

УТВОРЕННЯ АМОРФНИХ ФАЗ В ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ГРАНІТІВ В ПРОЦЕСІ ФІНІШНОЇ ОБРОБКИ

О.В. Лажевська

*Інститут надтвердих матеріалів ім.В.М. Бакуля НАН України
вул. Автозаводська 2, 04074 Київ-74*

Методами рентгенофазового, диференційно-термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено поверхневий шар граніту після полірування та тонкого шліфування. Виявлено, що одна з основних складових граніту – лужні польові шпати – під час полірування зазнає аморфізації.

A superficial layer of granite after polishing and thin grinding was investigated with X-ray, IR spectroscopy, and DTA. It has been revealed that when polished, one of basic components of granite (alkaline feldspar) becomes amorphous.

Вступ

Граніт, як поширений будівельний і оздоблювальний матеріал, дуже часто підлягає фінішній обробці – тонкому шліфуванню та поліруванню. Основним носієм його оздоблювальних, а на мікрорівні і фізико-механічних якостей, є поверхневий шар, що утворюється в результаті такої обробки. Вивченню структури цього шару не приділяли уваги, вдовольняючись візуальною оцінкою якості поверхні. Окрім властивостей самої поверхні, за структурою обробленого шару можна судити про процеси, що відбуваються в контактній зоні під час шліфування та полірування гранітів, які було б доцільно враховувати при розробці нових фінішних інструментів. Більш широкому дослідженню підлягали процеси, що супроводжують обробку скла та металів, але навіть тут не було вироблено єдиної теорії. Все ж прийнято вважати, що при поліруванні металів, на відміну від шліфування, значно більша частка енергії витрачається на пластичну деформацію в порівнянні з різанням [1]. При цьому багато дослідників схиляється до думки, що поверхневий шар металів під час полірування частково або повністю підлягає аморфізації (утворення шару Бейльбі) [2-4], викликані накопиченням дефектів пластичної деформації, поглинанням неметалічних домішок та хімічною взаємодією металу з абразивом, мастилом і атмосферою (поглинанням кисню) [4]. В оцінках процесів полірування скла існує більше розбіжностей. Одні дослідники вважають, що тут переважає механічне видалення дрібних скалок [5], проте останнім часом охочіше схиляються до фізико-хімічної теорії, за якою основною руйнуючою силою є фізико-хімічна взаємодія силікатів скла з водою, з утворенням плівки колоїдної кремнієвої кислоти, та з абразивом [6]. Спочатку розглядалась лише фізична взаємодія плівки з абразивом, тобто адсорбція (теорія Гребенщикова), а згодом і хімічна, причому як плівки, так і кремнекисневого каркаса [7]. Імовірність пластичної деформації скла під час полірування більшістю авторів була відкинута [5, 6], попри те, що вона можлива при певному тиску і швидкості навантаження. Окрім металів та скла, поверхневий шар після полірування досліджувався також для деяких іонних та ковалентних кристалів. Методом

електронографії було виявлено аморфний шар на полірованій поверхні таких мінералів, як циркон, берил, турмалін, каситерит, гематит, і не виявлено у алмазі, гранаті, топазі [2]. У сапфірі (Al_2O_3) [4] та кальциті (CaCO_3) [2] аморфізацію цим методом виявили лише на деяких кристалографічних площинах. Оброблена поверхня мінералів, що входять до складу граніту та габбро, а також самого граніту, не досліджувалась. Оскільки граніт вважається переважно крихким матеріалом, припускалося, що під час його обробки переважають процеси різання та механічного видалення скалок.

Експериментальна частина

Досліджували граніти Капустинського, Токовського, Жежелівського, Покостовського родовищ та габбро. Зразки природного каменю оброблялись інструментом на металічному (зв'язка М2-01) та полімерному зв'язуючому, розробленому на основі епоксидної смоли. За абразив було взято АС 80/63, 63/50, 40/28, 20/14 та мікропорошки корунду і діоксиду цирконію. Режим роботи інструмента змінювався: лінійна швидкість круга від 1 до 30 м/с, зусилля притиску від 0,1 до 3 $\text{кг}/\text{см}^2$.

Структуру обробленої поверхні досліджували стандартними методами рентгенофазового, рентгеноспектрального, диференціально-термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії. ДТА проводився у середовищі аргону для усунення впливу частинок зносу полімерного зв'язуючого. Структурні зміни аморфізованої поверхні граніту оцінювали також на підставі даних лазерного зондування з використанням установки ЛАММА.

