

文章编号:1001-4888(2018)06-0957-12

基于纳米压痕的页岩微观力学性质分析^{*}

刘圣鑫^{1,2}, 王宗秀^{1,2}, 张林炎^{1,2}, 马立成^{1,2}

(1. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081; 2. 中国地质科学院页岩油气调查评价重点实验室, 北京 100081)

摘要: 通过引入纳米压痕技术研究了川南龙马溪组页岩的微观力学性质。量化研究了页岩脆性颗粒和有机粘土复合体以及不同纹层的弹性模量和硬度, 分析了影响其微观力学性质的主控因素。研究表明: 页岩中不同矿物、不同纹层之间的力学性质差异较大, 其微观力学性质的差异性来自于自身的成分、构造以及强烈的非均质性。其中脆性矿物颗粒的弹性模量和硬度最大, 有机质粘土复合体颗粒的最小; 纹层的力学性质介于两种颗粒之间, 富含碎屑颗粒的纹层要高于富含粘土颗粒的纹层; 页岩中矿物颗粒的弹性模量与硬度之间存在正相关性, 而纹层的弹性模量随硬度的增大呈非线性增大。影响页岩力学性质的因素可分为两类, 分别是软组份和硬组份两类, 弹性模量和硬度与软组份之间存在负相关性, 与硬组份呈正相关。

关键词: 纳米压痕; 页岩; 弹性模量; 硬度; 扫描电镜(SEM)

中图分类号: P551 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-17-072

0 引言

页岩是一种具有页理或纹层的细粒沉积岩, 矿物组份复杂^[1,2], 其力学性质在宏观上具有显著的各向异性, 在微观上表现出强烈的非均质性^[3-6]。页岩的宏观力学特征与其微观力学性质密切相关, 微观力学性质的量化表征可为分析微观-宏观力学性质之间的关系, 以及深入研究裂缝的扩展与演化、复杂裂缝网络的形成机制等提供帮助^[7-11,9]。纳米压痕技术可进行原位力学性质的量化测量, 在微米和纳米尺度上获得页岩的力学参数, 如弹性模量、硬度、划痕、蠕变等。且由于纳米压痕可在毫米级样品上进行, 样品更容易得到, 如可利用钻进碎屑、井壁碎屑等, 因此, 纳米压痕在页岩气开发中可能存在实际的应用价值^[10-12]。20 世纪 80 年代中期出现了纳米压痕技术, 使得对材料在纳米尺度的力学性能测试成为可能, 最初用于研究金属、薄膜、晶体等匀质材料^[13-16], 随着研究的深入, 作为一种尖端的现代测试技术, 纳米压痕技术在材料微观力学性质分析上表现出了独特的优势。1992 年由 Oliver 和 Pharr^[15] 提出连续接触刚度(Continuous Stiffness Measurement, CSM)测试法使纳米压痕方法有了重大改进, 该方法不再局限于传统的卸载点测试, 通过加载曲线任意点的接触刚度计算, 可在极小的深度下完成对纳米尺度材料的力学性能测试, 克服了测试力学性质随压入度的变化而变化的困难, 从而得到广泛应用。

近年来, 不少学者将纳米压痕技术应用到非均质材料, 如水泥和岩石等, 在国外页岩微观力学特征分析中的应用也取得了一些研究成果^[17-26], 但国内暂未见到的研究报道。Moshe 和 Kumar 等研究了矿物学和有机物质对页岩力学性质的影响, 建立了不同矿物组份与页岩微观力学性质之间的关

* 收稿日期: 2017-03-21; 修回日期: 2017-05-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“岩性因素对湖相页岩可压裂性的控制规律”(编号: 41572123); 国家地质大调查项目“南方地区构造演化控制页岩气形成与分布调查”(编号: 121201104000150006)

通讯作者: 王宗秀, 男, 博士, 研究员, 博士生导师。主要从事造山带、构造变形、区域地质、构造改造与油气保存研究工作。
Email: wangzongxiu@sohu.com

系^[17, 19]。Ulm 和 Abousleiman 认为页岩的力学特征受控于矿物颗粒接触关系和特征充填密度^[21]。Ortega 等人介绍了粘性摩擦多孔复合材料强度均匀化的理论微观力学方法,并对多尺度尺度下粘土相颗粒形状和颗粒尺度特性对页岩各向异性的影响进行了评估^[22]。Delafargue 和 Gathier 研究了多尺度下的页岩抗压强度,并导出宏观尺度的抗压强度^[23, 24]。Alstadt 等人分析了不同方向(平行和垂直于层理面)的油页岩的干酪根形态和纳米力学性质^[25]。纳米压痕能有效测试非均质材料的微观力学性质,页岩作为一种具有强烈非均质性的沉积岩,其微观力学性质极为复杂^[20]。然而,多数研究并没有对不同矿物颗粒、纹层的力学性质进行精细测试,影响其力学性质的微观机制并没得到深入探讨。

本文通过初步的纳米压痕实验,对川南龙马溪组黑色页岩的微观力学性质进行定量化表征,获得不同矿物组份、纹层的弹性模量和硬度。利用扫描电镜(SEM)、光学显微镜等观察和分析了页岩的微观变形特征;通过对页岩的 TOC、矿物含量、孔隙体积等分析,初步探讨了页岩微观力学性质的影响因素及其类型划分。本文研究可为页岩微观力学性质的研究提供一种思路和技术方法,对揭示页岩力学行为、页岩气的高效开发具有一定的意义。

1 实验方法

1.1 样品的选取和制备

试验样品取自我国川南龙马溪组黑色露头页岩,样品的成熟度高、富含有机质。样品的 TOC 含量在 0.96%~4.89%之间;脆性矿物主要包括石英、白云石以及方解石等,含量介于 40%~80%之间;粘土矿物含量介于 15%~43%之间(表 1)。用切割机将试样切割成小于 5mm,直径 25mm 的薄片。为了避免实验结果受到样品支座的影响,根据仪器化纳米压入试验方法通则(GB/T 2248—2008)^[33],样品的厚度大于压入深度的 10 倍或者压痕半径的 6 倍。测试对样品表面的平整度要求较高,要求试样测试面的粗糙度对压入深度的影响小于 5%,深度至少是粗糙度的 20 倍。需将试样切面在磨机上进行打磨抛光,得到平整、光滑的表面,保证测试面清洁无液体和灰尘颗粒等。切割、打磨过程中,保持切片两个面平行,测试面垂直于实验载荷的方向,测试面的倾斜度小于 1°;对于实验压入深度小的样品,经过机械抛光以后,还需要进行氩离子抛光以满足平整度的要求。

