

BADANIE TWARDOŚCI KRZEMIENI IMPORTOWANYCH I NIEKTÓRYCH KRAJOWYCH MIKROTWARDOŚCIOMIERZEM PMT-3 ORAZ HANEMANNA

UKD 552.553(438) + (-87):620.178.1:519.2

Dotychczas stosowana w praktyce mineralogiczno-geologicznej skala Mohsa nie pozwala na dostatecznie dokładną ocenę twardości materiału badanego, ponieważ umożliwia tylko jakościową charakterystykę twardości. Jednak pomiar ilościowy twardości minerałów możliwy jest do przeprowadzenia (powszechnie znaną w metaloznawstwie) statyczną metodą, polegającą na wgniataaniu w warstwę wierzchnią badanej próbki, pod określonym obciążeniem, węgelnika (penetratora) diamentowego w kształcie czworosiennego ostrosłupa — sposób Vickersa, ostrosłupa o podstawie rombu — sposób Knoopa, trójściennego ostrosłupa — sposób Berkowicza lub podwójnego stożka — sposób Grodzińskiego. Metoda ta oparta jest na określeniu obciążenia na jednostkę pola powierzchni ścian bocznych wgnięcia odcisku ostrza węgelnika w badanych materiale.

Pomiar twardości minerałów pod małymi obciążeniami (do 200 G) nazwany mikrotwardością (micro-

hardness, microdureté, Mikroharté, Mikrotwerdost') — zapoczątkował w 1939 r. Knoop i inni (1), a w następnych latach Winchell (11) i Chruszczow (2).

W ostatnich 20 latach obserwuje się dwa główne kierunki prac badawczych nad mikrotwardością minerałów, a mianowicie: pomiary mikrotwardości różnych monokryształów i diagnostyka minerałów metodą pomiarów mikrotwardości (Taylor — 10, Nakhla — 8 i Lebediewa — 6, 7).

CEL I ZAKRES BADAŃ

Badania omawiane w niniejszym artykule miały głównie na celu doświadczalne sprawdzenie przydatności aparatury stosowanej w metaloznawstwie przy pomiarach mikrotwardości minerałów. Zakres badań obejmował:

a) opracowanie i praktyczne sprawdzenie techniki preparowania powierzchni próbek krzemieni,

b) pomiary porównawcze mikrotwardości krzemieni importowanych oraz niektórych krzemieni krajowych mikrotwardościomierzem Hanemanna oraz PMT-3 (konstrukcji radzieckiej),

c) badania wgłębienia odcisku penetratora za pomocą mikroskopu elektronowego,

d) wstępna analiza metodyki matematycznego opracowania eksperymentalnych danych liczbowych pomiarów mikrotwardości.

APARATURA POMIAROWA

Przy pomiarach mikrotwardości próbek krzemieni importowanych i niektórych krajowych zastosowano mikrotwardościomierz Hanemanna i PMT-3. Mikrotwardościomierz Hanemanna jest wstawką do mikroskopu metalograficznego Neophot. Zakres obciążeń wgłębnika: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 50 i 100 G. Ostrze wgłębnika diamentowego ma kształt czworościennego ostrosłupa Vickersa. Mikrotwardościomierz PMT-3 przeznaczony jest przede wszystkim do pomiarów mikrotwardości metali. Konstrukcja aparatu pozwala na pomiary mikrotwardości przy obciążeniach: 2, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 G. Ostrze wgłębnika diamentowego ma kształt czworościennego ostrosłupa Vickersa.

ANALIZA METODY POMIARU MIKROTWARDOSCI

W pracy niniejszej przyjęto następujące oznaczenia: H — mikrotwardość, HV — mikrotwardość mierzona ostrosłupem Vickersa, HV_{100} — mikrotwardość mierzona ostrosłupem Vickersa przy obciążeniu wgłębnika 100 G.

