

Локальные механические свойства и кольцевая структура древесины, исследованные методом сканирующего наноиндентирования

© Ю.И. Головин,^{1,2} А.И. Тюрин,¹ А.А. Гусев,^{1,3,4} С.М. Матвеев,^{1,3} Д.Ю. Головин,¹ А.А. Самодуров,¹ И.А. Васюкова,¹ М.А. Юнак,¹ Е.А. Колесников,⁴ О.В. Захарова^{1,4}

¹ Научно-исследовательский институт „Нанотехнологии и наноматериалы“, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, 392000 Тамбов, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³ Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 394036 Воронеж, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия
e-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 23 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 27 декабря 2021 г.

Принято к публикации 8 января 2022 г.

Описаны результаты сканирования механических свойств древесины хвойных и лиственных пород (сосна обыкновенная, дуб черешчатый, липа мелколистная), проведенного на поперечных срезах методом наноиндентирования. Выявлено многократное увеличение микротвердости H и модуля Юнга E по мере перехода из зоны ранней древесины в зону поздней в каждом годовом кольце роста. Установлены значительные различия в ходе внутрикольцевых радиальных зависимостей H и E для каждой из исследованных пород. Установлено отсутствие зависимости H и E в ранней древесине от ширины годового кольца w , и обнаружена слабая их зависимость от w в поздней древесине. Величина w , измеренная наноиндентированием, с точностью до 2–3% совпадает с измеренной традиционным оптическим методом. Разработанный метод и результаты могут быть полезны для углубления понимания природы и механизмов формирования макромеханических свойств древесины различных пород в зависимости от микроструктурных характеристик и условий роста, в задачах оптимизации технологий выращивания, упрочнения и условий последующего использования древесины, а также при разработке новых высокоинформативных методов дендрохронологии.

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

DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52245.297-21

Введение

С точки зрения физического материаловедения древесина — это природный, иерархически сложно структурированный композитный материал с ярко выраженной гетерогенностью, анизотропией всех свойств и способностью к регенерации (залечиванию дефектов). В структуре древесины можно выделить (весьма условно) несколько масштабно-иерархических уровней (рис. 1) — атомно-молекулярный, нано- (нанокристаллы, нанофибриллы), микро- (микроволокна, клеточные стенки), мезо- (клетки, крупные сосуды) и макро- (годовые кольца, макродефекты строения, трещины и т.п.). Каждый из них вносит свой вклад в формирование всего комплекса физико-химических свойств.

В последние полтора-два десятилетия к исследованиям микроструктуры и свойств древесины стали привлекать современные методы и средства, традиционные в физике твердого тела и физическом материаловедении [1]. Микроструктуру изучают с помощью электронной просвечивающей и сканирующей микроско-

пии, сканирующей зондовой (преимущественно атомно-силовой), конфокальной лазерной и оптической микроскопии в различных модах [2–4]. Характер и степень упорядоченности молекул целлюлозы в нановолокнах определяют методом рентгеновской дифрактометрии [5,6], синхротронного рентгеновского излучения [7] и малоуглового рентгеновского рассеяния. Элементный и молекулярный составы выявляют различными спектроскопическими методами. Используют инфракрасную (ИК) и ИК с Фурье преобразованием (FTIR) [8–10], рамановскую [10–12], бриллюэновскую [13] и ядерно-магнито-резонансную [14] спектроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ [15] и другие аналитические методы. Сравнительный анализ возможностей наиболее распространенных физических методов исследования молекулярной, субклеточной и клеточной структуры древесины можно найти в недавних обзорах [16,17].

Механические свойства древесины в нано- и микро-шкале исследуют, как и в других материалах, методами нано-/микро-механического тестинга [18–21], чаще

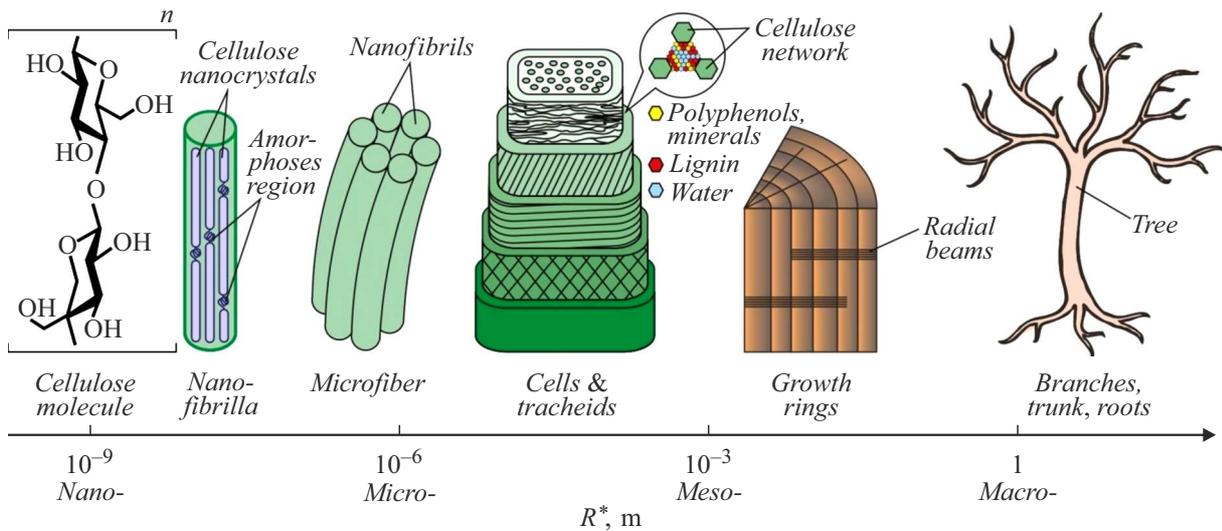


Рис. 1. Масштабно-иерархические уровни структуры древесины.

всего с помощью атомно-силовых микроскопов [22–25] и наноиндентометров [26–34]. Так, методами нано-/микромеханики изучали механические свойства отдельных нановолокон целлюлозы [2,35–37], клеточных стенок [16,38–41] древесины различных пород и получили много интересных данных, однако они относились к определенным локациям и элементам нано- и микроструктуры и не предполагали картирования механических свойств областей, охватывающих несколько годовых колец роста. Это не позволяет проследить связь свойств отдельных нано- и микроструктурных элементов древесины с ее макромеханическими свойствами, шириной годовых колец роста, долей поздней древесины в них и т.д.

В противоположность современным микроструктурным и физико-химическим исследованиям древесины, основным инструментом картирования мезоструктуры, изучения и анализа годовых колец являются простые оптические методы, в которых первичная информация основана на различии отражательных способностей ранней и поздней древесины. Их применяют как для выяснения природы и прогнозирования прочности и других служебных свойств, так и в интересах дендрохронологии и дендроклиматологии. Следует подчеркнуть, что с помощью этих методов извлекают чисто геометрические и морфологические характеристики объекта изучения, такие, как ширина годовых колец роста, доля ранней и поздней древесины в них, вариации этих параметров от кольца к кольцу и т.д. Предпринимались многочисленные попытки усовершенствования оптических методов дендрохронологии, главным образом, путем модификации методов пробоподготовки, использования не белого, а синего света, применения технологий технического зрения и математической обработки данных (см., например, [4,42–45]). Однако, несмотря на это, возможности подхода, в основе которого лежит фоторегистрация и

анализ изображения поперечного среза, остаются сильно ограниченными, поскольку отражательные оптические свойства древесины весьма изменчивы и неоднозначно или очень слабо связаны с другими ее физическими характеристиками, в частности, с механическими.

Известны попытки применения современных физических методов для пространственного картирования свойств дерева, в частности, методами рассеяния синхротронного излучения [7], 3D рентгеновской компьютерной [46–49] и магниторезонансной томографии [50]. Однако эти методы сложны в реализации, трудоемки и требуют дорогостоящего или уникального оборудования, поэтому они применяются редко. Более простым является метод рентгеновской денситометрии, но он требует двустороннего доступа к плоскому образцу, вырезанному строго перпендикулярно длинным осям клеток и сосудов [51].

