

## РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ УДАРНО СЖАТОГО $\alpha$ -КВАРЦА

Л. А. Егоров, Д. А. Волков, И. Н. Говорунов, В. В. Мохова,  
М. Н. Павловский

ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 607188, г. Саров Нижегородской обл.

Приведены первые результаты рентгеновских дифракционных исследований структуры  $\alpha$ -кварца, сжатого ударной волной амплитудой  $P \sim 22$  ГПа. Из полученных данных следует, что кристалл  $\alpha$ -кварца сжимается до удельного объема  $V = 0,304$  см<sup>3</sup>/г, сохраняя исходную гексагональную структуру, дальнейшее сжатие кристалла сопровождается превращением гексагональной структуры в структуру типа рутила с плавающим отношением  $a/c$  параметров тетрагональной призмы.

### Введение

Кварц является основным породообразующим минералом, поэтому понятен широкий интерес к исследованию его свойств. Одной из наиболее интересных проблем, имеющей фундаментальный характер, является изучение фазовых превращений в кварце. Кварц и кварцит (поликристаллическая модификация кварца) имеют сложную фазовую диаграмму, в которой кроме кристаллической фазы низкого давления имеются две кристаллические фазы высокого давления – коэзит и стишовит. Полиморфное превращение в кварце в ударно-волновых экспериментах реализуется в широком интервале давлений адиабаты Гюгонио примерно от 15 до 35 ГПа. При давлении  $P \approx 21,8$  ГПа обнаружено расщепление волны превращения на две волны [1]. При давлениях  $P \geq 35$  ГПа адиабата кварца сближается с изотермой стишовита, что свидетельствует о завершении фазового превращения кварца в стишовит.

На рис. 1 в координатах удельный объем  $V$  – давление  $P$  приведены экспериментальные данные измерений динамического сжатия  $\alpha$ -кварца, опубликованные в работах [2–12].

Данные носят демонстрационный характер и не исчерпывают все данные подобного содержания, существующие в открытой печати. Ситуация не стандартна: данные занимают полосу  $P$ – $V$  плоскости, сверху ограниченную упругим лучом, на котором лежит состояние упругого предвестника, а снизу – данными по динамическому сжатию кварца в смеси с добавками (алюминий, парафин, фторопласт). Для получения величины сжатия кварца в последнем случае использовался метод смесей в гидродинамическом приближении [9].

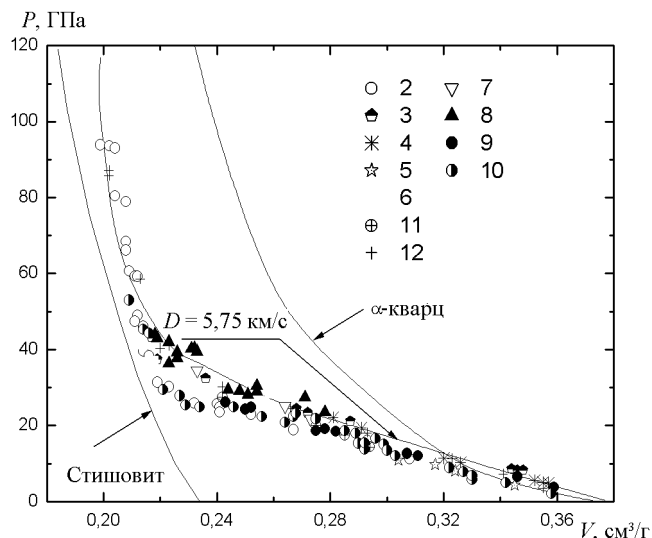


Рис. 1. Данные измерений динамического сжатия  $\alpha$ -кварца, цифрой 9 на графике обозначены неопубликованные данные М. Н. Павловского, изотермы кварца и стишовита взяты из [13]

Все имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по ударной сжимаемости кварца получены с помощью методик, созданных в рамках модельных представлений о веществе как сплошной среде. В рамках таких модельных представлений ударная волна заменяется скачком давления, а вещество за фронтом волны считается находящимся в равновесном состоянии. Остаются сомнения о возможности применения этого приближения для описания фазового превращения кварца в области давлений от 15 до 35 ГПа, где превращение носит неравновесный характер.