Mikrotwardość określona sposobem Vickersa wyraża się stosunkiem siły P obciążającej wgłębnik do pola powierzchni pobocznej odcisku określonego w mikronach kwadratowych. Przyjmuje się, że odcisk wgłębnika ma kształt ostrosłupa o podstawie kwadratowej, którego przekątna równa jest zmierzonej wielkości d , wartość liczbową mikrotwardości Vickersa określa wzór:

$$\mu HV = 1854,4 \frac{P}{d^2} \text{ kG/mm}^2 \quad [1]$$

gdzie: P — siła obciążająca wgłębnik, zaś

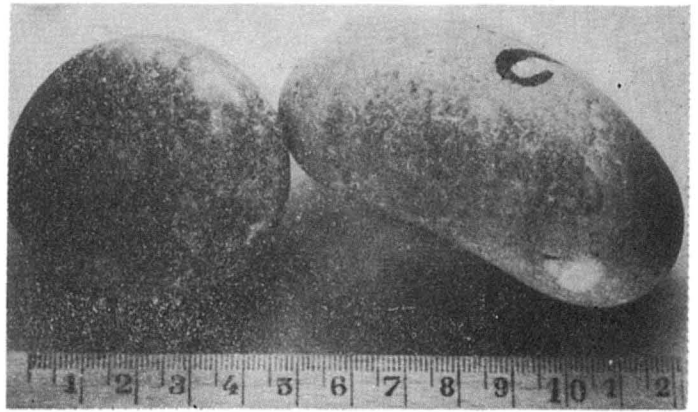
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \mu \quad [2]$$

w równaniu (2) d_1 i d_2 — przekątna odcisku wgłębnika.

Na dokładność pomiaru mikrotwardości wpływają błędy systematyczne i przypadkowe. Źródłem błędów systematycznych może być: kształt ostrza, wielkość i czas działania obciążenia oraz prędkość wnikania wgłębnika. Błędy przypadkowe są powodowane, np. nierównością powierzchni zglądu badanej próbki, niejednorodnością mikrostruktury, anizotropią faz krystalicznych itp. Ponadto do błędów przypadkowych możemy zaliczyć błędy obserwacji, wynikające z niedokładności zmysłów ludzkich i subiektywizmu obserwatora.

Dla mikrotwardościomierza PMT-3 kąt między przeciwległymi ścianami ostrosłupa powinien wynosić $136^\circ \pm 20'$, czyli błąd względny ok. 0,1%, a dopuszczalne odchylenie obciążenia wgłębnika dla $P = 100$ G. przyjmuje się 0,15%. Czas trwania obciążenia P wgłębnika Vickersa — 15 sek.

Diamentowy ostrosłup wgłębnika, wykonany w sposób odpowiadający warunkom technicznym, ma oś symetrii czterokrotnej (g4) i cztery płaszczyzny symetrii (4p). Trwały odcisk ostrosłupa wgłębnika po obciążeniu powinien zachować również wymienione elementy symetrii. Faktycznie jednak mierzone przekątne odcisków (nawet przy zachowaniu tych samych warunków pomiaru) mają różne długości d spowodowane zniekształceniem odcisku, które jest zależne od rodzaju badanego materiału.



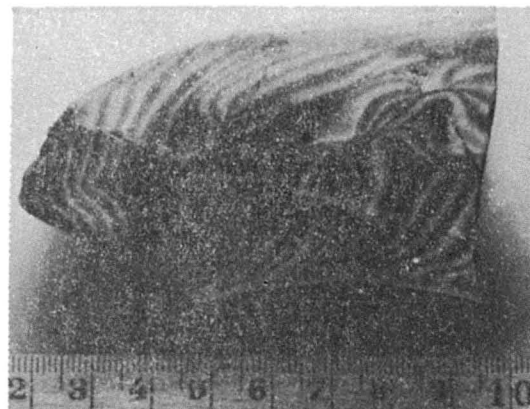
Ryc. 1. Krzemienie duńskie, importowane mielniki do młynów kulowych.

Fig. 1. Danish flints, imported balls for ball grinders



Ryc. 2. Krzemień krajowy z turonu (Karsy).

Fig. 2. Home flint from Turonian (Karsy)



Ryc. 3. Krzemień krajowy z astartu (Śródborze).

