

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Aziz *с. а.* Phus. Fluids, 1964, 4, 3, 380.
2. Физика взрыва/Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.

Поступила в редакцию 20/III 1986

УДК 541.68

ДИНАМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ КРИСТАЛЛОВ. ДЕФЕКТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. С. Бацанов
(Москва)

Реальная структура твердого тела — чрезвычайно важный фактор на всех стадиях ударно-волновых процессов (в исходном состоянии, в момент нагружения, в разгруженном образце, свойства и применения которого во многом определяются типом и концентрацией дефектов). Очевидно, что если исходный кристалл перенасыщен дефектами, т. е. близок к аморфному состоянию, то фазовые переходы не имеют резких термодинамических границ, а будут размыты или даже вовсе отсутствуют. Поэтому уровень концентрации дефектов определяет саму возможность фиксации фазового перехода.

Естественно возникает вопрос, какое количество дефектов может поглотить твердое тело без потери дальнего порядка в кристаллической структуре? Если взять за термодинамический критерий теплоту плавления, которая составляет 1—10% энергии атомизации кристалла, то ясно, что в случае гомодесмических структур типа ZnS, NaCl, Fe, SiO₂ разрыв 1—10% химических связей приведет к полной аморфизации тела, т. е. такие кристаллы не могут иметь дефектов более нескольких процентов от своего состава. В случае гетеродесмических (например, слоистых) структур разрыв ван-дер-ваальсовых связей, имеющих прочность на один-два порядка меньшую нормальных химических связей, должен составить 50—70%, чтобы сравняться по энергетике с теплотой плавления кристалла. Следовательно, плотность дефектных кристаллов в этом случае может быть в 2—3 раза ниже стандартной (рентгеновской) плотности тела [1].

Действительно, графит и гексагональный нитрид бора в максимально дефектированной (турбостратной) форме не испытывают фазового превращения в алмазную структуру, но по мере отжига дефектов это превращение при ударном сжатии протекает с возрастающим выходом [2—5].

Как обстоит дело с влиянием дефектов на фазовый переход при статическом сжатии?

Был исследован фазовый переход в KCl и RbCl в статических условиях, причем применялись все доступные методы создания дефектов в кристаллах, а именно: многократные нагружения, тонкое измельчение путем высаживания осадка из водного раствора органическими жидкостями, взрывное воздействие. Результат качественно был одинаков — по мере роста концентрации дефектов повышалось давление начала фазового перехода, но одновременно уменьшалось давление обратного перехода, так что средняя величина давления превращения оставалась постоянной в пределах нескольких процентов [6].

Какова же максимальная величина петли гистерезиса при фазовом переходе вследствие влияния дефектов? Тривиальный ответ заключается в том, что половина петли гистерезиса не может быть больше давления самого перехода, иначе на обратном ходе получилось бы отрицательное давление, что в установках статического сжатия невозможно. Поскольку

Кристалл	$2a, \text{ \AA}$	$\varepsilon \cdot 10^2$	$E, \text{ кбар}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$U_d, \text{ кДж/м}$	$\Delta V, \text{ см}^3$	$\Delta P, \text{ кбар}$
NaF	9,25	3,89	772	2,79	4,94	3,31	14,9
NaCl	11,28	3,28	371	2,17	3,02	5,03	6,0
NaBr	11,94	3,08	294	3,20	2,52	5,63	4,5
NaI	12,86	2,70	219	3,66	1,84	6,61	2,8
KF	10,70	3,43	436	2,49	3,36	3,86	8,7
KCl	12,56	2,96	267	2,00	2,45	5,36	4,6
KBr	13,19	2,79	221	2,75	2,09	5,97	3,5
KI	14,13	2,47	173	3,13	1,57	6,93	2,3
RbF	11,30	3,24	350	3,74	2,88	3,49	8,2
RbCl	13,10	2,82	223	2,80	2,15	5,12	4,2
RbBr	13,73	2,67	178	3,35	1,76	5,60	3,1
RbI	14,68	2,37	138	3,56	1,30	6,54	2,0

при динамическом нагружении реализация отрицательных давлений возможна, в этом случае возможен и большой гистерезис.

