

УДК 622.02: 620.178.151.4

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ф. М. Бородич¹, С. Дж. Булл², С. А. Эпштейн³

¹*Инженерная школа, Кардиффский университет, Великобритания*

²*Школа инженерно-химических наук и современных материалов,
Университет Ньюкасла, Великобритания*

³*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: apstein@yandex.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Разработана методика, позволяющая определять упругие модули и микротвердость отдельных компонентов неоднородных материалов, включая угли и горные породы. Методика основана на совместном применении непрерывного наноиндентирования и оптической микроскопии. Использование методики демонстрируется на образцах углей из двух угольных бассейнов.

Непрерывное наноиндентирование, мацералы углей, механические характеристики

Многие природные материалы, такие как горные породы и угли, являются пространственно неоднородными на микро- и нанометровых масштабах. Механические и другие технические свойства неоднородных материалов, структурированных на таких масштабах, определяются характерными геометрическими размерами и значениями механических параметров их структурных составляющих. Однако угли традиционно рассматривались как материалы с относительно однородными свойствами. Для определения микротвердости и микрохрупкости однородных материалов в материаловедении и механике горных пород часто используются методы микроиндентирования [1–3]. Например, в [4] опубликован обзор о применении методов микроиндентирования для оценки микротвердости и микрохрупкости углей. Отмечено, что исследования углей на микротвердость проводились не только в Европе, но и в Японии. Позднее такие исследования выполнены в США [5].

Высокая неоднородность угольного вещества, связанная с различным составом органической массы углей, наличием минеральных включений, пор и трещин, обуславливает значительные трудности при измерении микротвердости и получении достоверных результатов. Поэтому принято проводить измерения микротвердости только на компонентах группы витринита (основного мацерала), не затронутых трещинами и не имеющих минеральных включений в окрестности измерений. Это в значительной степени ограничивает возможности метода, особенно в случаях углей сложного строения, когда размеры однородных площадок индивидуальных мацералов меньше размеров отпечатков. Различия в значениях микротвердости, измеряемой на разных участках идентичного мацерала (витринита), существенны. В обычной практике прово-

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ “МИСиС” среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект № КЗ-2014-062).

дят в среднем 10–30 определений. Установлены следующие значения для микротвердости углей, $H/\text{мм}^2$: $H = 60–200$ для бурых углей (содержание углерода 73–78 %) и для жирных углей (содержание углерода 85–88 %), $H = 250–350$ для газовых углей (содержание углерода 83–85 %) и $H = 430–1400$ для антрацитов [4, 6]. Результаты исследований по микротвердости углей опубликованы в работах [7–9]. Обычно используемые методы микроиндентирования позволяют характеризовать лишь некоторые механические свойства составляющих материалов с относительно большими размерами или получить только локальные свойства материалов, статистически усредненные по области микроиндентирования.

Появление метода непрерывного наноиндентирования (ННИ), введенное Калеем [10], и вывод БАШ (Булычев–Алехин–Шоршоров)-зависимости [11] принципиально изменили как саму технику индентирования, так и их значение. Эта революционная технология развивалась очень быстро сначала в бывшем Советском Союзе, а затем во всем мире. Современные датчики контролировали нагрузку и глубину индентирования в масштабах микроныютонов и нанометров. Прогресс в ННИ сделал возможным изучение различных однородных материалов в очень малых объемах, например свойства образцов, толщина которых составляет всего несколько микрометров [12, 13]. Техника ННИ применяется также для изучения механических свойств материалов с покрытиями, т. е. систем образец/подложка, в которых свойства неоднородности наблюдаются только в вертикальном направлении. Таким образом, обычные процедуры наноиндентирования, развитые для изучения однородных материалов, неприменимы непосредственно для характеристики свойств компонентов горных пород и углей и нужно изменить обычные процедуры наноиндентирования для того, чтобы стало возможным охарактеризовать свойства отдельных компонентов таких материалов.