Fig. 3. Home flint from Astartian (Śródborze)

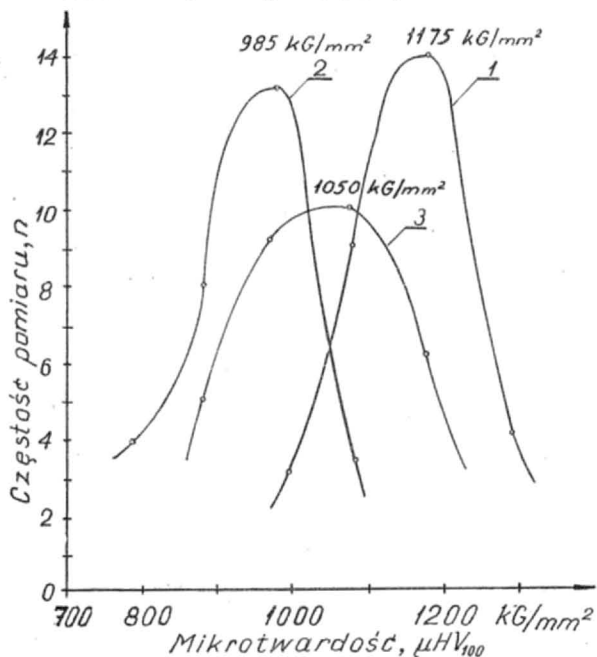
Ryc. 6. Elektrono-fotomigrafia wgłębienia odcisku ostrosłupa diamentowego Vickersa w warstwę wierzchnią próbki krzemienia.

Fig. 6. Electron-photomigraphy of an indentation of the Vickers diamond pyramid in the surface layer of a flint sample



Ryc. 4. Odciski ostrza węgelnika diamentowego Vickersa w warstwie wierzchniej krzemienia, pow. 1000 X.

Fig. 4. Indentations of Vickers diamond penetrator, seen in surface layer of flint, enl. 1000 X



Mikrotwardościomierz PMT-3 umożliwia pomiar długości d przekątnych odcisku węgelnika z dokładnością w granicach $\pm 0,1\%$.

PRÓBKI DO BADAŃ

Badano mikrotwardość próbek krzemieni duńskich — importowanych młynków krzemiennych (ryc. 1), stosowanych w młynach kulowych w przemyśle ceramicznym, oraz próbki krajowych krzemieni z turonu (Karsy, ryc. 2) i z astartu (Śródborze, ryc. 3) (9).

Opis petrograficzny próbek krzemieni według Komackiego (5).

Próbka 1. Krzemień duński, skała zwięzła ciemnoszara z jasnoszarymi plamami o wyraźnych konturach. Struktura drobnokrystaliczna, tekstura bezkierunkowa, zbita, bez por i spekań. Głównym składnikiem jest kryptokrystaliczny chalcedon stanowiący tło skalne. Chalcedon włóknisty występuje sporadycznie w postaci sferolitów o wymiarach poniżej 0,1 mm. Kwarc autogeniczny towarzyszy zwykle węglanom w postaci pojedynczych drobnych ziaren. Niekiedy ziarna kwarcu tworzą małe skupienia bądź występują w formie rozproszonej w tle skalnym. Węglany spotykamy w postaci rozszaniach drobnych skupień i resztek organicznych o wymiarach poniżej 0,2 mm. Bardzo rzadko trafiają się okruchy kalcytu lub szczątki szkielecików większych wymiarów. Węglanom towarzyszy zwykle kwarc autogeniczny oraz związki organiczne. Związki żelaza występują w znikomych ilościach jako pojedyncze, drobne ziarna rozsiiane nieregularnie w masie chalcedonu.



Ryc. 5. Wykresy mikrotwardości badanych próbek krzemieni.

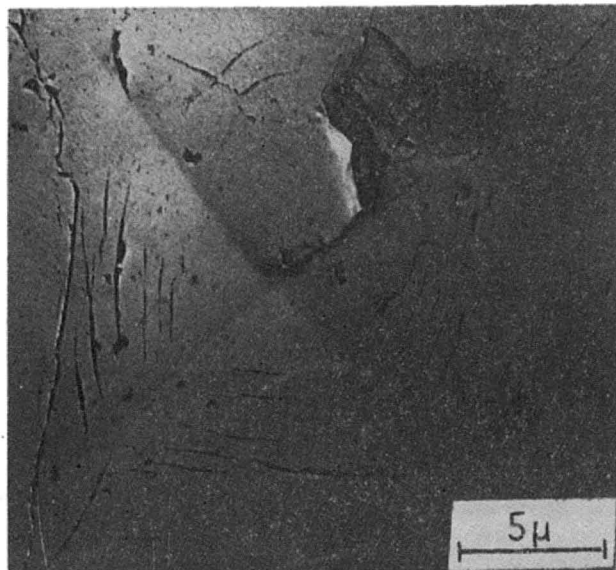
1 — krzemień duński, 2 — krzemień krajowy z turonu, 3 — krzemień krajowy z astartu.

