

Т.Н. ИВАНОВА, Г.И. БОЧАРОВА, В.Г. ФЕКЛИЧЕВ.  
М.Д. ЖЕЛЯЗКОВА—ПАНАЙОТОВА, Г.И. ДОРОХОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИТОВ

Микротвердость и анизотропия микротвердости хромсодержащих хлоритов изучались нами впервые — аналогичных исследований в литературе мы не нашли. Материалом для исследований послужили образцы из Минералогического музея АН СССР (кочубейт К, музейный N 12683, Средний Урал), от профессора Софийского университета М.Д. Железковой-Панайотовой (кеммерерит Т, месторождение в Турции, кеммерерит Б, месторождение в Болгарии), от А.В. Миловского (кочубейт А, месторождение Бисерское, Урал), от В.В. Ляховича (кочубейт Л, Южно-Муйский хребет, Восточная Сибирь).

Измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3. Образцы для измерений готовились запрессовкой зерен минерала в эпоксидную смолу в ориентированном положении (при наличии хорошо оформленных кристаллов), или параллельно и перпендикулярно спайности или уплощенности пластинок. Поверхности зерен полировались.

Простые формы граней кристаллов кеммерерита Т определены Г.И. Дороховой (кафедра кристаллографии МГУ). Обнаружены формы пинакоидов и ромбических призм. Для остальных образцов надежно определялась только форма пинакоида  $\{001\}$ , параллельная спайности хлоритов. Поэтому детальное исследование анизотропии микротвердости проводилось на кеммерерите Т.

При массовых измерениях использовались графики зависимости микротвердости  $H$  от длины диагонали  $d$  отпечатка [1]. Точность измерения микротвердости  $\pm 2$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Подразделение хромсодержащих хлоритов на разновидности кеммерерит и кочубейт условно. К кеммерериту мы относили хлориты с содержанием  $Cr_2O_3$  более 4,5—5 вес. % и отрицательным оптическим знаком, к кочубейту — с содержанием  $Cr_2O_3$  менее 4,5—5 вес. % и до  $\sim 1$ —2 вес. %  $Cr_2O_3$  и положительным оптическим знаком.

*Зависимость микротвердости от величины нагрузки и времени нагрузки.* Для получения сопоставимых результатов измерений выбирались условия измерений микротвердости. Опыты проводились на образцах кеммерерита Т. Зависимость величины микротвердости от величины нагрузки на индентор изучалась в диапазоне 5—70 г. Результаты построенной зависимости, представленной в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что оптимальная нагрузка на индентор лежит в диапазоне 20—50 г. Мы брали в основном 30 г.

Для выбора достаточного времени выдержки нагрузки при измерении проводились опыты с тем же образцом кеммерерита Т. На рис. 2 представлен график зависимости времени выдержки нагрузки и длины диагонали отпечатка. Видно, что начиная с выдержки 6 с. и более график идет горизонтально. Поэтому выдержка в 6 с. выбрана достаточной при измерениях. Необходимо отметить, что на пинакоиде  $\{001\}$  естественных граней кеммерерита Т отпечаток появлялся иногда с задержкой выдержки до 20 с., а потом получался сразу на всю глубину. На полированных гранях этого явления не наблюдалось.

*Зависимость микротвердости от химического состава.* Все измеренные образцы были химически проанализированы. При сопоставлении измерений величины микротвердости в стандартной ориентировке (на грани пинакоида  $\{001\}$ ) с

Таблица 1

Величина нагрузки  $P$  (г) на индентор, длина диагонали  $d$  (мк) отпечатка и величина микротвердости  $H$  (кгс/мм<sup>2</sup>) кеммерерита  $T$

|     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $P$ | 5   | 10  | 20  | 30  | 50  | 60  | 70  |
| $d$ | 23  | 37  | 56  | 70  | 117 | 120 | 150 |
| $H$ | 180 | 140 | 123 | 120 | 118 | 80  | 58  |