Представляет фундаментальный интерес рассмотреть проблемы физики полиморфного превращения в ударно сжатом кварце с точки зрения рентгеновской

кристаллографии. Применение ее не ограничено условиями равновесия вещества, сведения о структуре ударно сжатого вещества важны для понимания физики релаксационных процессов и проверки существующих модельных представлений о поведении быстро деформируемых твердых тел.

В настоящей работе приведены первые результаты рентгеновских дифракционных исследований структуры  $\alpha$ -кварца, сжатого ударной волной амплитудой  $P \sim 22$  ГПа.

Из полученных данных следует, что кристалл  $\alpha$ -кварца сжимается до удельного объема  $V = 0,304 \text{ см}^3/\text{г}$ , сохраняя исходную гексагональную структуру, дальнейшее сжатие кристалла сопровождается превращением гексагональной структуры в структуру типа рутила [14] с плавающим отношением  $a/c$  параметров тетрагональной призмы, где  $a$  – ребро основания призмы,  $c$  – ее высота.

## 1. Экспериментальные результаты

Методика регистрации дифракционных картин изложена в работе [15]. Для регистрации дифракционных картин использовался импульс характеристического излучения молибдена длительностью  $\sim 250$  нс. Относительная погрешность измерения межплоскостных расстояний  $\Delta d/d = 0,5\%$ , плотность динамически сжатого вещества, которая пропорциональна  $d^3$ , определена с точностью до  $1,5\%$ .

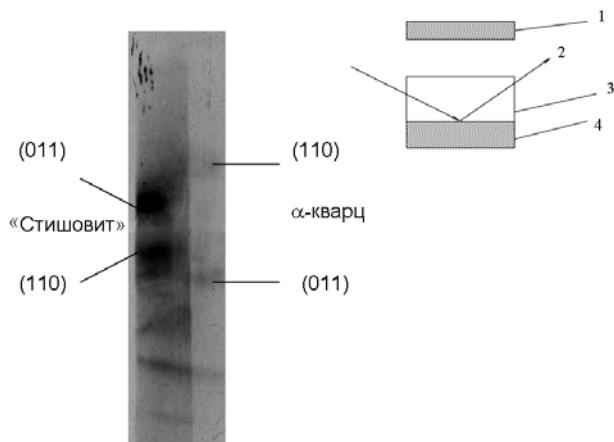


Рис. 2. Дифракционный снимок структуры монокристаллического образца природного  $\alpha$ -кварца, сжатого ударной волной в кристаллографическом направлении [011]: 1 – пластина из алюминия (АД1) толщиной 6 мм; 2 – рентгеновский луч; 3 – пластина из лития толщиной 15 мм

Справа на рис. 2 приведена схема динамического сжатия образца. Продуктами взрыва твердого ВВ пластинка алюминия разгоняется до скорости 3,6 км/с, сталкивается затем с пластинкой из лития, генерируя в ней ударную волну. После прохождения слоя лития ударная волна входит в образец и сжимает его. Рентгеновская съемка проводилась сквозь литий через  $\sim 0,1$  мкс после прихода ударной волны на границу литий – обра-

зец. Оценка величины давления в образце  $P = 21,8$  ГПа проведена в предположении, что состояние кварца в  $P$ – $V$  координатах лежит на прямой, определяющей состояния на упругом предвестнике (см. рис. 1), данные адиабат алюминия и лития взяты из работы [16].