Fig. 5. Diagram of microhardness of flint specimens.

1 — Danish flint, 2 — home flint from Turonian, 3 — home flint from Astartian.

Próbka 2. Krzemień krajowy z astartu (Śródborze) jest skałą bardzo zwięzłą, twardą, o przełomie muszlowym lub nieregularnym. Budowa wąskopasma o naprzemienionych jasnych i ciemnych smugach szerokości ok. 0,5 do 1,0 mm. Na powierzchni skały zachowane partie białej otoczki (powłoki) składającej się z warstw węglanów wapnia oraz śladów nacieków żelazistych, wskazujących na tendencję pęknięcia skały wzdłuż płaszczyzn istniejących już szczelin wypełnionych kalcytem i związkami żelaza. Struktura drobnokrystaliczna, wyraźnie jednorodna. Tekstura bezkierunkowa, zbita. Skała zbudowana jest prawie wyłącznie z mikro i submikrokrystalicznego chalcedonu. Kwarc autogeniczny, związki żelaza, minerały ilaste i związki organiczne występują w ilościach śladowych. Węglany skupione są w pasmach (obserwowanych na zglądzie) o długości ok. 6 mm i szerokości ok. 0,05 mm, wypełnionych kalcytem. Kwarc autogeniczny występuje sporadycznie, w formie agregatów o wymiarach 0,05 do 0,1 mm rozszaniach w masie chalcedonu.

Próbka 3. Krzemień krajowy z turonu (Karsy), bardzo zwięzły o słabo zaznaczonym przełomie muszlowym, brązowoszary z nielicznymi, drobnymi plamkami białymi. Pod mikroskopem zaobserwowano drobne (o średnicy ok. 0,2 mm) pory rozsiiane nieregularnie w masie skały. Struktura drobno i subkrystaliczna, tekstura bezkierunkowa, zbita. Głównym składnikiem skały jest chalcedon subkrystaliczny, w którym tkwią bardzo liczne sferolityczne lub wydłużone formy, zbudowane z chalcedonu włóknistego i kwarcu autogenicznego. Obie te formy wykształcenia krzemionki występują razem i trudno je wyodrębnić. W



WYNIKI BADAŃ CECH PETROGRAFICZNYCH,
CHEMICZNYCH I FIZYKO-MECHANICZNYCH
PRÓBEK KRZEMIENNYCH UŻYTYCH DO BADAŃ
MIKROTWARDZOŚCI

Rodzaj badań	Oznaczenia	Krzemień		
		Duński	Krajowy	
			z turoņu	z astartu
Analiza planimetryczna	Kwarc autogeniczny	11,5	4,0	6,0
	Chalcedon	96,0	86,0	92,0
	Opal	śl.	1,5	śl.
	Węglany	2,0	5,0	1,5
	Inne	0,5	3,5	0,5
Skład chemiczny % wagowe	SiO ₂	97,0	86,43	96,58
	Fe ₂ O ₃	0,04	0,3	0,03
	TiO ₂	0,02	0,03	0,01
	Al ₂ O ₃	1,77	2,50	1,09
	CaO	1,14	10,12	0,28
	MgO	brak	0,28	—
Badania fizyko-mechaniczne	Ciężar objętościowy G/cm ³	2,595	2,589	2,590
	Ciężar właściwy G/cm ³	2,625	2,594	2,590
	Nastajalność %	0,16	1,17	0,54
	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²	1345	980	1050
	Ścieralność w bębnie Devala %	1,4	4,24	1,6
Ścieralność na tarczy Böhmeego %	0,06	0,15	0,08	

tle masy chalcedonowo-kwarcowej rozstiane są małe (o średnicy ok. 0,1 mm) ziarna kwarcu detrytycznego oraz romboedrow i nieregularnych okruców kalcytu. Opal i substancje organiczne występują w małych ilościach. W badanej próbce zawartość węglanu wapnia dochodzi do kilku procent.