Что касается термодинамических пределов гистерезиса фазового перехода при сжатии, то к его оценке можно подойти из предположения, что само это явление обусловлено уничтожением дефектов на стадии сжатия и их регенерацией на стадии разгрузки. Для оценки зададимся максимальной величиной дефектов — искажений решетки, которые соответствуют переходу кристалла в аморфное состояние, найдем адекватное значение энергии этих дефектов и соответствующее изменение объема твердого тела. Отсюда легко найти давление, которое требуется, чтобы «дожать» дефектное твердое тело до стандартного объема, совершив при этом работу уничтожения дефектов.

Как показано в работе [7], переход кристалла в аморфное состояние происходит при дроблении зерен до 8,5—19,5 Å в случае, например, щелочных галогенидов, что соответствует двум элементарным ячейкам этих кристаллов. Кристаллохимический расчет показывает, что этим размерам соответствуют микроискажения порядка 10^{-2} (см. таблицу). По формуле из [8] запасенная энергия деформированной решетки $U_d = 2,81 E \varepsilon^2$, где E — модуль Юнга, ε — микроискажения. Средние значения E для щелочных галогенидов, по данным [9], также приведены в таблице. Необходимые для расчета U_d значения плотностей кристаллов взяты из [10]. Наконец, для оценки увеличения объема при дезорганизации кристалла использовались данные для объемного эффекта плавления щелочных галогенидов [11]. Давления, необходимые для удаления дефектов, рассчитывались по уравнению $\Delta p = U_d / \Delta V$.

Из таблицы видно, что в случае солей рубидия оценки полувьсоты гистерезиса примерно равны величинам самих фазовых переходов, что дает основания предполагать осуществимость сохранения фазы высокого давления при нагружении сильно дефектного кристалла. Такая ситуация реализована в работе [12], когда исследуемый материал был продавлен через фильеры.

Фиксация фаз высокого давления при динамическом воздействии на щелочные галогениды не описана ни в одной работе, что может быть объяснено повышенными температурами в остаточном режиме. Если резко ускорить закалку или проводить ударно-волновое нагружение щелочных галогенидов в условиях глубокого холода, можно ожидать закаливания фаз высокого давления.

Дробление кристаллических зерен ударными волнами приводит с точки зрения кристаллохимии к статистическому уменьшению координационных чисел (КЧ) вследствие увеличения доли поверхностных атомов. При достижении определенного уровня дробления эффективные КЧ (а значит, длины связей, энергии, объемы, поляризуемости и т. д.) срав-

ниваются с КЧ предыдущей по плотности полиморфной модификацией данного кристаллического вещества. Таким образом, в результате диспергирования кристаллов может образоваться гетерогенная система, своеобразная квазимодификация, которая за счет остаточного тепла способна превратиться в гомогенную структуру с меньшим, чем у исходной модификации, значением плотности и КЧ [13]. Такова термодинамическая (структурная) причина фазовых переходов с разуплотнением, обнаруженных при ударном нагружении некоторых кристаллических веществ [14].

Этим необычным превращениям можно дать и кинетическое объяснение. Если у вещества имеются две модификации (1 и 2), способные к существованию при нормальных условиях, причем первая превращается во вторую при температуре T_{12} с увеличением плотности, то очевидно, что переход $2 \rightarrow 1$ невозможен ни при каком изменении термодинамических условий, так как и p и T в данном случае увеличивают плотность, т. е. способствуют переходу $1 \rightarrow 2$. Такова природа всех необратимых в реальном масштабе времени фазовых переходов.

Если же рассуждать формально, то любой переход обратим, но в одном из направлений может идти очень медленно. Ударно-волновая обработка такого вещества, приводящая к дроблению зерен и к созданию множества дефектов, может резко ускорить процесс превращения.

Известно, что энергия активации самодиффузии E пропорциональна температуре плавления материала T_m , например, для поликристаллов с размером зерен $0,1-10,0$ мкм $E_D = 18kT_m$ [15]. Поскольку, согласно уравнению Гиббса — Томсона, температура плавления поликристаллов уменьшается вместе с размером зерна, можно показать, что изменение скорости диффузии вследствие диспергирования частиц указанного выше размера определяется выражением

$$\eta = \exp(18T_m r_0 / Tr),$$

где T — температура опыта; r, r_0 — размеры зерна и области когерентного рассеяния ударно-обжатого материала. Если взять для оценки $T_m \approx 2000$ К, $T \approx 300$ К, $r_0 \approx 100$ Å, $r \approx 500 \div 1000$ Å, то $\eta = 10^5 \div 10^{10}$, т. е. годы и столетия вследствие взрывной активации сжимаются до минут и секунд. В результате после разгрузки (а может быть, уже в конце ее) фаза 2, активированная УВ, может превратиться в фазу 1, стабильную при нормальных давлении и температуре. Поскольку весь процесс завершается за секунды или за доли секунды, в экспериментах по сохранению он воспринимается за один акт перехода с понижением плотности.

