

УДК 621.039; 550.837; 550.34.01

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАРЦИТА В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛИМОРФНОГО $\alpha$ – $\beta$ -ПЕРЕХОДА МЕТОДАМИ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

*А. Н. Никитин<sup>а</sup>, Р. Н. Васин<sup>а</sup>, А. М. Балагуров<sup>а</sup>,  
Г. А. Соболев<sup>б</sup>, А. В. Пономарев<sup>б</sup>*

<sup>а</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup> Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта РАН, Москва

Приведены результаты комплексного применения методов нейтронной дифракции и акустической эмиссии для изучения поведения физических свойств синтетического кварца и природного кварцита в температурной области  $\alpha$ – $\beta$ -перехода. В процессе экспериментов образец кварцита помимо нагревания подвергался одноосному сжатию. Измерены величины изменения межплоскостных расстояний в кварците в интервале 540–620 °С и на основе этих измерений оценены значения внутренних напряжений, которые в несколько раз превысили напряжения, возникающие при внешней нагрузке. Установлено, что после завершения перехода возникли всплески акустической эмиссии (АЭ), превышающие на два порядка по интенсивности уровень АЭ, обусловленный термическим растрескиванием при нагревании образца до температур перехода. Высказано предположение о том, что аномальное поведение физических свойств кварцсодержащих горных пород в условиях относительно невысоких давлений вблизи температуры перехода может быть причиной образования сильных концентраторов локальных напряжений, соизмеримых с пределом прочности материала и инициирующих микротрещинообразование.

The results of complex application of neutron diffraction and acoustic emission for investigation of the physical properties of synthetic quartz and natural quartzite at the temperature interval of  $\alpha$ – $\beta$  transition are given. During the experiments the quartzite sample was exposed to heating and also to uniaxial compression. The changes of the lattice spacings of quartzite at the temperature interval of 540–620 °С were measured and values of lattice stresses were estimated; estimated lattice stresses several times exceed the applied stresses. It is found that short strong splashes of acoustic emission (AE) occurred when the phase transition was completed; the intensity of those splashes exceeds by two orders the level of AE, caused by the thermal bursting of the sample under heating up to the transition temperature. The assumption is placed that anomalous behaviour of quartz-containing rocks being under relatively small stresses near the phase transition temperature could cause the appearance of the concentrators of local stresses. These stresses are commensurable to the strength of quartz, and initiate the microcracking of the material.

### ВВЕДЕНИЕ

За два последние десятилетия вследствие создания мощных исследовательских источников нейтронов произошло активное внедрение экспериментальных методов нейтронографии в комплексе с другими физическими методами в практику решения задач

геологии и геофизики, например для развития такого актуального раздела сейсмологии, каким является физика очага землетрясений [1, 2].

Важным положением концепции геодинамики является представление о внутренней энергетической активности геологической среды и ее физических источниках. Процесс подготовки и развития очага землетрясения не может быть до конца понят и описан без уточнения и усложнения физических моделей геологической среды. В связи с этим актуально исследование и учет аномальных физических свойств минералов, образующих горные породы, при высоких температурах и давлениях, например, природы аномального поведения поликристаллического кварца в температурном интервале  $\alpha$ – $\beta$ -превращения (560–600 °С).

Самый распространенный в земной коре минерал — кварц — в поликристаллическом виде входит в состав многих горных пород, и его аномальное для твердого тела поведение при температуре и давлении, приводящих к  $\alpha$ – $\beta$ -переходу, по-видимому, существенно влияет на деформационные, термоупругие, прочностные свойства пород на различных глубинах. Высказано предположение, что горные породы, в которых содержатся минералы, испытывающие твердотельные превращения, становятся «ослабленными» благодаря неустойчивому состоянию кристаллической структуры в области перехода и испытывают трансформационную сверхпластичность [3], которая проявляется в возникновении значительных деформаций под воздействием сравнительно небольших внешних нагрузок.

Установленный у монокристаллического кварца интенсивный рост коэффициента теплового расширения в температурном интервале полиморфного перехода [4] и смена знака коэффициента Пуассона [5] в поликристаллическом кварце может привести к возникновению концентраторов механических напряжений на фазовых неоднородностях, на границах зерен, дефектах и т. д. Подобные процессы инициируют микроразрывы в горных породах, которые могут лавинообразно нарастать, что приводит к образованию макро-разрыва. Теоретически свойства геологической среды, наделенной свойствами кварца, с локальными концентраторами напряжений анализировались в работах [6, 7]. В работе [8] предложена гипотетическая модель возникновения наведенной анизотропии в первоначально изотропном поликристаллическом кварце благодаря образованию локальных зон микропластичности при  $\alpha$ – $\beta$ -фазовом переходе. Влияние многократного циклирования температуры на смещение температуры фазового перехода в поликристаллическом кварце исследовано в работе [9]; не исключено, что такое воздействие может привести к накоплению внутренней энергии в материале.

Экспериментальные исследования физических свойств поликристаллической кварц-содержащей горной породы (природного кварцита), находящейся под воздействием внешней механической нагрузки в температурном интервале  $\alpha$ – $\beta$ -перехода и протекающих в ней процессов с учетом взаимодействия сосуществующих в образце фаз, необходимы для уточнения имеющихся или же для создания новых моделей процессов разрушения горных пород в литосфере Земли.

В данной статье приведены результаты комплексного применения методов нейтронной дифрактометрии и акустической эмиссии (АЭ) к изучению поведения природного кварцита в температурной области  $\alpha$ – $\beta$ -фазового перехода с целью наблюдения влияния этого превращения на характер изменения внутренних напряжений и других физических характеристик в поликристаллическом образце. Для сравнения получена информация о поведении синтетического кварца в области этого же перехода. Установлены темпера-

туры, при которых  $\alpha - \beta$ -превращение инициирует внутренние напряжения, вызывающие микроразрывы материала, сопровождаемые характерной акустической эмиссией.

### СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО $\alpha - \beta$ -ПРЕВРАЩЕНИЯ

Аномалии физических свойств кварца в области превращения из низкотемпературной тригональной  $\alpha$ -фазы в высокотемпературную гексагональную  $\beta$ -фазу и обратно основательно изучены разными методами. Известно [10], что, начиная с температуры 524 °С и до точки фазового перехода, благодаря быстрому росту коэффициентов теплового расширения, удельный объем кварца сильно увеличивается. В работах [11, 12] приведены измеренные с высокой точностью методом Бергмана–Шефера значения упругих модулей кварца. Отмечено, что их поведение в интервале температур 524–580 °С имеет аномальный характер. Так, при этих температурах принимают отрицательные значения модули упругости  $c_{12}$  и  $c_{13}$ . Соответственно, все коэффициенты Пуассона в указанной температурной области отрицательны, а их абсолютные значения очень велики. Из этого следует, что в интервале температур 524–580 °С кристалл кварца, находящийся под воздействием внешнего одноосного растягивающего напряжения, будет испытывать всестороннее расширение.

Понимание физики этих явлений невозможно без детальных исследований структуры кварца в широком интервале температур и давлений. На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки кварца, полученные в рентгеновских (1, 2) и нейтронных (3, 4) экспериментах. При  $T = 575$  °С резко изменяются компоненты тензора теплового расширения кристалла как в базисной плоскости, так и вдоль поворотной оси. Известны работы по изучению поведения структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца при

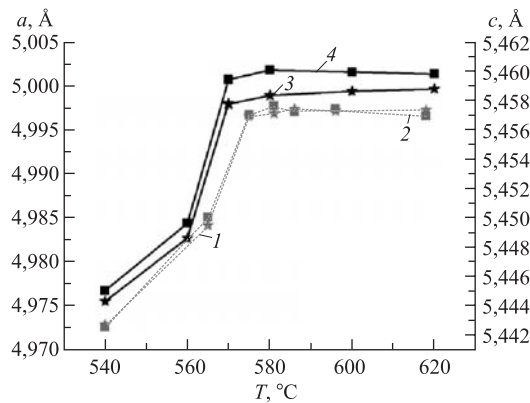


Рис. 1. 1, 2 — температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки кварца, рентгеновский эксперимент, монокристалл кварца [21]. 3, 4 — температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки кварца, нейтронная дифракция, порошок

высоких температурах, выполненные с помощью дифракции [13] и неупругого рассеяния [14] нейтронов. Следует отметить, что, несмотря на значительные усилия, до сих пор нет однозначного решения структуры  $\beta$ -кварца при высоких температурах.

Кроме того, возможно, что на свойства кварца вблизи  $\alpha$ - $\beta$ -перехода оказывает влияние возникающая при этих температурах так называемая «несоразмерная» фаза, существование которой установлено в работах [15–18]. Этими же авторами было сделано предположение о том, что имеет место температурная область сосуществования как минимум двух фаз в испытываемом переходе монокристалле кварца.

### НЕЙТРОННЫЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ С КВАРЦЕВЫМ ПОРОШКОМ

Зависимости параметров элементарной ячейки и координат атомов кварца от температуры в интервале от 25 до 620 °С (главным образом в области фазового перехода) были измерены в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, Дубна. В качестве образца использовался порошок, полученный из синтетического монокристалла кварца, выращенного методом гидротермального синтеза из щелочного раствора в автоклаве при температуре порядка 400 °С на предприятии ВНИИСИМС (г. Александров). Был отобран крупный чистый кристалл кварца, который измельчался и размалывался в порошок с размерами зерен в интервале 0,01–0,1 мм. С целью устранения внутренних напряжений, созданных при дроблении, порошок подвергался отжигу и длительному вылеживанию при комнатной температуре (с 1988 по 2002 г.).

Эксперимент проведен на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [19], расположенном на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Входящие в конструкцию дифрактометра быстрый фурье-прерыватель и детектор на большом угле рассеяния  $2\theta = 152^\circ$  позволяют достигать разрешения по межплоскостным расстояниям  $\Delta d/d = 0,1\%$ .

Образец помещался в печь, обеспечивающую температуру от комнатной до 800 °С. Регистрация дифракционных спектров велась в ходе нагревания образца при температурах 20, 540, 560, 580, 600 и 620 °С по часу в каждой точке, а также при охлаждении при температуре 570 °С дважды по 30 мин без перерыва. Обработка нейтронограмм проведена методом Ритвельда с использованием вычислительной программы MR1A [20]. В этом методе вводится параметрическое описание интенсивности измеренного нейтронного спектра, что позволяет применить метод наименьших квадратов для уточнения параметров структуры кристалла. Для  $\alpha$ -фазы уточнение параметров проводилось в тригональной пространственной группе  $P3_221$  (№ 154) с Si:  $3a(x, 0, 2/3)$ , O:  $6c(x, y, z)$ . Для  $\beta$ -фазы уточнение параметров проводилось в гексагональной пространственной группе  $P6_222$  (№ 180) с Si:  $3c(1/2, 0, 0)$ , O:  $6j(x, -x, 5/6)$ . Тепловой фактор атомов кремния Si фиксировался ( $B_{Si} = 0,5 \text{ \AA}^2$ ), тепловой фактор атомов кислорода O уточнялся в изотропном приближении. Пример дифракционного спектра, измеренного на ФДВР при 25 °С и обработанного по методу Ритвельда, приведен на рис. 2.

