

05

Роль примесной воды при ударном разрушении кварца вблизи фазового перехода при 573°С

© И.П. Щербаков, В.С. Куксенко, А.Е. Чмель

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт Петербург, Россия
e-mail: Sherbakov.mhd@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 13 января 2015 г.)

Монокристаллы синтетического кварца, подвергались разрушению падающим грузом в диапазоне температур от 20 до 650°С, т.е. включая область фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Интегральная интенсивность акустической эмиссии (АЭ), генерируемой при ударе, регистрировалась в частотном диапазоне от 80 кГц до 1 МГц. В диапазоне 20–300°С и при температуре выше фазового перехода при 573°С распределения энергии во временных сериях АЭ хорошо описывались характерной для случайных событий экспоненциальной функцией, но при температурах 400 и 500°С следовали степенному закону, типичному для коррелированного накопления микротрещин в гетерогенных материалах. Температурный эффект объяснен наличием в материале субмикроскопических включений паро-водной смеси, присутствующих, как правило, в натуральных и синтетических монокристаллах кварца. Внутреннее давление в пузырьках жидкости при нагревании материала до некоторой критической температуры достигает величины, при которой ударная волна вызывает растрескивание вокруг множества равномерно распределенных включений. В результате в диапазоне 400–500°С в объеме деформируемого нагретого кварца развивается коррелированный несобственный процесс накопления микроскопических дефектов, обычно наблюдаемый только в гетерогенных материалах.

Введение

В многочисленных экспериментах было показано, что макроскопическому разрушению нагруженных гетерогенных материалов предшествует стадия множественного накопления микротрещин [1–3], продолжительность которой зависит от скорости деформирования [4,5]. Разрушение хрупких однородных материалов, напротив, имеет локализованный характер ввиду отсутствия микроскопических неоднородностей, способствующих перераспределению напряжений в деформируемом твердом теле. Наличие распределенных по объему жидкостных, в том числе водных, включений в минералах и некоторых синтетических кристаллах, в том числе кварце [6–8], не влияет существенно на прочность и не изменяет быстротечный характер макроскопического разрушения. Однако так дело обстоит при комнатной температуре. При нагревании кристаллов давление в пузырьках жидкости растет, и в материале возникает внутреннее напряжение; при достижении температуры гомогенизации водно-паровой смеси (310°С [9]) прочность кварца заметно падает [10].

Поскольку жидкостные включения распределены в материале достаточно равномерно, можно ожидать, что кварц при достаточно высокой температуре будет разрушаться по модели гетерогенных материалов, т.е. с образованием множества микроскопических повреждений. В настоящей работе это предположение было проверено методом акустической эмиссии (АЭ), широко применяемым для выявления вновь образовавшихся микротрещин в различных неоднородных материалах [11–13]. Опыты проводились при температурах образцов от 20 до 650°С,

т.е. включали область фазового перехода между α - и β -модификациями кристаллического кварца (573°С).

При проведении исследования методом АЭ нагретых материалов возникает ряд дополнительных трудностей. Во-первых, генерация звуковых волн в деформируемых кристаллах возникает не только при образовании трещин, но также при движении дислокаций [14]. При повышенной температуре материала этот эффект может усиливаться, искажая „полезный“ сигнал, вызванный образованием трещин. Во-вторых, наиболее чувствительные датчики АЭ изготавливаются из пьезокерамики, имеющей температуру Кюри около 400°С, т.е. неприменимой при прямом контакте с высоко нагретым образцом. В настоящей работе эти проблемы были решены использованием кратковременного (ударного) нагружения образца, что позволило ограничить вклад в АЭ от движения дислокаций и изолировать приемник АЭ от нагретых частей экспериментальной установки.

Образцы и эксперимент

Образцами служили полированные блоки из кварца, синтезированного гидротермальным методом из бразильского сырья; размер блоков был примерно 30 × 20 × 20 мм.

