

НАНОТРЕЩИНЫ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ОЛИГОКЛАЗА

© 2021 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 31.05.2020 г.

После доработки 18.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Получен спектр фрактолюминесценции (ФЛ) при разрушении поверхности олигоклаза. Анализ спектра показал, что при разрушении кристаллов образуются электронно-возбужденные свободные радикалы $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ и ионы $\text{Fe}^{3+\bullet}$, а также ловушки электронов. ФЛ состояла из набора сигналов, интенсивность которых варьировала на порядок. Длительность сигналов – ≈ 50 нс, а интервал времени между ними изменялся от ≈ 0.1 до 1 мкс. Каждый сигнал содержал 4 максимума, образующихся при прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения. При таких прорывах образуются самые мелкие – “первичные” – трещины. Все остальные, более крупные трещины, образуются при слиянии “первичных”. Размеры “первичных” трещин заключены в пределах от ≈ 10 до 20 нм, а время их образования – 16 нс. Распределение трещин по размерам (площадям поверхности берегов) степенное. Показатель степени – 3.3.

Ключевые слова: фрактолюминесценция, “первичные” трещины, олигоклаз.

DOI: 10.31857/S0002333721060119

ВВЕДЕНИЕ

В горных породах динамику трещин 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, и малочувствителен к трещинам, размеры которых меньше нескольких мкм.

Несколько лет назад для изучения более “мелких” трещин в горных породах начали использовать метод ФЛ [Веттегрень и др., 2020а; 2020б; 2021]. Метод основан на регистрации и анализе сигналов ФЛ, образующихся при разрушении кристаллов минералов.

Анализ сигналов, полученных с временным разрешением 2 нс, позволил зафиксировать моменты времени образования трещин, проследить за их ростом, торможением и остановкой при разрушении некоторых горных пород. Оказалось, что размеры трещин составляют от нескольких нм до нескольких десятков нм, а время с момента образования до остановки – несколько нс. Эти трещины, по-видимому, являются самыми мелкими – все более крупные трещины образуются при их слиянии. Поэтому они были названы “первичными” [Веттегрень и др., 2020а].

Однако до последнего времени было неясным как они образуются. Существует несколько моде-

лей образования “первичных” трещин в кристаллах металлов, согласно которым они возникают при прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения [Cottrell, 1964; Владимиров, 1984; Gottstein, 2004].

Анализ сигналов ФЛ при разрушении кварца и низкого альбита [Веттегрень и др., 2020а; 2020б; 2021] показал, что “первичные” трещины и в этих минералах образуются при разрушении таких барьеров.

Цель данной работы, используя метод ФЛ, исследовать механизм и динамику образования “первичных” трещин при разрушении олигоклаза, широко распространенного породообразующего минерала. Интерес к его исследованию вызван тем, что с одной стороны – олигоклаз представляет собой твердый раствор альбита и анортита [Бетехтин, 2008; Булах и др., 2008], а с другой – это кристалл с давно и хорошо известными параметрами кристаллической решетки [Phillips, 1971].

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотография исследованного образца олигоклаза показана на рис. 1. Исследования его разрушения проводили на лабораторной установке, описанной в работе [Веттегрень и др., 2020а]. С этой целью образец прижимали к стальному дис-



Рис. 1. Фотография изученного образца олигоклаза.



Рис. 2. ФЛ образца олигоклаза при разрушении образца.

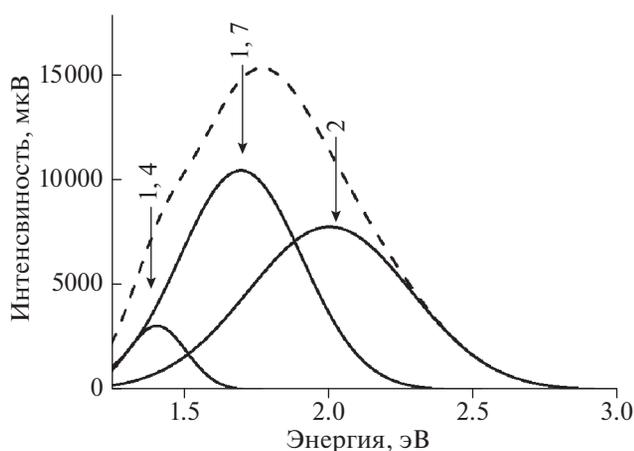


Рис. 3. Спектр ФЛ при разрушении олигоклаза. Сплошные линии – полосы ФЛ. Пунктирная линия суммарная полоса, образующаяся при их наложении.

