

УДК 536.424.1

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО КВАРЦА, ДИСПЕРГИРОВАННОГО В СЕРЕБРЯНОЙ МАТРИЦЕ

© 2023 г. А. Н. Жуков*, В. В. Якушев, А. И. Рогачева

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия***E-mail: azhukov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Образцы с пористостью 2–3 и 13%, состоящие из мелкозернистого кварца, диспергированного в серебряной матрице, были подвергнуты ударному сжатию до 28, 33 и 37 ГПа в плоских ампулах сохранения. В образцах с пористостью 2–3% после очистки от серебра наряду с аморфизованным кварцем рентгенографически обнаруживалась кристаллическая фаза высокого давления диоксида кремния, отличная от стишовита и предположительно имеющая моноклинную решетку.

DOI: 10.31857/S0040364423060182

ВВЕДЕНИЕ

Ударная адиабата кварца хорошо изучена [1, 2] и свидетельствует о переходе кварца в диапазоне давлений 15–35 ГПа в существенно более плотную фазу, плотность которой близка плотности стишовита – фазы SiO_2 с октаэдрическим полиэдром кремния (структура рутила), впервые полученной при статическом давлении Стишовым более 60 лет назад [3]. Вместе с тем сохраненные после ударно-волнового воздействия примерно в том же интервале давлений образцы содержат в основном кварц и аморфную фазу, количество которой растет с давлением [4]. Очень незначительное содержание стишовита обнаруживается лишь после очистки от аморфизованного и остаточного кварца [5–7]. Плотность получаемой в эксперименте аморфной фазы существенно ниже плотности стишовита и даже кварца, хотя и может превышать плотность плавленого кварца [8]. Долгое время основным объяснением этого несоответствия служило предположение об аморфизации стишовита в волне разгрузки либо непосредственно после нее из-за высоких остаточных температур [9, 10]. Такое предположение плохо согласуется с относительно высокой термической стойкостью стишовита при нормальном давлении: так, для заметной аморфизации природного стишовита при 500–600°C требуется время порядка минут [11], для синтетического стишовита температура аморфизации составляет 560°C [12]. Кроме того, диффузионный механизм и кинетика твердофазного превращения кварца в стишовит [4] вызывают серьезные сомнения в осуществимости данного превращения за очень короткое время

ударного сжатия [13]. Другим возможным объяснением крайне низкого количества стишовита в сохраненных образцах является ударно-волновая аморфизация кварца с образованием плотной аморфной фазы с шестерной координацией кремния, не сохраняющейся при нормальном давлении [13]. Следовые же отложения стишовита в этом случае образуются в горячих точках, кристаллизуясь из жидкой фазы. Экспериментально такой механизм образования стишовита наглядно подтвержден при исследовании образцов песчаника, сохраненных после ударного сжатия до 7.5 и 12.5 ГПа [14], и не противоречит имеющимся наблюдениям стишовита как в экспериментальных образцах, так и образовавшегося при падении метеоритов [15]. Однако гипотеза ударно-волновой аморфизации кварца также оказалась не совсем верной. Недавнее рентгенодифракционное исследование превращения кварца под действием ударной волны, проведенное *in situ* непосредственно в момент ударного сжатия, показало образование плотной кристаллической фазы с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода и разупорядоченным занятием половины октаэдрических пустот упаковки атомами кремния (структура модифицированного никелина, $d\text{-NiAs}$ или Fe_2N) [16]. Непосредственно после разгрузки наблюдалась аморфизация этой фазы, однако авторы не исключают частичное ее сохранение. Ранее следовые количества фазы SiO_2 со структурой Fe_2N были обнаружены электронографически в образцах, сохраненных после ударного сжатия прессованных смесей кварцевого и медного порошков [7]. В работе [17] эта фаза получена в смеси со стишовитом при закалке сжатого в алмазных наковальнях

и нагретого лазерным излучением кварца. Рентгенограммы снимались после извлечения вещества при атмосферном давлении и комнатной температуре. Таким образом, фаза SiO_2 со структурой Fe_2N может существовать в метастабильном состоянии при обычных условиях.

