基于原子力显微镜的四氢呋喃水合物微观力学测试

彭力¹, 李维¹, 宁伏龙^{1,2,3*}, 刘志超^{1,3}, 张准¹, 欧文佳^{1,3}, 张凌^{1,3}, 孙嘉鑫^{1,3}, 蒋国盛^{1,3}, 程万^{1,3}, 田红^{1,3}

1. 中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237;

3. 地球深部钻探与深地资源开发国际联合研究中心, 武汉 430074

* E-mail: nflzx@cug.edu.cn

收稿日期: 2019-05-06; 接受日期: 2019-06-20; 网络版发表日期: 2019-11-27

中国地质调查局项目(编号: DD20190232, DD20160216, DD20189320, DD20189330, DD20160221, DD20190231)、国家自然科学基金(批准号: 41672367, 51274177)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFC0307600)、青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金(编号: QNLM2016ORP0203)和国家特支计划青年拔尖人才项目资助

摘要 微纳尺度下的水合物力学特性对厘清外荷载下孔隙中水合物与沉积物骨架相互作用机制以及揭示含水合物沉积物宏观力学行为机理具有重要意义. 本文使用改装的低温原子力显微镜和直径5 μm 的二氧化硅(SiO_2)微球胶体探针针对四氢呋喃(THF)水合物进行了测试. 在温度 $-30^\circ\text{C}\sim-10^\circ\text{C}$ 和探针驱动速率0.5~20.0 $\mu\text{m/s}$ 条件下, 获得了微球压入THF水合物样品的深度、接触时间与接触力之间的关系以及微球与THF水合物样品间的黏附力. 结果显示: 压入过程中THF水合物产生了塑性变形, 压入诱发的水合物相变可能进一步增强了塑性行为. 在相同接触力作用下压入速率越小或温度越高, THF水合物的硬度越小且塑性行为越明显. THF水合物的屈服应力存在阈值(或者临界效应), 这可能是导致含水合物沉积物应变硬化和应变软化现象的重要原因之一. 基于修改后的幂率流变(PLR)黏弹性模型, 低驱动速率和相对高温条件下THF水合物的黏弹性更显著. THF水合物表面的似液层和分解液在样品与微球间形成的液桥是两者间产生黏附力的主要原因, 在温度 $-30^\circ\text{C}\sim-10^\circ\text{C}$ 范围内黏附力约1.1~2.5 μN , 它主要与脱离前两者间的接触面积有关.

关键词 THF水合物, SiO_2 微球, 原子力显微镜, 塑性, 黏弹性, 黏附力, 出砂机理

1 引言

天然气水合物是继页岩气、煤层气、致密气之后最具潜力的非常规接替能源之一^[1]. 它主要是甲烷等

小分子烃类气体和水在高压低温条件下形成的结晶状、似冰的“笼形化合物”^[2]. 初步勘查表明, 中国天然气水合物资源潜力巨大, 其远景资源量高达 $900\times 10^8\sim 1200\times 10^8$ t油当量, 相当于中国常规天然气资源量的2

引用格式: 彭力, 李维, 宁伏龙, 等. 基于原子力显微镜的四氢呋喃水合物微观力学测试. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 31–40

Peng L, Li W, Ning F L, et al. Micromechanical tests of tetrahydrofuran hydrate using atomic force microscope (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 31–40, doi: 10.1360/SST-2019-0170

倍, 其中海域 $650 \times 10^8 \sim 850 \times 10^8$ t、陆域 $250 \times 10^8 \sim 350 \times 10^8$ t^[3]。它的开发利用对缓解我国能源短缺压力, 优化能源结构意义显著。

2017年我国在南海神狐海域成功实施了首次海域天然气水合物试采, 取得了重大突破。同年水合物被列为我国第173个矿种, 其产业化进程加速。然而水合物产业化面临的最大挑战是如何实现安全长效可控开采^[4], 尤其是钻采过程中诱发的井壁失稳、出砂、地层沉降乃至地质灾害等问题是必须攻克的难题^[5]。上述问题归根结底是力学失稳所致, 厘清水合物及其沉积物力学行为及其机理是攻克上述难题的关键。虽然国内外学者针对不同饱和度、不同分布模式的水合物沉积物分解前后力学行为已做了大量的室内测试^[6,7], 对水合物沉积物宏观力学行为也取得比较全面的认识。但对力学行为的微观机理研究还很薄弱, 更多聚焦水合物“量”的影响, 而忽略了水合物本身“质”的作用, 特别是水合物自身表面和力学性质以及水合物与骨架颗粒间的相互作用, 这些与孔隙尺度下水合物本身的力学行为密切相关。它与宏观尺度水合物的力学性质有多大的差别尚不清楚。

