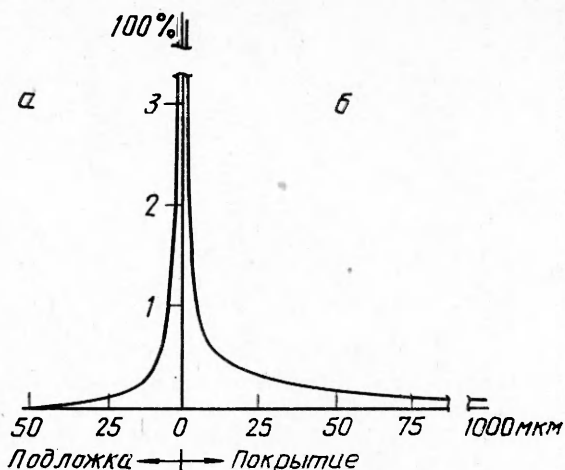


Массоперенос через границу между детонационным покрытием и подложкой.

а) изменение концентрации металла покрытия по глубине подложки (Ni в Ti, Ni в Fe, Fe в Cu, Fe в Al); б) изменение концентрации металла подложки по толщине покрытия (Ti в Ni, Fe в Ni, Cu в Fe).



оплавления — изменений формы или размера зерен или выделения новых фаз.

Материал основы проникает в покрытие на всю его толщину — 2 мм. Концентрация металла подложки плавно снижается от границы раздела в глубь покрытия в слое шириной около 40 мкм до определенного значения и по всей остальной толщине покрытия остается на этом уровне. В никелевом покрытии на железе по всей толщине покрытия присутствует около 0,1% железа, в никелевом покрытии на титане — 0,1% титана, в железном покрытии на медной основе — 0,1% меди. Таким образом, установлено, что при детонационном напылении происходит взаимное легирование покрытия и подложки за счет эффекта сверхбыстрого массопереноса. В подложке — это массоперенос в твердой фазе под действием циклического теплового и ударного нагружения. В покрытии имеет место перераспределение из твердой в жидкую фазу с последующей сверхбыстрой закалкой жидкости.

Обнаруженные при детонационно-газовом напылении эффекты аномального повышения растворимости газов в метастабильных соединениях и сверхбыстрого массопереноса расширяют имеющиеся представления о влиянии импульсного нагружения на физико-химические свойства материалов, позволяют расширить технологические возможности метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

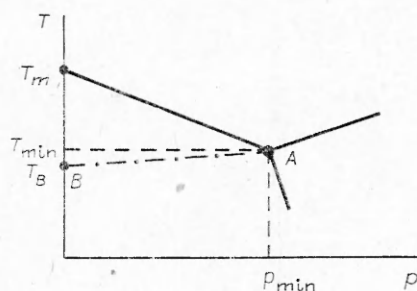
1. С. С. Бартев, Ю. П. Федько, А. И. Григоров. Детонационные покрытия в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1982.
2. Т. П. Шмырева, Г. М. Воробьев, М. Т. Величко. — В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1980.
3. Т. П. Шмырева, В. А. Алексеев, А. П. Бабичев и др. Письма в ЖТФ, 1982, 8, 2, 109.
4. Л. Н. Лариков, В. Ф. Мазанко, В. М. Фельченко. Докл. АН СССР, 1975, 221, 8, 1073.
5. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Metallurgizdat, 1962.

УДК 539.63

### О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Ф. Нестеренко  
(Новосибирск)

Известен ряд способов получения переохлажденных расплавов, основанных на их быстром охлаждении [1, 2]. При этом вещество переводится в область температур значительно ниже температуры плавления  $T_m$ ,



Пример фазовой диаграммы для материалов с аномальной зависимостью кривой плавления от давления.

где кристаллизация может быть замедлена за счет большой вязкости. Увеличением скорости и величины переохлаждения можно достичь мелкокристаллического или аморфного состояния для любых материалов [1]. Большие скорости охлаждения во всех методах достигаются за счет малых толщин расплавленного металла, контактирующего с холодной подложкой.

Принципиально другим путем получения переохлажденных состояний может быть плавление вещества за фронтом ударной волны и охлаждение в волне разрежения. Скорости охлаждения в этом случае могли бы составить величину  $10^{10}$  К/с [3], что выше рекордных скоростей охлаждения для традиционных методов. Однако ход изотроп и кривых плавления для ряда материалов таков, что вещество, будучи расплавленным за фронтом ударной волны, останется жидким и в разгруженном состоянии [4, 5]. Поэтому использование динамических давлений для получения переохлажденных состояний сводилось практически к получению тонких слоев расплавов [3, 6]. Высокие скорости охлаждения в них реализовывались, как и в традиционных методах, за счет малой толщины расплава.

