

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УДАРНО-СЖАТЫХ ХЛОРИСТОМ КАЛИИ И α -КВАРЦЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Л. А. Егоров, В. В. Мохова

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, l.kreknina@mail.ru

Проанализированы рентгенодифракционные картины ударно-сжатых образцов хлористого калия и α -кварца в целях оценки физического состояния вещества в области сосуществования фаз и влияния времени релаксационного процесса на положение экспериментальных точек адиабаты Гюгонио в этой области. Экспериментальные результаты согласуются с интерпретацией, согласно которой состояние вещества на переходной кривой, соединяющей адиабаты Гюгонио исходной фазы и фазы высокого давления, можно представить как состояние вещества с незавершенным релаксационным процессом. Степень незавершенности определяется отношением времени пребывания вещества на ударном фронте к полному времени протекания релаксационного процесса.

Ключевые слова: дифракционная картина, кристаллографическая плоскость, ударно-сжатый образец, фазовое превращение, ОЦК- и ГПУ-структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Представляет интерес рассмотреть полиморфные превращения в ударно-сжатом твердом теле с использованием метода рентгеновской кристаллографии. Методики, разработанные в рамках представлений о веществе как о сплошной среде и игнорирующие его атомно-молекулярную структуру, не дают необходимой информации о физике процессов, протекающих на ударном фронте. Сведения о структуре ударно-сжатого вещества важны и необходимы для понимания релаксационных процессов и проверки существующих модельных представлений о поведении быстро деформируемых твердых тел.

В работах [1–3] приведены результаты рентгенодифракционных исследований ряда ударно-сжатых кристаллических материалов с различным типом исходной упаковки и различным типом химической связи при динамических давлениях $p \leq 50$ ГПа. Некоторые материалы исследовались в области давлений ниже упругого предела Гюгонио и в области фазовых превращений. В настоящей работе результаты рентгенодифракционных измерений параметров структуры ударно-сжатых образцов хлористого калия и α -кварца используются для оценки физического состояния вещества в области сосуществования фаз и влияния времени релаксационного процесса на положение

экспериментальных точек адиабаты Гюгонио в этой области.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Плоский образец облучался импульсом рентгеновского характеристического излучения молибденового анода (длина волны $\lambda_{K\alpha} = 0.71 \text{ \AA}$, время экспозиции ≈ 250 нс) по схеме съемки на отражение по Брэггу — Брентано. Для создания плоской ударной волны, сжимающей образец, применялась система из взрывной линзы и цилиндрического заряда твердого взрывчатого вещества (ВВ) диаметром 90 мм. Между образцом и торцом заряда помещался экран-ударник. Сочетание разных ВВ и разных материалов экрана обеспечивало различные давления в образце. Геометрия схемы экспериментов и характеристики используемого аппаратного комплекса приведены в [4], характеристики взрывных генераторов плоской ударной волны — в [5].

Исследовались монокристаллические образцы хлористого калия и α -кварца. Образец ориентации (hkl) (образец (hkl)) вырезался из монокристаллического блока так, чтобы кристаллографическое направление (hkl) было перпендикулярно его исследуемой поверхности. При торможении ударника об исследуемую поверхность образца генерировалась ударная волна, сжимающая образец в кристаллографическом направлении соответственно его

ориентации. Отклонение от параллельности между плоскостью фронта ударной волны и исследуемой кристаллографической плоскостью определялось, с одной стороны, точностью механической обработки образца, с другой — отклонением ударного фронта от плоскости и его наклоном к оси заряда ВВ и лежало в интервале углов $\pm 1^\circ$.

Процедура измерений была следующей.

1. На предварительном снимке регистрировался дифракционный пик исходного состояния структуры образца и дифракционный пик эталонного вещества (репера).

2. На динамическом снимке регистрировались отражение от репера и отражения от структуры сжатого вещества. Репер не подвергался динамическому воздействию, что позволяло восстановить на динамическом снимке положение дифракционного пика исходного состояния структуры образца.

