

06.1;06.5

Распределение механических свойств древесины лиственных пород в годовых кольцах, выявленных методом сканирующего наноиндентирования

© Ю.И. Головин^{1,2}, А.И. Тюрин¹, А.А. Гусев^{1,3}, С.М. Матвеев^{1,3}, Д.Ю. Головин¹, И.А. Васюкова¹¹ Научно-исследовательский институт „Нанотехнологии и наноматериалы“ Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

E-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2021 г.

Принято к публикации 18 ноября 2021 г.

Представлены результаты сканирования механических свойств годовых колец роста в древесине лиственных пород (липы мелколистной и дуба черешчатого) методами наноиндентирования. Установлены значительные различия в ходе радиальных зависимостей микротвердости H и модуля Юнга E для каждой из исследованных пород. Полученные результаты могут быть полезны для углубления понимания природы макромеханических свойств древесины различных пород, а также выявления микромеханизмов их формирования в зависимости от микроструктурных характеристик; в задачах оптимизации технологий выращивания, упрочнения и последующего использования древесины; для разработки новых независимых методов дендрохронологии и дендроклиматологии.

Ключевые слова: нанокompозиты, наноиндентирование, сканирование нано/микротвердости и модуля Юнга, годовые кольца роста древесины, дендрохронология.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52083.19040

В последние годы к исследованию структуры и свойств древесины на всех масштабно-иерархических уровнях (нанокристаллическая целлюлоза, элементарные наноприфибриллы, микроволокна, клетки, годовые кольца роста) стали привлекать весь комплекс современных методов и средств, традиционных в физике твердого тела и физическом материаловедении, таких как просвечивающая и сканирующая электронная, атомно-силовая и конфокальная лазерная микроскопия, рентгеновская дифракция и компьютерная томография, инфракрасная, рамановская, бриллюэновская и ЯМР-спектроскопия. Сравнительный анализ возможностей наиболее распространенных физических методов исследования молекулярной, субклеточной и клеточной структуры древесины можно найти в недавних обзорах [1,2].

Механические свойства в нано- и микрошкале исследуются методами нано/микромеханического тестинга [3,4], наиболее распространенным из которых является наноиндентирование (НИ) [4–8]. Методами нано- и микромеханики были исследованы механические свойства отдельных микроволокон целлюлозы [9,10] и клеточных стенок [2,11,12] древесины различных пород, в результате чего было получено много интересных данных. Однако они относились к определенным локациям в структуре и не предполагали картирования механических свойств области, охватывающей несколько годовых колец роста. Это не позволяет проследить связь свойств отдельных микроструктурных элементов древесины с ее

макромеханическими свойствами, определяемыми традиционными способами [13].

В настоящей работе описаны результаты сканирования поперечного среза древесины с помощью методов НИ, дающих возможность измерять и картировать в автоматическом режиме нано/микротвердость H , модуль Юнга E и другие локальные механические характеристики во многих сотнях заранее запрограммированных точек на поверхности образца. Этот подход имеет несколько преимуществ перед традиционными способами изучения структуры годовых колец роста, основанными на анализе изображения поперечного среза [14]. Методы НИ позволяют регистрировать объективную информацию о локальных физико-механических свойствах с пространственным разрешением от единиц-десятков нанометров до десятков микрометров и затем использовать ее в различных целях. В частности, полученные данные могут быть полезны: 1) для углубления понимания природы макромеханических свойств, выявления микромеханизмов их формирования и зависимости от микроструктурных характеристик; 2) в целях оптимизации технологий выращивания в естественных и искусственных условиях, упрочнения и последующего использования древесины; 3) для разработки новых независимых количественных методов дендрохронологии и дендроклиматологии. Цель настоящей работы состояла в выявлении годовых колец и слоев ранней и поздней древесины, а также эффективных значений E и H в них методом НИ.

