

Влияние ориентации на параметры полиморфного превращения графита при ударном сжатии

Г. С. Безручко¹⁾, Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. С. Савиных, В. В. Милявский

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 мая 2008 г.

После переработки 2 июля 2008 г.

Обнаружено значительное влияние направления ударного сжатия относительно кристаллографических плоскостей графита на регистрируемое давление и скорость превращения графита в алмаз или алмазоподобную фазу высокого давления. Эффект выражен в более упорядоченном графите. Из полученных результатов следует, что сдвиги в базовых плоскостях затрудняют высокоскоростное превращение графит-алмаз.

PACS: 61.50.Ks, 64.70.-p, 64.70.Kb

Известно, что в условиях ударного сжатия реализуются чрезвычайно большие скорости полиморфных превращений кристаллических тел. В частности, превращение графита в алмаз или алмазоподобную фазу высокого давления может происходить за время порядка 10^{-8} с [1, 2], что обычно объясняют деформационной (мартенситной) природой механизма структурной перестройки в этих условиях. В литературе обсуждаются [3–5] возможные конкретные механизмы превращения, однако имеющихся экспериментальных данных недостаточно для проверки их достоверности.

Поскольку механизм мартенситного превращения включает в себя сдвиги в определенных кристаллических направлениях, изменение ориентации действующих сдвиговых напряжений может способствовать более быстрой структурной перестройке или затруднять ее. Это обстоятельство может быть использовано для проверки предположения о мартенситной природе превращения и его возможных механизмах. В данной работе представлены результаты исследования поведения графита при ударном сжатии в области его превращения в фазу высокого давления в зависимости от направления ударного сжатия относительно базовых плоскостей.

Исследовались графит марки ОСЧ-Т1 с размером зерна 140–250 мкм и природный графит Тайгинского месторождения, размер зерна у которого на порядок меньше. Согласно рентгеноструктурным измерениям, доминирующей фазой ОСЧ-Т1 является графит с гексагональной кристаллической структурой, имеющий межслоевое расстояние $d_{002} = 0.3354$ нм,

соответствующее полному трехмерному упорядочению кристаллической решетки (параметр трехмерной упорядоченности p_3 близок к единице). Размер областей когерентного рассеяния этой фазы превышал 100 нм. Наряду с гексагональным графитом, материал содержал 1% объема графита с ромбоэдрической кристаллической структурой и 0.5% объема графитоподобной фазы с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0.3461$ нм. Природный графит содержал 95% объема гексагональной и 5% объема ромбоэдрической фазы. Гексагональный графит имел параметры кристаллической решетки $a = 0.2462 \pm 0.0001$ нм, $c = 0.6712 \pm 0.0001$ нм и характеризовался степенью трехмерной упорядоченности $p_3 = 0.85$ (межслоевое расстояние $d_{002} = 0.3356 \pm 0.0001$ нм). Размер областей когерентного рассеяния вдоль кристаллографической оси a составлял около 70 нм, вдоль оси c – 100 нм и более.

Образцы для экспериментов диаметром 30 мм и толщиной примерно 3÷4 мм изготавливались прессованием. Плотность образцов ОСЧ-Т1 составляла $2.17 \div 2.18$ г/см³, плотность образцов мелкозернистого графита 2.08 ± 0.01 г/см³. После прессования кристаллографические плоскости (001) для обоих материалов оказались с точностью 25÷30 угл. мин параллельными плоскостями образца в основной массе вещества и лишь примерно 0.5÷1% от общего числа кристаллитов гексагонального графита были ориентированы хаотически. Факт высокой анизотропии прессованного графита подтвержден измерениями скорости звука в брусках, вырезанных из прессованной таблетки. В частности, для прессованного мелкозернистого природного графита измеренные значения продольной скорости звука составили $0.91 \div 1.02$ км/с в направлении прессования (перпен-

¹⁾e-mail: bezgs@fizcp.ac.ru

дикулярно базисным плоскостям) и $2.9 \div 3.0$ км/с в поперечном направлении.

