

УДК 539.4

НАНОТРЕЩИНЫ ПРИ РАЗРУШЕНИИ КВАРЦА

© 2020 г. В. И. Веттегрень^{1,2,*}, А. В. Пономарев¹, Р. И. Мамалимов^{1,2}, И. П. Щербаков²

¹Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 13.05.2020 г.

Принята к публикации 14.06.2020 г.

Получен спектр и исследованы временные зависимости сигналов фрактолюминесценции при разрушении поверхности кварца. Анализ полученных данных показал, что при разрушении появляются кластеры из 4 трещин, размер которых составляет несколько нанометров. Образование трещин связывается с разрушением барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения. Распределение трещин по размерам (площадям поверхности их берегов) подчиняется закону Гуттенберга–Рихтера.

Ключевые слова: фрактолюминесценция, нанотрещины, нанокристаллы, кварц.

DOI: 10.31857/S0002333720060125

ВВЕДЕНИЕ

Трещины в металлах, полимерах и кристаллах к настоящему времени изучены методами рассеяния рентгеновских лучей, электронной микроскопии и др. Установлено, что в этих телах они имеют размеры от ≈ 0.1 до нескольких мкм [Журков и др., 1981; Черемской и др., 1990; Петров и др., 1993; Бетехтин, Кадомцев, 2005; Gottstein, 2004].

В горных породах трещины исследовали методом акустической эмиссии [Журков и др., 1981; Lockner et al., 1992; Соболев, Пономарев, 2003]. Этот метод позволяет получить информацию о трещинах, размеры которых сравнимы с длиной акустических волн, то есть лежат в интервале от долей мм до см. Вопрос о том, существуют ли в горных породах трещины с размерами порядка нескольких мкм и меньше, оставался открытым.

Несколько лет назад для изучения трещин в горных породах начали использовать метод фрактолюминесценции. Этот метод основан на анализе скорости роста сигналов люминесценции, образующихся при разрушении кристаллов. Первые исследования [Веттегрень и др., 2017а; 2017б; 2018; 2019а; 2019б] показали, что использование метода позволяет обнаружить трещины, размеры которых составляют несколько мкм. Как ниже будет показано, этот метод позволяет обнаружить трещины, размеры которых значительно меньше и составляют несколько нм.

Осталось неясным, существуют ли в минералах горных пород еще более мелкие трещины? Для ответа на этот вопрос мы обратились к анали-

зу моделей образования трещин. Наиболее детально в настоящее время разработаны модели образования в кристаллах металлов, согласно которым трещины возникают при прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения [Cottrell, 1964; Орлов, 1983; Владимиров, 1984; Gottstein, 2004]. В работах [Веттегрень и др., 2019а; 2019б] были проанализированы сигналы фрактолюминесценции, возникающей при трении песчаника, базальта и тоналита. Оказалось, что механизм образования трещин в кристаллах плагиоклазов, входящих в состав этих пород, может быть связан с разрушением барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения. Если это так, то более “мелких” трещин не существует, так как дефекты, размеры которых меньше, это дислокации.

Цель данной работы – используя метод фрактолюминесценции исследовать механизм образования и размеры “первичных” трещин при разрушении поверхностного слоя кристалла кварца, одного из основных породообразующих минералов.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования фрактолюминесценции, возникающей при ударе по поверхности кристалла кварца, были изготовлены образцы в виде параллелепипедов с размерами $2 \times 2 \times 4$ см. Испытания проводили на лабораторной установке, показанной на рис. 1. Фрактолюминесценцию