3. По относительному положению на динамическом снимке дифракционного пика исходного состояния структуры с известным углом дифракции и дифракционного пика сжатой структуры определялся его угол дифракции.

Положение дифракционного пика определялось координатой максимума его оптической плотности. Точность измерения межплоскостного расстояния связана с точностью измерения угла дифракции. Последняя определялась схемой съемки и разбросом ее параметров и находилась в пределах интервала углов $\pm 0.05^\circ$. Это давало относительную погрешность измерения межплоскостного расстояния не хуже 0.5%. Последующие оценки структурных параметров и производных от них величин приведены в рамках этой точности. Точность определения величины объемного сжатия образца определялась точностью измерений скорости ударной волны и массовой скорости вещества за ударным фронтом и составляла $1 \div 2\%$ [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хлористый калий

Для хлористого калия, кристалла кубической сингонии, в области динамических давлений $p \lesssim 2.1$ ГПа по данным дифракционных снимков сжатие образца сопровождается упаковкой молекул вещества в структуру типа NaCl (с углом примитивного ромбоэдра 60°),

при этом часть вещества упаковывается в искаженную структуру типа NaCl с углом примитивного ромбоэдра, не равным 60° . Величина сжатия вещества, определенная по параметрам реализующихся структур, с точностью до ошибок эксперимента совпадает с величиной объемного сжатия образца $\sigma = D/D - u$, где D — скорость ударного фронта, u — массовая скорость вещества за ударным фронтом [1].

В области $p \gtrsim 2.1$ ГПа происходит смена упаковки — переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl. В экспериментах, где источником давлений служит пресс, превращение сопровождается скачком удельного объема [6]. В динамических экспериментах скачок удельного объема не регистрируется. Согласно анализу дифракционных снимков, реализуется смесь структурных состояний, одно — типа CsCl с углом примитивного ромбоэдра, равным 90° , другие — с углом ромбоэдра, отличным от 90° . На рис. 1 пик с углом Брэгга $\theta = 7.60^\circ$ определен как отражение рентгеновского луча от кристаллографической плоскости (110) структуры типа CsCl с параметром $a = 3.796$ Å. Пики с $\theta = 7.22$ и 8.04° определены как отражения от кристаллографических плоскостей (-110) и (110) ромбоэдра с параметрами $\alpha = 95.5^\circ$ и $l = 3.817$ Å. На рис. 2 пик с $\theta = 7.83^\circ$ определен как отражение от плоскости (110) структуры типа CsCl с параметром $a = 3.687$ Å. Два других пика с $\theta = 7.04$ и 9.20° определены как отражения от плоскостей (110) и (-110) ромбоэдра с параметрами $\alpha = 69.7^\circ$ и $l = 3.885$ Å.

Из имеющихся снимков видно, что объемы реализовавшихся ромбоэдров равны друг другу. Величина сжатия вещества с точностью

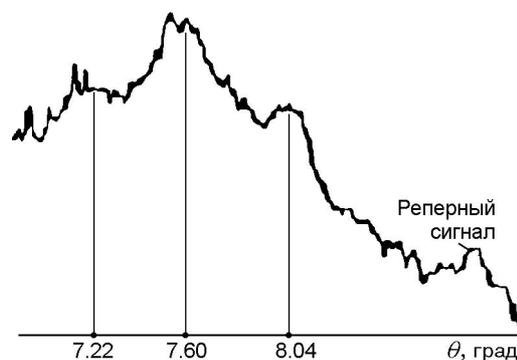


Рис. 1. Дифракционный снимок структуры образца (100) хлористого калия при $p = 2.3$ ГПа, $\sigma = V_0/V = 1.13$

