

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 633.814; 620.17; 547.458.8

СРАВНЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ И ПЛАСТИЧНОСТИ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И ЕЛИ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ПРИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ

© 2024 г. А. И. Тюрин¹, В. В. Коренков^{1,**}, А. А. Гусев^{1,*}, И. А. Васюкова¹, М. А. Юнак¹

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

*E-mail: nanosecurity@mail.ru

**E-mail: ya.vikkor@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 02.12.2023 г.

Принята к публикации 11.12.2023 г.

С использованием малой осциллирующей нагрузки (Continuous Stiffness Measurement, CSM) в дополнение к основной квазистатической определены твердость, модуль Юнга, модули сохранения и потерь, коэффициент механических потерь ($\tan \delta$) и характеристика пластичности в различных компонентах нано- и микроструктуры древесины сосны (*Pinus Sylvestris*) и ели (*Picea abies*). Определен вклад структур различного масштаба в соотношение вязкоупругих свойств ранней и поздней древесины в составе одного годового кольца. Определена характеристика пластичности δ_A и оценено влияние дополнительной осциллирующей нагрузки на динамические параметры древесины.

DOI: 10.56304/S1992722323600940

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, любая древесина представляет собой иерархически организованный природный композит со сложной структурой и явной неоднородностью и анизотропией всех своих свойств [1–3]. Основными компонентами древесины как листовенных, так и хвойных пород деревьев являются самый распространенный полимер на планете — целлюлоза, а также гемицеллюлоза, лигнин, пектин и вода [4–6]. Свойства древесины определяются ее структурой, в которой обычно выделяют несколько иерархических уровней — атомно-молекулярный, наноуровень (нанокристаллы, нанофибриллы), микроуровень (микроволокна, клеточные стенки), мезоуровень (клетки, крупные сосуды, радиальные лучи и др.) и макроуровень (годовые кольца, макроскопические структурные дефекты, трещины и т.д.) [7–15]. Именно они формируют всю совокупность свойств древесины (физических, химических и механических) [1, 7, 10]. Отметим, что в последнее время возрос интерес к выявлению взаимосвязей между механическими свойствами клеточных стенок, слоями ранней (EW) и поздней древесины (LW) в каждом годовом слое и макросвойствами древесины [1, 16–18].

Практически во всех работах [7–18] для исследования механических свойств клеточной стенки, связанной с расположением отдельных структурных соединений, использовался метод нано-

индентирования (NI) [19]. Как правило, устройства для NI — это программируемые прецизионные деформационные микромашин со средствами регистрации величины приложенной силы и вызванной ей деформации. Приставка “нано-” отражает способность наноиндентометров проводить измерения смещения индентора с разрешением в доли нанометров и работать в диапазоне величин прикладываемых нагрузок от долей миллиньютона до единиц ньютона. Исследованиям локальных физико-механических свойств широкого класса материалов (от самых мягких до сверхтвердых) методами NI посвящено большое число монографий [20–23] и обзоров [24–26]. Отметим, что высокая чувствительность и разрешающая способность NI (как во времени, так и в пространстве) позволяют уверенно различать раннюю (или весеннюю) и позднюю (или осеннюю) древесину не только традиционными оптическими методами, но и тестированием механических свойств методами NI [27–29]. Однако простым измерением твердости H и модуля упругости E возможности классического NI не ограничиваются.

Одним из сложных аспектов научно обоснованных технологий выращивания и модификации древесины является вязкоупругое поведение древесины. Именно благодаря вязкоупругой природе древесина проявляет реологические свойства, такие как ползучесть и релаксация, а ее ме-

ханические свойства зависят от времени, температуры и влажности [30]. В физическом материаловедении для решения такого рода задач широко применяют импедансные методы внутреннего трения [31, 32] и родственные с ними методы динамического механического анализа (ДМА) [28–30, 33–35], непрерывное измерение жесткости (CSM) [36–39], бесконтактные методы атомно-силовой микроскопии [40] и другие колебательные и акустические подходы. Общим для всех этих методов является наложение на основную квазистатическую нагрузку, вызывающую один из видов деформации (формирование отпечатка индентора, одноосное растяжение и сжатие или изгиб) в материале, дополнительных малоамплитудных гармонических осцилляций (имеющих амплитуду 2–8 нм в CSM и 5–20 мкм в DMA) с частотой от 20–30 (CSM) до 100–200 Гц (DMA) и регистрацией отклика на это воздействие. Основным преимуществом CSM перед традиционными методами NI является возможность его реализации в нанобъеме материала в условиях действия не только постоянной, но и медленно растущей квазистатической нагрузки.

В процессе измерений CSM-прибор подвергает материал гармонической нагрузке с фиксированной частотой и амплитудой и либо одновременно, либо после испытания определяет фазовый угол δ между нагрузкой P и смещением h . Верхний и нижний пределы δ составляют 90° и 0° , что соответствует чисто вязким и чисто упругим материалам соответственно. По значениям фазовых углов, находящимся в промежутке между предельными значениями, материал классифицируется как вязкоупругий, что означает, что при снятии приложенной нагрузки материал немедленно возвращает часть накопленной энергии, а оставшаяся часть рассеивается в виде тепла [41]. И так как масштабы испытательной деформации в DMA значительно выше, чем в CSM, и их можно считать макроскопическими по сравнению с CSM, это позволяет исследовать масштабный эффект в древесине [1, 18, 42, 43].

Отметим, что метод CSM не находит широкого применения в исследовании вязкоупругих свойств древесины. Известно лишь несколько работ [29, 34, 44, 45], посвященных изучению квазистатических и вязкоупругих свойств отдельных слоев клеточных стенок древесины.

Так как условия деформирования при квазистатическом нагружении и в режиме CSM существенно различаются, могут наблюдаться и существенные расхождения результатов, полученных этими методами, причины которого достаточно подробно обсуждались в [39, 46–51].