На рентгенограмме справа зарегистрированы два отражения от кристаллографических плоскостей (110) и (011) гексагональной структуры образца, записанные в трехзначной системе индексов. Знания углов дифракции этих отражений:  $\theta_{110} = 8,31^\circ$  и  $\theta_{011} = 6,7^\circ$  для длины волны характеристического излучения молибдена  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ , достаточно для определения двух параметров гексагональной призмы – высоты  $c = 4,35 \text{ \AA}$  и ребра ее основания  $a = 4,91 \text{ \AA}$ . Величина удельного объема вещества  $\alpha$ -кварца с найденными структурными параметрами равна [14]:  $V = (AV_{cell})/(Mn) = 0,304 \text{ см}^3/\text{г}$ , где  $A$  – число Авогадро;  $V_{cell}$  – объем гексагональной ячейки;  $M$  – молярная масса;  $n$  – число формульных единиц вещества, приходящихся на ячейку, для гексагональной структуры  $n = 3$ . По данным рис. 1, соответствующее найденному удельному объему давление  $P = 17$  ГПа.

Слева на рентгенограмме видны два ярких отражения, которые интерпретированы как отражения от кристаллографических плоскостей (011) и (110) структуры типа рутила [15] с углами дифракции  $\theta_{011} = 7,795^\circ$  и  $\theta_{110} = 7,15^\circ$  соответственно.

Отсюда для параметров структуры:  $a = 4,033 \text{ \AA}$  – ребро основания тетрагональной призмы;  $c = 3,44 \text{ \AA}$  – высота тетрагональной призмы;  $a/c = 1,17$ . Для структуры типа рутила  $n = 2$ , удельный объем сжатого вещества  $V = 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$ .

При интерпретации рентгеновского снимка предполагалось, что снимок получен наложением друг на друга двух снимков, полученных от двух разных состояний вещества сжатого образца. Ударную волну в кварце можно рассматривать как состоящую из двух волн превращения. Как продемонстрировал измерениями профиля волны манганиновым датчиком давления

М. Н. Павловский, две волны образуют либо стационарно распространяющийся комплекс, либо слабо расходящийся, за пределами временного разрешения методики  $\sim 0,05$  мкс. Гексагональная структура кварца реализуется в первой волне, структура типа рутила – во второй. В работе [17] в рамках модельных представлений тензогенной кинетики приведены результаты расчета структуры волны превращения в кварце, где найдены условия реализации стационарного комплекса двух волн превращения и при давлениях выше 22 ГПа показана возможность распада этого образования, ранее экспериментально обнаруженного [1].

На рис. 3 приведен снимок структуры ударно сжатого монокристаллического образца кварца, полученный с использованием схемы динамического сжатия, отличающейся от схемы на рис. 2.

Справа на рис. 3 показана схема динамического сжатия образца. Ударник из полиэтилена толщиной 1 мм ускорялся до скорости 4,5 км/с и тормозился об образец. Рентгеновская экспозиция включалась через

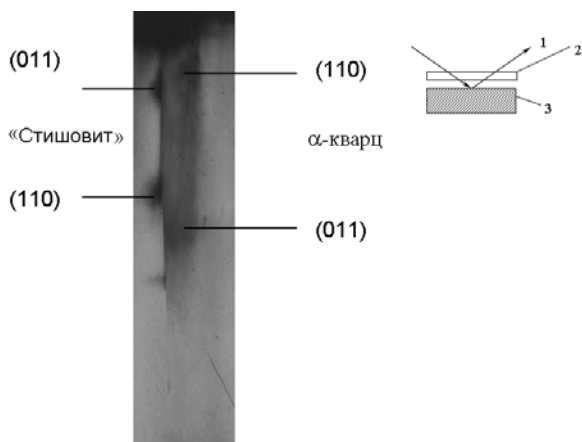


Рис. 3. Дифракционный снимок структуры монокристаллического образца природного  $\alpha$ -кварца, сжатого ударной волной в кристаллографическом направлении [011]: 1 – рентгеновский луч; 2 – пластина из полиэтилена толщиной 1 мм; 3 – образец

$\sim 0,1$  мкс после момента столкновения, рентгеновская съемка проводилась сквозь слой полиэтилена. Оценка величины давления в образце  $P = 21$  ГПа проведена, как и в первом случае, в предположении, что состояние  $\alpha$ -кварца в  $P$ - $V$  координатах лежит на прямой, определяющей состояния на упругом предвестнике (см. рис. 1), данные динамической адиабаты полиэтилена взяты в [16].