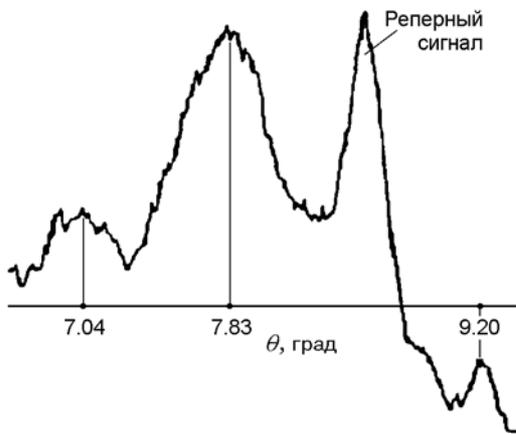


Рис. 2. Дифракционный снимок структуры образца (100) хлористого калия при $p = 2.9$ ГПа, $\sigma = 1.23$

до ошибок эксперимента совпадает с величиной объемного сжатия образца.

В p - V - T -области сосуществования фаз (p — давление, T — температура, V — удельный объем вещества) при фиксированном давлении на переходной кривой, соединяющей адиабаты Гюгонио исходной фазы и фазы высокого давления, по представлениям [7, 8] реализуется смесь фаз. В этом состоянии одна часть вещества имеет структуру типа NaCl, а другая — структуру типа CsCl, и каждая структура сжата согласно своей адиабате Гюгонио. Рентгенодифракционные измерения показали, что на переходной кривой реализуется состояние однородно сжатого вещества. Удельный объем хлористого калия, определенный по значению параметра структуры типа CsCl, с точностью до ошибок экспериментов ложится на переходную кривую [7, 9] (рис. 3) и не оставляет возможности для существования смеси фаз. Найти удельный объем хлористого калия через параметры его структуры можно по формуле [3] $V = (AV_{\text{яч}})/(Mn)$, где A — число Авогадро, $V_{\text{яч}}$ — объем структурной ячейки, $V_{\text{яч}} = a^3$, a — параметр структурной ячейки, M — молярная масса, n — число формульных единиц вещества, приходящихся на ячейку, $n = 1$.

Результаты рентгенодифракционных измерений параметров структуры ударно-сжатых образцов хлористого калия на переходной кривой, соединяющей адиабаты Гюгонио исходной фазы и фазы высокого давления, позволяют сделать вывод, что зарегистрировано состояние вещества с незавершенным

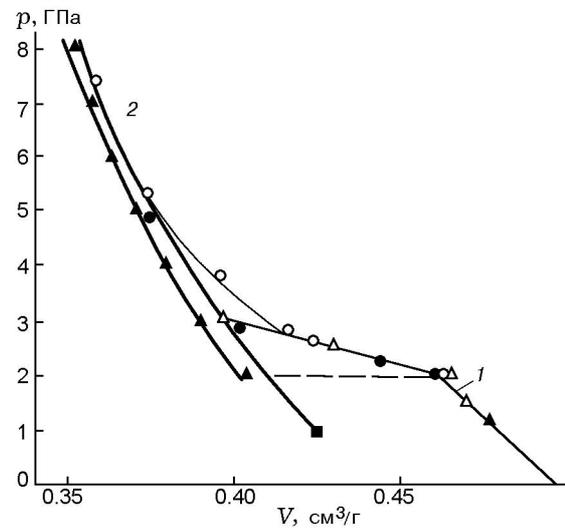


Рис. 3. Динамическая адиабата хлористого калия:

точки — эксперимент: ▲ — изотерма [6], ○ — [7], Δ — [9], ● — рентгенодифракционные измерения [1], ■ — граница существования фазы высокого давления по данным [7], получена разгрузкой из состояния $p = 7.6$ ГПа, линии 1 и 2 — адиабаты фаз низкого и высокого давления соответственно

релаксационным процессом. Допустим, что время протекания процесса релаксации вещества определяется шириной ударного фронта и за его пределами релаксационный процесс тормозится. На p - V -диаграмме (см. рис. 3) с ростом давления постепенное сближение неравновесной ветви адиабаты Гюгонио с изотермой фазы высокого давления можно понимать как постепенное сближение полного времени релаксации вещества с временем пребывания частиц вещества на ударном фронте. Полное время релаксации вещества при давлении начала превращения максимально и уменьшается с ростом давления ударной волны.

