

05

## Динамика фрактолюминесценции, электромагнитной и акустической эмиссии при ударе по поверхности мрамора

© В.И. Веттегрень, В.С. Куксенко, И.П. Щербаков

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

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2012 г.)

Удар стальным бойком по поверхности мрамора приводит к появлению волн деформации и электромагнитной эмиссии. Одновременно в монокристалле мрамора возникают микротрещины, на берегах которых располагаются возбужденные свободные радикалы  $\text{CO}_2^-$ . Релаксация электронного возбуждения ведет к появлению вспышек фрактолюминесценции. Интенсивность вспышек пропорциональна площади поверхности микротрещин. Измерив ее, нашли, что линейные размеры микротрещин варьируют от  $\sim 2$  до  $\sim 47 \mu\text{m}$ .

Методы фрактолюминесценции (FL), акустической (АЕ) и электромагнитной (ЕЕ) эмиссий широко используются для исследования механизма разрушения твердых тел [1–9]. Так, в работах [5–8] описаны результаты исследований временных зависимостей АЕ, ЕЕ и FL при ударе бойком по поверхности монокристаллов кварца и гранита. Обнаружено, что удар вызывает образование мощных волн колебаний образца, которые из-за пьезоэлектрического эффекта приводят к появлению электромагнитных колебаний. Одновременно появляются вспышки FL, каждая из которых соответствует появлению микротрещины. Образование микротрещин приводит также к разрывам монотонных временных зависимостей ЕЕ. Так как длина волн АЕ существенно больше размеров микротрещин, этот метод неспособен зарегистрировать появление каждой из них. В то же время временные осцилляции числа микротрещин вызывают мелкомасштабные колебания, регистрируемые методом АЕ. Таким образом, одновременное использование трех методов позволяет проследить как за появлением отдельных микротрещин, так и за осцилляциями их числа.

В настоящей работе описаны результаты исследований временных зависимостей АЕ, ЕЕ и FL при ударе бойком по поверхности пористого тела — мрамора. Интерес к изучению мрамора вызван двумя его характеристиками. Во-первых, величина пьезоэлектрического коэффициента мрамора чрезвычайно мала [10] и ожидалось, что либо ЕЕ будет отсутствовать, либо ее интенсивность будет значительно меньше, чем для кварца и гранита. Одновременно высокая пористость должна приводить к быстрому затуханию волн деформации и скорости образования микротрещин.

### Методика эксперимента

Образцы имели вид полированных параллелепипедов белого цвета с длиной ребер  $4.7 \times 4.7 \times 8 \text{ cm}$ . Они сильно рассеивают свет, так как имеют высокую концентрацию пор [11], размер которых близок к длине волны видимого света.

Конструкция установки, использованной для исследования FL, АЕ и ЕЕ, описана в [5]. Их возбуждали ударом груза массой 100 g, падающего с высоты  $\sim 10 \text{ cm}$  на стальной боек, расположенный на поверхности образца в его центре. Возникающее излучение при помощи фокуса фокусировалось на поверхность катода фотоэлектронного умножителя РЕМ-136. Для измерения профиля и скорости волны деформации (она оказалась равной  $\sim 0.9 \text{ km/s}$ ), образующейся в образце, на его поверхность на расстоянии 3 mm от места внедрения бойка устанавливали квадратную пластину толщиной 1 mm из пьезокерамики СТС-19, длина ребер которой составляла 4 mm. Для исследования электромагнитного излучения на расстоянии 5 cm от образца помещали диполь Герца с длиной плеча  $\sim 50 \text{ cm}$ .

Интенсивность FL недостаточна, чтобы получить ее спектр и выяснить природу центров излучения. Для регистрации спектров использована установка для изучения люминесценции при трении о стальной валик, аналогичная описанной в [10]. Полученный спектр сравнивали со спектром фотолюминесценции (PL), который возбуждали импульсным лазером LGI-21 (длина волны излучения 337.1 nm). Оба спектра корректировали, учитывая спектральную чувствительность РЕМ-136.

Электрическое напряжение на выходе РЕМ-136, пластине СТС-19 и диполе Герца подавалось на входы аналогово-цифрового преобразователя (ADC) ASK3106 фирмы „АКТАКОМ“ с полосой пропускания 100 MHz. Система запускалась в момент касания грузом бойка. Напряжение на выходе ADC через каждые 10 ns записывалось в память компьютера.