Результат обработки одного из дифракционных спектров, измеренных в  $\beta$ -фазе ( $T > 573^\circ\text{C}$ ), показан на рис. 3. Видно значительное перераспределение интенсивностей пиков по сравнению с  $\alpha$ -фазой и в целом меньшее соответствие экспериментальных и расчетных интенсивностей. Последнее указывает на необходимость более детального описания

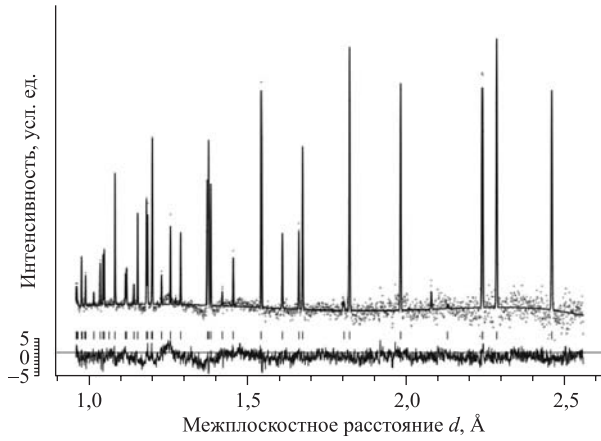


Рис. 2. Нейтронный дифракционный спектр кварцевого порошка, измеренный на ФДВР при 25 °С ( $\alpha$ -фаза). Показаны экспериментальные точки, расчетная и разностная (внизу) кривые. Разностная кривая нормирована на среднеквадратичное отклонение. Вертикальные штрихи соответствуют расчетным положениям дифракционных пиков

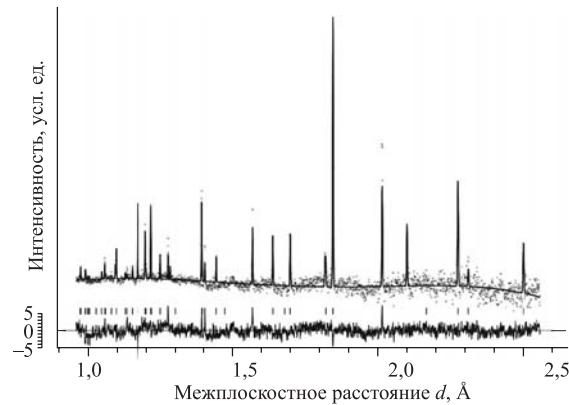


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для  $\beta$ -фазы при 620 °С

структуры в  $\beta$ -фазе, в частности учета анизотропии тепловых колебаний атомов и частичного разупорядочения атомов кислорода, как показано в работе [21].

Значения кристаллографических параметров кварца для 25 и 600 °С приведены в табл. 1.

Следует отметить тот факт, что величины параметров решетки порошка, приведенные на рис. 1, на 0,002–0,003 Å превосходят указанные значения для монокристалла. По-видимому, это связано с различной калибровкой дифрактометров, хотя влияние может оказывать и способ приготовления порошка, а также длительная временная выдержка, устранившая внутренние напряжения.

Таблица 1. Структурные параметры синтетического кварца  $\text{SiO}_2$ , полученные в нейтронном дифракционном эксперименте на ФДВР при  $T = 25^\circ\text{C}$  ( $\alpha$ -фаза) и  $T = 600^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -фаза). Приведен стандартный критерий соответствия экспериментальных и расчетных интенсивностей ( $\chi^2$ ), который в случае идеального соответствия должен быть равен 1

$T, ^\circ\text{C}$	25	600
$a, \text{Å}$	4,91642(2)	4,99935(4)
$c, \text{Å}$	5,40838(4)	5,45992(8)
$V, \text{Å}^3$	113,21	118,18
Si, $n$	1	1
Si, $x$	0,5278(5)	0,5
$B(\text{Si}), \text{Å}^2$	0,5	0,5
O, $n$	2	2
O, $x$	0,5868(4)	0,2081(3)
O, $y$	0,7337(3)	-0,2081
O, $z$	0,7844(3)	5/6
$B(\text{O}), \text{Å}^2$	0,65(3)	1,70(5)
$\chi^2$	0,95	1,81

### НЕЙТРОННЫЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ С КВАРЦИТОМ

Нейтронный дифракционный эксперимент с реальной кварцсодержащей горной породой в области  $\alpha$ - $\beta$ -перехода в кварце проведен на измерительном комплексе СКАТ-ТКОС [22, 23], установленном на реакторе ИБР-2. Основным узлом комплекса является текстурный дифрактометр СКАТ, имеющий девятнадцать детекторов, установленных в плоскости, перпендикулярной падающему нейтронному пучку, на монтажном кольце диаметром 2 м. Дифрактометр установлен на большой пролетной базе, составляющей 103,81 м, что обеспечивает достаточно высокое разрешение по межплоскостному расстоянию ( $\Delta d/d = 0,003$ ).

Камера ТКОС (термоуправляемая камера одноосного сжатия) закрепляется на гониометре дифрактометра СКАТ. Автоматизированная система управления позволяет в ходе эксперимента дистанционно изменять и контролировать температуру и одноосное напряжение на образце. Предельная температура образца в камере составляет  $700^\circ\text{C}$ , гидравлическая система позволяет довести внешнюю нагрузку на образец до 1000 МПа. Для проведения эксперимента из шокшинского кварцита была изготовлена серия образцов цилиндрической формы, диаметром 16 мм и высотой 20 мм. Цилиндр устанавливался между поршнями камеры ТКОС и подвергался одноосному сжатию величиной 15 МПа, после чего производился его нагрев. С ростом температуры макроскопическое сжимающее напряжение возрастало, достигая 27 МПа.