α -Кварц

Для α -кварца, кристалла гексагональной сингонии, в области динамических давлений $p \lesssim 17$ ГПа вещество сжимается, не меняя структуры [3]. При $p > 17$ ГПа происходит смена упаковки молекул α -кварца (рис. 4, 5): переход от гексагональной структуры с тетраэдрической координацией атомов кислорода относительно атома кремния к структуре типа рутила с октаэдрической координацией тех же атомов. При $p > 30$ ГПа адиабата Гюго-

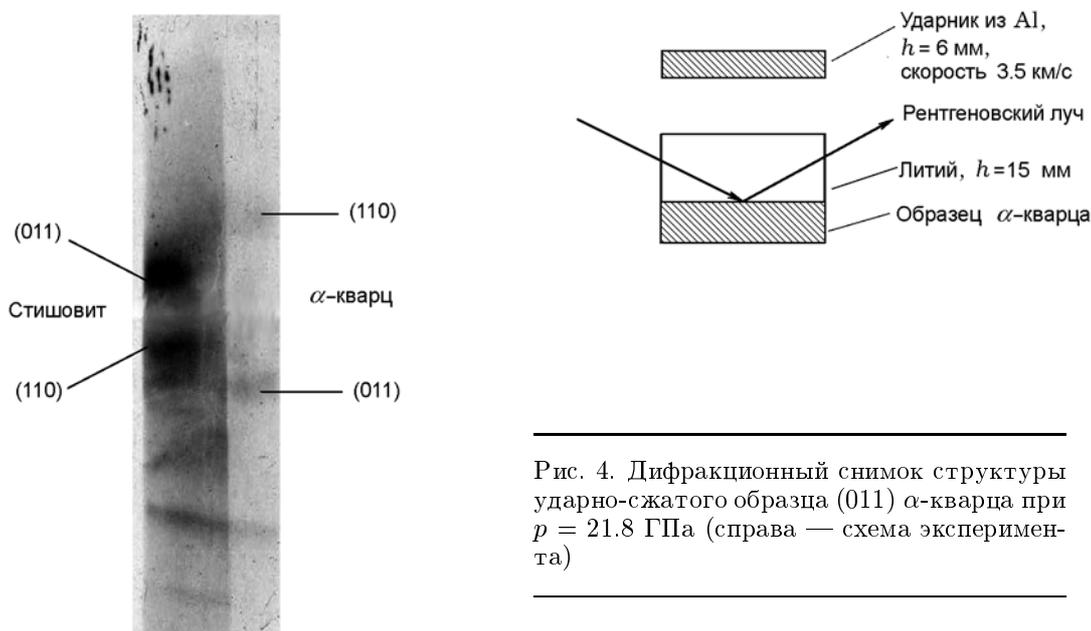


Рис. 4. Дифракционный снимок структуры ударно-сжатого образца (011) α -кварца при $p = 21.8$ ГПа (справа — схема эксперимента)