Еще одной величиной, практически не используемой при характеристике микроструктурных свойств древесины, является пластичность материала $\delta^* = \epsilon_p/\epsilon_t$, где ϵ_p – величина пластической деформации, а ϵ_t – общая деформация [52]. При этом δ^* более полно описывают пластические свойства материала по сравнению с другими часто используемыми характеристиками, например удлинением до разрушения δ . К тому же пластичность легко вычисляется как при стандартном определении твердости алмазными пирамидальными инденторами при постоянной нагрузке P (получила обозначение δ_H), так и при инструментальном наноиндентировании (обозначение δ_A); при этом $\delta_H \approx \delta_A$ [53]. Наименьшее значение имеет пластичность алмаза $\delta_H = 0.05$, тогда как для высокочистых ГЦК-металлов (Cu, Al, Ni, Au) эта величина $\delta_H = 0.97–0.99$ [54]. Различные виды древесины также должны различаться по характеристикам пластичности. Однако в литературе практически отсутствует информация о параметрах пластичности при наноиндентировании различных видов древесины.

Исходя из изложенного выше цель настоящего исследования – выявление и сравнение эффективных значений статических и динамических характеристик, микроструктуры, а также характеристики пластичности ранней и поздней древесины сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris*) и ели (*Picea abies*) столетнего возраста в условиях различных мод NI.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для проведения исследования взяты в естественных лесах Центрально-Черноземного региона России в период с июня по сентябрь 2021 г. В качестве типичной древесины выбраны сосна обыкновенная (*Pinus Sylvestris* L.) и ель (*Picea abies*). Образцы блоков размером $30 \times 30 \times 100$ мм вырезали из бревна и сушили до влажности 8% при температуре 70°C в течение 72 ч. Результирующая шероховатость поверхности (R_a), определенная на сканирующем зондовом микроскопе Veeco DiInnova SPM (Veeco-Digital Instruments, США), для образцов сосны и ели составила 250–300 нм.

Для определения наноиндентированием механических свойств древесины на различных масштабных уровнях использовали картирование поверхности с помощью нанотестера G200 (Agilent, США). Максимальная нагрузка на острый треугольно-пирамидальный индентор Берковича с кривизной вершины $R \approx 20$ нм варьировалась в диапазоне 0.2–200 мН для измерения свойств в масштабе клеточных стенок и отдельных ячеек. Такие нагрузки позволяют охватывать пространственный диапазон от размеров клеточной стен-

ки до нескольких клеток в пределах годового кольцевого слоя. Для получения значений твердости (H) и модуля упругости (E) исходные экспериментальные данные обрабатывали по методу Оливера—Фарра (МОФ) [36], принятому в стандарте классического NI ISO 14577 [55].

Наиболее продвинутым методом обработки первичных данных наноиндентирования является CSM. Он заключается в наложении на приложенную нормальную нагрузку малоамплитудных гармонических синусоидальных колебаний $P(t) = P_a \sin \omega t$, где P_a — амплитуда добавочных гармонических колебаний, ω — частота. Благодаря этому метод CSM (в отличие от МОФ) позволяет регистрировать упругие и демпфирующие характеристики зоны деформации исследуемых материалов непрерывно *in situ* в процессе нагружения, а не после разгрузки индентора [36–39, 41, 44–51].

Для линейного вязкоупругого материала при гармонической нагрузке зависимость между напряжением и деформацией может быть выражена как:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t, \quad (1)$$

где σ — напряжение, ε_0 — амплитуда деформации, ω — угловая частота, t — время,

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \quad (2)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta, \quad (3)$$

где σ_0 — амплитуда напряжения, δ — фазовая задержка между напряжением и деформацией [37]. Величины E' и E'' — соответственно модуль упругости и потерь. Величина E' характеризует способность материала накапливать энергию (это составляющая совпадает по фазе с приложенным смещением или нагрузкой), а E'' — рассеивать (это составляющая, сдвинутая по фазе на 90° с приложенным смещением или нагрузкой). Отношение $E''/E' = \tan \delta$ называется коэффициентом потерь и служит мерой демпфирования в линейном вязкоупругом материале. В совокупности эти частотно-зависимые параметры используются для характеристики вязкоупругого отклика материала.

Взяв отношение механического напряжения к деформации, получим E^* — комплексный модуль, отсюда в соответствии с тождеством Эйлера

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''. \quad (4)$$

Действительную и мнимую части выражения (4) можно представить в виде [55]:

$$\frac{E'}{(1 - \nu^2)} = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}}, \quad (5)$$

$$\frac{E''}{(1 - \nu^2)} = \frac{\omega D\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}}, \quad (6)$$

где S — жесткость в контакте индентор—образец, A_c — площадь контакта, ω — круговая частота, D — коэффициент демпфирования, ν — коэффициент Пуассона. Из соотношений (4)–(6) следует, что фазовый угол δ , на который отклик отстает от возбуждения, зависит от компонентов через соотношение

$$\tan \delta = \frac{D\omega}{K - m\omega^2}, \quad (7)$$

где для стандартного Agilent G200 NanoIndenter (Agilent Technologies Inc., Chandler, AZ) постоянные имеют значения $K = 92.02$ Н/м, $m = 11.6$ г, $D = 2.66$ Н с/м [37, 56]. Отсюда непосредственно вычисляются [37, 38, 41, 47, 56, 57]:

$$E' = (1 - \nu^2) \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} \frac{|P_0|}{|h_0|} \cos \delta, \quad (8)$$

$$E'' = (1 - \nu^2) \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} \frac{|P_0|}{|h_0|} \sin \delta, \quad (9)$$