Пределы термической стабильности этой фазы неизвестны, однако вряд ли превышают пределы термической стабильности стишовита. Ударное сжатие в силу своей природы приводит к разогреву как в фазе сжатия, так и остаточному разогреву, сохраняющемуся после разгрузки. При давлениях, необходимых для перехода кварца в фазу высокого давления, разогрев может быть весьма существенным. Для снижения разогрева обычно применяют прессованные образцы из смеси кварца с медным порошком [6, 7]. Медь ударной волной разогревается слабее, чем кварц и за счет своей высокой теплопроводности и теплоемкости снижает разогрев. Очевидно, что для реализации этой схемы необходимо, чтобы частицы кварца были достаточно мелкими, иначе интенсивность теплообмена между кварцем и медью за весьма малые времена ударного сжатия (порядка 1 мкс) будет незначительна и охлаждение произойдет уже после отжига фазы высокого давления. Кроме того, прессованные медные порошки обладают заметной пористостью, что существенно увеличивает разогрев, а весьма трудноудаляемый слой оксида на частицах меди ухудшает передачу тепла от диоксида кремния к меди.

Вопрос о практически не устранимом оксидном слое на медных частицах решается заменой меди на серебро, у которого такой слой отсутствует. К тому же серебро обладает наивысшей из всех металлов теплопроводностью, весьма пластично и, по-видимому, является наилучшим выбором. Оптимальное содержание кварца в кварц-серебряных образцах, как представляется, составляет 20 об. %, что соответствует примерно 6 вес. % кварца. Такой состав позволяет свести контакты между частицами кварца к минимуму, обеспечивая при этом приемлемое количество исследуемого вещества.

Для определения размеров частиц кварца и пористости образцов, при которых возможно успешное сохранение фазы высокого давления кремнезема в ударно-волновых экспериментах, проведена расчетная оценка температур, достигаемых в кварц-серебряных образцах при ударном воздействии, с учетом размера частиц и пористости. Кварц-серебряные образцы с необходимыми характеристиками приготовлены с помощью специально разработанной авторской методики. Полученные образцы подвергнуты ударно-волновому нагружению в плоских ампулах сохранения и исследованы методом порошковой дифрактометрии.

Целью работы являются получение и сохранение высокоплотной фазы диоксида кремния в

ударно-волновом эксперименте. Для достижения поставленной цели необходимо учесть и проанализировать перечисленные факторы.

РАСЧЕТ

Оценка температур при ступенчатом сжатии и разгрузке смесового образца в ампуле сохранения производилась для двух предельных случаев. Первый — случай бесконечно быстрого теплообмена между компонентами смесового образца и, соответственно, одинаковой температуры компонентов (случай мелкого кварца). Второй — полное отсутствие теплопроводности, при котором каждый компонент имеет свою температуру (случай крупного кварца). В обоих случаях вычисления проводились как для беспористых образцов, так и имеющих пористость 6%, равномерно распределенную по образцу. Для расчета построены уравнения состояния (УРС) компонентов в форме Ми–Грюнайзена с изотермой, соответствующей температуре 25°C, в качестве опорной кривой и постоянным коэффициентом Грюнайзена. Рассчитанные значения изменений температур при ударном сжатии до 22, 28, 33 ГПа для кварц-серебряных образцов, содержащих 6 вес. % кварца и обладающих нулевой и 6%-ной пористостью, приведены в таблице.