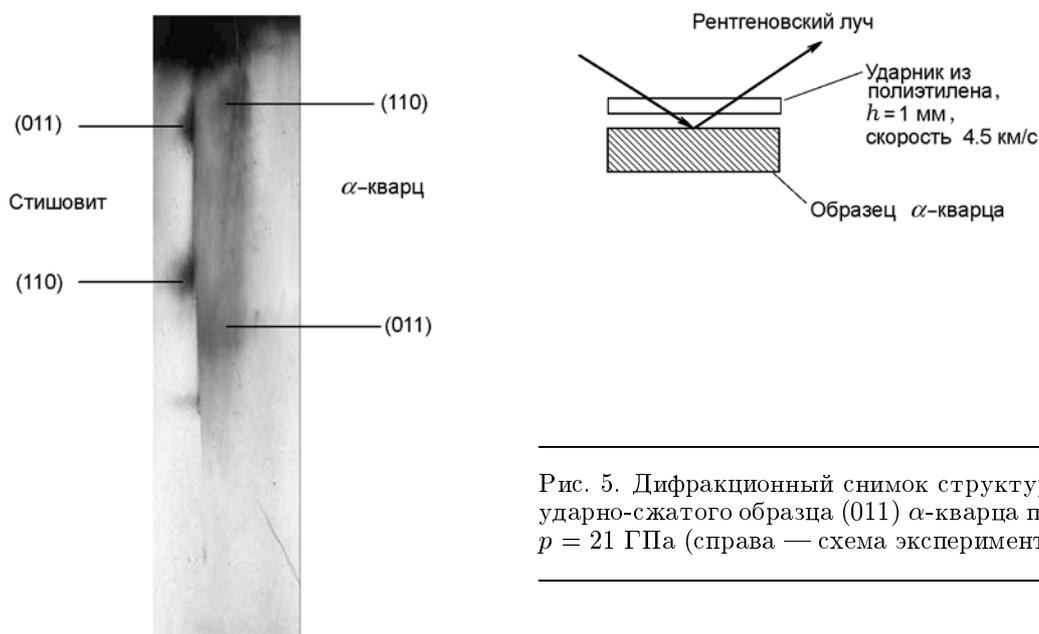


Рис. 5. Дифракционный снимок структуры ударно-сжатого образца (011) α -кварца при $p = 21$ ГПа (справа — схема эксперимента)

нию α -кварца сближается с изотермой стишовита (рис. 6), что свидетельствует о завершении фазового превращения. Фазовое превращение ударно-сжатого α -кварца имеет две особенности:

1) не зарегистрирован излом на адиабате Гюгонио, характерный для фазовых превращений 1-го рода и свидетельствующий о начале

превращения;

2) экспериментальные данные (см. рис. 6) по динамической сжимаемости α -кварца занимают в p - V -плоскости полосу, сверху ограниченную упругим лучом, который соответствует состоянию упругого предвестника, а снизу — данными по динамическому сжатию α -кварца в смеси с добавками (алюминий, па-

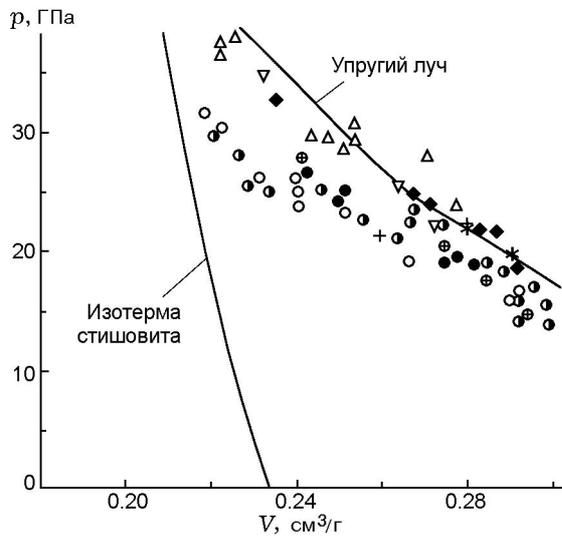


Рис. 6. Участок кривой Гюгонии α -кварца:

экспериментальные данные приведены без ссылок на публикации, ссылки см. в [3]; крестами отмечены состояния, определенные по рентгенодифракционным картинам [3]

рафин, фторопласт).