В ходе эксперимента температура повышалась от комнатной до  $520^\circ\text{C}$ , затем стабилизировалась в течение 10 мин, после чего в течение одного часа нейтронные ди-

фракционные спектры регистрировались всеми детекторами спектрометра СКАТ один час. Подобные циклы измерений повторялись несколько раз с интервалом в 20 °С; регистрация спектров производилась при шести значениях температуры (тех же, что и в эксперименте с порошком): от 520 до 620 °С с интервалом 20 °С, а также в процессе охлаждения образца при температурах 540 и 400 °С. В ходе эксперимента проводилась регистрация акустической эмиссии.

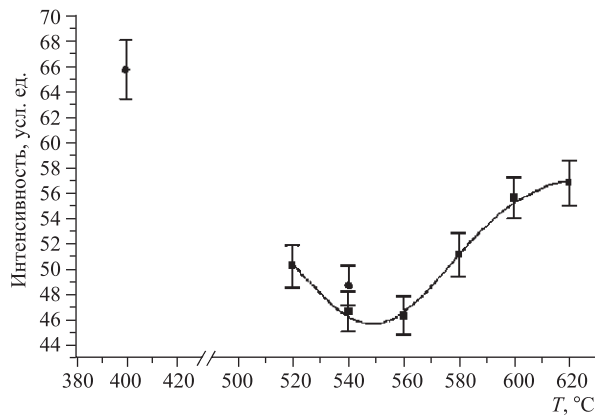


Рис. 4. Зависимость интенсивности брэгговского рефлекса (10-11) кварца от температуры: ■ — нагрев ( $T_0 = (548,65 \pm 1,15) \text{ }^\circ\text{C}$ ); ● — охлаждение

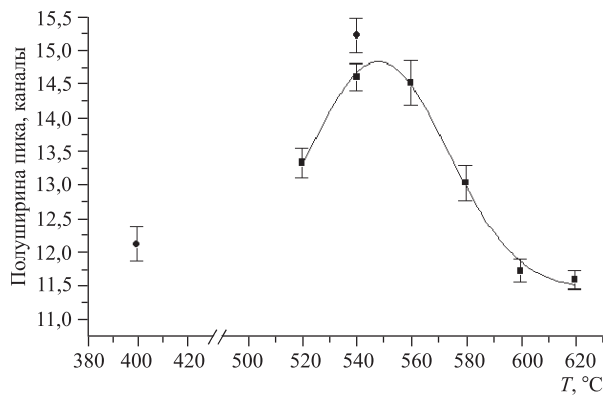


Рис. 5. Зависимость ширины брэгговского рефлекса (10-11) кварца от температуры: ■ — нагрев ( $T_0 = (548,08 \pm 0,38) \text{ }^\circ\text{C}$ ); ● — охлаждение

Влияние температуры вблизи точки фазового превращения в интервале 520–620 °С проявлялось в смещении дифракционных максимумов, а также в изменении их интенсивности и ширины. Параметры пиков (интенсивность, положение и ширина) определялись в предположении, что их форма описывается гауссовым распределением. Интенсивность дифракционного пика (10-11) кварцита от температуры (рис. 4) характеризуется дости-

жением минимального значения при температуре 550 °С, а полуширина пика в той же точке максимальна (рис. 5). Аналогично ведут себя интенсивности и ширины других дифракционных пиков.

Деформация кристаллической решетки кварца при изменении температуры приводит к смещению пика  $\Delta d = d(T_2) - d(T_1)$ , относительная величина которого ( $\varepsilon = \Delta d/d(T_1)$ ) характеризует относительную деформацию кристаллической решетки в среднем в образце в направлении, перпендикулярном плоскости  $d_{hkl}$ . В общем случае тепловая деформация решетки является тензорной величиной  $\varepsilon_{ij}$ , которая соотношением  $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T$  связана с тензором теплового расширения  $\alpha_{ij}$ . Последний является важной характеристикой тепловых свойств кристалла, так как его знание дает возможность вычислить параметр Грюнайзена, теплоемкость, температуру Дебая и некоторые другие характеристики [24].

После определения абсолютных  $\Delta d$  и относительных  $\varepsilon$  деформаций кристаллической решетки кварцита из нейтронного эксперимента были вычислены значения коэффициентов теплового расширения поликристаллического кварца  $\alpha$  для различных кристаллографических направлений: (10-11), (10-10), (11-20), (11-21).

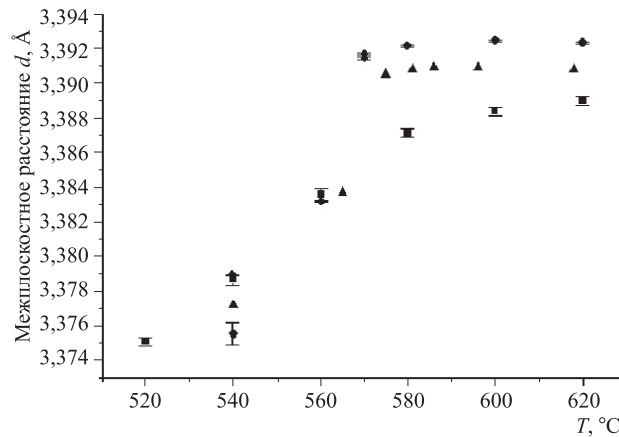


Рис. 6. Температурная зависимость межплоскостного расстояния вдоль направления (10-11) в монокристалле кварца [21] (▲), порошке (●) и поликристалле (нагрев ■) и охлаждение (◆))

На рис. 6 приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний (10-11), полученные на спектрометрах ФДВР (кварцевый порошок) и СКАТ (поликристаллический кварц, подвергающийся внешнему одноосному сжатию).