На рис. 1 представлены зависимости остаточной температуры кварца от амплитуды нагружения. Для беспористых образцов, температура в которых успевает выровняться за время ударного сжатия (мелкий кварц, кривая 4), остаточный разогрев заметно ниже предела термической устойчивости стишовита, т.е. для подобных образцов возможно сохранение фазы высокого давления. В случае даже сравнительно небольшой пористости (6%) при высокой скорости теплообмена (мелкий кварц, кривая 2), как и в случае беспористых образцов, содержащих крупный кварц (кривая 3), шансы на со-

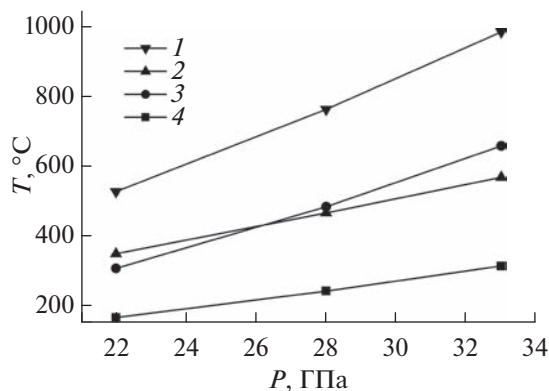


Рис. 1. Зависимости остаточной температуры кварца от давления для кварц-серебряных образцов: 1, 2 — пористость 6%; 3, 4 — 0%; 2, 4 — теплообмен между кварцем и серебром проходит полностью (мелкий кварц); 1, 3 — теплообмен отсутствует (крупный кварц).

Изменения температуры компонентов кварц-серебряных образцов при сжатии, разгрузке и остаточном разогреве

Давление, ГПа	Режимы	Пористость 0%			Пористость 6%		
		теплообмен отсутствует		теплообмен быстрый	теплообмен отсутствует		теплообмен быстрый
		$\Delta T(\text{Ag}), \text{K}$	$\Delta T(\text{SiO}_2), \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta T(\text{Ag}), \text{K}$	$\Delta T(\text{SiO}_2), \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$
22	Сжатие	161	298	184	399	527	421
	Разгрузка	42	11	37	105	19	91
	Разогрев	119	288	147	294	508	330
28	Сжатие	250	485	289	557	776	594
	Разгрузка	75	20	66	170	32	147
	Разогрев	175	465	223	386	744	447
33	Сжатие	337	668	392	700	1012	752
	Разгрузка	111	30	97	235	45	203
	Разогрев	226	639	295	465	966	549

хранение фазы высокого давления сильно снижаются. В случае одновременного наличия пористости 6% и отсутствия теплообмена (кривая 1) остаточная температура становится слишком высокой, чтобы ожидать сохранения фазы высокого давления.

Для оценки допустимого размера частиц кварца, обеспечивающего достаточную скорость их остывания, рассмотрено классическое уравнение теплопроводности для сферической частицы кварца, помещенной в центре серебряного шара, радиус которого в десять раз больше радиуса частицы кварца. В начальный момент времени частица кварца имеет температуру $T_{\max}$ выше температуры серебра $T_{\min}$. С течением времени кварц остывает практически до начальной температуры серебра. В рассмотрении важны только относительные температуры T_{rel} . В данном случае относительная температура нормирована на 100 и, соответственно, $T_{\text{rel}} = 100(T - T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min})$. Независимо от конкретных $T_{\min}$ и $T_{\max}$ относительная начальная температура кварца равна 100, а серебра — нулю. Уравнение теплопроводности с граничными условиями для такой задачи, как и метод его решения, рассмотрены в работе [18]. На рис. 2 приведены распределения относительных температур по прошествии различных периодов времени для частиц кварца диаметром 5 и 20 мкм соответственно. Видно, что частица кварца размером 5 мкм успевает остыть до температуры серебра за время ударного сжатия (порядка 1 мкс), а частица кварца диаметром 20 мкм не успевает.

Проведенный анализ позволяет заключить, что для сохранения фазы высокого давления хорошо подходят беспористые кварц-серебряные образцы с размером частиц кварца порядка 5 мкм. Однако приготовление совершенно беспористых образ-

цов является трудновыполнимой задачей, но в любом случае следует стремиться к минимальной пористости, не превышающей 6%.

