2014

<u>№</u> 4

УДК 622.02

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МИКРО- И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

С. Д. Викторов¹, Ю. И. Головин², А. Н. Кочанов¹, А. И. Тюрин², А. В. Шуклинов², И. А. Шуварин², Т. С. Пирожкова²

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: victorov_s@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия ²НОЦ "Нанотехнологии и наноматериалы", E-mail: golovin@tsu.tmb.ru, Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, Защитный пер., 7, 392000, г. Тамбов, Россия

Рассматриваются некоторые методические вопросы и результаты применения метода микрои наноиндентирования для исследования процессов локального деформирования и разрушения горных пород. Методом микро- и наноиндентирования определены численные значения модуля Юнга, твердости горных пород и их минеральных компонентов. Получены значения вязкости разрушения как для отдельных минералов, так и на их межзеренных границах раздела. Отмечается перспективность использования данного метода для оценки прочностных и деформационных характеристик горных пород.

Горная порода, локальное разрушение, микро- и наноиндентирование, метод, индентор, вдавливание, физико-механические свойства, твердость породообразующих минералов, вязкость разрушения, определение, структура

Выбор технических средств и технологий разработки полезных ископаемых во многом обусловлен физико-механическими свойствами массива горных пород, изучению и определению параметров которых посвящены многочисленные экспериментальные исследования [1–6]. Закономерности протекания одного из основных технологических процессов горного производства разрушения массива горных пород, осуществляемого в промышленном масштабе буровзрывным или механическим способами, — определяются прочностными и деформационными характеристиками, важными показателями которых являются твердость, модуль Юнга, вязкость разрушения.

Показатель твердости представляет собой прочностную характеристику, но в отличие от пределов прочности, характеризующих сопротивление горных пород объемному разрушению, твердость отражает сопротивляемость поверхностных слоев горных пород местному воздействию. Различают агрегатную твердость горных пород и твердость отдельных минералов, слагающих горную породу. Агрегатная твердость горной породы больше влияет на скорость бурения, а твердость отдельных минералов определяет износ разрушающего инструмента, т. е.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00446).

абразивность породы. Для определения агрегатной твердости разработаны методы, заключающиеся во вдавливании штампа различной конфигурации в поверхность материала. Вдавливание штампа в полированную поверхность образца как метод определения агрегатной твердости горных пород впервые предложил Л. А. Шрейнер [4]. При этом площадь основания штампа при испытаниях пород составляла 1–2 мм². Такие исследования проводились на рубеже 50–70-х годов прошлого века.

Следует также отметить, что для оценки твердости минералов широкое распространение получила шкала Мооса. Между числом твердости по Моосу и показателем абразивности существует достаточно выраженная корреляционная связь [6]. Средневзвешенное значение твердости по этой шкале, если известен петрографический состав породы и твердость отдельных минералов, определяется выражением

$$H_c = (h_c^1 m_1 + h_c^2 m_2 + \dots + h_c^i m_i)/100,$$

где h_c^1 , h_c^2 , h_c^i — микротвердости породообразующих минералов; m_1 , m_2 ,..., m_i — процентное содержание соответствующих минералов в породе.

С появлением нового класса оборудования простейший прием измерения твердости как отношения силы вдавливания индентора в материал к площади его отпечатка превратился в метод, позволяющий изучать деформационные и прочностные характеристики поверхностных микро- и нанообластей различных материалов [7–19]. Метод микро- и наноиндентирования характеризуется не только малыми усилиями нагрузок, но в отличие от обычных испытаний, подразумевающих единичное определение твердости по отпечатку индентора, предполагает оценку возникающего усилия и глубины проникновения с нанометровым разрешением как при внедрении индентора в поверхность материала, так и при его обратном движении. При этом осуществляется непрерывной мониторинг в реальном времени кинетики погружения индентора известной геометрии в поверхность исследуемого материала под действием заданной силы нагружения. Анализ получаемой в результате такого испытания диаграммы нагружения, аналогичной традиционной для одноосного сжатия диаграмме "напряжение – деформация", дает возможность оценки более десяти механических характеристик, в том числе твердости, модуля Юнга и вязкости разрушения.