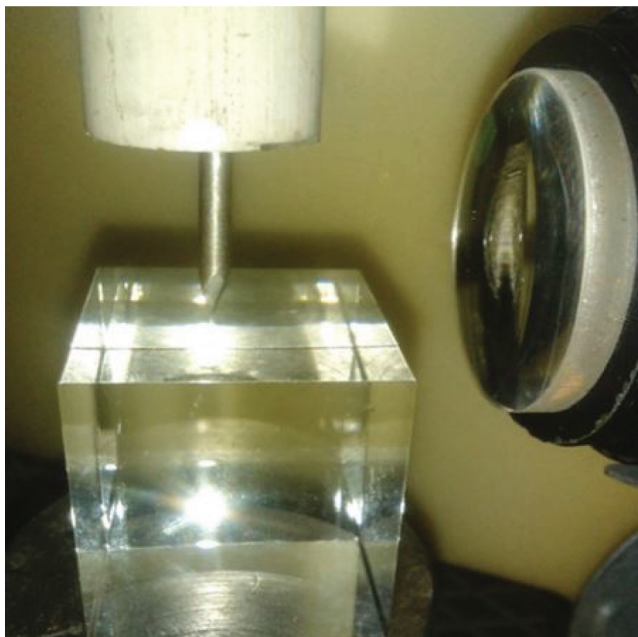


Рис. 1. Фотография образца с бойком для удара по его поверхности. Справа – кварцевая линза, фокусирующая излучение фактолюминесценции на катод ФЭУ 136.

возбуждали ударом груза массой 50 г, падающего с высоты 5 см на стальной боек, установленный на поверхности образца перпендикулярно оси c кристалла кварца. Удар вызывал внедрение бойка в поверхностный слой кристалла кварца.

Интенсивность сигналов фактолюминесценции при ударе слишком мала, чтобы получить ее спектр. Для получения спектра была построена установка, в которой осуществлялось “микрорезание” поверхности кварца. Она показана на рис. 2. Образцы представляли собой цилиндры из кварца диаметром 15, высотой 5 мм, которые приклеены к стальному “грибку”. Цилиндр прижимали к стальной пластине с приклеенными к ее поверхности микрокристаллами алмаза. Пластина посажена на ось электромотора. При вращении электромотора микрокристаллы алмаза разрушали поверхность кварца, что приводило к фактолюминесценции, интенсивность которой уже была достаточной для получения спектра. Он был зарегистрирован оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OE.

Для исследования временной зависимости интенсивности сигналов фактолюминесценции излучение, возникающее при ударе и “микрорезании”, кварцевой линзой фокусировалось на поверхность фотоэлектронного умножителя ФЭУ-136. Электрическое напряжение на его выходе подавалось на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК – 3106 фирмы “АКТАКОМ”. На-

пряжение на выходе АСК через каждые 2 нс записывалось в память компьютера.

При разрушении поверхностного слоя кварца образуется порошок. Чтобы исследовать строение порошка анализировали его рамановский спектр. Спектр возбуждали аргоновым лазером Ar^{2+} 16508 (Spectra Physics), длина волны которого 488 нм и записывали на спектрометре Ramalog 5.

ПРИРОДА ФАКТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАРЦА

Спектр фактолюминесценции показан на рис. 3. В нем наблюдается полоса с максимумом ≈ 2.14 эВ. Согласно работам [Kawaguchi, 1988; Stevens Karleff, Phillips, 1995] она соответствует электронно-возбужденным ионам $\equiv Si-O^-$.

Каков же механизм возбуждения ионов? Под влиянием механических напряжений дислокации начинают двигаться по плоскостям скольжения. В местах пересечения плоскостей существуют барьеры, препятствующие их движению. При достаточно больших напряжениях дислокации прорывают эти барьеры. При этом ионы $\equiv Si-O^-$ возбуждаются [Shuldiner, Zakrevskii, 1996], что и вызывает фактолюминесценцию. Вслед за первыми дислокациями остальные проходят место разрыва, что приводит к росту интенсивности сигналов фактолюминесценции. Одновременно растет площадь берегов трещины [Cottrell, 1964]. Интенсивность сигнала фактолюминесценции пропорциональна площади берегов трещины. Исследуя временные зависимости интенсивности фактолюминесценции, мы получаем возможность исследовать динамику роста берегов трещин.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН В КВАРЦЕ

Временные зависимости интенсивности сигналов фактолюминесценции при “микрорезании” и ударе состояли из множества сигналов, интенсивность которых изменялась на порядок. Длительность сигналов составляла 46–48 нс, интервал времени между ними варьировал от ≈ 0.1 до нескольких мкс. Каждый сигнал содержал 4 максимума (рис. 4).