Wyniki badań petrograficznych, chemicznych i fizyko-mechanicznych próbek krzemieni podano w tabeli.

Powierzchnie każdej próbki krzemieni przygotowano do pomiaru mikrotwardości, stosując kolejno szlifowanie i polerowanie, a następnie pomiar struktury geometrycznej powierzchni próbki profilografometrem Taylora-Hobsona. Nierówność R_z powierzchni zglądu próbek wynosiła ok. 2,5 mikrona.

WYNIKI POMIARÓW MIKROTWARDZOŚCI KRZEMIENI

Pomiary mikrotwardości próbek krzemieni wykonano głównie mikrotwardościomierzem PMT-3, przy obciążeniu wgnębnika P = 100 G, czas trwania obciążenia — 15 sek. Dokładność pomiaru przekątnych odcisku ± 0,1%. Odległość między środkiem odcisku a krawędzią próbki albo krawędzią sąsiedniego odcisku ok. 0,4 mm. Dla każdej próbki krzemienia wykonano ok. 30 pomiarów. Dla odcisków charakterystycznych wykonano mikrofotografie (ryc. 4). Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek krzemieni podano na wykresie (ryc. 5).

W celu dokładniejszego studium przyczyn rozrzutu wartości liczbowych mikrotwardości i uzyskania dalszych danych doświadczalnych, przeprowadzono orientacyjne badania wgnębników odcisków w warstwie wierzchniej badanych próbek krzemieni za pomocą mikroskopu elektronowego (ryc. 6).

ANALIZA WYNIKÓW POMIARÓW MIKROTWARDZOŚCI

Doświadczalnie stwierdzono, iż obserwowany w polu widzenia mikroskopu (mikrotwardościomierza) zarys odcisku wgnębnika w płaszczyźnie zglądu nie jest

zarysem rzeczywistym, ponieważ krawędzie w narożach odcisku na ogół są zmiekształcone i nie mają wyraźnej granicy (ryc. 5). W związku z tym pomiary długości przekątnych d₁ i d₂ odcisku nie zawsze są dokładne, a więc obarczone błędem przypadkowym wpływającym na wartość liczbowa mikrotwardości.

Mechanizm powstawania wgnębnika odcisku ostrza wgnębnika w warstwie wierzchniej badanego materiału nie jest obecnie dostatecznie zbadany i wyjaśniony. Istnieje szereg teorii usiłujących wyjaśnić zjawisko odkształceń sprężystych i plastycznych agregatów polikrystalicznych (1). Właściwości mechaniczne surowca skalnego są zależne od szeregu parametrów, stanowiących zapewne niekompletną jeszcze listę, a mianowicie: skład mineralny, chemiczny i fazowy, wymiary, kształt oraz dyspersja poszczególnych faz, niedługość faz (mikropęknięcia), naprężenia wewnętrzne, defekty w strukturze kryształów itp.

Badania mikroskopem elektronowym wgnębników odcisków (ryc. 6) pozwoliły wykryć siatkę podobnych do siebie mikropęknięć spowodowanych odkształceniem plastycznym w wyniku wcisnięcia ostrośłupa diamentowego Vickersa w warstwę wierzchnią badanych próbek.

Stąd wniosek, iż przedstawiony na wykresie (ryc. 5) rozrzut mikrotwardości dla poszczególnych próbek krzemieni nie jest spowodowany różnym rodzajem błędami przypadkowymi, lecz głównie wpływem różnicy w niejednorodności parametrów petrograficznych badanych próbek.

Ponieważ wymienione parametry są ze sobą skorelowane, na końcowy wynik pomiarów mikrotwardości wpływają bardzo liczne przypadkowe czynniki, jak: wielkość i system mikropęknięć, por, naprężenia wewnętrzne, defekty kryształów itp., których nie można wykluczyć oraz ściśle określić. Wobec czego końcowy wynik pomiaru można rozpatrywać jako zmienną losową, będącą sumą bardzo dużej ilości niezależnych losowych.

