

ред фронтом УВ2 в том смысле, как это было показано выше. Действительно, требование постоянства координаты точки догона относительно положения заряда 2, принятое при исследовании зависимости  $k(d)$ , естественным образом жестко связано с выбором времени задержки второго взрыва, а следовательно, и определяющегося ею градиента противодавления перед фронтом УВ1.

Автор выражает благодарность В. К. Кедринскому за обсуждение работы.

Поступила 14 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coleburn N. L., Roslund L. A. Interaction of spherical shock waves in water.— In: Fifth Symposium (International) on Detonation. Pasadena, California, August 18—21, 1970, p. 581—588.
2. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П., Чернышев В. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. М., «Наука», 1975.
3. Замышляев Б. В., Яковлев Ю. С. Динамические нагрузки при подводном взрыве. Л., «Судостроение», 1967.
4. Цикулин М. А. О догоне одного треугольного профиля давления другим в асимптотиках ударных волн.— ПМТФ, 1960, № 2.

УДК 536.424

#### ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ (ОБЗОР).

Л. В. Альтшулер

(Москва)

**Введение.** Распространение ударных волн по твердому телу у ряда веществ сопровождается полиморфными переходами, изменяющими их атомную структуру. Образование за короткие промежутки времени  $\sim 10^{-7}$  с новых кристаллических модификаций представляет один из наиболее интересных вопросов физики ударных волн и физики высоких давлений. Процессы динамической перекристаллизации находят обширные практические применения в технологии машиностроения, для упрочнения деталей и для получения метастабильных фаз высокого давления.

Впервые фазовое превращение, распространяющееся по металлу с детонационными скоростями, обнаружено у железа [1]. К настоящему времени полиморфные переходы в ударных волнах зафиксированы у многих металлов, полупроводников, окислов и практически у всех минералов и горных пород. Характеристики нескольких типичных превращений, изучавшихся как в динамике, так и в статике, приведены в данной работе в табл. 1, где  $\sigma_{\text{ТУП}}$  — предел текучести Гюгонио,  $\sigma_1$  — напряжение перехода по динамическим измерениям,  $p_1$  — давление перехода по статическим измерениям (все величины в килобарах).

Вопрос о фазовых переходах в ударных волнах имеет различные аспекты. Термодинамический анализ оперирует с предельными параметрами установившихся режимов распространения ударных волн. Совокупность стационарных состояний определяет адиабату Гюгонио сжимаемой среды. Пересечение с фазовыми границами вызывает излом адиабат и при определенных условиях приводит к распаду ударного фронта и формированию двухволновых конфигураций из опережающих волн и более медленных волн превращения. Для получения реалистической картины явления особое значение имеет кинетика превращений, которые, происходя по мартенситному типу, обладают рядом особенностей и протекают во фронте волн сжатия и разгрузки по специфическим механизмам низкотемпературной перекристаллизации.

Т а б л и ц а 1

Вещество	$c_{\text{ГУП}}$	$\sigma_1$	$p_1$
Fe	10+3	129+2 [2]	118—133
KCl	0,7+0,3	21+0,2 [3]	20+0,5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~ 10	216+15 [4]	250+15
Si	45+5	105+6 [5, 6]	104—140
Ge	42+3	142+3 [5, 7]	120—125
GaAs	84+8	203+11 [4]	175—185

### 1. Адиабаты Гюгонно в фазовой плоскости

**1.1. Критерий фазового расщепления.** Влияние плавления и полиморфных превращений на конфигурации адиабат Гюгонно рассматривалось в работах [8—13], частично результаты этих работ изложены в обзоре [14].

На границе однофазной области и области существования равновесной фазовой смеси термодинамические характеристики среды разрывно изменяются. В результате адиабата ударного сжатия при пересечении фазовой границы испытывает излом. Направление, в котором отклоняется адиабата (фиг. 1, а), определяется [9] соотношением

$$(1.1.1) \quad \text{sgn } \Delta = \text{sgn } Q [dT/dp - (\partial T/\partial p)_{S1}], \quad \Delta = (\partial V/\partial p)_{\Gamma+} - (\partial V/\partial p)_{\Gamma-},$$

где производные  $(\partial V/\partial p)_{\Gamma+}$  и  $(\partial V/\partial p)_{\Gamma-}$  берутся вдоль динамической адиабаты выше и ниже точки излома;  $(\partial T/\partial p)_{S1}$  — производная первой фазы и  $dT/dp$  — фазовой границы;  $Q$  — скрытая теплота фазового перехода.