На рис. 1 представлена зависимость получаемых данных "нагрузка – смещение" при испытаниях материалов методом микро- и наноиндентирования. За начало отсчета принимается точка, в которой начинается контакт индентора и испытуемой поверхности.



Рис. 1. Типичная диаграмма "нагрузка – смещение" при испытаниях методом микро- и наноиндентирования: h_r — глубина остаточного отпечатка после снятия нагрузки; h_f — глубина упругого возврата; h_p — глубина пластического отпечатка при максимальной нагрузке, приложенной к индентору P_{max} ; h_y — упругий прогиб поверхности образца

С увеличением нагрузки на индентор происходит его проникновение в испытуемую поверхность на максимальную глубину h_{max} , затем, когда индентор отводят от образца, происходит разгрузка и упругое восстановление h_f . Именно упругое восстановление позволяет вычислить так называемый приведенный модуль Юнга, который находится из выражения [10, 11]

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \,,$$

где S = dP/dh — упругая жесткость; A — площадь контакта; β — константа, близкая к единице.

Площадь контакта *А* индентора, получаемая экспериментально, в соответствии с методикой наноиндентирования [10, 11] аппроксимируется зависимостью вида

$$A = C_0 h_p^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_p^{1/m} ,$$

где m = 1, 2, 4, 8, 16, 32; h_p — глубина пластического отпечатка при максимальной нагрузке на индентор; C_i — числовые коэффициенты учитывающие форму реального индентора; C_0 — числовой коэффициент, учитывающий тип и геометрию используемого индентора (для индентора Берковича $C_0 = 24.5$).

Твердость определяется как отношение нагрузки к площади контакта воздействия:

$$H = P_{\max} / A,$$

где P_{max} — максимальная нагрузка, приложенная к индентору.

В качестве меры сопротивления хрупкому разрушению используется параметр вязкости разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжения K_{1c}). Для экспериментального определения вязкости разрушения образец стандартных размеров и формы с заранее образованной трещиной известной длины испытывают на одноосное растяжение или изгиб, доводя его до полного разрушения. Критическое напряжение σ_c , соответствующее развитию зародышевой трещины длиной ℓ , определяет значения K_{1c}

$$K_{1c} = k_f \sigma_c \sqrt{\ell} \; ,$$

где k_f — безразмерный коэффициент, зависящий от геометрии образца и схемы нагружения.

Следует отметить, что реализация экспериментов требует большого числа специально подготовленных образцов с наведенной трещиной, что обусловливает их высокую трудоемкость. Замена стандартных методов более простыми средствами определения вязкости разрушения весьма желательна, и один из возможных путей решения этой проблемы — микро- и наноиндентирование при локальном разрушении материала. Использовать локальное разрушение сосредоточенной нагрузкой для оценки вязкости разрушения и несколько критериев для количественной оценки этого свойства хрупких материалов предложено в работе [20]. В настоящее время исследован большой круг материалов, представлено большое количество формул, связывающих критический коэффициент интенсивности напряжения, определяемый методами индентирования K_c , с величиной нагрузки P и длиной образовавшихся трещин около отпечатка C[7–9]. Для определения величины K_c по длине радиальных трещин C и приложенной силе P далее в работе использовано соотношение вида [9]

$$K_c = k(\frac{a}{C-a})(E/H)^{2/3}\frac{P}{C^{3/2}},$$

48

где k — калибровочный коэффициент, зависящий от формы индентора; a – характерный размер отпечатка (для индентора Берковича k = 0.0161, $a = b / \sqrt{3}$, b – сторона отпечатка [9]).

Эта формула с успехом применялась для многих материалов и для большого диапазона нагрузок показала хорошее согласие с данными разрушающих макроиспытаний.

