

## Трансформация структуры поверхности мрамора под влиянием ударной волны

© И.П. Щербаков,<sup>1</sup> В.И. Веттегрень,<sup>1,¶</sup> А.Я. Башкарев,<sup>2</sup> В.Б. Кулик,<sup>1</sup> Р.И. Мамалимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступило в Редакцию 15 мая 2017 г.)

Методами рамановской, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии исследовали строение осколков, образовавшихся после разрушения мрамора под действием ударной волны. Обнаружено, что в поверхностном слое осколков толщиной  $\sim 2 \mu\text{m}$  кальцит I трансформировался в высокобарическую фазу — кальцит III. Одновременно концентрация примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и др. уменьшилась в  $\sim 4$  раза.

DOI: 10.21883/JTF.2018.01.45486.2332

### Введение

К настоящему времени большие успехи достигнуты в области кинетики деформации диэлектриков под действием ударных волн [1,2]. Начато построение дислокационной модели разрушения при ударно-волновом нагружении [3,4]. Первые экспериментальные данные о механизме разрушения диэлектриков были получены [5–9] благодаря созданию установок, регистрирующих динамику люминесценции с наносекундным разрешением. Установлено, что под действием ударной волны от 50 до 80% объема образца распадается на положительно заряженные ионы и электроны. Оставшаяся часть представляет собой осколки с размерами от нескольких  $\mu\text{m}$  до нескольких  $\text{mm}$ .

В работах [10,11] методами инфракрасной (ИК), рамановской и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии исследована поверхность осколков монокристалла кварца и гранитов до и после воздействия ударной волны. Обнаружено, что под влиянием ударной волны на их поверхности образовался слой из диалектического стекла, вещества с чрезвычайно сильно искаженной кристаллической решеткой.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней было исследовано строение поверхности мрамора, образовавшейся после воздействия ударной волны.

Природный мрамор содержит кристаллы кальцита —  $\text{CaCO}_3$ , диопсида —  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  и волластонита —  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . Известно, что  $\text{CaCO}_3$  существует по крайней мере в трех фазах: при нормальном давлении —  $\text{CaCO}_3$  I, выше 1.9 GPa —  $\text{CaCO}_3$  II и при давлении больше 2.5 GPa начинается новый фазовый переход в  $\text{CaCO}_3$  III [12–14]. Величина давления в ударной волне достигает нескольких десятков GPa. Поэтому можно было ожидать, что в поверхностном слое мрамора, наряду с диалектическим стеклом может образоваться и  $\text{CaCO}_3$  III.

### Объект и методы исследования

Для исследований был выбран образец мрамора в виде круглой пластинки диаметром 30 mm и толщиной 8 mm. С одной стороны пластинки пропилен паз глубиной и шириной  $\sim 3 \text{ mm}$ . В нем располагались медные электроды, расстояние между которыми  $\sim 3 \text{ mm}$ . Они соединены с конденсатором, при разряде которого в промежутке между двумя медными проводниками образуется плазма, состоящая из микрочастиц и атомов Cu [15]. Она вызывает появление в  $\text{CaCO}_3$  ударной волны. Под ее воздействием от 60 до 70% образца распадается на положительно заряженные ионы, которые вылетали из образца в виде струи плазмы [9]. Остальная часть представляет собой осколки с размерами от нескольких  $\mu\text{m}$  до нескольких  $\text{mm}$ . Для исследования изменения строения мрамора после воздействия ударной волны были выбраны несколько осколков, которые имели вид пластинок с поперечными размерами от 5 до 7 mm, толщиной  $\sim 3 \text{ mm}$ .

Для исследования строения осколков применяли 3 метода: рамановскую, ИК и ФЛ спектроскопию.

