

УДК 539.3+622.831.31

**МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРНАЛЛИТА,
ШПАТОВОЙ СОЛИ И СИЛЬВИНИТА В НАНОДИАПАЗОНЕ**

В. Н. Аптуков, В. Ю. Митин, Н. Е. Молоштанова, И. А. Морозов

*Пермский государственный национальный
исследовательский университет, E-mail: aptukov@psu.ru,
ул. Букирева 15, 614000, г. Пермь, Россия*

Приведены результаты испытаний по наноиндентированию зерен карналлита, шпатовой соли и сильвина на сканирующем зондовом микроскопе Dimension ICON. Получены сравнительные оценки для модуля упругости и твердости этих материалов.

Карналлит, шпатовая соль, сильвин, модуль упругости, твердость, нанодиапазон

ВВЕДЕНИЕ

Механические свойства кристаллов соляных пород привлекают внимание исследователей при оценке влияния структурных факторов на прочность [1], изучении минеральных наночастиц в техноприродных процессах, происходящих при разработке полезных ископаемых [2]. Ранее [3] были получены значения модуля упругости и микротвердости отдельных зерен и межзеренных границ сильвина, галита и карналлита на установке NanoTest-600. Оценка механических характеристик зерна сильвина в нанодиапазоне, сравнение их с соответствующими данными в микродиапазоне, приближенные методики обработки экспериментальных данных представлены в [4].

Настоящая работа посвящена определению механических характеристик кристаллов соляных пород Верхнекамского месторождения калийных солей в нанодиапазоне с использованием зондового силового микроскопа Dimension ICON [5] при усилиях индентирования $10^3 - 10^5$ нН (глубина индентирования 10–100 нм). Для кристаллов карналлита, шпатовой соли и сильвина рассмотрены кристаллохимические характеристики и приведены оценки твердости по Мейеру и модуля упругости поверхностных слоев. Установлено влияние величины усилия и количества повторных “уколов” на измеряемые характеристики.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОЛЕЙ

Используемый для исследования физико-механических свойств материал относится к группе минералов, принадлежащих к типу галоидов, классу хлоридов. Это минералы, для которых характерна высокая растворимость, низкая плотность и сравнительно небольшая твердость. Физические свойства и параметры элементарной ячейки галоидов [6] представлены в табл. 1.

В табл. 1 величины a_0 и b_0 — взаимно перпендикулярные измерения в горизонтальной плоскости кристаллической решетки, а c_0 — расстояния между плоскостями кристаллической решетки

ки по вертикали. Размеры элементарной ячейки сильвина, соответствующие $a = 0.628$ мкм, по всем направлениям одинаковы, и если их сопоставить с размерами новообразований на поверхности карналлита, то они окажутся близкими.

ТАБЛИЦА 1

Минерал	Параметры элементарной ячейки, мкм				Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³
	a_0	b_0	c_0	β , град		
Карналлит	0.953	1.608	2.256	90	2–3	1.60
Галит	0.563	0.563	0.563	90	2	2.1–2.2
Сильвин	0.628	0.628	0.628	90	1.5–1.95	1.97–1.99

Приведем краткие характеристики каждого из трех минералов, подвергшихся испытаниям.

Карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется в ромбической сингонии, вид симметрии — ромбо-дипирамидальный (Pmm). Структурная ячейка содержит $\text{K}_{12}\text{Mg}_{12}\text{Cl}_{36} \cdot 72\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура карналлита субслоистая, перпендикулярная к направлению “ c ”, где атомы магния окружены шестью молекулами воды, а атомы калия — шестью ионами хлора [7]. Карналлит сильно гигроскопичен, при соприкосновении с водой быстро разрушается, при этом хлорид магния (MgCl_2) переходит в раствор, а хлорид калия (KCl), оставшийся на месте растворения, приобретает характерную для него форму микрокристалла кубической формы, что можно наблюдать при большом увеличении. Такой сильвин на месте разрушенного карналлита часто называют “солью высаливания”. Он представляет собой новообразованные кристаллы роста на поверхности карналлита.