1.2 实验过程

实验在中国科学院力学所非线性力学国家重点实验室进行,利用 Agilent 公司生产的纳米压痕仪 G200,测量不同矿物颗粒和纹层的微观力学性质,包括弹性模量和硬度。实验中将矿物颗粒分为两类,一类是富含有机粘土复合体颗粒,一类是脆性矿物颗粒,主要包括石英、碳酸盐颗粒。纹层包括富含有机质、粘土矿物的纹层以及富含脆性矿物的纹层。实验通过测量压入过程中接触刚度来获得硬度和弹性模量,接触刚度的测量采用动态和准静态两种加载方式。动态加载方式可获得连续接触刚度(CSM),加载频率为 45Hz。本实验采用深度控制模式,加载速度为 10nm/s,其中动态加载的最大深度分别为 2 μ m、12 μ m;准静态加载的最大荷载为 10N。实验中所用的压头均为玻氏压头(Berkovich indenter),形状为三棱锥。三棱锥的中心线与三个面之间的夹角为 65.27° \pm 0.3°。实验根据尺度大小分为两大类,一种是压入深度 2 μ m 以内的实验,压头的面积函数做了标定;另一种是大载荷(10N,压入位移大约为 15 μ m)和大压深(12 μ m)实验,由于压深远大于 6 μ m,根据 ISO14577 的建议,采用了理想几何形状对应的面积函数^[34]。实验条件:测试温度 23°C \pm 5°C,漂移速率小于或等于 0.05nm/s。为了避免测试点之间的相互影响,测试点之间的距离在 300 μ m 以上。

纳米压痕实验后,利用纳米压痕仪自带的光学显微镜观察压头压入造成的微裂隙、表面形貌特征等;另外,对压痕面进行扫描电子显微镜观察,分析压痕的表面变形、微裂纹的发育特征等。通过氮气等温吸附法测试样品的孔隙体积,分析孔隙结构对其力学性质的影响。

1.3 纳米压痕实验方法与原理

纳米压痕是采用一个较小的尖端压头压入材料内部,通过连续测量压入过程中的载荷和深度,确定材料的弹性模量、硬度等力学参数^[33, 34]。压入过程可以通过载荷控制(dF/dt 为常数,即载荷或压力随时间的变化率为常数)或者深度控制(dh/dt 为常数,即压入深度随时间变化率为常数),同时记录载荷

及其对应的深度和时间,直接给出载荷随深度的变化曲线(图 1(b))。图 1(a)为纳米压痕示意图,其中 h_{max} 为最大压痕深度, h_r 为完全卸载后的残余压痕深度,而 h_c 为压痕接触深度;图 1(b)为典型的加载卸载曲线,给出了压裂随压入深度的变化趋势。

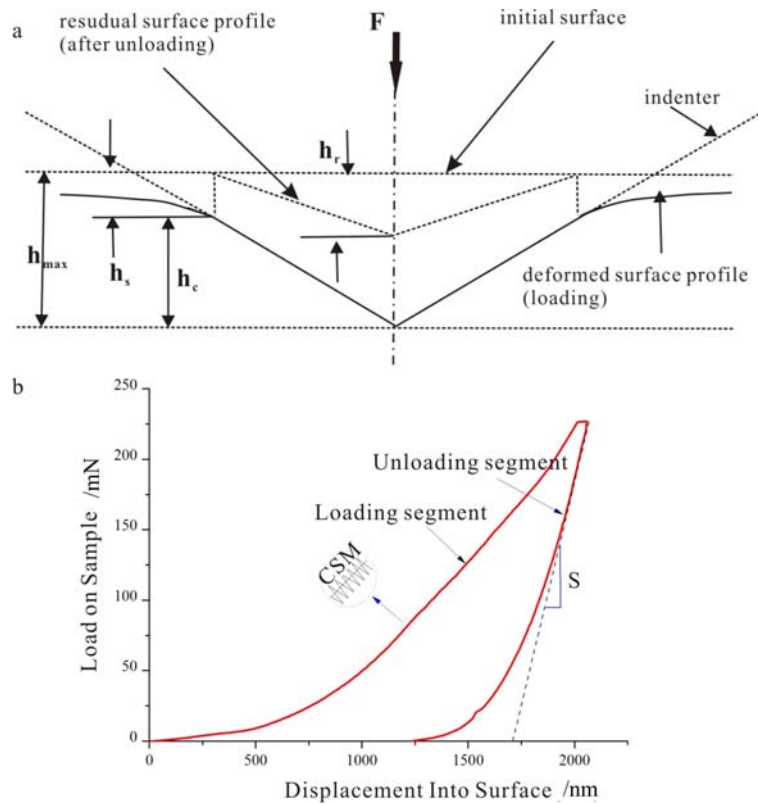


图 1 (a)典型的纳米压痕横截面示意图^[27](b)加载卸载曲线

Fig. 1 (a)Schematic diagram of a typical nanoindentation^[27](b) Load unloading curve

1. 3. 1 弹性模量

样品的弹性模量可通过公式(1)得到:

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i}{E_i}} \quad (1)$$

式中, E_{IT} 为压入模量; E_r 为压入折合模量,文中简称“弹性模量”; E_i 、 ν_i 是压头的弹性模量和泊松比; ν_s 为样品的泊松比。压入折合弹性模量 E_r 的引入是考虑到压入时(后简称弹性模量)压头和样品都会发生弹性形变,其表达式如下:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2)$$

式中, β 是与压头形状有关的常数,本实验采用的是玻氏压头 $\beta=1.034$,采用维氏压头时为 1.012。S 为接触刚度,接触刚度的测量有单一和连续两种方法,如采用准静态加载方式,只能利用卸载曲线计算单一接触刚度;采用动态加载方式能获得加载段的连续接触刚度。单一接触刚度的表达式如下:

$$S = \left[\frac{dF}{dh} \right]_{h_m} = \left[\frac{d(B(h - h_f)^m)}{dh} \right]_{h_m} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (3)$$

式中, F 为实验载荷; B 、 m 、 h_f 为拟合参数,拟合范围通常为初始卸载点至卸载曲线上部的 25% ~ 50%。动态加载方式是在准静态加载的基础上,叠加高频交变的加载信号,以获得同频交变的等幅位移信号,连续接触刚度的表达式为:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{P_0}{z_0} \cos \varphi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1} \quad (4)$$

式中, P_0 、 z_0 、 φ 分别为激励载荷幅值、位移幅值、位移滞后载荷的相位角, 均为待测参数; K_f 、 K_s 、 m 为仪器本身的参数; ω 为实验时的设置参数。