Как же возникают такие сигналы? При комнатной температуре кварц имеет тригональную сингонию и, следовательно, 4 плоскости скольжения дислокаций. Тогда, согласно модели Коттрелла [Cottrell, 1964; Орлов, 1983; Владимиров, 1984], при их пересечении должны образовываться 4 барьера, прорыв которых ведет к возникновению кластеров из 4 трещин. Появление каждой трещины должно приводить к образованию максимума в сигналах фактолюминесценции [Елья-

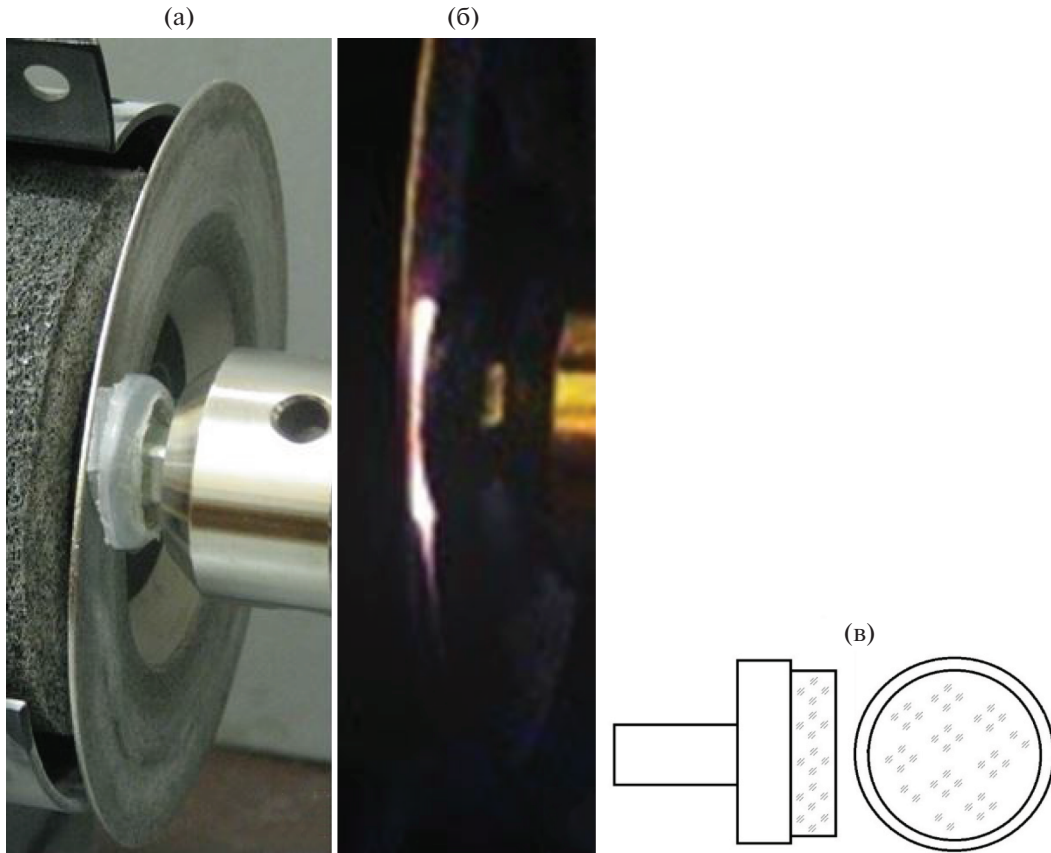


Рис. 2. Фотография установки для “микрорезания”: (а) — до включения мотора; (б) — после включения мотора (видна люминесценция в зоне контакта кварца и вращающегося диска с приклеенными к его поверхности микрокристаллами алмаза); (в) — схематическое изображение цилиндра из кварца, приклеенного к стальному “грибку”.

шевич, 2001; Turgo et al., 2010], а образование кластера — появлению 4 максимумов в них, что и наблюдается в действительности.

Временной интервал между максимумами в сигналах фрактолюминесценции варьировал от

10 до 15 нс. Вероятно, он соответствует времени, в течение которого после образования одной из трещин происходит перераспределение механических напряжений в ее окрестности, что вызывает появление следующей трещины.

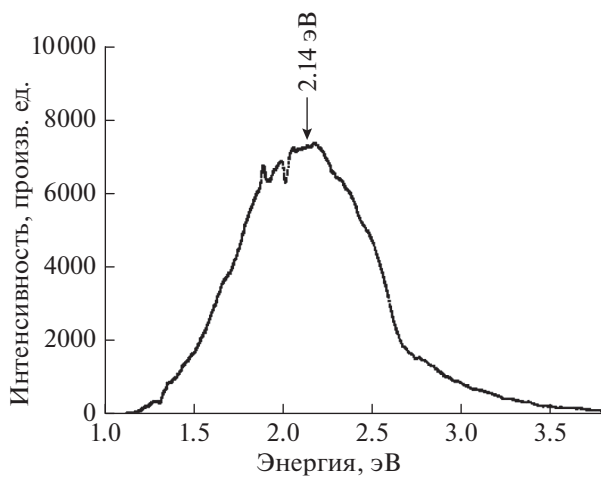


Рис. 3. Спектр фрактолюминесценции кварца при “микрорезании”.