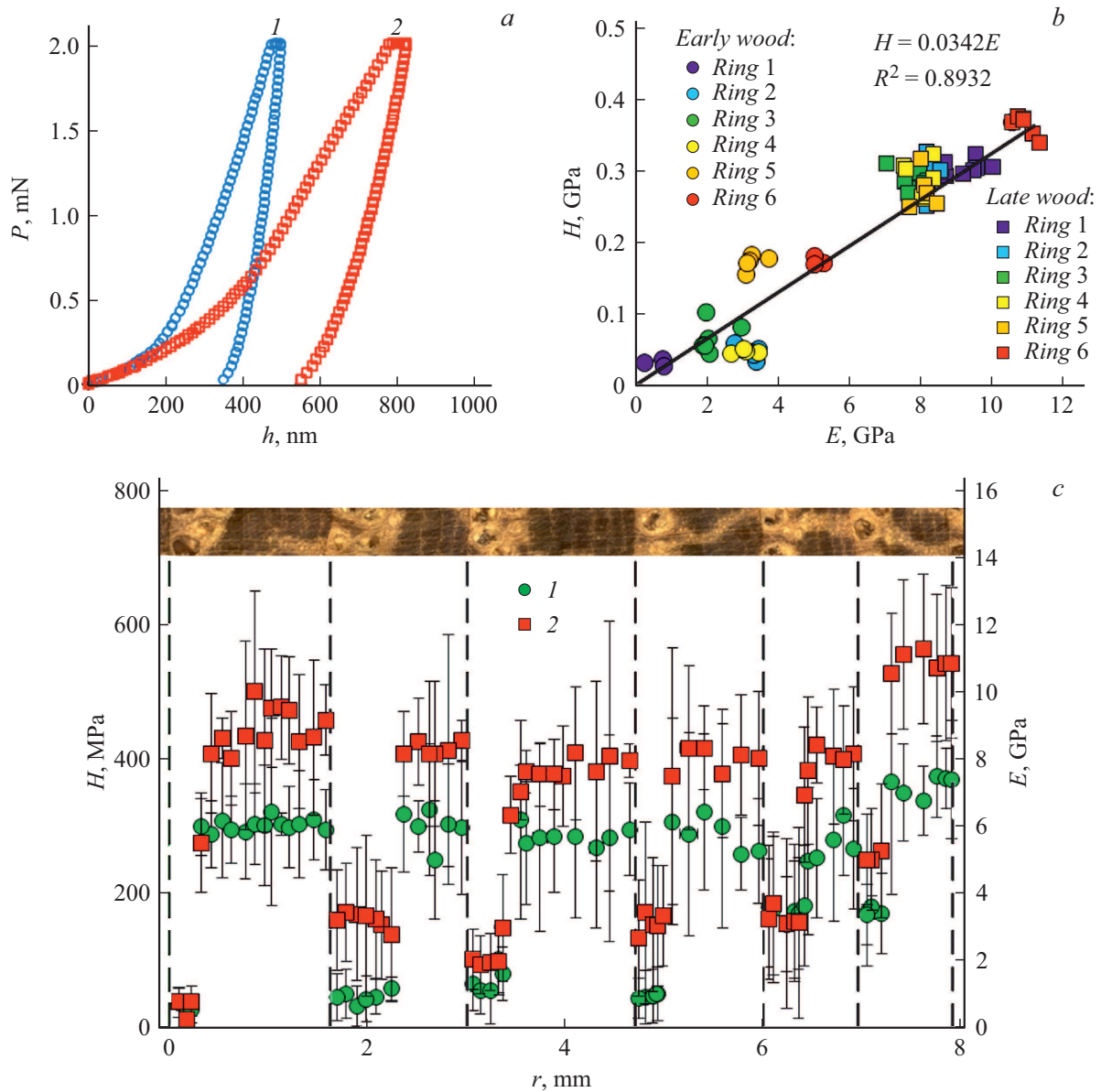


Рис. 1. Микромеханические свойства годовых колец древесины дуба черешчатого, исследованные методом сканирующего наноиндентирования при максимальной нагрузке, приложенной к индентору Берковича, $P_{\max} = 2$ mN. *a* — характерные P – h -диаграммы для поздней (1) и ранней (2) древесины; *b* — зависимости твердости H от модуля Юнга E для шести последовательных годовых колец; *c* — зависимости H (1) и E (2) от расстояния поперек годовых колец r (для шести последовательных годовых колец). На вставке показано изображение структуры древесины в оптическом микроскопе. Границы годовых колец показаны штриховыми линиями. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Образцы древесины липы мелколистной (*Tilia cordata*) и дуба черешчатого (*Quercus robur*) были получены в 2020 г. с деревьев 65-летнего возраста, произрастающих на территории Горельского лесхоза (Тамбовская область). Образцы для исследования выпиливались из поперечного среза древесины и высушивались в сушильной камере в мягком режиме сушки при температуре 75°C до прекращения потери массы образца при контрольном взвешивании, что занимало от 24 до 72 h. Подготовка поверхности проводилась методами механической шлифовки и полировки при помощи шлифовально-

полировального комплекса (Buhler, USA). Шероховатость R_a обработанной поверхности контролировалась с помощью сканирующего зондового микроскопа di Innova SPM (Veeco-Digital Instruments, USA). Для образцов липы она составляла 282 nm, а для дуба — 162 nm.