对于一个已知几何形状的压头来说, 接触面积 A_c 是接触深度 (h_c) 的函数, 当压入深度小于 $6\mu\text{m}$ 时, 压头可以作为理想压头, 计算公式如下:

$$A_c = 24.5h_c^2 \quad (5)$$

当压入深度大于 $6\mu\text{m}$ 时, 接触面积不能视为理论形状, 压头几何形状的校正或面积函数的校正是非常必要的。Oliver 和 Pharr^[15] 给出了接触面积和压入深度之间的关系, 其函数关系如下:

$$A_c = 24.5h_c^2 + \sum_{i=1}^8 C_i h_c^{(\frac{1}{2})^{i-1}} \quad (6)$$

式中, C_1 至 C_8 为常数。第一项代表理想的情况, 其他项则表示由于压头的钝化而造成的与理想压头的偏差。

1.3.2 硬度

硬度可以通过载荷—位移曲线的斜率得到, 在最大载荷 (F_{\max}) 处得到硬度:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (7)$$

2 实验结果与讨论

2.1 页岩微观力学性质的定量化分析

图 2 给出了不同的矿物颗粒(a)、不同载荷时(b)的压力—位移曲线。图 2(a) 给出了最大压入深度为 $2\mu\text{m}$ 时, 在富有机质粘土颗粒、脆性颗粒两种颗粒上的 4 条有代表性的压痕曲线。由图可以看出, 曲线明显分为两类, 一类是脆性矿物颗粒上的曲线, 一类是在有机粘土颗粒上的曲线。相对于有机粘土颗

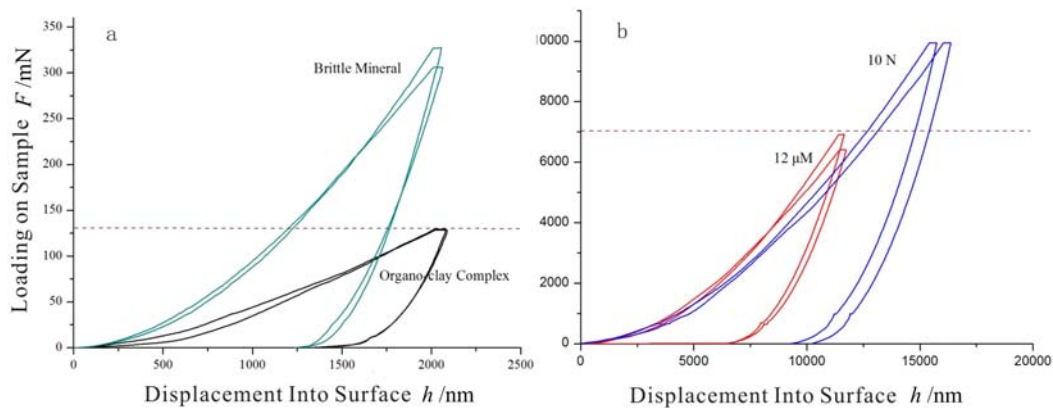


图 2 样品表面受到的压力随压头位移的变化曲线

(a) 脆性矿物与有机粘土复合体, (b) 最大加载压力 10N 和最大加载深度 $12\mu\text{m}$

Fig. 2 The variation of the pressure on the surface of the sample with the displacement of the indenter

(a) a brittle mineral and organo-clay complex, (b) a maximum loading pressure of 10N and a maximum loading depth of $12\mu\text{m}$

粒, 压头侵入脆性颗粒时需要的力更大, 压入更困难, 表明脆性矿物颗粒具有较高抗压强度和硬度。另外, 对于同一类颗粒, 压力大小也存在区别, 是由于矿物成分的复杂性、微观非均质性强, 或者由于颗粒的各向异性等因素造成的。图 2(b) 为大载荷时的压力—位移曲线, 曲线也明显分为两类, 一类是最大压入深度为 $12\mu\text{m}$, 一类是最大压力为 10N。压力越大, 压入的深度越深, 或者说压入的越深需要的压力越大; 压入的越深压痕的面积就越大, 就会有更多的颗粒和原始微裂纹影响力学性质。

页岩微观力学性质的量化分析结果表明, 不同矿物的弹性模量和硬度存在明显的差异, 且弹性模量随着硬度的增大而增大。有机质粘土复合体颗粒的弹性模量在 $40.853 \sim 23.7\text{GPa}$ 之间, 平均值为 $32.87 \pm 6.7\text{GPa}$; 硬度在 $2.64 \sim 0.698\text{GPa}$ 之间, 平均值为 $1.25 \pm 0.61\text{GPa}$ (图 3)。脆性颗粒的弹性模量和硬度范围分别为 $71.1 \sim 127.7\text{GPa}$, $6.43 \sim 14.8\text{GPa}$ (图 3), 平均值分别为 $104.29 \pm 15.3\text{GPa}$,

9.46+3.0GPa。从实验数据上看,与前人的研究结果基本一致,如 Moshe^[17] 等人的研究表明页岩中硬矿物的弹性模量大于 90GPa,颗粒间的软矿物的平均值为 29±1GPa。页岩的脆性颗粒弹性模量和硬度分别是有机质粘土颗粒的 3 倍、7 倍多,两种颗粒的力学性质差异明显。少数有机质粘土的测试值偏高,可能是由于页岩强烈的非均质性,在压头压入过程中,接触到脆性颗粒或受到其他较硬矿物的影响,使得测试值偏大^[12]。同一种矿物在不同的测试中得到的力学参数可能不同,因为精确测量非常困难,某种程度上还受到其他因素的影响,如晶格结构、缺陷、杂质等^[30]。另外,从拍摄的光学显微镜图像(图 3)可以看出,两种颗粒的变形特征明显不同,脆性矿物以脆性破裂为主,而有机粘土复合体以塑性变形为主(图 3)。