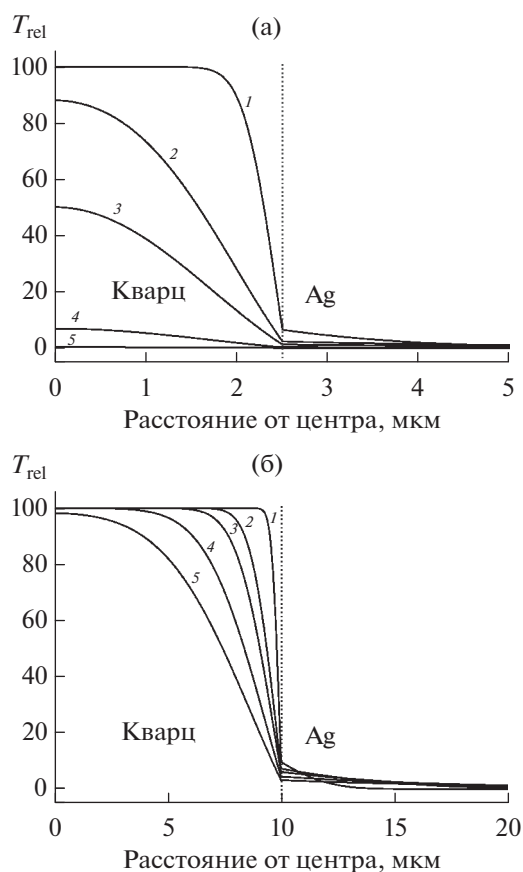


Рис. 2. Распределения температур для частицы кварца диаметром 5 мкм (а) и 20 мкм (б) по прошествии: 1 — 0.01 мкс, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.5, 5 — 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения порошка кварца необходимой зернистости бесцветный и практически прозрачный кристалл натурального кварца был раздроблен в стальной ступке и растерт в планетарной шаровой мельнице со стальной оснасткой.

Полученный серый порошок был очищен от примесей железа кипячением сначала в концентрированной соляной кислоте, а затем в царской водке. После многократной промывки в дистиллированной воде с использованием центрифуги порошок кварца был разделен на фракции седиментационным методом. Для дальнейших исследований выбрана фракция с расчетным размером частиц 1–3 мкм (расчет по времени седиментации кварца в воде). По данным оптической микроскопии средний размер частиц составил ~3 мкм. Уменьшение размера частиц относительно приведенного в расчетах значения 5 мкм ускоряет выравнивание температур в образце, что не должно препятствовать сохранению фазы высокого давления диоксида кремния, хотя вряд ли заметно способствует этому, так как выравнивание температур происходит достаточно быстро и для частиц кварца размером 5 мкм. Вместе с тем предварительные эксперименты показали, что использование еще более мелких порошков кварца субмикронных размеров нежелательно, так как приводит к увеличению пористости образцов.

Приготовление кварц-серебряных образцов с равномерно диспергированными частицами кварца и пористостью на уровне нескольких процентов оказалось нетривиальной задачей и потребовало разработки соответствующей методики. По данной методике частицы кварца покрывались тремя тонкими слоями серебра с использованием реакции глюкозы с аммиачным раствором сульфата серебра, осаждение остального серебра проводилось при помощи раствора сернистой гидроксил-аммония. Серебряно-кварцевый порошок тщательно промывался дистиллированной водой и высушивался сначала на воздухе, а затем в вакууме при 90°C. Прессование порошка проводилось в прессформе из стали Р6М5. Схема прессования включала предварительное прессование, нагрев прессформы с образцом в печи, основное прессование в горячей прессформе, охлаждение, выпрессовку и заключительное прессование. Предварительное и заключительное прессование проводилось при давлении 8 т/см², основное горячее прессование — при 4 т/см². Время нагрева прессформы в печи, разогретой до 400°C, составляло 3 ч. Данная методика позволила получить образцы в виде дисков диаметром 20 мм, толщиной 1.4 мм с пористостью 2–3% и содержанием кварца 6.1 вес. %. Образец с пористостью 13% был приготовлен по методике, единственным отличием которой было исключение нагрева прессформы в печи.

