

Влияние структурного состояния графита на параметры и кинетику превращения в алмаз при ударном сжатии

© А.С. Савиных, Г.И. Канель*, С.В. Разоренов

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института
высоких температур Российской академии наук,
125412 Москва, Россия

E-mail: savas@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2007 г.)

Проведены сравнительные измерения параметров превращения в алмаз или алмазоподобную фазу высокого давления прессованного природного графита марки ОСЧ-Т1, высокоориентированного графита монохроматорного качества и пиролитического углерода УПВ-1 в условиях ударного сжатия. В экспериментах с применением лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR регистрировалась структура волн сжатия в области превращения. Найдено, что давление превращения возрастает, а скорость превращения падает с уменьшением степени трехмерной упорядоченности графита.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“, подпрограмма № 2 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

PACS: 62.50.+p, 62.90.+k

1. Введение

Известно, что ударное сжатие твердого тела может сопровождаться перестройкой его кристаллической структуры [1]. В этом отношении наиболее интересным представляется вопрос о том, каким образом достаточно сложная перестройка кристаллической структуры может происходить за времена меньше 10^{-6} с. Одним из возможных путей поиска ответа на этот вопрос является изучение субмикросекундных полиморфных превращений материалов в различных исходных структурных состояниях. Превращение графита в алмаз в условиях ударного сжатия привлекает внимание в связи с известными и потенциальными приложениями. В частности, проведены измерения ударных адиабат нескольких типов графита (см. работы [1,2] и ссылки в них); предпринимались [2–6] измерения структуры волн сжатия в области превращения и скорости звука в ударно-сжатом материале. Установлено, что давление и скорость превращения графита в алмаз в условиях ударного сжатия сильно зависят от структуры испытуемого графита. В высокоориентированном графите это превращение может происходить за время порядка 10^{-8} с, в то время как в пирографите скорость превращения по крайней мере на два порядка меньше [6]. В продолжение этих исследований в данной работе проведены сравнительные измерения параметров превращения трех типов графита в условиях ударного сжатия.

2. Исследуемые материалы

Исследовалось поведение при ударном сжатии образцов природного графита марки ОСЧ-Т1, высокоориентированного графита монохроматорного качества

и пиролитического углерода УПВ-1. Согласно рентгеноструктурным измерениям, доминирующей фазой ОСЧ-Т1 является графит с гексагональной кристаллической структурой, имеющий межслоевое расстояние $d_{002} = 0.3354$ nm, соответствующее полному трехмерному упорядочению кристаллической решетки (параметр трехмерной упорядоченности p_3 близок к единице). Наряду с гексагональным графитом материал содержит 1–3 vol.% графита с ромбоэдрической кристаллической структурой, примерно 0.5 vol.% графитоподобной фазы с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0.3461$ nm и такое же количество аморфного вещества. Образцы природного графита изготавливались прессованием порошка с размером зерна 140–250 μm . Плотность прессованных образцов составляла 2.17 g/cm³, толщина от 1.7 до 5.5 mm. После прессования кристаллографические плоскости (001) в основной массе вещества оказались с точностью 25 угловых минут параллельными базовой плоскости образца и лишь примерно 1% от общего числа кристаллитов гексагонального графита ориентированы хаотически.

Имевшиеся в нашем распоряжении образцы графита монохроматорного качества представляли собой пластинки толщиной менее 2 mm с однородным металлическим блеском поверхности. Измеренная плотность составила 2.25 g/cm³, что мало отличается от рентгеновской плотности материала, равной 2.261 g/cm³. Межслоевое расстояние $d_{002} = 0.3363 \pm 0.0001$ nm соответствует параметру трехмерной упорядоченности $p_3 = 0.68$, разориентация кристаллитов меньше 20° . Помимо графита материал содержит 0.5 vol.% аморфной фазы.

Измеренная плотность пироуглерода УПВ-1 составила 2.23 g/cm³. Доминирующей фазой в материале УПВ-1 является графит с гексагональной кристаллической решеткой, имеющей межслоевое расстояние

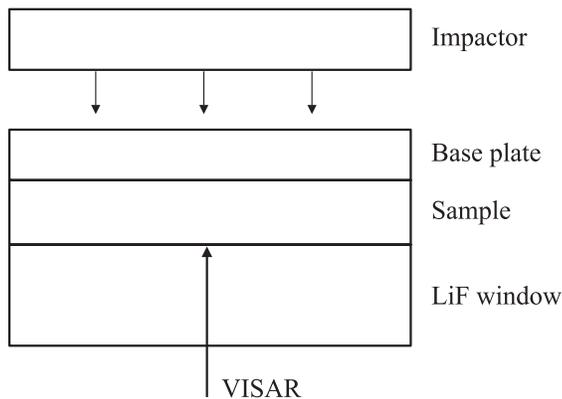


Рис. 1. Схема опытов по регистрации структуры импульсов ударного сжатия в графите.