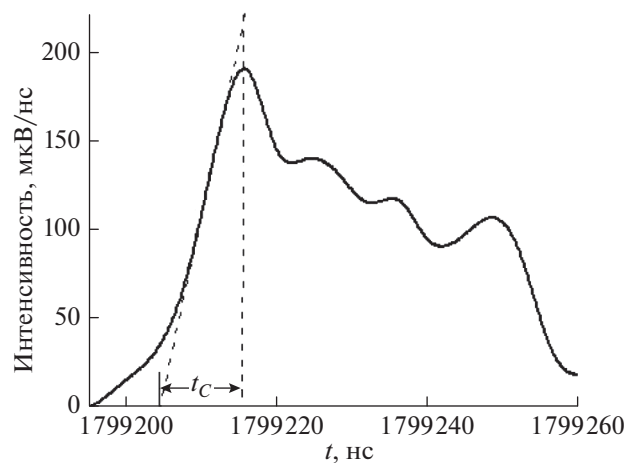


Рис. 4. Сигнал фрактолюминесценции при ударе по бойку на поверхности кристалл кварца.



Рис. 5. Распределение скоростей роста первого максимума в сигналах фрактолюминесценции при ударе по поверхности кварца.

СКОРОСТЬ РОСТА И РАЗМЕРЫ ТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УДАРЕ ПО ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА КВАРЦА

Скорость роста площади берегов трещин dS/dt задана скоростью пересечения барьеров дислокациями после их разрушения [Орлов, 1983; Владимиров, 1984]. Найдем скорость роста первого, самого интенсивного максимума, в сигналах фрактолюминесценции — dI/dt , как тангенс угла наклона касательной к временной зависимости этого максимума (пунктирная линия на рис. 4). При выходе дислокации на поверхность длина берегов трещины растет на величину, равную диаметру ядра. Ядра дислокаций содержат ионы $\equiv Si-O^-$. Длина $Si-O$ связи — 0.165 нм [Чибинов, 2011]. Скорость изменения интенсивности сигнала люминесценции dI/dt связана со скоростью роста площади берегов трещины dS/dt следующим образом — $dI/dt = Q(dS/dt)$, где Q — коэффициент пропорциональности, равный увеличению площади при выходе дислокации, то есть — 0.165 нм²/мкВ.

Используя это равенство по величине dI/dt нашли распределение скоростей роста площади берегов трещин dS/dt (рис. 5). Видно, что величина dS/dt варьирует на порядок — от ≈ 0.2 до ≈ 3 м²/с. Среднее значение скорости — 1 м²/с.

Близкие по порядку величины значения были получены в экспериментах, где скорость роста трещин определялась непосредственно на основании данных по локации акустических сигналов и времени их регистрации [Thompson et al., 2006; Lei et al., 2000]. Авторы нашли, что скорость роста локализованного разрушения в образцах гранита составляет от см/с до первых м/с в зависимости от типа разрушения.

Отметим, что ранее в наших работах ошибочно предполагалось, что скорость роста трещин равна 1/3 от скорости звука [Веттерген, 2017а; 2017б; 2018; 2019а; 2019б]. Проведенный в последнее время анализ показал, что она много меньше. Действительно, анализ сигналов люминесценции показывает, что трещины образуются при прорыве дислокациями барьеров, препятствующих их движению по плоскостям скольжения. Скорость движения дислокаций при комнатной температуре пропорциональна скорости неупругой деформации образца под влиянием механических напряжений [Орлов, 1983]. При микрорезании она задана скоростью вращения стальной пластины, а при ударе по бойку — скоростью его внедрения в образец.

Оценим теперь время роста трещин. Отрезок t_c на оси времени на рис. 4 равен времени роста интенсивности первого максимума. Определив его величину, оценили площадь берегов трещин как $S_c = dL/dt t_c$. Оказалось, что наименьшая величина $S \approx 2$ нм², наибольшая — ≈ 30 нм², а средняя ≈ 10 нм².