Испытуемый образец помещался на алюминиевый экран толщиной 2 мм, в котором ударом алюминиевой пластины возбуждалась плоская ударная волна с максимальным давлением примерно 25 ГПа. Толщина алюминиевой пластины-ударника во всех опытах составляла 5 мм, скорость удара ~ 3.33 км/с. Высокоскоростное метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств [6]. В экспериментах регистрировалась структура ударной волны на выходе из образца. Для этого с помощью лазерного доплеровского интерферометрического измерителя скорости VISAR (Velocity Interferometric System for Any Reflection) [7] измерялись профили скорости поверхности контакта $u_{fs}(t)$ образца с прозрачным "окном". Измерения проводились с использованием окон из полиметилметакрилата (ПММА) и монокристаллов фтористого лития (LiF), имеющих различный динамический импеданс, что позволило выявить кинетические особенности превращений на различных стадиях процесса.

Одноосное ударное сжатие осуществлялось в двух направлениях: в направлении оси с кристаллитов графита (плоскость фронта ударной волны параллельна базисным плоскостям (001) кристаллической решетки графита) и в поперечном направлении (плоскость фронта ударной волны перпендикулярна базисным плоскостям). Для реализации ударного сжатия в поперечном направлении была разработана следующая методика. Прессованная таблетка графита разрезалась на бруски прямоугольного сечения. Бруски поворачивались на 90° и собирались в стопку таким образом, чтобы их поверхности, первоначально составляющие часть первоначальной (базовой) плоскости прессованной таблетки, прилегали друг к другу и были ориентированы поперек стопки. Стопка сжималась плоской рамочной струбциной и шлифовалась как единое целое до заданной толщины (~ 3 мм). В результате базисные кристаллические плоскости графита оказывались перпендикулярными поверхности полученного сборного плоского образца.

На рис.1 и рис.2 представлены результаты опытов с графитом двух марок при двух различных ориентациях базисных плоскостей относительно направления ударного сжатия. Во всех случаях четко фиксируется образование двухволнивой конфигурации, что является следствием резкого возрастания сжимаемости при полиморфном превращении [6]. Значения давления за фронтом первой волны соответствуют параметрам начала полиморфного превращения графит – алмаз; скорость нарастания па-

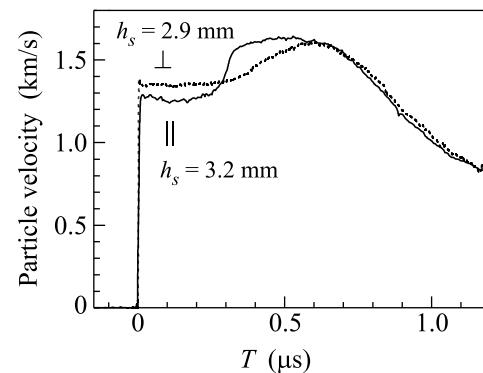


Рис.1. Профили массовой скорости на контактной границе графит-LiF для мелкозернистого природного графита плотностью $\rho = 2.08 \pm 0.01$ г/см³ с ориентацией базисных плоскостей параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) плоскости фронта ударной волны, h_s – толщина образца

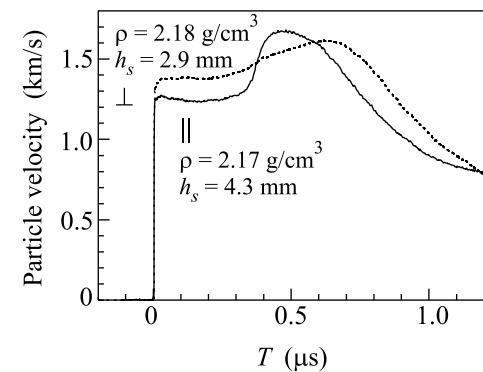


Рис.2. Профили массовой скорости на контактной границе графит-LiF для графита ОСЧ-Т1 с ориентацией базисных плоскостей параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) плоскости фронта ударной волны; ρ – плотность образца, h_s – толщина образца

метров во второй волне соответствует скорости превращения. Непосредственно из приведенных данных видно, что ориентация направления ударного сжатия относительно базисных плоскостей оказывает значительное влияние на регистрируемое давление превращения графит-алмаз и его скорость: при сжатии в поперечном направлении (плоскость фронта ударной волны перпендикулярна базисным плоскостям) регистрируемое давление превращения на $5 \div 10\%$ больше, а его скорость в несколько раз меньше, чем при сжатии в направлении оси с кристаллитов графита (плоскость фронта ударной волны параллельна базисным плоскостям).

