

5. Кашель Г. И., Дремин А. Н. ФГВ, 1977, 13, 1, 85.
6. Вирченко В. А., Красавин С. В., Цирель С. В. Горный журнал. Изв. вузов, 1985, 9, 141.
7. Bichowsky F. R., Rossine F. D. Thermochemistry of chemical substances.— N. Y.: Reinhold, 1936.

Поступила в редакцию 3/IV 1987

УДК 539.63

ГИСТЕРЕЗИС ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

О. Н. Бреусов

(Черноголовка)

Все фазовые превращения 1-го рода характеризуются гистерезисом. Часто он незначителен по величине. Так, для $\alpha - \beta$ -превращения кварца он составляет всего 1,5 градуса [1]. Однако взаимные превращения между тем же кварцем и, например, кристобалитом протекают настолько медленно, что обычно довести их до конца не удается. В качестве другого примера затрудненных фазовых превращений уместно упомянуть склонность расплавов диоксида кремния к образованию стекол при охлаждении расплава.

Ударное сжатие характеризуется двумя важными особенностями, влияющими на скорость фазовых превращений противоположным образом. Интенсивные сдвиговые деформации способствуют сужению зоны гистерезиса, большая скорость изменения параметров p , T расширяет ее. О протекании фазовых превращений при ударном сжатии обычно судят или по появлению изломов на кривых ударной сжимаемости — ударных адиабатах [2], или по результатам анализа сохранных образцов [3]. Во многих случаях различие между давлениями начала превращения в динамических и статических экспериментах не превышает ошибок опыта [4]. Но иногда, особенно для веществ с большим динамическим пределом текучести, такие различия достигают десятков килобар, причем динамические данные превышают статические.

Положение линий гистерезиса на p , T -диаграммах во многом определяется положением соответствующих линий равновесия. Но, так как это не термодинамические, а кинетические линии, их положение связано с чувствительностью метода, фиксирующего начало перехода, и со свойствами конкретного образца — его химической и фазовой чистотой, дисперсностью, кристаллохимическим совершенством, т. е. его предысторией. Попытка их количественного описания сделана в [5, 6]. Существенно отмеченное различие для превращений мартенситного и диффузионного типов. В первом случае линия гистерезиса пересекает ось давлений, т. е. мартенситные превращения можно осуществить при любых температурах, если обеспечить достаточное сжатие. Во втором случае линия гистерезиса ось давлений не пересекает, т. е. существует некоторая запретная область низких температур, в которой превращение осуществить нельзя.

Предположим, что динамическая зона гистерезиса всегда охватывает статическую. Рассмотрим особенности ударного сжатия на примере веществ, p , T -диаграмма которых содержит области устойчивости фаз со структурами типов $p6/mmc$ и $Fd\bar{3}m$ или $F43m$. Типичный вид таких диаграмм изображен на рис. 1.

Характерной особенностью таких диаграмм является то, что кривые плавления α и β фаз (BC и BE соответственно) имеют свои метастабильные продолжения (BC' и BE'), лежащие в областях устойчивости другой фазы. Другая особенность — положительный наклон линии равновесия AB между фазами α и β .

Предполагается, что динамические линии гистерезиса I и I' , как и говорилось, охватывают статическую зону, которую следует учитывать при обсуждении экспериментов по сохранению веществ после ударного сжатия. Выбран случай мартенситного превращения, когда линия гистерезиса прямого перехода I пересекает ось давлений.

В соответствии с известными экспериментальными данными, повышение температуры вызывает сужение зоны гистерезиса и приближение линий гистерезиса I и I' к линии равновесия AB . (Строгих доказательств уменьшения ширины зоны гистерезиса до нуля в точке B пока нет.) Техника эксперимента ударного сжатия с использованием предварительно подогретых или охлажденных образцов, пористых веществ и многоступенчатого, вплоть до квазиизоэнтропического, сжатия позволяет достигать состояний веществ в широком диапазоне давлений и температур. Рассмотрим случай, когда эти состояния лежат на изобаре OO_1 .

Линии OK , O_1K_1 и т. д. соответствуют адиабатам разгрузки. Положением этих линий можно управлять. Так, использование детонационного способа воздействия (детонация смеси взрывчатого вещества с обрабатываемым материалом и последующий разлет продуктов детонации в свободный объем) позволяет достичь значительно более низких остаточных температур, чем ударно-волновые способы с использованием ампул сохранения (кривые разгрузки из точки F_1).

