

Изменение строения поверхности гетерогенного тела (ксенолита) при трении

© В.И. Веттегрень¹, А.В. Пономарев², Р.И. Мамалимов¹, И.П. Щербаков¹, В.Б. Кулик¹, В.А. Ермаков²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2018 г.)

Методами инфракрасной и рамановской спектроскопии исследовано строение поверхностного слоя гетерогенного твердого тела (ксенолита) до и после трения. До трения этот слой содержал кристаллы роговых обманок и пироксенов. Трение привело к частичной трансформации пироксенов в роговые обманки, а последних в глину-монтмориллонит. Поверхность ксенолита до и после трения покрыта слоем воды толщиной ~ 60 nm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-05-00137).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46527.112

1. Введение

При трении кристаллические решетки твердых тел разрушаются, что приводит к накоплению свободных радикалов, вакансий, трещин и др. дефектов [1–3]. Свободные радикалы инициируют цепь химических реакций, в результате которых химическое строение трущихся поверхностей изменяется [4–6]. На этот процесс оказывает существенное влияние вода. Исследования строения поверхностей после трения гидрофобных твердых тел показали, что на их поверхности образуются новые химические соединения — глины, которые имеют низкий коэффициент трения, что приводит к неустойчивости трения.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. Ее цель — исследование строения поверхности твердого тела — ксенолита после трения. Интерес к этому телу обусловлен тем, что оно состоит из смеси гидрофобных (амфиболов) и негидрофобных (пироксенов) кристаллов. Существование пироксенов делает неясным — будут ли образовываться в этом случае глины?

2. Объект и методы исследования

Исследуемый образец представлял собой диск диаметром 40 mm и стержень длиной 45 mm и диаметром — 9.5 mm. Они были изготовлены из обломка ксенолита, выброшенного при катастрофическом взрыве вулкана Шивелуч (Камчатка) в 1964 г.

Для трения образцов была использована установка, описанная в [1]. Она состоит из электромотора, на ось которого надевали диск из исследуемого образца породы и прижимали к нему стержень из этой же породы.

Линейная скорость вращения диска — 9 m/s. Давление стержня на диск — 1 МПа. После трения диск снимали и через ~ 0.5 hour и изучали строение поверхностного слоя при помощи методов IR и рамановской спектроскопии.

Рамановские спектры были получены в УНУ „Физика, химия, и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург) на конфокальной рамановской установке Witec Alpha 300R. Длина волны возбуждающего лазера — 532 nm, а мощность — 33 mW. При измерениях использовался объектив Carl Zeiss, Eriplan 10x/0.25, формирующий размер пятна света на исследуемой поверхности образца — ~ 5 μ m. Геометрия рассеяния — 180° .

Для записи IR-спектров отражения поверхности образцов использовали Фурье-спектрометр IR-21 „Prestige“. Диаметр пятна монохроматического луча IR-излучения на исследуемой поверхности — ~ 2 mm. Полученные спектры пересчитывали в спектры затухания (мнимой части диэлектрической постоянной $\epsilon''(\nu)$). С этой целью использовали комбинацию методов Крамерса–Кронига дисперсионного анализа [7].

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность поглощающего образца, затухает экспоненциально от поверхности вглубь. Эффективная толщина поверхностного слоя, о строении которого несут информацию спектры, задана глубиной h , на которой величина амплитуды уменьшается в $e^2 \sim 2.7$ раз (e — основание натуральных логарифмов), а интенсивность света — в $e^2 \sim 8$ раз. Она вычислена по формуле [8].

$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k},$$

где k — показатель поглощения, ν — частота света.