Для получения рамановских спектров пластинки устанавливали на предметный столик спектрометра Ramalog 5. Спектры возбуждали аргоновым лазером  $\text{Ar}^{2+}$  16508 (Spectra Physics), линия 488 nm. Спектры записывали в режиме счета фотонов под углом рассеяния  $\approx 180^\circ$ . Спектральная ширина щели —  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектры отражения неполяризованного ИК света записаны на фурье-спектрометре ИК-21 „Prestige“. Пластинки устанавливали на предметный столик приставки SRM-8000A. Угол падения луча ИК излучения на образец составлял  $10^\circ$ . Полученные спектры пересчитывали в спектры затухания (мнимой части диэлектрической функции)  $\varepsilon''(\nu)$ , где  $\nu$  — частота. С этой целью использовали метод, предложенный в [16].

При отражении от поглощающего объекта амплитуда колебаний электрического вектора ИК-излучения зату-

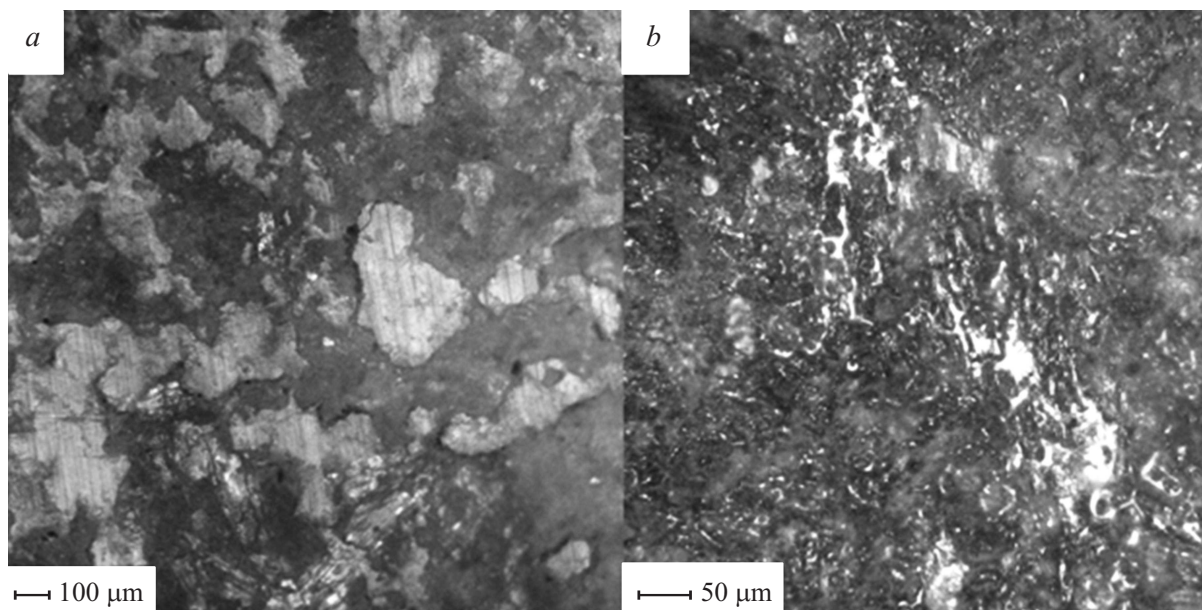


Рис. 1. Фотографии поверхности мрамора до (а) и после (б) воздействия ударной волны.

хает экспоненциально от поверхности вглубь образца. Глубина  $h$ , на которой она уменьшается в  $e \approx 2.7$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов), а интенсивность излучения — в  $e^2 \approx 8$  раз, соответствует эффективной толщине поверхностного слоя, о которой несет информацию спектр отражения. Ее вычисляли по формуле [17]:

$$h \approx 1/4\pi\nu k,$$

где  $k$  — показатель поглощения.

ФЛ возбуждали светодиодом UVTOP280TO39HS, длина волны излучения которого — 285 nm. Спектры ФЛ регистрировали под углом  $10^\circ$  к направлению луча светодиода оптоволоконным спектрометром — AvaSpec-ULSi2048L-USB2. Измеренную интенсивность полос нормировали на интенсивность луча лазера, отраженного от поверхности. Эффективная толщина поверхностного слоя на длине волны светодиода составила  $\sim 100 \mu\text{m}$ .