Однако существует класс материалов, где преимущества динамического нагружения при определенных условиях могут быть использованы более полно. Это вещества, у которых ход кривой плавления имеет аномальный характер, т. е. температура плавления в некотором диапазоне давлений падает (см. рисунок). Легко видеть, что если под действием ударной волны материал будет переведен в расплавленное состояние вблизи тройной точки *A*, то при разгрузке вдоль кривой *AB* он окажется в переохлажденном состоянии из-за роста температуры плавления по мере уменьшения давления (даже без учета охлаждения в волне разрежения).

Предполагается, что кристаллизация не происходит в течение времени спада давления. Достижимые в этом случае переохлаждения ( $T_m - T_{min}$ ) могут составлять значительную величину 150—700 К (см. таблицу). Данные, приведенные в таблице, взяты из [7, 8]. Следует отметить, что для жидкого Ge, очищенного от примесей, получена максимальная величина переохлаждения, равная 227 К [1], т. е. примерно в 2 раза меньше величины, достигаемой в предлагаемом процессе. Если ширина волны разрежения имеет порядок  $10^{-7}$  с, то эффективные «скорости охлаждения» будут находиться в интервале  $10^9$ — $10^{10}$  К/с. Высокие скорости охлаждения наблюдаются в области температур, меньших  $T_m$ , т. е. материал переводится в переохлажденное состояние, не переходя через высокотемпературную область температур  $T_m - T_b$ , где кристаллизация может идти наиболее быстро. Таким образом, здесь вместо процесса охлаж-

Материал	$T_m$ , К	$T_{min}$ , К	$p_{min}$ , кбар	$T_m - T_{min}$ , К	Материал	$T_m$ , К	$T_{min}$ , К	$p_{min}$ , кбар	$T_m - T_{min}$ , К
Ge	1210	723	95	487	InSb	798	593	25	205
Si	1688	1000	115	688	InAs	1173	773	100	400
Ce	1077	933	33	144	InP	1373	973	125	400
Ba	1002	773	65	229					

дения от  $T_m$  до  $T_b$  за счет теплопередачи осуществляется процесс спада давления. Отметим, что переохлаждение в волне разрежения для материалов с нормальным ходом кривой плавления может быть реализовано только за счет неравновесного характера плавления.

Возможность расплавить материал в объеме ударной волной с давлением, близким к  $p_{\min}$ , является далеко не очевидной, так как для получения расплава могут понадобиться давления, существенно превышающие  $p_{\min}$ . В ударной волне вещество проходит все давления от  $p = 0$  до  $p_{\min}$  и может быть частично расплавлено при любом промежуточном  $p$ , которому соответствует теплота перехода  $\lambda_p$ . Поэтому для полного плавления материала при  $p_{\min}$  необходимо, чтобы его удельная внутренняя энергия, приобретаемая при ударном сжатии, находилась в интервале между  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_2 = \lambda_p + c(T_{\min} - T_0) + \varepsilon_x,$$

$$\varepsilon_1 = \lambda_0 + c(T_{\min} - T_0) + \varepsilon_x,$$

где  $\lambda_p$ ,  $\lambda_0$  — скрытая теплота плавления при  $p = p_{\min}$  и  $p = 0$ ;  $T_{\min}$  — минимальная температура плавления под давлением;  $T_0$  — начальная температура;  $\varepsilon_x$  — энергия холодного сжатия при  $p = p_{\min}$ . Предполагается, что теплоемкость  $c$  не зависит от температуры, теплота плавления  $\lambda$  меняется с давлением монотонно, и  $\lambda_p$  соответствует ее минимальному значению. Если эта зависимость не монотонная, то необходимо в качестве  $\lambda_0$  и  $\lambda_p$  выбрать максимальное и минимальное значения в данном интервале давлений. Если вещество приобрело необходимую для плавления энергию и длительность ударной волны больше времени плавления при данном давлении, то за фронтом ударной волны будет расплавленный материал. Эксперименты [9—12] дают оценку времени плавления, меньшую  $10^{-6}$  с. Плавление вещества можно ускорить, если предварительно подогреть материал до температуры, близкой к  $T_m$ , сохраняя кристаллическую структуру образца.