Таблица 2

Содержание примесей (вес. %) в хромсодержащих хлоритах и их величина микротвердости  $H$  (кгс/мм<sup>2</sup>)

| Номер образца | Минерал    | Содержание |       |           |          | $H$   | Число замеров |
|---------------|------------|------------|-------|-----------|----------|-------|---------------|
|               |            | $Cr_2O_3$  | $FeO$ | $Fe_2O_3$ | $\Sigma$ |       |               |
| T             | Кеммерерит | 8,33       | 1,77  | 1,68      | 11,78    | 149,5 | 48            |
| K             | Кочубейт   | 5,10       | 0,32  | 1,78      | 7,20     | 90    | 18            |
| B             | Кеммерерит | 4,72       | 1,58  | 1,13      | 7,43     | 77,5  | 26            |
| L             | Кочубейт   | 3,61       | 0,83  | 1,84      | 6,28     | 69    | 17            |
| A             | Кочубейт   | 2,26       | 0,13  | 1,32      | 3,71     | 56    | 22            |

Определение примесей в образцах хлоритов, кроме образца Л, выполнены С.А. Горбачевой (ИГЕМ), анализы для образца Л взяты из работы В.В. Ляховича [4].

химическим составом образцов было подмечено, что величина микротвердости закономерно увеличивается с увеличением содержания  $Cr_2O_3$  (вес.%) (рис. 3, табл. 2). Мы объясняем это тем, что атом хрома, входя в кислородный октаэдр вместо магния, упрочнял структуру хлорита за счет более прочных связей Cr-O, чем Mg-O. На рис. 3 представлена также зависимость микротвердости на пинакоиде {001} от  $\Sigma$  ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ), которая по характеру подобна зависимости  $H$  ( $Cr_2O_3$ ).

Образцы хромсодержащих хлоритов подобраны так, что примеси других элементов, в частности железа, в них были близки (табл. 2). Изменение  $\Sigma$  ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ) осуществляется в основном за счет  $Cr_2O_3$ . Это и обусловило четкую зависимость величины микротвердости и содержаний  $Cr_2O_3$ .

*Изучение анизотропии микротвердости.* Наличие хорошо оформленных кристаллов кеммерерита в образце T, обладающих формами ромбических призм {132}, {131}, {121}, {122}, {253} и пинакоидов {001},  $\{10\bar{1}\}$  и  $\{10\bar{2}\}$  по данным гониометрических измерений Г.И. Дороховой, позволило изучить анизотропию микротвердости хромсодержащего хлорита. Редкая форма {253} вероятнее всего является вичиналью, осложняющей некоторые призматические грани.

В табл. 3 представлены результаты измерений микротвердости на всех шести гранях образца T. Из измерений, когда диагонали были параллельны ребрам грани, брали максимальные и минимальные и средние значения микротвердости, и выводилась абсолютная ее анизотропия как разность между максимальным и минимальным значениями ( $\Delta H_1$ ) в соответствии с работой Т.Н. Ивановой и В.Г. Фекличева [2]. То же делалось для положений диагоналей под углом 45° к ребрам граней. Кроме того, выводился коэффициент анизотропии микротвердости первого рода  $K_1$ , по С.И. Лебедевой [3], как отношение максимального значения микротвердости к минимальному при диагоналях, параллельных ребрам грани.

Было замечено, что почти на всех гранях хлорита в положении 45° минимальное значение микротвердости было меньше минимального значения при диагоналях, параллельных ребрам грани. Поэтому выводился еще общий коэффициент анизотропии микротвердости первого рода как отношение самого максимального значения микротвердости на соответствующей грани к самому минимальному