В настоящей работе описан простой способ сканирования поперечного среза древесины с помощью современной наноиндентометрии (НИ), дающий возможность по заданной программе измерять в автоматическом режиме нано-/микротвердость H , модуль Юнга E и другие локальные механические характеристики [27–34] во многих сотнях заранее запрограммированных точек на поверхности образца, т.е. картировать механические свойства. Этот подход имеет несколько преимуществ перед традиционным, основанным на анализе изображения поперечного среза: он позволяет исключить человеческий фактор и регистрировать объективную информацию о локальных физико-механических свойствах с высоким пространственным разрешением (до единиц-десятков нанометров при необходимости), а затем использовать ее в различных целях. В частности, полученные данные могут быть полезны, во-первых, для углубления понимания природы и механизмов формирования макромеханических свойств древесины и волокнистых (в частности,

целлюлозо-содержащих) композитов в зависимости от микроструктурных характеристик, во-вторых, в задачах оптимизации технологий выращивания, упрочнения и условий последующего использования древесины и композитов, содержащих природные волокна, и, в третьих, при разработке новых, независимых количественных методов дендрохронологии и дендроклиматологии, дополняющих или заменяющих традиционные.

Конкретные цели настоящей работы состояли в выявлении распределения эффективных значений модуля Юнга E и твердости H внутри годовых колец и слоев ранней и поздней древесины, а также их границ и ширины методом НИ.

1. Материалы и методы

Материалы для исследований отбирали в июне–сентябре 2021 г. при проведении выборочных санитарных рубок в естественных древостоях лесов Центрально-черноземного региона РФ. Спилы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) 110–125 летнего возраста происходили из Вернадского лесничества Тамбовской области (Цнинский лесной массив), а спилы дуба черешчатого (*Quercus robur*) возрастом 90–110 лет и липы мелколистной (*Tilia cordata*) возрастом 70–90 лет — из Учебно-опытного лесхоза Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова (Правобережное участковое лесничество).

Образцы размерами $30 \times 30 \times 100$ мм для исследования выпиливали из поперечных срезов древесины и высушивали до уровня 10–12% влажности в сушильной камере по мягкому режиму сушки при температуре 75°C , что занимало от 24 до 72 ч. Подготовку поверхности проводили методами механической шлифовки и полировки при помощи шлифовально-полировального комплекса (Buhler, USA) абразивами с уменьшающимся после каждой стадии обработки зерном. Шероховатость R_a обработанной поверхности определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа di Innova SPM (Veeco-Digital Instruments, USA). Типичная величина R_a для образцов сосны и липы составляла 250–300 нм, а для дуба — 140–180 нм. Микроструктуру образцов контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели Tescan Vega 3. Поверхность для электронно-микроскопического исследования образывали путем удаления тонкого слоя древесины с поперечного среза отшлифованных образцов при помощи микротома. Типичные изображения годовых колец роста и клеточной структуры в исследуемых образцах представлены на рис. 2.

Картирование механических свойств отобранных образцов древесины осуществляли на наноиндентометре (НИ) Triboindenter TI-950 (Hysitron, USA). Фактически он является прецизионной нано-/микромеханической испытательной машиной, регистрировавшей диаграмму $P-h$ (нагрузка–деформация) с пас-

портным разрешением ~ 50 нН по силе P и ~ 0.5 нм по перемещению h при вдавливании в поверхность образца острого (радиус закругления в вершине 20–50 нм) треугольного алмазного индентора Берковича. Штатное программное обеспечение позволяет запрограммировать рабочий цикл нагружения–разгрузки (профиль силы во времени), а прецизионный компьютеризированный трехкоординатный столик — осуществить картирование механических свойств по многим точкам (до $\sim 10^3$) с заранее заданными координатам на поверхности образца без дальнейшего участия оператора. Измерения проводили в соответствии с ISO 14577 [52] и ГОСТ 8.748-2011 [53], разработанными для НИ. Для целей настоящего исследования максимальная нагрузка P_{\max} , приложенная к индентору, была выбрана равной 500 мН, что обеспечивало образование отпечатков глубиной на 1.5–2 порядка величины превышающей параметр шероховатости R_a . Эти первичные данные обрабатывали по методу Оливера–Фарра [54–56], включенному в международные и Российские стандарты [52,53], и извлекали из них величины H и E .

Важно отметить, что при выбранной нами максимальной нагрузке $P_{\max} = 500$ мН латеральный размер зоны деформации (80–130 μm) в 3–5 раз превышал поперечный размер клеток, что приводило к усреднению механических характеристик по 10–25 рядом расположенным клеткам с учетом и клеточных стенок, и капилляров. Измеренные таким образом значения E и H можно рассматривать как эффективные для данного слоя древесины. Каждая точка на графиках получена усреднением результатов от 5 до 10 индивидуальных измерений, сделанных на независимых отпечатках в одинаковых условиях и на одном и том же расстоянии от начала нового годового кольца.

Как известно, в структуре каждого годовичного кольца роста в древесине любой породы имеется „ранняя“ и „поздняя“ древесина (EW — Early Wood и LW — Late Wood 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 свойствами. Сознательно выбранная нами нагрузка на индентор 500 мН (и соответственно латеральные размеры области локальной деформации) позволяли снизить дисперсию значений H и E по сравнению с данными [57,58], полученными при гораздо меньшей нагрузке P_{\max} на индентор (2 мН), и вместе с тем уверенно строить распределения E и H внутри отдельных колец роста при не слишком большом числе требуемых отпечатков. Анализируя эти распределения, можно не только определять точное положение границ годовых колец и их ширину, но и дифференцировать внутрикольцевые слои древесины. Это дает возможность связать механические свойства в каждом из годовых колец с условиями роста не только по годам, но и внутри сезона роста, что недоступно традиционным