Рассмотрим принципиальную возможность осуществления описанного процесса на примере Si, имеющего наибольшую температуру плавления, большую теплоту перехода и максимальную разницу  $T_m - T_{\min}$ . С этой целью выясним, как зависит скрытая теплота перехода  $\lambda$  от давления. Оценку ее изменения можно сделать на основе уравнения Клапейрона

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m \Delta V}{\lambda},$$

где  $\Delta V$  — изменение объема при плавлении. Производная от температуры плавления по давлению примерно постоянна в области до 115 кбар [7]. Поэтому

$$\lambda_p \approx \lambda_0 \frac{T_{\min}}{T_m} \frac{\Delta V}{\Delta V_0}.$$

Здесь  $\Delta V$  и  $\Delta V_0$  — скачки объемов при плавлении в точках  $T_{\min}$  и  $T_m$ . Изменение объема при плавлении у материалов с аномальным ходом кривой плавления связано главным образом с изменением взаимного расположения атомов. Приложение давления приближает материал к более плотной упаковке. Поэтому естественно ожидать, что  $\Delta V \leq \Delta V_0$ . Отсюда

$$\lambda_p \leq \lambda_0 \frac{T_{\min}}{T_m} \approx 0,6\lambda_0.$$

Величина энергии  $\varepsilon_x$  может быть оценена, исходя из ударной адиабаты монолитного Si [13]:  $\varepsilon_x \approx 1/2 \cdot p \Delta V_a$ , где  $\Delta V_a$  — изменение удельного объема при ударном сжатии с  $p = 115$  кбар,  $\Delta V_a \approx 0,05$  см<sup>3</sup>/г. Учитывая, что  $\lambda_0 = 1,78 \cdot 10^{10}$  эрг/г [7],  $c = 0,89 \cdot 10^7$  эрг/(г · град) [14], находим  $\varepsilon_1 = 2,72 \cdot 10^{10}$  эрг/г и  $\varepsilon_2 \leq 2 \cdot 10^{10}$  эрг/г.

Оценим теперь удельную внутреннюю энергию  $\varepsilon$  ударного сжатия пористого Si с начальной плотностью  $\rho_0$ , равной половине плотности монолитного Si. Считая для оценки, что плотность на фронте изменяется при-

мерно в 2 раза, найдем при  $p = 115$  кбар

$$\varepsilon = p/4\rho_0 \approx 2,4 \cdot 10^{10} \text{ эрг/г.}$$

Полученное значение  $\varepsilon$  находится в интервале между  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_1$ . Ясно, что нагрев вещества перед фронтом до  $350^\circ \text{C}$  приблизит значение  $\varepsilon$  к  $\varepsilon_1$ . Увеличивая начальную плотность  $\rho_0$ , можно уменьшить значение  $\varepsilon$  до  $\varepsilon_2$ . Таким образом, для Si можно сравнительно легко реализовать условия для плавления за фронтом ударной волны. Аналогичные расчеты могут быть сделаны и для других материалов.

Для получения однородного расплава необходимо, чтобы вся внутренняя энергия  $\varepsilon$ , приобретаемая веществом при ударном сжатии, равномерно распределялась по объему. Достаточным условием для выполнения этого требования является малая величина тепловой релаксации по сравнению с временем действия давления, что может быть обеспечено малой величиной фракции. При ударном сжатии порошка температура распределена по объему неравномерно. Однако при давлениях  $\sim 100$  кбар порошки даже крупных фракций ( $\sim 0,5$  мм) уже во фронте ударной волны (времени  $\sim 10^{-7}$  с) находятся в условиях, близких к равновесным [15]. Это связано с тем, что при высоких давлениях частицы порошка испытывают значительную пластическую деформацию и в объеме. Это приводит к более быстрому установлению теплового равновесия в ударно-сжатом материале сравнительно крупной фракции по сравнению с характерным временем процесса теплопроводности. Отметим также, что процесс ударного сжатия пористого образца во фронте волны характеризуется очень высокими скоростями нагрева ( $\sim 10^{10}$  К/с [15]), что является отличительной чертой данного процесса.

Для демонстрации реальности описанного процесса проведены эксперименты с Si (удельное сопротивление  $\approx 14$  Ом·см) с начальной плотностью, близкой к половине от монолита. Частицы кремния перед опытом были монокристаллическими и имели размер  $\sim 0,1$  мм. После ударного сжатия при расчетном давлении 115 кбар были сняты дебаеграммы сохраненных образцов с использованием излучения  $\text{FeK}_\gamma$ . При этом фиксировались линии (111) и (422). Определение характеристик тонкой структуры — величины областей когерентного рассеяния  $D$  и микронапряжений  $\Delta a/a$  (где  $\Delta a$  — отклонение,  $a$  — параметр решетки) методом рентгеновской дифракции [16] — дает  $D \approx 1,33 \cdot 10^{-5}$  см и  $\Delta a/a \approx 0,46 \cdot 10^{-3}$ . Полученная микроструктурная структура, по-видимому, является следствием образования переохлажденного расплава и последующей быстрой кристаллизации.

