

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УДАРНО СЖАТЫХ ХЛОРИСТОМ КАЛИИ И α -КВАРЦЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Л. А. Егоров, В. В. Мохова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, Россия, г. Саров Нижегородской обл.
E-mail: ilkrekina@mail.ru

Используются результаты регистрации рентгенодифракционных картин ударно сжатых образцов хлористого калия и α -кварца для оценки возможного 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, в которой состояние вещества на переходной кривой, соединяющей адиабату 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.

Представляет фундаментальный интерес рассмотреть проблемы физики полиморфных превращений в ударно сжатом твердом теле с точки зрения рентгеновской кристаллографии. Методики, разработанные в рамках представлений о веществе как сплошной среде и игнорирующие его атомно-молекулярную структуру, не могут дать необходимой информации о физике процессов, протекающих на ударном фронте. Сведения о структуре ударно сжатого вещества важны и необходимы для понимания физики 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 в области динамических давлений до 50 ГПа. Некоторые материалы исследовались в области давлений ниже упругого предела Гюгонио и в области фазовых превращений. В статье используются результаты [1–3] регистрации рентгенодифракционных картин ударно сжатых образцов хлористого калия и α -кварца для оценки возможного физического состояния вещества в области сосуществования фаз и влияния времени релаксационного процесса на положение экспериментальных точек адиабаты Гюгонио в этой области.

Для хлористого калия, кристалла кубической сингонии, в области давлений ниже начала фазового превращения $p \approx 2,1$ ГПа реализуется смесь структурных состояний. Одно состояние – равновесное, типа NaCl, другие – неравновесные с углом при вершине ромбоэдра

ра примитивной ячейки структуры KCl, 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.

В области давлений выше $p \approx 2,1$ ГПа происходит смена упаковки от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl. В этих условиях также реализуется смесь структурных состояний, одно – типа CsCl с углом примитивного ромбоэдра, равным 90° , другие – с углом ромбоэдра, не равным 90° (рис. 1). Объемы реализовавшихся ромбоэдров равны друг другу, и величина сжатия вещества с точностью до ошибок эксперимента совпадает с величиной объемного сжатия образца. В p - V - T области сосуществования фаз (p – давление, T – температура, V – удельный объем вещества) по имеющимся представлениям [4, 5] при фиксированном значении давления на переходной кривой, соединяющей адиабату Гюгонио исходной фазы и фазы высокого давления, реализуется смесь фаз. В этом состоянии часть вещества имеет структуру типа NaCl, остальная часть – структуру типа CsCl и каждая структура сжата согласно своей адиабате Гюгонио. Рентгенодифракционные измерения утверждают, что на переходной кривой реализуется состояние однородно сжатого вещества. Удельный объем вещества изменяется от $V \approx 0,46$ см³/г при $p \approx 2$ ГПа (структура типа NaCl), адиабата Гюгонио при этом давлении имеет излом без изменения удельного объема вещества до $V \approx 0,38$ см³/г при $p \approx 5$ ГПа (структура типа CsCl) [4–7].

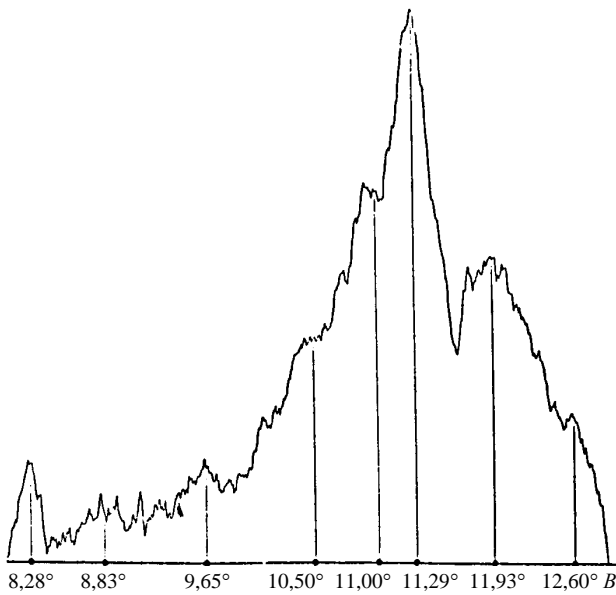


Рис. 1. Пример дифракционного снимка структуры образца хлористого калия, сжатого ударной волной в кристаллографическом направлении [111] при $p = 2,3$ ГПа, величина объемного сжатия образца $\sigma = 1,13$. Два наиболее ярких отражения принадлежат структурам с углами примитивных ромбоэдров $41,8$ и 60° (с углами Брэгга $\theta = 11,29$ и $11,93^\circ$ соответственно), третье яркое отражение (с углом Брэгга $\theta = 10,91^\circ$) принадлежит ромбоэдру с углом 90°

Рентгенодифракционные измерения параметров структуры ударно сжатых образцов хлористого калия на переходной кривой, соединяющей адиабаты Гюгонио исходной фазы и фазы высокого давления, приводят к выводу, что мы регистрируем состояния вещества с незавершенным релаксационным процессом. Допустим, что время протекания процесса релаксации вещества определяется шириной ударного фронта и за его пределами релаксационный процесс тормозится. На p - V диаграмме с ростом давления постепенное сближение неравновесной ветви адиабаты Гюгонио с изотермой фазы высокого давления можно понимать как постепенное сближение полного времени релаксации вещества со временем пребывания частиц вещества на ударном фронте. Полное время релаксации вещества при давлении начала превращения максимально и уменьшается с ростом давления ударной волны.