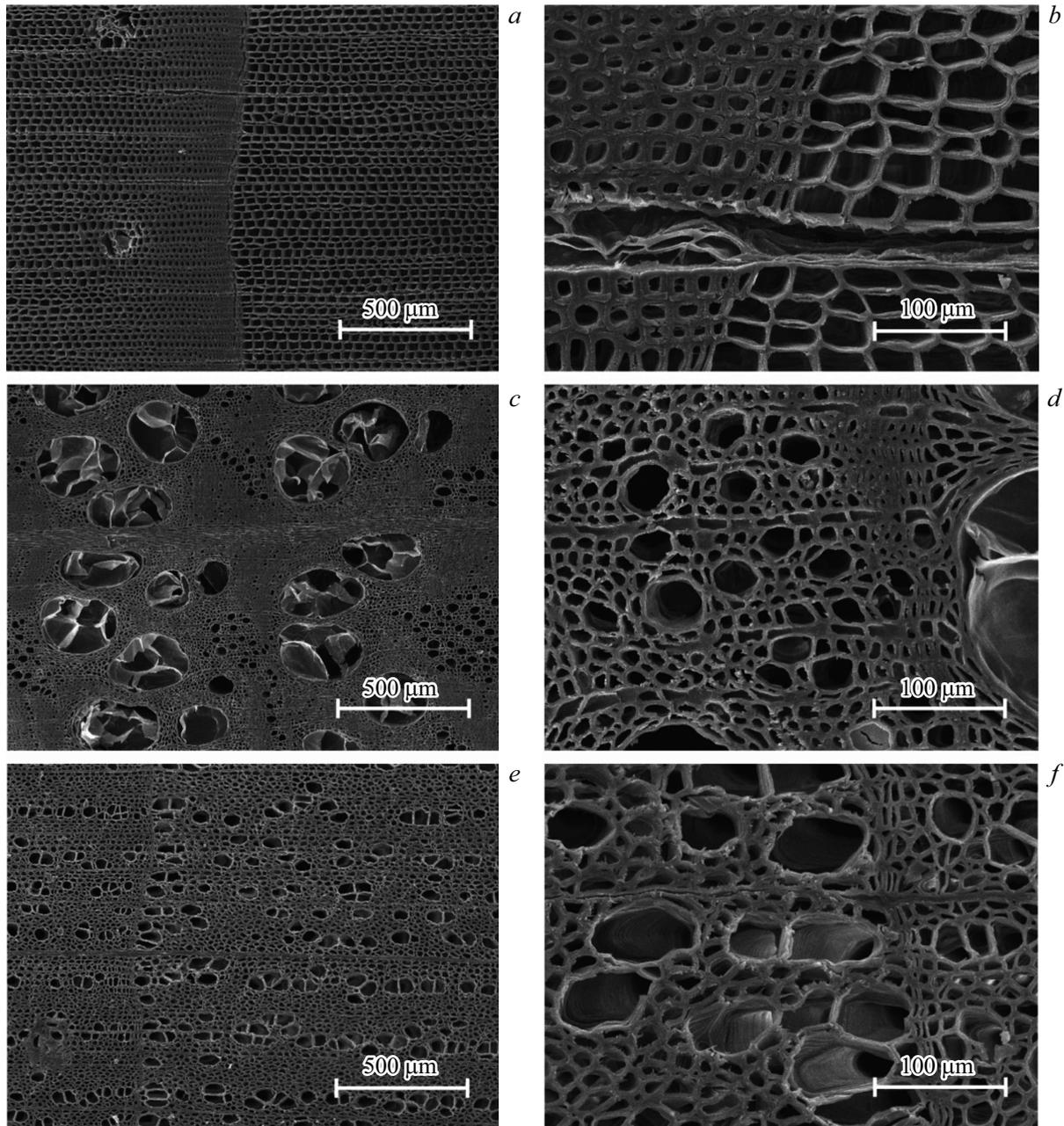


Рис. 2. СЭМ изображения поперечного среза образца сосны обыкновенной (*a, b*), дуба черешчатого (*c, d*) и липы мелколистной (*e, f*) при двух увеличениях. Границы между годовыми кольцами, характеризующиеся скачкообразным изменением морфологии и размеров клеток и трахеид, расположены вертикально.

методам исследования, основанным на анализе изображения. Данная методика может найти применение в дендрохронологии и дендроклиматологии, дополнив или заменив традиционные методы, основанные на вариациях оптических свойств, объективными количественными мерами, несущими, кроме информации о чисто геометрических характеристиках структуры древесины, еще и информацию о ее механических свойствах.

Макроскопические механические свойства определяли методом индентирования по Бринеллю вдавливанием керамического шарика диаметром 12.7 mm в торцевую

поверхность поперечного спила ствола древесины на глубину до 1 mm. Зона деформирования при этом включала несколько годовых колец. Это позволяло сравнить макроскопические и микроскопические значения твердости, полученные на одном образце, и сопоставить их с литературными данными.

2. Экспериментальные результаты

Типичные первичные данные в виде $P-h$ -диаграмм, полученных при индентировании трех видов исследо-

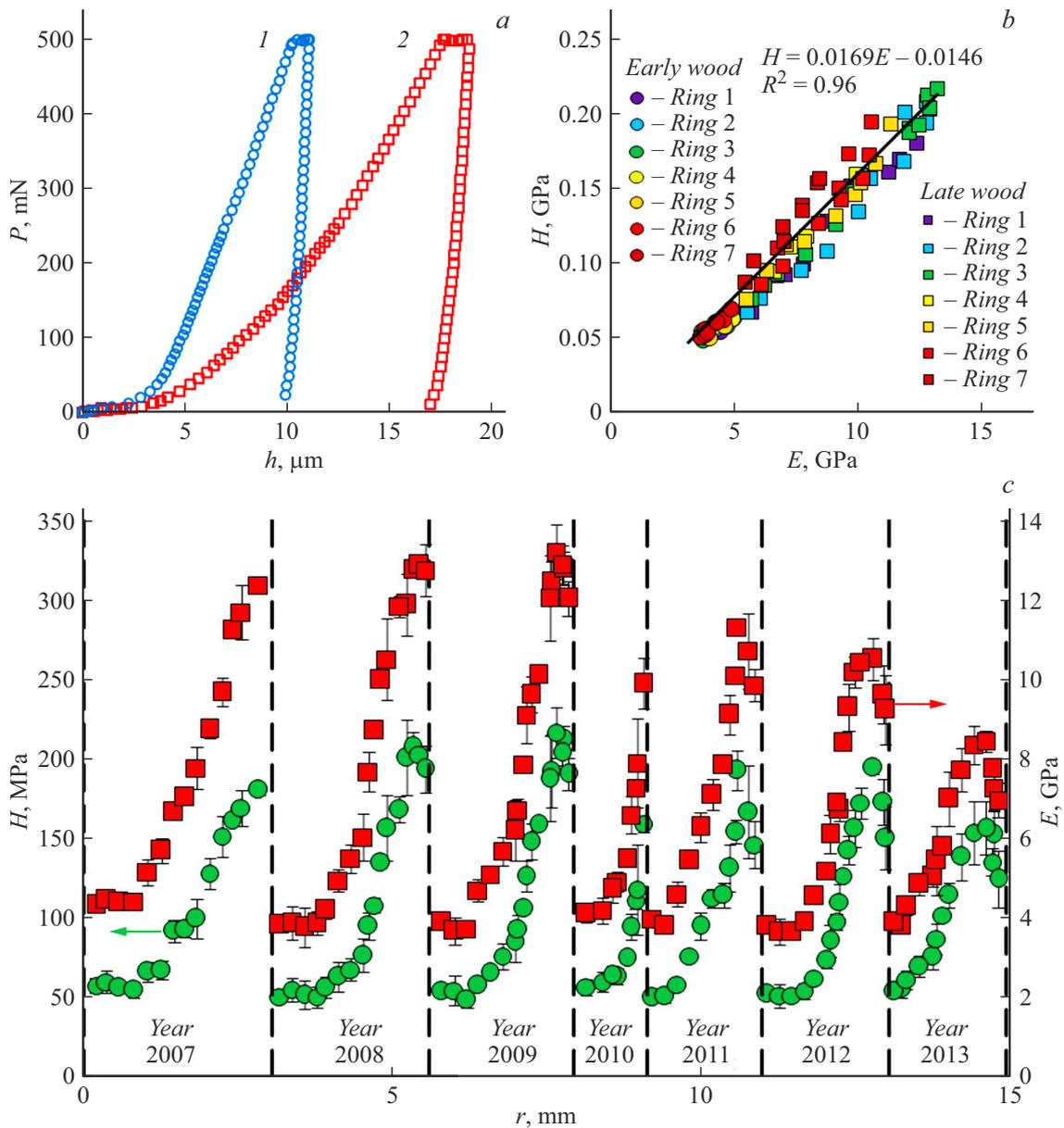


Рис. 3. Микромеханические свойства годовых колец древесины сосны обыкновенной, исследованные методом сканирующего наноиндентирования при максимальной нагрузке, приложенной к индентору Берковича, $P_{\text{max}} = 500 \text{ mN}$; *a* — характерные P – h -диаграммы для поздней (1) и ранней (2) древесины; *b* — зависимости твердости H от модуля Юнга E для семи последовательных годовых колец; *c* — зависимости H и E от расстояния поперек годовых колец r (для семи последовательных годовых колец). Границы годовых колец показаны штриховыми линиями.

