо v_x подгоночными считаются также и коэффициенты a_S и E_m .

Согласно термодинамическим тождествам, калорическое уравнение состояния (зависимость внутренней энергии $E(V, T)$ от объема и температуры) определяется частной производной свободной энергии $F(V, T)$ (1) по температуре:

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (7)$$

Аналогично, термическое уравнение состояния (зависимость давления $P(V, T)$ от объема и температуры) определяется частной производной свободной энергии по объему:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}. \quad (8)$$

Химический потенциал μ для однокомпонентной системы вычислялся как

$$\mu = F(V, T) + PV. \quad (9)$$

3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И УДАРНЫЕ АДИАБАТЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА БОРА

Значения справочных свойств для поликристаллического карбида бора B_4C при нормальных начальных условиях были взяты из работы [4] и приведены в табл. 1.

Величина подгоночного параметра v_x для поликристаллического B_4C находилась из условия наилучшего совпадения расчетной комнатной изотермы с экспериментальными данными из работы [8]. При этом изотерма рассчитывалась с помощью уравнения состояния (8), в котором значение T считалось постоянным и равным комнатной температуре T_0 . Найденная величина v_x составила $v_x = 48.019 \text{ см}^3/\text{моль}$. Комплект коэффициентов v_0, v_x, C_1, C_2, C_3 для поликристаллического карбида бора представлен в табл. 2.

На рис. 1 демонстрируется удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной [8] изотермами поликристаллического бора. Видно, что расчет совпадает с данными эксперимента в пределах разброса экспериментальных значений.

На рис. 2 линией 1 представлены данные расчета теплоемкости при атмосферном давлении в сравнении с экспериментальными результатами. Объемно-температурная зависимость теплоемкости при постоянном давлении, $C_P = C_P(V, T)$, рассчитывалась с помощью выражений (1) и (8) как

$$C_P = -T \left[\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{(\partial P/\partial T)^2}{\partial P/\partial V} \right]. \quad (10)$$

Как видно на рис. 2, расчет теплоемкости карбида бора при постоянном давлении находится в согласии с литературными данными [15, 16] в диапазоне температур от 300 К до температуры плавления.

Известно [5], что ударно-сжатый карбид бора при давлениях, превышающих амплитуду динамического предела упругости, практически теряет сопро-

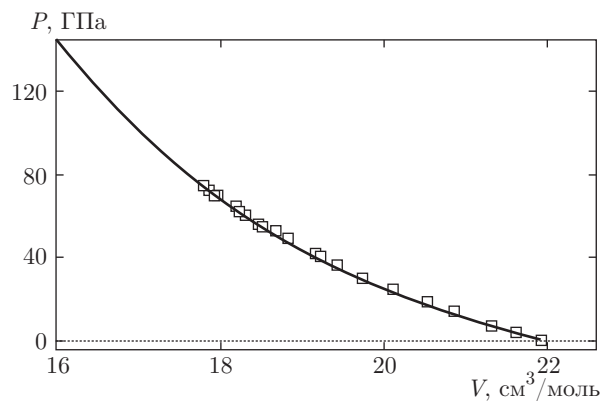


Рис. 1. Зависимость давления P от объема V вдоль изотермы при комнатной температуре для поликристаллического карбида бора: кривая — расчет по уравнению состояния (8); квадраты — эксперимент [8]

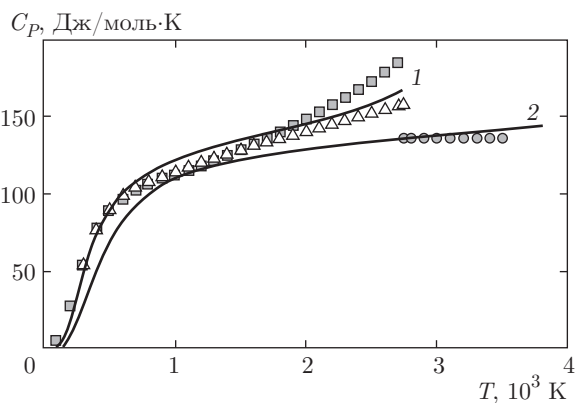


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C_P карбида бора и его расплава от температуры T при атмосферном давлении: 1 и 2 — расчет по формуле (10) соответственно для поликристаллического карбида бора и расплава; квадраты и треугольники — соответственно эксперименты [15] и [16] для твердой фазы; кружки — эксперимент [16] для расплава