Для дальнейшего анализа уравнение Гюгонно  $H - H_c = (1/2)(p - p_c) \times (V + V_c)$  записывается в дифференциальной форме [8, 12, 13], устанавливающей связь  $(\partial V/\partial p)_{\Gamma}$  с  $(\partial V/\partial p)_S$  и наклоном  $m^2 = (p - p_c)/(V_c - V)$  прямой Рэлея — Мпхельсона (фиг. 1, б) (здесь и ранее  $p_c$ ,  $V_c$  — параметры состояния перед фронтом волны). К нужному дифференциальному соотношению можно прийти с помощью тождества

$$(\partial H/\partial p)_{\Gamma} - V = T (\partial p/\partial T)_S [(\partial V/\partial p)_{\Gamma} - (\partial V/\partial p)_S],$$

подставив в него

$$(\partial H/\partial p)_{\Gamma} - V = (1/2)(p - p_c) [(\partial V/\partial p)_{\Gamma} + m^{-2}],$$

в результате получим

$$(1.1.2) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\Gamma} = -m^{-2} + \frac{m^{-2} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{1 - \frac{p - p_c}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}.$$

Излом адиабаты происходит из-за различного значения изэнтропических производных по обе стороны фазовой границы. По сравнению с примыкающими однофазными состояниями (индекс 1) сжимаемость фазовой смеси (индекс ф) изменяется на величину [11, 14]

$$(1.1.3) \quad (\partial V/\partial p)_{S\phi} - (\partial V/\partial p)_{S1} = -(c_{p1}/T) [dT/dp - (\partial T/\partial p)_{S1}]^2.$$

Что же касается производной  $(\partial T/\partial p)_{S_1}$ , то в  $p - T$ -координатах все происходящее в двухфазной области термодинамические процессы описываются линией равновесия. Поэтому

$$(1.1.4) \quad (\partial T/\partial p)_{S\Phi} - \\ - (\partial T/\partial p)_{S_1} = dT/dp - (\partial T/\partial p)_{S_1}.$$

Как известно [15], фронт волны теряет стабильность, если в какой-либо точке наклон адиабаты становится меньше наклона волнового луча (если  $(\partial V/\partial p)_T < -m^{-2}$ ). Неустойчивость такого вида может возникнуть, когда второй член в правой части (1.1.2) из-за большей сжимаемости фазовой смеси становится отрицательным. Согласно (1.1.2), (1.1.3), критерием потери стабильности является неравенство

$$(1.1.5) \quad (c_{p1}/T)[dT/dp - (\partial T/\partial p)_{S_1}]^2 > m^{-2} + (\partial V/\partial p)_{S_1}.$$

Для проведения оценок удобно ввести коэффициент объемного расширения  $\alpha_1 = (c_{p1}/VT)(\partial T/\partial p)_{S_1}$ , волновую скорость  $D$  и скорость звука  $c_1$ . Тогда неравенство (1.1.5) преобразуется к виду

$$\left[ \sqrt{\frac{z_{01}}{T}} \frac{dT}{dp} - \sqrt{\frac{T}{z_{p1}}} V_1 \alpha_1 \right]^2 > \frac{V_2^2}{D^2} - \frac{V_1^2}{c_1^2}.$$

Иная ситуация имеет место при близких значениях  $dT/dp$  и  $(\partial T/\partial p)_{S_1}$  и сохранении поэтому стабильности волны. В этом случае увеличением сжимаемости по (1.1.3) как квадратом малой величины можно пренебречь и учитывать лишь изменение по (1.1.4) величины  $(\partial T/\partial p)_S$ .

**1.2. Классификация фазовых переходов и конфигурации адиабат.** Развита в [12, 13] классификация фазовых превращений основана на различных вариантах расположения фазовой границы относительно изотерм и изэнтроп фазы низкого давления. В  $p - T$ -переменных линия равновесия характеризуется производными

$$dT/dp = (T/Q)(V_2 - V_1), \\ dS_1/dp = (c_{p1}/T)[dT/dp - (\partial T/\partial p)_{S_1}].$$

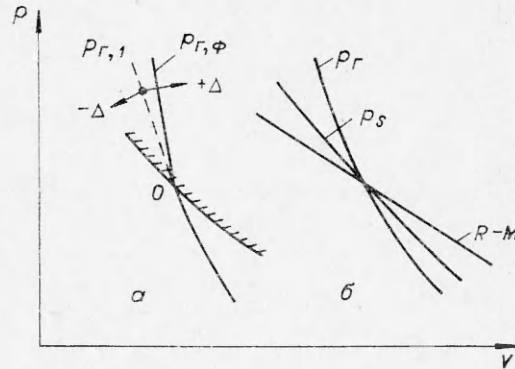
С помощью тождеств

$$(1.2.1) \quad dV_1/dp = (dV/dp)_T + (\partial V_1/\partial T)_{p1} dT/dp;$$

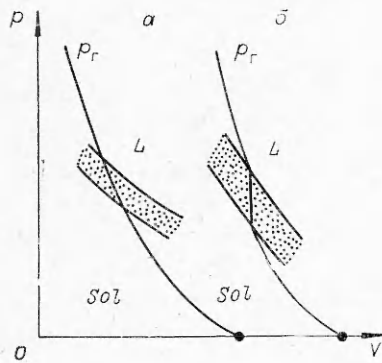
$$(1.2.2) \quad \frac{dS_1}{dp} = \frac{c_{p1}}{T} \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_{p1}^{-1} \left[ \frac{dV_1}{dp} - \left( \frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_{S_1} \right]$$

значения этих производных фиксируют наклоны границ  $dV_1/dp$  в  $p - V$ -координатах.