### Структура поверхности исследованного образца

На рис. 1 показаны фотографии поверхности исследованного образца. До воздействия ударной волны на ней наблюдались зерна  $\text{CaCO}_3$ , средний размер которых —  $\sim 40 \mu\text{m}$  (рис. 1, а). После воздействия волны размер зерен уменьшился, по крайней мере, до нескольких  $\mu\text{m}$  (рис. 2, б).

### Данные рамановской спектроскопии

Мрамор прозрачен для луча лазера с длиной волны 488 nm, и анализ рамановских спектров (рис. 2) позво-

ляет получить информацию о строении объема образца. Полосы  $156$ ,  $283$ ,  $712$  и  $1087 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям решетки  $\text{CaCO}_3$  I [18],  $327$ ,  $358$ ,  $393$ ,  $665$  и  $1014 \text{ cm}^{-1}$  — диопсида  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  и  $338$ ,  $414$ ,  $636$ ,  $970$  и  $1044 \text{ cm}^{-1}$  — волластонита  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  [19,20].

Из рассмотрения рис. 2 следует, что интенсивность всех полос после воздействия взрывной волны заметно не изменилась. Это показывает, что концентрация этих минералов, усредненная по толщине образца — 3 mm, после воздействия ударной волны осталась неизменной.

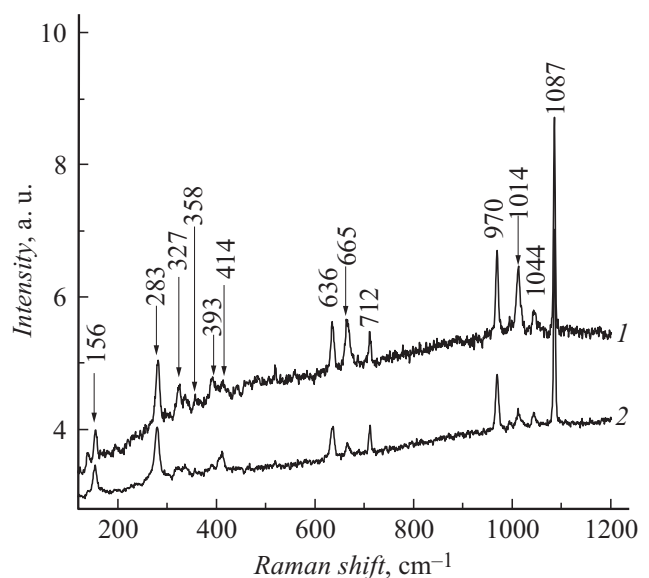
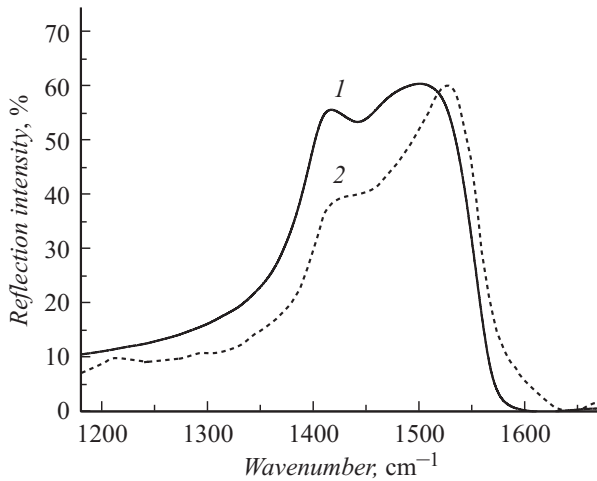