Изготовленные таким образом образцы помещались в медную ампулу сохранения и подвергались ударному сжатию с использованием плоской схемы нагружения. Ударные волны генерировались ударниками из алюминия толщиной 7.0 или 10.0 мм, разогнанными продуктами детонации тротила, аммонита 6ЖВ или А9 до скорости порядка нескольких км/с. В зависимости от комбинации ударника и взрывчатого вещества максимальные значения давления в ампуле составляли 28, 33 или 37 ГПа. Схема эксперимента приведена на рис. 3.

После проведения ударно-волнового эксперимента ампулы вскрывались на токарном станке, образцы извлекались из ампул. Серебро растворялось в разбавленной азотной кислоте, оставшееся вещество промывалось дистиллированной водой и высушивалось. Далее образцы исследовались рентгенографически.

Исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK α . Для съемки использовалась специальная бесфокусная кювета, на рентгенограмме которой отсутствует гало, характерное для стандартных кювет из оптического плавленого кварца. Зависимость интенсивности излучения от угла 2θ регистрировалась в диапазоне углов 5°–90° пошаговым методом через каждые 0.05°. Время счета импульсов на каждом шаге составляло 20 с.

На рис. 4 приведены рентгенограммы исходного кварца (с размером зерна порядка 3 мкм), образцов после ударного воздействия, а также для сравнения рентгенограмма аморфного кремнезема (кварцевое стекло).

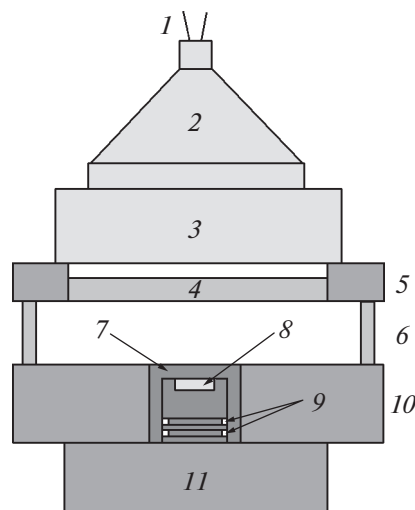


Рис. 3. Схема экспериментальной сборки: 1 — детонатор, 2 — генератор плоской ударной волны, 3 — таблетка взрывчатого вещества, 4 — ударник, 5 — стальное кольцо, 6 — база разгона ударника, 7 — медная ампула сохранения, 8 — образец, 9 — кольцевые зазоры, 10 — стальное охрannое кольцо, 11 — стальная подставка.