С целью определения рассмотренных выше параметров горных пород проведены испытания методом микро- и наноиндентирования. Макро-, микро- и наноиндентирование осуществлено на твердомере Duramin A300, Struers (Германия), микротвердомере ПМТ-3М, ЛОМО (Россия) и трибонаноиндентометре Ti-950, Hysitron (США). Для исследования вязкости разрушения различных минеральных компонентов и их межзереных границ использован динамический наноиндентометр ПМТ-NI (разработка НОЦ "Нанотехнологии и наноматериалы" ТГУ им. Г. Р. Державина). При проведении испытаний применялся трехгранный алмазный индентор Берковича. Прикладываемая нагрузка P варьировалась в диапазоне от 1 мкH до 500 MH. Результаты получены усреднением данных не менее чем по 15 отпечаткам, нанесенным в одинаковых условиях. Длина трещин в углах отпечатка измерялась с помощью оптического микроскопа Axio Observer, Carl Zeiss (Германия). Контроль структурно-фазового состояния и элементного состава проводился на двухлучевом электронно-ионном микроскопе Neon 40, Carl Zeiss (Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения Incaact, Oxford Instruments (Англия). Пробоподготовка образцов горных пород осуществлялась с помощью комплекса оборудования фирмы Buchler (Германия).

Для первоначальных исследований методом микро- и наноиндентирования выбраны образцы железистого кварцита КМА. Основными породообразующими минералами железистых кварцитов являлись магнетит, кварц и гематит, содержание которых соответственно составляло 60, 37 и 3 %, а общий элементный состав представлен в табл. 1.

Элемент	0	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ni
Весовой	50.28	1.06	0.34	29.78	0.55	0.17	17.67	0.15
Атомный	68.37	0.95	0.28	23.07	0.31	0.09	6.88	0.06

ТАБЛИЦА 1. Элементный состав железистого кварцита, %

Для характеристики структурных особенностей образцов использовалась оптическая микроскопия. Средний размер зерен всех исследованных проб руды составляет для магнетита и кварца 55±16 мкм, для гематита 5-10 мкм. Отчетливо выявляется характерная структура и кристаллический характер большинства межзеренных границ (рис. 2).



Рис. 2. Оптическое изображение поверхности образца железистого кварцита при увеличении 100 (*a*) и 250 (*б*): *1* — гематит; *2* — магнетит; *3* — кварц

Для получения адекватных экспериментальных данных необходимо правильно выбрать параметры индентирования, в которых одним из ключевых является глубина проникновения индентора *h*, определяющая размеры деформированной области.

Радиус этой области составляет *R* ~ 10*D*, где *D* — диагональ отпечатка.

С учетом геометрии индентора сторона отпечатка a = 7.44h (для индентора Берковича), а диагональ отпечатка D = 7h (для индентора Виккерса). Поэтому, задавая глубину проникновения индентора, можно оценить объем деформируемого материала под индентором. Совокупность информации об этом объеме и данных структурных исследований определяют, какие элементы внутренней структуры образца участвуют в деформационном процессе.

Казалось бы, чем больше глубина отпечатка h, тем больше область образца, участвующая в деформационном процессе, и тем более интегральной характеристикой будет являться твердость H. В предельном случае этот метод будет отличаться от одноосного сжатия только формой нажимающего плунжера и образец будет испытывать раскалывающие напряжения в плоскости, перпендикулярной оси деформирования. Однако индентирование на сверхбольшие глубины сопряжено с большим числом инструментальных трудностей, а также сопровождается множественным растрескиванием локальной области вокруг индентора.

С ростом силы P и глубины проникновения индентора меняется не только характерный размер локально деформированной области, но и соотношение между упругой и пластической деформацией. На начальной стадии нагружения индентора вся деформация является чисто упругой и может быть рассчитана по теории контактной упругости. Дальнейший рост силы вызывает значительную пластическую деформацию, существенно искажающую поле упругих напряжений под индентором. В этом случае необходим одновременный учет и упругой и пластической деформации. Еще большее увеличение P приводит к образованию отпечатка, в котором для ряда материалов вкладом упругой деформации в первом приближении можно пренебречь ввиду ее малой доли.