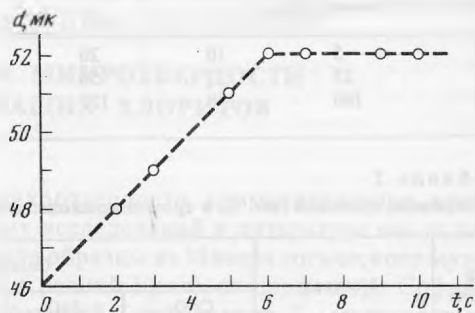
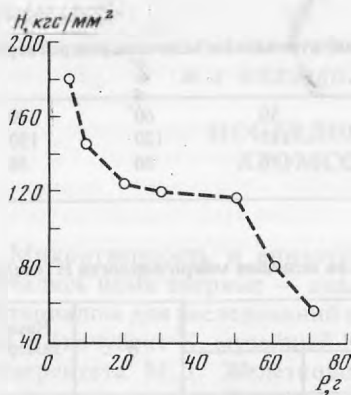


Рис. 1. Зависимость микротвердости  $H$  от нагрузки  $P$  на индентор для кеммерерита Т

Рис. 2. Зависимость длины диагонали  $d$  отпечатка от времени  $t$  выдержки нагрузки для кеммерерита Т

значению. Кроме того, выводилось среднее значение микротвердости для каждой грани.

Наибольшая анизотропия микротвердости зафиксирована на пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$ , наименьшая — на пинакоиде  $\{001\}$  и  $\{102\}$ . Грани всех трех измеренных ромбических призм (грани  $\{121\}$  и  $\{122\}$  измерениям микротвердости не подвергались) обладают значительной, но близкой анизотропией микротвердости.

Данные для кеммерерита Т подтверждаются, в общем, данными для кочубейта К (табл. 4). У него измерения проведены на пинакоиде  $\{001\}$ , где обнаружена очень низкая анизотропия микротвердости. На грани ромбической призмы с символом, промежуточным между  $\{132\}$  и  $\{131\}$  анизотропия микротвердости близка к таковой для соответствующих граней обр. Т.

У обр. Т и К пинакоид  $\{001\}$  является гранью, на которой значения микротвердости, полученные в положении  $45^\circ$ , находятся внутри крайних значений, полученных при измерениях, когда диагонали отпечатка параллельны ребрам грани. Поэтому соответствующие коэффициенты первого рода  $K^1$  ( $\parallel$  ребрам и общий) одинаковы.

Анизотропия второго рода (между гранями), как абсолютная  $\Delta H_2$  так и коэффициент анизотропии второго рода  $K_2$  по С.И. Лебедевой [3], вычислялись для всех шести граней образца Т. В табл. 5 эти величины анизотропии представлены в

Таблица 3

Анизотропия микротвердости первого рода кеммерерита (обр. Т) значения микротвердости  $H$  и величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_1$ , в кгс/мм<sup>2</sup>

| Форма грани        | Символ грани | Диагонали отпечатка $\parallel$ ребрам грани |          |             |              | Отпечаток в положении $45^\circ$ |          |
|--------------------|--------------|--|----------|-------------|--------------|----------------------------------|----------|
|                    |              | Макс. $H$                                    | Мин. $H$ | Среднее $H$ | $\Delta H_1$ | Макс. $H$                        | Мин. $H$ |
| Ромбическая призма | 132          | 284  | 202      | 242         | 82           | 182                              | 160      |
|                    | 131          | 304  | 220      | 262         | 84           | 195                              | 172      |
|                    | 253          | 325  | 242      | 283,5       | 83           | 206                              | 184      |
| Пинакоид           | 001          | 161  | 139      | 150,5       | 22           | 151                              | 146      |
|                    | $10\bar{1}$  | 162  | 96       | 129         | 66           | 80                               | 65       |
|                    | 102          | 130  | 120      | 125         | 10           | 120                              | 108      |
| $\perp$ спайности  |              | 142  | 60       | 101         | 82           | 78                               | 66       |