Автор благодарит Т. С. Тесленко за проведение рентгенографического анализа и обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Салли. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. Киев: Наукова думка, 1972.
2. H. Jones. Rep. Prog. Phys., 1973, 36, 1425.
3. О. Н. Бреусов. — В кн.: Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
4. R. G. McQueen, S. P. Marsh. J. Appl. Phys., 1960, 31, 7.
5. В. Д. Урлин. ЖЭТФ. 1965, 49, 2, 485.
6. B. Crossland, J. D. Williams. Metall. Rev., 1970, 15, 79.
7. Е. Ю. Тонков. Фазовые превращения элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
8. С. М. Стишов. УФН, 1968, 96, 3, 467.
9. С. Б. Кормер, М. В. Синицын, Г. А. Кириллов и др. ЖЭТФ, 1965, 48, 4, 1038.
10. В. Н. Минеев, Е. В. Савинов. ЖЭТФ, 1967, 52, 3, 629.
11. Л. В. Беляков, В. П. Валицкий, Н. А. Златин и др. Докл. АН СССР, 1966, 170, 3, 540.
12. J. R. Asay, D. V. Hayes. J. Appl. Phys., 1975, 46, 4789.
13. Л. В. Альтшуллер. УФН, 1965, 85, 2, 197.
14. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976.

15. В. Ф. Нестеренко.— В кн.: Динамика сплошной среды. Т. XXIX. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1977.  
 16. С. С. Горелик, Л. П. Расторгуев, Ю. А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1960.

УДК 550.32

## АНОМАЛИИ УДАРНОЙ

### И ИЗЭНТРОПИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ВОДЫ

*И. И. Шарипджанов, Л. В. Альтшулер, С. Е. Брусникин*  
 (Москва)

Распространенность в природе и широкое применение воды в энергетике стимулирует изучение ее уравнения состояния во всех диапазонах фазовой диаграммы. Сложные свойства воды в нормальных условиях объясняются структурной организацией асимметричных молекул  $H_2O$  [1], объединенных водородными связями в полимерные комплексы. Действие высоких давлений и температур проявляется в изменении кластерной композиции воды, разрушении водородных связей [2] и диссоциации молекул на сфероподобные ионы типа  $OH_3^+$  и  $OH^-$  — процессы, сближающие воду с простыми жидкостями и расплавленными солями [3]. В настоящей работе на основе накопленной динамической информации определяется положение адиабаты Гюгонно до давлений в 1,4 ГПа (14 Мбар), с большей полнотой находятся термодинамические параметры сжатой воды и анализируются две аномалии, ускользавшие от внимания большинства исследователей: излом адиабаты Гюгонно, замеченный в работе [4], и аномальная конфигурация изэнтроп при параметрах диссоциации, обнаруженная в [5, 6].

#### Адиабата Гюгонно

С необходимой точностью абсолютные ударно-волновые измерения сжимаемости воды в интервале от 2 до 100 ГПа выполнены на лабораторных взрывных системах в работах [4, 7, 8], на двухступенчатой легкогазовой пушке [9] и при наибольших давлениях в 95 ГПа в ударной волне сильного подземного взрыва [10]. Сведения о сжимаемости воды при 14 Мбар получены в сравнительных измерениях [11], «привязанных» к эталонной адиабате алюминия, подтвержденной в [12]. Результаты [4], ранее представленные графически, даны в левой части табл. 1. В качестве первой точки адиабаты здесь помещено состояние при 0,32 ГПа, «восстановленное» по ультразвуковым измерениям [13]. Данные [7] в дальнейшем анализе не учитываются, так как в более полном объеме они воспроизведены по архивным материалам в [8].  $D-u$  и  $p-\rho$  диаграммы рис. 1, а и 2 включают предварительные точки из 36 регистраций [8] и все результаты [4, 9, 10]. Согласно выводам [4], график

Таблица 1

$u$ , км/с	$D$ , км/с	$u$ , км/с	$D$ , км/с	$u$ , км/с	$p$ , ГПа	$c_s$ , км/с	$\kappa$	$\nu$
0,17	1,90	2,02	5,31	1,11	3,98	4,73	—	—
0,68	2,84	2,11	5,34	1,72	8,11	5,79	0,15	0,98
1,12	3,59	2,28	5,43	1,99	10,3	5,48	—	—
1,52	4,42	3,85	7,60	2,23	12,2	5,62	—	—
1,62	4,66	4,00	7,72	2,62	15,7	5,7	0,19	0,9
1,88	5,1	7,1	11,6	3,15	21,0	6,51	0,12	0,5
1,89	5,01			3,62	26,3	6,35	0,28	0,86
1,93	5,19			5,66	55,9	8,71	0,20	0,62
1,9	5,06			6,19	65,4	8,93	0,23	0,68