$d_{002} = 0.3420 \pm 0.0002$ nm, указывающее на низкую степень трехмерного упорядочения $p_3 = 0.12$. Максимальная величина угла разориентации составляет около 1° . Помимо гексагонального графита материал содержит небольшое количество (около 0.5 vol.%) графита с ромбоэдрической кристаллической структурой, кристаллиты которого ориентированы хаотически.

3. Подстановка измерений

Схема опытов показана на рис. 1. Испытуемый образец помещался на плоский алюминиевый экран толщиной 2 mm, в котором ударом алюминиевой пластины возбуждалась ударная волна требуемой интенсивности. Ударное сжатие осуществлялось в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям кристаллической решетки графита. Поперечные размеры образцов (до 30 mm) во всех случаях были достаточными для обеспечения одномерности сжатия в течение всего времени измерений. Толщина алюминиевой пластины-ударника во всех опытах составляла 5 mm, скорость удара варьировалась в диапазоне от 2.5 до 3.33 km/s. Высокоскоростное метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств [7]. В экспериментах регистрировалась структура ударной волны на выходе из образца. Для этого с помощью лазерного доплеровского интерферометрического измерителя скорости VISAR [8] измерялись профили скорости поверхности контакта $u_{fs}(t)$ образца с прозрачным „окном“, представляющим собой монокристалл фтористого лития.

4. Результаты измерений

На рис. 2 и 3 представлены результаты опытов с графитом монокристаллического качества и природным графитом. При давлении ударного сжатия выше 20 GPa во всех случаях четко регистрируется расщепление ударной волны с образованием двухволновой структуры, что является следствием резкого возрастания сжимаемости

при полиморфном превращении. Параметры за фронтом первой ударной волны соответствуют началу превращения графита в алмаз или алмазоподобную фазу высокого давления. Относительно медленное падение давления за фронтом первой ударной волны может иметь две вероятные причины. При отражении первой ударной волны от более жесткого окна давление в графите возрастает примерно на 10%, вследствие чего инициируется (или ускоряется) его превращение в плотную фазу, которое в свою очередь приводит к релаксации давления. С другой стороны, подобные качественные особенности волновых профилей могут быть связаны с кинетикой превращения, а именно с его ускорением по мере развития [9].

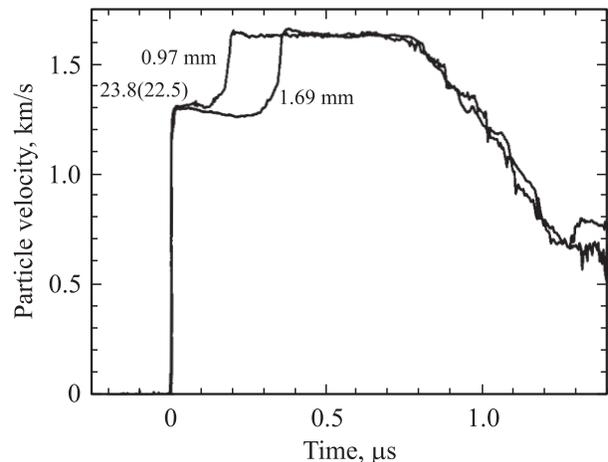


Рис. 2. Результаты опытов с образцами графита монокристаллического качества (плотность 2.25 g/cm^3). Измерения на границе между исследуемым образцом и „окном“ — кристаллом фтористого лития. Нагружение ударом алюминиевой пластины со скоростью 3.33 km/s. Указано давление (в GPa) в первой волне на границе с окном и (в скобках) внутри образца.