ку с приклеенными к его поверхности микрокристаллами алмаза с размерами ≈ 7 мкм. Диск посажен на ось электромотора. При его включении диск начинал вращаться, и микрокристаллы алмаза разрушали поверхность. При разрушении возникла ФЛ (рис. 2), ее спектр регистрировали спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OE.

Для исследования временной зависимости сигналов ФЛ излучение кварцевой линзой фокусировалось на входное окно фотоэлектронного умножителя ФЭУ-136. Электрическое напряжение на его выходе подавалось на вход аналогового преобразователя АСК-3106 фирмы «АКТАКОМ» и с его выхода через каждые 2 нс записывалось в память компьютера.

СПЕКТР ФРАКТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОЛИГОКЛАЗА

Анализ спектра ФЛ (рис. 3) показал, что наблюдаемая в нем полоса излучения образовалась при наложении друг на друга трех полос, имеющих гауссову форму – 1.4, 1.7 и 2 эВ. Полоса 2 эВ соответствует электронно-возбужденным свободным радикалам $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ [Götze, 2012], а 1.7 эВ – возбужденным ионам Fe^{3+} [Götze, 2012], замещающих ионы Si^{4+} в кристаллических ячейках олигоклаза. При разрушении горных пород образуются свободные электроны [Kawaguchi, 1988; Shuldiner, Zakrevskii, 1996], часть из которых попадает в зону проводимости и из нее – в пустые ловушки, образующиеся при разрушении кристалла олигоклаза. При заполнении ловушек в спектре ФЛ появляется еще один максимум – 1.4 эВ [Andersen et al., 2012; Baril, Huntley, 2003].

Каков же механизм образования возбужденных радикалов, ионов и ловушек электронов? Известно, что плагиоклазы содержат дислокации [Hull, Bacon, 2011; Shaocheng, Mainprice, 1988; Yongsheng, Hangrong, 2015]. Движение дислокаций в олигоклазе и кварце требует разрыва сильных Si-O-Si связей между атомами, поэтому при механических напряжениях, используемых при испытаниях на ползучесть, и температурах ниже 700°C в сухом олигоклазе дислокации не двигаются. Однако авторы работы [Trépiéd, Doukhan, 1978] обнаружили, что при механических напряжениях, развивающихся при индентировании кварца, дислокации в нем перемещаются на расстояние несколько мкм. Теоретические расчеты [Shavva, Grubiy, 2015] показывают, что при разрушении кристаллами алмаза поверхности других минералов тоже могут достигаться напряжения, вызывающие движение дислокаций. В местах пересечения плоскостей образуются барьеры, препятствующие их движению [Владимиров, 1984; Орлов, 1983]. При разрушении барьеров связи Si-O-Si разрываются, образуются возбужденные

свободные радикалы [Shuldiner, Zakrevskii, 1996] $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$, ионы Fe^{3+} и образуются свободные электроны.

При релаксации возбуждения этих радикалов и ионов, а также при заполнении ловушек электронов выделяется энергия в виде ФЛ.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОТРЕЩИН ПРИ РАЗРУШЕНИИ ОЛИГОКЛАЗА.

Кристалл олигоклаза имеет тригональную сингонию и 4 основных системы плоскостей скольжения дислокаций. Авторы [Shaocheng, Mainprice, 1988] с помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовали деформацию при сжатии олигоклаза при температурах выше 850°C . Они обнаружили, что существует две плоскости скольжения дислокаций (010)[001] и (010)[100]. Одновременно была исследована [Kramer, 1988] деформация макрокристаллов олигоклаза также методом электронной микроскопии при температурах от 800 до 1000°C . Автор установил, что существует 4 системы плоскостей скольжения: (010)[001], (010)[101], (001)1/2[110] и (110)[001].