где P_0 — амплитуда гармонической нагрузки, h_0 — амплитуда текущего гармонического колебания, δ — фазовый угол. В данной работе все измерения в режиме CSM выполнены при постоянной скорости относительной деформации $\dot{\varepsilon} = 0.05$ с⁻¹ и амплитуде гармонических осцилляций $h_0 = 2$ нм, при этом доля осциллирующей нагрузки составляла не более 1% по отношению к квазистатической, что соответствовало критерию малости малоамплитудного воздействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Как известно, стенки клеток, вытянутые вдоль направления оси ствола, образованы целлюлозными микроволокнами и такими компонентами, как лигнин, гемицеллюлоза и пектин. Внутреннее строение клеточной стенки обычно содержит несколько слоев, а точнее первичную стенку и многослойную вторичную. Вторичная стенка состоит из трех слоев, обозначаемых S1, S2 и S3. Разница между ними заключается в угле между целлюлозными микроволокнами и длинной осью клетки. В этой системе вклад вторичной стенки в жесткость и прочность клеток является доминирующим. Исследуя методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) древесину сосны обыкновенной и ели легко об-

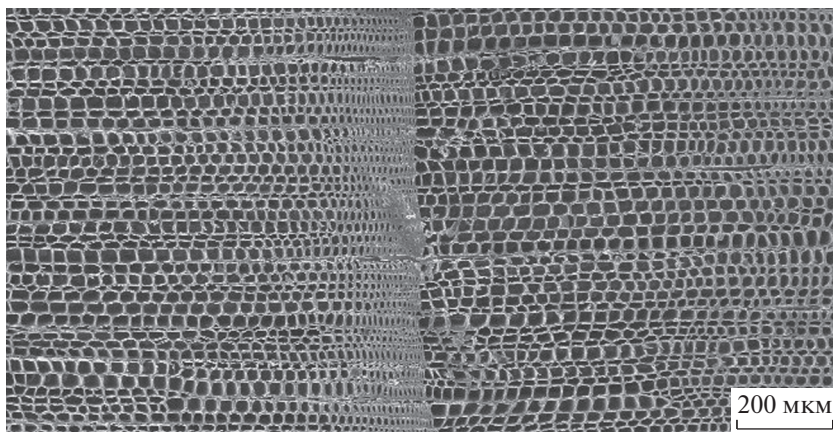


Рис. 1. СЭМ-изображение сосны обыкновенной. Границы годовичных колец расположены вблизи центра изображения и ориентированы вертикально.

наружить годовые кольца и границы ранней и поздней древесины (рис. 1). Границы годовичных колец расположены вблизи центра изображения и ориентированы вертикально. Их можно различить по значительным изменениям морфологии и размера клеток, капилляров и трахеид. И так как образованы они полимерными композитами, то обладают время-зависимыми вязкоупругими свойствами, которые исследуем в этой работе.

Для определения нано-/микромеханических свойств клеточных стенок древесины типичное значение $P_{\max}$ выбирают, как правило, в диапазоне 0.1–0.5 мН [3, 14, 16, 17, 44, 58, 59], поэтому получаемый латеральный размер отпечатка L намного меньше ширины клеточной стенки (2–5 мкм). Например, для поздней древесины сосны латеральный размер отпечатка при $P_{\max} = 0.5$ мН равен $d_p = 300 \text{ нм} \times 7 = 2100 \text{ нм}$, тогда как для такой же древесины ели $d_s = 247 \text{ нм} \times 7 = 1730 \text{ нм}$, т.е. на 18% меньше. При $P_{\max} \approx 1$ мН латеральный размер отпечатка становится сопоставим с толщиной клеточной стенки, а при $P_{\max} \approx 20$ мН – с поперечным размером отдельной клетки (D). При $P_{\max} > 200$ мН латеральный размер отпечатка возрастает до 60–100 мкм, т.е. составляет $\sim 3\text{--}5 D$. Вследствие этого сравним параметры состояния ранней и поздней древесины сосны и ели, когда латеральный размер отпечатка не превышает толщину клеточной стенки, а также сопоставим с размером нескольких (3–5) клеток.

Зависимость твердости ранней и поздней древесины сосны и ели от латерального размера отпечатка представлена на рис. 2а для случая L намного меньше ширины клеточной стенки, а на рис. 2б – для случая много больше ширины клеточной стенки. Из этих данных можно сделать вывод, что твердость поздней и ранней древесины сосны выше, чем древесины ели, в случае $L < d_p$. Когда латеральный размер отпечатка пре-

восходит типичный поперечный размер клетки (рис. 2б), величина H для ели превосходит твердость сосны. Такое же поведение справедливо для ранней древесины сосны и ели.

Модули упругости ели *Picea abies* всегда выше, чем аналогичные параметры сосны (рис. 3). Это накладывает отпечаток на область практического применения древесины: сосна широко применяется как строительный материал [60], тогда как ель массово используется в производстве музыкальных инструментов [61]. Можно также отметить, что модуль упругости не остается постоянным во всем диапазоне латеральных размеров, а монотонно уменьшается с ростом L как для поздней, так и для ранней древесины.

Как известно, в вязкоупругости модуль упругости называют также модулем сохранения [38, 40]. Это происходит из-за того, что модуль упругости при классическом NI рассчитывается по кривой ветви разгрузки от $P_{\max}$, тогда как величина E в CSM рассчитывается в каждом цикле локальной разгрузки в процессе квазистатического нагружения [36, 37, 47]. Согласно проведенному эксперименту (рис. 4а) E' как для поздней, так и ранней древесины ели значительно выше, чем для древесины сосны, особенно в случае $L < d_p$. Когда латеральный размер отпечатка превосходит типичный поперечный размер клетки (рис. 4б), величины E' сосны и ели совпадают в пределах погрешности.