Картирование механических свойств отобранных образцов древесины осуществлялось на наноиндентометре Hysitron TI-950 (USA). Измерения проводились в соответствии с ISO 14577 и ГОСТ 8.748–2011, разработанными для наноиндентирования. Максимальная нагрузка P_{\max} , приложенная к индентору, была выбрана

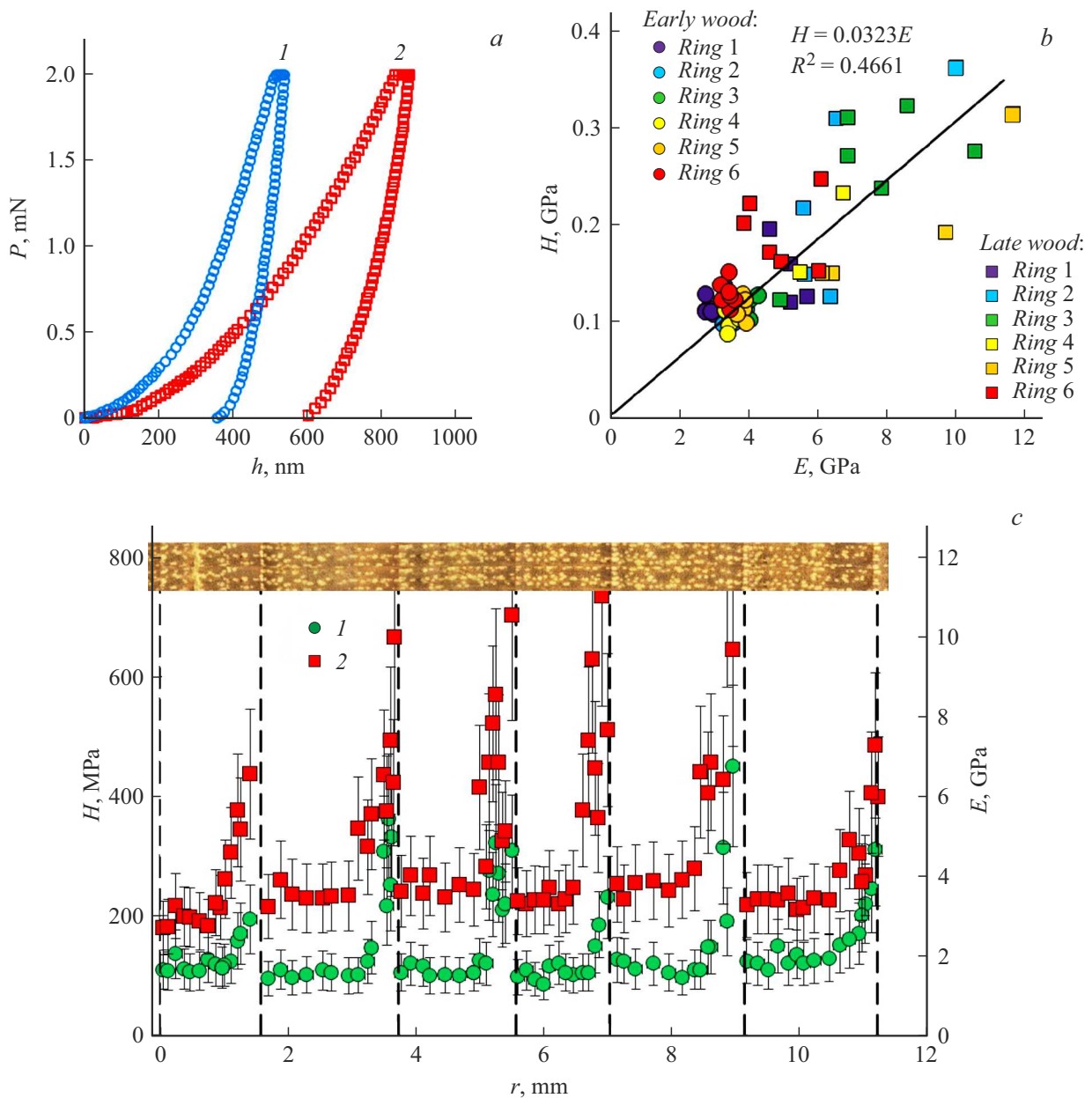


Рис. 2. Микромеханические свойства годовых колец древесины липы мелколистной, исследованные методом сканирующего наноиндентирования при максимальной нагрузке, приложенной к индентору Берковича, $P_{\max} = 2 \text{ mN}$. *a* — характерные P – h –диаграммы для поздней (1) и ранней (2) древесины; *b* — зависимости твердости H от модуля Юнга E для шести последовательных годовых колец; *c* — зависимости H и E от расстояния поперек годовых колец r (для шести последовательных годовых колец). На вставке показано изображение структуры древесины в оптическом микроскопе. Границы годовых колец показаны штриховыми линиями. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