С другой стороны, необходимо знать механические свойства отдельных компонентов, чтобы предсказать поведение неоднородного материала на мезо- и макромасштабах с помощью методов микромеханики материалов [14]. В свою очередь, эти прогнозы могут быть использованы в практических приложениях [15]. Поскольку методы микроиндентирования обычно не позволяют оценить свойства указанных малоразмерных компонентов существенно неоднородных материалов, предприняты попытки определить механические свойства отдельных составляющих цементных паст и других смесей, применяющихся в строительстве, с помощью методов ННИ [16–18]. Есть только несколько работ, в которых использовались методы ННИ для определения механических свойств минералов горных пород [18, 19]. Причина для применения методов наноиндентирования для цементных паст и горных пород одна и та же: эти материалы неоднородны на микроуровне и микромеханические свойства желательнее оценить отдельно для всех их составляющих. Однако указанные исследования основаны на использовании относительно толстых образцов и применении микроскопов, работающих только в отраженном свете. Такие подходы затруднительно применить к углям, поскольку в отраженном свете легко перепутать оттенки этих составляющих (рис. 1). Насколько известно, пока не опубликовано никаких результатов по применению современных методов наноиндентирования для испытания мацералов углей, а минералы горных пород не испытывались при совместном использовании ННИ и микроскопов, работающих в проходящем свете.

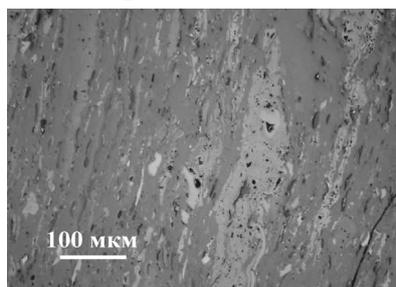


Рис. 1. Тонкий шлиф образца угля в отраженном свете. Мацералы группы инертинита имеют черный цвет, мацералы группы витринита — светло-серый, а мацералы группы липтинита — серый

В данной работе предлагается методика применения наноиндентирования для характеристики механических свойств отдельных компонентов пространственно неоднородных материалов. Предлагаемая методика подробно описана на примере такого неоднородного материала, как уголь. Показано, что образцы материалов должны быть подготовлены как очень тонкие и очень гладкие шлифы во избежание влияния пор и трещин, а методы наноиндентирования должны быть использованы вместо обычного микроиндентирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

ННИ означает, что h — глубина индентирования (перемещение) индентора в поверхность образца и сила P , действующая на индентор, непрерывно отслеживаются как для возрастающей нагрузки, так и для разгрузки. Типичная диаграмма ($P-h$ кривая) нагрузка – смещение имеет две ветви. Ветви кривой не совпадают, поскольку $P-h$ кривая при нагрузке отражает как упругие, так и пластические деформации материала, в то время как разгрузка обычно происходит упруго. Используя наклон начальной части разгрузочной ветви, можно оценить упругий контактный модуль контактной пары. Действительно, в соответствии с БАШ-зависимостью

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E^*a \approx 2E^* \sqrt{\frac{A}{\pi}}. \quad (1)$$

Здесь S — наклон кривой нагрузка – смещение; a — характерный размер области контакта; A — площадь области контакта; E^* — контактный упругий модуль. Этот модуль определяется как комбинация упругих модулей E_i и E_f , а также коэффициентов Пуассона ν_i и ν_f для индентора и испытываемой пленки (шлифа):

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}. \quad (2)$$

Обычно для наноиндентирования теста с заостренными инденторами используется индентор Викерса или Берковича. Для трехгранного пирамидального индентора Беркович предложил такое же соотношение между площадью поперечного сечения A на высоте h , как и у индентора Викерса, т. е. для обеих проб

$$A \approx 24.5h^2. \quad (3)$$

Строго говоря, для определения площади контакта надо решать контактную задачу. Однако при наноиндентировании с помощью острых пирамидальных инденторов исследователи обычно используют или полуэмпирическую формулу Оливера – Фарра [12], которая оценивает площадь контакта по глубине индентирования, или просто (3).