Согласно работам [Cottrell, 1964; Владимирова, 1984; Орлов, 1983], при пересечении четырех плоскостей скольжения образуются 4 барьера, препятствующие движению дислокаций. При их разрушении должны возникать четыре “первичные” трещины. В свою очередь, появление каждой трещины должно приводить к образованию максимума в сигналах ФЛ [Turro et al., 2010], а образование кластера из 4 трещин – к появлению 4 максимумов в них. Как уже говорилось выше, сигналы ФЛ действительно содержат 4 максимума (рис. 4). Этот результат позволяет интерпретировать каждый максимум как соответствующий образованию одной из четырех “первичных” трещин.

ДИНАМИКА СИГНАЛОВ ФЛ

Временная зависимость ФЛ состоит из набора сигналов, временной интервал между появлением которых изменяется в пределах от 0.1 до нескольких мкс несмотря на то, что скорость вращения диска, на поверхности которого наклеены алмазы, постоянна – 10 нм/нс. Ранее такого же вида временные зависимости наблюдались нами при разрушении их поверхности горных пород кварца, кварцевого диорита и др. минералов [Веттегрень и др., 2020а; 2020б; 2021]. Причина такого вида временной зависимости не ясна. Можно предположить, что дислокации в поверхностном слое минералов располагаются не непрерывно, а отдельными “клубками”. Механические напряжения в таких клубках могут вызывать движение и прорывы барьеров. При этом образуются “первичные” трещины, что и приводит к появлению сигналов ФЛ.

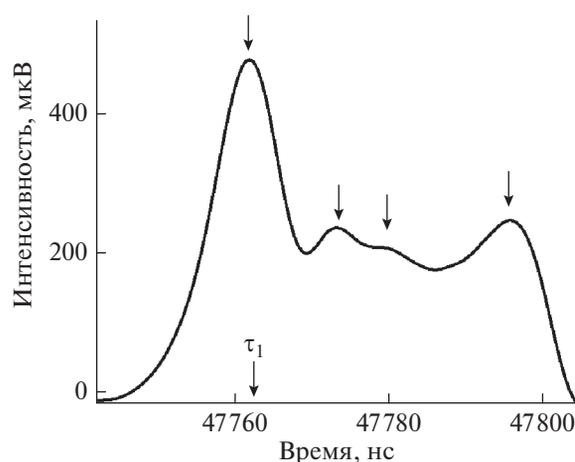


Рис. 4. Типичный сигнал ФЛ олигоклаза; τ_1 – время достижения максимальной интенсивности первого максимума.

Это предположение позволяет объяснить вид временной зависимости интенсивности сигналов ФЛ: интенсивность первого максимума в них в ≈ 2 раза больше, чем остальных трех максимумов. Сила, действующая на дислокации пропорциональна произведению $\cos\alpha \cdot \cos\beta$, где α и β – углы между направлением внешней силы, плоскостью скольжения и перпендикуляром к ней (фактор Шмида) [Шмид, Боас, 1938]. По-видимому, первый максимум в сигналах ФЛ соответствует трещинам, которые образуются при прорыве барьеров при пересечении плоскостей скольжения, величина $\cos\alpha \cdot \cos\beta$ для которых максимальна. Остальные сигналы соответствуют трещинам, образующимся при пересечении плоскостей, величина произведения $\cos\alpha \cdot \cos\beta$ для которых меньше и, поэтому их интенсивность тоже меньше.

Интенсивность максимумов в сигналах ФЛ пропорциональна суммарному числу источников излучения (т.е. возбужденных радикалов $\equiv\text{S}-\text{O}^\bullet$, ионов Fe^{3+} и ловушек электронов) на берегах трещин. Поэтому, исследуя временную зависимость интенсивности сигналов, можно было бы получить сведения о динамике роста трещин. Однако максимумы наложены друг на друга настолько сильно, что сделать это оказалось возможным только для первого из них (рис. 4). Действительно, при временах $t < \tau_1$, где τ_1 – время образования первого максимума, изменением его интенсивности (I_1) за счет наложения других максимумов можно пренебречь. Она зависит только от скорости двух процессов: с одной стороны – увеличивается из-за роста трещины, а с другой, уменьшается из-за уменьшения числа источников ФЛ из-за их “погасания” после выделения энергии в виде ФЛ.