ванной древесины, показаны на рис. 3, *a*, 4, *a*, 5, *a*. Эти диаграммы являются аналогом диаграмм σ – ϵ , широко используемых в исследованиях и описаниях макроскопических механических свойств материалов (здесь σ — напряжение, ϵ — относительная деформация), но регистрируемые с нанометровым разрешением. P – h -диаграммы содержат информацию об упругих, пластических и вязкоупругих свойствах исследуемого материала, модуле Юнга, твердости, скорости ползучести, коэффициентах деформационного упрочнения и других физико-механических характеристиках материала, кото-

рые могут быть извлечены с помощью различных методов, в частности, наиболее часто используемого метода Оливера–Фарра [54–56]. Нанометровое разрешение по h позволяет регистрировать и анализировать элементарные деформационные события в локализованной под индентором области, непрерывно увеличивающейся по мере погружения пирамидального индентора от единиц нм до сотен μm . Основные результаты по определению радиальной зависимости H и E на поперечных срезах древесины представлены на рис. 3, *b*, 4, *b*, 5, *b*. Из этих рисунков следует, что во всех трех видах

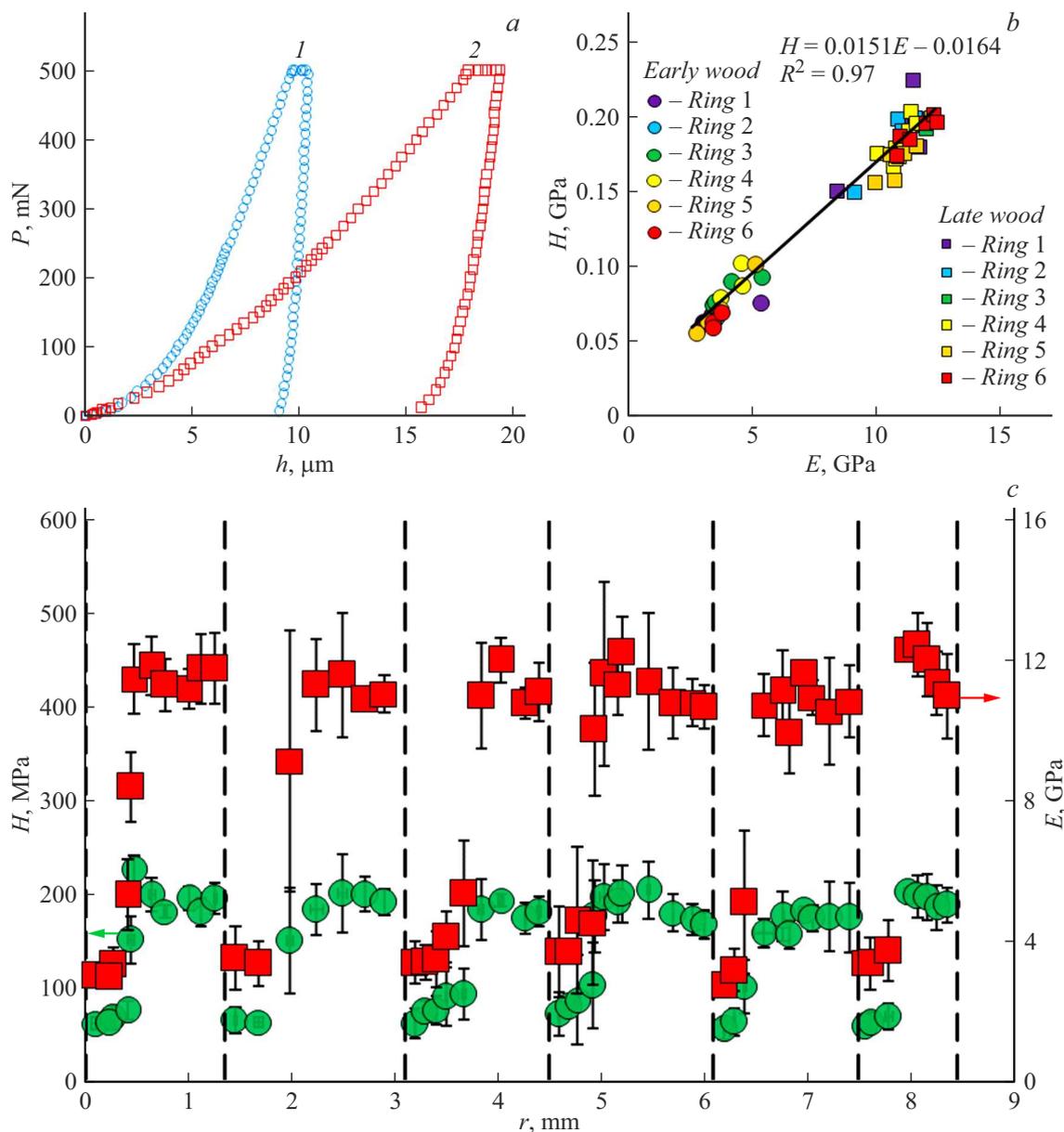


Рис. 4. Микромеханические свойства годовых колец древесины дуба черешчатого, исследованные методом сканирующего наноиндентирования при максимальной нагрузке, приложенной к индентору Берковича, $P_{\max} = 500$ мН; *a* — характерные P – h -диаграммы для поздней (1) и ранней (2) древесины; *b* — зависимости 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). Границы годовых колец показаны штриховыми линиями.

древесины наблюдается ярко выраженная периодичность локальных механических свойств. Скачкообразное изменение E и H согласуется с положением границ годовых колец, выявляемых оптически по изменению цвета древесины. Внутри годовых колец сосны и липы E и H меняются плавно при переходе от EW к LW, а в дубе — скачкообразно. Между H и E наблюдалась линейная связь с практически одинаковым коэффициентом наклона $m = 0.017 \pm 0.002$ (рис. 3, *c*, 4, *c*, 5, *c*). Другими словами, индекс вязкости (The Ductility Ratio) $DR = E/H$ составлял во всех трех видах древесины

около 60, что типично для многих пород (например, в эвкалипте DR лежит в интервале от 54 до 68 [59] и в среднем составляет 61, а в буке $DR \approx 55$ [60]).

Значения H и E внутри каждого слоя EW варьируются в разных годовых кольцах и внутри этих колец не очень сильно (~ 10%), несмотря на то, что погодные условия роста в разные годы были существенно различными. Так, например, 2010 год был очень засушливым, что отразилось на ширине годового кольца w (в частности, в сосне величина w уменьшилась более чем вдвое по сравнению с предыдущими годами), но это практически