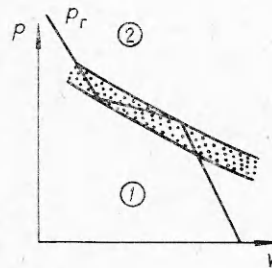
В основе классификации лежат различные комбинации знаков  $dT/dp$  и  $dS_1/dp$ , занесенные в левую часть табл. 2 вместе с возможными [12] сочетаниями знаков  $\Delta V = V_2 - V_1$  и  $Q$ . В правой части приведены определенные по (1.2.1), (1.2.2) ориентации фазовых границ на  $p - V$ -диаграммах и знаки отклонений адиабат до (1.1.1). Для первого типа переходов



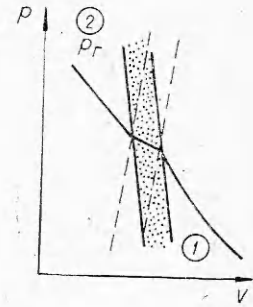
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



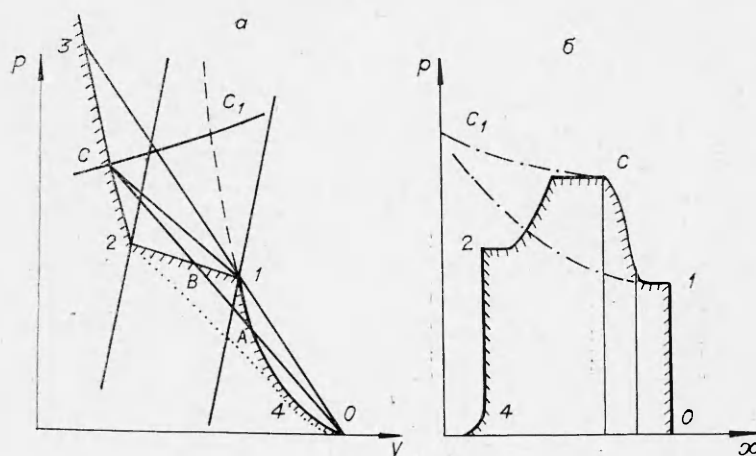
Фиг. 4

фазовая граница в  $p - V$ -переменных идет положе изотерм первой фазы, для второго — круче изэнтроп, для третьего — наклон границы больше наклона изотермы и меньше наклона изэнтропы.

Обратимся сначала к фазовым переходам второго и третьего типов, сопровождающимся увеличением объема, т. е. к нормальному плавлению твердых тел (см. табл. 2). Неравенство (1.1.5) здесь не выполняется, ударная волна сохраняет стабильность, и образование жидкой фазы происходит на толщине фронта единой поверхности разрыва [16]. Возможные конфигурации адиабат изображены для  $\partial S_1/\partial p < 0$  и  $\partial S_1/\partial p > 0$  на фиг. 2, где символами *Sol* и *L* обозначены области твердого и жидкого состояний соответственно. В первом случае (фиг. 2, а) адиабата при пересечении границы двухфазной области отклоняется влево ( $\Delta < 0$ ), во втором (фиг. 2, б) — вправо ( $\Delta > 0$ ). У металлов и ионных соединений начальные участки кривых плавления имеют [13]  $dS_1/dp|_{p=0} < 0$ . Возможно, эта ситуация сохраняется и при более высоких давлениях. Как обстоит дело в действительности, пока неизвестно, так как при многочисленных измерениях динамической сжимаемости элементов и химических соединений, как правило, изломы адиабат при параметрах плавления не были обнаружены. Можно считать поэтому, что для изучавшихся веществ кривые плавления очень близки к изэнтропам твердой фазы. Единственным известным исключением [17] является, по-видимому, сера. Сильное увеличение наклона ее адиабаты показывает, что это превращение принадлежит ко второму типу.

Т а б л и ц а 2

Тип перехода	$\frac{dT}{dp}$	$\frac{dS_1}{dp}$	$\Delta V$	$Q$	$\frac{dV_1}{dp}$	$\Delta$	Примечание
1	$< 0$	$< 0$	$< 0$	$> 0$	$< \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T_1}$	$< 0$	Полиморфные переходы; аномальное плавление
2	$> 0$	$> 0$	$< 0$ $> 0$	$< 0$ $> 0$	$> \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S_1}$	$< 0$ $> 0$	Полиморфные переходы; затвердевание Плавление
3	$> 0$	$< 0$	$> 0$	$> 0$	$> \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T_1};$ $< \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S_1}$	$< 0$	Плавление



Фиг. 5

С уменьшением объема происходят при повышении давления все полиморфные переходы. Более плотные фазы образуются также при затвердевании нормальных жидкостей и аномальном плавлении. Для переходов первого типа схематическая картина пересечения двухфазной области кривой ударного сжатия изображена на фиг. 3. Примерами таких переходов являются превращение  $\text{Fe}\alpha \rightarrow \text{Fe}\epsilon$  и плавление висмута. Ко второму типу (фиг. 4) относятся полиморфные превращения  $\alpha$ -кварц — стишвит, графит — алмаз, нитрид бора — боразон. Что же касается затвердевания жидкостей, то при ударном сжатии оно может и не произойти, если адиабата не пересечет фазовую границу [9].