### Спектры FL и PL мрамора

Спектры люминесценции мрамора при трении и под влиянием луча лазера показаны на рис. 1.

В спектре PL наблюдается полоса с максимумом  $\sim 2.26 \text{ eV}$ , уширенная в сторону высоких энергий. Известно, что мрамор содержит ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , которые

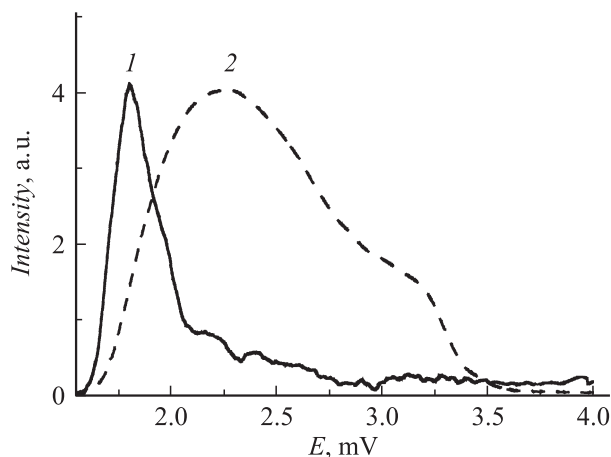


Рис. 1. Спектры люминесценции мрамора при трении (1) и под влиянием луча лазера (2).

встраиваются в кристаллическую решетку и замещают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  [12]. В спектре им соответствует широкая полоса, максимум которой имеет энергию  $\sim 2\text{eV}$ , а ее крылья простираются от  $\sim 1.8$  до  $2.3\text{eV}$ . Кроме ионов  $\text{Mn}^{2+}$  мрамор также содержит примеси  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{PO}_2$ . Соответствующие им полосы располагаются в области энергий от 2 до  $3.5\text{eV}$  и, налагаясь друг на друга, образуют высокоэнергетическое крыло суммарной полосы [12].

В спектре FL наблюдается узкий пик с максимумом при  $1.81\text{eV}$ , также уширенный в сторону высоких энергий. Очевидно, что слабоинтенсивное излучение в области энергий, больших  $2\text{eV}$ , обусловлено присутствием в образце упомянутых выше ионов. Однако полоса с максимумом  $1.81\text{eV}$  имеет иную природу. Чтобы выяснить ее, обратимся к работам [13–17]. В работе [15] авторы методом электронного парамагнитного резонанса (ESR) зарегистрировали появление парамагнитных центров при шлифовке и полировке мрамора. Один из них был приписан ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , а второй — неизвестным дефектам кристаллической решетки. В [15–17] исследовали спектры ESR при облучении кальцита  $\gamma$ -лучами. Авторы приписали наблюдаемые спектры ионам  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CO}_2^-$ , которые образуются при разрыве связей  $\text{CaCO}_3$ . По-видимому, наблюдаемую в спектре FL полосу  $1.81\text{eV}$  можно приписать радикалам  $\text{CO}_2^-$ . В этом случае ее интенсивность пропорциональна концентрации таких возбужденных радикалов в образце мрамора.

### Оценка линейного размера микротрещин

Оказалось, что временные зависимости FL состоят из последовательности следующих друг за другом вспышек. Их форма, как и для исследованных ранее временных зависимостей FL кварца, гранита и полимерного композита [5–9], одинакова: за  $\sim 10\text{ns}$  интенсивность достигает максимального значения, а затем уменьшается

экспоненциально от времени со средним временем затухания  $\tau = 30\text{ns}$ . Постоянство этих значений обусловлено особенностями конструкции прибора, так как минимальное время обработки PEU-136 —  $10\text{ns}$ , а среднее время уменьшения сигнала от него после прекращения свечения (определяемое величиной паразитной емкости и сопротивлением нагрузки) —  $30\text{ns}$ .

Такой вид временных зависимостей FL, по-видимому, вызван тем, что возбужденные радикалы  $\text{CO}_2^-$  в основном располагаются на берегах микротрещин. Действительно, анализ поверхности мрамора при помощи оптического микроскопа показал, что после удара на ней наблюдаются микротрещины с линейными размерами до нескольких десятков микрометров.