В пользу подтверждения роли дефектов в данном процессе говорит и такой факт: переходы с уменьшением плотности найдены затем и при действии на кристаллы жесткого излучения, давления со сдвигом, дробления в шаровых мельницах [14]. Дополнительным аргументом в подтверждение изложенного механизма служит опыт с образованием монооксида неодима. Это соединение получено в статических условиях [16] при $p = 50$ кбар и 1000°C по реакции



причем по свойствам оно соответствовало соединению трехвалентного неодима, т. е. имело строение $\text{Nd}^{3+}\text{O}^{2-}(\bar{e})$ и являлось металлом с электронной проводимостью. Решетка этого соединения имела тип NaCl с параметром $a = 4,994$ Å. Это вещество синтезировано при ударном сжатии той же смеси [17], однако выход реакции был незначителен и никакие изменения условий динамического эксперимента не позволили его увеличить. Причина неудач носила объективный характер: чтобы «расплатать» Nd_2O_3 , имеющий прочную структуру корунда, нужны интенсивные взрывные воздействия, однако образующееся вещество (NdO) не выдерживает высоких остаточных температур, поскольку диспропорционирует на Nd и Nd_2O_3 уже при $800-900^\circ\text{C}$. Этот случай характерен и

для других метастабильных веществ, таких как CuF , CrO , AuI_3 и т. д.

Поскольку ударная волна активирует порошки, появилась идея провести взрывную предподготовку синтеза NdO , который затем осуществить обычным методом, но при более низкой температуре. Проведено 5-кратное (подряд) взрывное воздействие на смесь $\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ в цилиндрической ампуле с центральным стержнем с помощью заряда ПВВ-4, чтобы обеспечить сильное диспергирование кристаллов, после чего ампула сохранения нагревалась в печи при 600°C в течение 100 ч. В результате получен NdO с 50%-ным выходом, имеющий параметр ячейки $a = 5,096 \text{ \AA}$, т. е. атом неодима здесь должен иметь валентность меньше трех [18].

Можно представить ситуацию, когда концентрация дефектов, «накачаных» УВ, будет столь велика, а энергия активации реакции столь мала, что времени для осуществления реакции потребуется уже не 100 ч, а на несколько порядков меньше. Другими словами, реакция может успеть пройти за время остывания ампулы сохранения или за еще более короткий промежуток времени.

Были синтезированы смешанные халькогениды германия — GeSSe , GeSTe и GeSeTe ударным и термическим методом [19], причем в результате получены разные модификации. Интересно, что плотности «взрывных» модификаций оказались меньше «термических», и при нагревании первые переходили во вторые с экзотермическим эффектом. При ударном сжатии предварительно нагретых реакционных смесей можно и взрывным методом получать «термические» формы. Если проводить синтез в режиме резкого сброса температуры, например в режиме детонационного синтеза, то снова можно получить рыхлые модификации. В этой связи представляется целесообразным обратить внимание на осуществленные ранее синтезы халькогенидов хрома [20] и редкоземельных металлов [21], при которых также получены менее плотные формы, чем известные ранее модификации этих соединений.

Возвращаясь к физическим превращениям твердых тел, отметим, что при создании УВ очень большой концентрации дефектов тело не может сохранить кристаллический порядок после снятия нагрузки и превращается в аморфное состояние, например в стекло. Такое явление наблюдалось в [22].

Если же дезорганизация кристалла происходит не в разгруженном состоянии, а в самой волне разгрузки, особенно в ее начальной стадии, то аморфизация вещества произойдет при достаточно высоком динамическом давлении и тогда возможно образование аморфной фазы высокого давления. Такое положение зафиксировано в случае образования плотного стекла GeO_2 , в котором, по оптическим данным, атомы германия имели 6-координацию [23]. Позднее аналогичные выводы сделаны и в случае ударно-уплотненных стекол SiO_2 [24, 25].