Как правило, образование плотных фаз высокого давления приводит к распаду ударного фронта. Кривая динамического сжатия (фиг. 5, а) при двухволновых конфигурациях содержит особые точки 1, 2, 3, разделяющие ее на четыре ветви: адиабату первой фазы с исходным состоянием  $p_0, V_0$ , адиабату двукратного сжатия фазовой смеси, центрированную в  $p_1, V_1$ , и адиабату второй фазы с центрами  $p_1, V_1$  при давлениях, меньших  $p_3$ , и  $p_0, V_0$  — при больших. Последний излом при исчезновении двухволновой конфигурации в точке 3 вызван [18, 10] изменением характера сжатия от двукратного к однократному. Аналитически переход к разным адиабатам Гюгоню интерпретируется подстановкой в уравнение (1.1.2) соответствующих значений  $(\partial V/\partial p)_S$ ,  $(\partial T/\partial p)_S$  и  $p_c$ .

Адиабата однократного (одноволнового) сжатия, очень близкая к рассмотренной кривой, может быть формально построена и для диапазона неустойчивости  $p_1 < p < p_3$ . Состояния на ней удовлетворяют трем законам сохранения, а если они расположены не слишком близко к нижней границе интервала, — условию общего (относительно  $p_0, V_0$ ) повышения энтропии. Тем не менее прямой переход типа  $OC$  физически не реализуется из-за газодинамической неустойчивости и нарушения второго начала термодинамики. Действительно, одноволновой переход  $OC$  эквивалентен трем двигающимся с одинаковой скоростью индивидуальным разрывам между равновесными состояниями  $O, A, B$  и  $C$ . Из них первый и третий увеличивают энтропию среды, в то время как промежуточный разрыв  $AB$ , содержащий участок адиабаты со средней отрицательной кривизной, уменьшает энтропию и поэтому нестабилен. Предлагаемая трактовка концепции неустойчивости Бете является наиболее строгой, так как при

рассмотрении разрыва как целого [19] понижение энтропии на отдельном участке фронта не является [15] нарушением второго закона термодинамики.

## 2. Кинетика кристаллизации в ударных волнах

Экспериментальная информация о кинетике превращений в ударных волнах получена преимущественно при изучении плоских ударных импульсов. Рассмотрим поэтому в простейших представлениях [20, 18] формирование импульса, образованного ударом пластинки конечной толщины по веществу, испытывающему фазовое превращение. При заданной скорости удара на поверхности столкновения возникают состояния, расположенные на кривой  $C_1C$  торможения ударника (см. фиг. 5, *a*). Мгновенным откликом среды является ее сжатие по метастабильной адиабате первой фазы до давления  $p_1$ . Последующие превращения приводят к уменьшению давления на фронте волны — вдоль метастабильной адиабаты первой фазы в слоях за фронтом, а на поверхности соударения — по кривой торможения  $CC_1$ . Совокупность состояний образует на  $p - V$ -диаграмме эволюционную траекторию, асимптотически приближающуюся к волновому лучу  $I - C$ . Схематически сформированный двухволновой профиль волны вместе с ударной волной разгрузки [15, 18] изображен на фиг. 5, *б*.

Математическое описание распада фронта требует проведения численных расчетов, основанных на той или иной идеализированной схеме явления. Соответствующая теория вопроса развита в работах [21 — 25]. Простейшей моделью является гидродинамическая односкоростная модель, предполагающая у частиц обеих фаз равенство давлений, температур и скоростей. При проведении расчетов уравнения движения замыкаются уравнениями состояния двух фаз и выражением для скорости превращения

$$(2.1) \quad df/dt = (f_p - f)/t_p,$$

где  $f$  — концентрация второй фазы;  $f_p$  — ее равновесная концентрация;  $t_p$  — характерное время превращения. Если скорость первой пластической волны мало отличается от акустической, то ее амплитуда на пути распространения затухает экспоненциально:

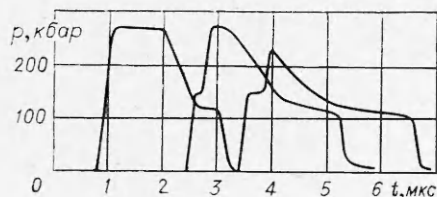
$$p(x) = p_1 + (p_{c_1} - p_1) \exp(-x/(2Dt_p)),$$

где  $p_{c_1}$  — приложенное давление;  $p_1$  — давление перехода (см. фиг. 5, *a*).