тивление сдвигу и его состояние близко к состоянию всестороннего сжатия, характеризуемому гидростатическим давлением. Поэтому, рассчитав ударные адиабаты поликристаллического карбида бора в гидродинамическом приближении, мы можем провести сравнение с ударно-волновым экспериментом в этой области. Этот расчет был проведен по стандартной методике в виде решения системы уравнений, состоящей из калорического уравнения состояния (7) в обозначениях $E_h = E(V, T_h)$, термического уравнения состояния (8) в обозначениях $P_h = P(V, T_h)$ и закона сохранения энергии на ударном скачке:

Таблица 1. Теплофизические свойства карбида бора при начальной температуре T_0 , начальном удельном объеме V_0 и атмосферном давлении P_0

Фаза	M , г/моль	T_0 , К	V_0 , см ³ /моль	K_{S0} , ГПа	C_{P0} , Дж/моль·К	β_0 , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	γ_0	Θ_0 , К
Кристалл	55.255	298.15	21.927	214.8	49.70	15.90	1.51	1046.0
Расплав	55.255	2743.0	24.260	135.05	135.98	40.71	0.98	1300.0

Примечания: M — молярная масса; K_{S0} — адиабатический модуль объемного сжатия; C_{P0} — теплоемкость при постоянном давлении; β_0 — объемный коэффициент теплового расширения; γ_0 — коэффициент Грюнайзена; Θ_0 — характеристическая температура Эйнштейна

Таблица 2. Параметры для вычисления свободной энергии (1) карбида бора

Фаза	v_0 , см ³ /моль	v_x , см ³ /моль	C_1 , ГПа	C_2 , ГПа	C_3 , кДж/г	a_S	E_m , кДж/г
Кристалл	74.127	48.019	-641.7388	13328.8720	-5824.9191	0	0
Расплав	178.859	73.266	-88.9216	1813.0953	-1247.1180	2.13	2.3

$$E_h - E_0 = \frac{1}{2}(P_h + P_0)(V_0 - V), \quad (11)$$

где T_h — температура на ударной адиабате, $E_0 = E(V_0, T_0)$. Система трех уравнений, (7), (8) и (11), содержит три неизвестных, E_h , P_h и T_h , которые определяют термодинамическое состояние материала на ударной адиабате при заданном объеме V . Найденное решение этой системы помимо температуры T_h на ударной адиабате позволяет рассчитать скорость ударной волны

$$D = V_0 \sqrt{\frac{P_h - P_0}{V_0 - V}} \quad (12)$$

и массовую скорость

$$u = \sqrt{(P_h - P_0)(V_0 - V)}. \quad (13)$$

Расчет зависимости $D(u)$, выполненный по формулам (12) и (13) с использованием коэффициентов из табл. 1 и 2, представлен на рис. 3 линией 1. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные [1,3,4]. Как видно, линия 1 согласуется с экспериментом при $u > 1$ км/с. Степень этого согласия (примерно 8% по скорости ударной волны) может служить оценкой точности разработанного термодинамического описания поликристаллического карбида бора при высоких давлениях и температурах ударного сжатия.

Данные нашего термодинамического описания согласуются с ударно-волновым экспериментом и в