Шпатовая каменная соль сложена галитом (NaCl), который кристаллизуется в кубической сингонии ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Для него характерны следующие кристаллохимические показатели: структурная ячейка содержит Na_4Cl_4 с атомным радиусом $a = 0.563$ мкм. Кристаллическая структура галита типична для многих соединений состава AX. Ионы хлора образуют плотнейшую кубическую упаковку, октаэдрические пустоты между которыми выполнены ионами натрия; таким образом, вокруг ионов хлора находятся шесть ионов натрия и ионы натрия также окружены шестью ионами хлора.

Молочно-белый сильвин (KCl) кристаллизуется в кубической сингонии, вид симметрии — гексоктаэдрический ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Структурная ячейка содержит K_4Cl_4 с атомным радиусом $a = 0.628$ мкм. Кристаллическая структура сильвина аналогична структуре галита.

ИНДЕНТАЦИЯ КАРНАЛЛИТА

Исследовалась область зерна карналлита, содержащая на поверхности скола отдельно растущие кристаллы правильной формы (соли высаливания) с характерным размером 1–1.5 мкм. Выполнено две серии уколов в кристаллы (номера 1, 2 на рис. 1) и две серии непосредственно в плоскость скола (номера 3, 4 на рис. 1).

Каждая серия состояла из пяти повторных индентирований в одну точку. Номера 1, 3 соответствуют уколам с максимальным изгибом балки кантилевера 10 нм, а номера 2, 4 — с максимальным изгибом 50 нм. В первом случае это приводит к созданию максимального усилия на наконечник кантилевера около $(4.2–4.5) \cdot 10^3$ нН, во втором случае — $(2.2–2.3) \cdot 10^4$ нН.

Первоначальная глубина проникания наконечника в кристалл при усилии $4.3 \cdot 10^3$ нН составляет около 12 нм, далее снижается до 7 нм, при усилии $2.2 \cdot 10^4$ нН эти значения равны соответственно 48 и 7 нм (рис. 2).

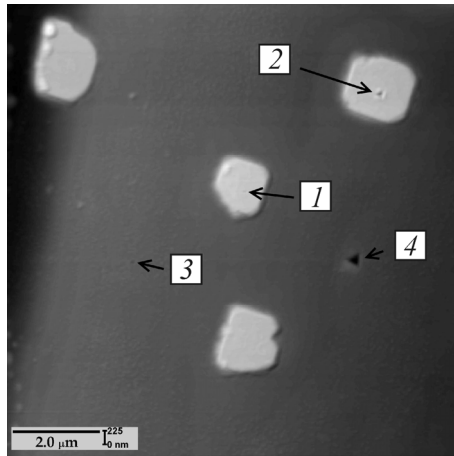


Рис. 1. Схема индентации зерна карналлита

Первоначальная глубина проникновения наконечника в поверхность скола при усилии $4.3 \cdot 10^3$ нН составляет около 15.5 нм, далее снижается до 9.5 нм, при усиллии $2.2 \cdot 10^4$ нН эти значения равны соответственно 78 и 9.5 нм (рис. 2).

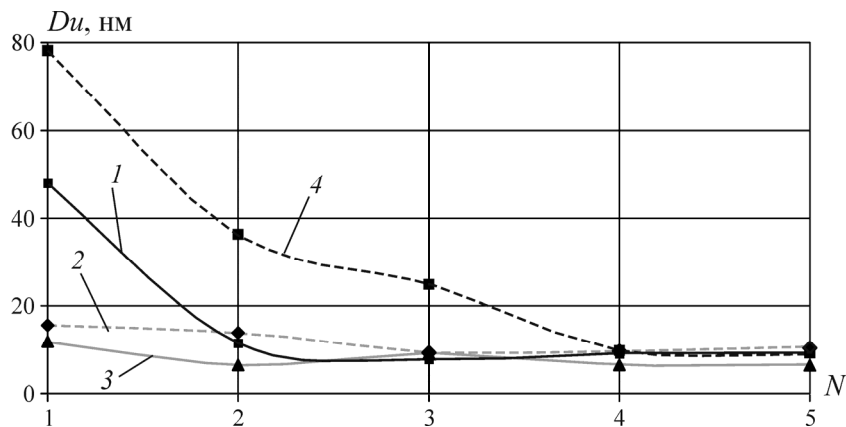


Рис. 2. Зависимость приращения перемещения кантилевера Du от номера индентации N для карналлита

Значения твердости по Мейеру H и по Бринеллю H^* вычисляются [3] по формуле

$$H = 0.30 \frac{P}{u^2}, \quad H^* = 0.18 \frac{P}{u^2}, \quad (1)$$

где P — усилие индентации; u — глубина проникновения наконечника кантилевера.