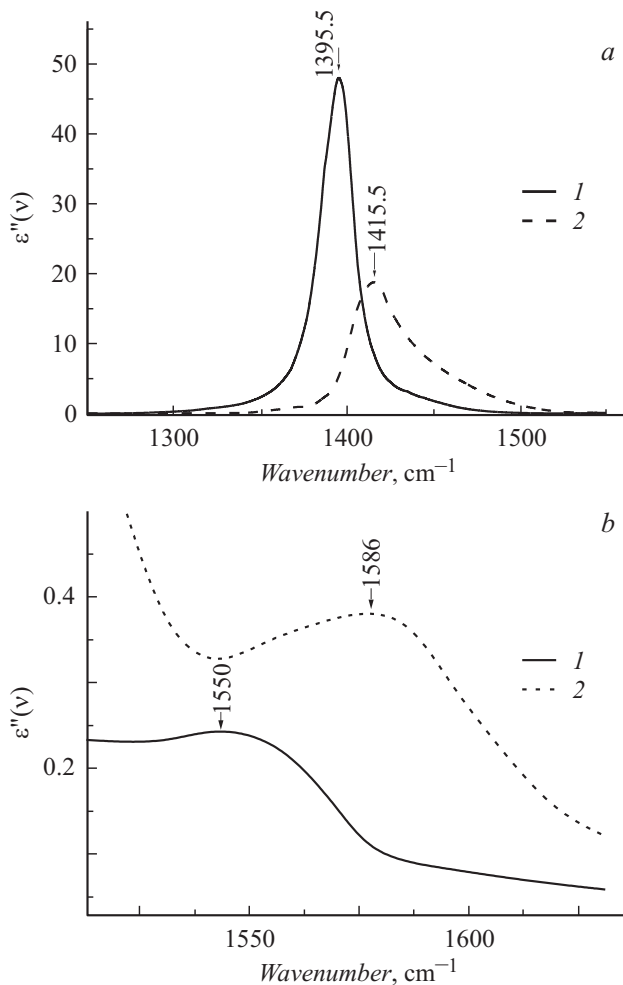
Рис. 2. Рамановский спектр мрамора до (1) и после (2) воздействия ударной волны.

### Данные ИК спектроскопии

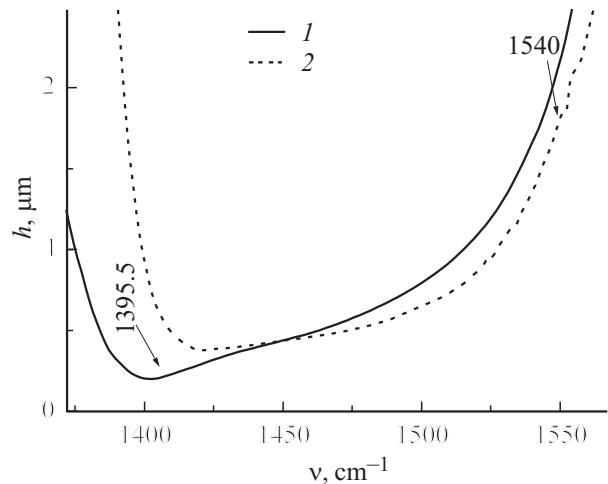
На рис. 3 показан ИК спектр отражения в диапазоне от 1180 до 1670  $\text{cm}^{-1}$ , а на рис. 4 — рассчитанный



**Рис. 3.** Спектр отражения ИК излучения мрамора до (1) и после (2) воздействия ударной волны.



**Рис. 4.** Спектр затухания ИК излучения мрамора до (1) и после (2) воздействия ударной волны в областях 1250–1530  $\text{cm}^{-1}$  (a) и 1425–1670  $\text{cm}^{-1}$  (b).



**Рис. 5.** Эффективная толщина поверхностного слоя  $\text{CaCO}_3$  до (1) и после (2) воздействия ударной волны. Стрелками показаны положения максимумов полос 1355.5 и 1540  $\text{cm}^{-1}$ .

из него спектр затухания  $\varepsilon''(\nu)$ . Эффективная толщина поверхностного слоя  $h$  лежит в пределах от 0.1 до 2  $\mu\text{m}$  (рис. 5).

В спектре затухания  $\varepsilon''(\nu)$  ИК излучения до воздействия ударной волны наблюдаются два максимума — 1395.5 и 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Первая (1395.5  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствует поперечным, а вторая (1550  $\text{cm}^{-1}$ ) — продольным колебаниям кристаллической решетки кальцита [21–24].