Были проведены расчеты эффективных КЧ для структурных типов ZnS , NaCl , CsCl , CuAu по мере математического дробления кристаллов и оказалось, что во всех случаях различия в КЧ* двух соседних модификаций сохраняются при любом дроблении зерна, вплоть до величин 10—30 \AA , т. е. до аморфного состояния. Другими словами, и в аморфном состоянии возможны фазовые переходы 1-го рода между различными структурными модификациями.

В заключение остановимся на влиянии дефектов на механические свойства при ударно-волновом нагружении твердых тел в поликристаллическом и монокристаллическом состоянии.

Как известно, при взрывном прессовании порошков хрупких тел встречаются случаи, когда никакие изменения условий динамического эксперимента не позволяют получить монокристаллический материал, более того, повышение динамического давления приводит к «перепрессовке», т. е. насыщению образца трещинами и пораами или даже к распаду его на более мелкие частицы. Причина такого явления заключается в том, что

дефекты, образующиеся при ударном нагружении, складываясь с равновесной концентрацией дефектов в теле, достигают критического значения, превышающего прочность тела, в результате чего после разгрузки кристаллические зерна будут раскалываться, стремясь к уменьшению запасенной энергии [26].

Для оценки критического давления, при котором происходит распад монолита на порошок (что эквивалентно невозможности спрессования порошка), необходимо знание двух параметров — доли энергии деформации от общей энергии ударного сжатия и значение давления предела упругости, поскольку для прессования порошка необходимо, чтобы частицы пластически деформировались. Проведенные расчеты показали, что если минимально необходимая для прессования энергия ударного сжатия меньше $2,5 \cdot 10^{-4} E_a$ (где E_a — энергия атомизации кристалла), то порошок можно спрессовать в монолит. Если энергия сжатия при давлении, равном пределу упругости, больше приведенной величины, то чисто ударным методом превратить порошок данного материала в монолит невозможно [27].

Эксперименты по термическому воздействию на дефектную структуру ударно-обжатых сталей показали, что термообработка приводит к заметному увеличению твердости сталей.

Мы рассмотрели влияние дефектов на разные стадии физико-химических превращений при ударном сжатии веществ. Существует еще обширная область приложений материалов, в которых ударно-волновым методом создана уникальная комбинация или концентрация дефектов, приводящая к резкому увеличению активности катализаторов [28, 29], усилению радиационного воздействия на вещество [30—32], изменению молекулярно-физических [20] и диффузионных [33] характеристик. Представляется очевидным, что эти вопросы заслуживают самого пристального внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов. Неорганические материалы, 1986, 22, 8.
2. С. С. Бацанов, Г. Е. Блохина, А. А. Дерибас. ЖСХ, 1965, 6, 227.
3. N. Coleburn. J. Chem. Phys., 1964, 40, 71.
4. P. De Carli. Bull. Amer. Phys. Soc., 1967, 12, 1127.
5. С. С. Бацанов, Л. Р. Бацанова, Г. С. Доронин и др. ЖСХ, 1968, 9, 1024.
6. В. П. Семин, Г. Г. Долгушин, В. К. Коробов и др. Неорганические материалы, 1980, 16, 1646.
7. С. С. Бацанов, В. П. Бокарев. Неорганические материалы, 1980, 16, 1650.
8. V. Hessel, J. Youngblood. J. Amer. Ceram. Soc., 1968, 51, 398.
9. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982.
10. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк., 1976.
11. J. Lielmezs. Thermochim. Acta, 1975, 12, 323.
12. В. Д. Бланк и др. ФТТ, 1984, 23, 1890.
13. С. С. Бацанов. Успехи химии, 1986, 55, 4.
14. С. С. Бацанов. Хим. физика, 1983, 2, 669.
15. И. Ф. Машаров, С. С. Бацанов. Хим. физика, 1984, 3, 443.
16. J. Leger, N. Yasoubi, J. Lorigers. Inorg. Chem., 1980, 19, 2252.
17. С. С. Бацанов, Г. В. Дорогова, Л. П. Копанева. Неорганические материалы, 1980, 16, 549.
18. С. С. Бацанов, Г. В. Дорогова и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, 11, 266.
19. С. С. Бацанов, И. П. Шевцова и др. ЖНХ, 1986, 31, 4.
20. С. С. Бацанов, Е. С. Золотова. Докл. АН СССР, 1968, 180, 93.
21. С. С. Бацанов, Е. Д. Ручкин и др. ЖСХ, 1975, 16, 698.
22. P. De Carli, J. Jamieson. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1675.
23. С. С. Бацанов, Е. В. Лазарева, Л. П. Копанева. ЖНХ, 1978, 23, 1754.
24. T. Mashimo, K. Nishii, T. Soma, A. Sawaoka. Phys. Chem. Miner., 1980, 5, 367.
25. M. Jakubith, G. Lehmann. Phys. Chem. Miner., 1981, 7, 165.
26. С. С. Бацанов. — В кн.: Докл. I Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. Т. 2. М.: ВНИИФТРИ, 1974.
27. С. С. Бацанов. ФГВ, 1985, 21, 5, 134.
28. С. С. Бацанов, Г. К. Боресков и др. Кинетика и катализ, 1967, 8, 1343.