Ударное повреждение поверхности проводилось на установке, схема которой показана на рис. 1. Локализованное разрушение производилось установленным на поверхности образца стальным бойком, на который с высоты 10 см падал груз весом 100 г. Для регистрации

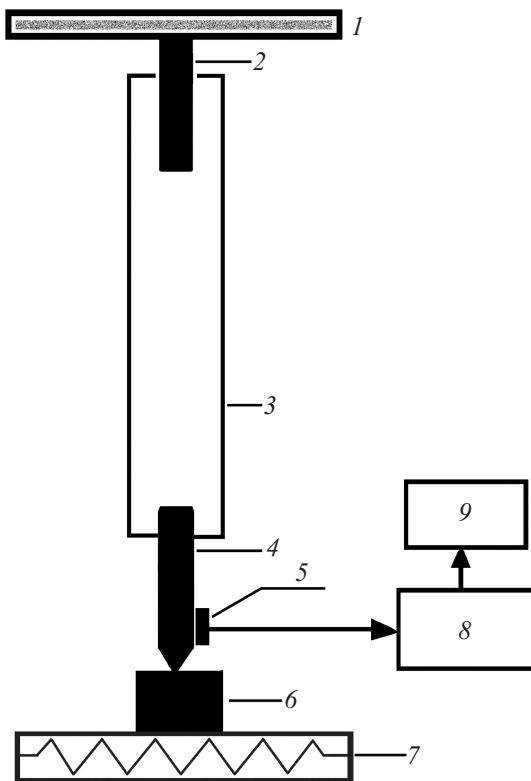


Рис. 1. Схема установки для регистрации АЭ при ударном разрушении: 1 — электромагнит, 2 — груз, 3 — направляющий кожух, 4 — боек, 5 — пьезодатчик, 6 — образец, 7 — нагреватель, 8 — АЦП, 9 — ПК.

АЭ на плоской боковой поверхности заостренного бойка был прикреплен высокочувствительный широкополосный датчик из пьезокерамики $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Такая схема регистрации (в отличие от традиционной практики установки датчика на образец) обеспечила теплоизоляцию пьезодатчика от нагретого образца.

Система регистрации запускалась в момент касания грузом бойка. Сигналы АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя и далее в память компьютера. Максимальная продолжительность сбора сигналов была 0.8 ms. Предельная частота регистрируемых сигналов составляла 1 MHz. Записанные сигналы АЭ подвергались низкочастотной дискриминации на уровне 80 kHz, чтобы отделить вклад паразитных колебаний элементов экспериментальной установки. Для исключения фонового акустического шума (например, за счет многократного отражения упругих волн от стенок образца) применялась также дискриминация сигналов по амплитуде.

Температура поверхности образцов измерялась дистанционно с помощью инфракрасного пирометра CONDROL IR-T4.

Как правило, активность АЭ в деформируемом/разрушаемом твердом теле характеризуется амплитудой или интенсивностью (квадратом амплитуды) пиков в сериях

импульсов. Однако в кратковременном эксперименте по ударному разрушению имеет место значительное наложение АЭ сигналов. Поэтому объективную оценку процесса разрушения можно получить, только из измерений интегральной интенсивности (I). Для определения величины I активность АЭ измерялась через регулярные временные интервалы длиной 10 ns, которые были значительно короче минимальной полуширины отдельных импульсов ($\sim 0.5 \mu\text{s}$). Интегральная интенсивность во временной серии АЭ, возбуждаемой ударом бойка по образцу, была пропорциональна площади под профилем АЭ, т.е. сумме интенсивностей N сигналов, записанных через каждые 10 ns.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны временные ряды сигналов АЭ, генерируемые ударом по поверхности образцов для