Вернемся вновь к рассмотрению рис. 4. Из него следует, что интенсивность второго, третьего и четвертого максимумов в $\approx 1.4-2$ раза меньше первого. Это показывает, что размеры трещин, которые образуются вслед за первой в $\approx 1.4-2$ раза меньше.

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

Как уже отмечалось выше, при разрушении поверхностного слоя макрокристалла кварца образовался порошок. Представляло интерес выяснить, насколько глубоко произошел процесс разрушения — образовались ли нанокристаллы?

На рис. 6 показана полоса 206 см⁻¹ в рамановском спектре кристалла кварца и порошка из него. Она соответствует колебаниям кристаллической решетки кварца [Etchepare et al., 1974]. В спектре порошка максимум этой полосы смещен в сторону высоких частот на ≈ 2 см⁻¹, одновременно полоса уширена с этой же стороны. Этот эффект вызван конфайнментом, то есть рассеянием квантов колебаний кристаллической решетки — фононов на границах нанокристаллов [Richter et al., 1981]. Анализируя форму и смещение максимума полосы, можно определить средние размеры нанокристаллов $\langle L_c \rangle$ (метод расчета $\langle L_c \rangle$ подробно описан в работах [Richter et al., 1981; Соболев и др., 2016]). Оказалось, что в порошке $\langle L_c \rangle \approx 10$ нм. Интересно, что это значение совпало со средним размером трещин, образующихся при ударе по поверхности кристалла. Вероятно, образование таких трещин приводит к откалыванию нанокристаллов и образованию порошка из них.

О СООТНОШЕНИИ РАЗМЕРОВ И ЭНЕРГИИ СОБЫТИЙ ФРАКТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Динамика трещиноватости при механическом нагружении горных пород, которая изучалась с помощью акустоэмиссионных измерений, обычно показывает степенное распределение размеров акустических событий $N(>A) = aA^{-b}$, где $N(>A)$ – количество событий с максимальной амплитудой, превышающей A , a и b – константы [Lockner et al., 1991; Amitrano, 2003]. В двойном логарифмическом масштабе это распределение выглядит линейным, а величина b задается углом наклона. В сейсмологии оно известно как закон Гутенберга–Рихтера [Gutenberg, Richter, 1954] и является одним из фундаментальных эмпирических соотношений в физике Земли, представляющим частоту возникновения землетрясений как функцию магнитуды M : $\log N = a - bM$, где: N – совокупное число землетрясений с магнитудой, превышающей M ; a и b – константы. Это соотношение соблюдается от масштаба разрушений в миллиметры для лабораторных экспериментов до типичных в сейсмологии десятков и тысяч километров [Wiemer, Wyss, 2002; Scholz, 2019].

Представляет интерес выяснить, будет ли оно соблюдаться для микротрещин с размером порядка единиц–десятков нм. Так как интенсивность фрактолюминесценции I пропорциональна площади поверхности трещин, а последняя – энергии их образования, мы полагаем, что она может служить энергетической характеристикой источника сигнала.

На рис. 7 показано распределение интенсивности I первого максимума в сигналах фрактолюминесценции в двойных логарифмических координатах. Видно, что экспериментальные точки укладываются на прямую линию, то есть распределение трещин в кластерах $N(S)$, в согласии с законом Гутенберга–Рихтера, имеет степенной вид:

$$N(S) = N_0 S^\beta,$$

где N_0 – опытный параметр, величина которого зависит от расположения приемника сигнала фрактолюминесценции – ФЭУ относительно места удара, глубины, на которую внедряется боек и т.п. В то же время величина показателя β не зависит от этих параметров и равна ≈ 1 .

