

APPROCCIO INNOVATIVO ALLA CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI ROCCE CRISTALLINE: DALLA MACRO ALLA NANOSCALA

Annalisa Bandini, Paolo Berry

Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali – Università di Bologna

annalisa.bandini4@unibo.it, paolo.berry@unibo.it

Sommario

La nota discute i risultati di prove di indentazione, condotte con l'obiettivo di fare luce sui meccanismi di rottura di rocce cristalline. Le indagini sono state sviluppate su un marmo che presenta una marcata variabilità della tessitura (granoblastica, xenoblastica) anche alla scala dei centimetri e una composizione mineralogica pressoché costante, monominerale. Gli effetti dell'interazione tra indentazioni e microdiscontinuità della roccia sono stati analizzati con tecniche di indentazione statiche non strumentate Vickers e Knoop e strumentate Berkovich in modalità *Continuous Stiffness Measurement* (CSM), del tutto innovative nel settore della meccanica delle rocce. Tali tecniche hanno permesso, tra l'altro, di determinare indici riconducibili alle proprietà meccaniche dei grani di calcite delle due tessiture.

Lo studio ha reso del tutto evidente l'influenza delle microfessure sulle caratteristiche micromeccaniche della roccia e ha fornito elementi di conoscenza sui meccanismi che determinano la rottura di rocce cristalline.

Introduzione

Le tipiche indagini di laboratorio generalmente considerano il materiale roccioso come un mezzo continuo e, in prima approssimazione, omogeneo ed isotropo, a meno che non sia del tutto evidente la disposizione orientata dei costituenti mineralogici, come nel caso di alcune rocce metamorfiche. Anche i modelli che descrivono il comportamento delle rocce sottoposte a carichi puntuali si limitano a mettere in evidenza la fragilità di materiali omogenei e non considerano la presenza di disomogeneità, intra, inter e transgranulari (Hughes 1986; Lindqvist & Lai 1983).

L'innesco e la propagazione instabile di fenomeni di frattura è invece una combinazione complessa di effetti intrinseci correlati al materiale (tenacità a frattura dei costituenti di base, che si manifesta in meccanismi di cedimento su scala nanometrica) e di effetti estrinseci correlati ai difetti di bordo grano ed intragranulari, che in genere si manifestano a scale più ampie.

I meccanismi di deformazione e rottura delle rocce, impongono, quindi, un approccio multiscala delle ricerche sperimentali e, in particolare, indagini a livello di micro e nanoscala lì dove il processo di rottura si innesca.

Quale applicazione di questo approccio sono state studiate le caratteristiche micro-meccaniche di un marmo con nanoindentazioni Berkovich in modalità *Continuous Stiffness Measurement* (CSM), largamente utilizzate nella scienza dei materiali, ma innovative nella meccanica delle rocce. Le rare applicazioni delle tecniche di indentazione strumentata a minerali e rocce (Broz *et al.* 2006; Whitney *et al.* 2007; Zhu *et al.* 2007) non hanno mai considerato la modalità CSM.

Tale tecnica permette di studiare il comportamento meccanico ed i meccanismi di cedimento

dei materiali nel corso di una prova di indentazione, con una risoluzione spaziale dell'ordine di pochi nanometri, ed è quindi particolarmente adatta allo studio multiscala dei meccanismi di cedimento dei materiali a comportamento fragile.

La sperimentazione, i cui risultati sono descritti in questa nota, è stata sviluppata su un marmo toscano, in cui coesistono la tessitura granoblastica (con contorno dei grani regolare e presenza di punti tripli) e quella xenoblastica (con grani di forma irregolare e contorno dentellato). Tali tessiture mostrano una diversa risposta meccanica alle sollecitazioni (Tabella 1), alla scala del provino di laboratorio, nonostante la composizione mineralogica sia pressoché monominerale e la dimensione dei grani, compresa tra 0.1 e 0.3 mm, non vari sostanzialmente al variare della tessitura. In generale, il marmo xenoblastico in esame è caratterizzato da valori di resistenza maggiori del marmo granoblastico.