Результати та їхнє обговорення

Граніти різних родовищ на 85-95% за об'ємом складаються з трьох основних груп мінералів: кварцу, кальцієвих польових шпатів (ряд анортиту) та лужних польових шпатів (наприклад, мікроклін). Вміст мікрокліну та його найближчих аналогів для всіх родовищ досить значний і, як правило, становить від 20 до 60% за об'ємом. За своїм фазовим складом граніти є повнокристалічними породами, в яких аморфні фази повністю відсутні.

Для всіх досліджених зразків зафіксовано явище інтенсивної аморфізації мікрокліну та його аналогів. Починаючи з певної критичної величини зусилля притиску зразка, різної для полімерних композитів різного складу, на рентгенограмах простежується зникання ліній лужних польових шпатів (рис. 1). При цьому, за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, хімічний склад поверхневого шару граніту в процесі фінішної обробки не змінюється.

ІЧ-спектри новоутворених фаз також відрізняються від спектрів кристалічних лужних польових шпатів меншою інтенсивністю смуг поглинання, що підтверджує припущення про їх аморфну структуру. Про наявність аморфної фази свідчать і термограми оброблених поверхневих шарів гранітів. На них присутній сильно виражений екзотермічний пік при температурі 340–380°C, що відповідає процесу кристалізації аморфної фази (рис. 2). Істотно, що на термограмах звичайних необроблених гранітів такого піку немає. Це свідчить про перебіг в поверхневих шарах гранітів, в умовах інтенсивного напруженого зсуву, активних кінетичних структурних перетворень, які проявляються у формуванні метастабільного аморфізованого шару. Досить великі екзотермічні ефекти, що спостерігаються на відповідних кривих ДТА, свідчать про значне накопичення надлишкової потенційної енергії у кремнекисневому каркасі частинок шламу та поверхневих шарів гранітів, утворених в умовах динамічної контактної зони. Необхідно зазначити, що відносна термічна нестабільність новоутворених структур, які повертаються до вихідної кристалічної будови вище температур 340–380°C, поєднується з підвищеною навколишнього середовища.

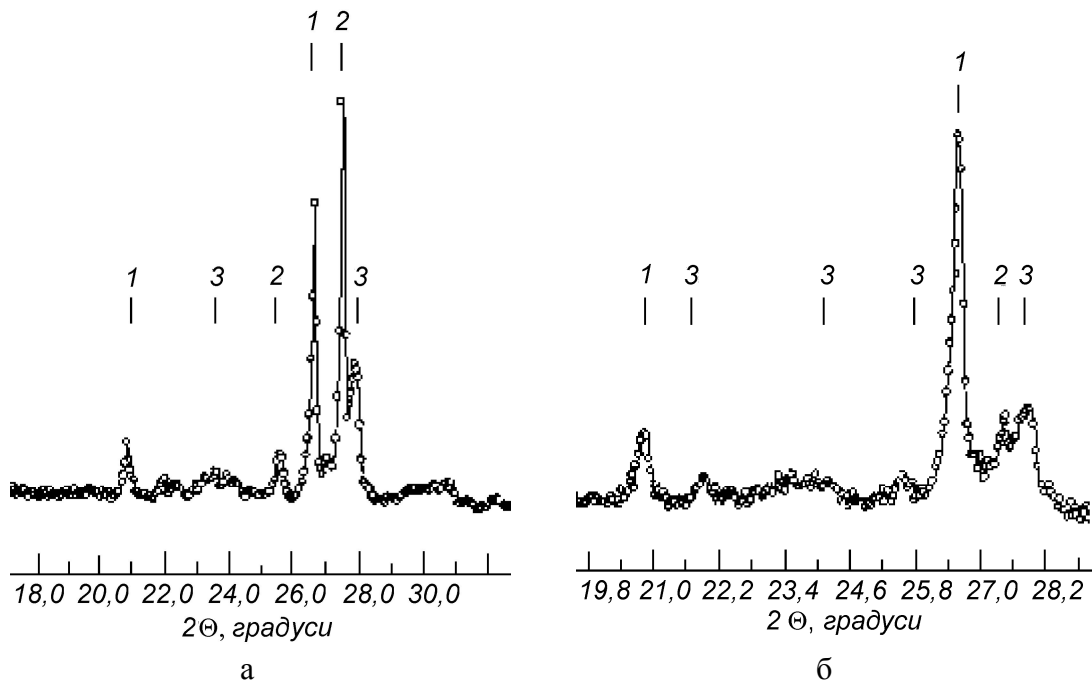


Рис. 1. Рентгенограми граніту Капустинського родовища (а) і його поверхневого шару, одержаного після фінішної обробки (б). Піки на рентгенограмах ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання) відповідають SiO_2 (1), KAlSi_3O_8 (2) та $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (3).