Полоса 1395.5  $\text{cm}^{-1}$  имеет симметричную дисперсионную форму (рис. 4). А именно зависимость затухания  $\varepsilon''(\nu)$  от частоты  $\nu$  описывается выражением

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{\varepsilon_0'' \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0''(\nu)$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости в максимуме полосы — на частоте  $\nu_0$ , а  $\Gamma$  — ее ширина (на половине  $\varepsilon_0''$ ). Такая форма типична для полос идеально построенных кристаллов, не имеющих дефектов [25].

После воздействия ударной волны максимумы обеих полос смещаются в сторону высоких частот: для поперечных колебаний на  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ , а для продольных — на  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ . Одновременно, полоса, соответствующая поперечным колебаниям кристаллической решетки  $\text{CaCO}_3$ , становится несимметричной.

Смещение максимума полосы вызвано деформацией кристаллической решетки  $\text{CaCO}_3$ . Величина смещения  $\Delta\nu$  связана с эффективной величиной гидростатического давления  $P$ , вызывающего эту деформацию, выражением [26]

$$\Delta\nu \approx \alpha P,$$

где  $\Delta\nu = \nu_P - \nu_0$ ,  $\nu_P$  и  $\nu_0$  — частоты колебаний кристаллической решетки под давлением и без него,  $\alpha = d\nu/dP$ .

Для поперечных колебаний  $\alpha = 1.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [26]. Тогда наблюдаемое смещение — 20  $\text{cm}^{-1}$  максимума

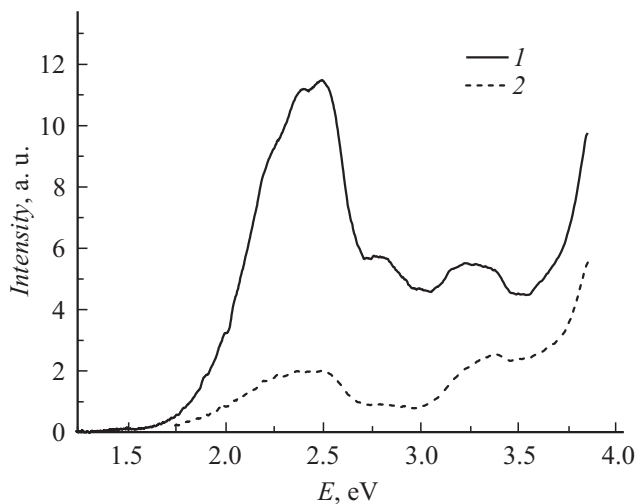


Рис. 6. Спектр ФЛ мрамора до (1) и после (2) воздействия ударной волны.

полосы, соответствующей таким колебаниям, может быть пересчитано в эффективное давление  $P = 20/1.5 \approx 13$  ГПа. При таком давлении  $\text{CaCO}_3$  I трансформируется в высокобарическую фазу  $\text{CaCO}_3$  III [12–14].

Как уже отмечалось, после воздействия ударной волны форма полосы, соответствующей поперечным колебаниям, становится несимметричной со стороны высоких частот. Этот эффект вызван тем, что деформация кристаллов  $\text{CaCO}_3$  III неоднородна. Наряду с кристаллами, сжатие которых соответствует эффективному давлению 13 ГПа, есть кристаллы, в которых давление в несколько раз больше. Соответствующие таким кристаллам полосы смещаются больше и, налагаясь друг на друга, образуют высокочастотное крыло полосы.

## Данные ФЛ спектроскопии

На рис. 6 представлены ФЛ спектры мрамора до и после воздействия ударной волны. В рассматриваемой области спектра от 1.7 до 2.6 eV наблюдается ряд сильно наложенных друг на друга полос. Они приписаны излучению ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  [27–32]. Видно, что после воздействия ударной волны интенсивность всех полос в области 1–4 eV уменьшилась в  $\sim 4$  раза. Это показывает, что концентрация вышеупомянутых ионов в поверхностном слое, эффективная толщина которого  $\sim 100 \mu\text{m}$ , также уменьшилась в  $\sim 4$  раза.