Tabella 1. Principali proprietà meccaniche di provini xenoblastici e granoblastici: σ_C : UCS; σ_i : resistenza Brasiliana; $V_{P,sec}$ e $V_{P,sat}$: velocità onde P in condizioni secche e sature; v : coefficiente di variazione, %

	Marmo xenoblastico		Marmo granoblastico	
	media	v (%)	media	v (%)
σ_C [MPa]	94.3	6.9	66.9	6.3
σ_i [MPa]	8.1	7.5	5.8	5.2
$V_{P,sec}$ [m/s]	5446	1.9	2538	8.3
$V_{P,sat}$ [m/s]	6136	0.4	5679	0.4

Per valutare i meccanismi di deformazione e rottura alla nanoscala sono state eseguite nanoindentazioni Berkovich strumentate, a controllo di spostamento e in CSM.

In generale, una prova di indentazione strumentata consiste nel fare penetrare una punta di diamante (in questo caso, a forma di piramide a base triangolare) sulla superficie del campione di roccia, incrementando progressivamente il carico/affondamento fino ad un valore massimo prefissato che viene mantenuto costante prima di iniziare la fase di scarico, condotta con la stessa velocità adottata in fase di carico. La curva del carico P in funzione dell'affondamento h permette di risalire alle proprietà micromeccaniche della roccia.

Per determinare la durezza ed il modulo elastico dei grani di calcite delle due tessiture si è adottato il metodo di Oliver & Pharr (1992; 2004), basato su modelli sviluppati per mezzi omogenei, non essendo disponibili modelli interpretativi specifici per materiali disomogenei, anisotropi e a comportamento fragile, sottoposti a carichi puntuali.

Con l'approccio CSM si è potuta analizzare la rete di fratture indotte dalla penetrazione dell'indentatore e, più specificatamente, dal cambiamento delle condizioni strutturali nell'intorno della punta (i.e. orientazione dei piani di sfaldatura).

Gli effetti delle discontinuità intracristalline, al variare della tessitura della roccia, sono stati esaminati anche con tecniche di indentazione Vickers e Knoop non strumentate per avere un quadro più completo della fratturazione indotta nella roccia al variare della geometria di carico ed ottenere dei dati comparativi con le tecniche maggiormente utilizzate nello studio delle rocce.

Analisi dei risultati

I risultati della sperimentazione confermano quanto postulato dai modelli teorici che associano l'innesco della rottura alle microdiscontinuità presenti nella roccia.

In generale, le indentazioni provocano il cedimento fragile dei grani di calcite e la fratturazione indotta è governata dai piani di sfaldatura, indipendentemente dalla geometria

dell'indentatore (Vickers, Knoop, Berkovich, Figure 1 e 2). I cedimenti intragranulari si possono riconoscere nelle curve carico – affondamento e nelle micrografie SEM delle impronte (Figura 1). In particolare, la presenza di disomogeneità nella roccia, anche alla scala di centinaia di nm, è resa evidente nella fase di carico delle curve $P-h$. Anche applicando carichi massimi di poche decine di mN, il tratto non è mai regolare e presenta spesso dei *pop-in*, ovvero incrementi discreti di affondamento a carico costante (Figura 1 a), imputabili alla formazione di fratture attorno all'impronta (Figura 1 b) e osservati anche in altri materiali fragili (Jian 2007; Saber-Samandari & Gross 2009).