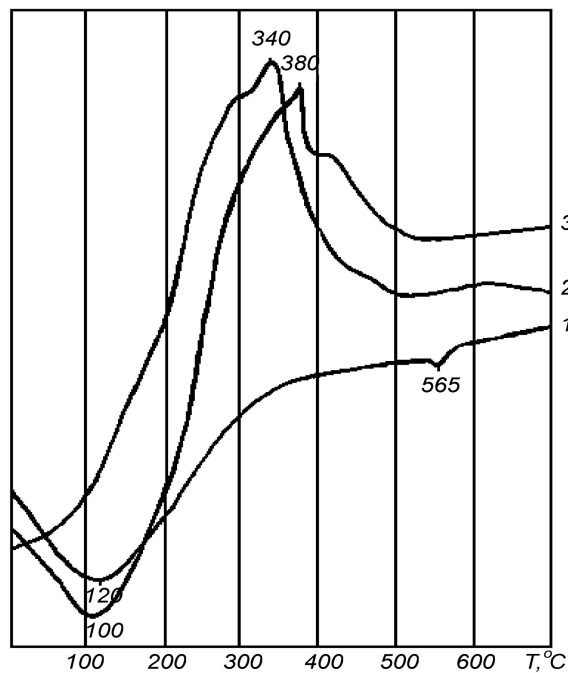


Рис. 2. Дериватограма капустинського граніту (1) та шламу, отриманого під час обробки цього граніту кругами на полімерних зв'язуючих різної структури (2, 3).

Таким чином, виявлені нові аморфні фази, що виникають в поверхневих шарах гранітів в процесі фінішної обробки. За складом вони аналогічні вихідним кристалічним мінералам – польовим шпатам.

Значний інтерес становить механізм виявленого нами явища аморфізації поверхневих шарів природного каменю в процесі динамічного контактування з абразивними композитами. Можна припустити, що утворення аморфних шарів силікатних та алюмосилікатних мінералів в процесі їх фінішного шліфування обумовлено інтенсивним пластичним деформуванням їх структури в результаті контактної взаємодії з полімерними композитами. Оскільки досліджені в цій роботі процеси аморфізації відбуваються в умовах значної деформації зсуву в динамічній контактній зоні, їхній механізм пов'язаний з особливостями накопичення та розсіювання енергії мікроставуваннями контактуючих поверхонь. В своєму аналізі ми виходили з підтвердженої багатьма дослідниками точки зору, згідно з якою щільність енергії в безпосередньо контактуючих мікрооб'ємах поверхневого шару контртіл є дуже високою. Це призводить до переходу речовини в цих мікрооб'ємах до збудженого стану, що змінює її властивості і поведінку. В роботі [8] стан, що виникає в подібних умовах, назвали конвективним станом кристала. Він реалізується при переході значної частини атомів у високозбуджений стан, тобто їх делокалізації. Місцезнаходження такого атома, усереднене по мікроскопічному проміжку часу, не може бути віднесене до конкретного вузла кристалічної ґратки, внаслідок його підвищеної рухливості. Інакше кажучи, в кристалі виникає рухливий "газ вакансій", що забезпечує конвективне масоперенесення за дифузійним механізмом. В такому стані, при досягненні певного напруження, речовина набуває текучих властивостей, внаслідок чого і може відбуватися аморфізація в контактуючих об'ємах мікроставувань. На користь дифузійного механізму пластичної деформації в контактній зоні свідчать і зафіксовані явища аномально швидкої дифузії в зоні тертя. Виявлено, що такий недислокаційний механізм масопереносу має місце і при динамічному мікроіндентуванні в перші мілісекунди занурення індентора, за які, власне, і витісняється 80–90% об'єму матеріалу [9, 10], що в деякій мірі відповідає умовам в контактній зоні при стиканні двох мікроставувань контртіл. Значний інтерес становить механізм виникнення високозбудженого делокалізованого стану атомів. Він може виникати внаслідок релаксації первинного електронного збудження атомів, що супроводжується утворенням екситонів. Розпад екситонів може бути випромінювальним, з утворенням фотонів, та безвипромінювальним, з виникненням фононів або високозбуджених коливальних станів [11]. Можливо, безвипромінювальний розпад екситонів і є головною причиною виникнення високозбуджених коливальних станів атомів в зоні обробки.