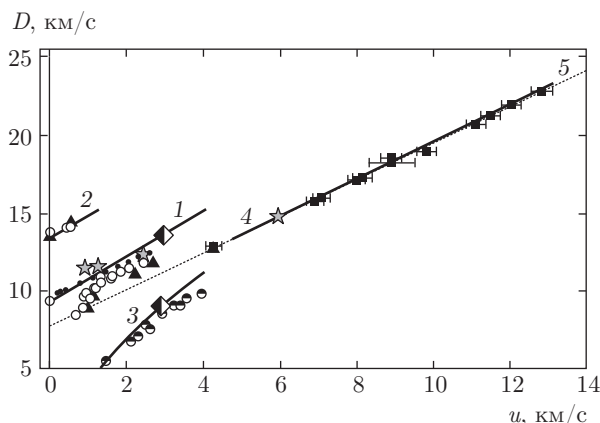


Рис. 3. Ударные адиабаты карбида бора в координатах массовая скорость (u) — скорость ударной волны (D). Прямые 1–4 — расчеты данной работы; ромбы — расчетные точки, соответствующие началу плавления на ударных адиабатах, отвечающих монолитному и пористому образцам карбида бора. Литературные данные: звездочки — [1]; светлые кружки — [3]; треугольники — [4]; точки — [10]; черно-белые кружки — [18]; квадраты — [11]; 5 — прямая $D = 7.7 + 1.173u$, проведенная через экспериментальные точки [11] методом наименьших квадратов

области небольших упругих сжатий ($u < 0.5$ км/с) поликристаллического карбида бора. Действительно, согласно работе [4], температура карбида бора за фронтом упругой волны составляет 323 К, что незначительно отличается от комнатной температу-

ры. Поэтому можно считать, что напряжение σ_x , перпендикулярное фронту ударной волны в плоской одномерной упругой ударной волне, равно

$$\sigma_x = 3P_i \frac{1 - \nu}{1 + \nu}, \quad (14)$$

где $P_i = P(V, T_0)$ — изотерма при комнатной температуре, ν — коэффициент Пуассона. Воспользовавшись значением $\nu = 0.174$ [4] и считая его постоянным, можно получить зависимость скорости D_{HEL} фронта упругой волны от массовой скорости u за ее фронтом. Для этого следует заменить переменную P_h в выражениях (12) и (13) на σ_x из (14). Полученная таким образом зависимость $D_{HEL}(u)$ показана линией 2 на рис. 3. Как видно, она совпадает с экспериментом [3, 4].

Предлагаемые уравнения состояния позволяют также сделать прогноз ударной адиабаты $D_P(u)$ пористого карбида бора по модели пористого материала (см. [17], стр. 555). В этом приближении ударная адиабата $D_P(u)$ рассчитывается с использованием приведенной выше процедуры по формулам (11), (12) и (13), в которых значение V_0 начального удельного объема монолитного материала заменяется величиной V_{00} начального удельного объема пористого образца. Расчет $D_P(u)$ для значения $V_{00}/V_0 = 1.3$, характерного для эксперимента [18], показан линией 3 на рис. 3. Как видно, до $u \approx 3$ км/с расчетные значения отличаются от экспериментальных не более чем на 5%, а затем систематически превышают их.

Таким образом, термодинамическое описание поликристаллического карбида бора удовлетворительно согласуется с динамическим и статическим экспериментами в диапазоне давлений до 80 ГПа, температур до 2500 К и массовых скоростей до 3 км/с.

В заключение этого раздела отметим, что линия 1 на рис. 3 согласуется не только с экспериментом, но и с молекулярно-динамическим расчетом ударной адиабаты стехиометрического карбида бора $B_{11}C(C-B-C)$ [10] (см. точки на рис. 3). Этот факт дает основания полагать, что разработанные уравнения состояния представляют собой термодинамическое описание поликристаллического карбида бора $B_{11}C(C-B-C)$ со стехиометрией B_4C .

4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И УДАРНАЯ АДИАБАТА РАСПЛАВА КАРБИДА БОРА

Для расплава карбида бора (в отличие от его твердой фазы) большинство начальных теплофизических свойств неизвестно. В связи с этим были ис-

пользованы следующие оценки. Для начальной температуры принято значение температуры плавления B_4C при атмосферном давлении P_0 , которая, согласно [16], равна $T_{0L} = 2743$ К. Начальный удельный объем расплава $V_0 = V_{0L}$ определен с помощью соотношения Клапейрона–Клаузиуса как

$$V_{0L} = V_S + \frac{H}{T_{0L}} \frac{\Delta T}{\Delta P}, \quad (15)$$

где $V_S = 24.756$ см³/моль — удельный объем поликристаллического B_4C при температуре плавления и атмосферном давлении, рассчитанный с помощью выражения (8), $H = 104.6$ кДж/моль — скачок энтальпии при плавлении B_4C [16], $\Delta T/\Delta P = -13$ К/ГПа — наклон кривой плавления из работы [12]. Расчет по формуле (15) дает $V_{0L} = 24.260$ см³/моль.