Типичная диаграмма $P(u)$ для кристаллов роста при усиллии $2.2 \cdot 10^4$ нН представлена на рис. 3 (светлая кривая — нагрузка, темная — разгрузка). Величины твердости в зависимости от номера индентации для поверхности скола приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Усилие P , нН	Твердость для поверхности скола H и H^* (в скобках), ГПа				
	Номер индентации				
	1	2	3	4	5
$(4.2-4.5) \cdot 10^3$	5.21 (3.13)	6.97 (4.18)	15.2 (9.12)	14.5 (9.70)	12.4 (7.44)
$(2.15-2.25) \cdot 10^4$	1.06 (0.64)	5.04 (3.02)	11.9 (7.14)	38.9 (23.3)	40.0 (24.0)

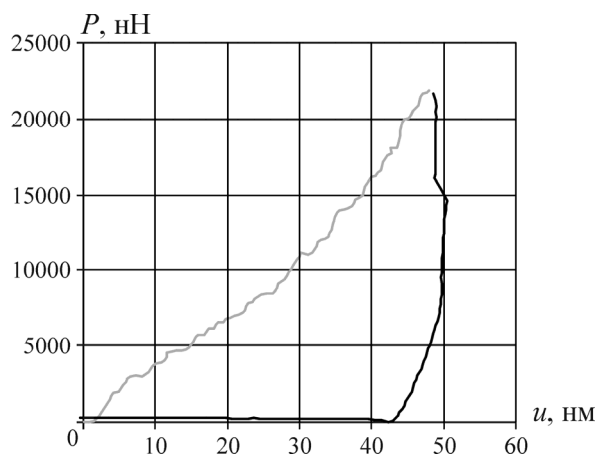


Рис. 3. Диаграмма усилие – перемещение для кристаллов роста

Соответствующие значения твердости в зависимости от номера индентации для кристаллов роста представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Усилие P , нН	Твердость для кристаллов H и H^* (в скобках), ГПа				
	Номер индентации				
	1	2	3	4	5
$(4.2 - 4.5) \cdot 10^3$	9.74 (5.84)	32.2 (19.3)	15.9 (9.54)	34.6 (20.8)	33.8 (20.3)
$(2.15 - 2.25) \cdot 10^4$	2.85 (1.71)	49.9 (29.9)	71.0 (42.6)	68.6 (41.2)	73.8 (44.3)

Вычисление твердости по приращению проникания наконечника кантилевера при повторном индентировании вряд ли можно признать правомерным. Стабилизация приращения перемещения будет приводить к завышенным значениям оценки твердости. Из рис. 2, где показаны значения приращения перемещения индентора от номера индентации, видно, что во всех вариантах, начиная с четвертого укола, приращение перемещения Du стабилизируется в области 7–10 нм.

Таким образом, оценивать твердость нужно либо по первому индентированию, либо по суммарному перемещению после N -го индентирования, когда приращение перемещения выходит на стационарное значение. Последний вариант дает более низкую оценку, при которой “выбираются” начальные дефекты поверхности, появляются развитые неупругие деформации. В табл. 4 приведены значения твердости, вычисленные для первого укола и по суммарному перемещению индентора после трех уколов.

ТАБЛИЦА 4

Усилие P , нН	Твердость H , ГПа			
	Плоскость скола		Кристаллы роста	
	1-й укол	3 укола в сумме	1-й укол	3 укола в сумме
$(4.2 - 4.5) \cdot 10^3$	5.21	0.9	9.74	1.8
$(2.15 - 2.25) \cdot 10^4$	1.06	0.35	2.85	1.5

Видно, что данные после первого укола при нагрузке $(2.2-2.3) \cdot 10^4$ нН и после трех уколов в сумме при нагрузке $(4.2-4.5) \cdot 10^3$ нН соответствуют друг другу. Кроме того, они соответствуют результатам измерения твердости для силвина $H = 1.14-2.01$ ГПа при глубинах проникания наконечника кантилевера 120–150 нм [1].