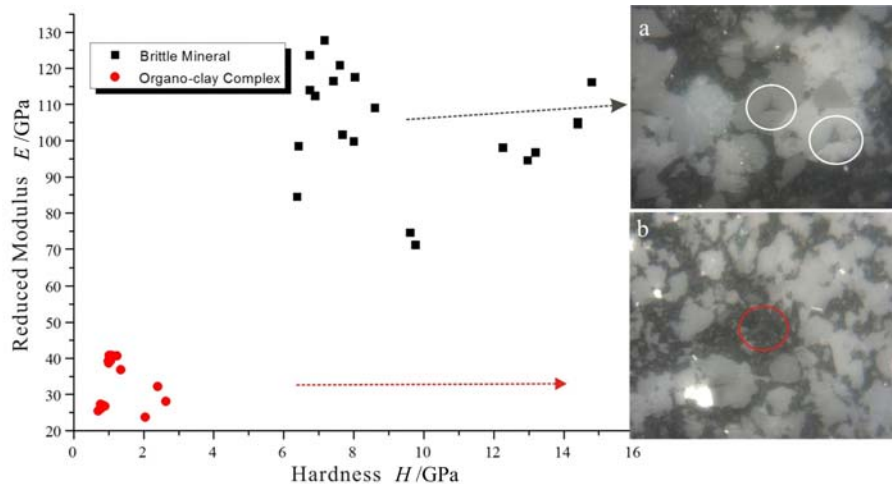


图 3 弹性模量和硬度之间的关系,(a)脆性矿物颗粒(b)有机粘土颗粒

Fig. 3 Relationship between mineral reduced modulus and hardness

(a) Brittle mineral particles, (b) Organic clay particles

图 4 给出了大加载时,页岩的弹性模量和硬度的关系。最大压力为 10N 时,页岩的弹性模量介于 35.7~60.57GPa 之间,平均值为 46.88+8.7GPa;硬度为 2.22~0.99GPa,平均值为 1.488+0.43 GPa。最大压入深 12 μ m 时,弹性模量在 27.17~66.72GPa 之间,平均值为 47.57+12.4GPa,硬度为 3.64~0.69GPa,平均值为 1.93+0.87GPa。可以看出,测试数据比较分散,标准误差较大,表明页岩的微观非均质性强。大加载时,页岩的弹性模量随着硬度的增加呈非线性增加,且明显地分为两类。通过对所有压痕表面光学显微镜进行观察后发现,弹性模量高的地方,多为碎屑颗粒富集的地方,而弹性模量小的地方为有机质粘土颗粒富集的位置。说明这两类数据反映了页岩两种纹层的力学特征,即富含碎屑颗粒的纹层(红线)和富含有机质粘土的纹层(绿线),富含碎屑颗粒的纹层的弹性模量和硬度要高于有机质粘土富集的纹层。大加载时,弹性模量和硬度的离散性比较大,少数测试点的弹性模量和硬度甚至小于有机质粘土颗粒的弹性模量和硬度,可能是因为测试点有机质含量高、微裂纹、微孔隙发育。由测试数据可以看出,大加载时的弹性模量和硬度远小于脆性颗粒的弹性模量和硬度。从统计平均值来看,大加载时,样品的弹性模量大于有机粘土复合体,而小于脆性矿物;而硬度明显小于两种矿物的硬度(图 5)。这在一定程度上说明,大加载时,压头与样品的接触面积大,页岩局部的力学性质不但受到矿物组份的影响,还受到页岩内部发育的微裂隙、微纳米孔隙的影响。

弹性模量和硬度是材料的两个重要参数,本文实验结果和前人对各种材料的分析表明,弹性模量随着硬度的增大呈非线性增加。2004 年 Bao 等人给出了弹性模量和硬度之间的关系^[27]: $E_r = 0.6647 \sqrt{HR_s}$,其中 R_s 为能力耗散系数;Bao 认为材料的弹性模量与硬度之间存在非线性增加的关系,弹性模量随材料的能量耗散而发生变化。对于弹性模量相近的材料,硬度越低,在接触或挤压过程中局部能量耗散就越大,应力波传播距离小,不容易引起整体破坏,或者说材料具有脆性低,断裂阻力高的特点。

2.2 页岩的微观变形特征

图 6 给出了有机粘土复合体和脆性颗粒的压痕表面图像,实验的最大压入深度为 2 μ m。由图可以

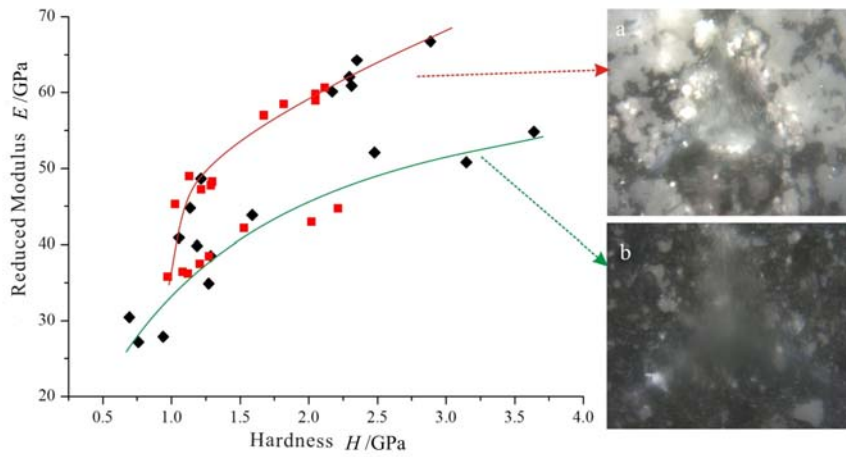


图4 页岩弹性模量和硬度之间的关系

(红点代表最大压入深度为 12μm, 黑点代表最大压力为 10N)

Fig. 4 Relationship between reduced modulus and hardness of shale

(Red dot represents the maximum penetration depth of 12μm, black point represents the maximum pressure of 10N)

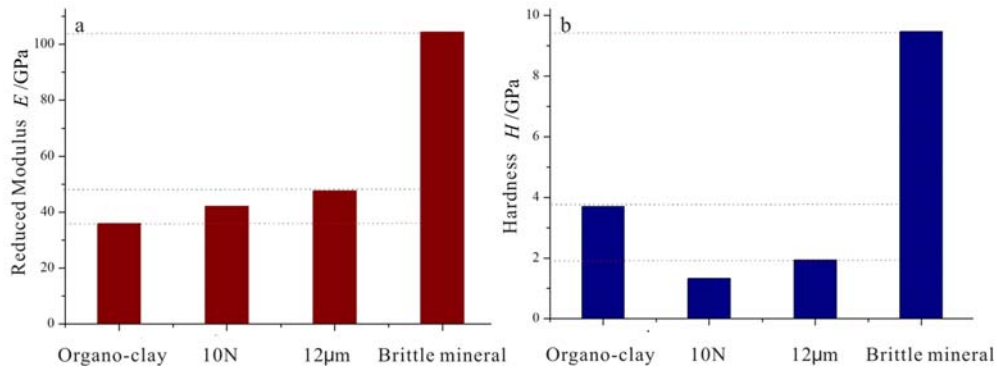


图5 页岩弹性模量和硬度平均值直方图

Fig. 5 Histogram of reduced modulus and hardness of shale

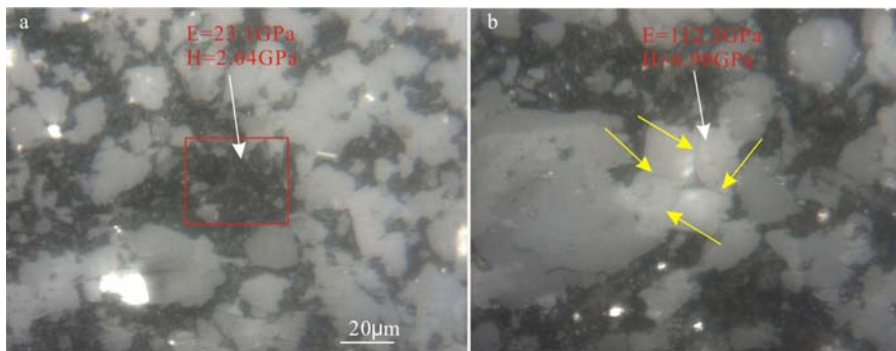


图6 有机粘土复合体与脆性颗粒变形特征($h_{max}=2\mu\text{m}$)