Согласно изложенным представлениям, начало и конец образования новой фазы происходят при равновесных давлениях перехода, а затухание первой пластической волны, ширина второй волны и релаксация напряжений на поверхности соударения определяются одним характерным временем превращения  $t_p$ . По первому впечатлению экспериментальные результаты подтверждают такую упрощенную трактовку. На фиг. 6 приведены профили давлений, зарегистрированные манганиновыми датчиками в работе [26], посвященной изучению фазовых превращений в железе. Полученные экспериментальные кривые демонстрируют формирование волны превращения и ударной волны разгрузки, возникающей при обратной перекристаллизации. Аналогичные результаты получены при изучении с помощью магнитоэлектрической методики [18] галогенидов калия [27, 28], кремния и германия [5].

Выясним, насколько совпадают давления перехода, зафиксированные в динамике и статике. Для корректного сопоставления необходимо учитывать анизотропию одномерного сжатия в ударной волне, связанную с прочностью. По упругопластической модели среды в ударной волне изме-



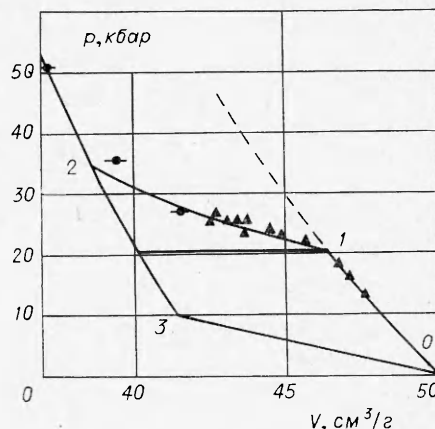


Фиг. 6

ряемые напряжения превышают гидростатические давления на  $2/3$  динамического предела текучести  $Y$ . При коэффициенте Пуассона  $\nu = 0,33$  эта величина равна трети предела упругости Гюгонио  $\sigma_{ГУП}$  [18, 25]. Такой подход справедлив не для всех материалов. Как показывают эксперименты с сапфиром [29] и вольфрамом [30], выше предела упругости здесь имеет место катастрофическая потеря прочности и (как следствие этого) наложные динамических регистраций на гидростатические адиабаты. Несмотря на некоторую неоднозначность интерпретации, приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о практическом совпадении давлений переходов в статике и динамике. Такое совпадение имеет место у железа, хлористого калия, магнетита, кремния, а после введения поправки на прочность — у германия и GaAs. Исключением из этой общей закономерности является кварц, у которого давление превращения в ударной волне совпадает с пределом упругости Гюгонио и превышает равновесное [31].

Обратимся теперь к кинетическим характеристикам превращений в ударных волнах. Для железа наиболее точные результаты получены недавно с помощью лазерной интерферометрии в работе [2] на образцах переменной толщины. Характерное время превращения, вычисленное по затуханию первой волны при разных давлениях соударения, составило 0,16 мкс. Оно намного превысило записанный в тех же опытах временной масштаб волны превращения 0,05 мкс. «Обнаруженное противоречие показывает, что модель, предполагающая одно постоянное время релаксации, слишком упрощена» [2]. Вероятно, далека от действительности и исходная чисто термодинамическая интерпретация явления.

Интересные кинетические особенности превращений обнаружены при изучении фазового перехода у галогенидов калия [28, 3, 16]. Регистрируя профиль массовых скоростей при динамическом сжатии и разгрузке, авторы [28] выявили зависимость времени превращения во второй пластической волне от ее амплитуды ( $t_p \approx 0,4-0,6$  мкс при 28 и 0,2 мкс при 38 кбар) и незавершенность фазового перехода за ее фронтом. Образующиеся здесь смеси фаз низкого и высокого давления описываются на фиг. 7 метастабильной адиабатой 1—2, вливающейся в адиабату второй фазы при давлениях  $p_2$ , много больших равновесных. В [28] также установлен сильный гистерезис обратной перекристаллизации в волне разгрузки. Начало процесса (точка 3) совпадает с образованием ударной волны разрежения и происходит при давлениях, отличающихся от равновесных в 2 раза (10 кбар вместо 20 кбар). В дальнейшем [3] эти результаты были дополнены измерениями релаксации давлений на поверхности соударения. Первая стадия превращений, происходившая «мгновенно», приводила к состоянию той же метастабильной адиабаты фазовой смеси (см. фиг. 7). Заверше-



Фиг. 7

ние процесса протекало с измеримыми скоростями, различными для разных кристаллографических направлений. При давлениях, на порядок больших равновесных, времена превращений у галогенидов калия были оценены [16] оптически по отражательной способности фронта. При таких давлениях двухволновая конфигурация не возникает и образование плотной фазы происходит на толщине фронта волны однократного сжатия за времена, меньшие  $10^{-12}$  с.