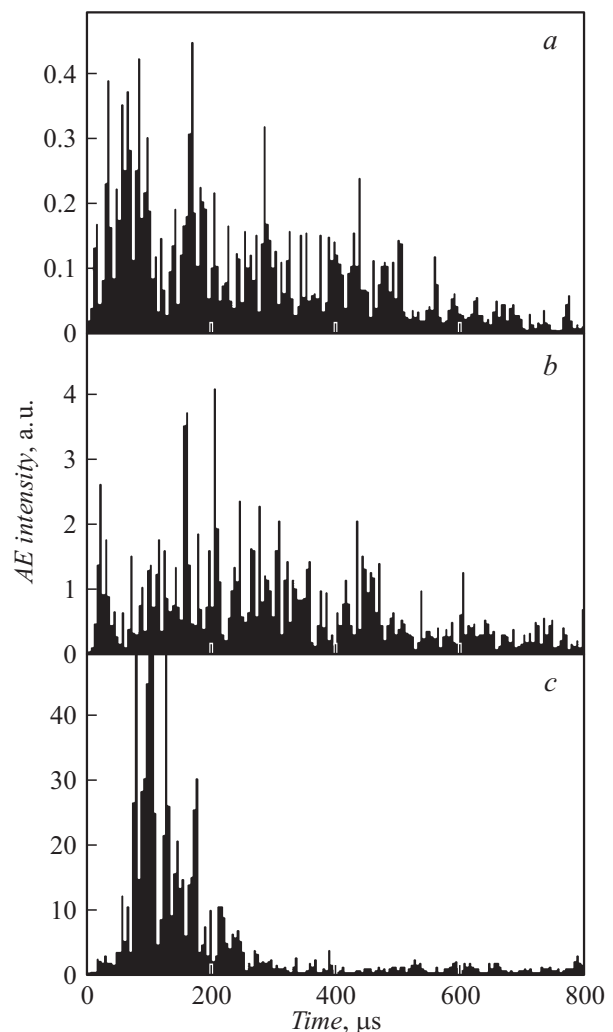


Рис. 2. Временные развертки интенсивности сигналов АЭ, генерированных ударом по образцу кварца при температурах 20°C (a), 500°C (b) и 650°C (c).

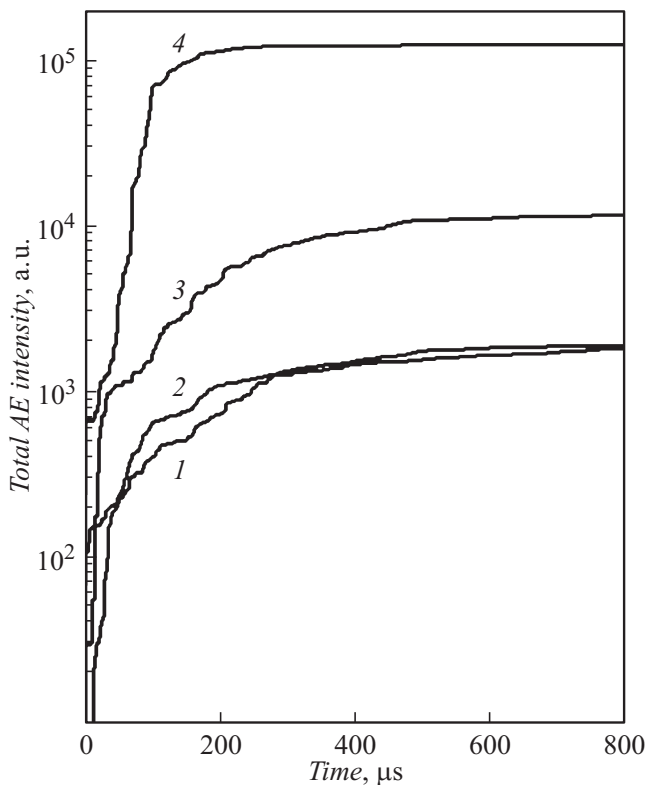


Рис. 3. Суммарная интенсивность АЭ в зависимости от времени, прошедшего от момента удара, при температурах образца 20°С (1), 400°С (2), 500°С (3) и 650°С (4).

нескольких температур образца, включая максимальную температуру опытов 650°С. Отсчет времени производился от момента касания бойка грузом.

Зависимости суммарной интенсивности АЭ (т.е. выделенной энергии) от времени после удара приведены на рис. 3. Можно видеть, что в диапазоне температур от 20 до 400°С интенсивность АЭ приблизительно одинакова, но при 500°С она возрастает примерно на порядок величины, и еще на один порядок величины — при температуре 650°С. Этот результат находится в соответствии с данными работы [9] о снижении компрессионной прочности кварца на два порядка величины при нагревании образцов от температуры 300 до 600°С.