Fig. 6 Deformation characteristics of both the brittle particles and the organic-clay complex of shale sample ($h_{max}=2\mu\text{m}$)

看出,两种颗粒的变形或者裂纹扩展完全不同,弹性模量和硬度差异大。有机粘土复合体颗粒表面以塑性变形为主,压痕中心及其周围微裂纹发育不明显(图6(a));脆性颗粒以脆性破裂为主,与压头的棱接触的位置应力最大,微裂纹主要沿着压头棱的方向延伸直到颗粒的完全开裂,同时,微裂纹的扩展并不一定沿着压头棱的方向延伸,会受到颗粒本身晶格结构的影响而改变扩展方向(图6(b))。

图 7 为大加载时表面压痕的扫描电镜图像。由图可以看出,样品的表面发生了非弹性变形,出现了较多的微裂纹、脆性破裂与塑性变形。图 7(a)(d)中的微裂纹是在压头压入的过程中,受到拖拽力的作用形成的张性裂纹,多沿着颗粒的边缘扩展,在伞形区比较发育(图 8(f))。压痕的中心区域微裂纹发育较少,可能是因为随着压头的侵入,微裂纹先开裂后闭合。与压头棱接触的地方,应力比较集中,微裂纹比较发育,颗粒破碎比较严重(图 7(c))。两种颗粒变形特征不同,脆性颗粒以剪切破裂为主(图 8(a)(b)),有机粘土复合体以塑性变形为主(图 8(c)),但受到拉力时很容易形成张性裂纹。总之样品受到压力时,其表面、内部变形特征复杂,压痕面积大,对有机质、粘土颗粒、原始微裂隙以及脆性颗粒等都有影响,而这些因素也会对页岩的微观力学性质产生影响。

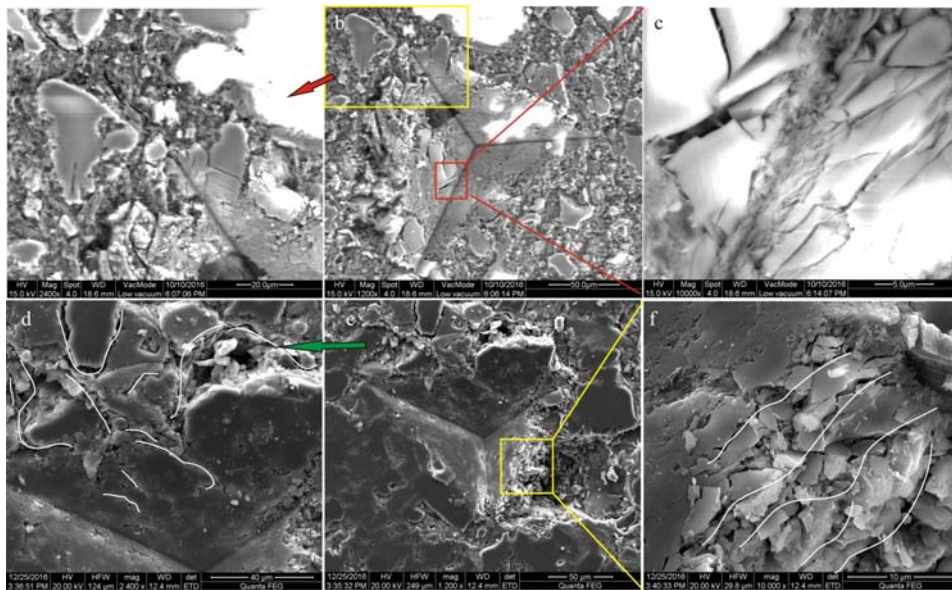


图 7 压痕表面的变形特征 ($F_{max} = 10N$)

Fig. 7 Deformation characteristics of indentation surface ($F_{max} = 10N$)

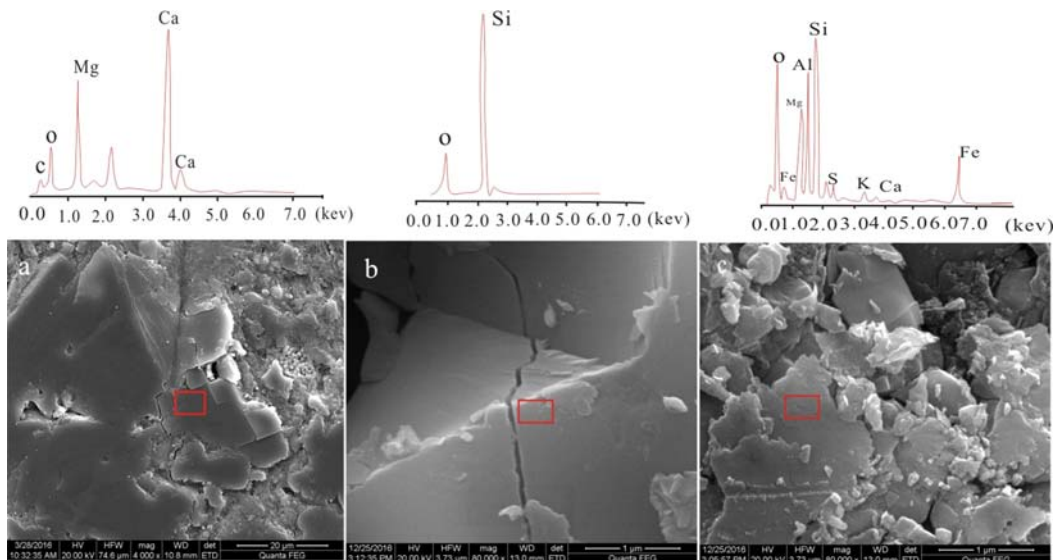


图 8 矿物颗粒的变形特征及其能谱分析

Fig. 8 Deformation characteristics of mineral particles and their energy spectrum analysis

2.3 影响页岩微观力学性质的因素

2.3.1 页岩的微观非均质性

图 9 给出了弹性模量和硬度随压入深度的变化趋势,其中每条曲线都是通过对 5 个测试点的弹性模量和硬度平均值进行标准差计算而得到的,误差大小由图中误差棒的长短表示。图 9(a)(b)为脆性