В табл. 2 приведены оценочные значения микронапряжений в образце  $\sigma_{\text{lattice}}$ , вычисленные с применением закона Гука:  $\sigma_{\text{lattice}} = E\varepsilon$ , где как нижняя и верхняя границы среднего модуля упругости  $E$  использованы значения упругих постоянных монокристаллического кварца  $c_{11}$  и  $c_{33}$  [12]. Для сравнения в последнем столбце таблицы представлены значения внешнего макроскопического напряжения (сжатия)  $\sigma_{\text{macro}}$ .



Таблица 2. Оценочные значения решеточных напряжений  $\sigma_{\text{lattice}}$ 

(hkl)	T, °C	$\Delta d \cdot d^{-1}, \times 10^3$	E, ГПа	$\sigma_{\text{lattice}}$ , МПа	$\sigma_{\text{macro}}$ , МПа
(10-11)	540	1,06	76,3	80,9	-25
			84,0	89,0	
	600	0,38	116,4	44,2	-27
(10-10)	540	1,24	110,7	42,1	-25
			76,3	94,6	
	600	0,03	116,4	3,5	-27
(11-20)	540	1,14	110,7	3,3	-25
			76,3	87,0	
	600	0,16	84,0	95,8	-27
(11-21)	540	1,00	116,4	18,6	-25
			110,7	17,7	
	600	0,14	76,3	76,3	-27
			84,0	84,0	
			116,4	16,3	
			110,7	15,5	

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ РЕГИСТРАЦИИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ (АЭ)

Дифракция нейтронов позволяет измерять деформацию кристаллической решетки и решеточные напряжения при меняющихся термодинамических параметрах, в то время как измерение АЭ дает информацию о возникновении разрывов межатомных связей в веществе в масштабе микротрещин и трещин. Таким образом, процесс подготовки макроразрушения в комплексном эксперименте может наблюдаться в широком масштабном интервале. Как упоминалось во введении, структурные изменения при фазовых переходах в отдельных кристаллитах вызывают появление аномальных свойств в поликристаллических ансамблях. Эти явления представляют большой интерес для физики разрушения горных пород.

Процесс зарождения и развития микротрещин в твердых телах сопровождается излучением акустических сигналов — акустической эмиссией. Возникновение акустической эмиссии при полиморфных переходах обнаружено для ряда веществ и минералов [25–28]. В работе [29] сообщается о резком увеличении акустической активности в кварце при температуре фазового перехода, однако кинетика процесса и возможный механизм генерации АЭ не обсуждаются.

Возникающие в процессе нагревания образца кварцита и фазового перехода акустические сигналы принимались резонансным пьезоэлектрическим датчиком (собственная частота 100 кГц), установленным на корпусе термоуправляемой камеры ТКЭС, и регистрировались на персональном компьютере с помощью специализированной многоканальной системы.

На рис. 7 приведены графики изменения температуры и активности АЭ в зависимости от времени эксперимента для образца кварцита. Вначале наблюдается постоянный рост акустической активности при повышении температуры от 20 до 560 °С, обусло-

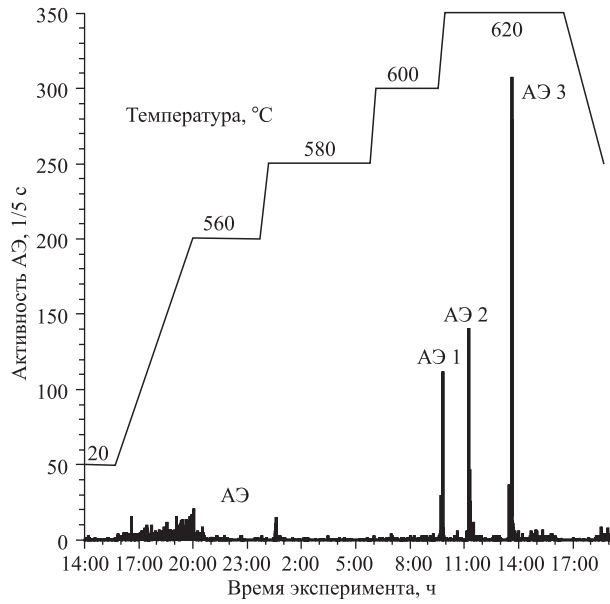


Рис. 7. Изменение температуры образца и число событий акустической эмиссии (АЭ) при нагревании и фазовом переходе в кварците

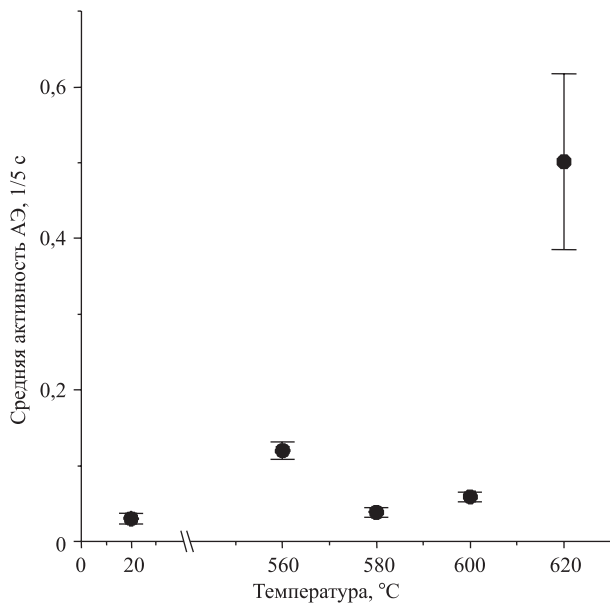


Рис. 8. Средняя акустическая активность образца кварцита при разных температурах

вленный термическим растрескиванием образца с низкой теплопроводностью вследствие относительно быстрого нагревания (около  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). Далее, на интервалах постоянной температуры, а также на этапах перехода к более высоким температурам интенсивность АЭ заметно уменьшается. При температуре  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  обнаружены сильные всплески акустической эмиссии (АЭ 1, АЭ 2, АЭ 3), причем их интенсивность достигает первых сотен событий за 5 с и превышает характерные фоновые значения почти на два порядка. Средняя активность АЭ на интервалах постоянных температур  $560, 580, 600$  и  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  показана на рис. 8. Видно, что повышенная активность АЭ наблюдается уже после фазового перехода, который завершается в интервале температур  $573\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при почти постоянных значениях межплоскостных расстояний в разных кристаллографических направлениях.