Этот диапазон включает два температурных интервала, в которых можно ожидать изменения механизма разрушения кристаллического кварца. Во-первых, выше 300°С давление в примесных водно-паровых включениях достигает критического давления, при котором даже при небольшой внешней нагрузке вокруг них происходит растрескивание матрицы (декрипитация) [9] — несобственный эффект. При переходе через температуру перехода в β -модификацию объем кристалла увеличивается на 1.7% [15] (собственный эффект) и, по данным измерений проницаемости жидкостей, пористости и электропроводности [16], в нагретом материале образуются сетка связанных трещин. Как будет показано ниже,

оба эти явления находят отражение в процессе развития разрушения при ударном нагружении кварца.

С целью получения более полной картины накопления повреждений при различных температурах образцов был выполнен статистический анализ распределения энергии во временных рядах АЭ. Были построены зависимости интегральной интенсивности АЭ ($I = N \times I_i$, где I_i — интенсивность текущего импульса в серии) от числа импульсов с интенсивностью, превышающей некоторый предел I' , $N(I > I')$, от величины заданного предела. Поскольку интенсивность АЭ прямо пропорциональна энергии E , высвобождаемой при зарождении и распространении трещин, функция $N(I > I')$ эквивалентна функции распределения энергии $N(> E)$ во временных сериях.

На рис. 4 полученные распределения для всех температур показаны в полулогарифмическом масштабе, т.е. в виде графиков $\log_{10} N(> E)$ в зависимости от E . Как оказалось, в диапазоне температур от 20 до 300°С все графики имеют линейные участки $\log_{10} N \propto -aE$, которые представляют экспоненциальные зависимости

$$N(> E) \propto \exp(-aE), \quad (1)$$

где a — постоянная. Экспоненциальные зависимости (1) свидетельствуют о случайном распределении энергии при формировании трещин.

При температурах от 20 до 200°С линейные участки включают весь диапазон энергий; при 300°С наблюдается отступление от (1) для наиболее слабых событий. Наконец, при 400°С график зависимости $\log_{10} N(> E)$ от E вообще не имеет линейных фрагментов, что указывает на изменение механизма развития повреждения материала в интервале 300–400°С.

Чтобы определить природу теплового эффекта в относительно узком диапазоне температур, распределения энергии в последовательностях импульсов АЭ были построены также в двойных логарифмических координатах $\log_{10} N(> E) \propto \log_{10} E$. На рис. 5 одни и те же распределения для образцов, нагретых до температуры 400°С и выше, представлены одновременно в полулогарифмических и двойных логарифмических координатах. Можно видеть, что в этом случае линейный участок проявляется на графиках $\log_{10} N(> E) \propto \log_{10} E$ при температурах 400 и 500°С (рис. 5, d, e), но отсутствует в распределении, полученном при разрушении образца выше температуры фазового перехода (рис. 5, f), где вновь проявляет себя экспоненциальное распределение энергий (рис. 5, c).

Лог-линейная графическая зависимость в диапазоне 400–500°С отражает степенной закон распределения событий по энергиям:

$$N(> E) \propto E^{-b}, \quad (2)$$

где b — постоянная. Если распределение пуассоновского типа (1) типично для независимых событий, то степенная зависимость (2) характерна для развития