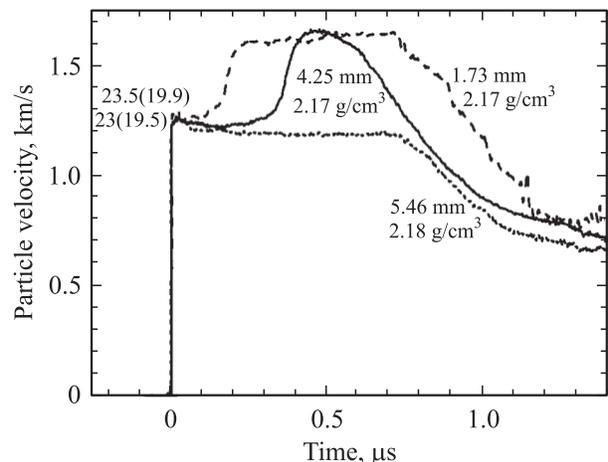


Рис. 3. Результаты опытов с образцами прессованного натурального графита (плотность 2.17 g/cm^3). Измерения на границе между исследуемым образцом и „окном“ — кристаллом фтористого лития. Нагружение ударом алюминиевой пластины со скоростью 2.5 и 3.33 km/s. Указаны давления (в GPa) в первой волне на границе с окном и (в скобках) внутри образца.

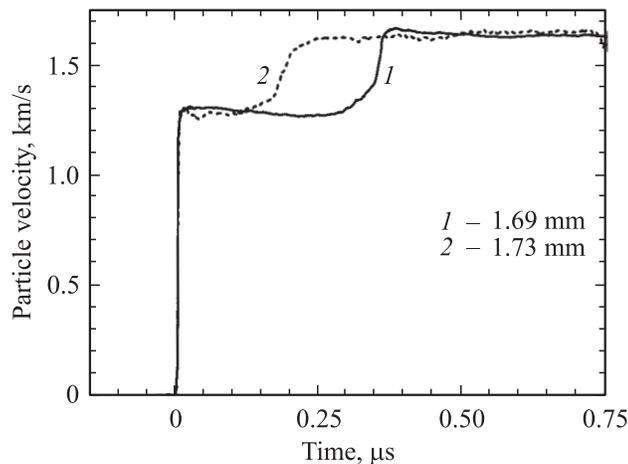


Рис. 4. Сопоставление волновых профилей ударного сжатия высокоориентированного (1) и прессованного (2) графита при близкой толщине образцов.

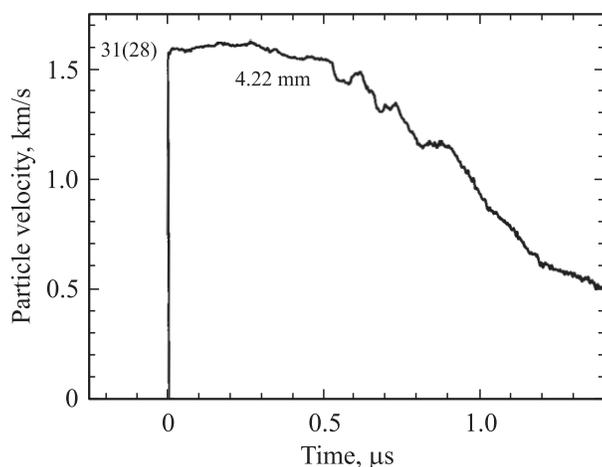


Рис. 5. Результат опыта с образцом пирографита УПВ-1. Нагружение ударом алюминиевой пластины со скоростью 3.33 км/с. Указано давление на границе с окном и (в скобках) рассчитанное давление за фронтом ударной волны в пирографите (в GPa).

Против ожиданий, измеренные параметры за фронтом первой ударной волны в высокоориентированном графите оказались несколько выше, чем в прессованном природном графите. Это четко демонстрируется на рис. 4, где сопоставлены волновые профили, измеренные на образцах двух типов графита одинаковой толщины. Заметим, что, поскольку измерения проведены не внутри образцов, а на границе с окном, имеющим несколько больший динамический импеданс, с учетом наличия небольшой пористости образцов природного графита различие реальных давлений начала превращения еще больше, чем это видно из непосредственного сопоставления экспериментальных данных.

На рис. 5 представлен результат опыта с образцом пиролитического графита. В этом случае явных признаков превращения при давлении до 30 GPa не фиксируется,

хотя известно [2,6], что при более высоких давлениях достаточно быстрый переход в плотную фазу в пирографите все же происходит.

5. Анализ результатов измерений

Для определения величин давлений начала превращения проведен анализ волновых взаимодействий, аналогичный описанному в работе [6]. 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. 6 представлена диаграмма давление–массовая скорость, на которой приведены ударные адиабаты [2] пиролитического графита и прессованного натурального графита с плотностью, близкой к плотности образцов, испытывающихся в данной работе, а также ударная адиабата фтористого лития и ударная адиабата торможения алюминиевого ударника, имевшего перед соударением скорость 3.33 км/с.