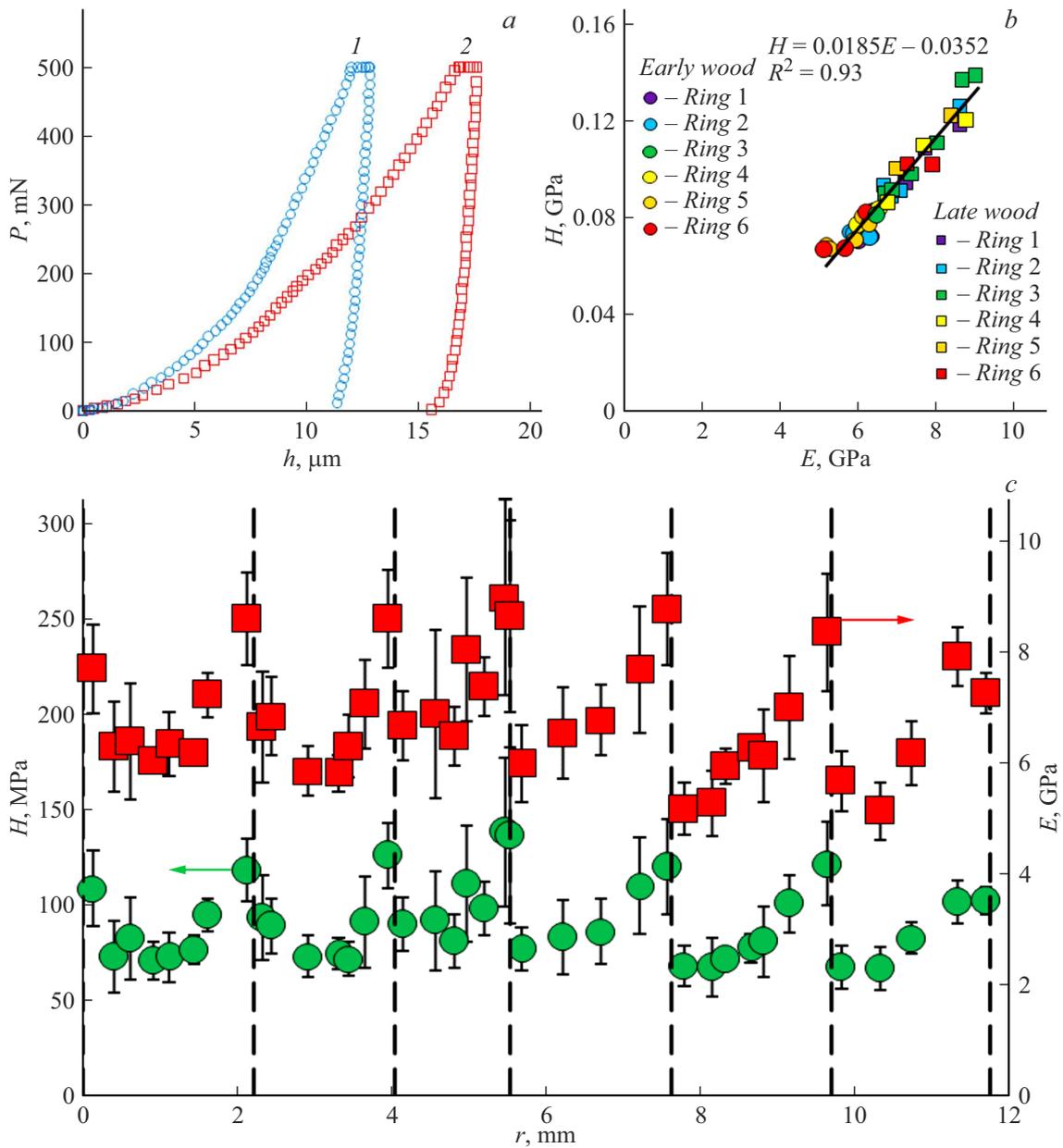


Рис. 5. Микромеханические свойства годовых колец древесины липы мелколистной, исследованные методом сканирующего наноиндентирования при максимальной нагрузке, приложенной к индентору Берковича, $P_{\text{max}} = 500$ мН; *a* — характерные P – h -диаграммы для поздней (1) и ранней (2) древесины; *b* — 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). Границы годовых колец показаны штриховыми линиями.

не повлияло на величину H и E (рис. 3, *b*) в EW. Поперечный размер клеток в разных годовых кольцах также не отличался в EW радикально, но заметно отличался толщиной клеточных стенок (рис. 2). Таким образом, вариации ширины годовых колец происходят, главным образом, за счет разного количества клеток в слое, мало отличающихся по размерам и механическим свойствам.

Различия механических свойств в EW и LW в нескольких типичных кольцах роста показаны в обобщающей

таблице. Из нее видно, что усредненная величина E в LW у сосны больше, чем в EW, в 3.1 раза, у дуба — в 3.5 раза, а у липы — в 1.3 раза. Различия в твердости LW и EW того же порядка величины — в сосне в 3.7 раза, дубе — в 3.0 раза, а в липе — в 1.6 раза. Эти соотношения в среднем характерны и для соседних колец роста, однако в отдельные годы они могут существенно отличаться от средних. Например, в 5-м и 6-м кольце в дубе твердость EW примерно в 3 раза выше, чем в предыдущих кольцах при примерно

Механические характеристики элементов структуры древесины сосны, дуба и липы на разных масштабных уровнях

Номер исследуемого годового кольца	Микромеханические свойства (результаты, полученные методом наноиндентирования)					Макромеханические свойства				
	Доля поздней древесины m , %	Ранняя древесина		Поздняя древесина		Измеренные в работе	Табличные			
		E_e , GPa	H_e , MPa	E_l , GPa	H_l , MPa		Среднее, без разделения на раннюю и позднюю древесину	Ранняя древесина	Поздняя древесина	
						H_B , MPa	E_t , GPa	H_t , MPa	H_{et} , MPa	H_{lt} , MPa
Сосна обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i>)										
1	26.6	4.39±0.04	56.7±1.6	12.35±0.68	180.1±10.9	44.1±4.6	12.1 [66] 11.3 [68]	27–31 [67] 27 [69]	20.6 [68]	105.4 [68]
2	38.8	3.89±0.12	52.3±2.3	12.78±0.28	201.2±9.1					
3	34.8	3.75±0.25	51.9±5.7	12.78±0.69	212.2±4.3					
Дуб черешчатый (<i>Quercus robur</i>)										
1	65.2	3.09±0.16	63.7±2.6	11.07±0.77	189.3±16.2	66.6±3.6	14.3 [66]	25–42 [67]	52.4 [68]	92.7 [68]
2	63.2	3.42±0.07	63.9±1.3	11.14±0.27	196.6±3.9					
5	65.5	2.93±0.22	58.8±3.9	10.81±0.39	172.8±5.5					
Липа мелколистная (<i>Tilia cordata</i>)										
1	34.9	6.68±0.14	75.4±3.5	8.59±0.84	118.4±16.4	46.5±2.5	–	19 [69]	–	–
2	32.9	5.99±0.21	73.5±0.9	8.59±0.88	126.3±16.9					
3	48.6	6.68±0.14	87.9±4.3	8.81±0.17	137.6±0.9					

одинаковой твердости LW. Очевидно, такое различие обусловлено особенностями климатических условий в эти аномальные периоды, что заметно и по меньшей ширине колец в эти годы. Однако разница в твердости в разные годы намного больше, чем в ширине колец, по которым обычно судят об изменении климатических условий в ретроспективе. Это означает, что измерение твердости с высоким пространственным разрешением может быть гораздо более чувствительным и точным методом дендроклиматологии, чем по измерению вариаций в ширине колец роста.

Механические свойства LW в сосне проявляют слабую чувствительность к условиям роста и ширине годовых колец (рис. 6), в то время как в дубе (рис. 7) и липе она практически отсутствовала, как и в EW во всех исследованных годовых кольцах.

Обсудим другую важную механическую характеристику древесины — нанотвердость клеточных стенок H_c . В разных слоях и годовых кольцах и даже в различных породах дерева она отличается не сильно. Приведем несколько результатов работ, в которых методом НИ определяли нанотвердость H_c клеточных стенок в продольном направлении. Так, в [40] в клеточных стенках сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) H_c в молодой древесине (7-е годовое кольцо) составляла в EW 439 МПа, а в LW — 466 МПа; в зрелой древесине

(74-е годовое кольцо) в EW — 469 МПа, а в LW — 489 МПа. В [61] в сосне (*Pinus massoniana* Lamb.) твердость клеточной стенки варьировалась в интервале 0.35–0.42 GPa независимо от того, была ли ее внутренняя полость заполнена пластиком при ламинировании или нет. Авторами [62] найдено, что твердость клеточной стенки в древесине сосны Masson pine составляла 0.41–0.53 GPa и в пределах рассеяния результатов не отличалась для EW и LW, а авторами [63] в сосне ладанной (*Pinus taeda*) $H_c = 0.34–0.54$ GPa (без дифференцирования на раннюю и позднюю древесину).

Приведенные данные о величине H_c свидетельствуют о близости структуры клеточных стенок различных слоев и пород древесины. Относительные различия между ними имеют значительно меньшую величину, чем у измеренных нами эффективных микроскопических характеристик E и H , макротвердости по Бринеллю H_B и табличных макроскопических свойств. Однако по абсолютной величине H_c всегда превышает микротвердость H , измеренную в настоящей работе, и, тем более, макротвердость и макропрочность. Формально это можно расценивать как проявление размерного эффекта (РЭ) в механических свойствах древесины. Однако вопрос, какую часть этого РЭ можно отнести на счет сплошного материала древесины, а какую на счет пор, требует отдельного исследования.

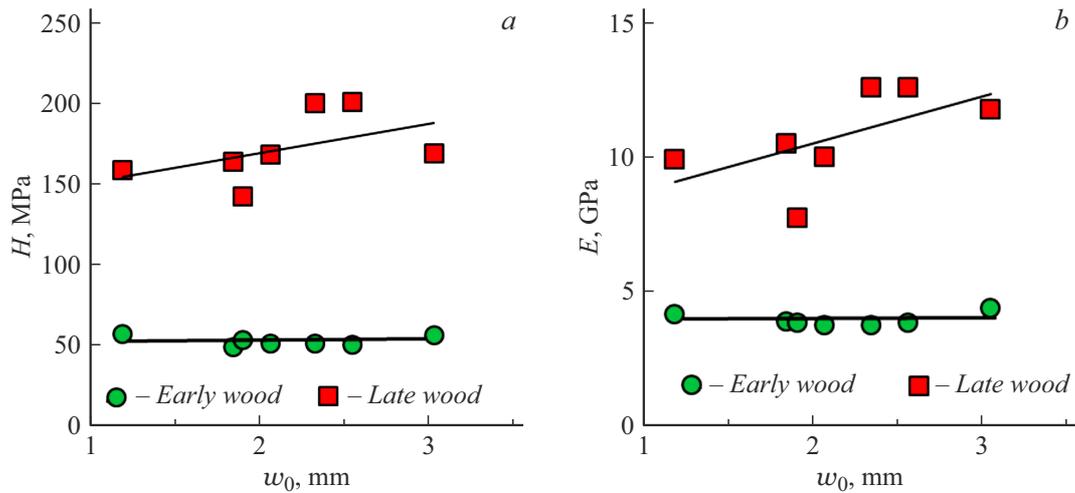


Рис. 6. Зависимость твердости H (a) и модуля Юнга E (b) для ранней и поздней древесины сосны обыкновенной от ширины w_0 годового кольца, измеренной оптическим методом.