Модуль динамических потерь E'' представляет собой вязкую реакцию древесины и рассматривается как тенденция материала рассеивать приложенную к нему энергию [41]. Модуль динамических потерь часто связывают с “внутренним трением”, поэтому он чувствителен к разному рода молекулярным движениям, переходам, процессам релаксации, морфологии и другим структурным неоднородностям. Следовательно, в поздней

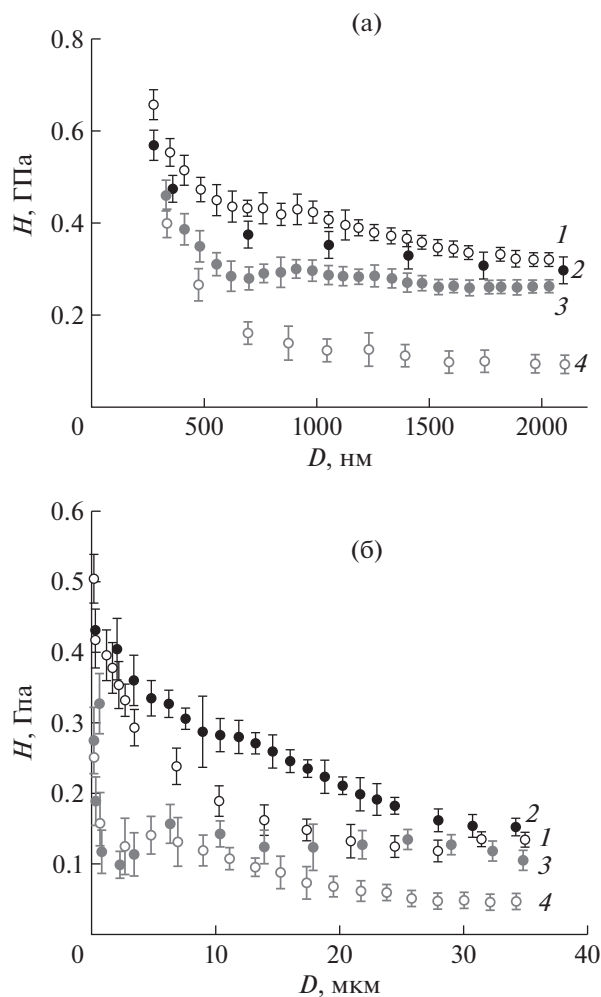


Рис. 2. Зависимость твердости H сосны и ели от латерального размера отпечатка в случае, когда он не превышает толщину клеточной стенки (а) и в несколько раз превышает поперечный размер клетки (б): 1 — сосна поздняя, 2 — ель поздняя, 3 — сосна ранняя, 4 — ель ранняя.

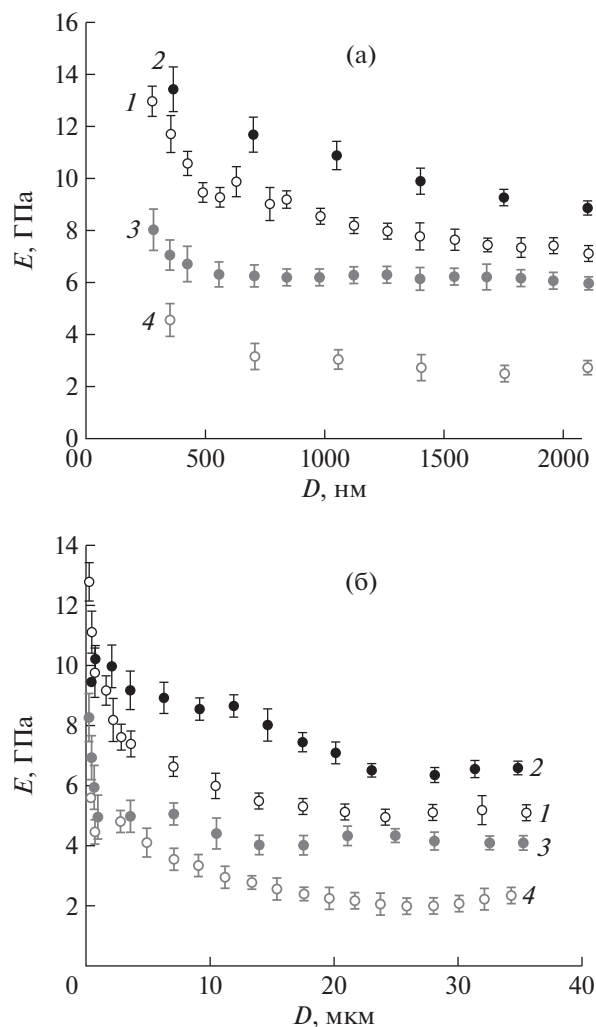


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E сосны и ели от латерального размера отпечатка в случае, когда он не превышает толщину клеточной стенки (а) и в несколько раз превышает поперечный размер клетки (б): 1 — сосна поздняя, 2 — ель поздняя, 3 — сосна ранняя, 4 — ель ранняя.

древесине сосны величина E'' остается неизменной (рис. 5а), тогда как более склонная к вариации поздняя древесина ели по закону, близкому к экспоненциальному, уменьшается до уровня, чуть большего ширины клеточной стенки. Такая же тенденция сохраняется когда $L \geq d_p$ (рис. 5б).

Коэффициент демпфирования (или потерь) $E''/E' = \tan \delta$ показывает квазилинейную тенденцию к снижению и на уровне ширины клеточной стенки (рис. 6а), и, несмотря на большие колебания экспериментальных данных, на уровне, много больше типичного поперечного размера клетки (рис. 6б). Общая тенденция к уменьшению $\tan \delta$ объясняется повышением жесткости поверхности древесины, поскольку время деформации и перестройки молекулярных цепей вблизи

кончика индентора неминуемо сокращается. Тем не менее поведение величины $\tan \delta$ ранней древесины ели (рис. 6а) противоречит данной тенденции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Когда латеральный размер деформированной области становится сравнимым с D , отпечаток индентора собирает реакции деформации на основе механических свойств как клеточных стенок, так и капилляров, пока проекция отпечатка не начнет превышать величину D в несколько раз. При этом важно помнить, что амплитуда дополнительных гармонических осцилляций, действующих в отпечатке, составляет менее 0.1% основной квазистатической нагрузки. При увеличении