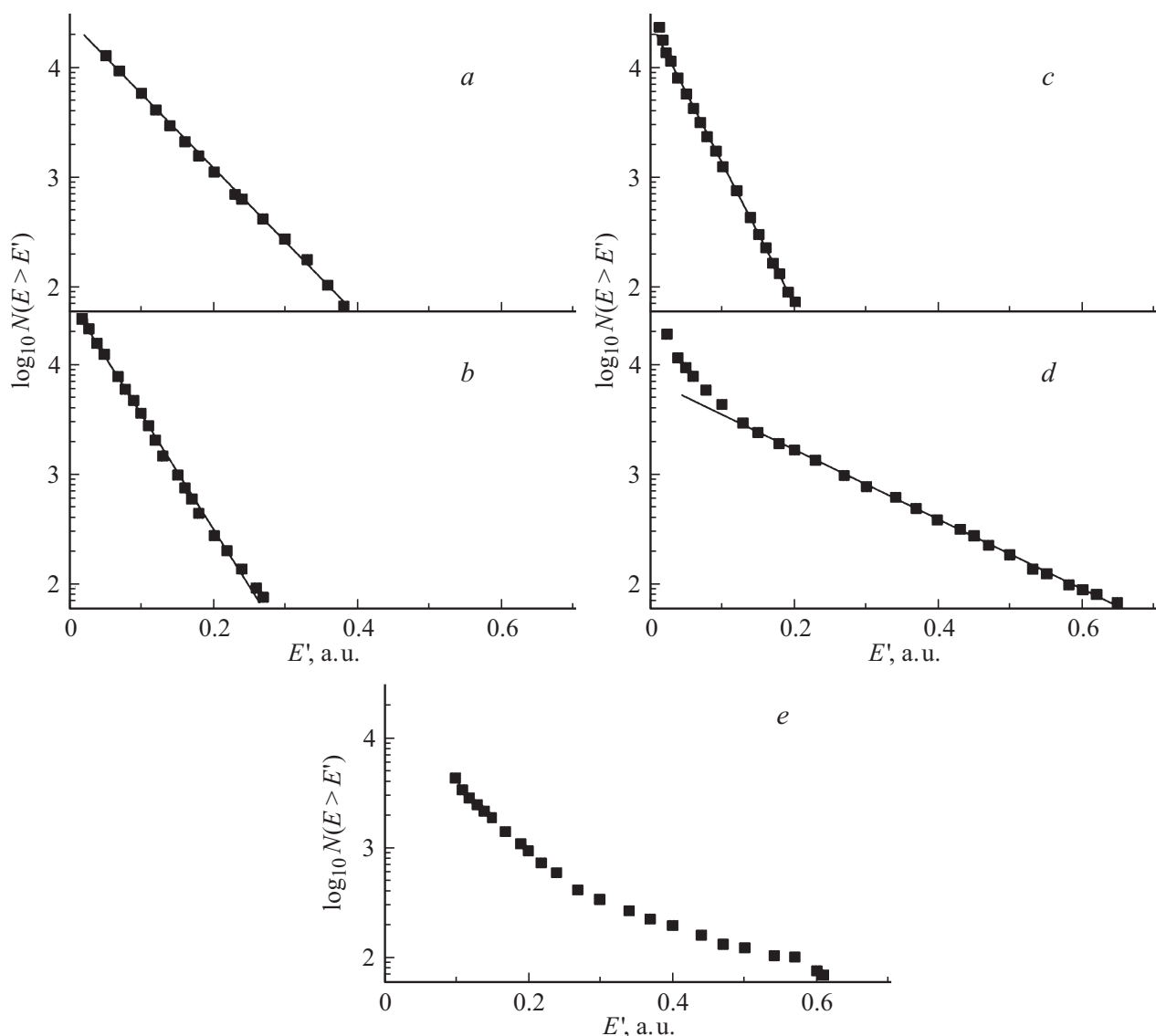


Рис. 4. Распределения по энергии сигналов АЭ при разрушении кварца, нагретого до температур 20°C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) и 400°C (e); полулогарифмические координаты.

ансамбля взаимодействующих микротрещин, и она проявляется в гетерогенных материалах — в керамиках [11], композитах [12], строительных материалах [13] и т.д. Степенной закон проявляется при множественном, конкурентном накоплении микрповреждений, которое ведет к формированию коррелированных (фрактальных) структур [17].

В нашем случае степенная зависимость числа событий от высвобождаемой в них энергии имеет, очевидно, несобственную природу. Как упоминалось выше, при нагревании кварца свыше 300°C давление в водно-паровых включениях возрастает столь значительно, что действия ударных волн оказывается достаточно, чтобы вызвать массовое растрескивание вокруг этих неоднородностей. Особенность явления заключается в том, что локализованное развитие разрушения, наблюдаемое в монокристалле кварца при низких температурах, трансфор-

мируется в коррелированный процесс, типичный для гетерогенных материалов в неравновесных условиях.