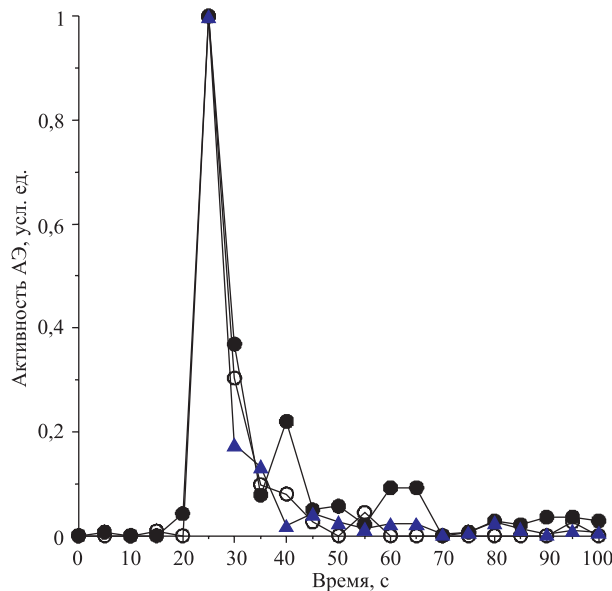


Рис. 9. Кинетика АЭ в периоды активизации (АЭ 1 (○), АЭ 2 (●), АЭ 3 (▲)) при  $T = 600\text{--}620\text{ }^{\circ}\text{C}$

Детальное рассмотрение структуры всплесков акустического излучения показывает, что рост активности происходит в несколько раз быстрее, чем ее спад. На рис. 9 приведены графики активности АЭ (эпизоды АЭ 1, АЭ 2, АЭ 3), нормированные на свои максимальные значения. Длительность фазы возрастания эмиссии во всех трех случаях не превышает нескольких секунд, а уменьшение активности наблюдается в течение 30–40 с. Таким образом, можно предположить, что кинетика этого явления описывается зависимостью релаксационного типа. Действительно, функции вида  $y = a + b \exp(-ct)$ , где  $t$  — время,  $a, b, c$  — константы, очень хорошо аппроксимируют полученные данные с коэффициентами детерминации  $0,945\text{--}0,994$ .

Отметим также, что суммарная длительность интервалов акустической активности АЭ 1, АЭ 2, АЭ 3 во много раз меньше периода температурной выдержки, что указывает на дискретный и, по-видимому, сильно локализованный характер процесса, порождающего повышенную акустическую активность.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ изложенных экспериментальных результатов в совокупности с данными рентгенографии, взятыми из литературы, позволил выявить следующие факты. Поведение значений ширины пиков может быть объяснено сосуществованием в некотором интервале температур (520–580 °С) обеих фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца в образце, имеющих очень близкие параметры элементарной ячейки. При этом дифракционные пики в спектре состоят из двух близко расположенных пиков, интенсивность каждого из которых зависит от содержания соответствующей фазы в образце. При повышении температуры постепенное увеличение количества кристаллитов  $\beta$ -кварца приводит к увеличению ширины пиков до максимума, после чего, вследствие уменьшения числа кристаллитов  $\alpha$ -кварца, начинается ее возврат к первоначальному значению. Максимум значения ширины дифракционных пиков достигается при температуре  $\approx 550$  °С. Минимальные значения коэффициента теплового расширения для разных кристаллографических направлений, присущие  $\beta$ -кварцу, появляются при температуре 575–600 °С. Из этого можно заключить, что на большие значения коэффициентов теплового расширения поликристаллического кварца в интервале температур 550–575 °С определяющее влияние оказывают кристаллиты  $\alpha$ -кварца, даже если их количество в поликристалле в целом невелико.

В нагруженном кварцевом поликристалле фазовое превращение происходит практически при тех же температурах, что и в порошке, но изменение межплоскостных расстояний при этом имеет более плавную зависимость от температуры. Внешняя нагрузка образца кварцита была недостаточна для того, чтобы сколько-нибудь значительно сместить точку фазового перехода. Возможно, при более высоких внешних нагрузках размытие фазового перехода будет незначительным вследствие того, что при таких давлениях ряд микродефектов в поликристалле исчезает, как это было показано на примере оливинитов в работе [30]. В пользу этого предположения свидетельствуют данные [31], где исследования физических свойств поликристаллического кварца в области  $\alpha$ – $\beta$ -перехода проводились при внешней одноосной нагрузке 2 кбар, поэтому влияние неоднородностей образца на размытие фазового перехода оказалось незначительным.

При температурах 540–573 °С значения межплоскостных расстояний в разных кристаллографических направлениях в одноосно-нагруженном образце шокшинского кварцита и в порошке синтетического кварца отличаются незначительно (фактически разница находится на уровне погрешности их определения). При фазовом переходе внешнее нагружение и взаимодействия между зернами в поликристалле влияют на величину параметров ячейки образующейся фазы и в  $\beta$ -фазе разница в значениях межплоскостных расстояний существенно возрастает. После завершения фазового перехода, при температурах 580–620 °С, межплоскостные расстояния в кристаллах кварца практически не изменяются (для всех кристаллографических направлений), а коэффициенты теплового расширения очень малы как для поликристаллического кварца, испытывающего внешнее механическое напряжение, так и для находящегося в свободном состоянии кварцевого порошка.