Авторы отдают себе отчет в том, что, в силу ограниченного объема данных и условий эксперимента, невозможно пока проверить предположение о стационарности распределения или представительности каталога событий, что является обязательным для сейсмологии. Это же относится к весьма ограниченному динамическому диапазону регистрируемой интенсивности фрактолюминесценции, так что выявленное степенное соотношение следует рассматривать исклю-

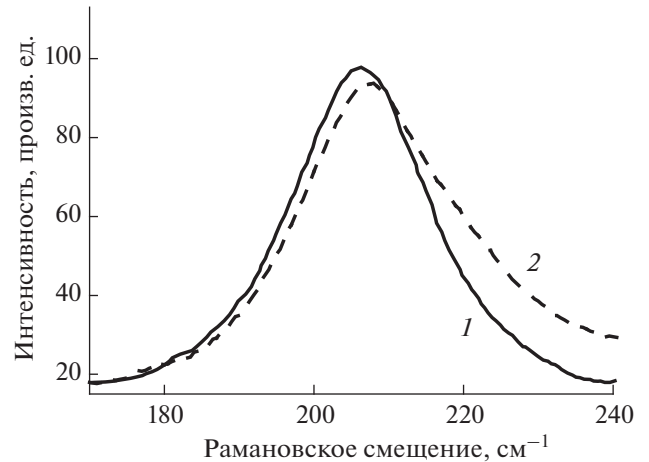


Рис. 6. Полоса 206 см^{-1} в рамановских спектрах кристалла кварца (1) и порошка (2) из него.

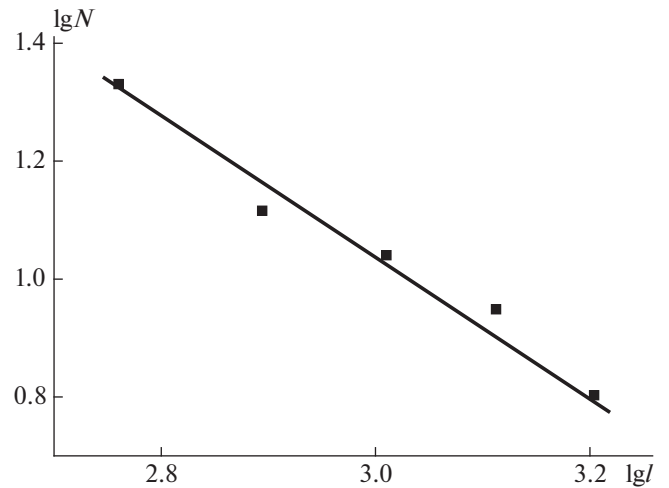


Рис. 7. Сопоставление числа сигналов фрактолюминесценции N с их интенсивностью I при ударе по поверхности кварца.

чительно как небольшой фрагмент более глобальной закономерности Гутенберга–Рихтера. Тем не менее, полученный результат, возможно, указывает на ту границу этой закономерности, где еще соблюдается степенное соотношение размеров и энергии, потому что более мелкие дефекты в кристаллических решетках минералов соответствуют уже размерам дислокаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при разрушении поверхности кристалла кварца образуются кластеры из 4 трещин. Их размеры заключены в пределах от 2 до 30 нм^2 , а скорость роста – в пределах от ≈ 0.2 до $\approx 3 \text{ м/с}$. Образование трещин связывается с разрушением барьеров, препят-