При температуре выше перехода α -кварца в β -модификацию существенно увеличивается объем кристаллической решетки, что ведет к массовому выходу воды из материала [7]. Множественное возникновение дефектов становится невозможным [18], и разрушение вновь происходит по локализованному сценарию со случайным распределением освобождаемой энергии в растущих трещинах.

Заключение

Исследованный температурный диапазон 300–650°C включает два интервала, в которых можно ожидать изменения механизма разрушения кристаллического кварца.

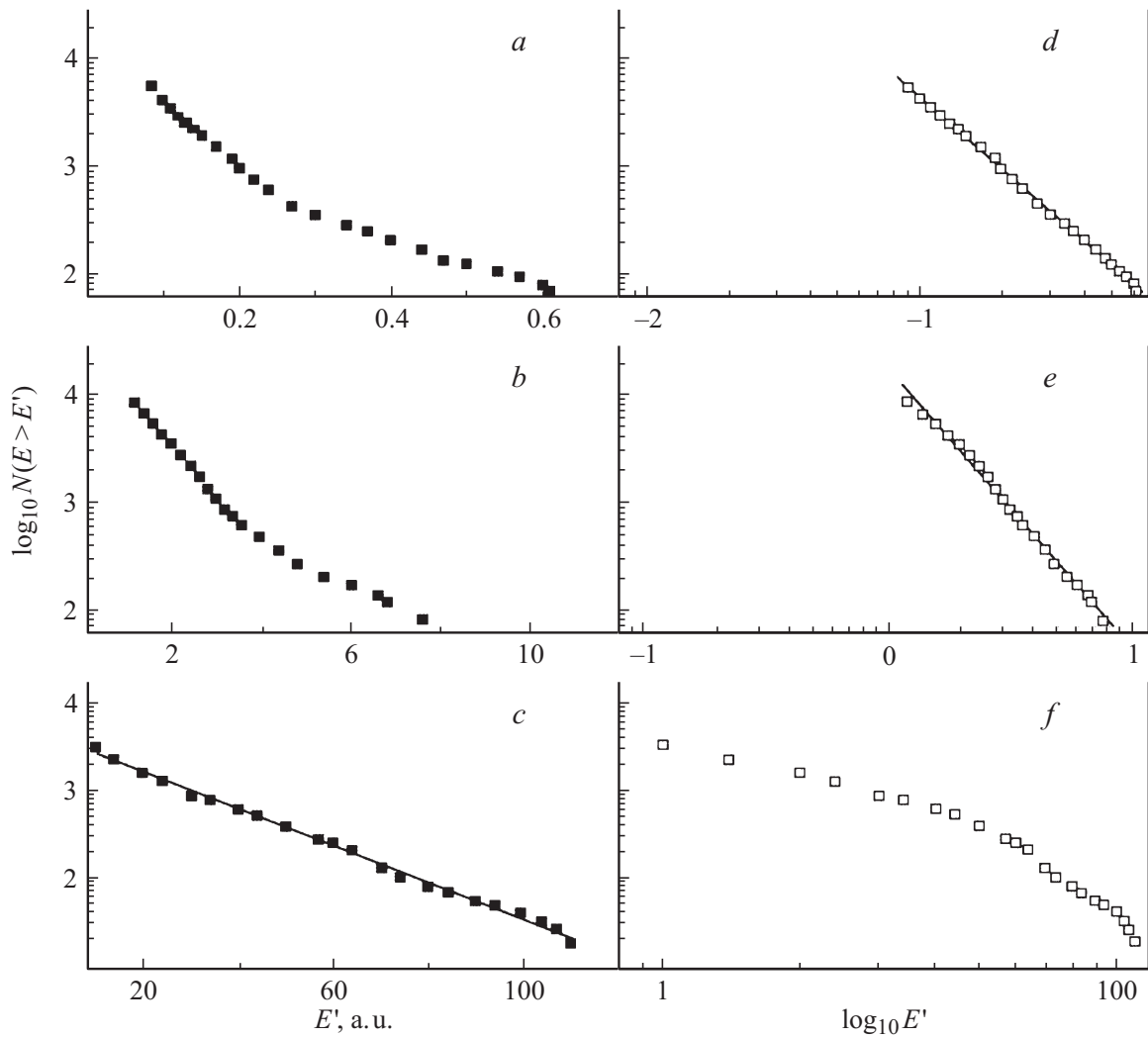


Рис. 5. Распределения по энергии сигналов АЭ при разрушении кварца, нагретого до температур 400°С (*a, d*), 500°С (*b, e*) и 650°С (*c, f*) в полулогарифмических (*a, b, c*) и двойных логарифмических (*d, e, f*) координатах.