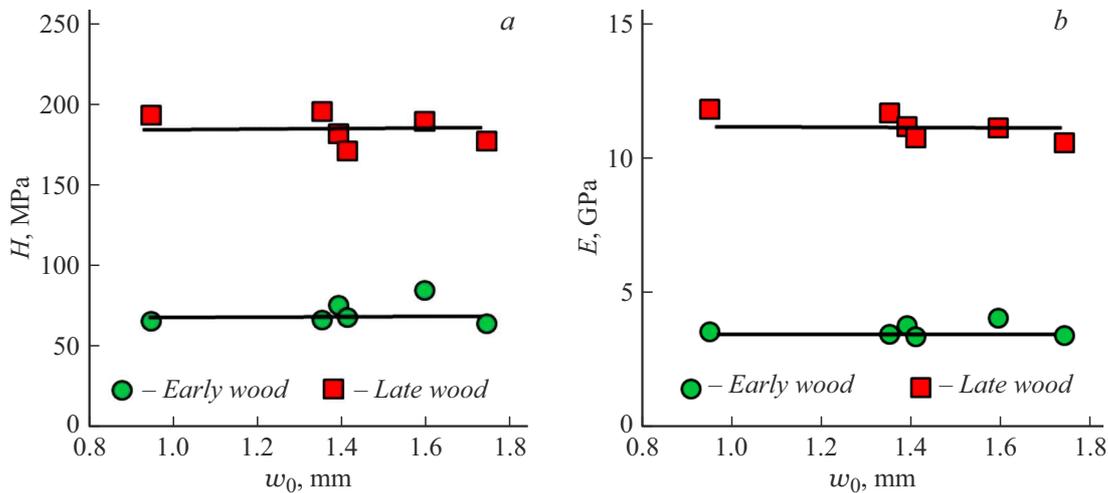


Рис. 7. Зависимость твердости H (a) и модуля Юнга E (b) для ранней и поздней древесины дуба черешчатого от ширины w_0 годового кольца, измеренной оптическим методом.

3. Обсуждение

В отношении природы физико-механических свойств и размерных эффектов в древесине на разных масштабно-иерархических уровнях имеется не так много связанной информации. Приведем наиболее интересные типичные данные. Расчетная прочность и элементарных целлюлозных нанокристаллов, и нановолокон диаметром 3–15 нм составляет 4.9–10 ГПа [1]. С этим согласуются также данные обработки рамановских спектров и испытаний на трехточечный изгиб с помощью атомно-силовых микроскопов [2]. Прочность микроволокон диаметром 8–12 мкм (0.8–1.57 ГПа) [36,37,64] примерно на порядок величины ниже. Нанотвердость клеточных стенок с типичной толщиной 2–5 мкм лежит в интервале 0.3–0.6 ГПа [38–41,59,65], т. е. в 3–5 раз меньше, чем прочность микроволокон целлюлозы. Как следует

из таблицы, локальные величины H , измеренные нами методом НИ, во всех трех породах древесины как в слоях EW, так и LW были в несколько раз ниже (от 2 до 4) нанотвердости клеточных стенок. Вместе с тем измеренная величина H была в несколько раз выше макротвердости H_B по Бринеллю, измеренной нами на тех же образцах, а также справочных данных по твердости и прочности на одноосное растяжение, полученных в макроиспытаниях [66–69]. Эти данные согласуются с результатами [70], где показано, что макротвердость сосны Банкса (*Pinus banksiana* Lamb.) по Бринеллю $H_B = 0.029 \pm 0.005$ ГПа на порядок величины меньше средней микротвердости клеточных стенок $H = 0.297 \pm 0.034$ ГПа. В [60] механические характеристики древесины бука также измеряли на двух масштабных уровнях — в клеточных стенках методом НИ и в годовых кольцах — по Бринеллю вдавливанием

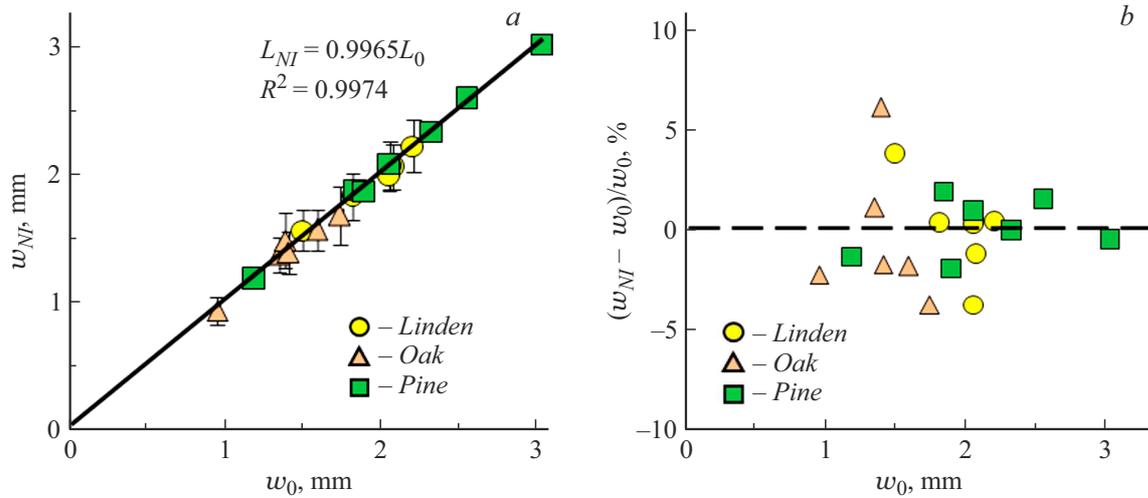


Рис. 8. Результаты измерений ширины годовых колец методом наноиндентирования w_{NI} и оптическим методом w_0 (a) и расхождения между этими методами (b).

шарика диаметром 2.5 mm силой $P_{max} = 100$ N. Установлено, что $H_c = 400–500$ МПа почти на порядок величины превышало $H_B = 65–70$ МПа. Очевидно, описанное выше падение механических характеристик с ростом характерных размеров R^* объекта испытания можно рассматривать как закономерное следствие проявления РЭ, зарегистрированных в различных видах древесины. Феноменологически они схожи с РЭ, наблюдаемыми в металлах и сплавах, керамиках, композитах и описываемых соотношением Холла–Петча: $\sigma_y = \sigma_0 + A(R^*)^{-0.5}$, где σ_y — предел текучести, σ_0 и A — константы материала. Аналогичные соотношения действуют и для твердости. Разумеется, причины падения прочности и твердости с ростом R^* в разных группах материалов могут быть различными, как и в нано-/микроцеллюлозе, клеточных стенках, слоях ранней и поздней древесины. Их механизмы нуждаются в специальном изучении. Вместе с тем у этих РЭ могут быть найдены и общие причины.