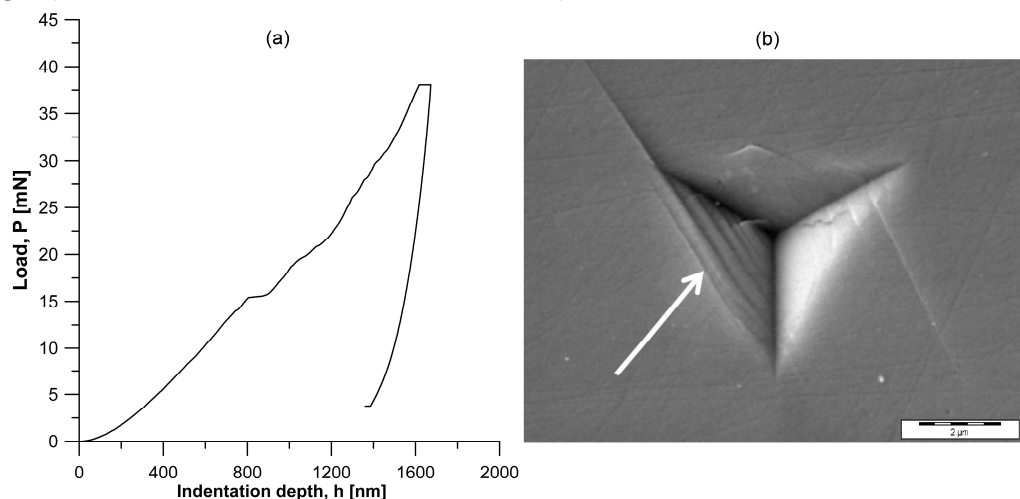


Figura 1. Indentazione Berkovich in modalità CSM: curva carico P vs affondamento h (a) e micrografia SEM dell'impronta prodotta dall'indentazione (b, 10000x SE), dove i cedimenti sono indicati con una freccia

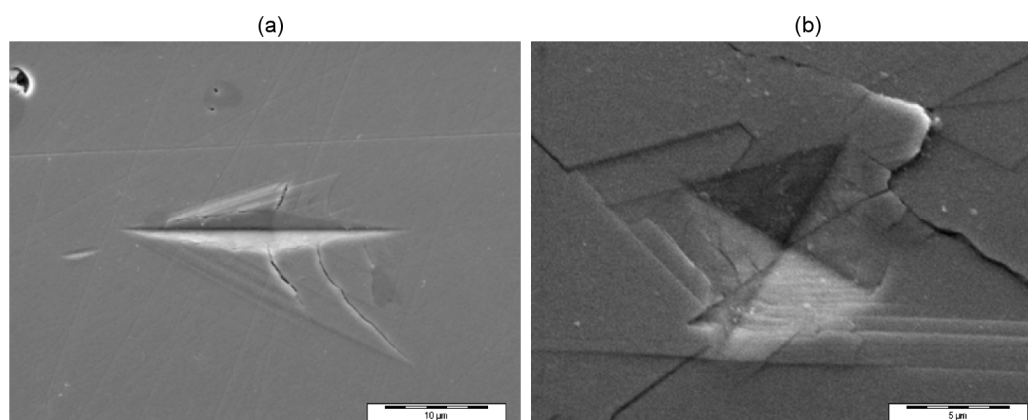


Figura 2. Micrografie SEM di una tipica impronta Knoop (a, $P = 100$ mN) e Vickers (b, $P = 100$ mN)

Gli effetti dell'indentazione si riscontrano anche a distanza dall'impronta. Le cricche non sono radiali, come assumono i modelli teorici, ma allineate lungo la direzione dei piani di sfaldatura e lungo le geminazioni, come osservato da Wong & Bradt (1992) su cristalli di calcite, indipendentemente dall'orientazione della punta rispetto ai piani di sfaldatura del cristallo considerato (Carter *et al.* 1993).

Il confronto tra i risultati delle nanoindentazioni Berkovich su grani delle due tessiture mostra che le curve $P-h$ relative al marmo xenoblastico (Figura 3 a) non sono mai perfettamente sovrapponibili a parità di carico massimo applicato, mentre la dispersione è più contenuta nel marmo granoblastico (Figura 3 b), nonostante carichi massimi più elevati (da 100 a 150 mN). I cristalli di calcite xenoblastici sono più fragili e si notano cedimenti intragranulari già con carichi di 5 mN, valore del carico critico di inizio fratturazione analogo a quello ottenuto da

Skrzypczak *et al.* (2009) nel marmo di Carrara.