Твердость материала находится как отношение заданной максимальной силы к полной площади контакта, которая оценивается при максимальной нагрузке с помощью полуэмпирических формул, так называемых функций формы пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Особенности образцов угля. Для испытаний тонких шлифов выбраны угли Донецкого и Кизеловского угольных бассейнов. Рассмотрим результаты только для двух образцов. Органическая часть углей содержит от 65 до 95 % углерода в зависимости от степени метаморфизма угля. Обычно выделяют три основные группы угольных мацералов: витринит, инертинит и липтинит. В каждой группе можно также выделить различные подгруппы. Как правило, есть достаточно резкие границы, отделяющие расположение мацералов или их подгрупп. Эти границы четко видны при рассмотрении тонких шлифов углей в проходящем поляризованном свете.

Мацералы группы витринита являются доминирующим компонентом рассматриваемых углей. Оба типа углей состоят примерно на 85 – 90 % из витринита, остальная часть представлена другими мацералами и небольшим количеством неорганических веществ.

Методика изготовления тонких шлифов угля. Для исследований по наноиндентированию подготовлены тонкие шлифы углей. Образцы углей размером 25×25 мм предварительно импрегнировали для упрочнения межпоровых стенок. Затем поверхность (перпендикулярную пластованию) последовательно шлифовали и полировали. Подготовленный таким образом образец наклеивали на предметное стекло и выдерживали в вакууме несколько часов. На автоматическом минералогическом комплексе Rotorol фирмы Struers (Дания) в лаборатории физики и химии углей НИТУ “МИСиС” подготовлены тонкие шлифы толщиной 13–14 мкм.

Методика экспериментов по наноиндентированию. Формально методы ННИ можно применять к сравнительно толстым образцам, так как основные требования к испытаниям состоят в том, чтобы образец был гладким, а его поверхность не загрязнена. Тем не менее использование очень тонких петрографических шлифов имеет несколько преимуществ: а) можно предположить, что рассматриваемый мацерал не меняется по толщине подготовленного шлифа; б) влияние пор и трещин на индентирование может быть значительно уменьшено; в) тонкие образцы угля являются прозрачными, и, следовательно, могут быть использованы микроскопы для работы в проходящем свете.

Исследование образцов в проходящем свете позволяет оценить структуру образца, а это дает возможность проводить индентирование в хорошо видимых областях, занятых определенным мацералом.

Подготовленные образцы были очень гладкими, что позволило использовать автоматизированные системы наноиндентирования, доступные в университете Ньюкасла. Наноиндентирование проводилось в областях, занятых конкретными мацералами, которые хорошо видны в проходящем свете (рис. 2). В образце угля № 14 Донецкого каменноугольного бассейна мацералы имели следующие цвета: витринит — красный, липтинит — оранжевый или желтый, инертинит — черный, в то время как для образца угля № 5 Кизеловского угольного бассейна витринит имел коричневый, инертинит — черный, липтинит — желтый цвет.

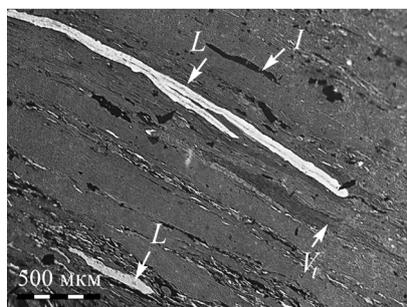


Рис. 2. Образец угля в проходящем свете (красный цвет соответствует витриниту, желтый — липтиниту, темно-коричневый — инертиниту). Стрелки показывают расположение мацералов: I , L и V_i — соответственно инертинит, липтинит и витринит

Эти мацералы можно также рассмотреть в микроскопе, работающем в отраженном свете (однако это труднее, чем при работе с микроскопом, работающем в проходящем свете), хотя их цвета различаются (см. рис. 1).