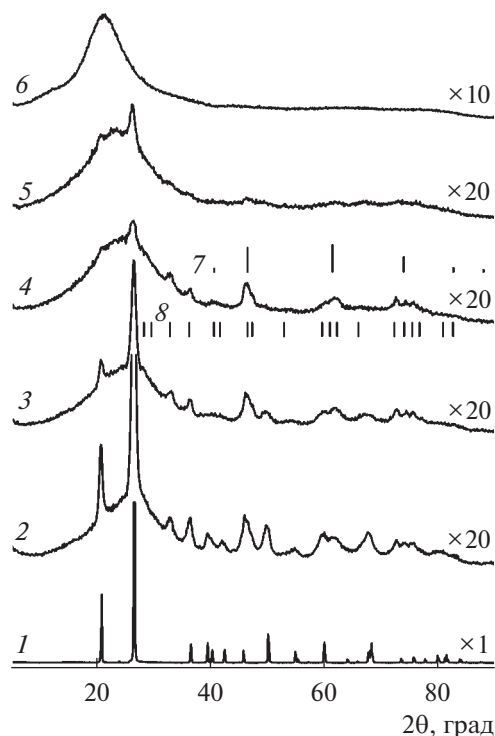


Рис. 4. Рентгенограммы образцов: 1 — исходный кварц (3 мкм); 2 — 28 ГПа, пористость 2%; 3 — 33 ГПа, 3%; 4 — 37 ГПа, 3%; 5 — 33 ГПа, 13%; 6 — кварцевое стекло; 7 — штрих-рентгенограмма SiO_2 со структурой $d\text{-NiAs}$ [17]; 8 — штрих-рентгенограмма моноклинной фазы SiO_2 [19].

Рентгенограмма исходного кварца полностью соответствует данным ICDD (карточка 46-1045) и не содержит посторонних пиков. Пики кварца имеют незначительное уширение, связанное с растиранием в шаровой мельнице. Рентгенограмма остатка, выделенного из образца с пористостью 2% после ударного сжатия при 28 ГПа, показывает, что при данном давлении существенная часть кварца в образце сохранилась, однако наблюдаются появление новых пиков, не относящихся к кварцу, и заметная аморфизация кварца. Пики кварца сильно уширены, дополнительные пики, по всей видимости, относятся к фазе высокого давления диоксида кремния, однако положения и относительные интенсивности этих пиков не соответствуют положению и интенсивностям линий стишовита. При повышении давления до 33 ГПа (для образца пористостью 3%) содержание кристаллического кварца заметно снижается и растет образование аморфной фазы. Интенсивность пиков фазы высокого давления кремнезема существенно не меняется. При 37 ГПа кристаллический кварц практически целиком превращается в аморфную фазу и фазу высокого давления. Увеличение давления не приводит к увеличению интенсивности линий фазы высокого давления.

Вместе с тем увеличение пористости образца до 13% (давление — 33 ГПа) приводит к практически полной аморфизации кварца без сколько-нибудь заметного образования фазы высокого давления. При этом положение и форма гало ближе к таковым для кварцевого стекла. Гало аморфного кремнезема, полученного ударным сжатием более плотных кварц-серебряных образцов, несколько шире и его максимум сдвинут в сторону больших углов. Положение наиболее интенсивных пиков фазы высокого давления диоксида кремния соответствует фазе с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода и разупорядоченным занятием половины октаэдрических пустот упаковки атомами кремния типа той, что наблюдалась в работах [7, 16, 17]. На рис. 4 приведены штрих-рентгенограммы оксида кремния с учетом интенсивностей. Положение и интенсивности линий штрих-рентгенограммы построены по данным работы [17]. Видно, что на рентгенограммах фазы высокого давления присутствует заметно большее количество пиков. Все они удовлетворительно соответствуют моноклинной фазе, которая была сохранена в работе [19] после сжатия кварца в алмазных наковальнях при комнатной температуре в виде примеси к аморфизованному кварцу. Положение основных пиков моноклинной фазы показано на рис. 4 штрихами равной высоты. Структура моноклинной фазы экспериментально не уточнялась, но была предсказана как один из возможных вариантов упорядочения атомов кремния в гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода с энергией, лишь незначительно превышающей энергию фазы высокого давления диоксида кремния со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$ [20]. Структура стишовита, являющаяся термодинамически стабильной в исследуемом диапазоне P, T -условий, также может быть представлена как вариант упорядочения атомов кремния в искаженной гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода, однако, по всей видимости, соответствующее упорядочение атомов кремния требует больше времени или более высоких температур и не может произойти за короткое время ударного сжатия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при ударном сжатии в плоских ампулах сохранения кварц-серебряных образцов пористостью 2–3% с размером частиц кварца порядка 3 мкм удается частично сохранить кристаллическую фазу высокого давления диоксида кремния. Сохраненная фаза не является стишовитом, по всей видимости, отличаясь от него иным упорядочением атомов кремния в половине октаэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода. Для фиксации фазы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии достаточно провести очистку образца только от се-