针对宏观水合物力学性质, 主要通过三轴剪切^[8]、蠕变^[9,10]、拉伸^[11]、弯折^[12]和声波^[13]等测试手段进行研究。但分散在孔隙间的水合物颗粒往往在微纳尺度间, 该尺度下的力学性质研究因缺乏有力测试手段而鲜有报道。原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)不仅广泛地应用于各类材料微纳尺度表面形貌、化学以及电、热、磁等物理性质的研究^[14], 其力-位移曲线技术还常应用于材料微纳尺度的力学参数, 如杨氏模量、硬度和黏附力的测试^[15]。一般AFM只能在常压下测试, 因此本文选择常压低温下能稳定的四氢呋喃(THF)水合物作为研究对象, 用直径 $5 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微球胶体(模拟沉积物砂颗粒)探针和低温AFM, 获得了温度 $-30^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 和探针驱动速率 $0.5 \sim 20.0 \mu\text{m/s}$ 条件下, 微球压入THF水合物的深度、接触力和接触时间的关系以及两者间的黏附力。

2 仪器与方法

THF水合物的力学测试借助了改装的低温AFM装置^[16], 其核心部件为原子力显微镜和冷热台, 如图1所示。冷热台以液氮为冷媒介质, 通过控制泵送冷媒介

图1 低温原子力显微镜装置示意图。THF水合物样品在冷热台上制备后, AFM扫描器驱动 SiO_2 微球胶体探针靠近并压入样品, 随后扫描器带着探针远离样品, 仪器记录了扫描器位置和探针悬臂的偏转信号

Figure 1 Schematic diagram of the atomic force microscopy with a cooling stage. THF hydrate samples are prepared at the stage. The SiO_2 microsphere driven by the AFM scanner touches THF hydrate samples and then is pulled away. The position of AFM scanner and the deflection signal of the probe cantilever are collected.

质的流量, 从而实现温度的调节, 其稳定工作状态下温度波动小于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。THF水合物样品以新揭开的云母片为基底, 云母片放置在冷热台上, 为了确保两者间导热良好和样品位置固定, 在云母与冷热台的间隙滴有少许去离子水。测试时样品温度控制范围为 $-30^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$, 为防止手套箱内的水蒸气在样品表面凝结成冰霜, 样品制备前先用纯度99.9%的干燥氮气替换箱内空气, 再经过分子筛进一步干燥, 使得空气露点低于 -60°C 。样品制备和测试过程会引入少许水蒸气, 但整个测试过程中箱内气体的露点始终低于样品的温度。

THF水合物样品在云母表面生长, 使用体积约 $30 \mu\text{L}$ 、质量分数22%的THF溶液(22%THF+78%去离子水)制备THF水合物样品。考虑到样品制备过程中有少许THF挥发, 实验使用的THF浓度高于理论浓度19%。温度从 5°C 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降低至 -30°C , 样品生长十分迅速, 从无色透明变成白色后样品生长完成。样品生长温度虽然低于冰点, 但由于THF水合物生长的驱动力大于冰, 因此它会优先生长。测试前样品温度会升高至 0.5°C (THF水合物相平衡温度 4.4°C), 未观

观察到样品表面的融化现象后再进行降温和测试. 实验所用THF试剂由阿拉丁公司生产, 纯度 $\geq 99.9\%$; 去离子水电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

测试时AFM扫描器驱动探针靠近THF水合物样品, 带动 SiO_2 微球靠近、接触、压入THF水合物样品随后分离. 忽略微球的变形, 微球压入深度 d 等于扫描器的位移量 Δz 与探针悬臂的偏转量 δ 的差值. 由于偏转量 δ 较小, 作用在微球上力 F 与偏转量满足胡克定律 $F=K\cdot\delta$, 其中 K 为探针的弹性常数. 当微球非常靠近但未接触样品时作用力约为零(分子间力可忽略), 如图2(a)中的水平直线段 $F=0$, 微球一旦触碰到样品接触力迅速增加如图2(a)中斜线段(实线), 定义斜线段(实线)与直线段 $F=0$ 的交点处微球与样品刚好接触, 此时 $\Delta z=0$. 图2(b)是微球压入样品过程中两者接触力与压入深度的关系, 它对应着图2(a)中斜线段(实线). 当微球逐渐远离样品, 两者间接触力逐渐减小, 由于微球受到样品吸附力作用, 探针悬臂向反方向偏转, 两者间的力为负值, 称将微球从样品表面拉离所需的力为黏附力.