Микроскоп, работающий в проходящем свете, использован для определения координат конкретных мацералов, намеченных для исследования, и эти координаты заданы для установления координат мацерала на моторизованном столике автоматизированной системы ННИ. Правильность определения области индентирования подтверждалась с помощью микроскопа, работающего с отраженным светом. ННИ опыты осуществлены с помощью Hysitron TriboIndenter (Hysitron Inc., Миннеаполис, Миннесота) при комнатной температуре с помощью алмазного индентора трехгранной пирамиды Берковича, радиус концевой части которой равен 250 нм.

Подготовленные образцы должны быть очень гладкими. Это позволяет использовать автоматизированные методы ННИ в областях, занятых выделенным мацералом. Определение механических свойств конкретных мацералов выполнено с помощью автоматизированных методов ННИ в пределах выделенной области размером 100×100 мкм, занятой мацералом. Эксперименты по индентированию проведены на квадратной сетке с расстоянием между точками индентирования 10 мкм. При наличии такого большого количества точек индентирования в каждой выделенной области можно генерировать местные карты механических свойств, что позволяет определять тенденции в результатах испытаний, выявлять влияние краевых эффектов и получать статистически значимую характеристику испытываемой области.

Использованы два различных типа нагрузки: треугольный либо трапециевидный с выдержкой 2 с при максимальной нагрузке $P_{\max} = 1$ мН. Последний тип нагрузки позволил оценить вязкоупругость испытанных мацералов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для образца угля № 14 получено, что средние значения твердости для мацералов групп липтинита и витринита равны соответственно 408 ± 24 и 538 ± 61 МПа, контактный модуль для тех же групп составил 4.57 ± 0.02 и 5.5 ± 0.3 ГПа. В пределах погрешности измерений не отмечено разницы в результатах, полученных с использованием двух различных видов испытаний (с контролируемой нагрузкой и перемещением). Однако данные с контролируемым перемещением оказались немного выше из-за большей глубины вдавливания.

Измерения как твердости, так и модуля упругости не показали каких-либо систематических вариаций по всей области индентирования для каждого из мацералов. Это означает, что не было никаких эффектов наклона или краевых эффектов, влияющих на измеренные данные. Области, занятые мацералом инертинита, крайне малы, и в них отмечены наибольшие вариации данных внутри испытываемой области. Иногда наблюдались твердые и жесткие части в сетке в области индентирования, вероятно, из-за присутствия неорганической частицы в угле. По этой причине контактный модуль (6.4 ± 1.4 ГПа) и твердость (477 ± 203 МПа) продемонстрировали гораздо больший разброс.

Для области, занятой мацералом витринита и мацералом липтинита образца № 5, усредненные измеренные значения твердости H , контактного модуля E и максимальной глубины индентирования h_{\max} при максимальной нагрузке представлены в таблице.

Усредненные измеренные значения параметров ННИ для образцов Кизеловского угольного бассейна

Тип нагрузки	E , ГПа	H , МПа	h_{\max} , нм
Мацерал витринит			
Треугольный	5.48 ± 1.07	367 ± 105	300 ± 43
Трапециевидный	5.31 ± 1.1	387 ± 134	295 ± 49
Мацерал липтинит			
Треугольный	5.37 ± 1.21	303 ± 126	329 ± 13
Трапециевидный	5.89 ± 2.0	349 ± 150	292 ± 88

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Указанные значения контактного модуля упругости получены с использованием обычной интерпретации соотношения БАШ, введенной Оливером и Фарром. Тем не менее значения параметров ННИ для испытанных мацералов не могут рассматриваться в качестве объективной количественной оценки свойств материала, а могут быть использованы только для сравнения друг с другом. Некоторая неопределенность в определении контактного модуля мацералов, полученного с помощью формулы БАШ и подхода Оливера и Фарра, вызвана тем, что этот подход раз-