В табл. 3 содержатся значения приведенных деформаций  $\varepsilon$ , испытанных образцом кварцита в ходе фазового перехода (значения даны при температуре 620 °С, при которой образец уже полностью представлял собой  $\beta$ -кварц). Здесь под приведенной деформацией понимается деформация нагруженного кварцевого поликристалла, испытанная в ходе фазового перехода, относительно кварцевого порошка:  $\varepsilon = (d_{\text{поликрист}} -$

$d_{\text{порош}})/d_{\text{порош}}$  (предполагается, что до фазового перехода значения межплоскостных расстояний в поликристалле и порошке были одинаковы);  $\sigma$  — оценки возможных максимальных напряжений при таких величинах  $\varepsilon$ , полученные по той же схеме, что и при  $\sigma_{\text{lattice}}$ -вычислении (табл. 3). При этом использовались те же значения модулей упругости  $E$ .

Таблица 3. Значения приведенных деформаций

( <i>hkl</i> )	(10-11)	(11-20)	(11-21)
$ \varepsilon , \times 10^3$	0,98	2,14	1,16
$\sigma_{\text{lattice}}^{\text{max}}$ , МПа	109–114	237–249	128–135

Обращает на себя внимание тот факт, что во время обратного перехода из  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -фазу не происходит пластического деформирования кристаллической структуры, о чем свидетельствуют нейтронные дифракционные измерения, проведенные после перехода  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  в поликристаллическом кварце при температуре 540 °С. Разница в межплоскостных расстояниях между поликристаллом и порошком кварца остается такой же, как и до перехода  $\beta$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -кварц. Одним из объяснений этого эффекта могут быть данные работы [31], из которых следует, что в поликристаллическом кварце температура фазового превращения  $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\beta$ -кварц при небольших одноосных внешних нагрузках (до 2,5 кбар) существенно выше температуры обратного перехода  $\beta$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -кварц (при нагрузке 0,5 кбар разница составляет 12 °С). Это дает основания считать значения межплоскостных расстояний кварцита, наблюдаемые при температуре 540 °С, эффективные соответствующими более высокому значению температуры ( $\sim 555$  °С), что дает дополнительную разницу в межплоскостных расстояниях между кварцевым порошком и поликристаллическим кварцем, претерпевшим переход  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  при небольшой внешней одноосной нагрузке. Таким образом, каждый твердотельный переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу (или наоборот) в поликристаллическом кварце приводит к небольшим остаточным деформациям (порядка  $10^{-3}$ ). А сопровождающий фазовый переход процесс двойникования, возможно, приводит к возрастанию запасенной внутренней энергии.

Тот факт, что повышенная акустическая активность в эксперименте наблюдалась при фиксированной температуре 620 °С, т. е. после полиморфного превращения, свидетельствует о том, что собственно фазовый переход не сопровождался заметной АЭ. Можно предположить, что зарегистрированная АЭ вызвана разрушением новой структуры образца в масштабе кристаллитов  $\beta$ -кварца вследствие перераспределения возникших при переходе локальных перенапряжений и их релаксации. Косвенно о том же свидетельствует и скоротечность акустического отклика, характерная для эффектов релаксации механических напряжений в нагруженных образцах горных пород [32]. Это подтверждается также оценками внутренних напряжений и относительных деформаций, превышающих внешние механические напряжения. Значения внутренних напряжений, вызванных тепловым расширением, по модулю сильно превосходят внешнюю нагрузку до фазового перехода, однако затем резко падают. Возможно, этот эффект — сброс внутренних (термоупругих) напряжений — вызван разворотом тетраэдров, составляющих структуру кварца, при фазовом превращении либо образованием зон микропластичности в кристаллической структуре.

Вспышки АЭ свидетельствуют о том, что в среде возникают упругие колебания. Если такой процесс происходит в потенциальном очаге землетрясения, то он может вызвать макронеустойчивость очага по крайней мере по трем гипотетическим причинам. Во-первых, изменяется структура напряженного состояния и возникают области повышенных концентраций напряжений. Во-вторых, меняется прочность среды и возникают области пониженной прочности. Наконец, возникшая вибрация может играть роль триггерного эффекта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от исследований, приведенных в работе [33], в которой авторами было продемонстрировано комплексное применение нейтронной дифракции и акустической эмиссии при исследовании кварцосодержащих образцов, в нашей работе этими же методами впервые исследован  $\alpha$ - $\beta$ -переход в образце природной горной породы — кварците — и проведено сравнение с протеканием  $\alpha$ - $\beta$ -перехода в синтетическом кварце. Основные результаты работы сводятся к следующему. Измерены величины изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки в процессе  $\alpha$ - $\beta$ -перехода и на этой основе оценены значения внутренних напряжений, которые, как оказалось, в несколько раз превысили приложенное к образцу внешнее механическое напряжение. Установлено, что после завершения  $\alpha$ - $\beta$ -перехода возникали вспышки АЭ, превышающие на два порядка по интенсивности уровень АЭ, обусловленный термическим растрескиванием при нагревании образца. Динамика всплесков АЭ описывается зависимостью релаксационного типа. Возникновение вспышек упругих колебаний АЭ при фазовом переходе в порообразующем минерале земной коры — кварце — свидетельствует о дискретном характере неустойчивости. Не исключено, что такие явления могут способствовать развитию очага землетрясения за счет изменения напряженного состояния среды или триггерного эффекта.