## Заключение

Анализ результатов исследования мрамора методами рамановской, ИК и ФЛ спектроскопии показал, что ударная волна в поверхностном слое образца толщиной до  $2 \mu\text{m}$  вызывает фазовый переход  $\text{CaCO}_3$  I в  $\text{CaCO}_3$  III.

Одновременно в поверхностном слое в  $\sim 4$  раза уменьшается концентрация примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00137.

## Список литературы

- [1] Фортв В.Е. // УФН. 2007. Т. 177. С. 348–368.
- [2] Kanel G.I., Razorenov S.V., Fortov V.E. Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter. NY: Springer, 2004. 322 p.
- [3] Малыгин Г.А., Огарков С.Л., Андрияш А.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1772–1779.
- [4] Малыгин Г.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 955–960.
- [5] Веттегрень В.И., Щербаков И.П., Воронин А.В., Куксенко В.С., Мамалимов Р.И. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 2. С. 315–317.
- [6] Веттегрень В.И., Щербаков И.П., Воронин А.В., Куксенко В.С., Мамалимов Р.И. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 5. С. 981–985.
- [7] Веттегрень В.И., Щербаков И.П., Куксенко В.С., Мамалимов Р.И. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1767–1771.
- [8] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Щербаков И.П. // Физика Земли. 2016. № 5. С. 134–149.
- [9] Щербаков И.П., Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В печати.
- [10] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2385–2387.
- [11] Веттегрень В.И., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И., Кулик В.Б. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 681–684.
- [12] Merrill L., Bassett W.A. // Acta Crystallographica B. 1975. Vol. 31. P. 343–349.
- [13] Merlini M., Crichton W.A., Chantel J., Guignard J., Poli S. // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78 (2). P. 225–233.
- [14] Catalli K., Williams Q. // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 1679–1682.
- [15] Абрамова К.Б., Щербаков И.П., Русаков А.И. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 2. P. 137–140.
- [16] Kuzmenko A.B. // Rev. Sci. Instr. 2005. Vol. 76. P. 083108.
- [17] Born M., Wolf E. Principles of optics. Second Ed. Oxford: Pergamon press., 1964. 856 p.
- [18] Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S.J. // Raman Spectrosc. 2006. Vol. 37. P. 892–899.
- [19] Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.-A. // Am. Mineralogist. 2000. Vol. 86. P. 473–479.
- [20] Richet P., Mysen B.O., Ingrin J. // Phys. Chem. Minerals. 1998. Vol. 25. P. 401–414.
- [21] Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. // J. Raman Spectrosc. 2006. Vol. 37. P. 892–899.
- [22] Lou D., Sun F., Li L. // Chinese Opt. Lett. 2007. Vol. 5. N 6. P. 370–372.
- [23] Noël L.V.Y., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Ferrero M., Dovesi R. // Theor. Chem. Acc. 2007. Vol. 117. P. 991–1000.
- [24] Catalli K., Williams Q. // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 1679–1682.
- [25] Madelung O. Festkörpertheorie. Berlin: Springer Verlag. 1972. 418 p.
- [26] Williams Q., Collerson B., Knittle E. // American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 1158–1165.

- [27] *Reeder J., Nugent M., Tait C.D., Morris D.E., Heald S.M., Beck K.M., Hess W.P., Lanzirotti A.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. Vol. 65. P. 3491–3503.
- [28] *Polikreti K., Christofides C.* // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 90. P. 285–291.
- [29] *Habermann D., Neuser R., Richter D.K.* // *Sediment. Geol.* 1998. Vol. 116. P. 13–24.
- [30] *Polikreti K., Christofides C.* // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 90. P. 285–291.
- [31] *Calderon T., Aguilar M., Jaque F., Coyll R.* // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1984. Vol. 17. P. 2027–2038.
- [32] *Reeder J., Nugent M., Tait C.D., Morris D.E., Heald S.M., Beck K.M., Hess W.P., Lanzirotti A.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. Vol. 65. P. 3491–3503.