SiO_2 胶体探针的弹性常数为 35 N/m , 探针悬臂为硅质, 呈矩形, 其背面镀有铝反射层. SiO_2 微球粘在悬臂端部, SEM测得微球直径约 $5 \mu\text{m}$, 如图3所示. 为了减小检测激光对探针的热作用, 测试前在AFM扫描器上加装了滤光片, 激光信号的强度减弱至原来的 10% .

3 结果与讨论

3.1 THF水合物的变形行为

图4(a)~(e)分别是温度 -20°C , 驱动速率 $0.5, 1.0,$

$3.0, 5.0$ 和 $20.0 \mu\text{m/s}$ 条件下微球压入深度与接触时间关系. 当驱动速率为 0.5 和 $1.0 \mu\text{m/s}$ 时, 压入深度与接触时间近似线性相关, 如图4(a)和(b)所述. 对实验数据进行拟合得到的斜率即为压入速率, 其值分别为 0.289 和 $0.391 \mu\text{m/s}$.

理论上压入深度随接触时间单调增加, 但图4(d)和(e)中的曲线前半段明显呈锯齿状或阶梯状. 微球刚接触样品表面时, 探针悬臂少量的弯曲或者悬臂与样品表面不平行都会使施加在微球上的外力并不竖直地通过球心, 微球产生微小的滑移或旋转, 导致接触点位置发生变化. 另外粗糙样品表面的微凸起可能引起接触面积突然变大, 需要更大的外力才能使微球继续压入, 因此压入深度表现出锯齿状或阶梯状. 而驱动速率越大, 样品表面的微凸起力学强度越大, 导致这种波动更明显. 当压入深度较大时, 受周围样品的限制, 微球的滑移现象消失, 因此曲线后半段斜率能更准确地描述微球的压入速率. 当驱动速率为 $3.0, 5.0$ 和 $20.0 \mu\text{m/s}$ 时, 压入速率分别为 $0.900, 1.398$ 和 $2.908 \mu\text{m/s}$. 另外粗糙的样品表面可能引起接触面积的突然变大, 需要更大的外力才能使微球继续压入, 因此曲线表现出阶梯状.

如图4(f)所示微球施加在THF水合物的力从零增加到 $13 \mu\text{N}$ (波动 $<0.2 \mu\text{N}$), 压入深度分别为 $548, 240, 108, 60$ 和 37 nm . 压入深度越大, 微球与样品的接触面积越大. 驱动速率越大, 相同的接触面积所需的力也越大, 表明THF水合物的硬度也越大. 图4(f)中实线是根据黏弹性模型拟合得到的接触力与压入深度的关系, 在本文后续部分进一步论述.

图 2 (网络版彩图)THF水合物温度 -15°C 、驱动速率 $2 \mu\text{m/s}$ 条件下测试得到的力曲线(a)和接触力与压入深度的关系(b)

Figure 2 (Color online) THF hydrate tested at the temperature of -15°C and the scanner driving speed of $2 \mu\text{m/s}$. (a) The force curve; (b) the relationship between the contact force and the press-in depth.

图3 SiO₂微球胶体探针SEM图像Figure 3 SEM figure of SiO₂ microsphere colloid probe.

图5是温度范围 $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、驱动速率 $1 \mu\text{m/s}$ 条件下微球压入样品的深度与接触时间和接触力与压入深度的关系。从图5(a)可以看出压入深度-接触时间曲线近似直线, 温度从 -10°C , -15°C , -20°C , -25°C 降低至 -30°C , 压入速率分别从 0.524 , 0.456 , 0.391 , $0.286 \mu\text{m/s}$ 降低至 $0.198 \mu\text{m/s}$ 。施加微球的力从 $0 \mu\text{N}$ 增加到 $13 \mu\text{N}$ (波动 $<0.2 \mu\text{N}$), 压入深度分别为 443 , 240 , 220 , 162 和 88 nm , 如图5(b)所示。相同条件下, 随温度降低, 压入速率和压入深度都随之减小, 表明微球更难以压入样品, THF水合物的硬度也越大。图5(b)中曲线是根据黏弹性模型拟合得到的不同温度下接触力与压入深度的关系。