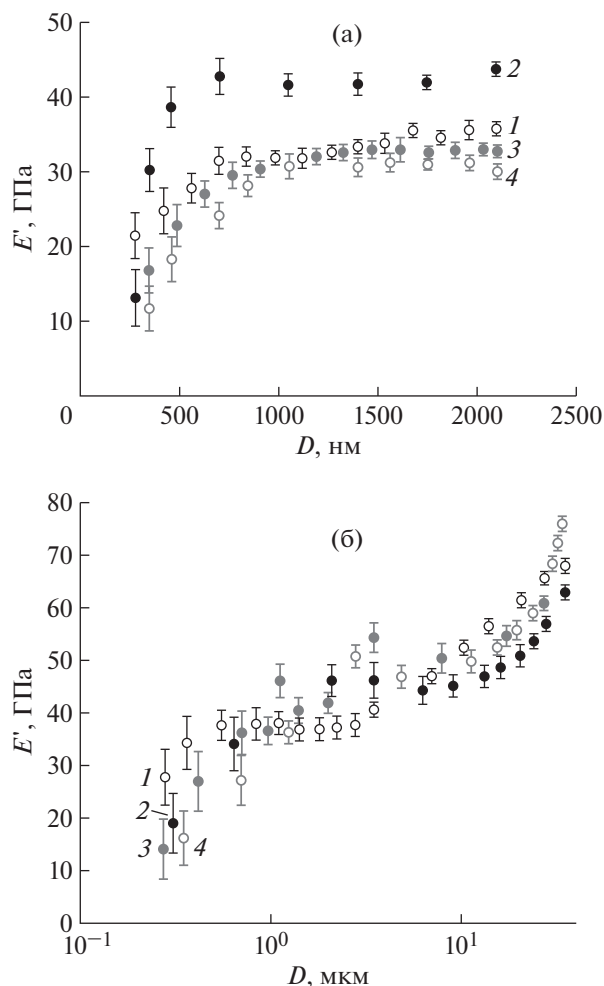


Рис. 4. Зависимость модуля сохранения E' сосны и ели от латерального размера отпечатка в случае, когда он не превышает толщину клеточной стенки (а) и в несколько раз превышает поперечный размер клетки (б): 1 – сосна поздняя, 2 – ель поздняя, 3 – сосна ранняя, 4 – ель ранняя.

размера испытуемой области от нано- до макромасштаба (от размеров, сопоставимых с толщиной клеточной стенки, до размера в несколько (3–5) поперечных размеров клетки) в основном наблюдается снижение модуля Юнга и прочностных характеристик исследуемых образцов от единиц–десятков процентов до уменьшения этих значений более чем в 2 раза (табл. 1). Это означает, что древесина как сосны, так и ели демонстрирует сильные размерные эффекты (SE), весьма схожие со многими другими нано- и микроструктурными материалами. Как показано в [1, 16, 18, 20], все размерные эффекты в механике материалов можно разделить на внутреннее и внешнее. Первые определяются нано- и микроструктурой объекта, а вторые – размером и формой образца или его напряженной области и способом нагружения. Для любой древесины характерно то, что

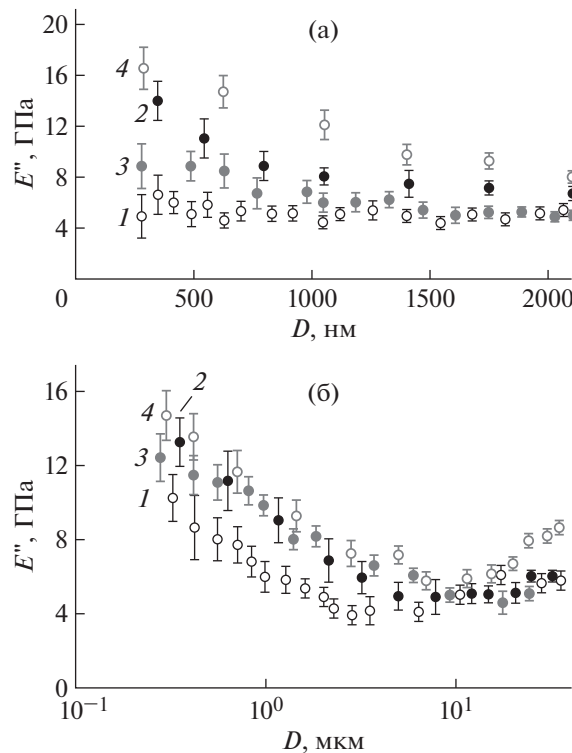


Рис. 5. Зависимость модуля рассеяния E'' сосны и ели от латерального размера отпечатка в случае, когда он не превышает толщину клеточной стенки (а) и в несколько раз превышает поперечный размер клетки (б): 1 – сосна поздняя, 2 – ель поздняя, 3 – сосна ранняя, 4 – ель ранняя.

нано- и микропоры, капилляры, крупные трахеиды, радиальные лучи, трещины и другие структурные особенности и дефекты определяли особенности ее механического поведения на всех масштабных уровнях [18, 42]. То что твердость данных пород дерева оказалась намного ниже макроскопического предела прочности на растяжение, косвенно указывает на то, что вдавливание и одноосное сжатие ведут к потере устойчивости структуры клеточной стенки задолго до того, как произошло заметное проявление пластической деформации. Из-за анизотропии механических свойств древесины такое механическое поведение почти полностью определяется направлением приложенной силы.