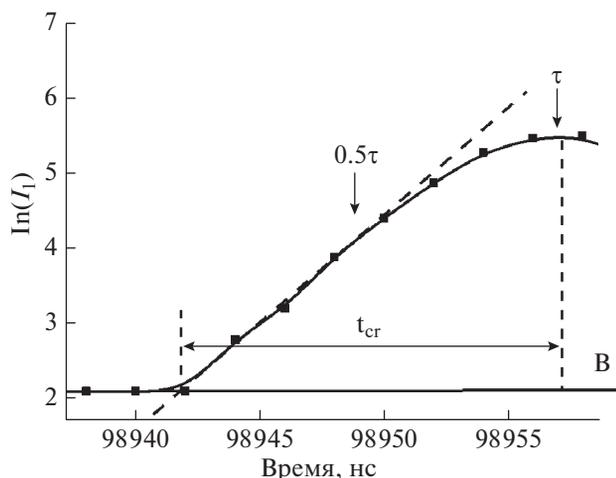


Рис. 5. Фрагмент зависимости логарифма интенсивности первого максимума (I_1) от времени.

В общем случае зависимость числа источников ФЛ — I_1 от времени t имеет вид [Эмануэль, Кнорре, 1984]:

$$I_1(t) = q[(N - n)\exp(k_i t) - n\exp(k_r t)],$$

где: N — исходное число источников ФЛ; n — число “погасших” источников; k_i и k_r — константы скоростей роста и уменьшения их числа (константы скоростей определяются как $k \equiv (dn/ndt)$).

При временах $t \leq 0.5\tau$ уменьшением интенсивности 1-го максимума из-за “погасания” источников ФЛ можно пренебречь и

$$I(t) \approx qN \exp(k_i t).$$

На рис. 5 в полулогарифмических координатах показан фрагмент начального участка временной зависимости интенсивности I_1 в произвольно выбранном сигнале, при разрушении поверхности олигоклаза. Видно, что зависимость интенсивности I_1 от времени t имеет вид:

$$\ln I_1(t) = B + \ln I_d(0) + k_i t, \quad (1)$$

где B — логарифм интенсивности шумового сигнала, $I_d(0)$ — интенсивность излучения при прорыве барьера и слиянии двух дислокаций.

Такая же линейная зависимость логарифма интенсивности первого максимума от времени наблюдалась и для других сигналов ФЛ при разрушении поверхности олигоклаза. Для определения k_i измеряли наклон b линейного участка этих зависимостей сигналов, интенсивность I_1 которых не меньше 54 мкВ. (При меньших значениях I_1 шум мешает уверенному определению величины наклона.) Оказалось, что при $I_1 = 54$ мкВ значение $k_i \approx 0.016$ нс⁻¹, а для сигналов, интенсив-

ность которых максимальна, — 570 мкВ, величина k_i в два раза больше — ≈ 0.03 нс⁻¹.

Интенсивность ФЛ пропорциональна числу источников излучения ФЛ поверхности берегов трещин. Поэтому из (1) следует важный вывод — площадь берегов “первичных” трещин S_{cr} растет экспоненциально от времени:

$$S_{cr}(t) = S_0 \exp k_i t, \quad (2)$$

где S_0 — площадь очага будущей “первичной” трещины при слиянии двух дислокаций.

Какова же причина подобного вида зависимости $S_{cr}(t)$? Вероятно, первые дислокации проходят через барьер, когда он только начинает разрушаться, сопротивление их слиянию еще значительно, и скорость зарождения “первичной” трещины мала. Затем, по мере увеличения степени разрушения барьера, скорость слияния дислокаций и роста “первичной” трещины растет. Когда барьер разрушен скорость скольжения дислокаций определяется только скоростью изменения внешней силы, т.е. скоростью движения кристаллов алмаза 10 м/с.