3.2 THF水合物的塑性与黏弹性

在荷载作用下THF水合物存在着弹性和塑性变形, 弹性变形与驱动速率和加载历程无关, 与THF水合物杨氏模量、泊松比、表面形态、微球的半径以及荷载大小密切相关。将压入过程简化成半弹性空间与球形接触问题, 根据Hertz理论公式可计算压入深度:

$$F = \frac{4}{3} E_1 R^{0.5} d^{1.5}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2}, \quad (2)$$

其中, E_r , E_1 和 E_2 分别为等效杨氏模量、THF水合物的杨氏模量和SiO₂的杨氏模量, μ_1 和 μ_2 分别为THF水合物和SiO₂的泊松比, R 为微球的半径, d 为压入深度。由于SiO₂的杨氏模量远大于THF水合物($E_1=7.17 \text{ GPa}$ ^[13], $E_2=74 \text{ GPa}$ ^[17]), 微球的弹性变形可以忽略。如果荷载

$F=13 \mu\text{N}$, μ_1 取值 0.355 ^[13], 弹性压入深度约为 9 nm , 但实测的压入深度为 $37 \sim 548 \text{ nm}$ (图4(f)和5(b)), 压入深度远大于弹性压入深度, 表明在压入过程中THF水合物产生了塑性变形, 压入诱发水合物相变^[18]可能进一步增强了这一塑性行为。

假设微球与THF水合物的接触半径 r 与压入深度 d 满足关系: $r = \sqrt{R^2 - (R-d)^2}$, THF水合物的Meyer硬度为 $H=F/\pi r^2$, 该区域的THF水合物单轴屈服应力 $\sigma \approx H/3$ ^[19]。在温度 -20°C 、驱动速率 $0.5 \sim 20.0 \mu\text{m/s}$ 条件下屈服应力约 $0.5 \sim 47 \text{ MPa}$, 如图6(a)所示。相同温度下驱动速率越大, 屈服应力越大。在驱动速率 $1.0 \mu\text{m/s}$ 、温度 $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 条件下屈服应力约 $0.4 \sim 15 \text{ MPa}$, 如图6(b)所示。相同驱动速率下温度越低, 屈服应力也越大。另外屈服应力随压入深度增加迅速增大, 随后逐渐减小, 最终趋于稳定, 使得屈服应力-压入深度曲线呈现出单峰特征。这表明THF水合物塑性屈服应力可能存在阈值或临界值, 当应力超过某一值时塑性流动阻力减小, 类似材料应变硬化与应变软化行为, 而高驱动速率和低温条件下这一效应更明显。这可能是导致宏观含水合物沉积物在不同荷载条件下出现应变硬化和应变软化现象^[20,21]的主要原因之一。

从图6可以发现THF水合物对温度和驱动速率(即荷载速率)的力学响应兼有弹性固体和黏性流体的双重特性, 即所谓的黏弹性。刚性球体压入线性黏弹性半空间问题的理论解^[22]为

$$F(t, d(t)) = \frac{4\sqrt{R}}{3(1-\mu_1^2)} \int_0^t E(t-\xi) \frac{\partial d^{\frac{3}{2}}}{\partial \xi} d\xi, \quad (3)$$

其中, t 为接触时间; 求解积分的需要而增加的虚拟时间变量 ξ ; $E(t)$ 为松弛杨氏模量, 它的值随时间的增加而衰减, 一般可以用标准线性固体(standard linear solid, SLS)模型和幂率流变(power law rheology, PLR)模型描述。

$$E(t) = E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

$$E(t) = E_0 \left(1 + \frac{t}{\tau} \right)^{-\alpha}. \quad (5)$$

SLS模型用 E_0 , E_{∞} , τ 三个参量描述, 它们分别为瞬时杨氏模量($E_0=E(t \rightarrow 0)$)、长期杨氏模量($E_{\infty}=E(t \rightarrow \infty)$)和松弛时间。而PLR模型用瞬时杨氏模量 E_0 和幂率指数 α 描述。如果 $\alpha=0$, 材料表现出固体弹性行

图 4 THF水合物温度为 -20°C 、驱动速率 $0.5\text{ }\mu\text{m/s}$ (a), $1.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (b), $3.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (c), $5.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (d)和 $20.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (e)条件下压入深度与接触时间的关系以及接触力与压入深度的关系(f)

Figure 4 The relationship of the press-in depth vs. contact time at the driving rates of $0.5\text{ }\mu\text{m/s}$ (a), $1.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (b), $3.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (c), $5.0\text{ }\mu\text{m/s}$ (d) and $20\text{ }\mu\text{m/s}$ (e) and the relationship (f) of the contact force vs. press-in depth at these driving speeds at the THF hydrate temperature of -20°C .