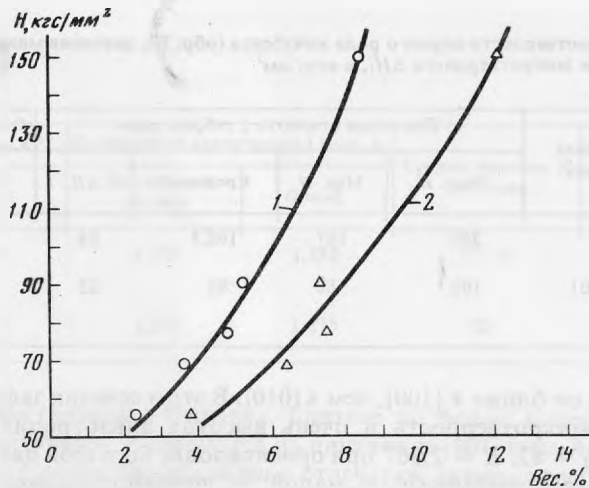


Рис. 3. Зависимость средней величины микротвердости  $H$  на грани  $\{001\}$  хромосодержащих хлоритов от их состава

1 — зависимость от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2 — зависимость от  $\Sigma (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$

виде симметричной матрицы (каждая грань с каждой). Для расчетов брались средние значения микротвердости  $H$  для граней.  $\Delta H_2$  вычислялась как разность между средними значениями микротвердости сравниваемых граней, взятая с положительным знаком (абсолютное значение). Коэффициент анизотропии микротвердости  $K_2$  вычислялся как отношение большего среднего значения к меньшему среднему значению для двух сравниваемых граней.

Наибольшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между гранями ромбических призм с гранью  $\{10\bar{1}\}$ , причем наибольшая из них — между гранями  $\{253\}$  и  $\{10\bar{1}\}$ :  $\Delta H_2 = 138,5$  кгс/мм<sup>2</sup> и  $K_2 = 2,375$ . Наименьшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между одноименными формами — между гранями ромбических призм, между гранями пинакоидов. Так наименьшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между гранями ромбических призм  $\{132\}$  и  $\{131\}$ :  $\Delta H_2 = 16,25$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $K_2 = 1,079$ , между гранями пинакоидов  $\{10\bar{1}\}$  и  $\{10\bar{2}\}$ :  $\Delta H_2 = 18,75$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $K_2 = 1,186$ .

Особо остановимся на значениях микротвердости и ее анизотропии, полученных на сечении  $\perp$  спайности на обр. Т (табл. 3). Точно определить символ этого сечения

| Отпечаток в положении 45° |              | Коэффициент анизотропии I рода $K_1$ |       | Среднее значение $H$ для грани | Общее количество измерений |
|---------------------------|--------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------|----------------------------|
| Среднее $H$               | $\Delta H_1$ | Диагонали    ребрам                  | Общий |                                |                            |
| 171                       | 22           | 1,406                                | 1,775 | 206,5                          | 52                         |
| 183,5                     | 23           | 1,382                                | 1,767 | 222,75                         | 39                         |
| 195                       | 22           | 1,343                                | 1,766 | 239,25                         | 28                         |
| 148,5                     | 5            | 1,158                                | 1,158 | 149,5                          | 48                         |
| 72,5                      | 15           | 1,6875                               | 2,492 | 100,75                         | 36                         |
| 144                       | 12           | 1,083                                | 1,204 | 119,5                          | 24                         |
| 72                        | 12           | 2,367                                | 2,367 | 76,5                           | 7                          |

Таблица 4

Анизотропия микротвердости первого рода кочубейта (обр. К), значения микротвердости  $H$  и величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_1$ , в кгс/мм<sup>2</sup>

| Форма грани        | Символ грани | Диагонали отпечатка    ребрам грани |          |             |              | Отпечаток в положении 45° |          |
|--------------------|--------------|-------------------------------------|----------|-------------|--------------|---------------------------|----------|
|                    |              | Макс. $H$                           | Мин. $H$ | Среднее $H$ | $\Delta H_1$ | Макс. $H$                 | Мин. $H$ |
| Ромбическая призма |              | 240                                 | 157      | 198,5       | 83           | 151                       | 137      |
| Пинакоид           | 001          | 102                                 | 80       | 91          | 22           | 91                        | 87       |

мы не смогли, но он ближе к  $\{100\}$ , чем к  $\{010\}$ . В этом сечении зафиксирована самая низкая средняя микротвердость и очень высокая анизотропия микротвердости первого рода  $\Delta H_1 = 82$ ,  $K = 2,367$  при ориентировке большой диагонали отпечатка параллельно следам спайности, а малой — перпендикулярно им). Отпечаток представлял правильный ромб. При измерении в этом сечении наблюдалось быстрое исчезновение (затягивание) отпечатков. Наиболее близкой гранью к сечению  $\perp$  спайности по особенностям проявления микротвердости является грань  $\{101\}$ , также круто наклоненная к пинакоиду  $\{001\}$ .