Вспышки FL часто накладываются друг на друга, что затрудняет анализ распределения амплитуд. Более удобно для этой цели использовать распределение временной производной интенсивности FL. Из формы вспышки следует, что она имеет два значения [8]: одно, положительное, равное амплитуде вспышки  $I_m$ , и второе, отрицательное, пропорциональное среднему времени разрядки напряжения на выходе PEU через паразитные емкость и сопротивление нагрузки. Нас интересует только первое, величина которого пропорциональна числу фотонов, вылетающих из образца при образовании микротрещины, и их площади  $S$ :  $I_m \approx qS$ , где  $q$  — коэффициент пропорциональности.

Измерения показали, что для нашей установки и геометрии опыта средняя величина  $I_m \approx 10^6\text{V/s}$ . Так как скорость волны упругой деформации равна  $0.9\text{km/s}$ , то за  $\sim 10\text{ns}$  (время роста интенсивности вспышки) трещины вырастают на  $\sim 9\mu\text{m}$ , а площадь их поверхности составляет  $\sim 80\mu\text{m}^2$ . Отсюда  $q \approx 1.25 \cdot 10^4\text{V}/\mu\text{m}^2$  и диаметр микротрещин можно оценить как  $L \approx 10^{-2}\sqrt{I_m}\mu\text{m}$ . Измерив наибольшее и наименьшее значения  $I_m$ , нашли, что наибольший размер микротрещин, образовавшихся в мраморе при ударе, составлял  $\sim 47\mu\text{m}$ , а наименьший  $\sim 2\mu\text{m}$ .

Так как образцы сильно рассеивают свет, информация о размерах и числе микротрещин в основном черпается из поверхностного слоя образца толщиной  $\sim 1\text{--}2\text{mm}$ .

Рассмотрим теперь временные зависимости деформации и накопления микротрещин.

### Деформация поверхности мрамора и динамики микротрещин в нем

Удар по бойку вызывает появление вынужденной волны деформации, которая добегает до поверхности образца за  $10\mu\text{s}$ . Следующие  $20\mu\text{s}$  тратятся на формирование вынужденной волны деформации (рис. 2 и 3). Максимальная степень растяжения поверхности образца в этой волне достигается через  $\sim 100\mu\text{s}$ . Затем растяжение уменьшается и исчезает на  $\sim 160\mu\text{s}$ . Далее оно трансформируется в сжатие, степень которого достигает максимального значения на  $\sim 240\mu\text{s}$ , уменьшается и вновь становится нулевым на  $310\mu\text{s}$ . Начиная с этого

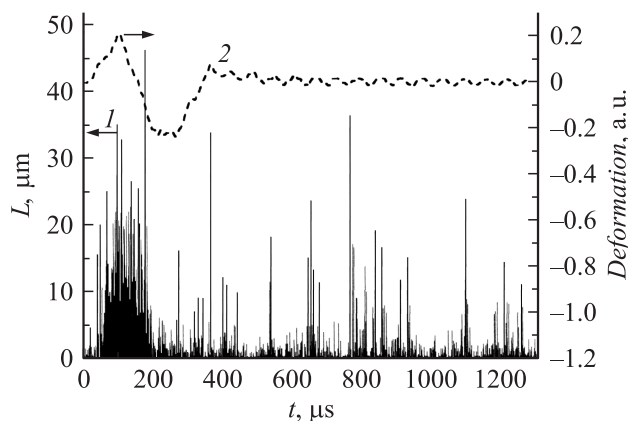


Рис. 2. Временные зависимости размеров микротрещин и деформации поверхности мрамора после удара.

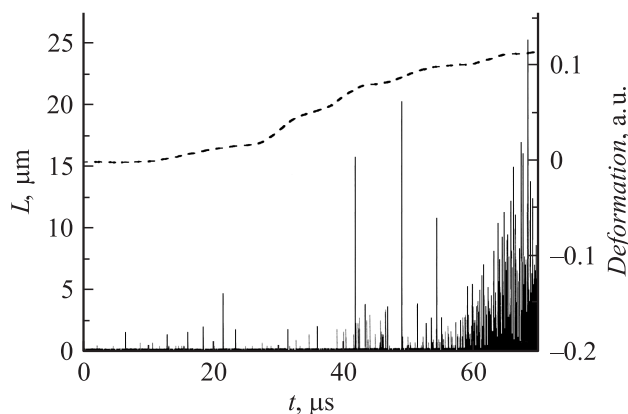


Рис. 3. Начальные участки (от 0 до 80 μs) временных зависимостей размеров микротрещин и деформации поверхности мрамора.