Точка O лежит внутри зоны динамического гистерезиса. Поэтому в ней еще могут образоваться зародыши фазы β , и тем более образование этой фазы нельзя обнаружить после разгрузки в точку K . В точке O_1 вещество полностью плавится во фронте ударной волны (УВ). Оно остается расплавленным и в точке K_1 после прохождения волны разгрузки.

В точках O_2 и O_3 вещество может полностью или частично превратиться в фазу высокого давления. Точки K_2 и K_3 лежат внутри динамической зоны гистерезиса, однако если прямое превращение было не полным, обратное превращение может протекать и в волне разгрузки, так как зародыши исходной фазы уже присутствуют.

Особый интерес представляют точки, лежащие между кривыми BC' и BE , например O_2 . Перегреть вещество выше температуры его плавления (хотя бы и метастабильного) без полного разрушения кристаллической решетки нельзя. Поэтому в точке O_2 сначала образуется метастабильный расплав, а исходная фаза исчезает полностью. Если этот расплав способен к быстрой кристаллизации, то уже в ударной волне он полностью может превратиться в фазу β , которая благодаря высокой ско-

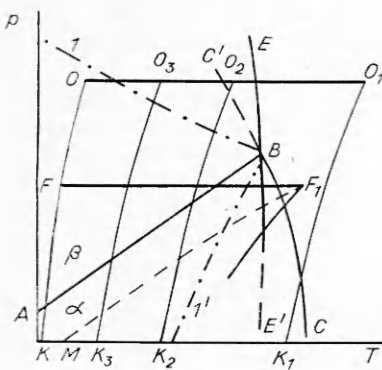


Рис. 1. Сопоставление p, T -диаграммы состояния и путей разгрузки с изобар при ударном сжатии. AB — линия равновесия между фазами α и β ; SVC' и EVE' — кривые плавления фаз α и β ; I, I' — динамические линии прямого и обратного превращения; OO_1 и FF_1 — изобары, соответствующие состояниям за фронтом УВ; OK, O_1K_1, \dots — адиабаты разгрузки; F_1M — путь разгрузки при детонационном методе воздействия.

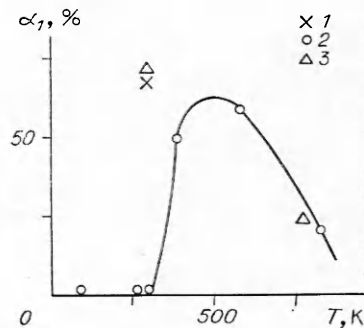


Рис. 2. Зависимость степени превращения FBN от начальной температуры образца по [7].

1 — ударное сжатие; 2 — квази-изоэнтропическое сжатие; 3 — данные [8] по ударному сжатию.

рости процесса должна быть очень мелкокристаллической. Тогда в случае, изображенном на рис. 1, в конечной точке разгрузки K_2 вещество также будет состоять только из фазы β . Если K_2 будет лежать и внутри зоны статического гистерезиса, ударным сжатием будет достигнут 100 %-ный переход. В противном случае степень сохранения фазы β будет зависеть от скорости понижения температуры уже после прохождения УВ.

Интересно сопоставить сделанные выводы с уже имеющимися экспериментальными данными. В [7] приведены результаты квазиизоэнтропического сжатия образцов графитоподобного нитрида бора до одинакового давления, но при разных начальных температурах (рис. 2). Экстремальный характер зависимости степени превращения от величины начальной температуры хорошо согласуется с результатами обсуждения рис. 1. Отметим, что ударное сжатие этого же вещества в обычной постановке эксперимента [7, 8] всегда приводило к регистрируемому превращению. Очевидно, повышение температуры при ударном сжатии без квазиизоэнтропизации последнего достаточно для выхода из зоны гистерезиса.

Для кривых плавления также характерна своя зона гистерезиса — зона возможного переохлаждения расплава без его кристаллизации. Даже воду удавалось переохладить до -72°C . Положение линии, ограничивающей эту зону, также зависит от условий эксперимента, в частности от степени предварительного перегрева расплава и времени выдержки вещества в расплавленном состоянии. Обычно чем дольше нагревался расплав и чем выше была его температура, тем более он склонен к последующему переохлаждению. Исходя из этого, быстрая кристаллизация расплава в точке O_2 непосредственно после фронта УВ более вероятна, чем из того же состояния, но достигнутого путем перемещения фигуративной точки вещества из более высокотемпературной области.