Все данные по измерению анизотропии микротвердости хромсодержащих хлоритов позволяют трактовать механические свойства и распределение сил сцепления в структуре их не в виде простой модели псевдоодноосного эллипсоида, как ожидалось, а гораздо сложнее.

Форма и строение отпечатков от индентора у хромсодержащих хлоритов зависит от нескольких факторов. Как говорилось вначале статьи, размер получаемых отпечатков увеличивается с увеличением нагрузки и (до известного предела) от времени выдержки под нагрузкой. При этом более крупные отпечатки имели около себя больше заметных трещин. На рис. 4, а показаны отпечатки разной величины (полученные при разной нагрузке) и с разной интенсивностью развития трещин около них на призматической грани. В целом, трещиноватость около отпечатка проявлена слабо и не на всех гранях. Она слабо проявлена на гранях пинакоидов, особенно  $\{001\}$ , и чаще развита на гранях ромбических призм, обычно ассиметрично — с одной стороны отпечатка, независимо от его ориентировки (рис. 4, б).

Таблица 5

Анизотропия микротвердости второго рода кеммерерита (обр. Т), значения величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_2$ , в кгс/мм<sup>2</sup>, коэффициент анизотропии  $K_2$  — безразмерная величина

| Символ грани |       | 132    | 131    | 253    | 001   | 10 $\bar{1}$ | 10 $\bar{2}$ |
|--------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------------|--------------|
| 132          | $H_2$ | 0      | 16,25  | 32,75  | 57,0  | 105,75       | 87,0         |
|              | $K_2$ | 1      | 1,079  | 1,159  | 1,381 | 2,050        | 1,728        |
| 131          | $H_2$ | 16,25  | 0      | 16,5   | 73,25 | 122,0        | 103,25       |
|              | $K_2$ | 1,079  | 1      | 1,074  | 1,490 | 2,211        | 1,864        |
| 253          | $H_2$ | 32,75  | 16,5   | 0      | 89,75 | 138,50       | 119,75       |
|              | $K_2$ | 1,159  | 1,074  | 1      | 1,600 | 2,375        | 2,002        |
| 001          | $H_2$ | 57,0   | 73,25  | 89,75  | 0     | 48,75        | 30,0         |
|              | $K_2$ | 1,381  | 1,490  | 1,600  | 1     | 1,484        | 1,251        |
| 10 $\bar{1}$ | $H_2$ | 105,75 | 122,0  | 138,50 | 48,75 | 0            | 18,75        |
|              | $K_2$ | 2,050  | 2,211  | 2,375  | 1,484 | 1            | 1,186        |
| 10 $\bar{2}$ | $H_2$ | 87,0   | 103,25 | 119,75 | 30,0  | 18,75        | 0            |
|              | $K_2$ | 1,728  | 1,864  | 2,002  | 1,251 | 1,186        | 1            |

| Отпечаток в положении 45° |              | Коэффициент анизотропии 1 рода, $K_1$ |       | Среднее значение $H$<br>для грани | Общее число измерений |
|---------------------------|--------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------|
| Среднее $H$               | $\Delta H_1$ | Диагонали   <br>ребрам                | Общий |                                   |                       |
| 144                       | 14           | 1,529                                 | 1,752 | 171,25                            | 22                    |
| 89                        | 4            | 1,275                                 | 1,275 | 90                                | 18                    |

Наиболее симметричные отпечатки, близкие по форме к шестиугольникам со скругленными контурами, получаются на пинакоиде  $\{001\}$  (рис. 4, в). На пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$  получаются удлиненоромбовидные отпечатки, также со слегка округленными контурами и внутренней поверхностью. Для отпечатков на пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$  характерна также примыкающая с одной стороны к отпечатку зона смятия, но без развигтия далеко распространяющейся трещиноватости (рис. 4, з).