Следовательно, твердость кристаллов роста в зерне карналлита приблизительно в 2–3 раза больше твердости поверхности скола.

Для оценки модуля упругости используем ранее полученное выражение [4]

$$E = \frac{\Delta P}{C^* u \Delta u}, \quad (2)$$

где ΔP — приращение силы при разгрузке (на обратной ветви графика $P(u)$); Δu — соответствующее приращение перемещения при разгрузке; u — полное (максимальное) перемещение кантилевера; $C^*(\nu) = 0.538 - 0.78\nu + 2.20\nu^2$ — коэффициент, зависящий от коэффициента Пуассона ν , принимаемый в расчетах равным 0.5.

Оценка модуля упругости с помощью формулы (2) по данным испытаний для усилия $(4.2-4.5) \cdot 10^3$ нН и глубине индентирования 10–15 нм приводит к необоснованно большим значениям, превышающим 200 ГПа. По-видимому, для такой малой глубины проникания наконечника кантилевера при оценке усилия и перемещения в условиях разгрузки играют роль немеханические факторы, которые не учитываются при выводе соотношения (2).

Оценка модуля упругости по формуле (2) при однократном индентировании для усилия $(2.2-2.3) \cdot 10^4$ нН дает значение около 31 ГПа для поверхности скола и 52 ГПа — для кристаллов роста.

ИНДЕНТАЦИЯ ШПАТОВОЙ СОЛИ

Индентация шпатовой соли проводилась в трех точках с максимальным изгибом балки кантилевера 5, 10 и 50 нм (рис. 4). Это соответствует созданию максимального усилия на наконечник кантилевера около $(1.5-1.7) \cdot 10^3$, $(3.7-4.0) \cdot 10^3$ и $(2.1-2.2) \cdot 10^4$ нН.

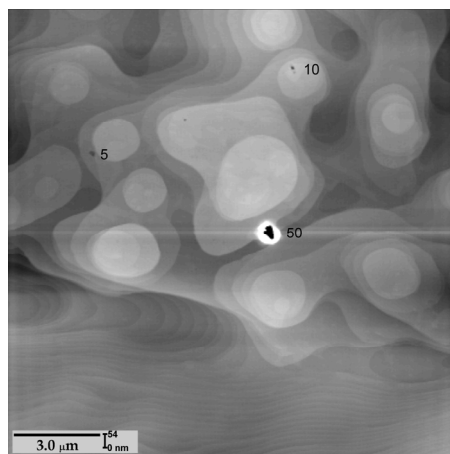


Рис. 4. Схема индентации поверхности спайности зерна шпатовой соли

Первоначальная глубина проникания наконечника в поверхность спайности при усилнии $(1.5-1.7) \cdot 10^3$ нН составляет около 12 нм, далее снижается до 3.5 нм (рис. 5, кривая 1), при усилнии $(3.7-4.0) \cdot 10^3$ нН эти значения составляют соответственно 20 и 7 нм (кривая 2), а при усилнии $(2.1-2.2) \cdot 10^4$ нН — 48 и 10 нм (кривая 3).

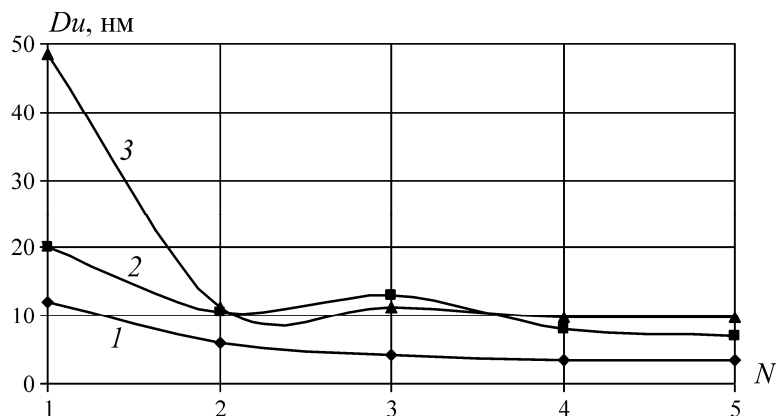


Рис. 5. Зависимость приращения перемещения кантилевера от номера индентации для шпатовой соли

При первоначальном индентировании для максимального изгиба балки кантилевера 5 и 10 нм наблюдаются локальные пики, а затем “провалы” усилия (показано стрелками на рис. 6) на диаграмме $P(u)$. Это можно объяснить растрескиванием шпатовой соли при внедрении индентора. При повторном индентировании, а также для максимального усилия $(2.1-2.2) \cdot 10^4$ нН такие провалы не отмечаются.