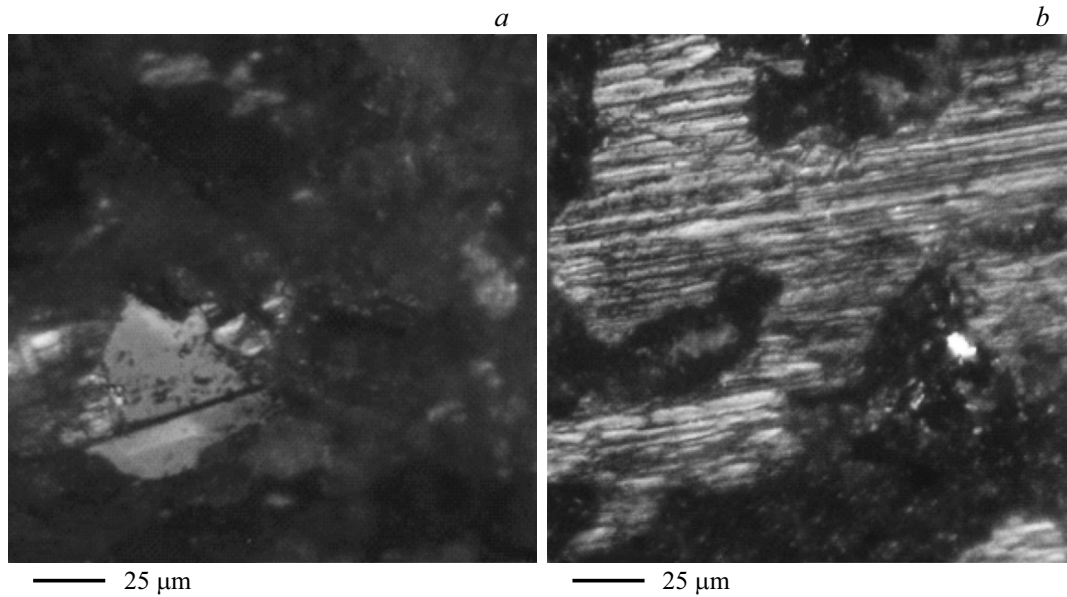


Рис. 1. Фотографии поверхности ксенолита до трения (а) и после него (b).

Поверхности образца до и после трения обладают высокой шероховатостью, и сильно рассеивают свет. По этой причине, когда использовали методы рамановской спектроскопии, оказалось невозможным точно определить эффективную толщину поверхностного слоя. Грубая оценка, по величине рассеянного излучения на длине волны излучения возбуждающего лазера показала, что $h \approx 2 \mu\text{m}$.

Влияние рассеяния, когда применяли метод IR-спектроскопии значительно меньше, и эффективная толщина, оцененная по вышеприведенной формуле, составила $\sim 0.5 \mu\text{m}$.

3. Результаты измерений

На рис. 1 показаны фотографии поверхности ксенолита до и после трения. На них наблюдаются кристаллы с линейными размерами от нескольких до $200\text{--}300 \mu\text{m}$. После трения на поверхности кристаллов появляются полосы шириной $\sim 5\text{--}10 \mu\text{m}$.

На рис. 2 приведены рамановские спектры двух кристаллов в поверхностном слое исходного образца ксенолита. В этом случае линейные размеры луча лазера, по крайней мере, в 10 раз меньше размеров кристаллов. Это позволило получить спектры отдельных кристаллов. Все полосы в спектре первого кристалла приписаны амфиболу — роговой обманке [9], а в спектре второго — пироксену — Hypersthene [10,11]. Спектры, других кристаллов, содержали полосы, соответствующие другим пироксенам и роговым обманкам.

На рис. 3 приведен спектр затухания $\epsilon''(\nu)$ IR-излучения в поверхностном слое ксенолита. Напомним, что в этом случае линейные размеры исследуемых областей составляли $\sim 2 \text{mm}$, то есть в них попадало, по крайней

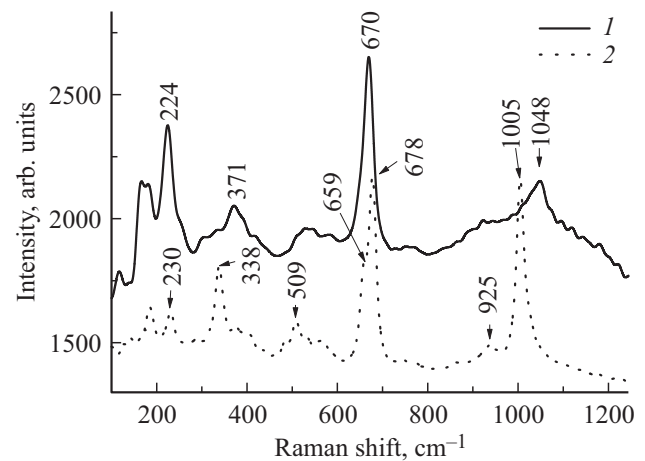


Рис. 2. Рамановские спектры двух кристаллов в поверхностном слое исходного образца ксенолита.