Теплофизические свойства расплава карбида бора при выбранных начальных условиях находились следующим образом. Теплоемкость расплава при постоянном давлении $C_{P0} = 135.98$ Дж/моль·К взята из [16]. Величина адиабатического модуля объемного сжатия K_{S0} расплава рассчитывалась в предположении, что ударная адиабата $D = C_0 + bu$, полученная на основе экспериментальных данных [11] со значениями $C_0 = 7.7$ км/с и $b = 1.173$, принадлежит расплаву. В этом случае оценка K_{S0} составляет $K_{S0} = C_0^2/V_{0L} = 135.05$ ГПа. Наконец, величины Θ_0 и β_0 подбирались так, чтобы зависимость теплоемкости расплава $C_P = C_P(T, P_0)$ от температуры была близка к данным [16]. Зависимость $C_P = C_P(T, P_0)$ для расплава показана кривой 2 на рис. 2. Видно, что в диапазоне $T_{0L} < T < 3500$ К кривая 2 отличается от данных [16] не более чем на 5%. Определенные таким образом начальные теплофизические свойства жидкой фазы вместе с коэффициентом Грюнайзена $\gamma_0 = \beta_0 K_{S0}/V_{0L} C_{P0}$ расплава B_4C приведены выше в табл. 1.

Величина параметра a_S подбиралась так, чтобы скачок энтропии в точке плавления составлял величину 38.133 Дж/моль·К из [16]. Параметр E_m подбирался так, чтобы химические потенциалы твердой фазы и расплава в точке плавления при атмосферном давлении были равны. Подгоночный параметр v_x для расплава B_4C находился из условия наилучшего совпадения расчетной ударной адиабаты расплава с экспериментальными данными [11] в координатах $D-u$ в предположении, что ударная адиабата из работы [11] принадлежит расплаву. Найденная величина v_x для расплава вместе с соответствующим набором коэффициентов в выражении (1) для

свободной энергии расплава карбида бора приведена в табл. 2.

Таким образом, соотношение (1) вместе со значением коэффициентов из табл. 1 и 2 определяет свободную энергию расплава карбида бора B_4C . Калорическое и термическое уравнения состояния расплава определяются соответственно прежними формулами (7) и (8).

Расчет ударной адиабаты расплава также проводится согласно соотношениям (11)–(13) с тем лишь уточнением, что в качестве начальных значений объема V_0 и энергии E_0 в этих формулах берутся величины для кристаллического карбида бора $V_0 = 21.927 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $E_0 = 1.276 \text{ кДж/г}$. Рассчитанная ударная адиабата расплава карбида бора показана на рис. 3 линией 4. Как видно, расчетная ударная адиабата расплава проходит через экспериментальные точки [11] в пределах погрешности эксперимента. В диапазоне $4 \text{ км/с} < u < 8 \text{ км/с}$ расчет 4 совпадает с прямой 5, проведенной через экспериментальные точки [11] методом наименьших квадратов. Этот диапазон массовых скоростей соответствует диапазону давлений 140–400 ГПа.

Таким образом, согласие между разнообразными литературными и собственными расчетными данными, представленное на рис. 1–3, позволяет заключить, что в рассмотренном диапазоне высоких давлений 0–400 ГПа предложенное термодинамическое описание карбида бора и его расплава соответствует эксперименту в пределах его погрешности. Этот факт оправдывает использование выражений (1) и (9) для расчета кривой плавления карбида бора, который представлен в следующем разделе.