Оказалось, что время роста интенсивности первого максимума во всех сигналах не зависит от его интенсивности и составляет — $t_{cr} \approx (16 \pm 1)$ нс. Причина такого постоянства t_{cr} в настоящее время неизвестна. Тогда за 16 нс размер самых быстрых “первичных” трещин, достигнет ≈ 10 нм, а наиболее медленных — ≈ 5 нм.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИГНАЛОВ ФЛ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ

Распределение трещин при нагружении горных пород, ранее детально изучалась с помощью акустэмиссионных измерений. Было установлено, что зависимость количества акустических сигналов N от их амплитуды A , описывается степенной функцией [Lockner et al., 1991; Amitrano, 2003]:

$$N(>A) = aA^{-b},$$

где a и b — константы.

В сейсмологии такое же уравнение 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 :

$$\lg N = a - bM,$$

где N — число землетрясений с магнитудой, превышающей M , a и b — константы, причем для распределения акустических сигналов $b \approx 1$.

Этот закон соблюдается от масштаба разрушений в миллиметры (для лабораторных экспериментов) до типичных в сейсмологии десятков километров [Wiemer, Wyss, 2002; Scholz, 2019].

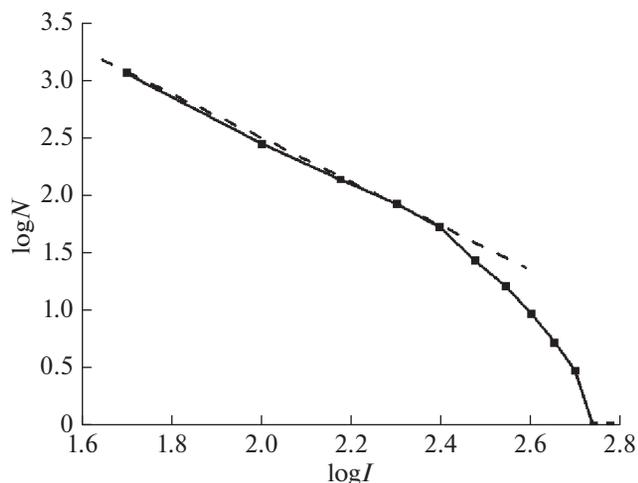


Рис. 6. Распределение интенсивностей первого максимума в сигналах ФЛ.

Представляет интерес выяснить, будет ли соблюдаться указанный скейлинг для нанометровых трещин в олигоклазе.

Поскольку интенсивность ФЛ пропорциональна площади поверхности трещин, мы полагаем, что она может служить энергетической характеристикой источника сигнала.

На рис. 6 в двойных логарифмических координатах показано распределение значений $\lg I_1$ первого максимума в 4000 сигналах ФЛ. Учитывались только те сигналы, интенсивность которых превышала уровень шума установки в два раза.

Видно, что в интервале значений $\lg I_1$ от 1.7 до 2.4 экспериментальные точки укладываются на прямую линию, т.е. распределение трещин имеет степенной вид

$$\lg N(I_1) = \lg N_0 - \beta \lg I_1,$$

где N_0 – опытный параметр, величина которого зависит от расположения приемника сигнала флюоресценции – ФЭУ, его чувствительности и т.п. В тоже время величина показателя β не зависит от этих параметров и равна (1.9 ± 0.2) . При значениях $\lg I_1$ больше 2.4 наблюдается отклонение от линейной зависимости.

Обращает на себя внимание, что значения β для нанотрещин больше, чем для распределения акустических сигналов и землетрясений ($\beta \approx 1$). Почему она больше – в настоящее время не ясно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше приведенные результаты показывают, что при разрушении поверхности кристалла олигоклаза образуются кластеры из 4 самых мелких (“первичных”) трещин, размер которых заключен в пределах от ≈ 5 до ≈ 10 нм. Предполагается,