Справа на рентгенограмме зарегистрированы два отражения от кристаллографических плоскостей (110) и (011) гексагональной структуры образца с теми же углами дифракции, что и на рентгенограмме рис. 2:  $\theta_{110} = 8,31^\circ$  и  $\theta_{011} = 6,7^\circ$ . Данные снимка подтверждают, что гексагональный кварц сжимается до состояния с удельным объемом  $V = 0,304$  см<sup>3</sup>/г и давлением  $P = 17$  ГПа, не меняя свою структуру.

Слева на рентгенограмме видны два ярких отражения, которые интерпретируются как отражения от кристаллографических плоскостей (011) и (110) структуры типа рутила с углами дифракции  $\theta_{011} = 8,26^\circ$  и  $\theta_{110} = 7,07^\circ$  соответственно. Для параметров структуры:  $a = 4,08$  Å – ребро основания тетрагональной призмы;  $c = 3,1$  Å – высота тетрагональной призмы;  $a/c = 1,31$ .

Удельный объем вещества  $\alpha$ -кварца  $V = 0,26$  см<sup>3</sup>/г. Для стишовита при нормальных условиях равновесное отношение  $a/c = 1,568$  [14], отсюда следует, что в условиях сжатия по последней схеме в кварце протекают более глубокие релаксационные процессы, сближающие состояние фазы высокого давления кварца с состоянием стишовита.

Результаты регистрации параметров структуры ударно сжатого  $\alpha$ -кварца можно понять, предполагая, что

- 1) превращение  $\alpha$ -кварца протекает на ударном фронте и за фронтом замедляется;
- 2) ширина ударного фронта (время, за которое протекает процесс сжатия вещества) в условиях дина-

мического сжатия образца по схеме рис. 3 больше, чем по схеме рис. 2, и оба значения времени заметно меньше времени релаксации, за которое протекает полный процесс превращения структуры  $\alpha$ -кварца в структуру стишовита. В подобных условиях ударного сжатия образцов кварца можно ожидать реализацию структур с различающимися параметрами и понимать это как свидетельство незавершенности процесса превращения.

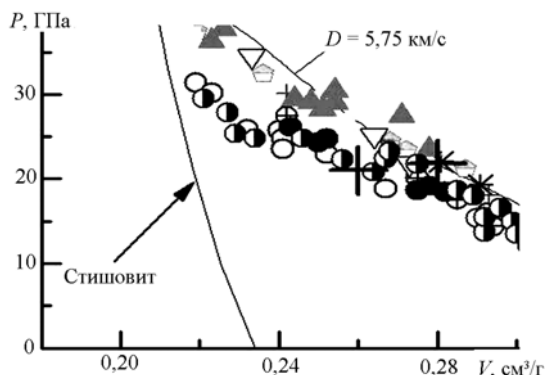


Рис. 4. Участок кривой Гюгоню  $\alpha$ -кварца в увеличенном масштабе с отмеченными состояниями (кресты), которые определены по дифракционным картинкам

Предположение о протекании процесса превращения кварца в пределах ударного фронта позволяет понять происхождение полосы состояний  $\alpha$ -кварца в  $P$ - $V$  плоскости (рис. 1). Если допустить, что в образцах, состоящих из смеси кварца и наполнителя (парафин, алюминий, фторопласт), реализуется стационарный ударный фронт с большей шириной, чем в образцах чистого кварца, то процесс релаксации в смесевых образцах успеет увести состояние вещества  $\alpha$ -кварца от состояний, лежащих вблизи упругого луча.

## Выводы

1. При сжатии природных (каменные россыпи Полярного Урала) монокристаллических образцов  $\alpha$ -кварца в кристаллографическом направлении [011] при давлениях выше упругого предела Гюгоню ( $\sim 7$ – $8$  ГПа) наблюдается двухволновая конфигурация волны превращения. Гексагональный  $\alpha$ -кварц сжимается до удельного объема  $V = 0,304$  см<sup>3</sup>/г при давлении  $P = 17$  ГПа, сохраняя свою структуру. Дальнейшее сжатие до удельного объема  $V = 0,28$  см<sup>3</sup>/г при давлении  $P = 21,8$  ГПа сопровождается превращением гексагональной структуры в структуру типа рутила с отношением параметров  $a/c = 1,17$  где  $a$  – ребро основания тетрагональной призмы,  $c$  – ее высота.