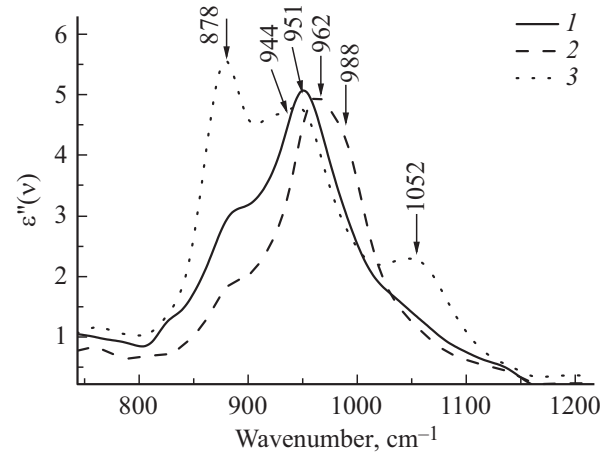


Рис. 3. Спектры затухания $\epsilon''(\nu)$ IR-излучения в трех разных местах поверхности исходного образца ксенолита.

мере, несколько кристаллов. Максимумы 878, 962, 988, 1052 cm^{-1} в этом спектре приписаны колебаниям атомов в кристаллах различных пироксенов [12,13], а 944 и 95 cm^{-1} — в кристаллах двух роговых обманок — Ferri-ferrohornblende и Magnesio-hornblende [14].

Перейдем к рассмотрению спектров поверхности образца после трения.

На рис. 4 показаны рамановские спектры трех областей на поверхности ксенолита после трения. В этом случае размеры пятна на поверхности кристалла были близки к ширине полос, образованных при трении. Поэтому в спектрах, вместе с полосами, соответствующими колебаниям атомов в пироксенах, наблюдались также полосы, приписанные роговым обманкам.

Кроме того, наблюдались полосы, соответствующие новому минералу — монтмориллониту. Например, на рис. 5 показан диапазон спектра от 170 до 210 cm^{-1} , в котором наблюдаются две наложенные друг на дру-

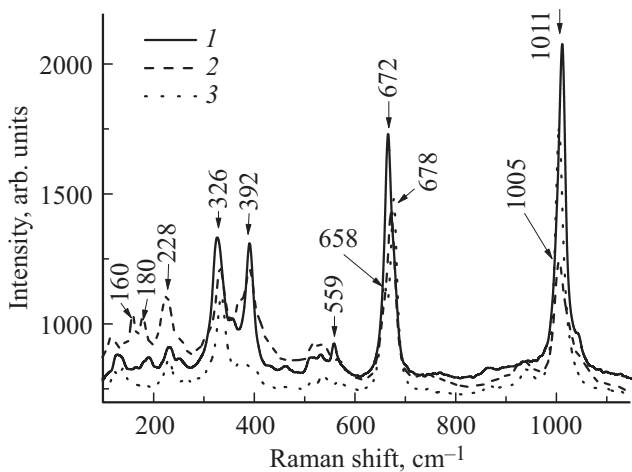


Рис. 4. Рамановские спектры трех областей на поверхности ксенолита после трения.

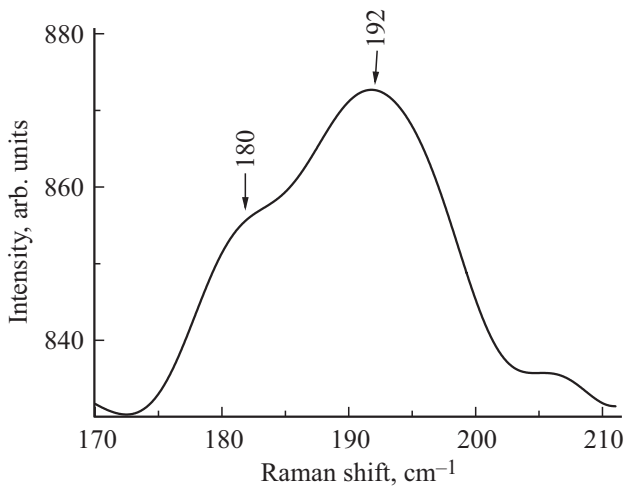


Рис. 5. Фрагмент рамановского спектра ксенолита, содержащий полосы соответствующие монтмориллониту.