为; 如果 $\alpha=1$, 材料表现出流体的黏性行为. t' 为时间偏移量, 其值相对测试时间非常小, 不影响THF水合物的松弛行为, 假设 t' 等于试验采样时间(如驱动速率为 $1\text{ }\mu\text{m/s}$ 时采样时间约为 3.9 ms). 将SLS模型的参量 E_{∞} 引入到PLR模型中, 修改后PLR模型^[23]的松弛模量

$E(t)$ 为

$$E(t) = E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{\left(1 + \frac{t}{t'}\right)^{\alpha}}. \quad (6)$$

将式(6)代入式(3), 取 $d(0)=0$, 式(3)可以转换为

图 5 驱动速率1.0 μm/s、THF水合物温度为-10℃、-15℃、-20℃、-25℃和-30℃条件下(a)压入深度与接触时间关系和(b)接触力与压入深度的关系

Figure 5 The relationship of indentation depth vs. contact time (a) and contact force vs. press-in depth (b) at the driving speed of 1.0 μm/s and THF hydrate temperature of -10°C, -15°C, -20°C, -25°C, and -30°C.

图 6 不同驱动速率(a)和不同温度(b)条件下THF水合物温度的屈服应力与压入深度关系

Figure 6 The relationship between the yield stress of THF hydrate and the press-in depth at the different driving speeds (a) and different temperatures (b).

$$F(t, d(t)) = \frac{4\sqrt{R}}{3(1-\mu_1^2)} E_0 d^{\frac{3}{2}} - \frac{4\sqrt{R}}{3(1-\mu_1^2)} \times \int_0^t \frac{\alpha}{t'} \cdot d^{\frac{3}{2}} \cdot (E_0 - E_\infty) \left(1 + \frac{t-\zeta}{t'}\right)^{-\alpha-1} d\zeta. \quad (7)$$

本文采用修改后的PLR模型, 对不同驱动速率和不同温度条件下测试数据进行了拟合, 对比了拟合值与实测值(图4(f)和5(b)). 低驱动速率和相对高温条件下拟合值与测试值重合得更好, 表明低驱动速率和相对高温条件下THF水合物表现出更显著的黏弹性.

3.3 THF水合物与SiO₂微球间的黏附力

如图7所示, 温度范围-30℃~-10℃, SiO₂微球与

THF水合物间的黏附力, 随温度降低两者间的黏附力也随之减小, 其平均值约1.1~2.5 μN. 水合物和冰类似, 即使温度低于相平衡点其表面也很可能存在厚度约几十纳米的似液层^[24,25]. 此外, 在微球压力和表面张力作用下微球正下方也可能存在THF水合物的分解液^[26,27], 这些液体在微球与THF水合物间形成了液桥, 阻碍SiO₂微球从THF水合物表面脱离, 克服这种阻碍所需的力定义为黏附力 F_c . 它主要由两部分组成: (1) 液体与球面润湿三相线的表面张力作用 F_s ; (2) 液桥弯曲表面产生负压(Laplace压力)的吸附作用 F_p .

设液体侧曲面在垂直平面内主曲率半径为 r_1 , 在水平面内主曲率半径为 r_2 , 液体表面张力 γ_{lv} , 由Young-Laplace方程可知液体两侧面的Laplace压力 ΔP 为

图 7 温度-30℃~-10℃条件下微球与THF水合物的黏附力

Figure 7 The adhesion force between the SiO₂ microsphere and the THF hydrate at the temperature range of -30°C– -10°C.

$$\Delta P = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (8)$$

由于THF水合物表面的似液层或溶解液体厚度很薄, 微球尺寸相对于液桥尺寸很大, 则满足 $r_2 \approx R \sin \varphi$, φ 表示液体与球面润湿三相线在球上的位置角. THF水合物亲水性很强, 其表面液体的接触角近似为零, 如图8所示, 则主曲率半径 r_1 满足如下几何关系:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1 + \cos(\varphi + \theta)}{R(1 - \cos \varphi) + h}. \quad (9)$$