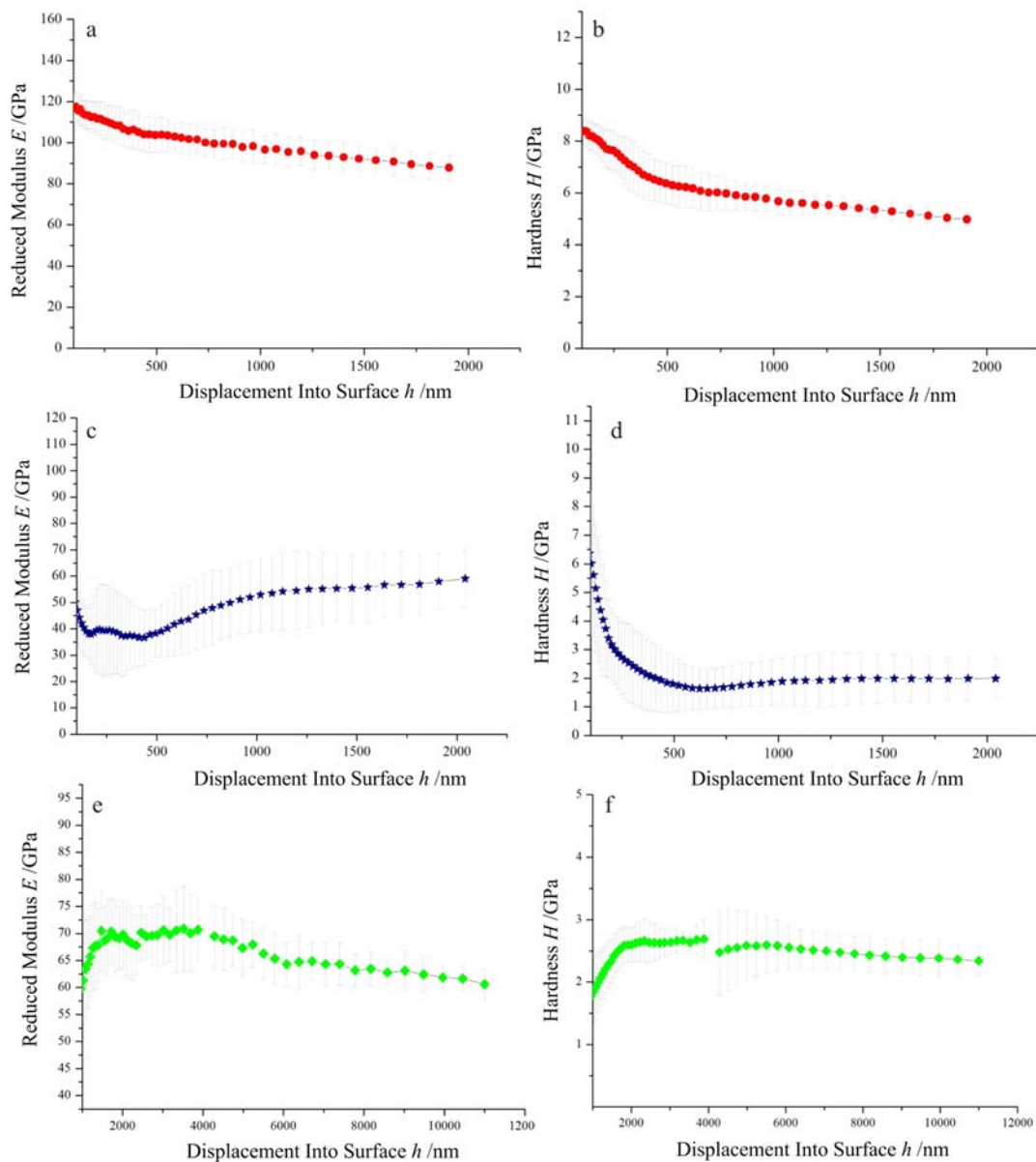


图9 页岩的弹性模量和硬度与随深度的变化趋势

(a, b) 脆性矿物, (c, d) 有机粘土复合物, (e, f) 最大压入深度 $H_{\max}=12\mu\text{m}$

Fig. 9 The trend of reduced modulus and hardness versus depth

(a, b) brittle minerals, (c, d) organoclay composites, (e, f) maximum indentation depth $H_{\max}=12\mu\text{m}$

颗粒的弹性模量和硬度随深度的变化曲线。随着深度的增加,弹性模量和硬度的平均值先减小而后趋于常数,误差值较小。页岩中脆性矿物颗粒的力学性质取决于矿物的成分和构造特征(图6(b)),脆性颗粒是相对均匀的矿物,其力学性质还受到风化程度、裂隙发育特征、杂质含量等因素的影响。有机质粘土颗粒的弹性模量和硬度先是迅速减小而后增加最终趋于常数,误差值要明显高于脆性颗粒(图9(c)(d)),这是因为有机粘土颗粒矿物组份更复杂、微纳米孔隙更发育,内部的微观非均质性更强(图6(a))。对大加载($12\mu\text{m}$),弹性模量和硬度是先增加后减小,误差值偏小(图9(e)(f)),是由于压头首先压在某一种颗粒上,而后受到多种因素的影响,特别是微裂隙、颗粒的破裂等使得其减小。上述研究表明,页岩的微观力学性质受多种因素的影响,而强烈微观非均质性对其微观力学性质有直接的影响。

2.3.2 页岩微观特征对力学性质的影响

大载荷压入时,压头侵入比较深,接触面积大,则力学性质会受到多种因素的影响,如:粘土矿物含

量、脆性矿物含量、TOC、孔隙体积以及原始微裂纹等。图 10 给出了弹性模量与脆性矿物含量之间的相关性,可以看出,弹性模量与脆性矿物呈正相关(图 10),表明高脆性矿物含量会导致高的弹性模量,该结论与前面的分析结果相一致,也与前人的研究结果相符合。脆性矿物含量与硬度也具有正相关性,