2. При давлении  $P = 21$  ГПа в условиях деформирования исследуемого слоя кварца вблизи плоскости удара полиэтиленовым ударником (в слое, где формируется ударная волна) наблюдается увеличение величины сжатия исследуемого вещества до  $V = 0,26$  см<sup>3</sup>/г.

Параметры реализовавшейся структуры свидетельствуют о протекании более глубоких релаксационных процессов, сближающих состояние фазы высокого давления кварца с состоянием стишовита.

3. По-видимому, распад волны превращения, обнаруженный в работе [1] при давлении  $P = 21,8$  ГПа, может быть связан с временем релаксации и условиями ударного сжатия. Существование в  $P$ - $V$  плоскости полосы состояний  $\alpha$ -кварца можно интерпретировать как результат релаксационного процесса, глубина которого обусловлена происхождением исследуемого материала: микроструктурой образца, наличием в нем примесей, устойчивостью структуры электронных состояний, отвечающих за химическую связь в кристалле, и шириной ударного фронта.

4. Состояние вещества выше давления начала превращения не является смесью фаз [18], для кварца – смесью фаз с гексагональной структурой и структурой стишовита с различной степенью сжатия каждой фазы. Скорее, реализуется однородно сжатое вещество с измененным состоянием электронов, отвечающих за химическую связь в кристалле, и с зависящим от этого состояния способом упаковки молекул (или атомов) вещества.

### Список литературы

1. Вильданов В. Г., Горшков М. М., Слободенюков В. М., Сеничев П. Н. // Химическая физика. 1995. Т. 14, № 2–3, С. 122–125.
2. Wackerle J., // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33 (2). P. 922–937.
3. Подурец М. А., Симаков Г. И., Трунин Р. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1988, № 4. С. 28–32.
4. Grady D. E., Murri W. J., Fowles G. R. // J. Geophys. Res. 1974. Vol. 79. P. 332.
5. Fowles R. // J. Geophys. Res. 1967. Vol. 72 (22). P. 5729–5742.
6. Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А. и др. // Физика Земли. 1994, № 9. С. 100.
7. Ahrens T. J., Rosenberg J. T. // Shock Metamorphism of Natural Materials / Eds. French B. M., Short N. M., Baltimore, Md.; Mono Press. 1980. P. 59.
8. Grady D. E., Murry W. J., De Carli P.S. // J. Geophys. Res. 1975. Vol. 80. P. 4857.
9. Жугин Ю. Н. // Физика Земли. 1999, № 12. С. 32–38.
10. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Подурец М. А., Моисеев Б. Н., Попов Л. В. // Физика земли. 1971, № 1. С. 13–20.
11. Ададунов Г. А., Ананьин А. В., Дремин А. Н. // ПМТФ. 1962, № 4. С. 81–89.
12. Anan'in A. V., Breusov O. N., Dremmin A. N., Pershin S. V., Natsii V. F. // Combustion, Explosion and Shock Waves. 1974. Vol. 10. P. 372.
13. Swegle J. W. // J. Apply. Phys. 1990. Vol. 68. P. 1563.
14. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка. М.: Мир, 1969.
15. Егоров Л. А., Баренбойм А. И., Макеев Н. Г., Мохова В. В., Румянцев В. Г. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 1. С. 135.
16. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудолов И. П. // ПМТФ. 1981, № 2. С. 3.
17. Подурец М. А. // ВАНТ. Сер.: Теоретическая и прикладная физика. 1998. Вып. 1. С. 3–24.
18. Duvall G. E., Graham R. A. // Reviews of Modern Physics. 1977. Vol. 49, № 3. P. 523–579.

Статья поступила в редакцию 13.05.2008.