работан для однородного упругого полупространства. Однако из-за влияния слоя клея и стеклянной подложки традиционные методы интерпретации результатов ННИ испытаний показывают эффективные свойства системы шлиф/подложка, а не свойства самого материала. В частности, традиционные вычисления дают значения так называемого эффективного E_{eq}^* (эквивалентного или композиционного) модуля упругости, в то время как целью экспериментов является определение значения конкретной составляющей неоднородной пленки (шлифа) материала E_f^* .

Обычно [20] эквивалентный модуль упругости выражается как

$$E_{eq}^*(x) = E_s^* + (E_f^* - E_s^*)\Phi(x), \quad (4)$$

где $\Phi(x)$ — некоторая весовая функция относительной глубины внедрения x такая, что $\Phi(x) = 1$ при $x = 0$, и $\Phi(x)$ стремится к нулю при очень больших глубинах индентирования. Относительная глубина внедрения x определяется как $x = a/t \approx \sqrt{24.5/\pi} \cdot h/t$, где t — толщина шлифа.

Таким образом, необходимо проводить дополнительные испытания с переменной глубиной индентирования и вычислять эквивалентный модуль упругости для каждой глубины. Результаты таких экспериментов приведены на рис. 3. Показано, что выражение, удовлетворительно описывающее экспериментальные данные для витринита, имеет вид

$$E_{eq}^*(x) = 2 + 19e^{-30x}, \quad (5)$$

в то время как экспериментальные данные для инертинита хорошо описываются выражением

$$E_{eq}^*(x) = 2 + 25e^{-30x}. \quad (6)$$

Следовательно, упругие контактные модули чистых мацералов для витринита — 21 ГПа, для инертинита — 27 ГПа.

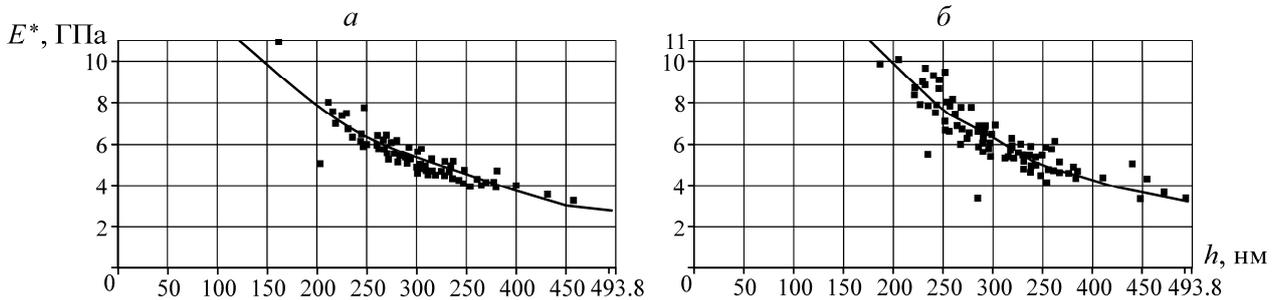


Рис. 3. Экспериментальная зависимость между эквивалентным контактным модулем E^* и глубиной индентирования h для образца № 5 (Кизеловский угольный бассейн): *a* — мацерал витринит, сплошная линия построена в соответствии с формулой (5); *б* — мацерал инертинит, сплошная линия построена в соответствии с (6)

ВЫВОДЫ

Установлено, что наиболее эффективным способом изучения механических характеристик неоднородных материалов является применение методов наноиндентирования к их петрографическим шлифам толщиной 10–20 мкм. В этом случае влияние измерения внутренних пор и трещин сведено к минимуму. Кроме того, можно предположить, что рассматриваемая неоднородность (мацерал) не меняется по толщине шлифа.