Положение границ между этими деформационными состояниями весьма условны в шкале как нагрузок, так и глубин нагружения. В первую очередь они зависят от природы материала, температуры и радиуса закругления в вершине индентора. Ориентировочно упругопластичный переход при тестировании индентором Берковича с R = 100 - 200 нм происходит при нагрузке в десятки – сотни микроньютонов, чему соответствует глубина отпечатка в единицы – десятки нанометров. Для инденторов с R > 1 - 10 мкм эти значения могут быть значительно больше. Реализация развитой пластической деформации обычно требует силы от единиц до многих сотен микроньютонов, чему отвечает глубина погружения индентора h >> 1 - 10 мкм. В этой связи подобные испытания называют микроиндентированием. Наконец, при P >> 1 Н и h >> 10 мкм возникает макроотпечаток с поперечником около 1 мм, который анализируют традиционными методами.

На рис. 3 представлены характерные *P-h* диаграммы (кривые нагружения – разгрузки), полученные по результатам микро- и наноиндентирования образца железистого кварцита. Они свидетельствуют о том, что при увеличении глубины внедрения от 100 до 1000 нм характер этих кривых не меняется.

На рис. 4 показаны зависимости твердости H и модуля Юнга E минеральных компонентов железистого кварцита от глубины внедрения. По мере увеличения глубины проникновения индентора в большинстве случаев отмечается спад твердости, эта тенденция наблюдается для всех минеральных компонентов (рис. 4*a*). С увеличением глубины внедрения происходит также уменьшение значений модуля Юнга для всех породообразующих минералов вплоть до глубины 500–600 нм, затем, при дальнейшем увеличении глубины внедрения, значения модуля Юнга остаются неизменными (рис. 4*б*).



Рис. 3. Кривые нагружения – разгрузки, полученные по результатам экспериментов для образца железистого кварцита



Рис. 4. Зависимость твердости *H* (*a*), модуля Юнга *E* (б) от глубины отпечатка *h* для минеральных компонентов: *l* — гематит; *2* — магнетит; *3* — кварц

Представляет интерес сопоставление величин H и E, полученных в опытах по наноиндентированию, с экспериментальными результатами, полученными обычным путем. Так, для кварца H = 8.8 - 12.1 ГПа, E = 100 ГПа; для магнетита H = 7.9 ГПа, E = 100 - 235 ГПа; для гематита H = 4.4 - 5.1, E = 210 ГПа. Здесь в качестве твердости приведены данные, полученные на микротвердомере ПМТ-3 [21], результаты по модулю Юнга взяты из справочных данных [22, 23]. По шкале Мооса кварц имеет твердость 7.0 - 7.5 ГПа, а гематит и магнетит 5.5 - 6.5 ГПа. Сравнение этих данных позволяет сделать вывод о том, что результаты определения H и E различными методами сопоставимы. Следует иметь в виду, что на значения твердости при индентировании может влиять масштабный фактор. Масштабный эффект, т. е. влияние глубины внедрения индентора на деформационные характеристики, может быть связан с невыполнением закона подобия, с неоднородностью поверхностных слоев исследуемых образцов и другими факторами [7, 12–19]. Для весьма малых нагрузок (10 мН и менее) важную роль играет топография поверхности. Кроме того, нужно учитывать, что измерения при малых и сверхмалых нагрузках сопровождаются резким повышением погрешности, особенно при измерении твердости.