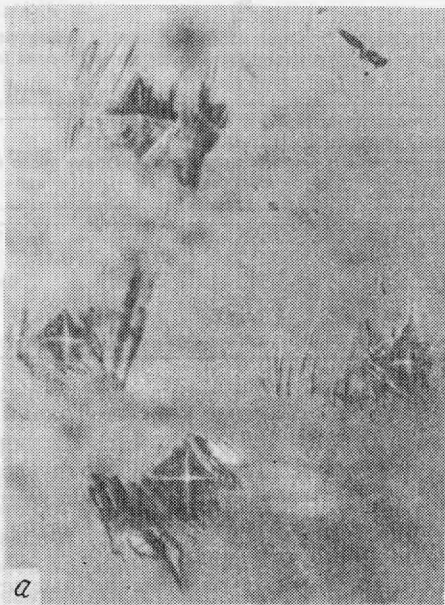
Отпечатки на гранях ромбических призм представляют ассиметричные четырехугольники с прямыми или слегка вогнутыми ребрами контуров. На гранях призм  $\{132\}$  поперечные короткие трещины развиты на одном из продолжений несимметрично делящейся диагонали отпечатка при измерении параллельно ребрам грани (рис. 4, д). При измерении в положении 45° направление трещиноватости сохраняется (рис. 4, б). Она развита всегда в узком канале шириной немного более отпечатка, идущем от последнего в основном в одну сторону. Трещины слабо криволинейные, а чаще пересекающиеся под тупым углом в центральной части канала (рис. 4, б, д).

В измерении микротвердости и наблюдении за формой отпечатков были замечены новые явления. Одно из них заключалось в том, что иногда на естественных гранях  $\{001\}$  кеммерерита (обр. Т) отпечаток длительное время (до 20 с) не получался вообще (после съема нагрузки отпечатка не было), при более длительном выдерживании отпечаток получался сразу на всю глубину. Мы это объясняем структурными свойствами грани  $\{001\}$ . Упругие сетки структуры параллельно спайности на пинакоиде  $\{001\}$  пружиня прогибались под индентором, а протыкания не было. Но когда происходило протыкание, то сразу получался глубокий отпечаток, причем не четырехугольной, а шестиугольной формы, две диагонали от индентора внутри которого были однако видны. Симметричным тангенциальным растяжением плотнейших сеток структуры в месте протыкания индентора мы объясняем и относительно небольшую твердость на грани  $\{001\}$  по сравнению с некоторыми гранями, идущими поперек спайности.

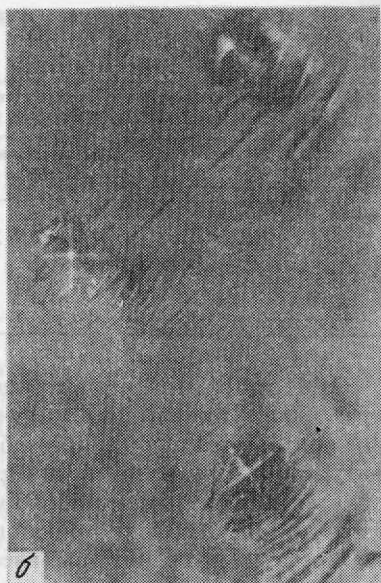
Второе явление обнаружилось случайно, когда необходимо было сфотографировать отпечатки от индентора. Отпечатки на некоторых гранях постепенно исчезали. На призматических гранях ребра контура отпечатка были сначала обычно слабо вогнутыми, а при длительном выдерживании отпечатка (1—3 дня) становились сильно вогнутыми. В течение 8—15 дней они теряли четкие контуры (расплывались) — оставались только внутренние диагональные ребра при слабом сохранении трещиноватости (рис. 4, е, ж). На гранях пинакоидов оставались округлые темные ямки. Через 2—5 месяцев некоторые отпечатки исчезали полностью — углубления затягивались при возвращении раздвинутых слоев.