Nella roccia in esame, il carico critico può essere solo dedotto dalle curve carico – affondamento e non si può rilevare sperimentalmente la transizione da comportamento plastico a comportamento fragile, in quanto i valori dei carichi massimi applicati sono più elevati del carico critico della calcite.

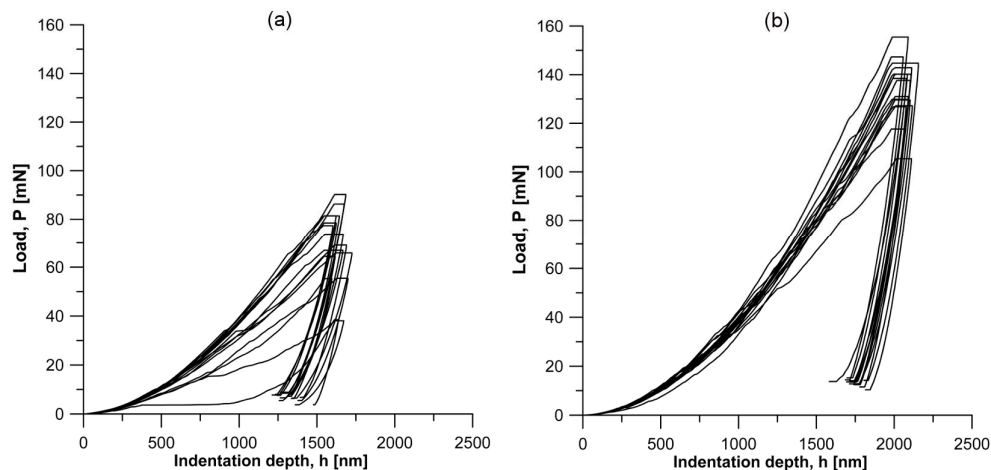


Figura 3. Curve P-h da nanoindentazioni Berkovich: marmo xenoblastico (a) e marmo granoblastico (b)

Le curve del modulo elastico e della durezza Berkovich ottenute con CSM (Figura 4) mostrano una progressiva diminuzione dei due parametri all'aumentare dell'affondamento. Ne consegue che E_{max} e H_{max} ottenuti alle massime profondità di indentazione (Tabella 2), corrispondenti ai valori che si otterrebbero con indentazioni strumentate convenzionali (non in modalità CSM), sono affetti da un significativo errore da imputare alla fratturazione indotta dalla penetrazione della punta. In realtà, è più corretto parlare di modulo elastico e di durezza apparenti perché tale effetto sembra dovuto non a variazioni effettive delle proprietà dei grani di calcite, ma ai cedimenti per scorrimento lungo i piani di sfaldatura.

Tabella 2. Nanoindentazioni su grani di calcite delle due tessiture: modulo elastico e durezza Berkovich ad affondamento nullo (E^* e H^*) e al massimo carico applicato (E_{max} e H_{max})

Tessitura	valori per $h = 0$				valori per $h = h_{max}$			
	$E^* [GPa]$		$H^* [GPa]$		$E_{max} [GPa]$		$H_{max} [GPa]$	
	$m [GPa]$	$\nu (\%)$	$m [GPa]$	$\nu (\%)$	$m [GPa]$	$\nu (\%)$	$m [GPa]$	$\nu (\%)$
xenoblastica	75.0	6.0	3.4	9.1	42.3	10.4	1.4	28.4
granoblastica	73.9	9.7	3.7	19.4	57.3	7.3	1.7	11.1

D'altra parte, la modalità CSM, fornisce la variazione del modulo elastico e della durezza in funzione della profondità di indentazione e, quindi, permette di stimare correttamente le proprietà intrinseche (E^* e H^*), ottenute come estrapolazione dei profili per affondamento nullo, ad esempio interpolandoli con una funzione polinomiale. Tali valori differiscono sensibilmente dalle proprietà meccaniche al massimo carico (Tabella 2).