что трещины образуются при разрушении барьеров, препятствующих скольжению дислокаций по плоскостям скольжения. Распределение трещин по размерам (площадям поверхности берегов трещин) подчиняется степенному закону с показателем степени $\beta = 1.9$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20–05–00155а) и в рамках государственных заданий ИФЗ РАН и Физтех РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Книжный дом “Университет”. 2008. 736 с.
- Булах А.Г., Кривчев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия. 4-е изд. М.: Академия. 2008. 416 с.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. Нанотрещины при разрушении кварца // Физика Земли. 2020а. № 6. С. 106–112.
- Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Кулик В.Б., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. Разрушение кварцевого диорита при трении // Геофизические исследования. 2020б. Т. 21. Вып. 4. С. 35–50. <https://doi.org/10.21455/gr2020.4-3>
- Веттегрень В.И., Кадомцев А.Г., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И. Фракто- и фотолюминесценция кварца при разрушении // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 8. С. 1120–1125. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.08.51165.060>
- Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А. Физические основы прогнозирования механического разрушения // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1350–1353.
- Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия. 1984. 280 с.
- Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа. 1983. 144 с.
- Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника. 1993. 475 с.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974. 560 с.
- Соболев Г.А., Пономарев А.В. Физика землетрясений и предвестники. М.: Наука. 2003. 270 с.
- Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат. 1990. 376 с.
- Шмид Е., Боас В., Пластичность кристаллов, в особенности металлических. М.: ГОНТИ НКТП. 1938. 316 с.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк. 1984. 463 с.
- Andersen T., Jain M., Tidemand-Lichtenberg P. Red-IR stimulated luminescence in K-feldspar: Single or multiple trap origin? // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 043507.

- Baril M.R., Huntley D.J.* Optical excitation spectra of trapped electrons in irradiated feldspars // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P. 8029–8048.
- Cottrell A.H.* Theory of Crystal Dislocations. N.Y.: Gordon and Breach. 1964. 91 p.
- Götze J.* Application of Cathodoluminescence, Microscopy and Spectroscopy in Geosciences // *Microsc. and Microanal.* 2012. V. 18. P. 1270–1284.
- Gottstein G.* Physical Foundations of Materials Science. Berlin: Springer. 2004. 502 p.
- Kawaguchi Y.* Fractoluminescence spectra in crystalline quartz // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 1892–1896.
- Kramer M.J.* Experimentally induced deformation mechanisms in single crystal sodic plagioclase. Retrospective. Theses and Dissertations. 8785. 1988. 133 p.
- Lockner D.A., Byerlee J.D., Kuksenko V., Ponomarev 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.
- Phillips M.W., Colville A.A., Ribbe P.H.* The crystal structures of two oligoclases: a comparison with low and high albite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1971. V. 133. P. 43–65.
- Shavva M.A., Grubiy S.V.* Cutting forces calculation at diamond grinding of brittle materials // *Appl. Mech. and Materials*. 2015. V. 770. P. 163–168.
- Shaocheng Ji, Mainprice D.* Natural deformation fabrics of plagioclase: implications for slip systems and seismic anisotropy // *Tectonophysics*. 1988. V. 147. P. 145–163.
- Shuldiner A.V., Zakrevskii V.A.* On the mechanism of deformation-induced destruction of colour centres // *Radiation Protection Dosimetry*. 1996. V. 65. № 1–4. P. 113–116.
- Trépiéd L., Doukhan J.C.* Transmission electron microscopy study of quartz single crystals deformed at room temperature and atmospheric pressure by indentations // *J. Physique Lett. Edp sciences*. 1982. V. 43. № 3. 77–81.
- Turro N.J., Ramamwite V., Scaiano J.C.* Modern Molecular Photochemistry. Columbia University: University Sci. Press. 2010. 1085 p.

Nanocracks upon Fracture of Oligoclase

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 of fractoluminescence (FL) upon fracture of the surface of oligoclase is obtained. The analysis of the spectrum has shown that fracture of crystals leads to the formation of electronically excited free radicals $\equiv\text{Si}-\text{O}^{\bullet}$ and $\text{Fe}^{3+\bullet}$ ions as well as electron traps. FL consisted of a set of the signals with the intensities varying by an order of magnitude. The duration of the signals was ~ 50 ns and the time interval between them varied from ~ 0.1 to 1 μs . Each signal contained four maxima associated with the destruction of barriers preventing the motion of dislocations along the sliding planes. These breakthroughs cause the formation of the smallest (“primary”) cracks. All other, larger cracks are formed by the coalescence of the “primary” cracks. The sizes of “primary” cracks range from ~ 10 to 20 nm and the time of their formation is 16 ns. The distribution of cracks by size (surface areas of crack walls) is power law with the exponent -3.3 .

Keywords: fractoluminescence, “primary” cracks, oligoclase