Для отдельных минеральных компонентов кварцита и границ раздела отдельных минеральных фаз определены значения вязкости разрушения K_c (рис. 5). Можно отметить довольно низкую вязкость разрушения как отдельных кварцевых зерен $K_c = 0.5$ МПа·м^{1/2}, так и границ срастания зерен кварц-магнетит и кварц-гематит. Полученные значения примерно 2–3 раза меньше, чем на границе срастания зерен минералов магнетит-гематит (рис. 6). Согласно справочным данным, для большинства горных пород значения вязкости разрушения составляют $K_{1c} = 0.5 - 2.0 \text{ МПа·м}^{1/2}$, в то время как, например, хрупкие керамики имеют $K_{1c} = 5 \text{ МПа·м}^{1/2}$, высокопрочные стали $K_{1c} = 50 \text{ МПа·м}^{1/2}$. Это означает, что в результате экспериментов методом микро- и наноиндентирования получены сопоставимые значения вязкости разрушения с данными при испытаниях на изгиб или растяжение образцов с трещиной.



Рис. 5. Вид отпечатка индентора и микротрещин в гематите (a) и на границе между магнетитом и кварцем (δ)

Определение твердости и модуля Юнга проведены также для образцов песчаника, гранита и доломита при глубине внедрения индентора 900 нм. Песчаник — кварцевый, слюдистый, мелкозернистый — представляет собой конгломерат практически нетрещиноватых зерен кварца. Содержание кварца 99 %, средний размер зерен 0.21–0.29 мм, размер пор 0.06–0.13 мм, пористость 7–9 %. Гранит — структура полнокристаллическая, мелко-среднезернистая, текстура преимущественно массивная, его главные породообразующие минералы — натриево-калиевый полевой шпат, кварц, плагиоклаз. Содержание натриево-калиевых полевых шпатов, которые представлены микроклином и ортоклазом, составляет 37–42 %, кварца — 24–30 %, плагиоклазов — 18–22 %. Доломит — осадочная порода, на 95 % состоящая из минерала доломита.





Некоторые результаты исследований в виде диапазона изменения параметров твердости и модуля Юнга для горных пород приведены в табл. 2. Для образца кварцевого песчаника отмечается значительная вариация модуля Юнга и твердости, значения которых различались в 2 раза и более. При стандартных испытания образцов песчаника на сжатие также отмечается значительный разброс значений предела прочности на сжатие, что свидетельствует о его неоднородности как на микро-, так и на макромасштабном уровне. 52

Показатель	Гранит	Доломит	Песчаник
Модуль Юнга <i>Е</i>	70.9-76.3	53.2-81.8	50.0-105.2
Твердость Н	8.6-10.1	3.5-7.5	4.0-11.6

ТАБЛИЦА 2. Значения твердости и модуля Юнга для образцов горных пород, ГПа

Неоднородность горной породы по какому-либо вещественному свойству определяет характер и закономерности протекания процессов деформирования и разрушения горных пород, влияет и может приводить к увеличению или снижению, например, абразивной способности горной породы. Метод микро- и наноиндентирования позволяет определять степень неоднородности поверхности образцов по распределению значений твердости при различной глубине внедрения индентора. Степень неоднородности породы по твердости, как и по любому ее свойству, оценивается коэффициентом вариации $K_{\text{вар}} = \sigma/H_{\text{ср}}$, где σ — среднее квадратичное отклонение, $H_{\text{ср}}$ — среднее значение показателя твердости в анализируемой выборке).

выводы

В ходе проведенных исследований методом микро- и наноиндентирования определены прочностные и деформационные характеристики горных пород и их минеральных компонентов при различной глубине внедрения индентора. Отмечаются высокие значения твердости кварца при его сравнительно низкой вязкости разрушения в пределах отдельных зерен и межзеренных границ с магнетитом и гематитом, а также значительная вариация значений модуля Юнга и твердости для образца песчаника. Оценка твердости отдельных минеральных компонентов позволяет рассчитать значения средневзвешенного показателя твердости горных пород по шкале Мооса.