ствующих скольжению дислокаций по плоскостям скольжения. Распределение трещин по размерам (площадям поверхности берегов трещин) в пределах от ≈ 2 до 30 нм^2 подчиняется степенному закону (соотношению Гутенберга–Рихтера).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке экспериментальной части исследования грантом РФФИ № 20-05-00155а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г.* Эволюция микроскопических трещин и пор в нагруженных твердых телах // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 801–807.
- Веттегрень В.И., Соболев Г.А., Пономарев А.В., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И.* Наносекундная динамика разрушения поверхностного слоя гетерогенного нанокристаллического тела (песчаника) при трении // *Физика твердого тела*. 2017а. Т. 59. С. 931–934.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И.* Влияние структуры гетерогенного нанокристаллического тела (песчаника) на динамику накопления микротрещин при трении // *Физика твердого тела*. 2017б. Т. 59. С. 1557–1560.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Арора К., Раза Харис, Мамалимов Р.И., Щербаков И.П., Фокин И.В.* Наносекундная динамика разрушения гетерогенных природных тел при трении // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. С. 2266–2264.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П.* Микротрещины в гетерогенном твердом теле (песчанике) при трении // *Физика твердого тела*. 2019а. Т. 61. С. 1318–1321.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П., Арора К., Шринагеш Д.* Микротрещины в базальте и тоналите при трении // *Физика Земли*. 2019б. № 6. С. 1–6.
- Владимиров В.И.* Физическая природа разрушения металлов. Металлургия: М. 1984. 280 с.
- Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2. М.: Эдиториал УРСС. 2001. 896 с.
- Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А.* Физические основы прогнозирования механического разрушения // *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 259. № 6. С. 1350–1353.
- Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника. 1993. 475 с.
- Соболев Г.А., Пономарев А.В.* Физика землетрясений и предвестники. М.: Наука. 2003. 270 с.
- Соболев Г.А., Веттегрень В.И., Киреенкова С.М., Кулик В.Б., Мамалимов Р.И., Морозов Ю.А., Смутьская А.И., Щербаков И.П.* Нанокристаллы в горных породах. М.: ГЕОС. 2016. 96 с.
- Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатом-издат. 1990. 376 с.
- Чибисов А.Н., Чибисова М.А.* Моделирование электронной структуры мезопористого SiO_2 , содержащего ионы Ti^{4+} и Zr^{4+} // *Журн. технической физики*. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 138–140.
- Amitrano D.* Brittle-ductile transition and associated seismicity: Experimental and numerical studies and relationship with the b value // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. № B1 2444. P. 19-1–19-15.
<https://doi.org/10.1029/2001JB000680>
- Cottrell A.H.* Theory of Crystal Dislocations. N.Y.: Gordon and Breach. 1964. 91 p.
- Etchepare J., Merian M., Smetankme L.* Vibrational normal modes of SiO_2 α and β quartz // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 1873–1876.
- Gottstein G.* Physical Foundations of Materials Science. Berlin: Springer. 2004. 502 p.
- Götze J.* Application of Cathodoluminescence, Microscopy and Spectroscopy in Geosciences // *Microsc. Microanal.* 2012. V. 18. P. 1270–1284.
- Gutenberg B., Richter C.* Seismicity of the Earth and Associated Phenomena, 2nd ed., NY: Princeton Univ. Press. 1954. 295 p.
- Kawaguchi Y.* Fractoluminescence Spectra of Crystalline Quartz // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 1892–1896.
- Lei X.-L., Kusunose K., Rao M.V.M.S., Nishizawa O. Satoh T.* Quasi-static fault growth and cracking in homogenous brittle rock under triaxial compression using acoustic emission monitoring // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. P. 6127–6139.
- Lockner D.A., Byerlee J.D., Kуксенко V., Пономарев V., Sidorin A.* Observations of Quasi-static Fault Growth from Acoustic Emissions. Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks / Evans B., Wong T.F. L.: Academic Press. 1992. P. 3–31.
- Richter H., Wang Z.P., Ley L.* The one phonon Raman spectrum of microcrystalline silicon // *Solid State Commun.* 1981. V. 39. P. 625–629.
- Scholz C.H.* The mechanics of earthquakes and faulting. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2019. 493 p.
- Shuldiner A.V., Zakrevskii V.A.* On the mechanism of deformation induced destruction of color centres // *Radiation Protection Dosimetry*. 1996. V. 65. № 1–4. P. 113–131.
- Stevens Karlceff M.A., Phillips M.R.* Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. № 5. P. 3122–3133.
- Thompson B.D., Young R.P., Lockner D.A.* Fracture in Westerly Granite under AE Feedback and Constant Strain Rate Loading: Nucleation, Quasi-static Propagation, and the Transition to Unstable Fracture Propagation // *Pure Appl. Geophys.* 2006. V. 163. P. 995–1019.
- Turro N.J., Ramamwrite V., Scaiano J.C.* Modern Molecular Photochemistry. Columbia University: University Sci. Press. 2010. 1085 p.
- Wiemer S., Wyss M.* Mapping spatial variability of the frequency-magnitude distribution of earthquakes // *Adv. Geophys.* 2002. V. 45. P. 259–302.

Nanocracks upon Fracture of Quartz

V. I. Vettegren^{a, b, *}, A. V. Ponomarev^a, R. I. Mamalimov^{a, b}, and I. P. Shcherbakov^b

^a*Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, 123242 Russia*

^b*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru*

The spectrum is obtained and the time dependences of fractoluminescence signals upon the fracture of the surface of quartz are studied. The analysis of the obtained data has shown that at fracture, clusters of four cracks appear, the cracks having a size of a few nm. The formation of cracks is associated with the destruction of barriers precluding the motion of dislocations along the sliding planes. The distribution of cracks by the sizes (by surface areas of the crack walls) obeys the Gutenberg–Richter law.

Keywords: fractoluminescence, nanocracks, nanocrystals, quartz