момента времени, вынужденные колебания исчезают, и устанавливаются новые колебания, амплитуда которых на порядок меньше, а период  $\tau \approx 104 \mu\text{s}$ . Известно, что половина длины волны собственных колебаний образца равна его размеру. Так как скорость волны деформации  $0.9 \text{ km/s}$ , за время  $\tau/2$  она пробегает  $\sim 4.7 \text{ cm}$ , что совпадает с поперечным размером образца. Это позволяет приписать слабоинтенсивные колебания собственным колебаниям образца мрамора.

Первая микротрещина размером  $\sim 2 \mu\text{s}$  появляется через  $4 \mu\text{s}$  после того, как волна сжатия в бойке добежит до поверхности мрамора (рис. 3). В промежуток времени от 20 до  $40 \mu\text{s}$  образуется около десятка микротрещин. Затем число микротрещин и их размеры начинают быстро увеличиваться. Через  $\sim 100 \mu\text{s}$  после удара, когда поверхностный слой образца максимально растянут, число микротрещин достигает максимального значения —  $(1-1.5) \cdot 10^3$  штук, а их размер  $\sim 47 \mu\text{m}$ . Затем число образующихся трещин начинает уменьшаться. При времени, превышающем  $400 \mu\text{s}$ , оно уменьшается на порядок. Однако они продолжают накапливаться и в дальнейшем.

## Временные зависимости деформации и ЕЕ

Мрамор состоит из смеси кристаллов кальцита и доломита, которые не являются диэлектриками. Несмотря на это, после удара наблюдали образование волн ЕЕ (рис. 4), интенсивность которых приблизительно на два порядка меньше, чем для кварца и гранита.

ЕЕ появляется приблизительно в тот же момент времени, что и деформация — через  $\sim 30 \mu\text{s}$  после удара по бойку. При малых временах (меньше  $60 \mu\text{s}$ ) интенсивность ЕЕ изменяется линейно с деформацией и достигает максимального положительного значения приблизительно в одинаковое время — через  $\sim 100 \mu\text{s}$  после удара. Однако при больших временах она начинает отставать от деформации. Так, минимум на временной зависимости деформации наблюдается через  $\sim 200 \mu\text{s}$ , а на аналогичной зависимости ЕЕ — через  $\sim 270 \mu\text{s}$ . Второй максимум на временной зависимости деформации наблюдается через  $\sim 270 \mu\text{s}$ , а на зависимости ЕЕ — только через  $\sim 900 \mu\text{s}$ .

В работе [10] пьезоэлектрический эффект на мраморе был объяснен движением примесных ионов под влиянием упругой деформации. При таком движении они преодолевают энергетический барьер  $\sim 0.07 \text{ eV}$ . Вероятно, по этой причине электромагнитная волна отстает от деформационной.

## Влияние собственных колебаний образца на образование микротрещин

Из сопоставления графиков на рис. 3 следует, что начало интенсивного образования микротрещин и роста деформации мрамора совпадает. Моменты, когда поверхностный слой образца максимально растянут и скорость накопления микротрещин максимальна, также совпадают (рис. 2). Эти результаты показывают, что образование микротрещин в образце мрамора вызвано растяжением поверхности при вынужденных колебаниях.