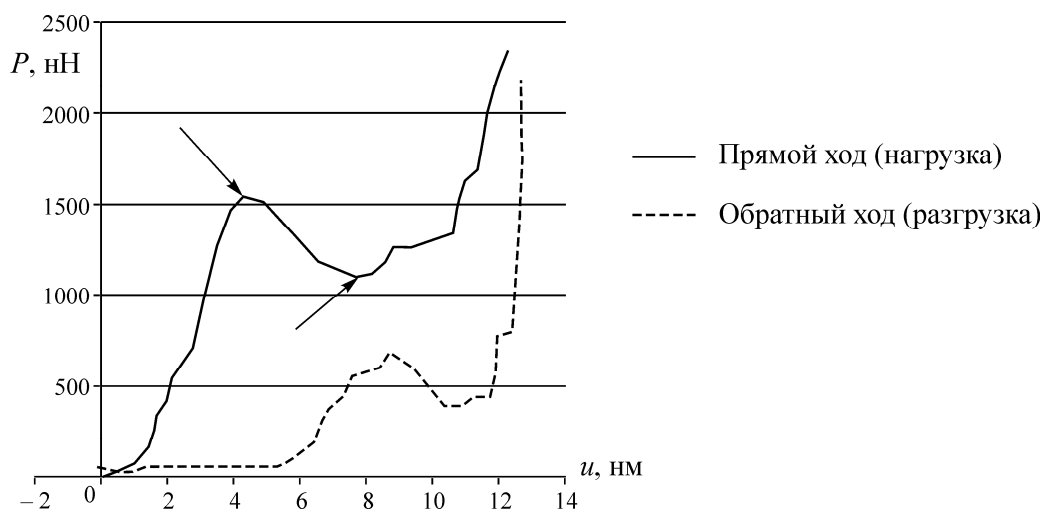


Рис. 6. Диаграмма усилие – перемещение для шпатовой соли при максимальном изгибе балки кантилевера 10 нм (1-е индентирование)

В табл. 5 представлены значения твердости, вычисленные для первого укола и по суммарному перемещению индентора после трех уколов.

ТАБЛИЦА 5

Усилие P , нН	Твердость H , ГПа	
	1-й укол	3 укола в сумме
$(1.5-1.7) \cdot 10^3$	3.43	1.03
$(3.7-4.0) \cdot 10^3$	2.96	0.80
$(2.15-2.2) \cdot 10^4$	2.85	1.34

Получены данные, более устойчивые к изменению нагрузки, чем для карналлита (табл. 4). Сравнение абсолютных значений твердости шпатовой соли и карналлита показывает, что значения твердости для шпатовой соли близки к таковым для кристаллов роста на поверхности карналлита.

Вычисление твердости при первом уколе на локальном пике нагрузки (стрелка на рис. 6) дает близкие значения для максимального изгиба балки кантилевера 5 и 10 нм, а именно 24.3 и 21.9 ГПа. Возможно, что значение твердости в диапазоне $H = 22 - 24$ ГПа является предельным для данного материала в упругой области, достижение которого означает локальное разрушение материала в окрестности зонда кантилевера и увеличение общей податливости.

Оценка модуля упругости E по формуле (2) при однократном индентировании для усилия $(2.1 - 2.2) \cdot 10^4$ нН дает значение около 54.2 ГПа, что также хорошо согласуется со значением 52.0 ГПа для кристаллов роста в карналлите.

ИНДЕНТАЦИЯ МОЛОЧНО-БЕЛОГО СИЛЬВИНА

Из образца сильвинита, имеющего мелко- и среднезернистую структуру, выбран фрагмент зерна молочно-белой фракции сильвина, полученный путем раскалывания зерна по плоскости спайности.

Для изучения механических свойств поверхности сильвина выделены две области размерами 40×40 мкм. Изображения рельефов этих поверхностей показаны на рис. 7, кружками с номерами отмечены места, где проводилось наноиндентирование.