Измеренные значения давления и массовой скорости на входе в „окно“ лежат на ударной адиабате фтористого лития и соответствуют состояниям в отраженных волнах. В частности, состояния за первой и второй ударными волнами должны соответствовать точкам 1', 2' пересечения ударных адиабат для отраженных волн в графите с ударной адиабатой фтористого лития. С учетом того что скорость превращения ограничена, соответствующие построения для первой волны проводились с использованием экстраполяции ударной адиабаты графитной фазы. С этой целью в расчетах использовалась интерполяция участка ударной

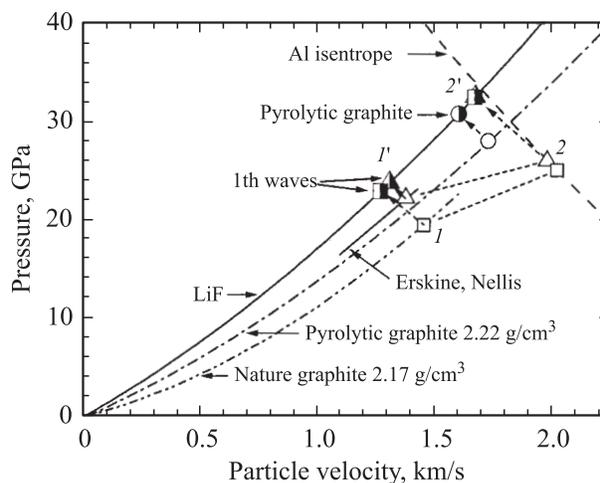


Рис. 6. Диаграмма давление–массовая скорость ударно-волновых взаимодействий. Данные для ударных адиабат пирографита и прессованного природного графита взяты из работы [2]. Участок ударной адиабаты графита максимальной плотности построен по данным работы [6]. Треугольниками показаны параметры ударных волн в графите монохроматорного качества, квадратами — в прессованном природном графите, кружками — в пирографите.

адиабаты высокоориентированного графита максимальной плотности, измеренного в [6]. 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. Таким способом по измеренным значениям массовой скорости на границе между образцом графита и окном из фтористого лития определены величины давления и массовой скорости за первой ударной волной в графите. Полученные значения давлений p_1 составили 22.5 GPa для высокоориентированного графита и 19.5–19.9 GPa для прессованного природного графита. Соответствующие значения удельного объема V_1 определяются из ударных адиабат по величине p_1 .

Прямых измерений скорости ударных волн в данных экспериментах не проводилось, но, поскольку ударные адиабаты известны, скорость первой ударной волны U_{S1} с хорошей точностью определяется по найденным значениям массовой скорости. Эти величины равны 7.18 km/s для высокоориентированного графита и 6.25 km/s для прессованного природного графита. Далее, по измеренному интервалу времени Δt_S между выходами на поверхность первой и второй ударных волн определяется скорость U_{S2} второй ударной волны. Расчетное соотношение в субстанциональных координатах Лагранжа имеет вид

$$U_{S2} = \frac{h_S}{h_S/U_{S1} + \Delta t_S},$$

где h_S — толщина образца. Значения давления p_2 и массовой скорости u_2 за второй ударной волной определяются как соответствующие точке пересечения волнового луча $p = \rho_0 U_{S2} u_p$ (ρ_0 — начальная плотность образца, u_p — массовая скорость) с адиабатой торможения алюминиевого ударника. После этого декремент удельного объема во второй волне определяется как

$$V_2 - V_1 = -\frac{p_2 - p_1}{\rho_0^2 U_{S2}^2}.$$

После того как определено состояние вещества за второй ударной волной, можно оценить его изменение во второй отраженной ударной волне, используя для определения ее лагранжевой скорости U_{S3} разности величин давлений и массовой скорости в точках 2 и 2': $U_{S3} = (p_{2'} - p_2)/(u_2 - u_{2'})$. В этой оценке мы пренебрегаем дополнительным возмущением при отражении первой ударной волны от окна. Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 7.