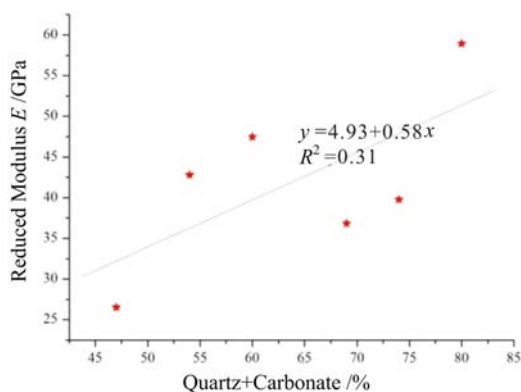


图 10 弹性模量与石英+碳酸盐含量之间的相关性

Fig. 10 Correlation between reduced modulus and quartz+carbonate content

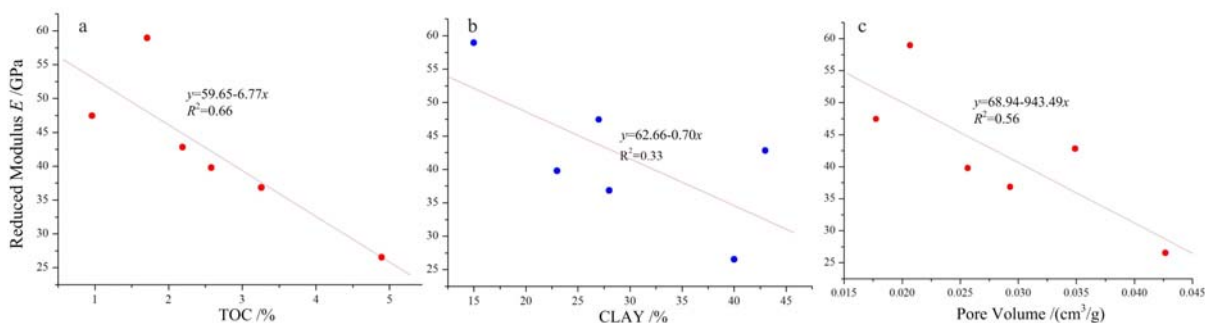


图 11 页岩的弹性模量与 TOC(a)、粘土矿物含量(b)、孔隙体积(c)之间的相关性分析

Fig. 11 The correlation between the reduced modulus of shale and the TOC (a), clay mineral content (b), pore volume (c)

但相关性较差。2013 年 Shukla 等通过对美国不同盆地 133 个样品的分析,也得到相同的结论^[26]。图 11给出了页岩的弹性模量与 TOC、粘土含量和孔隙体积之间的相关性,弹性模量与三者都呈负相关。TOC 含量与弹性模量呈很好的负相关(图 11(a)),尽管含量不到 5%(表 1),但表明页岩样品 TOC 含量对弹性模量具有重要的影响。这是因为样品的成熟度高,其微纳米孔隙非常发育,从而降低了试验样品的弹性模量和硬度,由此可以看出,样品微观孔隙的发育程度对页岩的微观力学性质具有较大的影响^[12,17,19]。Kumar 等^[19]的测试结果显示高成熟的干酪根弹性模量在 15~16GPa 之间,低成熟的在 6~9GPa 之间,而微纳米孔隙非常发育的有机质弹性模量低至 2GPa。粘土矿物可塑性强,抗压抗拉强度小,弹性模量与粘土矿物之间呈负相关。尽管页岩和砂岩相比更为致密,但是仍然发育大量的微纳米孔隙,通过 SEM 观察、氮气吸附法、二氧化碳吸附法以及高压压汞法定量分析发现,试验样品孔隙发育结构复杂,具有多尺度性,在压头压入的过程中必然影响到页岩的力学性质^[31,32]。图 11(c)显示页岩的孔隙体积与模量和硬度之间呈负相关,原因是微孔隙、微裂纹等增加了岩石的可压缩空间,导致孔隙体积越大、微裂纹越发育页岩越容易被压缩,从而使弹性模量和硬度变小。

综上所述,可将影响页岩微观力学性质的因素分为两类:一类是页岩的软组份,包括 TOC、粘土、孔隙体积、微裂纹等,这一部分含量越高或越发育,则页岩的硬度和模量就会越低;另一类是硬组份,如石英、方解石等,其含量越高弹性模量和硬度越高。

表1 页岩样品的矿物含量、岩石物理特征分析数据 ($F_{\max}=10\text{N}$)Tab.1 Summary of sample characteristics ($F_{\max}=10\text{N}$)

Sample	Clay /%	Quartz+ Carbonate /%	TOC /%	Pore Volume /(cm^3/g)	Reduced modulus /GPa	Hardness /GPa
1	43	54	2.19	0.034892	42.817	1.829
2	28	69	3.26	0.029302	36.839	1.133
3	27	63	0.96	0.017742	47.465	1.193
4	15	80	1.71	0.020688	58.943	1.943
5	23	74	4.89	0.042668	26.528	0.798
6	40	47	2.58	0.025655	39.779	1.028

3 结论

页岩微观结构的复杂性导致很难精确测量其微观力学性质,纳米压痕技术的引入为页岩微观力学性质的定量分析提供了一种技术手段,对深入揭示页岩裂缝尖端起裂、裂缝网络形成的力学机制,建立微观与宏观力学性质之间的关系等,具有潜在的应用价值。

页岩不同矿物的力学性质差异大,有机质粘土矿物的弹性模量和硬度要远小于石英、方解石、白云石等脆性矿物颗粒的模量和硬度。由于不同纹层的矿物富集成度不同,其力学性质存在差异,富含碎屑颗粒的纹层具有较高的弹性模量和硬度,富含有机质和粘土的纹层具有较小的弹性模量和硬度。对于相似的矿物颗粒而言,力学性质的变化与自身的组份含量、微观结构、晶格结构等存在密切的关系。随尺度的增加,页岩的微观力学性质不但受到矿物组份的影响,还受微裂纹、微孔隙等多种因素的影响。各种影响因素对相对宏观的力学性质的影响不同,其中软组份与弹性模量、硬度呈负相关,而硬组份与之相反。另外,弹性模量和硬度并不是两个独立的物理量,页岩局部相对宏观的弹性模量随硬度增加呈非线性增加。

参考文献:

- [1] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2009, 26:916-927.
- [2] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2011:128-150 (ZOU Caineng, TAO Shizhen, HOU Lianhua, et al. Unconventional petroleum geology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 128-150 (in Chinese))
- [3] Cho J W, Kim H, Jeon S, et al. Deformation and strength anisotropy of Asan gneiss, Boryeong shale, and Yeoncheon schist[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2012, 50(1):158-169.
- [4] 吕志清, 杨肖, 魏建新. 页岩各向异性的全光学检测[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2015, 45:084208 (LV ZHIQING, Yang XIAO, Wei Jianxin. Non-contact measurement of the anisotropy in shale with all-optical detection[J]. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, 2015, 45:084208 (in Chinese))
- [5] 谢和平, 高峰, 鞠杨, 等. 页岩气储层改造的体破裂理论与技术构想[J]. *科学通报*, 2016, 61(1):36-46 (XIE HEPING, GAO Feng, JU Yang, et al. Novel idea of the theory and application of 3D volume fracturing for stimulation of shale gas reservoirs[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(1): 36-46 (in Chinese))
- [6] White J A. Anisotropic damage of rock joints during cyclic loading: constitutive framework and numerical integration[J]. *International Journal for Numerical & Analytical Methods in Geomechanics*, 2014, 38(10):1036-1057.
- [7] 姚军, 孙海, 黄朝琴, 等. 页岩气藏开发中的关键力学问题[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 43:1527-1547 (YAO Jun, SUN Hai, HUANG Zhaoqin, et al. Key mechanical problems in the development of shale gas reservoirs[J]. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, 2013, 43:1527-1547 (in Chinese))