Характер трещиноватости около отпечатков (перекрещенность линий трещин, ограниченность трещиноватости контуром-полосой, исчезновение трещиноватости при затягивании отпечатка) определенно указывает на дислокационную природу механических нарушений около отпечатков.





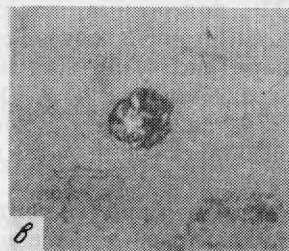
a



б



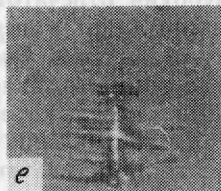
в



г



д



е



ж

Общие закономерности строения отпечатков на каждом типе граней изученных хромсодержащих хлоритов индивидуальны и позволяют во многих случаях определять характер грани. Форма и строение отпечатков на кеммерерите и кочубейте принципиально не отличаются.

#### ВЫВОДЫ

1) Установлены условия измерения микротвердости хромсодержащих хлоритов: величина нагрузки 30 г, время выдержки нагрузки 6 с.

2) Средняя микротвердость на пинакоиде {001} закономерно увеличивается от увеличения содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при относительно постоянном количестве других примесей.

3) Грани кристаллов обладают различной анизотропией микротвердости первого рода — минимальной на пинакоидах {001} и {102} и максимальной на пинакоиде {101}. Значительная анизотропия микротвердости первого рода наблюдается на гранях ромбических призм.

4) Грани ромбических призм обладают значительно большей средней микротвердостью, чем грани пинакоидов.

5. Анизотропия микротвердости второго рода наибольшая между гранями ромбических призм и пинакоидом {101}, наименьшая — между одноименными формами: между гранями ромбических призм, между гранями пинакоидов.

6) Форма, строение отпечатков от индентора и их поведение во времени характеризуют тип грани изученных кристаллов.

7) Трещиноватость и зоны смятия около отпечатков от инденторов имеют дислокационную природу.

Все сделанные выводы относятся к хромсодержащим хлоритам, но некоторые из них могут оказаться более общими, имеющими значение для хлоритов вообще.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванова Т.Н., Теремецкая А.Г.* Графики для вычисления величины микротвердости при массовых измерениях на приборе ПМТ-3. — В кн.: Методические минералогические исследования. М.: Наука, 1971.
2. *Иванова Т.Н., Фекличев В.Г.* Исследование микротвердости сподуменов. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973.
3. *Лебедева С.И.* Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
4. *Ляхович В.В.* Хромовый хлорит-кочубейт из Восточной Сибири. — Геология и геофизика, 1964, N 11.

**Рис. 4.** Форма и строение отпечатков от индентора на различных гранях хромсодержащих хлоритов  
*a* — характер трещиноватости около отпечатка в зависимости от его величины на призматической грани, увел. 200; *b* — одностороннее развитие трещиноватости около отпечатка независимо от его ориентировки, увел. 200; *e* — отпечаток от индентора на пинакоиде {001}, увел. 100; *z* — односторонние смятия около округленных отпечатков на пинакоиде {101}, увел. 100; *d* — одностороннее развитие трещиноватости около отпечатка на ромбической призме {132}, увел. 200; *e* — исчезновение контуров отпечатка при сохранении внутренних диагоналей и слабой трещиноватости при ориентировке параллельно ребрам грани призмы и при выдерживании отпечатка ~15 дней, увел. 200; *ж* — нечеткость контуров отпечатков при сохранении внутренних диагоналей и трещиноватости при ориентировке 45° на грани призмы и при выдерживании отпечатка ~10 дней, увел. 200