Существование зон переохлаждения дополнительно осложняет вопрос о ширине зоны гистерезиса вблизи тройной точки B . Однако кажется естественным ожидать, что если кривая разгрузки пересекает кривые плавления вблизи точки B , входит в зону гистерезиса и не выходит из нее до окончания разгрузки, то принципиально любое вещество с положительным наклоном линии равновесия AB на диаграмме методом ударного сжатия может быть получено в аморфном (стеклообразном) состоянии.

Ударное сжатие вещества до состояний, соответствующих другой изобаре FF_1 , лежащей ниже тройной точки B , казалось бы, исключает возможность образования фазы β , так как эта изобара нигде не выходит из пределов зоны гистерезиса в области стабильности фазы высокого давления. Однако любопытная ситуация возникает, когда зона переохлаждения расплава включает в себя линию метастабильного плавления фазы β (BE'), другими словами, когда величина переохлаждения расплава настолько велика, то появляется возможность метастабильной кристаллизации фазы β . Термодинамически эта фаза в области, ограниченной кривыми AB и BE' , неустойчива, но скорости образования и роста ее зародышей могут быть выше, чем для фазы α , следствием чего может быть появление фазы высокого давления и других метастабильных фаз при кристаллизации из жидкой или газовой фазы. Это явление настолько распространено, что нашло отражение в известном правиле Оствальда, согласно которому из жидких или газообразных фаз в первую очередь кристаллизуются именно метастабильные фазы. Этот вопрос обсуждался в [9, 10]; многочисленные примеры, полученные методом ударного сжатия, продемонстрированы в [11].

Динамическую линию прямого перехода иногда отождествляют с липпой метастабильного плавления исходной фазы (кривые I и BC' на рис. 1). Так, в [12] прямой переход графита в алмаз при ударном сжатии недвусмысленно связывается с метастабильным плавлением графита. Возможно, это совсем не обязательно, во всяком случае для мартенситных превращений. Кроме того, следует отметить, что излом на ударных

адиабатах не обязательно должен быть обусловлен появлением кристаллов новой, более плотной фазы. Для этого в случае плавления вещества достаточно уплотнения расплава, вызванного изменением ближней координации атомов. Излом на ударной адиабате кварца [13], связывавшийся с образованием коэсита или стишовита, скорее всего вызван именно уплотнением самого расплава [14, 15]. Естественно, что переход к обычному состоянию таких уплотненных стекол осуществляется гораздо легче, чем отжиг кристаллических фаз, и проще уплотнить уже готовые стекла, чем закалить плотные расплавы [15].

Изложенное выше предполагало отсутствие заметных температурных неоднородностей в образце. На самом деле ударное сжатие всегда сопровождается возникновением существенных температурных неоднородностей. В свободных образцах, используемых для определения ударной сжимаемости [2], это связано с особенностями перехода от одноосного сжатия к объемному [3]. Для образцов в ампулах сохранения, кроме того, начинают играть роль сложность ударно-волновой картины. Использование пористых или гетерофазных веществ приводит к дополнительному возникновению горячих точек.

Даже в таких относительно мягких материалах, как металлический алюминий, достаточно сильное ударное сжатие может приводить к локальным разогревам (по плоскостям скольжения), вплоть до температуры плавления [16]. Если схематично изобразить распределение количества вещества по возникающей в нем в результате удара повышенной температуре, оно будет характеризоваться, по крайней мере, двумя отчетливыми максимумами (для основной массы и плоскостей скольжения соответственно). С течением времени температурные градиенты будут, естественно, сглаживаться (рис. 3). Для металлического алюминия толщина горячих прослоек измеряется долями микрона и выравнивание температур осуществляется в наносекундном диапазоне [16], т. е. еще за времена действия высоких динамических давлений. Для веществ с большим динамическим пределом прочности (ДПТ) температура прослоек гораздо выше, толщина их увеличивается и, в особенности для веществ с относительно низкой теплопроводностью, расплав может сохраниться и за ударной волной [14, 15].

Таким образом, непосредственно после прохождения фронта УВ мы можем иметь картину, изображенную на рис. 4. Температурные градиенты возникают после преодоления ДПТ. По мере усиления ударного сжатия уменьшается размер блоков, на которые дробится исходное вещество [14], и увеличивается доля вещества, находящегося в горячих прослойках, но абсолютные различия в температуре уменьшаются и опять становятся минимальными после пересечения ударной адиабатой кривой плавления $T_{пл}$. Не играет роли стабильное это плавление или метастабильное.