В экспериментах [3] получены данные о структуре α -кварца, одно состояние которого лежит вблизи упругого луча, другое — вблизи данных по сжатию α -кварца с добавками при $p \approx 21$ ГПа. На рис. 4 приведен дифракционный снимок структуры α -кварца в состоянии вблизи упругого луча. Два ярких отражения слева на снимке интерпретированы как отражения от плоскостей (011) и (110) структуры типа рутила с углами $\theta_{(011)} = 7.795^\circ$ и $\theta_{(110)} = 7.15^\circ$ и с параметрами тетрагональной призмы $a = 4.033 \text{ \AA}$, $c = 3.44 \text{ \AA}$. Удельный объем сжатого вещества, определенный по параметрам структуры, $V = 0.28 \text{ см}^3/\text{г}$ [3]. На рис. 5 представлен снимок структуры α -кварца с добавками. Два ярких отражения слева на снимке интерпретированы как отражения от плоскостей (011) и (110) структуры типа рутила с углами $\theta_{(011)} = 8.26^\circ$ и $\theta_{(110)} = 7.07^\circ$ и с параметрами тетрагональной призмы $a = 4.08 \text{ \AA}$, $c = 3.10 \text{ \AA}$, удельный объем сжатого вещества, определенный по параметрам структуры, $V = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ [3]. Параметры реализовавшихся структур свидетельствуют, что в последнем случае в α -кварце состояние вещества сдвинуто в сторону больших плотностей и меньших давлений относительно состояния ве-

щества в первом случае. Эти состояния, реализовавшиеся примерно при одинаковых давлениях, имеют различные плотности и различные значения отношения a/c : 1.17 (см. рис. 4) и 1.31 (см. рис. 5). Для стишовита равновесное отношение составляет $a/c = 1.568$ при стандартных условиях [3]. Отсюда следует, что в условиях сжатия по схеме эксперимента, представленного на рис. 5, в кварце протекают более глубокие релаксационные процессы, сближающие состояние фазы высокого давления кварца с состоянием стишовита.

Предположение о протекании процесса превращения кварца в пределах ударного фронта позволяет понять происхождение полосы состояний α -кварца в p - V -плоскости. Если допустить, что в образцах из смеси кварца и добавки реализуется стационарный ударный фронт с большей шириной, чем в образцах чистого кварца, то процесс релаксации в смешанных образцах успеет увести состояние вещества α -кварца от состояний, лежащих вблизи упругого луча. Для α -кварца, как и для хлористого калия, переходная кривая, соединяющая адиабаты Гюгонии исходной фазы и фазы высокого давления, соответствует реализации состояния вещества с незавершенным релаксационным процессом, т. е. метастабильному состоянию. Степень незавершенности релаксационного процесса зависит от отношения времени пребывания частиц вещества на ударном фронте к полному времени релаксации и определяется системой ударного нагружения и технологией приготовления образца.

О фазовом превращении в ударно-сжатом железе

В работе [10] приведены результаты рентгенодифракционных исследований фазового превращения ударно-сжатого железа, полученные в Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Лоуренса, США. Принимая во внимание малое количество известных экспериментальных работ на эту тему, далее в статье мы будем использовать результаты [10]. В p - V -плоскости полоса экспериментальных точек, концентрирующихся около значения $V/V_0 = 0.86$, образована дифракционными отражениями рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей (210) ГПУ-структуры железа. Авторы работы [10] интерпретируют эту полосу экспериментальных точек как результат одноосной деформации структурной ячейки фазы высокого давления

железа в направлении распространения ударного фронта. Существует альтернативный вариант интерпретации: положение точек демонстрирует, скорее, независимость межплоскостного расстояния (210) от давления ударного фронта, т. е. от величины сжатия вещества. Подобный результат для гексагональных структур бериллия и α -кварца получен в работах [1–3]. Деформацию структур бериллия и α -кварца на ударном фронте можно представить как сжатие исходной структуры только вдоль высоты гексагональной призмы. В этих условиях кристаллографические плоскости, параллельные высоте призмы, не меняют межплоскостных расстояний. Такой же результат для деформации гексагональной структуры ВН получен в работе [11]. Для того чтобы определить плотность ударно-сжатого железа на участке его динамической адиабаты при $p > 13$ ГПа после перехода от ОЦК-структуры к структуре ГПУ, необходимо знать второй параметр двухпараметрической ГПУ-структуры.