равной 2 mN, что обеспечивало образование отпечатков глубиной h , в несколько раз превышающей параметр шероховатости R_a , и латеральный размер зоны деформации порядка или несколько больше поперечника клетки. Типичные P – h –диаграммы при индентировании образцов липы и дуба показаны на рис. 1, *a* и 2, *a*. Эти первичные данные обрабатывали по методу Оливера–Фарра [15] и извлекали из них величины H и E . Измеренные таким образом значения E и H можно рассматривать

как эффективные для данного слоя древесины (как и определяемые в любых макроиспытаниях пористых тел, в частности древесины) ввиду отмеченного выше соотношения размеров отпечатка и поперечного размера клеток.

Основные экспериментальные результаты по определению радиальной зависимости H и E в дубе представлены на рис. 1, *c*, а в липе — на рис. 2, *c*. Каждая точка на графиках есть результат усреднения от 10

Внутрикольцевые механические свойства (для второго кольца на рис. 1, *c* и 2, *c*)

Механические свойства	Дуб			Липа		
	Ранняя древесина	Поздняя древесина	Доля EW, %	Ранняя древесина	Поздняя древесина	Доля EW, %
E , GPa	3.2 ± 0.2	8.3 ± 0.2	53	3.7 ± 0.4	6 ± 1	71
H , МПа	45 ± 6	300 ± 20		102 ± 4	230 ± 80	

до 20 индивидуальных измерений. В структуре каждого годичного кольца роста в древесине любой породы принято различать „раннюю“ и „позднюю“ древесину (EW и LW соответственно). Первая формируется в весенние месяцы и характеризуется низкой плотностью и прочностью, а вторая — в летне-осенний период и отличается несколько большей плотностью и гораздо более высокими механическими характеристиками. Переход от первого типа структуры ко второму может происходить скачкообразно, как в дубе (рис. 1, *c*), или плавно, как в липе (рис. 2, *c*). Как видно из рис. 1, *b* и 2, *b*, имеется корреляция между значениями E и H как в ранней, так и в поздней древесине. Разница между механическими свойствами в конце стадии роста и в начале роста в следующем году составляла несколько сотен процентов. Это позволяет весьма точно определить толщину колец и механические свойства в каждом из них, а затем связать с условиями роста не только по годам, но и внутри сезона роста, что недоступно традиционным методам исследования годовых колец, основанным на анализе изображения.

Различия механических свойств в EW и LW в типичном кольце роста (втором кольце и в дубе, и в липе) показаны в таблице. Видно, что в дубе величина E в LW больше, чем в EW, в 2.6 раза, а в липе — в 1.7 раза. Твердость LW и EW различается еще больше: в дубе — в 6.5 раз, в липе — в 2.2 раза. Эти соотношения в среднем характерны и для соседних колец роста, однако в отдельные годы они могут существенно отличаться от средних. Например, в пятом и шестом кольцах в дубе твердость EW примерно в 3 раза выше, чем в предыдущих кольцах, при примерно одинаковой твердости LW. Очевидно, такое различие обусловлено особенностями климатических условий в эти аномальные годы, что заметно и по меньшей ширине колец роста, соответствующих этим годам. Однако разница в твердости в разные годы намного больше, чем в ширине колец, по которым ретроспективно судят об изменении климатических условий в традиционной дендроклиматологии.