Влияние малоамплитудных осцилляций нагрузки на прочностные характеристики материалов остается малоизученным вопросом. Сам факт наличия такого влияния трудно отрицать, так как в некоторых полимерах, например, разность твердостей, измеренных с приложением CSM и без него, достигает 20–25% [39]. Такое сильное разупрочнение материалов под воздействием гармонических осцилляций нагрузки амплитудой всего в несколько нанометров пытались объяснить целым рядом причин – большими неопреде-

ленностями для амплитуд смещения Δh , нагрузки ΔP и контактной жесткости ΔS в исходных уравнениях (1)–(9) [47, 62], периодическим разрывом контакта индентора с отпечатком в процессе осцилляций [63, 64], акустопластическим эффектом [65] и т.п. Можно считать установленным фактом, что влияние гармонических осцилляций тем выше, чем мягче и пластичнее материал. В этом случае при достаточно малой величине амплитуд дополнительных осцилляций (≤ 1 нм) их влияние становится пренебрежимо малым практически для любых материалов вне зависимости от их пластичности [46, 47].

На графиках зависимости механических характеристик древесины от характерного размера отпечатка (d^*) в двойных логарифмических координатах можно заметить размерный эффект по прочностным свойствам, таким как предел прочности и твердость [1]. Например, по твердости H получаемый наклон был близок к 0.5, а по модулю Юнга – к 0.3 [66]. Такой наклон размерной зависимости напоминал известное соотношение Холла–Петча. Очевидно, что причины этого размерного эффекта могут различаться для разных групп материалов, неодинаковых по своей нано- и микроструктуре, однако некоторые сходства все же заметны. В первую очередь это свидетельствует о том, что принцип “чем меньше, тем прочнее” работает и в древесине [18]. Уменьшение прочности/твердости от ~ 10 ГПа в нанокристаллической целлюлозе до ~ 100 МПа и даже менее в древесине на макроуровне означает, что все целлюлозосодержащие материалы обладают большим потенциалом для упрочнения. Есть вполне обоснованная надежда, что этот внутренний потенциал может быть реализован за счет оптимизации расположения нано- и микроструктур и применения соответствующих технологий.

Высокое значение $\text{tg } \delta$ на рис. 5 указывает на то, что материал имеет высокую неупругую деформационную составляющую, тогда как низкое значение указывает на высокую эластичность. В древесине увеличение связи между волокном лигнина и целлюлозной матрицей приводит к снижению коэффициента затухания, поскольку снижается подвижность молекулярных цепей на границе между волокном и матрицей. Таким образом, чем меньше потери энергии по отношению к ее аккумулирующей способности, тем больше $\text{tg } \delta$ [67].

В разное время характеристику пластичности предлагали определять как удлинение до разрушения δ [68], как отношение эффективного модуля упругости к твердости $E_{\text{eff}}/H_{\text{eff}}$ [1] и т.д., пока не была предложена характеристика пластичности при инструментальном наноиндентировании δ_A , активно развиваемая Ю.В. Мильманом [52–54]. При классическом NI значение пластичности

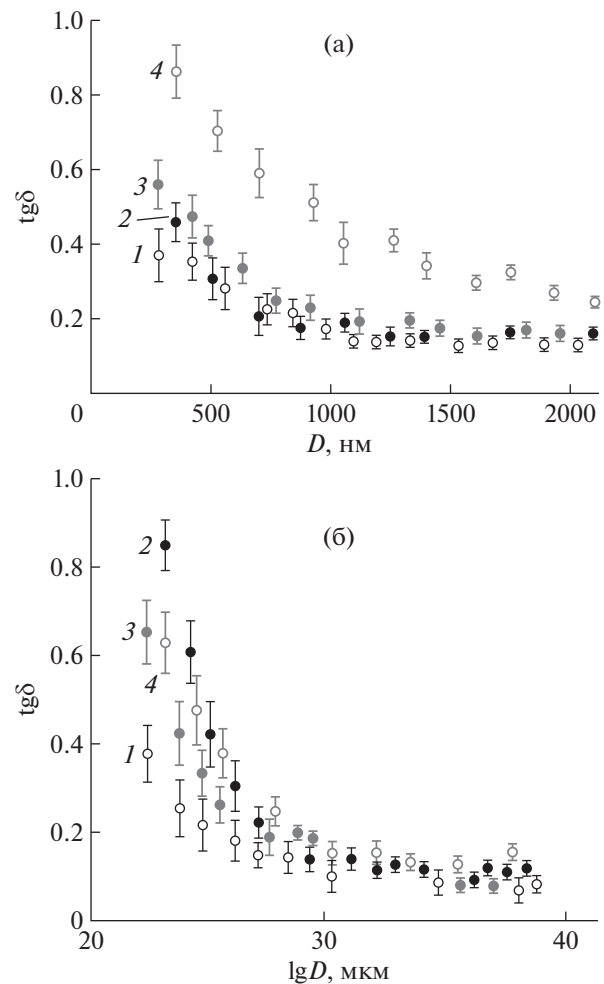


Рис. 6. Зависимость коэффициента механических потерь $\text{tg } \delta$ сосны и ели от латерального размера отпечатка в случае, когда он не превышает толщину клеточной стенки (а) и в несколько раз превышает поперечный размер клетки (б): 1 – сосна поздняя, 2 – ель поздняя, 3 – сосна ранняя, 4 – ель ранняя.

проще всего определить по остаточному смещению индентора h_p (остающемуся после разгрузки и характеризующему пластическую деформацию) и значению упругого смещения индентора h_e :

$$\delta_A = \frac{h_p}{h_p + h_e} = 1 - \frac{h_e}{h_p + h_e} = 1 - \frac{h_e}{h_t}. \quad (10)$$

В соответствии с (10) установлено, что для EW сосны $\delta_A^{EW} = 0.889$, LW сосны $\delta_A^{LW} = 0.859$, для ели $\delta_A^{EW} = 0.857$, $\delta_A^{LW} = 0.860$. Таким образом, характеристики пластичности древесины хвойных пород уступают только высокочистым металлам с ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решеткой, а также гранулированным перлитным и сорбитным сталям. Приведенные цифры еще раз подчеркивают незау-