- [8] Bazant Z P, Salviato M, Chau V T, et al. Why fracking works[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2014, 81: 101010.
- [9] Arson C, Pereira J M. Influence of damage on pore size distribution and permeability of rocks[J]. *International Journal for Numerical & Analytical Methods in Geomechanics*, 2013, 37(8):810–831.
- [10] Abousleiman Y, Tran M, Hoang S, et al. Geomechanics field characterization of Woodford shale: the next gas play[C]//In: *Proceedings-SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Anaheim, California, USA, 2007.
- [11] Priyavrat S, Vikas K, Mark C, et al. Nanoindentation studies on shales[C]. *The 47th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*, 2013.
- [12] Vikas K, Carl S, Chandra S R. Effect of mineralogy and organic matter on mechanical properties of shale[J]. *Interpretation*, 2015, 3(3): SV9–SV15.
- [13] 韩月涛, 李秋, 富东慧. 纳米压痕残余应力场拉曼光谱实验研究[J]. *实验力学*, 2015, 30(1):1–8 (HAN Yuetao, LI Qiu, FU Donghui. Experimental study of Raman spectroscopy on nano-indentation residual stress field [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2015, 30(1):1–8 (in Chinese))
- [14] 肖革胜, 杨雪霞, 袁国政, 等. 基于纳米压痕法无铅焊锡连接各层材料力学性能的研究[J]. *实验力学*, 2013, 28(1):56–62 (XIAO Gesheng, YANG Xuexia, YUAN Guozheng, et al. On the mechanical properties of lead-free solder joints based on nanoindentation[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2013, 28(1):56–62 (in Chinese))
- [15] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6):1564–1583.
- [16] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1):3–20.
- [17] Moshe E, Simon E, Ruarri J, Day-Stirrat, et al. Mechanical properties of organic matter in shales mapped at the nanometer scale[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59:294–304.
- [18] Kane C Bennett, Lucas A Berla, William D Nix, et al. Instrumented nanoindentation and 3D mechanistic modeling of a shale at multiple scales[J]. *Acta Geotechnica*, 2015, 10(1):1–14.
- [19] Kumar V, Curtis M, Gupta N, et al. Estimation of elastic properties of organic matter and Woodford shale through nanoindentation measurements[M]. *Canada: SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, 2012.
- [20] Bobko C P, Ulm F J. The nano-mechanical morphology of shale[J]. *Mechanics of Materials*, 2008, 40(4):318–337.
- [21] Ulm F J, Abousleiman Y N. The nanogranular nature of shale[J]. *Acta Geotechnica*, 2006, 1(2):77–88.
- [22] Ortega J A, Gathier B, Ulm F J. Homogenization of cohesive-frictional strength properties of porous composites: Linear comparison composite approach[J]. *Journal of Nanomechanics & Micromechanics*, 2011, 1(1):11–23.
- [23] Delafargue A. Material invariant properties of shales: nanoindentation and microporoelastic analysis (Master Thesis)[D]. *Massachusetts Institute of Technology*, 2005.
- [24] Gathier B. Multiscale strength homogenization-application to shale nanoindentation (Master Thesis) [D]. *Massachusetts Institute of Technology*, 2008.
- [25] Alstadt K N, Katti K S, Katti D R. Nanoscale morphology of kerogen and in situ nanomechanical properties of green river oil shale[J]. *Journal of Nanomechanics & Micromechanics*, 2016, 6(1):04015003.
- [26] Shukla P, Kumar V, Curtis M, et al. Nanoindentation studies on shales [D]. *American Rock Mechanics Association*, 2013.
- [27] Bao Y W, Wang W, Zhou Y C. Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52:5397–5404.
- [28] Zargari S, Prasad M, Mba K C, et al. Organic maturity, elastic properties, and textural characteristics of self resourcing reservoirs[J]. *Geophysics*, 2013, 78:D223–D235.
- [29] Mavko G, Mukerji T, Dvorkin J. *The rock physics handbook*[M]. *Cambridge University Press*, 2009:511.
- [30] Timms N E, Healy D, Reyes-Montes J M, et al. Effects of crystallographic anisotropy on fracture development and acoustic emission in quartz[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 2010, 115(B7):1–19.
- [31] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6):1071–1098.

- [32] Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H, et al. Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales[J]. Canada; Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, 2010.
- [33] GB/T 2248—2008, 仪器化纳米压入试验方法通则[S]. 北京:全国纳米技术标准化技术委员会, 2009.
- [34] ISO 14577—1:2002, Metallic materials-instrumented indentation test for hardness and materials parameters—Part 1: test method[S]. British Standards Institution, 2002.

Micromechanics properties analysis of shale based on nano-indentation

LIU Sheng-xin^{1,2}, WANG Zong-xiu^{1,2}, ZHANG Lin-yan^{1,2}, MA Li-cheng^{1,2}

(1. Institute of Geomechanic, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China;

2. Key Laboratory of Shale Oil & Gas, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The microscopic mechanical properties of shale taken from Wufeng formation and Longmaxi formation in south Sichuan area were studied by introducing nano-indentation technique. The elastic modulus and hardness of shale brittle particle, organo-clay complex and different bedding planes were quantitatively studied. The main controlling factors affecting their micromechanical properties were analyzed. Study results show that there are great differences in mechanical properties among different minerals and bedding planes in shale. The difference of micromechanical properties comes from their own composition, structure and strong heterogeneity. Among them, the elastic modulus and hardness of brittle mineral particles are the largest, and that of organic-clay complex particles are the smallest, the mechanical properties of bedding planes are between two kinds of particles, and elastic modulus and hardness of bedding planes rich in elastic particles are higher than that of rich in clay particles. There is a positive correlation between elastic modulus and hardness of mineral particles in shale, but the elastic modulus of bedding planes increases nonlinearly with the increase of hardness. The factors affecting the mechanical properties of shale can be divided into two categories: soft component and hard component. There is a negative correlation among elastic modulus, hardness and soft component, and a positive correlation among elastic modulus, hardness and hard component.

Keywords: nano-indentation; shale; elastic modulus; hardness; scanning electron microscope (SEM)