5. КРИВАЯ ПЛАВЛЕНИЯ КАРБИДА БОРА В ОБЛАСТИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Как отмечалось в разд. 2, химический потенциал μ однокомпонентной системы вычисляется согласно формуле (9). При этом уравнение состояния (8) для каждой фазы (твердой и жидкой) позволяет исключить из (9) объем и представить химический потенциал твердой μ_S и жидкой μ_L фаз в виде функции своих переменных — давления и температуры. Поэтому линия равновесия $T_{mL} = T_{mL}(P)$ между твердой и жидкой фазами (кривая плавления) может быть рассчитана как линия пересечения поверхностей химических потенциалов твердой и жидкой фаз в пространстве $\{\mu, P, T\}$, задаваемая уравнением

$$\mu_S(T_{mL}, P) = \mu_L(T_{mL}, P), \quad (16)$$

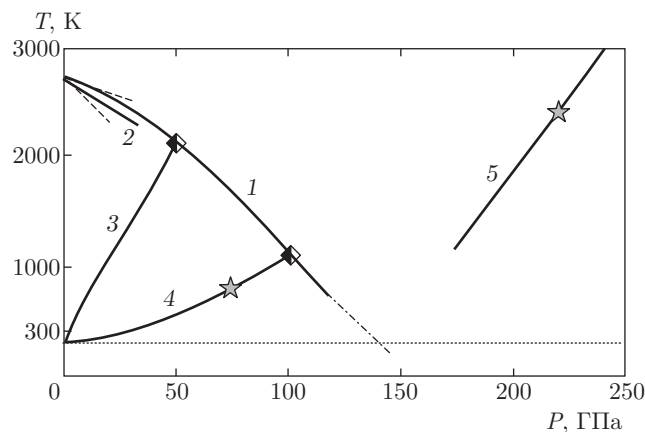


Рис. 4. Кривая плавления и ударные адиабаты в плоскости температура–давление: 1 — расчетная зависимость температуры плавления карбида бора от давления; 2 — экспериментальные данные [12]; 3–5 — расчетные ударные адиабаты соответственно пористого, монолитного и расплавленного карбида бора в координатах T – P ; ромбы — начало плавления на ударных адиабатах; звездочки — расчетные значения температуры, соответствующие экспериментальным точкам из работы [1]

которое выражает равенство химических потенциалов, определяемых, в конечном счете, выражением (1). Следовательно, использование в (1) констант из табл. 1 и 2, соответствующих поликристаллическому карбиду бора и его расплаву, задает линию равновесия этих фаз в координатах температура–давление. Определенная таким способом кривая плавления карбида бора $T_{mL} = T_{mL}(P)$ показана на рис. 4 линией 1.

Как видно, при небольших давлениях расчет согласуется с результатами эксперимента [12] в диапазоне до 8 ГПа. Действительно, на рис. 4 сплошной линией 2 представлена прямая

$$T_{mL} = 2720 - (\Delta T/\Delta P)P,$$

где $\Delta T/\Delta P = -13 \text{ К/ГПа}$ [12], а штриховыми линиями (нижней и верхней) показаны графики, соответствующие погрешности $\Delta T/\Delta P = -13 \pm 6 \text{ К/ГПа}$, указанной в [12]. Как видно, расчет 1 согласуется с результатами эксперимента 2 из [12] в пределах экспериментальных погрешностей.

С увеличением давления расчетная кривая плавления 1 сохраняет отрицательную производную по давлению и при давлении 140 ГПа прогнозирует температуру плавления карбида бора на уровне комнатных температур $T \approx 300 \text{ К}$. Однако следует отметить, что в выполненных расчетах кривая плавления имеет нижнюю границу по темпе-

ратуре, обусловленную используемой моделью Эйнштейна, которая при низких (по сравнению с характеристической температурой Θ) температурах отличается от более точной теории Дебая. Но, как известно, теории Эйнштейна и Дебая дают существенно разные результаты лишь при температурах ниже $T_L \approx 0.4\Theta$. Поэтому нижнюю границу T_L , ниже которой возможны погрешности кривой плавления 1 при заданном давлении P_L , можно оценить, рассчитав характеристическую температуру $\Theta = \Theta(V)$ по формуле (2), где $V(P_L)$. Например, взяв для $P_L = 120$ ГПа величину $V(P_L) \approx 16.5$ см³/моль, получим $\Theta(P_L) \approx 1700$ К и, следовательно, $T_L \approx 700$ К. В соответствии с этим на рис. 4 расчетная кривая плавления 1 карбида бора при $T < 700$ К обозначена штрихпунктирной линией.