Таблица 1. Механические свойства ранней (EW) и поздней (LW) древесины сосны (*Pinus Sylvestris*) и ели (*Picea abies*), полученные методом традиционного наоиндентирования (E_{NI} , H_{NI}) и непрерывного измерения жесткости (E_h , H_h)

	EW <i>Pinus Sylvestris</i>				LW <i>Pinus Sylvestris</i>			
	E_{NI} , ГПа	H_{NI} , ГПа	E_h , ГПа	H_h , МПа	E_{NI} , ГПа	H_{NI} , ГПа	E_h , ГПа	H_h , МПа
1	6.25	0.256	8.39	0.188	8.26	0.395	8.68	0.161
2	4.85	0.133	4.8	0.156	6.03	0.156	6.12	0.112
EW <i>Picea abies</i>				LW <i>Picea abies</i>				
1	3.27	0.303	3.19	0.102	10.06	0.362	5.07	0.046
2	2.74	0.264	4.31	0.063	8.33	0.278	6.61	0.035

Примечание. Цифры 1 и 2 соответствуют латеральному размеру отпечатка, 1 — не превышает толщину клеточной стенки, 2 — в несколько (3–5) раз превышает поперечный размер клетки.

рядный внутренний потенциал целлюлозосодержащих материалов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методики непрерывного измерения жесткости проведено исследование динамических характеристик ряда ранней и поздней древесины сосны (*Pinus Sylvestris*) и ели (*Picea abies*). Проведено сравнение нано-/микромеханических и макроскопических свойств клеточных стенок древесины этих деревьев в двух состояниях — когда латеральный размер отпечатка не превышает толщину клеточной стенки и в несколько раз превышает поперечный размер клетки.

В результате проведенных исследований установлено:

— древесина как сосны, так и ели продемонстрировала сильные размерные эффекты. Обнаруженный размерный эффект по прочностным свойствам, таким как предел прочности и твердость, соответствует известному соотношению Холла–Петча. Это является свидетельством того, что принцип “чем меньше, тем прочнее” работает и в древесине;

— сравнение твердости сосны и ели при NI в условиях CSM свидетельствует о том, что влияние гармонических осцилляций тем больше, чем мягче и пластичнее материал. Так, для ранней древесины сосны при изменении латерального размера отпечатка примерно на 5D твердость изменилась менее чем на 20%, тогда как H более мягкой ели при тех же условиях уменьшилась более чем на 63%;

— характеристики пластичности древесины хвойных пород, составляя в пределах погрешности ~0.860, уступают только высокочистым металлам с ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решеткой, а также гранулированным перлитным и сорбитным сталям.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-16-00231, <https://rscf.ru/project/23-16-00231/>). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golovin Y.I., Gusev A.A., Golovin D.Y. et al. // J. Biores. Bioprod. 2023. V. 8. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2023.04.002>

2. Chen C., Kuang Y., Zhu S. et al. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 642. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z>

3. Donaldson L.A. // IAWA J. 2019. V. 40. P. 645. <https://doi.org/10.1163/22941932-40190258>

4. Hai L.V., Son H.N., Seo Y.B. // Cellulose. 2015. V. 22. P. 1789. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0633-z>

5. Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. V. 1. 849 p. <https://doi.org/10.1002/9783527689972>

6. Huang J., Dufresne A., Lin N. Nanocellulose: From Fundamental to Advanced Materials. Wienheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. 2019. 484 p.

7. Díez-Pascual A.M., Gómez-Fatou M.A., Ania F. et al. // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 67. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.002>

8. Baghaei B., Skrifvars M. // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2836. <https://doi.org/10.3390/molecules25122836>

9. Schwarzkopf M., Muszyński L., Hammerquist C.C. et al. // Wood Sci. Technol. 2017. V. 51. P. 997. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0934-5>

10. Eder M., Arnould O., Dunlop J.W.C. et al. // Wood Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 163. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0515-6>

11. Bourmaud A., Beaugrand J., Shah D.U. et al. // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 97. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.005>

12. Qian L., Zhao H.W. // Micromachines. 2018. V. 9. № 12. P. 654. <https://doi.org/10.3390/mi9120654>

13. Konnerth J., Eiser M., Jäger A. et al. // Holzforschung. 2010. V. 64. P. 447. <https://doi.org/10.1515/hf.2010.056>

14. Vincent M., Tong Q.J., Terziev N. et al. // Wood Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 7. <https://doi.org/10.1007/s00226-013-0580-5>