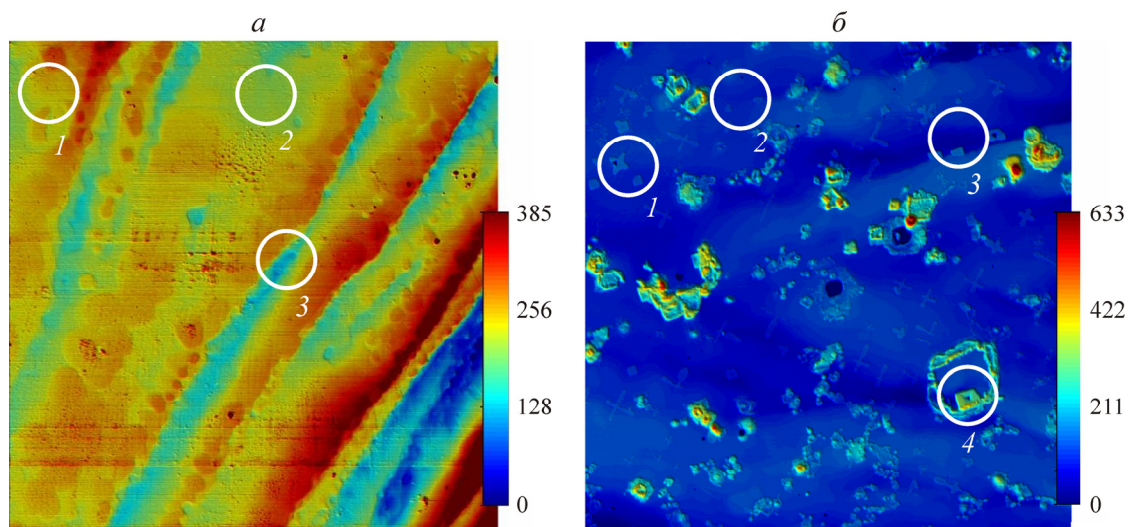


Рис. 7. Рельефы поверхности сильвина: *a* — без видимых включений (без зародышей кристаллов); *б* — с включениями (с зародышами кристаллов)

Определены средние значения твердости для зерна молочно-белого сильвина в относительно гладкой области $H = 2.4$ ГПа и в области с кристаллами роста $H = 3.3$ ГПа при однократном индентировании с усилием порядка $2 \cdot 10^4$ нН. Получены средние значения модуля упругости в этих областях: 42.6 и 50.8 ГПа соответственно. Отмечена хорошая корреляция со значениями модуля упругости кристаллов роста в карналлите и для кристаллов шпатовой соли.

ВЫВОДЫ

В практически одинаковых условиях наноиндентирования карналлита, шпатовой соли и сильвина получены значения их твердости и модуля упругости, показывающие, что кристалла-

ми роста в минералах являются соли высаливания с достаточно близкими характеристиками. Установлено, что в условиях нагрузок порядка $4.5 \cdot 10^3$ нН и глубин проникания наконечника кантилевера менее 10 нм определить устойчивые значения твердости и модуля упругости невозможно. Наиболее подходящим для сравнительной оценки механических характеристик кристаллов соляных пород на наноуровне является диапазон усилий около $(2-8) \cdot 10^4$ нН с глубиной индентирования 50–100 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проскураков Н. М., Пермяков Р. С., Черников А. К. Физико-механические свойства соляных пород. — Л.: Недра, 1973.
2. Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Галченко Ю. П., Одинцев В. Н. Техногенные минеральные наночастицы как проблема освоения недр // Вестн. РАН. — 2006. — Т. 76. — № 4.
3. Аптуков В. Н., Константинова С. А., Скачков А. П. Микромеханические свойства карналлита, сильвинита и каменной соли Верхнекамского месторождения // ФТПРПИ. — 2010. — № 4.
4. Аптуков В. Н., Константинова С. А., Митин В. Ю., Скачков А. П. Механические характеристики зерна сильвина в нано- и микродиапазоне // ФТПРПИ. — 2012. — № 3.
5. http://www.bruker-axs.com/dimension-icon_atomic_force_microscope
6. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. — М.: Высш. шк., 1963.
7. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наук. думка, 1966.

Поступила в редакцию 17/1 2013