Исследования показали перспективность использования метода микро- и наноиндентирования для оценки прочностных и деформационных характеристик горных пород, степени их неоднородности. Представляется возможной замена стандартных испытаний образцов большого размера на сжатие многократными неразрушающими испытаниями методом микро- и наноиндентирования. Дальнейшего обсуждения требуют вопросы абсолютных значений физикомеханических свойств горных пород, определяемых методами микро- и наноиндентирования, в связи с масштабным эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- **1. Открытые** горные работы: справочник / К. Н. Трубецкой, М. Г. Потапов, К. Е. Виницкий, Н. Н. Мельников и др. М.: Горное бюро, 1994.
- 2. Опарин В. Н., Танайно А. С., Юшкин В. Ф. О дискретных свойствах объектов геосреды и их каноническом представлении // ФТПРПИ. — 2007. — № 3.
- **3.** Ильницкая Е. И., Тедер Р. И., Ватолин Е. С., Кунтыш М. Ф. Свойства горных пород и методы их определения. М.: Недра, 1969.
- 4. Шрейнер Л. А. Механические и абразивные свойства горных пород. М.: Гостоптехиздат, 1958.
- 5. Барон Л. И. Горно-технологическое породоведение. М.: Наука, 1977.
- **6.** Опарин В. Н., Танайно А. С. Оценка абразивной способности горных пород по их физикомеханическим свойствам // ФТПРПИ. — 2009. — № 3.
- 7. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009.
- 8. Springer Handbook of Nanotechnology, ed. by B. Bushan, Berlin: Springer, 2007.

- 9. Fischer-Cripps A. C. Nanoindentation, Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2011.
- 10. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment, J. Mater. Res., 1992, Vol. 7, No. 6.
- 11. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. J. Mater. Res., 2004, Vol. 19, No. 1.
- **12.** Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // ФТТ. 2008 Т. 50. Вып. 12.
- Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Farber B. Ya. Time-Dependent Characteristics of Materials And Micromechanisms of Plastic Deformation on a Submicron Scale by a New Pulse Indentation Technique, Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties, 2002, Vol. 82, No. 10 SPEC.
- 14. Головин Ю. И., Иунин Ю. Л., Тюрин А. И. Скоростная чувствительность твердости кристаллических материалов в условиях динамического наноиндентирования // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 3.
- **15.** Головин Ю. И., Тюрин А. И., Хлебников В. В. Влияние режимов динамического наноиндентирования на коэффициент скоростной чувствительности твердости тел различной структуры // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 4.
- 16. Головин Ю. И., Дуб С. Н., Иволгин В. И., Коренков В. В., Тюрин А. И. Кинетические особенности деформации твердых тел в нано- и микрообъемах // ФТТ. — 2005. — Т. 47. — № 6.
- 17. Головин Ю. И., Тюрин А. И. Динамика начальной стадии микроиндентирования ионных кристаллов // Изв. РАН. Серия физическая. 1995. Т. 59. № 10.
- 18. Ананьев П. П., Головин Ю. И., Ермаков С. В., Купряшкин А. М., Плотникова А. В., Тюрин А. И. Влияние магнитно-импульсной обработки железистых кварцитов на коэффициент вязкости разрушения на границе фаз // ГИАБ. — 2013. — № 2.
- **19.** Tjurin A. I., Shuvarin I. A., Pirozhkova T. S. Influenza del tipo e dell'entità delle condizioni di carico applicato penetratore duttile-fragile transizione, Italian Science Review, 2014, Vol. 1(10).
- **20.** Palmqvist S. Method att BestammaSegheten hos Spread hos Spread Material, SarskiltHardmetaller, Jernkortorests Ann, 1957, Vol. 141.
- **21. Илларионов А. А.** Петрография и минералогия железистых кварцитов Михайловского месторождения Курской магнитной аномалии. — М.: Наука, 1965.
- **22.** Справочник (кадастр) физических свойств горных пород / под. ред. Н. В. Мельникова, В. В. Ржевского, М. М. Протодьяконова. М.: Недра, 1975.
- **23.** Ржевский В. В., Новик Г. Я. Основы физики горных пород. 4-е изд. М., 1984.

Поступила в редакцию 14/V 2014