15. Blanchet P., Kaboorani A.K., Bustos C. // Wood Fiber Sci. 2016. V. 48. № 2. P. 117.

16. *Jakes J.E., Stone D.S.* // Forests. 2021. V. 12. P. 1696.
<https://doi.org/10.3390/f12121696>
17. *Mania P., Nowicki M.* // Bull. Pol. Acad. Sci. Techn. Sci. 2020. V. 68. P. 1237.
<https://doi.org/10.24425/bpasts.2020.13464>
18. *Golovin Y.I., Gusev A.A., Golovin D.Yu.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1139.
<https://doi.org/10.3390/nano12071139>
19. *Wimmer R., Lucas B.N.* // IAWA J. 1997. V. 18. № 1. P. 77.
<https://doi.org/10.1163/22941932-90001463>
20. *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation. N.Y.: Springer, 2011. 282 p.
21. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. 312 с.
22. Nanoindentation in Materials Science / Ed. Nemecek J. London: InTech, 2012. 318 p.
23. Applied nanoindentation in advanced materials / Eds. Tiwari A., Natarajan S. N.Y.: John Wiley & Sons, 2017. 689 p.
24. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // MRS Bull. 2010. V. 35. P. 897.
<https://doi.org/10.1557/mrs2010.717>
25. Головин Ю.И. // ФТТ. 2021. Т. 63. Вып. 1. С. 3.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.01.50395.171>
26. *Barnoush A., Hosemann P., Molina-Aldareguia J. et al.* // Mater. Today. 2019. V. 14. № 6. P. 471.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2019.126>
27. *Prosek Z., Topic J., Tesarek P. et al.* // Appl. Mech. Mater. 2015. V. 732. P. 115.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.732.115>
28. *Golovin Yu.I., Samodurov A.A., Gusev A.A. et al.* // Nanobiotechnology Reports. 2023. V. 18. № 3. P. 429.
<https://doi.org/10.1134/S2635167623700301>
29. *Golovin Yu.I., Tyurin A.A., Gusev A.A. et al.* // Technical Physics. 2022. V. 92. № 4. P. 484.
<https://doi.org/10.21883/TP.2022.04.53605.297-21>
30. *Zhang T., Bai S.L., Yang Z.F. et al.* // Wood Sci. Technol. 2011. V. 46. P. 1003.
<https://doi.org/10.1007/s00226-011-0458-3>
31. *Loic B., Clément K., Iris B.* // J. Wood Sci. 2010. V. 56. № 5. P. 371.
<https://doi.org/10.1007/s10086-010-1111-8>
32. *Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhauser H., Sinning H.-R.* Internal Friction in Metallic Materials. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 539 p.
33. *Menard K.P.* Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction. Boca Raton: CRC Press, 1999. 205 p.
34. *Erazo O., Jakes J.E., Plaza N. et al.* // Preprint. 2023.
<https://doi.org/10.20944/preprints202304.0708.v1>
35. *Bashir M.A.* // Solids. 2021. V. 2. P. 108.
<https://doi.org/10.3390/solids2010006>
36. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
37. *Hay J., Agee P., Herbert E.* // Exp. Tech. 2010. № 5–6. P. 86.
<https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2010.00618.x>
38. *Herbert E.G., Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 074021.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/7/074021>
39. *Jia Y.-F., Cui Y.-Y., Xuan F.-Z. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 35655.
<https://doi.org/10.1039/c7ra06491h>
40. *Casdorff K., Keplinger T., Burgert I.* // Plant Methods. 2017. V. 13. P. 60.
<https://doi.org/10.1186/s13007-017-0211-5>
41. *Herbert E.G., Johannis K.E., Singleton R.S. et al.* // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 21. P. 3029.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.305>
42. *Voyiadjis G.Z., Yaghoobi M.* Size Effects in Plasticity: From Macro- to Nano-. New York: Academic Press, 2019. 408 p.
43. *Moon R.J., Jakes J.E., Beecher J.F. et al.* // Advanced Biomass Science and Technology for Bio-Based Products / Eds. Hse C.Y. et al. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2009. P. 145.
44. *Tze W.T.Y., Wang S., Rials T.G. et al.* // Compos. A. Appl. Sci. Manuf. 2007. V. 38. № 3. P. 945.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.018>
45. *Korenkov V.V., Gusev A.A., Vasyukova I.A. et al.* // Russian Physics Journal. 2023. V. 65. № 12. P. 2201.
<https://doi.org/10.1007/s11182-023-02890-8>
46. *Golovin Yu.I., Korenkov V.V., Razlivalov S.S.* // Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. 2018. V. 82. № 9. P. 1180.
<https://doi.org/10.3103/S1062873818090101>
47. Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 6. С. 1106.
<https://doi.org/10.21883/000000000000>
48. *Sudharshan Phani P., Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 2021. V. 36. P. 2137.
<https://doi.org/10.1557/s43578-021-00131-7>
49. *Jakes J.E., Frihart C.R., Beecher J.F. et al.* // J. Mater. Res. 2008. V. 23. P. 1113.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0131>
50. *Sudharshan Phani P., Oliver W.C., Pharr G.M.* // Mater. Des. 2020. V. 194. P. 108924.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108924>
51. *Merle B., Maier-Kiener V., Pharr G.M.* // Acta Mater. 2017. V. 134. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.036>
52. *Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V. et al.* // Usp. Fiz. Met. 2018. V. 19. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.15407/ufm.19.03.271>
53. *Milman Yu.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. 074013.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/7/074013>
54. *Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V.* // High Temp. Mater. Proc. 2006. V. 25. № 1–2. P. 39.
55. ГОСТ Р 8.748–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.
56. *Oyen M.L., Cook R.F.* // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2009. V. 2. P. 396.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2008.10.002>
57. *Hay J., Herbert E.* // Exp. Tech. 2011.
<https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2011.00732.x>

58. *Huang Y., Fei B., Yu Y. et al.* // *Bioresources*. 2012. V. 7. № 3. P. 3028.
59. *Wu Y., Wu X.Y., Yang F. et al.* // *Forests*. 2020. V. 11. № 12. P. 1247.
<https://doi.org/10.3390/f11121247>
60. *Mirski R., Dziurka D., Chuda-Kowalska M. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 18. P. 3957.
<https://doi.org/10.3390/ma13183957>
61. *Bukur V.* // *Acoustics of Wood*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 7.
62. *Pharr G.M., Strader J.H., Oliver W.C.* // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. № 3. P. 653.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0096>
63. *Siu K.W., Ngan A.H.W.* // *Philos. Mag.* 2011. V. 91. № 34. P. 4367.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2011.606237>
64. *Cordill M.J., Lund M.S., Parker J. et al.* // *Int. J. Plast.* 2009. V. 25. P. 2045.
<https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.12.015>
65. *Siu K.W., Ngan A.H.W.* // *Philos. Mag.* 2013. V. 93. № 5. P. 449.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2012.722234>
66. *Golovin Y.I., Tyurin A.I., Golovin D.Yu. et al.* // *Materials (Basel)*. 2022. V. 15. P. 632.
<https://doi.org/10.3390/ma15020632>
67. *Saba N., Jawaid M., Alothman O.Y. et al.* // *Constr. Build. Mater.* 2016. V. 106. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>
68. *Алифанов А.В., Андреев В.А., Антонович А.А. и др.* *Актуальные проблемы прочности*. Витебск: Витебский ГТУ, 2018. 422 с.