При обработке волновых профилей величина Δt_S определялась для средних точек первой и второй волн. Средняя скорость второй ударной волны в прессованном натуральном графите найдена равной 4.26 km/s для образца толщиной $h_S = 4.25$ mm и 3.77 km/s при $h_S = 1.73$ mm. Иными словами, вторая волна нестационарна, ее скорость возрастает по мере распространения. По этой причине в дальнейших расчетах использовалась величина $U_{S2} = 4.6$ km/s на участке между 1.73 и 4.25 mm, определенная по разности времен запаздывания второй волны в образцах разной толщины. В образ-

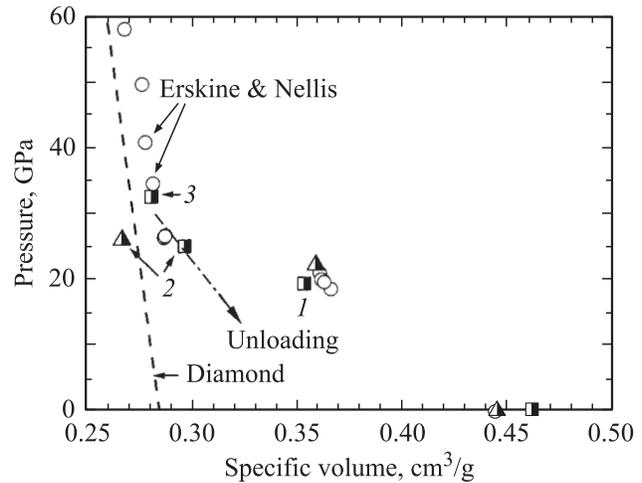


Рис. 7. Рассчитанные состояния высокоориентированного графита (треугольники) и прессованного природного графита (квадраты) за первой (1), второй (2) и отраженной (3) ударными волнами. Штрихпунктирной линией показан ход изменения состояния ударно-сжатого графита в волне разрежения в соответствии с оценками скоростей звука.

цах высокоориентированного графита скорость второй ударной волны найдена равной $U_{S2} = 2.99 \pm 0.08$ km/s. Малая толщина этих образцов и малое различие толщин не позволяют делать определенные выводы о стационарности второй волны.

Как видно из приведенных на рис. 7 данных, за второй ударной волной натуральный графит не достигает плотности алмаза; его превращение продолжается в отраженной ударной волне (точка 3). Расчетное сжатие высокоориентированного графита даже превышает необходимое для его полного превращения в алмаз, но в этом случае весьма вероятно значительная ошибка расчетов, связанная с предположением о стационарности ударных волн в образцах малой толщины.

Имея результаты измерений волновых профилей на разных расстояниях от поверхности соударения (рис. 3), можно оценить скорость волны разрежения, подобно тому как это делалось при определении скорости второй волны. Скорость фронта разгрузки (при давлении 25.2 GPa в падающей волне и 32.6 GPa в отраженной) найдена равной $a_f = 10.9$ km/s в координатах Лагранжа; основная часть волны разрежения, соответствующая падению давления на границе с окном от 30 до ~ 17 GPa, распространяется со скоростью $a = 9.1$ – 9.4 km/s. Эти значения значительно ниже величины скорости звука в алмазе (~ 14 km/s). Со средней величиной $a = 9.25$ km/s оценен ход изменения состояния в волне разрежения $\Delta p/\Delta V = -\rho_0^2 a^2$, который показан на рис. 7 штрихпунктирной линией.

Измеренные параметры ударной волны в пиролитическом графите несколько ниже расчетных без учета его перехода в плотную фазу. Это дает основание полагать, что превращение с малой скоростью в ударной волне все же имеет место.

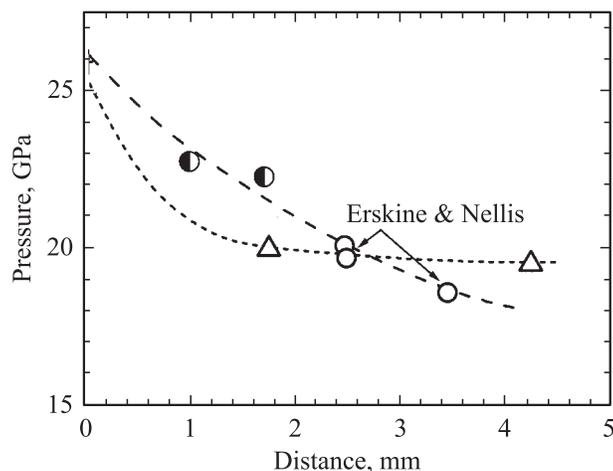


Рис. 8. Затухание первой ударной волны в графите различной структуры при близких конечных давлениях ударного сжатия. Кружками показаны данные для высокоориентированного искусственного графита, треугольниками — для прессованного природного графита. Представлены результаты наших измерений и работы [6]. В качестве начальных значений давления при $x = 0$ взяты соответствующие величины давления во второй волне.