Ударное разрушение кристаллического кварца при температурах ниже 400°С происходит по классическому механизму формирования и распространения ограниченного числа макроскопических трещин. В диапазоне температур 400–573°С в материале развивается несобственный механизм разрушения, связанный с неизбежным присутствием в объеме натуральных и синтетических монокристаллов SiO₂ субмикроскопических включений, заполненных водно-паровой смесью. При температуре выше 310°С — точки гомогенизации смеси [9] — инициированное ударной волной растрескивание материала вокруг включений с высоким внутренним давлением создает множество микроскопических повреждений. Выделение энергии при образовании этих дефектов подчиняется степенному закону, т. е. разрушение кварца приобретает коррелированный характер, обычно наблюдаемый только в структурно-неупорядоченных материалах (керамики, горные породы и т. п.). Структурная перестройка при переходе α -кварца в β -модификацию

при 573°С приводит к быстрому выходу воды, в результате чего разрушение материала вновь приобретает локализованный характер со случайным распределением энергии в растущих трещинах.

Список литературы

- [1] Дамаскинская Е.Е., Куксенко В.С., Томилин Н.Г. // Физ. Земли. 1994. Вып. 10. С. 47–53.
- [2] Amitrano D. // Intern. J. Fracture. 2006. Vol. 139. P. 369–381.
- [3] Макаров П.В. // Физ. мезомех. 2007. Т. 10. Вып. 3. С. 23–38.
- [4] Kuskensko V., Tomilin N., Chmel A. // Tectonophys. 2007. Vol. 431. P. 123–129.
- [5] Щербачков И.П., Куксенко В.С., Чмель А.Е. // ФТПРПИ. 2012. Вып. 4. С. 78–82.
- [6] Godbeer W.C., Wilkins R.W.T. // Americ. Mineralogist 1977. Vol. 62. P. 831–832.
- [7] Burlinson K. // Bull. Mineral. 1988. Vol. 111. P. 267–278.
- [8] Анкушева Н.Н. // Литосфера. 2008. Вып. 4. С. 93–98.

- [9] *Burlinson K.* // Conf. Proc. Asian Current Researches on Fluid Inclusions, Kharagpur, India, 2008.
- [10] *Griggs D.T., Blacic J.D.* // Science. 1965. Vol. 147. P. 292–295.
- [11] *Щербаков И.П., Чмель А.Е.* // Физ. хим. стекла. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 745–752.
- [12] *Momon S., Moevus M., Godin N., R'Mili M., Reynaud P., Fantozzi G., Fayolle G.* // Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing. 2010. Vol. 41. P. 913–918.
- [13] *Carpinteri A.* // Intern. J. Solid Struct. 1994. Vol. 34. P. 291–302.
- [14] *Tantot A., Santucci S., Ramos O., Deschanel S., Verdier M.-A., Mony E., Wei Y., Ciliberto S., Vanel L., DiStefano P.C.F.* // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. P. 154 301 (1–4).
- [15] *Skinner B.J.* // Thermal expansion. In: S.J. Clark (Ed.), Handbook of Physical Constants. Geol. Sci. Am., USA, 1966. P. 97.
- [16] *Glover P.W.J., Baud P., Darot M., Meredith P.G., Boon S.A., Le Ravalec M., Zoussi S., Reuschlé T.* // Geophys. J. Int. 1995. Vol. 120. P. 775–782.
- [17] *Bowman D.D., Oullon G., Sammis C.G., Sornette A., Sornette D.* // J. Geophys. Res. 1998. Vol. 103. P. 24359–24372.
- [18] *Hall L., Bodnar R.J.* // Tectonophys. 1989. Vol. 168. P. 283–296.