Использование тонких шлифов имеет дополнительное преимущество, связанное с тем, что шлифы такой толщины прозрачны, а значит, для работы в проходящем свете может быть применен оптический микроскоп. Такой микроскоп был использован для определения координат расположения конкретных мацералов, предназначенных для тестирования. Их правильность подтверждена с помощью микроскопа для работы с отраженным светом, встроенного в систему наноиндентирования.

Значения контактного модуля, полученные из наклона верхней части разгрузочной ветви кривой $P - h$, не являются истинными для модуля упругости тестируемых мацералов, а представляют собой значения эквивалентного модуля E_{eq}^* системы шлиф/клея. Чтобы установить истинные значения модуля упругости мацерала, необходимо использовать дополнительные методы. В частности, материал клея можно рассматривать как упругое основание с экспоненциально убывающей функцией влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрущов М. М., Беркович Е. С. Микротвердость, определяемая методом вдавливания. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1943.
2. Mott V. A. Micro-indentation hardness testing, London: Butterworths, 1956.
3. ГОСТ 21206-75. Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости. — М.: Госстандарт СССР, 1975.
4. Мусял С. А. Микротвердость и микрохрупкость как возможные параметры классификации ископаемых углей // Петрографические особенности и свойства углей. — М.: Изд. АН СССР, 1963.
5. Hower J., Trinkle E. J., and Raione R. P. Vickers microhardness of telovitrinite and pseidovitrinite from high volatile bituminous Kentucky coals, Int. J. Coal Geology, 2008, Vol. 75.
6. Эпштейн С. А., Барабанова О. В., Минаев В. И., Вебер Ж., Широчин Д. Л. Влияние обработки углей диметилформамидом на их термическую деструкцию и упругопластические свойства // ХТТ. — 2007. — № 4.
7. Das B. Effect of load on Vickers indentation hardness of coals, Int. J. Rock Mech. Mining Sci., 1972, Vol. 9.
8. Эпштейн С. А. Физико-механические свойства витринитов углей разных генотипов // ГИАБ. — 2009. — № 8.
9. Kožušniková A. Determination of microhardness and elastic modulus of coal components by using indentation method, GeoLines, 2009, Vol. 22.
10. Калей Г. Н. Некоторые результаты испытаний на микротвердость по глубине отпечатка // Машиноведение. — 1968. — № 3.
11. Булычев С. И., Алехин В. П., Шорохов М. Х, Терновский А. П., Шнырев Г. Д. Определение модуля Юнга по диаграмме вдавливания // Завод. лаб. — 1975. — № 9.
12. Bull S. J. Nanoindentation of coatings, J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, Vol. 38.
13. Borodich F. M. The Hertz-type and adhesive contact problems for depth-sensing indentation, Advances in Applied Mechanics, 2014, Vol. 47.
14. Nemat-Nasser S., Hori M. Micromechanics: Overall properties of heterogeneous materials, London, North-Holland, 1994.
15. Иофис М. А., Шмелев А. И. Инженерная геомеханика при подземных разработках. — М.: Недра, 1985.
16. Velez K., Maximilien S., Damidot D., Fantozzi G., and Sorrentino F. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker, Cement and Concrete Research, 2001, Vol. 31.
17. Constantinides G., Ulm F. J., Van Vliet K. On the use of nanoindentation for cementitious materials, Materials and Structures, 2003, Vol. 36.
18. Zhu W., Hughes J. J., Bicanic N., and Pearce C. J. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks, Materials Characterization, 2007, Vol. 58.
19. Ban H., Karki P., and Kim Y. Nanoindentation test integrated with numerical simulation to characterize mechanical properties of rock materials, J. Testing and Evaluation, 2014, Vol. 42.
20. Menčík J., Munz D., Quandt E., Weppelmann E. R., and Swain M. V. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation, J. Materials Res., 1997, Vol. 12.