На рис. 4 также показаны расчеты температуры вдоль ударной адиабаты пористого карбида бора со значением $V_{00}/V_0 = 1.3$ (линия 3) и для монолитного карбида бора (линия 4). Точки пересечения линий 3 и 4 с линией плавления 1 отмечены ромбами и означают начало плавления карбида бора при его сжатии плоской одномерной ударной волной. Эти координаты пересечения линий 3 и 4 с 1 позволяют определить начало плавления на ударных адиабатах и в координатах скорость ударной волны–массовая скорость, как это показано ромбами на рис. 3. Местоположение ромба на ударной адиабате пористого карбида бора на рис. 3 позволяет разграничить экспериментальные точки в плоскости $D-u$ на два массива. Точки первого массива при $u < 3$ км/с принадлежат твердой фазе. Точки при $u > 3$ км/с принадлежат смеси твердой фазы и расплава. Этот результат позволяет истолковать участок расчетной ударной адиабаты 3 при $u > 3$ км/с над экспериментальными точками пористого поликристаллического карбида бора как метастабильную ударную адиабату поликристаллического карбида бора в области смеси твердой фазы и расплава.

Отметим, что точка пересечения ударной адиабаты 4 с кривой плавления 1 на рис. 4 при давлении 100 ГПа определяет координаты излома ударной адиабаты в координатах $D-u$. Это значение давления подтверждает оценку давления излома ударной адиабаты, сделанную во Введении.

На рис. 4 линией 5 также представлены расчет температуры вдоль ударной адиабаты расплава и местоположение двух последних точек [1]. В рамках разработанной трактовки местоположение этих точек означает, что одна из них принадлежит твердой фазе, а вторая — расплаву.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны уравнения состояния карбида бора и его расплава вплоть до мегабарных давлений ударного сжатия.

Проведено сравнение между разнообразными литературными и собственными расчетными теплофизическими свойствами при ударном и статическом сжатии карбида бора и его расплава. Показано, что в рассмотренном диапазоне высоких давлений 0–400 ГПа предложенное термодинамическое описание карбида бора и его расплава соответствует эксперименту в пределах его погрешности.

Выявлен излом ударной адиабаты карбида бора при давлении 100 ГПа, который соотнесен с началом плавлением карбида бора при ударном сжатии. Построена кривая плавления карбида бора при давлениях 0–120 ГПа, которая, обладая отрицательной кривизной, прогнозирует его плавление в области давлений 120 ГПа при температуре 700 К.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 13 «Теплофизика высоких плотностей энергии».

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Павловский, ФТТ **12**, 2175 (1970).
2. W. H. Gust and E. B. Royce, J. Appl. Phys. **42**, 276 (1971).
3. T. J. Vogler, W. D. Reinhart, and L. C. Chhabildas, J. Appl. Phys. **95**, 4173 (2004).
4. Y. Zhang, T. Mashimo, Y. Uemura et al., J. Appl. Phys. **100**, 113536 (2006).
5. D. E. Grady, J. Appl. Phys. **117**, 165904 (2015).
6. V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber et al., J. Amer. Ceram. Soc. **94**, 3605 (2011).
7. Р. А. Андриевский, Успехи химии **81**, 549 (2012).
8. P. Dera, M. H. Manghnani, A. Hushur et al., J. Sol. St. Chem. **215**, 85 (2014).
9. P. Korotaev, P. Pokatashkin, and A. Yanilkin, Comput. Mater. Sci. **121**, 106 (2016).

10. DeCarlos E. Taylor, J. Amer. Ceram. Soc. **98**, 3308 (2015).
11. P. A. Sterne, L. X. Benedict, S. Hamel et al., J. Phys. Conf. Ser. **717**, 012082 (2016).
12. V. A. Mukhanov, P. S. Sokolov, and V. L. Solozhenko, J. Superhard Mater. **34**, 211 (2012).
13. А. М. Молодец, ЖЭТФ **107**, 824 (1995).
14. А. М. Molodets, High Press. Res. **30**, 325 (2009).
15. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, т. III, кн. 1, справочник под ред. В. П. Глушко, Наука, Москва (1981), с. 91.
16. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Vol. 1, VCH, Weinheim, New York (1995), p. 110.
17. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
18. R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor et al., in *High Velocity Impact Phenomena*, ed. by R. Kinslow, Acad. Press, New York (1970), pp. 293–417, 521–568.