Так, например, ясно, что помимо внутренних механизмов, контролируемых молекулярной и надмолекулярной структурой наночастиц и микроволокон целлюлозы, на падение эффективного модуля Юнга и твердости на мезо- и макроуровнях большое влияние оказывает еще и нано-/микропористость древесины, обусловленная наличием пор, капилляров и более крупных трахеид с большим аспектным соотношением. Их присутствие приводит к нескольким существенным отличиям в механическом поведении древесины от сплошных макротел. Во-первых, практически никогда не выполняется правило Тейбора, согласно которому твердость мягких материалов должна превышать предел текучести или прочности примерно в 3 раза. Напротив, в большинстве пород древесины макротвердость, как правило, в несколько раз ниже пределов текучести и прочности на растяжение. По-видимому, во всех подобных яв-

лениях причиной является потеря устойчивости ячеистой структуры древесины при индентировании и одноосном сжатии, которая наступает гораздо раньше, чем неупругая деформация и разрушение при растяжении. Ввиду анизотропии механических свойств древесины эти явления сильно зависят от направления приложения нагрузки по отношению к длинной оси клеток и трахеид. Как бы то ни было, из таблицы и литературных данных следует, что в древесине наблюдаются яркие РЭ, вследствие чего прочность/твердость падает от ~ 10 GPa в нанокристаллической целлюлозе до ~ 0.1 GPa в макрообъемах древесины. Это означает, что любые целлюлозо-содержащие материалы имеют большой потенциал упрочнения, который можно реализовать с помощью оптимально организованной нано- и микроструктуры и соответствующих технологий.

4. Приложение в дендрохронологии

Наличие резкого скачка твердости на границах годовых колец позволило определить их ширину w_{NI} по данным сканирующего НИ. Затем их сравнивали с величиной w_0 , которую определяли оптическим методом (по контрасту фотоизображения), аналогичным используемому в широко распространенной линейке оборудования торговой марки LINTAB. Данные сравнения двух этих способов определения ширины годовых колец приведены на рис. 8, из которого следует, что расхождения между ними не превышают в сосне 2–3%, а в дубе и липе — 4–5%. Среднее отклонение по 6–7 кольцам было около двух раз меньше. Фактически это означает, что метод сканирующего индентирования может использоваться альтернативно по отношению к оптическому или дополняться его сведениями о локальных механических свойствах.

Заключение

Сканирующее индентирование с разной максимальной нагрузкой позволяет получать мультимасштабные данные о механических свойствах древесины на различных структурных уровнях — от нано- до макро-. Сопоставление детальной информации о распределении механических характеристик внутри годового кольца, а затем в соседних кольцах роста с макрохарактеристиками позволяет лучше понять природу и механизмы формирования последних. В свою очередь, это может дать новые подходы к оптимизации условий выращивания древесины с заранее заданными механическими свойствами, например, с высокой прочностью и упругостью, необходимыми акустическими характеристиками или низкой скоростью ползучести, а также к физически обоснованным методам упрочнения древесины.

Важно отметить, что предложенная методика сканирования без предварительного отбора точек индентирования и прицеливания в клеточные стенки, выбранная величина $P_{\max} = 500 \text{ mN}$ и упрощенная процедура подготовки поверхности образца к измерениям, оставляющая часть сошлифованных микроволокон в капиллярах, не только не мешает определению эффективных значений E и H , но и имеет ряд преимуществ перед описанными ранее методами измерения E и H в отдельных клеточных стенках при гораздо меньших P_{\max} . Во-первых, методика позволяет высокопроизводительно инспектировать большие площади ($\sim 10^4 \text{ mm}^2$ и более) вместо единиц mm^2 при подготовке их с помощью микротомы, во-вторых, 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. Сказанное выше означает, что измерение эффективных значений H и E может быть гораздо более чувствительным методом дендрохронологии и дендроклиматологии, чем использование локальных значений E и H в клеточных стенках и измерение вариаций ширины колец роста.

Метод 1D-сканирующего НИ вдоль радиального направления или 2D-картирования поперечного среза ствола может быть альтернативным или дополнительным (по отношению к традиционному оптическому) высокоинформативным средством дендрохронологии и дендроклиматологии. В отличие от традиционного он, помимо чисто геометрических характеристик кольцевой структуры роста (ширины годовых колец и слоев ранней и поздней древесины), позволяет проводить с высоким разрешением и внутрикольцевую характеризацию древесины по нескольким параметрам — нано- и микротвердости, модулю Юнга, контактной жесткости и другим механическим характеристикам. Это дает возможность оценивать не только среднегодовые изменения климата, но и внутрисезонные, что представляет интерес для дендрохронологии и дендроклиматологии. Поскольку

средний размер клеток в поперечном срезе древесины составляет 30–50 μm , а средняя ширина годового кольца — 1–3 mm, в нем укладывается 50–100 клеток. В принципе наноиндентирование позволяет измерять механические характеристики каждой клетки. Следовательно, предел временного разрешения дендрохронологического применения метода НИ может составлять около 1 недели.

Финансирование работы

Работа выполнена в Центре коллективного пользования ТГУ им. Г.Р. Державина и поддержана Российским научным фондом, грант 21-14-00233 (исследование распределения локальных механических свойств) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037 (подготовка образцов, исследование методом СЭМ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, eds. H. Kargarzadeh, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017)
- [2] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood. *Chem. Soc. Rev.*, **40** (7), 3941 (2011). DOI: 10.1039/C0CS00108B
- [3] M. Reza, E. Kontturi, A.-S. Jääskeläinen, T. Vuorinen. *Bioresources*, **10** (3), 6230 (2015). DOI: 10.15376/biores.10.3
- [4] A. Balzano, K. Novak, M. Humar, K. Čufar. *Les/Wood*, **68** (2), 5 (2019). DOI: 10.26614/les-wood.2019.v68n02a01
- [5] J. Thomas, D.A. Collings. In book: *Wood is Good. Current Trends and Future Prospects in Wood Utilization*, eds. K.K. Pandey, V. Ramakantha, S.S. Chauhan, A.N.A. Kumar (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2017), p. 29. DOI: 10.1007/978-981-10-3115-1_3
- [6] M. Broda, C.-M. Popescu. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **209**, 280 (2019). DOI: 10.1016/j.saa.2018.10.057
- [7] E.E.N. Alves, D.R.O. Rodriguez, P.A. Rocha, L. Vergütz, L.S. Junior, D. Hesterberg, L.C.R. Pessenda, M. Tomazello-Filho, L.M. Costa. *Results in Chem.*, **3**, 100121 (2021). DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100121
- [8] J. Tintner, B. Spangl, F. Reiter, E. Smidt, M. Grabner. *Wood Sci. Technol.*, **54**, 313 (2020). DOI: 10.1007/s00226-020-01160-x
- [9] C.M. Popescu, D. Jones, D. Krzysnik, M. Humar. *J. Molecular Structure*, **1200**, 127133 (2020). DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127133
- [10] N. Gierlinger. *Appl. Spectr. Rev.*, **53** (7), 517 (2018). DOI: 10.1080/05704928.2017.1363052