设液体与微球的接触角为 θ , 微球与THF水合物分离时微球底端到似液层的距离为 h , 则黏附力计算公式^[28-30]可以表述为

$$F_c = \pi \Delta P R^2 \sin^2 \varphi + 2\pi R \gamma_{lv} \sin \varphi \sin(\varphi + \theta), \quad (10)$$

即

$$F_c = \pi \gamma_{lv} R^2 \sin^2 \varphi \frac{1 + \cos(\varphi + \theta)}{R(1 - \cos \varphi) + h} + \pi \gamma_{lv} R \sin \varphi (1 + 2 \sin(\varphi + \theta)). \quad (11)$$

过冷水的表面张力约为76~79 mN/m^[31,32], THF的表面张力约为27 mN/m^[33], 假设混合液表面张力约为两种液体表面张力按质量分数加权平均, 则液桥的表面张力约为 $\gamma_{lv} = 67$ mN/m. 根据上述方程(11), 图9给出了三相线在微球的位置角 $\varphi = 0^\circ \sim 60^\circ$, SiO₂微球与液体的接触角 $30^\circ \sim 72^\circ$ ^[34], 微球底端与似液层的距离 h 分别为1, 5, 10, 50, 100和200 nm时黏附力的理论范围, 其值与试验测得的结果(图7)相当. 可以看出, 在 $30^\circ \sim 72^\circ$

图 8 SiO₂微球与THF水合物间的液桥模型

Figure 8 The model of liquid bridge between SiO₂ microsphere and THF hydrate.

范围内接触角变化对黏附力影响并不显著. 黏附力与位置角密切相关, 其值随位置角变大而迅速变大, 但变大趋势逐渐减缓. 通过方程(11)可知黏附力与液体的表面张力正相关, 而液体表面张力随温度降低而增大^[31,32], 试验测得黏附力随测试温度降低反而减小(图7), 因此不同温度下液体表面张力的差异并不是导致黏附力改变的主要因素. 出现该现象的原因是温度越低, 在相同外力作用下微球压入THF水合物深度越小(图5(a)), 接触面积越小; 另外THF水合物表面的似液层也越薄, 这两方面原因使得两者分离时液体在微球上的润湿三相线的位置角越小. 自然界水合物开采过程中, 水合物分解导致它与沉积物颗粒的接触面积减小, 导致水合物与沉积物的黏附力减小, 这可能是诱发储层出砂的原因之一.

4 结论

借助低温原子力显微镜和直径5 μm的SiO₂微球的胶体探针, 在温度-30℃~-10℃和探针驱动速率0.5~2.0 μm/s条件下对THF水合物进行了测试, 得出以下结论和认识.

(1) 微球压入过程中THF水合物先后发生弹性和塑性变形, 压入可能诱发的水合物相变会加剧塑性行为. 相同大小外荷载作用下压入速率越小或温度越高, 压入深度越大, THF水合物硬度越小, 塑性行为也越明显. THF水合物自身屈服应力演化特征可能是导致宏观含水合物沉积物应变硬化和应变软化现象的重要原因之一. 低驱动速率和相对高温条件下THF水合物的黏弹性更显著.

图9 $\gamma_{lv}=67$ mN/m, $h=1\sim100$ nm, $\varphi=0^\circ\sim60^\circ$, $\theta=30^\circ\sim72^\circ$ SiO_2 微球与THF水合物间黏附力的计算值. (a) $h=1$ nm; (b) $h=5$ nm; (c) $h=10$ nm; (d) $h=50$ nm; (e) $h=100$ nm; (f) $h=200$ nm

Figure 9 The calculated adhesion force between the SiO_2 microsphere and THF hydrate at $\gamma_{lv}=67$ mN/m, $h=1\sim100$ nm, $\varphi=0^\circ\sim60^\circ$, $\theta=30^\circ\sim72^\circ$. (a) $h=1$ nm; (b) $h=5$ nm; (c) $h=10$ nm; (d) $h=50$ nm; (e) $h=100$ nm; (f) $h=200$ nm.

(2) THF水合物表面的似液层和分解液与微球间形成的液桥是两者间产生黏附力的主要原因, 在温度 $-30^\circ\text{C}\sim-10^\circ\text{C}$ 范围内黏附力约 $1.1\sim2.5$ μN , 它主要与分离前两者间的接触面积密切相关.