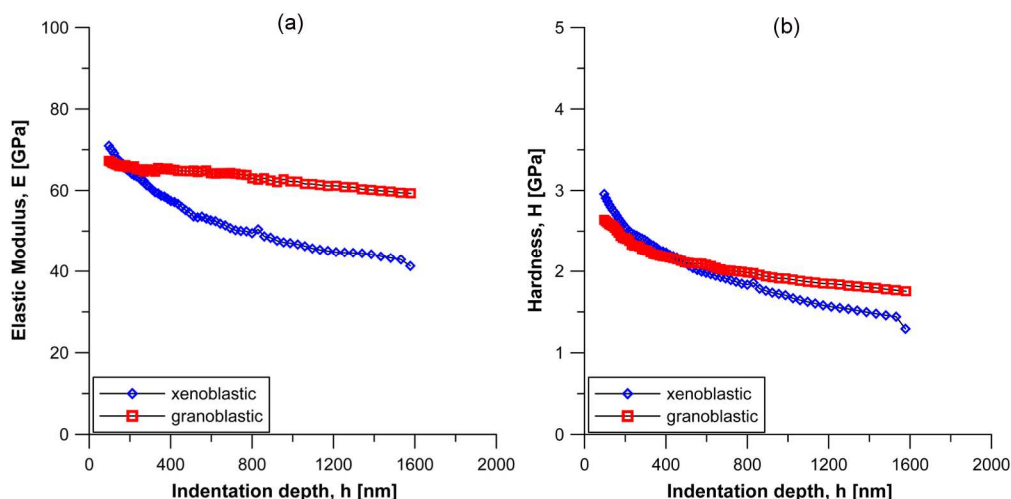


Figura 4. Confronto tra le curve tipo modulo elastico vs affondamento (a) e durezza Berkovich vs affondamento (b), in grani di calcite di marmo xenoblastico (rombi blu) e marmo granoblastico (quadrati rossi)

Tale osservazione è cruciale per valutare l'applicabilità del metodo di Oliver e Pharr alle rocce, materiali fragili ed eterogenei. Questo studio, infatti, chiaramente mostra che valori attendibili del modulo elastico e della durezza si possono ottenere solo dopo un'attenta analisi degli effetti dei cedimenti sulla curva carico-affondamento. Poiché non si è osservata fratturazione con carichi inferiori a 3 mN, valori corretti del modulo elastico e della durezza, per questi materiali, si possono ottenere per estrapolazione, ad affondamento nullo, del profilo di modulo elastico in funzione della profondità di indentazione ottenuto con il metodo CSM.

Il confronto tra le curve di modulo elastico versus profondità di indentazione non mette in vista una significativa variazione del modulo con la tessitura per profondità inferiori a 200 nm, ciò sta ad indicare che i grani di calcite delle due tessiture hanno le stesse proprietà intrinseche, i.e. un modulo elastico di circa 70 GPa, anche se la tendenza al cedimento per fratturazione appare diversa nei due marmi in esame. Il modulo di indentazione misurato è in accordo con i valori riportati in letteratura per i cristalli di calcite: 76.6 ± 1.9 GPa (Presser *et al.* 2010), 78.1 ± 5.2 GPa (Broz *et al.* 2006).

Al crescere della profondità di indentazione, la diminuzione del modulo elastico dei grani di calcite è molto più pronunciata nel marmo xenoblastico, per una maggiore tendenza al cedimento fragile per sfaldatura (Figura 4 a). Questo spiega perché si sono ottenuti valori più bassi del modulo elastico al massimo carico nel marmo xenoblastico (Tabella 2), che, come già detto, non vanno considerati in quanto condizionati dai cedimenti.

Analogamente, anche la durezza Berkovich diminuisce in maniera più significativa nei grani di calcite della tessitura xenoblastica rispetto a quella granoblastica (Figura 4 b) determinando una durezza apparente più bassa (Tabella 2), per la diversa tendenza al cedimento per sfaldatura.