Перехід атомів у збуджений стан відбувається внаслідок одержання певної кількості енергії з різних зовнішніх джерел. Таким джерелом енергії, окрім механічної взаємодії, може бути опромінення в оптичному діапазоні з допомогою лазера, бомбардування електронами, іонами та ін. Виходячи з високої густини енергії в мікрооб'ємах динамічно контактуючих поверхонь, було припущено, що адекватною моделлю для одиничного мікроконтакту поверхні граніту з поверхнею полірувального композиту стане мікрооб'єм збудженої речовини, що утворюється під дією лазерного променя.

Дослідження залежності сумарної інтенсивності мас-спектрів від питомої потужності лазера показало наявність на експериментальних кривих нелінійних ділянок, які, згідно з нашим припущенням, відображають розсіювання енергії за рахунок релаксаційних процесів в поверхневому шарі граніту в умовах швидкого та інтенсивного підводу енергії. На основі одержаних результатів можна побудувати криві розподілу, що відображають молекулярну рухливість структурних фрагментів досліджуваного матеріалу, тобто фактично є релаксаційними спектрами для його збудженого стану. Звичайно, в даному випадку мова йде про речовину в мікрооб'ємах безпосереднього контакту граніту та полірувального композиційного матеріалу. Виявлено, що в умовах фінішної обробки, тобто при досить низькій вихідній шорсткості оброблюваної поверхні та досить високій

дисперсності абразивного наповнювача (до 20–40 мкм для алмазу, до 40–60 мкм для звичайних абразивів), параметри, що характеризують процес обробки, та кінцеві характеристики поверхневого шару оброблюваного матеріалу можуть ефективно прогнозуватись шляхом зіставлення релаксаційних спектрів поверхні граніту та полірувального композиту.

Висновки

Встановлено, що такий крихкий матеріал, як природний камінь, за певних умов обробки може підлягати аморфізації в поверхневих шарах внаслідок пластичної деформації. Одержані результати дозволяють стверджувати, що поведінка матеріалу в контактній зоні під час фінішної обробки слабко корелює з фізико-механічними характеристиками матеріалів, вимірними в умовах основного стану, тобто для опису контактної взаємодії матеріалів різної фізико-хімічної природи недостатньо врахування співвідношення їхніх твердостей в традиційному розумінні цієї властивості. Для опису контактної взаємодії було б доцільно ввести та обґрунтувати поняття динамічної твердості чи відносної динамічної твердості матеріалів, побудоване на урахуванні молекулярної рухливості кінетичних одиниць, що утворюють їх поверхневі шари. На нашу думку, врахування релаксаційних спектрів контактної пари матеріалів відкриває перспективу більш глибокого розуміння механізму пластичного деформування оброблюваної поверхні в процесі полірування і, відповідно, створює можливість значного підвищення ефективності фінішної обробки природного каменю.

Література

1. Маслов Е.Н. Теория шлифования металлов. – М.: Машиностроение, 1974. – 319 с.
2. Пинскер Э.П. Дифракция электронов. – М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 333 с.
3. Самарин А.Н., Епифановский И.С. Аморфизация структуры сплавов при деформационно активируемом термическом процессе// Перспективные материалы. – 1998. – №2. – С.5–11.
4. Коба Е.С., Лоцко Д.В., Мильман Ю.В. Аморфизация поверхностных слоев кристаллов при механической полировке алмазным абразивом// Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – №8. – С.123–129.
5. Винокуров В.М. Исследование процесса полирования оптического стекла. – М.: Машиностроение, 1967. – 196 с.
6. Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. – М.: Машиностроение, 1985. – 224 с.
7. Рогов В.В. Механизм полирования оптического стекла инструментом «Аквапол»// Сверхтвердые материалы. – 1990. - №6. – С.62–66.
8. Олемской А.И., Наумов И.И., Панин В.Е. О природе конвективного состояния кристаллов в условиях “сверхвысокое давление + сдвиг”// Известия вузов. Физика. – 1986. – Т.29, №6. – С.34–40.
9. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании// Физика твердого тела. – 2000. – Т.42, №10. – С.1818–1820.
10. Головин Ю.И., Тюрин А.И. О динамике и микромеханизмах начальной стадии погружения индентора при микроиндентировании кристаллов// Физика твердого тела. – 1995. – Т.37, №5. – С.1562–1565.
11. Молоцкий М.И. Электронные возбуждения при разрушении кристаллов// Известия СО АН СССР. Сер. хим. – 1983. – Вып.5, №12. – С.30–40.