WNIOSKI

1. Doświadczalnie sprawdzono przydatność mikrotwardościomierzy (PMT-3 i Hanemanna) przy pomiarach mikrotwardości surowców mineralnych.

2. Ustalono, iż rozrzut wartości liczbowych mikrotwardości spowodowany jest głównie różnicą składu mineralnego, tekstury i struktury badanych krzemieni.

3. Sprawdzono, że mikrotwardość badanych krzemieni krajowych (głównie z Kars) tylko w nieznacznym stopniu ustępuje mikrotwardości krzemieni importowanych z powodu niejednorodności składu mineralnego — większa zawartość węglanu wapnia.

4. W celu możliwie dokładnego ustalenia rzeczywistej wartości mierzonej mikrotwardości — matematyczne opracowanie wyników pomiarów należy oprzeć na rachunku prawdopodobieństwa i statystyce matematycznej (7).

LITERATURA

1. Ażaroff L. V. — Struktura i własności ciał stałych (tłumacz. z ang.), WNT, Warszawa 1963.
2. Chruszczow M. M. — O wyborze osnownego metody opredielienija mikrotwierdosti materialow. Zaw. Łab., 9, 1947.
3. Chudziński J., Stawin J. — Zastosowanie surowca krajowego do wyrobu mielników krzemieniowych używanych w przemyśle ceramicznym. Szkło i Ceram. 1965, nr 5.
4. Knoop F., Peters C. G., Emerson W. B. — Sensitive pyramid-diamond tool for indentation measurement. Journ. Research Nat. Bur. Stand., V. 23, no 7, 1939.
5. Komacki T. — Opis petrograficzny próbek krzemieni importowanych i niektórych krajowych (maszynopis). Uniwers. Warsz. 1965.
6. Lebiediewa S. I. — O mikrotwierdosti mineralow. Woprosy izuczenija rud i mineralow

riedkich elementow. Tr. IMGRE, wyp. 6, Izd. AN SSSR, 1961.

7. Lebediewa S. I. — Opriediteljenje mikro-twardosti mineralow. Izd. AN SSSR, 1963.
8. Nakhla F. M. — The hardness of metallic minerals in polished sections. Econ. Geol., v. 51, no 8, 1956.
9. Stawin J. — Opracowanie geologiczno-lokalizacyjnej charakterystyki występowania żbóż krze-

SUMMARY

Quantitative examination of hardness of home flints, Turonian and Astartian in age, has been made on material from the marginal area of the Świętokrzyskie Mountains, and then compared with the Danish flints. It has been ascertained that microhardness of the home flints of Turonian and Astartian formations is only slightly worse than of those imported from Denmark and used as balls in ball grinders, and depends mainly upon the mineral composition of rock, and upon its structure and texture. Moreover, it has been found that both microhardness tester PMT-3 and Hanemann tester are highly useful in measuring microhardness of mineral raw materials. It has also been established that to determine the actual value of the microhardness under study, the results of measurements should be elaborated mathematically, on the basis of calculus of probability and with the aid of mathematical statistics.

mieni w województwie kieleckim oraz wniosków odnośnie możliwości dla ich przemysłowego wykorzystania. ZB i DPK i SM. Warszawa 1964.

10. Taylor E. W. — Correlation of the Mohse Scale of hardness with the Vickers hardness number. Miner. Mag., v. 28, 1949.
11. Winchell H. — The Knopp microhardness tester as a mineralogical tool. Amer. Miner., v. 30, no 9—10, 1945.

РЕЗЮМЕ

Автор проводил количественные определения твердости кремней из турона и астарта мезозойского обрамления Свентокшиских гор в сопоставлении с датскими кремнями. Определения показывают, что микротвердость отечественных кремней лишь в незначительной степени уступает микротвердости импортированных из Дании кремней, применяющихся в шаровых мельницах. Она зависит, главным образом, от минерального состава, текстуры и структуры породы. Автор констатировал также, что микротвердомеры ПМТ-3 и Ханеманна вполне пригодны для определения микротвердости минеральных полезных ископаемых. Для более точного определения истинной величины микротвердости результаты замеров рекомендуется обрабатывать математически на основании теории вероятности и математической статистики.