(3) 本文的测试方法能有效地评价水合物微纳尺度表面及其力学性质, 对后续揭示油气管道中水合物聚集及防聚集机理、水合物开采中沉积物力学行为与储层出砂机理具有重要作用.

参考文献

- 1 Song Y C, Yang L, Zhao J F, et al. The status of natural gas hydrate research in China: A review. *Renew Sust Energy Rev*, 2014, 31: 778–791
- 2 Zhu J L, Zhao Y S, Jin C Q. Structure and properties of nature clathrate and its application in energy and environmental science (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 107–122 [朱金龙, 赵予生, 靳常青. 水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用. *物理学报*, 2019, 68: 107–122]
- 3 Yu H X, Fu C, Hua G L, et al. Future alternative energy: Challenges and prospects of natural gas hydrate (in Chinese). *J Palaeogeo*, 2019, 21: 107–126 [于兴河, 付超, 华柑霖, 等. 未来接替能源——天然气水合物面临的挑战与前景. *古地理学报*, 2019, 21: 107–126]
- 4 Li B, Li X S, Li G, et al. Depressurization induced gas production from hydrate deposits with low gas saturation in a pilot-scale hydrate simulator. *Appl Energ*, 2014, 129: 274–286
- 5 Ning F, Yu Y, Kjelstrup S, et al. Mechanical properties of clathrate hydrates: Status and perspectives. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6779–6795
- 6 Zhang X H, Luo D S, Lu X B, et al. Mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments during hydrate dissociation. *Acta Mech Sin*, 2018, 34: 266–274

- 7 Liu Z, Wei H, Peng L, et al. An easy and efficient way to evaluate mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments: The direct shear test. *J Pet Sci Eng*, 2017, 149: 56–64
- 8 Song Y C, Yu F, Li Y H, et al. Mechanical property of artificial methane hydrate under triaxial compression. *J Nat Gas Chem*, 2010, 19: 246–250
- 9 Durham W B, Kirby S H, Stern L A, et al. The strength and rheology of methane clathrate hydrate. *J Geophys Res*, 2003, 108: 2182
- 10 Stern L A, Stephen H K, Durham W B, et al. Laboratory Synthesis of Pure Methane Hydrate Suitable for Measurement of Physical Properties and Decomposition Behavior. Dordrecht: Springer, 2000. 323–348
- 11 Jung J W, Santamarina J C. Hydrate adhesive and tensile strengths. *Geochem Geophys Geosyst*, 2011, 12: Q08003
- 12 Ohmura R, Shigetomi T, Mori Y H. Bending tests on clathrate hydrate single crystals. *Philos Mag A*, 2002, 82: 1725–1740
- 13 Bathe M, Vagle S, Saunders G A, et al. Ultrasonic wave velocities in the structure II clathrate hydrate THF·17H₂O. *J Mater Sci Lett*, 1984, 3: 904–906
- 14 Gao Y, Wang J, Zhong J, et al. Application of atomic force microscopy in understanding crystallization process. *Sci Adv Mater*, 2017, 9: 89–101
- 15 Asgari M. Micro-mechanical, continuum-mechanical, and AFM-based descriptions of elasticity in open cylindrical micellar filaments. *Soft Matter*, 2017, 13: 7112–7128
- 16 Peng L, Ning F L, Li W, et al. Investigation on the effect of growth temperature and contact interface on surface characteristics of THF clathrate hydrates by atomic force microscopy (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2019, 49: 144–152 [彭力, 宁伏龙, 李维, 等. 用原子力显微镜研究温度和接触界面对THF水合物形貌的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2019, 49: 144–152]
- 17 Yoshioka T, Ando T, Shikida M, et al. Tensile testing of SiO₂ and Si₃N₄ films carried out on a silicon chip. *Sens Actuat A-Phys*, 2000, 82: 291–296
- 18 Wu J, Ning F, Trinh T T, et al. Mechanical instability of monocrystalline and polycrystalline methane hydrates. *Nat Commun*, 2015, 6: 8743
- 19 Fischer-Cripps A C. Introduction to Contact Mechanics. Berlin: Springer, 2000. 153–174
- 20 Hyodo M, Li Y, Yoneda J, et al. Mechanical behavior of gas-saturated methane hydrate-bearing sediments. *J Geophys Res Solid Earth*, 2013, 118: 5185–5194
- 21 Miyazaki K, Masui A, Sakamoto Y, et al. Triaxial compressive properties of artificial methane-hydrate-bearing sediment. *J Geophys Res*, 2011, 116: B06102
- 22 Ting T C T. The contact stresses between a rigid indenter and a viscoelastic half-space. *J Appl Mech*, 1966, 33: 845–854
- 23 Efremov Y M, Wang W H, Hardy S D, et al. Measuring nanoscale viscoelastic parameters of cells directly from AFM force-displacement curves. *Sci Rep*, 2017, 7: 1541
- 24 Liu F, Sturm J M, Lee C J, et al. Coexistence of ice clusters and liquid-like water clusters on the Ru(0001) surface. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 8288–8299
- 25 Ryzhkin I A, Ryzhkin M I, Sinitsyn V V, et al. Model of a surface liquid-like layer of ice. *JETP Lett*, 2017, 106: 760–764
- 26 Pittenger B, Fain S C, Cochran M J, et al. Premelting at ice-solid interfaces studied via velocity-dependent indentation with force microscope tips. *Phys Rev B*, 2001, 63: 1341021
- 27 Constantin J G, Carignano M A, Corti H R, et al. Molecular dynamics simulation of ice indentation by model atomic force microscopy tips. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 27118–27124
- 28 Pakarinen O H, Foster A S, Paajanen M, et al. Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2005, 13: 1175–1186
- 29 Butt H J, Kappl M. Normal capillary forces. *Adv Colloid Interface Sci*, 2009, 146: 48–60
- 30 Harrison A J, Corti D S, Beaudoin S P. Capillary forces in nanoparticle adhesion: A review of AFM methods. *Particul Sci Tech*, 2015, 33: 526–538
- 31 Hrubý J, Vinš V, Mareš R, et al. Surface tension of supercooled water: No inflection point down to –25°C. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 425–428
- 32 Vinš V, Hošek J, Hykl J, et al. Improvements of the experimental apparatus for measurement of the surface tension of supercooled liquids using horizontal capillary tube. *EPJ Web Conf*, 2016, 114: 02135
- 33 Piñeiro Á, Brocos P, Bravo R, et al. A comprehensive approach to the surface tension of binary liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 2001, 182: 337–352
- 34 Corona-Arroyo M A, López-Valdivieso A, Song S. Contact angle and vacuum floatability of ultrafine size particles. *Separat Sci Tech*, 2018, 53: 999–1005