Многие из отмеченных особенностей характерны не только для галогенидов калия. Незавершенность превращений при больших избыточных давлениях имеет место у нитрида бора [28], железа [2], кварца [33, 31] и графита [33]. При этом [34] у кварцита и графита метастабильные смеси адиабаты замечательным образом совпадают с критическим волновым лучом 1—3 фиг. 5, а. Гистерезис при обратной перекристаллизации ясно заметен у железа (см. фиг. 6). Его существование делает возможным синтез в ампулах сохранения алмаза и боразона.

### 3. Механизмы фазовых превращений в ударных волнах

Как показывают результаты п. 2, перекристаллизация в ударных волнах подчиняется специфическим и в основном нетермодинамическим закономерностям. Внимание на это было обращено в середине 1960-х гг. в ряде исследований и особенно в обзорах [35, 36].

Специфика полиморфных переходов в динамических импульсах естественно объясняется фундаментальной общностью механизмов деформации и превращения и особыми свойствами ударных разрывов. «При достаточно больших градиентах давления фронт ударной волны можно сравнить с мельницей, которая дробит неуплотненное вещество в своей головной части и переводит затем атомы в область высокой плотности в стабильные при этих условиях состояния» [35]. С влиянием ударного фронта на субструктуру среды связана асимметрия превращений при приложении и снятии импульсных нагрузок. Обратная перекристаллизация происходит при монотонном снижении давлений в изэнтропической волне разгрузки. Напротив, образованию фазы высокого давления предшествует движение первой пластической волны. Ее ударный фронт представляет поверхность, на которой в обилии создаются точечные, линейные и двумерные дефекты, становящиеся при надкритических давлениях центрами кристаллизации. Фазовые переходы в ударных волнах, по-видимому, всегда происходят по типу мартенситных превращений. Бездиффузионные мартенситные перестройки обеспечивают быстрое преобразование одного вида решетки в другой — они основаны на кооперативном движении многих атомов на малые дистанции.

Типичные мартенситные структуры наблюдаются в железе и железных сплавах при двойной перекристаллизации  $\alpha - \epsilon - \alpha$ . Сохраненные после ударного сжатия образцы имеют структуры, содержащие пачки тонких пластинок, двойниково-соотносящихся с решеткой исходной фазы. Согласно [37], при  $\alpha - \epsilon$ -трансформации для каждой плоскости габитуса осуществляется только один вариант ориентации, что приводит к когерентной кристаллизации  $\epsilon$ -фазы. Обратное превращение при той же габитусной плоскости  $(112)_\alpha$  восстанавливает первоначальную ориентацию кристаллитов  $\alpha$ -фазы. Определенные ориентационные соотношения мартенситного типа обнаружены [38] при ударно-волновом образовании  $\omega$ -фазы титана.

Наиболее прямая информация получена в работе [39], где с помощью импульсного рентгеноструктурного анализа зафиксировано превращение во фронте ударной волны монокристалла нитрида бора в монокристалл вюрцитного боразона. Возможно, что толщина фронта волны составляет



здесь несколько периодов решетки. Интересно, что стабильной фазой высокого давления является кубическая структура типа цинковой обманки. Однако с кристаллогеометрической точки зрения мартенситное превращение из гексагональной исходной структуры в гексагональный вюрцит имеет приоритет. Аналогичные соображения, развитые в [32], объясняют, почему в ударной волне кварц переходит сразу в стишовит, минуя промежуточную коеситную фазу. «Превращение в коесит требует преобразования 46 ячеек кварца в 3 ячейки коесита. При этом сильно возрастает роль конечной перетасовки молекул — по существу диффузионного процесса».

Теория мартенситных превращений [40—42] первоначально создавалась для когерентных фазовых переходов, происходящих при атмосферном давлении под влиянием быстрых изменений температуры. Однако в равной мере основные закономерности и следствия теории применимы и к полиморфным превращениям в ударных волнах и волнах разгрузки.

По установленным представлениям центрами кристаллизации мартенсита являются предзародыши или эмбрионы, существующие в исходной фазе в докритических условиях. Следовательно, предзародыши имеются в некотором количестве в несжатом веществе и образуются в виде дислокаций [35], двойников [43] или дефектов упаковки на фронте первой пластической волны. Для веществ, у которых давление фазового перехода совпадает с пределом текучести (кварц), возникновение центров кристаллизации и фазы высокого давления происходит одновременно и автокаталитически.

Активирование предзародыша, т. е. превращение его в действующий центр кристаллизации новой фазы, происходит при неравновесном давлении, когда движущая химическая сила уравнивает поверхностную энергию зародыша и энергию искажения окружающей его кристаллической матрицы. В первую очередь активируются наиболее крупные эмбрионы. Необходимые для этого отклонения от термодинамического равновесия определяют мартенситные точки прямого ( $p_{1н}$ ) и обратного ( $p_{1р}$ ) превращения при нагрузке и разгрузке. Истинное равновесное давление находится между этими пределами, вероятно ближе к верхнему. Для железа [2]  $p_{1н} = 130$  кбар и  $p_{1р} = 98$  кбар.