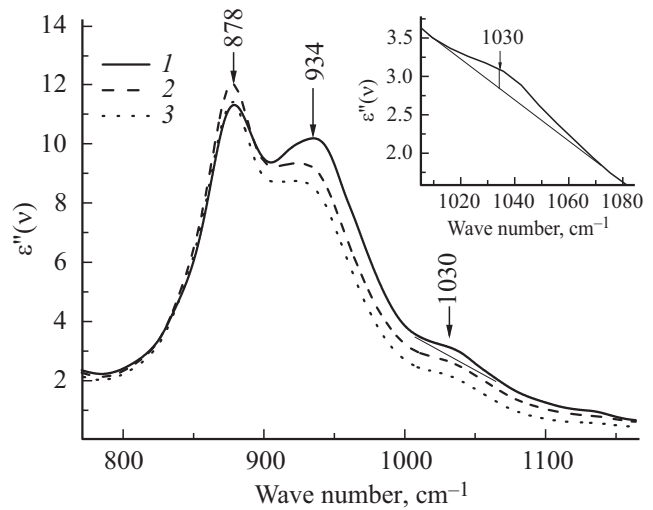


Рис. 6. Спектры затухания $\epsilon''(\nu)$ ИР-излучения в трех разных местах поверхности ксенолита после трения. На вставке — построение для оценки толщины слоя монтмориллонита.

га полосы 180 и 192 cm^{-1} , соответствующие колебаниям атомов в кристаллической решетке глины-монтмориллонита [15].

В ИР-спектрах затухания $\epsilon''(\nu)$ (рис. 6), полученных от разных мест на поверхности ксенолита после трения, наблюдаются три максимума 878 и 934 и 1030 cm^{-1} (рис. 6). Первые 2 из них приписаны пироксенам [12,13], а последний — 1030 cm^{-1} — монтмориллониту [15].

Монтмориллонит образуется при разрушении кристаллов роговых обманок и последующих химических реакций в присутствии воды [16,17].

Предположим, что монтмориллонит равномерно покрывает поверхность ксенолита после трения. Оценим толщину его слоя. С этой целью проведем „базовую линию“, как показано на вставке на рис. 6. Найдем величину $\Delta\epsilon''(\nu)$ как величину отрезка от максимума полосы 1030 cm^{-1} до „базовой линии“ (см. врезку на рис. 6). Оказалось, что $\Delta\epsilon''(\nu) \approx 0.29$. Значение $\epsilon''(\nu)$ в максимуме полосы 1030 cm^{-1} в ИР-спектре кристалла монтмориллонита толщиной $h \approx 1 \mu\text{m}$, согласно [18]. Тогда толщина слоя монтмориллонита на поверхности ксенолита после трения составляет $(0,29/0,6) \cdot h \approx 0.5 \mu\text{m}$.

На рис. 7 приведен ИР-спектр отражения ксенолита в области 3000–3800 cm^{-1} . Минимумы на этом рисунке образуются из-за поглощения ИР-излучения тонким слоем воды на поверхности ксенолита. А именно, широкая полоса $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ соответствует молекулам воды, связанным друг с другом водородными связями. Полосы 2853 и 2934 соответствуют молекулам органики, а ~ 3623 , ~ 3651 и $\sim 3703 \text{ cm}^{-1}$ — положительно заряженным ионам железа и магния в воде [19–21].

Оценим толщину слоя воды. С этой целью проведем базовую линию, как показано на рис. 7. Затем вычислим оптическую плотность поглощения воды в спектрах образцов до трения и после него, как —

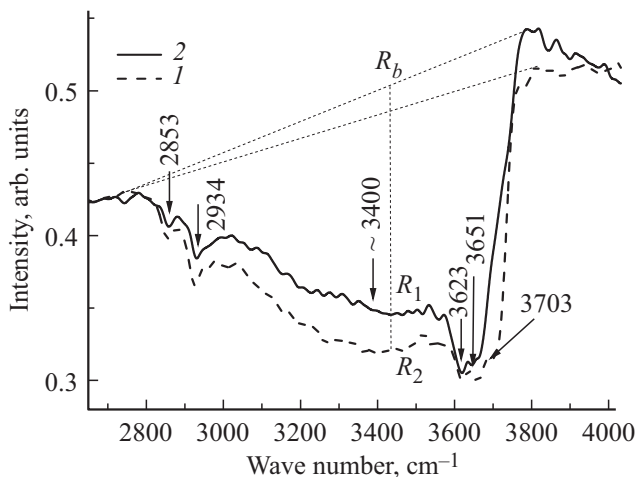


Рис. 7. Фрагмент спектра отражения IR-излучения от поверхности ксенолита до (1) и после (2) трения.