6. Обсуждение результатов

Таким образом, против ожиданий давление превращения высокоупорядоченного графита даже превышает измеренное давление за первой ударной волной в прессованном природном графите. Измеренные значения давления превращения высокоупорядоченного графита несколько превышают данные работы [6] (18.6–21.1 GPa), полученные для образцов толщиной 2.5–4 mm. Отчасти эти различия могут объясняться релаксационным затуханием скорости первой ударной волны вследствие конечной скорости превращения, наблюдавшимся в работе [4]. На рис. 8 суммированы результаты измерений давления в первой ударной волне в высокоориентированном искусственном графите (представлены данные настоящей работы и [6]) и прессованного природного графита при близких давлениях за второй ударной волной. График на рис. 8 показывает, что расхождение данных для высокоориентированного графита действительно может быть объяснено затуханием. В прессованном графите затухание, по-видимому, происходит в основном на расстоянии меньше 1.7 mm и невелико в диапазоне толщин образцов от 1.7 до 4.25 mm. Поскольку скорость затухания пропорциональна скорости превращения, из сопоставления данных на рис. 8 следует, что при давлениях выше 20 GPa начальная скорость превращения в прессованном природном графите выше, чем в синтетическом графите монохроматорного качества.

Максимальная скорость превращения оценивается по скорости нарастания параметров во второй волне. Для природного графита время нарастания во второй волне от 0.1 до 0.9 ее амплитуды составило 80–90 ns при

максимальной скорости сжатия $\dot{V}/V_0 = -(du_p/dt)/U_S = 1.25 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; для высокоориентированного графита эти величины составили 60 ns и $4.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ соответственно. Поскольку сжимаемость в этой области определяется в основном разностью ΔV_f удельных объемов фаз высокого и низкого давлений, максимальные скорости превращения могут быть оценены как $\dot{\alpha} = \dot{V}/\Delta V_f = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ для природного графита и $2.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ для искусственного графита монохроматорного качества. При этом в прессованном природном графите максимальная скорость превращения достигается в средней части волны сжатия, а в высокоориентированном — в конце процесса сжатия.

7. Заключение

Таким образом, регистрируемые давления превращения в графитах различной структуры коррелируют со степенью их трехмерной упорядоченности. При этом влияние упорядоченности на скорость превращения различно на разных этапах процесса. Полученные данные дают основание предполагать относительно низкую начальную скорость превращения в высокоориентированном графите по сравнению с более упорядоченным природным и более высокую скорость превращения на конечной стадии. В низкоупорядоченном пиролитическом графите имеет место превращение с малой скоростью. Вероятно, объяснение столь сильного влияния структурных факторов на кинетику превращения графита в алмаз следует искать с позиций соотношения скоростей зарождения и роста фазы высокого давления.

Авторы благодарят В.В. Милиявского и Т.И. Бородину за рентгеноструктурный анализ исследовавшихся материалов и предоставленные образцы высокоориентированного графита.

Список литературы

- [1] G.E. Duvall, R.A. Graham. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 523 (1977).
- [2] W.H. Gust. *Phys. Rev. B* **22**, 4744 (1980).
- [3] А.В. Ананьин, А.Н. Дремин, Г.И. Канель, С.В. Першин. *ПМТФ* **3**, 112 (1978).
- [4] М.Ф. Гоголя, Д.Г. Батухтин, И.М. Воскобойников. *Письма в ЖТФ* **13**, 786 (1987).
- [5] А.З. Жук, А.В. Иванов, Г.И. Канель. *Теплофизика высоких температур* **29**, 486 (1991).
- [6] D.J. Erskine, W.J. Nellis. *J. Appl. Phys.* **71**, 4882 (1992).
- [7] Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. *Ударно-волновые явления в конденсированных средах. Янус-К, М.* (1996). 407 с.
- [8] L.M. Barker, R.E. Hollenbach. *J. Appl. Phys.* **45**, 4872 (1974).
- [9] G.I. Kanel, S.V. Razorenov, V.E. Fortov. *Shock-wave phenomena and the properties of condensed matter*. Springer, N.Y. (2004). 320 p.