Для α -кварца, кристалла гексагональной сингонии, в области давлений до начала фазового превращения $p \approx 17$ ГПа реализуется одна неравновесная структура, которую можно представить как результат сжатия исходной структуры вдоль высоты гексагональной призмы в σ раз, величины объемного сжатия образца. При давлениях выше 17 ГПа [3] происходит смена упаковки молекул α -кварца, переход от гексагональной структуры с тетраэдрической координацией атомов кислорода относительно атома кремния к структуре типа рутила с октаэдрической координацией тех же атомов. При давлениях выше 30 ГПа адиабата Гюгонио α -кварца

сближается с изотермой стишовита, что говорит о завершении фазового превращения. Имеются две характерные особенности для фазового превращения ударно сжатого α -кварца:

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

2) экспериментальные данные о динамической сжимаемости α -кварца занимают полосу в p - V плоскости, ограниченную сверху упругим лучом, на котором лежит состояние упругого предвестника, а снизу – данными по динамическому сжатию α -кварца в смеси с добавками (алюминий, парафин, фторопласт).

В работе [3] получены экспериментальные данные о структурах α -кварца, одно состояние которого лежит вблизи упругого луча, другое – вблизи данных по сжатию α -кварца с добавками, при давлении $p \approx 21$ ГПа (рис. 2).

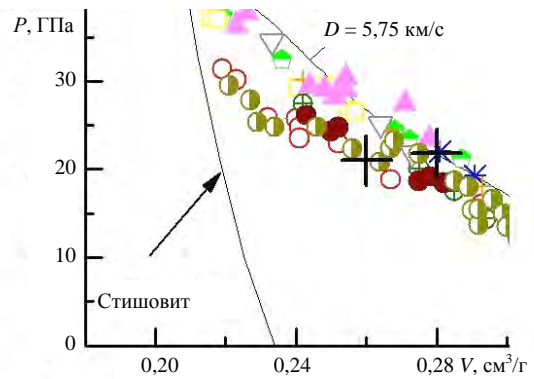


Рис. 2. Участок кривой Гюгонио α -кварца в увеличенном масштабе с отмеченными состояниями (кресты), которые определены по дифракционным картинкам. На графике видны участок изотермы стишовита и участок упругого луча, на котором лежит состояние вещества α -кварца, переносящееся упругим предвестником

Параметры реализовавшихся структур свидетельствуют, что в последнем случае в α -кварце протекает более глубокий релаксационный процесс. Состояние вещества сдвинуто в сторону больших плотностей и меньших давлений по отношению к состоянию вещества в первом случае. 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, состоящих из смеси кварца и добавки, реализуется стационарный ударный фронт с большей шириной, чем в образцах чистого кварца, то процесс релаксации в смесевых образцах успевает увести состояние вещества кварца от состояний, лежащих вблизи упругого луча.

В работе [8] приведены результаты рентгенодифракционных исследований фазового превращения ударно сжатого железа, полученные физиками из LNLL, США. Принимая во внимание малое количество из-

вестных экспериментальных работ на эту тему, мы используем результаты работы [8] в связи с проблемами, обсуждаемыми в настоящей работе. В p - V плоскости полоса экспериментальных точек, концентрирующаяся около $V/V_0 = 0,86$, образована дифракционными отражениями рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей (210) структуры ГПУ железа. Координаты плоскости записаны в трехиндексном обозначении. Авторы работы [8] интерпретируют эту полосу экспериментальных точек как результат одноосной деформации структурной ячейки второй фазы железа в направлении распространения ударного фронта. Существует альтернативный вариант интерпретации: их положение 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]. На ударном фронте структуры бериллия и α -кварца приобретают деформацию, которую можно представить как сжатие исходной структуры только вдоль высоты гексагональной призмы. В этих условиях кристаллографические плоскости, параллельные высоте призмы, не меняют своих межплоскостных расстояний. Такой же результат для деформации гексагональной структуры VN получен в работе [9]. Для определения плотности ударно сжатого железа на участке его динамической адиабаты при давлении выше 13 ГПа после смены упаковки с ОЦК структуры на структуру ГПУ необходимо знать второй параметр двухпараметрической структуры ГПУ.

С другой стороны, нет признаков того, что ОЦК структура существует при давлениях выше 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 иссле-

дований [8] и результатов [1–3], несмотря на различие приблизительно в два порядка времени существования и времени измерения динамических состояний: 2–6 нс в работе [8] и 250 нс в работах [1–3].

Список литературы

1. Егоров Л. А., Баренбойм А. И., Макеев Н. Г., Мохова В. В., Румянцев В. Г. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 1. С. 135.
2. Егоров Л. А., Баренбойм А. И., Мохова В. В., Самойлов А. И. // Журнал хим. физ. 1995. Т. 14, № 2–3. С. 100.
3. Егоров Л. А., Волков Д. А., Говорунов И. Н., Мохова В. В., Павловский М. Н. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 2008. Вып. 2. С. 38.
4. Альтшулер Л. В., Павловский М. Н., Комиссаров В. В. // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 4(10). С. 1136.
5. Duvall G. E., Graham R. A. // J. Reviews of Modern Physics. 1977. Vol. 49, N 3. P. 523.
6. Bridgman P. W. // Proc. Amer. Acad. Arts. and Sci. 1945. Vol. 76, N 1.
7. Hayes D. B. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. P. 1208.
8. 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., Shepard J., Stolken J. S., Wark J. S. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 075502.
9. Johnson Q., Mitchell A. C. // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 29, N 20. P. 1369.

Статья поступила в редакцию 19.10.2010.