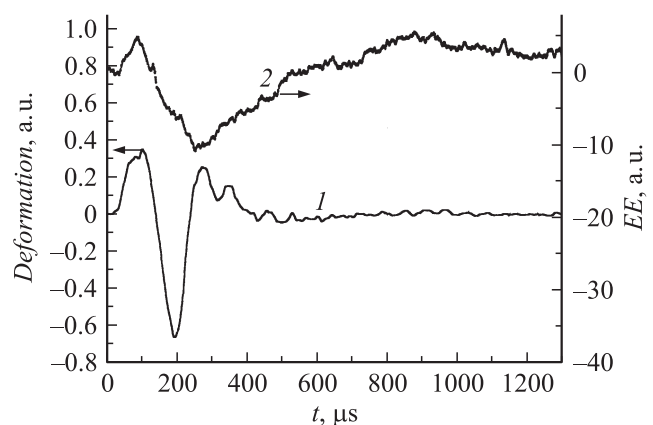
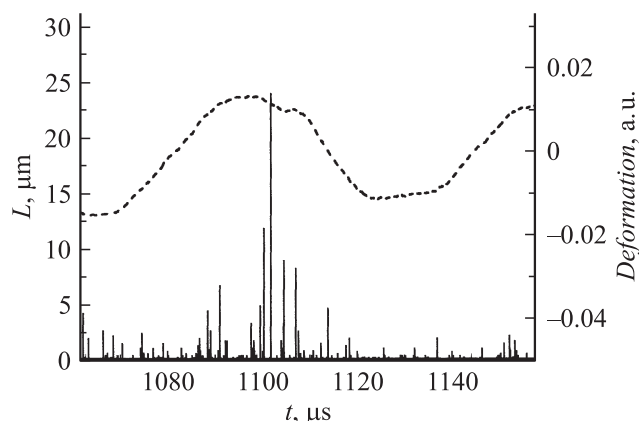


Рис. 4. Временные зависимости деформации поверхности (1) и ЕЕ (2) мрамора.



**Рис. 5.** Фрагменты временных зависимостей размеров микротрещин и деформации поверхности мрамора после удара в области собственных колебаний образца.

Из рис. 5 видно, что в моменты времени, когда степень растяжения поверхности при слабоинтенсивных собственных колебаниях максимальна, также наблюдается рост концентрации и размеров микротрещин. Это показывает, что и степень растяжения поверхностного слоя при собственных колебаниях образца (величина которой на порядок меньше, чем в вынужденной волне) способна вызвать образование трещин.

## Заключение

Удар стальным бойком по поверхности мрамора приводит к появлению волн деформации, которые вследствие пьезоэффекта генерируют низкочастотную ЕЕ. Одновременно возникают вспышки FL, которые вызваны релаксацией энергии в возбужденных радикалах  $\text{CO}_2^-$ , образующихся после разрыва связей между кальцием и кислородом. Радикалы расположены на берегах микротрещин с линейными размерами от  $\sim 8$  до  $\sim 47 \mu\text{m}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-05-00256-а и 11-05-00320-а).

## Список литературы

- [1] Журков С.Н., Куксенко В.С., Савельев В.Н., Султанов У. // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1977. № 6. С. 11–15.
- [2] Kuksenko V., Tomilin N., Damaskinskaia E., Lockner D. // Pure Appl. Geophys. 1996. Vol. 146. N 1. P. 253–263.
- [3] Соболев Г.А., Демин В.М. Механоэлектрические явления в Земле. М.: Наука, 1980. 215 с.
- [4] Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Бутягин И.Ю. // Известия АН СССР. 1986. Т. 50. № 3. С. 477–482.
- [5] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 29–31.
- [6] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Щербаков И.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 148–151.
- [7] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. // Физика Земли. 2012. № 4. С. 1–6.

- [8] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Щербаков И.П. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 7. С. 1342–1346.
- [9] Веттегрень В.И., Ляшков А.И., Щербаков И.П. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 112–115.
- [10] Махмудов Х.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 76–81.
- [11] Rodriguez-Navarro C., Rodriguez-Navarro A., Elert K., Sebastian E. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N 7. P. 3350–3357.
- [12] Sidike A., Wang X.-M., Sawuti, Zhu A.H.-J., Kusachi I., Yamashita N. // Phys. Chem. Minerals. 2006. Vol. 33. P. 559–566.
- [13] Maniatis Y., Mandi V. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 4859–4867.
- [14] Wencka M., Lijewski S., Hoffmann S.K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 255237-1-10.
- [15] Cazenave S., Chapouliet R., Villeneuve G. // Mineralogy and Petrology. 2003. Vol. 78. P. 243–253.
- [16] Kinoshita A., Karmann I., Williamda F., Carlos C., Graeffa F.O., Baffa O. // Appl. Radiation and Isotopes. 2005. Vol. 62. P. 247–250.
- [17] Urakaev F.K. // Phys. Chem. Minerals. 2007. Vol. 34. P. 351–361.