Сопоставив рис. 4 и 1, приходим к выводу, что, как это ни парадоксально, при разгрузке из точки O_3 вероятность выхода из зоны гистерезиса и образование зародышей фазы α за счет обратного перехода может быть выше, чем при разгрузке из точки O_2 , так как в первом случае могут сохраниться более горячие очаги, чем во втором (температура плавления фазы α с ростом давления уменьшается). Однородность температур в расплавах способствует достижению большей степени переохлаждения и тем самым образованию и сохранению фазы высокого давления при детонационном способе воздействия (кривая разгрузки F_1M).

Особенностью экспериментов с использованием ампул сохранения являются, как правило, значительно более низкие по сравнению с их содержанием температуры стенок ампулы. Это обеспечивает возможность быстрого охлаждения исследуемого вещества [10] и во многом эквивалентно экспериментам по сверхбыстрой закалке из жидкого состояния [17].

Если линия равновесия между фазами α и β имеет отрицательный наклон (рис. 5), то сама геометрия диаграммы, во многом диктующая

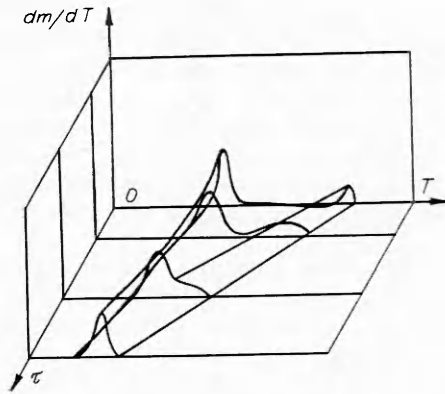


Рис. 3. Возникновение и сглаживание во времени градиентов температуры, возникающих при ударном сжатии монокристаллических образцов. dm/dT — распределение массы образца по температуре; τ — время.

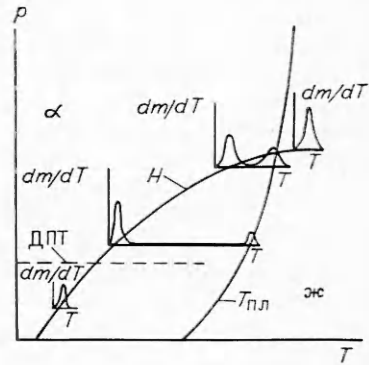


Рис. 4. Распределение масс расплав — твердое вдоль ударной адиабаты. H — ударная адиабата в координатах p, T .

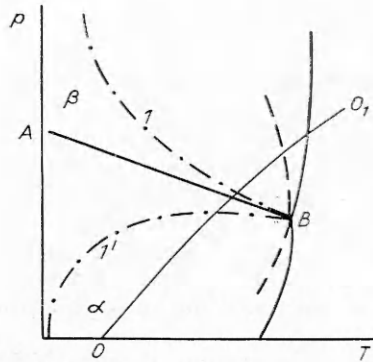


Рис. 5. Сопоставление p, T -диаграммы и ударной адиабаты для случая с отрицательным наклоном линии равновесия AB . $1, 1'$ — линии гистерезиса.

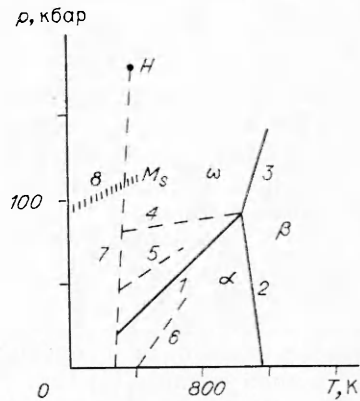


Рис. 6. p, T -диаграмма титана в сопоставлении с динамическими данными [19].

1—3 — линии фазовых равновесий; 4, 5 — «статические» линии гистерезиса превращения $\alpha \rightarrow \omega$; 6 — статическая линия гистерезиса $\omega \rightarrow \alpha$; 7 — ударная адиабата титана; 8 — динамическая линия гистерезиса $\alpha \rightarrow \omega$ из опытов по сохранению (M_s — мартенситный переход); H — излом на ударной адиабате (175 кбар).