$\ln(R_b/R_1)$ и $\ln(R_b/R_2)$, где R_b — коэффициент отражения для базовой линии, R_1 и R_2 — коэффициенты отражения на частоте 3400 cm^{-1} для образцов ксенолита до и после трения (см. рис. 7). Оказалось, что $\ln(R_b/R_1) \approx \ln(R_b/R_2) \approx 0.06$. Оптическая плотность поглощения слоем воды толщиной — $1 \mu\text{m}$ равна ~ 0.9 [21]. Это дает толщину слоя воды на поверхности ксенолита до и после трения — $0.06/0,9 \approx 0.07 \mu\text{m}$.

4. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты показывают, что поверхностные слои ксенолита до и после трения содержат пироксены и роговые обманки. При трении кристаллические решетки этих минералов разрушаются. Как уже упоминалось, при разрушении кристаллов роговых обманок и последующих химических реакциях в присутствии воды образуется глина-монтмориллонит.

Интересно, что, как показал анализ рамановских спектров, после трения концентрация роговых обманок, несмотря на их частичную трансформацию в монтмориллонит, заметно не уменьшилась. Согласно [22,23] в присутствии воды пироксены могут трансформироваться в роговые обманки. Возможно, эта трансформация восполнила убыль части роговых обманок.

5. Заключение

Поверхностный слой исследованного образца ксенолита до трения содержал кристаллы пироксенов и роговых обманок. При трении кристаллы роговых обманок разрушились, и после взаимодействия с водой образовалась глина-монтмориллонит.

Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, Г.А. Соболев, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 931 (2017).
- [2] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 1557 (2017).
- [3] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 2263 (2017).
- [4] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, Г.А. Соболев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов, В.Б. Кулик, А.В. Патонин. ФТТ **59**, 569 (2017).
- [5] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, К. Арора, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 1319 (2017).
- [6] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, Г.А. Соболев, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов, И.П. Щербаков, А.Я. Башкарев. ФТТ **60**, 17 (2018).
- [7] A.B. Kuzmenko. Rev. Sci. Instr. **76**, 083108 (2005).
- [8] M. Born, E. Wolf. Principles of optics. 2-th. Pergamon press, Oxford (1964). 856 p.
- [9] www.researchgate.net/publication/260717476.
- [10] A. Buzatu, N. Buzgar. Geologie. **56**, 1, 107 (2010).
- [11] E. Huang, C.H. Chen, T. Huang, E.H. Lin, Ji-An Xu. Am. Mineralogist. **85**, 473 (2000).
- [12] P. Makreski, G. Jovanovski, A. Gajović, T. Biljan, D.A. Radjko Jaćimović. J. Molecular Struct. **788**, 1–3. 102 (2006).
- [13] H. Chihara, C. Koike, A. Tsuchiyama, S. Tachibana, D. Sakamoto. Astronomy & Astrophysics. **391**, 267 (2002).
- [14] N.V. Chukanov. Infrared spectra of mineral species. Springer Science + Business Media, Dordrecht (2014). 1726 p.
- [15] W.P. Gates, J.T. Klopogge, J. Madejová, F. Bergaya. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Elsevier (2017). 605 p.
- [16] W.F. Cole, C.J. Lancucki. Clays Clay Minerals **24**, 79 (1976).
- [17] C. Crăciun. Thermochem. Acta **117**, 25 (1987).
- [18] Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов. Физика Земли 9–10, 17 (2012).
- [19] H. Skogby. Rev. Mineral. Geochem. **62**, 155 (2006).
- [20] R.L. Klima, C.M. Pieters, M.D. Dyar. Meteor. Planet. Sci. **42**, 2, 235 (2007).
- [21] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html.
- [22] B. Bonnichsen. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. **2**, 217 (1969).
- [23] T.J. Fagan, H.W. Day. Geology. **25**, 5, 395 (1997).

Редактор Т.Н. Василевская