Conclusioni

La sperimentazione ha confermato che il grano di calcite mostra un comportamento fragile, indipendentemente dalla sua forma (regolare per tessitura granoblastica ed irregolare per tessitura xenoblastica), qualunque sia la geometria dell'indentatore (Knoop, Vickers, Berkovich).

Si osservano sempre cedimenti in corrispondenza dei piani di sfaldatura, ben riconoscibili nel tratto in carico delle curve $P-h$, caratterizzato da *pop-in* per la formazione di fratture attorno all'impronta. La fratturazione indotta dipende sensibilmente dalle condizioni microstrutturali

all'intorno dell'impronta. A parità di orientazione dei piani di sfaldatura ed al variare del carico applicato, l'indentatore genera un'identica rete di fratture allineate lungo la direzione dei piani di sfaldatura.

Le nanoindentazioni mostrano che i grani di calcite costituenti il marmo xenoblastico, caratterizzato da valori più elevati di resistenza alla scala del provino di laboratorio, sono più fragili dei grani della tessitura granoblastica. Questo sembra suggerire che le forze coesive intergranulari condizionano marcatamente la resistenza di questa roccia alla macroscale. In ogni modo, tali aspetti meritano ulteriori approfondimenti.

In generale, il lavoro di ricerca ha permesso di valutare i limiti di applicabilità del metodo di Oliver e Pharr (1992; 2004) alle rocce. I risultati sperimentali mostrano che il metodo può essere applicato efficacemente ai materiali rocciosi solo dopo un'attenta analisi della tendenza al cedimento fragile (i.e. controllando i *pop-in* nelle curve di carico).

Usando la tecnica CSM che fornisce l'evoluzione continua del modulo e della durezza Berkovich in funzione della profondità di indentazione, le proprietà micromeccaniche corrette della roccia possono essere dedotte estrapolando i profili ad affondamento nullo.

Bibliografia

- Broz M.E., Cook R.F., Whitney D.L. (2006) Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. *American Mineralogist* 91: 135-142.
- Carter G.M., Henshall J.L., Wakeman R.J. (1993) Knoop hardness and fracture anisotropy of calcite. *Journal of materials science letters* 12: 407-410.
- Hughes H.M. (1986) The relative cuttability 318 of coal-measures stone. *Mining Science and Technology* 3: 95-109.
- Jian S.R. (2007) Mechanical Deformation Induced in Si and GaN Under Berkovich Nanoindentation. *Nanoscale Research Letters* 3: 6-13.
- Lindqvist P.A., Hai-Hui L. (1983) Behaviour of the crushed zone in rock indentation. *Rock Mechanics and Rock Engineering* 16: 199-207.
- Oliver W.C., Pharr G.M. (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7: 1564-1583.
- Oliver W.C., Pharr G.M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19: 3-20.
- Presser V., Gerlach K., Vohrer A., Nickel K., Dreher W. (2010) Determination of the elastic modulus of highly porous samples by nanoindentation: a case study on sea urchin spines. *Journal of Materials Science* 45: 2408-2418.
- Saber-Samandari S., Gross K.A. (2009) Micromechanical properties of single crystal hydroxyapatite by nanoindentation. *Acta Biomaterialia* 5: 2206-2212.
- Skrzypczak M., Guerret-Piecourt C., Bec S., Loubet J.L., Guerret O. (2009) Use of nanoindentation fatigue test to characterize the ductile-brittle transition. *Journal of the European Ceramic Society* 29: 1021-1028.
- Whitney D.L., Broz M., Cook R.F. (2007) Hardness, toughness, and modulus of some common metamorphic minerals. *American Mineralogist* 92: 281-288.
- Wong T.Y., Bradt R.C. (1992) Microhardness anisotropy of single crystals of calcite, dolomite and magnesite on their cleavage planes. *Materials Chemistry and Physics* 30: 261-266.
- Zhu W., Hughes J.J., Bicanic N., Pearce C.J. (2007) Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. *Materials Characterization* 58: 1189-1198.