положение линий гистерезиса, затрудняет осуществление необратимых фазовых превращений при ударном сжатии. Экспериментальные данные, позволяющие определить положение линий гистерезиса, содержатся во всех исследованиях ударной сжимаемости веществ, способных к фазовым превращениям, независимо от того, было ли такое превращение таким методом обнаружено. Тем не менее непосредственно этому вопросу была посвящена лишь работа [18], из результатов которой следует, что линия превращения графит — алмаз не пересекает ось p , т. е. само превращение имеет не мартенситный, а диффузионный характер. Насколько далеко от линии равновесия находится линия гистерезиса обратного превращения, в этом случае позволяет представить тот факт, что высокодисперсный алмаз при вакуумном отжиге при температуре 1530 К в течение 5 ч графитизируется всего на 5 %.

В свете изложенного интересно рассмотреть результаты [19] для титана. На рис. 6, в соответствии с [19], сопоставлены p, T -диаграмма, зоны гистерезиса и ударная адиабата титана. Динамическая линия гистерезиса 8, полученная авторами из экспериментов по сохранению, лежит ниже, чем этого следовало ожидать из данных по ударной сжимаемости

(точка H , 175 кбар), но выше, чем статические линии гистерезиса 4 и 5. Уже говорилось, что кратковременность ударного сжатия способствует расширению зоны гистерезиса, а интенсивные пластические деформации — ее сужению. Очевидно, что в данном случае значение первого фактора все же преобладает и предположение о том, что динамическая зона гистерезиса шире, чем статическая, оправданно. Снижение линии гистерезиса «по сохранению» относительно данных об ударной сжимаемости также понятно, так как в экспериментах по сохранению время действия динамических давлений заметно больше. Насколько велики в данном случае были температурные неоднородности, можно судить по тому, что в некоторых образцах регистрировалось появление небольших количеств фазы β , через область стабильности которой ударная адиабата не проходит, а локальное повышение температуры может ее и захватить.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность А. В. Ананьину, А. Н. Дремину, В. Н. Дробышеву, С. В. Першину и В. Ф. Тацию за неоднократные дискуссии и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Col R. S., Patterson M. S. J. Geophys. Res., 1969, 74, 4921.
2. Альтшулер Л. В. УФН, 1965, 85, 2, 197.
3. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Успехи химии, 1968, 37, 5, 898.
4. Альтшулер Л. В. // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах.— Черноголовка, 1978.
5. Эстрин Э. Н. Проблемы металловедения и физики металлов.— М.: Металлургия, 1973.— № 2.
6. Эстрин Э. Н. Там же.— 1975.— № 5.
7. Ададулов Г. А., Бавина Т. В., Бреусов О. Н. ФГВ, 1981, 17, 2.
8. Дулин Н. Н., Альтшулер Л. В. и др. ФТТ, 1969, 11, 5, 1252.
9. Бреусов О. Н. // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах.— Черноголовка, 1978.
10. Бреусов О. Н., Дробышев В. Н. ЖНХ, 1979, 11, 3128.
11. Колесников А. В. Канд. дис. . . — Черноголовка, 1981.
12. Bundy F. P. Пат. США 3212852.
13. Wackerly J. J. Appl. Phys., 1962, 33, 922.
14. Ананьин А. В., Бреусов О. Н., Дремин А. Н. и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 426.
15. Ананьин А. В., Бреусов О. Н., Дремин А. Н. и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 578.
16. Grady D. E. J. Appl. Phys., 1982, 53, 11, 7350.
17. Мирошниченко Н. С. Закалка из жидкого состояния.— М.: Металлургия, 1982.
18. Пятернев С. В., Пернин С. В., Дремин А. Н. ФГВ, 1986, 22, 6, 125.
19. Кутсар А. Р., Герман В. Н. Физика импульсных воздействий, 1979, 44, 74.

Поступила в редакцию 5/IV 1987,
после доработки — 6/X 1987

УДК 534.222.2 + 661.215.1

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МНОГОФРОНТОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

А. А. Васильев
(Новосибирск)

Реальные импульсные инициаторы различных типов характеризуются определенными законами энерговыведения, проявляющимися в том, что запасенная энергия E_0 выделяется в течение времени t_0 в конечной области V_0 :

$$E_0 = \int_0^{t_0} \int_0^{V_0} \varepsilon(t, V) dt dV.$$

Здесь $\varepsilon(t, V)$ — пространственно-временная функция энерговыведения. В [1] экспериментально исследовано влияние временной компоненты