Поскольку измерения волновых профилей проводились на границе между графитом и кристаллом фтористого лития, имеющим более высокий динами-

ческий импеданс, измеренные параметры волн сжатия отличаются от тех, что имели место внутри графитовых образцов. Для определения величин давлений начала превращения проведен анализ волновых взаимодействий, аналогичный описанному в работах [1, 2]. Задачей анализа является восстановление параметров ударных волн в графите по измеренным значениям массовой скорости на границе между образцом графита и окном из фтористого лития. На рис.3 представлена соответствующая диаграмма

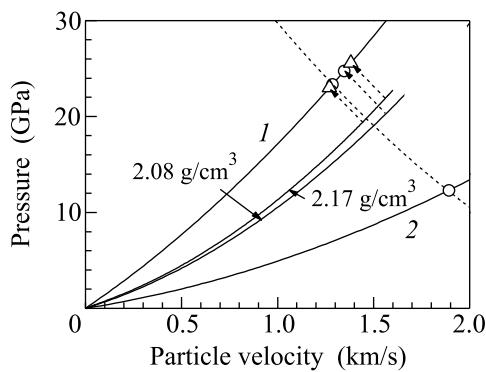


Рис.3. Диаграмма давление – массовая скорость волновых отражений на границе графит-LiF. Кружками показаны измеренные параметры первой ударной волны в мелкозернистом природном графите для двух ориентаций, треугольниками – аналогичные результаты опытов с графитом ОСЧ-Т1. 1 – адиабата фтористого лития, 2 – адиабата полиметилметакрилата

давление – массовая скорость, на которой приведены ударные адиабаты фтористого лития и графита двух плотностей. Ударная адиабата графита с плотностью $2.17 \text{ г}/\text{см}^3$ взята из работы [8], адиабата менее плотного графита получена путем интерполяции данных работы [9]. Измеренные значения давления и массовой скорости на входе в окно лежат на ударной адиабате фтористого лития и соответствуют состояниям в отраженных волнах. Изменения состояния в отраженных ударных волнах описывались экстраполяцией участка ударной адиабаты графита максимальной плотности, измеренного в [1], в область давлений выше начала превращения. Прессованный графит в начальном состоянии имеет небольшую пористость, но в состоянии за первой ударной волной все поры должны быть закрыты и дальнейшая сжимаемость не должна существенно отличаться от сжимаемости сплошного материала. В результате таких построений значения давления за фронтом первой ударной волны в графите ОСЧ-Т1 найдены равными 19.5 ГПа при ориентации базовых плоскостей параллельно фронту волны и 21.9 ГПа при ударном

сжатии в поперечном направлении. Для мелкозернистого природного графита эти величины составили 19 и 20.3 ГПа соответственно.

В опытах с образцами графита, базисные плоскости которых были ориентированы параллельно плоскости фронта ударной волны, регистрируется релаксация давления за первым скачком. Такая форма профиля волны во многих случаях формируется вследствие ускорения релаксационного процесса за ударным фронтом [10]. В то же время, причиной этого эффекта может быть и то обстоятельство, что при отражении первой волны от окна, имеющего более высокий динамический импеданс, давление на границе возрастает выше давления перехода, что инициирует достаточно быстрое превращение в графите и связанную с ним релаксацию давления. На рис.4 сопоставляются результаты опытов с окнами

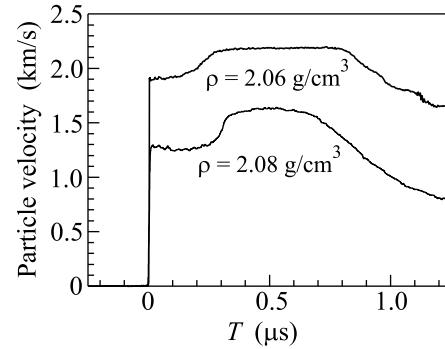


Рис.4. Профили массовой скорости на контактной границе графит-LiF и графит-ПММА для мелкозернистого природного графита с ориентацией базисных плоскостей параллельно плоскости фронта ударной волны; $h_s = 3.2 \text{ мм}$ – толщина образца, ρ – плотность образца

из фтористого лития и полиметилметакрилата. Видно, что в случае низкоимпедансного окна из ПММА спад параметров за фронтом первой волны сменился их небольшим возрастанием, то есть обсуждаемая особенность волнового профиля является следствием возрастания давления при отражении волны, а не свидетельством ускоряющегося превращения.