**Благодарности.** Авторы благодарны В. Г. Симкину за помощь в проведении нейтронного эксперимента на ФДВР. Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт № 40.012.1.1.1148 от 1 февраля 2002 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-05-64730).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Г. А., Никитин А. Н.* Нейтронография в геофизике // ЭЧАЯ. 2001. Т. 32, вып. 6. С. 1359–1404.
2. *Никитин А. Н., Иванкина Т. И.* Нейтронография в науках о Земле // ЭЧАЯ. 2004. Т. 35, вып. 2. С. 348–407.
3. *Калинин В. А., Родкин М. В., Томашевская И. С.* Геодинамические эффекты физико-химических превращений в твердой среде. М.: Наука, 1989.
4. *Смагин А. Г., Ярославский М. Я.* Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия, 1970. 488 с.

90 Никитин А. Н. и др.

5. *Зубов В. Г., Фирсова М. М.* Об особенностях упругого поведения кварца в области  $\alpha$ - $\beta$ -перехода // Кристаллография. 1962. Т. 7, вып. 3. С. 469–471.
6. *Иванкина Т. И. и др.* Влияние текстурных переходов внутри включения на напряженное состояние упругой среды // Физика Земли. 1993. № 6. С. 95–103.
7. *Шермергор Т. Д., Яковлев В. Б.* Концентрация напряжений на поверхности полости в текстурированной геофизической среде // Физика Земли. 1998. № 1. С. 81–89.
8. *Никитин А. Н., Архипов И. К.* Моделирование текстурообразования в кварцсодержащих породах при температуре фазового перехода // Физика Земли. 1992. № 12. С. 29–40.
9. *Mironova G. M.* // Book of Abstr. of NSHP-II Conf., Dubna, Sept., 1999. P. 82.
10. *Jay A. H.* // Proc. Roy. Soc. A. 1933. V. 142. P. 237–247.
11. *Зубов В. Г.* О температурном ходе упругих постоянных кварца // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107, № 3. С. 392–393.
12. *Зубов В. Г., Фирсова М. М.* Об упругих свойствах высокотемпературного  $\beta$ -кварца // Там же. Т. 109, № 3. С. 493–494.
13. *Wright A. F., Lehmann S.* The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. P. 371–380.
14. *Boysen H. et al.* Dynamic structure determination for two interacting models at the M-point in  $\alpha$ - and  $\beta$ -quartz by inelastic neutron scattering // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V. 13. P. 6127–6146.
15. *Dolino G., Bachheimer J. P., Zeyen C. M. E.* Observation of an intermediate phase near the  $\alpha$ - $\beta$  transition of quartz by heat capacity and neutron scattering measurements // Solid State Commun. 1983. V. 45, No. 3. P. 295–299.
16. *Berge B. et al.* Incommensurate phase of quartz. I: Elastic neutron scattering // J. Physique. 1984. V. 45. P. 361–371.
17. *Berge B. et al.* Incommensurate phase of quartz. II: Brillouin scattering studies // Ibid. P. 715–724.
18. *Berge B. et al.* Incommensurate phase of quartz. III: Study of the coexistence state between the incommensurate and the  $\alpha$ -phases by neutron scattering and electron microscopy // Ibid. P. 901–912.
19. *Aksenov V. L. et al.* // J. Neutron Research. 1997. V. 5. P. 181–200.
20. *Zlokazov V. B., Chernyshev V. V.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
21. *Kihara K.* An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure // Eur. J. Mineralogy. 1990. V. 2. P. 63–77.
22. *Ullemeyer K. et al.* The SKAT texture diffractometer at the pulsed reactor IBR-2 at Dubna: experimental layout and first measurements // Nucl. Instr. Meth. A. 1998. V. 412. P. 80–88.
23. *Иванкина Т. И. и др.* Влияние температуры и длительного механического напряжения на деформационные, тепловые и текстурные характеристики мрамора // Физика Земли. 2001. № 1. С. 50–63.
24. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.

25. *Иевлев И. Ю. и др.* Особенности параметров акустической эмиссии при термоупругой мартенситной реакции // ФТТ. 1973. Т. 15, №9. С. 2647–2650.
26. *Соболев Г. А., Асатрян Х. О., Салов Б. Г.* Акустическая эмиссия при разрушении материала в условиях фазового перехода // Изв. АН СССР. Сер. «Физ. Земли». 1989. №1. С. 38–43.
27. *Калинин В. А., Томашевская И. С., Греблов М. И.* Акустическая эмиссия при фазовых превращениях // Физика горных пород при высоких давлениях: Сб. М., 1991. С. 128–133.
28. *Калинин В. А., Насимов Р. М., Баюк И. О.* Акустическая эмиссия при фазовом переходе в хлористом рубидии // Физика Земли. 1997. №10.
29. *Петровский М. А., Панасьян Л. Л., Хромова В. Б.* Эмиссионные эффекты памяти в горных породах при нагревании // Изв. АН СССР. Сер. «Физ. Земли». 1987. №10. С. 105–108.
30. *Никитин А. Н. и др.* Анизотропия и текстура оливиносодержащих мантийных пород при высоких давлениях // Физика Земли. 2001. №1. С. 64–78.
31. *Kern H.* Effect of high-low quartz transition on compressional and shear wave velocities in rocks under high pressure // Phys. Chem. Minerals. 1979. V. 4. P. 161–171.
32. *Соболев Г. А. и др.* Возбуждение акустической эмиссии упругими импульсами // Физика Земли. 2001. №1. С. 79–84.
33. *Meredith Ph. et al.* The microscopic origin of thermal cracking in rocks: an investigation by simultaneous time-of-flight neutron diffraction and acoustic emission monitoring // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28, No. 10. P. 2105–2108.

Получено 17 ноября 2004 г.