По мере отклонения от термодинамического равновесия количество активных центров кристаллизации возрастает. В результате неясных еще до конца процессов самоторможения образующиеся мартенситные кристаллы имеют характерные для каждого вещества предельные размеры. Неравновесным давлениям отвечают поэтому вполне определенные, зависящие только от числа активных центров концентрации  $f_m(p)$  новых фаз, определяющие положения метастабильных адиабат  $p_{Гm}$  неполного превращения при нагрузке и разгрузке.

Атермическая кинетика мартенситного перехода определяется числом центров и скоростью линейного роста мартенситных кристаллов. Последняя равна скорости движения винтовых дислокаций [44] под действием сдвиговых напряжений  $\tau \sim (G - G_i)/\gamma \approx (p - p_i)/\gamma$ , где  $G_i$  и  $p_i$  — гибсовский потенциал и давление, нужное для активации зародыша радиуса  $r_i$ ;  $\gamma$  — сдвиговая деформация преобразования решеток. По оценкам [44], сделанным для углеродистых сталей, периоды превращений единичных зерен составляют  $10^{-6} - 10^{-7}$  с, по временным масштабам совпадая с периодами превращений в ударных волнах.

Быстрые атермические превращения у ряда веществ происходят одновременно с более медленными изотермическими процессами роста новой фазы за счет термически активируемого образования центров кристаллизации. Аналогичные явления двухстадийного превращения имеют место при динамическом нагружении монокристаллов хлористого калия [3].

Существующие представления о механизмах мартенситных переходов могут служить хорошей канвой для создания в будущем развитой теории превращений в ударных волнах. По необходимости такая теория должна включать большое количество эмпирических данных о положении мартенситных точек, метастабильных адиабат (или  $f_m(p)$ ) и двух временах релаксации, в общем случае зависящих от давления —  $t_a$  для атермического процесса и  $t_T$  для термически активируемого. В первой стадии доминирует атермическая кинетика, определяемая уравнением

$$df/dt = (f_m(p) - f)/t_a \quad (0 < f < f_m(p)),$$

во второй — термически активируемое превращение, происходящее со скоростью

$$df/dt = (1 - f)/t_T \quad (f_m < f < 1).$$

Дальнейшее раскрытие механизмов превращений требует новых экспериментальных и теоретических исследований. Их проведение поможет, в частности, выяснить, какое значение в кинетике фазообразования имеет локальный разогрев вещества в зонах интенсивного скольжения [29, 30, 45, 46].

Автор выражает благодарность Е. А. Дынину, О. Н. Бреусову и Н. М. Кузнецову за полезные обсуждения.

Поступила 6 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вандрофт В., Петерсон Е. Л., Миншалл С. Polymorphism of iron at high pressure.— «J. Appl. Phys.», 1957, vol. 27, N 3.
2. Barker L. M., Hollenbach R. E. Shock wave study of the  $\alpha$ -phase transition in iron.— «J. Appl. Phys.», 1974, vol. 45, N 11.
3. Hayes D. B. Polymorphic phase transformation rates in shock-loaded potassium chloride.— «J. Appl. Phys.», 1974, vol. 45, N 3.
4. Goto T., Syono Y., Nakai I., Nakagawa Y. Pressure-induced phase transition in GaAs under shock compression.— «Solid State Comm.», 1976, vol. 18.
5. Павловский М. Н. Образование металлических модификаций германия и кремния в условиях ударного сжатия.— ФТТ, 1967, т. 9, вып. 11.
6. Gust W. H., Royce E. B. Axial yield strength and two successive phase transition stresses for crystalline silicon.— «J. Appl. Phys.», 1971, vol. 42, N 5.
7. Graham V. A., Jones O. E., Holland J. R. Physical behavior of germanium under shock wave compression.— «J. Phys. Chem. Solids», 1966, vol. 27.
8. Урлин В. Д., Иванов А. А. О плавлении при сжатии ударной волной.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 149, № 6.
9. Кузнецов Н. М. Об изломе ударной адиабаты при фазовом переходе первого рода.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 1.
10. Кузнецов Н. М. О структуре ударных волн в случае фазового перехода первого рода.— ПМТФ, 1964, № 5.
11. Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, вып. 2(8).
12. Duvall G. E., Horie Y. Shock induced phase transition.— In: Proc. of 4th Symp. on Detonation, 1965, Maryland, p. 248—257.
13. Horie Y. Melting and the Hugoniot equation.— «J. Phys. Chem. Solids», 1967, vol. 28, p. 1569.
14. Форгов В. Е. Гидродинамические эффекты в неидеальной плазме.— ТВТ, 1972, т. 10, № 1.
15. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Физматгиз, 1963.
16. Корнер С. Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков.— УФН, 1968, т. 94, вып. 4.
17. Berger M. I., Joigneau S., Bottet M. G. Comportement du soufre sous l'action d'une onde de choc.— «Comp. Rend.», 1960, t. 250, p. 4331.

18. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений.— УФН, 1965, т. 85, вып. 2.
19. Band W., Duvall G. E. Physical nature of shock propagation.— «Amer. J. Phys.», 1961, vol. 29, p. 780.
20. Новиков С. А., Дивнов И. И., Иванов А. Г. Исследование структуры ударных волн сжатия в железе и стали.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, вып. 3(9).
21. Нигматулин Р. И. Модель движения и ударные волны в двухфазных твердых телах с фазовыми переходами.— ПМТФ, 1970, № 1.
22. Ахмадеев Н. Х., Нигматулин Р. И. Ударные волны и фазовые превращения в железе.— ПМТФ, 1976, № 5.
23. Kamegai M. Two-phase equation of state and free-energy model for dynamic phase change in materials.— «J. Appl. Phys.», 1975, vol. 46, N 4.
24. Johnson J. N., Hayes D. V., Asay J. R. Equation of state and shock-induced transformations in solid I — solid II — liquid bismuth.— «J. Phys. Chem. Solids», 1974, vol. 35, p. 504—515.
25. Duvall G. E. Shock waves in solids.— In: Physics of High Energy Density. N. Y.— L., 1971. Рус. пер. Физика высоких плотностей энергий. М., «Мир», 1974.
26. Ананьин А. В., Дремин А. Н., Канель Г. И. Структура ударных волн сжатия и разрежения в железе.— ФГВ, 1972, № 1.
27. Дремин А. Н., Першин С. В., Погорелов В. Ф. Исследование фазовых переходов магнитоэлектрическим методом.— ФГВ, 1965, № 4.
28. Альтшулер Л. В., Павловский М. Н., Дракин В. П. Особенности фазовых переходов в ударных волнах сжатия и разрежения.— ЖЭТФ, 1967, т. 52, вып. 2.
29. Graham R. A., Brooks W. R. Shock-wave compression of sapphire from 15 to 420 kbar. The effects of large anisotropic compressions.— «J. Phys. Chem. Solids», 1971, vol. 32, p. 2311—2330.
30. Pandekar D. P. Loss of shear strength in polycrystalline tungsten under shock compression.— «J. Appl. Phys.», 1976, vol. 47, N 10.
31. Grady D. E., Murri W. J., Fowles G. R. Quartz to stishovite: wave propagation in the mixed phase region.— «J. Geophys. Res.», 1974, vol. 79, N 2.
32. Подурец М. А., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. О фазовом равновесии в ударно-сжатом кварце и о характере кинетики фазового перехода.— «Физика Земли», 1976, № 7.
33. Павловский М. Н., Дракин В. П. К вопросу о металлической фазе углерода.— «Письма ЖЭТФ», 1966, т. 4, вып. 5.
34. Подурец М. А., Трунин Р. Ф. Об одной особенности ударной сжимаемости кварцита.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 195, № 4.
35. Алдер Б. Физические эксперименты с сильными ударными волнами.— В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М., «Мир», 1966.
36. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн.— «Успехи химии», 1968, т. 37, вып. 5.
37. Bowden H. G., Kelly P. M. The crystallography of the pressure induced phase transformation in iron alloys.— «Acta Met.», 1967, vol. 15, p. 1489—1500.
38. Kutsar A. R., German V. N. The investigation of titanium structure after shock wave loading.— In: 3rd Intern. Conf. on Titanium, 1976, Moscow, p. 333.
39. Johnson Q., Mitchell A. C. First X-ray diffraction evidence for a phase transition during shock-wave compression.— «Phys. Rev. Lett.», 1972, vol. 99, N 20.
40. Кауфман Л., Коэн М. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений.— «Усп. физ. металлов», 1961, вып. 4, с. 192.
41. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., «Мир», 1974.
42. Ройтбруд А. Л. Современное состояние теории мартенситных превращений.— В кн.: Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. М., «Наука», 1972.
43. Герман В. Н., Сперанская М. П., Альтшулер Л. В., Тарасова Л. А. Исследование структуры монокристаллов кремнистого железа, деформированных сильными ударными волнами.— ФММ, 1970, т. 30, вып. 3, с. 4018.
44. Knapp H., Dehlinger U. Mechanik und Kinetik der diffusionslosen Martensitbildung.— «Acta Metallurgica», 1956, vol. 4, p. 289.
45. Бреусов О. Н. О фазовых превращениях, вызванных ударным сжатием.— В кн.: Доклады I Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. М., 1974, т. 2, с. 18.
46. Grady D. E., Murry W. Y., DeCarly P. S. Hugoniot sound velocities and phase transformations in two silicates.— «J. Geoph. Res.», 1975, vol. 80, N 5, p. 4857.