- [11] T. Kanbayashi, Y. Kataoka, A. Ishikawa, M. Matsunaga, M. Kobayashi, M. Kiguchi. *J. Photochem. Photobiol., B: Biology*, **187**, 136 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2018.08.016
- [12] A. Saletnik, B. Saletnik, C. Puchalski. *Molecules*, **26**, 1537 (2021). DOI: 10.3390/molecules26061537
- [13] K. Elsayad, G. Urstoger, C. Czibula, C. Teichert, J. Gumulec, J. Balvan, M. Pohlt, U. Hirn. *Cellulose*, **27**, 4209 (2020). DOI: 10.1007/s10570-020-03075-z
- [14] X. Kang, A. Kirui, M.C.D. Widanage, F. Mentink-Vigier, D.J. Cosgrove, T. Wang. *Nature Commun.*, **10**, 347 (2019). DOI: 10.1038/s41467-018-08252-0
- [15] T. Scharnweber, A. Hevia, A. Buras, E. van der Maaten, M. Wilmking. *Sci. Total. Environ.*, **566–567**, 1245 (2016). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.182
- [16] E. Toumpanaki, D.U. Shah, S.J. Eichhorn. *Adv. Mater.*, **33**(28), 2001613 (2021). DOI: 10.1002/adma.202001613
- [17] L.A. Donaldson. *IAWA J.*, **40**(4), 645 (2019). DOI: 10.1163/22941932-40190258
- [18] *Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction*, ed. B. Bhushan. 2nd ed. (Springer, Berlin–Heidelberg–NY., 2008)
- [19] *Nanomechanical Analysis of High Performance Materials*, ed. A. Tiwari. (Springer Science + Business Media, Dordrech–Heidelberg–NY.–London, 2014), 348 p.
- [20] *Materials Characterization: Modern Methods and Applications*, ed. N.M. Ranganathan (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2015)
- [21] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **63**(1), 3 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50395.171
- [22] R. Garcia. *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 5850 (2020). DOI: 10.1039/d0cs00318b
- [23] B.R. Neugirg, S.R. Koebley, H.C. Schniepp, A. Fery. *Nanoscale*, **8**, 8414 (2016). DOI: 10.1039/c6nr00863a
- [24] M. Cascione, V. De Matteis, R. Rinaldi, S. Leporatti. *Microsc. Res. Technol.*, **80**, 109 (2017). DOI: 10.1002/jemt.22696
- [25] A. Melelli, O. Arnould, J. Beaugrand, A. Bourmaud. *Molecules*, **25**, 632 (2020). DOI: 10.3390/molecules25030632
- [26] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Н.В. Коренкова, Р.И. Рябко. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **3**(2), 122 (2001).
- [27] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **50**(12), 2113 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408120019
- [28] Ю.И. Головин. *Зав. лаборатория*, **75**(1), 45 (2009).
- [29] Ю.И. Головин. *Наноиндентирование и его возможности* (Машиностроение, М., 2009)
- [30] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation* (Springer, NY., 2011)
- [31] *Handbook of Nanoindentation with Biological Applications*, ed. M.L. Oyen (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2011)
- [32] *Nanoindentation in Materials Science*, ed. J. Nemecek (InTech, London, 2012)
- [33] *Nanomechanical Analysis of High Performance Materials*, ed. A. Tiwari (Springer Science + Business Media, Dordrech–Heidelberg–NY.–London, 2014)
- [34] *Applied Nanoindentation in Advanced Materials*, eds. A. Tiwari, S. Natarajan (John Wiley & Sons, NY., 2017)
- [35] L.J. Gibson. *J. Royal Soc., Interface*, **9**, 2749 (2012). DOI: 10.1098/rsif.2012.0341
- [36] M. Ioelovich. In book: *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, eds. H. Kargazadeh, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, 2017). p. 51. DOI: 10.1002/9783527689972.ch2
- [37] N. Mittal, F. Ansari, K. Gowda, C. Brouzet, P. Chen, P.T. Larsson, S.V. Roth, F. Lundell, L. Wagberg, N.A. Kotov, L.D. Soderberg. *ACS Nano*. **12**(7), 6378 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b01084
- [38] S. Rongpipi, D. Ye, E.D. Gomez, E.W. Gomez. *Frontieres in Plant Sci.*, **9**, 1894 (2019). DOI: 10.3389/fpls.2018.01894
- [39] N.V. Perepelkin, F.M. Borodich, A.E. Kovalev, S.N. Gorb. *Nanomaterials*, **10**, 15 (2020). DOI: 10.3390/nano10010015
- [40] P. Mania, M. Nowicki. *Bull. Polish Academy Sci. Tech. Sci.*, **68**(5), 1237 (2020). DOI: 10.24425/bpasts.2020.134645
- [41] A.C. Normand, A.M. Charrier, O. Arnould, A.L. Lereu. *Scientific Reports*, **11**, 5739 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-84994-0
- [42] D.M. Meko, J.M. Friedman, R. Touchan, J.R. Edmondson, E.R. Griffin, J.A. Scott. *Holocene*, **25**, 1093 (2015). DOI: 10.1177/0959683615580181
- [43] H. Gärtner, P. Cherubini, P. Fonti, G. von Arx, L. Schneider, D. Nievergelt, A. Verstege, A. Bast, F.H. Schweingruber, U. Büntgen. *J. Visualized Experiments*, **97**, e52337 (2015). DOI: 10.3791/52337
- [44] X. Zhang, J. Li, X. Liu, Z. Chen. *J. For. Res.*, **31**(2), 1002 (2019). DOI: 10.1007/s11676-019-01002-y
- [45] R.J. Kaczka, R. Wilson. *Dendrochronologia*, **68**, 125859 (2021). DOI: 10.1016/j.dendro.2021.125859
- [46] A. Vannoppen, S. Maes, V. Kint, T. De Mil, Q. Ponette, J. Van Acker, J.V. den Bulcke, K. Verheyen, B. Muys. *Dendrochronologia*, **44**, 66 (2017). DOI: 10.1016/j.dendro.2017.03.003
- [47] J.V. den Bulcke, M.A. Boone, J. Dhaene, D. Van Loo, L. Van Hoorebeke, M.N. Boone, F. Wyffels, H. Beeckman, J. Van Acker, T. De Mil. *Annals of Botany*, **124**, 837 (2019). DOI: 10.1093/aob/mcz126
- [48] M. Domínguez-Delmás. *Dendrochronologia*, **62**, 125731 (2020). DOI: 10.1016/j.dendro.2020.125731
- [49] J. Martinez-Garcia, I. Stelzner, J. Stelzner, D. Gwerder, P. Schuetz. *Dendrochronologia*, **69**, 125877 (2021). DOI: 10.1016/j.dendro.2021.125877
- [50] M. Moria, S. Kuhara, K. Kobayashia, S. Suzuki, M. Yamada, A. Senoo. *Dendrochronologia*, **57**, 125630 (2019). DOI: 10.1016/j.dendro.2019.125630
- [51] K. Mayer, M. Grabner, S. Rosner, M. Felhofer, N. Gierlinger. *Dendrochronologia*, **64**, 125781 (2020). DOI: 10.1016/j.dendro.2020.125781
- [52] ISO group TC 164/SC 3/WG1 and ASTM E28.06.11. ISO/DIS 14577-1, 2, 3.
- [53] 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.
- [54] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **7**(6), 1564 (1992). DOI: 10.1557/JMR.1992.1564
- [55] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **19**(1), 3 (2004). DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3
- [56] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *MRS Bull.*, **35**(11), 897 (2010). DOI: 10.1557/mrs2010.717

- [57] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, Д.Ю. Головин, А.А. Самодуров, И.А. Васюкова. Изв. вузов. Физика, **63** (11), 187 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/11/187
- [58] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, А.А. Гусев, С.М. Матвеев, Д.Ю. Головин. Письма в ЖТФ, **48** (4), 36 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52083.19040
- [59] I. Carrillo-Varela, P. Valenzuela, W. Gasitua, R.T. Mendoca. BioResources, **14** (3), 6433 (2019). DOI: 10.15376/biores.14.3.6433-6446
- [60] S. Stanzl-Tschegg, W. Beikircher, D. Loidl. Holzforschung, **63**, 443 (2009). DOI: 10.1515/HF2009.085
- [61] Y. Wu, X. Wu, F. Yang, H. Zhang, X. Feng, J. Zhang. Forests, **11**, 1247 (2020). DOI: 10.3390/f11121247
- [62] Y.H. Huang, B.H. Fei, Y. Yu, S. Q. Wang, Z.Q. Shi, R.J. Zhao. Bioresources, **7** (3), 3028 (2012). DOI: 10.15376/biores.7.3.3028-3037
- [63] W.T.Y. Tze, S. Wang, T.G. Rials, G.M. Pharr, S.S. Kelley. Composites: Part A, **38**, 945 (2007). DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2006.06.018
- [64] J. Wang, L. Wang, D.J. Gardner, S.M. Shaler, Z. Cai. Cellulose, **28**, 4511 (2021). DOI: 10.1007/s10570-021-03771-4
- [65] X. Wang, Y. Li, Y. Deng, W. Yu, X. Xie, S. Wang. BioResources, **11** (3), 6026 (2016). DOI: 10.15376/biores.11.3.6026-6039
- [66] Электронный ресурс. Режим доступа: lesoteka.com
- [67] Электронный ресурс. Режим доступа: extxe.com
- [68] А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев. *Справочник по древесине: Справочник*, под ред. Б.Н. Уголева (Лесная промышленность, М., 1989)
- [69] Электронный ресурс. Режим доступа: les.novosibdom.ru
- [70] M. Vincent, Q. Tong, N. Terziev, G. Daniel, C. Bustos, W.G. Escobar, I. Duchesne. Wood Sci. Technol., **48** (1), 7 (2013). DOI: 10.1007/s00226-013-0580-5