Micromechanical tests of tetrahydrofuran hydrate using atomic force microscope

PENG Li¹, LI Wei¹, NING FuLong^{1,2,3}, LIU ZhiChao^{1,3}, ZHANG Zhun¹, OU WenJia^{1,3}, ZHANG Ling^{1,3}, SUN JiaXin^{1,3}, JIANG GuoSheng^{1,3}, CHENG Wan^{1,3} & TIAN Hong^{1,3}

¹ Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

² Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qindao 266237, China;

³ National Center for International Research on Deep Earth Drilling and Resource Development, Wuhan, 430074, China

The mechanical properties of micro- or nano-scale hydrate are of great significance to reveal the interaction between hydrate and sediment skeleton in pores under the external loads and to evaluate the macroscopic mechanical behavior of hydrate deposits in nature. In this paper, the tetrahydrofuran (THF) hydrate samples are analyzed by the atomic force microscope and the silica (SiO₂) microspheres colloidal probe with a diameter of 5 μm. The relationship between the press-in depth, contact time, and contact force is obtained at the temperature in the range from −30°C to −10°C and at driving speed of 0.5–20 μm/s. The adhesion force between SiO₂ microsphere and THF hydrate is also measured. The result shows that the plastic deformation of the THF hydrate occurs during the indentation, and the phase transformation induced by the indentation can further enhance this plastic behavior. At the same temperature and contact force, a greater press-in depth was observed at a lower indentation rate or higher temperature. The THF hydrate exhibited greater plasticity and lower strength. The yield stress of the THF hydrate has a threshold, which can be one of the important reasons for strain hardening and strain softening of macroscopic hydrate sediments. According to the modified power-rate rheological (PLR) viscoelastic model, the viscoelasticity of a THF hydrate is significant at a low driving rate and relatively high temperature. The adhesion force between the microsphere and THF hydrate was caused by the liquid-like layer and decomposed liquid on its surface, and it was 1.1–2.5 μN, which was closely related to the contact area before they separated.

THF hydrate, SiO₂ microsphere, atomic force microscope, plasticity, viscoelasticity, adhesion force, sand production mechanism

doi: [10.1360/SST-2019-0170](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0170)