С другой стороны, нет признаков того, что ОЦК-структура существует при $p > 13$ ГПа, т. е. не зарегистрировано состояние смеси фаз. Дифракционные отражения ОЦК-структуры обрываются при $V/V_0 \approx 0.95$, там, где начинается фазовое превращение. Это позволяет говорить о подобии результатов исследований [10] и работ [1–3], несмотря на различие приблизительно в два порядка времени существования и времени измерения динамических состояний: $2 \div 6$ нс в [10] и 250 нс в [1–3].

ВЫВОДЫ

1. Рентгенодифракционные данные свидетельствуют, что в динамически сжатых хлористом калии и α -кварце в области смеси фаз реализуется одна структура фазы высокого давления с незавершенным релаксационным процессом, т. е. реализуется метастабильное состояние вещества.

2. Релаксационный процесс протекает на ударном фронте и за его пределами замедляется.

3. Степень незавершенности релаксационного процесса зависит от отношения времени пребывания частиц вещества на ударном фронте к полному времени релаксации и определяется системой ударного нагружения и технологией приготовления образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Л. А., Баренбойм А. И., Макеев Н. Г., Мохова В. В., Румянцев В. Г. Рентгенодифракционные исследования динамически сжатых Be, Al, LiF, KCl, Fe + 3 % Si // ЖЭТФ. — 1993. — Т. 103, вып. 1. — С. 135.
2. Егоров Л. А., Баренбойм А. И., Мохова В. В., Самойлов А. И. Рентгенодифракционные измерения структурных параметров динамически сжатых SiO₂, Si и LiF при давлениях ниже упругого предела Гюгонио // Журн. хим. физики. — 1995. — Т. 14, № 2–3. — С. 100.
3. Егоров Л. А., Волков Д. А., Говорунов И. Н., Мохова В. В., Павловский М. Н. Рентгенодифракционное исследование фазового превращения ударно-сжатого α -кварца // ВАНТ. Сер. Теорет. и прикл. физика. — 2008. — Вып. 2. — С. 38.
4. Егоров Л. А., Лукашев А. А., Ниточкина Э. В., Орекин Ю. К. Регистрация интерференций поликристаллов на коротковолновом рентгеновском излучении с микросекундными экспозициями // Приборы и техника эксперимента. — 1968. — № 2. — С. 200.
5. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физ. наук. — 1965. — Т. 85. — С. 197.
6. Bridgman P. W. The compression of sixty-one solid substances to 20 000 kg/cm determined by new rapid method // Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. — 1945. — V. 76, N 1. — P. 9–24.
7. Альтшулер Л. В., Павловский М. Н., Комиссаров В. В. О гистерезисе полиморфных превращений хлористого калия в ударных волнах // ЖЭТФ. — 1994. — Т. 106, № 4(10). — С. 1136.
8. Duvall G. E., Graham R. A. Phase transition under shock-wave loading // J. Rev. Modern Phys. — 1977. — V. 49, N 3. — P. 523.
9. Hayes D. B. Polymorphic phase transformation rates in shock-loaded potassium chloride // J. Appl. Phys. — 1974. — V. 45. — P. 1208.
10. Kalantar D. H., Belak J. F., Collins G. W., Colvin J. D., Davies H. M., Eggert J. H., Germann T. C., Hawreliak J., Holian B. L., Kadau K., Lomdahl P. S., Lorenzana H. E., Meyers M. A., Rosolankova K., Schneider M. S., Sheppard J., Stolken J. S., Wark J. S. Direct observation of the α - ϵ transition in shock-compressed iron via nanosecond X-ray diffraction // Phys. Rev. Lett. — 2005. — V. 95. — 075502.
11. Johnson Q., Mitchell A. C. First X-ray diffraction evidence for a phase transition during shock-wave compression // Phys. Rev. Lett. — 1972. — V. 29, N 20. — P. 1369.