29. J. Golden e. a.— In: Shock Waves in Condensed Matter. New York, 1982, 72.
30. А. И. Лапшин, В. Е. Бородаевский, С. С. Бацанов. ХВЭ, 1970, 4, 154.
31. А. И. Лапшин, В. С. Лысаков, С. С. Бацанов.— В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции. Ч. I. Рига, 1970.
32. А. И. Лапшин, Л. А. Сазонов, С. С. Бацанов. ХВЭ, 1971, 5, 346.
33. С. С. Бацанов, И. А. Овсянникова, Н. А. Шестакова. ФХОМ, 1974, 1, 166.

Поступила в редакцию 27/III 1986

УДК 553.81.001.5

К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В ПРИРОДЕ

В. В. Соболев

(Днепропетровск)

Представления о происхождении алмаза в земных условиях систематизированы в три группы [1]. Суть гипотез, входящих в каждую из этих групп, состоит в следующем: 1) кристаллизация алмаза происходила в магматическом расплаве за счет попадающих органических углеводородов из вмещающих осадочных пород; 2) алмазы кристаллизовались на глубине в ультраосновных породах, которые были подвергнуты дезинтеграции в результате воздействия на них кимберлитовой магмы, при этом алмазы освобождались и увлекались вверх поднимающимся магматическим расплавом; 3) алмазы как минералы магматические кристаллизовались на глубине в щелочно-ультраосновной магме, из которой образуются кимберлитовые породы. Общее в этой группе гипотез то, что источником углерода алмазов служит ювенильный углерод, содержащийся в самой магме.

Находки алмазов в метеоритах послужили основанием выработать ряд предположений об истории их происхождения. Однако интенсивное развитие динамических методов синтеза алмаза стимулировало многих исследователей к поискам новых объяснений связи экспериментальных результатов с данными по исследованию алмазов в метеоритах. На основании этих работ была сформулирована общая точка зрения на происхождение алмазов: в углистых хондритах — за счет соударений в поясе астероидов, а в железных метеоритах — за счет космической катастрофы, раздробившей материнское метеоритное тело [2].

Главная идея гипотез о земном и внеземном происхождении алмазов состоит в необходимости генерации высоких статических или динамических давлений. Здесь нетрудно понять, что эта идея основывается на данных известной диаграммы состояния углерода [3].

В четвертую группу гипотез можно выделить развивающиеся в настоящее время представления о кристаллизации и росте алмаза в области его термодинамической неустойчивости. Обширный экспериментальный материал подтверждает возможность такого роста алмаза в расплаве [4], в жидкой фазе из перенасыщенного твердого раствора [5], в твердой фазе [6, 7], в том числе при атмосферном давлении [8], и в газовой фазе [9]. И все же, несмотря на такое обилие гипотез, теорий и экспериментальных результатов, до сих пор нельзя с уверенностью сказать, где и по какому механизму происходило зарождение кристаллов основной массы алмаза, связаны ли генетически между собой алмазы в метеоритах и в Земле, и, наконец, в какой термодинамической обстановке шел предпочтительный рост кристаллов алмаза.

В работе [10] приведены результаты исследований последних лет, свидетельствующие о широкой распространенности мелких алмазов на Земле. Автор предположил, что источником этих алмазов могут быть метеориты, но простой расчет показывает, что даже при ежегодном поступлении метеоритного материала массой $5 \cdot 10^3$ т [11] в течение двух последних миллиардов лет они не смогли бы построить земную кору толще 10 см.