ребра, но не от аморфизованного и остаточного кварца. При повышении пористости образцов до 13% фаза высокого давления практически не сохраняется. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с проведенными в работе теоретическими оценками возможности сохранения фазы высокого давления диоксида кремния и открывают путь к ее практическому получению и исследованию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с Объединенным институтом высоких температур РАН № 075-15-2020-785).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wackerle J. Shock-wave Compression of Quartz // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 3. P. 922.
2. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Попов Л.В. Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1971. № 1. С. 13.
3. Стишов С.М., Попова С.В. Новая модификация кремнезема // Геохимия. 1961. № 10. С. 837.
4. Langenhorst F., Deutsch A. Shock Experiments on Preheated α - and β -Quartz: II. X-Ray and TEM Investigations // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 128. № 3–4. P. 683.
5. De Carly P.S., Milton D.J. Stishovite: Synthesis by Shock Wave // Science. 1965. V. 147. № 3654. P. 144.
6. Kleeman J.D., Ahrens T.J. Shock-induced Transition of Quartz to Stishovite // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 26. P. 5954.
7. Sekine T., Akaish M., Setaka N. Fe₂N-type SiO₂ from Shocked Quartz // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 379.
8. Langenhorst F., Deutsch A. Shock Experiments on Preheated α - and β -Quartz: I. Optical and Density Data // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 125. P. 407.
9. Akins J.A., Ahrens T.J. Dynamic Compression of SiO₂: A New Interpretation // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29.
10. Luo S.-N., Ahrens T.J., Asimow P.D. Polymorphism, Superheating, and Amorphization of Silica upon Shock Wave Loading and Release // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № B9. P. 2421.
11. Skinner B.J., Fahey J.J. Observation on the Inversion of Stishovite to Silica Glass // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. № 19. P. 5595.
12. Brazhkin V.V., McNeil L.E., Grimditch M., Bendeliani N.A., Dyuzheva T.I., Lityagina L.M. Elastic Constants of Stishovite up to its Amorphization Temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. № 12. P. 1869.
13. Kuznetsov N.M. Kinetics of Shock-induced Phase Transition of Quartz. In: High-pressure Shock Compression of Solids VII. High-pressure Shock Compression of Condensed Matter. N.Y., NY: Springer, 2004. P. 275.
14. Mansfeld U., Langenhorst F., Ebert M., Kowitz A., Schmitt R.T. Microscopic Evidence of Stishovite Generated in Low-pressure Shock Experiments on Porous Sandstone: Constraints on its Genesis // Meteorit. Planet. Sci. 2017. V. 52. № 7. P. 1449.
15. Stöffler D., Langenhorst F. Shock Metamorphism of Quartz in Nature and Experiment: I. Basic Observation and Theory // Meteoritics. 1994. V. 29. № 2. P. 155.
16. Tracy S.J., Turneaure S.J., Duffy T.S. Structural Response of α -Quartz under Plate-impact Shock Compression // Sci. Adv. 2020. V. 6. № 35. P. eabb3913.
17. Liu L.-G., Bassett W.A., Sharpy J. New High-pressure Modifications of GeO₂ and SiO₂ // J. Geophys. Res. 1978. V. 83. № B5. P. 2301.
18. Жуков А.Н., Закиев С.Е., Якушев В.В. Оценка влияния размера частиц на скорость выравнивания температуры в системах, используемых для ударно-волнового получения алмаза, кубического нитрида бора и γ -фазы нитрида кремния на основе простой модели // ТВТ. 2016. Т. 54. № 1. С. 51.
19. Haines J., Léger J.M., Gorelli F., Hanfland M. Crystal-line Post-quartz Phase in Silica at High Pressure // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 15. P. 155503.
20. Teter D.M., Hemley R.J., Kresse G., Hafner J. High Pressure Polymorphism in Silica // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 10. P. 2145.