Таким образом, в результате проведенных измерений установлено, что давление и скорость превращения графита в алмаз или алмазоподобную фазу высокого давления в условиях ударного сжатия варьируются в зависимости от направления сжатия относительно кристаллографических плоскостей. В экспериментах с плоскими ударными волнами имеет место одноосное сжатие, но поскольку графит – мягкий материал с низким пределом текучести, его состояние за фронтом интенсивной ударной волны мало отличается от состояния гидростатического сжатия

независимо от направления распространения волны. Релаксация девиаторных напряжений происходит в процессе пластических сдвигов, которые развиваются в плоскостях, составляющих с направлением сжатия углы, близкие к 45° . Различие процессов ударного сжатия в направлении оси с кристаллитов графита и в поперечном направлении заключается в том, что в первом случае все возможные сдвиги направлены под углом к базисным плоскостям, а во втором – часть направлений возможных сдвигов параллельна базисным плоскостям. В первом случае любые возможные сдвиги сопровождаются смещением атомов углерода из базисной плоскости графита, а во втором некоторые из возможных сдвигов могут происходить лишь путем смещений атомов в базисных плоскостях. Поскольку в последнем случае регистрируемое давление превращения на $5 \div 10\%$ больше, а его скорость в несколько раз меньше, из результатов проведенных измерений следует, что сдвиги в базисных плоскостях затрудняют превращение графит-алмаз. Наблюдаемое различие параметров превращения в зависимости от направления сжатия не противоречит предполагаемым механизмам деформационной перестройки, включающим продольный изгиб или гофрировку плоскостей (001) [5]. Использовавшиеся в экспериментах ориентации графита были неблагоприятны для сдвига базисных плоскостей друг относительно друга, входящего в механизмы структурной перестройки, обсуждаемые в [3, 4]. Было бы естественно ожидать (и результаты предыдущих работ [1, 2] дают для этого основание) более быстрого развития превращения в более упорядоченном графите. Измененные профили давления в двух типах графита не подтверждают это предположение. Более того, регистрируемое значение давления начала превращения менее упорядоченного мелкозернистого графита (19 ГПа) оказалось даже несколько меньшим, чем в высокоупорядоченном графите ОСЧ-Т1 (19.5 ГПа).

Вероятно, это различие связано с содержанием ромбоэдрической фазы графита. В дальнейшем мы планируем предпринять специальное исследование влияния ромбоэдрической фазы на давление и скорость превращения графит-алмаз в условиях ударного сжатия.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 “Квантовая макрофизика”, Подпрограмма N2 “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред”. Авторы благодарят Т.И. Бородину (ОИВТ РАН) за проведение рентгенофазового анализа.

1. D. J. Erskine and W. J. Nellis, *J. Appl. Phys.* **71**, 4882 (1992).
2. А. С. Савиных, Г. И. Канель С. В. Разоренов, *Физика твердого тела* **49**, 2083 (2007).
3. S. Scandolo, M. Berasconi, G. L. Chiarotti et al., *Phys. Rev. Letters* **47**, 4015 (1995).
4. Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe et al., *Phys. Rev. B* **54**, 14994 (1996).
5. А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, Н. И. Боримерчук и др., *Мартенситные и диффузационные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии*, Киев: изд. “Куприянова”, 2005.
6. Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин и др., *Ударно-волновые явления в конденсированных средах*, М.: изд. “Янус-К”, 1996.
7. L. M. Barker and R. E. Hollenbach, *J. Appl. Phys.* **45**, 4872 (1974).
8. W. H. Gust, *Phys. Rev. B* **22**, 4744 (1980).
9. R. G. McQueen and S. P. Marsh, in *Symposium on the Behavior of Dense Media under High Dynamic Pressure*, Paris, I.U.T.A.M., 1967.
10. G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov, *Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter*, Springer, New York, 2004.