Важно отметить, что предложенная методика сканирования без предварительного отбора точек индентирования и прицеливания в клеточные стенки, выбранная величина $P_{\max} = 2 \text{ mN}$ и упрощенная процедура подготовки поверхности образца к измерениям, оставляющая часть сошлифованных микроволокон в капиллярах, не только не мешают определению эффективных значений

E и H , но и имеют ряд преимуществ перед описанными ранее методами измерения E и H в отдельных клеточных стенках при меньших P_{\max} (см., например, работу [16], где НИ осуществлялось при $P_{\max} = 0.8 \text{ mN}$): 1) методика позволяет высокопроизводительно инспектировать большие площади ($\sim 10^4 \text{ mm}^2$ и более) вместо единиц mm^2 при подготовке их с помощью микротомов; 2) соотношение эффективных микротвердостей в LW и EW (с учетом влияния на них пористости и капилляров, а также частичной их заполненности продуктами полировки) намного выше, чем соотношение величин E и H в клеточных стенках LW и EW (см., например, [16], где $H_{LW}/H_{EW} = 1.07$, а $E_{LW}/E_{EW} = 1.4$); 3) наконец, определение эффективных значений E и H с учетом пористости p сближает их с макрохарактеристиками древесины и дает возможность предсказания последних (при необходимости) без независимого определения величины p . Отмеченное выше означает, что измерение эффективных значений H и E может быть гораздо более чувствительным методом дендрохронологии и дендроклиматологии, чем определение по локальным значениям E и H в клеточных стенках и измерению вариаций ширины колец роста.

Таким образом, в работе показано, что автоматизированная сканирующая наноиндентометрия может успешно дополнять и расширять возможности традиционной дендрохронологии и дендроклиматологии, а также углублять понимание механизмов формирования механических свойств древесины путем мультимасштабного картирования таких характеристик, как твердость и модуль Юнга. Сопоставление детальной информации о распределении механических свойств внутри годового кольца, а затем в соседних кольцах роста с макрохарактеристиками может дать новые подходы к оптимизации условий получения древесины с заранее заданными механическими свойствами. Конечной целью может быть выращивание древесных материалов (как в естественных, так и в искусственных условиях) с высокой прочностью и упругостью, определенными акустическими свойствами.

Благодарности

Работа выполнена в Центре коллективного пользования ТГУ им. Г.Р. Державина.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 21-14-00233) и Министерством науки и высшего образования РФ в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.A. Donaldson, IAWA J., **40** (4), 645 (2019). DOI: 10.1163/22941932-40190258
- [2] E. Toumpanaki, D.U. Shah, S.J. Eichhorn, Adv. Mater., **33** (28), 2001613 (2021). DOI: 10.1002/adma.202001613
- [3] *Nanomechanical analysis of high performance materials*, ed. by A. Tiwari (Springer Science+Business Media, Dordrecht–Heidelberg–N.Y.–London, 2014).
- [4] Ю.И. Головин, ФТТ, **63** (1), 3 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50395.171 [Yu.I. Golovin, Phys. Solid State, **63** (1), 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421010108].
- [5] Ю.И. Головин, ФТТ, **50** (12), 2113 (2008). [Yu. I. Golovin, Phys. Solid State, **50** (12), 2205 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408120019].
- [6] Ю.И. Головин, *Наноиндентирование и его возможности* (Машиностроение, М., 2009).
- [7] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation* (Springer, N.Y., 2011). DOI: 10.1007/978-1-4419-9872-9
- [8] N.V. Perepelkin, F.M. Borodich, A.E. Kovalev, S.N. Gorb, *Nanomaterials*, **10** (1), 15 (2020). DOI: 10.3390/nano10010015
- [9] N. Mittal, F. Ansari, V. Krishne Gowda, C. Brouzet, P. Chen, P.T. Larsson, S.V. Roth, F. Lundell, L. Wågberg, N.A. Kotov, L.D. Söderberg, *ACS Nano*, **12** (7), 6378 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b01084
- [10] *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*, ed. by H. Kargarzadeh, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2017). DOI: 10.1002/9783527689972
- [11] S. Cai, S. Hu, Y. Li, X. Wang, *Wood Research*, **64** (4), 565 (2019). <http://www.woodresearch.sk/wr/201904/01.pdf>
- [12] A.C. Normand, A.M. Charrier, O. Arnould, A.L. Lereu, *Sci. Rep.*, **11**, 5739 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-84994-0
- [13] *Handbook of mechanics of materials*, ed. by C.-H. Hsueh, S. Schmauder, C.-S. Chen, K.K. Chawla (Springer Nature, Singapore, 2019). <https://www.springer.com/gp/book/9789811068836>
- [14] J.K. Pearl, J.R. Keck, W. Tintor, L. Siekacz, H.M. Herrick, M.D. Meko, C.L. Pearson, *Holocene*, **30** (6), 923 (2020). DOI: 10.1177/0959683620902230
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **19** (1), 3 (2004). DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3
- [16] P. Mania, M. Nowicki, *Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci.*, **68** (5) 1237 (2020). DOI: 10.24425/bpasts.2020.134645